





دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده فیزیک

گرایش حالت جامد

پایان نامه کارشناسی ارشد

مطالعه تئوری خواص مغناطیسی ترکیب نیمرسانای ZnSe آلاینده با فلزات واسطه

دانشجو:

مهدي ناصري

اساتيد راهنما:

دکتر محمد ابراهيم قاضي

دکتر مرتضی ایزدی فرد

بهمن ماه ۱۳۹۱

پیوست شماره ۲

دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده: فیزیک

پایان نامه ارشد

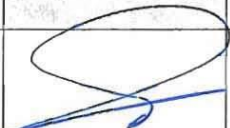
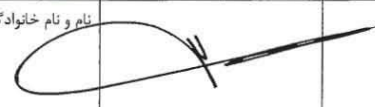
تحت عنوان:

مطالعه تئوری خواص مغناطیسی ترکیب نیمرسانای ZnSe آلاینده با فلزات واسطه

در تاریخ ۹۱/۱۱/۳۰ توسط کمیته تخصصی زیر جهت اخذ مدرک کارشناسی ارشد مورد ارزیابی و با

مورد پذیرش قرار گرفت.

درجه

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

امضاء	نماینده تحصیلات تکمیلی	امضاء	اساتید داور:
	نام و نام خانوادگی: دکتر احسان باورساد		نام و نام خانوادگی: دکتر سعید حسامی پيله رود
			نام و نام خانوادگی: دکتر محمد باقر رحمانی
			نام و نام خانوادگی:
			نام و نام خانوادگی:

تقدیم به

خانواده ام

که حمایت هایشان، بزرگترین پشتوانه برای آغاز و انجام هر کاری است.



به نام آموزگار بزرگ، هستی

پاس و حمد ذات پاک معبودی را سرود که به قلم، قداست و به انسان، کرامت بخشید و انسان را به زیور علم و معرفت یار است. شروع هر فصل از زندگی حاصل تغییر و تحول در احوال طبیعت بوده و فصل دانش و بانذگی شروع بر مسیر محال و پیشرفت در بزرگراه افکار و بینش انسان است. حال که تقدیر زیستن در روزگار انبجار دانش بر ایمان رقم خورده، این فرصت را غنیمت شمرده تا با ممارست و سعی و اهتمام روز افزون در به بار نشاندن درخت تناور علم و خرد، زمینهای تجلی ایرانی آزاد و آباد را با دستان پرتوان اندیشمندان این مرز و بوم فراهم آوریم و در راه استقلال و خودکفایی آن سهمی به سز داشته باشیم.

با پاس فراوان از ستارگان روشنی، بخش آسمان دانش اندوزی اینان که یار یکدم بودند و راهبهای راهم تا اینکه با دستانی لبریز از آموختنی ما در پیشگاه خالق علم و عالم معنا بخش رمز خلقت باشیم.

تحقیق پیش رو حاصل بذل و عنایت اساتید بزرگوار و ارجمندی چون دکتر محمد ابراهیم قاضی و دکتر مرتضی ایزدی فرد و که بار، بنمودهای بی شائبه در انتخاب موضوع و جمع آوری مطالب، این حقیر را مدد و یاری نمودند.

جادو دار این عالی مقامان و همچنین از زحمات جناب آقایان دکتر سعید حسامی پیلرود، دکتر محمد باقر رحانی و دکتر احسان باور سادق در دانی کنم.

دپایان از سایر دوستان و عزیزان به خصوص پدر و مادر عزیزم که بهنواره در تمامی سختیها و یاری و یاورم بودند سپاسگذاری نموده و از صمیم قلب آرزوی بهترین ها را در تمامی سختیهای زندگیشان از خداوند منان دارم.

تعهد نامه

اینجانب مهدی ناصری دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته فیزیک حالت جامد دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه مطالعه تئوری خواص مغناطیسی ترکیب نیمرسانای ZnSe آلاینده با فلزات واسطه تحت راهنمایی دکتر محمد ابراهیم قاضی و دکتر مرتضی ایزدی فرد متعهد می شوم:

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .
- مطالب مندرج در 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 Technology » به چاپ خواهد رسید .
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار 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 افزار ها 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، خواص ساختاری، الکترونی و مغناطیسی سلنیدروی خالص و آرایش یافته با عناصر مغناطیسی بررسی شده است. محاسبات با روش امواج تخت تقویت شده خطی با پتانسیل کامل در چارچوب نظریه تابعی چگالی و با استفاده از بسته محاسباتی Wien2k انجام شده است.

ابتدا خواص ساختاری و الکترونی سلنیدروی خالص با استفاده از دو تقریب LDA و PBEsol-GGA مطالعه شد و همچنین تغییر فاز ساختاری سلنیدروی از زینک بلند به راک سالت تحت فشار بررسی شده است. سپس به بررسی خواص ساختاری، الکترونی و مغناطیسی سلنیدروی آرایش شده با عناصر مغناطیسی پرداخته ایم و اثر آرایش اتم های واسطه در ساختار نواری و چگالی حالت ها بررسی شده است.

با انجام محاسبات مشخص شد که با افزایش فشار ساختار سلنیدروی از فاز زینک بلند به راک سالت منتقل می شود. مقایسه انرژی های حالت پایه سیسم در فازهای مختلف مغناطیسی نشان داد که فاز پایدار مغناطیسی، در آرایش Fe و Ni فرومغناطیس است و برای آرایش کبالت نظم مغناطیسی حالت پایه آنتی فرومغناطیس است. با بررسی ساختار نواری مشخص شد که در فاز فرومغناطیس گاف نواری هر سه ترکیب مستقیم است و به دلیل همپوشانی اربیتال های p اتم Se و اربیتال های d اتم های ناخالصی گاف نواری نسبت به حالت خالص کاهش پیدا می کند. در فاز فرومغناطیس، آرایش Fe و Ni با درصد ناخالصی ۶/۲۵، ۱۲/۵ و ۲۵ و آرایش Co با درصد ناخالصی ۶/۲۵ دارای خاصیت نیمه فلزی هستند اما در آرایش کبالت با درصد ناخالصی ۱۲/۵ و ۲۵ خاصیت نیم رسانایی دیده می شود.

کلیدواژه: نیم رساناهای مغناطیسی رقیق شده، نظریه تابعی چگالی، خواص مغناطیسی، قطبش اسپینی، گشتاور مغناطیسی.

مقاله مستخرج شده از پایان نامه

1. ناصری، مهدی؛ قاضی، محمد ابراهیم؛ ایزدی فرد، مرتضی. (۱۳۹۱)، " مطالعه خواص الکترونی و مغناطیسی سلنید روی آلائیده با عناصر واسطه با استفاده از محاسبات اصول اولیه"، نخستین کنفرانس سراسری فیزیک و کاربردهای آن، مازندران.

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

فصل اول: مقدمه‌ای بر نیمرساناهای گروه II-VI و معرفی سلنیدروی

۲	۱-۱ مقدمه.....
۳	۲-۱ نوع پیوند.....
۴	۳-۱ ساختار نواری، گاف انرژی و ثابت شبکه ترکیبات II-VI.....
۸	۴-۱ خواص ساختاری.....
۱۰	۵-۱ سلنیدروی (ZnSe).....
۱۲	۱-۵-۱ کاربردها.....
۱۳	۲-۵-۱ مروری بر کارهای انجام شده روی ZnSe.....

فصل دوم: نظریه تابعی چگالی

۲۲	۱-۲ مقدمه.....
۲۴	۲-۲ تقریب بورن - این هایمر.....
۲۵	۳-۲ تقریب هارتری.....
۲۷	۴-۲ تقریب هارتری - فوک.....
۲۸	۵-۲ نظریه‌ی تابعی چگالی (DFT).....
۲۸	۱-۵-۲ قضیه‌ی اول: چگالی به عنوان یک متغیر اساسی.....
۲۹	۲-۵-۲ قضیه دوم: اصل وردشی انرژی.....
۳۱	۶-۲ تقریب چگالی موضعی (LDA).....
۳۱	۷-۲ تقریب شیب تعمیم یافته (GGA).....
۳۲	۸-۲ روش‌های حل معادلات کوهن - شم.....
۳۳	۹-۲ روش امواج تخت تقویت شده (APW).....
۳۴	۱۰-۲ روش امواج تخت تقویت شده‌ی خطی (LAPW).....
۳۴	۱۱-۲ روش امواج تخت تقویت شده خطی با پتانسیل کامل (FP-LAPW).....

فصل سوم: محاسبات کامپیوتر

- ۳۷..... ۱-۳ مقدمه‌ای بر شبیه‌سازی کامپیوتری.....
- ۳۸..... ۲-۳ نرم‌افزار مورد استفاده در محاسبات.....

فصل چهارم: بررسی خواص ساختاری، الکترونی و مغناطیسی سلنیدروی خالص

- ۴۵..... ۱-۴ مقدمه.....
- ۴۵..... ۲-۴ محاسبات فاز زینک‌بلند با استفاده از تقریب‌های LDA و GGA.....
- ۴۵..... ۱-۲-۴ تعیین پارامترهای ساختاری ورودی.....
- ۴۷..... ۱-۱-۲-۴ بهینه‌سازی انرژی جداسازی و بیشینه بردار شبکه وارون.....
- ۴۸..... ۲-۱-۲-۴ بهینه‌کردن پارامتر همگرایی ($R_{MT} K_{Max}$).....
- ۴۹..... ۳-۱-۲-۴ بهینه‌سازی تعداد نقاط K در منطقه اول بریلوئن.....
- ۴۹..... ۲-۲-۴ بررسی خواص ساختاری سلنیدروی خالص با استفاده از تقریب GGA.....
- ۵۱..... ۳-۲-۴ بررسی خواص الکترونی سلنیدروی با استفاده از تقریب GGA.....
- ۵۱..... ۱-۳-۲-۴ محاسبه ساختار نواری.....
- ۵۳..... ۲-۳-۲-۴ محاسبه چگالی حالات (DoSs).....
- ۵۶..... ۳-۴ بررسی خواص ساختاری سلنیدروی خالص با استفاده از تقریب LDA.....
- ۵۷..... ۱-۳-۴ بررسی خواص الکترونی سلنیدروی خالص با استفاده از تقریب LDA.....
- ۵۷..... ۱-۱-۳-۴ محاسبه ساختار نواری.....
- ۵۹..... ۲-۱-۳-۴ محاسبه چگالی حالات (DoSs).....
- ۶۲..... ۴-۴ محاسبات فاز راک‌سالت سلنیدروی خالص با استفاده از تقریب GGA.....
- ۶۲..... ۱-۴-۴ بررسی خواص ساختاری.....
- ۶۴..... ۲-۴-۴ بررسی خواص الکترونی.....
- ۶۴..... ۱-۲-۴-۴ محاسبه ساختار نواری.....
- ۶۵..... ۲-۲-۹-۴ محاسبه چگالی حالات (DoSs).....
- ۶۶..... ۳-۴-۴ مقایسه خواص ساختاری و الکترونی در انتقال از فاز زینک‌بلند به فاز راک‌سالت.....

فصل پنجم: محاسبات سلنیدروی آلایش شده با عناصر واسطه

- ۶۹..... ۱-۵ مقدمه.....
- ۶۹..... ۲-۵ محاسبات $Zn_{1-x}TM_xSe$ (TM=Fe, Co, Ni), (X=0/0625,0/1250,0/2500).....

- ۶۹..... ۱-۲-۵ بهینه‌سازی پارامترهای ورودی برای انجام محاسبات.....
- ۷۱ ۳-۵ محاسبات $Zn_{0.9375}TM_{0.0625}Se$ (TM=Fe, Co, Ni).....
- ۷۱..... ۱-۳-۵ بررسی خواص ساختاری.....
- ۷۳..... ۲-۳-۵ محاسبه ساختار نواری.....
- ۷۳..... ۱-۲-۳-۵ محاسبات فاز فرومغناطیس.....
- ۷۵..... ۲-۲-۳-۵ محاسبات فاز آنتی فرومغناطیس.....
- ۷۷ ۳-۳-۵ محاسبه چگالی حالات و خواص مغناطیسی $Zn_{0.9375}TM_{0.0625}Se$ (TM=Fe, Co, Ni).....
- ۷۸..... ۱-۳-۳-۵ محاسبه چگالی حالت‌های الکترونی.....
- ۸۸..... ۲-۳-۳-۵ بررسی خواص مغناطیسی.....
- ۸۸..... ۱-۲-۳-۳-۵ محاسبات شناسایی فاز پایدار.....
- ۸۹..... ۲-۲-۳-۳-۵ بررسی گشتاورهای مغناطیسی کل و موضعی.....
- ۹۱ ۴-۵ محاسبات $Zn_{0.8750}TM_{0.1250}Se$ (TM=Fe, Co, Ni).....
- ۹۱..... ۱-۴-۵ بررسی خواص ساختاری.....
- ۹۲..... ۲-۴-۵ محاسبه ساختار نواری.....
- ۹۲..... ۱-۲-۴-۵ محاسبات فاز فرومغناطیس.....
- ۹۴..... ۲-۲-۴-۵ محاسبات فاز آنتی فرومغناطیس.....
- ۹۶..... ۳-۴-۵ محاسبه چگالی حالات و خواص مغناطیسی.....
- ۹۶..... ۱-۳-۴-۵ محاسبه چگالی حالت‌های الکترونی.....
- ۱۰۶..... ۲-۳-۴-۵ بررسی خواص مغناطیسی.....
- ۱۰۶..... ۱-۲-۳-۴-۵ محاسبات شناسایی فاز پایدار.....
- ۱۰۷..... ۲-۲-۳-۴-۵ بررسی گشتاورهای مغناطیسی کل و موضعی.....
- ۱۰۸ ۵-۵ محاسبات $(TM=Fe, Co, Ni) Zn_{0.7500}TM_{0.2500}Se$
- ۱۰۸..... ۱-۵-۵ بررسی خواص ساختاری.....
- ۱۱۰..... ۲-۵-۵ محاسبه ساختار نواری.....
- ۱۱۰..... ۱-۲-۵-۵ محاسبات فاز فرومغناطیس.....
- ۱۱۲..... ۲-۲-۵-۵ محاسبات فاز آنتی فرومغناطیس.....
- ۱۱۴..... ۳-۵-۵ محاسبه چگالی حالات و خواص مغناطیسی.....
- ۱۱۴..... ۱-۳-۵-۵ محاسبه چگالی حالت‌های الکترونی.....

۱۲۴.....	۲-۳-۵-۵ بررسی خواص مغناطیسی.....
۱۲۴.....	۱-۲-۳-۵-۵ محاسبات شناسایی فاز پایدار.....
۱۲۴.....	۲-۲-۳-۳-۵ بررسی گشتاورهای مغناطیسی کل و موضعی.....
۱۲۶.....	جمع بندی
۱۲۸.....	مراجع

فهرست اشکال

صفحه

عنوان

فصل اول

- شکل ۱-۱: منطقه اول بریلوئن در ساختار زینک بلند..... ۴
- شکل ۲-۱: ساختار نواری برای نیمرسانای ZnSe, GaAs و Ge..... ۵
- شکل ۳-۱: انواع گاف نواری الف) غیر مستقیم ب) مستقیم..... ۵
- شکل ۴-۱: منحنی رابطه میان نقطه ذوب و وزن مولکولی در ترکیبات نیمرسانای مختلف..... ۶
- شکل ۵-۱: رابطه میان گاف انرژی و وزن مولکولی در نیمرساناهای ترکیبی و عنصری مختلف..... ۷
- شکل ۶-۱: رابطه میان گاف انرژی و ثابت شبکه در ترکیبات نیمرسانای مختلف..... ۸
- شکل ۷-۱: ساختار بلوری الف) زینک بلند ب) ورتسایت..... ۹
- شکل ۸-۱: تحرک الکترونی سلنید روی بر حسب تابعی از دما برای تراکمهای دهنده مختلف..... ۱۱
- شکل ۹-۱: رسانندگی گرمایی سلنید روی بر حسب تابعی از دما..... ۱۲
- شکل ۱۰-۱: نمودار انرژی برحسب حجم تعادلی برای $Zn_{1.75}Fe_{0.25}Se$ در دو فاز فرومغناطیس و آنتی فرومغناطیس..... ۱۴
- شکل ۱۱-۱: نمودار انرژی کل برحسب حجم تعادلی در چهار فاز زینک بلند، راک سالت، سینابار و SC16 برای سلنید روی..... ۱۵
- شکل ۱۲-۱: نمودار ثابت شبکه بر حسب درصد های مختلف آلیش برلیوم..... ۱۶
- شکل ۱۳-۱: نمودار مدول حجمی بر حسب درصد های مختلف آلیش برلیوم..... ۱۷
- شکل ۱۴-۱: نمودار جرم مؤثر حفره ها بر حسب درصد های مختلف آلیش برلیوم..... ۱۷
- شکل ۱۵-۱: نمودار گاف انرژی برحسب درصد های مختلف آلیش برلیوم..... ۱۸

فصل چهارم

- شکل ۴-۱: سلول واحد بلور سلنیدروی در فاز زینک بلند..... ۴۶
- شکل ۴-۲: نمودار بهینه سازی پارامتر همگرایی..... ۴۸
- شکل ۴-۳: نمودار بهینه سازی تعداد نقاط k در منطقه اول بریلوئن..... ۴۹
- شکل ۴-۴: نمودار انرژی کل بر حسب حجم برای سلنید روی در فاز زینک بلند..... ۵۰
- شکل ۴-۵: ساختار نواری انرژی سلنیدروی در فاز زینک بلند..... ۵۲
- شکل ۴-۶: چگالی حالت های کل سلنیدروی برای اسپین بالا و اسپین پایین در فاز زینک بلند..... ۵۴

- شکل ۴-۷: چگالی کل حالت‌ها برای سلنیدروی، روی و سلنیم در فاز زینک‌بلند..... ۵۴
- شکل ۴-۸: چگالی حالت‌های کل اتم روی به همراه چگالی حالت‌های جزئی اربیتال‌های آن..... ۵۵
- شکل ۴-۹: چگالی حالت‌های کل اتم سلنیم به همراه چگالی حالت‌های جزئی اربیتال‌های آن..... ۵۶
- شکل ۴-۱۰: نمودار انرژی کل بر حسب حجم برای سلنید روی در فاز زینک‌بلند..... ۵۶
- شکل ۴-۱۱: ساختار نواری انرژی سلنیدروی در فاز زینک‌بلند..... ۵۸
- شکل ۴-۱۲: چگالی حالت‌های کل در سلنیدروی برای اسپین بالا و اسپین پایین در فاز زینک‌بلند..... ۵۹
- شکل ۴-۱۳: چگالی کل حالت‌ها برای سلنیدروی، روی و سلنیم در فاز زینک‌بلند..... ۶۰
- شکل ۴-۱۵: چگالی حالت‌های کلی به همراه چگالی حالت‌های جزئی اربیتال‌های اتم روی..... ۶۰
- شکل ۴-۱۶: چگالی حالت‌های کلی به همراه چگالی حالت‌های جزئی اربیتال‌های اتم سلنیم..... ۶۱
- شکل ۴-۱۷: نمودار انرژی کل بر حسب حجم برای سلنید روی در فاز راک‌سالت..... ۶۳
- شکل ۴-۱۸: ساختار نواری انرژی سلنیدروی در فاز راک‌سالت..... ۶۴
- شکل ۴-۱۹: چگالی کل حالت‌ها برای سلنیدروی، روی و سلنیم در فاز راک‌سالت..... ۶۵
- شکل ۴-۲۰: چگالی حالت‌های جزئی اربیتال‌های اتم الف (روی ب) سلنیم..... ۶۶

فصل پنجم

- شکل ۵-۱: منحنی انرژی بر حسب حجم برای ترکیب الف ($Zn_{0.9375}Fe_{0.0625}Se$) ب ($Zn_{0.9375}Co_{0.0625}Se$)..... ۷۱
- ادامه شکل ۵-۱: ج) منحنی انرژی بر حسب حجم برای ترکیب $Zn_{0.9375}Ni_{0.0625}Se$ ۷۲
- شکل ۵-۲: ساختار نوار انرژی برای اسپین بالا و اسپین پایین در الف ($Zn_{0.9375}Fe_{0.0625}Se$) ب ($Zn_{0.9375}Co_{0.0625}Se$)..... ۷۴
- ادامه شکل ۵-۲: ج) ساختار نوار انرژی برای اسپین بالا و اسپین پایین در $Zn_{0.9375}Ni_{0.0625}Se$ ۷۵
- شکل ۵-۳: ساختار نوار انرژی برای اسپین بالا و پایین در فاز آنتی‌فرومغناطیس و برای الف ($Zn_{0.9375}Fe_{0.0625}Se$) ب ($Zn_{0.9375}Ni_{0.0625}Se$)..... ۷۶
- ادامه شکل ۵-۳: ج) ساختار نوار انرژی برای اسپین بالا و پایین در فاز آنتی‌فرومغناطیس و برای $Zn_{0.9375}Co_{0.0625}Se$ ۷۷
- شکل ۵-۴: چگالی حالت‌های کلی ترکیب $Zn_{0.9375}Fe_{0.0625}Se$ به همراه چگالی حالت‌های اتم‌های تشکیل دهنده آن در فاز فرومغناطیس..... ۷۹
- شکل ۵-۵: چگالی حالت‌های کلی ترکیب $Zn_{0.9375}Co_{0.0625}Se$ به همراه چگالی حالت‌های اتم‌های تشکیل دهنده آن در فاز فرومغناطیس..... ۸۰

