

اللَّهُ الرَّحْمَنُ الرَّحِيمُ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده فیزیک

گرایش حالت جامد

پایان نامه کارشناسی ارشد

مطالعه تئوری خواص ساختاری، الکترونی و مغناطیسی زینک تلورايد آلاييده با

يون های مغناطیسی

میثم آخیش جان

اساتید راهنما:

دکتر محمد ابراهیم قاضی

دکتر مرتضی ایزدی فرد

بهمن ماه ۱۳۹۱

تقدیم به

همسر فداکار

و

دختر دلبندم

تقدیر و تشکر

سپاس و ستایش خدای سبحان را که توانایی و بضاعت انجام این پژوهش را به من عنایت کرد تا از این گذر برای کشف حقیقت، گوشه‌ای از هستی بیکران را برملا سازم و با یافته‌های نو، خود را در برابر عظمت حق تعالی کوچکتر احساس کنم و برای پرواز به سوی حقایق ناب‌تر گام بردارم.

سپاس فراوان از همسر مهربان، دلسوز و فداکارم که بی شک و بدون اغراق صبوری و ایستادگی ایشان، مهمترین عامل موفقیت در این راه بوده است.

از دختر دلبندم، طنین جان که دوست داشتنی‌ترین و عزیزترین و بهترین هدیه خداوند به من بوده است تشکر می‌کنم. عطر وجودش برکت زندگی و پشتوانه معنوی کارم بوده است.

ارج می‌نهم زحمات بی‌دریغ اساتید راهنمای بزرگواریم، آقای دکتر محمد ابراهیم قاضی و آقای دکتر مرتضی ایزدی فرد که بدون راهنمایی‌های دلسوزانه ایشان این اثر به انجام نمی‌رسید. ایشان با داشتن پیشینه علمی غنی، نظرات و پیشنهادهای موثری در طول تحقیق به من ارائه نمودند. برای ایشان از پیشگاه پروردگار، سلامت و سعادت آرزومندم.

همچنین از اساتید گرانمایه آقایان دکتر سعید حسامی و دکتر حمید هراتی زاده که زحمت داوری این پایان‌نامه را برعهده داشتند نهایت تشکر را دارم.

از دوستان بزرگواریم آقایان حسن آریانی، مهدی نباتیان و مهدی ناصری که نهایت لطف را به بنده نمودند و در این پروژه بسیار مرا یاری کردند، سپاسگزارم.

تعهدنامه

اینجانب میثم آخیش جان دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته فیزیک حالت جامد دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان‌نامه: مطالعه تئوری خواص ساختاری، الکترونی و مغناطیسی زینک تلوراید آلاییده با یون های مغناطیسی تحت راهنمایی دکتر محمد ابراهیم قاضی و دکتر مرتضی ایزدی فرد متعهد می‌شوم:

- تحقیقات در این پایان‌نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش‌های محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان‌نامه تا کنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود» و یا « **Shahrood University of Technology** » به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان‌نامه تاثیرگذار بوده‌اند در مقالات مستخرج از پایان‌نامه رعایت می‌گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه، در مواردی که از موجودات زنده (یا بافت‌های آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری، ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه‌های رایانه‌ای، نرم‌افزارها و تجهیزات ساخته شده) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان‌نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.

چکیده

نظریه تابعی چگالی یکی از روشهای مطالعه دستگاه های بس ذره ای می باشد. مهمترین تقریبهایی که در نظریه تابعی چگالی مورد استفاده قرار می گیرند، تقریب چگالی موضعی (LDA) و تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) می باشند. این تقریب ها در گستره وسیعی از مسائل جواب های قابل قبولی ارائه داده اند.

در فصل اول این پایان نامه ابتدا به معرفی ترکیبات نیمرسانای گروه II-VI و همچنین به نیمرساناهای مغناطیسی رقیق شده بر پایه این ترکیبات پرداخته شده است. در فصل دوم نظریه تابعی چگالی و کد محاسباتی Wien2k معرفی شده اند. در فصل سوم با استفاده از تقریب های فوق به مطالعه ساختاری و الکترونی زینک تلوراید (ZnTe) خالص پرداخته شده است. در فصل چهارم با استفاده از تقریب GGA، خواص ساختاری، الکترونی و خواص مغناطیسی نمونه های آلییده با منگنز، کروم و آهن (۶/۲۵، ۱۲/۵ و ۲۵ درصد) را بررسی کرده ایم. محاسبات نشان داد که فاز پایدار در آلیش ۶/۲۵ درصد منگنز و آلیش های ۶/۲۵ و ۱۲/۵ درصد آهن و هر سه آلیش کروم فرومغناطیس می باشد و در سایر آلیش ها فاز مغناطیسی حالت پایه آنتی فرو می باشد. همچنین از مقایسه نتایج چگالی حالت ها دریافتیم که سهم عمده در رسانش ناشی از اوربیتال های 3d اتم ناخالصی و هیبرید شدن آن با اوربیتال ۵p اتم Te می باشد. فاز فرو مغناطیس ترکیبات آلییده با آهن و کروم، خصلت نیمه فلزی دارند در حالیکه فازهای فرومغناطیس و آنتی فرومغناطیس در آلیش منگنز رفتار نیمه رسانایی دارند. سایر ترکیبات رفتار فلزی از خود نشان می دهند.

کلمات کلیدی: نیمه رسانای مغناطیسی رقیق شده، نظریه تابعی چگالی، تقریب شیب تعمیم یافته (GGA)، چگالی حالت ها، رفتار نیمه فلزی.

فهرست

فصل اول: مقدمه ای بر زینک تلوراید

مقدمه	۲
۱-۱ نیمه رسانا های گروه II-VI	۲
۱-۱-۱ نوع پیوند	۳
۱-۱-۲ ساختار بلوری	۳
۱-۱-۳ ساختار نواری	۵
۱-۱-۴ کاربرد ترکیبات نیمرسانای II-VI	۷
۲-۱ زینک تلوراید (ZnTe)	۹
۱-۲-۱ کار بردها	۱۰
۱-۲-۱-۱ اپتو الکترونیک	۱۰
۱-۲-۱-۲ اپتیک غیر خطی	۱۰
۳-۱ مروری بر نیمرسانای مغناطیسی رقیق شده (DMSs)	۱۱

فصل دوم: نظریه تابعی چگالی و روش حل دستگاه بس ذره ای

۱-۲ دستگاه های بس ذره ای	۱۸
۲-۲ تقریب بی دررو یا بورن-اپنهاইمر	۱۹
۳-۲ تقریب الکترون مستقل (هارتری)	۲۰
۴-۲ تقریب هارتری-فوک-اسلیتر	۲۱
۵-۲ نظریه توماس فرمی	۲۲
۶-۲ توماس-فرمی-دیراک	۲۳
۷-۲ نظریه تابعی چگالی	۲۴
۱-۷-۲ قضایای هوهنبرگ - کوهن	۲۴
۸-۲ معادلات کوهن - شم :	۲۶

- ۹-۲ تقریب هایی برای اندازه گیری انرژی تبادل همبستگی ۲۸
- ۱-۹-۲ تقریب چگالی موضعی LDA ۲۸
- ۲-۹-۲ تقریب شیب تعمیم یافته GGA ۳۰
- ۱۰-۲ دستگاه های هم بسته قوی ۳۰
- ۱-۱۰-۲ روش مغزه باز ۳۰
- ۱۱-۲ روش های حل معادلات کوهن-شم ۳۱
- ۱-۱۱-۲ امواج تخت تقویت شده (APW) ۳۳
- ۲-۱۱-۲ روش امواج تخت تقویت شده خطی (LAPW) ۳۴
- ۳-۱۱-۲ روش امواج تخت تقریب شده خطی با پتانسیل کامل (FP - LAPW) ۳۵
- ۱۲-۲ مقدمه ای بر شبیه سازی کامپیوتری ۳۶
- ۱۳-۲ نرم افزار مورد استفاده در محاسبات ۳۸

فصل سوم: بررسی خواص الکترونی و مغناطیسی زینک تلوراید خالص

- ۱-۳ جزئیات محاسباتی ۴۳
- ۲-۳ محاسبات فاز زینک بلند ZnTe با تقریب LDA و GGA ۴۳
- ۳-۳ پارامتر های ورودی نرم افزار ۴۴
- ۱-۳-۳ تعیین شعاع کره مافین تین ۴۴
- ۲-۳-۳ پارامتر های ضروری دیگر ۴۵
- ۴-۳ طول و زاویه پیوند ۴۶
- ۵-۳ بهینه سازی پارامتر های شبکه و خواص ساختاری زینک تلوراید ۴۶
- ۶-۳ بررسی خواص الکترونی ۵۱
- ۱-۶-۳ چگالی حالت ها (DOSs) ۵۱
- ۲-۶-۳ ساختار نواری ۵۶
- ۱-۲-۶-۳ گاف نواری ۵۷

فصل چهارم: بررسی خواص ساختاری، الکترونی و مغناطیسی زینک تلوراید

آلاییده با فلزات واسطه

- ۱-۴ آلایش زینک تلوراید..... ۶۰
- ۱-۱-۴ انتخاب جایگاه مناسب برای آلایش مواد مغناطیسی..... ۶۰
- ۱-۱-۱-۴ نحوه آلایش..... ۶۱
- ۲-۴ بهینه سازی..... ۶۲
- ۱-۲-۴ منگنز (Mn)..... ۶۲
- ۲-۲-۴ آهن (Fe)..... ۶۴
- ۳-۲-۴ کروم (Cr)..... ۶۵
- ۳-۴ فاز پایدار مغناطیسی..... ۶۸
- ۱-۳-۴ مکانیسم های تبادلی..... ۷۱
- ۴-۴ گشتاور مغناطیسی..... ۷۲
- ۵-۴ چگالی حالت ها..... ۷۵
- ۱-۵-۴ چگالی حالات آلایش منگنز..... ۷۶
- ۲-۵-۴ چگالی حالات آلایش آهن..... ۸۱
- ۳-۵-۴ چگالی حالات آلایش کروم..... ۸۵
- ۶-۴ ساختار نواری..... ۹۰
- ۱-۶-۴ ساختار الکترونی ترازهای 3d ناخالصی های عناصر واسطه در نیمه رساناها..... ۹۱
- ۱-۶-۱-۴ نحوه هیبریداسیون..... ۹۱
- نتیجه گیری..... ۱۰۰
- مراجع..... ۱۰۲

فهرست اشکال داخل متن

- شکل ۱-۱: عناصر جدول تناوبی که در تشکیل انواع نیمرسانا دخالت دارند..... ۲
- شکل ۱-۲: دو امکان مختلف برای ترکیب مکان های دو چهار وجهی الف- به صورت ساختار بلوری ورتسایت ب- به صورت یک ساختار زینک بلند..... ۴
- شکل ۱-۳: اندازه گاف انرژی ترکیبات مکعبی II-VI به صورت تابعی از ثابت شبکه آن ها..... ۵
- شکل ۱-۴: موقعیت نسبی لبه های ترکیبات مختلف II-VI و نوع آلایندهی قابل دسترس (تجربی)..... ۶
- شکل ۱-۵: مقدار گاف انرژی کالکوزن های Zn و Cd..... ۷
- شکل ۱-۶: دیود های نورگسیل اسپین قطبیده..... ۱۳
- شکل ۱-۷: نمودار چگالی حالات در زینک تلوراید آلاینده با ۱۲/۵ درصد از وانادیم..... ۱۵
- شکل ۱-۳: یاخته واحد زینک بلند..... ۴۴
- شکل ۲-۳: نمودار انرژی بر حسب حجم سلول در تقریب..... ۴۸
- شکل ۳-۳: نمودار انرژی بر حسب حجم سلول در تقریب LDA..... ۴۸
- شکل ۳-۴: نمودار چگالی حالت های کل زینک تلوراید با تقریب GGA..... ۵۲
- شکل ۳-۵: نمودار چگالی حالات جزئی Zn با تقریب GGA..... ۵۳
- شکل ۳-۶: نمودار چگالی حالات جزئی Te با تقریب GGA..... ۵۳
- شکل ۳-۷: نمودار چگالی حالت های کل زینک تلوراید با تقریب LDA..... ۵۴
- شکل ۳-۸: نمودار چگالی حالات جزئی Zn با تقریب LDA..... ۵۵
- شکل ۳-۹: نمودار چگالی حالات جزئی Te با تقریب LDA..... ۵۵
- شکل ۳-۱۰: نمودار چگالی حالت ها کل برای اسپین بالا و پایین..... ۵۶
- شکل ۳-۱۱: نمودار های ساختار نواری زینک تلوراید خالص در تقریب های LDA و GGA..... ۵۷
- شکل ۴-۱: شکل ابر سلول $2 \times 2 \times 2$ انتخاب شده..... ۶۱
- شکل ۴-۲: نمودارهای بهینه سازی انرژی بر حسب حجم $(a.u^3)$ برای درصد های مختلف آلاینش Mn..... ۶۳
- شکل ۴-۳: نمودارهای بهینه سازی انرژی بر حسب حجم $(a.u^3)$ برای درصد های مختلف آلاینش Fe..... ۶۴
- شکل ۴-۴: نمودارهای بهینه سازی انرژی بر حسب حجم $(a.u^3)$ برای درصد های مختلف آلاینش Cr..... ۶۶
- شکل ۴-۵: نمودار تغییرات ثابت شبکه با درصد های مختلف از آلاینش های Fe, Mn و Cr..... ۶۸

- شکل ۴-۶: طرح شماتیکی از ساختار الکترونی DMSs، الف: تبادل دو گانه، ب: تبادل p-d ۷۲
- شکل ۴-۷: نمودارهای چگالی حالات برای Mn-6/25% در فاز فرو، الف: چگالی حالات کل، ب: چگالی حالات جزئی ۷۶
- شکل ۴-۷: نمودارهای چگالی حالات جزئی برای Mn-6/25% در فاز فرومغناطیس، ج: Zn ۷۷
- شکل ۴-۸: نمودارچگالی حالات کل برای Mn-6/25%، الف: در فاز آنتی فرو ۷۷
- شکل ۴-۸: نمودارچگالی حالات کل برای Mn-6/25%، ب: در فاز پارامغناطیس ۷۸
- شکل ۴-۹: نمودارچگالی حالات کل برای Mn-12/5%، الف: در فاز فرو، ب: در فاز آنتی ج: در فاز پارا ۷۹
- شکل ۴-۱۰: نمودارچگالی حالات کل برای Mn-25%، الف: در فاز فرو، ب: در فاز آنتی، ج: در فاز پارا ۸۰
- شکل ۴-۱۱: نمودارچگالی حالات برای Fe-6/25% در فاز فرو، الف: چگالی حالات کل ۸۰
- شکل ۴-۱۱: نمودارچگالی حالات برای Fe-6/25% در فاز فرو، ب: چگالی حالات جزئی ۸۱
- شکل ۴-۱۲: نمودارچگالی حالات کل برای Fe-6/25%، الف: در فاز آنتی، ب: در فاز پارا ۸۲
- شکل ۴-۱۳: نمودارچگالی حالات کل برای Fe-12/5%، الف: در فاز فرو، ب: در فاز آنتی، ج: در فاز پارا ۸۳
- شکل ۴-۱۴: نمودارچگالی حالات کل برای Fe-25%، الف: در فاز فرو، ب: در فاز آنتی، ج: در فاز پارا ۸۴
- شکل ۴-۱۵: نمودارچگالی حالات برای Cr-6/25% فرو، الف: چگالی حالات کل ۸۵
- شکل ۴-۱۵: نمودارچگالی حالات برای Cr-6/25% فرو، ب: چگالی حالات جزئی ۸۶
- شکل ۴-۱۶: نمودارچگالی حالات کل برای Cr-6/25%، الف: در فاز آنتی، ب: در فاز پارا ۸۶
- شکل ۴-۱۷: نمودارچگالی حالات کل برای Cr-12/5%، الف: در فاز فرو، ب: در فاز آنتی، ج: در پارا ۸۷
- شکل ۴-۱۸: نمودارچگالی حالات کل برای Cr-25%، الف: در فاز فرو، ب: در فاز آنتی، ج: در فاز پارا ۸۸
- شکل ۴-۱۹: شکافتگی اوربیتال d در اثر میدان بلوری در تقارن های متفاوت ۹۰
- شکل ۴-۲۰: طرح شماتیک محل های قرار گیری اتم های ناخالصی عناصر واسطه ۹۱
- شکل ۴-۲۱: طرحی از ساختار الکترونی ناخالصی تراز 3d فلزات واسطه در نیمه رسانا ۹۲
- شکل ۴-۲۲: نمودار های ساختار نواری ZnTe: Mn در آلیش ۶/۲۵ درصد ۹۴
- شکل ۴-۲۳: نمودار های ساختار نواری ZnTe: Mn در آلیش ۱۲/۵ درصد ۹۴
- شکل ۴-۲۴: نمودار های ساختار نواری ZnTe: Mn در آلیش ۲۵ درصد ۹۴

- شکل ۴-۲۵: نمودارهای ساختار نواری برای ZnTe:Cr ۶/۲۵ درصد..... ۹۶
- شکل ۴-۲۶: نمودارهای ساختار نواری برای ZnTe:Cr ۱۲/۵ درصد..... ۹۶
- شکل ۴-۲۷: نمودارهای ساختار نواری برای ZnTe:Cr ۲۵ درصد..... ۹۷
- شکل ۴-۲۸: نمودار ساختارهای نواری برای ZnTe:Fe ۶/۲۵ درصد..... ۹۸
- شکل ۴-۲۹: نمودار ساختارهای نواری برای ZnTe:Fe ۱۲/۵ درصد..... ۹۹
- شکل ۴-۳۰: نمودار ساختارهای نواری برای ZnTe:Fe ۲۵ درصد..... ۱۰۰

فهرست جداول

- جدول ۱-۳: شعاع های کره مافین تین ۴۵
- جدول ۲-۳: حالت های مغزه - شبه مغزه و ظرفیت ZnTe ۴۶
- جدول ۳-۳: طول و زاویه پیوند ZnTe ۴۶
- جدول ۴-۳: ثابت شبکه بهینه شده ۴۹
- جدول ۵-۳: مدول حجمی و مشتق آن ۴۹
- جدول ۶-۳: مقادیر انرژی بستگی با دو تقریب ۵۰
- جدول ۷-۳: تجزیه بار اتم های زینک تلوراید در تقریب GGA ۵۰
- جدول ۸-۳: تجزیه بار اتم های زینک تلوراید در تقریب LDA ۵۰
- جدول ۹-۳: مقادیر گاف نواری حاصله از دو تقریب ۵۸
- جدول ۱۰-۴: مقایسه مقادیر انرژی کل ناشی از جایگزینی ناخالصی ۶۱
- جدول ۲-۴: ثابت شبکه، مدول حجمی و مشتق مدول حجمی در آرایش Mn ۶۲
- جدول ۳-۴: ثابت شبکه، مدول حجمی و مشتق مدول حجمی در آرایش Fe ۶۴
- جدول ۴-۴: ثابت شبکه، مدول حجمی و مشتق مدول حجمی در آرایش Cr ۶۶
- جدول ۵-۴: مقادیر انرژی در فاز های مختلف مغناطیسی در آرایش منگنز ۶۹
- جدول ۶-۴: مقادیر انرژی در فاز های مختلف مغناطیسی در آرایش آهن ۶۹
- جدول ۷-۴: مقادیر انرژی کل در فاز های مغناطیسی آرایش کروم ۷۰
- جدول ۸-۴: مقادیر گشتاور های مغناطیسی، Mn، Te و بین جایگاهی ۷۳
- جدول ۹-۴: مقادیر گشتاور های مغناطیسی، Fe، Te و بین جایگاهی ۷۴
- جدول ۱۰-۴: مقادیر گشتاور های مغناطیسی، Cr، Te و بین جایگاهی ۷۴
- جدول ۱۱-۴: مقادیر گاف نیم فلزی برای آرایش Cr ۸۹
- جدول ۱۲-۴: مقادیر گاف نیم فلزی برای آرایش Fe ۸۹
- جدول ۱۳-۴: مقدار گاف نواری و انرژی فرمی در آرایش Mn ۹۳

فصل اول

مقدمه ای بر زینک تلوراید

۱-۱ نیمه رسانا های گروه II-VI

ترکیب عناصر گروه II با عناصر گروه VI از جدول تناوبی مندلیف به عنوان خانواده II-VI شناخته می شوند. اکسیدها، سولفیدها، سلنایدها و تلوراید های برلیوم، منیزیم، روی، کادمیوم و جیوه و همچنین آلیاژهای آنها رایج ترین اعضای این خانواده محسوب می شوند.

	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA
2					N	O
3			Al	Si	P	S
4	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se
5	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te
6	Au	Hg				

III-V
 II-VI
 I-III-VI₂

شکل ۱-۱: عناصر جدول تناوبی که در تشکیل انواع ترکیبات نیمرسانا مشارکت دارند.

نیمرساناهای عنصری گروه IV، که Si و Ge از جمله پرکاربردترین آنها به شمار می آیند، دارای محدودیت هایی مانند اندازه گاف نواری می باشند. از این رو در سال های اخیر، ترکیبات نیمرسانای

گروه II-VI به همراه ترکیبات گروه III-V با توجه به ویژگی های آن ها مورد اقبال محققین قرار گرفته اند. لازم به ذکر است که ترکیبات گروه II-VI نسبت به ترکیبات III-V از پایداری شیمیایی بهتری در دمای اتاق برخوردار می باشد. گاف نواری تمام ترکیبات گروه II-VI (به غیر از نیم فلز HgTe و HgSe) مستقیم است [۱]. این ویژگی موجب کاربرد این ترکیبات در قطعاتی می شود که کارکردشان مبتنی بر جذب یا گسیل بهینه تابش در محدوده انرژی گاف نواری آن ها است. در این راستا، نیمرساناهای گروه II-VI، با گاف نواری پهنی که دارند، برای ساخت دیودهای نور گسیل و لیزرهای نیمرسانا و ترکیبات با گاف نواری کوچکتر (مانند HgTe, HgSe, HgS) برای ساخت آشکارسازی فروسرخ می توانند مورد استفاده قرار بگیرند. در سالهای اخیر رشد، ترکیبات گروه II-VI و III-V با ساختارهای کوانتومی (چاه کوانتومی^۱، نقطه کوانتومی^۲، سیم کوانتومی^۳) نیز مورد توجه قرار گرفته است.

۱-۱-۱ نوع پیوند

پیوند اتمها در نیمرساناهای ترکیبی و از جمله ترکیبات II-VI، مخلوطی از پیوندهای یونی و کووالانسی است. در حدود ۶۵ تا ۹۰ درصد پیوند بین اتم ها در نیمرساناهای گروه III-VI از نوع کووالانسی و مابقی یونی است. در حالی که پیوند در نیمرساناهای گروه II-VI ۷۰ تا ۸۰ درصد پیوند بین اتم ها و مابقی کووالانسی است [۲].

۱-۱-۲ ساختار بلوری

در ترکیب عناصر دو گروه II و VI به طور متوسط، به ازای هر اتم، چهار الکترون ظرفیت وجود دارد که این باعث می شود اوربیتالهای چهاروجهی در اطراف هر اتم توزیع شوند.

اگر قاعده های مثلثی دو چاروجهی موازی با هم و در یک خط قرار گیرند، از ترکیب آنها، ساختار

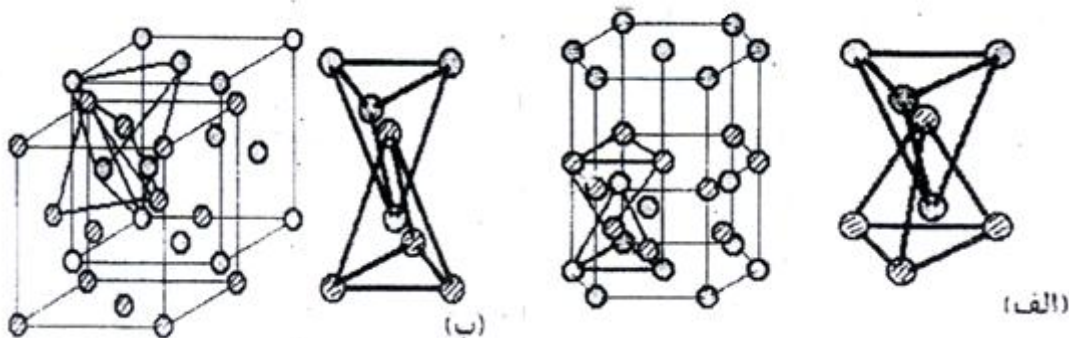
¹ Quantum wells

² Quantum dots

³ Quantum wires

وورتسایت^۱ شکل می گیرد. این ساختار شامل دو شبکه ششگوشی تنگ پکیده است که نسبت به هم در امتداد محور c $\frac{3}{8}$ جابه جا شده اند (شکل ۱-۲-الف) ساختار ترکیبات ZnO, BeO, ZnS, ZnSe, CdSe و MgTe معمولاً به این شکل متبلور می شوند.

اگر قاعده های مثلثی دو چاروجهی موازی هم قرار گیرند، اما نسبت به هم به اندازه ۶۰ درجه حول خط عمود چرخیده باشند، ساختار بلوری «زینک بلند^۲» (ZB) شکل می گیرد، که به خانواده بلور های مکعبی تعلق دارد. این ساختار شامل دو شبکه مکعبی مرکز حجمی^۳ پر (Fcc) است که یک شبکه به اندازه $\frac{1}{4}$ فاصله در راستای قطر مکعب نسبت به شبکه دیگر جا به جا شده است، (شکل ۱-۲-ب) اکثر سولفایدها، سلنایدها و تلورایدهای Be, Cd, Zn و Mg دارای شبکه زینک بلند می باشند.



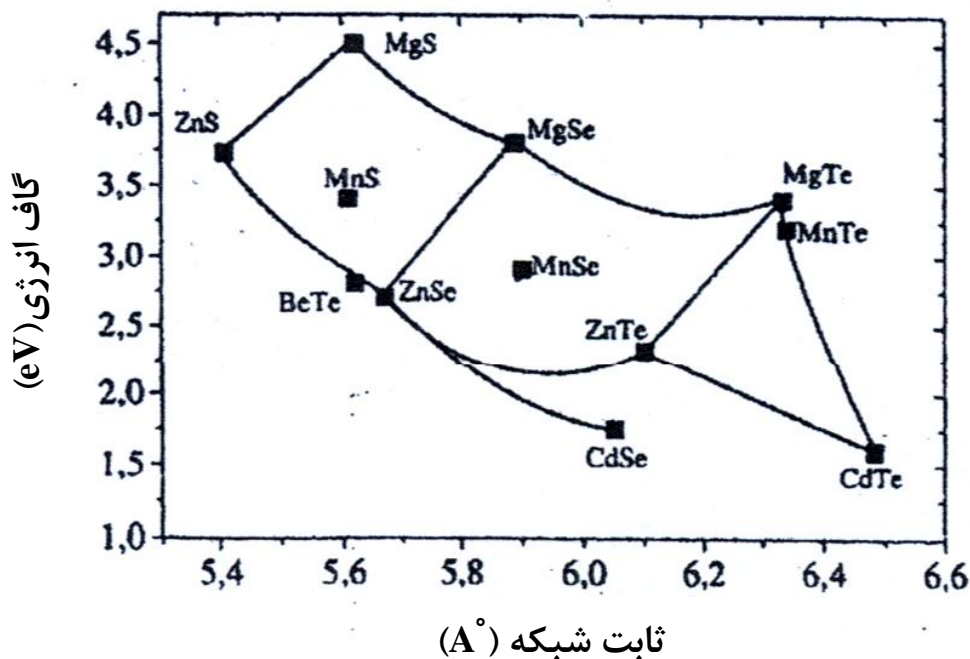
شکل ۱-۲: الف- به صورت ساختار بلوری ورتسایت ب- به صورت یک ساختار بلوری زینک بلند.

البته در برخی موارد ساختار زینک بلند و وورتسایت بسیاری از ترکیبات در فشارهای بالا به ساختار پکیده تر کلرید سدیم تبدیل می شود. این گذار ساختاری در ترکیبات CdO, MgO, MgS, MgSe در دمای اتاق مشاهده شده است [۳].

¹ Wurtzite
² Zinc blende
³ Face Center Cubic

۳-۱-۱ ساختار نواری

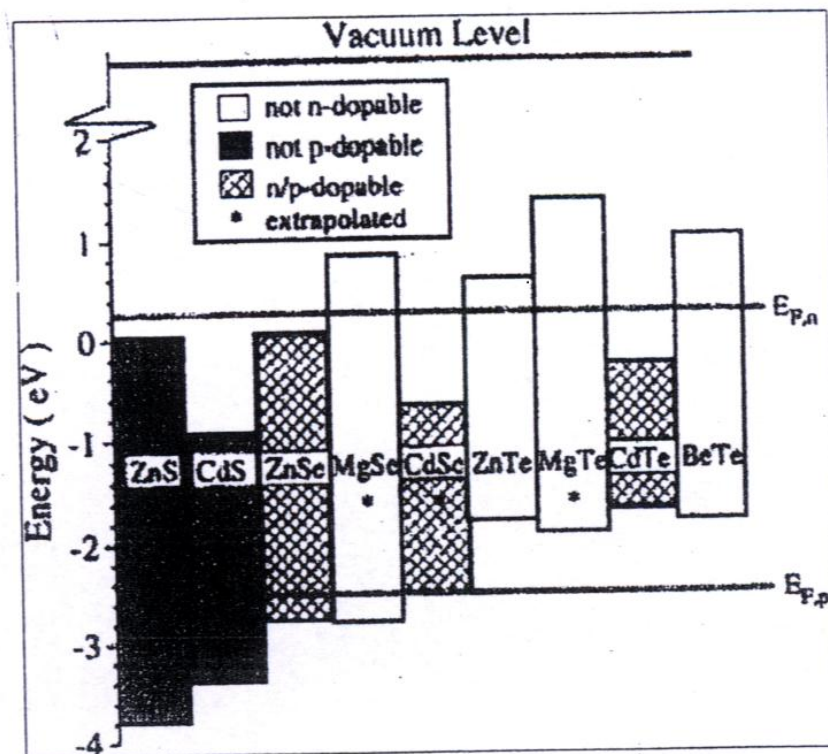
گستره اندازه گاف انرژی نیمرساناهای گروه II-VI بسیار وسیع است، به طوری که بخش قابل ملاحظه ای از طیف نوری، از حدود $1/2$ تا $4/5$ الکترون ولت یعنی از فرسرخ نزدیک (CdTe) تا فرابنفش (BeSe, MgS) را شامل می شوند [۴،۵] مقادیر گاف انرژی ترکیبات نیمرسانای II-VI به صورت تابعی از ثابت شبکه مکعبی در شکل ۳-۱ نشان داده شده است.



شکل ۳-۱: اندازه گاف انرژی ترکیبات مکعبی II-VI به صورت تابعی از ثابت شبکه آن ها [۵].

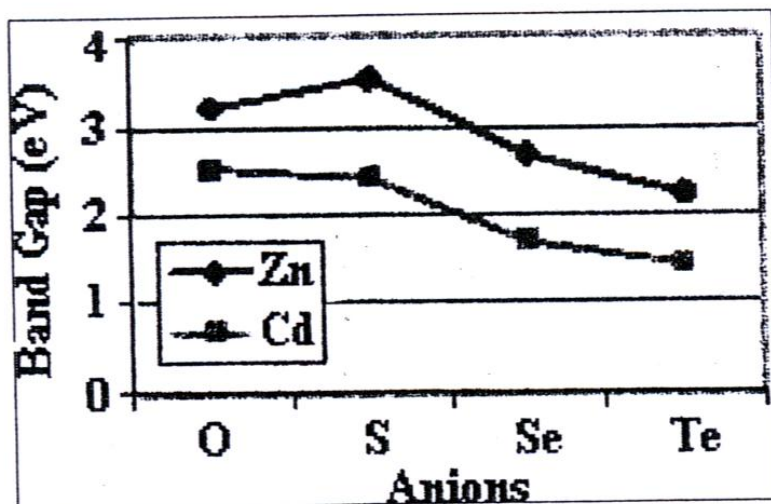
همانطور که اشاره شد اکثر ترکیبات گروه II-VI گاف نواری مستقیم دارند. از این رو فرآیند گذار حامل ها بین نوار ظرفیت و رسانش در این مواد یک گذار از مرتبه اول است، که طی آن مبادله انرژی با فونون ها صورت نمی گیرد. بنابراین، ترکیبات II-VI برای ساخت قطعات اپتو الکترونیکی با بازده بالا مناسب می باشند [۶،۱]. البته، چون ساخت اکثر قطعات اپتو الکترونیک مستلزم ایجاد پیوندگاههای p-n است، کاربرد ترکیبات به خاطر محدودیت های موجود در آرایش آن ها نوع n یا p با تأخیر شروع شد. تا اوایل دهه ۱۹۹۰ میلادی که با پیشرفت روش های رشد و نیز شناسایی

پلاسمای نیتروژن به عنوان یک آلاینده نوع p همراه بود، نیمرسانای CdTe تنها ترکیبی شناخته می شد که امکان آرایش آن به هر دو نوع n و p وجود داشت. سایر ترکیبات این گروه با گاف نواری پهن تنها به یک یا دو صورت p یا n در دسترس بودند. به عنوان مثال، ZnSe به طور عادی به صورت n و ZnTe به صورت p آلاینده شدند [۷]. موقعیت و رفتار تراز های ماده آلاینده، نوع رسانش را مشخص می کند. با این حال لبه های نوار انرژی، آرایش یک نیمرسانا را محدود می کند، به طوریکه تهیه ترکیباتی با نوار رسانش خیلی بالا به صورت n، و یا ترکیباتی با لبه نوار ظرفیت بسیار پایین (سولفاید ها) با رسانش نوع p، ممکن نیست. موقعیت نسبی لبه های نوار انرژی در ترکیبات دو تایی متعلق به گروه II-VI و نوع آرایش قابل دسترس برای هر کدام در شکل ۴-۱ نشان داده شده است [۴].



شکل ۴-۱: موقعیت نسبی لبه های ترکیبات مختلف گروه II-VI و نوع آلایندهی قابل دسترس (تجربی) [۴].

بین ترکیبات مختلف گروه II-VI کالکوژنهای عناصر Zn و Cd انتخاب های مناسبی برای ساخت قطعات اپتو الکترونیکی با بازده بالا محسوب می شوند. اندازه گاف انرژی این ترکیبات در شکل ۵-۱ نشان داده شده است. گزینه ای که ابتدا جلب توجه می کند، ترکیب دو تایی CdSe با گاف انرژی ایده آلی در حدود $1/7$ الکترون ولت است. اما همانطور که از بررسی مقدار گاف انرژی این ترکیبات مشخص می شود، ترکیب سه تایی CdZnTe انتخاب مناسبتری است، زیرا دارای گاف انرژی قابل انطباق در گستره $1/45$ تا $2/2$ الکترون ولت است [۶].



شکل ۵-۱: مقدار گاف انرژی کالکوژن های Zn و Cd [۶].

۴-۱-۱ کاربرد ترکیبات نیمرسانای II-VI

بهره برداری تجاری از ترکیبات II-VI از سالها پیش آغاز شده است. این مواد در ابتدا تنها برای ساخت قطعات اپتو الکترونیکی برای کار در برخی از نواحی طیف الکترو مغناطیسی به کار می رفتند. اما در حال حاضر با توسعه و پیشرفت روش های رشد و امکان آرایش نمونه هایی با کیفیت بالا حوزه کاربرد این ترکیبات به طور قابل توجهی افزایش یافته است که در ادامه مواردی از آن ها اشاره می

کنیم:

- باتری های خورشیدی: آثار فوتورسانایی در ترکیبات مختلف، از جمله CdSe, ZnSe, CdS. باتری های CdTe, ZnO و HgCdTe مشاهده و بررسی شده است. تفسیر رفتار فوتورسانایی این ترکیبات دشوار می باشد. ضریب جذب CdTe، در دمای اتاق قله تیزی در انرژیهای حدود ۱/۴ الکترون-ولت، یعنی نزدیک به قله طیف نوری خورشید دارد. از این رو، باتری های CdTe بر باتری-های CdS اولیه ارجحیت دارند. به علاوه، با رشد بلورهای بزرگ هزینه تولید قطعات کاهش می یابد، و از این میان CdTe و CdZnTe، را می توان به صورت تک بلور های بزرگ به قطر ۱۰۰ تا 1200 nm و با نوع رسانندگی دلخواه n یا p رشد داد (مثلاً با استفاده از روش بریجمن^۱ [۹،۸]). در صورتی که در رشد بلور های سایر ترکیبات II-VI هنوز به این مرحله نرسیده اند.
- آشکار سازها: CdSe و CdS دو نیمرسانا از گروه II-VI هستند که به منظور آشکار سازی تابش های گستره فروسرخ نزدیک تا پرتو های گاما در سلول های فوتورسانا به کار می روند. ترکیب $Hg_{1-x}Cd_xTe$ نیز به تابش های ناحیه فروسرخ (۱۱ تا 14 μm) حساسیت دارد. این آلیاژ با $X=0/2$ قادر به آشکار سازی فوتون های با طول موج ۸ تا ۱۴ μm است. در حالیکه تا قبل از رشد این ترکیب، امکان آشکار سازی تابش های این ناحیه از طیف در دما های بیش از 77 K وجود نداشت.
- لیزرها: همانطور که گفته شد، گاف انرژی اکثر ترکیبات نیمرسانای گروه II-VI مستقیم است و بنابراین باز ترکیب حامل ها در این ترکیبات یک گذار از مرتبه اول است. بنابراین نیاز به حضور فونون ها (جذب یا گسیل) نمی باشد. در نتیجه، بهره لیزرهایی که از این ترکیبات ساخته می شوند بسیار بالاست. پهنای خطوط گسیلی در لیزر های ساخته شده با استفاده از

¹ Brijman

ترکیب گروه II-VI کم است، که این ویژگی برای کارکرد بهینه لیزرهای با جریان آستانه کم، در حدود ($5 \text{ A}^\circ/\text{cm}^2$) که حوزه کاربرد وسیعی از جمله در پرینترهای لیزری داشته و از ساخت پیوندگاههای p-n از ترکیب نیمرسانای ZnSe و به روش روآراستی پرتو مولکولی^۱ (MBE) تهیه می شوند، بسیار مناسب است [۵].

