

صلى الله عليه وسلم



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده : فیزیک

رشته : نانوفیزیک

عنوان :

مطالعه تنوری خواص مغناطیسی نیمرسانای ZnS:TM

دانشجو :

زهرا رضایی

اساتید راهنما :

دکتر مرتضی ایزدی فرد

دکتر محمد ابراهیم قاضی

پایان نامه کارشناسی ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

بهمن

۱۳۹۱

ب

دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده : فیزیک

پایان نامه ارشد خانم زهرا رضایی

تحت عنوان :

مطالعه تنوری خواص مغناطیسی نیم رسانای ZnS:TM

در تاریخ ۹۱/۱۱/۲۴ توسط کمیته تخصصی زیر جهت اخذ مدرک کارشناسی ارشد مورد ارزیابی

و با درجه مورد پذیرش قرار گرفت .

امضا	اساتید مشاور	امضا	اساتید راهنما
	نام و نام خانوادگی : دکتر محمد ابراهیم قاضی		نام و نام خانوادگی : دکتر مرتضی ایزدی فرد
	نام و نام خانوادگی :		نام و نام خانوادگی :

امضا	نماینده تحصیلات تکمیلی	امضا	اساتید داور
	نام و نام خانوادگی :		نام و نام خانوادگی :
			نام و نام خانوادگی :
			نام و نام خانوادگی :
			نام و نام خانوادگی :

این پایان نامه را ضمن تشکر و سپاس بیکران تقدیم می نمایم به:

- محضر ارزشمند پدر و مادر عزیزم به خاطر همه ی تلاشهای محبت آمیزی که در دوران مختلف زندگی ام انجام داده اند و بامهربانی چگونه زیستن را به من آموخته اند.

- به همسر مهربانم که در تمام طول تحصیل همراه و همگام من بوده است . او که با واژه ی نجیب و مغرور تلاش آشنایی دارد و تلاش راستین را می شناسد و عطر رویایی آن را استشمام می کند و مرا در راه رسیدن به اهداف عالی یاری می رساند .

تشکر و قدردانی

شکر شایان نثار ایزد منان که توفیق را رفیق راهم ساخت تا این پایان نامه را به پایان برسانم . از اساتید راهنمای خود ، جناب آقای دکتر مرتضی ایزدی فرد و دکتر محمدابراهیم قاضی که همواره نگارنده را مورد لطف و محبت خود قرار داده و با نکته های دلاویز و گفته های بلند ، صحیفه های سخن را علم پرور نموده و همواره راهنما و راه گشای بنده در اتمام واکمال این پایان نامه بوده اند کمال تشکر و قدردانی را دارم .

تعهدنامه

اینجانب **زهرا رضایی** دانشجوی کارشناسی ارشد رشته **نانو فیزیک** دانشکده **فیزیک** دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه **مطالعه تئوری خواص مغناطیسی نیمرسانای ZnS: TM** تحت راهنمایی **دکتر مرتضی ایزدی فرد و دکتر محمد ابراهیم قاضی** متعهد می شوم .

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .
- در استفاده از نتایج پژوهش های محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است .
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام <<دانشگاه صنعتی شاهرود >> و یا << Shahrood University of Tecnology >> به چاپ خواهد رسید .
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آوردن نتایج اصلی پایان نامه تاثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد .
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود .
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد .

چکیده

در این پایان نامه ، ساختار الکترونی و خواص مغناطیسی ترکیب نیمرسانای سولفیدروی آلاییده با عناصر واسطه Cr ، Mn و Fe با درصدهای 6/25% ، 12/5% و 25% مورد بررسی قرار گرفته است . در فصل اول به طور اجمالی در مورد نیمرسانای ZnS و نظریه مغناطیسی مواد مطالبی ارائه گردیده است . در فصل دوم به بیان نظریه تابعی چگالی پرداخته ایم و نهایتاً با تعمیم نظریه تابعی چگالی ، معادلات تک ذره کوهن - شم بدست آمده است . در فصل سوم مروری از کارهای صورت گرفته توسط دیگران ارائه شد و سپس در فصل چهارم به مطالعه تئوری خواص مغناطیسی و الکترونی سولفیدروی خالص و آلایش یافته با عناصر واسطه کروم ، منگنز و آهن پرداختیم .

برای انجام این بررسی از کدمحاسباتی Wien2k که بر پایه نظریه تابعی چگالی استوار می باشد استفاده کرده ایم . برای انجام این محاسبات از تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) و تقریب تبدالی دقیق الکترون های همبسته (EECE) استفاده شده است .

نتیجه این مطالعه نشان داد که با جانشینی اتم مغناطیسی در شبکه مورد نظر ، ثابت شبکه دستخوش تغییرات منظمی می شود . بطوریکه با افزایش آلایش در هریک از نمونه های آلاییده ، ثابت شبکه کاهش می یابد که این امر به دلیل کوچکتر بودن شعاع یونی این عناصر در مقایسه با اتم روی می باشد .

مقایسه انرژی کل بین حالات فرومغناطیس ، آنتی فرومغناطیس و پارامغناطیس نشان دادند که فاز پایدار حالت پایه ترکیبات سولفیدروی آلاییده با کروم و آهن به ازای درصدهای اشاره شده فرومغناطیس است درحالی که نمونه آلاییده با منگنز آنتی فرومغناطیس است .

بررسی چگالی حالت های کلی این ترکیبات ، نشانگر رفتار نیمه فلزی نمونه های سولفیدروی آلاینده با اتم های مغناطیسی کروم و آهن است چگالی حالت های جزئی این نمونه ها نشان دادند که این رفتار ناشی از اوربیتال d عناصر مغناطیسی Fe و Cr است .

نتایج حاصل از محاسبه ساختارنواری نمونه های سولفیدروی آلاینده با عناصر مغناطیسی Cr ، Mn و Fe نشان دادند که این ترکیبات دارای گاف نواری مستقیم می باشند . همچنین مقادیر گاف نواری بدست آمده از محاسبات ساختارنواری مربوط به اسپین بالا و اسپین پایین هریک از نمونه ها در فاز پایدار آن ها با یکدیگر متفاوت بودند .

مقایسه گشتاورهای مغناطیسی نمونه ها نشان داد که با افزایش درصد آلیش کروم و آهن ممان مغناطیسی به مقدار نسبتاً کوچکی افزایش می یابد درحالی که مقدار آن برای نمونه آلاینده با منگنز صفر است .

کلید واژه : نیمرساناهای آلاینده با فلزات واسطه ، سولفیدروی آلاینده با فلزات واسطه ، تقریب شیب تعمیم یافته ، تقریب تبدالی دقیق الکترون های همبسته ، فازهای فرومغناطیس ، آنتی فرومغناطیس و پارامغناطیس

لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

1 . رضایی ، زهرا ؛ ایزدی فرد ، مرتضی ؛ قاضی ، محمدابراهیم . (1391) " مطالعه خواص الکترونی ومغناطیسی سولفیدروی آلیایده با فلزات واسطه " ، کنفرانس سالانه فیزیک ایران ، یزد

2 . رضایی ، زهرا ؛ ایزدی فرد ، مرتضی ؛ قاضی ، محمدابراهیم . (1391) " اثر آرایش کروم روی ساختار الکترونی و خواص مغناطیسی ZnS " ، کنفرانس ماده چگال ایران ، شاهرود

فهرست مطالب

فصل اول : مقدمه

- 1-1 مقدمه 2
- 2-1 نیم رساناهای مغناطیسی رقیق 2
- 3-1 ساختار بلوری 4
- 4-1 ساختار نواری 6
- 5-1 نظریه مغناطیسی مواد 7
- 1-5-1 مغناطش 7
- 2-5-1 پارامغناطیس ها 8
- 3-5-1 فرومغناطیس ها 9
- 4-5-1 دیامغناطیس ها 10
- 5-5-1 پادفرومغناطیس ها 10
- 6-5-1 فری مغناطیس ها 10
- 6-1 برهم کنش دوقطبی دوقطبی 11
- 7-1 برهم کنش تبدلی 12

فصل دوم : نظریه تابع چگالی و حل معادلات کوهن - شم

- 1-2 مقدمه 16
- 2-2 روش کوانتومی حل یک سیستم بس ذره ای 17
- 3-2 تقریب بورن - اپنهایمر 19
- 4-2 تقریب هارتری - فوک 21

23	5-2 چگالی الکترون ها
25	6-2 نظریه تابعی چگالی
26	7-2 نظریه توماس - فرمی
28	8-2 قضایای هوهنبرگ - کوهن
28	1-8-2 قضیه اول هوهنبرگ - کوهن
30	2-8-2 قضیه دوم هوهنبرگ - کوهن
31	9-2 معادلات تک الکترونی کوهن - شم
35	10-2 تابع انرژی تبادل - همبستگی
35	1-10-2 تقریب چگالی موضعی
36	2-10-2 تقریب شیب تعمیم یافته
38	3-10-2 تقریب شیب تعمیم یافته وو - کوهن
38	4-10-2 تابع های هیبرید
39	11-2 روش های حل معادلات کوهن - شم
40	1-11-2 روش امواج تخت بهبود یافته (APW)
41	2-11-2 روش امواج تخت بهبود یافته خطی (LAPW)
42	3-11-2 روش امواج تخت بهبود یافته خطی با اوربیتال های موضعی (LAPW+LO)

فصل سوم : مروری بر کارهای دیگران

44	1-3 مطالعات تئوری
44	1-1-3 سولفیدروی خالص (ZnS)
46	2-3 مروری بر کارهای نظری صورت گرفته روی DMS ها
46	ZnS:Cr 1-2-3

48	ZnS:Mn 2-2-3
50	ZnS:Fe 3-2-3
54	3-3 مطالعات تجربی
54	ZnS:Cr 1-3-3
57	ZnS:Fe 2-3-3
60	ZnS:Mn 3-3-3

فصل چهارم : بررسی خواص الکترونی و مغناطیسی ZnS خالص و آرایش یافته با عناصر واسطه

64	1-4 جزئیات محاسبات
65	1-1-4 بهینه سازی پارامترهای ورودی
71	2-4 بررسی خواص مغناطیسی نیم رساناهای ZnS:TM
71	1-2-4 فاز پایدار حالت پایه نیم رساناهای ZnS:TM
74	2-2-4 محاسبه ساختار نواری
83	3-2-4 چگالی حالات (DOS)
83	1-3-2-4 بررسی چگالی حالات و خواص مغناطیسی ZnS خالص
86	2-3-2-4 بررسی چگالی حالات و خواص مغناطیسی ZnS آلییده با عناصر مغناطیسی
96	3-3-4 بررسی گشتاورهای مغناطیسی در نیم رساناهای ZnS:TM
98	نتیجه گیری
100	مراجع

فهرست اشکال

فصل اول

- شکل (1-1): ساختار مکعبی زینک بلند 4
- شکل (1-2): ساختار شش گوشه وورت سایت که از دو زیر شبکه تنگ پکیده شش گوشه تشکیل شده است. بردارهای t_i ، بردار انتقال اولیه و نقاط انتهایی بردارهای پایه ، d_i در شکل مشخص است 5
- شکل (1-3): ساختار نواری ZnS که با روش امواج تخت بهبود یافته خطی بدست آمده است 6

فصل دوم

- شکل (1-2): تفکیک سلول واحد به I : ناحیه بین جایگاهی ، II : درون کره ها 40

فصل سوم

- شکل (1-3): ساختار نواری سولفیدروی خالص 45
- شکل (2-3): ساختار نواری با قطبش اسپینی برای نمونه های ZnS آلاینده با کروم ، الف) اسپین بالا ، ب) اسپین پایین 46
- شکل (3-3): نمودار چگالی حالات کلی سولفیدروی آلاینده با کروم 47
- شکل (3-4): ساختار نواری با قطبش اسپینی برای نمونه سولفیدروی آلاینده با 25% منگنز ، الف) اسپین پایین ، ب) اسپین بالا 48
- شکل (3-5): نمودار چگالی حالات کلی سولفیدروی آلاینده آن با 25% منگنز (ZnS:Mn) 49
- شکل (3-6): ساختار نواری با قطبش اسپینی برای نمونه ZnS:Fe ، الف) اسپین پایین ، ب) اسپین پایین بالا 50
- شکل (3-7): نمودار چگالی حالات کلی و جزئی سولفیدروی آلاینده با 25% آهن (ZnS:Fe) 51
- شکل (3-8): مقایسه گاف نواری (ب) و ثابت شبکه (الف) نمونه آلاینده سولفیدروی بر حسب نوع ناخالصی 52

- شکل (3-9) : مقایسه فاز فرومغناطیس و آنتی فرومغناطیس برای سولفیدروی آلاییده با فلزات واسطه (V, Cr, Mn , Fe, Co, Ni) 53
- شکل (3-10) : طیف XRD نمونه های ZnS:Cr 55
- شکل (3-11) : ثابت شبکه بر حسب درصد ناخالصی های نمونه های ZnS:Cr 55
- شکل (3-12) : طیف جذبی نمونه های خالص و آلاییده با کروم 56
- شکل (3-13) : نمودار تغییرات گاف نواری نمونه های آلاییده در مقایسه با نمونه خالص سولفیدروی 56
- شکل (3-14) : طیف XRD نمونه های ZnS:Fe 57
- شکل (3-15) : طیف جذبی نمونه های ZnS:Fe مطالعه شده 58
- شکل (3-16) : حلقه پسماند نمونه های ZnS:Fe با درصدهای آلیش متفاوت 59
- شکل (3-17) : طیف XRD نمونه ZnS:Mn 60
- شکل (3-18) : طیف های XRD ثبت شده برای نمونه های سولفیدروی خالص و آلاییده با 0/03% منگنز و کروم 61
- شکل (3-19) : حلقه پسماند نمونه های خالص و آلاییده سولفیدروی 62

فصل چهارم

- شکل (4-1) : تغییرات انرژی کل بر حسب حجم در نمونه ZnS خالص 69
- شکل (4-2) : تغییرات انرژی کل بر حسب حجم در نمونه سولفیدروی آلاییده با 25% کروم 69
- شکل (4-3) : تغییرات انرژی کل بر حسب حجم در نمونه سولفیدروی آلاییده با 25% منگنز 70
- شکل (4-4) : ساختار نواری نمونه خالص ZnS 75
- شکل (4-5) : ساختار نواری نمونه ZnS:Cr(6.25%) در فاز فرومغناطیس با استفاده از تقریب GGA، الف) اسپین پایین ، ب) اسپین بالا 76

- شکل (6-4) : ساختار نواری نمونه $ZnS:Cr(12.5\%)$ در فاز فرومغناطیس با استفاده از تقریب GGA ، الف) اسپین پایین ،
 (ب) اسپین بالا 76
- شکل (7-4) : ساختار نواری نمونه $ZnS:Cr(25\%)$ در فاز فرومغناطیس با استفاده از تقریب GGA. الف) اسپین پایین ،
 (ب) اسپین بالا 77
- شکل (8-4) : ساختار نواری نمونه $ZnS:Cr(25\%)$ در فاز فرومغناطیس با استفاده از تقریب EECE. الف) اسپین پایین ،
 (ب) اسپین بالا 77
- شکل (9-4) : ساختار نواری نمونه $ZnS:Fe(6.25\%)$ در فاز فرومغناطیس با استفاده از تقریب GGA ، الف) اسپین پایین ،
 (ب) اسپین بالا 78
- شکل (10-4) : ساختار نواری نمونه $ZnS:Fe(6.25\%)$ در فاز فرومغناطیس با استفاده از تقریب EECE ، الف) اسپین
 پایین ، (ب) اسپین بالا 78
- شکل (11-4) : ساختار نواری نمونه $ZnS:Fe(12.5\%)$ در فاز فرومغناطیس با استفاده از تقریب GGA ، الف) اسپین
 پایین ، (ب) اسپین بالا 79
- شکل (12-4) : ساختار نواری نمونه $ZnS:Fe(12.5\%)$ در فاز آنتی فرومغناطیس با استفاده از تقریب GGA 79
- شکل (13-4) : ساختار نواری نمونه $ZnS:Fe(25\%)$ در فاز فرومغناطیس با استفاده از تقریب GGA ، الف) اسپین پایین ،
 (ب) اسپین بالا 80
- شکل (14-4) : ساختار نواری نمونه $ZnS:Mn(6.25\%)$ در فاز آنتی فرومغناطیس با استفاده از تقریب GGA 80
- شکل (15-4) : ساختار نواری نمونه $ZnS:Mn(12.5\%)$ در فاز آنتی فرومغناطیس با استفاده از تقریب GGA 81
- شکل (16-4) : ساختار نواری نمونه $ZnS:Mn(25\%)$ در فاز آنتی فرومغناطیس با استفاده از تقریب GGA 81
- شکل (17-4) : ساختار نواری نمونه $ZnS:Mn(25\%)$ در فاز آنتی فرومغناطیس با استفاده از تقریب EECE 81
- شکل (18-4) : چگالی حالات کلی محاسبه شده برای سولفیدروی خالص 83
- شکل (19-4) : چگالی حالات کلی سولفیدروی (اسپین بالا) و چگالی حالات های جزئی اوربیتال های s و p اتم روی
 84

شکل (4-20) : چگالی حالات کلی سولفیدروی (اسپین بالا) وهمچنین چگالی حالت های جزئی مربوط به اوربیتال s و p اتم سولفور 85

شکل (4-21) : چگالی حالت های کلی و جزئی سولفیدروی آلییده با 25% اتم کروم الف) اوربیتال s ، ب) اوربیتال p ، ج) اوربیتال d اتم کروم . به منظور مقایسه سهم هر یک از اوربیتال ها در چگالی حالت های کل ، چگالی حالت کل نیز در این شکل هانمایش داده شده است 88

شکل (4-22) : چگالی حالت های کلی و جزئی نمونه سولفیدروی آلییده با کروم الف) با آلیش 6/25% ب) با آلیش 12/5% 88

شکل (4-23) : چگالی حالت های کلی و جزئی نمونه (25% Cr:ZnS ، الف) با استفاده از تقریب GGA ، ب) با استفاده از تقریب EECE 89

شکل (4-24) : چگالی حالت های کلی و جزئی نمونه های سولفیدروی آلییده با منگنز الف) با آلیش 6/25% ، ب) با آلیش 12/5% ، ج) با آلیش 25% که با استفاده از تقریب GGA محاسبه شده اند ، د) ج) با آلیش 25% با استفاده از تقریب EECE محاسبه شده است 92

شکل (4-25) : چگالی حالت های کلی و جزئی نمونه های سولفیدروی آلییده با آهن الف) با آلیش 6/25% ، ب) با آلیش 12/5% در فاز آنتی فرومغناطیس ، ج) با آلیش 12/5% در فاز فرومغناطیس ، د) با آلیش 25% از اتم آهن 95

فهرست جداول

فصل اول

جدول (1-1): مقادیر گاف نواری و ثابت شبکه برخی ترکیبات گروه II-VI 3

فصل سوم

جدول (1-3): مقادیر ثابت های شبکه و گاف های نواری گزارش شده در کارهای دیگران 44

جدول (2-3): ثابت شبکه و گاف نواری با استفاده از تقریب LDA و GGA 45

جدول (3-3): مقادیر ثابت شبکه محاسبه شده برای درصد های آلیش متفاوت آهن 57

جدول (4-3): مقادیر گاف نواری بدست آمده برای درصد های آلیش متفاوت آهن 58

جدول (5-3): مقادیر ثابت شبکه برای نمونه های خالص و آلییده سولفیدروی با منگنز و کروم 61

فصل چهارم

جدول (4-1): مقادیر شعاع مافین تین برای اتم های Zn، S، Cr، Mn و Fe در هر یک از ترکیبات 65

جدول (4-2): مقادیر شعاع یونی عناصر شرکت کننده در نمونه های آلییده سولفیدروی 67

جدول (4-3): مقادیر ثابت های شبکه بدست آمده برای نمونه خالص و آلییده با درصد های ناخالصی متفاوت کروم، آهن

و منگنز 68

جدول (4-4): انرژی کل سیستم ZnS:TM در فاز های مغناطیسی مختلف در تقریب GGA 72

جدول (4-5): انرژی کل سیستم ZnS:TM در فاز های مغناطیسی مختلف در تقریب EECE 72

جدول (4-6): مقایسه انرژی کل حالت پایه سیستم ZnS:TM در فاز های مغناطیسی مختلف در تقریب GGA 73

جدول (4-7): مقایسه انرژی کل حالت پایه سیستم ZnS:TM در فاز های مغناطیسی مختلف در تقریب EECE 73

جدول (4-8): مقادیر گاف نواری در فاز پایدار حالت پایه ZnS:TM 82

جدول (4-9): گشتاور مغناطیسی سولفیدروی آلییده با یون های مغناطیسی آهن، کروم و منگنز 97

فصل اول

مقدمه

1-1 مقدمه

هدف اصلی در صنعت اسپینترونیك، كنترل و بكارگیری اسپین الكترون ها ، علاوه بر بار آن هاست . از چشم اندازه های این صنعت می توان به ساخت حافظه های غیر فرار سریع ، افزایش سرعت پردازش اطلاعات ، کاهش توان مصرفی و افزایش پكیدگی مدارهای مجتمع اشاره کرد . در این صنعت از ترکیباتی استفاده می شود که اولاً تکنولوژی لازم برای تهیه آن ها باشد و ثانیاً دمای گذاران ها بزرگ (نزدیک دمای اتاق) باشد.

مطالعات نظری صورت گرفته در این خصوص نشان می دهند که تنها ترکیبات پایه با گاف نواری بزرگتر دمای گذار بالاتری از خود نشان می دهند . دمای گذار بالا جایی است که می توان این ترکیبات را تجاری کرد .

2-1 نیم رساناهای مغناطیسی رقیق¹

آلایش ترکیبات نیم رسانا با عناصر واسطه (Cr , Mn , Fe , Co , Ni) می تواند منجر به تولید موادی شوند که خاصیت مغناطیسی از خود نشان می دهند که به چنین ترکیباتی اصطلاحاً نیم رساناهای مغناطیسی رقیق شده (DMS) می گویند .

یک دسته از ترکیباتی که در تولید DMS ها به عنوان ترکیب پایه استفاده می شوند ترکیبات گروه II-VI هستند . ترکیبات این گروه دارای گاف نواری پهن و مستقیم می باشند . این ترکیبات قابلیت انتشار نور حتی در دمای اتاق را دارند به همین دلیل این ترکیبات کاندیدای مناسبی برای ساخت قطعات اسپینترونیکی و اپتوالکترونیکی می باشند . گاف نواری و ثابت شبکه بعضی از این ترکیبات در جدول (1-1) گزارش شده است .

¹ . Diluted Magnetic Semiconductor(DMS)

جدول (1-1) : مقادیر گاف نواری و ثابت شبکه برخی ترکیبات گروه II-VI [1]

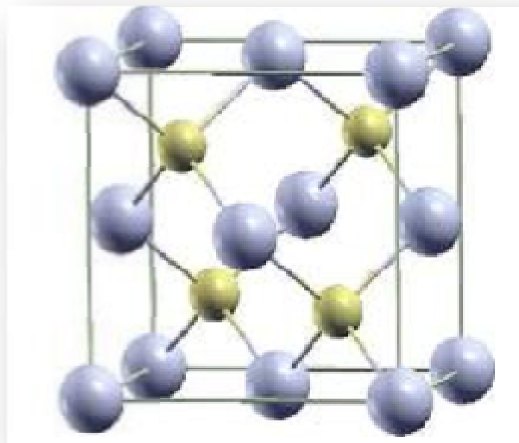
نمونه	ثابت شبکه (A°)	گاف نواری (eV)
ZnS	5/41	3/68
ZnSe	5/67	2/7
ZnTe	6/10	2/26

سولفیدروی (ZnS) یک نیمرسانای مهم از ترکیبات گروه II-VI است. که اتم های Zn و S به ترتیب در گروه II و VI جدول تناوبی قرار دارند . اوربیتال های اتمی لایه آخر روی (3d,4s) است درحالی که برای اتم S (3s,3p) است . اتم Zn دارای عدداتی 30 ، شعاع اتمی 0/133 نانومتر و شعاع یونی 0/074 نانومتر است درحالیکه اتم S دارای عدداتی 16، شعاع اتمی 0/101 نانومتر و شعاع یونی 0/184 نانومتر است [1]. گاف نواری این ماده دردمای اتاق در حدود 3/68 الکترون ولت می باشد . حدود این گاف نواری نشان می دهد که حدود طول موج های طیف اپتیکی شفاف است . نوع و قدرت پیوندهای بین اتمی این ترکیب یونی وبسیار قوی می باشد که این مسئله می تواند علت کاهش رسانش گرمایی و پهن بودن گاف نواری این ماده باشد . دمای ذوب این ترکیب در حدود 1718 درجه سانتی گراد است . این ماده کاندیدای مناسبی برای استفاده در ساخت سلول های خورشیدی¹ ، حافظه های اپتیکی² ، بازتابنده ها³ و صفحه نمایش های تخت⁴ می باشد [2,3] . ازسوی دیگر با توجه به پهن بودن گاف نواری این ماده پیش بینی می شود که درصورت آرایش این ماده با اتم های مغناطیسی امکان افزایش دمای کوری در این مواد وجود داشته و امکان استفاده از این ترکیب را در صنعت اسپینترونیک برای ساخت قطعاتی نظیر حافظه های مغناطیسی⁵ فراهم می آورد.

¹ . Solar cell
² . Optical memory
³ . Reflectors
⁴ . Panel display
⁵ . Magnetic memory

3-1 ساختار بلوری

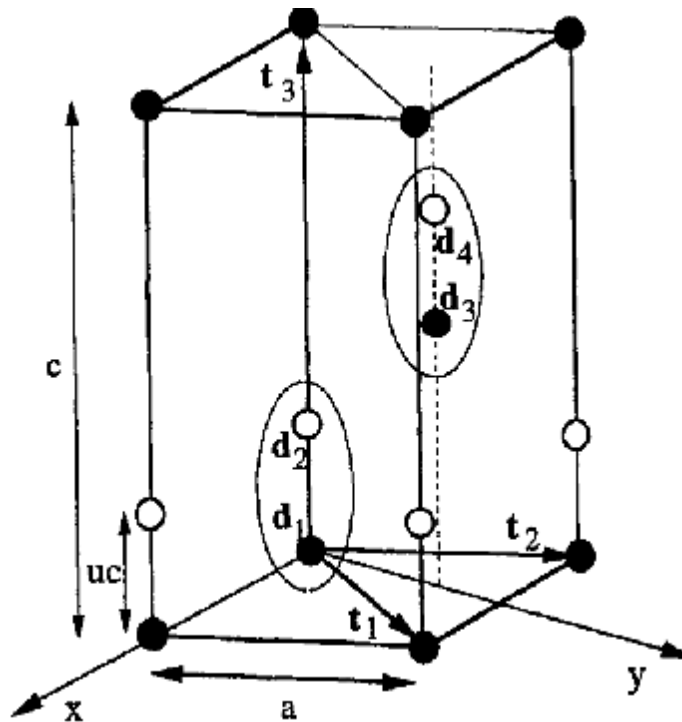
سولفیدروی می تواند با دو ساختار مکعبی زینک بلند¹ و شش گوشه وورت سایت² متبلور شود. سولفیدروی در ساختار زینک بلند به این شکل متبلور می شود که روی یک زیر شبکه ی FCC ، در هر یک از مکان های (000)، (1/2 1/2 0)، (1/2 0 1/2) ، (0 1/2 1/2) یک اتم قرار می گیرد و اتم های دیگر روی یک زیر شبکه FCC دوم طوری قرار می گیرند که این زیر شبکه در طول قطر به مقدار 1/4 جا به جا شود (شکل (1-1)). در این ساختار هر اتم Zn در مرکز یک چهاروجهی از اتم های S قرار گرفته و هر اتم S دارای چهار نزدیکترین همسایه Zn در محل های مشابه است. این ساختار به گونه ای است که اگر Zn و S با هم جا به جا شوند ، باز همان ساختار بدست می آید. سولفیدروی در این ساختار، دارای ثابت شبکه³ 5/409 انگستروم و گاف نواری⁴ 3/68 الکترون ولت می باشد. ساختار مکعبی سولفیدروی در شکل (1-1) نشان داده شده است .



شکل (1-1): ساختار مکعبی زینک بلند [4]

¹ . Zink - blende
² . Wurtzite
³ . Lattice constant
⁴ . Band Gap

سولفیدروی در ساختار وورت سایت از دو زیر شبکه تنگ پکیده شش گوشه¹ تشکیل شده که به اندازه $\frac{3}{8}$ در امتداد محور c جابه جا شده است. در این ساختار اتم های Zn و S به ترتیب در جایگاه $(\frac{2}{3} \frac{1}{3} 0)$ و $(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{3}{8})$ قرار می گیرند. این ساختار دارای تقارن چهاروجهی است به این صورت که هر اتم Zn توسط چهار اتم S احاطه شده است. ساختار شش گوشه سولفیدروی در شکل (2-1) نشان داده شده است. سولفیدروی در این ساختار دارای ثابت های شبکه $a=b=\frac{3}{\sqrt{3}} \text{ \AA}$ و $c=\frac{6}{\sqrt{3}} \text{ \AA}$ و گاف نواری $3/77 \text{ eV}$ می باشد.



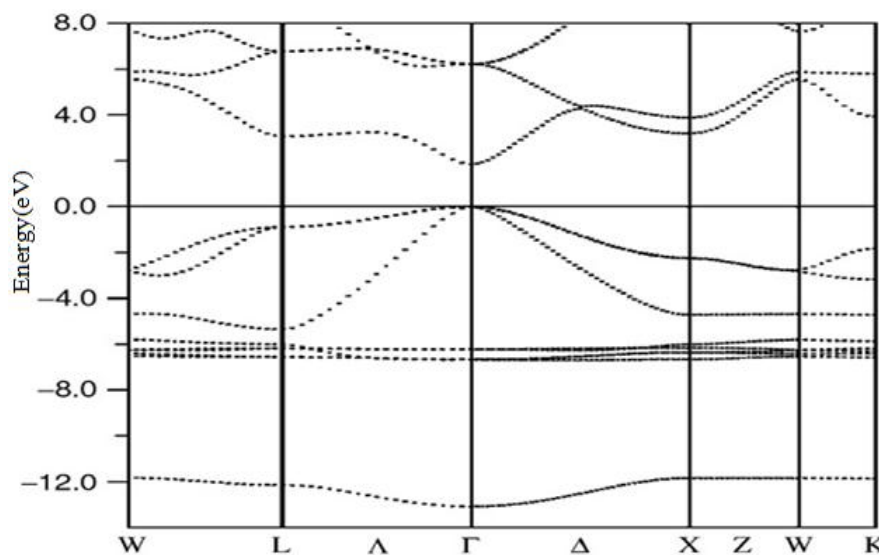
شکل (2-1): ساختار شش گوشه وورت سایت که از دو زیر شبکه تنگ پکیده شش گوشه تشکیل شده است. بردارهای t_i بردارانتقال اولیه و نقاط انتهایی بردارهای پایه، d_i در شکل مشخص است [5].

¹. Hexagonal close pack (hcp)

سولفیدروی در دمای ۳۰۰ K در ساختار زینک بلند و در دمای ۱۲۹۶ K در ساختار وورت سایت متبلور می شود. به دلیل اینکه ساختار زینک بلند در دمای اتاق شکل می گیرد لذا این ساختار در مقایسه با ساختار وورت سایت پایدارتر است.

4-1 ساختار نواری^۱

ساختار نواری نمونه خالص سولفیدروی نشان می دهد که این ترکیب دارای گاف نواری مستقیم است. گاف نواری مستقیم بدین معنا است که بیشینه در نوار ظرفیت و کمینه در نوار رسانش در اندازه حرکت بلوری یکسان (نقطه گاما) روی می دهد. بدین ترتیب ، الکترونی ، که از نوار ظرفیت به نوار رسانش گذار می کند این عمل را بدون تغییر در اندازه حرکت انجام می دهد. این ماده دارای گاف نواری مستقیم به اندازه 3/68 الکترون ولت می باشد. ساختار نواری سولفیدروی که با استفاده از روش امواج تخت بهبود یافته خطی^۲ (FP-LAPW)^۲ محاسبه شده است در شکل (3-1) نشان داده شده است [6].



شکل (3-1): ساختار نواری نمونه ZnS که با روش امواج تخت بهبود یافته خطی بدست آمده است [6].

^۱ . Band structure

^۲ . Full potential linear augmented plane wave

5-1 نظریه مغناطیسی مواد

مواد دارای خواص مغناطیسی مختلفی می باشند که براساس این خواص طبقه بندی می گردند که این مواد را در ادامه مورد بررسی قرار می دهیم.