- شکل ۵-۶: چگالی حالت‌های کلی ترکیب $Zn_{0.9375}Ni_{0.0625}Se$ به همراه چگالی حالت‌های اتم‌های تشکیل دهنده آن در فاز فرومغناطیس..... ۸۱
- شکل ۵-۷: چگالی حالت‌های کلی ترکیب $Zn_{0.9375}Fe_{0.0625}Se$ به همراه چگالی حالت‌های اتم‌های تشکیل دهنده آن در فاز آنتی‌فرومغناطیس..... ۸۲
- شکل ۵-۸: چگالی حالت‌های کلی ترکیب $Zn_{0.9375}Co_{0.0625}Se$ به همراه چگالی حالت‌های اتم‌های تشکیل دهنده آن در فاز آنتی‌فرومغناطیس..... ۸۳
- شکل ۵-۹: چگالی حالت‌های کلی ترکیب $Zn_{0.9375}Ni_{0.0625}Se$ به همراه چگالی حالت‌های اتم‌های تشکیل دهنده آن در فاز آنتی‌فرومغناطیس..... ۸۴
- شکل ۵-۱۰: چگالی حالت‌های جزئی الف) اتم‌های Zn، Se و Ni در ترکیب $Zn_{0.9375}Ni_{0.0625}Se$ ب) اتم‌های Zn، Se و Co در ترکیب $Zn_{0.9375}Co_{0.0625}Se$ ۸۵
- شکل ۵-۱۱: چگالی حالت‌های جزئی اتم‌های Zn، Se و Fe در ترکیب $Zn_{0.9375}Fe_{0.0625}Se$ ۸۶
- شکل ۵-۱۲: چگالی حالت‌های جزئی اتم Se همراه با اتم الف) Fe ب) Co ج) Ni در فاز فرومغناطیس..... ۸۷
- شکل ۵-۱۳: منحنی انرژی برحسب حجم الف) $Zn_{0.8750}Fe_{0.1250}Se$ ب) $Zn_{0.8750}Co_{0.1250}Se$ ج) $Zn_{0.8750}Ni_{0.1250}Se$ ۹۱
- شکل ۵-۱۴: ساختار نوار انرژی برای اسپین بالا و اسپین پایین در الف) $Zn_{0.8750}Fe_{0.1250}Se$ ب) $Zn_{0.8750}Co_{0.1250}Se$ ۹۳
- ادامه شکل ۵-۱۴: ج) ساختار نوار انرژی برای اسپین بالا و اسپین پایین در $Zn_{0.8750}Ni_{0.1250}Se$ ۹۴
- شکل ۵-۱۵: ساختار نوار انرژی برای اسپین بالا در فاز آنتی‌فرومغناطیس و برای الف) $Zn_{0.8750}Fe_{0.1250}Se$ ب) $Zn_{0.8750}Co_{0.1250}Se$ ۹۵
- ادامه شکل ۵-۱۵: ج) ساختار نوار انرژی برای اسپین بالا و پایین در فاز آنتی‌فرومغناطیس و برای $Zn_{0.8750}Ni_{0.1250}Se$ ۹۶
- شکل ۵-۱۶: چگالی حالت‌های کلی ترکیب $Zn_{0.8750}Fe_{0.1250}Se$ به همراه چگالی حالت‌های اتم‌های تشکیل دهنده آن‌ها در فاز فرومغناطیس..... ۹۷
- شکل ۵-۱۷: چگالی حالت‌های کلی ترکیب $Zn_{0.8750}Co_{0.1250}Se$ به همراه چگالی حالت‌های اتم‌های تشکیل دهنده آن در فاز فرومغناطیس..... ۹۸
- شکل ۵-۱۸: چگالی حالت‌های کلی ترکیب $Zn_{0.8750}Ni_{0.1250}Se$ به همراه چگالی حالت‌های اتم‌های تشکیل دهنده آن در فاز فرومغناطیس..... ۹۹
- شکل ۵-۱۹: چگالی حالت‌های کلی ترکیب $Zn_{0.8750}Fe_{0.1250}Se$ به همراه چگالی حالت‌های اتم‌های تشکیل دهنده آن در فاز آنتی‌فرومغناطیس..... ۱۰۰
- شکل ۵-۲۰: چگالی حالت‌های کلی ترکیب $Zn_{0.8750}Co_{0.1250}Se$ به همراه چگالی حالت‌های اتم‌های تشکیل دهنده آن در فاز آنتی‌فرومغناطیس..... ۱۰۱

- شکل ۵-۲۱: چگالی حالت‌های کلی ترکیب $Zn_{0.8750}Ni_{0.1250}Se$ به همراه چگالی حالت‌های اتم‌های تشکیل دهنده آن در فاز آنتی‌فرومغناطیس..... ۱۰۲
- شکل ۵-۲۲: چگالی حالت‌های جزئی الف) اتم‌های Zn، Se و Ni در ترکیب $Zn_{0.8750}Ni_{0.1250}Se$ (ب) اتم‌های Zn، Se و Co در ترکیب $Zn_{0.8750}Co_{0.1250}Se$ در فاز فرومغناطیس..... ۱۰۳
- شکل ۵-۲۳: چگالی حالت‌های جزئی اتم‌های Zn، Se و Fe در ترکیب $Zn_{0.8750}Fe_{0.1250}Se$ در فاز فرومغناطیس..... ۱۰۴
- شکل ۵-۲۴: چگالی حالت‌های جزئی اتم Se همراه با اتم الف) Fe (ب) Co (ج) Ni در فاز فرومغناطیس..... ۱۰۵
- شکل ۵-۲۵: منحنی انرژی برحسب حجم الف) $Zn_{0.7500}Fe_{0.2500}Se$ (ب) $Zn_{0.7500}Co_{0.2500}Se$ (ج) $Zn_{0.7500}Ni_{0.2500}Se$ ۱۰۹
- شکل ۵-۲۶: ساختار نوار انرژی برای اسپین بالا و اسپین پایین در الف) $Zn_{0.7500}Fe_{0.2500}Se$ (ب) $Zn_{0.7500}Co_{0.2500}Se$ ۱۱۱
- شکل ۵-۲۷: ساختار نوار انرژی برای اسپین بالا و اسپین پایین در $Zn_{0.7500}Ni_{0.2500}Se$ ۱۱۲
- شکل ۵-۲۸: ساختار نوار انرژی برای اسپین بالا و پایین در فاز آنتی‌فرومغناطیس و برای الف) $Zn_{0.7500}Co_{0.2500}Se$ (ب) $Zn_{0.7500}Fe_{0.2500}Se$ ۱۱۳
- ادامه شکل ۵-۲۸: ج) ساختار نوار انرژی برای اسپین بالا و پایین در فاز آنتی‌فرومغناطیس و برای $Zn_{0.7500}Ni_{0.2500}Se$ ۱۱۴
- شکل ۵-۲۹: چگالی حالت‌های کلی ترکیب $Zn_{0.7500}Fe_{0.2500}Se$ به همراه چگالی حالت‌های اتم‌های تشکیل دهنده آن در فاز فرومغناطیس..... ۱۱۵
- شکل ۵-۳۰: چگالی حالت‌های کلی ترکیب $Zn_{0.7500}Co_{0.2500}Se$ به همراه چگالی حالت‌های اتم‌های تشکیل دهنده آن در فاز فرومغناطیس..... ۱۱۶
- شکل ۵-۳۱: چگالی حالت‌های کلی ترکیب $Zn_{0.7500}Ni_{0.2500}Se$ به همراه چگالی حالت‌های اتم‌های تشکیل دهنده آن در فاز فرومغناطیس..... ۱۱۷
- شکل ۵-۳۲: چگالی حالت‌های کلی ترکیب $Zn_{0.7500}Fe_{0.2500}Se$ به همراه چگالی حالت‌های اتم‌های تشکیل دهنده آن در فاز آنتی‌فرومغناطیس..... ۱۱۸
- شکل ۵-۳۳: چگالی حالت‌های کلی ترکیب $Zn_{0.7500}Co_{0.2500}Se$ به همراه چگالی حالت‌های اتم‌های تشکیل دهنده آن در فاز آنتی‌فرومغناطیس..... ۱۱۹
- شکل ۵-۳۴: چگالی حالت‌های کلی ترکیب $Zn_{0.7500}Ni_{0.2500}Se$ به همراه چگالی حالت‌های اتم‌های تشکیل دهنده آن در فاز آنتی‌فرومغناطیس..... ۱۲۰
- شکل ۵-۳۵: چگالی حالت‌های جزئی الف) اتم‌های Zn، Se و Ni در ترکیب $Zn_{0.7500}Ni_{0.2500}Se$ (ب) اتم‌های Zn، Se و Co در ترکیب $Zn_{0.7500}Co_{0.2500}Se$ در فاز فرومغناطیس..... ۱۲۱

شکل ۵-۳۶: چگالی حالت‌های جزئی اتم‌های Zn, Se و Fe در ترکیب $Zn_{0.7500}Fe_{0.2500}Se$ در فاز

۱۲۲ فرومغناطیس

شکل ۵-۳۷: چگالی حالت‌های جزئی اتم Se همراه با اتم الف (Fe ب) Co (ج) Ni در فاز فرومغناطیس ۱۲۳

فهرست جداول

صفحه

عنوان

فصل اول

- جدول ۱-۱: ساختار بلوری و ثابت شبکه در ترکیبات نیمرسانای گروه II-VI ۸
- جدول ۱-۲: خواص فیزیکی مهم بعضی از ترکیبات نیمرسانای گروه II-VI ۱۰
- جدول ۱-۳: برخی از ویژگی های ساختاری سلنید روی مکعبی ۱۱
- جدول ۱-۴: مقایسه نتایج محاسباتی و تجربی برای گاف نواری، انرژی رزونانس پلاسمونی، شاخص بازتاب استاتیکی و شاخص بازتاب در طول موج نوری ۱۹

فصل چهارم

- جدول ۴-۱: تفکیک بار اتم های سلنید روی با تقریب GGA ۴۷
- جدول ۴-۲: مقادیر ثابت شبکه و مدول حجمی سلنید روی حاصل از تقریب GGA ۵۱
- جدول ۴-۳: گاف انرژی سلنید روی حاصل از این پژوهش و کارهای دیگر ۵۳
- جدول ۴-۴: مقادیر ثابت شبکه و مدول حجمی سلنید روی حاصل از تقریب LDA ۵۷
- جدول ۴-۵: گاف انرژی سلنید روی حاصل از این پژوهش و در مقایسه با نتایج دیگران ۵۸
- جدول ۴-۶: مقادیر ثابت شبکه و مدول حجمی سلنید روی در فاز راکسالت و مقایسه آنها با کارهای دیگران ۶۳
- جدول ۴-۷: مقدار فشار انتقالی از فاز زینک بلند به راکسالت ۶۷

فصل پنجم

- جدول ۵-۱: مقادیر ثابت شبکه، مدول حجمی، مشتق اول مدول حجمی برای ترکیبات $Zn_{0.9375}Fe_{0.0625}Se$ ، $Zn_{0.9375}Ni_{0.0625}Se$ ، $Zn_{0.9375}Co_{0.0625}Se$ ۷۲
- جدول ۵-۲: مقادیر گاف انرژی برای ترکیبات $Zn_{0.9375}Ni_{0.0625}Se$ ، $Zn_{0.9375}Co_{0.0625}Se$ ، $Zn_{0.9375}Fe_{0.0625}Se$ در دو حالت اسپین بالا و اسپین پایین ۷۵
- جدول ۵-۳: مقادیر انرژی حالت پایه در سه فاز فرومغناطیس، آنتی فرومغناطیس و پارامغناطیس برای ترکیبات $Zn_{0.9375}Fe_{0.0625}Se$ و $Zn_{0.9375}Co_{0.0625}Se$ و $Zn_{0.9375}Ni_{0.0625}Se$ ۸۹
- جدول ۵-۴: اختلاف مقادیر انرژی حالت پایه برای $Zn_{0.9375}Fe_{0.0625}Se$ و $Zn_{0.9375}Co_{0.0625}Se$ و $Zn_{0.9375}Ni_{0.0625}Se$ ۸۹
- جدول ۵-۵: گشتاور مغناطیسی کل و موضعی محاسبه شده برای $Zn_{0.9375}TM_{0.0625}Se$ (TM=Fe, Co, Ni) ۹۰

- جدول ۵-۶: مقادیر ثابت شبکه، مدول حجمی، حجم تعادلی و انرژی کل حالت پایه برای $Zn_{0.8750}Fe_{0.1250}Se$ و $Zn_{0.8750}Co_{0.1250}Se$ و $Zn_{0.8750}Ni_{0.1250}Se$ ۹۲
- جدول ۵-۷: مقادیر گاف انرژی برای ترکیبات $Zn_{0.8750}Fe_{0.1250}Se$ ، $Zn_{0.8750}Co_{0.1250}Se$ و $Zn_{0.8750}Ni_{0.1250}Se$ در دو حالت اسپین بالا و اسپین پایین ۹۴
- جدول ۵-۸: اختلاف مقادیر انرژی حالت پایه در فازهای مختلف مغناطیسی برای $Zn_{0.8750}Fe_{0.1250}Se$ و $Zn_{0.8750}Co_{0.1250}Se$ و $Zn_{0.8750}Ni_{0.1250}Se$ ۱۰۷
- جدول ۵-۹: گشتاور مغناطیسی کل و موضعی برای $Zn_{0.8750}TM_{0.1250}Se$ (TM=Fe, Co, Ni) ۱۰۸
- جدول ۵-۱۰: مقادیر ثابت شبکه، مدول حجمی و مشتق اول مدول حجمی برای $Zn_{0.7500}Fe_{0.2500}Se$ و $Zn_{0.7500}Co_{0.2500}Se$ و $Zn_{0.7500}Ni_{0.2500}Se$ ۱۱۰
- جدول ۵-۱۱: مقادیر گاف انرژی برای ترکیبات $Zn_{0.7500}Fe_{0.2500}Se$ ، $Zn_{0.7500}Co_{0.2500}Se$ و $Zn_{0.7500}Ni_{0.2500}Se$ در دو حالت اسپین بالا و اسپین پایین ۱۱۲
- جدول ۵-۱۲: اختلاف مقادیر انرژی حالت پایه فازهای مختلف مغناطیسی برای $Zn_{0.7500}Fe_{0.2500}Se$ و $Zn_{0.7500}Co_{0.2500}Se$ و $Zn_{0.7500}Ni_{0.2500}Se$ ۱۲۴
- جدول ۵-۱۳: گشتاور مغناطیسی کل و موضعی برای $Zn_{0.7500}TM_{0.2500}Se$ (TM=Fe, Co, Ni) ۱۲۵

فصل اول

مقدمه ای بر نيمرساناي هاي گروه II-VI و معرفي

سلنيدرومي

۱-۱ مقدمه

نیمرساناهای مرکب شامل عناصر مختلف، بازه وسیعی از خصوصیات فیزیکی را دارا می‌باشند. در بین این ترکیبات، نیمرساناهای گروه II-VI همواره از اهمیت بسزایی برخوردار بوده‌اند. برای بیش از یک دهه نیمرساناهای II-VI به دلیل امکان کاربرد در وسایل اپتوالکترونیک مورد توجه قرار گرفتند. به دلیل پهنای گاف نواری، این گروه از نیمرساناها گسیلنده های مؤثری در ناحیه آبی بیناب نور مرئی به شمار می‌آیند [۱-۳]. همچنین این ترکیبات انتخاب مناسبی جهت جایگزینی با موادی نظیر GaN برای ساخت دیودهای لیزری گسیلنده نور می‌باشند.

علی‌رغم تشابهات یکسان هر کدام از ترکیبات نیمرسانای II-VI خصوصیات فیزیکی جدید و خاص خودشان را دارا می‌باشند. این ترکیبات اغلب به شکل ساختارهای مکعبی (زینک بلند)^۱ و یا شش گوشه (ورتسایت)^۲ متبلور می‌شوند.

نوع گاف نواری می‌تواند تأثیر قابل توجهی بر روی خصلت‌های ترکیبات نیمرسانا مانند جذب اپتیکی، رسانش الکتریکی و شاخص بازگشت داشته باشد. گاف نواری نیمرساناها معمولاً به دو دسته مستقیم^۳ و غیرمستقیم^۴ تقسیم می‌شوند. در نیمرساناها با گاف نواری مستقیم به دلیل اینکه باز ترکیب حامل ها یک فرایند گذار مرتبه اول است (بدون نیاز به حضور فونون)، نسبت به نیمرساناهای با گاف نواری غیر مستقیم اهمیت بیشتری دارند.

ترکیبات گروه II-VI که گاف نواری آنها مستقیم است کاربردهای بیشتری در ساخت قطعات اپتوالکترونیکی دارند. از آنها می‌توان برای ساخت قطعاتی نظیر دیودهای نور گسیل و آشکارسازهای فرابنفش و لیزرهای نیمرسانا و... استفاده نمود [۴].

¹ Wurtzite

² Zinc Blend

³ Direct band gap

⁴ Indirect band gap

۱-۲ نوع پیوند

جایگاه‌های شبکه ای چهاروجهی که ساختار زینک بلند و ورتسایت را تشکیل می‌دهند، پیوند هم قطبی^۱، پیوند آمیخته کووالانسی-یونی^۲ و پیوند خنثی^۳ را برای تشکیل این ساختارها پیشنهاد می‌کند. در پیوند هم قطبی توابع موج الکترونی اتم ها دارای هیبریداسیون sp^3 بوده و در چهار مسیر مستقل می‌توانند ترکیب شوند. در ترکیبات گروه II-VI که به طور متوسط چهار الکترون به ازای هر اتم برای برقراری پیوند وجود دارد، فرایند بنیادی مشابهی رخ می‌دهد، ولی به علت تفاوت در بار یون های اشغال کننده‌ی جایگاه های شبکه، منجر به بروز تغییراتی در ویژگی های پیوند می‌شوند. برای مثال می‌توان به تفاوت در پیوند CdTe که یون های cd^{2+} و Te^{2-} در جایگاه های شبکه آن قرار دارند و الماس با یون های C^{4+} که دارای پیوند هم قطب خالص است اشاره کرد.

ممکن است به جای جفت شدگی اسپین الکترون های اتم ها که پیوند هم قطب را شکل می‌دهند، تبادل الکترون رخ دهد. این فرایند منجر به جاذبه الکترواستاتیکی یونی شده و پیوند یونی شکل می‌گیرد. در ترکیبات گروه II-VI پیوندهای هم قطب به میزان قابل توجهی وجود دارند، پیوندهای یونی نیز همزمان با پیوندهای هم‌قطب اما با نسبت کمتر حضور دارند. قدرت پیوندهای یونی با کاهش وزن اتمی در عناصر افزایش می‌یابد، یعنی از HgTe تا ZnS کاهش می‌یابد. پیوند یونی اثر مقاومت بخشی روی شبکه داشته و می‌تواند باعث افزایش نقطه ذوب و کاهش گاف نواری گردد.

اگر یک الکترون بین اتم های A و B پل بزند، مرکز بار آن در نقطه وسط پل قرار دارد، از آن جایی که الکترون های ظرفیت آثار بار یون ها را می‌پوشانند، هنگامی که پل الکترون به سمت اتم های B نزدیکتر می‌شود، به نقطه ای خواهد رسید که بار اتمی مؤثر شبکه صفر می‌شود، این حالت بیانگر پیوند خنثی

¹ Homopolar Bond

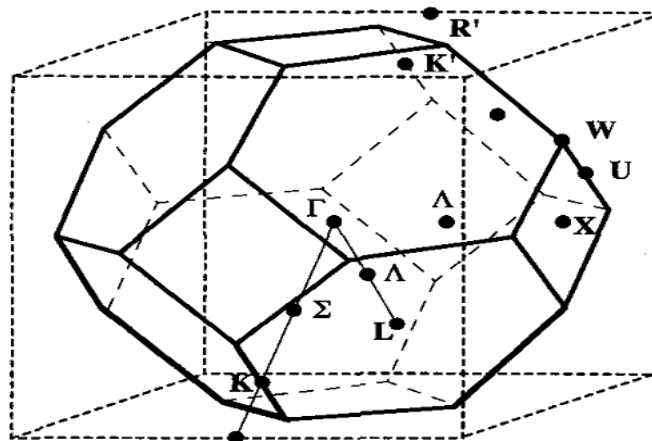
² Mixed Covalenc-Ionic Bond

³ Neutral Bond

است که با AB بیان می‌شود. در عمل می‌توان نشان داد که پیوند در ترکیب های II-VI تقریباً خنثی است [۵].

۳-۱ ساختار نواری، گاف انرژی و ثابت شبکه ترکیبات II-VI

وقتی که اتم‌ها برای شکل‌گیری بلور به حد کافی به یکدیگر نزدیک می‌شوند، اربیتال‌های الکترونی همپوشانی کرده و هر الکترون در نتیجه قانون پائولی^۱ تراز انرژی متفاوتی ایجاد می‌کند. ساختارهای نواری شکل گرفته را می‌توان از حل معادله شرودینگر در یک پتانسیل دوره‌ای بدست آورد. برای نشان دادن انرژی‌های الکترون کافی است، انرژی را به عنوان تابعی از عدد موج نمایش دهیم. فضای عدد موج برای سلول واحد منطقه اول بریلوئن^۲ نامیده می‌شود [۶]. شکل ۱-۱ منطقه اول بریلوئن را برای ساختار زینک بلند^۳ نشان می‌دهد.



شکل ۱-۱: منطقه اول بریلوئن در ساختار زینک بلند [۶].

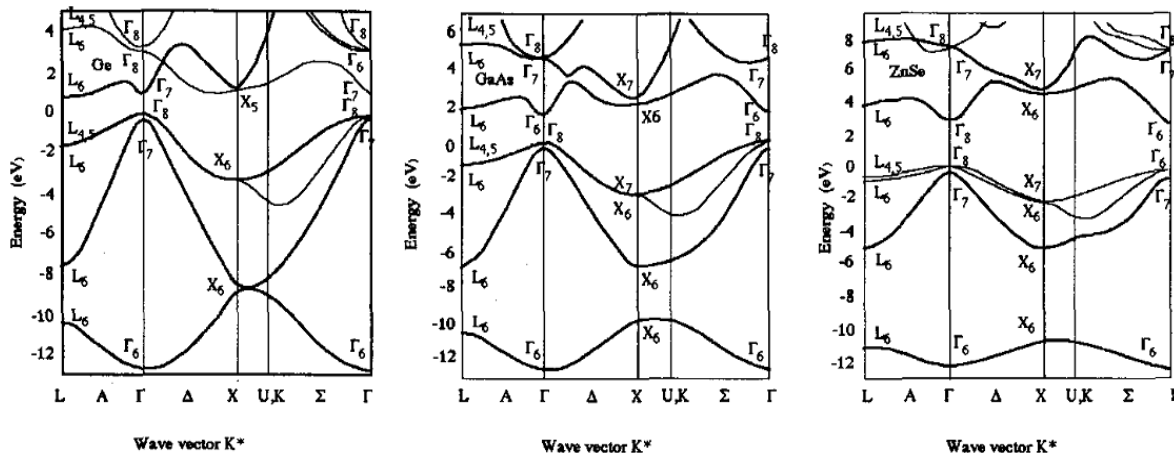
ساختار نواری یک ماده معین کننده نوارهای مجاز انرژی است که در یک بلور ایجاد شده است. در نیمرساناهای الکترون‌ها در محدوده‌ی معینی از انرژی امکان حضور ندارند که به این محدوده‌ی انرژی، گاف

¹ pauli law

² First Brillouin Zone

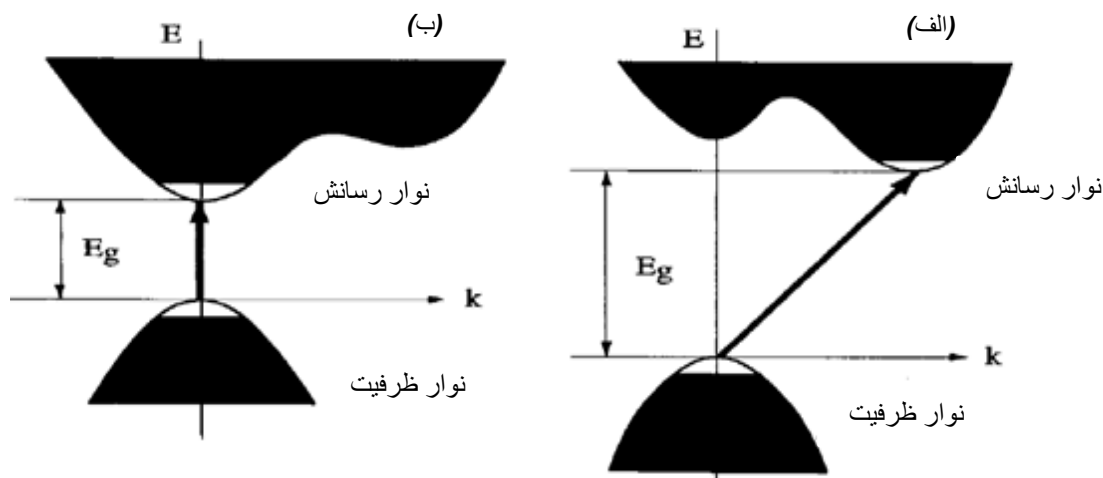
³ Zinc blende

نواری گفته می‌شود. در شکل ۱-۲ نمونه‌ای از ساختارهای نواری محاسبه شده برای ترکیبات نیمرسانای ZnSe, GaAs و Ge نشان شده است [۷].