۲-۱ زینک تلوراید (ZnTe)

زینک تلوراید یک ترکیب شیمیایی دوگانه با فرمول شیمیایی ZnTe است. ZnTe یک نیمرسانای جامد از ترکیبات گروه II-VI می باشد. گاف نواری این ماده بین $2.26 \text{ eV} - 2.23 \text{ eV}$ بوده [۱۰] و عموماً یک نیمرسانای از نوع P است. ساختار بلوری این ماده مانند الماس مکعبی می باشد. ZnTe عموماً ظاهری به صورت پودر به رنگ قهوه ای روشن یا خاکستری و یا در قالب کریستال های قرمز یا قوتی دارد.

زینک تلوراید دارای ساختار زینک بلند است، اما می تواند در شرایط خاص به شکل ورتسایت متبلور گردد. جرم مولی، چگالی و دمای ذوب این ماده به ترتیب برابر $193/01 \text{ gr/mol}$ ، $6/43 \text{ g/cm}^3$ و $1238/5 \text{ c}^\circ$ می باشد. ثابت شبکه آن نیز $6/089 \text{ A}^\circ$ است [10]. لذا می تواند بر روی آلومینیوم آنتیموان، گالیم آرسناید و ایندیم آرسناید رشد داده شود. زینک تلوراید را می توان بر روی زیر لایه-هایی از شیشه به صورت فیلم های نازک بس بلوری نیز رشد داد و این لایه ها را می توان در ساخت فیلم های نازک سلول های خورشیدی به کار برد [۱۱]. ثابت های شبکه زینک تلوراید با ساختار ورتسایت برابر $a = 4/27 \text{ A}^\circ$ و $c = 6/99 \text{ A}^\circ$ می باشند [۱۲، ۱۳].

¹ Molecular beam epitaxy

۱-۲-۱ کار بردها

۱-۲-۱-۱ اپتوالکترونیک

زینک تلوراید به راحتی می تواند آلاینده شود، امروزه آرایش زینک تلوراید با عناصر متفاوت مورد نظر به راحتی قابل انجام می باشد لذا این ترکیب یکی از پر کاربرد ترین ترکیبات نیمرسانای گروه II-VI می باشد. استفاده از ZnTe در پیشرفت انواع ابزارهای بر پایه ترکیبات نیمرسانا مانند دیودهای نورگسیل آبی^۱، دیودهای لیزری، و سلول های خورشیدی و اجزای ژنراتورهای ماکروویو نقش مهمی دارد [۱۴]. همچنین ترکیب سه تایی $Zn_{1-x}Cd_xTe$ در ساخت سلول های خورشیدی بکار می رود. [۱۵].

این ترکیب یک عنصر اساسی در آشکارساز های حالت جامد برای آشکار سازی اشعه ی X، اشعه β ، اشعه گاما و اشعه های کیهانی و همچنین آشکار سازهای تابش الکترو مغناطیسی مادون قرمز مشاهده شده در زمینه ی درمانی [۱۶]، اختر شناسی [۱۷] و فیزیک انرژی های بالا [۱۸] بکار می رود.

۲-۱-۲-۱ اپتیک غیر خطی

زینک تلوراید به همراه لیتیم نیوبیت^۲ اغلب برای تابش تراهرتز و عکسبرداری تراهرتز مورد استفاده قرار می گیرد. وقتی یک بلور زینک تلوراید در زمانی کمتر از پیکو ثانیه تحت تابش پالس های نوری با شدت زیاد قرار گیرد، می تواند از خود یک پالس با فرکانس تراهرتز تولید کند. نام این پدیده یکسوسازی اپتیکی است که یک فرایند اپتیکی غیر خطی می باشد [۱۹]. همچنین، هنگامی به یک بلور ZnTe تابش تراهرتز بتابد یک شکست دو گانه اپتیکی رخ می دهد و قطبش نور تغییر می کند. لذا از بلورهای ZnTe به عنوان آشکارساز الکترواپتیکی نیز می توان استفاده نمود. زینک

¹ LED blue

² Lithium Niobate

تلوراید و آلیاژهای سه تایی بر پایه آن نه تنها برای به دست آوردن تابش الکترو لومینسانس^۱، بلکه همچنین برای آشکارسازی [۲۰] و ابزارهای جمع آوری تابش های اپتو الکترونیکی نیز می تواند استفاده شود. زینک تلوراید آلیایده با وانادیم، در محافظت از حسگر های مورد استفاده در طول موج مرئی و همچنین در عکسبرداری هلوگرافیک به کار می رود. زینک تلوراید آلیایده با وانادیم عملکرد بهتری در خاصیت شکست نوری نسبت به دیگر مواد نیم رسانای متعلق به گروه II-VI و III-V در بازه ۳۰۰-۶۰۰ نانومتر از خود نشان می دهد. با افزودن آلیایش اضافی منگنز به این ترکیب این خاصیت به صورت قابل ملاحظه ای افزایش می یابد.

۳-۱ مروری بر نیم رسانای مغناطیسی رقیق شده (DMSs)^۲

نیم رساناهای مغناطیسی رقیق شده، نیم رساناهایی شامل ناخالصی های مغناطیسی مانند منگنز، کبالت، آهن و کروم می باشند. تاکنون خواص اپتومغناطیسی زیادی از این دسته مواد مورد بررسی قرار گرفته است. از زمان کشف فاز فرومغناطیس در ترکیبات InAs و GaAs آلیایده با منگنز، تلاش های زیادی برای گسترش ترکیبات نیمه رسانای مغناطیسی به منظور استفاده در صنعت اسپینترونیک^۳ صورت گرفته است. مکانیسم ها و مدل های متفاوتی برای توصیف خواص مغناطیسی ظاهر شده در نیم رسانای مغناطیسی ارائه شده است. نیمه رساناهای مغناطیسی رقیق شده یکی از اجزای اصلی پیکره فن آوری نوین در ساخت حافظه های دائمی، قطعات با سرعت پردازش بالا و توان مصرفی کمتر و احتمالاً ساختارهای کوچکتر می باشند [۲۱، ۲۲].

از آنجا که عموماً حوزه استفاده از قطعات اپتوالکترونیکی و اسپینترونیکی در دمای محیط می باشد، یکی از اهداف ابتدایی تحقیقات در این زمینه، پیشرفت کاربرد نیم رساناهای فرو مغناطیسی در دمای اتاق می باشد. مسیری که بیشترین قدم ها در آن برداشته شده است، بررسی نیمه رساناهای

¹ Electroluminescence

² Dilute Magnetic Semiconductors

³ Spintronic

گروه II-VI و III-V آلیایده با عناصر مغناطیسی مانند منگنز و کبالت می باشد. به طور کلی اتم های مغناطیسی در جایگاه های اتمی (به جای اتم های میزبان) و یا بین جایگاهی قرار می گیرند. غلظت آلیش عناصر واسطه در نیمرساناهای مغناطیسی رقیق بر پایه ترکیبات گروه III-V و II-VI به ترتیب تا حدود ۱۰ و ۳۵ درصد می باشد. بررسی نیمرساناهای مغناطیسی رقیق نشان می دهد که این مواد می توانند دمای گذار بالایی (در حد دمای اتاق) داشته باشند. به عنوان مثال ترکیبات GaN:Mn [۲۳]، $\text{TiO}_2:\text{Co}$ و ZnO:Mn [۲۴] از این جمله می باشند. در یکی از گزارشات ارائه شده توسط گروه اهنو^۱ و همکاران، دمای گذار ترکیب نیمرسانای مغناطیسی GaAs:Mn ۱۷۰ درجه کلونین گزارش شده است [۲۵].

از جنبه تاریخی صنعت اسپینترونیک با کشف مقاومت مغناطیسی بزرگ (GMR)^۲ در اثر جفت شدگی تبادل^۳ بین لایه ای در چند لایه های فلزی، توسط فرت^۴ و گرونبرگ^۵ آغاز شده است. این کار جایزه نوبل فیزیک در سال ۲۰۰۷ را نصیب آن ها نمود. نکته مهمی که در قطعات با مقاومت مغناطیسی بزرگ حائز اهمیت می باشد، وابستگی شدید رسانایی به میدان مغناطیسی اعمالی است که جفت شدگی بین لایه های مغناطیسی را کنترل می کند. مرور این اثر را در کارهای گیجز [۲۶] و تامسون [۲۷] می توان یافت. اثر مقاومت مغناطیسی بزرگ در لایه های مغناطیسی نارسا نیز مشاهده شده است. این پدیده مقاومت مغناطیسی تونلی (TMR)^۶ نامیده شده است که باعث افزایش مقاومت مغناطیسی تا حدود ۴ برابر دمای اتاق می گردد [۲۸]. موادی که این آثار (GMR و TMR) را از خود نشان می دهند قابل استفاده برای ساخت سنسورهای مغناطیسی و هارد دیسک ها می باشند.

¹ Ohno

² Giant Magnetoresistance

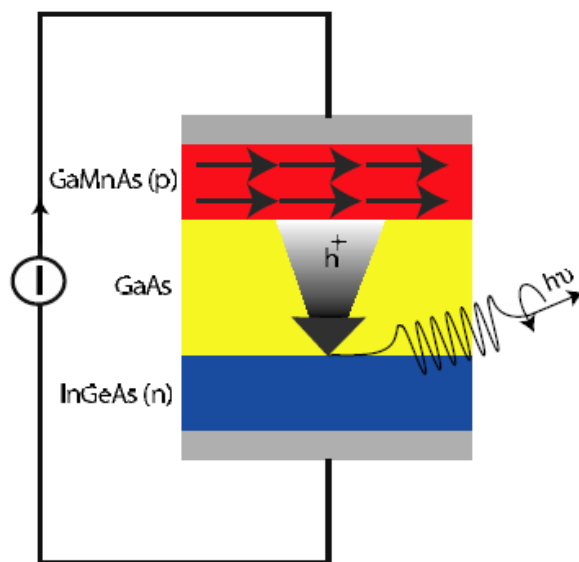
³ Exchange Coupling

⁴ Fert

⁵ Grünberg

⁶ Tunneling Magnetoresistance

نمونه ای از کاربرد نیمرساناهای مغناطیسی رقیق، ساخت دیودهای نورگسیل اسپینی^۱ (SPLED) می باشد. یک طرح شماتیک از یک دیود نورگسیل اسپینی بر پایه ترکیب نیمرسانای GaAs در شکل ۶-۱ نشان داده شده است. آرایش ماده با اتم های مغناطیسی منگنز (نیمرسانای نوع p) با ایجاد حفره هایی در نوار ظرفیت، که اسپین های خود را با گشتاورهای اتم های Mn جفت کرده و حاملهای اسپینی قطبیده شده ای را ایجاد می کنند، همراه است. قسمتی از این دستگاه که آرایشی از نوع n دارد (InGaAs)، توسط لایه ای از GaAs از قسمت بالایی (GaAs:Mn) جدا می گردد.



شکل ۶-۱: طرح شماتیکی از یک دیود نورگسیل اسپینی بر پایه GaAs [۱۷۷].

با اعمال ولتاژ، حفره های اسپینی قطبیده شده و با عبور از لایه میانی با الکترون های قسمت پایین باز ترکیب شده و منجر به تابش نور می گردد.

طبیعت برهمکنش های تبادلی در نیمرساناهای مغناطیسی توسط آندرسون در سال ۱۹۶۳ بررسی شده است. مطالعات بعدی در این خصوص بر روی ارائه مدل های هامیلتونی که خواص مغناطیسی را در این مواد تفسیر می کرد متمرکز شدند. در بین گزارش های ارائه شده، گزارش دیتل

^۱ Spin polarized light-emitting diode

که برای توصیف ماهیت خاصیت مغناطیسی این ترکیبات از نظریه زنر^۱ (معروف به تبادل p-d) استفاده کرده است، برجسته می باشد [۲۹]. این تئوری یک جفت شدگی بین اسپین حامل ها و گشتاور های اتمی موضعی ناخالصی های مغناطیسی در نظر می گیرد و همزمان با استفاده از تقریب میدان میانگین تخمینی از مرتبه دمایی مواد مغناطیسی انجام می شود. محاسبات دقیقتر دیگری بر اساس نظریه تابعی چگالی^۲ (DFT) بر روی نیمرساناهای مغناطیسی انجام شده است. برای مثال، ساختار الکترونی و گشتاورهای مغناطیسی ناخالصی های واسطه در نیمرساناهای مغناطیسی رقیق توسط زونگر^۳ و همکاران (۱۹۸۶) انجام شده است. طبق تصویر قدیمی از برهمکنش تبدالی در DMSها، این برهمکنش ها محدوده بزرگی دارند، در حالیکه برهمکنش تبدالی ارائه شده در DFT محدوده کوتاهی داشته و مشخصه های اوربیتالی اتم های تشکیل دهنده شبکه بلوری را منعکس می کند. گروه لیو و ژی^۴ [۳۱] رفتار فرومغناطیسی زینک تلوراید آلاینده با غلظت های کم منگنز را به صورت نظری بررسی کردند. بررسی آن ها نشان داد که فاز پایدار این نمونه ها با آرایش کم منگنز (۸٪) فرو مغناطیس بوده و با افزایش آرایش منگنز گذار فاز به آنتی فرو مغناطیس اتفاق می افتد. تحقیقات کلاتو^۵ [۳۲] و همکارانش نشان داد که ZnTe آلاینده با ۱۲/۵ درصد منگنز دارای فاز پایدار آنتی فرومغناطیس می باشد. با این وجود یافته های گروه کاتایاما^۶ و همکارانش [۳۳] حکایت از این دارد که در غلظت های بین ۱۰ تا ۱۵ درصد از منگنز، زینک تلوراید رفتار اسپین-شیشه ای^۷ (بدون نظم مغناطیسی) از خود نشان می دهد. این نتایج به صورت تجربی نیز تایید شده است [۳۴-۳۶]. گروه می^۸ و گائو^۹ [۳۷]، با تقریب روش امواج تخت تقویت شده خطی با پتانسیل کامل^{۱۰} (FP-)

¹ Zener

² Density Functional Theory

³ Zunger

⁴ Xie and liu

⁵ Kulatov

⁶ Katayama

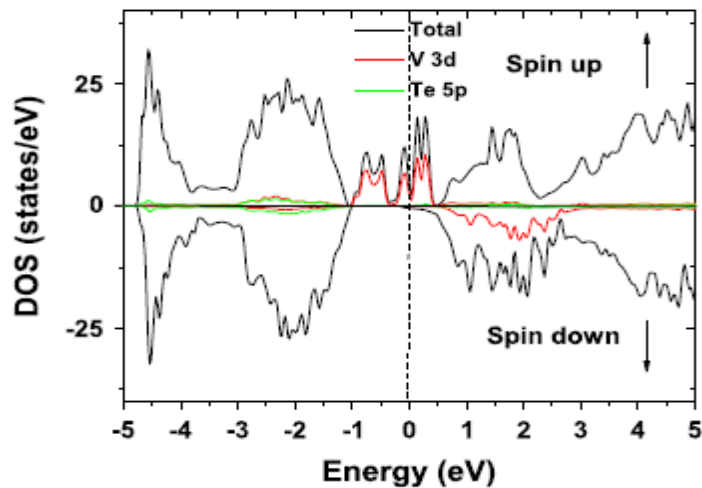
⁷ Spin-Glass

⁸ Mei

⁹ Guo

¹⁰ Full potential Linear Augmented plane wave

LAPW) نشان دادند که زینک تلوراید آلاینده با ۱۲/۵ درصد وانادیم فرومغناطیس بوده و رفتاری نیمه فلزی نیز از خود نشان می دهند.



شکل ۱-۷: نمودار چگالی حالات در زینک تلوراید آلاینده با ۱۲/۵ درصد از وانادیم [۳۷]. گروه بوتایبا^۱ و همکارانش [۳۸] تأثیرات نسبیتی بر روی خواص ساختاری و الکترونی و اپتیکی ZnTe را بررسی کردند و دریافتند که اثرات نسبیتی به طور ناچیزی ثابت شبکه را کاهش و مدول حجمی ماده را افزایش می دهد. همچنین این تأثیرات باعث کاهش جرم مؤثر میگردد. در کار تجربی انجام شده توسط گروه واکسمن^۲ و همکاران دیده می شود که با افزایش آرایش کبالت در زینک تلوراید، لبه جذب اپتیکی به سمت انرژی های پایین جا به جا می گردد [۳۹]. عامری^۳ و همکارانش، با مطالعه زینک تلوراید آلاینده با کروم (۲۵٪)، نشان داد که این ترکیب دارای فاز پایدار فرو مغناطیس می باشد [۴۰].

¹ Boutaiba

² Vaksman

³ Ameri

فصل دوم

نظریه تابعی چگالی و روش حل دستگاه بس ذره ای

مقدمه

خواص فیزیکی جامدات، به ویژه ساختار الکترونی و خواص اپتیکی آن ها، به رفتار و حالاتهای الکترونی آن ها بستگی مستقیم دارد. از این رو محاسبه و بررسی ساختار نواری جامدات مباحث مهم پژوهش های نظری و تجربی در فیزیک ماده چگال می باشد.

با توجه به اینکه سیستم گاز الکترونی در یک جامد یک سیستم بر همکنش گر است، بنابراین محاسبه حالات الکترونی ای سیستم به حل مسئله بس ذره ای منتهی می شود. که حل دقیق آن عملاً امکان پذیر نیست از این رو، تلاش پژوهشگران از آغاز بر این بوده است تا مسئله بس ذره ای گاز الکترون جامد را به یک مسئله تک ذره ای قابل حل تبدیل نمایند. محاسبات ساختار نوارهای انرژی الکترونی نشان دهنده استفاده از انواع تقریب هایی است که برای حل معادله شرودینگر تک ذره ای به کار می رود. خوشبختانه علی رغم تقریبی بودن این روشها، جواب های به دست آمده حکایت از موفقیت این روش ها دارد. در مواردی که پیچیدگی های ناشی از آثار برهمکنش الکترون ها در رفتار نهایی سیستم بسیار موثر هستند، بایستی در حد امکان و با روش های مختلف حداکثر آثار بس ذره ای را در محاسبات وارد نمود. یکی از متداولترین روشها که به طور گسترده ای برای محاسبات عددی ساختار نواری جامدات به کار می رود نظریه تابعی چگالی (DFT) است. در ادامه به تفصیل روش های حل یک دستگاه بس ذره ای ارائه شده است.

۱-۲ دستگاه های بس ذره ای^۱

یک سیستم بس ذره ای از تعداد زیادی ذرات تشکیل شده است که با یکدیگر برهمکنش دارند. چون اکثر خواص فیزیکی یک دستگاه به نحوی با انرژی کل و یا تغییر آن در ارتباط می باشند بنابراین اگر بتوانیم انرژی یک دستگاه را با استفاده از حل معادله شرودنیگر بدست آوریم تقریباً می توان همه خواص فیزیکی دستگاه را از آن استخراج نماییم. مطالعه این سیستم ها به دو روش کلاسیکی و کوانتومی صورت می گیرد. در روش کلاسیکی برای اینکه پتانسیل در محیط های مختلف قابل استفاده باشد، در عبارت پتانسیل به پارامترهای زیادی نیاز است که باعث افزایش حجم محاسبات می گردد. از سوی دیگر کم کردن تعداد پارامترها خطای پتانسیل را افزایش می دهد. در روش کوانتومی محاسبات بر پایه اصول کوانتومی استوار است. در روش های تقریبی معادله شرودنیگر بس ذره ای را به تعدادی معادله تک ذره تبدیل می کنند و سپس با استفاده از روش های خود سازگار این معادلات را حل می کنند. معادله شرودنیگر یک سیستم بس ذره ای را به دو روش می توان به معادلات تک ذره ای تبدیل کرد. در روش اول تابع موج $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$ و در روش دوم چگالی الکترونی به عنوان متغیرهای اصلی در نظر گرفته می شوند. مزیت روش دوم نسبت به روش اول این است که تعداد متغیرهای مورد نیاز در این روش کمتر می باشد. در روش اول $3N$ متغیر مکانی وجود دارد. این در حالیست که در روش دوم ۳ متغیر مکانی وجود دارد. مزیت دیگر روش دوم این است که چگالی یک کمیت در آزمایشگاه قابل اندازه گیری می باشد. بنابراین در روش هایی که در آنها چگالی متغیر اصلی باشد حجم محاسبات به طور قابل توجهی کاهش خواهد یافت.

هامیلتونی غیر نسبتی یک دستگاه بس ذره ای را می توان به صورت زیر نوشت [۴۲، ۴۱]:

^۱ Many body systems

$$H = \sum_i \frac{-\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + \sum_I \frac{-\hbar^2}{2m_I} \nabla_I^2 - \sum_{i,l} \frac{Z_l e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_l|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (1-2)$$

در این رابطه جمله های اول تا پنجم به ترتیب انرژی جنبشی الکترونی، انرژی جنبشی هسته، انرژی پتانسیل برهمکنش الکترون - هسته، انرژی برهمکنش الکترون - الکترون و انرژی پتانسیل هسته - هسته می باشند. همچنین در این رابطه \vec{r}_i مکان الکترون i ام، \vec{R}_I و M_I به ترتیب مکان و جرم یون I ام را نشان می دهند.

۲-۲ تقریب بی دررو یا بورن - اپنهايمر^۱

هامیلتونی (۱-۲) همزمان دینامیک الکترون ها و یون ها را توصیف می کند. برای ساده کردن این هامیلتونی، از این واقعیت استفاده می شود که جرم یون ها بسیار بزرگتر از الکترون هاست لذا تنها جمله کوچک در عبارت مذکور جمله دوم شامل $\frac{1}{M_I}$ است که می توان آن را به صورت یک جمله اختلالی در نظر گرفت و کل هامی لتونی را بر حسب آن بسط داد. در اولین گام اگر آن را صفر در نظر بگیریم (جرم یون را نسبت به جرم الکترون بینهایت در نظر گرفته و از حرکت آن صرفنظر کنیم)، هامیلتونی \hat{H} به هامیلتونی بس الکترونی تبدیل خواهد شد. این موضوع نتیجه بخشی از تقریب بورن اپنهايمر (تقریب بی دررو) است که به صورت زیر بیان می شود:

- در هنگام بررسی رفتار الکترون ها یون ها ساکن فرض می شوند (در بازه زمانی که الکترونها حرکت می کنند یون ها ساکن اند).
- در $T=0$ هنگام بررسی یونها، الکترونها درحالت پایه قراردارند. (هنگام حرکت یونها، الکترونها حالت کوانتومی خود را حفظ می کنند). یعنی اگرچه با حرکت یونها، الکترونها هم حرکت می کنند، اما کماکان در حالت پایه خود باقی می مانند، هرچند مقدار انرژی حالت پایه ممکن است تغییر کند.

¹ Born - Openheimer Approximation

تقریب بورن - اپنهايمر تأثير بسزایی در کاهش حجم محاسبات دارد [۴۳]. با اعمال تقریب بورن - اپنهايمر، رابطه (۱-۲) به رابطه (۲-۲) تبدیل می شود:

$$H = \sum_i \frac{-\hbar^2}{2m_l} \nabla_i^2 - \sum_{i,l} \frac{Z_l e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_l|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2-2)$$

هر چند با اعمال تقریب آدیاباتیک، هامیلتونی بس ذره ای به هامیلتونی بس الکترونی کاهش می یابد اما حل بخش الکترونی سیستم بس ذره ای همچنان بسیار دشوار است. در واقع منشأ پیچیدگی این هامیلتونی جمله سوم آن، که ناشی از برهمکنش جفت الکترون - الکترون است می باشد و در صورت حذف آن هامیلتونی فوق را می توان به صورت جمع هامیلتونی های تک الکترونی نوشت ($\widehat{H} = \sum_i h_i$). با چنین ساده سازی حل یک سیستم همبسته N الکترونی به حل N سیستم تک الکترونی کاهش می یابد. اما حضور برهمکنش الکترون - الکترون مانع از این جداسازی می شود و صرفه نظر از پیچیدگی های ریاضی این جمله، برهمکنش جفت الکترون - الکترون منشأ پیدایش پدیده های فیزیکی مهمی نظیر گذار فلز - عایق، سیستم های فرمیونی سنگین^۱، ابررسانایی دمای بالا، اثر کوانتمی هال^۲ می باشد. در انتها بایستی اشاره کنیم که در تقریب بورن - اپنهايمر برهمکنش الکترون - فونون وجود ندارد، چون سیستم بس الکترونی مستقل از سیستم بس یونی رفتار می کند [۵۴، ۵۶].

۳-۲ تقریب الکترون مستقل^۳ (هارتری)

یکی از روش هایی که به حل دستگاه های بس الکترونی می پردازد و متغیر اصلی در آن تابع موج

¹ Heavy fermion systems

² Hall quantum effect

³ Independent (noninteracting) Electron Approximation

می باشد روش هارتری است. در تقریب هارتری^۱ تابع موج سیستم به صورت حاصل ضرب توابع موج تک ذره ای در نظر گرفته می شود [۴۴] که هر کدام در معادله (۱-۲) صدق می کند:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \Psi(\vec{r}_1) \Psi(\vec{r}_2) \dots \Psi(\vec{r}_n) \quad (۳-۲)$$

نکته قابل ذکر این است که قسمت مربوط به هسته ها را به دلیل جرم زیاد و سرعت کم آن ها در مقایسه با الکترون ها، به صورت کلاسیکی حل نموده و در پایان به نتیجه الکترون ها اضافه می کنند.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum Z \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} \right] \Psi = \varepsilon_i \Psi_j \quad (۴-۲)$$

سپس برای یافتن خواص حالت پایه دستگاه، انرژی را نسبت به توابع موج تک ذره وردش داده و با اعمال قید بر روی این دسته از توابع موج، دسته معادلات تک ذره را به دست می آورند. هارتری فرض کرد که الکترون ها ذراتی مستقل از یکدیگرند و تحت پتانسیل کولنی ناشی از سایر الکترونها حرکت می کنند. روش هارتری معایبی نیز دارد، که یکی از این معایب، پادمتقاون نبودن توابع موج است که سبب می شود برای دستگاههای فرمیونی مناسب نباشد. به عبارت دیگر اصل طرد پائولی در نظریه هارتری صدق نمی کند، این نقایص توسط فوک و اسلیتر اصلاح شدند [۴۵].

۴-۲ تقریب هارتری - فوک^۲ - اسلیتر^۳

در این تقریب اصل طرد پائولی واسپین الکترون هادر نظر گرفته شده است. تابع موج سیستم که

^۱ Hartree approximation

^۲ Fuk

^۳ Slater

تابعی از مکان الکترونها و اسپین آنهاست به صورت دترمینان اسلیتر نمایش داده می‌شود:

$$\psi_{HF}(r_1\sigma_1, r_2\sigma_2, \dots, r_N\sigma_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1\sigma_1) & \psi_1(r_2\sigma_2) & \dots & \psi_1(r_N\sigma_N) \\ \psi_2(r_1\sigma_1) & \psi_2(r_2\sigma_2) & \dots & \psi_2(r_N\sigma_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(r_1\sigma_1) & \psi_N(r_2\sigma_2) & \dots & \psi_N(r_N\sigma_N) \end{vmatrix} \quad (5-2)$$

در این رابطه ψ_i ها ویژه توابع تک ذره هستند که تابعی از مختصات فضایی r_i و σ_i می باشند. در این تقریب فرض شده است که می توان بر همکنش اسپینی را از مختصات فضایی جدا کرد. با این انتخاب تابع موج نسبت به تعویض ذرات پاد متقارن می شود [۴۶]. معادله‌ی هارتری - فوک همان معادله‌ی هارتری است با این تفاوت که به آن جمله‌ی تبادلی، که ناشی از برهمکنش اسپین الکترون‌هاست، اضافه شده است. با در نظر گرفتن تبادل، انرژی‌های تک ذره‌ای کاهش پیدا می‌کند و پهنای نوار حالت‌های الکترونی اشغال شده در تقریب هارتری - فوک نسبت به تقریب هارتری افزایش می‌یابد. حل معادله‌های هارتری- فوک نیز دشواری‌های خاص خود را دارد. علی‌رغم پیچیدگی محاسبات، روش هارتری- فوک به نتایج غیر فیزیکی منجر می‌شود.

۵-۲ نظریه توماس - فرمی^۱

این نظریه در واقع مقدمه‌ای بر نظریه تابعی چگالی^۲ (DFT) است توماس در سال ۱۹۲۷ و فرمی در سال ۱۹۲۸ در بررسی دستگاه‌های پس الکترونی چگالی الکترونی را به جای تابع موج دستگاه پس الکترونی به عنوان متغیر اساسی مساله به کار بردند. آنها در این روش از روابط مربوط به گاز الکترونی همگن استفاده کردند و آن‌ها را به طور موضعی برای ابر الکترونی غیر همگن که در اتمها، مولکول‌ها و جامدات وجود دارد بکار بردند اثر برهمکنش تبادلی و همبستگی را در محاسبات خود وارد نکردند. در نظریه توماس فرمی برای اولین بار انرژی کل دستگاه به صورت تابعی از چگالی

¹ Thomas-Fermi

² Density Functional Theory

دستگاه در نظر گرفته شد. در این نظر به انرژی کل دستگاه بس الکترونی به صورت زیر بیان می شود:

$$E_{TF}[\rho(\vec{r})]=T[\rho(\vec{r})]+V_{e-1}[\rho(\vec{r})]+V_{e-e}[\rho(\vec{r})] \quad (6-2)$$

در این رابطه جمله های سمت راست به ترتیب انرژی الکترون ها، انرژی پتاسیل بر همکنش بین الکترون ها با یون ها و انرژی حاصل از بر همکنش الکترون ها با یکدیگر است. $\rho(\vec{r})$ چگالی الکترونی رابطه ی (۲-۱۱) را می توان به صورت زیر نیز نوشت:

$$E_{TF}[\rho(\vec{r})]=T[\rho(\vec{r})]+\int \rho(\vec{r}) V(\vec{r}) d\vec{r} + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] \quad (7-2)$$

برای بدست آمدن انرژی و چگالی حالت پایه دستگاه از این معادله با قید ثابت بودن مکان ذرات نسبت به چگالی وردش می گیریم و این دو پارامتر مهم را به دست آورده و کل دستگاه را مورد مطالعه و بررسی قرار می دهیم.

۶-۲ نظریه توماس - فرمی - دیراک^۱

توماس و فرمی اثر بر همکنش تبدالی و همبستگی را محاسبات خود وارد نکرده بودند. این اثر توسط دیراک به محاسبات توماس و فرمی اضافه شد. در مدل توماس - فرمی فقط قسمت های کلاسیکی $T[\rho]$ و $V_{e-e}[\rho]$ در نظر گرفته می شود و جمله $T[\rho]$ از دستگاه غیر بر همکنشی به دست می آید. در سال ۱۹۳۰ دیراک جمله کوانتمی $V_{e-e}[\rho]$ را نیز وارد مسئله نمود این جمله همان انرژی تبدالی نام دارد. علاوه بر این او دستگاه را نیز یک دستگاه گاز الکترونی یکنواخت در نظر گرفت. انرژی کل دستگاه در نظریه توماس - فرمی - دیراک به صورت زیر است:

$$E_{TFD}[\rho(\vec{r})]= E_{TF}[\rho(\vec{r})] + E_{ex}[\rho(\vec{r})] \quad (8-2)$$

با وردش این تابع نسبت به چگالی ابر الکترونی، می توان کمینه انرژی و چگالی الکترونی حالت

¹ Dirac

پایه را بدست آورد. در سال ۱۹۳۵ ویت سکر^۱ و همکارش با انجام تصحیحی روی انرژی جنبشی این نظریه را تکمیل نمودند.

۷-۲ نظریه تابعی چگالی (DFT)

استفاده از نظریه تابعی چگالی یک روش مناسب برای حل معادله شرودنیر می باشد که راههای مناسبی برای توصیف خواص حالت پایه جامدات اعم از فلزات، نیم رسانا ها و مواد عایق ارائه می دهد [۴۷]. در این نظریه چگالی الکترونی به عنوان متغیر اصلی در نظر گرفته می شود. در این نظریه، همانند روش های قبلی، معادله بس ذره ای به تعدادی معادله تک ذره ای تبدیل می شود. یک اختلاف اساسی که بین نظریه تابعی چگالی و روش های قبلی مبتنی بر توابع موج وجود دارد این است که در نظریات قبلی معادلات بس الکترونی به صورت تقریبی به معادلات تک ذره ای تبدیل شده و سپس معادلات تک ذره به صورت دقیق حل می شوند. اما در این نظریه معادلات تک ذره ای به صورت دقیق از معادلات بس ذره ای به دست می آیند و سپس این معادلات تک ذره با استفاده از روش های تقریبی حل می شوند این نظریه ناشی از رهیافت کوهن و شم در سال ۱۹۶۵ است [۴۸]. در این رهیافت، مساله بس ذره ای بر همکنشی اولیه به یک مسئله غیر بر همکنشی در یک دستگاه مجازی تبدیل می شود. کوهن - شم در واقع یک ابزار ریاضی در اختیار ما قرار می دهند، تا با حل دقیق یک مساله غیر بر همکنشی، به چگالی حالت های بر همکنشی برسیم. در این نظریه با استفاده از قضایای هوهنبرگ و کوهن^۲، [۴۷] اگر چگالی حالت پایه را داشته باشیم می توانیم تمام خواص حالت پایه دستگاه را به دست آوریم.

۱-۷-۲ قضایای هوهنبرگ - کوهن

نظریه تابعی چگالی از دو اصل اساسی تشکیل شده است. هوهنبرگ و کوهن در سال ۱۹۶۴ این

¹ Vit seker

² Hohenberg - Kohn theorems

دو قضیه را مطرح کردند. آن‌ها نشان دادند که خواص حالت پایه دستگاه برهمکنشی را می‌توان به عنوان تابعی از چگالی حالت پایه دستگاه بررسی نمود. نظریه تابعی چگالی با توجه به قضایای هوهنبرگ و کوهن، به یک راه حل دقیق برای حل مسئله بس ذره ای تبدیل می‌شود. در قضیه اول ثابت شد که چگالی حالت پایه به صورت یکتایی، هامیلتونی حاکم بر سیستم‌های بس الکترونی را تعیین می‌کند و با داشتن هامیلتونی یک سیستم، تمام ویژه حالت‌های آن (توابع موج حالت پایه و حالت‌های برانگیخته) قابل شناسایی بوده و متعاقب آن تمام خواص سیستم قابل استخراج است. در واقع تناظری یک به یک بین چگالی حالت پایه سیستم چند الکترونی و پتانسیل خارجی وجود دارد، در نتیجه مقدار چشمداشتی حالت پایه هر مشاهده پذیر تابعی یک‌ه از چگالی الکترونی حالت پایه می‌باشد.

$$\langle \varphi | \hat{A} | \varphi \rangle = A[\rho(\vec{r})] \quad (9-2)$$

ارزش اصلی این قضیه در این است که به ما اجازه می‌دهد تا هنگام حل سیستم‌های بس ذره ای به جای جستجو برای یافتن توابع موج سیستم، به دنبال چگالی حالت پایه سیستم باشیم که به مراتب پیچیدگی‌های ریاضی کمتری از تابع موج بس ذره ای دارد. تابع موج یک سیستم بس الکترونی به مختصات فضایی تمام الکترون‌ها وابسته است، در حالی که چگالی الکترونی فقط به یک مختصه مکان بستگی دارد. در قضیه دوم هوهنبرگ و کوهن، این مطلب اثبات می‌شود که انرژی کل هر سیستم بس الکترونی نسبت به چگالی حالت پایه آن از یک اصل وردشی تبعیت می‌کند. به عبارت دیگر برای هر سیستم بس الکترونی، یک تابعی انرژی جهان شمول^۱ بر حسب چگالی الکترونی وجود دارد که کمینه مطلق آن، به انرژی حالت پایه سیستم مربوط است و چگالی الکترونی که تابعی انرژی را کمینه می‌کند چگالی حالت پایه سیستم است [۴۹]. این تابعی جهان شمول انرژی با رابطه (۱۰-۲) داده می‌شود [۴۱]:

¹ Universal Functional Energy

$$E[\rho(\vec{r})] = \langle \varphi | \hat{T} + \hat{V}_{e-e} | \varphi \rangle + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (10-2)$$

شکل عملگر های \hat{T} و \hat{V}_{e-e} برای تمام دستگاه های N الکترونی یکسان است. در نظریه تابعی چگالی ابتدا چگالی حالت پایه به عنوان توصیف کننده تمام خواص سیستم معرفی می شود و سپس روش استخراج آن در اصل دوم ارائه می گردد. اما با وجود این، مانع اصلی در عملی شدن این نظریه، ناشناخته بودن تابعی های انرژی جنبشی و برهمکنش الکترون - الکترون در رابطه فوق است.