1-5-1 مغناطش

اگر گشتاور مغناطیسی متوسط هر اتم یا مولکول را با m نشان دهیم و تعداد اتم ها یا مولکول ها در واحد حجم N باشند ، مغناطش \vec{M} یک نمونه بصورت گشتاور مغناطیسی کل در واحد حجم تعریف می شود و جمع برداری تمام گشتاورهای مغناطیسی در نمونه ، تقسیم بر حجم نمونه می شود .

$$M = N m \quad (1-1)$$

چون مواد مغناطیسی براساس تراوایی و پذیرفتاری طبقه بندی می شوند ، در این جا تعریفی از دو پارامتر ارائه می کنیم:

تراوایی مطابق رابطه (2-1) به صورت نسبت القاء مغناطیسی \vec{B} به شدت میدان مغناطیسی \vec{H} تعریف می شود:

$$\mu = \frac{B}{H} \quad (2-1)$$

پذیرفتاری یک نمونه به صورت نسبت مغناطش \vec{M} در یک دمای معین به میدان اعمالی \vec{H} تعریف می شود:

$$X = \frac{M}{H} \quad (3-1)$$

منشأ خواص مغناطیسی مواد به حرکت مداری و اسپینی الکترون ها نسبت داده می شود ، که جمع برداری آن ها گشتاورمغناطیسی کل را می دهد . اتم های معینی که ترازهای انرژی شان کاملاً پرنیست دارای یک گشتاور مغناطیسی خالص هستند و در عمل مانند یک آهن ربای میله ای کوچک رفتار می کنند . مقدارگشتاورمغناطیسی یک جسم معیاری برای شدت مغناطش آن است . وقتی بلورهایی حجیم از اتم هایی که گشتاورمغناطیسی خالص دارند تشکیل می شود ، درچگونگی همسوسدن گشتاورهای مغناطیسی اتم های منفرد نسبت به هم ، چند وضعیت مختلف می تواند رخ دهد که در ادامه به آن ها اشاره شده است [1] :

1-5-2 پارامغناطیس ها¹

پارامغناطیس ها موادی هستند که در آن گشتاورهای مغناطیسی به طور تصادفی نسبت به هم قرار گرفته اند ، گشتاورمغناطیسی خالص بلور صفر است . اعمال یک میدان مغناطیسی بعضی از گشتاورها را همسو می کند و به بلور یک گشتاورخالص کوچک غیر صفر می دهد . پذیرفتاری این مواد از رابطه (4-1) پیروی می کند که به معادله کوری معروف است [7]. این رابطه نشان می دهد پذیرفتاری نسبت عکس با دما دارد . پارامتر C در این رابطه با معادله (5-1) تعریف می شود [7] .

$$X = \frac{C}{T} \quad (4-1)$$

$$C = \frac{Np^2\mu_B^2\mu_0}{3K_B} \quad (5-1)$$

که در این رابطه μ_B گشتاورمغناطیسی ، مقدار p^2 برابر 3 و N تقریباً $10^{28}m^{-3}$ است .

¹ . Paramagnetic

3-5-1 فرومغناطیس ها¹

درمواد فرومغناطیس حتی بدون اعمال میدان مغناطیسی همه ی گشتاورها دریک جهت قرار دارند و بنابراین گشتاور مغناطیسی خالص بلور غیر صفر است و این ماده مانند یک آهنربای میله ای که در خارج خود میدان مغناطیسی تولید می کند ، رفتار خواهد کرد .

آثار فرومغناطیسی فقط در دماهای پایین تر از دمای گذار (دمای کوری²) ظاهر می شوند . این دما به نوع ماده فرومغناطیس بستگی دارد . بالای این دما ، گشتاورهای مغناطیسی بصورت کاتوره ای جهت گیری می کنند ، در نتیجه مغناطش کل صفر می شود که در این ناحیه ماده پارامغناطیس می شود . پذیرفتاری فرومغناطیس ها با رابطه (6-1) بیان می گردد که به قانون کوری وایس³ موسوم است [7] . در این رابطه ثابت C ثابت کوری است که با رابطه (7-1) تعریف می شود . T_C دمای کوری و λ ثابت میدان مولکولی وایس است که با رابطه (8-1) تعریف می شود [7].

$$X = \frac{C}{T-T_C} \quad (6-1)$$

$$C = \frac{N \mu_B^2 \mu_0}{K_B} \quad (7-1)$$

$$T_C = \lambda C \quad (8-1)$$

این معادله می تواند پذیرفتاری مواد فرومغناطیس را در دماهای بالا به طور نسبتاً مناسبی توصیف نماید . در $T = T_C$ پذیرفتاری واگرا می شود و برای $T < T_C$ مغناطش غیر صفرشده و با کاهش دما مغناطش

¹ . Ferromagnetic
² . Curie temperature
³ . Curie wice

افزایش می یابد . در دمای صفر کلوین مغناطش به بیشینه مقدار خود می رسد که حالت اشباع نامیده می شود . بنابراین با کاهش دما دوقطبی های بیشتری همسو با جهت مغناطش می شوند .

4-5-1 دیامغناطیس ها¹

در این مواد ، پوسته آخر اتم ها پراست و بنابراین این مواد گشتاور مغناطیسی خالص ندارند . این مواد هنگامی که در میدان مغناطیسی قرار می گیرند ، گشتاور دوقطبی در آن ها القا می شود . جهت دوقطبی های القا شده در این مواد بر خلاف جهت میدان مغناطیسی خارجی می باشد که این امر باعث می شود ماده دیا مغناطیس از میدان مغناطیسی دفع شود .

5-5-1 پادفرومغناطیس ها²

در یک ماده پادفرومغناطیس ، گشتاورها بصورت یک طرحواره ای پادموازی در جهت مخالف یکدیگر مرتب می شوند و در نتیجه ماده هیچ گشتاور مغناطیسی خالصی از خود نشان نمی دهد .

6-5-1 فری مغناطیس ها³

اگر یک بلور از دو نوع اتم که هر کدام یک گشتاور مغناطیسی با شدت های مختلف دارند ساخته شده باشد بزرگی گشتاورهای مغناطیسی در دو زیر شبکه یکسان نخواهند بود در نتیجه در این مواد نیز بلور دارای گشتاور مغناطیسی خالص است و مانند یک آهنربای میله ای رفتار می کند. در واقع این مواد هنگامی که مغناطیده می شوند رفتارشان خیلی شبیه مواد فرومغناطیس است [1].

¹ . Diamagnetics
² . Padferromagnetics
³ . Ferrimagnetics

در این جا این سوال مطرح می شود که چرا گشتاورهای اتمی منفرد در بعضی مواد همسو و در بعضی دیگر غیر همسو می شوند. یا به طور دقیق تر چرا بعضی مواد مثل فرومغناطیس ها و فری مغناطیس ها می توانند حتی در غیاب میدان مغناطیسی نیز گشتاور مغناطیسی غیرصفر داشته باشند درحالیکه موادی مثل پارامغناطیس ها گشتاور مغناطیسی صفر دارند . وقتی یک میدان مغناطیسی به یک آهنربای میله ای اعمال می شود ، گشتاورمغناطیسی تمایل به همسوئی با میدان اعمالی دارد . اطراف هر اتم در یک بلور ، یک میدان مغناطیسی وجود دارد. اگر گشتاور مغناطیسی به اندازه کافی بزرگ باشد می تواند نزدیکترین همسایه هایش را مجبور کند که در همان جهت سمت گیری نمایند . بنابراین این میدان می تواند یک انرژی برهم کنشی بزرگتر از انرژی گرمایی ارتعاشی اتم ها در شبکه فراهم آورد . برهم کنش میان گشتاورهای مغناطیسی اتمی دو نوع است که در ادامه به آن ها اشاره شده است :

1-6 برهم کنش دوقطبی دوقطبی

در این برهم کنش ، میدان مغناطیسی یک دوقطبی بر دوقطبی همسایه اش اثر می گذارد. برهم کنش مغناطیسی میان دوقطبی ها کوچکتر از آن است که بتواند مسئول نظم مغناطیسی باشد. برای نشان دادن این موضوع ، برهم کنش مغناطیسی بین دو گشتاور به بزرگی μ_B و به فاصله $r=3 \text{ \AA}$ از یکدیگر را تخمین می زنیم . میدان مغناطیسی B ناشی از یکی از این دو گشتاور ، در نقطه ای که گشتاور دیگر در آن واقع است از مرتبه $\mu_0/4\pi r^3$ است [7]. در نتیجه انرژی برهم کنش را می توان چنین بر آورد کرد.

$$\Delta E \sim \mu_B B \sim \mu_B \mu_0 / 4\pi r^3 \sim 10^{-7} \times 10^{-46} / 3 \times 10^{-29} \quad (9-1)$$

$$\Delta E \sim 3 \times 10^{-25} J \sim 2 \times 10^{-6} eV \quad (10-1)$$

که این انرژی در دمایی از مرتبه $3 \times 10^{-3} K$ برابر با $k_B T$ است. در دماهایی بالاتر از این دما ، بی نظمی گرمایی کاتوره ای برای از بین بردن همراستایی گشتاورهای مغناطیسی حاصل از این سازوکار کافی است.

تعداد قابل توجهی از فرومغناطیس ها می توانند مغناطش خود به خودی را در دماهایی از مرتبه 1000 کلوین نیز حفظ کنند ، که این نشانگر برهم کنش بسیار قوی تری است [1,7]. این برهم کنش از برهم کنش های الکتروستاتیکی الکترون ها با یکدیگر و با هسته های موجود در جامد ناشی می شود ، که توسط آن انرژی برهم کنش الکتروستاتیکی دو الکترون می تواند به سمت گیری نسبی گشتاورهای مغناطیسی آن ها بستگی داشته باشد .

1-7 برهم کنش تبادل

ذرات کوچکی مثل الکترون ، گشتاور مغناطیسی دارند . بنابراین اعمال میدان مغناطیسی بردار اسپین آن ها را مجبور می کند تا با میدان همسو شوند در نتیجه آن ذرات تنها می توانند در راستای میدان مغناطیسی دو انتخاب $\pm \frac{1}{2} \mu_B$ داشته باشند . که در آن μ_B گشتاور مغناطیسی واحد است که «مگنتون بور»¹ نامیده می شود . اعداد $\pm \frac{1}{2}$ «اعداد کوانتومی اسپینی m_s » نام دارند . تابع موج نشان دهنده حالت $+\frac{1}{2} \mu_B$ با A و برای $-\frac{1}{2} \mu_B$ با B مشخص شده است . برای سامانه دو الکترونی ممکن نیست که بتوان مشخص کرد که کدام الکترون در کدام حالت است . اصل طرد پائولی² به الکترون ها اجازه نمی دهد که در یک تراز انرژی ، عدد کوانتومی اسپینی m_s یکسان داشته باشند . در این وضعیت مکانیک کوانتومی با این الزام که تابع موج الکترون ها پادمتقارن است مداخله می کند ؛ به این صورت که اگر دو الکترون جا به جا شوند ، علامت منفی به مثبت در رابطه (11-1) تغییر می کند . شکل تابع موج منطبق بر این شرایط به شکل زیر است [1]:

$$\frac{1}{2} [\Psi_A(1)\Psi_B(2) - \Psi_A(2)\Psi_B(1)] \quad (11-1)$$

¹ . Bohr magneton

² . Pauli exclusion principle

انرژی الکتروستاتیکی نیز برای این حالت با رابطه زیر بدست می آید :

$$E = \int \left[\frac{1}{2} \frac{e^2}{r_{12}} \right] [\Psi_A(1)\Psi_B(2) - \Psi_A(2)\Psi_B(1)]^2 dV_1 dV_2 \quad (12-1)$$

با بسط مربع تابع موج ها دو جمله زیر بدست می آید :

$$E = \int \left[\frac{e^2}{r_{12}} \right] [\Psi_A(1)\Psi_B(2)]^2 dV_1 dV_2 - \int \left[\frac{e^2}{r_{12}} \right] [\Psi_A(1)\Psi_B(1)\Psi_A(2)\Psi_B(2)] dV_1 dV_2 \quad (13-1)$$

جمله اول ، برهم کنش کولنی معمولی بین دو ذره باردار است . جمله دوم که «برهم کنش تبادلی» نام دارد ، نشان دهنده ی اختلاف در انرژی کولنی بین دو الکترون با اسپین های موازی و پادموازی است. تحت فرض های معین ، می توان برهم کنش تبادلی را به شکل ساده تر $S_1.S_2$ نوشت که در آن J انتگرال تبادلی¹ یا ثابت برهم کنش تبادلی نامیده می شود . برای یک فرومغناطیس ، J منفی و برای یک پادفرومغناطیس J مثبت است . به دلیل اینکه برهم کنش تبادلی ، همپوشانی اوربیتال ها را شامل می شود ، این برهم کنش اساساً یک برهم کنش بین نزدیکترین همسایه ها است و بطور کلی برهم کنش غالب است [1].

این نوع تبادل که در بالا توصیف شد به تبادل مستقیم² معروف است [7]. تبادل مستقیم نمی تواند نظم مغناطیسی فلزات خاکی کمیاب³ را توضیح دهد ، زیرا توابع موج اوربیتال $4f$ مربوط به اتم های همسایه همپوشانی مختصری دارند . نوع دیگری تبادل وجود دارد و اعتقاد بر آن است که سازوکار مهم در خاکی های کمیاب است [7]. این فرایند تبادل غیرمستقیم است که به جفت شدگی بین اسپین ها به شکل

¹ . Exchange integral
² . Direct exchange
³ . Rare earth metals

$S_1.S_2$ -2 J می انجامد که در آن J هم با افزایش فاصله بین اتم ها تغییر علامت می دهد وهم بزرگی آن

کاهش می یابد .

فصل دوم

نظریه تابع چگالی

و

حل معادلات کوهن – شم

1-2 مقدمه

اکثر سیستم هایی که در جهان فیزیکی ما وجود دارند سیستم های بس ذره ای¹ هستند . یک دستگاه بس ذره ای شامل مجموعه ای از الکترون ها و یون های در حال برهم کنش می باشد . یک دستگاه بس ذره ای را می توان به دو روش کلاسیکی و کوانتومی مطالعه نمود. به دلیل آن که با روش کلاسیکی نمی توان همه ی خواص سیستم را مورد بررسی قرار داد لذا برای مطالعه دقیق تر از روش های مکانیک کوانتومی استفاده می شود . برای بررسی کوانتومی یک سیستم به حل معادله شرودینگر نیاز است و از آن جا که حل دقیق معادله شرودینگر برای سیستم های بس ذره ای غیرممکن است از روش های تقریبی برای حل این سیستم ها استفاده می شود که در ادامه به بعضی از این روش ها اشاره شده است .

¹ . Meny body systems

2-2 روش کوانتومی حل یک سیستم بس ذره ای

معادله (1-2) که به معادله مستقل از زمان و غیرنسبیتی شرودینگر معروف است معادله یک سیستم بس ذره ای شامل N ذره در حال برهم کنش است [8].

$$\hat{H}\Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) = E_i\Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) \quad (1-2)$$

در این معادله \hat{H} هامیلتونی برای یک سیستم شامل M هسته و N الکترون است که تمام برهم کنش ها در عملگر هامیلتونی \hat{H} لحاظ شده است. Ψ تابع موج بس ذره ای است که عملگر هامیلتونی روی آن اثر می کند. در حل به روش های تقریبی، معادله شرودینگر بس ذره ای به تعدادی معادلات تک ذره ای تبدیل می شود و سپس معادلات تک ذره را حل می کنند. معادله شرودینگر بس ذره ای را به دو روش می توان به معادلات تک ذره تبدیل کرد. در روش اول تابع موج $\Psi(x_1, x_2, \dots)$ به عنوان متغیر اصلی و در روش دیگر چگالی الکترونی به عنوان متغیر اصلی در نظر گرفته می شود. چون تابع موج بس الکترونی به مختصات فضایی تمام الکترون ها وابسته است درحالی که چگالی الکترونی تنها به مختصه مکان وابسته است لذا روش استفاده از چگالی الکترونی از پیچیدگی کمتری برخوردار است. همچنین چگالی یک کمیت قابل اندازه گیری است در حالی که تابع موج قابل اندازه گیری نیست. هامیلتونی یک سیستم بس ذره ای که در معادله (1-2) معرفی شد را می توان بصورت زیر نوشت [8,9]:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2-2)$$

که در این رابطه A و B بیانگر M هسته ، i و j بیانگر N الکترون ، Z_A و Z_B به ترتیب بار هسته A و هسته B ، R_{AB} فاصله برداری بین هسته A و B و r_{ij} فاصله برداری بین الکترون i و j در سیستم می باشند . در این رابطه جمله اول و دوم به ترتیب هامیلتونی انرژی جنبشی الکترون و هسته می باشند . جمله سوم انرژی پتانسیل برهم کنشی الکترون - هسته و جمله چهارم و پنجم به ترتیب ناشی از انرژی پتانسیل الکترون - الکترون و انرژی پتانسیل هسته - هسته می باشند .

3-2 تقریب بورن - اپنهايمر¹

در هاميلتونی که با رابطه (2-2) بيان کردیم ، به علت جفت شدگی برهم کنش الکترون ها و يون ها نمی توان معادله را به دو معادله بس الکترونی و بس یونی تجزیه نمود . برای حل چنین دستگاهی از تقریب استفاده می شود . یکی از این روش های تقریبی تقریب بورن - اپنهايمر است که بر پایه دو فرض استوار می باشد . فرض اول این است که چون جرم هسته بیشتر از جرم الکترون است هنگام بررسی الکترون ها ، يون ها ساکن هستند . فرض دوم این است که در دمای صفر کلون هنگام بررسی يون ها ، الکترون ها در حالت پایه قرار دارند ، حتی اگر يون ها حرکت کنند [10,11].

با استفاده از این فرض هاميلتونی الکترونیکی سیستم را می توان به شکل زیر نوشت [8 ، 12] :

$$\hat{H}_{elec} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} = T + V_{Ne} + V_{ee} \quad (2-3)$$

که در این رابطه T انرژی جنبشی الکترون ، V_{Ne} انرژی پتانسیل برهم کنش الکترون ها با هسته ها و V_{ee} انرژی پتانسیل برهم کنش الکترون ها با یکدیگر در سیستم می باشند . لذا معادله شرودینگر با در نظر گرفتن هاميلتونی الکترونیکی \hat{H}_{elec} و تابع موج الکترونیکی Ψ_{elec} و انرژی الکترونیکی E_{elec} بصورت رابطه (2-4) نوشته می شود :

$$\hat{H}_{elec} \Psi_{elec} = E_{elec} \Psi_{elec} \quad (2-4)$$

$$E_{tot} = E_{elec} + E_{nuc} \rightarrow E_{nuc} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2-5)$$

¹ . Born-Openheimer approximation

که در این رابطه E_{nuc} ترم دافعه هسته ، Z_A نمایانگر بار هسته A و Z_B بار هسته B می باشند .
 با اعمال این تقریب هامیلتونی بس ذره ای به هامیلتونی بس الکترونی تبدیل می شود :

$$\left(-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + V_{Ne} + V_{ee} \right) \Psi = E \Psi \quad (۲-۶)$$

در این تقریب ابتدا معادله شرودینگر مربوط به الکترون ها حل شده و ویژه مقادیر انرژی آن ها محاسبه می گردد . سپس این انرژی به هامیلتونی هسته ها اضافه می شود . همچنین به دلیل سنگینی هسته ها محاسبات مربوط به هسته ها به صورت کلاسیکی انجام شده و از حل کوانتومی آن صرف نظر می شود .

4-2 تقریب هارتری – فوک¹

برای حل معادله شرودینگر بیان شده (رابطه (2-6)) باید آن را به تعدادی معادلات تک الکترونی تبدیل کرده و سپس معادلات تک الکترونی را حل نمود. به دلیل جفت شدگی برهم کنش الکترون ها که در جمله سوم در هامیلتونی داده شده، با رابطه (2-6) آمده است نمی توان این معادله را به N معادله مستقل تبدیل کرد. بنابراین برای حل این معادله نیز باید از روش های تقریبی استفاده نمود. یکی از این روش ها روش هارتری است [12]. در این روش میانگین پتانسیل کولنی بین یک الکترون والکترون های دیگر سیستم موسوم به پتانسیل هارتری مورد استفاده قرار می گیرد. این مطلب را می توان اینگونه تصور کرد که الکترون ها در میدان میانگینی ناشی از الکترون های دیگر حرکت می کنند. در یک سیستم واقعی برهم کنش ها به موقعیت مکانی الکترون ها وابسته می باشند بنابراین وقتی برهم کنش را بصورت میانگین در نظر می گیریم، بدون شک بعضی برهم کنش ها را کمتر یا بیشتر از مقدار واقعی شان در نظر گرفته ایم. همچنین الکترون ها فرمیون هستند واز اصل طرد پائولی و آمار فرمی تبعیت می کنند. این امر باعث افزایش برهم کنش موثر موسوم به برهم کنش تبدالی می شود که در مدل هارتری اعمال نشده است. چون در رهیافت هارتری سهم تبدالی و سهم همبستگی در نظر گرفته نمی شود لذا به نظر می رسد که نتایج بدست آمده از این روش همخوانی لازم با مقادیر تجربی را نداشته باشند [12].

با اضافه کردن آمار فرمی به روش هارتری، رهیافت هارتری – فوک بوجود آمد [12]. در این مدل تابع موج ذره به گونه ای انتخاب می شود که نسبت به تعویض ذرات پادمتقارن باشد. در رهیافت هارتری – فوک سهم تبدالی به طور کامل لحاظ نشده است، اما همچنان این رهیافت نیز یک تقریب است، زیرا

¹. The Hartree-Fock approximation

سهم همبستگی در آن لحاظ نشده است . در این تقریب تابع موج ذرات را به صورت دترمینان اسلیتر¹ (7-2) در نظر می گیرند [8] .

$$\Psi_0 \approx \Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{x}_1) & \psi_2(\vec{x}_1) & \dots & \psi_N(\vec{x}_1) \\ \psi_1(\vec{x}_2) & \psi_2(\vec{x}_2) & \dots & \psi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \psi_1(\vec{x}_N) & \psi_2(\vec{x}_N) & \dots & \psi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \quad (7-2)$$

که در این دترمینان $\Psi_i(\mathbf{x})$ توابع موج تک ذره و Ψ_0 تابع موج حالت پایه هستند .

¹ . Slater determinant

5-2 چگالی الکترون ها¹

یکی از کمیت های اساسی در نظریه تابعی چگالی ، چگالی الکترون ها است ، که با رابطه (8-2)
تعریف می شود [8] :

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 ds_1 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N \quad (8-2)$$

که در این رابطه $\rho(\vec{r})$ به عنوان احتمال یافتن یک الکترون از N الکترون در المان حجم $d\vec{V}$ تعریف می شود. برخی از خواص $\rho(\vec{r})$ به شرح زیر می باشد :

الف : تابع $\rho(\vec{r})$ یک تابع غیر منفی است که در بی نهایت به صفر میل کرده و انتگرال گیری روی آن تعداد کل الکترون ها را بدست می دهد :

$$\rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0 \quad \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (9-2)$$

ب : تابع چگالی $\rho(\vec{r})$ یک کمیت قابل اندازه گیری در آزمایشگاه است این اندازه گیری توسط پراش پرتو x انجام می شود .

ج : در مکان هر اتم ، گرادیان $\rho(\vec{r})$ ، یک ناپیوستگی دارد :

$$\lim_{r_{iA} \rightarrow 0} [\nabla_r + 2Z_A] \bar{\rho}(\vec{r}) = 0 \quad (10-2)$$

که در این رابطه Z نمایانگر بار هسته و $\bar{\rho}(\vec{r})$ میانگین کروی $\rho(\vec{r})$ است .

د : واهلش نمایی در فواصل بزرگ هسته ای با رابطه (11-2) بیان می شود :

¹ . Electron density

$$\rho(\vec{r}) \sim \exp[-2\sqrt{2I} |\vec{r}|]$$

(۱۱ - ۲)

که در این رابطه I انرژی یونش است .

2-6 نظریه تابعی چگالی¹

در این نظریه چگالی الکترونی بجای تابع موج بس ذره به عنوان متغیر اصلی در نظر گرفته می شود . نظریه تابع چگالی رهیافتی متفاوت نسبت به روش های تابع موجی ذکر شده دارد . این نظریه علاوه براین که یک نظریه دقیق برای برهم کنش الکترون هاست ، یک نسخه علمی محاسباتی برای حل معادله تک الکترونی می باشد . این توانایی ها باعث دریافت جایزه نوبل سال 1965 توسط والترکوهن² و جان شم³ ، بوجود آورندگان این نظریه گردید [13] . بر خلاف نظریات قبلی ، که معادلات بس الکترونی بصورت تقریبی به معادلات تک ذره تبدیل شده و سپس معادلات تک ذره ای بصورت دقیق حل می شوند ، در این نظریه ابتدا معادلات تک ذره بصورت دقیق از معادلات بس ذره ای بدست می آیند و بعد این معادلات با استفاده از روش های تقریبی حل می شوند .

نظریه تابع چگالی برپایه دو اصل ساده استوار است :

- الف) انرژی کل سیستم متشکل از الکترون ها و هسته ها ، یک تابعی واحد از چگالی الکترون هاست .
- ب) کمینه برازشی تابعی انرژی دقیقاً معادل انرژی حالت پایه است .

شکل دیگر اصل اول را می توان به این صورت بیان کرد که چگالی بصورت یکتا ، پتانسیل اعمالی برروی الکترون ها را تعیین می کند و بلعکس . باید توجه شود که این کار را تابعی چگالی انجام می دهد . اصل دوم برازش تابعی انرژی برحسب چگالی است .

البته بایستی اشاره شود که نظریه تابعی چگالی دو نقص دارد . اول آن که به دلیل ناشناخته بودن سهم

¹ . Density Function Theory (DFT)

² . Walter Kohn

³ . John sham

تبادلی - همبستگی¹ انرژی ، که یک تابع جهانی است ، نتایج با تقریب بدست می آیند . دوم این که این نظریه فقط مقادیر مربوط به حالت پایه را محاسبه می کند [14].

2-7 نظریه توماس - فرمی²

تا کنون در بررسی کوانتومی دستگاه های بس الکترونی از تابع موج به عنوان متغیر اساسی مسأله استفاده کردیم زیرا تابع موج اطلاعات قابل توجهی از سیستم بدست می دهد . اما باید متذکر شد که تابع موج یک کمیت بسیار پیچیده است که نمی توان آن را به طور تجربی بررسی کرد . همچنین این کمیت به $3N$ متغیر بستگی دارد که N تعداد الکترون هاست [15] . حال به سراغ نظریه های دیگری می رویم که در بررسی کوانتومی دستگاه های بس الکترونی ، چگالی الکترونی را به جای تابع موج دستگاه بس الکترونی به عنوان متغیر اساسی مسأله استفاده می کنند. یکی از این نظریه ها ، نظریه توماس - فرمی است .

نظریه توماس - فرمی در واقع اولین نظریه تابعی چگالی است که در سال 1927 توسط توماس و فرمی در بررسی کوانتومی دستگاه های بس الکترونی به کار برده شده است [12] . این نظریه روی یک سیستم گاز الکترونی همگن ، پایه ریزی شده است . در این نظریه انرژی کل دستگاه بصورت تابعی از چگالی دستگاه در نظر گرفته می شود . انرژی کل دستگاه بس الکترونی توماس - فرمی با رابطه (2-12) بیان می شود :

$$E_{TF}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{Ne}[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] \quad (2-12)$$

¹ . Exchange - correlation

² . The Thomas - Fermi model

که تابع انرژی جنبشی با رابطه زیر بیان می گردد :

$$T_{TF}[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (۱۳ - ۲)$$

با در نظر گرفتن انرژی پتانسیل برهم کنش الکترون - الکترون و برهم کنش الکترون - هسته خواهیم

داشت :

$$E_{TF}[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r} - z \int \frac{\rho(\vec{r})}{r} d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

(۱۴ - ۲)

برای بدست آوردن انرژی و چگالی حالت پایه سیستم ، از این معادله با قید ثابت بودن تعداد ذرات نسبت به چگالی وردش می گیریم و با استفاده از مقادیر بدست آمده کل سیستم را مورد بررسی قرار می دهیم .

8-2 قضایای هوهنبرگ - کوهن¹

در نظریه تابعی چگالی بجای یک سیستم بس ذره ای برهم کنشی یک سیستم غیربرهم کنشی در نظر می گیرند و با استفاده از قضایای هوهنبرگ - کوهن می توان با داشتن چگالی حالت پایه ، تمام خواص حالت پایه سیستم را بدست آورد . هوهنبرگ و کوهن در سال 1964 با دو قضیه نشان دادند که همه خواص حالت پایه دستگاه برهم کنشی را می توان به عنوان تابعی از چگالی الکترونی حالت پایه دستگاه بررسی نمود [17،16] .

1-8-2 قضیه اول هوهنبرگ - کوهن

قضیه اول هوهنبرگ و کوهن نشان می دهد که چگالی الکترون ها به صورت منحصر فرد عملگر هامیلتونی و بنابراین تمام خواص سیستم را تعیین می کند . این اولین نظریه ای است که در آن پتانسیل خارجی $V_{ext}(\vec{r})$ تابع منحصر به فردی از $\rho(\vec{r})$ است . به دلیل اینکه با تغییر $V_{ext}(\vec{r})$ ، هامیلتونی \hat{H} ثابت می ماند ، دیده می شود که همه ذرات حالت پایه سیستم تابعی از $\rho(\vec{r})$ هستند .

برای اثبات این قضیه دو پتانسیل خارجی متمایز $V_{ext}(\vec{r})$ و $\tilde{V}_{ext}(\vec{r})$ با چگالی حالت پایه یکسان $\rho(\vec{r})$ و دو هامیلتونی \hat{H} و \hat{H}' با چگالی حالت پایه مشابه و تابع موج بهنجار شده متفاوت و به صورت Ψ و Ψ' در نظر گرفته می شوند .

تابع موج Ψ' به عنوان یک تابع موج آزمایشی برای هامیلتونی \hat{H} فرض می شود و لذا خواهیم داشت :

$$E_0 \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle = E_0 + \int \rho(\vec{r}) [V_{ext}(\vec{r}) - \tilde{V}_{ext}(\vec{r})] d\vec{r} \quad (15 - 2)$$

¹ . Hohenberg - kohn theorem

که در این رابطه E_0 و E_0' انرژی های حالت پایه برای \hat{H} و \hat{H}' هستند . مشابه روابطی که بیان کردیم این بار Ψ را به عنوان تابعی از \hat{H} در نظر می گیریم :

$$E_0' \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H}' - \hat{H} | \Psi \rangle = E_0 + \int \rho(\vec{r}) [\dot{V}_{ext}(\vec{r}) - V_{ext}(\vec{r})] d\vec{r} \quad (16-2)$$

طبق معادله (15-2) و (16-2) رابطه زیر حاصل می شود .

$$E_0 + E_0' < E_0' + E_0 \quad (17-2)$$

طبق رابطه (17-2) با یک تناقض مواجه می شویم ، بنابراین نمی توان دو پتانسیل خارجی $V_{ext}(\vec{r})$ با چگالی مشابه برای حالت پایه سیستم در نظر گرفت . پس طبق این قضیه در یک دستگاه بس الکترونی بین چگالی حالت پایه و پتانسیل خارجی $V_{ext}(\vec{r})$ یک رابطه یک به یک برقرار است . بنابراین $\rho(\vec{r})$ می تواند N و V_{ext} و بنابراین تمام خواص حالت پایه سیستم نظیر انرژی جنبشی $T[\rho]$ ، انرژی پتانسیل $V[\rho]$ و انرژی کل $E[\rho]$ را تعیین کند .

اکنون می توان انرژی کل را به صورت زیر بیان کرد :

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{Ne}[\rho] + E_{ee}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) V_{Ne}(\vec{r}) d\vec{r} + F_{HK}[\rho] \quad (18-2)$$

که در این رابطه تابع F_{HK} توسط هوهنبرگ و کوهن با رابطه (2-19) معرفی گردید [15] .

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] \quad (19-2)$$

تعیین تابع $F_{HK}[\rho]$ هدف نهایی نظریه تابع چگالی است به طوری که اگر این معادله شناخته شود معادله شرودینگر به طور دقیق حل می شود. این تابع یک تابع جهانی بوده و مستقل از سیستمی است که به کار می رود. این تابع شامل انرژی جنبشی و برهم کنش الکترون - الکترون است که به صورت زیر بیان می شود [12].

$$E_{ee}[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{ncl} = J[\rho] + E_{ncl}[\rho] \quad (20 - 2)$$

که E_{ncl} یک توزیع غیر کلاسیکی برای برهم کنش الکترون - الکترون و $J[\rho]$ معرف بخش کلاسیکی این برهم کنش است.