شکل ۱-۲: ساختار نواری برای نیمرسانای ZnSe, GaAs و Ge [۷].

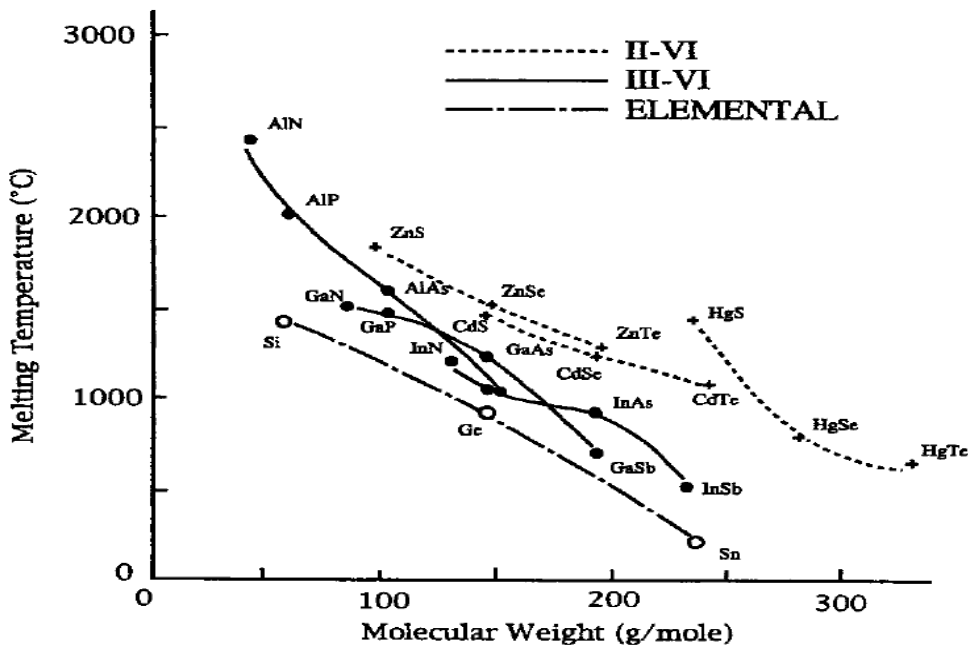
نیمرساناهای مرکب به دو گروه با گاف نواری مستقیم و غیر مستقیم تقسیم بندی می‌شوند. با توجه به بقاء اندازه حرکت در یک نمونه با گاف انرژی مستقیم، چنانچه در شکل ۱-۳-ب داده شده است، الکترون ها می‌توانند از نوار ظرفیت به نوار رسانش بدون برهم کنش فونونی (جذب یا گسیل فونون) گذار نمایند.



شکل ۱-۳: انواع گاف نواری (الف) غیر مستقیم (ب) مستقیم [۸].

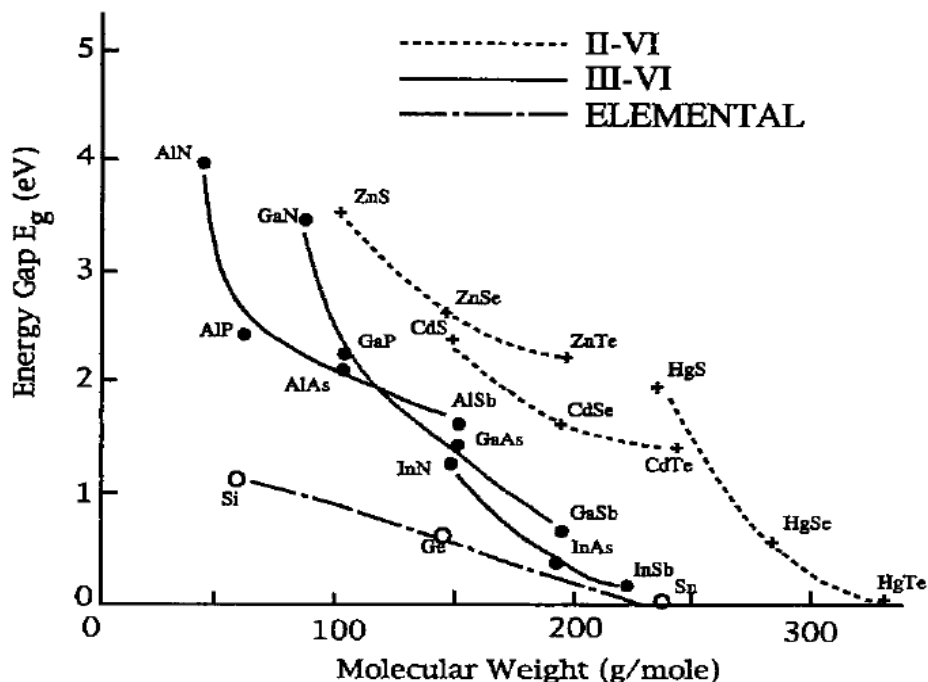
در موادی که دارای گاف نواری غیرمستقیم می‌باشند، همان طور که در شکل ۱-۳-الف مشاهده می‌شود، گذار الکترونی با یک برهمکنش فونونی، همراه خواهد بود [۸].

ثابت شبکه بلوری در ترکیبات شامل اتم های با قطر کوچک، کوچک تر و در ترکیبات شامل اتم های با قطر بزرگ، بزرگتر است. در شکل ۱-۴ رابطه بین وزن مولکولی و نقطه ذوب بعضی از نیمرساناهای ترکیبی و عنصری نشان داده شده است [۹]. همانطور که در این شکل دیده می‌شود با افزایش وزن مولکولی نقطه ذوب کاهش می‌یابد. این می‌تواند به این دلیل باشد که با افزایش وزن مولکولی، ثابت شبکه بزرگتر می‌شود و نیروی قیدی کاهش می‌یابد. برای وزن های مولکولی مشابه روند تغییرات نقطه ذوب به صورت زیر است [۹].



شکل ۱-۴: منحنی رابطه میان نقطه ذوب و وزن مولکولی در ترکیبات نیمرسانای مختلف [۹].

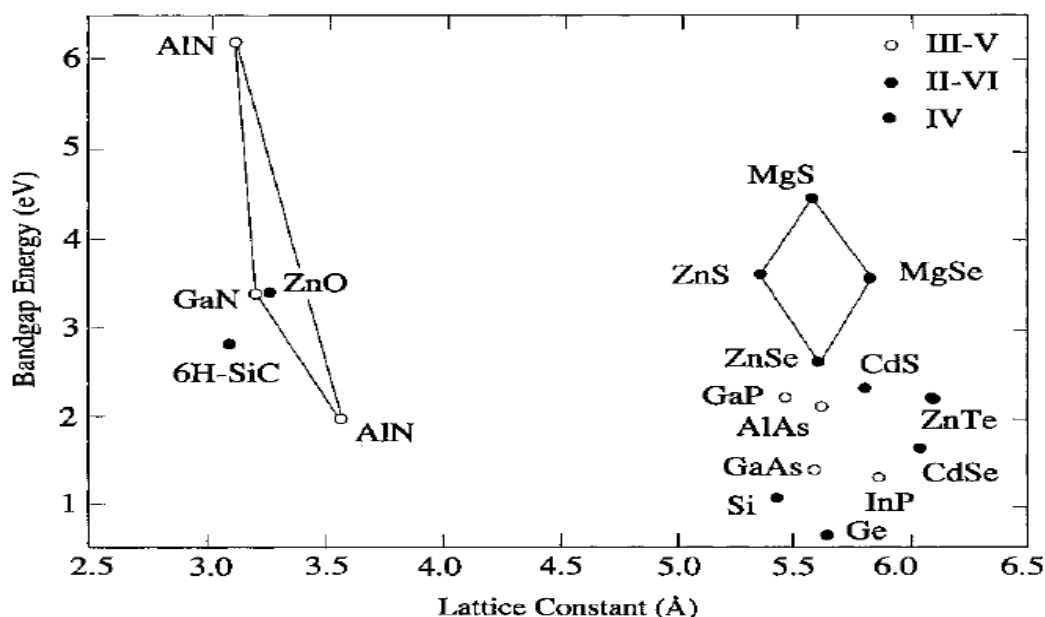
دلیل این مسئله آن است که با افزایش نیروی قیدی عدد یونی نیز افزایش می‌یابد. در شکل ۱-۵ را بپه بین گاف نواری و وزن مولکولی نشان داده شده است. با افزایش گاف نواری انرژی قیدی افزایش می‌یابد [۹].



شکل ۱-۵: رابطه میان گاف انرژی و وزن مولکولی در نیمرساناهای ترکیبی و عنصری مختلف [۹].

گستره‌ی اندازه گاف انرژی در ترکیبات نیمرسانای گروه II-VI وسیع می‌باشد به طوری که بخش قابل ملاحظه‌ای از طیف نور، از نزدیک فروسرخ (انرژی حدود $1/2\text{eV}$) تا فرابنفش (انرژی حدود $4/5\text{eV}$) را شامل می‌شود [۱۰-۱۱]. در شکل ۱-۶ رابطه میان ثابت شبکه و گاف نواری ترکیبات نیمرسانای گروه

II-VI، IV و III-V نشان داده شده است [۱۲].



شکل ۱-۶: رابطه میان گاف انرژی و ثابت شبکه در ترکیبات نیمرسانای مختلف [۱۲].

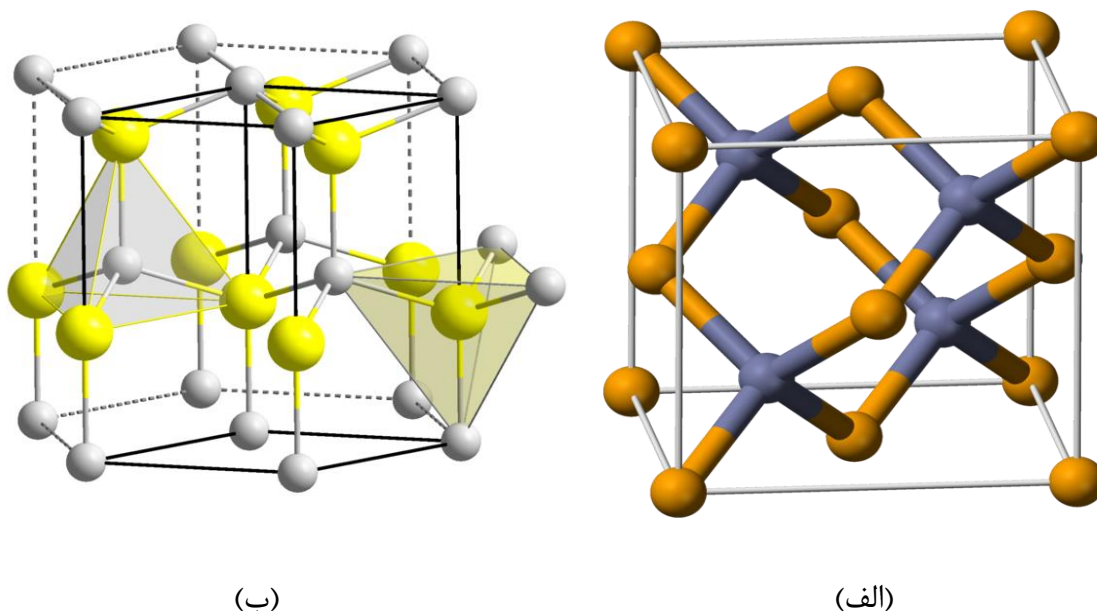
۴-۱ خواص ساختاری

چنانچه در جدول ۱-۱ نشان داده شده است بلوری شدن ترکیبات نیمرسانای گروه II-VI عموماً در ساختار زینک بلند و یا ورتسایت انجام می‌پذیرد.

جدول ۱-۱: ساختار بلوری و ثابت شبکه در ترکیبات نیمرسانای گروه II-VI [۱۳-۱۶].

ترکیب	ساختار بلوری	ثابت شبکه	
		a(Å)	c(Å)
ZnS	Zinc blende	5.41	6.26
	Wurtzite	3.82	
ZnSe	Zinc blende	5.67	6.54
	Wurtzite	4.01	
ZnTe	Zinc blende	6.10	6.99
	Wurtzite	4.27	
CdS	Zinc blende	5.83	6.75
	Wurtzite	4.13	
CdSe	Zinc blende	6.08	7.02
	Wurtzite	4.31	
CdTe	Zinc blende	6.48	9.50
HgS	Zinc blende	5.85	
	Cinnabar	4.15	
HgSe	Zinc blende	6.07	
HgTe	Zinc blende	6.46	

معمول‌ترین شکل ساختاری این ترکیبات از پیوندهای چهاروجهی ایجاد می‌شود یعنی هر اتم توسط چهار اتم مجاور خود احاطه می‌شود. این پیوندهای چهاروجهی می‌توانند تشکیل ساختاری از نوع مکعبی (زینک‌بلند) و یا شش‌گوشی (ورتسایت) دهند [۱۳-۱۴]. در شکل ۱-۷ الف و ب ساختار زینک بلند و ورتسایت به طور شماتیک نشان داده شده‌اند.



شکل ۱-۷: ساختار بلوری الف) زینک بلند ب) ورتسایت [۱۷].

روی هم چینی در ساختار زینک‌بلند خالص به صورت abcabc و در ساختار ورتسایت به صورت ababab می‌باشد. ساختار زینک‌بلند از دو شبکه مکعبی مرکز حجمی (Fcc) که در امتداد قطر اصلی به اندازه $\frac{1}{4}$ در هم فرو رفته‌اند، تشکیل شده است. ساختار ورتسایت از دو شبکه شش‌گوشی تنگ‌پکیده (hcp) که نسبت به هم در امتداد محور c به اندازه $\frac{3}{8}$ جابجا شده‌اند، تشکیل می‌شود. در هر دو ساختار هر اتم در نزدیکترین همسایگی با چهار اتم از نوع دیگر و در دومین همسایگی با دوازده اتم از نوع خودش احاطه شده است. به عنوان مثال در نیمرسانای ZnSe هر اتم Zn با چهار اتم Se و دوازده اتم Zn در ساختارهای ورتسایت و زینک‌بلند احاطه شده است. وقتی که ترکیبات به صورت زینک‌بلند و ورتسایت تشکیل

می‌شوند فاصله بین اتمی در چهاروجهی‌ها بسیار مشابه یکدیگر است. در جدول ۱-۲ به برخی دیگر از خصوصیات ترکیبات نیمرسانای گروه II-VI اشاره شده است.

جدول ۱-۲: خواص فیزیکی مهم بعضی از ترکیبات نیمرسانای گروه II-VI [۱۸-۱۹].

ترکیب	ساختار بلوری	فاصله بین اتمهای غیر هم نوع (A°)	گاف ممنوعه اپتیکی (eV)	نقطه ذوب ($^\circ C$)
ZnS	Zinc blende	2.36	3.6	1830
	Wurtzite	2.35		
ZnSe	Zinc blende	2.45	2.6	1515
	Wurtzite	2.45		
ZnTe	Zinc blende	2.64	2.2	1295
CdS	Zinc blende	2.52	2.4	1750
	Wurtzite	2.52		
CdSe	Zinc blende	2.62	1.7	1258
	Wurtzite	2.63		
CdTe	Zinc blende	2.79	1.5	1098
HgS	Zinc blende	2.53	2.0	1450
HgSe	Zinc blende	2.63	0.6	800
HgTe	Zinc blende	2.80	0.02	670

به عنوان مثال در ساختارهای زینک‌بلند و ورتسایت ZnSe فاصله بین اتمی به ترتیب برابر $2/45A^\circ$ و $2/45A^\circ$ می‌باشد. همچنین فاصله بین اتمهای مشابه (کاتیون-کاتیون)^۱ در همسایگی دوم در ساختار زینک‌بلند برابر با $4/08A^\circ$ و در ساختار ورتسایت برابر با $4/012A^\circ$ می‌باشد [۲۰].

۱-۵ سلنیدروی (ZnSe)

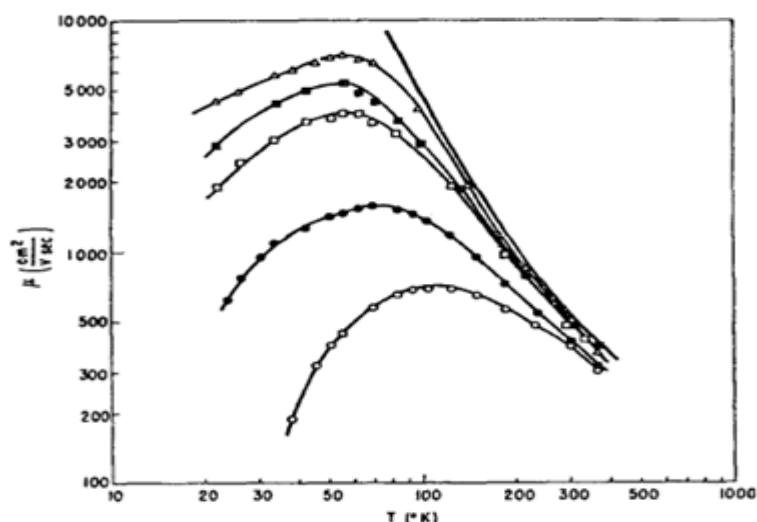
سلنیدروی یک ترکیب نیمرسانای دوتایی از گروه II-VI با رنگ زرد روشن و گاف نواری مستقیم (در حدود $2/7eV$ در دمای اتاق) است [۲۱]. از ویژگی‌های جالب این ماده می‌توان به گاف نواری پهن، مقاومت کم و حساسیت نوری زیاد آن اشاره نمود. سلنیدروی در دو ساختار ورتسایت (هگزگونال) و زینک

¹ Cation-Cation

بلند (مکعبی) متبلور می‌شود، که فاز مکعبی آن پایدارتر است. بعضی از خصوصیات دیگر ساختاری سلنیدروی در جدول ۱-۳ گزارش شده است. بستگی الکترونی ZnSe برابر با $4/0.9\text{eV}$ و تحرک الکترونی آن در دمای اتاق در حدود $530\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$ می‌باشد [۲۲]. در شکل ۱-۸ تحرک الکترونی اندازه‌گیری شده سلنیدروی به صورت تابعی از دما به ازای تراکم دهنده‌های^۱ مختلف نشان داده شده است [۲۳].

جدول ۱-۳: برخی از ویژگی‌های ساختاری سلنیدروی مکعبی [۲۴-۲۵].

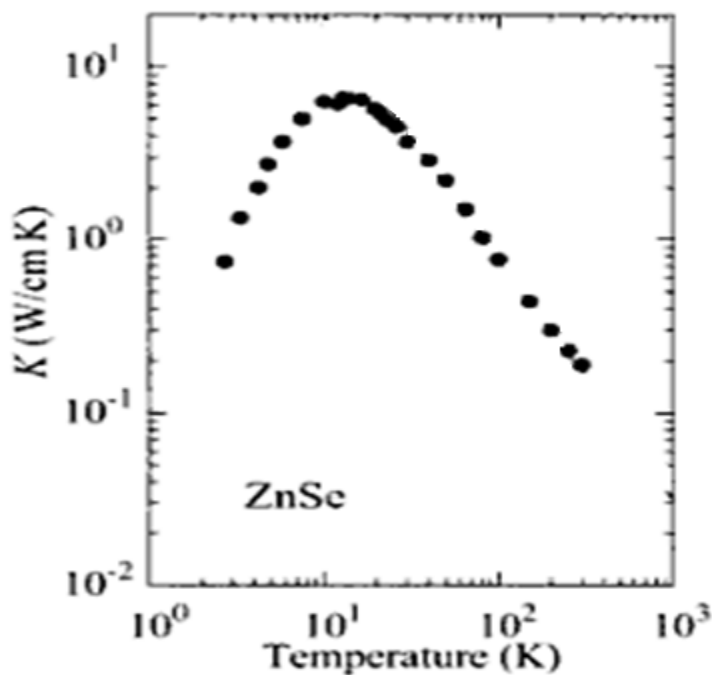
$F\bar{4}3m$	گروه فضایی
T_d	گروه نقطه‌ای
۵/۶۶۸۵	ثابت شبکه (\AA)
۴/۰۰۸۷	فاصله اتمی (کاتیون-کاتیون) (\AA)
۲/۴۵۴۸	فاصله اتمی (کاتیون-آنیون) (\AA) ^۲
۵/۲۶۲۱	چگالی جرمی (g/cm^3)
۱۴۴/۳۵	جرم مولی (g/mol)



شکل ۱-۸: تحرک الکترونی سلنیدروی بر حسب تابعی از دما برای تراکمهای دهنده مختلف [۲۳].

^۱ Donor

^۲ Catio-Anion



شکل ۱-۹: رسانندگی گرمایی سلنیدروی بر حسب تابعی از دما [۲۴].

همچنین رسانندگی گرمایی سلنیدروی در دمای اتاق حدود $0.172 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$ می‌باشد [۲۶]. که در

شکل ۱-۹ رسانندگی گرمایی سلنیدروی بر حسب تابعی از دما نشان داده شده است [۲۴].

سلنیدروی نوع-n را می‌توان مانند بیشتر ترکیبات نیمرسانای گروه II-VI، تولید نمود. رشد نوع-p این ماده دشوار است. با این حال پژوهشگران با استفاده از آرایش نیتروژن، در تولید ZnSe نوع-p تا حدودی به موفقیت دست یافته اند [۲۷].

۱-۵-۱ کاربردها

در میان نیمرساناهای مختلف گروه II-VI، سلنیدروی به دلیل داشتن گاف نواری مستقیم و پهن در ساخت آشکارساز، دیودهای نورگسیل و پنجره‌های لیزری توان بالا کاربرد دارد [۲۸].

ZnSe به دلیل تراگسیل بالا در گستره ی طول موج ۲۰۰ nm تا ۶۰۰ nm، به عنوان یک ماده ی نوری فروسرخ نیز مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲۹]. از این ماده عموماً می‌توان به عنوان پنجره ی عبوری در

بیناب سنجی IR، دوربین‌های دید در شب استفاده کرد. در سیستم های تصویربرداری گرمایی با قدرت تفکیک بالا از عدسی‌های ساخته شده از این ماده این ماده در جهت تصحیح امواج رنگی که اغلب در عدسی‌های مواد دیگر به کار رفته در چنین سیستم هایی یک عیب ذاتی است، بهره برده اند. گاف نواری ZnSe (۲,۷۶eV در دمای اتاق) با لبه‌ی جذب نوری در ۴۶۰ nm متناظر است، بنابراین از این ماده می‌توان برای ساخت دیودهای نورگسیل (در محدوده نور سبزآبی) [۳۰] و همچنین لیزرهای دیودی آبی [۳۱] استفاده نمود. به دلیل تراگسیل بالای ۹۰٪ در گستره نور مرئی و نزدیک فروسرخ، از این ماده می‌توان به عنوان لایه‌ی پنجره‌ای در ساخت سلول‌های خورشیدی استفاده نمود و بنابراین این ماده می‌تواند جایگزین مناسبی برای سولفید کادمیم (CdS) باشد [۳۲].

سلنیدروی آلاینده با تلوریم می‌تواند به عنوان آشکار ساز سوسوزن با قله تابشی ۶۴۰ nm عمل کند. بنابراین از این ترکیب می‌توان در ساخت آشکار سازهای پرتوی گاما و پرتوی X و نیز مبدل‌های فراصوت استفاده نمود [۳۲].