۸-۲ معاملات کوهن - شم :

معادلات کوهن - شم منتشر شده در سال ۱۹۶۵، نظریه تابعی چگالی را به یک ابزار خاص برای بدست آوردن چگالی حالت پایه تبدیل کرد [۴۸]. شکل معادله کوهن - شم همانند معادله شرودینگر وابسته به زمان است با این تفاوت که پتانسیلی که روی الکترون ها اثر می گذارد بصورت تابعی از چگالی الکترونی بیان می شود. این معادله به صورت معادله تک الکترونی است. کوهن، شم سیستم برهمکنشی واقعی، که در آن تمام الکترون ها به هم مربوط اند و تحت تاثیر پتانسیل واقعی سیستم قرار دارند، را با سیستم غیر برهمکنشی که در آن ذرات تحت پتانسیل موثری هستند، عوض کردند. آنها با معرفی یک دستگاه فرضی شامل الکترون هایی بدون برهمکنش و افزودن پتانسیل هارتری، پتانسیل خارجی و برهمکنش های تبادل - همبستگی در روشی مشابه با روش هارتری - فوک به معاملات خود سازگاری رسیدند که با استفاده از آنها چگالی حالت پایه سیستم محاسبه می گردد. با قراردادن این چگالی در تابعی انرژی، حالت پایه قابل محاسبه می شود.

کوهن - شم N ذره مستقل را که در پتانسیل موثری حرکت می کنند در نظر گرفتند. چگالی کوهن - شم و انرژی جنبشی سیستم به ترتیب زیر تعریف می شوند:

$$\rho_{ks}(r) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(r)|^2 \quad (11-2)$$

$$T_{Ks} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \Psi_i | \nabla^2 | \Psi_i \rangle \quad (12-2)$$

در این رابطه تابع موج ذره مستقل با $|\Psi_i\rangle$ نشان داده شده است. فرض اساسی کوهن - شم این بود که چگالی سیستم غیر بر همکنشی را با چگالی سیستم بر همکنشی واقعی معادل در نظر گرفتند، یعنی:

$$\rho_{ks}(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) \quad (13-2)$$

برای الکترون های مستقل تابع موج حالت پایه سیستم بس ذره ای که در معادله شرودینگر صدق می کند برابر است با:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\rho) \right] \Psi_i = \varepsilon_i(\mathbf{r}) \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (14-2)$$

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \quad (15-2)$$

مجموعه معادلات فوق، معاملات کوهن - شم نظریه تابع چگالی نامیده می شوند که باید به روش خود سازگار حل گردند. در واقع معادله کوهن - شم معادله ای تک الکترونی است و الکترونی مستقل را که تحت پتانسیلی موثر حرکت می کند توصیف می کند. در رابطه (15-2) پتانسیل موثر با V_{eff} و پتانسیل همبستگی تبادلی¹، که ناشی از اصل طرد پائولی و پتانسیل کولنی مربوط به بر همکنشی الکتروستاتیکی خالص الکترو نهاست با V_{xc} نشان داده شده اند. V_{xc} با رابطه زیر تعریف می شود:

$$V_{xc}(\rho, \mathbf{r}) = \frac{\partial E}{\partial \rho(\mathbf{r})} \quad (16-2)$$

¹ Exchange- Correlation Potential

همانطور که قبلاً اشاره شد، معادله کوهن - شم باید به روش خود سازگار حل گردد، بدین ترتیب که محاسبات را ابتدا با یک $\rho(r)$ فرضی شروع می شود که در آن V_{eff} مورد استفاده قرار می گیرد. حل رابطه (۲-۱۴) $\rho(r)$ جدیدی را می دهد که در تکرار بعدی به عنوان ورودی مورد استفاده قرار می گیرد. انرژی کل سیستم بصورت زیر است:

$$E(\rho) = T_{KS}(\rho) + E_{\text{Hartree}}(\rho) + E_{\text{ext}}(\rho) + E_{xc}(\rho) \quad (۲-۱۷)$$

که در آن $E_{xc}(\rho)$ انرژی همبستگی است و می توان آن را با استفاده از تقریب چگالی موضعی^۱ (LDA) یا تقریب گرادیان تعمیم یافته^۲ (GGA) محاسبه کرد:

$$E_{\text{Hartree}}(\rho) = \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{r-r'} dr dr' \quad (۲-۱۸)$$

$$E_{\text{ext}}(\rho) = \int v_{\text{ext}}(r)\rho(r) d(r) \quad (۲-۱۹)$$

هر دو تقریب LDA و GGA اجازه حل معادله شرودینگر با پتانسیل موثر موضعی را فراهم می کنند.

۲-۹ تقریب هایی برای اندازه گیری انرژی تبادلی همبستگی

۲-۹-۱ تقریب چگالی موضعی (LDA)

اولین و ساده ترین تقریب، تقریب چگالی موضعی است. در این تقریب یک دستگاه غیر یکنواخت را به صورت موضعی توسط یک گاز الکترونی یکنواخت با یک چگالی برابر با چگالی دستگاه غیر یکنواخت توصیف می کنیم. انرژی تبادلی همبستگی یک الکترون در گاز یکنواختی از الکترون های بر همکنشی با چگالی $\rho(r)$ با رابطه (۲-۲۰) داده می شود:

^۱Local Density Approximation

^۲Generalized Gradient Approximation

$$\varepsilon_{xc}^{hom} [\rho(\vec{r}), \mathbf{r}] = \varepsilon_{xc}^{hom} [\rho(\vec{r})] \quad (20-2)$$

در نتیجه تابعی انرژی کل را می توان به صورت زیر نوشت:

$$E_{xc} [\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}^{hom} [\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) \, d\mathbf{r} \quad (21-2)$$

انتگرال گیری روی تمام بلور انجام می شود و $\rho(\vec{r})$ چگالی الکترون ها در واحد حجم است. ¹ پردو و همکارانش [۵۰] برای محاسبه انرژی تبدالی - همبستگی (ε_{xc}) یک تک الکترون غیر قطبیده یکنواخت را به دو قسمت تبدالی و همبستگی مجزا نمودند. انرژی تبدالی - همبستگی به دلیل موضعی بودن تنها به چگالی در نقطه \vec{r} وابسته است:

$$\varepsilon_{xc}(\vec{r}) = \varepsilon_x(\vec{r}) + \varepsilon_c(\vec{r}) \quad (22-2)$$

کاربرد تقریب، زمانی است که آهنگ تغییرات چگالی کم باشد و یا چگالی الکترونی دستگاه مورد بررسی تفاوت زیادی با چگالی دستگاه همگن نداشته باشد. در صورت مطالعه یک دستگاه مغناطیسی اسپین الکترون ها نیز وارد محاسبات می شود و تقریب به نام چگالی اسپین موضعی LSDA شناخته می شود.

¹ Perdew

۲-۹-۲ تقریب شیب تعمیم یافته (GGA)

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = \int d^3r \rho(r) \varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho(r), |\nabla\rho(r)|) \quad (23-2)$$

این تقریب پیچیده تر از تقریب چگالی موضعی (LDA) می باشد و بیشترین کاربرد را در نظریه تابعی چگالی دارد که در سال ۱۹۹۲ توسط پرودو ارائه و در سال ۱۹۹۶ توسط ارنزرف^۱ و بورک^۲ فرمول بندی شد [۵۲،۵۱]. در روش GGA، انرژی همبستگی تبادل به صورت تابعی از چگالی الکترونی و مشتق اول چگالی الکترونی در نظر گرفته می شود:

گاف نواری به دست آمده با استفاده از این تقریب حدود ۵۰ درصد کمتر از مقادیر تجربی گزارش شده تخمین زده می شود. البته این تقریب ها توصیف درستی از ساختار الکترونی دستگاه های همبسته قوی ارائه نمی دهند.

۲-۱۰-۱ دستگاه های هم بسته قوی

دستگاه های همبسته قوی، به طور عمده شامل ترکیباتی هستند که تراز d یا f آن ها در حال پر شدن است که در آن ها همبستگی بین الکترون ها از اهمیت زیادی برخوردار است. یکی از روش های حل این دستگاه ها روش مغزه باز^۳ می باشد.

۲-۱۰-۱-۱ روش مغزه باز

یکی از روش های که می تواند تا حدودی رفتار این الکترون ها را به درستی پیش بینی کند روش مغزه باز می باشد [۵۳]. در این روش الکترون های اوربیتال های d و f را بصورت دستی از ناحیه ظرفیت حذف و به ناحیه مغزی انتقال می دهند و با این الکترون ها همانند الکترون های مغزی رفتار می شود. در نتیجه این الکترون ها نمی توانند با الکترون های دیگر پیوند برقرار کنند اما همیشه این

¹ Ernzerhof

² Burke

³ Open Core

طور نیست که همه این الکترون ها کاملاً جایگزیده بود. و در پیوند شرکت نکنند و با الکترون های دیگر هیبرید نشوند. جایگزیدگی این الکترون ها از الکترون های مغزی کمتر است. حتی در بعضی از ترکیبات ممکن است الکترون هایی که در پیوند شرکت می کنند جزئی از الکترون های رسانش باشند. اما در هر صورت روش مغزه باز نیز یک روش تقریبی است و مانند هر تقریب با خطاهایی همراه است. با این وجود این روش یکی از روش هایی است که برای حل دستگاه های همبسته قوی به کار می رود.

۲-۱۱ روش های حل معادلات کوهن-شم

معادلات تک ذره ای کوهن - شم توسط نظریه تابعی چگالی و رهیافتی که کوهن و شم ارایه داده اند به دست آمده اند. اکنون آنچه برای ما اهمیت دارد، شناخت روش های حل این معادلات و انتخاب روشی است که مطابق با خواسته های مسأله ما باشد. با توجه به اینکه برای بدست آوردن توابع موج الکترونی باید هامیلتونی مسئله را بدانیم و از طرف دیگر جملات $V_{xc}(r)$ ، $V_{ext}(r)$ و $V_H(r)$ در هامیلتونی به چگالی ابر الکترونی و در نتیجه به توابع موج الکترونی وابسته است، لذا محاسبات به روش خودسازگار^۱ حل می گردند. برای این کار در شروع محاسبات، باید با یک حدس اولیه، چگالی الکترونی انتخاب شود و از روی این حدس اولیه پتانسیل مؤثر (منظور مجموع پتانسیل های هارتری، پتانسیل خارجی و پتانسیل تبادلی - همبستگی است) بدست آید. با حل معادله شرودینگر از پتانسیل مؤثر بدست آمده در مرحله قبل، انرژی و چگالی الکترونی جدیدی بدست می آید که با چگالی اولیه مقایسه می شود و در صورتی که با چگالی اولیه برابر باشد چرخه خودسازگار به پایان رسیده و معادله شرودینگر حل شده است. در صورتی که شرط اخیر برقرار نباشد، از چگالی الکترونی جدید بدست آمده پتانسیل مؤثر دیگری ساخته می شود و دوباره معادله شرودینگر با شرایط جدید حل می شود و این کار تا وقتی که چگالی الکترونی تا مقدار مورد نظر همگرا نشده باشد ادامه می یابد. روش حل

^۱ Self- consistent

معادلات شرودینگر در هر چرخه خودسازگار نیز یکی دیگر از مراحل کار می باشد. معادلات تک ذره ای کوهن - شم از رابطه (۲-۲۴) بدست می آید:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{xc}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + (\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) \right] \Psi = \varepsilon_i \Psi_j \quad (2-25)$$

در مورد اتم ها می توان معادله شرودینگر فوق را مستقیماً با روش های عددی حل کرد. اما در مورد بلورها لازم است که ابتدا تابع موج بر حسب تعدادی امواج پایه بسط داده شود و با این روش معادله شرودینگر اولیه را به دسته معادلات جبری تبدیل کرده و سپس با حل این دسته معادلات جبری ضرایب توابع پایه پیدا می شود. برای حل خود سازگار معادلات کوهن- شم روش های تقریبی زیادی مورد استفاده قرار می گیرد که معروف ترین آن ها عبارتند از:

(۱) روش ترکیب خطی اوربیتال های اتمی^۱ (LCAO) [۵۴].

(۲) روش اوربیتال های مافین تین خطی^۲ (LMTO) [۵۵، ۵۶].

(۳) روش شبه پتانسیل^۳

(۴) روش امواج تخت تقویت شده^۴ APW [۵۷].

(۵) روش امواج تخت تقویت شده خطی^۵ LAPW [۵۸].

(۶) روش امواج تخت تقویت شده خطی با پتانسیل کامل^۶ (FP-LAPW)

روش های ۴ تا ۶ اساس کار در کد محاسباتی wien2k می باشند که در این پایان نامه از

آن استفاده شده است.

¹ Linear Combination of Atomic Orbital

² Linear Muffin – tin Orbital

³ Pseudo potential

⁴ Augmented Plane Wave

⁵ Linear Augmented Plane wave

⁶ Full potential Linear Augmented plane wave

۲-۱۱-۱ امواج تخت تقویت شده (APW)

در این روش، اطراف هسته‌ها کره‌هایی با شعاع اختیاری در نظر گرفته می‌شوند، به طوری که با هم همپوشانی نداشته باشند. این کره‌ها به کره‌ی مافین تین^۱ معروف هستند. الکترون‌های درون کره‌ها، الکترون‌های مغزه و الکترون‌های بیرون کره، الکترون‌های ظرفیت نامیده می‌شوند. این روش در سال ۱۹۳۷ میلادی توسط اسلیتر مطرح گردید [۵۷، ۵۹]. در این روش پتانسیل مؤثر برای نواحی داخل و بیرون کره‌ی مافین تین به شکل زیر است:

$$V_{eff} = \begin{cases} 0 & |r - R_i| > r_{MT} \\ V_{MT}(|r - R_i|) & |r - R_i| < r_{MT} \end{cases} \quad (25-2)$$

که در آن r_{MT} شعاع کره مافین تین است. توابع موج پایه در نواحی بین اتمی به صورت موج تخت و در نزدیک هسته‌ها (داخل کره‌های مافین تین) به صورت هارمونیک‌های کروی در نظر گرفته می‌شوند. به چنین تابع موجی امواج تخت تقویت شده گفته می‌شود:

$$\phi_{K,E}(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{ik \cdot r} & |r - R_i| > r_{MT} \\ \sum_{l,m} a_{lm}(k, \varepsilon) u_l(r_i, \varepsilon) Y_{lm}(\theta, \phi) & |r - R_i| < r_{MT} \end{cases} \quad (26-2)$$

در این رابطه V ، حجم سلول اولیه و k ، بردار موج در منطقه بریلوئن کاهش‌ناپذیر است. روش APW معیابی دارد که از آن جمله می‌توان به ناپیوستگی مشتق در مرکز کره‌ها و حجم زیاد محاسبات

^۱ Muffin tin

اشاره کرد.

۲-۱۱-۲ روش امواج تخت تقویت شده خطی (LAPW)

برای رفع مشکلات ناشی از روش APW، روش LAPW توسط اندرسون^۱ در سال ۱۹۷۵ پیشنهاد شد [۵۸، ۶۰]. در این روش توابع پایه بین جایگاهی تغییری نمی کند و به صورت تخت است. ولی برای توابع پایه درون کره های مافین تین تغییر می کند.

با استفاده از بسط تیلور $u_l(r, \varepsilon)$ حول یک انرژی ثابت ε_l داریم:

$$u_l(r, \varepsilon) = u_l(r, \varepsilon_l) + \dot{u}_l(r, \varepsilon_l)(\varepsilon - \varepsilon_l) + \dots \quad (27-2)$$

$$\dot{u}_l(r, \varepsilon_l) = \left. \frac{du_l(r, \varepsilon)}{d\varepsilon} \right|_{\varepsilon=\varepsilon_l} \quad (28-2)$$

و برای توابع موج پایه داریم:

$$\phi_k(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{ik \cdot r} & |r - R_i| > r_{MT} \\ \sum_{l,m} [a_{lm}(k)u_l(r_i, \varepsilon_l) + b_{lm}(k)\dot{u}_l(r_i, \varepsilon_l)] Y_{lm}(\theta, \phi) & |r - R_i| < r_{MT} \end{cases} \quad (29-2)$$

از شرط پیوستگی توابع موج روی مرز، ضرایب بسط b_{lm}, a_{lm} بدست می آیند.

¹ Andersen

۳-۱۱-۲ روش امواج تخت تقویت شده خطی با پتانسیل کامل (FP – LAPW) :

روش امواج تخت تقویت شده خطی با پتانسیل کامل، تعمیمی از روش LAPW می باشد که پتانسیل وارد بر الکترون را در کلی ترین حالت آن در نظر می گیرد [۶]. چون این پتانسیل در حوالی هسته تغییرات زیادی داشته و در فواصل دور از هسته تقریباً هموار است، لذا آن را درون کره مافین تین و بیرون کره به شکل زیر در نظر می گیرند:

$$V(r) = \begin{cases} I \rightarrow \sum_{K_n}^{\max} V(K_n) e^{K_n \cdot r} \\ II \rightarrow \sum_{lm} V_{lm}(n) Y_{lm}(r) \end{cases} \quad (۳۰-۲)$$

که ناحیه I، ناحیه بین جایگاهی و ناحیه II درون کره ها در نظر گرفته می شود. بنابراین در ناحیه بین جایگاهی پتانسیل به شکل بسط فوریه است و در درون کره ها بر حسب هارمونیک های بلوری بسط داده می شود.

در هارمونیکهای بلوری، هارمونیک های کروی (Y_{lm}) و تقارن نقطه ای بلور هر دو باهم نقش دارند. بکاربردن هارمونیک بلوری بجای هارمونیکهای کروی باعث افزایش فضای ذخیره سازی داده ها و افزایش سرعت محاسبات می شود. بقیه محاسبات در روش FP-LAPW تا مرحله ساختن توابع پایه φ_{kn} و ترکیب آنها برای ساختن توابع موج کوهن - شم (Ψ_k) مشابه به روش LAPW است. تابع موج و انرژی در روابط زیر داده می شوند:

$$\varphi_k = \sum_{K_n} C_{K_n} \varphi_{K_n} \quad (۳۱-۲)$$

$$\langle E \rangle = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (۳۲-۲)$$

که از وردش انرژی ضرائب G_{kn} بدست می آیند.

$$\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial C_{kn}} = 0 \quad (۳۳-۲)$$

در این روش هیچ تقریبی به شکل پتانسیل ها اعمال نشده و پتانسیل ها بصورت کامل و واقعی شان در نظر گرفته می شوند، به همین دلیل این روش را روش پتانسیل کامل نامیده اند.

۱۲-۲ مقدمه ای بر شبیه سازی کامپیوتری

در سالهای اخیر یکی از مهمترین پیشرفت ها در علوم فیزیکی استفاده از شبیه سازی کامپیوتری و محاسبات مربوط به آن بوده است. به عنوان مثال در این زمینه کارهای موثری در علوم پلیمر، شیمی، فیزیک، زیست شناسی مولکولی، بلورهای مایع و نیز مواد جامد صورت گرفته است [۶۲]. در ابتدا شبیه سازی کامپیوتری به منظور تولید دوباره اطلاعات تجربی بکار گرفته می شد، اما امروزه این تکنیک سعی در به دست آوردن اطلاعات تازه ای در مورد خواص مواد دارد. با این اوصاف شبیه سازی کامپیوتری به ابزاری سودمند تبدیل و ما را به سمت پیشگویی های دقیق و قابل اطمینان در سیستم های پیچیده رهنمون می سازد. از جمله خواص الکترونی جالب که در سالهای اخیر امکان محاسبه آن با روشهای شبیه سازی کامپیوتری فراهم شده است، چگالی الکترون اطراف هسته بلور می باشد، که غیر یکنواختی چگالی بار را نشان می دهد.

روش های شبیه سازی را می توان به دو گروه دسته بندی کرد : الف) - گروهی که در آن از پتانسیل های بین اتمی استفاده می شود و ب) - گروهی که در آن به حل معادله شرودینگر پرداخته

می شود [۶۳].

پتانسیل های بین اتمی توابعی تحلیلی و عددی اند که تغییر در انرژی ساختار را به صورت تابعی از فاصله اتمی بیان می کند. پتانسیل هایی که برای چنین منظوری استفاده می شوند، از طریق هماهنگی با داده های تجربی به دست می آیند سپس از محاسبات دینامیک مولکولی و یا مونت کارلو برای کمینه کردن انرژی استفاده می شود. محاسبات دینامیک مولکولی، روشهایی دینامیکی هستند که در آن نوسانات شبکه بلوری که با استفاده از قوانین نیوتن توصیف می شوند، در نظر گرفته می شوند. کاربرد اساسی محاسبات مونت کارلو در فیزیک آماری است که در آن ساختارها از طریق قرار دادن یونها در پایه های درون شبکه در یک مد تصادفی شکل می گیرند. شبیه سازی که بر اساس شبکه ایستا^۱ صورت می گیرد، توصیف مناسبی برای خواص مهم بلورهای یونی است که در گستره وسیعی بکار گرفته می شود.

هر ویژگی که آشکارا به ساختار الکترونی ماده وابسته باشد را می توان شبیه سازی کرد. محاسبات ساختار الکترونی که به کمک حل معادله شرودینگر انجام می شود، از نظر محاسباتی پیچیده تر هستند اما ممکن است منجر به نتایج دقیق تری شوند [۶۴]. دینامیک مولکولی در مقایسه با رهیافت شبکه ایستا محاسبات بیشتری را در بر می گیرد اما تنها محدود به استفاده در ابعاد کوچک است.

نقطه شروع برای هر گونه شبیه سازی کامپیوتری درست، استفاده از شبکه کامل است. در شبکه کامل تمام اتمها در موقعیت ایده آل خود قرار دارند و یاخته بسیط تا بی نهایت تکرار شده است اما در واقعیت چیزی به عنوان شبکه کامل وجود ندارد و تمامی مواد نقص هایی از قبیل نقص های نقطه ای^۲ و نقص های خطی^۱ دارند. به عنوان مثال جای خالی اکسیژن در شبکه نقص نقطه ای است

¹ Static- Lattice

² Point defect

و یا جابجایی^۲ یک سری اتم در شبکه بلوری با یک نقص خطی محسوب می شود. آن جا که اندازه کوچک نقص های نقطه ای را نمی توان مستقیماً در آزمایشگاه مشاهده کرد، لذا تاثیر چنین نقص-هایی در شبکه واضح نمی باشد. شبیه سازی اتمی توانایی دستکاری اتم های خاص را دارد. بنابراین می توان نقص های نقطه ای را نیز شبیه سازی کند. در نتیجه فهم بسیاری از مکانیسم ها را امکان پذیر می سازد. نقص های شبکه می توانند ذاتی یا غیر ذاتی باشند. نقص های ذاتی در مواد خالص ناشی از برانگیختگی شبکه هستند در حالیکه نقص های غیر ذاتی از اضافه شدن ناخالصی یا یونهای اضافی در شبکه پدید می آیند. در شبیه سازی انجام شده در این پایان نامه، از تابع چگالی الکترونی استفاده شده است.

۲-۱۳ نرم افزار مورد استفاده در محاسبات

محاسبات این پروژه به کمک نرم افزار Wien2k [۶۶،۶۵] انجام شده است. این نرم افزار به زبان فرترن ۹۰ توسط بلاها و شوارز^۳ نوشته شده است و در محیط سیستم عامل لینوکس اجرا می گردد. این برنامه برای محاسبه نظری ساختار نوار الکترونی، جامدات بلوری، و سایر خواص آنها، بر اساس حل معادلات تک ذره ای کوهن-شم به کمک روش FP-LAPW به طریق خود سازگار [۶۷] اقدام به یافتن ویژه توابع معادلات کوهن-شم و نیز ویژه مقادیر انرژی جامدات بلوری می کند و به دنبال آن می توان سایر خواص بلور را پیشگویی کرد.

برای انجام محاسبات نیاز به شناخت دقیق ساختار بلور با استفاده از اطلاعات و داده های تجربی از قبیل نوع ساختار بلوری، پارامتر های تعادلی شبکه، زوایای بین بردارهای اصلی اتم ها در سلول واحد (γ, β, α) ، تقارن فضایی داریم. برای انجام بهتر محاسبات و نداشتن رفتاری مشابه با همه الکترونها باید بین الکترونهای یک اتم تفاوت قائل شد. در هر اتم الکترونها با توجه به فاصله از هسته،

¹ Line Defect

² Dislocation

³ Balaha & Schwarz

نام و نقش های متفاوتی می پذیرند: الکترونهاى مغزی، الکترونهاى شبه مغزی و الکترونهاى ظرفیت. تفکیک الکترونهاى ظرفیت و الکترونهاى مغزی عموماً با مقایسه انرژی آنها صورت می گیرد. چنانچه انرژی آنها از حد معینی بیشتر باشد به عنوان الکترون ظرفیت در نظر گرفته می شود و الکترونهاى با انرژی کمتر از آن به عنوان الکترونهاى مغزی در نظر گرفته می شوند.

به طور خلاصه الکترونهاى که بسیار نزدیک به هسته اتم قرار دارند و به طور کامل در درون کره های مافین تین فرضی حول هر اتم محصور شده اند، الکترونهاى مغزی نامیده می شوند. چنین الکترونهاى تمام بارشان کاملاً درون این کره ها قرار گرفته است. نقش این الکترون ها در ایجاد پیوند ناچیز و انرژی آن ها کم است. تابع موج الکترونهاى مغزی تنها درون ناحیه محدود کره مافین - تین جایگزیده است. برای محاسبات مربوط به الکترونهاى مغزی، پتانسیل به صورت شعاعی در نظر گرفته می شود. الکترونهاى که فاصله آنها تا هسته به اندازه ای است که بار آن ها به طور کامل درون کره های مافین - تین قرار ندارند، بلکه درصدی از آن ها بیرون کره اتمی نشت پیدا می کند، الکترونهاى شبه مغزی نامیده می شود. این الکترونها رفتاری بین الکترونهاى ظرفیت و الکترونهاى مغزی دارند، اما از آنجا که مانند الکترونهاى مغزی جایگزیده نیستند، تابع موج آن ها در خارج از کره مافین - تین نیز تاحدی گسترش دارد. بنابراین نمی توان از پتانسیل کروی مربوط به الکترونهاى مغزی برای توصیف رفتار آنها استفاده کرد. الکترونهاى شبه مغزی به علت جایگزیدگی زیاد در ایجاد پیوند ها نقش چندانی ندارند. این نرم افزار نزدیکترین فاصله همسایگی یونها را محاسبه و فاصله همسایگی مرتبه دوم را نیز بر حسب فاصله مرتبه اول بیان می کند. با توجه به فاصله همسایگی محاسبه شده، شعاع کره مافین - تین هر اتم تخمین زده می شود، به نحوی که بین کره ها هیچ گونه همپوشانی رخ ندهد. انتخاب صحیح کره مافین - تین تاثیر زیادی در فرآیند محاسبات دارد، به طوری که انتخاب شعاع های بسیار بزرگ سبب بروز همپوشانی میان کره ها می شود و از سوی دیگر انتخاب شعاع های بسیار کوچک نیز حجم محاسبات را افزایش می دهد و تاثیر چندانی نیز در نتایج حاصله ندارد.

برای اتمهای منزوی می بایست معادله نسبیتی دیراک - فوک حل و سپس چگالی بار الکترونی و انرژی اتمهای منزوی محاسبه شوند. چگالی الکترونیهای اتمهای منزوی با یکدیگر ترکیب شده و از ترکیب همه آنها چگالی بار اولیه بلور برای حل معادلات تک ذره ای کوهن - شم به روش خودسازگار حاصل می گردد. در این چرخه محاسبات مربوط به حل معادلات کوهن - شم صورت می گیرد. سپس با به کار بردن چگالی اولیه تولید شده، معادلات کوهن - شم در این چرخه به روش خودسازگار به نحوی که با معادلات مربوط به الکترونیهای مغزی به صورت کاملاً نسبیتی و با معادلات مربوط به الکترونیهای ظرفیت به صورت نیمه نسبیتی رفتار شود، حل می شوند. در حین انجام محاسبات باید تقریب لازم برای تعیین پتانسیل همبستگی - تبدالی انتخاب شود. در فرآیند محاسبه، منطقه بریلوئن را بر اساس تقارن خاصش شبکه بندی کرده و به هر نقطه آن در فضای وارون k خاصی نسبت می دهند.

به طور خلاصه محاسبات چرخه خود سازگار شامل مراحل زیر است:

- مرحله LAPW0: که پتانسیل را از چگالی تعیین می کند.
- مرحله LAPW1: ویژه مقادیر و ویژه بردارهای نوار ظرفیت را محاسبه می کند.
- مرحله LAPW2: چگالی های ظرفیت را از ویژه بردارها محاسبه می کند.
- مرحله LCORE: چگالی ها و حالتها مغزی را محاسبه می کند.
- مرحله MIXER: چگالی های ورودی و خروجی را مخلوط می کند.

پس از انجام کامل مراحل بالا چنانچه محاسبات همگرا نباشند چرخه دوباره تکرار و در صورت

همگرا شدن چگالی ها، چرخه متوقف می شود.

پس از پایان محاسبات می توان خواص ساختاری نمونه از جمله چگالی حالتها کلی و جزئی،

چگالی ابرالکترونی، ساختار نواری و... را به دست آورد. برای بهینه سازی محاسبات و به دست آوردن

نتایج بهتر می توان اقدام به افزایش مقادیر G_{\max} ، $R_{\text{mt}} \times K_{\text{max}}$ و افزایش تعداد K- point درون یاخته بسط و یا تعیین پتانسیل همبستگی - تبدلی از طریق تقریب های مختلف نمود. حاصل ضرب $R_{\text{mt}} \times K_{\text{max}}$ تعداد توابع پایه را تعیین می کند. در روش \bar{APW} ، در نظر گرفتن این حاصل ضرب در محدوده مقدار $5 < R_{\text{mt}} \times K_{\text{max}} < 9$ و در روش LAPW، در محدوده $6 < R_{\text{mt}} \times K_{\text{max}} < 10$ مقادیر مناسبی برای پارامتر همگرایی خواهند بود.

فصل سوم

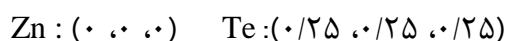
بررسی خواص الکترونی و مغناطیسی زینک تلوراید خالص

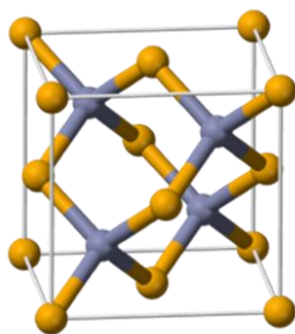
۱-۳ جزئیات محاسباتی

ما در این پایان نامه از کد wien2k و از روش امواج تخت بهبود یافته خطی به علاوه اوربیتال-های موضعی استفاده کرده ایم [۶۸]. این برنامه بر اساس روش تابعی چگالی استوار است و به حل معادلات کوهن شم می پردازد. متغیر اصلی این برنامه چگالی ابر الکترونی است و از تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) ۲۰۰۸ استفاده شده است [۶۹]. البته در محاسبات زینک تلوراید خالص علاوه بر این تقریب از تقریب چگالی موضعی (LDA) نیز استفاده نموده ایم [۷۰]. یاخته واحد بلور در این روش به کره های مافین تین و نواحی بین جایگاهی تقسیم می شود. پتانسیل و توابع موج های ظرفیت در داخل کره ها بر حسب هماهنگی های گروهی و در خارج آن بر حسب امواج تخت بسط داده می شوند.

۲-۳ محاسبات فاز زینک بلند ZnTe با تقریب LDA و GGA

زینک تلوراید در شرایط محیطی و در حالت تعادل ترمودینامیکی دارای ساختار زینک بلند می باشد. این ساختار دارای سلول واحد مکعبی و دارای تقارن گروه فضایی (۲۱۶) F43-m می باشد [۷۱]. یاخته بسیط زینک تلوراید در فاز زینک بلند در شکل ۴-۱ نشان داده شده است. ثابت شبکه تجربی گزارش شده در این ساختار مکعبی ثابت شبکه برابر $6/0.89 \text{ \AA}$ و مکان اتم ها نیز به صورت زیر است [۱۰].





شکل ۳-۱: یاخته واحد زینک بلند [۷۲].

آرایش الکترونی عناصر تشکیل دهنده زینک تلوراید به صورت زیر است:

Zn : فلز واسطه با آرایش الکترونی $[Ar] 3d^{10}4s^2$ متعلق به ستون IIB جدول تناوبی

Te : عنصر غیر فلزی با آرایش الکترونی $[Kr]5S^25P^4$ متعلق به ستون VI جدول تناوبی

۳-۳ پارامترهای ورودی نرم افزار

ابتدا مقادیری را که به عنوان پارامترهای ورودی در تعیین ساختار ماده برنامه مورد استفاده قرار می گیرد را ارزیابی و مشخص می کنیم.

۳-۳-۱ تعیین شعاع کره مافین تین

ابتدا به کمک نرم افزار محاسبه فاصله نزدیکترین همسایه انجام و شعاع کره مافین تین هر اتم تخمین زده می شود، به نحوی که بین کره ها هیچ گونه همپوشانی رخ ندهد. به دلیل همین عدم همپوشانی، در هنگام بهینه سازی پارامترها با تغییر حجم، باید شعاع کره مافین تین را کوچک انتخاب کنیم. اما کوچک کردن شعاعها امکان نشت بار مغزی به خارج کره مافین تین و نیز افزایش محاسبات را در بر خواهد داشت. پس تا جاییکه مقدور است و با توجه به اندازه اتم ها، شعاع مافین-تین را بزرگتر انتخاب می کنیم تا محاسبات با دقت بیشتر انجام شود. اختلاف بیش از حد شعاع مافین تین و اندازه اتمها ممکن است در پارامتر همگرایی یا همان حاصلضرب

$R_{mt} \times K_{max}$ ، بروز مشکل کند. لذا با گذاشتن مقادیر متفاوت، مقادیر مطلوب را یافتیم که نتیجه

آن را در جدول زیر مشاهده می کنید:

جدول ۳-۱: شعاع های کره مافین تین انتخاب شده.

اتم	Zn	Te
$R_{MT}(au)$	۲/۳	۲/۵

۲-۳-۳ پارامتر های ضروری دیگر

توابع پایه با ترکیبی از توابع هارمونیک کروی در داخل کره های مافین تین و سری فوریه (امواج تخت) در ناحیه بین جایگاهی (خارج کره ها) بسط داده شد. همچنین پتانسیل غیرکروی و چگالی بار در داخل کره مافین تین تا $I_{max}=10$ (بیشینه عدد کوانتومی مداری) بسط داده شد. پارامتر $R_{mt} \times K_{max}$ که همگرایی سری پایه را در محاسبات کنترل می کند پس از آزمودن مقادیر زیاد برابر ۹ اختیار کردیم، که در آن شعاع کوچکترین کره مافین تین و K_{max} بیشینه اندازه بردار موج $(K=k+G)$ می باشد. بسط پتانسیل و چگالی بار در ناحیه بین جایگاهی تا G_{MAX} برابر ۱۳ انجام شده است. گام بعدی بهینه سازی تعداد نقاط $K(k_{point})$ در هر راستا در فضای وارون به منظور مش بندی صحیح منطقه اول بریلوئن است. روش مش بندی ناحیه بریلوئن به روش منخورست - پک^۱ انجام می شود و برای رسیدن به مقدار مناسب، به ازای مقادیر ثابت و بهینه شده G_{max} و $R_{mt} \times K_{max}$ ، مقادیر زیادی از انرژی یاخته واحد را امتحان کرده ایم که نتیجه ۲۰۰ نقطه بوده است. انرژی جداسازی که همان انرژی جداسازی الکترون های جایگزیده (مغزه) از الکترون های غیر جایگزیده (ظرفیت و شبه مغزه) می باشد را پس از آزمودن مقادیر مختلف و با توجه به اینکه میزان نشت بار از کره های مافین تین باید از مقدار حدی 10^{-4} کمتر می بود، ۷- ریدبرگ به دست آوردیم. با توجه

¹ Monkhorst & Pack

به آن حالت های مغزه، شبه مغزه و ظرفیت به دست می آید و به عنوان یک پارامتر ورودی در محاسبات لحاظ می شود که ادامه نتایج به این انتخاب وابسته خواهد بود لذا از اهمیت زیادی برخوردار می باشد.

جدول ۳-۲: حالت های مغزه، شبه مغزه و ظرفیت عناصر ترکیب ZnTe

ظرفیت	شبه مغزه	مغزه	عدد اتمی	اتم
$4s^2$	$3p^6 3d^{10}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$	۳۰	Zn
$5s^2 5p^4$	---	$[Ar] 3d^{10} 4s^2 4p^6$	۵۲	Te

۳-۴ طول و زاویه پیوند

طول پیوند را می توان بر اساس ثابت های شبکه و موقعیتی که اتم ها در شبکه دارند تعیین کرد، که به عنوان ورودی اولیه برای هر دو تقریب یکسان است. تعیین طول پیوند به جهت انتخاب حدودی شعاع های کره مافین تین بسیار حائز اهمیت است. طول و زاویه پیوند محاسبه شده به کمک نرم افزار در جدول ۳-۳ ذکر شده است.