2-8-2 قضیه دوم هوهنبرگ - کوهن :

در این قضیه $F_{HK}[\rho]$ تابعی است که انرژی حالت پایه سیستم را ایجاد می کند. همچنین اگر در آن $\rho(\vec{r})$ چگالی بار حالت پایه باشد، تابع انرژی کمینه می شود و این انرژی همان انرژی واقعی حالت پایه دستگاه بس الکترونی است. اساس این تغییر با رابطه (2-21) بیان می شود :

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}] = T[\tilde{\rho}] + E_{Ne}[\tilde{\rho}] + E_{ee}[\tilde{\rho}] \quad (21 - 2)$$

به عبارت دیگر، به این معنی که برای هر چگالی آزمایشی $\tilde{\rho}(\vec{r})$ ، که شرایطی مانند $\tilde{\rho}(\vec{r}) \geq 0$ به $\int \tilde{\rho}(\vec{r}) d\vec{r} = N$ برقرار بوده و به پتانسیل خارجی \vec{V}_{ext} وابسته است، انرژی از معادله (2-18) به دست می آید که بزرگتر از انرژی حالت پایه E_0 است. باید متذکر شد که E_0 ، انرژی به ازای چگالی حالت پایه $\rho(\vec{r})$ است.

9-2 معادلات تک الکترونی کوهن - شم¹

انرژی حالت پایه یک سیستم با رابطه (22-2) داده می شود :

$$E_0 = \min_{\rho \rightarrow N} \left(\int \rho(\vec{r}) V_{Ne} d\vec{r} + F[\rho] \right) \quad (22 - 2)$$

در این رابطه $F[\rho]$ شامل توزیعی از انرژی جنبشی ، برهم کنش کلاسیکی کولنی و بخش غیر کلاسیکی است .

$$F[\rho] = T[\rho] + J[\rho] + E_{ncl}[\rho] \quad (2 - 23)$$

در این رابطه فقط $J[\rho]$ (بخش کلاسیکی برهم کنش الکترون - الکترون) یک تابع شناخته شده و معلوم است . مسأله اساسی یافتن $T[\rho]$ و $E_{ncl}[\rho]$ است . مدل توماس و فرمی که در بخش های قبلی بیان شد مثالی از نظریه تابعی چگالی فراهم می کند . اما بایستی اشاره کنیم که این فقط تقریب ضعیفی از انرژی جنبشی بود و در این جا راه حل خوبی ارائه نمی دهد . برای این مسأله کوهن و شم در سال 1965 راه حلی ارائه نمودند که انقلاب بزرگی در زمینه حل معادلات مربوط به دستگاه های بس ذره ای به وجود آورد . پیشنهاد آن ها این بود که به جای حل یک دستگاه بس ذره ای برهم کنشی ، یک دستگاه از ذرات غیر برهم کنشی که چگالی آن برابر با دستگاه برهم کنشی است را حل کنیم .

تابع انرژی دستگاه بس ذره ای تحت پتانسیل خارجی به صورت زیر معرفی می شود [17] :

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + V_{ee}[\rho(r)] \quad (2 - 24)$$

¹ . The kohn - sham equation

چگالی و انرژی جنبشی دستگاه غیر برهم کنشی را می توان بصورت زیر نوشت :

$$\rho_s(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_s^i |\Psi_i(\vec{r}, s)|^2 = \rho(\vec{r}) \quad (25 - 2)$$

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \Psi_i | \nabla^2 | \Psi_i \rangle \quad (26 - 2)$$

که Ψ_i ها توابع موج در دستگاه غیر برهم کنشی هستند .

در معادله (24-2) ، جمله $V_{ee}[\rho(r)]$ شامل تمام برهم کنش های کلاسیکی و کوانتومی بین الکترون ها می باشد . قسمت کلاسیکی برهم کنش الکترون - الکترون را با $J[\rho]$ نشان داده و آن را از انرژی پتانسیل کل این برهم کنش کم می کنیم . بنابراین تابع انرژی معادله بصورت زیر تغییر می کند :

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + (V_{ee}[\rho(r)] - J[\rho(r)]) + J[\rho(r)] \quad (27 - 2)$$

انرژی جنبشی دستگاه غیربرهم کنشی با T_s نشان داده می شود که با وارد کردن آن در معادله انرژی ، معادله بصورت زیر تغییر می کند :

$$E[\rho(r)] = (T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)]) + T_s[\rho(r)] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + (V_{ee}[\rho(r)] - J[\rho(r)]) + J[\rho(r)] \quad (28 - 2)$$

با تعریف انرژی تبادل همبستگی، E_{XC} ، به شکل زیر :

$$E_{XC}[\rho(r)] = (V_{ee}[\rho(r)] - J[\rho(r)]) + (T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)]) \quad (29 - 2)$$

با در نظر گرفتن روابط مربوطه ، انرژی کوهن - شم به صورت زیر بیان می شود :

$$E_{KS}[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + J[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (۳۰ - ۲)$$

انرژی برهم کنش کلاسیکی الکترون - الکترون در این معادله به صورت زیر بیان می شود :

$$J[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (۳۱ - ۲)$$

با قرار دادن معلومات در معادله ، انرژی کوهن - شم به صورت زیر بیان می شود :

$$\begin{aligned} E[\rho(r)] &= T_s[\rho(r)] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{XC}[\rho(r)] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} = \\ &= -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \Psi_i | \nabla^2 | \Psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \int \int \sum_i^N \sum_s^i |\Psi_i(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\Psi_j(\vec{r}_2)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{XC}[\rho(r)] \\ &= -\sum_i^N \int \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} |\Psi_i(\vec{r}_1)|^2 d\vec{r} \end{aligned} \quad (۳۲ - ۲)$$

برای رسیدن به انرژی حالت پایه سیستم کافی است که تابع انرژی تعریف شده در رابطه را تحت شرایط

$$\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \delta_{ij}$$

آنچه که از این کار حاصل می شود را دسته معادلات کوهن - شم می نامند [17]. که با معادله زیر بیان

می شود :

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + \left[\int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} + V_{XC}(\vec{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right] \right) \Psi_i = \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_s(\vec{r}_1) \right) \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i \quad (۳۳ - ۲)$$

که در این رابطه $V_s(\vec{r}_1)$ و $V_{XC}(\vec{r}_1)$ با روابط زیر داده می شوند :

$$V_s(\vec{r}_1) = \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{XC}(\vec{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (۲ - ۳۴)$$

$$V_{XC}(\vec{r}_1) = \frac{\partial E_{XC}(\rho)}{\partial \rho} \quad (۲ - ۳۵)$$

در این رابطه $V_s(\vec{r}_1)$ پتانسیل دستگاه غیربرهم کنشی و $V_{XC}(\vec{r}_1)$ پتانسیل تبادلی - همبستگی است .
 باید متذکر شد که معادلات کوهن - شم بطور خودسازگار قابل حل هستند و برای حل آن ها و تعیین پتانسیل و چگالی حالات نهایی باید مقدار تابع تبادلی - همبستگی را مشخص کنیم .

2-10 تابع انرژی تبادلی - همبستگی

انرژی تبادلی - همبستگی شامل سهم تمام برهم کنش های الکترونی به غیر از برهم کنش های الکتروستاتیکی است . انرژی برهم کنش تبادلی با در نظر گرفتن اسپین الکترون ها ناشی می شود. به عبارتی این انرژی از اصل طرد پائولی نشأت می گیرد . با توجه به این که سهم این انرژی در مقایسه با انرژی های دیگر موجود در دسته معادلات کوهن - شم کوچک است می توان آن را تقریب زد . از جمله این تقریب ها ، می توان به تقریب چگالی موضعی¹ ، تقریب شیب تعمیم یافته² ، و تقریب تبادلی دقیق الکترون های همبسته³ را نام برد .

2-10-1 تقریب چگالی موضعی

تقریب چگالی موضعی (LDA) ، پایه همه ی تقریب های تابع تبادلی همبستگی است . در این تقریب برای حل یک دستگاه غیر یکنواخت ، یک گاز الکترونی یکنواخت با چگالی برابر با چگالی دستگاه غیریکنواخت در نظر می گیریم . انرژی تبادلی - همبستگی در این تقریب طبق رابطه زیر بیان می شود :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (2 - 36)$$

$\epsilon_{XC}(\rho(\vec{r}))$ انرژی تبادلی - همبستگی به ازای هر ذره از گاز الکترونی یکنواخت با چگالی $\rho(\vec{r})$ است . برای محاسبه انرژی تبادلی همبستگی یک تک الکترون یکنواخت را به دو قسمت تبادلی $\epsilon_X(\rho(\vec{r}))$ و همبستگی $\epsilon_C(\rho(\vec{r}))$ تقسیم می کنند .

$$\epsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) = \epsilon_X(\rho(\vec{r})) + \epsilon_C(\rho(\vec{r})) \quad (2 - 37)$$

¹ . The Local density approximation (LDA)

² . The Generalized gradient approximation (GGA)

³ . Exact Exchange - correlation electron(EECE)

قسمت تبادلی، که به انرژی تبادلی یک الکترون در یک گاز الکترونی یکنواخت اشاره دارد توسط بلاخ¹ و دیراک² در سال 1920 با رابطه زیر داده شد [18]:

$$\epsilon_X = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2 - 38)$$

کاربرد این تقریب زمانی است که آهنگ تغییرات چگالی الکترونی سیستم تفاوت زیادی با چگالی سیستم همگن نداشته باشد. در صورت مطالعه یک دستگاه مغناطیسی، اسپین الکترون ها نیز وارد محاسبات می شود و تقریب به تقریب چگالی اسپین موضعی تبدیل می شود. تجربه نشان می دهد که این تقریب، مقدار انرژی یونش اتم ها، انرژی تفکیک مولکول ها و انرژی همدوسی را با دقت خوبی (خطایی در حدود 20%-10%) بدست می دهد. این تقریب مقدار طول پیوندها در مولکول ها و جامدات را با دقت 2% بدست می دهد [18]. این تقریب در سیستم های فرمیونی سنگین با شکست روبه رو می شود.

2-10-2 تقریب شیب تعمیم یافته

برای رفع این نقایص موجود در تقریب چگالی موضعی، تقریب دیگری به نام تقریب شیب تعمیم یافته ارائه گردید. در این تقریب فقط از اطلاعاتی در مورد چگالی $\rho(\vec{r})$ در نقطه خاص \vec{r} استفاده نمی شود بلکه پارامتر شیب چگالی $\nabla\rho(\vec{r})$ در نقطه \vec{r} نیز به محاسبات افزوده می شود. در این تقریب همچنین انرژی تبادلی - همبستگی به شیب چگالی وابسته است. در تقریب شیب تعمیم یافته چون شیب چگالی بار وارد محاسبات می شود از آزادی و دقت بیشتری برای محاسبه انرژی تبادلی - همبستگی برخوردار هستیم. و به همین دلیل تقریب شیب تعمیم یافته نسبت به تقریب چگالی موضعی از دقت بیشتری برخوردار است. این تقریب در سال 1986 توسط پردو³، با رابطه (2-39) معرفی گردید:

¹. Bloch
². Dirac
³. Perdew

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int d\vec{r} f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta) \quad (39 - 2)$$

در این رابطه α و β به ترتیب معرف حالت اسپینی بالا و پایین می باشند .

که در آن E_{XC}^{GGA} نیز به دو قسمت تبدالی E_X^{GGA} و همبستگی E_C^{GGA} تقسیم می شود :

$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{GGA} + E_C^{GGA} \quad (40 - 2)$$

به دلیل آنکه در بسیاری محاسبات انرژی تبدالی بسیار بزرگتر از انرژی همبستگی است به جمله شامل انرژی تبدالی توجه بیشتری می شود . بنابراین انرژی تبدالی به صورت زیر بازنویسی می گردد [12]:

$$E_X^{GGA} = E_X^{LDA} - \sum_{\sigma} \int F(S_{\sigma}) \rho_{\sigma}^{\frac{4}{3}}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (41 - 2)$$

آرگمان تابع F ، شیب چگالی کاهش یافته برای اسپین σ است که به صورت زیر نمایش داده می شود :

$$S_{\sigma}(\vec{r}) = \frac{|\nabla \rho_{\sigma}(\vec{r})|}{\rho_{\sigma}^{\frac{4}{3}}(\vec{r})} \quad (42 - 2)$$

در نهایت تابع تبدالی در سال 86 توسط پردو با معادله (43-2) تعریف شد :

$$F^{P86} = \left[1 + 1.296 \left(\frac{s_{\sigma}}{(24\pi^2)^{1/3}} \right)^2 + 14 \left(\frac{s_{\sigma}}{(24\pi^2)^{1/3}} \right)^4 + 0.2 \left(\frac{s_{\sigma}}{(24\pi^2)^{1/3}} \right)^6 \right]^{1/15} \quad (43 - 2)$$

سپس با توجه به بهینه سازی هایی که صورت گرفت پردو¹ و ارن زرهوف² در سال 1996 تابع GGA ی را ارائه دادند که این تابع با نام PBE-GGA معروف و شناخته شده است .

¹ . Burke
² . Ernzerhof

2-10-3 تقریب شیب تعمیم یافته وو – کوهن¹

این تقریب به منظور بهبود تقریب GGA در سال 2006 توسط وو و کوهن بیان شد. با کمک این تقریب می توان خواص ساختاری و انرژی سطح را با دقت بهتری نسبت به تقریب های دیگر محاسبه نمود.

2-10-4 تابع های هیبرید²

معمولاً به طور خاص توزیعات تبدالی بزرگتر از اثرات همبستگی متناظر هستند بنابراین یک بیان دقیق از تابع تبدالی لازمه ی کسب نتایج با معنی تری به واسطه نظریه تابع چگالی است. هرچند از دترمینان اسلیتر، انرژی تبدالی بطور دقیق محاسبه می شود اما باید توجه کرد که آن نیز یک تقریب است. ³ در سال 1993 اولین تابع هیبرید را به عنوان دقیق ترین تابع انرژی تبدالی – همبستگی با رابطه (2-44) معرفی کرد [12].

$$E_{XC}^{hyb} = \alpha E_X^{HF} + (1 - \alpha) E_{XC}^{GGA} \quad (2 - 44)$$

در این رابطه α یک پارامتر است. در تابع های هیبرید تابع های انرژی تبدالی – همبستگی LDA و GGA با کسری از انرژی تبدالی هارتری – فوک آمیخته می شوند. در سال های اخیر با استفاده از این تابع ها محاسبات فراوانی در زمینه محاسبه ساختار الکترونی صورت گرفته است. یکی از این تابع ها، تابع تبدالی دقیق برای الکترون های همبسته می باشد.

¹. WU .Kohn
². Hybrid functional
³. Becke

11-2 روش های حل معادلات کوهن - شم

همانطور که در قسمت های قبلی اشاره شد از حل معادله شرودینگر بس الکترونی به مجموعه ای از معادلات تک الکترونی که به دسته معادلات کوهن - شم معروف بودند می رسیم . این دسته معادلات بصورت خودسازگار حل می شوند . مهمترین مرحله برای حل این معادلات انتخاب پایه مناسب جهت بسط توابع موج تک ذره است . یکی از روش های مناسب برای انتخاب توابع موج پایه مناسب ، تقسیم بندی بلور می باشد . در این تقسیم بندی بلور را به دو ناحیه تقسیم می کنند . ناحیه اول ، ناحیه کره های مافین - تین¹ می باشد که شامل کره های بدون همپوشانی است که یون ها و الکترون های غیر ظرفیتی را در برمی گیرد . ناحیه دوم فضای بین این کره ها است که به آن ناحیه بین جایگاهی گویند [19]. پتانسیل در ناحیه بین جایگاهی² تقریباً یکنواخت است درحالیکه به دلیل حضور هسته ها پتانسیل درون کره ها نوسانات زیادی دارد :

$$V(r) = \begin{cases} V(r) & r < R_{MT} \\ V_0 & r > R_{MT} \end{cases} \quad (۲ - ۴۵)$$

که در این رابطه R_{MT} شعاع کره های مافین - تین است .

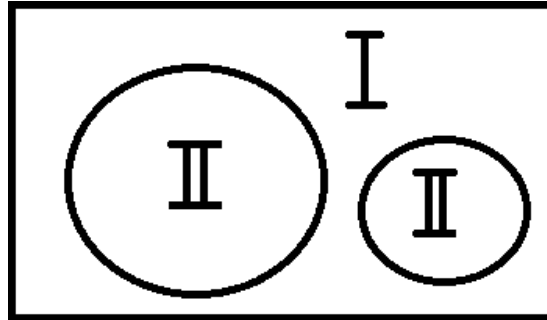
در محاسبات با کد محاسباتی wien2k از پتانسیل کامل استفاده می شود . پتانسیل کامل در کره ها و در ناحیه بین جایگاهی با روابط زیر داده می شوند :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \\ \sum_k V_k(r) e^{ik \cdot \vec{r}} & r > R_{MT} \end{cases} \quad (۲ - ۴۶)$$

¹ . Muffin - tin(MT)

^۲ . Interstitial region

با توجه به رابطه (2-46) پتانسیل در کره ها بصورت امواج کروی و در ناحیه بین جایگاهی به شکل امواج تخت است .



شکل (2-1): تفکیک سلول واحد به I: ناحیه بین جایگاهی ، II: درون کره ها

بعد از مشخص شدن شکل تابع پتانسیل به یافتن شکل تابع موج می پردازیم . برای انتخاب شکل تابع موج روش های مختلفی وجود دارد که در ادامه به آن ها اشاره شده است .

2-11-1 روش امواج تخت بهبودیافته¹ (APW)

در این روش ، از آن جا که در ناحیه بین جایگاهی الکترون ها تقریباً آزادند ، تابع موج آن ها را برحسب امواج تخت بسط می دهند ، درحالیکه تابع موج الکترون های درون کرات را برحسب هماهنگ های کروی بسط می دهند . بنابراین شکل تابع موج در این روش به صورت زیر می باشد [19]:

$$\Phi_{\vec{k}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} \exp[i(k + K) \cdot r] & r \in I \\ \sum_{lm} A_{lm}^{\alpha, k, K} U_l^{\alpha}(\vec{r}, E) Y_L^m(\vec{r}) & r \in II \end{cases} \quad (2-47)$$

¹ . Augmented Plane-Wave method(APW)

که در این رابطه k و K به ترتیب بردار موج الکترون و بردار شبکه وارون ، \vec{r} مکان الکترون و V حجم یاخته بسیط است .

با در نظر گرفتن شرایط پیوستگی تابع موج در دو ناحیه فضا برای α ، می توانیم ضرایب $A_{lm}^{\alpha,k,K}$ را بصورت زیر بنویسیم :

$$A_{lm}^{\alpha,k,K} = \frac{4\pi i^L}{\sqrt{\Omega} U_{\alpha}^L(R_{\alpha}, E)} J_L(|k+K| R_{\alpha}) Y_L^m(k+K) \quad (۴۸ - ۲)$$

2-11-2 روش امواج تخت بهبود یافته خطی^۱ (LAPW)

استفاده از روش امواج تخت بهبود یافته دارای معایبی است . اول اینکه چون فقط یک ثابت در پایه ها وجود دارد و آن ثابت نیز با مساوی قرار دادن تابع موج در مرزها بدست می آید ، بنابراین مشتق تابع موج در مرز کره ها پیوسته نخواهد بود . دوم اینکه چون محاسبات به ازای هر مقدار مجازی از K و در هر یک از نوارها تکرار می شود لذا با افزایش حجم قابل توجهی از محاسبات روبرو خواهیم بود . همچنین در روش امواج بهبود یافته با یک مسأله غیر خطی مواجه هستیم . روش امواج تخت بهبود یافته خطی برای رفع مشکل توابع امواج تخت بهبود یافته مطرح و بیان شد . در این روش برخلاف روش امواج تخت بهبود یافته با یک مسأله ویژه مقدار خطی روبه رو هستیم .

در این روش ابتدا $U_L^{\alpha}(\vec{r}, E)$ حول انرژی E_0 بسط داده می شود :

$$U_L^{\alpha}(\vec{r}, E) = U_L^{\alpha}(\vec{r}, E_0) + (E - E_0) \left(\frac{\delta U_L^{\alpha}(\vec{r}, E)}{\delta E} \right)_{E=E_0} + O(E - E_0)^2 \quad (۴۹ - ۲)$$

^۱ . Linearized - Augmented Plane-Wave method(LAPW)

در رابطه (49-2) با فرض کوچک بودن $(E - E_0)$ از جملات مرتبه دوم بسط صرف نظر می گردد .
 بنابراین تابع موج ، موج تخت بهبودیافته خطی بصورت رابطه (50-2) خواهد بود [19]:

$$\Phi_{\vec{k}}^{\vec{k}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} \exp[i(k + K).r] & r \in I \\ \sum_{lm} (A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}} U_l^\alpha(\vec{r}, E_0) + B_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}} U_L^\alpha(\vec{r}, E_0)) Y_L^m(\vec{r}) & r \in II \end{cases} \quad (50 - 2)$$

که ضرایب A و B از مساوی قرار دادن تابع موج و مشتق آن ها در روی مرز کره ی مافین - تین بدست می آیند .

3-11-2 روش امواج تخت بهبود یافته خطی با اوربیتال های موضعی¹ (LAPW+LO)

در این روش برخلاف روش های امواج تخت بهبود یافته و امواج تخت بهبود یافته خطی که فضا به دو ناحیه بین جایگاهی و ناحیه درون کره های مافین - تین تقسیم شدند ، یک تابع پایه محدود به کره مافین - تین برای یک L و m معین و یک اتم خاص α در نظر گرفته می شود و تابع موج در ناحیه بین جایگاهی و درون کره های مافین - تین اتم های دیگر صفر در نظر گرفته می شوند ، به همین دلیل به این روش اوربیتال های موضعی گفته می شود . تابع موج در این روش به شکل زیر در نظر گرفته می شود [19]:

$$\Phi_{Lm}^{\alpha, L_0}(\vec{r}, E) = \begin{cases} 0 & r \in I \\ \sum_{lm} (A_{lm}^{\alpha, L_0} U_l^\alpha(\vec{r}, E_{1,L}^\alpha) + B_{lm}^{\alpha, L_0} U_L^\alpha(\vec{r}, E_{1,L}^\alpha) + C_{lm}^{\alpha, L_0} U_l^\alpha(\vec{r}, E_{2,1})) Y_L^m(\vec{r}) & r \in II \end{cases} \quad (51 - 2)$$

¹ . Linearized - Augmented Plane-Wave method + Local Orbitals(LAPW+LO)

فصل سوم

مروری

بر

کارهای دیگران

3-1 مطالعات تئوری

3-1-1 سولفیدروی خالص (ZnS)

همانطور که در بخش های قبلی بیان شد نیمرسانای سولفیدروی دارای ثابت شبکه 5/409 انگستروم و گاف نواری 3/68 الکترون ولت است . نتایج نظری گزارش شده توسط گروه های تحقیقاتی دیگر نشان می دهد که با توجه به کد محاسباتی استفاده شده و همچنین تقریب به کار رفته در محاسبات ، مقادیر متفاوتی برای ثابت های شبکه و گاف نواری بدست می آید . به نتایج بعضی از این گزارشات در جدول (3-1) اشاره شده است . این نتایج نشان می دهد که ثابت های شبکه محاسبه شده ، توافق خوبی با مقادیر تجربی دارند . این درحالی است که مقادیر گاف نواری بدست آمده اختلاف قابل توجهی با مقادیر تجربی گزارش شده دارند . البته با توجه به نوع تقریب به کار رفته میزان اختلاف ها متفاوت است .

جدول (3-1) : مقادیر ثابت های شبکه و گاف های نواری گزارش شده در کارهای دیگران

نمونه	کدمحاسباتی	تقریب	ثابت شبکه (A°)	گاف نواری (eV)	ثابت شبکه تجربی (A°)	گاف نواری تجربی (eV)
ZnS[20]	ABINIT	GGA	5/392	-	5/409[25]	3/80 [30]
ZnS[21]	Wien2k	GGA	5/342	2/16	5/411[26]	3/82 [31]
ZnS[22]	ABINIT	LDA	5/328	-	5/41 [27]	3/84 [26]
ZnS[23]	Wien2k	GGA LDA	5/41	2/3 2/1	5/409[28]	3/78 [32]
ZnS[24]	Wien2k	GGA LDA	5/581 5/46	1/943 1/952	5/415[29]	3/85 [33]

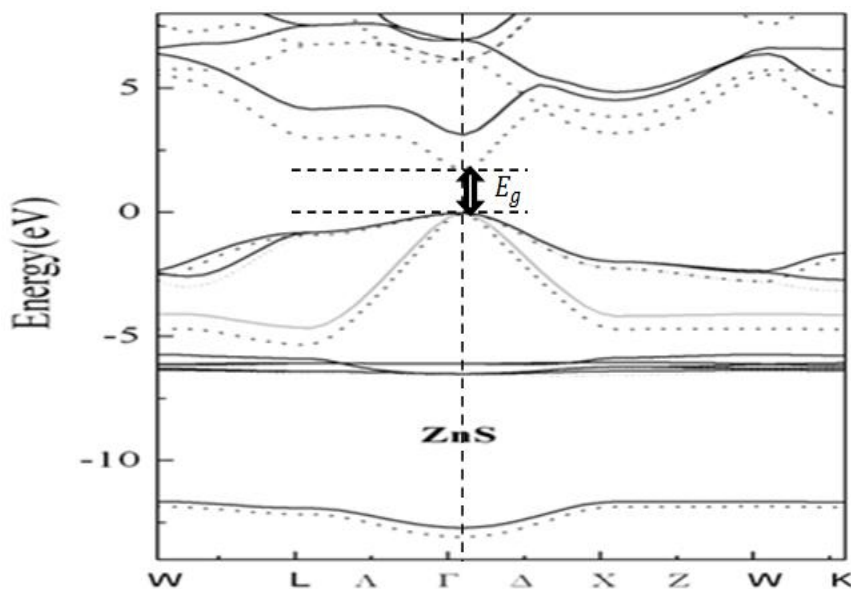
گروه بوتابا و همکاران در سال 2009 میلادی ، خواص ساختاری سولفیدروی را با استفاده از کد محاسباتی Wien2k و دو تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) و تقریب چگالی موضعی (LDA) در دو حالت نسبیتی و غیر نسبیتی برای ساختار مکعبی (زینک بلند) بررسی کردند [24] . نتایج محاسبات این گروه

در جدول (2-3) آمده است . نتایج این گروه نشان می دهد که تقریب چگالی موضعی نسبت به تقریب شیب تعمیم یافته ، دارای ثابت شبکه کوچکتر و گاف نواری بیشتری است .

جدول (2-3) : ثابت شبکه و گاف نواری با استفاده از تقریب GGA و LDA [24]

ZnS	تقریب GGA نسبیتی	تقریب GGA غیرنسبیتی	تقریب LDA نسبیتی	تقریب LDA غیرنسبیتی
ثابت شبکه (A°)	5/558	5/581	5/447	5/460
گاف نواری (eV)	1/721	1/943	1/732	1/952

در شکل (1-3) ساختار نواری نمونه سولفیدروی خالص را که با استفاده از تقریب LDA به روش امواج تخت بهبود یافته خطی محاسبه شده است نشان داده ایم . این نتیجه نشان می دهد که این نیمرسانا دارای گاف نواری مستقیم در نقطه Γ می باشد .

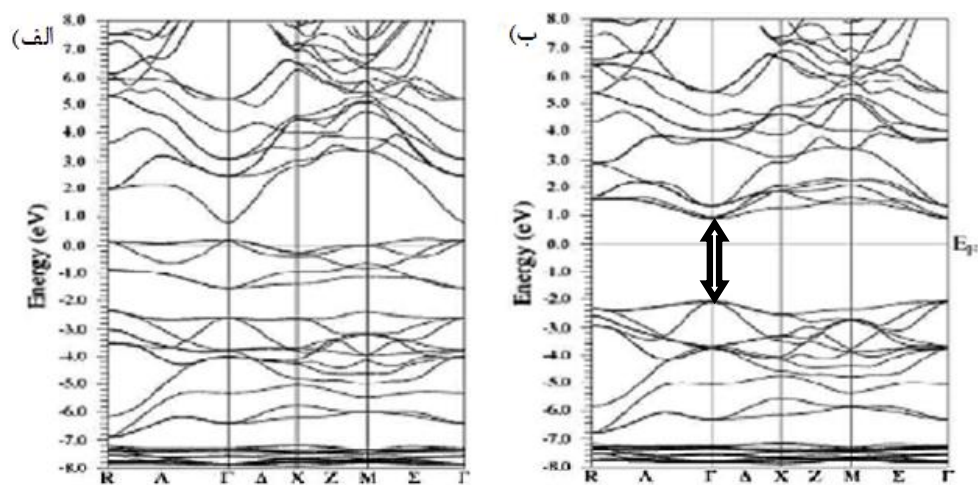


شکل (1-3) : ساختار نواری سولفیدروی خالص [24]

2-3 مروری بر کارهای نظری صورت گرفته روی DMS ها

ZnS:Cr 1-2-3

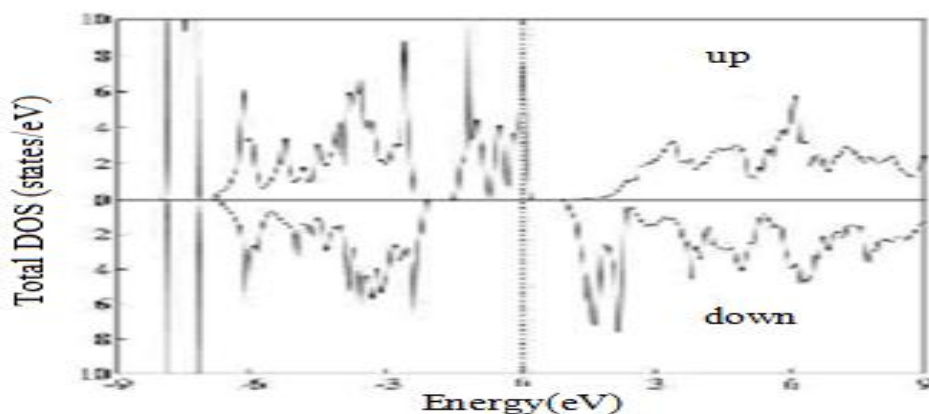
گروه نظیر و همکاران در سال 2010 میلادی، اثر آرایش 25% کروم روی ساختار الکترونی و مغناطیسی سولفیدروی را با استفاده از کد محاسباتی wien2k و تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) در ساختار مکعبی بررسی کردند [34]. با محاسبه اختلاف انرژی بین حالت آنتی فرومغناطیس و فرومغناطیس این گروه به این نتیجه رسیدند که فاز پایدار حالت پایه سیستم، فاز فرومغناطیس است [35]. بررسی خواص ساختاری نمونه های آلییده توسط این گروه نشان داد که ثابت شبکه به مقدار 5/369 انگستروم کاهش می یابد. مقدار مغناطش بدست آمده برای این نمونه برابر $3/23907 \mu_B/cell$ گزارش شده است.



شکل (2-3): ساختار نواری با قطبش اسپینی برای نمونه های ZnS آلییده با کروم، الف) اسپین بالا، ب) اسپین پایین [34]

در شکل (2-3) ساختار نواری محاسبه شده توسط این گروه برای نمونه های آلییده با کروم در حالت های اسپین بالا و پایین نشان داده شده است. این نمودار نشان می دهد که این نمونه دارای گاف نواری

مستقیم می باشد ، همچنین مقادیر گاف نواری اسپین بالا و اسپین پایین نمونه های آلاینده به ترتیب برابر $0/6 \text{ eV}$ و $3/22 \text{ eV}$ گزارش شده است .