۱-۵-۲ مروری بر کارهای انجام شده روی ZnSe

در طی سالیان اخیر سلنید روی به دلیل ویژگی های اپتوالکترونیکی قابل توجه و بعضاً منحصر به فرد و خود مورد توجه محققین قرار گرفته است. امروزه امکان رشد لایه های نازک تک‌بلوری^۱ و چند بلوری^۲ به روشهایی نظیر روش روآراستی پرتوی مولکولی (MBE)^۳ فراهم می‌باشد.

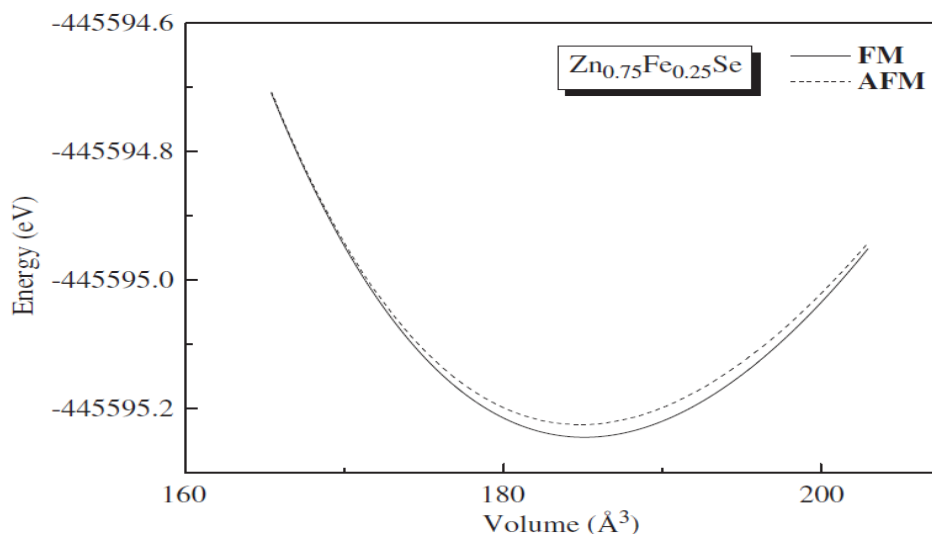
محققان بسیاری با استفاده از روش‌های محاسباتی، مطالعاتی روی ساختاری الکترونی و خواص مغناطیسی سلنیدروی انجام داده اند.

¹ Single crystal

² Poly crystal

³ Molecular Beam. Epitaxial

آماری^۱ و همکارانش با استفاده از کد محاسباتی WIEN2K و تقریب شیب گرادیان تعمیم یافته (GGA)^۲ ساختار الکترونی و چگالی حالت های موضعی و نیز خواص مغناطیسی نیمرسانای مغناطیسی رقیق شده (DMS) $Zn_{1-x}TM_xSe$ (TM=Cr, Ni, Fe, Co) را در دو فاز فرومغناطیس و آنتی فرو مغناطیس و با ۲۵٪ از TM بررسی کرده‌اند [۳۳]. با بررسی انرژی کل حالت پایه در دو فاز فرومغناطیس و آنتی فرو مغناطیس برای کلیه ترکیبات مشخص گردید که فاز پایدار فرو مغناطیس است. نتایج این بررسی برای نمونه $Zn_{0.75}Fe_{0.25}Se$ در شکل ۱-۱۰ آمده است که نشان می‌دهد فاز پایدار فرومغناطیس می‌باشد. نتایج این پژوهش نشان داد که انرژی چسبندگی $Zn_{0.75}Fe_{0.25}Se$ از $ZnSe$ بزرگتر است. همچنین در این پژوهش ساختار نواری، چگالی حالت های کلی و جزئی، گشتاور موضعی و شکافت تبدالی p-d نیز مورد بررسی قرار گرفت. این بررسی نشان داد که هیبریدشدگی p-d گشتاور مغناطیسی موضعی اتم‌های مغناطیسی آلاینده را کاهش می‌دهد و گشتاور مغناطیسی کوچکی در اتم‌های غیر مغناطیسی Zn, Se ایجاد می‌کند [۳۳].



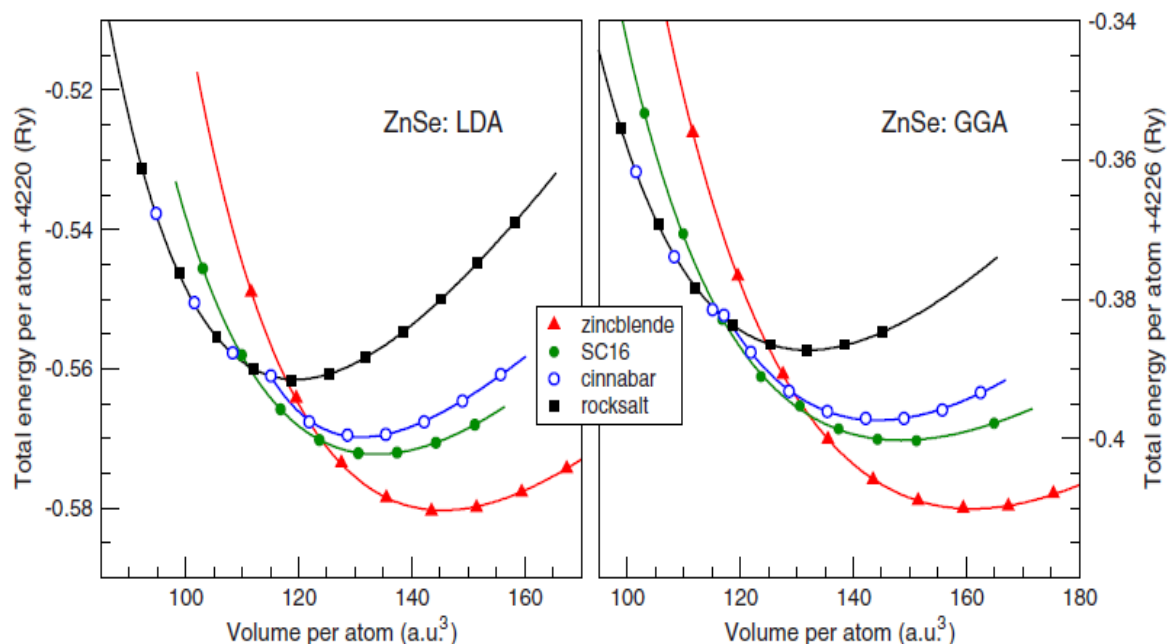
شکل ۱-۱۰: نمودار انرژی برحسب حجم تعادلی برای $Zn_{0.75}Fe_{0.25}Se$ در دو فاز فرومغناطیس و آنتی فرومغناطیس [۳۳].

¹ Amari

² Generalized Gradient Approximation

³ Diluted Magnetic Semiconductors

بریدی^۱ و همکارانش با استفاده از روش امواج تحت تقویت شده خطی با پتانسیل کامل (FP-LAPW)^۲ و در چارچوب نظریه تابعی چگالی (DFT)^۳، انرژی کل ترکیب نیمرسانای سلنیدروی را در چهار فاز مختلف تحت شرایط فشار هیدرواستاتیک محاسبه کردند [۳۴]. نتایج این بررسی نشان داد که می‌دهد در فشار پایین ساختار بلوری پایدار زینک بلند و در فشار بالا راک سالت^۴ و در فشارهای میانی دو فاز سینابار^۵ و SC16 فاز پایدار می‌باشند. محاسبات این واقعیت را نشان می‌دهد، که فاز سینابار آنتالپی بالاتری نسبت به فاز SC16 دارد. در شکل ۱-۱۱ نمودار انرژی کل بر حسب حجم تعادلی سلنیدروی برای چهار فاز زینک بلند، راک سالت، سینابار، SC16 نشان داده شده است. این بررسی نشان داد که حجم تعادلی در حالت پایه برای سلنیدروی در فاز زینک بلند برابر $145/6 \text{ bohr}^3$ می‌باشد [۳۴].



شکل ۱-۱۱: نمودار انرژی کل بر حسب حجم تعادلی در چهار فاز زینک بلند، راک سالت، سینابار و SC16 برای سلنیدروی [۳۴].

¹ Breidi

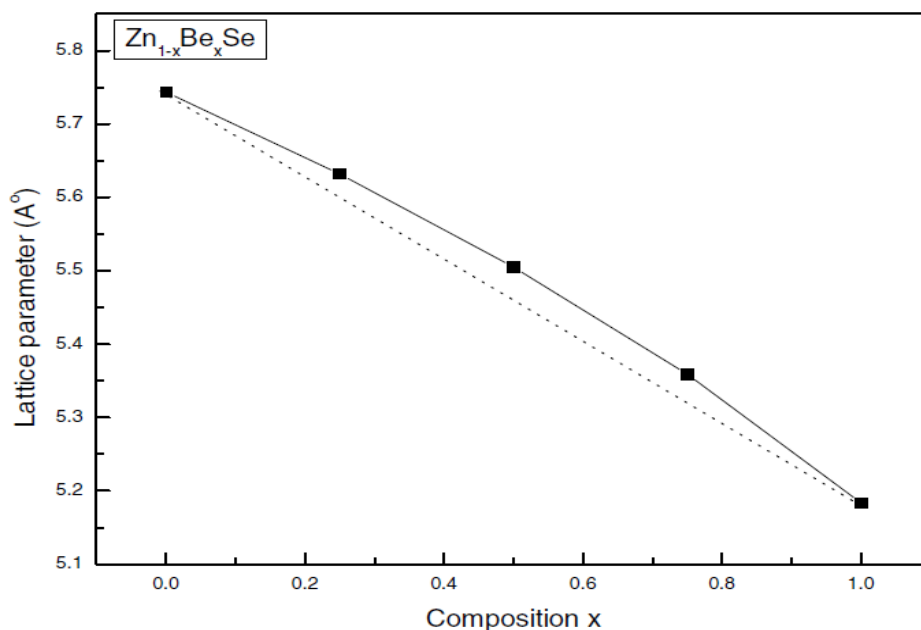
² Full potential linear augmented plane wave

³ Density Functional Theory

⁴ Rock Salt

⁵ Sinnabar

بازایز^۱ و همکارانش خواص ساختاری و الکترونی ترکیب $Zn_{1-x}Be_xSe$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75, 1$) را با روش امواج تحت تقویت شده خطی با پتانسیل کامل (FP-FAPW) و در چارچوب نظریه تابعی چگالی بررسی کرده‌اند. در این پژوهش اثر غلظت بریلیوم بر روی پارامترهایی مانند ثابت شبکه، مدول حجمی و جرم مؤثر الکترون ها (حفره ها) بررسی شد. نتایج این بررسی در شکل‌های ۱-۱۲ و ۱-۱۳ و ۱-۱۴ نشان داده شده است. این بررسی نشان داد که انحراف ثابت شبکه از قانون وگارد^۲ پیروی می‌کند و مدول حجمی به صورت خطی با درصد آلاش بریلیوم افزایش یافته و باعث افزایش سختی آلیاژ می‌شود [۳۵].

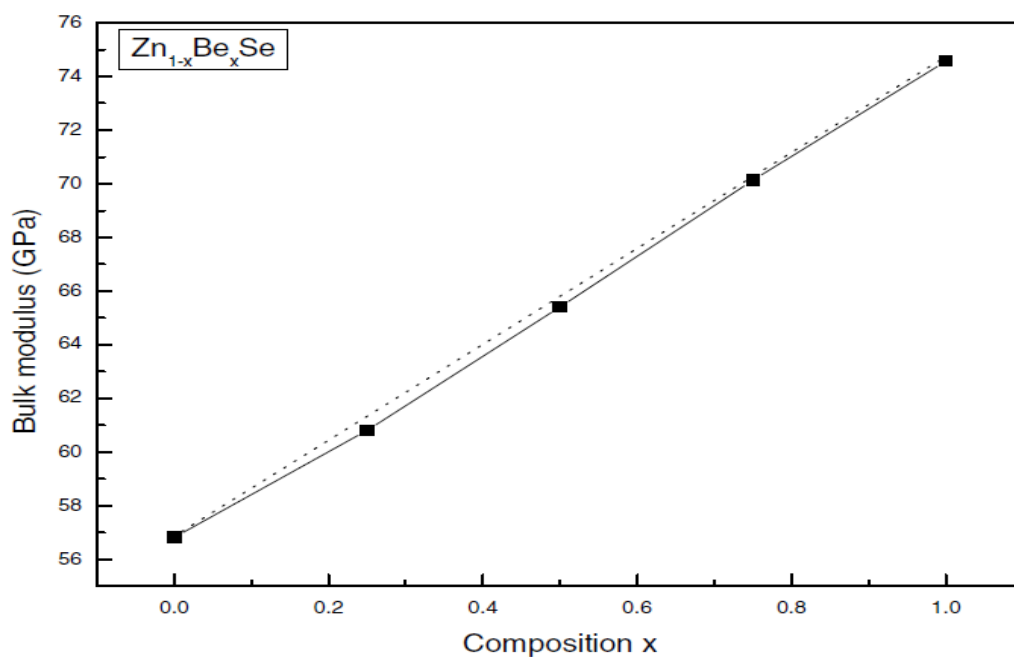


شکل ۱-۱۲: نمودار ثابت شبکه بر حسب درصد های مختلف آلیاژ بریلیوم [۳۵].

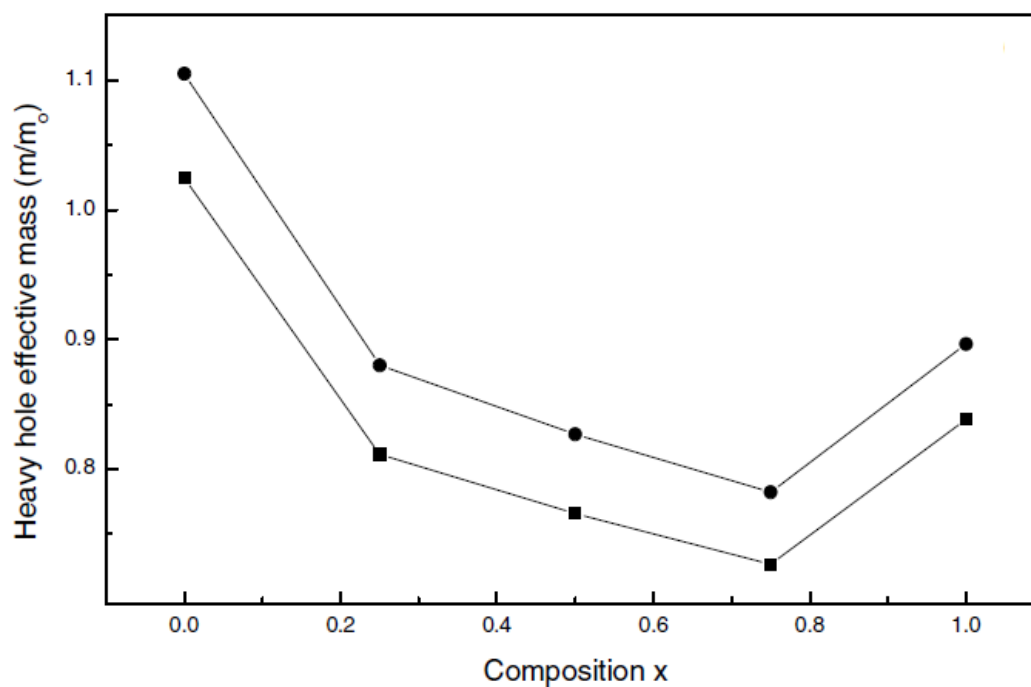
همچنین محاسبات ساختار نواری نشان داد که گاف نواری این نمونه ها در غلظت‌های مشخصی از مستقیم به غیر مستقیم تبدیل می‌شود. در شکل ۱-۱۵ تغییر اندازه گاف های نواری مستقیم و غیر مستقیم نمونه‌های بررسی شده بریلیوم بر حسب درصد آلیاژ نشان داده شده است [۳۵].

¹ Baaziz

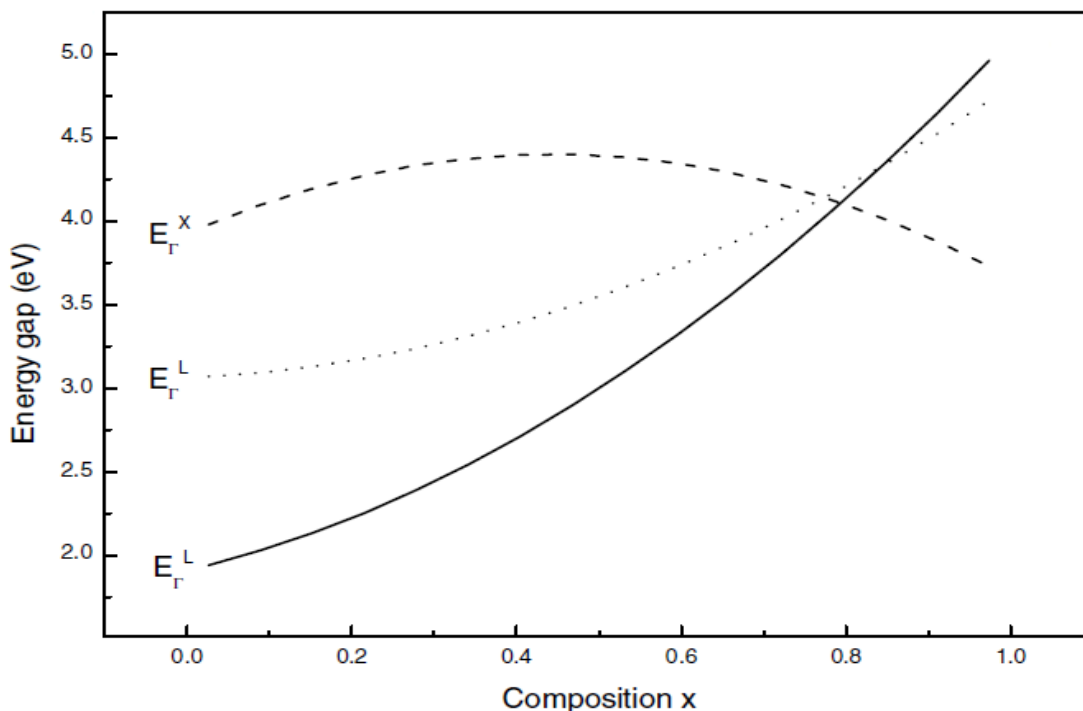
² Vegards Law



شکل ۱-۱۳: نمودار مدول حجمی بر حسب درصد های مختلف آلیش بریلیوم [۳۵].



شکل ۱-۱۴: نمودار جرم مؤثر حفره ها بر حسب درصد های مختلف آلیش بریلیوم [۳۸].



شکل ۱-۱۵: نمودار گاف انرژی بر حسب درصد های مختلف آلیاژ بریلیوم [۳۵].

احمدیان^۱ ساختار الکترونی و خواص مغناطیسی نیمرسانای مغناطیسی رقیق شده $Zn_{1-x}V_xSe$ با ساختار زینک بلند و ورتسایت را با روش امواج تقویت شده خطی با پتانسیل کامل بعلاوه اربیتال موضعی در چارچوب نظریه تابعی چگالی مورد ارزیابی قرار داد. نتیجه این بررسی نشان داد که به ازای تمامی مقادیر ۱ و $x = 0.25, 0.50, 0.75$ در هر دو ساختار بلوری زینک بلند و ورتسایت فاز پایدار فرومغناطیس است. همچنین مشخص گردید که در ساختار زینک بلند، VSe طبیعت فلزی، $Zn_{0.50}V_{0.50}Se$ طبیعت کاملاً نیمه فلزی، $Zn_{0.25}V_{0.75}S$ و $Zn_{0.75}V_{0.25}Se$ طبیعت تقریباً نیمه فلزی از خود نشان می‌دهند. گشتاور مغناطیسی کل برای ترکیب $Zn_{0.50}V_{0.50}Se$ برابر $3\mu_B$ محاسبه شده است که این مقدار صحیح تأکید کننده خاصیت نیمه فلزی آن است. در آلیاژهای $Zn_{1-x}V_xSe$ گشتاور مغناطیسی اتمی اساساً مربوط به اتم V می‌باشد و اتم‌های Zn و Se سهم اندکی در گشتاور مغناطیسی کل دارند [۳۶].

^۱ Ahmadian

باعدی^۱ و همکارانش در این مقاله‌ای به خصوصیات سلنیدروی را با استفاده از امواج تخت تقویت شده خطی با پتانسیل کامل حل کرده‌اند و از تقریب‌های GGA، GGA+U، LDA+U برای پتانسیل همبستگی تبدیلی استفاده نموده‌اند. همچنین محاسبات برای ترازهای انرژی در محدوده ۰ تا ۱۴ الکترون‌ولت با در نظر گرفتن اثر اربیتال d و انتخاب $U_{\text{eff}}=U-J$ انجام شده است. در جدول ۱-۴ مقایسه نتایج محاسباتی و تجربی برای گاف نواری، انرژی رزونانس پلاسمونی^۲، شاخص بازتاب استاتیکی^۳ و شاخص بازتاب نوری^۴ ارائه شده است [۳۷].

جدول ۱-۴: مقایسه نتایج محاسباتی و تجربی برای گاف نواری، انرژی رزونانس پلاسمونی، شاخص بازتاب استاتیکی و شاخص بازتاب در طول موج نوری [۳۷].

روش محاسباتی	گاف نواری	انرژی رزونانس پلاسمونی	شاخص بازتاب استاتیکی	شاخص بازتاب در طول موج نوری (۶۶۵nm)
GGA	۱/۵	۶/۶۲	۲/۵۶	۲/۸
GGA+U	۲/۶	۵/۷	۳/۰۴	۳/۳۴
LDA+U	۲/۵	۵/۸	۳/۰۴	۳/۳۴
روش‌های تجربی	۲/۵۸	----	۳/۰۲	۲/۴

امین و افتخار احمد^۵ با استفاده از بسته محاسباتی WIEN2K و تقریب GGA با بررسی انرژی حالت پایه سلنیدروی آلایش شده با آهن، کبالت و نیکل فاز پایدار نمونه‌های $Zn_{0.75}Ni_{0.25}Se$ و $Zn_{0.75}Fe_{0.25}Se$ را فرومغناطیس و نمونه $Zn_{0.75}Co_{0.25}Se$ را آنتی فرومغناطیس گزارش کرده‌اند. همچنین نتایج کار آن‌ها

¹ Baedi

² Energy of Plasmon resonance

³ Static refraction index

⁴ Refraction index in visible Wavelength

⁵ Amin and Iftikhar Ahmad

نشان می‌دهد که هر سه ترکیب برای اسپین بالا نیمرسانا و برای اسپین پایین رسانا می‌باشند، بنابراین در

کل هر سه ترکیب خاصیت نیمه فلزی دارند [۳۸].