جدول ۳-۳: طول و زاویه پیوند ZnTe محاسبه شده.

طول پیوند Zn-Te	$2/60.89$ (Å)
زاویه پیوند Zn-Te-Zn	۱۰۹/۴۷۱ درجه

۳-۵ بهینه سازی پارامتر های شبکه و خواص ساختاری زینک تلوراید

در ابتدا مقادیر تجربی ثابت های شبکه به عنوان ورودی اولیه به برنامه داده می شود. سپس با بهینه سازی ثابت های تجربی، مقادیر بدست آمده در ادامه محاسبات مورد استفاده قرار می گیرند.

بهینه سازی حجم سلول واحد به این گونه انجام شد که حجم سلول را حول حجم اولیه که از ثابت-های شبکه تجربی به دست آمده، تغییر و به ازای هر حجم، انرژی حالت پایه مربوطه محاسبه گردید. سپس با رسم نمودار انرژی بر حسب حجم، حجم تعادلی بهینه گردید که با استفاده از آن ثابت شبکه به دست آمد. در این نرم افزار انرژی بر حسب حجم از معادله حالت مورناگان^۱ داده می شود:

$$E(V) = \frac{Bv}{B'} \left[\frac{\left(\frac{V}{V_0}\right)^{B'}}{B'-1} + 1 \right] + C \quad (1-3)$$

که در رابطه فوق B مدول حجمی در دمای صفر کلوین، B' مشتق اول مدول حجمی، V^o حجم تعادلی سلول است. می توان پارامترهای دیگری چون فشار، مدول حجمی و تراکم پذیری را نیز محاسبه کرد، که روابط مربوطه به شکل ذیل می باشند:

$$B = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T=0} = V \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right) \quad (2-3)$$

$$K = \frac{1}{B} \quad (3-3)$$

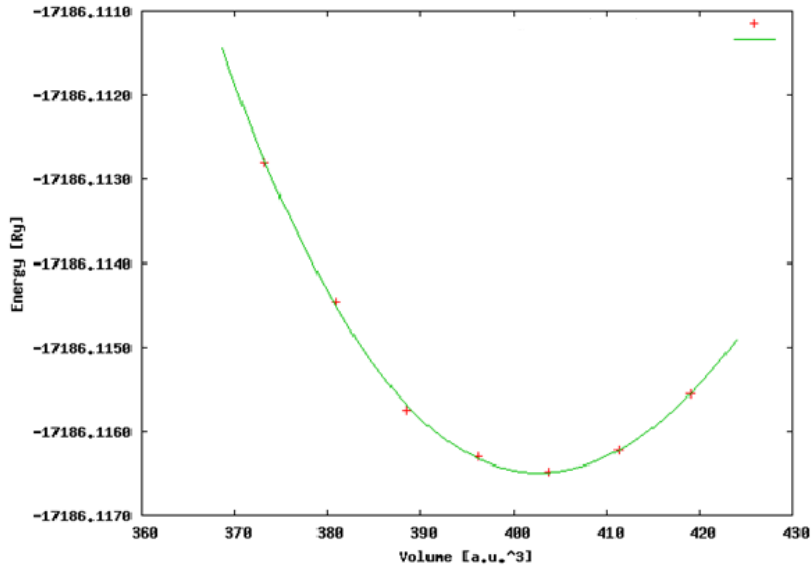
$$P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{T=0} \quad (4-3)$$

در این محاسبات تنها مدول حجمی و مشتق آن بررسی شده است. ابتدا با استفاده از تقریب GGA و معادله مورناگان نمودار وابستگی انرژی به حجم محاسبه که در شکل ۲-۳ نشان داده شده است.

انرژی کمینه محاسبه شده برابر ۱۷۱۸۶/۱۱۶۴۹ - (Ry) و حجم تعادلی متناظر آن برابر

^۱Mornaghan

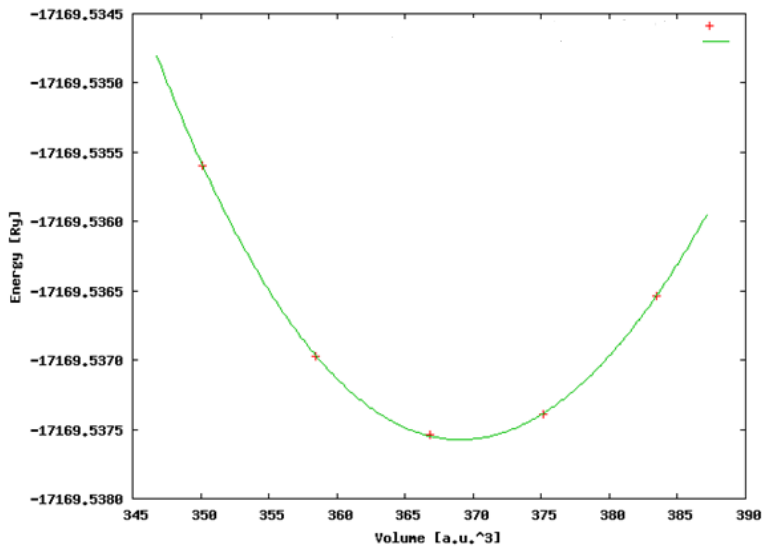
$402/7312$ (a.u)^۳ می باشد.



شکل ۳-۲: نمودار انرژی بر حسب حجم سلول در تقریب GGA.

با تقریب LDA نیز محاسبات انجام (شکل ۳-۳) و مقادیر انرژی بهینه و حجم متناظر به ترتیب

برابر (Ry) $-17169/5375$ و $369/057$ (a.u)^۳ می باشند.



شکل ۳-۳: نمودار انرژی بر حسب حجم سلول در تقریب LDA.

با کمک این نمودارها، مقدار ثابت شبکه در هر دو تقریب محاسبه که در جدول ۳-۴ ذکر شده است.

جدول ۳-۴: ثابت شبکه بهینه محاسبه شده در تقریب LDA و GGA.

ثابت شبکه A°	LDA	GGA	تجربی [۷۲]	کار دیگران LDA [۱۵]	کار دیگران GGA [۷۰]
	۶/۰۴	۶/۲۰	۶/۰۸۹	۶/۰۰	۶/۱۹

همان گونه که ملاحظه می کنیم با نتایج کارهای دیگران همخوانی دارد.

پارامترهای بعدی محاسبه شده، مدول حجمی و مشتق آن است که در جدول ۳-۵ آمده و با

نتایج دیگران نیز مقایسه شده است:

جدول ۳-۵: مدول حجمی و مشتق آن.

	LDA	GGA	تجربی [۱۵]	کار دیگران [۱۵]	
				LDA	GGA
مدول حجمی (Gp)	۴۶/۵۸	۴۴/۸۶	۵۰	۳۹	[۷۰] ۴۴/۳۵
مشتق مدول حجمی	۳/۲۱۵	۳/۶۲	--	۳/۹۸	[۷۳] ۴/۶

پارامتر بعدی که مورد بررسی قرار گرفته است انرژی بستگی (چسبندگی) می باشد. این انرژی از کم

کردن مجموع انرژی اتم های مجزای تشکیل دهنده هر ساختار از انرژی کل یا همان انرژی حالت پایه

آن ساختار به دست می آید که در جدول ۳-۶ آورده شده است.

جدول ۳-۶: مقادیر انرژی بستگی محاسبه شده با دو تقریب GGA و LDA.

ZnTe	GGA	LDA
E_{cohesive} (Ry)	۶/۵۷۸۹	۳/۶۱

در روند محاسبات اولیه، بار الکتریکی داخل کره های مافین تین برای اتم های تشکیل دهنده زینک تلوراید محاسبه شده است و انرژی جداسازی نیز برابر ۷- الکترون ولت اختیار شده است. این دو مقدار با یکدیگر در ارتباط هستند و در میزان نشتی بار و ادامه محاسبات موثرند. بر این اساس نتایج توزیع بارها در جداول ۳-۷ و ۳-۸ آورده شده است. این نتایج تایید می کند که شعاع کره های مافین تین مناسب اختیار شده است.

جدول ۳-۷: توزیع بار اتم های زینک تلوراید در تقریب GGA.

اتم	بار کل (الکترون)	بار بین جایگاهی (الکترون)	بار داخل کره مافین تین (الکترون)
Zn	۳۰	۱/۳۳۳۴۱	۲۸/۶۶۶۶۲
Te	۵۲	۲/۲۸۱۴۵	۴۹/۷۱۸۷۵

جدول ۳-۸: توزیع بار اتم های زینک تلوراید در تقریب LDA.

اتم	بار کل (الکترون)	بار بین جایگاهی (الکترون)	بار داخل کره مافین تین (الکترون)
Zn	۳۰	۱/۶۵۹۲۱	۲۸/۷۸۳۴۲
Te	۵۲	۲/۲۱۳۲۴۵	۴۹/۷۸۷۵۴

۳-۶ بررسی خواص الکترونی

خواص الکترونی زینک تلوراید از جمله ساختار نواری، چگالی حالت های کلی و جزئی را در این بخش مورد بررسی قرار می دهیم.

۳-۶-۱ چگالی حالت ها (DOSs)^۱

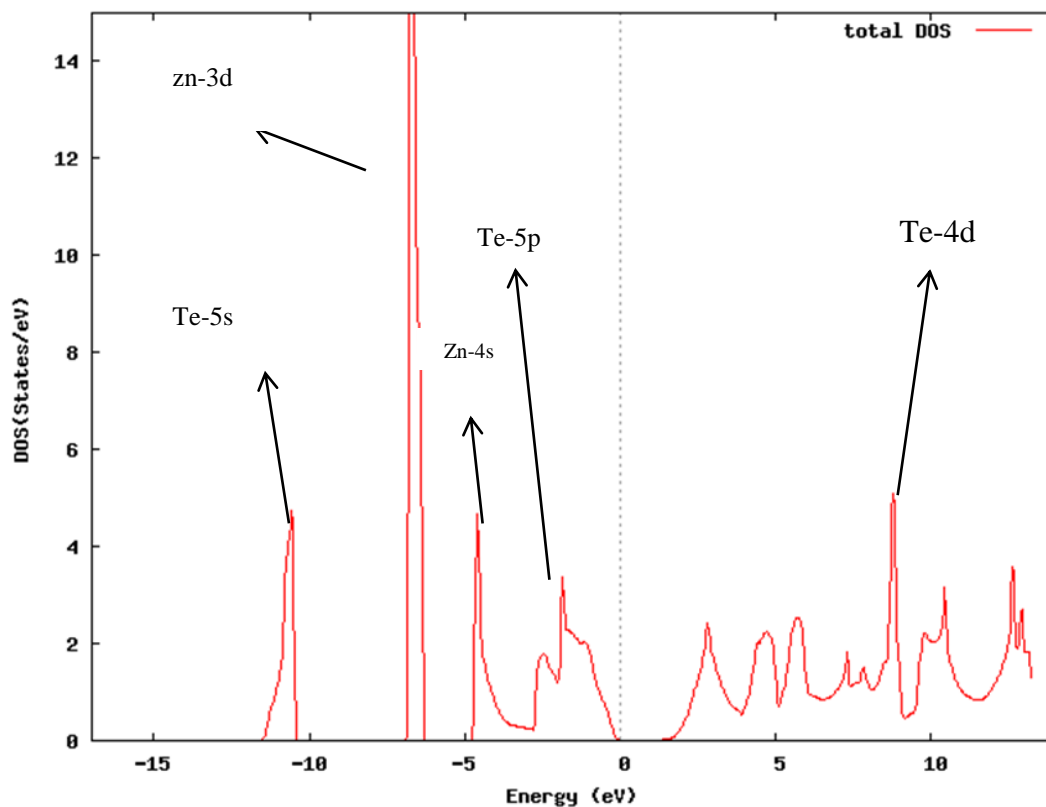
یکی دیگر از کمیت های محاسبه شده در این تحقیق چگالی حالات جزئی و کلی برای نیمه رسانای ZnTe در حالت خالص و آرایش یافته با عناصر واسطه می باشد. منظور از چگالی حالات یک سیستم تعداد حالت های الکترونی در دسترس در واحد حجم در واحد انرژی است که در یک انرژی می تواند وجود داشته باشد [۷۴]. یک چگالی حالت بالا در نوار انرژی به معنی بالا بودن تعداد حالات در دسترس می باشد. هرگاه با چگالی حالت صفر مواجه شویم، بدان معنی است که هیچ حالتی از انرژی برای اشغال وجود ندارد. انرژی فرمی به عنوان نقطه مرجع انرژی در نظر گرفته شده است که در شکل ها به صورت خط عمودی بین نوار ظرفیت و نوار رسانش مشخص شده است. در طیف چگالی حالت ها نوع گاف (مستقیم یا غیرمستقیم) مشخص نمی شود. همانطور که در شکل ۳-۴ می بینیم، نوار ظرفیت زیر تراز فرمی با گافی از نوار رسانش جدا می گردد که مقادیر آن با مقادیری که از روی شکل ساختار نواری به دست می آوریم برابر است. مقادیر گاف در بخش ساختار نواری ذکر خواهد شد. در ادامه نمودار های چگالی حالات جزئی و کلی را ارائه می دهیم که بر اساس دو تقریب ذکر شده محاسبه شده اند.

تقریب GGA:

در شکل ۳-۴ چگالی حالت های کل زینک تلوراید نشان داده شده است. همچنین در شکل سهم

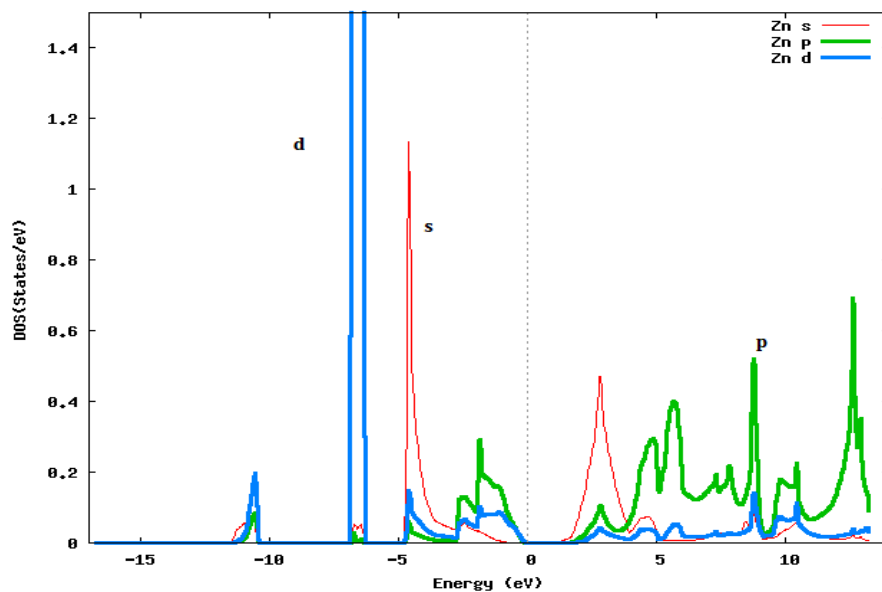
¹ Density Of States

اوربیتال های مختلف نیز مشخص شده اند. نمودار های چگالی حالات جزئی اتم های ترکیب در شکل های ۳-۵ و ۳-۶ نشان داده شده است. با توجه به شکل ها ۳-۵ و ۳-۶ درمی یابیم که در DOS کل و در نوار ظرفیت و در محدوده های انرژی ۱۰- تا ۱۲- و ۶- تا ۸- (eV) و اطراف تراز فرمی عمده سهم انرژی به ترتیب مربوط به اوربیتال های Te-5s و Zn-3d و Te-5P می باشد و در نوار رسانش و در محدوده های انرژی ۷ تا ۹ (eV) به ترتیب مربوط به اوربیتال های Te-4d می باشد. با توجه به نمودارهای فوق، چگالی حالات در تراز فرمی صفر می باشد و خاصیت نیمه رسانایی ماده با توجه به میزان گاف، مشخص می باشد.



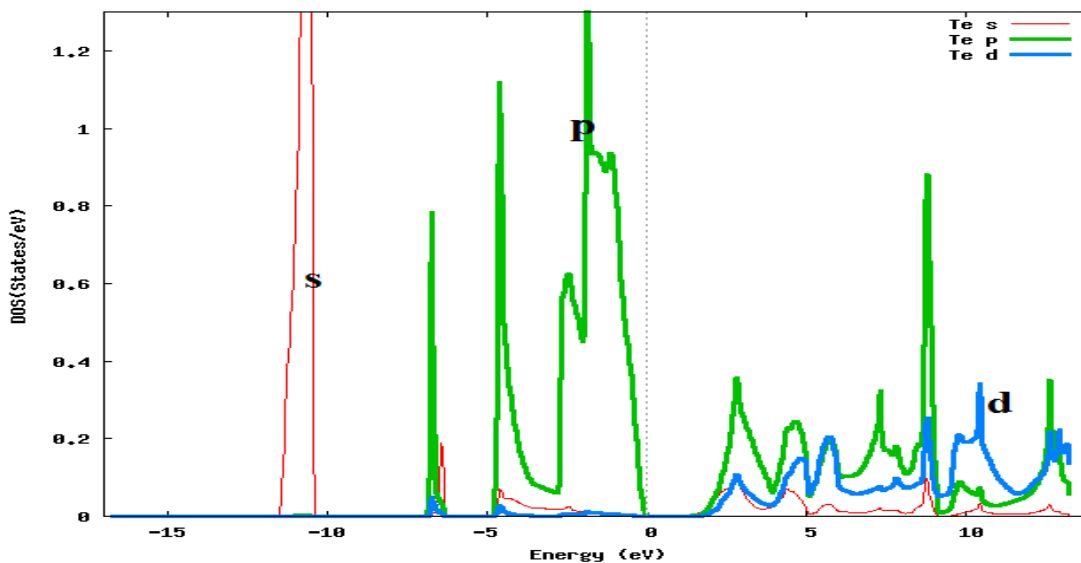
شکل ۳-۴: نمودار چگالی حالات های کل زینک تلوراید با تقریب GGA.

در نمودارهای شکل های ۳-۵ و ۳-۶ چگالی حالات کلی و جزئی Zn و Te را نشان داده ایم:



شکل ۳-۵: نمودار چگالی حالات جزئی Zn با تقریب GGA.

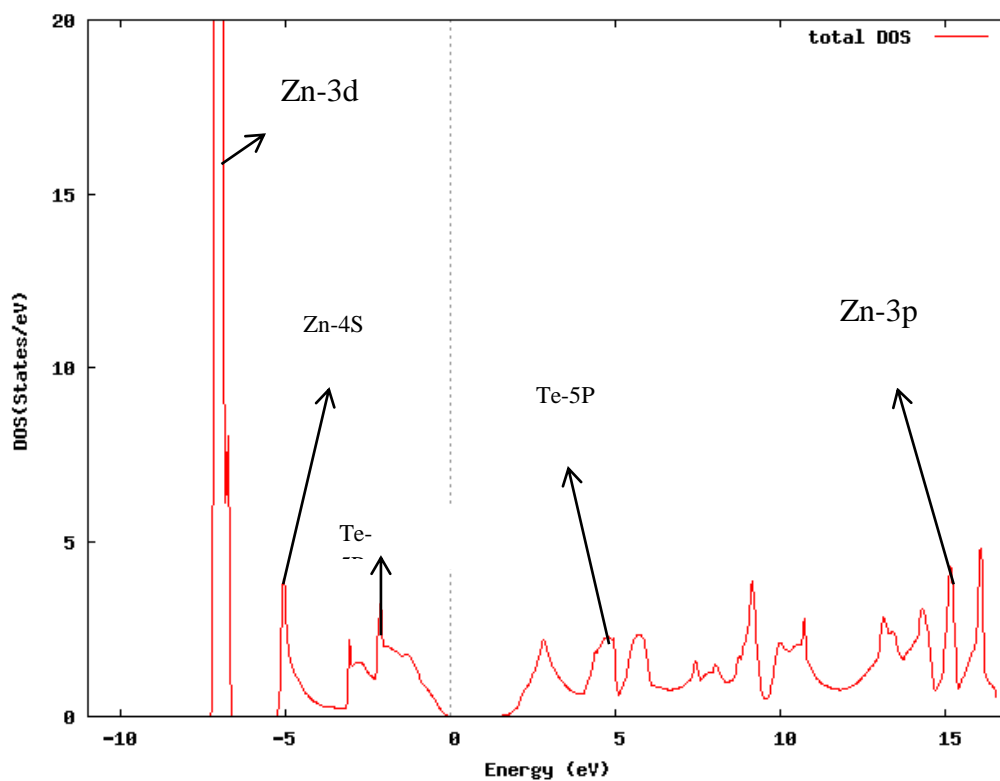
از نمودار های بالا متوجه می شویم که سهم عمده چگالی حالات مربوط به Zn در نوار ظرفیت از اوربیتال های 3d و در نوار رسانش از اوربیتال های 4s ناشی می شود. همچنین از نمودارهای جزئی Te پیداست که عمده سهم چگالی حالات در نوار ظرفیت به اوربیتال های Te-5s و Te-5p و در نوار رسانش به اوربیتال های Te-4d تعلق دارد.



شکل ۳-۶: نمودار چگالی حالات جزئی Te با تقریب GGA.

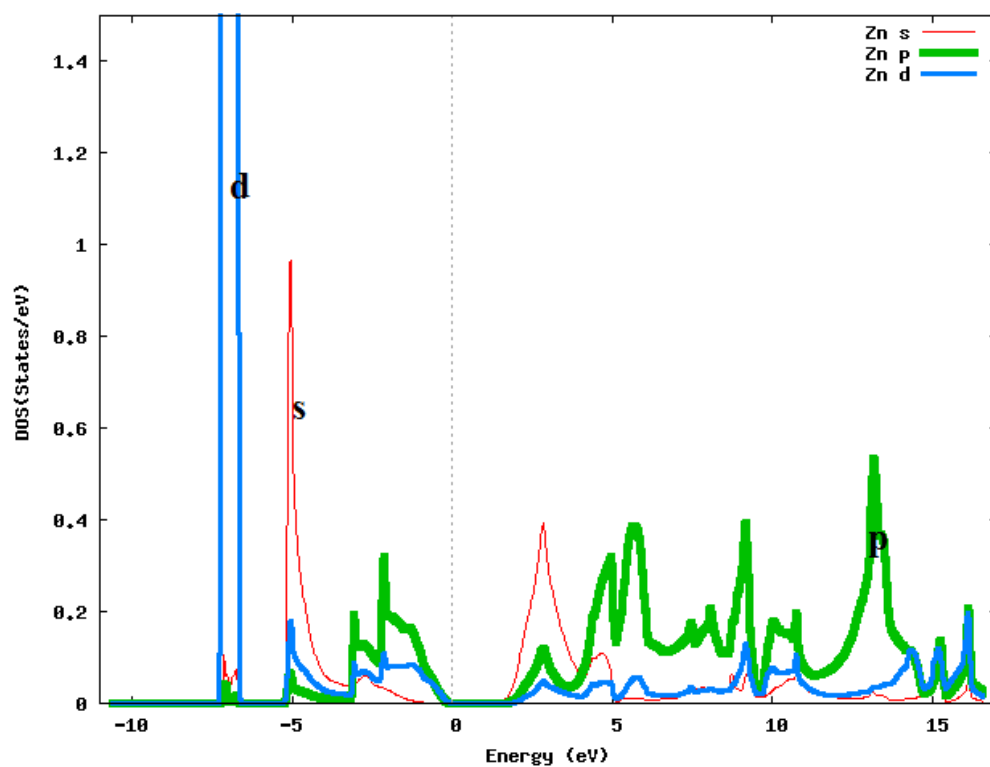
تقریب LDA:

با تقریب LDA نیز محاسبه چگالی حالت های کل و جزئی انجام شد. با توجه به شکل ۳-۷ مشاهده می شود که ترازهای Zn-3d جایگزیده و سهم عمده در نزدیکی تراز فرمی از Te:5p می باشد. در نوار رسانش و بلا فاصله بعد از تراز فرمی مربوط به حالت های Te:5p می باشد.

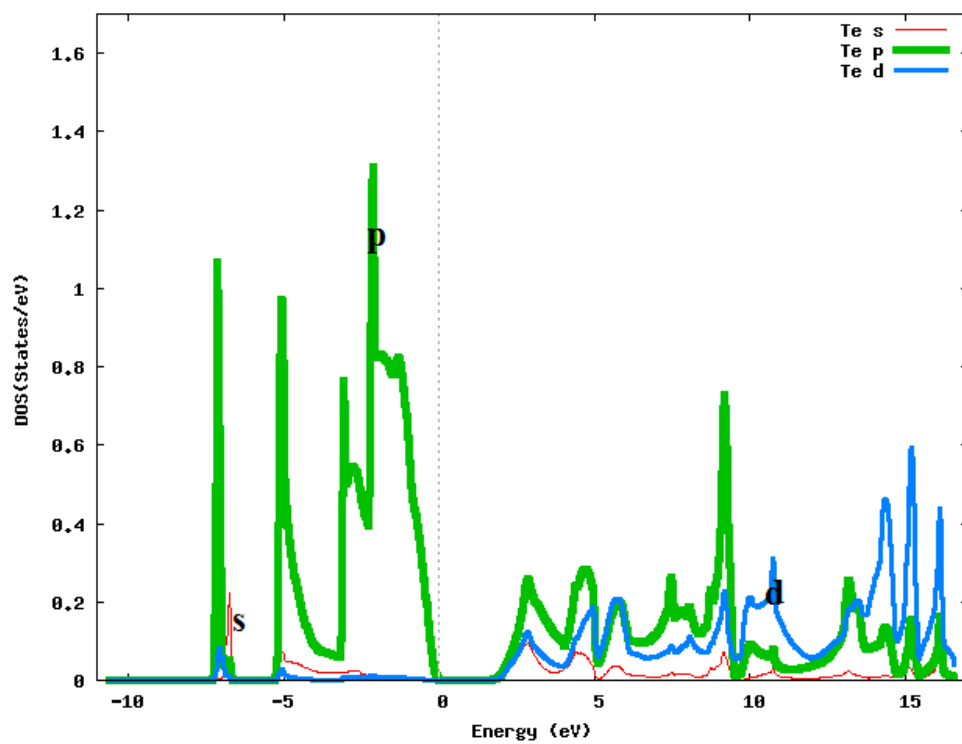


شکل ۳-۷: نمودار چگالی حالت های کل زینک تلوراید با تقریب LDA.

نمودارهای چگالی حالت جزئی Zn و Te در شکل های ۳-۸ و ۳-۹ نشان داده شده است. سهم اوربیتال های Zn و Te در نوارهای رسانش و ظرفیت مشخص شده است.

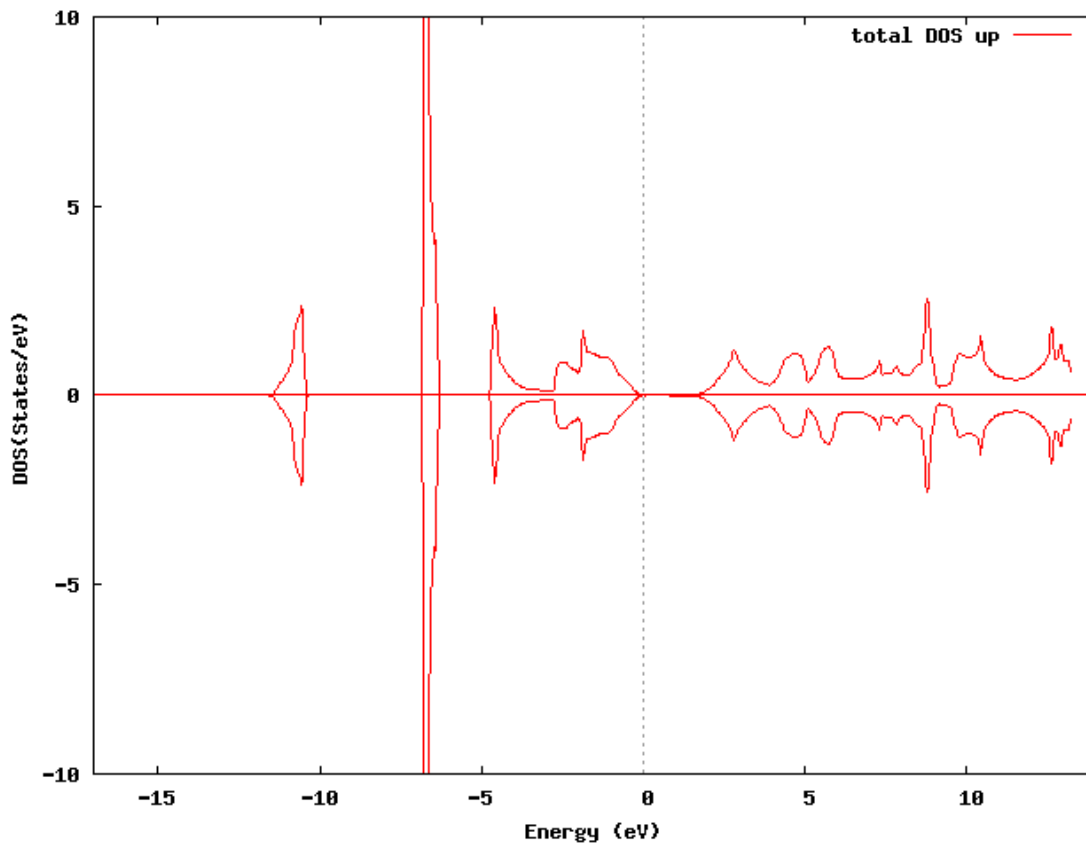


شکل ۳-۸: نمودار چگالی حالات جزئی Zn با تقریب LDA.



شکل ۳-۹: نمودار چگالی حالات های جزئی Te با تقریب LDA.

چگالی حالات کل برای اسپین های بالا و پایین در شکل ۳-۱۰ نشان داده شده است که در سطح فرمی هیچ حالتی برای اشغال شدن وجود ندارد. همچنین اسپین بالا و پایین دارای چگالی حالات یکسان بوده و ماده از نظر اسپینی جهت گیری خاصی را نخواهد داشت و هیچ قطبش اسپینی مشاهده نمی شود. بنابراین نمونه بدون آرایش زینک تلوراید دارای خاصیت مغناطیسی نمی باشد.



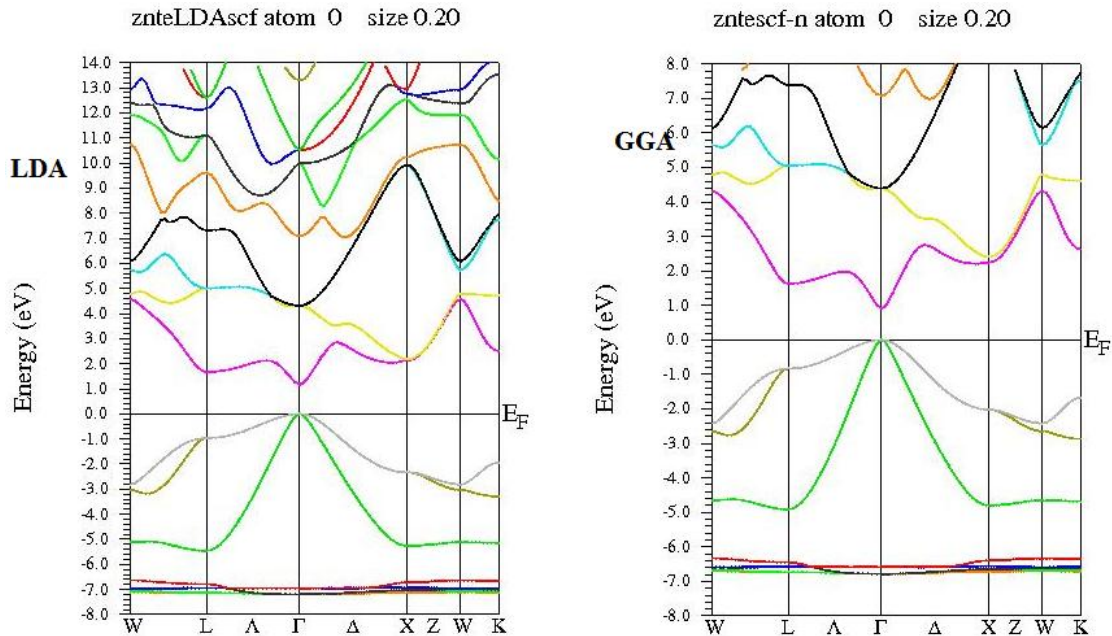
شکل ۳-۱۰: نمودار چگالی حالات کل برای اسپین بالا و پایین.

۳-۶-۲ ساختار نواری

برای محاسبه ساختار نواری زینک تلوراید لازم است در ابتدا محاسبات خود سازگار انجام گیرد تا انرژی فرمی برای رسم ساختار نواری مشخص شود. نکته مهم بعد از انجام محاسبات خود سازگار، انتخاب راستاهای پر تقارن در ناحیه کاهش ناپذیر بریلوئن^۱ برای انجام محاسبه نوار های انرژی می

^۱Irreducible Brillouin Zone

می باشد. ساختار نواری محاسبه شده در دو تقریب در امتداد راستا های با تقارن بالا در شکل ۱۱-۳ نشان داده شده است. انرژی فرمی به عنوان مبدا انرژی در نظر گرفته شده است.



شکل ۱۱-۳: نمودارهای ساختار نواری زینک تلوراید خالص در تقریب های LDA و GGA.

در ساختار نواری هر دو تقریب یک نوار ناشی از اوربیتال های Te-5s دیده می شود که در انتهای نوار رسانش قرار گرفته است. ۶ نوار ظرفیت در بازه های انرژی ۷- تا ۰ قرار دارد که از هیبریداسیون اوربیتال های Zn-3d و Te-5p ناشی می شود.

۱-۲-۶-۳ گاف نواری

همانطور که از شکل های ۱۱-۳ ملاحظه می شود، گاف نواری به دست آمده از هر ۲ تقریب، مستقیم می باشد که مقادیر آن در جدول ۳-۹ ذکر شده است. به علت استفاده از تقریب های GGA و LDA مقادیر حاصله از مقادیر تجربی آن کمتر می باشد. به نظر تقریب LDA گاف نواری بزرگتری را می دهد.

جدول ۳-۹: مقادیر گاف نواری به دست آمده از تقریب های LDA و GGA.

تقریب	این کار	کار دیگران	نتایج تجربی
GGA	۰/۹۷	[۷۰]۱/۰۱۲	[۷۰]۲/۲۸
LDA	۱/۲	[۱۵]۱/۲۴	

فصل چهارم

بررسی خواص ساختاری، الکترونی و مغناطیسی زینک تلوراید

آلاییده با فلزات واسطه

۱-۴ آرایش زینک تلوراید

در این پایان نامه به بررسی زینک تلوراید آلاینده با سه نوع آرایش متفاوت از عناصر واسطه شامل کروم، منگنز و آهن با درصد های ۲۵، ۱۲/۵ و ۶/۲۵ پرداخته شده است.

۱-۱-۴ انتخاب جایگاه مناسب برای آرایش مواد مغناطیسی

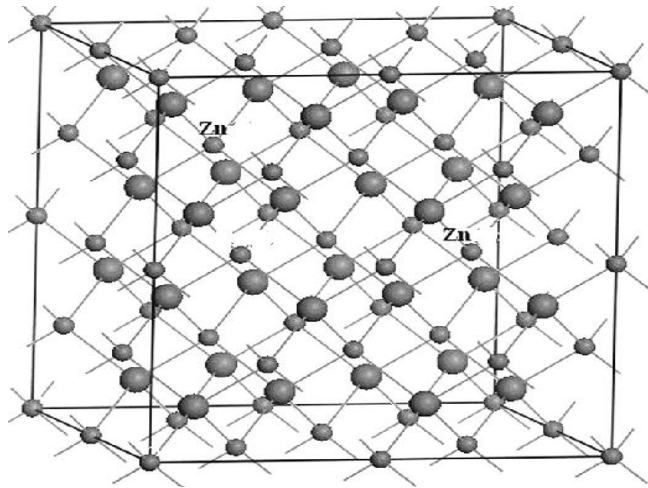
پس از آماده سازی فایل ورودی و انتخاب پارامترهای مورد نیاز برای انجام محاسبات، قدم بعدی انتخاب جایگاه مناسب برای جانشینی عناصر مغناطیسی مورد نظر در نیمرسانای میزبان می باشد. از آنجا که در این ترکیبات اکثر فلزات واسطه آرایش شده، حالت های آنیونی دو ظرفیتی به خود می گیرند لذا به آسانی جایگزین کاتیون های دو ظرفیتی مانند Zn^{2+} و یا Cd^{2+} ماده میزبان می شوند [۷۵]. برای این کار محاسبات خودسازگار برای حالت هایی که اتم های مغناطیسی به جای اتم های تشکیل دهنده ماده میزبان قرار می گیرد، انجام شده و انرژی آنها مقایسه شده است. نکته قابل توجه در انجام محاسبات این است که هنگامی که بعضی از عناصر مغناطیسی در جایگاه اتمی Te قرار می گیرند انرژی سیستم برای این حالت تا مقدار مورد نظر همگرا نمی شود که این موضوع عدم پایداری سیستم را در این حالت نشان می دهد. طبق جدول ۴-۱ ملاحظه می شود که اگر عنصر واسطه جایگزین کاتیون ماده میزبان شود، سیستم پایدارتر بوده و میل به تشکیل در این فاز بیشتر می باشد.