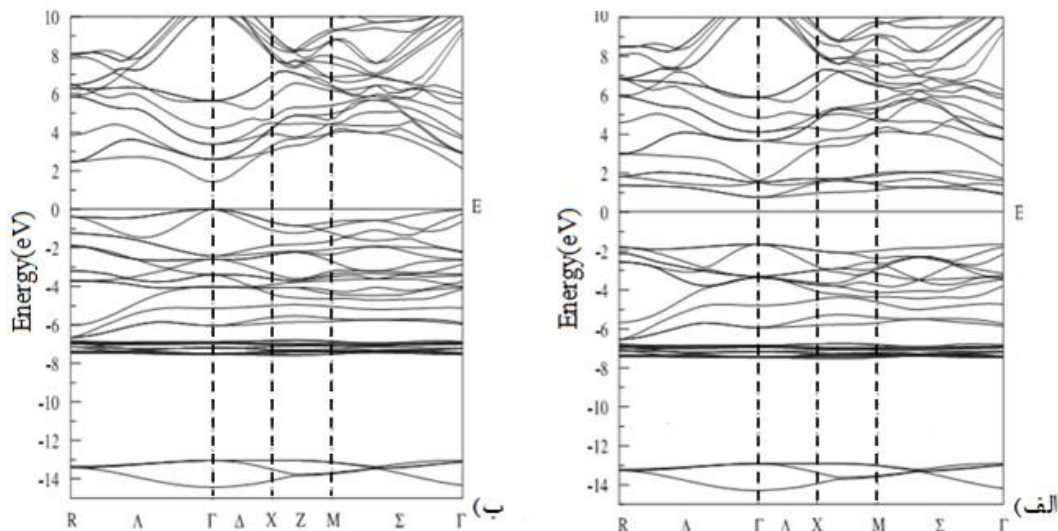


شکل (3-3) : نمودار چگالی حالات کلی سولفیدروی آلاینده با کروم [34]

در شکل (3-3) چگالی حالات کلی محاسبه شده مربوط به نمونه سولفیدروی آلاینده با 25% کروم نشان داده شده است . این نمودار ایجاد حالات قطبیده اسپینی در گاف نواری ZnS را نشان می دهد که ناشی از هیبرید شدن اوربیتال d اتم ناخالصی کروم با اوربیتال p آنیون نیم رسانای ZnS می باشد [36]. در این نمونه برای چگالی حالات ناشی از اسپین بالا تراز فرمی پر بوده و برای اسپین پایین بطور کامل خالی است و توسط یک گاف از هم جدا شده اند . که به چنین رفتاری اصطلاحاً رفتار نیم فلزی گفته می شود . بنابراین مطابق نتایج این گروه تحقیقاتی ، سولفیدروی آلاینده با 25% کروم یک نیم فلز است .

ZnS:Mn 2-2-3

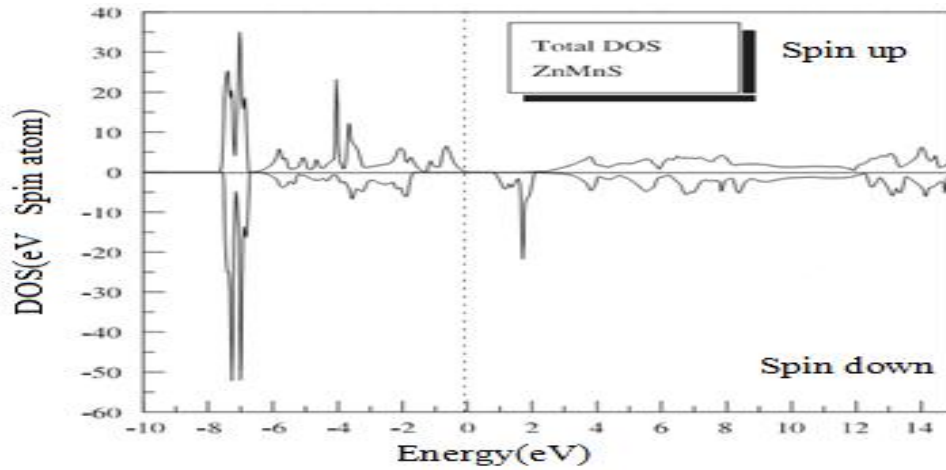
گروه مکابین و همکاران در سال 2008، اثر آرایش 25% عنصر منگنز (Mn) روی ساختار الکترونی و مغناطیسی ZnS و ZnSe را با استفاده از کد محاسباتی wien2k و تقریب GGA در ساختار مکعبی برای حالت فرومغناطیس بررسی کردند [37]. مطالعه خواص ساختاری ن می دهد که آرایش ناخالصی منگنز روی سولفیدروی باعث کاهش ثابت شبکه از مقدار 5/37 انگستروم (برای نمونه خالص) به 5/29 انگستروم می شود. مقدار مغناطش بدست آمده برای این نمونه $3/982 \mu_B/cell$ گزارش شده است.



شکل (3-4): ساختار نواری با قطبش اسپینی برای نمونه سولفیدروی آلائیده با 25% منگنز، الف) اسپین پایین، ب) اسپین بالا [37]

در شکل (3-4) ساختار نواری نمونه آلائیده با 25% منگنز برای حالت های اسپینی بالا و پایین رسم شده است. این نمودار نشان می دهد که این نمونه دارای گاف نواری مستقیم در نقطه Γ می باشد. همچنین مقادیر گاف نواری اسپین بالا و اسپین پایین نمونه آلائیده با یکدیگر متفاوت است. با توجه به محاسبات

ساختار نواری مقدار گاف نواری این نمونه برای اسپین بالا برابر با $1/41\text{eV}$ و برای اسپین پایین برابر $2/4\text{eV}$ توسط این گروه گزارش شده است .

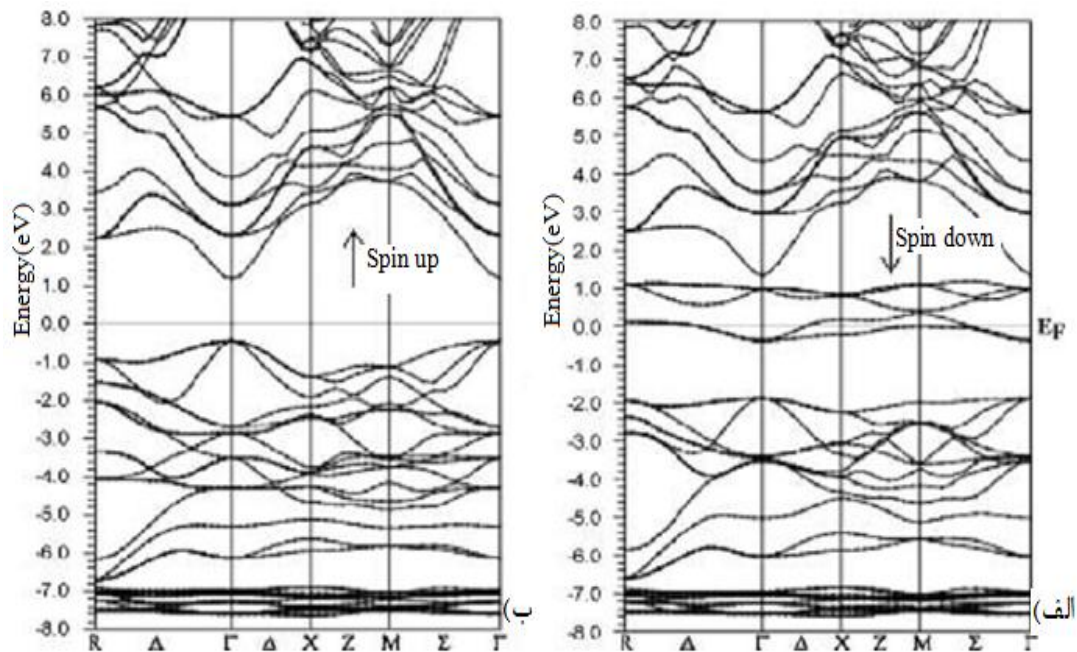


شکل (3-5) : نمودار چگالی کلی حالات سولفیدروی آلییده آن با 25% منگنز (ZnS:Mn) [37]

در شکل (3-5) چگالی حالات کلی محاسبه شده برای نمونه سولفیدروی آلییده با 25% کروم رسم شده است . در این نمونه هر دو حالت اسپینی بالا و پایین توسط یک گاف از هم جدا شده اند . بنابراین ZnS آلیایش یافته با 25% منگنز مانند یک نیمرسانا رفتار می کند [37,38].

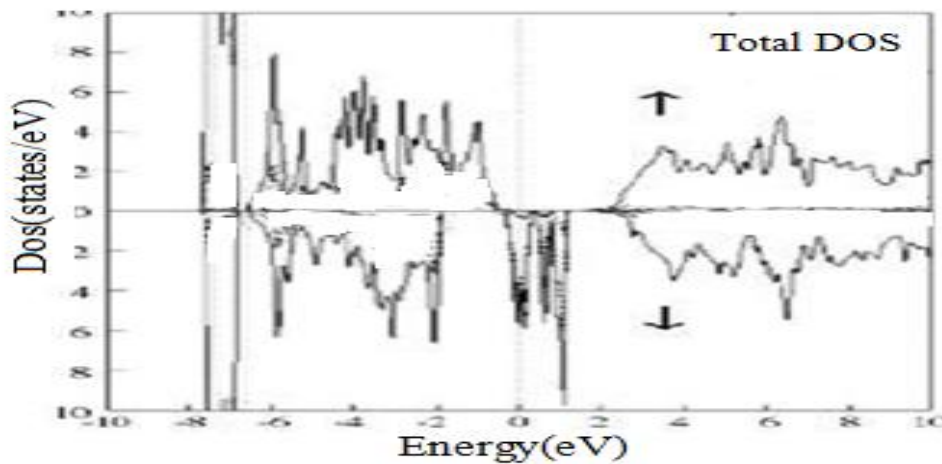
ZnS:Fe 3-2-3

گروه سعید و همکاران در سال 2010 میلادی ، اثر آلیش آهن را روی ساختار الکترونی و مغناطیسی سولفیدروی با ساختار مکعبی را با استفاده از کد محاسباتی wien2k و تقریب شیب تعمیم یافته بررسی کردند [39]. در این بررسی ثابت شبکه و درصد آلیش برای این سیستم به ترتیب 5/403 انگستروم و 25% در نظر گرفته شد . با محاسبه اختلاف انرژی بین حالت آنتی فرومغناطیس و فرومغناطیس آن ها به این نتیجه رسیدند که فاز پایدار حالت پایه سیستم ، فاز فرومغناطیس است . مطالعه خواص ساختاری نمونه های آلییده نشان داد که اثر آلیش ناخالصی منگنز روی سولفیدروی باعث کاهش ثابت شبکه از مقدار 5/410 به مقدار 5/33 انگستروم می شود . مغناطش نمونه های آلییده برابر با $3/23917 \mu_B/cell$ گزارش شده است .



شکل (3-6): ساختار نواری با قطبش اسپینی برای نمونه ZnS:Fe ، (الف) اسپین پایین ، (ب) اسپین بالا [39]

در شکل (3-6) ساختار نواری محاسبه شده توسط این گروه برای نمونه های آلاینده با آهن درحالت های اسپین بالا و اسپین پایین نشان داده شده است . این نتایج نشان دادند که این نمونه ها دارای گاف نواری مستقیم (در نقطه Γ) می باشند ، همچنین مقادیر گاف نواری اسپین بالا و اسپین پایین نمونه های آلاینده با یکدیگر متفاوت است [40] . مقدار گاف نواری برای اسپین بالا برابر با $1/58\text{eV}$ و برای اسپین پایین برابر $0/4\text{eV}$ گزارش شده است .

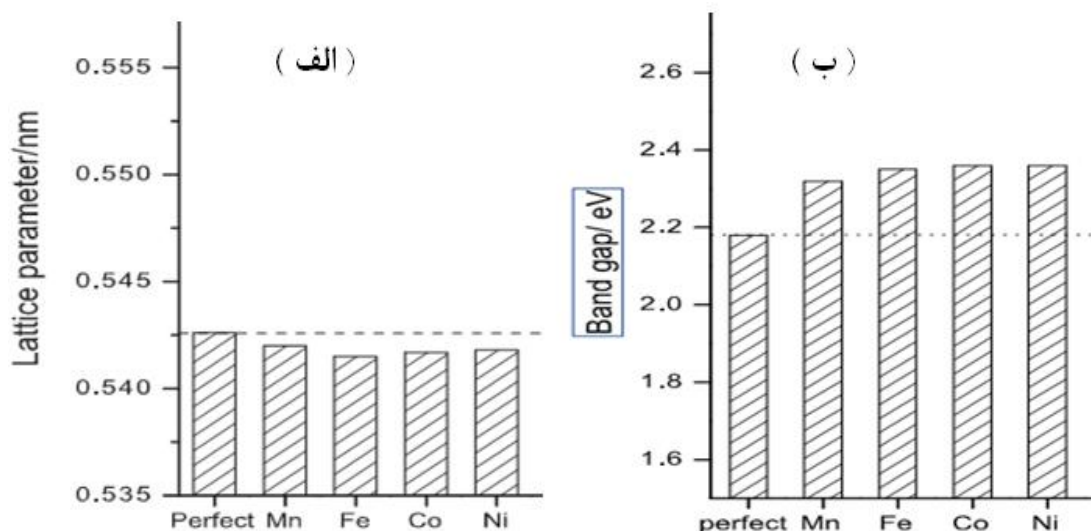


شکل (3-7): نمودار چگالی حالات کلی و جزئی سولفیدروی آلاینده با 25% آهن (ZnS:Fe)

در شکل (3-7) چگالی حالات کلی نمونه سولفیدروی آلاینده با آهن رسم شده است . این نمودار وجود حالات قطبیده اسپینی در گاف نواری ZnS را نشان می دهد . در این نمونه چگالی حالات در تراز فرمی برای اسپین پایین پر و برای اسپین بالا بطور کامل خالی است و با یک گاف انرژی نوارهای ظرفیت و رسانش از هم جدا شده اند [41,42]. بنابراین براساس نتایج این گروه تحقیقاتی ، سولفیدروی آلاینده با آهن یک نیم فلز است.

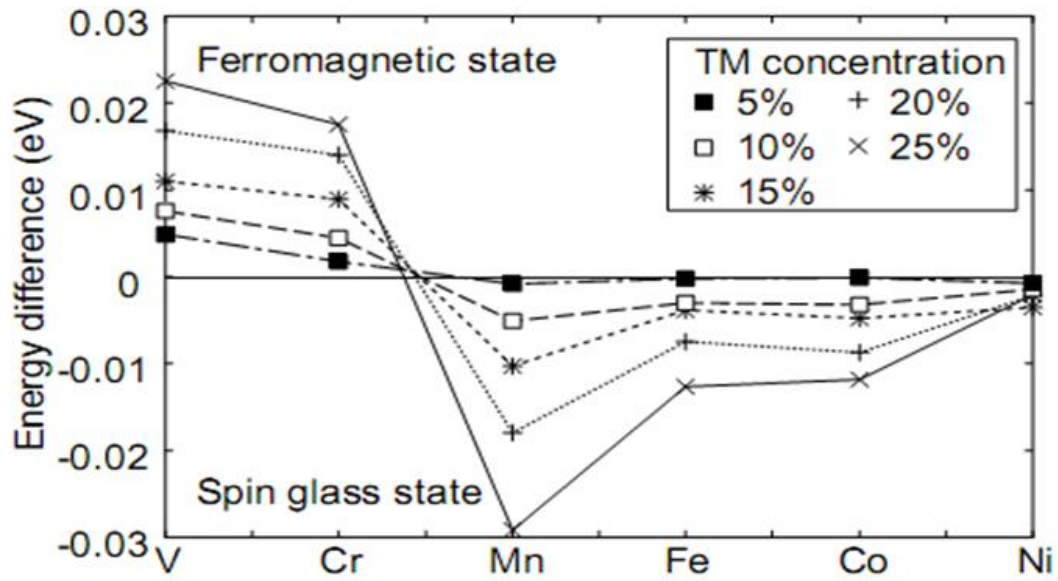
گروه چن و همکاران در سال 2010 ، اثر آلیش 14 نوع ناخالصی (Mn , Fe , Co , Ni , ...) را روی ساختار الکترونی سولفیدروی با استفاده از کد محاسباتی CASTEP و تقریب GGA بررسی کرده اند .

ساختار سولفیدروی مورد بررسی مکعبی با ثابت شبکه 0/543 نانومتر و درصد آلیشی 6% بوده است . در تمام این بررسی ها اتم ناخالصی در جایگاه اتم Zn در نظر گرفته شده است [43]. نتایج این بررسی نشان داد که آلیش ناخالصی (Mn , Fe , Co , Ni) باعث کاهش ثابت شبکه و افزایش گاف نواری نسبت به نمونه های خالص سولفیدروی می شود . دلیل این مسئله به کوچکتر بودن شعاع یونی ناخالصی ها در مقایسه با شعاع یونی اتم روی نسبت داده شده است [45,44]. چگونگی این تغییرات در شکل (3-8) نشان داده شده است .



شکل (3-8): مقایسه گاف نواری (ب) و ثابت شبکه (الف) نمونه آلییده سولفیدروی برحسب نوع ناخالصی [43]

شکل (3-9) که توسط گروه کاتایاما و همکارانش در سال 2003 میلادی با استفاده از تقریب LDA به ازای درصدهای آلیش (5%-25%) بدست آمده ، نشان می دهد که حالت آنتی فرومغناطیسی برای ZnS به جز برای آلیش Cr و V برای سایر فلزات واسطه پایدارتر است . در این شکل بخش مثبت محور انرژی مربوط به فاز فرومغناطیسی و بخش منفی محور انرژی مربوط به فاز آنتی فرومغناطیسی می باشد [46].



شکل (۹-۳) : مقایسه فاز فرومغناطیس و آنتی فرومغناطیس برای سولفیدروی آلاییده با فلزات واسطه (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni)

3-3 مطالعات تجربی

ZnS:Cr 1-3-3

در تحقیقات تجربی به کمک اندازه گیری های پراش پرتو ایکس¹ (XRD) و با استفاده از قانون براگ² (رابطه 1-3) می توان ثابت شبکه را محاسبه نمود:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (1-3)$$

با استفاده از این رابطه، معلوم بودن طول موج اشعه λ و زاویه پراش θ ، فاصله بین صفحات شبکه بلوری (d) را می توان تعیین کرد. سپس با استفاده از رابطه (2-3) ثابت شبکه بلوری (a) محاسبه می گردد:

$$a = d (h^2 + k^2 + L^2)^{\frac{1}{2}} \quad (2-3)$$

که در این رابطه h,k,L همان اندیس های میلر³ می باشند.

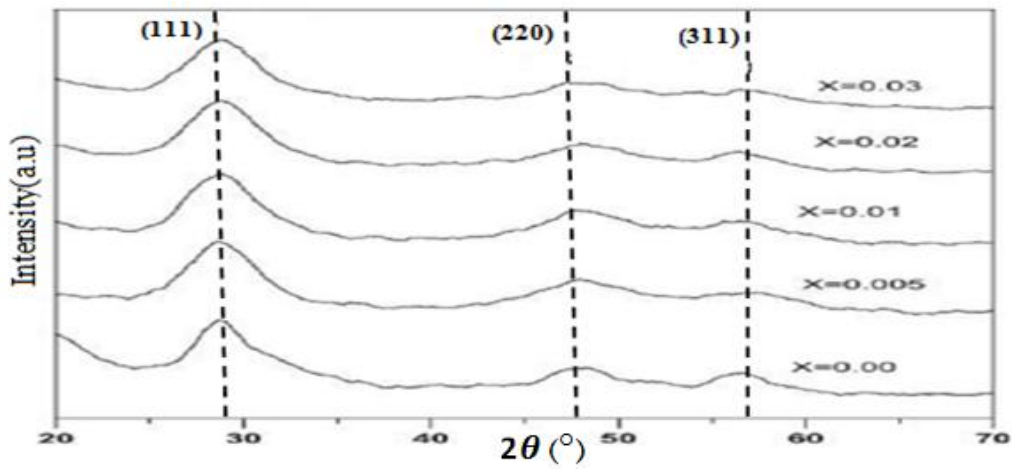
گروه آماراناتا و همکاران در سال 2011 میلادی اثر آلیش کروم روی ساختار بلوری و خواص اپتیکی نمونه های سولفیدروی آلائیده با یون مغناطیسی کروم (0/00، 0/005، 0/01، 0/02 و 0/03) را که با استفاده از روش هم رسوبی شیمیایی⁴ تهیه شدند بررسی کردند [48]. محاسبه ثابت شبکه نمونه های آلائیده با استفاده از اندازه گیری های طیف XRD نمونه ها (شکل 3-10) نشان دادند که با افزایش درصد آلیش ثابت شبکه کاهش می یابد (شکل 3-11) [49,48].

¹. X Ray diffraction (XRD)

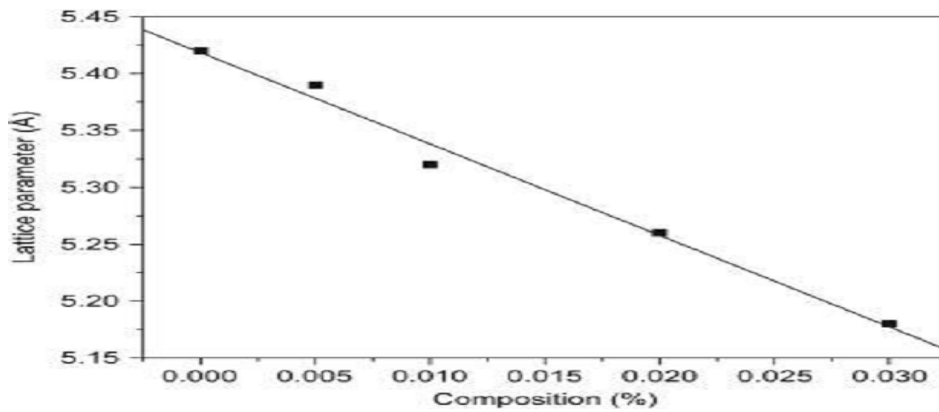
². Bragg equation

³. Miller indexes

⁴. Chemical co-precipitation reaction



شکل (3-10) : طیف XRD نمونه های ZnS:Cr.



شکل (3-11) : ثابت شبکه بر حسب درصد ناخالصی های نمونه های ZnS:Cr

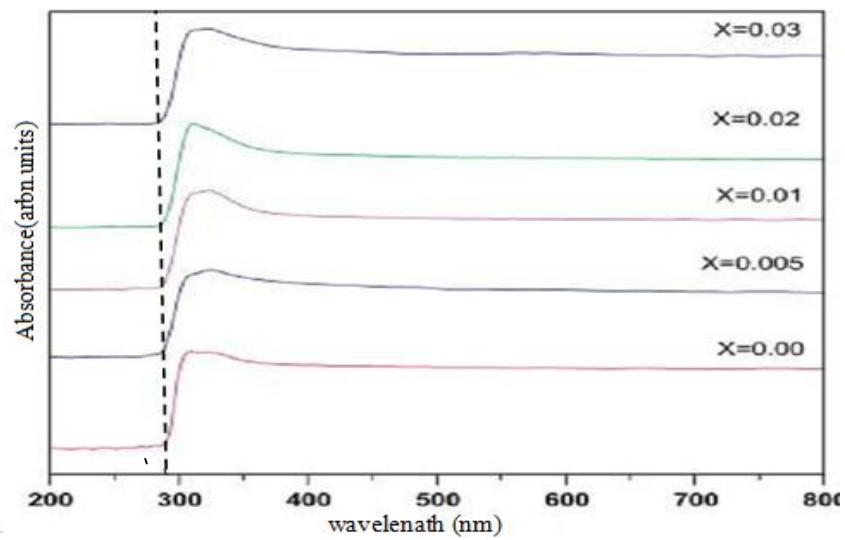
این گروه با اندازه گیری طیف جذبی¹ نمونه های آلیایده و خالص در محدوده طول موجی 200-800 نانومتر (شکل 3-12) و محاسبه گاف نواری نمونه ها با استفاده از رابطه (3-3) به این نتیجه رسیدند که گاف نواری نمونه آلیایده از گاف نواری نمونه خالص بیشتر بوده و همچنین با افزایش درصد آلیایش، گاف نواری افزایش می یابد (شکل 3-13) [50 و 48].

$$(ah\nu)^{\frac{1}{n}} = A(h\nu - E_g) \quad (3-3)$$

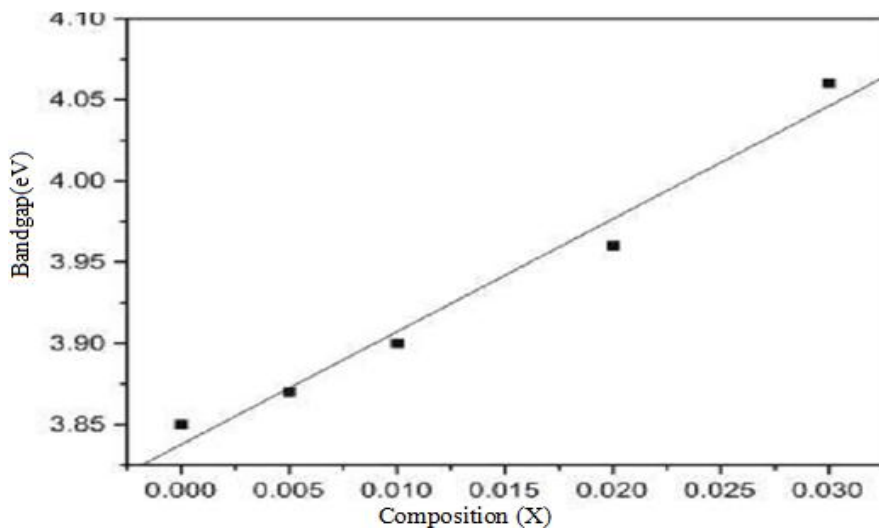
¹. Absorption spectra

در رابطه (3-3) A معرف یک ثابت ، E_g گاف نواری و n به نوع گذار ماده بستگی دارد . برای گذار مستقیم

$n = \frac{1}{2}$ و برای گذار غیرمستقیم $n = 2$ انتخاب می شود [47].



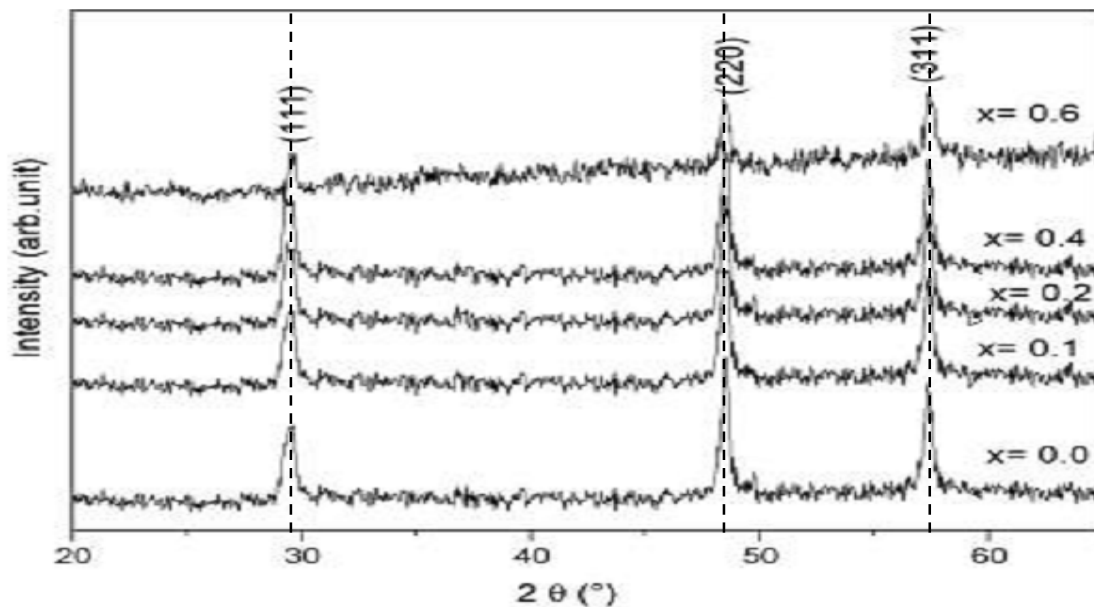
شکل (3-12) : طیف جذبی نمونه های خالص و آلیاژده با کروم [48].



شکل (3-13) : نمودار تغییرات گاف نواری نمونه های آلیاژده در مقایسه با نمونه خالص سولفیدروی [48].

ZnS:Fe 2-3-3

گروه سام بسیوان و همکاران در سال 2008 میلادی اثر آرایش آهن روی ساختار بلوری، خواص اپتیکی و مغناطیسی نمونه های سولفیدروی خالص و آلییده با آهن (10%، 20%، 40% و 60%) که به روش همرسوبی شیمیایی رشد داده شده اند را بررسی کردند [51]. اندازه گیری های طیف پراش اشعه X از این نمونه ها نشان دادند که با افزودن یون مغناطیسی آهن و همچنین افزایش آن ثابت شبکه کاهش می یابد (شکل 3-14) [51، 52]. میزان تغییرات ثابت شبکه در جدول (3-3) گزارش شده است.

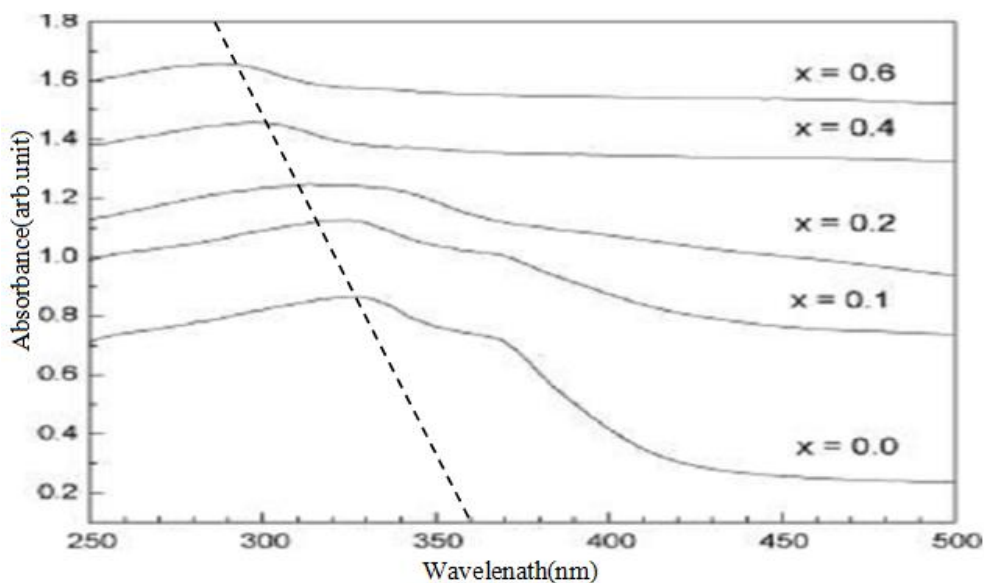


شکل (3-14): طیف XRD نمونه های ZnS:Fe [51]

جدول (3-3): مقادیر ثابت شبکه محاسبه شده برای درصدهای آرایش متفاوت آهن [51]

درصد آرایش	ثابت شبکه (Å)
0	5/326
0/1	5/317
0/2	5/315
0/4	5/311
0/6	5/298

همچنین بررسی منحنی جذب نمونه ها (شکل 3-15) نشان دادند که افزودن ناخالصی آهن و افزایش آن ، لبه جذب به سمت طول موج های کوتاه تر جابه جا می شود . این می تواند بیانگر این واقعیت باشد که گاف نواری نمونه های آلاینده نسبت به نمونه های خالص بیشتر بوده و با افزایش ناخالصی گاف نواری نیز افزایش می یابد . مقادیر گاف نواری محاسبه شده توسط رابطه (3-3) در جدول (3-4) گزارش شده است [51و52].