فصل دوم

نظریہ تابعی چکالی

۱-۲ مقدمه

نظریه تابعی چگالی (DFT) یکی از عمومی ترین و موفق ترین تقریب های مکانیک کوانتومی برای مطالعه خواص ماده است. این نظریه یک راه مناسب و قوی برای محاسبه خواص حالت پایه برهم کنش های الکترونی را ارائه می دهد. خواص الکترونی و اپتیکی جامدات، با حالت های الکترونی آنها به طور مستقیم ارتباط دارد. از این رو محاسبه ی حالت های الکترونی و تعیین ساختار نوارهای انرژی جامدات از مهمترین مباحث پژوهشی نظری و تجربی در فیزیک ماده چگال می باشد. این روش امروزه برای محاسبه خواص ساختاری جامدات در فیزیک و انرژی بستگی مولکول ها در شیمی به کار گرفته می شود. این دستگاه ها از نظر پیچیدگی ممکن است از یک مولکول ساده با یک اتم تا یک دستگاه پیچیده مانند پروتئین ها و نانو تیوپ های کربنی متفاوت باشند. این نظریه به خصوص در توضیح و توجیه خصوصیات مغناطیسی مواد در حال گذار و ترکیب ها و آلیاژ های آنها موفقیت های قابل ملاحظه ای داشته است. روش های معمول در محاسبات ساختار الکترونی، همانند نظریه های هارتری و هارتری فوک بر اساس حل تابع موج پیچیده بس الکترونی بنا شده است. ایده اصلی نظریه تابعی چگالی جایگزین کردن تابع موج بس الکترونی با چگالی الکترونی $n(r)$ به عنوان کمیت اصلی است. تابع موج یک دستگاه بس ذره ای بستگی به $3N$ متغیر دارد ولی چگالی $n(r)$ فقط تابع سه متغیر است. دستگاه های بس ذره ای به مجموعه ای از یون ها و الکترون ها که به صورت های مختلف مانند اتم، بلور، انبوهه و... گرد هم جمع شده اند و با یکدیگر برهم کنش دارند، اطلاق می شود. اکثر خواص فیزیکی یک دستگاه بس ذره ای مثل بلور به نحوی به انرژی کل و یا تغییر در آن مربوط است. از این رو انرژی مانند یک وسیله آزمایشگاهی چند منظوره برای بررسی خواص گوناگون بلور به کار گرفته می شود. مثلاً اگر در بلوری با ساختار های متعدد به دنبال پیدا کردن پایدار ترین ساختار در یک دما و فشار معینی باشیم باید کمترین انرژی ساختار را در آن شرایط جستجو کنیم. یا اگر پارامتر تبادلی شبکه مورد نظر باشد می توان با محاسبه و مقایسه انرژی بلور به ازای مقادیر

مختلف پارامتر شبکه کم انرژی ترین حالت را تعیین و پارامتر مربوط به آن را به عنوان پارامتر تعادلی شبکه انتخاب کرد. مطالعه‌ی این سیستم‌ها به دو روش کلاسیکی و کوانتومی صورت می‌گیرد. در روش کلاسیکی برای اینکه پتانسیل در محیط‌های مختلف برای مواد گوناگون قابل استفاده باشد، در رابطه مربوط به پتانسیل به پارامترهای زیادی نیاز است که این می‌تواند باعث افزایش حجم محاسبات گردد. البته با کم کردن تعداد پارامترها ممکن است خطای پتانسیل نیز افزایش یابد.

در روش کوانتومی محاسبات بر پایه‌ی اصول کوانتومی استوار است. معادله‌ی شرودینگر برای کل هسته‌ها و الکترون‌های بلور نوشته می‌شود. در این صورت هامیلتونی موردنظر به شکل زیر خواهد بود:

$$H = \frac{-\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\nabla^2 R_i}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\nabla^2 r_i}{m_i} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\bar{R}_i - \bar{r}_j|} \quad (1-1)$$

$$+ \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\bar{r}_i - \bar{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\bar{R}_i - \bar{R}_j|}$$

که در آن N تعداد هسته‌های بلور، M_i جرم هسته‌ها، R_i مختصات هسته‌ها، m جرم الکترون و r_i مختصات الکترون‌ها می‌باشد. جمله‌ی اول رابطه ۱-۱ انرژی جنبشی هسته‌ها و جمله‌ی دوم انرژی جنبشی الکترون‌ها است. سه جمله‌ی بعدی به ترتیب برهم‌کنش کولنی بین الکترون- هسته، الکترون- الکترون و هسته- هسته می‌باشد. با حل این معادله، ویژگی‌های بلور که به طور مستقیم به رفتار الکترون‌ها مربوط می‌شوند، نظیر ساختار نوارهای انرژی، چگونگی پیوند اتم‌ها و ... تعیین می‌گردد.

اگر بخواهیم این سیستم بس‌ذره‌ای را بررسی و انرژی کل و دیگر خواص آن را محاسبه کنیم، با دو روش کلاسیکی و کوانتومی این کار انجام می‌شود. در روش کلاسیکی، یک پتانسیل فرضی در نظر گرفته می‌شود. نیروی وارد بر هر اتم و انرژی کل بلور با استفاده از این پتانسیل محاسبه می‌گردد. در این روش نتیجه‌ی حضور الکترون در پتانسیل بین اتم‌ها به‌طور غیرمستقیم مشاهده می‌گردد، اما از برهم‌کنش بین الکترون‌ها به‌طور مستقیم صحبتی به میان نمی‌آید [۳۹].

عیب روش کلاسیکی در این است که یک پتانسیل واحد برای تمام شرایط محیطی وجود ندارد و البته برای بررسی هر ماده‌ای باید یک پتانسیل خاص در نظر گرفته شود. در هر صورت تغییرپذیر بودن و وابستگی این پتانسیل به محیط، سبب بروز مشکلاتی می‌شود. به‌طور مثال، پتانسیل لنارد جونز^۱ برای بلورهای مختلف از قبیل بلورهای یونی، بلور گازهای بی‌اثر و حتی برای ساختارهای بلوری مختلف و فازهای مختلف یک ماده مقدار ثابتی ندارد. مزیت عمده‌ی این روش، سرعت بالای محاسبات است، لذا انجام آن برای سیستم‌های بزرگ، توسط کامپیوترهای معمولی، امکان‌پذیر است [۳۹].

در روش کوانتومی، یک معادله‌ی شرودینگر برای کل الکترون‌ها و هسته‌های بلور نوشته می‌شود. سپس با اعمال تقریب‌های مناسب سعی در حل این معادله‌ی شرودینگر بس‌ذره‌ای و تعیین انرژی بلور و سایر خواص ساختاری مورد نیاز، می‌شود [۳۹]. مزیت روش دوم در این است که چون محاسبات بر پایه‌ی اصول کوانتومی استوار می‌باشد، مبنای کار مستحکم و دقیق است و خواصی که منشأ کوانتومی دارند نظیر ساختار نواری، چگونگی پیوند بین اتم‌ها، شیب میدان الکتریکی و میدان مغناطیسی فوق ریز اطراف هسته و ... که در فرمول‌های کلاسیکی ظاهر نمی‌شوند، با روش کوانتومی قابل بررسی‌اند. عیب این روش نیز حجم زیاد محاسبات است. برای محاسبه‌ی ساختار نواری در بلورها، که یک مسئله‌ی بس‌ذره‌ای است، حل معادله‌ی شرودینگر با هامیلتونی که کل سیستم را توصیف می‌کند، امکان‌پذیر نمی‌باشد، لذا باید به روش‌های تقریبی متوسل شد که یکی از آن‌ها نظریه تابعی چگالی است که در ادامه به‌طور مختصر معرفی خواهد شد [۴۰-۴۱].

۲-۲ تقریب بورن – اپن هایمر^۲

چون جرم الکترون‌ها خیلی کمتر از جرم اتم است، لذا تنها حرکت الکترون‌ها در نظر گرفته می‌شود و از حرکت یون‌ها صرف نظر می‌گردد. بنابراین می‌توان از انرژی جنبشی هسته‌ها در برابر انرژی جنبشی

^۱ Lennard-Jones potential

^۲ Born – Oppenheimer Approximation

الکترون‌ها چشم پوشی کرد. این تقریب را، تقریب بورن-اپن هایمر یا تقریب بی دررو^۱ می‌گویند. در نتیجه هامیلتونی با در نظر گرفتن هسته‌های ساکن به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\hat{H} = T_{el} + V_{nucl-nucl} + V_{nucl-el} + V_{el-el} \quad (2-1)$$

حل مسئله‌ی بس ذره‌ای برای سیستم‌هایی با بیش از یک الکترون کار دشواری است. بنابراین برای ساده شدن مسئله، فرض می‌شود هر الکترون در یک میدان متوسط ناشی از دیگر الکترون‌ها حرکت می‌کند. به این ترتیب معادله‌ی شرودینگر بس الکترونی به یک دسته معادلات تک ذره‌ای تبدیل می‌شود. بنابراین حل سیستم N الکترونی به حل N سیستم تک الکترونی تبدیل می‌شود که به این، تقریب الکترون مستقل گفته می‌شود [۴۲].

۲-۳ تقریب هارتری^۲

در تقریب هارتری تابع موج سیستم به صورت حاصل ضرب توابع موج تک ذره‌ای در نظر گرفته می‌شود. جمله‌ی پتانسیل کولنی هسته-الکترون نیز به صورت یک پتانسیل تک ذره‌ای خارجی موثر برای الکترون‌ها در نظر گرفته می‌شود [۴۳]:

$$V_{ext} = -\sum_i \frac{Z_i e^2}{|r - R_i|} \quad (3-1)$$

در این رابطه: V_{ext} پتانسیلی است که از زمینه‌ای با بار مثبت (ناشی از هسته‌ها) به الکترون‌ها، اعمال می‌گردد.

تابع موج هارتری برای N الکترون، به صورت مجموعه‌ای از حاصل ضرب توابع موج تک ذره‌ای در نظر گرفته می‌شود:

$$\psi_H(r_1, r_2, \dots, r_N) = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2) \dots \psi_N(r_N) \quad (4-1)$$

¹ Adiabatic approximation

² Hartree Approximation

و فرض می شود هر حالت توسط یک ذره اشغال شده باشد.

مقدار چشمداشتی هامیلتونی نیز به صورت زیر است:

$$\begin{aligned} \langle \psi_H | H | \psi_H \rangle = & \sum_{i=1}^N \int d^3 r \psi_i^*(r) \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{ext}(r) \right) \psi_i(r) \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \int d^3 r d^3 r' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} |\psi_i(r)|^2 |\psi_j(r')|^2 + V_{nucl-nucl} \end{aligned} \quad (5-1)$$

با این فرض که $\psi_i(r)$ نرمالیزه باشد رابطه ی (5-1) نسبت به آن کمینه می شود:

$$\frac{\delta}{\delta \psi_i^*} \left[\langle \psi_H | H | \psi_H \rangle - \sum_{i=1}^N \{ \varepsilon_i (1 - \langle \psi_i | \psi_i \rangle) \} \right] = 0 \quad (6-1)$$

با استفاده از روش وردشی¹، کمینه کردن معادلات هارتری به شکل زیر امکان پذیر خواهد بود:

$$\left\{ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(r) + \sum_{j=1}^N \int d^3 r' \frac{e^2}{|r - r'|} |\psi_j(r')|^2 \right\} \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (7-1)$$

در صورتی که چگالی الکترون ها و پتانسیل هارتری را به صورت زیر در نظر بگیریم:

$$n(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad (8-1)$$

$$V_H(r) = \int d^3 r' n(r') \frac{e^2}{|r - r'|} \quad (9-1)$$

معادلات هارتری به صورت زیر خواهد بود:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext} + V_H \right\} \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (10-1)$$

در تقریب هارتری برای مقدار چشمداشتی انرژی کل داریم:

¹ method variational

$$\begin{aligned} \langle \psi_H | H | \psi_H \rangle &= \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{e^2 n(r)n(r')}{|r-r'|} + V_{nucl-nucl} \\ &= \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - V_H + V_{nucl-nucl} = E_H \end{aligned} \quad (11-1)$$

که در این رابطه انرژی هارتری V_H و مقدار چشمداشتی انرژی کل با E_H نشان داده شده است. در تقریب هارتری نکاتی مانند پادمتقارن بودن تابع موج بس‌ذره‌ای الکترونی و اصل طرد پائولی در نظر گرفته نشده است، به عبارت دیگر اصل طرد پائولی در نظریه هارتری صدق نمی‌کند. بنابراین، این تقریب جواب مناسبی برای تابع موج بس‌ذره‌ای ارائه نمی‌دهد. این نقص بعداً توسط فوک و اسلیتر^۱ اصلاح شد [۴۳].

۲-۴ تقریب هارتری - فوک^۲

در این تقریب اصل طرد پائولی و اسپین الکترون‌ها در نظر گرفته شده است. تابع موج سیستم که تابعی از مکان الکترون‌ها و اسپین آنهاست با دترمینان اسلیتر نمایش داده می‌شود [۴۴]:

$$\psi_{HF}(r_1\sigma_1, r_2\sigma_2, \dots, r_N\sigma_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1\sigma_1) & \psi_1(r_2\sigma_2) & \dots & \psi_1(r_N\sigma_N) \\ \psi_2(r_1\sigma_1) & \psi_2(r_2\sigma_2) & \dots & \psi_2(r_N\sigma_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(r_1\sigma_1) & \psi_N(r_2\sigma_2) & \dots & \psi_N(r_N\sigma_N) \end{vmatrix} \quad (12-1)$$

معادله‌ی هارتری - فوک همان معادله‌ی هارتری است با این تفاوت که به آن یک جمله‌ی تبدیلی، که ناشی از برهم‌کنش اسپین الکترون‌هاست، اضافه شده است. بنابراین مقدار انتظاری انرژی کل هارتری فوک با رابطه زیر داده می‌شود:

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - V_H + V_{nucl-nucl} - E_x \quad (13-1)$$

¹ Fock and Slater

² Hartree- Fock Approximation

که در آن انرژی تبادل با نماد E_x نشان داده شده و با رابطه زیر تعیین می‌شود:

$$E_x = -\sum_i \int d^3 r' \frac{e^2}{|r-r'|} \psi_j^*(r') \psi_i(r') \psi_j(r) \delta_{aij} \quad (14-1)$$

با در نظر گرفتن تبادل، انرژی‌های تک ذره‌ای کاهش پیدا می‌کند و پهنای نوار حالت‌های الکترونی اشغال شده در تقریب هارتری - فوک نسبت به تقریب هارتری افزایش می‌یابد.

حل معادله هارتری- فوک نیز دشواری‌های خاص خود را دارد. علاوه بر پیچیدگی محاسبات، روش هارتری- فوک به نتایج غیر فیزیکی منجر می‌شود که این نارسایی با استفاده از نظریه استتار^۱ بر طرف می‌شود [۴۴].

۲-۵ نظریه تابعی چگالی (DFT)

نظریه تابعی چگالی در سال ۱۹۶۴، توسط هوهنبرگ و کوهن معرفی شد و یکی از موفق‌ترین نظریه‌ها برای توصیف کوانتومی رفتار مولکول‌ها و همچنین ساختار بلوری در فیزیک می‌باشد. با این نظریه امکان شبیه سازی‌های رایانه‌ای برای محاسبه‌ی گستره‌ی وسیعی از خواص مواد فراهم می‌شود. این نظریه بر مبنای دو قضیه اساسی استوار است که توسط هوهنبرگ و کوهن به منظور مطالعه خواص حالت پایه سیستم‌های بس الکترونی ارائه شده است. طبق این قضایا یک نگاشت یک به یک بین پتانسیل خارجی که دستگاه N الکترونی تحت تاثیر آن قرار دارد و چگالی حالت پایه دستگاه وجود دارد [۴۵]. نکته دیگر آن که حالت پایه دستگاه، کمینه مقدار دارد. در ادامه دو قضیه مذکور ارائه شده‌اند.

۲-۵-۱ قضیه اول: چگالی به عنوان یک متغیر اساسی

انرژی حالت پایه کل هر سیستم بس الکترونی تابعی منحصر به فرد از چگالی الکترونی $n(\mathbf{r})$ است. به عبارت دیگر بین چگالی حالت پایه $n(\mathbf{r})$ سیستم بس الکترونی (اتم، مولکول و جامد) و پتانسیل خارجی مربوط به آن (V_{ext}) یک تناظر یک به یک وجود دارد. بنابراین چگالی ابر الکترونی، تابع یکتایی از

¹ Screening Theory

پتانسیل خارجی است و آن را با اختلاف یک ثابت جمع پذیر، به طور منحصر به فردی تعیین می‌کند. این قضیه بیان می‌کند که برای تعیین کلیه خواص بلوری تنها داشتن چگالی حالت پایه کافی است. اگر چگالی حالت پایه در دسترس باشد، پتانسیل خارجی و در نتیجه شکل هامیلتونی نیز معلوم است و با حل این معادله می‌توان تعداد ذرات N و با فرض غیر تبهگن بودن حالت پایه، تابع موج حالت پایه و دیگر خواص سیستم مورد نظر را محاسبه کرد [۴۶].

۲-۵-۲ قضیه دوم: اصل وردشی انرژی

برای هر سیستم بس الکترونی، انرژی تابعی از چگالی حالت‌ها است و برای چگالی حالت پایه مقدار کمینه را دارد. این قضیه بیانگر این است که انرژی سیستم نسبت به چگالی از اصل وردشی پیروی می‌کند. بنابراین برای محاسبه انرژی کمینه (حالت پایه) به جای اینکه انرژی را نسبت به تابع موج وردش دهیم از وردش انرژی نسبت به چگالی استفاده می‌کنیم. به عبارتی، اگر چگالی حالت پایه در هامیلتونی قرار گیرد، انرژی کمینه می‌شود. قضایای هوهنبرگ - کوهن^۱ که اساس نظریه تابعی چگالی است نشان می‌دهند که تمام خواص حالت پایه سیستم بس الکترونی برهم‌کنشی را می‌توان از روی چگالی حالت پایه به دست آورد. همچنین انرژی حالت پایه سیستم بس الکترونی از اصل وردشی نسبت به چگالی پیروی می‌کند. کوهن و شم^۲ با معرفی یک دستگاه فرضی شامل سیستمی از الکترون‌های بدون برهم‌کنش و با ارائه‌ی یک میدان متوسط موضعی شامل پتانسیل هارتری، پتانسیل خارجی و برهم‌کنش‌های همبستگی تبادلی به معادلات خودسازگاری رسیدند که با حل آن‌ها چگالی حالت پایه سیستم محاسبه می‌شود. با قرار دادن این چگالی در تابع انرژی، انرژی حالت پایه قابل محاسبه است [۴۶-۴۹].

¹ Hohenberg & Kohn

² Kohn- Sham

برای یک سیستم غیربرهمکنشی تابع موج حالت پایه بس ذره‌ای، حاصل ضرب پادمتقارن توابع موج تک الکترونی $\psi_i(r)$ (دترمینان اسلیتر) می‌باشد که هر یک از این توابع در معادله شرودینگر زیر صدق می‌کنند:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(r) \right] \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (15-1)$$

$\Psi_i(r)$ و $n(r)$ باید بگونه‌ای انتخاب شوند که کمترین انرژی ε_i بدست آید. چگالی برای چنین سیستمی از الکترون‌ها عبارتست از :

$$n(r) = \sum_{i=0}^{\infty} |\Psi_i(r)|^2 \quad (16-1)$$

چگالی حالت پایه سیستم برهمکنشی، با حل معادلات خودسازگار مجموعه معادلات تک ذره‌ای مطابق رابطه زیر بدست می‌آید:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}[n] \right] \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (17-1)$$

که در این رابطه V_{eff} با معادله زیر داده می‌شود:

$$V_{eff}[r] = V_{ion}(r) + V_H(r) + V_{ex}(r) \quad (18-1)$$

$$V_H(r) = \int dr' \frac{n(r')}{|r-r'|} \quad (19-1)$$

$$V_{ex}(r) = \frac{\partial E_{ex}[n]}{\partial n(r)} \quad (20-1)$$

این مجموعه معادلات، معادلات کوهن-شم نظریه‌ی تابعی چگالی نامیده می‌شوند و باید به روش خودسازگار حل کردند [۴۶-۴۹].

بحث بیشتر پیرامون نظریه تابعی چگالی در مرجع‌های [۵۰-۵۲] قابل دسترسی است.

۲-۶ تقریب چگالی موضعی (LDA)^۱

یک روش برای تعیین تابع همبستگی تبدالی $E_{xc}[n]$ ، تقریب چگالی موضعی است. در این تقریب برای محاسبه انرژی همبستگی تبدالی از روابط مربوط به گاز الکترون همگن به صورت موضعی استفاده می‌شود [۵۳].

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int d^3r n(r) \varepsilon^{LDA}(n(r)) \quad (21-1)$$

تقریب چگالی موضعی در گستره‌ی وسیعی از مسائل حجمی و سطحی مورد استفاده قرار می‌گیرد. از این تقریب می‌توان برای محاسبه‌ی خواص ساختاری مدول حجمی و سایر خواص ماده بهره برد [۱۴]. ولی خیلی دقیق نیست. معمولاً با این روش، انرژی‌های پیوندی و چسبندگی به طور قابل توجهی بزرگتر از مقادیر تجربی بدست می‌آیند که این می‌تواند منجر به تولید ثابت‌های شبکه و طول پیوندهای کوچکتر از مقادیر تجربی گردد. همچنین گاف نواری در تقریب LDA، معمولاً ۵۰٪ کمتر از مقدار تجربی گزارش شده، بدست می‌آید [۵۴].

۲-۷ تقریب شیب تعمیم یافته (GGA)^۲

یکی دیگر از تقریب‌هایی که برای محاسبه‌ی تابعی انرژی همبستگی تبدالی به کار می‌رود، تقریب شیب تعمیم یافته است که از تقریب چگالی موضعی دقیق تر است. انرژی همبستگی تبدالی در بسیاری از حالات ممکن است نه تنها به چگالی موضعی در ناحیه‌ی مربوطه بلکه به چگالی در نواحی مجاور نیز بستگی داشته باشد. به همین دلیل در تقریب شیب تعمیم یافته وابستگی تابعی تبدالی همبستگی به شیب چگالی نیز منظور می‌شود. به دلایل زیر می‌توان تقریب شیب تعمیم یافته را دقیق تر از تقریب چگالی موضعی دانست:

¹ Local Density Approximation

² Generalized Gradient Approximation

۱- در تقریب چگالی موضعی، انرژی همبستگی تبدالی به صورت یکتایی تعریف می‌شود، ولی در تقریب شیب تعمیم یافته به دلیل اینکه شیب چگالی نیز در محاسبات وارد می‌شود از آزادی بیشتری برای محاسبه‌ی انرژی همبستگی تبدالی بهره‌مند می‌شویم.

۲- در تقریب شیب تعمیم یافته از پارامترهای بیشتر و مقادیر بزرگ تجربی برای اتم‌ها و مولکول‌ها استفاده می‌شود و می‌تواند باعث دقیق‌تر شدن انرژی همبستگی تبدالی شود.