جدول ۴-۱: مقایسه مقادیر انرژی کل ناشی از جایگزینی ناخالصی.

ترکیب	انرژی (Ry)
ZnTe	-۱۷۱۸۶/۱۱۶۴۹۱
(Zn,Mn) Te	-۱۵۹۰۳/۰۹۲۰۷
Zn (Mn,Te)	Error

۴-۱-۱-۱- نحوه آرایش

در ابتدای امر برای آرایش، باید به طراحی ابرسلول^۱ ها بپردازیم. برای هر یک از درصد های مختلف آلودگی، ابرسلول خاصی باید در نظر گرفت. از این رو در آرایش ۲۵ درصد از ابرسلول $2 \times 1 \times 1$ ، $12/5$ درصد ابر سلول $2 \times 2 \times 1$ و $6/25$ درصد ابرسلول $2 \times 2 \times 2$ استفاده کرده ایم. لازم به ذکر است که با این ابرسلول ها تنها کفایت در هر یک از آنها دو اتم ناخالصی جایگزین کرده تا به درصد آلودگی مطلوب خود دست یابیم.



شکل ۴-۱: شکل ابر سلول $2 \times 2 \times 2$ انتخاب شده.

تعداد اتم ها در ابرسلول های مختلف، متفاوت می باشد، در ابر سلول $2 \times 1 \times 1$ ، در مجموع ۱۶ اتم وجود دارد که ۷ اتم آن مستقل می باشد (یعنی در این سلول ۷ جایگاه متفاوت برای اتم ها وجود دارد). همچنین در ابر سلول $2 \times 2 \times 1$ ، در کل ۳۲ اتم که ۹ اتم آن مستقل بوده و در $2 \times 2 \times 2$ ، مجموعاً ۶۴ اتم داریم که ۱۶ اتم آن مستقل می باشد. ضمناً تمامی پارامتر های ورودی مانند حالت بدون آرایش می باشد. شعاع مافین تین برای Fe، Mn و Cr برابر $2/2$ در نظر گرفته شده است.

¹Supercells

۲-۴ بهینه سازی

برای آرایش های مختلف ثابت های بهینه شده را به دست آوردیم و مانند حالت خالص، نمودار انرژی بر حسب حجم را رسم کرده ایم. کمینه انرژی در حجم مطلوب به دست آمده است. همچنین مدول حجمی و مشتق آن را نیز بررسی نموده ایم. محاسبات در حالت آلاینده با تقریب GGA انجام شده است.

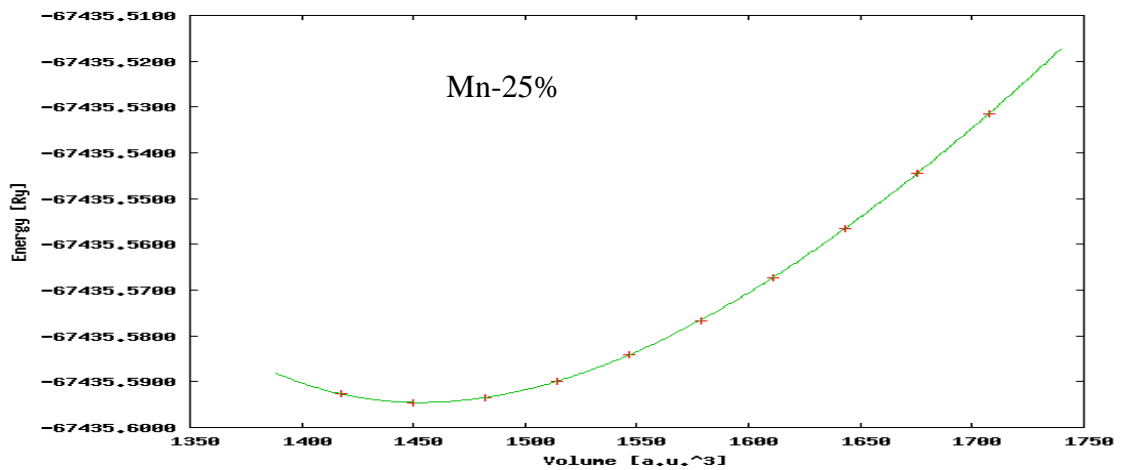
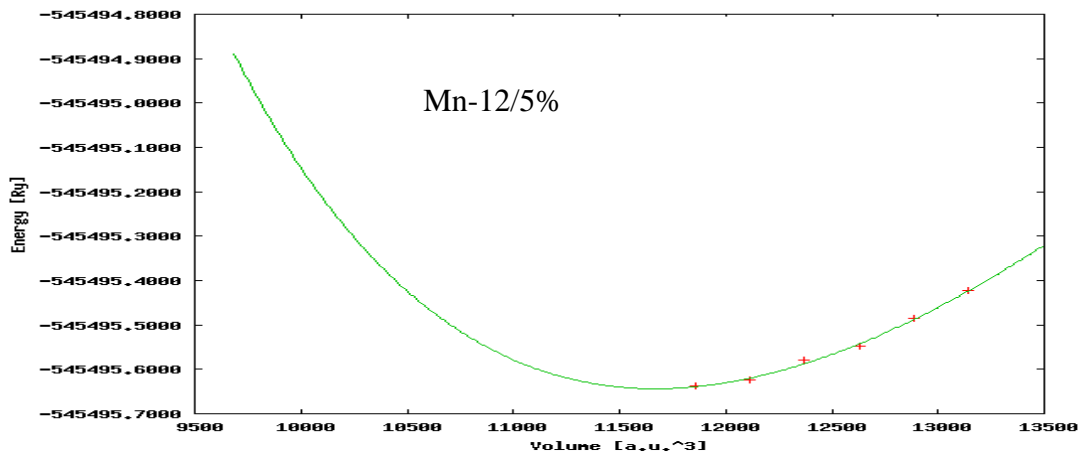
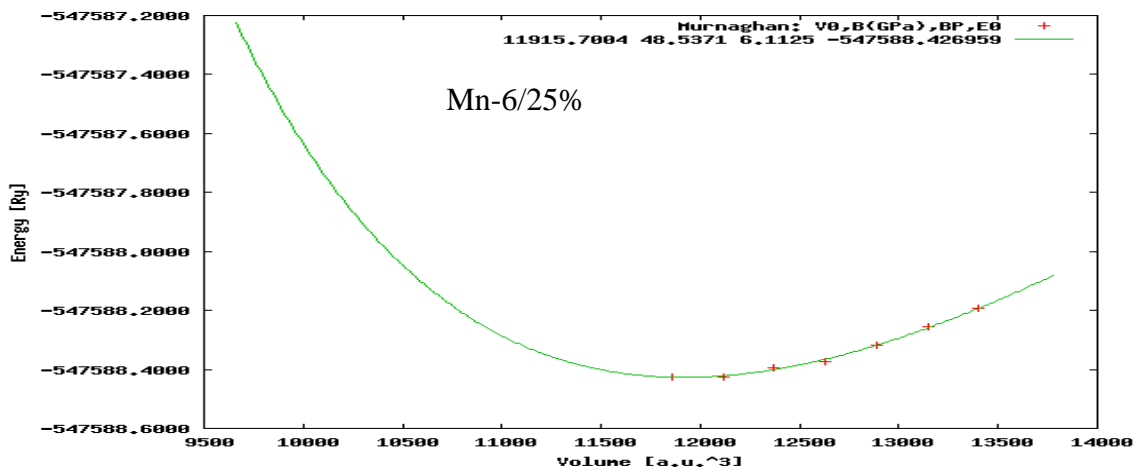
۱-۲-۴ منگنز (Mn):

در ابتدا به بررسی آرایش منگنز می پردازیم، نتایج حاصله را در جدول زیر مشاهده می نماییم:

جدول ۲-۴: ثابت شبکه، مدول حجمی و مشتق مدول حجمی ZnTe آلاینده با Mn.

در صد آرایش منگنز	ثابت شبکه (\AA)		مدول حجمی B (Gpa)		مشتق مدول حجمی B'	
	کار ما	کار دیگران	کار ما	کار دیگران	کار ما	کار دیگران
۲۵ درصد	۵/۹۹	[۷۶]۶/۰۴۳	۶۲/۳۲	[۷۶]۵۴/۱۸	۵/۵۷	[۷۶]۴/۱۱
۱۲/۵ درصد	۶/۰۳	----	۴۸/۵۸	----	۵/۹۹	----
۶/۲۵ درصد	۶/۰۵	----	۴۵/۷	----	۴/۵۹	----

نتایج به دست آمده نشان می دهد که این محاسبات با نتایج کار های مشابه انجام شده همخوانی خوبی دارد. تغییر اندکی با تغییر درصد آرایش در ثابت شبکه مشاهده می شود که احتمالاً به دلیل افزایش اتم های ناخالصی در ترکیب می باشد



شکل ۴-۲: نمودارهای بهینه سازی انرژی بر حسب حجم ($a.u.^3$) برای درصدهای مختلف آلیش Mn.

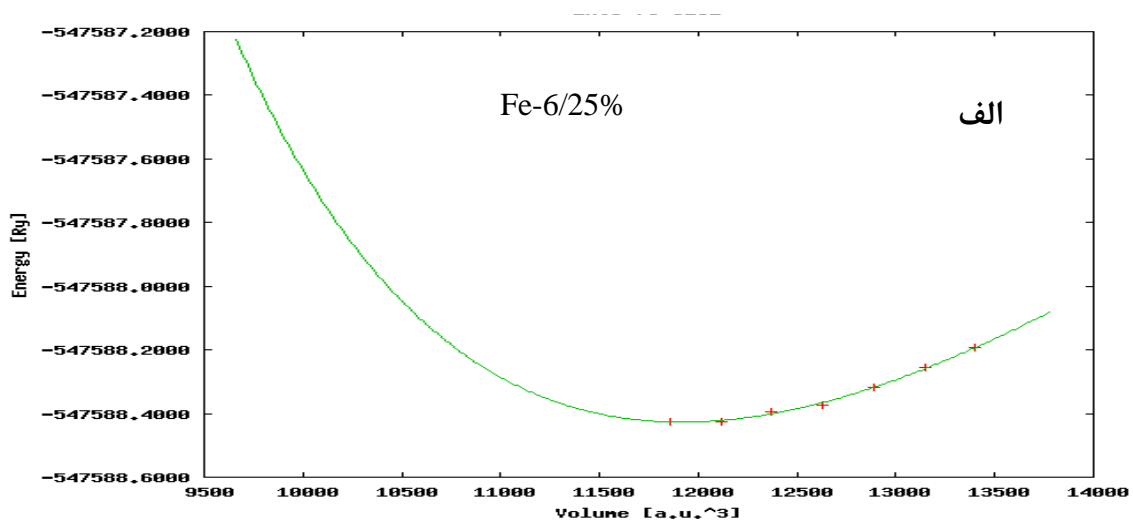
۲-۲-۴ آهن (Fe):

مانند آرایش توسط منگنز، برای آهن نیز نمودارهای بهینه سازی انرژی بر حسب حجم انجام (شکل ۳-۴) و مقادیر شبکه و مدول حجمی و مشتق مدول حجمی در جدول ۳-۴ آورده شده است.

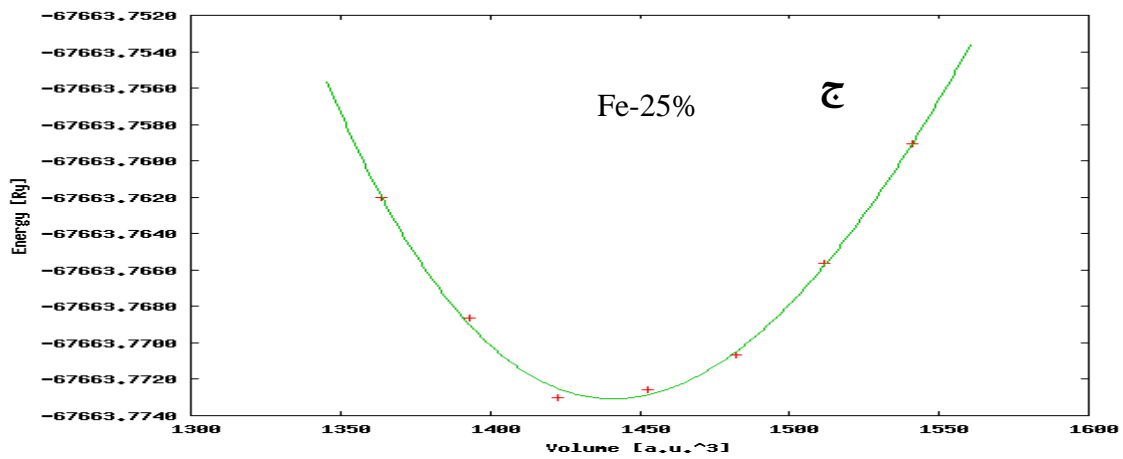
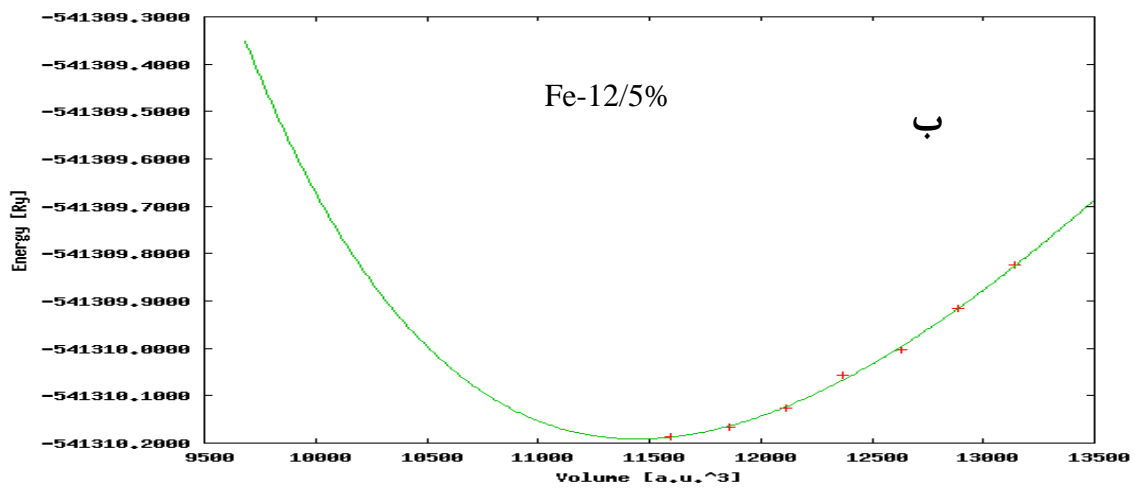
جدول ۳-۴: ثابت شبکه، مدول حجمی و مشتق مدول حجمی ZnTe آلاینده شده با Fe.

در صد آرایش آهن	ثابت شبکه (Å)	مدول حجمی B(Gp)	مشتق مدول حجمی B'
۲۵ درصد	۵/۹۶	۶۹/۰۳	۵/۸۵۵
۱۲/۵ درصد	۶/۰۰	۵۹/۰۱	۶/۳۹۰
۶/۲۵ درصد	۶/۰۴	۴۸/۵۳	۵/۶۹۶

نمودارهای انرژی بر حسب حجم را رسم کرده ایم:



شکل ۳-۴: نمودار بهینه سازی انرژی بر حسب حجم (a.u.³) برای آرایش Fe الف: ۶/۲۵ درصد.



ادامه شکل ۳-۴: نمودارهای بهینه سازی انرژی بر حسب حجم ($a.u.^3$) برای آلیش Fe ب: ۱۲/۵ درصد ج: ۲۵ درصد.

در اینجا نیز همان روند تغییرات ثابت شبکه با افزایش درصد ناخالصی مشاهده می شود.

۴-۲-۳ کروم (Cr):

در شکل ۴-۴ نمودار بهینه سازی انرژی و در جدول زیر نتایج حاصله از بهینه سازی درصد های

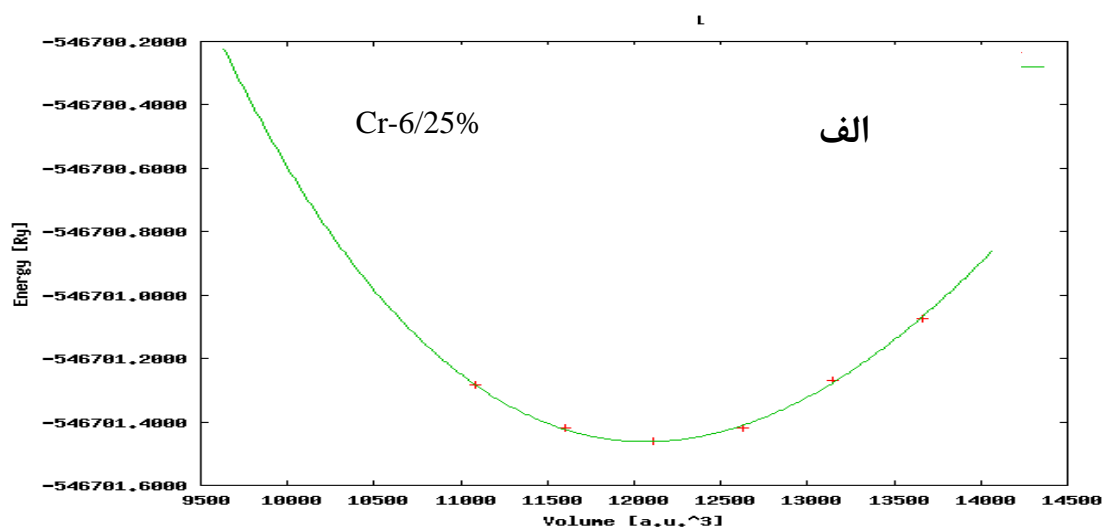
مختلف آلیش کروم ذکر شده شده است:

جدول ۴-۴: ثابت شبکه، مدول حجمی و مشتق مدول حجمی در درصدهای مختلف آلیش Cr.

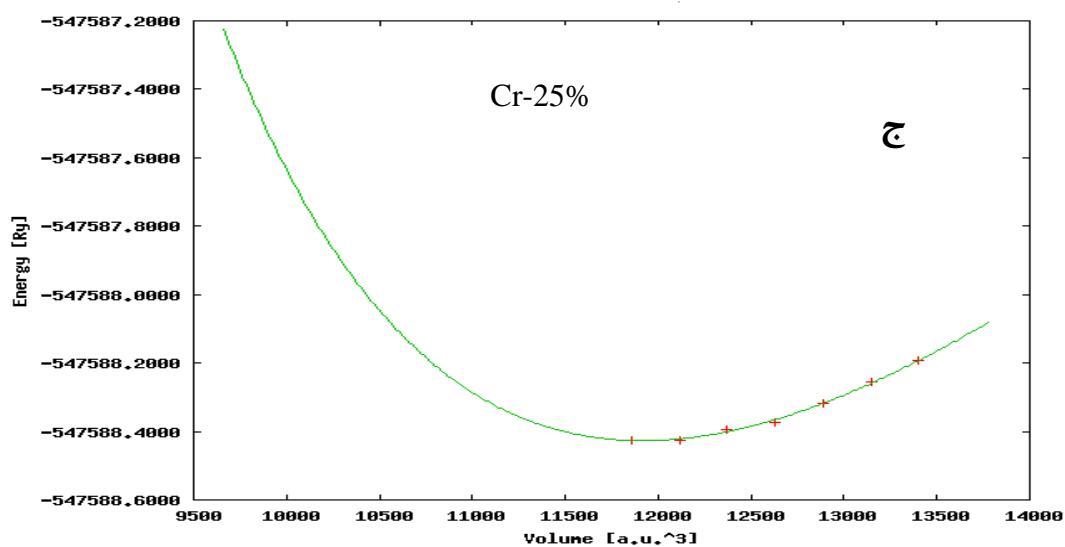
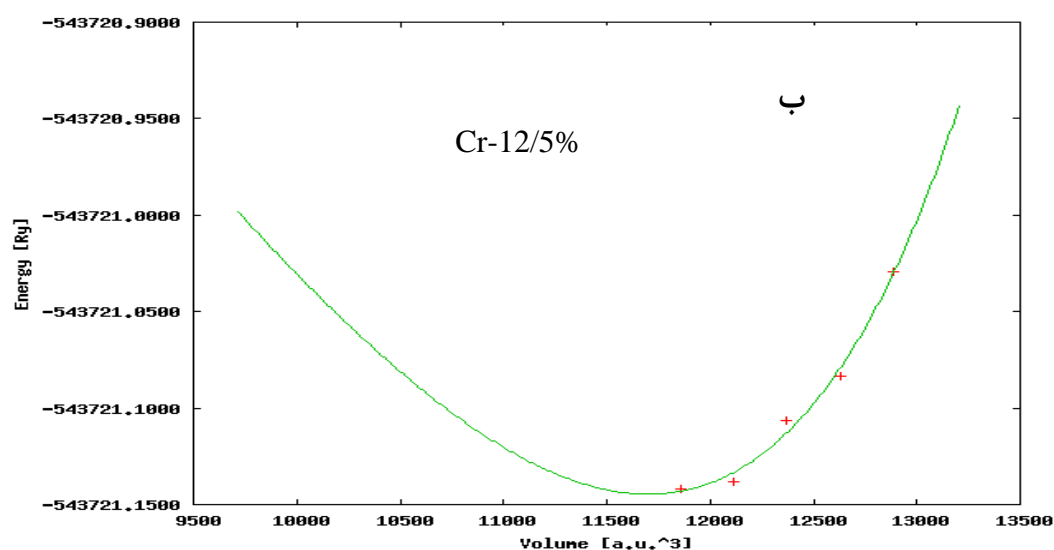
در صد آلیش کروم	ثابت شبکه (Å)		مدول حجمی B(Gp)		مشتق مدول حجمی B'	
	کار ما	کار دیگران	کار ما	کار دیگران	کار ما	کار دیگران
۲۵ درصد	۶/۰۱	[۴۰]۶/۱۵	۵۸/۹۵۴	[۴۰]۴۸	۶/۹	[۴۰]۵
۱۲/۵ درصد	۶/۰۲		۴۸/۲۹		۵/۹۷	
۶/۲۵ درصد	۶/۰۷		۶۱/۰۹۷		۶/۱۱	

در آلیش کروم نیز شاهد کاهش ثابت شبکه با افزایش آلیش می باشیم. نتایج ما با نتیجه کار مشابه انجام شده در این ترکیب با آلیش ۲۵ درصد در توافق است.

نمودارهای انرژی بر حسب حجم:

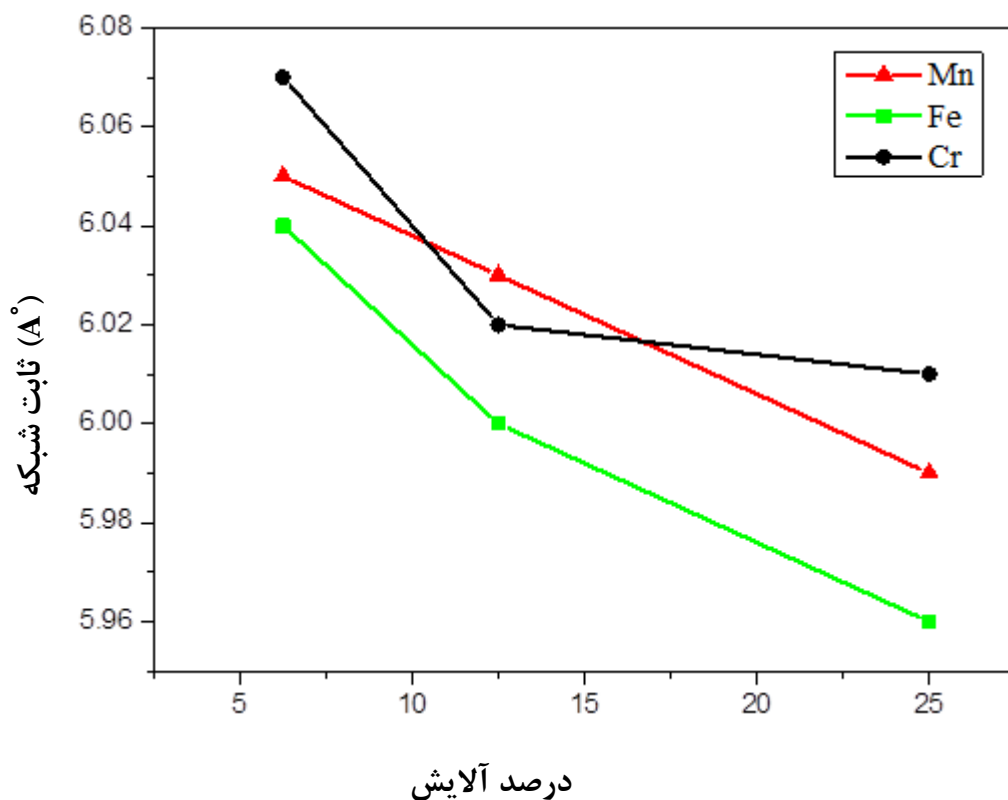


شکل ۴-۴: نمودار بهینه سازی انرژی بر حسب حجم (a.u.³) برای آلیش Cr، الف: ۶/۲۵ درصد.



ادامه شکل ۴-۴: نمودارهای بهینه سازی انرژی بر حسب حجم ($a.u.^3$) برای آلیش Cr، ب: ۱۲/۵ درصد، ج: ۲۵ درصد.

با مقایسه نتایج حاصله از آلیش های مختلف در می یابیم که به دلیل نزدیکی اندازه اتم های ناخالصی به یکدیگر، تقریباً ثوابت شبکه مشابهی به دست آمده است و تفاوت های اندکی در ثابت شبکه آلیش های مختلف مشاهده می کنیم. در شکل ۴-۵ نمودار تغییرات ثابت شبکه با درصد های مختلفی از آلیش های متفاوت را رسم کرده ایم.



شکل ۴-۵: نمودار تغییرات ثابت شبکه با درصدهای مختلف از آلیش های Mn، Fe و Cr.

۳-۴ فاز پایدار مغناطیسی

در ادامه، با محاسبه مقادیر انرژی کل سیستم در حالت پایه فاز های فرو مغناطیس، آنتی فرومغناطیس و پارا مغناطیس در هر یک از آلیش ها و مقایسه آن ها، فاز پایدار سیستم را به دست می آوریم. فازهای مختلف با آلیش مناسب اسپین اتم های ابر شبکه ساخته می شود. نتایج در جداول ۴-۵ تا ۴-۷ ذکر شده است.

جدول ۴-۵: مقادیر انرژی کل سیستم در فاز های مختلف مغناطیسی با آلایش درصدهای مختلف منگنز.

در صد	انرژی کل فاز فرومغناطیس (Ry)	انرژی کل فاز آنتی فرو مغناطیس (Ry)	انرژی کل فاز پارا مغناطیس (Ry)	فاز پایدار
۶/۲۵ درصد	-۵۴۷۱۳۲/۳۵۹۱۸	-۵۴۷۱۳۲/۳۵۶۲	-۵۴۷۱۳۲/۰۲۲۰۱	فرو
۱۲/۵ درصد	-۲۷۲۲۹۱/۷۹۳۱۷	-۲۷۲۲۹۱/۷۹۵۳۳۸	-۲۷۲۲۹۱/۴۰۷۸۱	آنتی فرو
۲۵ درصد	-۱۳۴۸۷۱/۴۹۷۳۲	-۱۳۴۸۷۱/۴۹۹۶۹	-۱۳۴۸۷۱/۱۲۲۵۲	آنتی فرو

جدول ۴-۶: مقادیر انرژی کل سیستم در فازهای مختلف مغناطیسی با آلایش در صدهای مختلف آهن.

در صد	انرژی کل فاز فرومغناطیس (Ry)	انرژی کل فاز آنتی فرو (Ry)	انرژی کل فاز پارا مغناطیس (Ry)	فاز پایدار
۶/۲۵ درصد	-۵۴۷۵۸۸/۶۱۴۶۶	-۵۴۷۵۸۸/۶۱۲۵۹	-۵۴۷۵۸۸/۴۲۰۲۷۸	فرو
۱۲/۵ درصد	-۲۷۲۷۴۷/۹۸۱۳۰۷۹	-۲۷۲۷۴۷/۹۷۵۲۶	-۲۷۲۷۴۷/۷۹۷۵۸	فرو
۲۵ درصد	-۱۳۵۳۲۷/۷۵۹۳۵۶	-۱۳۵۳۲۷/۷۶۰۳۶۱	-۱۳۵۳۲۷/۷۵۰۸۹۴	آنتی فرو

جدول ۴-۷: مقادیر انرژی کل سیستم در فازهای مختلف مغناطیسی با آرایش در صدهای مختلف کروم.

فاز پایدار	انرژی کل فاز پارا مغناطیس (Ry)	انرژی کل فاز آنتی فرو مغناطیس (Ry)	انرژی کل فاز فرو مغناطیس (Ry)	درصد Cr
فرو	- ۵۴۶۷۰/۱۱۷۲۵۶۹	- ۵۴۶۷۰/۱۳۸۵۶۱۲	- ۵۴۶۷۰/۴۰۲۳۸	۶/۲۵ درصد
فرو	- ۲۷۱۸۶۰/۵۶۷۱۰۲	- ۲۷۱۸۶۰/۸۱۷۴۳۹	- ۲۷۱۸۶۰/۸۳۲۷	۱۲/۵ درصد
فرو	- ۱۳۴۴۴۰/۳۸۰۲۹	- ۱۳۴۴۴۰/۵۳۷۳۴۱	- ۱۳۴۴۴۰/۵۴۶۳۳۸	۲۵ درصد

نتایج حاصل از آرایش منگنز با نتایج کار دیگران که در آرایش ۱۲/۵ و ۶/۲۵ درصد انجام شده همخوانی دارد [۷۱]. در مورد کروم مقاله منتشر شده در مورد آرایش ۲۵ درصد می باشد که فاز فرو را پیش بینی نموده اند که با نتایج این کار در توافق است [۷۷،۴۰]. اما هیچ گزارشی از آرایش آهن برای مقایسه در دسترس نمی باشد.

توضیح چگونگی نظم مغناطیسی سیستم هنوز یکی از بحث برانگیزترین مباحث علمی در زمینه اسپینترونیک می باشد. زیرا پارامترهای زیادی مثل برهمکنش القائی^۱ حامل ها، هیبریداسیون $p-d$ ، پرش الکترون از حالت های اسپین بالا به حالت خالی اسپین پایین و ... می تواند بر چگونگی نظم مغناطیسی حالت پایه سیستم مؤثر باشد [۷۸]. با این حال نظم مغناطیسی حالت پایه توسط جفت شدگی ممان های مغناطیسی مربوط به یونهای مغناطیسی تعیین می شود، که این جفت شدگی ها اساساً مربوط به برهمکنش تبادلی بین ممان های مغناطیسی در ماده می باشد.

¹ Carrere-induce interaction

۴-۳-۱ مکانیسم های تبادلی

سه نوع مکانیسم تبادلی وجود دارد که خصوصیات مغناطیسی نیمه رساناهای مغناطیسی رقیق شده را توجیه می کند:

- مکانیسم تبادلی دوگانه زنر^۱ [۷۹]
- مکانیسم تبادلی p-d زنر^۲ [۸۱، ۸۰]
- مکانیسم ابر تبادلی^۳ [۸۳، ۸۲]

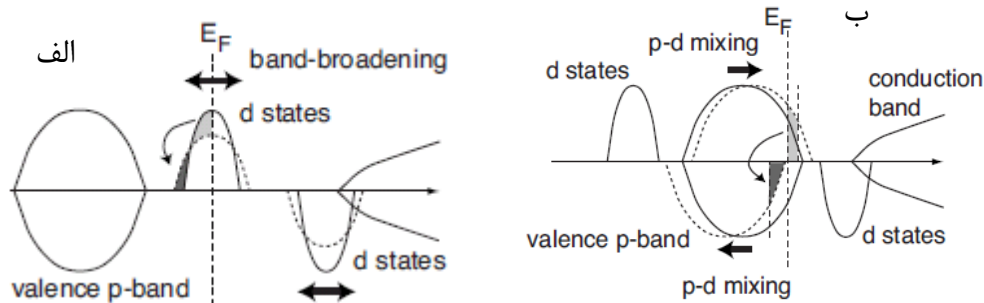
دو مکانیسم اول مناسب برای جفت شدگی فرومغناطیسی می باشد و نظم فرومغناطیسی نیمه رساناهای مغناطیسی را توجیه می کنند. مکانیسم ابر تبادلی نیز مناسب برای جفت شدگی آنتی- فرومغناطیس می باشد. تفاوت مهمی که بین نیمه رساناهای مغناطیسی رقیق شده II-VI و مواد گروه III-V وجود دارد در موقعیت نوار ظرفیت می باشد. حالت های p آنیون های شش ظرفیتی، پایینتر از همین حالت ها در آنیون های پنج ظرفیتی هستند و لذا تراز های d ناخالصی مربوطه همواره در گاف نواری حضور دارند [۷۷]. با توجه به این موضوع برهمکنش تبادلی مطلوب این دسته از مواد در آلایشهای Fe، Mn و Co مکانیسم تبادلی دوگانه زنر می باشد. در این مکانیسم تراز فرمی درون حالت نواری اکثریت نیمه پر (t_{2g}) قرار می گیرد. پایداری حالت فرو مغناطیسی از پهنای نوار ناخالصی نشأت می گیرد. شکل ۴-۶ طرح شماتیکی از این مکانیسم را ارائه می دهد. اگر تراز فرمی در وسط نوار ناخالصی باشد تنها حالت های پیوندی اشغال می شوند در حالیکه حالت های غیر پیوندی خالی می باشد. در آلایش های Cr مکانیسم غالب، مکانیسم تبادلی p-d می باشد. در این مکانیسم، زمانیکه توابع موج d ناخالصی با توابع موج p اتم مجاور هیبرید می شوند، اسپین اکثریت نوار p به انرژی های بالا و اسپین اقلیت نوار p به علت هیبرید شدن با بالاترین اسپین اقلیت حالت d به انرژی-

¹ Zener's Double-exchange mechanism

² Zener's p-d exchange mechanism

³ Superexchange mechanism

های پایین تر منتقل می شود (شکل ۴-۶ ب). اگر هیبریداسیون به اندازه کافی قوی باشد، یکی از حالت های اقلیت یا اکثریت نوار p کاملاً پر می شود که منجر به چگالی حالت نیمه فلزی می شود.



شکل ۴-۶: طرح شماتیکی از ساختار الکترونی DMSs، الف: تبادل دو گانه، ب: تبادل p-d.

از مقادیر انرژی گزارش شده در جداول ۴-۵، ۴-۶ و ۴-۷ فاز های پایدار آلایش های مختلف مشخص می شود. در آلایش منگنز و در غلظت پایین، فاز پایدار فرومغناطیس می باشد ولی در فاز های بالاتر فاز پایدار آنتی فرو مغناطیس می باشد. به عبارتی در غلظت پایین منگنز مکانیسم تبدالی بین یون-های Mn^{2+} از نوع دوگانه بوده و جفت شدگی مغناطیسی از نوع فرو مغناطیس می باشد ولی با افزایش غلظت ناخالصی، جفت شدگی فرو مغناطیس کاهش یافته و بر همکنش ابر تبدالی آنتی فرو مغناطیس غالب می شود. در آلایش آهن به جز در آلایش ۲۵ درصد در سایر آلایش ها فاز پایدار فرومغناطیس می باشد در حالیکه در آلایش کروم در تمامی آلایش ها فاز پایدار فرو می باشد. اختلاف انرژی زیاد بین حالات فرومغناطیس و آنتی فرومغناطیس با حالت پارامغناطیس به این نکته دلالت دارد که حالت پایه سیستم نمی تواند پارامغناطیس باشد و در این ترکیبات دو فاز فرومغناطیس و آنتی فرومغناطیس هستند که برای تعیین حالت پایه سیستم در رقابت می باشند.

۴-۴ گشتاور مغناطیسی^۱

گشتاور مغناطیسی یک اتم به طور عمده شامل دو سهم اور بیتالی (μ_l) و اسپینی (μ_s) است.

^۱Magnetic moment

گشتاور مغناطیسی اسپینی یک اتم ناشی از اسپین الکترون های جفت نشده است و گشتاور مغناطیسی مداری هم ناشی از تکانه زاویه ای مداری الکترون ها است و از رابطه $m_{orb} = \frac{e\hbar}{2m_e} \sqrt{l(l+1)}$ به دست می آید. برآیند این دو سهم گشتاور مغناطیسی کل اتم را تشکیل می دهد. منشأ این دو کمیت اتم ها در اکثر موارد، تراز های جفت نشده ترازهای جایگزیده d و f است. در ادامه گشتاورهای کل هر آلایش به همراه گشتاور های عناصر واسطه و اتم Te را در هر یک از آلایش ها در داخل کره های مافین تین و همچنین در نواحی بین جایگاهی محاسبه می کنیم. لازم به ذکر است که در این قسمت مقادیر گشتاور را تنها در دو فاز فرو و آنتی فرو ذکر نموده ایم، زیرا در حالت پارامغناطیس با توجه به جهت گیری های کاتوره ای اسپین ها گشتاور مغناطیسی صفر می باشد. مقادیر گشتاور مغناطیسی برای هر سه آلایش محاسبه و به ترتیب برای Mn، Te و Cr در جدول های ۴-۸، ۴-۹، ۴-۱۰ ذکر شده است.