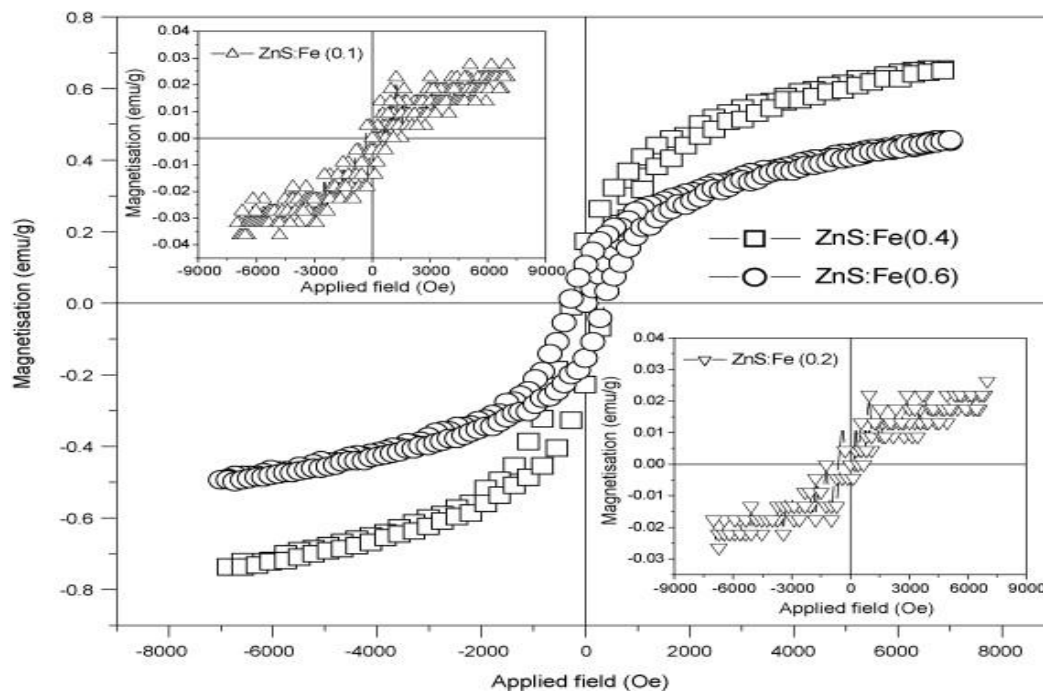


شکل (3-15) : طیف جذبی نمونه های ZnS:Fe مطالعه شده [51]

جدول (3-4) : مقادیر گاف نواری بدست آمده برای درصد های آلیش متفاوت آهن [51]

درصد آلیش	گاف نواری (eV)
0	3/7
0/1	3/8
0/2	3/9
0/4	4/1
0/6	4/2

این گروه برای بررسی خواص مغناطیسی نمونه‌ها منحنی‌های پسماند¹ آن‌ها را اندازه‌گیری کردند (شکل 3-16). بررسی آن‌ها نشان داد که سولفیدروی خالص یک دیامغناطیس است درحالی که نمونه‌های آلاییده خاصیت مغناطیسی از خود نشان می‌دهند [53,51] به گونه‌ای که با افزایش درصد ناخالصی یون مغناطیسی آهن، فاز فرومغناطیس نمونه‌ها تقویت می‌شود [55,54,52].

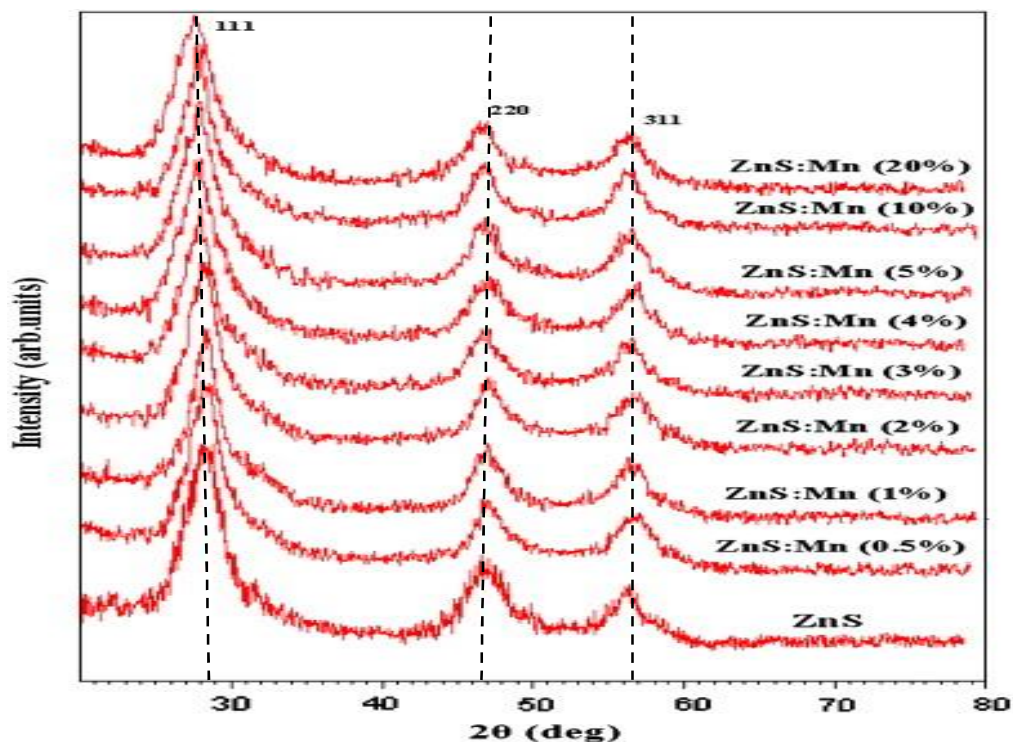


شکل (3-16): حلقه پسماند نمونه‌های ZnS:Fe با درصدهای آلیش متفاوت [51]

¹. Pasmand

ZnS:Mn3-3-3

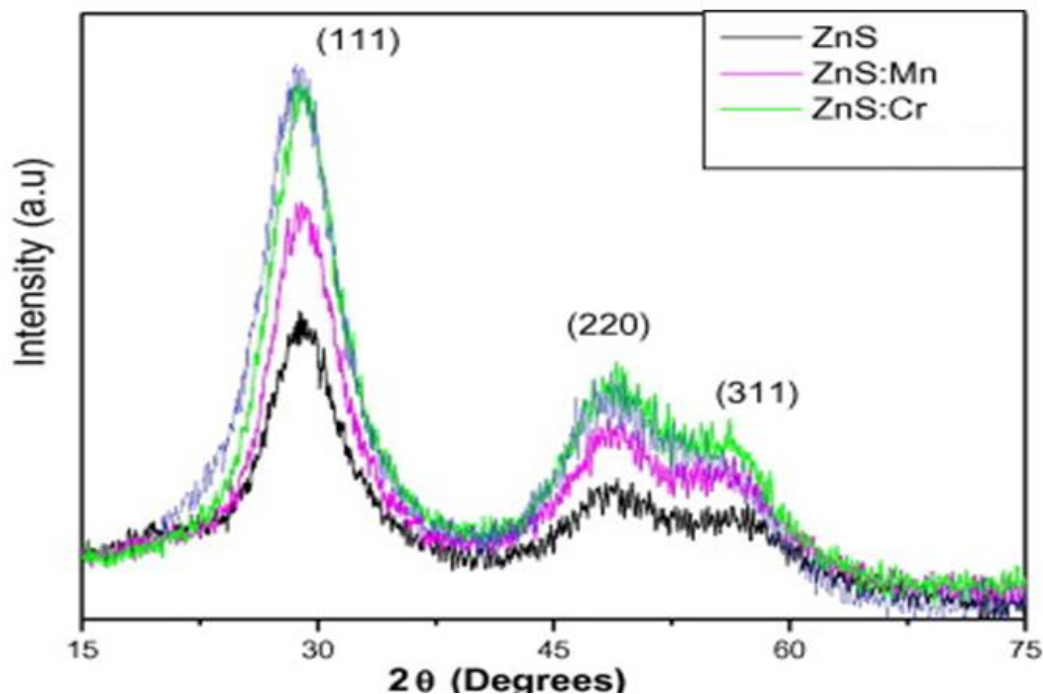
گروه راجامانا و همکاران در سال 2010 میلادی اثر آرایش منگنز روی ساختار بلوری و خواص اپتیکی و مغناطیسی نمونه های سولفیدروی خالص و آلاینده با اتم های مغناطیسی منگنز (0/5%-20%) که به روش همرسوبی شیمیایی تهیه شدند را بررسی کردند [56]. آنها نیز با استفاده از اندازه گیری های XRD در نمونه های خالص و آلاینده به این نتیجه رسیدند که با افزودن ناخالصی منگنز و افزایش آن ثابت شبکه نمونه ها کاهش می یابد (شکل 3-17) [56,57].



شکل (3-17): طیف XRD نمونه ZnS:Mn

گروه چنگ و همکاران در سال 2005 میلادی اثر آرایش منگنز روی خواص مغناطیسی نمونه های سولفیدروی که به روش همرسوبی شیمیایی رشد داده شدند را بررسی نمودند [58]. نتایج مطالعات آن ها نشان داد که فاز پایدار نمونه های سولفیدروی آلاینده با منگنز فاز آنتی فرومغناطیس است .

گروه آماراناتا و همکاران در سال 2012 میلادی اثر آلیش 0/030% منگنز و 0/030% کروم روی ساختار بلوری و خواص مغناطیسی نمونه های سولفیدروی که بروش همرسوبی شیمیایی آماده شدند را بررسی کردند [59]. با استفاده از طیف XRD نمونه ها مشخص گردید که افزودن ناخالصی منگنز و کروم باعث کاهش ثابت شبکه نمونه ها می شود [59,60]. مقادیر ثابت های شبکه بدست آمده در جدول (5-3) گزارش شده است.

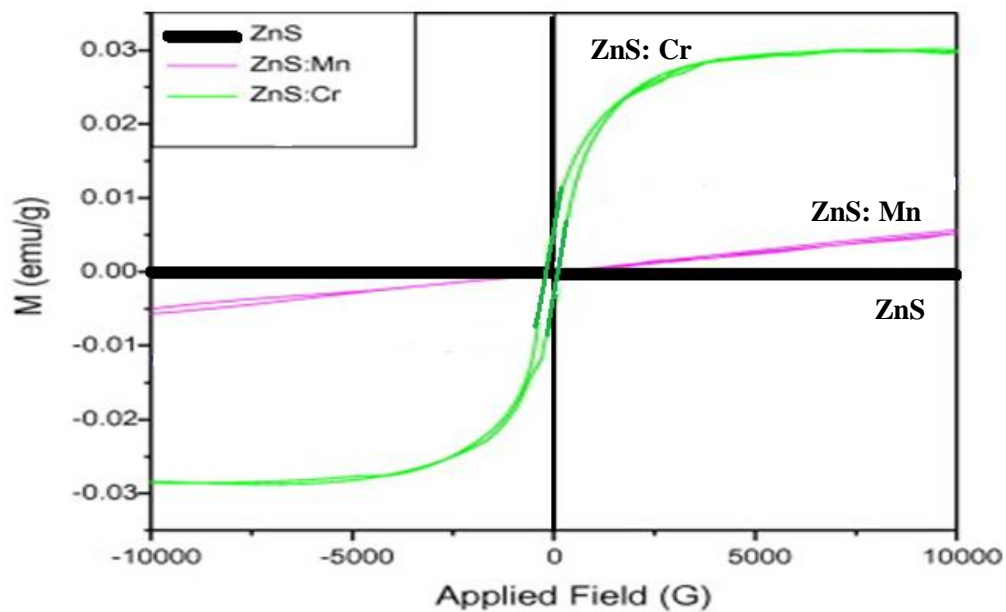


شکل (3-18): طیف های XRD ثبت شده برای نمونه های سولفیدروی خالص و آلییده با 0/03% منگنز و کروم [59]

جدول (3-5): مقادیر ثابت شبکه برای نمونه های خالص و آلییده سولفیدروی با منگنز و کروم [59]

نمونه	ثابت شبکه
ZnS	5/390
ZnS:Mn	5/387
ZnS:Cr	5/380

این گروه در بررسی خواص مغناطیسی این نمونه ها با استفاده از اندازه گیری حلقه پسماند آن ها (شکل 19-3) به این نتیجه رسیدند که سولفیدروی خالص ، یک ماده دیامغناطیس است درحالی که نمونه های آلاینده آن با کروم و منگنز به ترتیب فرومغناطیس و آنتی فرومغناطیس می باشند [59,61].



شکل (19-3) : حلقه پسماند نمونه های خالص و آلاینده سولفیدروی [59]

فصل چهارم

بررسی خواص الکترونی و مغناطیسی

ZnS خالص

و آرایش یافته با عناصر واسطه

1-4 جزئیات محاسبات

در این پایان نامه از روش امواج تخت بهبودیافته خطی با اوربیتال های موضعی (LAPW+lo) در چارچوب نظریه تابع چگالی DFT برای حل معادلات کوهن - شم استفاده کرده ایم . متغیر اصلی در این روش چگالی ابر الکترونی است . محاسبات مورد نظر با استفاده از کد محاسباتی wien2k انجام شده است .

سولفیدروی ZnS، یکی از ترکیبات نیم رسانای گروه II-VI است . این ماده نیم رسانا در فاز چهارگوشی (زینک بلند) با گروه فضایی F43m و همچنین فاز شش گوشه (وورتسایت) ، با گروه فضایی P6mc متبلور می شود . چون ساختار چهارگوشی سولفیدروی از ساختار شش گوشه آن پایدارتر است بنابراین محاسبات انجام شده در این پایان نامه روی این ساختار متمرکز شده است . در این ساختار اتم Zn در جایگاه (0,0,0) و اتم S در جایگاه (1/4، 1/4، 1/4) قرار می گیرد .

در استفاده از کد محاسباتی wien2k قبل از انجام محاسبات نهایی ابتدا بایستی پارامترهای مورد نیاز را بهینه کرده و سپس با استفاده از مقادیر بهینه شده محاسبات مورد نظر را انجام داد . در ادامه به معرفی این پارامترها و چگونگی بهینه کردن آن می پردازیم .

1-1-4 بهینه سازی پارامترهای ورودی

برای این کار ابتدا نزدیکترین فاصله همسایگی یون ها محاسبه شده و سپس توسط آن ، شعاع کره مافین - تین هر اتم به گونه ای تخمین زده می شود که بین کره ها هیچ همپوشانی وجود نداشته باشد . شعاع مافین - تین محاسبه شده برای آلایش های کروم ، منگنز و آهن در ساختار مکعبی سولفیدروی در جدول (1-4) گزارش شده است .

جدول (1-4) : مقادیر شعاع مافین تین برای اتم های Zn ، S ، Cr ، Mn و Fe در هر یک از ترکیبات

ترکیبات	$R_{MT}(Zn)$	$R_{MT}(S)$	R_{MT} (عنصر مغناطیسی)
ZnS	۲/۲۴	۱/۹۹	-
ZnS :Cr	۲/۲۲	۱/۹۷	۲/۲۲
ZnS :Mn	۲/۲۱	۱/۹۶	۲/۲۱
ZnS :Fe	۲/۲	۱/۹۵	۲/۲

از جمله پارامترهای دیگری که بهینه شده است عبارتست از حاصلضرب $R_{MT} \times K_{MAX}$ که تعداد تابع های پایه را تعیین می کند و در آن R_{MT} شعاع کوچکترین کره مافین - تین و K_{MAX} بیشینه اندازه بردار موج در بسط توابع موج خارج از کره های مافین - تین بر حسب امواج تخت است . در این محاسبات ، انرژی جداسازی الکترون های ظرفیت و مغزی ، برابر با 10- ریذبرگ در نظر گرفته شده است . همچنین بیشینه عدد کوانتومی مداری را برای توابع موج داخل کره های اتمی برابر 10 انتخاب شد و چگالی بار و پتانسیل را در ناحیه بین جایگاهی تا بسط $G_{MAX} = 12$ محدود کردیم . پارامتر بعدی در انجام محاسبات ، انتخاب تعداد نقاط در منطقه اول بریلوئن برای مش بندی این ناحیه می باشد . با توجه به درصد آلایش مورد نظر می توانیم تعداد نقاط K را کمتر از مقدار بهینه شده برای سولفیدروی خالص در نظر بگیریم ، چون با ساخت ابرسلول بردارهای شبکه بزرگتر شده و حجم ناحیه بریلوئن در فضای وارون کاهش می یابد و در نتیجه تعداد نقاط K برای مش بندی این ناحیه نیز کاهش خواهد یافت . در این محاسبات برای

دقت بیشتر برای همه آرایش ها تعداد نقاط 100 در نظر گرفته شده است . در این محاسبات به علت عدم تقارن بردارهای شبکه ابرسلول ، به برنامه اجازه داده می شود تا تعداد نقاط K مناسب در هر راستا را طوری تعیین کند که حاصلضرب تعداد نقاط در همه راستا عدد 100 شود .

برای بهینه کردن هر یک از پارامترهای اشاره شده ، پارامترهای دیگر ثابت در نظر گرفته شدند و با تغییر پارامتر مورد نظر ، تا رسیدن به کمینه انرژی مقدار بهینه آن بدست می آید . برای محاسبه انرژی تبدلی - همبستگی از روش GGA و EECE که در بخش معرفی شده اند استفاده کرده ایم . محاسبات انرژی نشان دادند که جاننشینی یون های مغناطیسی آرایش شده در جایگاه اتم روی باعث پایداری بیشتر سیستم می شود . لذا در کلیه محاسبات انجام شده در این پایان نامه یون های مغناطیسی را در جایگاه های اتم روی قرار داده ایم .

بعد از بهینه سازی پارامترهای اولیه بایستی ثابت شبکه بهینه را نیز بدست آوریم که اولین کمیت فیزیکی مورد نیاز برای انجام محاسبات بعدی نظیر محاسبه ساختار نواری و چگالی حالات است . برای بهینه سازی این پارامتر به صورت زیر عمل می کنیم :

ابتدا ثابت های شبکه تجربی نمونه خالص را به عنوان ورودی به برنامه می دهیم . برنامه حجم سلول را حول حجم اولیه که از ثابت شبکه تجربی بدست آمده با درصد های مختلفی که تعیین می کنیم تغییر می دهد و به ازای هر حجم ، انرژی حالت پایه بلور را محاسبه می نماید . سپس با استفاده از داده های بدست آمده نمودار تغییرات انرژی حالت پایه را برحسب حجم رسم می کند . از روی این نمودار می توان حجمی که به ازای آن انرژی حالت پایه کمینه شده است تعیین نمود . در نتیجه با توجه به این حجم می توان ثابت شبکه بهینه را بدست آورد . در این محاسبات ، تغییرات انرژی برحسب حجم از طریق دو

معادله مورناگان ، بیرچ - مورناگان داده می شود که ما برای محاسبات معادله مورناگان را انتخاب کردیم . تغییرات انرژی بر حسب حجم در این معادله به صورت زیر بیان می شود :

$$E = E_0 + \left[\frac{BV}{B_P} \left(\frac{\left(\frac{V_0}{V}\right)^{B_P}}{B_P - 1} + 1 \right) - \frac{BV_0}{(B_P - 1)} \right] / 14703.6 \quad (1 - 4)$$

در این رابطه ضریب B معرف مدول حجمی در دمای صفر کلوین ، ضریب B_P معرف مشتق مدول حجمی ، V_0 معرف حجم تعادلی سلول و E_0 معرف انرژی حالت پایه بلور است . با داشتن این رابطه می توان کمیت های دیگری را نیز محاسبه کرد که یکی از این کمیت ها فشار است که با رابطه (2-4) محاسبه می شود :

$$P = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T=0} = \frac{B}{B_P} \left(\left(\frac{V_0}{V}\right)^{B_P} - 1 \right) \quad (2 - 4)$$

در بررسی های صورت گرفته مشخص شد که اندازه شعاع یونی عناصر مغناطیسی نسبت به کاتیون های تشکیل دهنده نیمرسانا نیز می تواند بر ثابت شبکه ساختار بلوری اثر داشته باشد . در جدول (2-4) مقادیر شعاع های یونی عناصر شرکت کننده در ترکیب سولفیدروی آلاییده گزارش شده است .

جدول (2-4) : مقادیر شعاع یونی عناصر شرکت کننده در نمونه های آلاییده سولفیدروی [4]

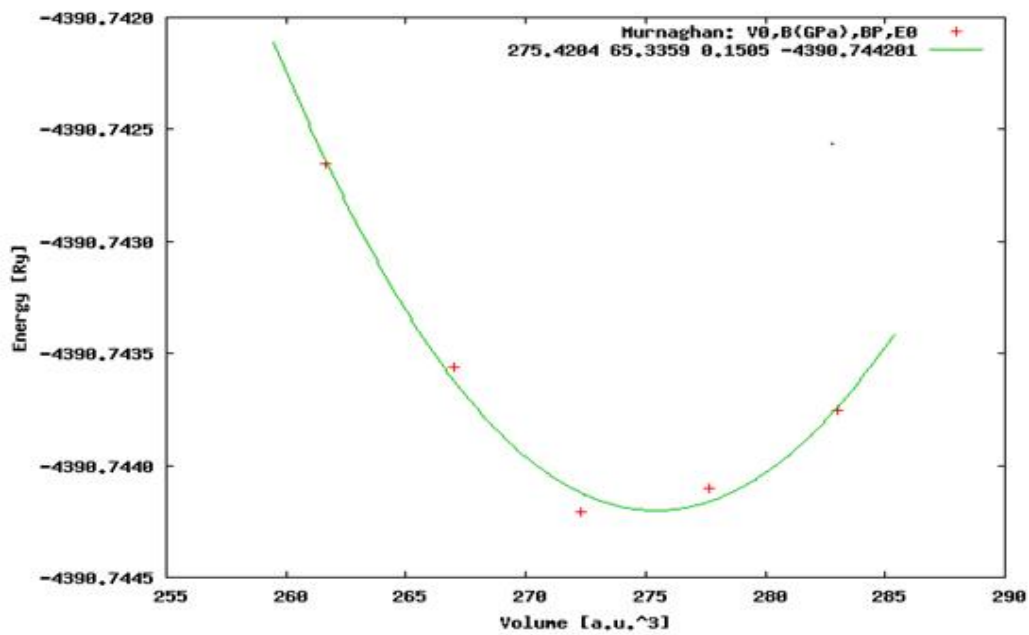
نماد اتمی	عدد اتمی	آرایش الکترونی	شعاع یونی (Å)
Zn	۳۰	$[Ar]3d^{10}, 4s^2$	۰/۷۴
Cr	۲۴	$[Ar]3d^4, 4s^2$	۰/۵۲
Mn	۲۵	$[Ar]3d^5, 4s^2$	۰/۴۶
Fe	۲۶	$[Ar]3d^6, 4s^2$	۰/۶۴۵

در ادامه ثابت های تعادلی شبکه برای نمونه خالص و آلاییده سولفیدروی با فلزات واسطه (Cr , Mn , Fe) با درصدهای مختلف (6/25% ، 12/5% و 25%) محاسبه شدند . نتایج این محاسبات در جدول (3-4)

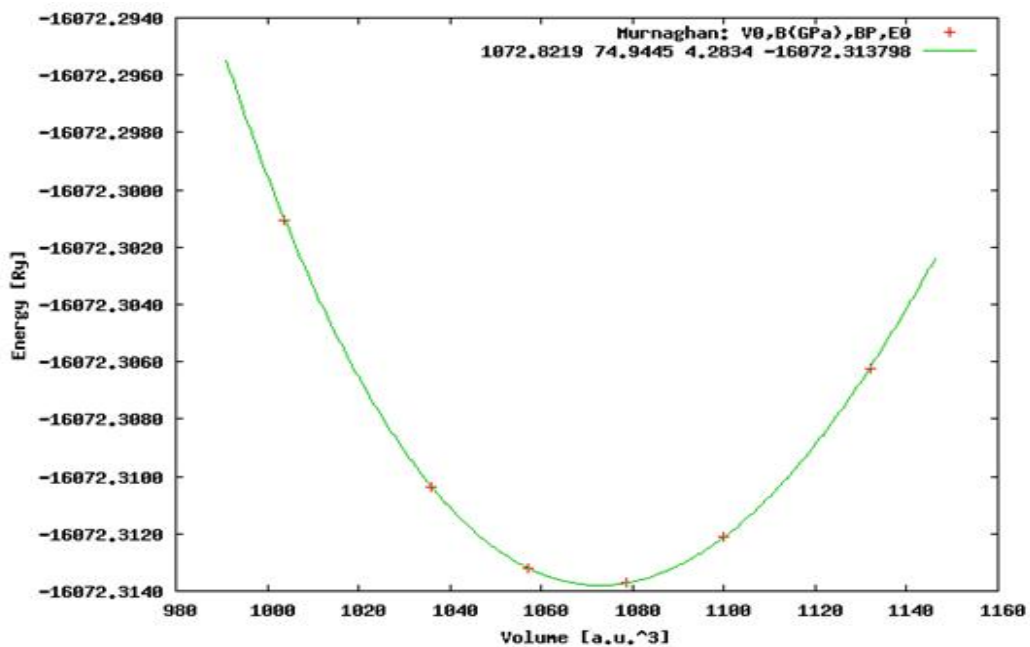
گزارش شده است . همچنین در شکل های (1-4) الی (3-4) تغییرات انرژی کل برحسب حجم برای نمونه های نوعی سولفیدروی خالص و آلییده با 25% کروم و منگنز نشان داده شده است . مقادیر کمینه انرژی در هر یک از این منحنی ها به وضوح قابل مشاهده است . این نتایج نشان می دهند که درنمونه خالص سولفیدروی ثابت تعادلی شبکه برابر با 5/4666 انگستروم است . این مقادیر با نتایج تجربی گزارش شده در توافق است [۲۹] . مقایسه مقادیر بدست آمده نشان می دهد که آلیش ZnS با عناصر مغناطیسی باعث کاهش ثابت شبکه می شود . همچنین با افزایش درصد آلیش ثابت شبکه نمونه ها کاهش می یابد . کاهش ثابت شبکه با افزودن ناخالصی می تواند به دلیل کوچکتر بودن شعاع یونی اتم مغناطیسی جانشین شده در ترکیب نسبت به اتم روی باشد .

جدول (3-4): مقادیر ثابت های شبکه بدست آمده برای نمونه خالص و آلییده با درصدهای ناخالصی متفاوت کروم ، آهن و منگنز .

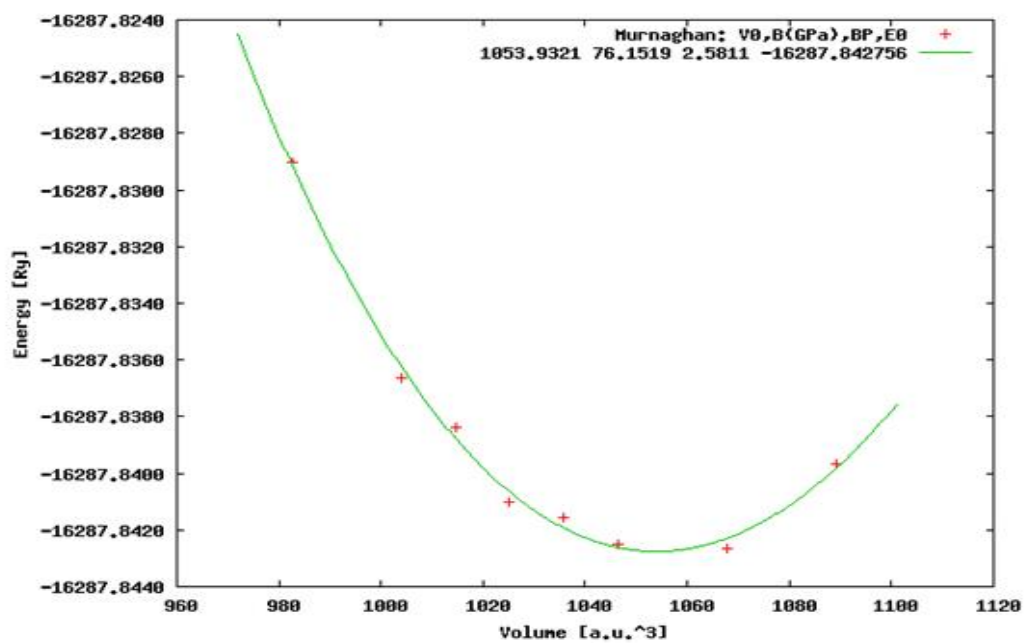
نمونه	(A°) ثابت تعادلی شبکه
ZnS	۵/۴۶۶۶
ZnS:Cr(6.25%)	۵/۴۵۵۱
ZnS:Cr(12.5%)	۵/۴۴۵۲
ZnS:Cr(25%)	۵/۴۱۷۲
ZnS:Mn(6.25%)	۵/۴۳۵۱
ZnS:Mn(12.5%)	۵/۴۱۲۶
ZnS:Mn(25%)	۵/۳۸۵۲
ZnS:Fe(6.25%)	۵/۴۳۳۸
ZnS:Fe(12.5%)	۵/۴۱۳
ZnS:Fe(25%)	۵/۳۷۱۹



شکل (1-4): تغییرات انرژی کل برحسب حجم در نمونه ZnS خالص .



شکل (2-4): تغییرات انرژی کل برحسب حجم در نمونه سولفیدروی آلییده با 25% کروم



شکل (4-3): تغییرات انرژی کل برحسب حجم در نمونه سولفیدروی آلییده با 25% منگنز

2-4 بررسی خواص مغناطیسی نیمرساناهای ZnS:TM

1-2-4 فاز پایدار حالت پایه نیمرساناهای ZnS:TM

با محاسبه انرژی کل سیستم در فازهای مختلف و مقایسه آن ها با یکدیگر، می توان فاز پایدار سیستم را مشخص کرد . برای این منظور مقادیر انرژی کل سیستم برای نمونه های سولفیدروی آلاییده با عناصر واسطه (Cr , Mn , Fe) با درصدهای 6/25%، 12/5% و 25% در سه فاز فرومغناطیس ، آنتی فرومغناطیسی و فاز پارامغناطیس با استفاده از دو تقریب GGA و EECE محاسبه شدند . نتایج این محاسبات در جدول های (4-4) و (5-4) ارائه شده است . برای تشخیص فاز پایدار سیستم ، اختلاف انرژی فازهای مختلف مغناطیسی محاسبه شدند . نتایج این بررسی در جدول های (4-6) و (4-7) گزارش شده است . نتایج این بررسی نشان می دهد که فاز پایدار حالت پایه نمونه های ZnS آلایش یافته با Cr در غلظت های مورد مطالعه فرومغناطیس می باشد [34و59]. درحالی که فاز پایدار حالت پایه ترکیب ZnS:Mn در غلظت های مورد مطالعه آنتی فرومغناطیس می باشد [46و58]. در نمونه ZnS:Fe فاز پایدار برای آلایش های مختلف 6/25 و 25 فاز فرومغناطیس می باشد در حالی که برای آلایش 12/5% به نظر می رسد فاز آنتی فرومغناطیس ، فاز پایدار ترکیب مورد نظر می باشد . البته به دلیل اختلاف خیلی کم انرژی حالت آنتی فرومغناطیس از حالت فرومغناطیس برای آلایش 12/5% و در نظر گرفتن خطای محاسبات به نظر می رسد فاز پایدار همچنان فاز فرومغناطیس باشد ، اگرچه فاز آنتی فرومغناطیس در رقابت با فاز فرومغناطیس است. همچنین مقایسه مقادیر انرژی کل در هر یک از فازها در دو تقریب بیان شده ، نشان می دهد که تقریب GGA تقریب پایدارتری نسبت به تقریب EECE می باشد .

جدول (4-4): انرژی کل سیستم ZnS:TM در فازهای مغناطیسی مختلف در تقریب GGA.

ZnS:TM	فاز فرومغناطیس (Ry)	فاز آنتی فرومغناطیس (Ry)	فاز پارامغناطیس (Ry)
Cr(6.25%)	-۱۳۷۵۲۲/۹۸۴۱	-۱۳۷۵۲۲/۹۶۹۲	-۱۳۷۵۲۲/۷۷۷۵
Cr(12.5%)	-۶۷۲۷۰/۷۸۱۹	-۶۷۲۷۰/۷۶۹۸	-۶۷۲۷۰/۵۷۳۹
Cr(25%)	-۳۲۱۴۴/۸۳۶۹	-۳۲۱۴۴/۸۳۰۸	-۳۲۱۴۴/۶۲۹۱
Mn(6.25%)	-۱۳۷۹۵۴/۱۵۱۴	-۱۳۷۹۵۴/۱۵۳۴	-۱۳۷۹۵۳/۷۸۸۸
Mn(12.5%)	-۶۷۷۰۱/۹۶۷۴	-۶۷۷۰۱/۹۶۹۵	-۶۷۷۰۱/۶۰۶۵
Mn(25%)	-۳۲۵۷۶/۰۲۲۱	-۳۲۵۷۶/۰۲۳۶	-۳۲۵۷۵/۶۷۱۲
Fe(6.25%)	-۱۳۸۴۱۰/۶۰۷۷	-۱۳۸۴۱۰/۶۰۵۸	-۱۳۸۴۱۰/۳۶۳۱
Fe(12.5%)	-۶۸۱۵۸/۴۳۳۷	-۶۸۱۵۸/۴۳۳۸	-۶۸۱۵۸/۱۹۰۳
Fe(25%)	-۳۳۰۳۲/۴۹۵۷	-۳۳۰۳۲/۴۹۳۳	-۳۳۰۳۲/۲۵۹۸

جدول (5-4): انرژی کل سیستم ZnS:TM در فازهای مغناطیسی مختلف در تقریب EECE.