این تقریب، که پیچیده‌تر از تقریب چگالی موضعی (LDA) است و بیشترین کاربرد را در نظریه‌ی تابعی چگالی دارد، در سال ۱۹۹۲ توسط پردو^۱ ارائه و در سال ۱۹۹۶ توسط ارنزرف^۲ و بورک^۳ فرمول بندی شد. در تقریب GGA، انرژی همبستگی تبدالی به صورت تابعی از چگالی الکترونی و مشتق اول چگالی الکترونی در نظر گرفته می‌شود [۵۵-۵۶]:

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int d^3r n(r) \varepsilon_{xc}^{GGA}(n(r), |\nabla n(r)|) \quad (22-1)$$

۲-۸ روش‌های حل معادلات کوهن - شم

برای حل خود سازگار معادلات کوهن- شم روش‌های تقریبی زیادی مورد استفاده قرار می‌گیرد و راه‌های زیادی برای حل این مسئله تک ذره ای وجود دارد [۵۷-۵۸] که معروف‌ترین آن‌ها عبارتند از:

(۱) روش اوربیتال‌های مافین تین خطی (LMTO) [۵۹-۶۰]

(۲) روش ترکیب خطی اربیتال‌های اتمی (TB یا LCAO) [۶۱]

(۳) روش KKR [۶۲]

(۴) روش شبه پتانسیل^۷

¹ Perdow

² Ernzerhof

³ Burke

⁴ Linear Muffin - tin Orbital

² Linear Combination of Atomic Orbital or Tigh-Binding

³ Korringa.Kohn and Rostoker

⁷ Pseudo potential

۵) روش امواج تخت تقویت شده (APW)^۱ [۶۳]

۶) روش امواج تخت تقویت شده خطی (LAPW)^۲ [۶۴]

۷) روش امواج تخت تقویت شده خطی با پتانسیل کامل (FP-LAPW)^۳

روش مورد استفاده در این تحقیق روش امواج تخت تقویت شده خطی با پتانسیل کامل (FP-LAPW) می باشد که مدل بهبود یافته روش امواج تخت تقویت شده (APW) است. این مدل در ادامه معرفی شده است [۶۳].

۲-۹ روش امواج تخت تقویت شده (APW)

در این روش، اطراف هسته‌ها کره‌هایی با شعاع اختیاری در نظر گرفته می‌شود، به طوری که با یکدیگر همپوشانی نداشته باشند. این کره‌ها به کره‌ی مافین تین^۴ معروف هستند. الکترون‌های درون کره‌ها، الکترون‌های مغزه و الکترون‌های بیرون کره، الکترون‌های ظرفیت نامیده می‌شوند. روش امواج تخت تقویت شده که دوگانگی رفتار الکترون‌های ظرفیت در آن لحاظ شده است، توسط اسلیتر^۵ در سال ۱۹۳۷ مطرح گردید. در این روش پتانسیل مؤثر برای نواحی داخل و بیرون کره‌ی مافین تین به صورت زیر است [۵۸-۶۳]:

$$V_{eff} = \begin{cases} 0 & |r - R_i| > r_{MT} \\ V_{MT}(|r - R_i|) & |r - R_i| < r_{MT} \end{cases} \quad (۲۳-۱)$$

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

^۱ Augmented Plane Wave

^۲ Linear Augmented Plane wave

^۳ Full potential Linear Augmented plane wave

^۴ Muffin-Tin sphere

^۵ Slater

$$\phi_{K,E}(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{ikr} & |r - R_i| > r_{MT} \\ \sum_{i,m} a_{im}(k, \varepsilon) u_i(r_i, \varepsilon) Y_{im}(\theta, \phi) & |r - R_i| < r_{MT} \end{cases} \quad (24-1)$$

که در آن حجم سلول اولیه با V و بردار موج در منطقه کاهش‌ناپذیر بریلوئن با K داده شده‌اند.

۲-۱۰ روش امواج تخت تقویت شده‌ی خطی (LAPW)

در روش APW مشکلاتی مانند ناپیوستگی مشتق در سطح کره‌ها یا حجم زیاد محاسبات و محدودیت به پتانسیل مافین تین وجود دارد. روش LAPW، توسط اندرسون^۱ در سال ۱۹۷۵ پیشنهاد شد. در این روش تابع موج و مشتق آن در عبور از مرز کره‌ی مافین تین پیوسته است. توابع موج بین اتمی به صورت امواج تخت و مشابه روش APW است اما توابع موج درون کره‌های مافین تین با روش APW متفاوت هستند.

با بسط تیلور $u(r, \varepsilon)$ حول یک انرژی ثابت ε_1 داریم:

$$u_i(r, \varepsilon) = u_i(r, \varepsilon_1) + \dot{u}_i(r, \varepsilon_1)(\varepsilon - \varepsilon_1) + \dots \quad (32-1)$$

$$\dot{u}_i(r, \varepsilon_1) = \left. \frac{du_i(r, \varepsilon)}{d\varepsilon} \right|_{\varepsilon=\varepsilon_1} \quad (33-1)$$

و برای توابع موج پایه داریم:

$$\phi_k(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{ikr} & |r - R_i| > r_{MT} \\ \sum_{i,m} [a_{im}(k) u_i(r_i, \varepsilon_1) + b_{im}(k) \dot{u}_i(r_i, \varepsilon_1)] Y_{im}(\theta, \phi) & |r - R_i| < r_{MT} \end{cases} \quad (34-1)$$

از شرط پیوستگی توابع موج روی مرز می‌توان ضرایب بسط a_{lm} و b_{lm} بدست می‌آیند [۶۴-۶۵].

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

¹ Andersen

روش امواج تخت تقویت شده خطی با پتانسیل کامل تعمیمی از روش LAPW می باشد که پتانسیل وارد بر الکترون را در کلی ترین حالت در نظر می گیرد و شکل خاصی برای آن فرض نمی کند. در این روش پتانسیل ها به صورت زیر بسط داده می شوند [۶۶-۶۷]:

$$V_{eff}(r) = \begin{cases} \sum_G v_{eff}(G) e^{iG \cdot r} & |r - R_i| > r_{MT} \\ \sum_{lm} v_{eff}^{lm}(r_i) Y_{lm}(\theta, \phi) & |r - R_i| < r_{MT} \end{cases} \quad (35-1)$$

درون کره مافین تین پتانسیل بر حسب هارمونیک های بلوری در بیرون کره مافین تین پتانسیل به شکل امواج تخت بسط داده می شود.

بکار بردن هارمونیک بلوری بجای هارمونیک های کروی باعث افزایش فضای ذخیره سازی داده ها و افزایش سرعت محاسبات می گردد. بقیه محاسبات در روش FP-LAPW تا مرحله ساختن توابع پایه Φ_{Kn} و ترکیب آن ها برای ساختن توابع موج کوهن- شم Ψ_K ، مشابه روش LAPW است. در این روش هیچ تقریبی روی پتانسیل ها اعمال نشده و آنها را به شکل کلی و واقعی در نظر می گیرند، به همین دلیل این روش را روش امواج تخت افزوده شده خطی با پتانسیل کامل (FP-LAPW) می نامند [۶۶-۶۷].

فصل سوم

محاسبات کامپیوتری

۳-۱ مقدمه‌ای بر شبیه‌سازی کامپیوتری

در گذشته شبیه‌سازی کامپیوتری به منظور تولید دوباره اطلاعات تجربی بکار گرفته می‌شد، اما امروزه این تکنیک سعی در به دست آوردن اطلاعات تازه‌ای در مورد خواص مواد دارد. با این اوصاف شبیه‌سازی کامپیوتری به ابزاری سودمند تبدیل و ما را به سمت پیشگویی‌های دقیق و قابل اطمینان در سیستم‌های پیچیده رهنمون می‌سازد. از جمله خواص الکترونی جالب که در سال‌های اخیر امکان محاسبه آن با روش‌های شبیه‌سازی کامپیوتری فراهم شده، چگالی الکترونی اطراف بلور می‌باشد، که غیر یکنواختی چگالی بار را نشان می‌دهد.

روش‌های شبیه‌سازی را می‌توان به دو گروه دسته‌بندی کرد: الف- گروهی که در آن از پتانسیل‌های بین اتمی استفاده می‌شود. و ب- گروهی که در آن به حل معادله شرودینگر پرداخته می‌شود [۶۸].

پتانسیل‌های بین اتمی توابعی تحلیلی و عددی هستند که تغییر در انرژی ساختار را به صورت تابعی از فاصله اتمی بیان می‌کنند. پتانسیل‌هایی که برای چنین منظوری استفاده می‌شوند، از طریق هماهنگی با داده‌های تجربی به دست می‌آیند [۶۹]، سپس در محاسبات دینامیک مولکولی، محاسبات مونت کارلو برای کمینه‌کردن انرژی به کار می‌روند.

محاسبات دینامیک مولکولی، روش‌هایی دینامیکی هستند که در آن نوسانات شبکه بلوری که با استفاده از قانون نیوتن توصیف می‌شوند، در نظر گرفته می‌شوند. کاربرد اساسی محاسبات مونت کارلو در فیزیک آماری است که در آن ساختارها از طریق قراردادن یونها در پایه‌های درون شبکه در یک مد تصادفی شکل می‌گیرند. شبیه‌سازی که بر اساس شبکه ایستا صورت می‌گیرد، توصیف مناسبی برای بررسی خواص مهم بلورهای یونی است که در گستره وسیعی به کار گرفته می‌شود [۷۰]. هر ویژگی که آشکارا به ساختار الکترونی ماده وابسته باشد را می‌توان شبیه‌سازی کرد. محاسبات ساختار الکترونی که به کمک حل معادله شرودینگر انجام می‌شود، از نظر محاسباتی پیچیده‌تر هستند اما ممکن است منجر به نتایج دقیق‌تری

شوند. یکی از نقش‌های بسیار مهم محاسبات مکانیک کوانتومی، تعیین پارامترهای قابل قبول برای پتانسیل‌های بین اتمی می‌باشد [۷۱]. محاسبات دینامیک مولکولی در مقایسه با رهیافت شبکه ایستا محاسبات بیشتری را در بر می‌گیرد، اما تنها محدود به استفاده در مقیاس بسیار کوتاه است زیرا فقط قادر به پیشگویی خواص در مقیاس‌های کوچک می‌باشد.

نقطه شروع برای هر گونه شبیه‌سازی کامپیوتری درست، استفاده از شبکه کامل است. در شبکه کامل تمام اتم‌ها در موقعیت ایده‌آلشان قرار دارند و یاخته بسیط تا بینهایت تکرار شده است اما در واقعیت چیزی به عنوان شبکه کامل وجود ندارد و تمامی مواد نقص‌هایی از قبیل نقص‌های نقطه‌ای^۱، نقص‌های خطی^۲ یا نقص‌های صفحه‌ای^۳ دارند. به عنوان مثال جای خالی اکسیژن در شبکه یک نقص نقطه‌ای است و یا جابجایی^۴ یک سری اتم در شبکه یک نقص خطی محسوب می‌شود. از جمله نقص‌های صفحه‌ای می‌توان به وجود مرزخانه‌ها^۵ اشاره کرد. از آن جا که اندازه کوچک نقص‌های نقطه‌ای را نمی‌توان مستقیماً در آزمایشگاه مشاهده نمود، لذا تاثیر چنین نقص‌هایی در شبکه واضح نمی‌باشد. شبیه‌سازی اتمی توانایی دستکاری اتم‌های خاص را دارد. بنابراین می‌توان نقص‌های نقطه‌ای را نیز شبیه‌سازی کرد و در نتیجه فهم بسیاری از مکانیزم‌ها را امکان‌پذیر می‌سازد. نقص‌های شبکه می‌توانند ذاتی یا غیر ذاتی باشند. نقص‌های ذاتی در مواد خالص ناشی از برانگیختگی شبکه هستند، در حالیکه نقص‌های غیر ذاتی از اضافه‌شدن ناخالصی یا یون‌های اضافی در شبکه پدید می‌آیند. در شبیه‌سازی کامپیوتری انجام شده در این پایان‌نامه از توابع چگالی الکترونی استفاده شده است.

۳-۲ نرم‌افزار مورد استفاده در محاسبات

¹ Point Defect

² Line Defect

³ Planer Defect

⁴ Dislocation

⁵ Grain Boundary

محاسبات این پروژه به کمک نرم‌افزار Wien2k انجام شده که به زبان Fortran90 توسط بلاها و شوارز^۱ نوشته شده است [۷۲-۷۵]. از آنجا که در آن، برنامه‌ها از طریق پوسته‌هایی (C-Shell) به یکدیگر پیوند می‌یابند، این نرم‌افزار در محیط سیستم عامل لینوکس اجرا می‌گردد. این برنامه برای محاسبات نظری ساختار الکترونی جامدات بلوری و سایر خواص آنها، با حل معادلات تک ذره‌ای کوهن-شم به کمک روش ساختار الکترونی خودسازگار اقدام به یافتن ویژه توابع معادلات کوهن-شم و نیز ویژه مقادیر انرژی جامدات بلوری می‌کند و به دنبال آن سایر خواص بلور را پیشگویی می‌کند.

برای انجام محاسبات نیاز به شناخت دقیق ساختار بلور با استفاده از اطلاعات و داده‌های تجربی از قبیل نوع شبکه، زوایای بین بردار اصلی α , β , γ و مکان اتم‌ها در سلول واحد، تقارن فضایی داریم. برای انجام بهتر محاسبات و نداشتن رفتاری مشابه با همه الکترون‌ها باید بین الکترون‌های یک اتم تفاوت قائل شد. در هر اتم، الکترون‌ها با توجه به فاصله از هسته، نام و نقش‌های متفاوتی می‌پذیرند: الکترون‌های مغزی، الکترون‌های شبه مغزی و الکترون‌های ظرفیت.

تفکیک الکترون‌های ظرفیت و الکترون‌های مغزی عموماً با مقایسه انرژی آن‌ها صورت می‌پذیرد. چنانچه انرژی آن‌ها از حد معینی بیشتر باشد به عنوان الکترون ظرفیت و در صورت انرژی کمتر به عنوان الکترون‌های مغزی در نظر گرفته می‌شوند.

به طور خلاصه الکترون‌هایی که بسیار نزدیک به هسته اتم قرار دارند و به طور کامل در درون کره‌های مافین تین فرضی حول هر اتم محصور شده‌اند، الکترون‌های مغزی نامیده می‌شوند. چنین الکترون‌هایی تمام بارشان کاملاً درون این کره‌ها قرار می‌گیرد. انرژی این الکترون‌ها بیش از ۷ تا $10 Ry$ زیر انرژی فرمی است. نقش این الکترون‌ها در ایجاد پیوند ناچیز و انرژی آن‌ها کم است. تابع موج الکترون‌های مغزی تنها درون ناحیه محدود کره مافین-تین جایگزیده است. پتانسیل برای محاسبات مربوط به الکترون‌های

¹ Blaha and Schwarz

مغزی به صورت کروی و شعاعی در نظر گرفته می‌شوند. برای حل معادله کوهن-شم مربوط به آن‌ها نیازی به بسط تابع موج بر حسب توابع پایه نیست بلکه از کدهای اتم استفاده می‌شود. با تقسیم‌بندی لگاریتمی فضای درون کره مافین-تین و با به کار بردن روشهای عددی و به صورت خودسازگار می‌توان جواب معادلات کوهن-شم مربوط به آن‌ها را محاسبه نمود.

الکترون‌هایی که فاصله آن‌ها تا هسته به اندازه‌ای است که بار آن‌ها به طور کامل در درون کره مافین-تین قرار ندارند، بلکه درصدی از آن به بیرون کره اتمی نشت پیدا می‌کند، الکترون‌های شبه مغزی نامیده می‌شود. انرژی این الکترون‌ها در حدود ۱ تا $7 Ry$ زیر انرژی فرمی است. این الکترون‌ها رفتاری بین الکترون‌های ظرفیت و الکترون‌های مغزی دارند، اما از آنجا که مانند الکترون‌های مغزی جایگزیده نیستند، تابع موج آن‌ها در خارج از کره مافین-تین نیز تا حدی گسترش دارد. بنابراین نمی‌توان از پتانسیل کروی مربوط به الکترون‌های مغزی برای توصیف رفتار آن‌ها استفاده کرد. پهنای نوار (پاشندگی حالت‌های الکترونی) وابسته به الکترون‌های شبه مغزی زیاد نیست و به علت داشتن جایگزینی کم در ایجاد پیوندها نقش چندانی ندارند. برای تفاوت قائل شدن بین الکترون‌ها از واحد انرژی استفاده می‌کنیم و مرز جدایی بین الکترون‌های ظرفیت و مغزی را انرژی $6 Ry$ در می‌گیریم. الکترون‌هایی با انرژی بیش از $6 Ry$ به عنوان الکترون‌های ظرفیت در نظر گرفته می‌شود.

این نرم‌افزار نزدیکترین فاصله همسایگی یونها را محاسبه و فاصله همسایگی مرتبه دوم را نیز بر حسب فاصله مرتبه اول حساب می‌کند. با توجه به فاصله همسایگی محاسبه شده، شعاع کره مافین-تین هر اتم تخمین زده می‌شود، به نحوی که بین کره‌ها هیچ‌گونه همپوشانی رخ ندهد.

انتخاب صحیح کره مافین-تین تاثیر زیادی در فرایند محاسبات دارد، به طوری که انتخاب شعاع‌های بسیار بزرگ سبب بروز همپوشانی میان کره‌ها می‌شود. از سوی دیگر انتخاب شعاع‌های بسیار کوچک نیز حجم محاسبات را افزایش می‌دهد و تاثیر چندانی نیز در نتایج حاصله ندارد.

برای اتم‌های منزوی می‌بایست معادله نسبیتی دیراک-فوک حل می‌شود و سپس چگالی بار الکترونی و انرژی اتمهای منزوی محاسبه شوند. چگالی الکترونهاى اتمهای منزوی با یکدیگر ترکیب شده و از ترکیب همه آن‌ها چگالی بار اولیه بلور برای حل معادلات تک ذره‌ای کوهن-شم به روش خودسازگار حاصل می‌گردد. در این چرخه محاسبات مربوط به حل معادلات کوهن-شم صورت می‌گیرد. سپس با به کار بردن چگالی اولیه تولید شده، معادلات کوهن-شم به صورت خودسازگار، به نحوی که با معادلات مربوط به الکترون‌های مغزی به صورت کاملاً نسبیتی و با معادلات مربوط به الکترون‌های ظرفیت به صورت نیمه نسبیتی رفتار شود، حل می‌شوند. در حین انجام محاسبات باید تقریب لازم را برای تعیین پتانسیل همبستگی-تبادلی انتخاب کرد. در فرایند محاسبه، منطقه بریلوئن را بر اساس تقارن خاصش شبکه‌بندی کرده و به هر نقطه آن در فضای وارون بردار موج (k) خاصی نسبت می‌دهند.

در اولین مرحله از چرخه یعنی در مرحله LAPW0 با استفاده از چگالی الکترونی اولیه معادله پواسون حل می‌شود و از آنجا پتانسیل کولنی که ناشی از یونها و سایر الکترون‌ها است، محاسبه می‌گردد. پتانسیل کل نیز از رابطه $V=V_C+V_{XC}$ تعیین می‌شود. در این رابطه پتانسیل همبستگی تبادلی با V_{XC} نشان داده شد. که می‌توان آن را از تقریب‌های LDA و GGA به دست آورد. در این مرحله از چرخه، معادلات کوهن-شم برای الکترون‌های ظرفیت حل شده و در مرحله بعدی در LAPW1 با استفاده از پتانسیل کل V که در مرحله LAPW0 به دست آمد و قطری کردن ماتریس هامیلتونی، ویژه مقادیر و ویژه بردارهای کوهن-شم با حل معادلات (۱-۳) به صورت نیمه نسبیتی محاسبه می‌شوند:

$$(-\nabla^2 + v)\psi_k = E_K \psi_k \rightarrow E_K, \psi_k \quad (1-3)$$

سپس با استفاده از ویژه بردارهای به دست آمده در LAPW1 در مرحله بعدی، یعنی LAPW2، چگالی الکترون‌های ظرفیت و انرژی فرمی با رابطه (۲-۳) محاسبه می‌شوند:

$$n_{val} = \sum \psi_k^* \psi_k \rightarrow E_f, n_{val}(r) \quad (2-3)$$

در چهارمین مرحله از چرخه خودسازگار، محاسبات مربوط به الکترون‌های مغزی انجام می‌شود و در مرحله بعد با استفاده از برنامه LCORE ویژه الکترون‌های مغزی با حل معادلات (3-3) به روش هارتری-فوک به دست آمده و سپس چگالی الکترون‌های مغزی محاسبه می‌شوند. از آنجا که الکترون‌های مغزی نزدیک به هسته هستند، معادلات مربوط به آن‌ها به صورت نیمه نسبیتی و با در نظر گرفتن برهم‌کنش اسپین-مدار حل می‌شوند. در آخرین مرحله چرخه یعنی در مرحله Mixer با در نظر گرفتن پتانسیل کرولی چگالی تولید شده برای حالت‌های ظرفیت و مغزی مطابق رابطه (3-4) با یکدیگر جمع می‌شود:

$$H\psi_{nl} = E_{nl}\psi_{nl} \rightarrow n_{core}(r), E_{core} \quad (3-3)$$

$$n = n_{val}(r) + n_{var}(r) \quad (4-3)$$

چگالی لازم برای تکرار بعدی ترکیبی از چگالی محاسبه شده در این قسمت و چگالی حاصل از تکرار قبلی خواهد بود. برای جلوگیری از واگرا شدن چرخه در مراحل بعدی، چگالی تولید شده در هر مرحله به دو طریق زیر می‌توانند با چگالی مرحله قبلی خود جمع و چگالی جدید به دست آید:

الف- با استفاده از ضرایب بسط چگالی که از چندمین تکرار قبلی بدست آمده است که به روش ترکیب Broyden-II که توسط سینگ پیشنهاد شده [76]، معروف است و با رابطه (3-5) داده می‌شود.

$$n_{new}(r) = n_{old}(r) \otimes (n_{val}(r) + n_{core}(r)) \quad (5-3)$$

ب- با اضافه کردن فاکتور Q طبق رابطه (3-6) که روش Pratt نامیده می‌شود [77].

$$n_{new}(r) = (1 - Q)n_{old}(r) + Qn_{outputs}(r) \quad (6-3)$$

به طور خلاصه محاسبات چرخه خودسازگار شامل مراحل زیر است.

مرحله LAPW0: که پتانسیل را از چگالی تعیین می‌کند.

مرحله LAPW1: ویژه مقادیر و ویژه بردارهای نوار ظرفیت را محاسبه می‌کند.

مرحله LAPW2: چگالی‌های ظرفیت را از ویژه بردارها محاسبه می‌کند.

مرحله LCORE: چگالی‌ها و حالت‌های مغزی را محاسبه می‌کند.

مرحله Mixer: چگالی‌های ورودی و خروجی را مخلوط می‌کند.

پس از انجام کامل مراحل بالا چنانچه محاسبات همگرا نباشند چرخه دوباره تکرار و در صورت همگرا شدن چگالی‌ها، چرخه متوقف می‌شود.

پس از پایان محاسبات می‌توان خواص ساختاری نمونه از جمله چگالی حالت‌های کلی و جزئی، چگالی ابر الکترونی، ساختار نواری و... را به دست آورد. برای بهینه‌سازی محاسبات و به دست آوردن نتایج بهتر می‌توان اقدام به افزایش مقادیر $R_{MT} \times K_{max}$ ، G_{max} و افزایش تعداد k-point درون یاخته بسیط و یا تعیین پتانسیل همبستگی تبادلی از طریق تقریب‌های مختلف کرد. حاصلضرب $R_{MT} \times K_{max}$ تعداد توابع پایه را تعیین می‌کند.

در روش APW محدوده $5 < R_{MT} \times K_{max} < 9$ و در روش LPAW محدوده $6 < R_{MT} \times K_{max} < 10$ مقادیر مناسبی برای پارامتر همگرایی محسوب می‌شوند.