جدول ۴-۸: مقادیر گشتاور های مغناطیسی، Mn، Te و بین جایگاهی.

گشتاور مغناطیسی (μ_B)	کل		بین جایگاهی		Mn		Te	
	فرو	آنتی	فرو	آنتی	فرو	آنتی	فرو	آنتی
۶/۲۵ درصد	۱۰/۰۰۱۷	.	۰/۰۲۹۳	.	۳/۹۷۸	۳/۹۵۷	۰/۰۲	۰/۰۱۸
۱۲/۵ درصد	۱۰/۰۰۳	.	۱/۳۸۳	۰/۰۰۰۰۱	۴/۰۸۶	۴/۰۷۱	۰/۰۲	۰/۰۱۲
۲۵ درصد	۹/۹۷۳	.	۱/۳۰۹۲۸	۰/۰۰۰۰۱	۴/۱۲۸	۴/۱۱	۰/۰۳۳	۰/۰۱

جدول ۴-۹: مقادیر گشتاور های مغناطیسی، Fe, Te و بین جایگاهی.

گشتاور (μB)	گشتاور کل		گشتاور بین جایگاهی		Fe		Te	
	فرو	آنتی	فرو	آنتی	فرو	آنتی	فرو	آنتی
فاز مغناطیسی ۶/۲۵ در صد	۸/۰۰۱۳	-۰/۰۰۰۷	۱/۰۲۹	.	۳/۱۰۶۳	۳/۰۷۳۷	۰/۰۵۳	-۰/۰۳۶
۱۲/۵ در صد	۸/۰۰۰۶	.	۰/۹۷۳	۰/۰۰۱	۳/۲۰۴۱	۴/۰۷۱۷	۰/۰۴۹	-۰/۰۱۲
۲۵ درصد	۷/۹۵۱	-۰/۰۰۰۱۷	۰/۹۴	۰/۰۰۱	۳/۱۸۳	۳/۱۶۲	۰/۰۶۴	۰/۰۳۴۶

جدول ۴-۱۰: مقادیر گشتاور های مغناطیسی، Te, Cr و بین جایگاهی.

گشتاور (μB)	کل		گشتاور بین جایگاهی		Cr		Te	
	فرو	آنتی	فرو	آنتی	فرو	آنتی	فرو	آنتی
فاز مغناطیسی ۶/۲۵ در صد	۸/۰۰۱	.	۱/۴۶۷	-۰/۰۰۰۱	۳/۳۵۲	۳/۳۰۶۹	-۰/۰۳۵	۰/۰۳۲
۱۲/۵ در صد	۸/۰۰۲	۰/۰۱	۱/۳۶۶	۰/۰۰۳۵	۳/۴۳۱	۳/۴۲۵	-۰/۰۴۵	۰/۰۰۳۵
۲۵ درصد	۸/۰۰۳	۰/۰۰۰۳	۱/۳۱۷	-۰/۰۰۰۴	۳/۴۳۵	۳/۴۲۰۹	-۰/۰۴۶	۰/۰۰۳۱

نکته قابل توجه اینست که در تمامی حالت های بالا، حالت های d اشغال نشده یون های عناصر واسطه (Fe^{+2} و Cr^{+2} ، Mn^{+2}) در ماده گشتاور دائمی تولید می کند، به عبارتی بیشترین سهم از خاصیت مغناطیسی مربوط به ناخالصی ها می باشد. هیبریداسیون p-d (در ادامه توضیح داده می شود)، گشتاور مغناطیسی اتم های فلزات واسطه را نسبت به مقدار آن در اتم آزاد کاهش می دهد و گشتاور موضعی کوچکی در مکان اتم های غیر مغناطیسی Zn و Te تولید می کند. به طور مثال آرایش الکترونی برای Mn^{+2} ، $3d^5$ می باشد و لذا از نظر تئوری گشتاور مغناطیسی باید برابر $5\mu_B$ باشد اما در محاسبات در محدوده $4\mu_B$ می باشد. برهمکنش قویتری بین اسپین های بالا و پایین در فاز آنتی موجب می شود که گشتاور فلزات واسطه در این فاز مقدار کمتری نسبت به فاز فرو داشته باشند. گشتاور های بین جایگاهی هم مربوط به بارهای نشتی در فضای بین کره ها می باشد. تفاوت در مقدار گشتاور عناصر واسطه درصدهای مختلف هر آرایش از اختلاف فاصله اندک بین Mn-Mn، Fe-Fe و Cr-Cr در غلظت های مختلف می باشد [۷۱].

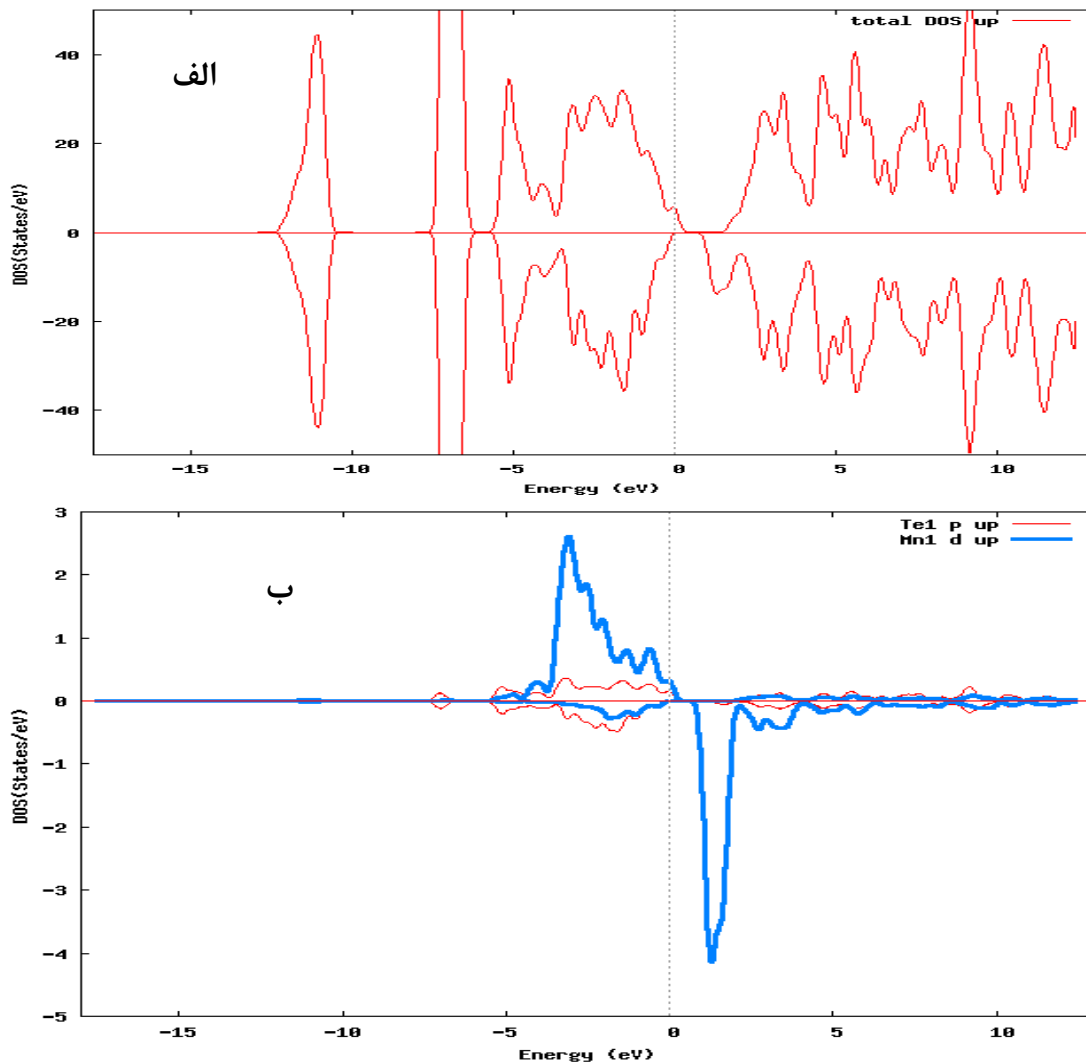
۴-۵ چگالی حالت ها

همانگونه که در فصل قبل نیز اشاره شد، چگالی حالات مفهوم پر اهمیتی است که خواص فیزیکی مهمی مثل خواص ترابرد و خواص مغناطیسی را توصیف می کند. در این قسمت ما به بررسی چگالی حالت های زینک تلوراید آلاینده با درصد های مختلفی از کروم، منگنز و آهن می پردازیم و به واسطه آن ترابرد و خواص مغناطیسی آن را مورد بحث قرار می دهیم. در فصل قبل نشان دادیم که در نیمرسانای خالص ZnTe در گاف نواری و در اطراف تراز فرمی هیچ حالتی برای اشغال شدن وجود ندارد. به عبارت دیگر اسپین اکثریت و اقلیت دارای چگالی حالات یکسان بوده و ماده از نظر اسپینی جهت گیری خاصی ندارد. اما با آرایش با یک فلز واسطه در نیمه رساناهای ذکر شده، ترازهای انرژی در گاف نواری و مخصوصاً در نزدیکی تراز فرمی ظاهر می شود. ترازهای انرژی ظاهر شده در گاف نواری و تراز فرمی مربوط به اوربیتال d فلزات واسطه می باشد که در اثر هیبرید شدن با اوربیتال p

اتم Te بوجود می آید و این ترازها همان حالت های قطبیده اسپینی هستند که باعث ایجاد رفتار مغناطیسی در نیمرسانای میزبان می شود.

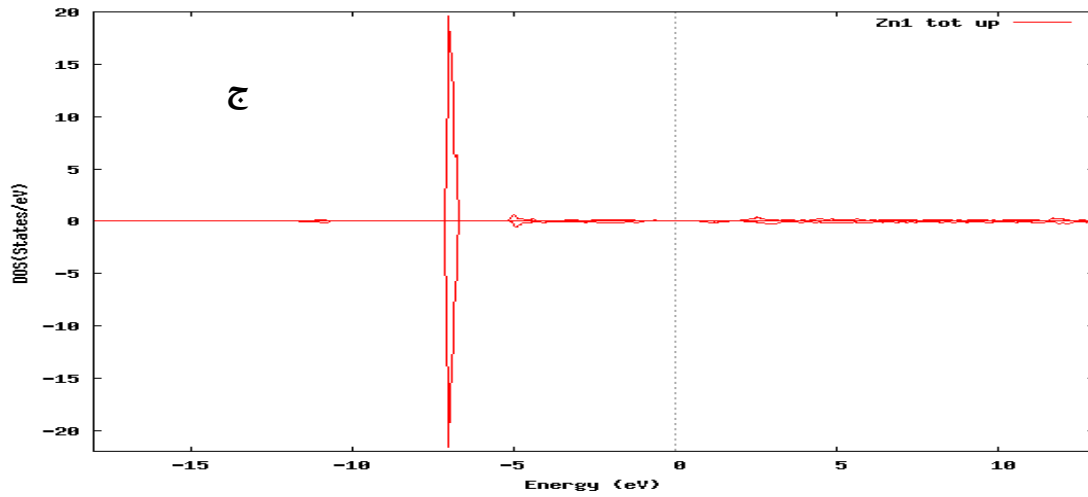
۴-۵-۱ چگالی حالات آلیش منگنز

ابتدا نتایج حاصله از محاسبه چگالی حالات را در آلیش های متفاوت منگنز را ارائه می نماییم. نمودار چگالی حالات کل و جزئی اتم های ترکیب برای آلیش ۶/۲۵ درصد در فاز فرو در شکل های ۴-۷-الف، ب و ج و برای دو فاز آنتی فرو و پارا در شکل های ۴-۸-الف وب نشان داده شده اند.

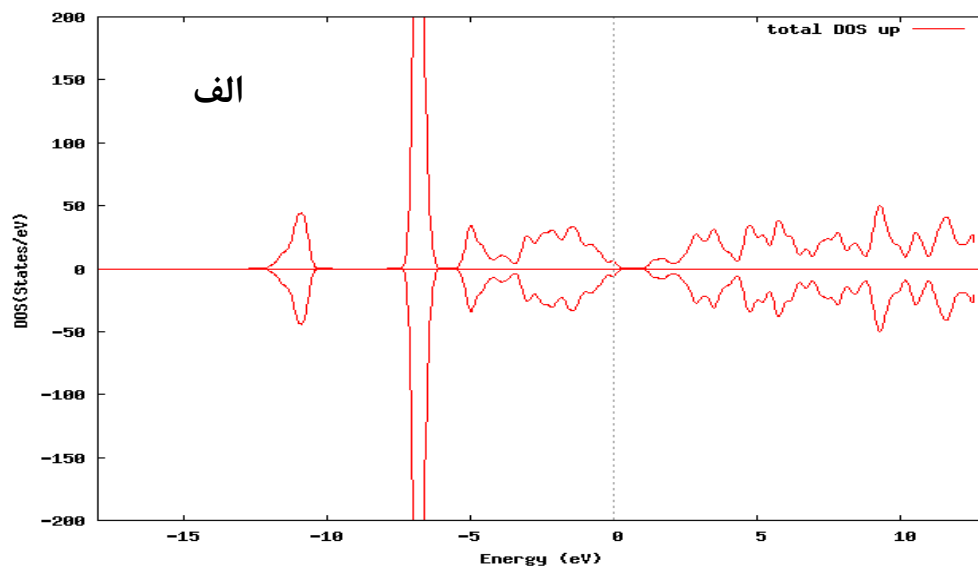


شکل ۴-۷: نمودارهای چگالی حالات برای Mn-6/25% در فاز فرو، الف: چگالی حالات کل، ب: چگالی حالات جزئی

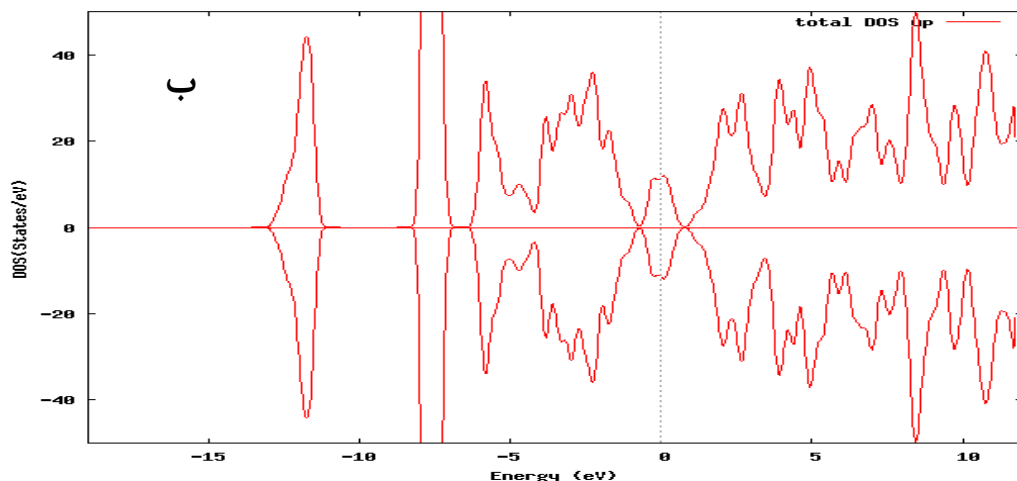
برای Mn و Te.



ادامه شکل ۴-۷: نمودارهای چگالی حالات جزئی برای Mn-6/25% در فاز فرومغناطیس، ج: Zn



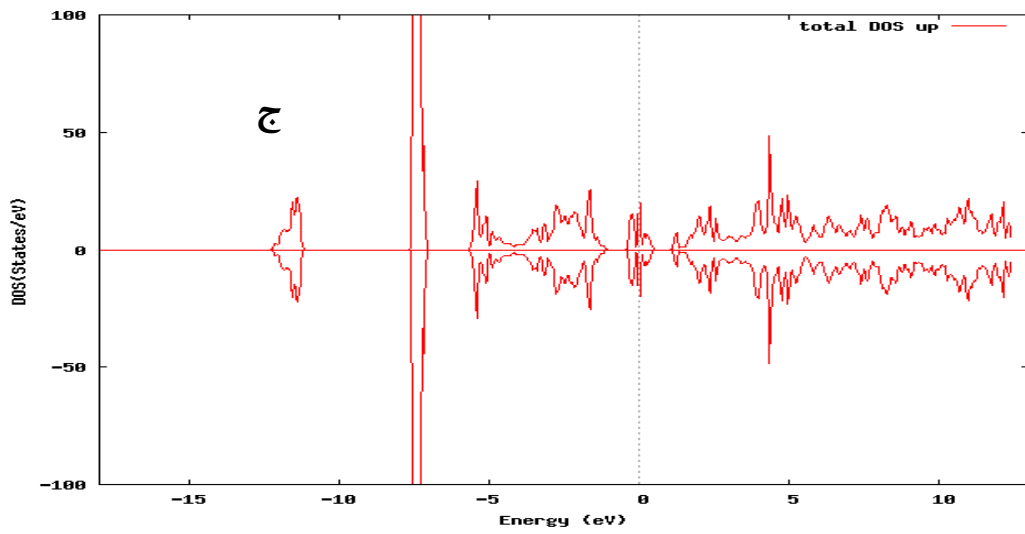
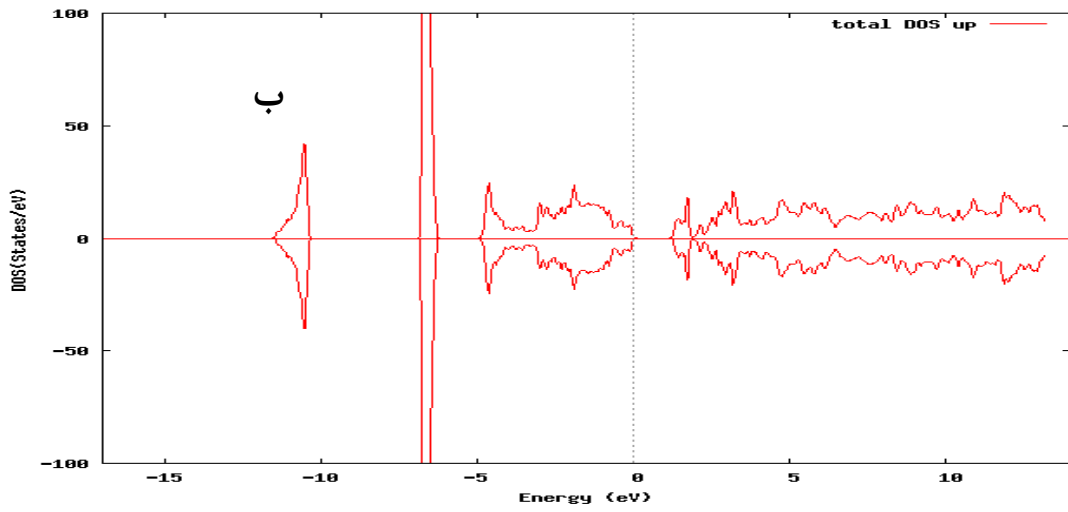
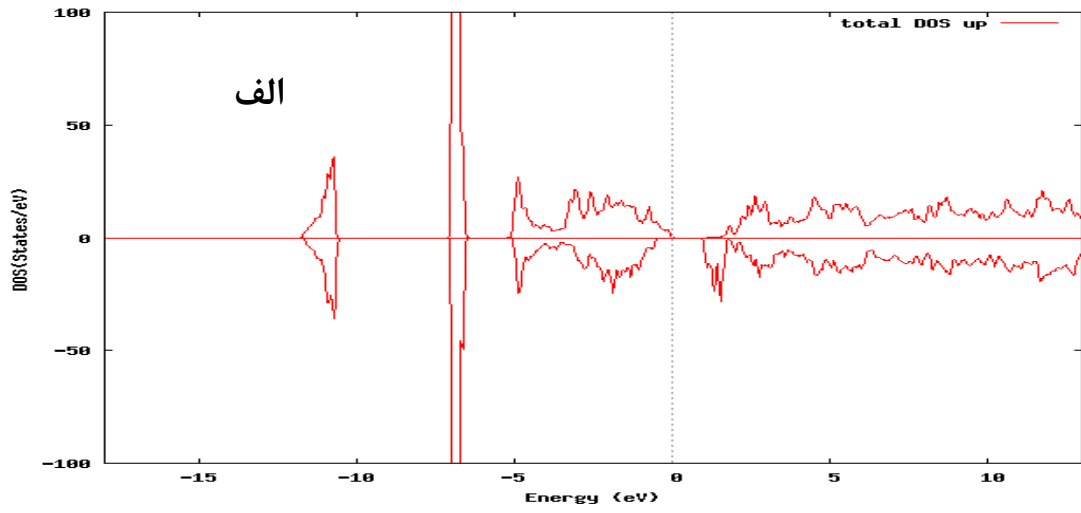
شکل ۴-۸: نمودار چگالی حالات کل برای Mn-6/25%، الف: در فاز آنتی فرو.



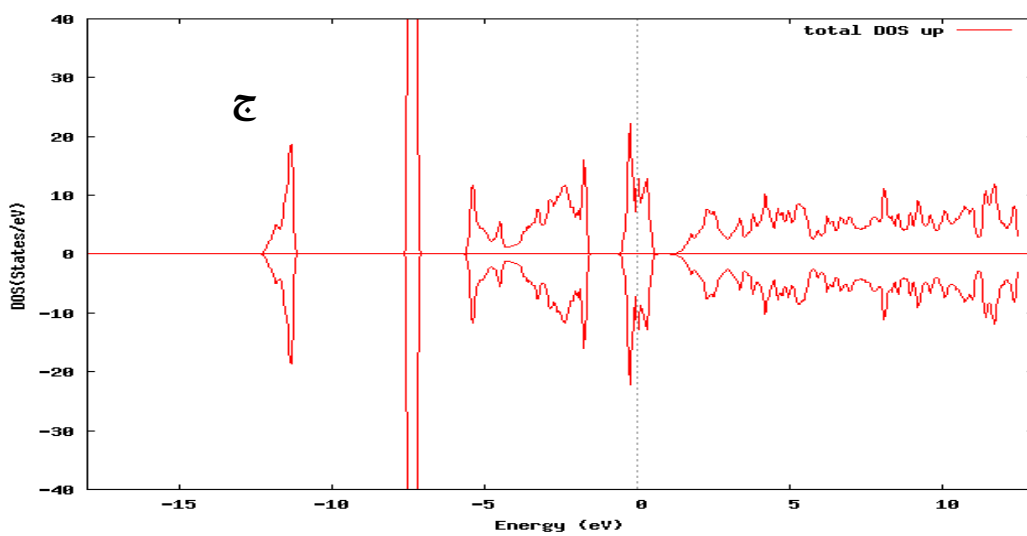
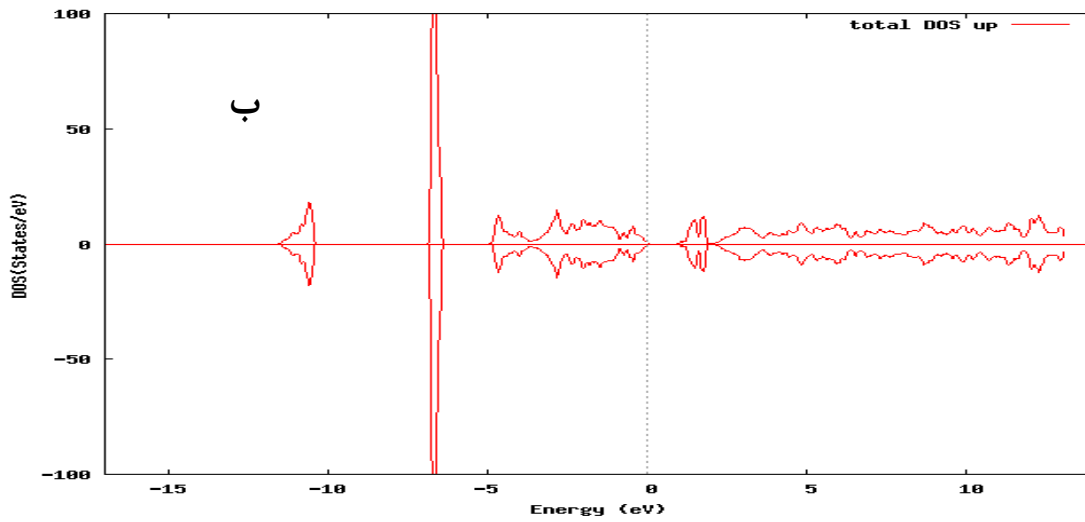
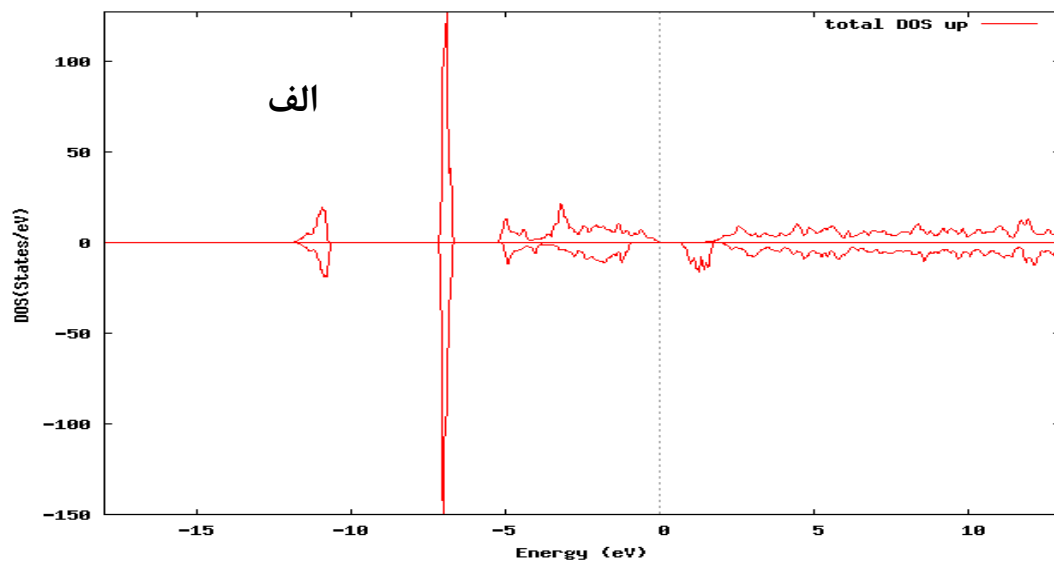
ادامه شکل ۴-۸: نمودار چگالی حالات کل برای Mn-6/25%. ب: در فاز پارامغناطیس.

با توجه به نمودار های بالا، فازهای فرو و آنتی فرو آرایش ۶/۲۵ درصد خاصیت نیمرسانایی دارند، چرا که در چگالی حالات اسپین های بالا و پایین شاهد حضور گاف (نیمه رسانایی) هستیم که مقادیر آن در بخش ۴-۵ گزارش می شود. در فاز پارا با توجه به حضور حالت های الکترونی در تراز فرمی، گافی مشاهده نمی شود و لذا ماده از خود خاصیت فلزی نشان می دهد که معقول نمی باشد. در شکل ۴-۵ نقش اوربیتال های Mn-3d و Te-5p در نزدیک تراز فرمی و همینطور نقش اوربیتال Zn-3d در نوار ظرفیت مشخص شده است.

همین محاسبات برای آرایش ۱۲/۵ درصد و ۲۵ درصد نیز انجام شد که در شکل های ۴-۹ تا ۴-۱۰ نشان داده شده است.



شکل ۴-۹: نمودار چگالی حالات کل برای Mn-12/5% الف: در فاز فرو، ب: در فاز آنتی ج: در فاز پارا.



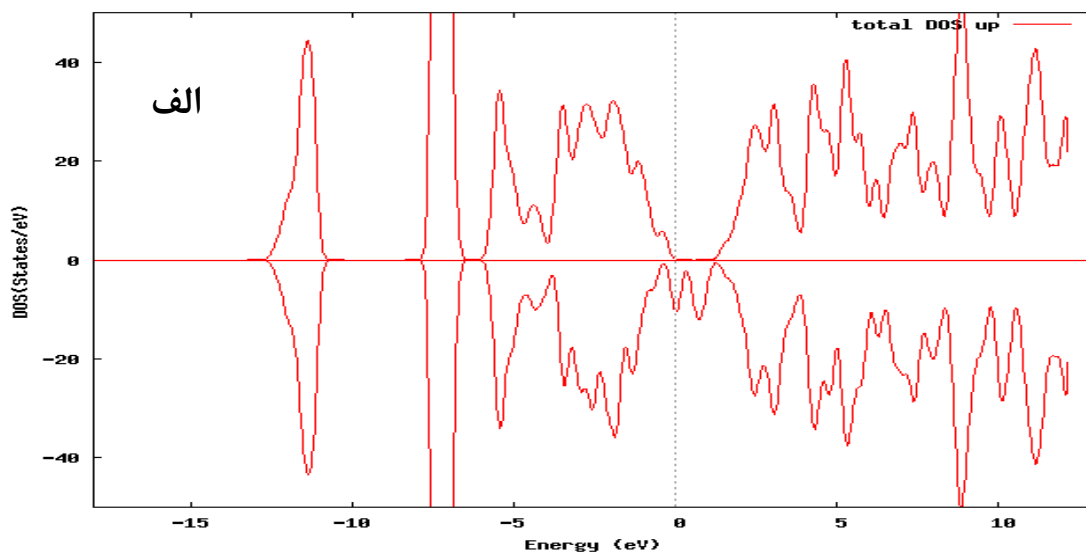
شکل ۴-۱۰: نمودار چگالی حالات کل برای 25% Mn، الف: در فاز فرو، ب: در فاز آنتی، ج: در فاز پارا.

همانطوریکه در شکل های ۹-۴ و ۱۰-۴ دیده می شود در آرایش های ۱۲/۵ و ۲۵ درصد در فاز فرو، در اسپین های بالا و پایین در تراز فرمی حالتی وجود ندارد و گافی در محدوده گاف نیمرسانایی مشاهده می شود. در فاز آنتی فرومغناطیس نیز به همین صورت گاف نیمرسانایی مشاهده می شود لذا در این آرایش ها ماده خاصیت نیمرسانایی از خود نشان می دهد. مقادیر گاف در جدول ۴-۱۳ ذکر می شود.

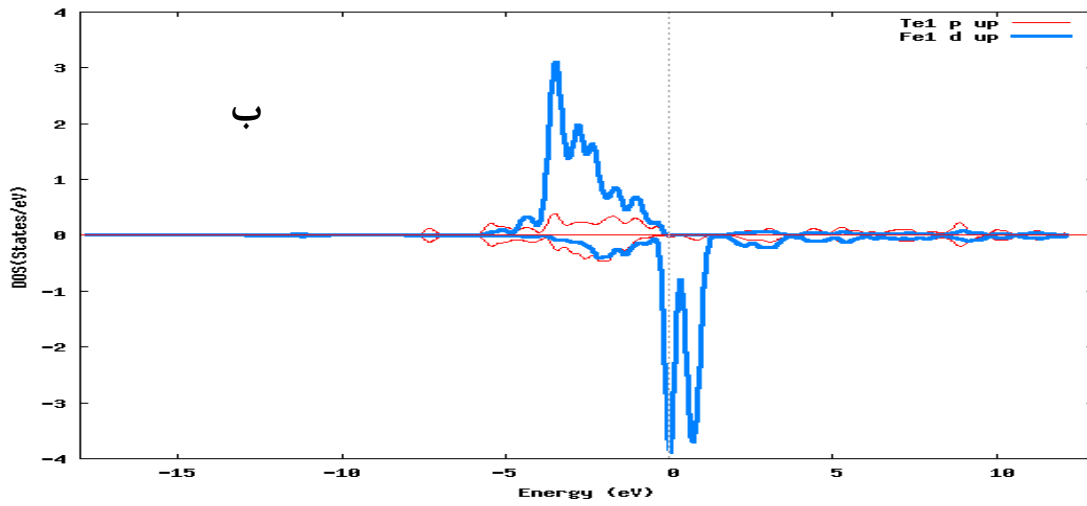
۴-۵-۲ چگالی حالات آرایش آهن

در این بخش مانند آرایش منگنز نتایج بدست آمده از آرایش های مختلف آهن را به همراه نمودارهای چگالی حالات مربوطه را ارائه می دهیم. سپس با توجه به این نتایج خواص تراپردی هر یک از این ترکیبات را شرح می دهیم.

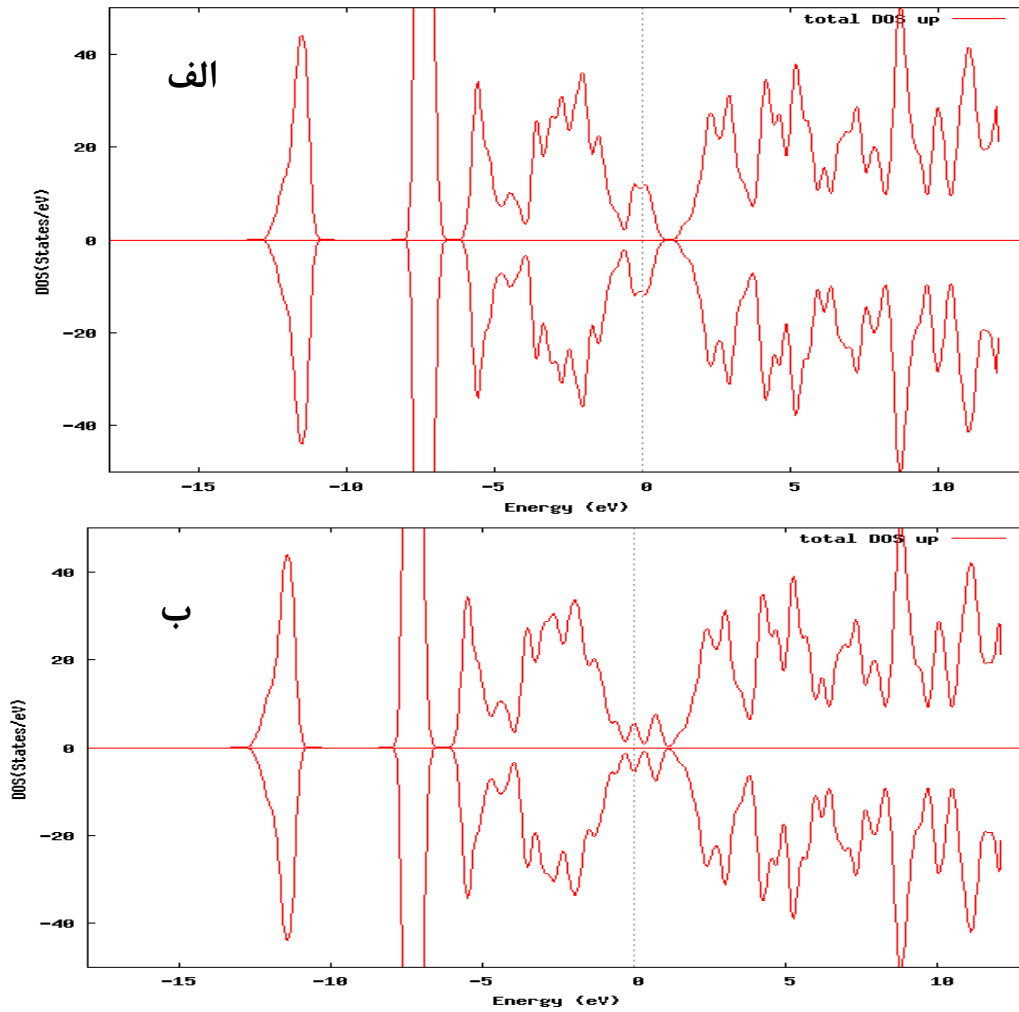
ابتدا چگالی حالات کل و جزئی برای آرایش ۶/۲۵ درصد در فاز فرو را در شکل ۴-۱۱ و چگالی حالات کل در فاز های آنتی فرو و پارا را در شکل ۴-۱۲ نشان داده شده اند.



شکل ۴-۱۱: نمودار چگالی حالات برای Fe-6/25% در فاز فرو، الف: چگالی حالات کل.