ZnS:TM	فاز فرومغناطیس (Ry)	فاز آنتی فرومغناطیس (Ry)	فاز پارامغناطیس (Ry)
Cr(6.25%)	-۱۳۷۵۱۱/۳۶۷۲	-۱۳۷۵۱۱/۳۵۶۴	-۱۳۷۵۱۱/۲۱۱۲
Cr(12.5%)	-۶۷۲۶۵/۰۱۸۸	-۶۷۲۶۵/۰۰۶۹	-۶۷۲۶۵/۰۰۰۵
Cr(25%)	-۳۲۱۴۰/۰۳۳	-۳۲۱۴۰/۰۲۶۹	-۳۲۱۳۹/۸۲۲۹
Mn(6.25%)	-۱۳۷۹۴۲/۶۱۴۱	-۱۳۷۹۴۲/۶۱۵۶	-۱۳۷۹۴۲/۲۴۷۶
Mn(12.5%)	-۶۷۶۹۶/۲۰۰۶	-۶۷۶۹۶/۲۰۲۹	-۶۷۶۹۵/۸۳۹۳
Mn(25%)	-۳۲۵۷۱/۲۱۶۵	-۳۲۵۷۱/۲۱۷۸	-۳۲۵۷۰/۸۶۲۲
Fe(6.25%)	-۱۳۸۳۹۸/۹۹۴۷	-۱۳۸۳۹۸/۹۹۳۴	-۱۳۸۳۹۸/۷۷۳۴
Fe(12.5%)	-۶۸۱۵۲/۶۶۱۲	-۶۸۱۵۲/۶۶۲۰	-۶۸۱۵۲/۴۱۶۵
Fe(25%)	-۳۳۰۲۷/۶۸۴۵	-۳۳۰۲۷/۶۸۲۲	-۳۳۰۲۷/۴۴۵۹

جدول (4-6): مقایسه انرژی کل حالت پایه سیستم ZnS:TM در فازهای مغناطیسی مختلف در تقریب GGA.

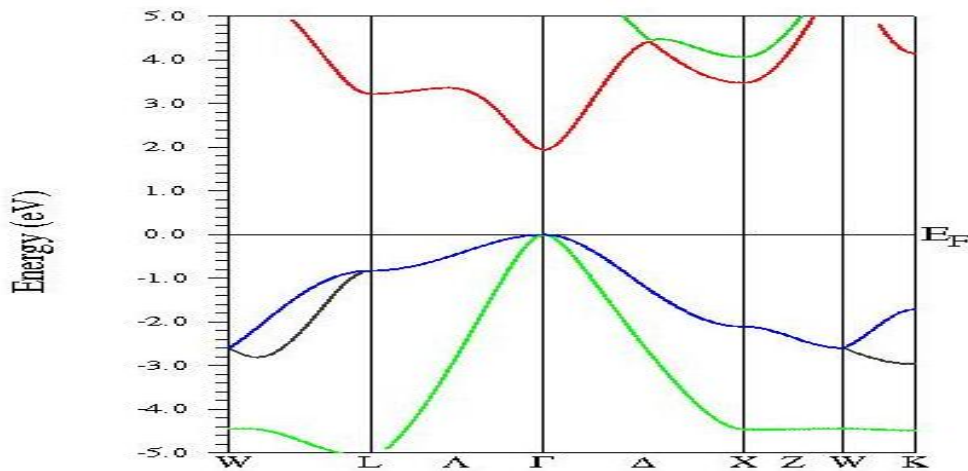
ZnS:TM	$(E_{AFM} - E_{FM})$	$(E_{FM} - E_{PM})$	$(E_{AFM} - E_{PM})$
Cr(6.25%)	۰/۰۱۴۹	-۰/۲۰۶۶	-۰/۱۹۱۷
Cr(12.5%)	۰/۰۱۲۱	-۰/۲۰۸	-۰/۱۹۵۹
Cr(25%)	۰/۰۰۶۱	-۰/۲۰۷۸	-۰/۲۰۱۷
Mn(6.25%)	-۰/۰۰۲	-۰/۳۶۲۶	-۰/۳۶۴۶
Mn(12.5%)	-۰/۰۰۲۲	-۰/۳۶۰۹	-۰/۳۶۳
Mn(25%)	-۰/۰۰۱۶	-۰/۳۵۰۹	-۰/۳۵۱۶
Fe(6.25%)	۰/۰۰۱۹	-۰/۲۴۴۶	-۰/۲۴۲۷
Fe(12.5%)	-۰/۰۰۰۱	-۰/۲۴۳۴	-۰/۲۴۳۵
Fe(25%)	۰/۰۰۲۴	-۰/۲۳۵۹	-۰/۲۳۳۵

جدول (4-7): مقایسه انرژی کل حالت پایه سیستم ZnS:TM در فازهای مغناطیسی مختلف در تقریب EECE.

ZnS:TM	$(E_{AFM} - E_{FM})$	$(E_{FM} - E_{PM})$	$(E_{AFM} - E_{PM})$
Cr(6.25%)	۰/۰۱۰۸	-۰/۱۵۶	-۰/۱۴۵۲
Cr(12.5%)	۰/۰۱۱۹	-۰/۰۱۸۳	-۰/۰۰۶۴
Cr(25%)	۰/۰۰۶۱	-۰/۲۱۰۱	-۰/۲۰۴
Mn(6.25%)	-۰/۰۰۱۵	-۰/۳۶۶۵	-۰/۳۶۸۹
Mn(12.5%)	-۰/۰۰۲۳	-۰/۳۶۱۳	-۰/۳۶۳۶
Mn(25%)	-۰/۰۰۱۳	-۰/۳۵۴۳	-۰/۳۵۵۶
Fe(6.25%)	۰/۰۰۱۳	-۰/۲۲۱۳	-۰/۲۲
Fe(12.5%)	-۰/۰۰۰۸	-۰/۲۴۴۷	-۰/۲۴۵۵
Fe(25%)	۰/۰۰۲۳	-۰/۲۳۸۶	-۰/۲۳۶۳

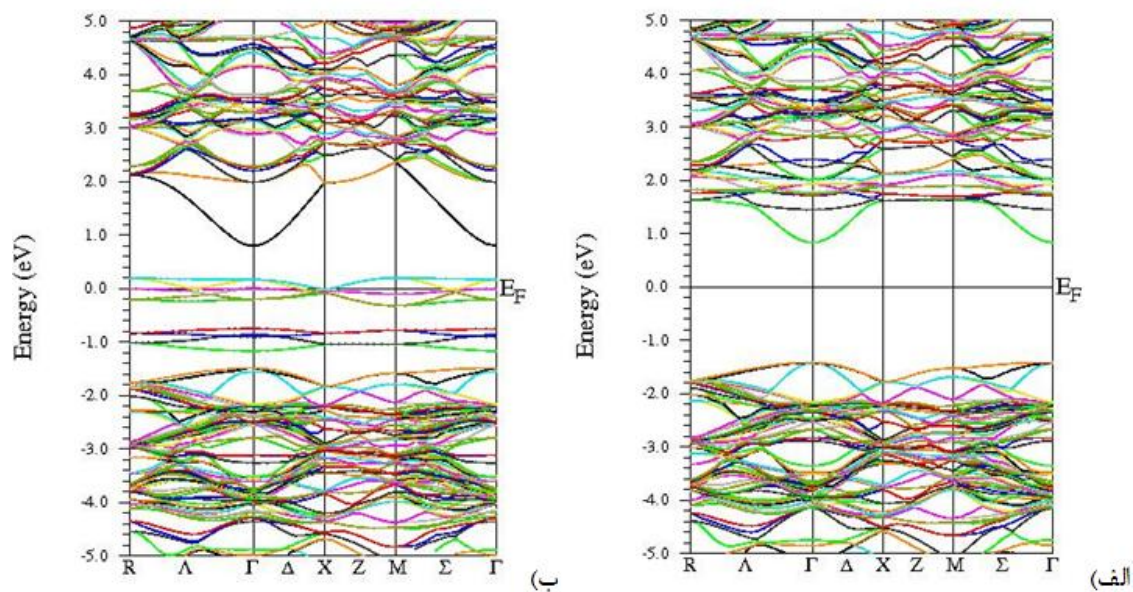
2-2-4 محاسبه ساختار نواری

ساختار نواری $\varepsilon(K)$ ، رابطه انرژی ساختار بلوری را با بردار موج \vec{K} در فضای وارون یا فضای K را نشان می دهد. خطوط انرژی در ساختار نواری نشانگر نوارهای انرژی ساختار می باشند که این نوارها به موضع الکترون ها در منطقه بریلوئن بستگی دارد. در محاسبات انجام شده در این پایان نامه تراز فرمی به عنوان نقطه مرجع انرژی در نظر گرفته می شود و نوار واقع در زیر تراز فرمی، نوار ظرفیت را بوجود می آورد و نواری که بالای تراز فرمی است، نوار رسانش را تشکیل می دهد. نتیجه محاسبات ساختار نواری برای نیمرسانای خالص سولفیدروی در شکل (4-5) نشان داده شده است. همان گونه که در این شکل دیده می شود، بیشینه نوار ظرفیت و کمینه نوار رسانش در نقطه Γ قرار دارند که این امر می تواند بیانگر این واقعیت باشد که سولفیدروی یک نیمرسانا با گاف نواری مستقیم است. گاف نواری بدست آمده با استفاده از نمودار ساختار نواری در حدود $1/95$ الکترون ولت که اختلاف قابل توجهی با مقادیر گاف نواری بدست آمده از طریق آزمایشات تجربی ($3/68\text{eV}$) دارد. علت این مسئله مربوط به تقریب بکاررفته برای این محاسبات می باشد. در گزارشات گروه های تحقیقاتی دیگر نیز با این مسئله مواجه می شویم که تقریب GGA برای محاسبه گاف نواری این ترکیبات تقریب مناسبی نمی باشد [24]. محاسبات انجام شده برای سولفیدروی خالص نشان دادند که برای هر دو حالت قطبش اسپینی بالا و پایین ساختار نواری یکسان می باشد یعنی مقادیر گاف نواری بدست آمده نیز در هر دو حالت اسپینی یکسان و برابر $1/95$ الکترون ولت است.

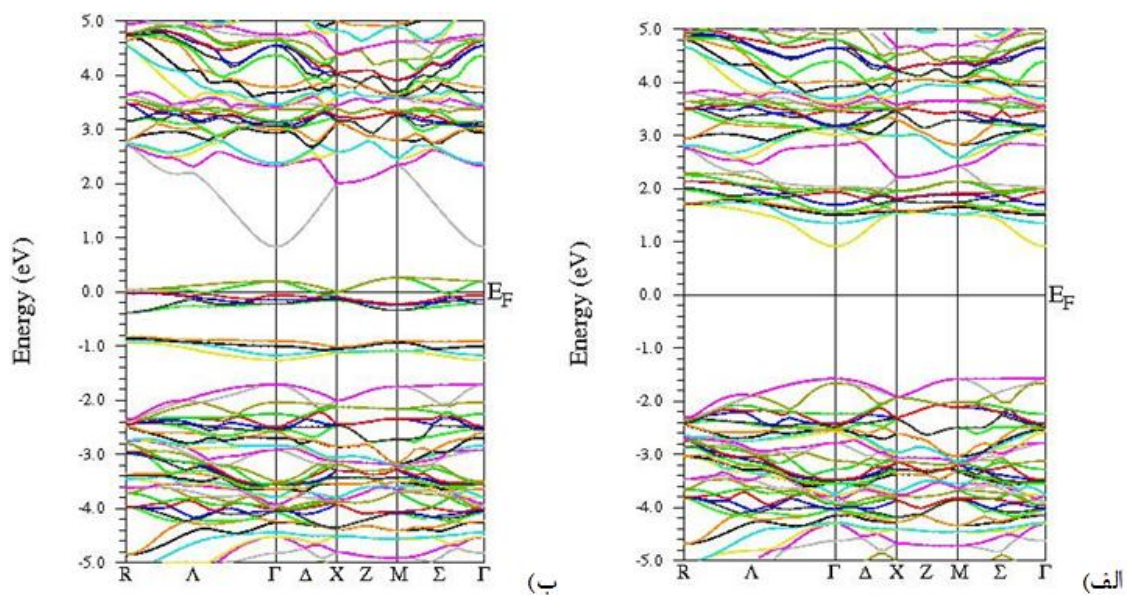


شکل (4-4) : ساختار نواری نمونه خالص ZnS .

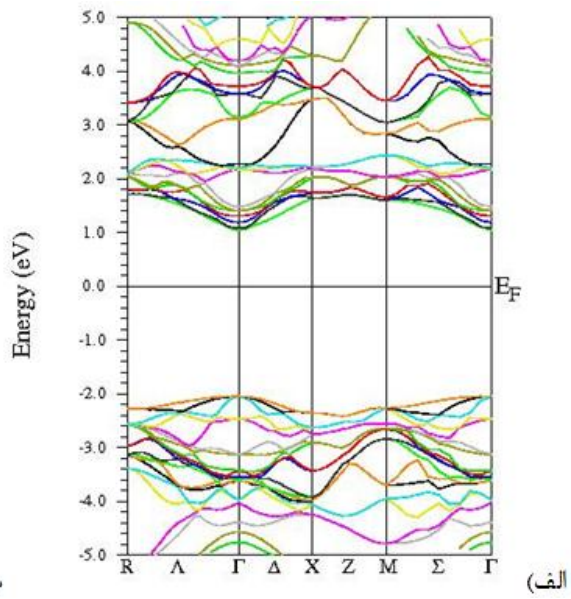
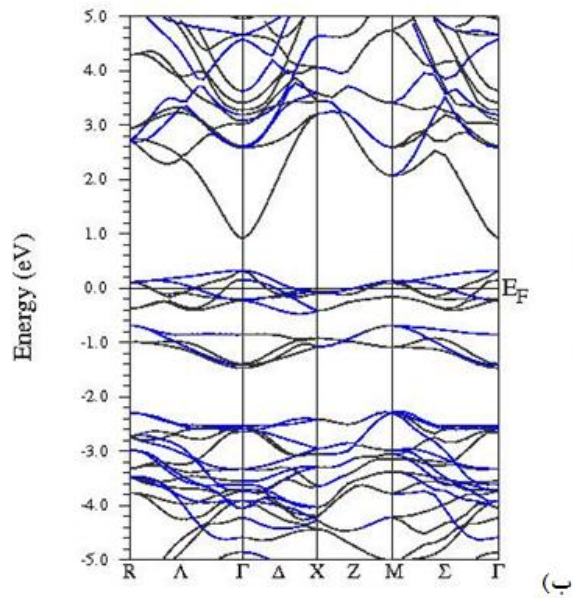
در ادامه ساختار نواری نمونه سولفیدروی آلاییده برای حالت های قطبش اسپینی بالا و پایین به ازای درصدهای مختلف 6/25% ، 12/5% و 25% برای عناصرمغناطیسی آهن ، کروم و منگنز برای فازهای پایدار حالت پایه هر یک از ترکیبات سیستم محاسبه شدند . نتایج این محاسبه در شکل های (4-5) الی (8-4) برای نمونه های سولفیدروی آلاییده با کروم و در شکل های (4-9) الی (4-13) برای نمونه های آلاییده با آهن و در شکل های (4-14) الی (4-17) برای نمونه های آلاییده با منگنز نشان داده شده است . با توجه به اینکه ساختار نواری بدست آمده با استفاده از هر دو تقریب GGA و EECE کاملاً شبیه هم می باشند لذا در اکثر موارد فقط ساختارهای نواری محاسبه شده با استفاده از تقریب GGA نشان داده شده اند .



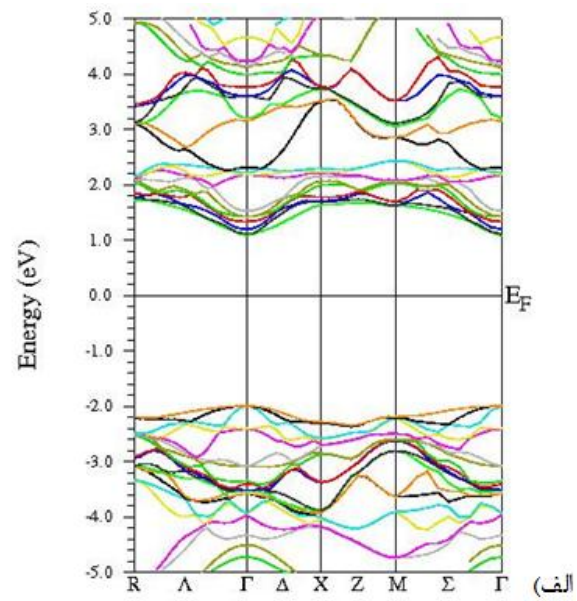
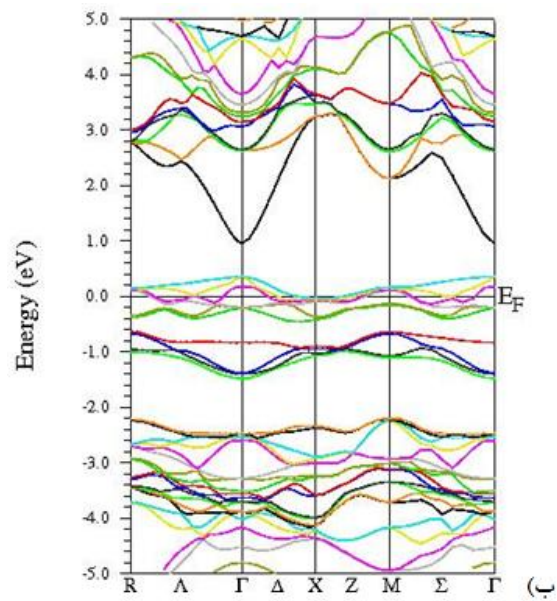
شکل (4-5) : ساختار نواری نمونه ZnS:Cr(6.25%) در فاز فرومغناطیس با استفاده از تقریب GGA، (الف) اسپین پایین ، (ب) اسپین بالا .



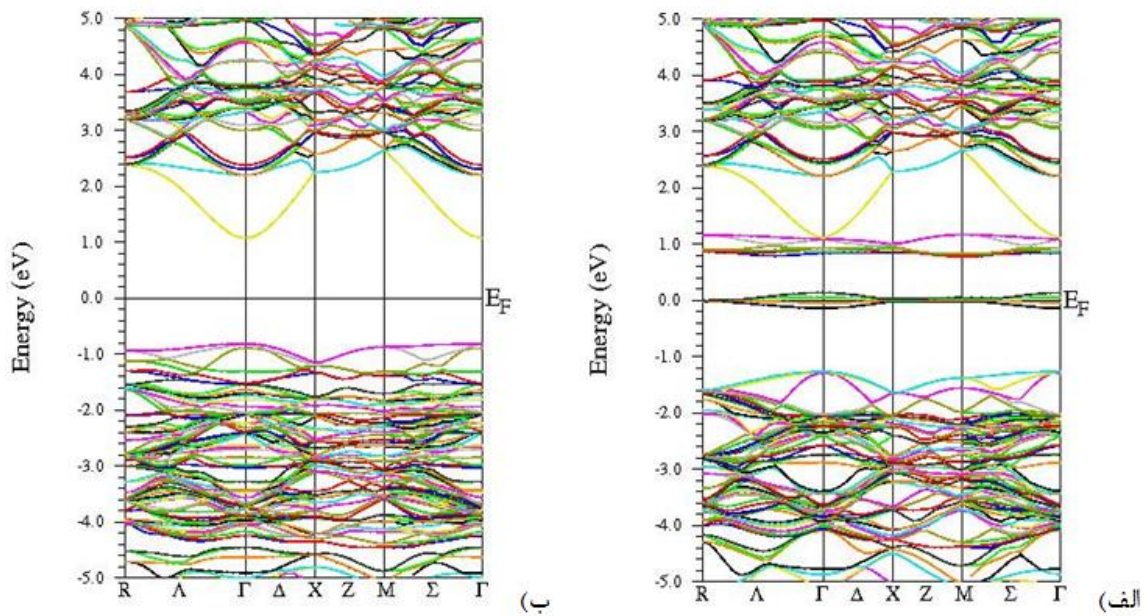
شکل (4-6) : ساختار نواری نمونه ZnS:Cr(12.5%) در فاز فرومغناطیس با استفاده از تقریب GGA ، (الف) اسپین پایین ، (ب) اسپین بالا .



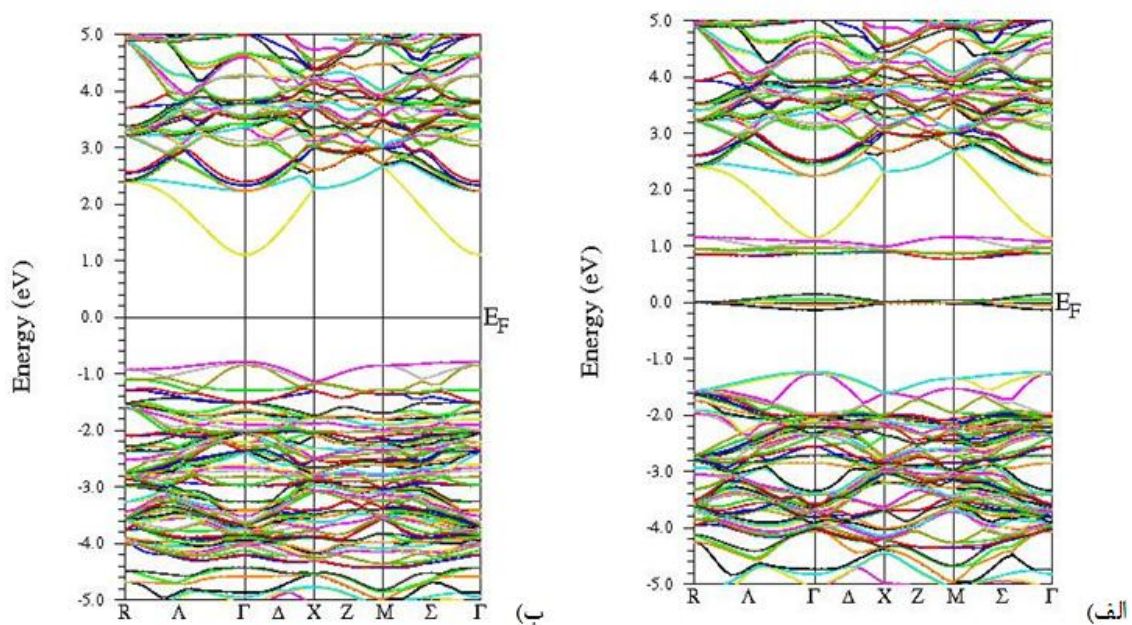
شکل (4-7) : ساختار نواری نمونه ZnS:Cr(25%) در فاز فرومغناطیس با استفاده از تقریب GGA، (الف) اسپین پایین ، (ب) اسپین بالا .



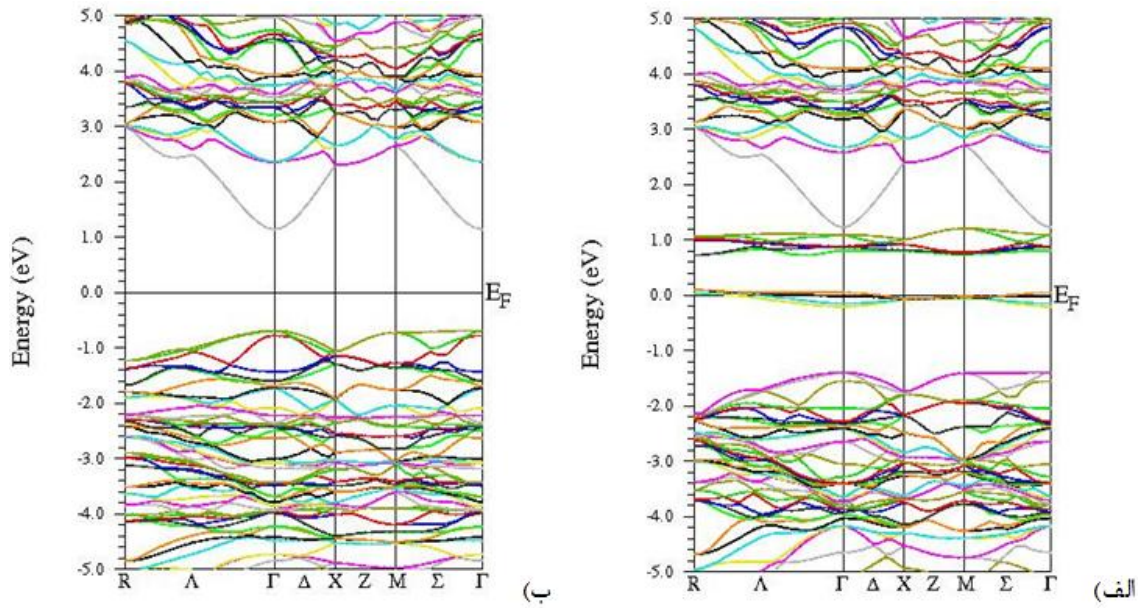
شکل (4-8) : ساختار نواری نمونه ZnS:Cr(25%) در فاز فرومغناطیس با استفاده از تقریب EECE، (الف) اسپین پایین ، (ب) اسپین بالا .



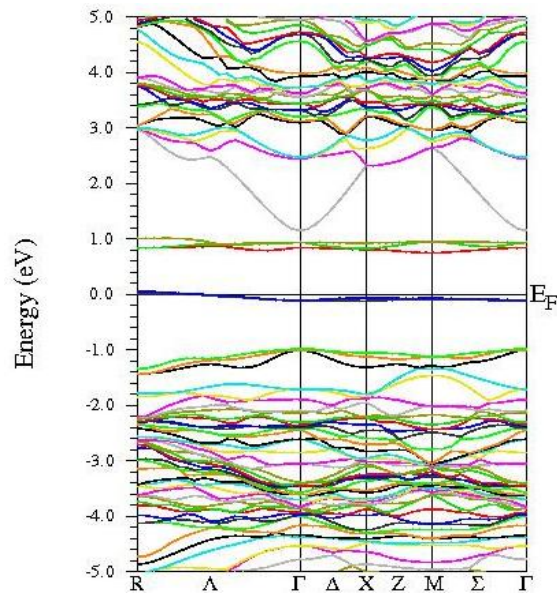
شکل (4-9) : ساختار نواری نمونه ZnS:Fe(6.25%) در فاز فرومغناطیس با استفاده از تقریب GGA ، الف) اسپین پایین ،
 ب) اسپین بالا .



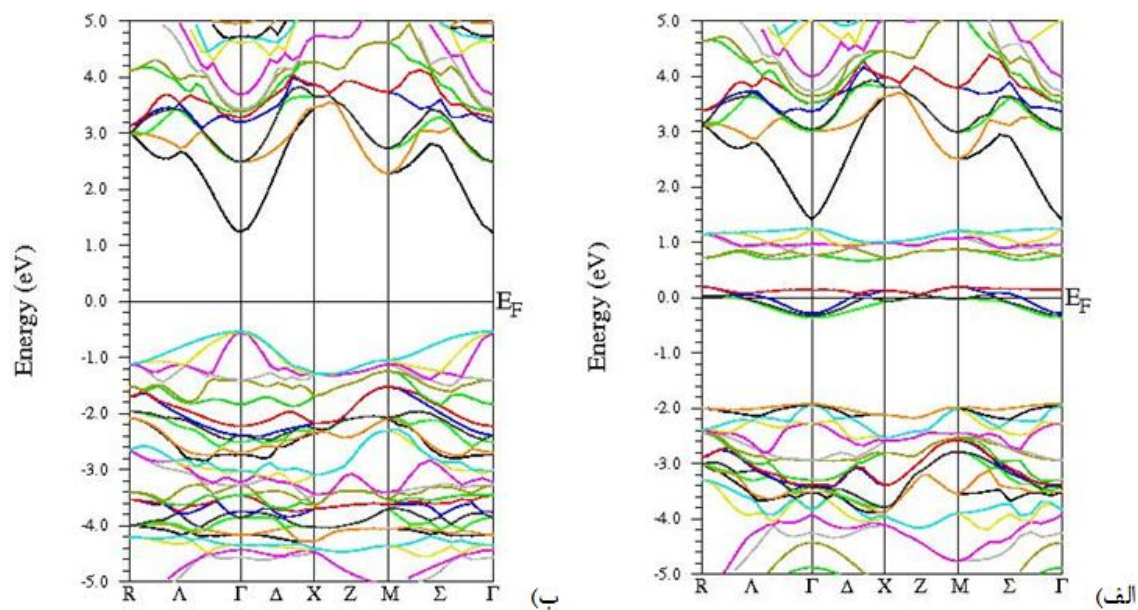
شکل (4-10) : ساختار نواری نمونه ZnS:Fe(6.25%) در فاز فرومغناطیس با استفاده از تقریب EECE ، الف) اسپین پایین ،
 ب) اسپین بالا .



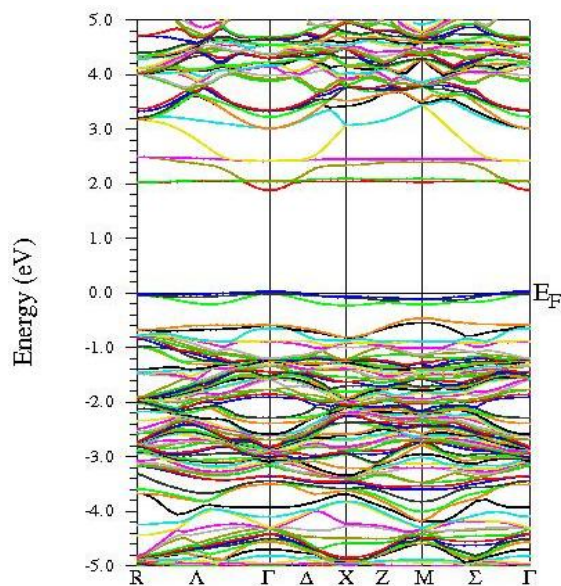
شکل (4-11): ساختار نواری نمونه ZnS:Fe(12.5%) در فاز فرومغناطیس با استفاده از تقریب GGA، الف) اسپین پایین، ب) اسپین بالا.



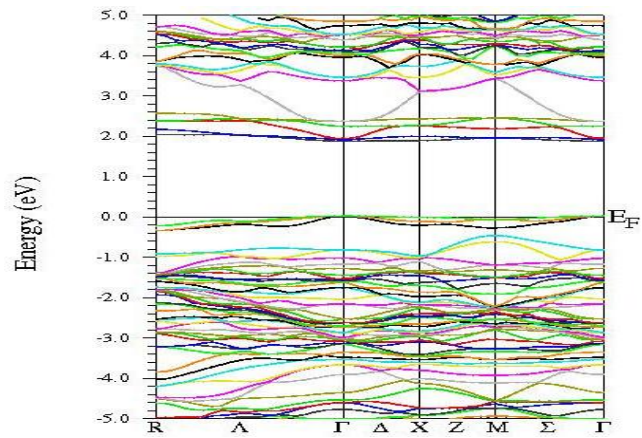
شکل (4-12): ساختار نواری نمونه ZnS:Fe(12.5%) در فاز آنتی فرومغناطیس با استفاده از تقریب GGA.



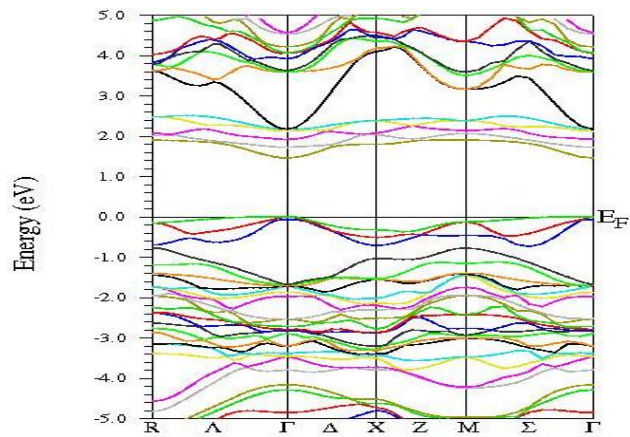
شکل (4-13): ساختار نواری نمونه ZnS:Fe(25%) در فاز فرومغناطیس با استفاده از تقریب GGA، (الف) اسپین پایین، (ب) اسپین بالا.