فصل چهارم

بررسی خواص ساختاری، الکترونی و مغناطیسی

سلنیدروی خالص

۴-۱ مقدمه

سلنیدروی یک نیمرسانای گروه II-VI بدلیل خصوصیتی که دارد، همواره مورد توجه دانشمندان علم فیزیک بوده است. سلنیدروی یک نیمرسانای نوع n، با گاف نواری مستقیم و پهن، در حدود $2/7\text{eV}$ در دمای اتاق، کاربردهای فراوانی در تجهیزات اپتوالکترونیکی و همچنین قابلیت کاربرد در ناحیه سبز آبی بیناب نور مرئی در LED ها و در تجهیزات فوتوولتائیک و فوتوالکتروشیمیایی را دارد. به دلیل خواص اپتیکی مانند جذب پایین در گستره وسیعی از طول موج و خاصیت پادبازتابی در ناحیه فرو سرخ و داشتن ضریب بازتاب بالا برای سایر طول موج ها در سلول‌های خورشیدی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱-۳]. ویژگی دیگری که سلنیدروی را متمایز کرده است، انتقال از فاز زینک بلند به راکسالت تحت فشار می‌باشد [۳۴].

در این فصل ما به مطالعه خواص ساختاری و الکترونی سلنیدروی خالص در فاز های مذکور می‌پردازیم. محاسبات ساختاری شامل بررسی ثابت شبکه، مدول حجمی، حجم تعادلی، انرژی حالت پایه و فشار انتقالی می‌باشد. محاسبات الکترونی شامل ساختار نواری و چگالی حالت های جزئی و کلی است. محاسبات با استفاده از روش امواج تحت تقویت شده خطی بعلاوه اربیتال‌های موضعی در چارچوب نظریه تابعی چگالی با تقریب‌های PBEsol-GGA(2008) و LDA و با کد محاسباتی WIEN2K انجام گرفته است [۷۸-۸۰].

۴-۲ محاسبات فاز زینک بلند با استفاده از تقریب‌های LDA و GGA

۴-۲-۱ تعیین پارامترهای ساختاری ورودی

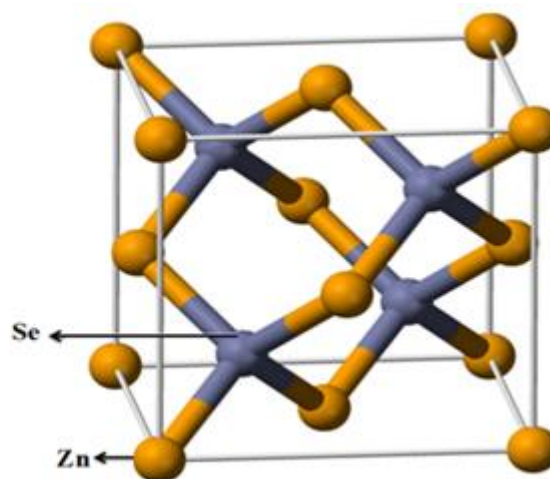
سلنیدروی در شرایط محیطی و حالت تعادل ترمودینامیکی دارای ساختار زینک بلند می‌باشد، این ساختار

دارای سلول واحد مکعبی با ثابت شبکه تجربی $a=b=c$ و $a=5/6685\text{\AA}$ و گروه فضایی $F43m(216)$ و زوایای $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ می باشد [۲۵].

موقعیت اتم‌های روی و سلنیم با توجه به سلول واحد بلور سلنیدروی در فاز زینک‌بلند در شکل (۴-۱) آورده شده است، که به صورت زیر می باشد:

Zn: (0, 0, 0)

Se: ($1/4, 1/4, 1/4$)



شکل ۴-۱: سلول واحد بلور سلنیدروی در فاز زینک‌بلند [۱۷].

آرایش الکترونی عناصر تشکیل دهنده ZnSe به صورت زیر است:

Zn: فلز واسطه با آرایش الکترونی $[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2$

Se: عنصر غیر فلزی با آرایش الکترونی $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^4$

شعاع کره‌های مافین تین حول هر اتم با توجه به فاصله طول پیوند (فاصله نزدیک ترین همسایگی) تخمین زده می‌شود. در صورتی که شعاع کره مافین تین کوچک انتخاب شود، باعث افزایش حجم محاسبات شده از طرفی سبب می‌شود، که مقداری از بار مغزه از درون کره اتمی به خارج نشت کند و در صورت بزرگ بودن موجب بروز همپوشانی بین گروه‌های اتمی و در نتیجه بروز خطا می‌گردد. بهترین

انتخاب این است، که مجموع شعاع کره های مافین تین اتم های دو سر پیوند مقدار اندکی از طول پیوند کوچکتر باشد. با توجه به نکات فوق شعاع کره مافین تین تخمین زده شده برای هر اتم در هر دو تقریب GGA و LDA به صورت زیر می باشد:

$$R_{MT}(Zn) = 2/2(a.u)$$

$$R_{MT}(Se) = 2/25(a.u)$$

۴-۲-۱-۱ بهینه سازی انرژی جداسازی و بیشینه بردار شبکه وارون

برای بسط امواج تخت درون ناحیه بین جایگاهی از مقیاس انرژی استفاده می شود. انرژی جداسازی برای جدایی حالت های جایگزیده و غیر جایگزیده در هر دو تقریب GGA و LDA را γR_y - انتخاب کرده ایم. با توجه به دو عامل انرژی جدا سازی و شعاع کره های مافین تین بار الکتریکی داخل کره های مافین تین برای اتم های تشکیل دهنده سلنیدروی در تقریب GGA محاسبه شد، که نتایج آن در جدول ۴-۱ آورده شده است. که نتایج بدست آمده مؤید بهینه بودن شعاع های کره های مافین تین انتخابی می باشد.

جدول ۴-۱: تفکیک بار اتم های سلنید روی با تقریب GGA.

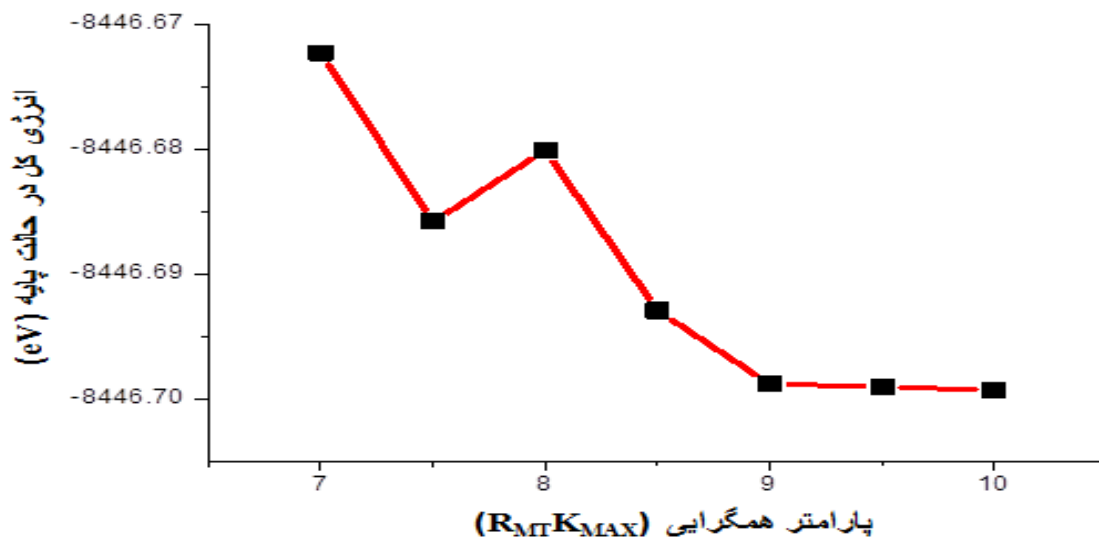
اتم	بار کل	بار داخل کره مافین تین	بار بین جایگاهی
Zn	۳۰/۰۰۰۰۰	۲۸/۵۳۶۲۲	۳/۳۴۱۹۸
Se	۳۴/۰۰۰۰۰	۳۲/۱۲۱۲۷	

برای انتخاب مناسب بیشینه بردار شبکه وارون معمولاً از یک مقدار اولیه شروع کرده و به تدریج این مقدار افزایش داده می شود، و در هر مرحله انرژی کل بلور در حالت پایه محاسبه می شود، هر جا که با افزایش

G_{Max} انرژی کل در حالت پایه اندکی تغییر کند، G_{Max} به عنوان یک مقدار بهینه انتخاب می‌شود. در این تحقیق برای سلنیدروی خالص $G_{Max}=12(Ry)^{1/2}$ بدست آمد.

۲-۱-۲-۴ بهینه کردن پارامتر همگرایی ($R_{MT} K_{Max}$)

برای محدود کردن ضرایب بسط امواج تخت که توابع پایه در ناحیه بین کرات را محدود می‌کند، از بردار موج قطع (K_{Max}) استفاده می‌شود. اما در محاسبات کمیت مناسب تر و دقیق تر برای اعمال این محدودیت استفاده از حاصل ضرب $R_{MT}K_{Max}$ است، که پارامتر همگرایی نام دارد. برای یافتن پارامتر همگرایی مناسب با ثابت نگه داشتن تعداد نقاط K در ناحیه اول بریلوئن محاسبات خودسازگار^۱ را انجام می‌دهیم و مقدار انرژی کل در حالت پایه را بررسی می‌کنیم، هر جا که با افزایش $R_{MT}K_{Max}$ دامنه تغییرات انرژی کل در حالت پایه اندک باشد، مقدار $R_{MT}K_{Max}$ به عنوان یک مقدار مناسب و بهینه انتخاب می‌شود. در این پژوهش با توجه به شکل ۲-۴ برای سلنیدروی خالص در تقریب GGA، $R_{MT}K_{Max}=9$ بدست می‌آید. همچنین در تقریب LDA با انجام بهینه سازی، $R_{MT}K_{Max}=9$ بدست آمد.

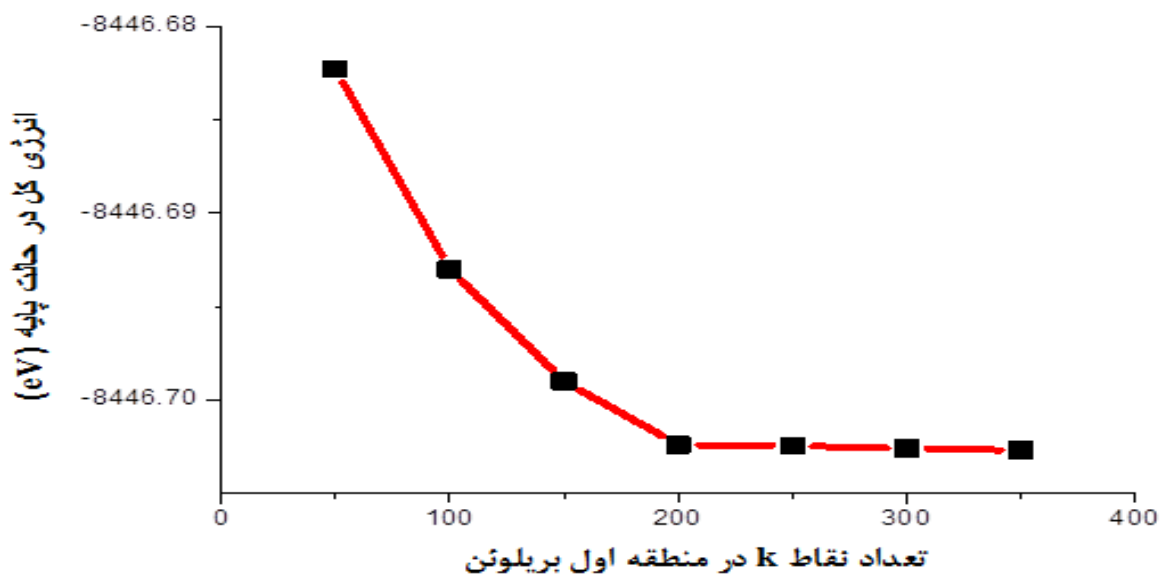


شکل ۲-۴: نمودار بهینه سازی پارامتر همگرایی.

¹ Self Consistent

۳-۱-۲-۴ بهینه سازی تعداد نقاط K در منطقه اول بریلوئن

بهینه سازی تعداد نقاط K در هر راستا در فضای وارون به منظور مش بندی این ناحیه است. در یک بلور تعداد نقاط شبکه (تعداد سلول های واحد) مساوی تعداد نقاط در ناحیه اول بریلوئن است [۸۱]. برای بهینه کردن تعداد نقاط K به ازای $R_{MTK_{Max}}$ بهینه شده و ثابت، با افزایش تعداد نقاط K در هر راستا در منطقه اول بریلوئن انرژی کل بلور در حالت پایه را با استفاده از تقریب GGA بدست می آوریم. با توجه به شکل ۳-۴ تعداد ۲۰۰ نقطه K در منطقه اول بریلوئن بدست آمد. در تقریب LDA و با انجام محاسبات مشابه تعداد نقاط K در منطقه اول بریلوئن ۲۰۰ نقطه انتخاب شده است.



شکل ۳-۴: نمودار بهینه سازی تعداد نقاط K در منطقه اول بریلوئن.

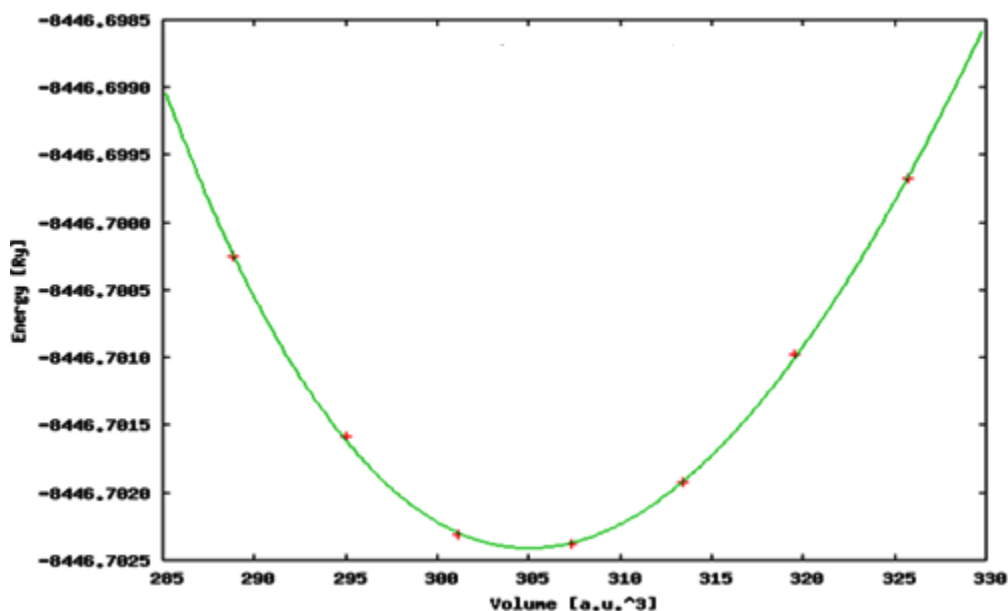
۲-۲-۴ بررسی خواص ساختاری سلنیدروی خالص با استفاده از تقریب GGA

بعد از بهینه سازی پارامترهای ورودی برای انجام محاسبات، خواص ساختاری سلنیدروی خالص از جمله ثابت شبکه، مدول حجمی، حجم تعادلی و انرژی کل حالت پایه را در این بخش مورد بررسی قرار

می‌دهیم. برای بدست آوردن این پارامترها از منحنی انرژی کل حالت پایه بر حسب حجم تعادلی استفاده شده است، که در برنامه محاسباتی WIEN2K برای رسم این نمودار، از معادله حالت مورناگان استفاده می‌شود [۸۲-۸۳].

$$E(V) = E_0 + \frac{9B_0 V_0}{16} + \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 B'_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right] \right\} \quad (1-4)$$

شکل ۴-۴ نشان دهنده منحنی تغییرات انرژی بر حسب حجم است، که با استفاده از آن مقادیر $E_0 = -8446.702410 \text{ Ry}$ برای انرژی کل حالت پایه و $V_0 = 305.0240 \text{ (a.u.)}^3$ برای حجم تعادلی بدست آمد. حجم تعادلی، در واقع حجمی است که به ازای آن انرژی کل سلول واحد کمیته می‌شود.



شکل ۴-۴: نمودار انرژی کل بر حسب حجم برای سلنیدروی در فاز زینک بلند.

پارامتر ثابت شبکه که معیاری برای تأیید مناسب بودن شبه پتانسیل‌های به کار رفته در محاسبات است، با استفاده از حجم تعادلی بدست می‌آید.

مدول حجمی پارامتر ساختاری دیگری است که نشاندهنده سختی جسم است. هر چه مدول حجمی ترکیبی بیشتر باشد، جسم سختتر است و به راحتی تغییر شکل نمی‌دهد [۸۴]. مدول حجمی با استفاده از منحنی تغییرات انرژی کل بر حسب حجم بدست می‌آید و رابطه آن به صورت زیر می‌باشد:

$$B = -V \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right) \quad (2-4)$$

در جدول ۲-۴ مقدار ثابت شبکه و مدول حجمی حاصل از این تحقیق و در مقایسه با نتایج دیگران (با استفاده از تقریب GGA) آورده شده است، که هم خوانی خوبی وجود دارد.

جدول ۲-۴: مقادیر ثابت شبکه و مدول حجمی سلنیدروی حاصل از تقریب GGA.

پارامتر	نتایج این پژوهش	نتایج دیگران	
		محاسباتی	تجربی
$a(\text{Å})$	۵/۶۵۴۶	۵/۶۳ [۸۵]	۵/۶۶۸۵ [۲۵]
$B_0(\text{Gpa})$	۶۶/۱۶۵۹	۵۸/۰۸ [۸۶]	۶۴/۷ [۸۷]

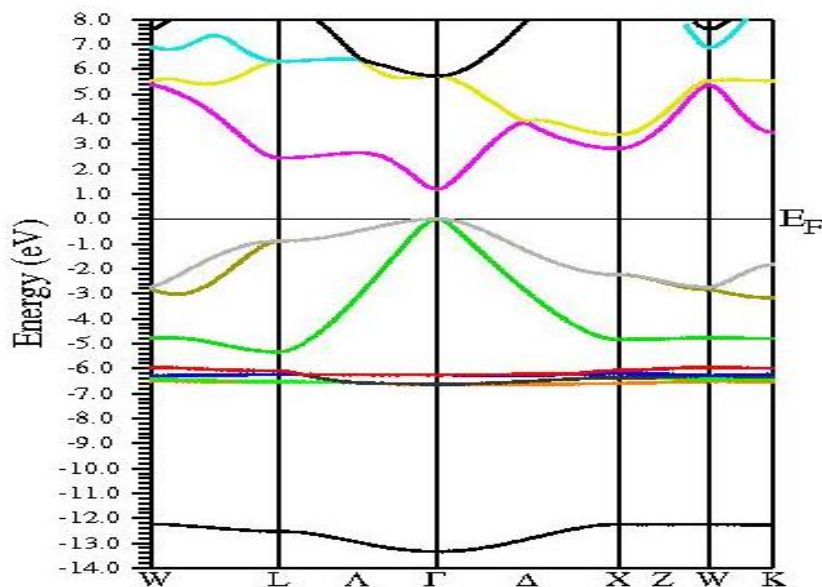
۳-۲-۴ بررسی خواص الکترونی سلنیدروی با استفاده از تقریب GGA

در این بخش به مطالعه ساختار نواری و چگالی حالت‌های کلی و جزئی سلنیدروی خالص در فاز زینک بلند و با استفاده از تقریب GGA می‌پردازیم.

۱-۳-۲-۴ محاسبه ساختار نواری

برای محاسبه ساختار نواری سلنیدروی ابتدا محاسبات خودسازگار را انجام می‌دهیم تا انرژی فرمی بدست آید، با انتخاب مسیر مناسب و انتگرال‌گیری در ناحیه کاهش ناپذیر بریلوئن نوارهای انرژی محاسبه و

ساختار نواری تعیین می‌شود. شکل ۴-۵ ساختار نواری محاسبه شده سلنیدروی خالص را در فاز زینک بلند نشان می‌دهد. این شکل بیانگر آن است که ساختار نواری به چهار قسمت تقسیم می‌شود. ، که سه قسمت از آن مربوط به نوار ظرفیت و یک قسمت مربوط به نوار رسانش می‌باشد. نواری که در انتهای نوار ظرفیت در انرژی حدود $12/5\text{eV}$ قرار دارد. از اربیتال‌های $4s$ اتم Se ناشی شده و پهنای آن در حدود $6/6\text{eV}$ تا $1/5$ می‌باشد که حاکی از جایگزیده بودن این حالت‌ها است. پنج نواری که در محدوده انرژی $6/6\text{eV}$ تا $6/0\text{eV}$ وجود دارد عمدتاً از اربیتال‌های $3d$ اتم Zn ناشی می‌شود. قسمت بالایی نوار ظرفیت در محدوده $5/4\text{eV}$ تا 0eV عمدتاً از اربیتال‌های $4p$ اتم Se تشکیل شده است. وجود اربیتال‌های d در سلنیدروی باعث می‌شود که بیشینه نوار ظرفیت به طرف بالا میل کند و گاف نواری کاهش پیدا کند و این به دلیل دافعه‌ای است که از اثرات تقارنی ناشی می‌شود [۸۸]. در ناحیه‌ی نوار رسانش که بالای سطح فرمی قرار دارد، نوارهایی داریم که عمدتاً از اربیتال‌های s اتم Zn ناشی می‌شوند. بین بالاترین نقطه نوار ظرفیت و پایین‌ترین نقطه نوار رسانش در نقطه Γ گاف نواری مستقیم دیده می‌شود در جدول ۴-۳ گاف نواری بدست آمده و همچنین گزارش جهت مقایسه ذکر شده است.



شکل ۴-۵: ساختار نواری انرژی سلنیدروی در فاز زینک بلند.

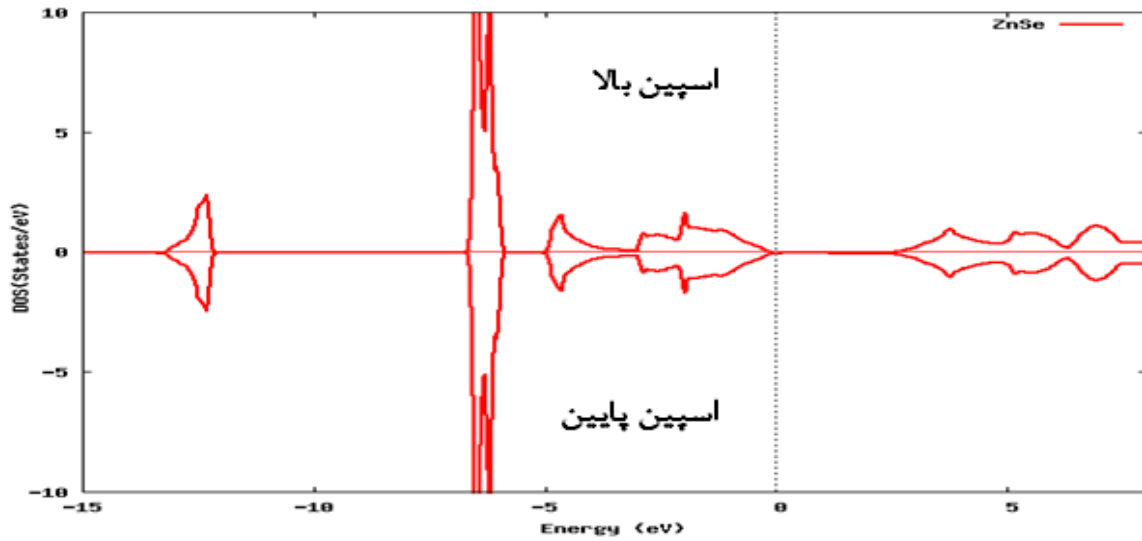
جدول ۴-۳: گاف انرژی سلنید روی حاصل از این پژوهش و کارهای دیگر.