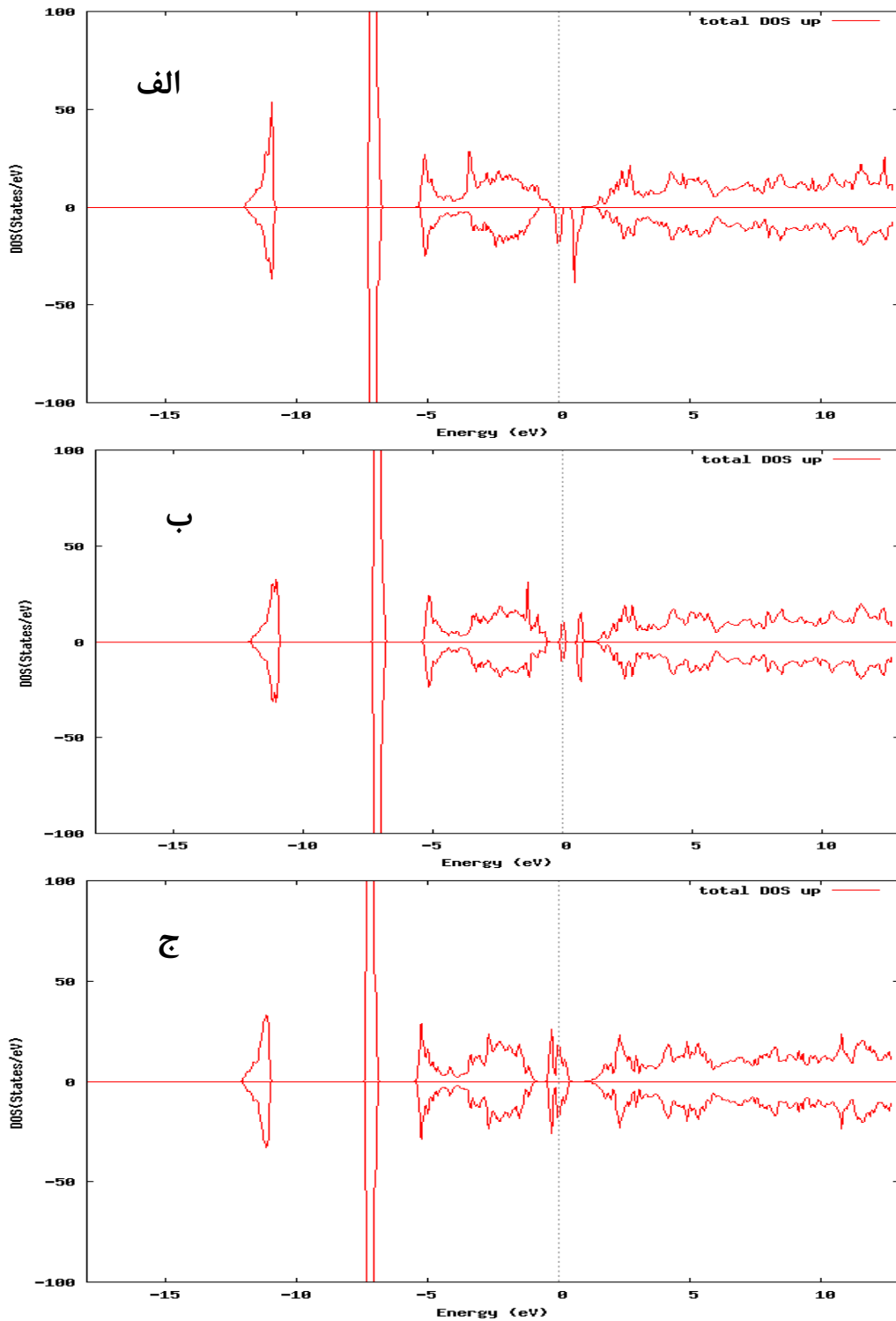


ادامه شکل ۴-۱۱: نمودار چگالی حالات برای Fe-6/25% در فاز فرو، ب: چگالی حالات جزئی.

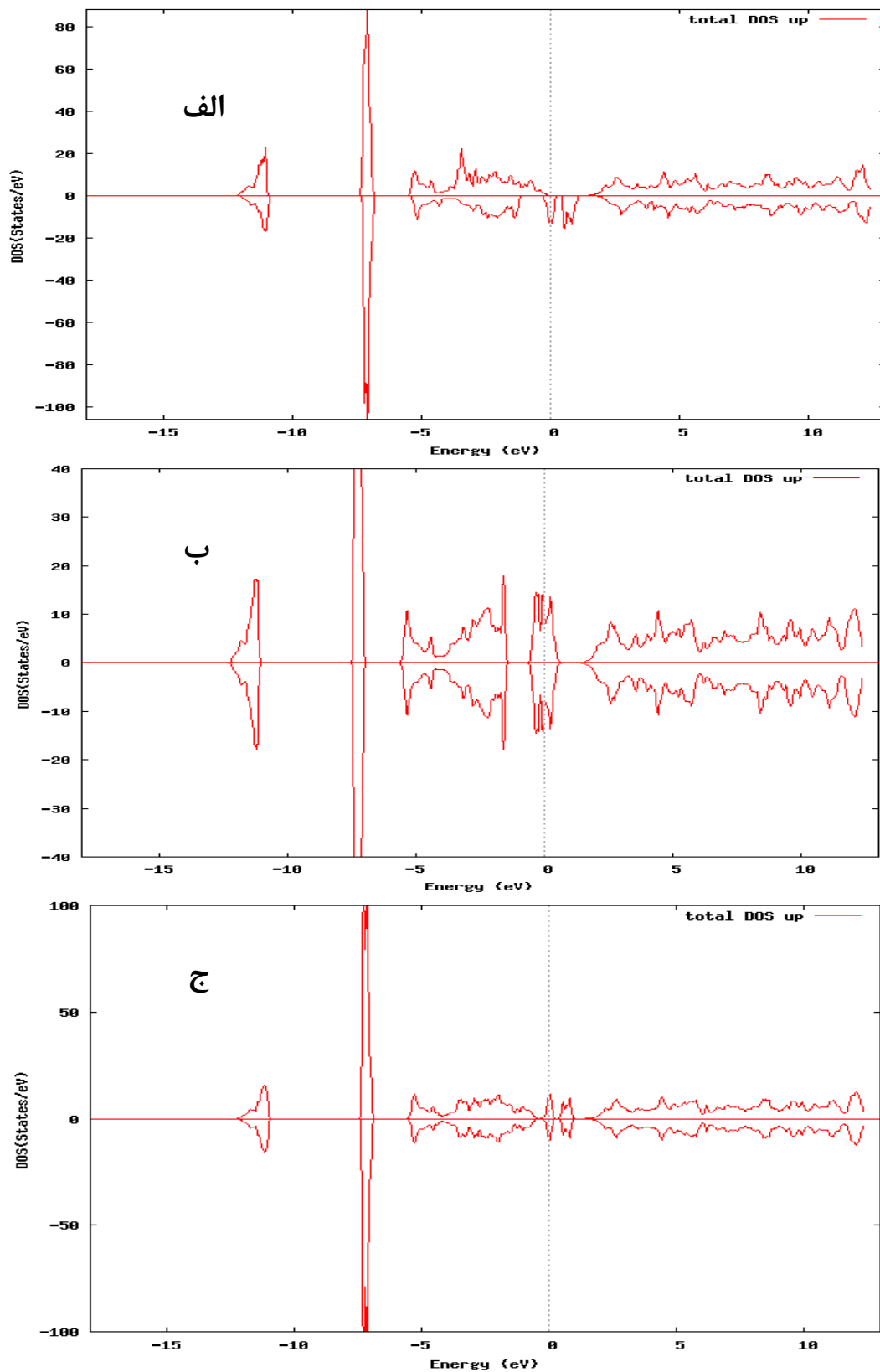


شکل ۴-۱۲: نمودار چگالی حالات کل برای Fe-6/25%, الف: در فاز آنتی، ب: در فاز پارا.

در ادامه نتایج حاصله از درصدهای ۱۲/۵ و ۲۵ درصد را در شکل های ۴-۱۳ و ۴-۱۴ نشان داده شده اند.



شکل ۴-۱۳: نمودار چگالی حالات کل برای Fe-12/5%، الف: در فاز فرو، ب: در فاز آنتی، ج: در فاز پارا.

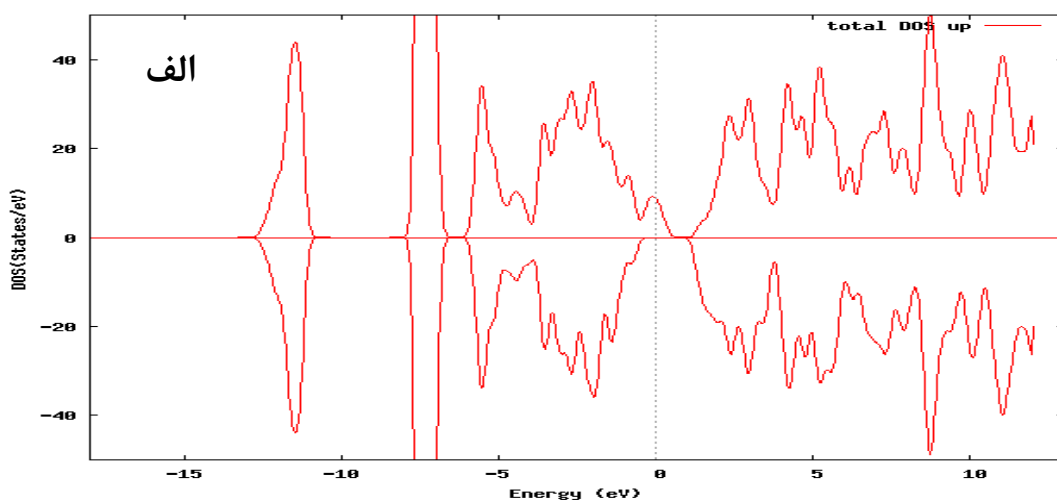


شکل ۴-۱۴: نمودار چگالی حالات کل برای Fe-25%، الف: در فاز فرو، ب: در فاز آنتی، ج: در فاز پارا.

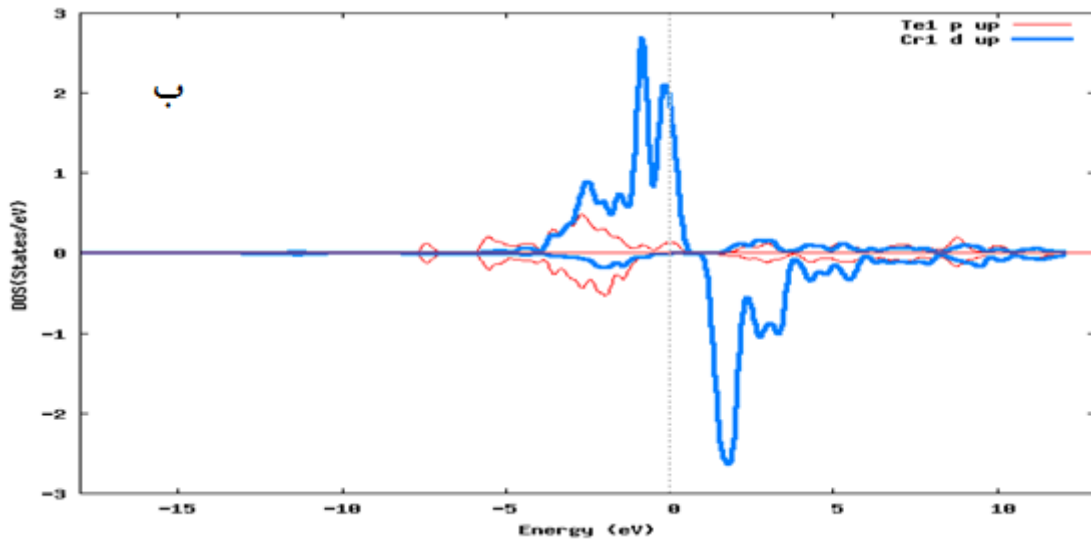
خواص رسانایی در آلیش آهن به گونه ای دیگر می باشد. با توجه به نمودارهای بالا در تمامی غلظت ها در فاز فرو ماده خاصیت نیمه فلزی دارد. در این وضعیت گاف نیمه فلزی لحاظ می شود. مفهوم گاف نیمه فلزی و مقادیر آن در ادامه ذکر خواهد شد. ولی در فازهای آنتی و پارا به دلیل عدم وجود گاف در اسپین های بالا و پایین شاهد رفتار فلزی می باشیم.

۳-۵-۴ چگالی حالات آلیش کروم

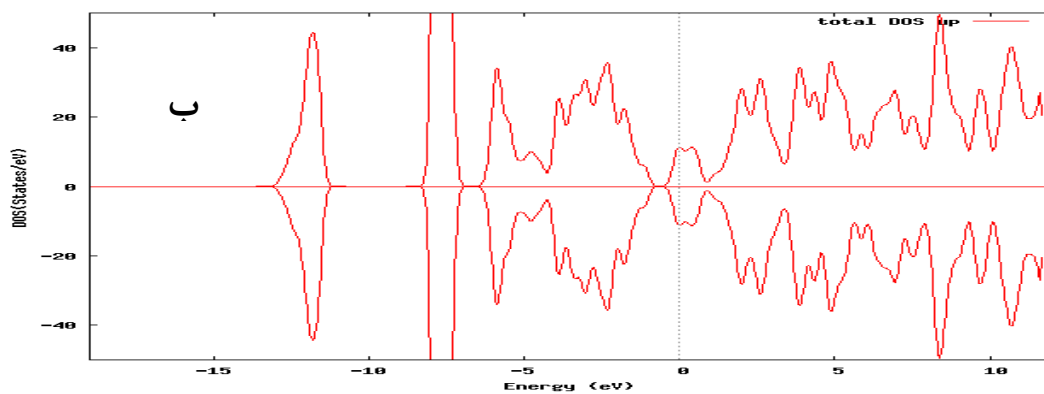
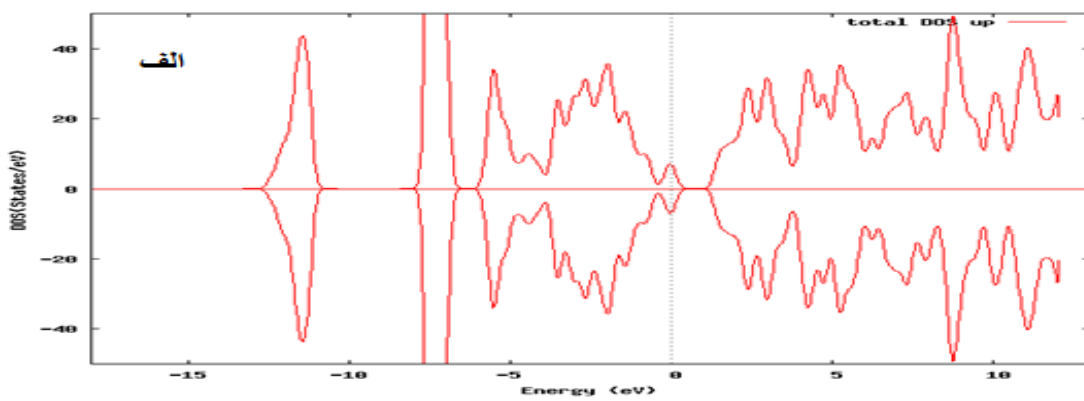
در ادامه از روی نمودارهای چگالی حالات های کل آلیش های مختلف کروم خواهیم دید که خواص رسانایی آلیش های ZnTe:Cr وضعیت مشابهی با آلیش های آهن دارد، یعنی فازهای فرو خاصیت نیمه فلزی و فازهای آنتی فرو و پارا خاصیتی فلزی دارند. این خاصیت به خصوص در آلیش بالا در گزارش های دیگر نیز مشاهده شده است [۴۰]. نکته قابل ذکر این که سهم اوربیتال ها در اطراف تراز فرمی در تمامی فازها تقریباً به یک شکل می باشد که ناشی از اوربیتال های 3d فلزات واسطه و Te-5p می باشد. ابتدا آلیش ۶/۲۵ درصد را بررسی می نماییم. (شکل های ۴-۱۵ و ۴-۱۶) مانند آلیش های قبلی چگالی حالات جزئی در فاز فرو در این آلیش نشان داده شده است. شکل های ۴-۱۷ و ۴-۱۸ چگالی حالات فاز های مختلف آلیش های ۱۲/۵ درصد و ۲۵ درصد را نشان می دهد.



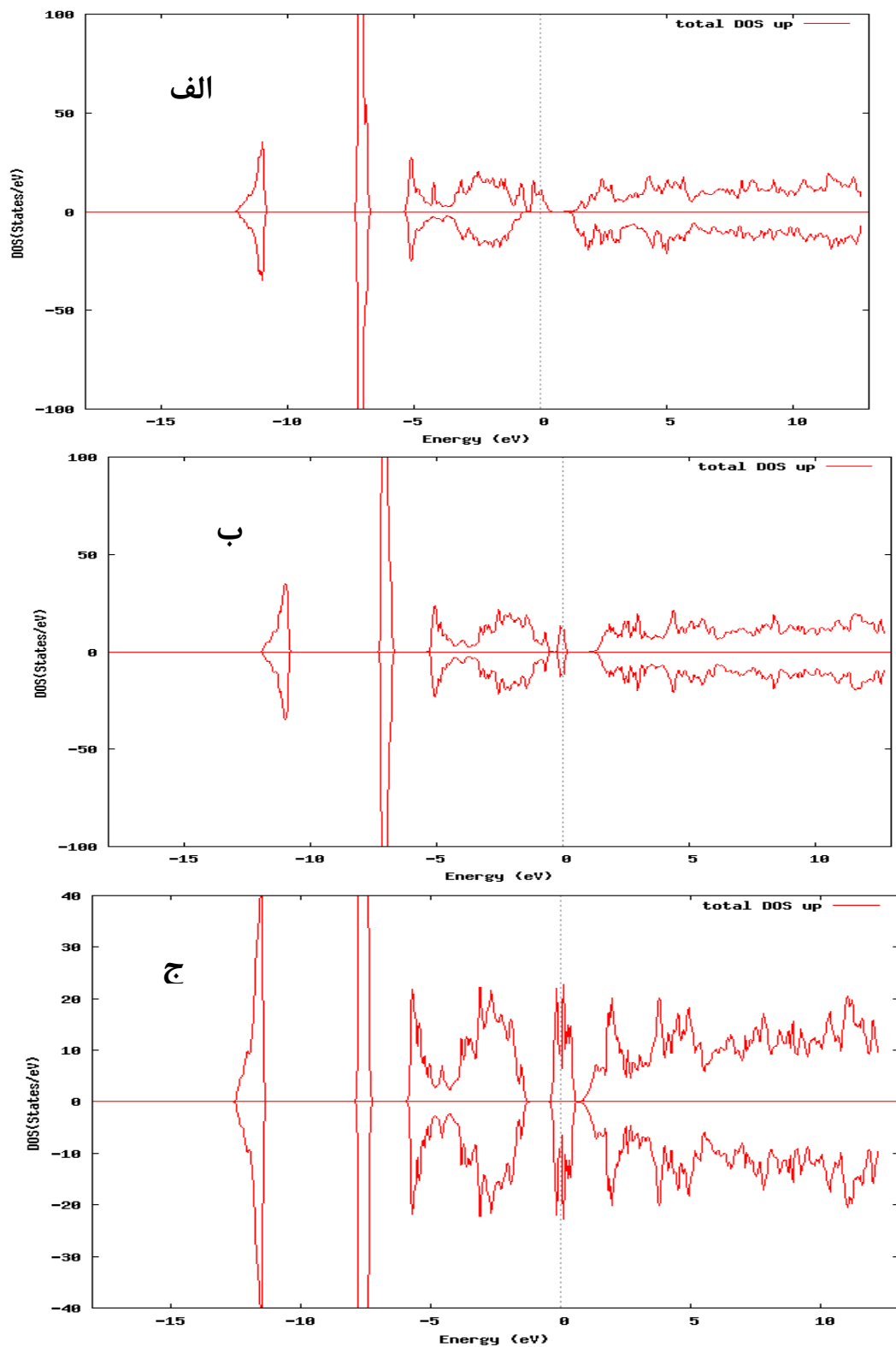
شکل ۴-۱۵: نمودار چگالی حالات برای Cr-6/25% فرو، الف: چگالی حالات کل.



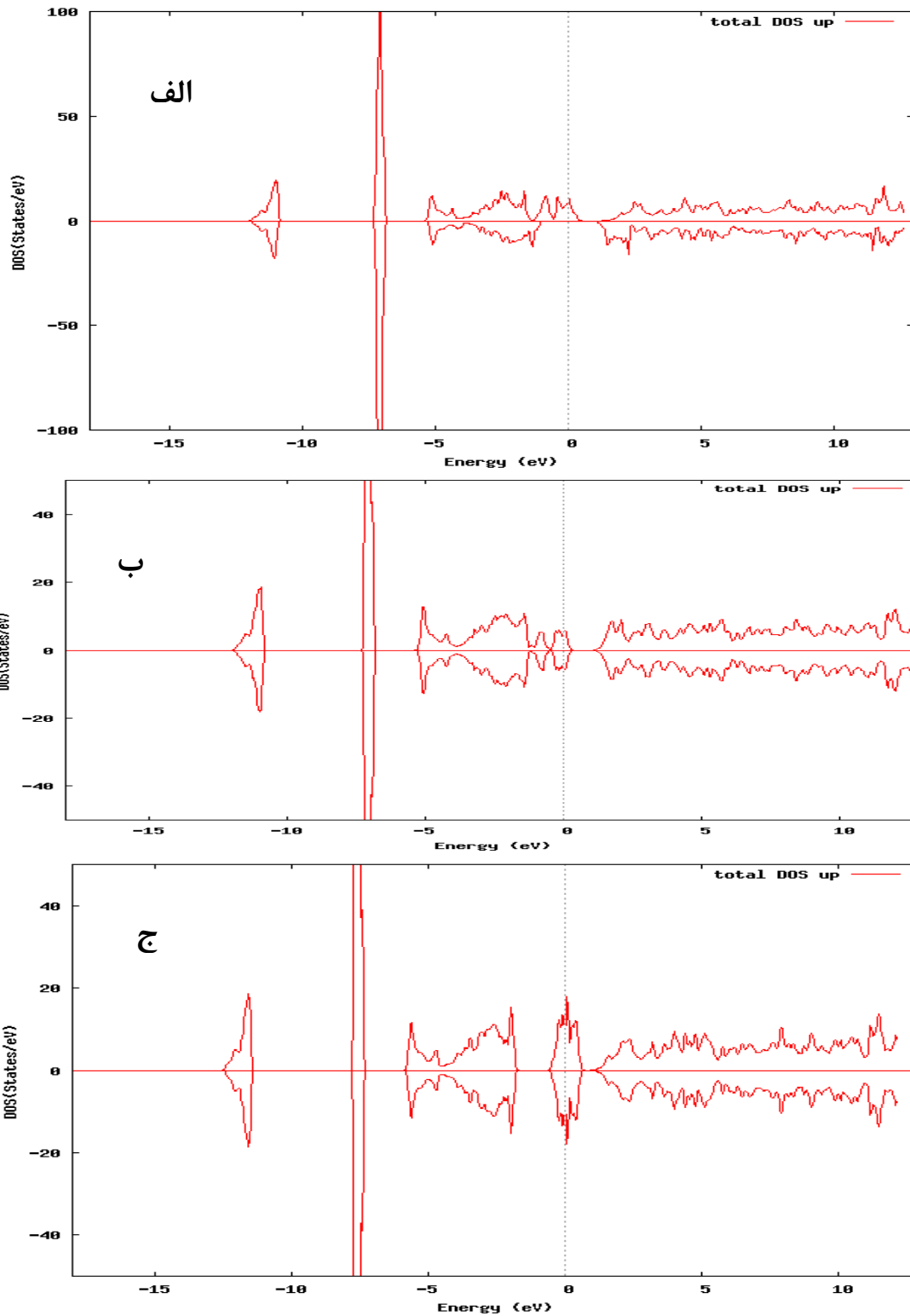
ادامه شکل ۴-۱۵: نمودار چگالی حالات برای ۶/۲۵٪ Cr-6 فرو، ب: چگالی حالات جزئی.



شکل ۴-۱۶: نمودار چگالی حالات کل برای ۶/۲۵٪ Cr-6، الف: در فاز آنتی، ب: در فاز پارا.



شکل ۴-۱۷: نمودار چگالی حالات کل برای Cr-12/5%، الف: در فاز فرو، ب: در فاز آنتی، ج: در پارا.



شکل ۴-۱۸: نمودار چگالی حالات کل برای Cr-25%. الف: در فاز فرو، ب: در فاز آنتی، ج: در فاز پارا.

رفتار نیمه فلزی به رفتاری گویند که در آن یک نوع اسپین بالا یا پایین در تراز فرمی بدون گاف

بوده و قطبش اسپینی برای آن ۱۰۰ درصد است و اسپین با جهت مخالف رفتار نیمه رسانایی یا عایقی دارد [۸۴،۸۵]. به طور مثال در آلیش کروم در فاز فرو، ماده برای الکترون های با اسپین بالا رفتار فلزی و برای اسپین پایین رفتار نیمه رسانایی دارد این رفتار در صنایع اسپینترونیک کاربرد زیادی دارد [۸۴،۷۸]. گاف نیمه فلزی که میزان پایداری حالت نیمه فلزی را نشان می دهد به صورت کمینه مقادیر $E_C - E_F$ و $E_F - E_V$ تعریف می شود. هر چه میزان این گاف کمتر باشد، پایداری رفتار نیمه فلزی بیشتر خواهد شد و احتمال چرخش اسپینی بیشتر خواهد شد. به عبارتی در قطعاتی که این ویژگی را دارا می باشند پاسخ مناسبی به اعمال میدان مغناطیسی می دهند. مقادیر گاف نیمه فلزی برای آلیش های مربوطه در جداول ۴-۱۱ و ۴-۱۲ ذکر شده است.

جدول ۴-۱۱: مقادیر گاف نیم فلزی برای آلیش Cr.

گاف اسپینی (ev)	$E_C - E_F$ (ev)	$E_F - E_V$ (ev)	آلیش Cr
۱/۴۴	۱	۰/۴۴	۶/۲۵ درصد فرو
۱/۸۳	۱/۱۳	۰/۷	۱۲/۵ درصد فرو
۲/۰۶	۱/۰۶	۱	۲۵ درصد فرو

جدول ۴-۱۲: مقادیر گاف نیم فلزی برای آلیش Fe.

گاف اسپینی (ev)	$E_C - E_F$ (ev)	$E_F - E_V$ (ev)	آلیش Fe
۱/۲	۱	۰/۲	۶/۲۵ درصد فرو
۱/۶	۱/۲۹	۰/۳۱	۱۲/۵ درصد فرو
۱/۳۹	۱/۳۴	۰/۰۵	۲۵ درصد فرو

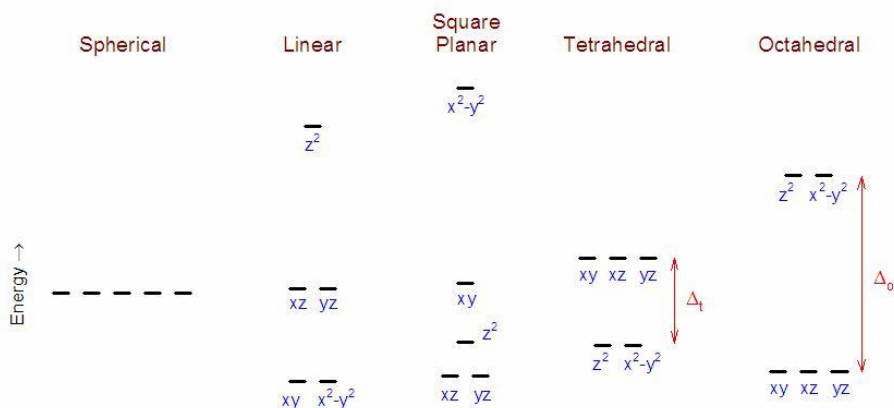
به طور مثال گاف نیم فلزی برای $Cr-6/25$ برابر $(eV) 0.44$ می باشد.

۶-۴ ساختار نواری

همانطور که در فصل قبل گفته شده است، برای محاسبه ساختار نواری نکته مهم بعد از انجام محاسبات خود سازگار و تعیین انرژی فرمی، انتخاب راستاهای پرتقارن در ناحیه کاهش ناپذیر بریلوئن برای انجام محاسبه نوارهای انرژی می باشد. اما قبل از ارائه ساختار نواری کمی در مورد نحوه تغییر گاف نواری در DMSs توضیح می دهیم. در مواردی که ما ناخالصی وارد می کنیم، شاهد تغییراتی در میزان گاف نواری هستیم، این بدین معنی می باشد که در این وضعیت ترازهایی در گاف نواری ظاهر می شوند که در حالت بدون آلایش وجود نداشتند. علت بروز چنین وضعیتی را در ادامه توضیح می دهیم.

۶-۴-۱ ساختار الکترونی ترازهای 3d ناخالصی های عناصر واسطه در نیمه رساناها:

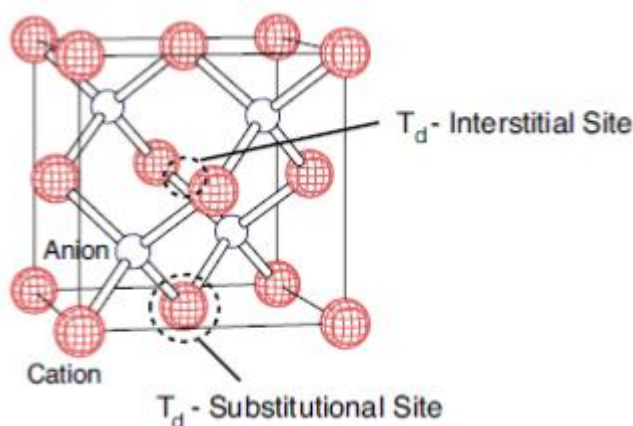
اوربیتال های d فلزات واسطه در اثر میدان بلوری میزبان شکافته می شوند. این شکافتگی به فراخور تقارنی که در ساختار هر یک از بلورهای میزبان وجود دارد متفاوت است، شکل ۴-۱۹ شکافتگی ها را نشان می دهد:



شکل ۴-۱۹: شکافتگی اوربیتال d در اثر میدان بلوری در تقارن های متفاوت.

نحوه هیبریداسیون : ۱-۱-۶-۴

در بلور با ساختار زینک بلند بعد از شکافتگی اوربیتال d، بسته به موقعیت تراز آلاینده در بلور، دو وضعیت را شاهد هستیم: موقعیت جایگزینی یا تعویضی^۱ و موقعیت بین جایگاهی^۲. شکل ۴-۲۰ موقعیت قرار گیری تراز d ناخالصی را در این دو جایگاه نشان می دهد.

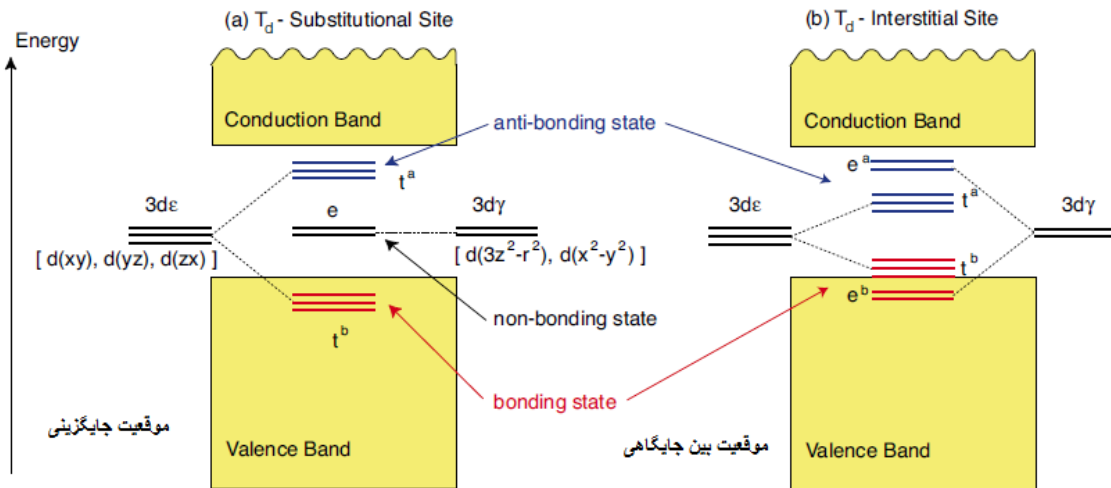


شکل ۴-۲۰: طرح شماتیک محل های قرار گیری اتم های ناخالصی عناصر واسطه [۷۷].

در موقعیت جایگاه های اتمی (جایگزینی) یک اوربیتال $3d\epsilon(xy, yz, zx)$ با اوربیتال های p و لیگاند s به شدت هیبرید می شود (هیبریداسیون p-d) و یک حالت پیوندی (t_b) در نوار ظرفیت تشکیل می دهد و به دنبال آن حالت ضد پیوندی (t_a) به سمت گاف نواری هل داده می شود. از طرفی یک اوربیتال $3d\gamma(x^2-y^2, 3z^2-r^2)$ به واسطه هیبریداسیون ضعیف p-d یک حالت غیر پیوندی (e) به شدت جایگزیده تشکیل می دهد [۸۶]. این وضعیت معمولاً منجر به حالت پایه اسپینی زیادی می - شود که در آن شکافتگی تبدلی بزرگتر از شکافتگی میدان بلوری می باشد. بر خلاف حالت قبل،

¹ Substitutional
² interstitial

هنگامی که ناخالصی تراز d فلز واسطه در فضاهای بین جایگاهی اتمی باشد، هر دو حالت (اوربیتال) $3d\epsilon$ و $3d\gamma$ می توانند هیبریداسیون قوی ای با لیگاند s و اوربیتال p تشکیل دهند. بنابراین ترتیب ترازهای t_a و e_a در موقعیت های معکوس نسبت به هم در حالت بین جایگاهی و جایگزیده حضور دارند، که منجر به یک توالی ترازوی کاملاً متفاوت می گردد.



شکل ۴-۲۱: طرحی از ساختار الکترونی ناخالصی تراز 3d فلزات واسطه در نیمه رسانا [۷۷].

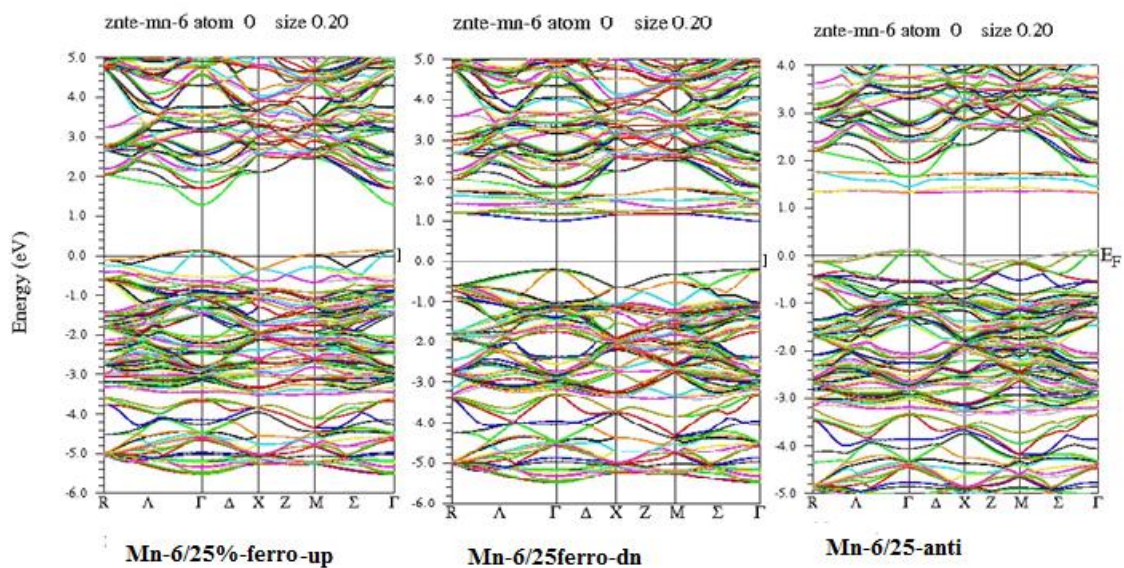
در بخش چگالی حالت ها در مورد گاف نیمه فلزی آلایش های که خاصیت نیمه فلزی دارند صحبت کرده ایم. گاف نواری در نیمه رساناها، اندازه گاف بین قله نوار ظرفیت و انتهای نوار رسانش می باشد که برای اسپین های بالا و پایین محاسبه شده است. آلایش های مختلف Mn خاصیت نیمه رسانایی دارند. گاف های اسپینی بالا و پایین را برای در صدهای متفاوت فرو و آنتی در جدول ۴-۱۳ ذکر کرده ایم. فاز پارا فاقد گاف می باشد.

جدول ۴-۱۳: مقدار گاف نواری و انرژی فرمی در آلیش Mn.