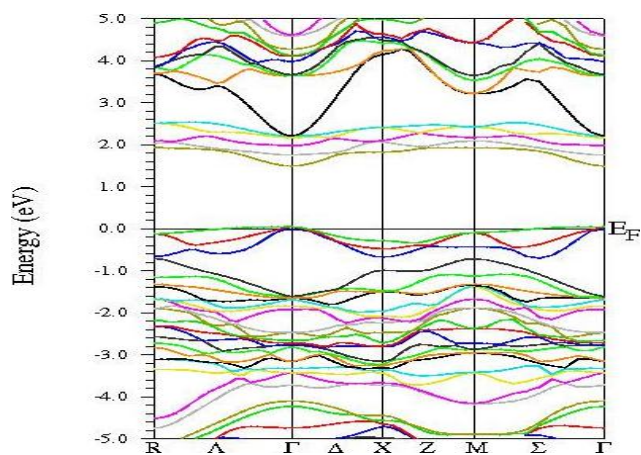
شکل (4-14): ساختار نواری نمونه ZnS:Mn(6.25%) در فاز آنتی فرومغناطیس با استفاده از تقریب GGA.



شکل (4-15): ساختار نواری نمونه ZnS:Mn(12.5%) در فاز آنتی فرومغناطیس با استفاده از تقریب GGA.



شکل (4-16): ساختار نواری نمونه ZnS:Mn(25%) در فاز آنتی فرومغناطیس با استفاده از تقریب GGA.



شکل (4-17): ساختار نواری نمونه ZnS:Mn(25%) در فاز آنتی فرومغناطیس با استفاده از تقریب EECE.

نتایج حاصل از محاسبه ساختار نواری نمونه های سولفیدروی آلاییده با یون های مغناطیسی کروم ، منگنز و آهن نشان می دهند که تمام نمونه های آلاییده دارای گاف نواری مستقیم می باشند . همچنین مقادیر گاف های نواری بدست آمده از نمودارهای مربوط به ساختار نواری در جدول (4-8) گزارش شده است . این نتایج نشان می دهند مقادیر گاف نواری مربوط به محاسبات اسپین بالا و اسپین پایین هریک از نمونه ها در فاز پایدار آن ها با یکدیگر متفاوت است . همان گونه که شکل های (4-5) الی (4-8) دیده می شود ، در نمونه آلاییده با کروم برای حالت های اسپینی بالا شاهد حضور ترازهای انرژی در محدوده تراز فرمی هستیم . در حالی که در ساختار نواری محاسبه شده برای حالت اسپینی پایین در محدوده تراز فرمی ، تراز انرژی دیده نمی شود . در نمونه های سولفیدروی آلاییده با آهن که در شکل های (4-9) الی (4-13) نشان داده شده است نیز شاهد چنین رفتاری هستیم . این رفتار در نمونه های آلاییده با منگنز ، که در شکل های (4-14) الی (4-17) نشان داده شده است مشاهده نمی شود . بررسی ساختار نواری نمونه های آلاییده نشان می دهد که ، با افزایش درصد آلایش یون مغناطیسی تراکم ترازهای مجاز انرژی هم در نوارهای ظرفیت و هم در نوارهای رسانش کاهش می یابد .

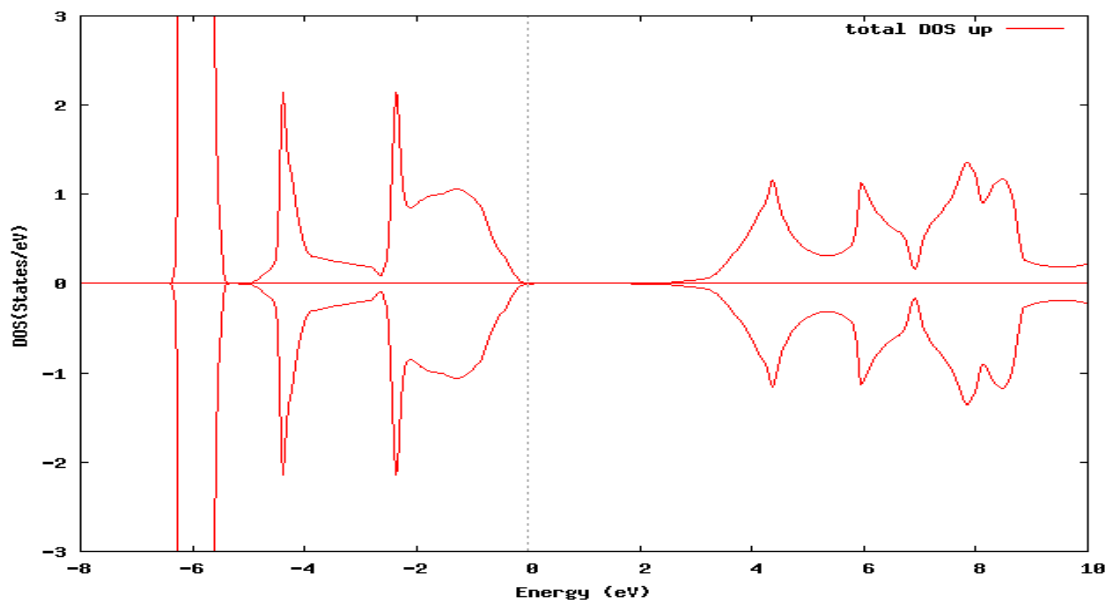
جدول (4-8) : مقادیر گاف نواری در فاز پایدار حالت پایه ZnS:TM

ZnS:TM	گاف نواری اسپین بالا (eV)	گاف نواری اسپین پایین (eV)
ZnS	1/95	1/95
ZnS:Cr(6.25%)	0/5	2/51
ZnS:Cr(12.5%)	0/6	2/62
ZnS:Cr(25%)	0/5	3/11
ZnS:Mn(6.25%)	1/85	1/85
ZnS:Mn(12.5%)	1/82	1/82
ZnS:Mn(25%)	1/4	1/4
ZnS:Fe(6.25%)	1/965	0
ZnS:Fe(12.5%)	1/98	0/1
ZnS:Fe(25%)	1/99	0/1

3-2-4 چگالی حالات (DOS)

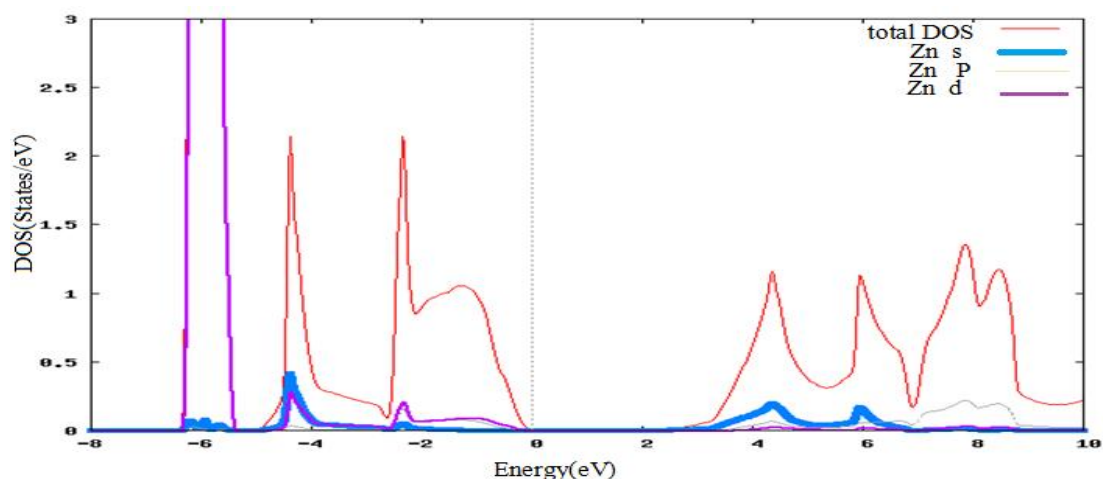
1-3-2-4 بررسی چگالی حالات و خواص مغناطیسی ZnS خالص

یکی دیگر از کمیت های محاسبه شده در این تحقیق چگالی حالات جزئی و کلی برای نیمرسانای سولفیدروی خالص و آلایش یافته با عناصر واسطه می باشد . نمودار چگالی حالات (کلی یا جزئی) یک اتم چگونگی توزیع ویژه حالت های الکترونی آن اتم را برحسب انرژی نشان می دهد . سطح زیر نمودار چگالی حالات در هر بازه انرژی ، تعداد حالات قابل دسترس در آن بازه انرژی را نشان می دهد . برای یک سیستم در حالت پایه ، ویژه حالت ها زیر تراز فرمی جای می گیرند و احتمال حضور آن ها در بالای تراز فرمی صفر است . بنابراین سطح زیر نمودار چگالی حالات ها تا انرژی فرمی برابر با عدد اشغال آن اوربیتال می باشد . زمانی که برای یک انرژی معینی تعداد حالات های الکترونی زیاد است به این معنی است که چگالی حالات های الکترونی در این انرژی زیاد می باشد .



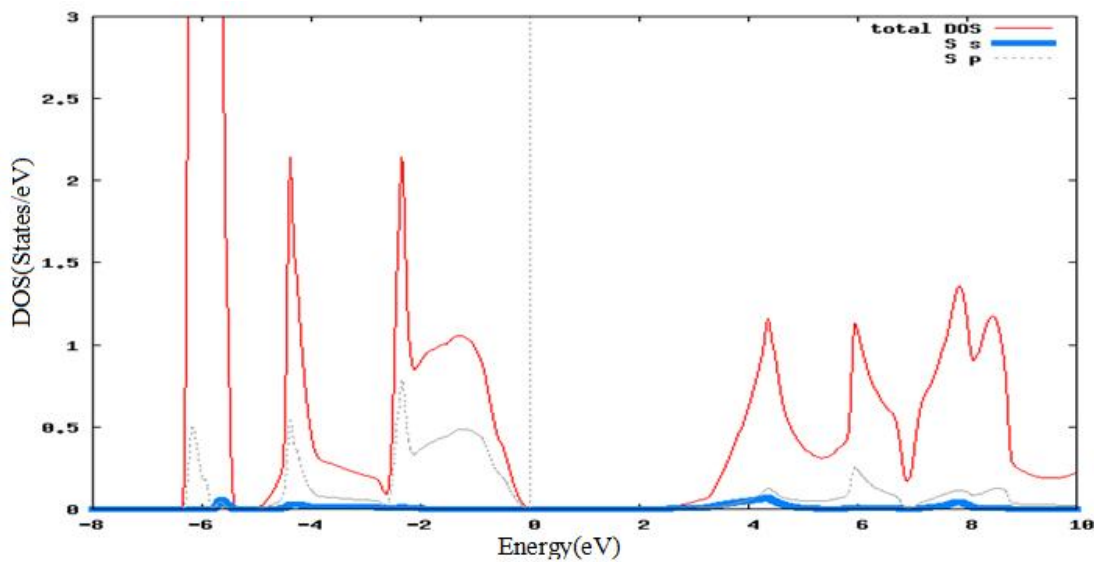
شکل (4-18): چگالی حالات کلی محاسبه شده برای سولفیدروی خالص

همانطور که در شکل (4-18) مشاهده می شود در نمونه بدون آرایش سولفیدروی ، هیچ قطبش اسپینی خاصی در گاف نواری مشاهده نمی شود ، یعنی چگالی حالات مربوط به اسپین بالا و اسپین پایین با هم برابر بوده و ماده از نظر اسپینی جهت گیری خاصی ندارد . به عبارت دیگر می توان گفت که سولفیدروی خالص هیچ خصالت مغناطیسی از خود نشان نمی دهد . در این بررسی چگالی حالات جزئی حالت های با اسپین بالا مربوط به اتم های روی و سولفور در ترکیب نیمرسانای ZnS نیز محاسبه شدند که نتایج آن در شکل های (4-19) و (4-20) نشان داده شده است . چگالی حالات کلی سولفیدروی از جمع چگالی حالات جزئی اتم های تشکیل دهنده آن بوجود می آید . همان گونه که در شکل (4-19) مشاهده می شود چگالی حالات جزئی مربوط به اوربیتال های s ، p و d اتم روی هم در نوار ظرفیت و هم در نوار رسانش غیر صفر است ، اگرچه سهم چگالی حالات مربوط به اوربیتال d اتم Zn در نوار رسانش بسیار ناچیز می باشد . مقایسه چگالی حالات جزئی اوربیتال ها نشان می دهد که سهم چگالی حالات مربوط به اوربیتال p اتم Zn در نوار رسانش در مقایسه با نوار ظرفیت بیشتر است . این درحالی است که سهم چگالی حالات مربوط به اوربیتال s اتم Zn در نوار ظرفیت نسبت به نوار رسانش بیشتر است . همچنین بیشترین سهم چگالی حالات در نوار ظرفیت مربوط به اوربیتال d اتم Zn می باشد .



شکل (4-19): چگالی حالات کلی سولفیدروی (اسپین بالا) و چگالی حالات های جزئی اوربیتال های s و p اتم روی

در ادامه چگالی حالت های جزئی s و p مربوط به اتم های سولفور و نقش آن ها در چگالی حالت های کلی سولفیدروی محاسبه و بررسی شدند . نتایج این بررسی در شکل (4-20) نشان داده شده است . همان طور که در این شکل دیده می شود ، چگالی حالت های جزئی مربوط به اوربیتال های p در مقایسه با اوربیتال s اتم S سهم بیشتری در چگالی حالت های سولفیدروی هم در نوار ظرفیت و هم در نوار رسانش دارد .



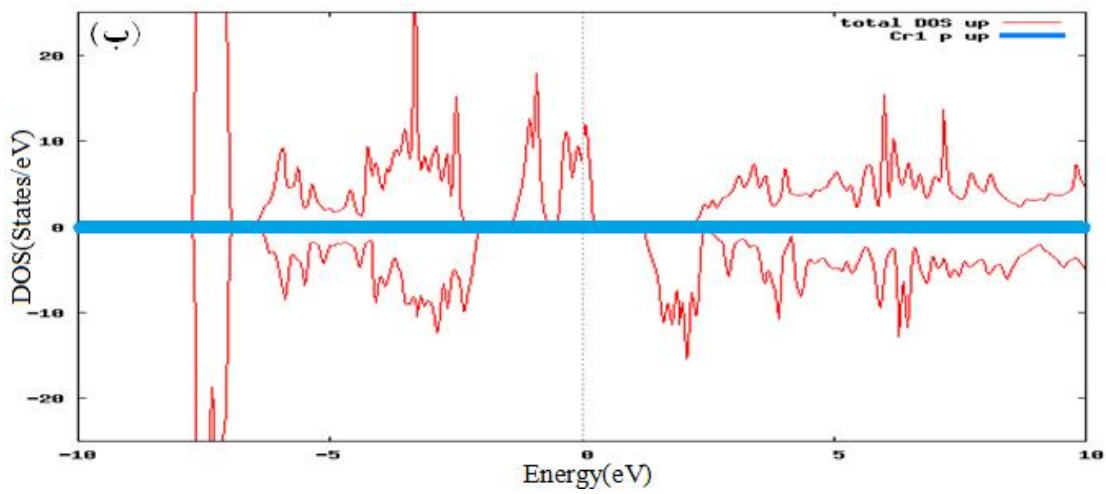
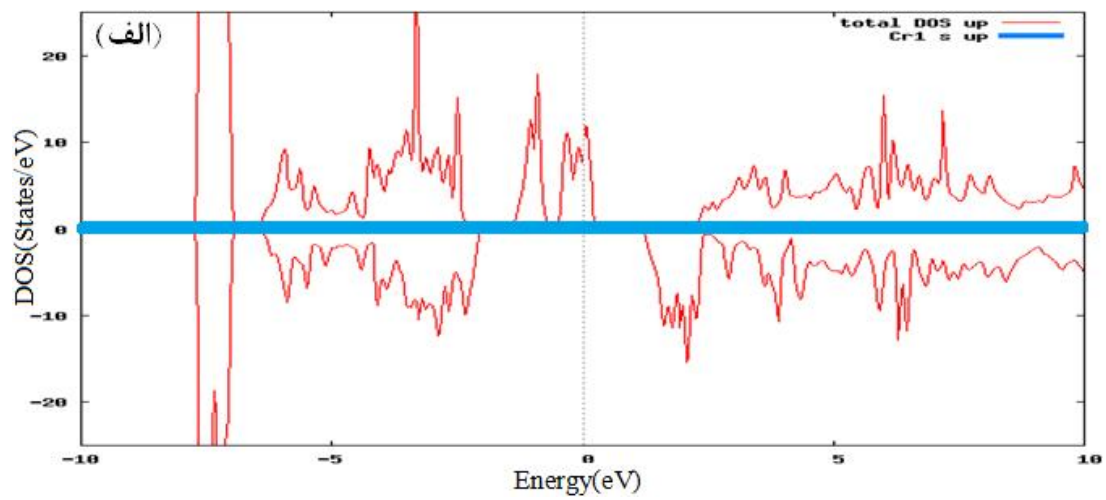
شکل (4-20): چگالی حالات کلی سولفیدروی (اسپین بالا) وهمچنین چگالی حالت های جزئی مربوط به اوربیتال s و p اتم سولفور

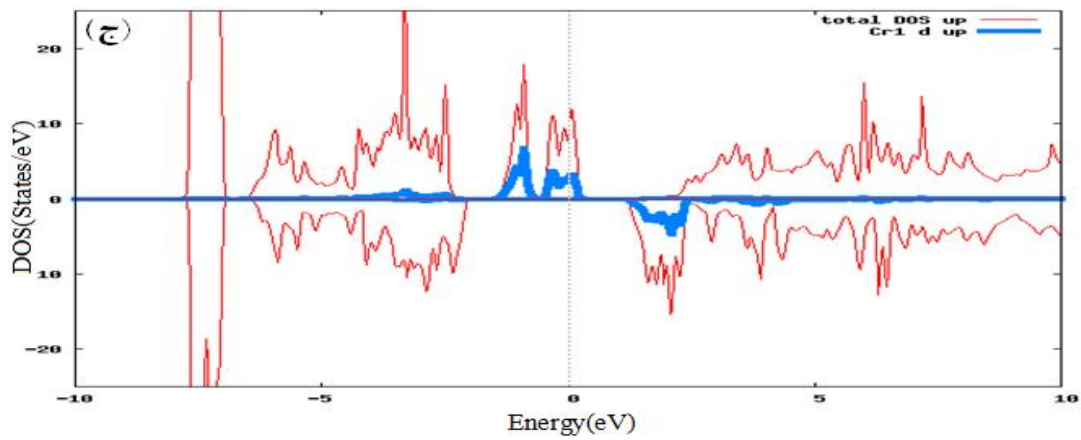
این بررسی نشان می دهد که چگالی حالات کلی سولفیدروی در نوار رسانش ناشی از اوربیتال های s ، p ، اتم های روی و سولفور و در نوار ظرفیت ناشی از اوربیتال های d و p اتم روی و p اتم سولفور می باشد . بر این اساس الکترون های اوربیتال d اتم Zn و p اتم S نقش موثرتری در خواص تراپردی سولفیدروی می توانند داشته باشند .

4-2-3-2 بررسی چگالی حالت ها و خواص مغناطیسی ZnS آلاییده با عناصر مغناطیسی

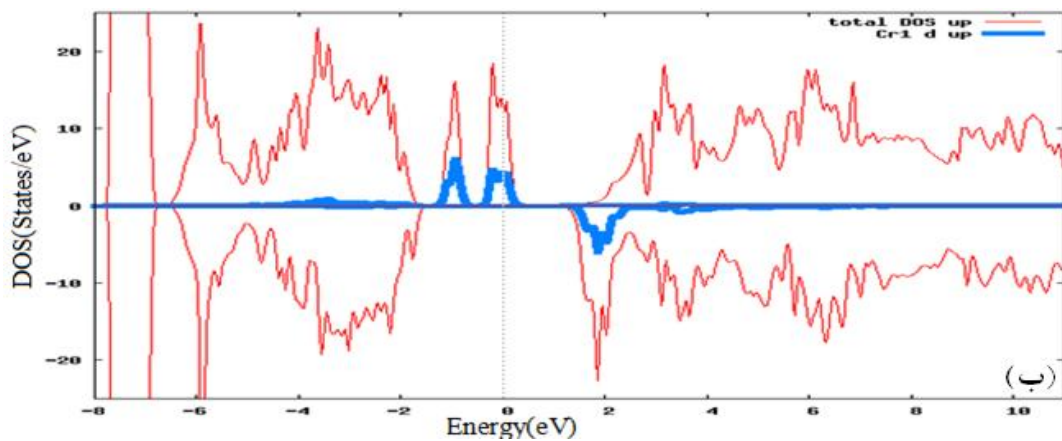
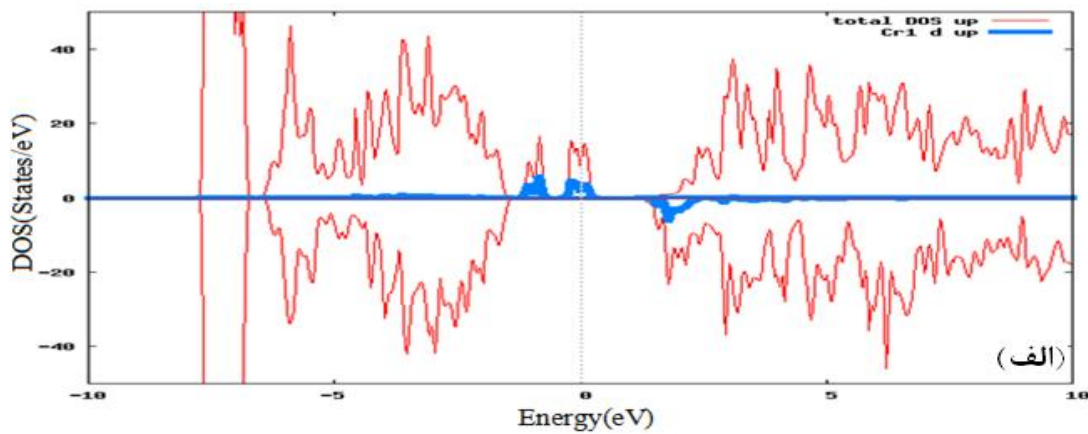
در ادامه این کار چگالی حالات جزئی و کلی، برای نمونه های سولفیدروی آلاییده، برای فازهای پایدار محاسبه شدند. در شکل (4-21) نتایج حاصل از محاسبه چگالی حالت های کلی و جزئی سولفیدروی آلاییده با 25% کروم نشان داده شده است. همچنین چگالی حالت های جزئی مربوط به اوربیتال s، p و d اتم های کروم نیز محاسبه و در این شکل نشان داده شده است. مقایسه شکل های 4-21 الف، ب، ج، نشان می دهد در نمونه های سولفیدروی آلاییده، قطبش اسپینی کل غیر صفر است. غیر صفر شدن قطبش اسپینی می تواند نشانگر بروز خصلت مغناطیسی در این نمونه ها باشد. این امر اساساً می تواند ناشی از هیبریداسیون اوربیتال d اتم کروم با اوربیتال p اتم های سولفور باشد. همچنین چگالی حالات کلی برای این نمونه آلاییده نشانگر رفتار نیمه فلزی آن است. به عبارت دیگر نیمرسانای ZnS:Cr برای الکترون های با اسپین بالا و اسپین پایین به ترتیب رفتار رسانایی و نیمرسانایی از خود نشان می دهد. این به آن معنا است که رسانش برای الکترون های با اسپین بالا براحتی صورت می گیرد درحالی که برای الکترون های با اسپین پایین اینگونه نیست. رفتار مشاهده شده در این بررسی با نتایج گزارش شده توسط گروه های تحقیقاتی دیگر در توافق است [34]. مقایسه شکل های 4-21 الف تا ج نشان می دهد سهم اوربیتال d اتم های کروم در چگالی حالت ها از سهم اوربیتال s و p بیشتر است. در شکل 4-22 الف و ب نتایج حاصل از محاسبه چگالی حالات کلی و جزئی سولفیدروی آلاییده با 6/25 و 12/5 درصد یون مغناطیسی کروم به منظور مقایسه نیز نشان داده شده است. این بررسی نشان می دهد که با افزایش درصد آلایش اتم مغناطیسی کروم از 6/25 به 12/5 درصد از تعداد حالت های مجاز الکترونی در بازه انرژی بررسی شده کاسته می شود. همچنین بررسی چگالی حالت های کلی سولفیدروی آلاییده با 25% کروم با استفاده از دو تقریب GGA و ECE در شکل 4-23 الف و ب نشان داده شده است. این

بررسی نشان می دهد که چگالی حالت های مجاز در نوار ظرفیت و رسانش با تغییر تقریب در بازه انرژی نشان داده شده به طور محسوسی تغییر می کند .

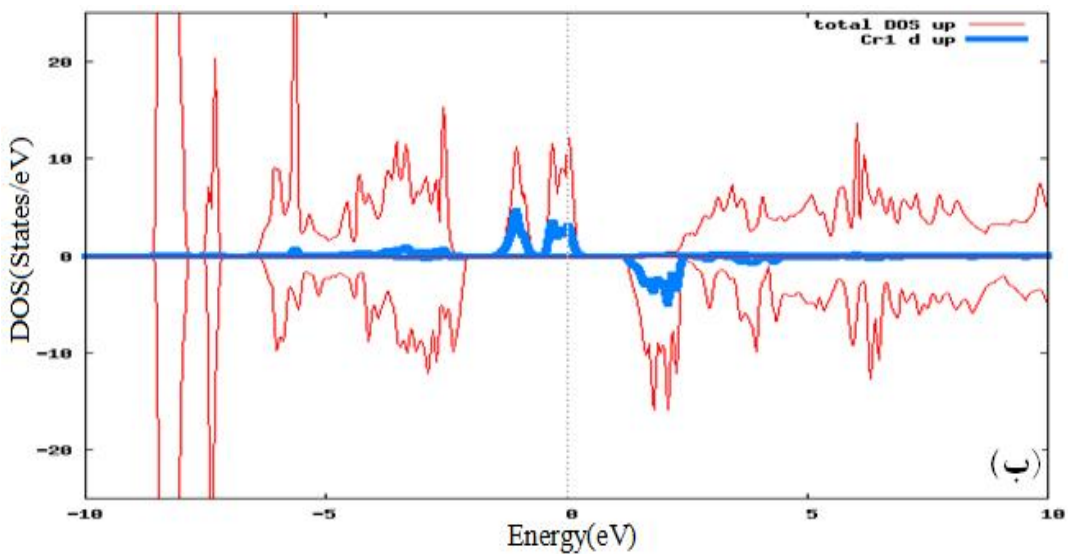
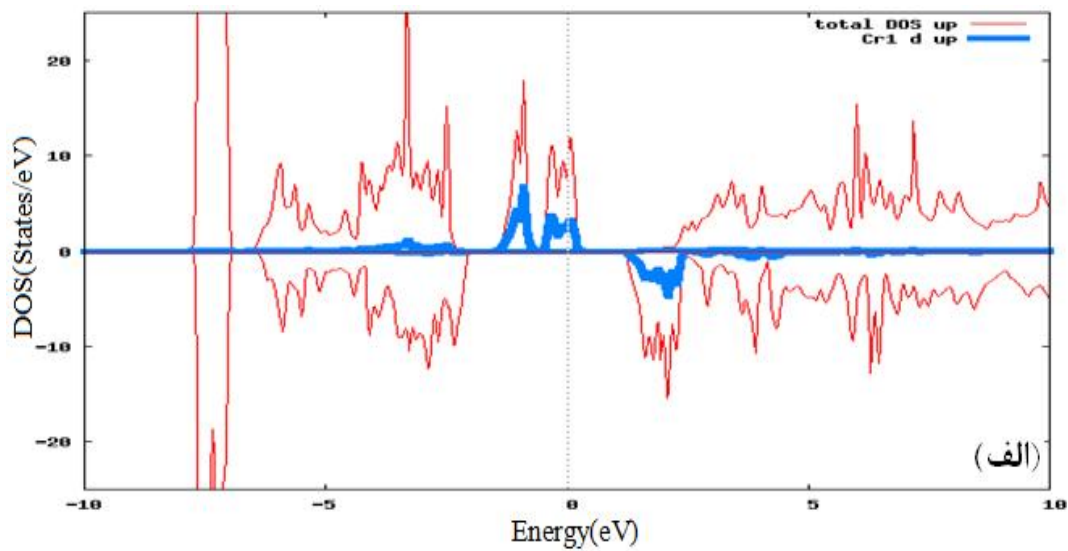




شکل (4-21): چگالی حالت های کلی و جزئی سولفیدروی آلاینده با 25% اتم کروم (الف) اوربیتال s، (ب) اوربیتال p، (ج) اوربیتال d اتم کروم. به منظور مقایسه سهم هر یک از اوربیتال ها در چگالی حالت های کل، چگالی حالت کل نیز در این شکل ها نمایش داده شده است.

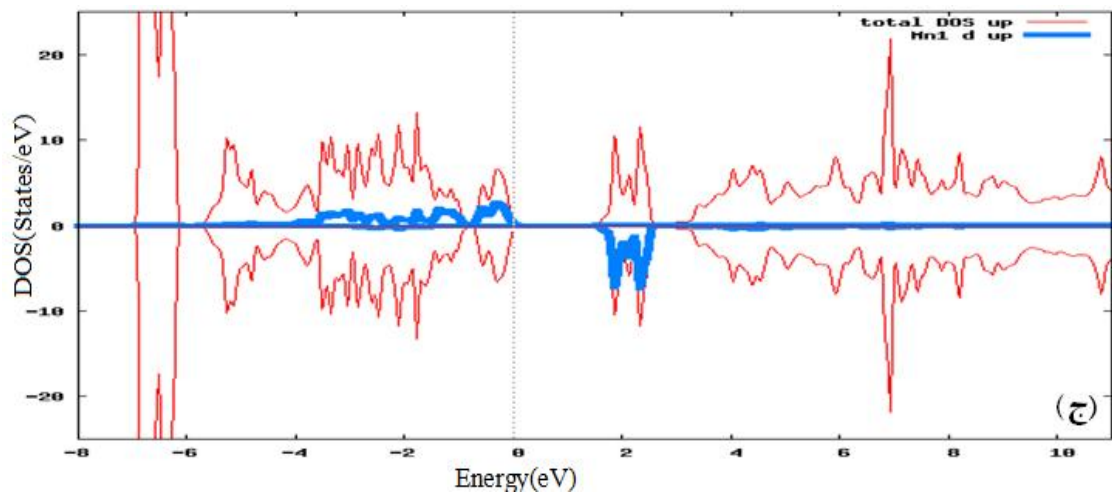
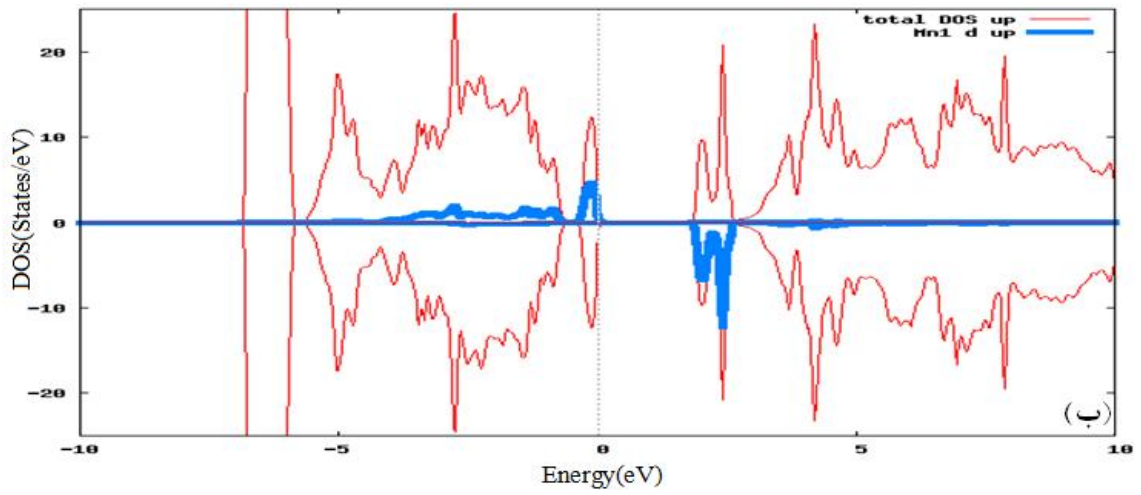
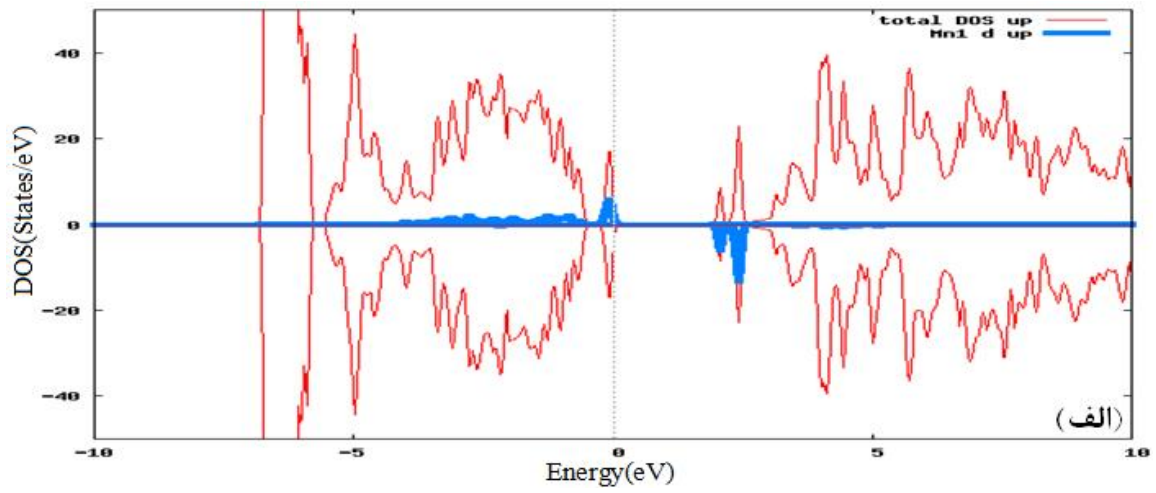


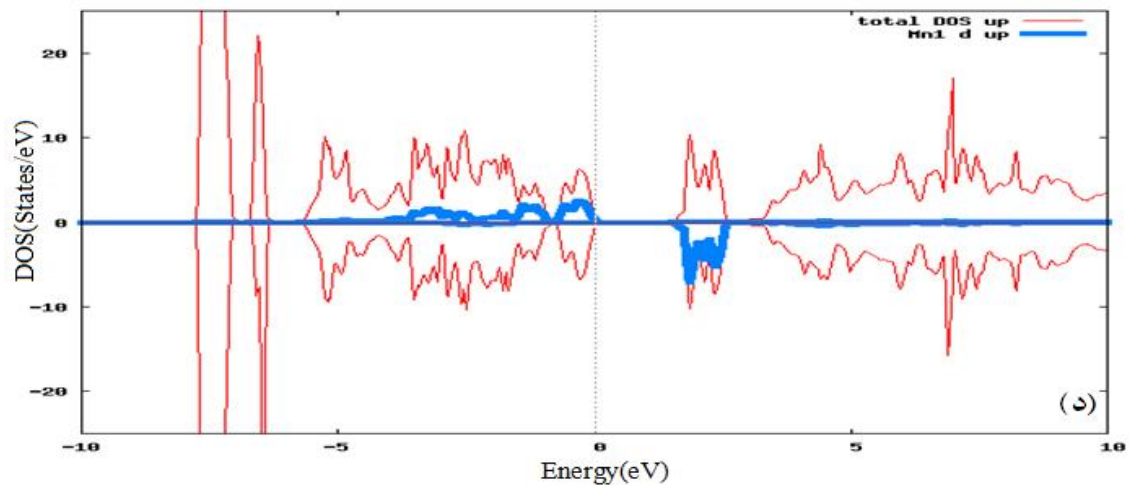
شکل (4-22): چگالی حالت های کلی و جزئی نمونه سولفیدروی آلاینده با کروم (الف) با آرایش 6/25% (ب) با آرایش 12/5%



شکل (4-23): چگالی حالت های کلی و جزئی نمونه $\text{ZnS:Cr}(25\%)$ ، (الف) با استفاده از تقریب GGA، (ب) با استفاده از تقریب EECE.