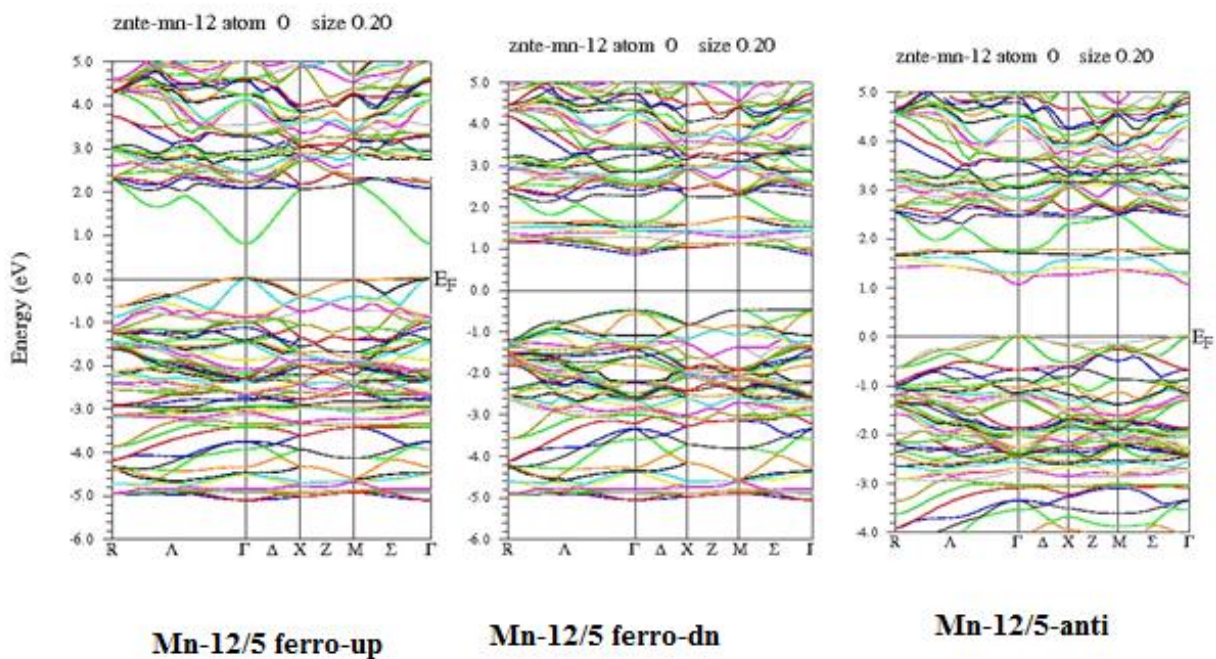
آلیش Mn	گاف اسپین بالا (eV)	گاف اسپین پایین (eV)	E_f (eV)
۲۵-فرو	۰/۷۵	۱/۲	۰/۲۶۰۳۶
۱۲/۵-فرو	۰/۷۸	۱/۴	۰/۲۴۹۹۶
۶/۲۵-فرو	۱/۱۷	۱/۲	۰/۲۸۷۷۲
۲۵-آنتی	۰/۹۴	---	۰/۲۳۹۲۱
۱۲/۵-آنتی	۱/۰۶	---	۰/۲۳۳۰۷
۶/۲۵-آنتی	۱/۱۵	----	۰/۲۷۶۶۸

ساختار نواری برای درصد‌های مختلف آلیش Mn، Fe و Cr محاسبه که در ادامه مبحث ارائه خواهد شد. با توجه به اینکه چگالی حالت اسپین بالا و چگالی حالت اسپین پایین در فاز آنتی یکسان می باشد لذا تنها یکی از حالت ها (اسپین بالا) برای رسم ساختار نواری در فاز آنتی در نظر گرفته می شود. ولی در فاز فرو هر دو حالت اسپینی بالا و پایین رسم می شود.

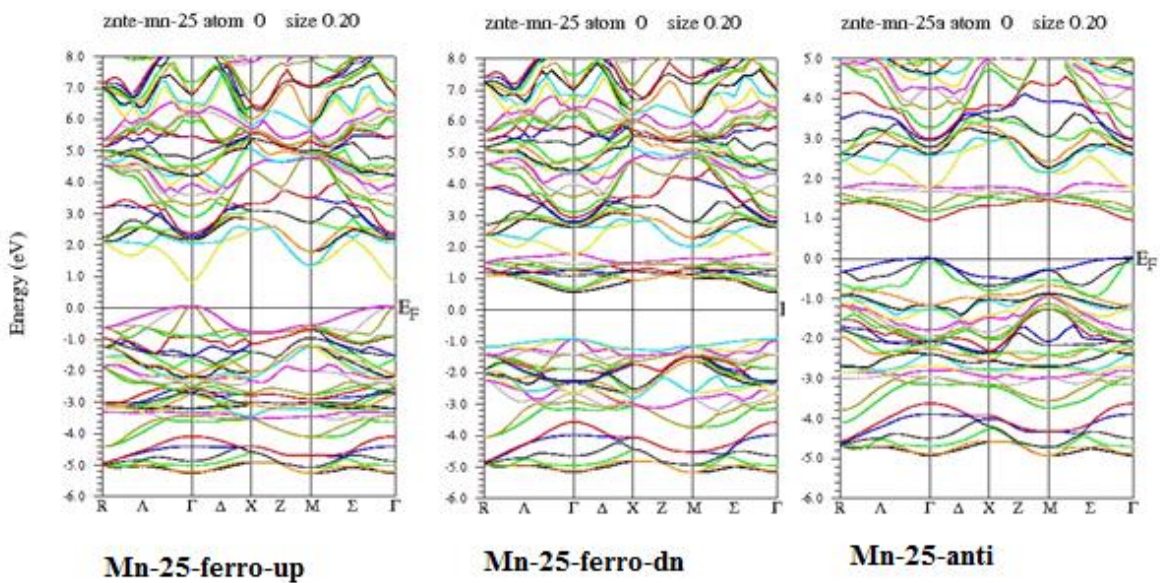
شکل های ۴-۲۲ تا ۴-۲۴ ساختار نواری برای آلیش منگنز را نشان می دهند. این نمودار ها در راستاهای پر تقارن در منطقه اول بریلوئن رسم شده اند.



شکل ۴-۲۲: نمودار های ساختار نواری ZnTe: Mn در آرایش ۶/۲۵ درصد.



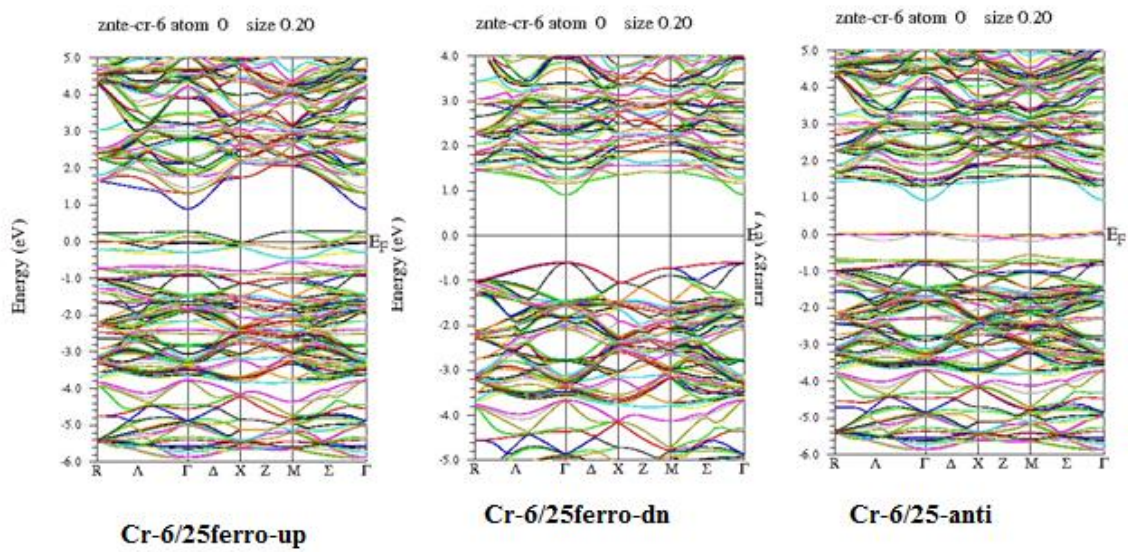
شکل ۴-۲۳: نمودار های ساختار نواری ZnTe: Mn در آرایش ۱۲/۵ درصد.



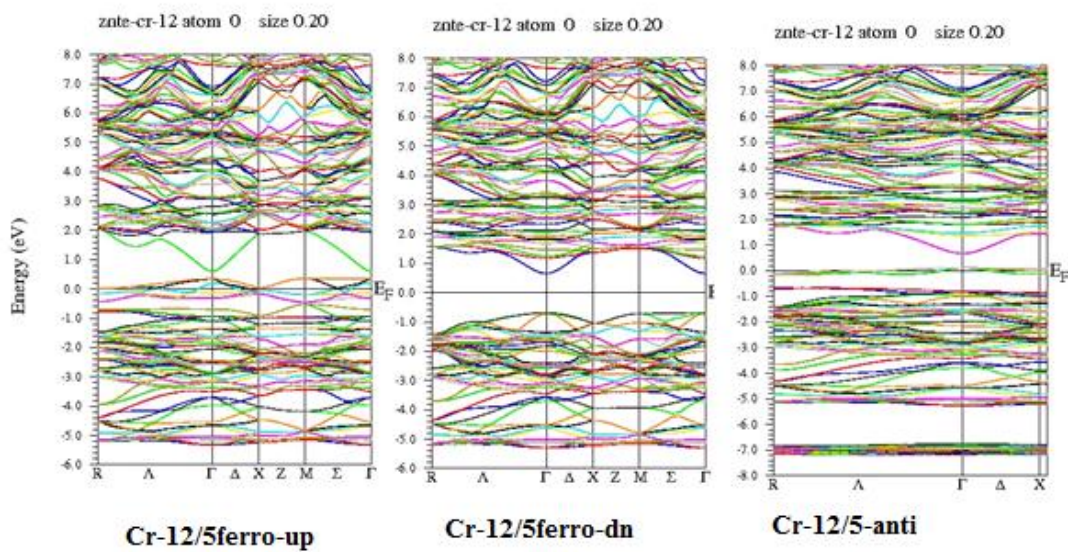
شکل ۴-۲۴: نمودارهای ساختار نواری ZnTe: Mn در آرایش ۲۵ درصد.

در هر سه آرایش بالا گاف نواری مشاهده شده مستقیم می باشد. در فاز فرو ساختار نواری اسپین های بالا و پایین با هم تفاوت دارند. به عبارتی مقدار گاف نواری در حالت اسپین پایین در هر سه درصد آرایش بیشتر از گاف نواری اسپین بالا می باشد که نشان از خاصیت فرومغناطیسی این ترکیبات می باشد. فاز آنتی فرو نیز دارای گاف نواری نیمه رسانایی مستقیم می باشد. مقادیر این گاف ها در جدول ۴-۱۳ آمده است.

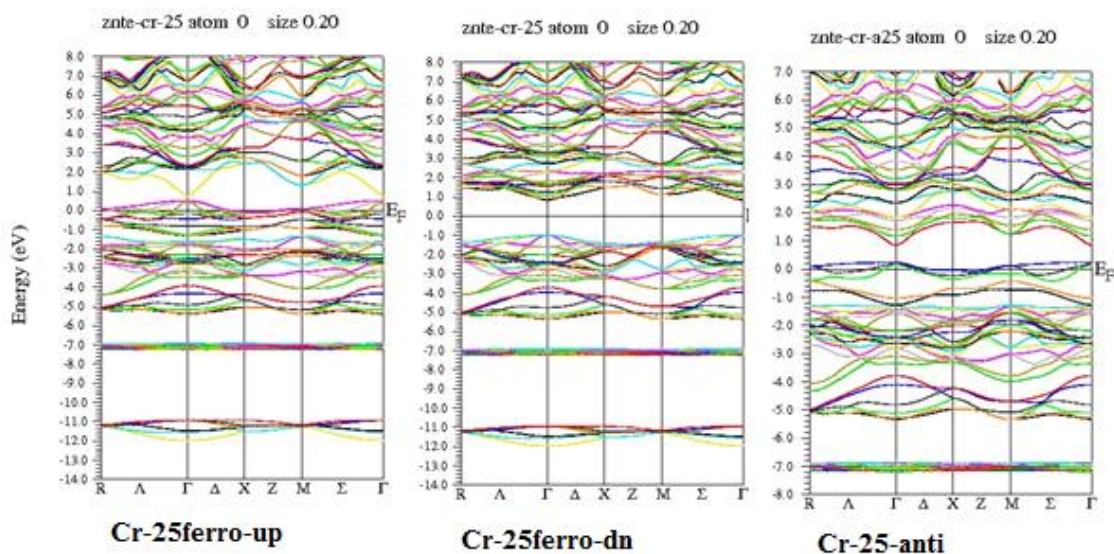
در ادامه شکل های ساختار نواری آرایش کروم را در شکل های ۴-۲۵ تا ۴-۲۷ نشان داده شده است.



شکل ۴-۲۵: نمودارهای ساختار نواری برای ZnTe:Cr ۶/۲۵ درصد.



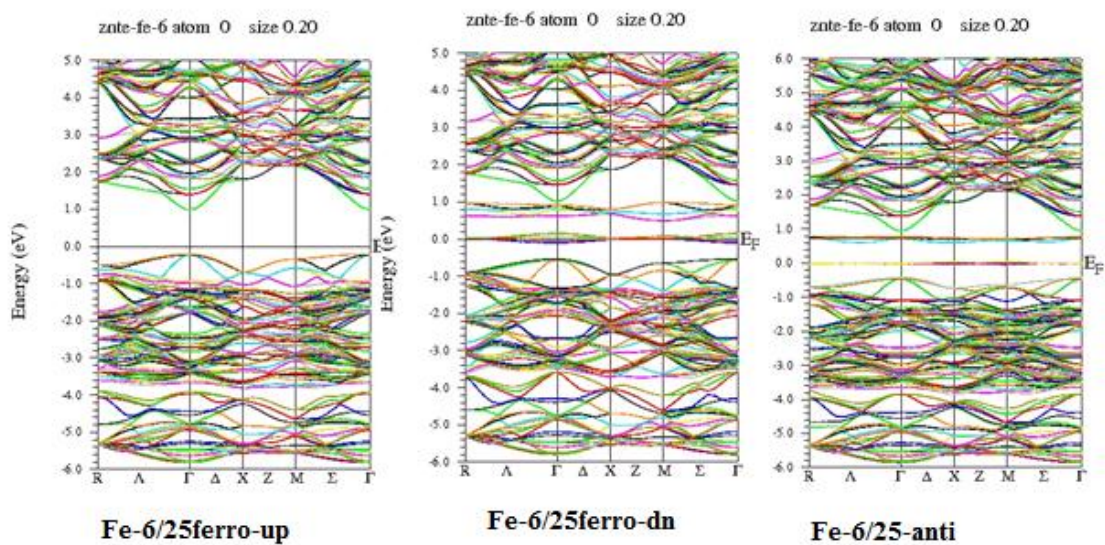
شکل ۴-۲۶: نمودارهای ساختار نواری برای ZnTe:Cr ۱۲/۵ درصد.



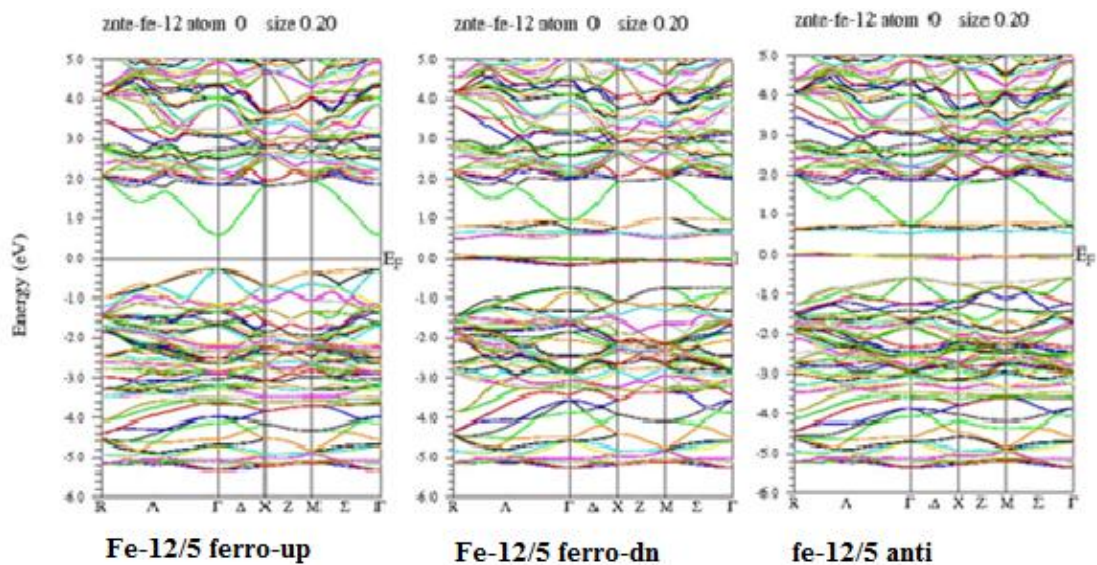
شکل ۴-۲۷: نمودارهای ساختار نواری برای ZnTe:Cr ۲۵ درصد.

همانطوریکه در شکل های بالا نشان داده شده است، در هر سه آرایش در فاز آنتی فرو مغناطیس نوارهای انرژی در تراز فرمی ظاهر شده اند. لذا این ترکیبات در فاز آنتی فرو فاقد گاف نواری میباشند. شکل ساختار نواری در فاز فرو نشان می دهد که در هر سه آرایش در حالت اسپین بالا نوارهای انرژی در تراز فرمی حضور دارند و ماده در این حالت فاقد گاف می باشد. اما در حالت اسپین پایین گاف نواری مستقیم مشاهده می شود. پس همانطور که در قسمت چگالی حالت ها گفته شد، فازهای فرو این ترکیبات نیمه فلز می باشند. مقادیر گاف نیمه فلزی و اسپینی در جدول ۴-۱۱ ذکر شده است.

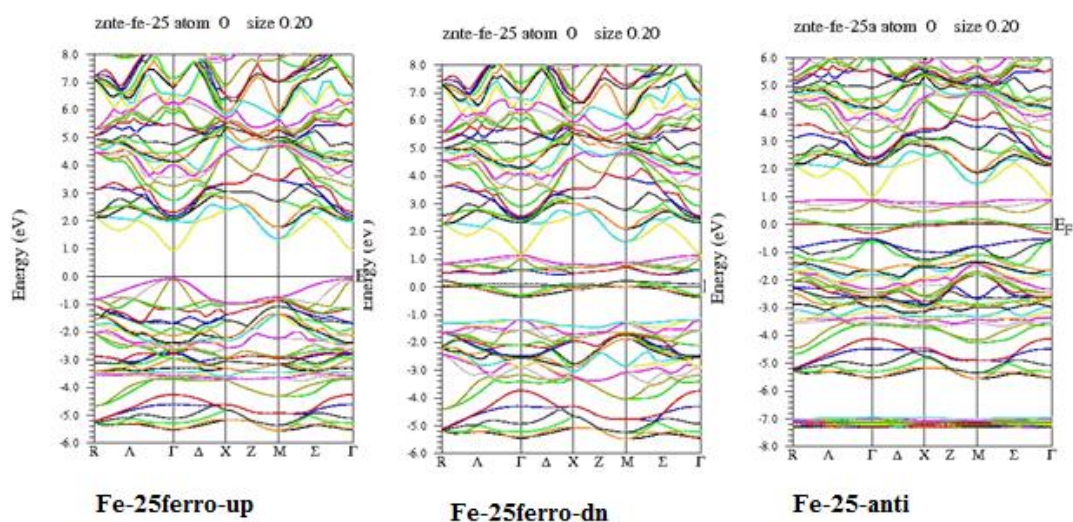
در شکل های ۴-۲۸ تا ۴-۳۰ نمودارهای ساختار نواری آرایش آهن در دو فاز فرومغناطیس و آنتی فرومغناطیس نشان داده شده است.



شکل ۴-۲۸ نمودار ساختارهای نواری برای ZnTe:Fe ۶/۲۵ درصد.



شکل ۴-۲۹: نمودار ساختارهای نواری برای ZnTe:Fe ۱۲/۵ درصد.



شکل ۴-۳ نمودار ساختارهای نواری برای ZnTe:Fe ۲۵ درصد.

ساختار نواری مشاهده شده در آرایش آهن خواصی مشابه با آرایش آهن را نشان می دهد. با این تفاوت که در فاز فرو در حالت اسپین بالا گاف نواری مستقیم وجود دارد و در حالت اسپین پایین گافی مشاهده نمی شود. مقادیر این گاف ها (نیمه فلزی و اسپینی) در جدول ۴-۱۲ آورده شده است. در حالت آنتی نیز ماده فاقد گاف می باشد.

نتیجه گیری

نظریه تابعی چگالی یکی از روشهای مطالعه دستگاه های بس ذره ای می باشد. ما در این پایان نامه با استفاده از این نظریه و کد محاسباتی Wien2k به بررسی زینک تلوراید (نیمه رسانای II-VI) خالص و آلییده با فلزات واسطه از قبیل منگنز، آهن و کروم پرداختیم. نتایج حاصله از این کار به شرح ذیل می باشد:

الف) حالت خالص: ابتدا با دو تقریب GGA و LDA به بررسی خواص ساختاری، الکترونی زینک تلوراید پرداختیم. با بهینه سازی حجم بر حسب انرژی، حجم و ثابت شبکه بهینه شده را یافتیم. برخی از پارامترها از قبیل مدول حجمی، بار داخل کره مافین تین و بار بین جایگاهی، طول و زاویه پیوند نیز محاسبه شده اند. چگالی حالات کلی و جزئی ترکیب و اتم های آن محاسبه شد که نشان می دهد ماده خاصیت نیمه رسانایی و غیر مغناطیسی دارد. سپس ساختار نواری محاسبه و مقدار گاف نواری را به دست آوردیم. شکل ساختار نواری نشان داد که ماده نیمه رسانای مستقیم می باشد. مقدار گاف نواری و مدول حجمی از هر دو تقریب LDA و تقریب GGA محاسبه گردید.

ب) حالت آلییده: زینک تلوراید را با فلزات واسطه از قبیل آهن، منگنز و کروم و با غلظت های ۶/۲۵، ۱۲/۵ و ۲۵ درصد آرایش دادیم و با تقریب GGA به بررسی خواص ساختاری، الکترونی و مغناطیسی ترکیبات حاصله پرداختیم.

کمینه انرژی سیستم را بر حسب حجم آرایش های مختلف محاسبه و ثابت های شبکه جدید (بهینه شده) را به دست آوردیم.

سپس برای تعیین فاز پایدار مغناطیسی در حالت پایه انرژی ترکیب را در فازهای فرو، آنتی فرو و پارامغناطیس و در آرایش های متفاوت محاسبه کردیم. مقایسه انرژی فاز های مختلف نشان داد که فاز پایدار در آرایش های ۶/۲۵ درصد منگنز، ۶/۲۵ و ۱۲/۵ درصد آهن و هر سه آرایش کروم،

فرومغناطیس و در سایر فازها حالت پایه مغناطیسی ترکیبات، آنتی فرو می باشد. منشأ این رفتارها به نوع مکانیسم تبدیلی حاکم در این ترکیبات بر می گردد.

محاسبه گشتاور مغناطیسی اتم ها نشان داد که عمده سهم در گشتاور مغناطیسی مربوط به ترازهای نیمه پر d اتم های ناخالصی (آلایش) می باشد.

با محاسبه چگالی حالت های کلی و جزئی، خواص تراپردی و مغناطیسی آلایش ها را بررسی کردیم. بر طبق نتایج حاصله فازهای فرو و آنتی فرو در آلایش Mn نیمه رسانا و فاز فرو تمامی آلایش های Fe و Cr رفتار نیمه فلز از خود نشان می دهند.

ساختار نواری ترکیبات را نیز محاسبه کردیم. مقادیر گاف نواری ترکیبات برای حالت با اسپین بالا و پایین را به دست آوردیم. گاف انرژی برای حامل های با اسپین پایین در این ترکیبات بیشتر از گاف انرژی برای حامل های با اسپین بالا می باشد.

مراجع

- [1] "compound semiconductors and other materials", WWW.ifm.liu.se/matephys/aanew/research/comp_oth/index.html (2001).
- [2] S. Hinckley, (2003), WWW.some.ecu.au/units.
- [3] Brian Ray, (1969), "**II-VI compounds**", Pergamon Press, London .
- [3] D.W.Palmer, (2002), "semiconductors-information", WWW.semiconductors.co.uk.
- [4] Wolfgang Facshinger, "Doping limits and band gap engineering in wide gape II-VI compounds", WWW.Williamandrew.com.
- [5] R.N Bhargava, (1988), "Materails growth and its impact on devices from wide band gap II-VI compounds", *J. Crystal Growth*.86, 873.
- [6] C. S. Ferekides, D. L. Morel, "Development of a II-VI-based high performance, high band gap device for thin-film tandem solar celld", WWW.nrel.gov/ncpv_prm/papers.
- [7] M. Wienecke, B. Reinhold, J.Rohrich, N. Achtziger, U. Reislohner, W. Withuhn. S. Hermann, (1999) , "Investigations on implantation doping of wide-bandgap II-VI compounds using radioactive dopants", *J. Phys. D:appl.Phys.* 32, 291.
- [8] W. Kohn, (1985), "**Density Functional Theory Fundaments and Applications**".
- [9] <http://www.Physics.html> accessed on :14th Des 2002. Ohio-state. Adu/aulbur/dft/bdft.
- [10] William J. Tropic and Michael E. Thomas, **Properties of Crystal And Glasses**, Source: Handbook of optics.
- [11] Dakota O'Dell, 2010 (accessed 14 March 2011)," MBE Growth and Characterization of ZnTe and Nitrogen-doped ZnTe on GaAs(1,0,0) Substrates", **Department of Physics, University of Notre Dame**.

- [12] Chemical Rubber Corporation, **Handbook of Chemistry and Physics**, 1999-2000, 80th edition, p.12-98
- [13] C. Kittel, "**Introduction to Solid State Physics**", (1976), 5th edition, p. 28.
- [14] Nowshad Amin, Kamaruzzaman Sopian and Makoto Konagai, 15 August 2007, "Numerical modeling of CdS/CdTe and CdS/CdTe/ZnTe solar cells as a function of CdTe thickness," **Solar Energy Materials and Solar Cells**, Vol. 91, no. 13, pp 1202-1208
- [15] H. Rozale, A. Lazreg, A. chahed and P. Ruterana, "Structural, electronic and optical properties of the wide-gap $Zn_{1-x}Cd_xTe$ ternary alloys", (2009) , **Superlattices and Microstructures** 46, 554-562.
- [16] S. Miyajima, K. Imagawa, M. Matsumoto, (2002), **Med. Phys.** 29, p.1421.
- [17] A. Parsons, S. Barthelemy, F.B. Brisa, N. Gehrels, J. Naya, j. Odom, S. Singh, C Stahl, J. Tueller, B. Teagarden, (1996), **Proc. SPIE** 2806, 432.
- [18] T. Watanabe, H. Sekiya, K. Takahisa, M. Tanikawa, Y. Ito, Nucl. Instrum, (1999), **Methods Phys. Rev. A** 436,155.
- [19] **THz Generation and Detection in ZnTe**, (accessed 14 March 2011).
- [20] Q.Wu, M.Litz, X.C.Zhang, (1996), **Appl.Phys.Lett.**68, 2924.
- [21] T. Jungwirth, K. Y. Wang, J. Masek, K. W. Edmonds, J. König, J. Sinova, M. Polini, N. A. Goncharuk, A. H. MacDonald, M. Sawicki, A. W. Rushforth, R. P. Campion, L. X. Zhao, C. T.Foxon, and B. L. Gallagher, (2005), **Phys. Rev. B** 72, 165204.
- [22] A. H. MacDonald, P. Schiffer, and N. Samarth, (2005), **Nature Mater.** 4, 195.
- [23] A. Bonanni, M. Kiecana, C. Simbrunner, T. Li, M. Sawicki, M. Wegscheider, M. Quast, H. Przybylinska, A. Navarro, Quezada, R. Jakiela, A.Wolos,W. Jantsch, and T. Dietl, (2007),**Phys. Rev. B** 75, 125210.

- [24] S. J. Pearton, W. H. Heo, M. Ivill, D. P. Norton, and T. Steiner, (2004), **Semicond. Sci. Technol.** 19, R59.
- [25] Ohno, H., 1998, **Science** 281, 951.
- [26] M. A. M.Gijs, and G. E. W. Bauer, (1997), **Adv. Phys.**46, 285.
- [27] , S. M. Thompson, (2008), **J. Phys. D** 41, 093001.
- [28] S. Yuasa, A. Fukushima, H. Kubota, Y. Suzuki, and K. Ando, (2006), **Appl. Phys. Lett.** 89, 042505.
- [29] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand, (2000), **Science** 287, 1019.
- [30] Zunger, A., 1986, **in Solid State Physics**, edited by F. Zeits, H.Ehrenreich, and D. Turnbull Academic, New York ,Vol. 39, p. 275.
- [31] W.H. Xie, B.G. Liu, (2004), **J. Appl. Phys.** 96, 3559.
- [32] E. Kulatov, Y. Uspenskii, H. Mariette, J. Cibert, D. Ferrand, H. Nakayama, H. Ohta, (2003), **J. Supercond.**16, 123.
- [33] H. Katayama-Yoshida, K. Sato, T. Fukushima, M. Toyoda, H. Kizaki, V.A. Dinh, P.H. Dederichs, (2007), **Phys. Stat. Sol.(a)**204, 15.
- [34] T.M.Giebultowicz, P. Klosowski, N. Samarth, H. Luo, J. K. Furdyna, J. yne, (1993), **Phys. Rev.**B48, 12817.
- [35] X.Liu, U.Bindley, Y.Sasaki, J.K.Furdyna, (2002), **J.Appl.Phys.** 91, 2859.
- [36] H.Kepa, LeVanKhoi, C.M.Brown, M.Sawicki, J.K.Furdyna, T.M.Giebultowicz, T. Dietl, (2003), **Phys.Rev.Lett.** 91, 087205.
- [37] H.Kepa, LeVanKhoi, C.M.Brown, M.Sawicki, J.K.Furdyna, T.M.Giebultowicz, T. Dietl, (2003), **Phys.Rev.Lett.** 91, 087205.

[38] F. Boutaiba, A. Zaoui b, M. Ferhat, (2009), "Fundamental and transport properties of ZnX, CdX and HgX (X = S, Se,Te) compounds", **Superlattices and Microstructures**, 46, 823832.

[39] Yu. F. Vaksmana, Yu. A. Nitsuk, V. V. Pavlova, Yu. N. Purtov, A. S. Nasibov, and P.V. Shapkin, (2007), "Preparation and Optical Properties of the Co-Doped ZnTe Single Crystals", **Original Russian Text** © published in Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov, Vol. 41, No. 6, pp. 679–682.

[40] S. Amari, S. Méçabih, B. Abbar, B. Bouhafs, (2011), "Half-metallic ferromagnetism in ZnCrTe and CdCrTe: Ab initio study", **Computational Materials Science** 50, 2785–2792.

[41] R.M.Martin, (2004), "**Electronic structure: basic theory and practical methods**", Cambridge university press, Cambridge (UK).

[42] R.M.Dreizler, and E.K.U.Gross, (1990), "**Density Functional Theory**," Springer Verlag, Berlin.

[۴۳] سید جواد هاشمی فرد، (۱۳۸۷) " آشنایی با مطالعات مغناطیسی در چارچوب نظریه تابعی چگالی"، مدرسه پاییزه ی نظریه تابعی چگالی، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی اصفهان، ۱۲-۱۴.

[44] R. Jones and O. Gunnarsson, (1989), " the density functional formalism, its applications and prospects", **Reviews of Modern Physics** 61, 989.

[45] J. P. Perdew, et al., (1992), **Phys.Rev.** B46, 6671-6686.

[46] N. M. Ashcroft and Mermin, (correll university, 1975), **solid states physics**.

[47] P. Hohenberg, and W. Kohn, (1964), " inhomogenous Electron Gas", **Phys Rev** .B136, 864.

[48] W. Kohn and L. J. Sham, (1965), " self consistant Equations Including Exchange and correlation Effects", **Phys Rev.** A 140, 1133.

[49] R.G.Parr and W.Yang, (1989), "**Density-Functional Theory of Atoms And Molecules**", Oxford University Press. New York Clarendon Press. Oxford.

- [50] J. P. Perdew, and A. Zunger, " Self interaction correction to density functional approximation for many electrons", **Phys Rev.** B23, 5048.
- [51] J. P. Perdew and Y. Wang, **Phys. Rev.** B45, (1992) 13244
- [52] S. Burke, M. Ernzerhof and J. P. Perdew, (1981), **Phys Rev.** Lett. (1996) 3856.
- [53] M. Richer, (1991), "Band structure theory of magnetism in 3d- 4f compounds", **journal of Physical C** 31,1017.
- [54] J.R. Reitz, (1995), **Solid state Phys.**11.
- [55] J. M. Wills, O. Eriksson et al., arxive: **cond- mat/9912173**
- [56] S. Sunao, Y. Isaku, et al., (1996), **Jpn. J. Appl.** Vol 36, 3151.
- [57] J. C. Slater, (1973), **Phys. Rev.** 51, 864.
- [58] S. Yu. Savrasov and D. Yu. Savrasov, (1992), **Phys. Rev.** B46, 12181.
- [59] U.V. Lehmann, E. P. Smirnova et al., (1996), **Phys. Rev.** B54, 3151.
- [60] H. Bross, G. Bohn, et al., (1970), **Phys. Rev.** B2, 3098.
- [61] R. D. King-Smith and D. Vanderbilt, (1994), **Phys. Rev.** B49, 5828.
- [62] C. R. A. Catlow, et al., (1994), **J. Matter. Chem.** 4, 729- 781.
- [63] K. Kusaba, T. Kikegawa, (2002), **J. Phys. Chem. Solids** 63, 651- 655
- [64] C. R. A. Catlow, et al., (1993), **Solid state Chem.** 106, 13-26.
- [65] P. Balaha, K. Schwarz, P. I. Sarantin, et al., (1990), **Com- Phys. Comm.** 59, 339-415
- [66] P. Balaha, K. Schwarz, (2002), **WIEN2K**, Vienna University of technology, Austria.
- [67] P. Balaha, et al., (1992), **Phys. Rev.** B46, 1321-1325 .

[68] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, (2001), "**Wien2k. An Augmented Plane Wave plus local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties**", Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Wien, Austria, (ISBN 3-9501031-1-2).

[69] O. Madelung (Ed.), "Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology", Landolt-Börnstein, New Series, Group III, **Springer-Verlag**, Berlin. vol. 17, Parts a and b, 1982; vol. 22, Part a, 1987

[70] Z. Charifi, F. ElHaj Hassan, H. Baaziz and Sh. Khosravizadeh, (2005), "Structural and electronic properties of the wide-gap $Zn_{1-x}Mg_xS$, $Zn_{1-x}Mg_xSe$ and $Zn_{1-x}Mg_xTe$ ternary alloys", J. Phys.: **Condens. Matter** 17, 7077–7088.

[71] Mei Guo; Guoying Gao, Yunxiang H, (2011) , "Magnetism and electronic structure of Mn- and V-doped zinc blende ZnTe from first-principles calculations", j. **magnetism and magnetic semiconductor** 323, 122-16.

[72] http://en.wikipedia.org/wiki/Zinc_telluride

[73] S. Amari, S. Méçabih, B. Abbar and B. Bouhafs, (2011), "Half-metallic ferromagnetism in ZnCrTe and CdCrTe: Ab initio study", **Computational Materials Science** 50, 2785–2792.

[74] J. Singh, (1995), "Semiconductor optoelectronics - physics and technology", **McGraw**, USA, 69-75.

[75] Shengqiang Zhou a, K. Potzger a, Qingyu Xu a,b, G. Talut a, M. Lorenz c, W. Skorupa a, M. Helm a(2009), "Ferromagnetic transition metal implanted ZnO: A diluted magnetic semiconductor", **Vacuum** 83, S13–S19.

[76] A.E. Merad, M.B. Kanouna, S. Goumri.Said, (2006), " Ab initio study of electronic structures and magnetism in ZnMnTe and CdMnTe diluted magnetic semiconductors", j. **Magnetism and Magnetic Materials** 302, 536–542.

[77] K. Sato, et al., (April–June 2010), First-principles theory of dilute magnetic semiconductors, **REVIEWS OF Modern Physics**, Volume 82.

- [78] B.G.Liu, (2005), Lecture Notes in Physics (**Springer, Berlin**), Vol.676, p. 267–291.
- [79] Akai, H., (1998), **Phys. Rev. Lett.** 81, 3002.
- [80] Kanamori, J., and K. Terakura, (2001), **J. Phys. Soc. Jpn.** 70, 1433.
- [81] Dalpian, G. M., S. H. Wei, X. G. Gong, A. J. R. da Silva, and A. Fazzio, (2006), **Solid State Commun.** 138, 353.
- [82] Goodenough, J. B., (1955), **Phys. Rev.** 100, 564.
- [83] Kanamori, J., (1959), **J. Phys. Chem. Solids** 10, 87.
- [84] Xin-feng Ge, Yuan-minZhang, (2009), First-principlesstudyofhalf-metallic ferromagnetismin $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$, **J. Magnetism and Magnetic Materials** 321, 198–202
- [85] X.Y.Cui, J. E. Medvedeva, B. Delley, A. J. Freeman, and C. Stampfl, (2007), **Phys. Rev.** B75, 155205.
- [86] Žutić, I., J. Fabian, and S. Das Sarma, (2004), **Rev. Mod. Phys.** 76, 323.

Abstract

Density functional theory (DFT) is a method to study many body systems. The most important approximations applied in DFT are local density approximation (LDA) and generalized gradient approximation (GGA). These approximations in wide range of cases have been demonstrated acceptable results.

In the first chapter of this thesis, we have introduced II-VI semiconductors and diluted magnetic semiconductors (DMSs). In second chapter, DFT and wien2k code have been described. Structural and electronic properties of pure ZnTe were investigated in chapter three. In chapter 4 we investigated structural, electronic and magnetic properties TM-doped ZnTe by GGA.

Keywords: diluted magnetic semiconductors (DMSs), density functional theory (DFT), generalized gradient approximation (GGA), density of states, half-metallic behavior.



Shahrood University of Technology
Faculty of Physics

Master of Science Thesis

**Theoretical study on structural, electronic and magnetic
properties of magnetic ions-doped zinc telluride**

Meysam Akhishjan

Supervisors:

Dr. Mohamad Ebrahim Ghazi

Dr. Morteza Izadifard

February 2013