در ادامه چگالی حالت های جزئی و کلی ، برای نمونه های سولفیدروی آلاینده با منگنز در فاز پایدار آنتی فرومغناطیس محاسبه شدند . در شکل 4-24- الف ، ب و ج نتایج حاصل از این محاسبه برای آرایش های مختلف ناخالصی منگنز نشان داده شده است . همچنین به منظور مقایسه چگالی حالت های کلی و جزئی محاسبه شده با استفاده از تقریب EECE نیز در شکل 4-24- د نشان داده شده است . این نتایج نشان می دهند که چگالی حالت های کل برای اسپین بالا و اسپین پایین در هر ناحیه از انرژی برای هر آرایش یکسان است . در واقع در انرژی های پایین تر از تراز فرمی حالت های با اسپین بالا و پایین پر می باشند بنابراین جهت گیری اسپینی خالص در ماده روی نمی دهد . بررسی نتایج نشان می دهد که قطبش اسپینی در تراز فرمی وجود ندارد . بنابراین در سولفیدروی آلاینده با منگنز رفتار نیمه فلزی مشاهده نمی شود و این به معنای آن است که سولفیدروی تحت آرایش با منگنز یک نیمرسانا باقی می ماند . این نتیجه با گزارش های ارائه شده توسط گروه های تحقیقاتی دیگر در توافق است [46] . بررسی شکل های 4-24- ج و د نشان می دهد که با تغییر تقریب از GGA به EECE تغییرات اندکی در چگالی حالات کلی محاسبه شده ایجاد می شود . با افزایش الکترون های اوربیتال d برای اتم های Cr در مقایسه با اتم های Mn می توان نظم مغناطیسی سیستم در این ترکیبات را مقایسه نمود . با افزایش الکترون اوربیتال d به نظر می رسد یک گذار فاز از حالت فرومغناطیس به حالت آنتی فرومغناطیس رخ می دهد . در واقع به نظر می رسد که با افزایش الکترون های اوربیتال d ، جفت شدگی فرومغناطیس بین اتم های مغناطیسی کاهش یافته و برهم کنش غالب تبادلی بین یون های Mn ، مربوط به برهم کنش های در فاز آنتی فرومغناطیس است .

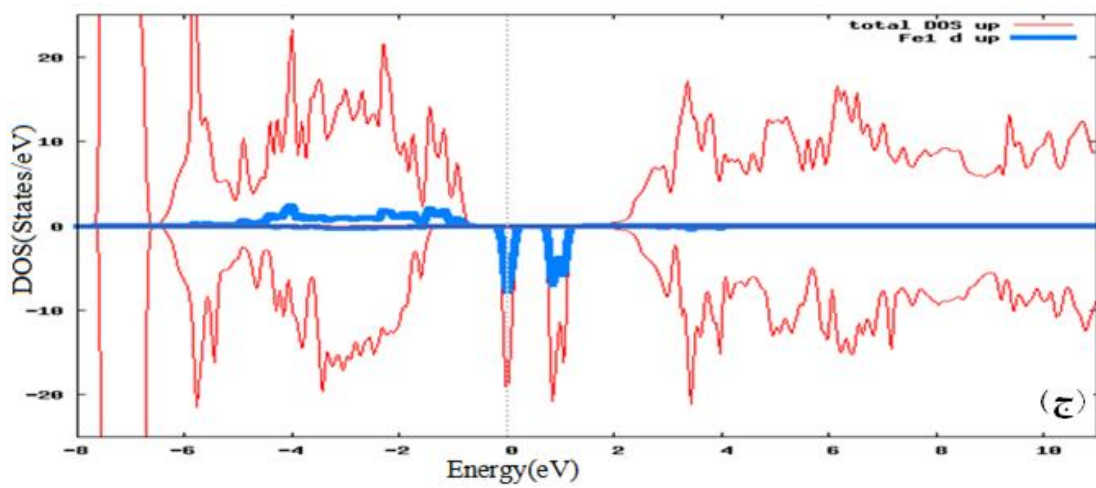
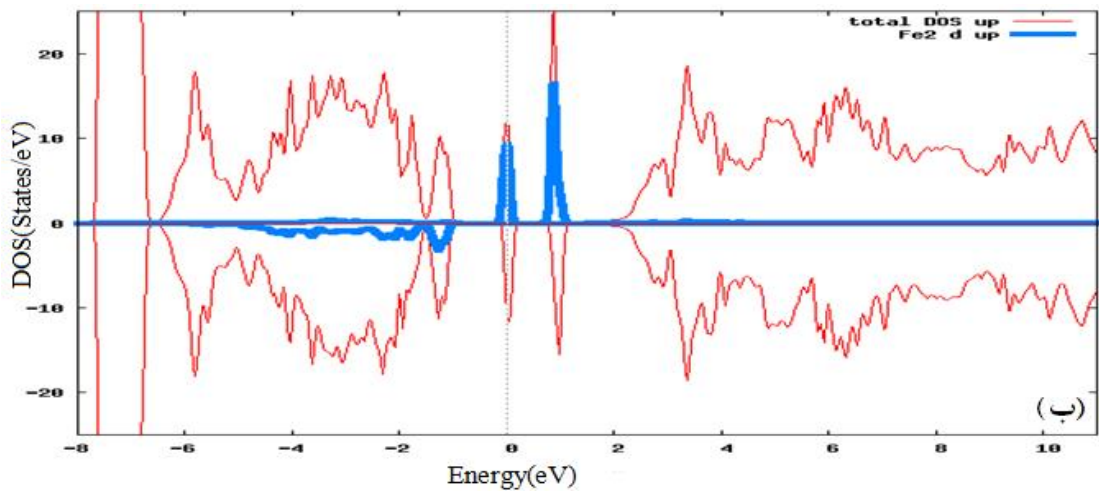
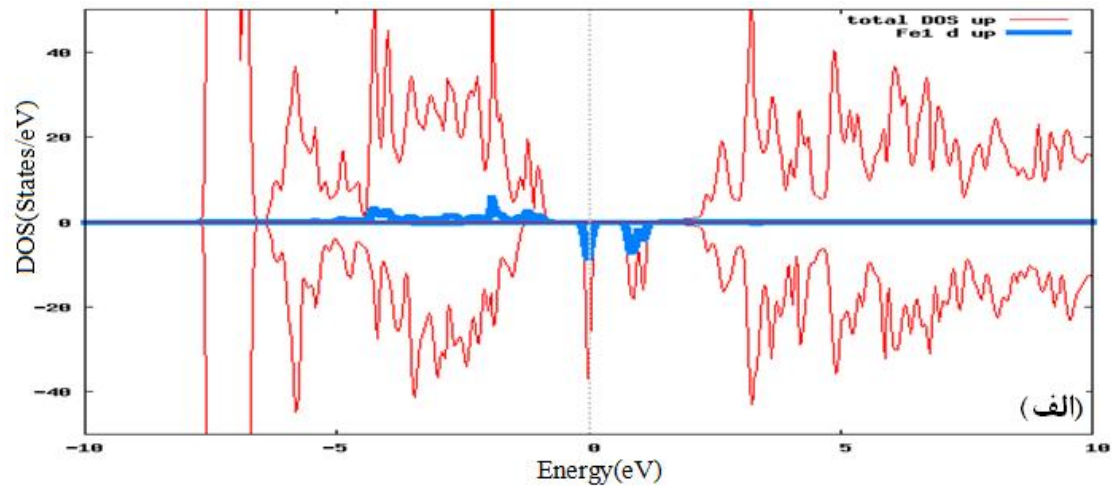


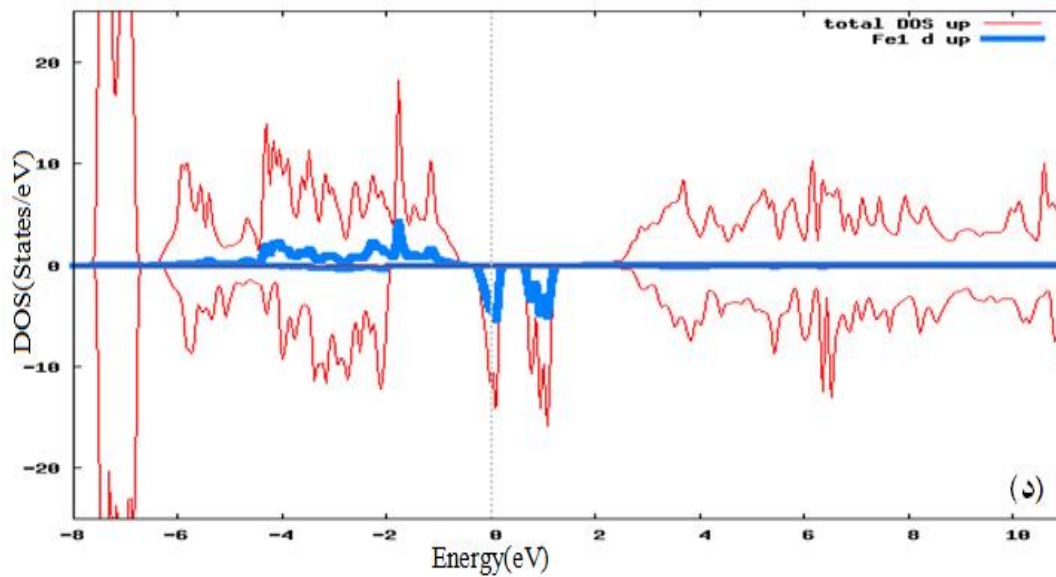


شکل (4-24): چگالی حالت های کلی و جزئی نمونه های سولفیدروی آلاییده با منگنز الف) با آرایش 6/25 % ، ب) با آرایش 12/5 % ، ج) با آرایش 25% که با استفاده از تقریب GGA محاسبه شده اند ، د) ج) با آرایش 25% که با استفاده از تقریب EECE محاسبه شده است .

در پایان چگالی حالات جزئی و کلی ، برای نمونه های سولفیدروی آلاییده با 6/25 ، 12/5 و 25 درصد اتم آهن محاسبه شدند . در شکل 4-25-الف ، ب و د نتایج حاصل از این محاسبه نشان داده شده است . مقایسه شکل های 4-25-الف و د (برای درصدهای آرایش 6/25 و 25 از اتم مغناطیسی آهن) نشان می دهد که قطبش اسپینی خالص در گاف نواری نمونه های آلاییده غیرصفر است . بنابراین به علت نامتقارن بودن چگالی حالات کلی اسپین های بالا و پایین ، نمونه های آلاییده با آهن خاصیت مغناطیسی از خود نشان می دهند . منشا این اثر ممکن است به علت هیبریداسیون اوربیتال d اتم های مغناطیسی آهن با اوربیتال p اتم سولفور باشد . همچنین نتایج حاصل از این محاسبه نشان می دهند که نمونه سولفیدروی آلایش یافته با اتم مغناطیسی آهن به ازای درصدهای آرایش 6/25 و 25 یک نیمه فلز است . این نیمرسانای مغناطیسی رفتار کاملاً متفاوتی نسبت به دو ترکیب ZnS:Cr و ZnS:Mn از خود نشان می دهد . بطوریکه فاز پایدار نمونه های ZnS آلاییده با 6/25% آهن با استفاده از هر دو تقریب بررسی شده فرومغناطیس می باشد . این درحالی است که با افزایش غلظت اتم های Fe به 12/5% به نظر می

رسد پایداری سیستم در فاز فرومغناطیس تضعیف می شود (شکل (4-25-ب)). البته با توجه به نتایج حاصل از اختلاف انرژی فازها، که در بخش 4-2-1 اشاره شد، به نظر می رسد فاز پایدار برای سولفیدروی آلاینده با 12/5% آهن، فاز فرومغناطیس باشد. بنابراین چگالی حالت های کلی و جزئی سولفیدروی آلاینده با 12/5% آهن در فاز فرومغناطیس نیز محاسبه شده و نتایج حاصل از آن در شکل 4-25-ج نشان داده شده است.





شکل (4-25): چگالی حالت های کلی و جزئی نمونه های سولفیدروی آلیبده با آهن الف) با آلیش 6/25 %، ب) با آلیش 12/5% در فاز آنتی فرومغناطیس، ج) با آلیش 12/5% در فاز فرومغناطیس، د) با آلیش 25% از اتم آهن

3-3-4 بررسی گشتاورهای مغناطیسی در نیمرساناهای ZnS:TM

منشا خواص مغناطیسی مواد به حرکت مداری و اسپینی الکترون ها نسبت داده می شود . بنابراین گشتاور مغناطیسی یک ماده شامل دو سهم یکی اسپینی ناشی از اسپین الکترون های جفت نشده و دیگری سهم اوربیتالی ناشی از تکانه زاویه ای مداری الکترون می باشد . جمع برداری این دو سهم گشتاورمغناطیسی کل را تشکیل می دهد . در نمونه خالص سولفیدروی الکترون های جفت نشده وجود ندارد . به همین دلیل است که در این ماده گشتاور مغناطیسی خالص صفر است . با توجه به آرایش الکترونی عناصرآلاییده Cr , Mn , Fe تعداد الکترون های جفت نشده در اوربیتال d آن ها به ترتیب برابر چهار ، پنج و چهار الکترون می باشد . این الکترون های جفت نشده در این عناصر می توانند به ترتیب گشتاورهای مغناطیسی $4\mu_B$ ، $5\mu_B$ و $4\mu_B$ (به ازای هر الکترون $1\mu_B$) را تولید می کنند . اما در بلور بدلیل آثاری نظیر نظم مغناطیسی و هیبریداسیون بین اوربیتال d عناصر مغناطیسی و اوربیتال p اتم سولفور (p-d) ممنوع مغناطیسی کل می تواند کاهش یابد . مقادیر گشتاورهای مغناطیسی محاسبه شده در این بررسی برای نمونه های آلاییده در جدول (4- 9) گزارش شده است . مقادیر بدست آمده با گزارش گروه های تحقیقاتی دیگر در توافق است [39و34] . مقایسه این مقادیر نشان می دهد که با افزایش درصد آلایش کروم و آهن در سولفیدروی ، با توجه به افزایش قطبش اسپینی در این نمونه ها ، ممان مغناطیسی به مقدار نسبتاً کوچکی افزایش می یابد . همچنین مقدار ممان مغناطیسی برای نمونه آلاییده با منگنز ، با توجه به فاز پایدار حالت پایه که آنتی فرومغناطیس است ، صفر بدست می آید که این موضوع می تواند بیانگر عدم قطبش اسپینی در نمونه های سولفیدروی آلاییده با منگنز باشد .

جدول (9-4) : گشتاور مغناطیسی سولفیدروی آلیایده با یون های مغناطیسی آهن ، کروم و منگنز

ZnS:TM	ممان مغناطیسی کل ($\mu_B/cell$)
Cr(6.25%)	3/238
Cr(12.5%)	3/29
Cr(25%)	3/302
Mn	0
Fe(6.25%)	3/2135
Fe(12.5%)	3/23
Fe(25%)	3/234

نتیجه گیری

در این پایان نامه به بررسی خواص ساختاری و مغناطیسی نیمرسانای مغناطیسی رقیق سولفیدروی با استفاده از کدمحاسباتی Wien2k، روش امواج تخت بهبودیافته خطی با اوربیتال های موضعی (LAPW+LO) و با استفاده از دو تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) و روش تبادلی دقیق الکترون های همبسته (EECE) پرداخته شده است. در این تحقیق نیمرسانای ZnS با اتم های مغناطیسی Mn، Cr و Fe به ازای درصدهای آلیش 12/5، 6/25 و 25 آلییده شده است.

با بررسی های صورت گرفته مشخص شد که با جانشینی اتم مغناطیسی در شبکه مورد نظر، ثابت شبکه دستخوش تغییرات منظمی می شود که این موضوع می تواند به علت متفاوت بودن شعاع یونی اتم های موجود در ترکیبات نسبت به هم باشد.

محاسبه اختلاف انرژی کل بین حالات فرومغناطیس و آنتی فرومغناطیس نشان داد که فاز پایدار حالت پایه ترکیبات سولفیدروی آلییده با کروم و آهن در تمام درصدهای آلیش فرضی در هر دو تقریب فرومغناطیس است درحالی که نمونه آلییده با منگنز یک آنتی فرومغناطیس است. بنابراین یون های کروم و آهن برای ساخت قطعات اسپینترونیک کاندیدای بهتری هستند.

محاسبه ساختارنواری نمونه ها نیز نشان داد که گاف نواری آن ها مستقیم بوده و مقادیر گاف نواری مربوط به اسپین بالا و پایین نمونه های آلییده با یکدیگر متفاوت است. بررسی چگالی حالات کلی و جزئی محاسبه شده نمونه ها نشانگر رفتار نیمه فلزی نمونه های سولفیدروی آلییده با اتم های مغناطیسی کروم و آهن در تمام درصدهای آلیش بود.

مقایسه گشتاورهای مغناطیسی نمونه ها نشان دادند که با افزایش درصد آلیش کروم و آهن در سولفیدروی، با توجه به افزایش قطبش اسپینی، ممان مغناطیسی به مقدار نسبتاً کوچکی افزایش می

یابد و مقدار آن برای نمونه آلاینده با منگنز ، با توجه به فاز پایدار حالت پایه که آنتی فرومغناطیس است

، صفر بدست آمد .

مراجع

- [1] چارلز پی . پول ، فرانک جی . اونسز ، (1389) " **مقدمه ای بر نانوفناوری** " جلد اول ، ترجمه نیما تقوی نیا ، چاپ دوم ، موسسه انتشارات علمی دانشگاه صنعتی شریف ، تهران ، ص 462
- [2] Jin Mu, Danying Gu, Zhizhen Xu, (2005) "Effect of annealing on the structurall and optical properties of non-coated and silica-coated ZnS:Mn ", **Materials Research Bulletin** , **2198-2204**
- [3] L.E.Brus, J.Chem, (1983), **phys.p 5566**
- [4] <http://en.wikipedia.org/wiki>
- [5] G.Grosso. (2003)"Solid State Physics" Academic Press, **Second printing , pp53**
- [6] Ali Hussain Reshak, Sushil Auluck, (2007) "Ab initio calculations of the electronic, linear and nonlinear optical properties of zinc chalcogenides, **physica B, 34-42**
- [7] B.D.Cullity, C.D.Geraham, (2009) "Introducton to magnetic materials", **vol2, Wiley**
- [8] R.G.Parr and W.Yang, (1989) "Density Function Theory of Atoms and Molecules"
oxford University Press . New York clarendon press . oxford.
- [9] P.Geerlings, F.De Proft, W.Langenaeker, (2003) "Conceptual Density Functional Theory", **Chem Rev, 1793-1873**
- [10] J.Hafner, "Foundations of Density Functionals Theory", **Material Science**
- [11] R.M.Dreizler, E.K.U.Gross, (1990) "Density Function Theory", **Springer Verlag Berlin.**
- [12] W.Kohn, M.C.Holthausen, (2001) "A Chemists Guide to Density Function Theory", **Wiley VCH**
- [13] W.Kohn, (1998) "Electronic structure of matter –wave function and density Functionals", **Rev .Mod.Phys.71, 1253**
- [14] R.G.Parr, W.Yang, (1998) "Density function theory for atoms and molecules", **vol.338, axford university press, pp.47-69**

- [15] R.O.Jones, O.Gunnarsson , “ The Density Functional formalism” , **Rev.Mod.Phys.61** ,**689**
- [16] K.Y.Phoa, V.Subramanian, (2008) “Nanoscale organic electronics : Experimental and theoretical studies on alkyl thiophene” , **Computer sciences University of California** ,**20-24**
- [17] R.M.Martin, (2004) “Electronic structure”, **Cambridge university press**
- [18] W.Kohn, L.J.Sham, (1965) “Selfconsistent Equations including Exchange and Correlation Effects”, **Phys.Rev.140,A1133**
- [19] Pete. Blaha, Karlheins. Schwarz, Georg.Madsen, Dieter.Kvasnicka, (2010) “ Users Guide, WIEN2K 10.1”, **Vienna University of Technology, Inst.**
- [20] You Yu, Jinging Zhou, Huilei Han, Chuanyu Zhang, (2009) “Ab initio study of structural , dielectric, and dynamical properties of zinc-blend ZnX(X=O,S,Se,Te)”, **Jornal of alloys and compounds471, 492-497**
- [21] R.Khenata, A.Bouhemadou, M.Sahnoun, Ali.H.Reshak, H.Baltache, (2006) “Elastic, electronic and optical properties of ZnS, ZnSe, ZnTe”, **Computational Materials Science 38, 29-38**
- [22] S.Q.Wang, (2006) “Acomparative first principles study of ZnS and ZnO in zink blend structural”, **Journal of Crystal Growth 281, 185-188**
- [23] Ali Hussain Reshak, (2007) “Ab initio calculations of the electronic and optical properties of zinc chalcogenides”, **Physica B 388, 34-42**
- [24] F.Boutaiba, A.Zaoui, M.Ferhat, (2009) “ Fundamental and transport properties of ZnX ,CdX and HgX (X=S,Se,Te) compounds”, **Superlattices and Microstructures, 823-832**
- [25] R.C.Weast, D.R.Lide, M.J.Astle, W.H.Beyar, (1990)” CRC Handbook of chemistry and physics”, **106 -110**
- [Y⁷] D.Madelung, Landolt Bornstein, (1982) “Numerical data and functional relationships in science and technology”, **Vol 17b, springer, Berline**
- [Y⁸] D.Madelung, W.Vonderostem, U.Rossler, Landolt, Bornstein, (1987) “ Intrinsic properties of group IV Element and III-V, II-VI and I-VII compounds”, **springer, Berline**

- [28] D.Beincout, H.Jaffe, L.R.Shiozawa, **phys. Rev.****29(1963) 1009**
- [29] E.A.Jumpertz, **J.Appl.phys.** **40(1989) 2617**
- [30] M.Z.Huang, W.Y.Ching, **phys. Rev.** **B47 (1993) 9446-9449**
- [31] W.H.Strehlow, E.L.Cook, **J. phys .Chem . 2 (1973) 163**
- [32] W.A.Harrison, (1999) “Elementary Electronic Structure”, **World Scientific**
- [33] D.Amaranatha Reddy, A.Divya, (2011) “Synthesis and optical properties of Cr doped ZnS”, **Physica B, 19944-1949**
- [34] S.Nazir, N.Ikram, s.a.s.iddigi, Y Saeed, A.Shaukat, Ali Hussain Reshak, (2010) “First principle density functional calculations of half-metallic ferromagnetism in ZnCrS and CdCrS”, **Current opinion in solid state and materials science, 1-6**
- [35] W.Mac, A.Twardowski, PJT Eggenkamp, HJM Swagten, Y.Shapira, M.Pemianiuk, (1994), **phys Rev B , 50:14144**
- [36] M.Jouanne, JF Morhange, E.Pynowska, E.Lusakouska, W.Szuskiewicz, (2004), **Alloys compd, 92:382**
- [37] S.Mecabin, K.Benquerine, N.Benosman, B.Abbar, B.Bouhafs, (2008) “Generalized gradient calculations of magneto-electronic properties for diluted magnetic semiconductors ZnMnS and ZnMnSe”, **physica B403, 3452-3458**
- [38] S.Wei, A.Zunger, (1987), **Rev B 35, 2340**
- [39] Y.Saeed, S.Nazir, Ali H.Reshak, A.Shaukat, (2010) “First principle study of spin-polarized electronic band structure in ferromagnetic ZnTMS(TM:Fe, Co and Ni)”, *journal of alloys and compounds* 508, 245-250
- [40] H.Deulkar, C.H.Bhosale, M.Sharon, (2005), **Mater.chem.phys.89**
- [41] C.W.Zhange, S.S.Yan, P.J.Wang, Z.Zhange, (2008), **comput.Mater.Sci.43**
- [42] T.C.Schulthess, W.H.Butler, *J.Appl*, (2001), **phys.89**

- [43] Y.Chen, Jianhun Chen, Jin Guo, (2010) “A DFT study on the effect of lattice impurities on the electronic structures and floatability of sphalerite”, **Minerals Engineering 23, 1120-1130**
- [44] Anisimov, V.I.Aryasetiawan, F.Lichtenstein, (1997) “First principle calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated system”, **journal of physics: condensed Matter 9, 767-808**
- [45] A.Boulton, D.Fornasiero, J.Ralston, (2005) “Effect of iron content in sphalerite on flotation”, **Minerals Engineering 18, 1120-1124**
- [46] H.Katayama-Yoshida, K.Sato, (2003) “Materials design for semiconductor spintronics by ab initio electronic-structure calculation”, **physica B327, 337-343**
- [47] P.K.Ghosh, SK.F.Ahmed, S.Jana, K.K.Chatt.padhyay, (2007) “Photoluminescence and field emission properties of ZnS:Mn synthesized by rf-magnetron sputtering technique”, **Optical Materials, vol 29, Issue 12, 1584-1590**
- [48] D.Amaranatha Reddy, A.Divya, G.Murali, R.P.Vijayalakshmi, B.K.Reddy, (2011) “Synthesis and optical properties of Cr doped ZnS capped by 2-mercaptoethanol”, **physica B:Condensed Matter, 1944-1949**
- [49] Kunio Ichino, Yasuharu Morimoto, Hiroshi Kobayashi, (2006), **Phys.Status Solidi C, P776**
- [50] D.V.Martyshkin, V.V.Fedrov, C.Kim, I.S.Moskalev. S.B.Mirror, (2010), **J.Opt, P.024005**
- [51] S.Sambasivam, D.Paul Joseph, D.Raja Reddy, B.K.Reddy, C.K.Jayasankar, (2008) “Synthesis and characterization of thiophenol passivated Fe-doped ZnS”, **Materials Science and Engineering:B, 125-129**
- [52] Yanan Li, Chuanbao Coa , Zhuo Chen, (2011) “Magnetic and optical properties of Fe doped ZnS synthesize by microemulsion method”, **Chemical Physics letters, 55-58**
- [53] E.Y.Nie et al, (2011), **Apple.Surf.Sci, P.8762**
- [54] S.Bhattacharya, D.C.Chakraborty, (2007), **phys.lett, 444, p 319**
- [55] S.Sambasivam, B.K.Reddy, N.Madhusudhana Rao, C.K.Jayasankar, B.Sreedhar, (2009), **Phys.Lett.A, P1465**

- [56] S.Ummartyotion, N.Bunnak, J.Juntaro, M.Sain, H.Manuspiya, (2012) “Synthesis and luminescence properties of ZnS and metal (Mn,Cu)-doped –ZnS” **solid state sciences** , **299-304**
- [57] B.Rajamanan, G.Murugadoss, V.Ramasamy, (2010) “Synthesis, characterization and optical properties of water-soluble ZnS:Mn”, **Journal of luminescence**, **2032-2039**
- [58] W.Q.Peng , S.C.Qu, G.W.Cong, X.Q.Zhang, Z.G.Wanh, (2005) “Optical and Magnetic properties of ZnS doped with Mn”, **Journal or crystal Growth**, **179-185**
- [59] D.Amaranatha Reddy, S.Sambasivam, G.Murali, B.Poorna Prakash, Y.Aparna,(2012) “Effect of Mn co-doping on the structural , optical and magnetic properties of ZnS:Cr”, **Journal of Alloys and compounds**, **208-215**
- [60] P.Vinotha Boorana lakshmi, K.Sakthi Rej, K.Ramachandran, (2009) “Synthesis and characterization of ZnS doped with Mn” , **153-158**
- [61] D.Amaranatha Reddy, G.Murali, R.P.Vijayalakshmi, B.K.Reddy, (2011) “Room temperature ferromagnetism in EDTA capped Cr doped ZnS, **Appl.phys.A**, **119-124**
- [62] M.Zhang, H.Hu, G.Liu, Z.Liu, G.Wu, (2004), **Journal of Low Tempreture Physics**, **267-277**
- [63] Li, Jie, Bang, Giu Liu, (2007), **Phys Rev.B76**, **115201**

Abstract

In this thesis, the electronic structure and magnetic properties of transition metal (TM)-doped ZnS semiconductors have been studied by wien2k code. Cr, Mn and Fe were doped in this system . TM doping percent were 6.25% ,12.5% and 25% . In these calculations, we have used the generalized gradient approximation (GGA) and the exact exchange-correlation electron (EECE).

The results of this study were exhibited that the lattice constant of the samples decreases as the magnetic ions increases. Comparison of the total energy between the antiferromagnetic (AFM), ferromagnetic (FM) and paramagnetic (PM) states were indicated that the stable phase of Cr and Fe doped- samples is FM while for Mn doped-sample is AFM. Investigation of the total density of states of the doped-samples showed a half metallic behavior for Cr- and Fe- doped ZnS.

The results of the calculation of the band structure for TM-doped samples show that all compounds have direct band gap. The values of the total magnetic moment of the Cr- and Fe- doped ZnS increases as the ionic dopant increases. The total magnetic moment was zero for Mn-doped samples.

Key words: TM-doped semiconductors- TM- doped ZnS- Generalized Gradient Approximation(GGA)-Exact Exchange-Correlation electron (EECE)- Anti ferromagnetic(AFM), Ferromagnetic (FM) and Paramagnetic phases.



Shahrood University of Technology

Physics Faculty

Nano physics

Master of Science Thesis

**Theoretical Study on magnetic properties of ZnS:TM
semiconductors**

Zahra Rezaei

Supervisors:

Dr. Morteza Izadifard

Dr. Mohammad Ebrahim Ghazi

February 2013