پارامتر	نتایج این پژوهش	نتایج دیگران	
		محاسباتی	تجربی
$E_g(\text{eV})$	۱/۱۸۳	۱/۱۲۹ ^[۸۹]	۲/۶۸ ^[۹۰]

۴-۲-۳-۲ محاسبه چگالی حالات (DoSs)

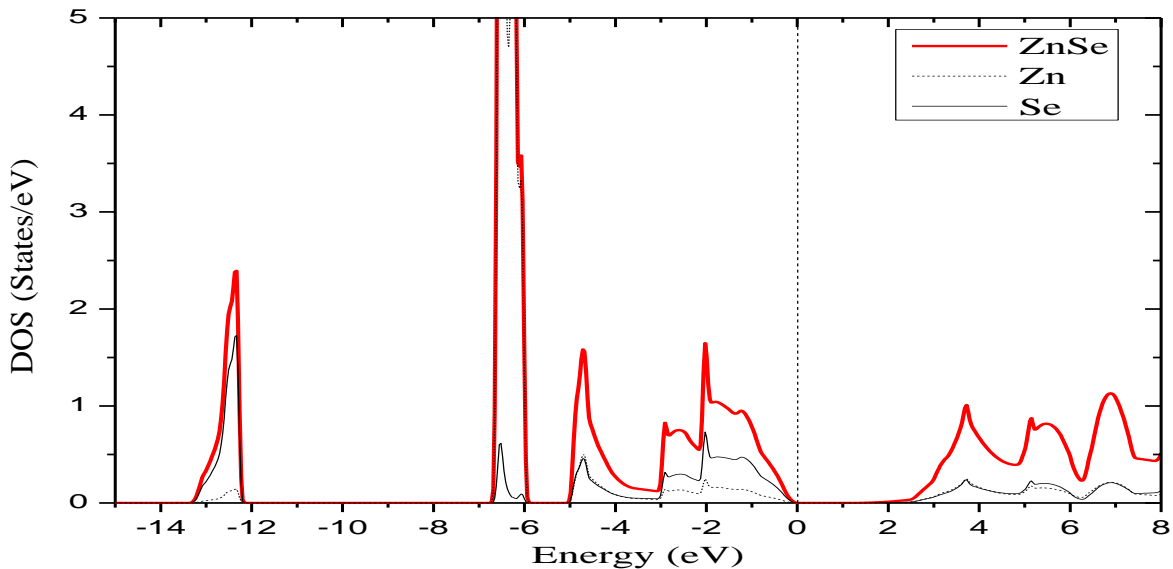
در این بخش چگالی حالات جزئی و کلی برای سلنیدروی خالص مورد بررسی قرار می‌گیرد. چگالی حالات های الکترونی، چگونگی توزیع الکترون‌ها در هر گستره انرژی را نشان می‌دهد [۹۱]. وقتی در یک نوار انرژی چگالی حالت بالا باشد به معنی بالا بودن تعداد حالات برای اشغال شدن است و یک چگالی حالت صفر به این معنی است، که هیچ حالتی در نوار انرژی مورد نظر برای اشغال وجود ندارد. در نمودار چگالی حالت‌ها مقیاس انرژی صفر نشان دهنده مکان تراز فرمی است که با خط چین عمودی نشان داده شده است. در شکل ۴-۶ نمودار چگالی حالت‌های کل سلنیدروی برای اسپین بالا و اسپین پایین در فاز زینک بلند در گستره انرژی 15eV تا 8eV رسم شده است. نوار ظرفیت در ناحیه زیر تراز فرمی با یک گاف حدوداً $1/2\text{eV}$ از نوار رسانش که بالای تراز فرمی است جدا شده است.

در سلنیدروی به علت پر بودن ترازهای $4s$ و $3d$ اتم روی هیچ قطبش اسپینی در گاف نواری دیده نمی‌شود و چگالی حالت‌های مربوط به اسپین پایین و اسپین بالا با هم برابر بوده و ماده فاقد هر گونه خاصیت مغناطیسی است.



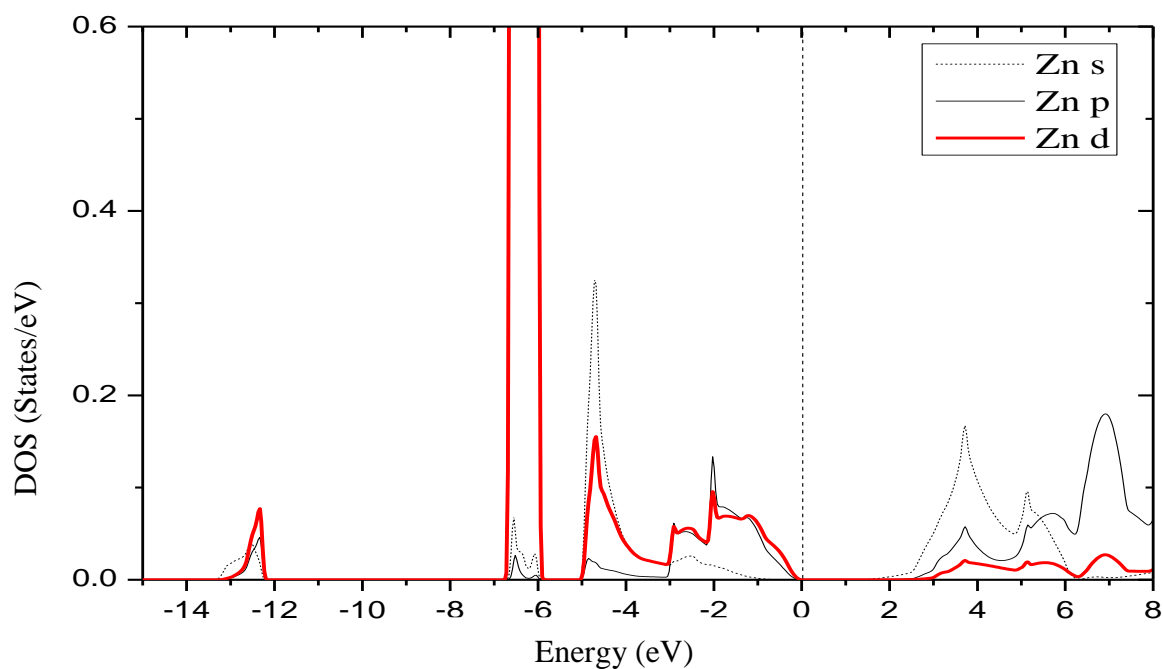
شکل ۴-۶: چگالی حالت‌های کل سلنیدروی برای اسپین بالا و اسپین پایین در فاز زینک‌بلند.

چگالی حالت‌های کلی یک ترکیب مجموع چگالی حالت‌های جزئی اتم‌های تشکیل دهنده آن است. در شکل ۴-۷ چگالی حالت‌های کل سلنیدروی با سهم هر یک از اتم‌های تشکیل دهنده آن در فاز زینک‌بلند نشان داده شده است. با توجه به شکل می‌توان دریافت که سهم عمده چگالی حالت‌های مربوط به سلنیدروی ناشی از چه اتمی (Zn یا Se) می‌باشد.

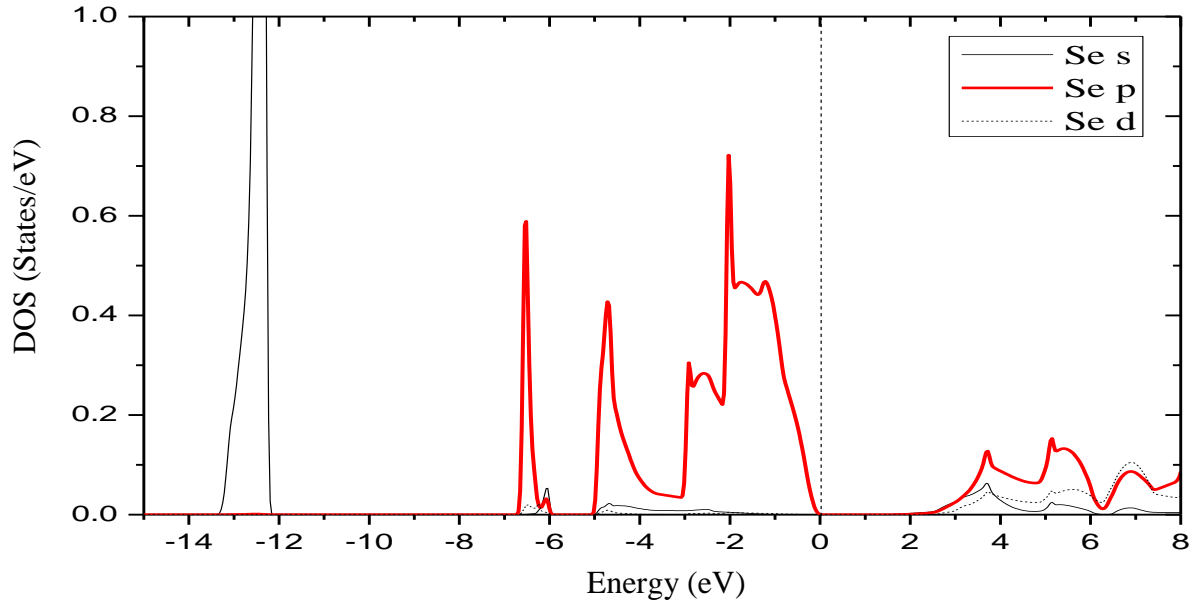


شکل ۴-۷: چگالی کل حالت‌ها برای سلنیدروی، روی و سلنیم در فاز زینک‌بلند.

در شکل‌های ۴-۸ و ۴-۹ به ترتیب چگالی حالت‌های جزئی اربیتال‌های Zn و Se آورده شده است، که نشان می‌دهند سهم عمده چگالی حالت‌های مربوط به هر اتم از چه اربیتالی ناشی می‌شود. چگالی حالت‌ها در محدوده انرژی $-13/47\text{eV}$ تا $-12/12\text{eV}$ عمدتاً از اربیتال‌های $4s$ اتم Se ناشی می‌شود در محدوده انرژی $-6/76\text{eV}$ تا $-5/87\text{eV}$ قله بلندی وجود دارد که از اربیتال‌های $3d$ اتم Zn ناشی شده و پهنای آن کم و در حدود $0/89\text{eV}$ می‌باشد، که بر جایگزیده بودن این حالت‌ها دلالت دارد. در محدوده انرژی بین $-5/28\text{eV}$ تا $0/16\text{eV}$ عمدتاً از هیبریداسیون اربیتال‌های $3d$ و اربیتال‌های $4s$ اتم Zn با اربیتال‌های $4p$ اتم Se ناشی می‌شود. چگالی کل حالت‌ها در ناحیه‌ی نوار رسانش عمدتاً از اربیتال‌های p و s اتم Zn که به صورت جزئی با اربیتال‌های p و d اتم Se هیبرید شده‌اند ناشی می‌شوند.



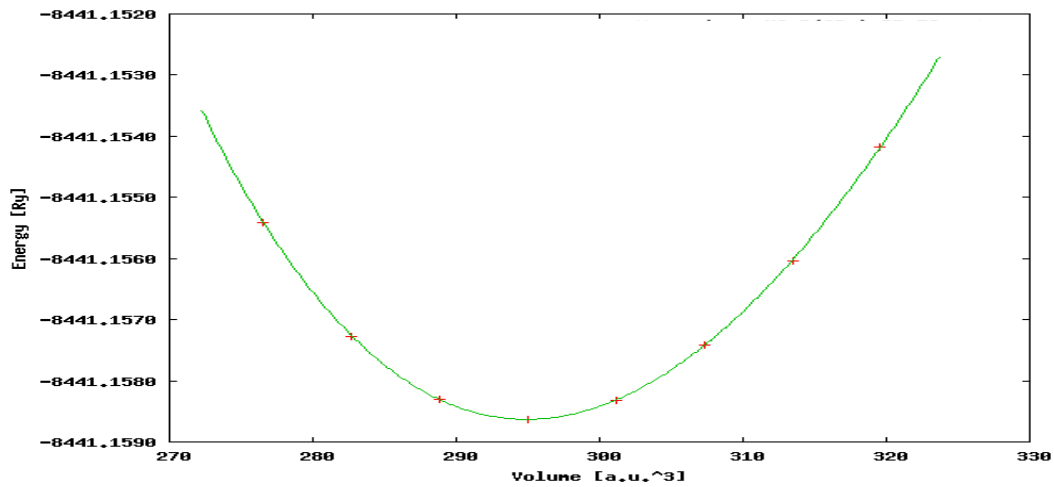
شکل ۴-۸: چگالی حالت‌های کل اتم روی به همراه چگالی حالت‌های جزئی اربیتال‌های آن.



شکل ۴-۹: چگالی حالت‌های کل اتم سلنیم به همراه چگالی حالت‌های جزئی اربیتال‌های آن.

۴-۳ بررسی خواص ساختاری سلنیدروی خالص با استفاده از تقریب LDA

با استفاده از این تقریب نیز تغییرات انرژی کل در حالت پایه بر حسب حجم تعادلی محاسبه و در شکل ۴-۱۰ نشان داده شده است. با استفاده از این تقریب مقادیر $E_0 = -8441.158631 \text{ Ry}$ برای انرژی کل در حالت پایه و $V_0 = 294/90.71 \text{ (a.u.)}^3$ برای حجم تعادلی در فاز زینک بلند بدست آمده است.



شکل ۴-۱۰: نمودار انرژی کل بر حسب حجم برای سلنیدروی در فاز زینک بلند.

ثابت شبکه و مدول حجمی پارامترهای ساختاری دیگری هستند که در این تحقیق برای فاز زینک‌بلند مورد بررسی قرار گرفته اند. در جدول ۴-۴ مقادیر ثابت شبکه و مدول حجمی حاصل از این تحقیق در مقایسه با نتایج دیگران (با استفاده از تقریب LDA) آورده شده است.

جدول ۴-۴: مقادیر ثابت شبکه و مدول حجمی سلنیدروی حاصل از تقریب LDA.

پارامتر	نتایج این پژوهش	نتایج دیگران	
		محاسباتی	تجربی
$a(\text{Å})$	۵/۵۹۱۳	۵/۶۰۸ ^[۹۲]	۵/۶۶۸۵ ^[۲۵]
$B_0(\text{Gpa})$	۷۳/۳۹۱۴	۷۴/۰ ^[۹۲]	۶۴/۷ ^[۸۷]

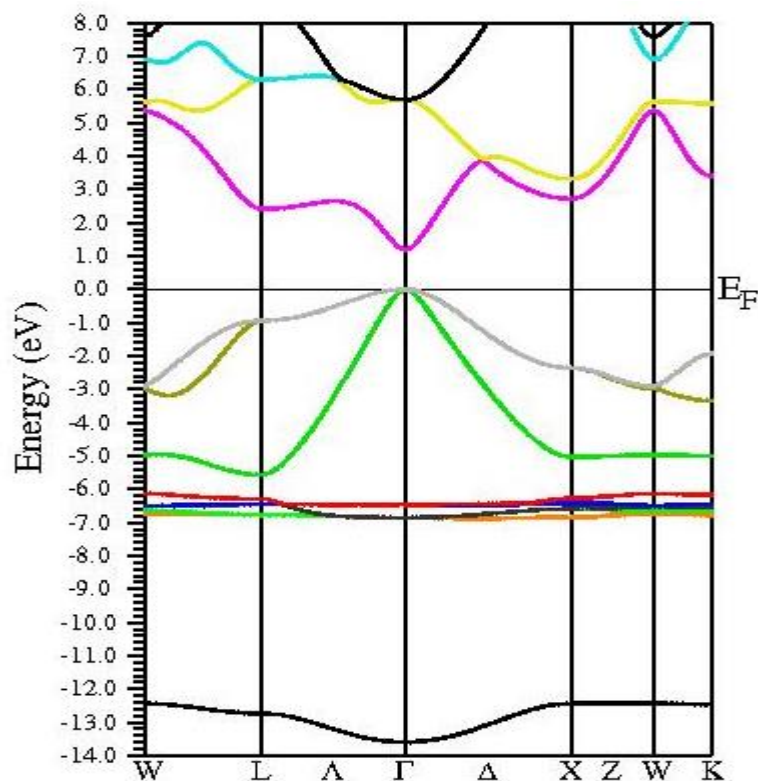
۳-۳-۱- بررسی خواص الکترونی سلنیدروی خالص با استفاده از تقریب LDA

در این بخش ساختار نواری و چگالی حالت های کلی و جزئی سلنیدروی خالص با استفاده از تقریب LDA و در فاز زینک‌بلند مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۳-۳-۱-۱ محاسبه ساختار نواری

شکل ۴-۱۱ ساختار نواری سلنیدروی را در فاز زینک بلند نشان می‌دهد. نتایج حاصل نشان می‌دهد که در انتهای نوار ظرفیت در انرژی حدود 13eV نواری قرار دارد، که از اربیتال‌های S اتم Se ناشی می‌شود. پنج نواری که در محدوده انرژی $6/8\text{eV}$ تا $6/2\text{eV}$ وجود دارد، از اربیتال‌های d اتم Se ناشی می‌شود. که این حالت‌ها بسیار جایگزیده هستند. قسمت بالایی نوار ظرفیت محدوده بین $5/6\text{eV}$ تا 0eV از اربیتال های p اتم Se تشکیل شده است.

با توجه به شکل ساختار نواری مشخص می‌شود که گاف نواری سلنیدروی در راستای Γ به صورت مستقیم است. مقدار گاف نواری حاصل از این تحقیق و در مقایسه با نتایج دیگران (با استفاده از تقریب LDA) در جدول ۴-۵ آورده شده است.



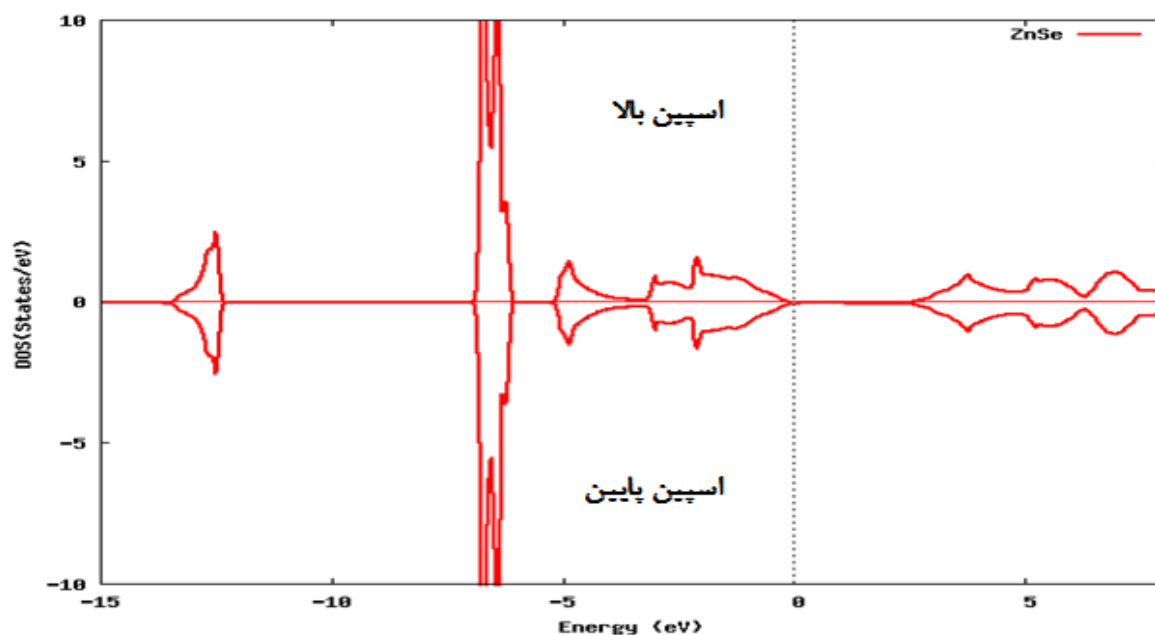
شکل ۴-۱۱: ساختار نواری انرژی سلنیدروی در فاز زینک‌بلند.

جدول ۴-۵: گاف انرژی سلنیدروی حاصل از این پژوهش و در مقایسه با نتایج دیگران.

پارامتر	نتایج این پژوهش	نتایج دیگران	
		محاسباتی	تجربی
$E_g(\text{eV})$	۱/۱۸۶	۱/۰۲۸ [۹۳]	۲/۶۸ [۹۰]

۴-۳-۱-۲ محاسبه چگالی حالات (DoSs)

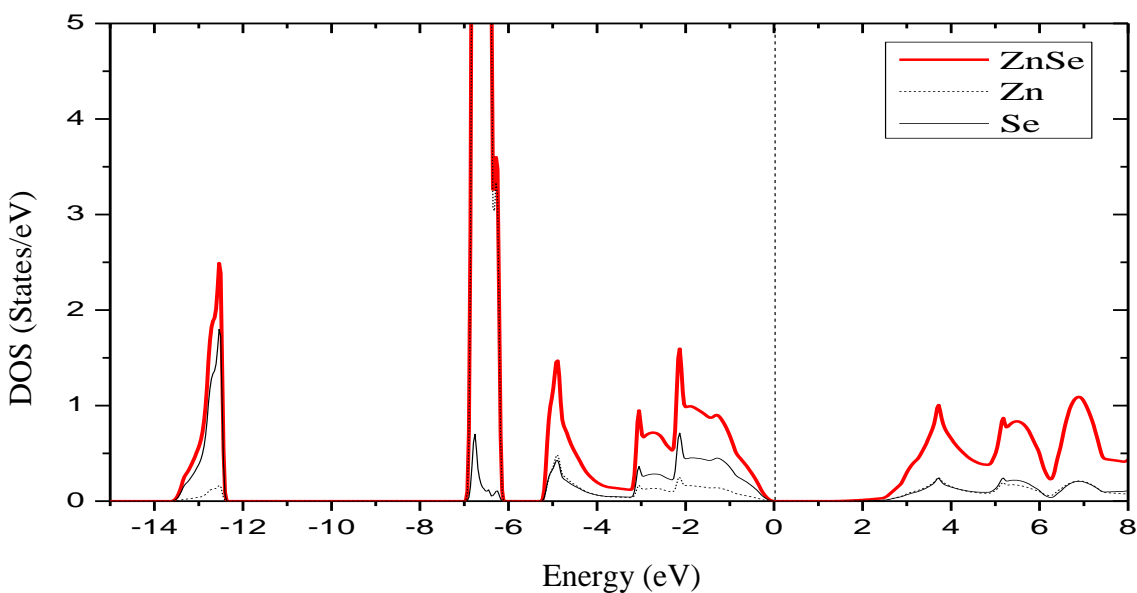
چگالی کل حالت ها برای فاز زینک بلند سلنیدروی برای اسپین بالا و اسپین پایین در شکل ۴-۱۲ نمایش داده شده است، با توجه به شکل مشخص است که چگالی حالات مربوط به اسپین بالا و اسپین پایین با هم برابر بوده و سلنیدروی خالص هیچ گونه خاصیت مغناطیسی از خود نشان نمی‌دهد.



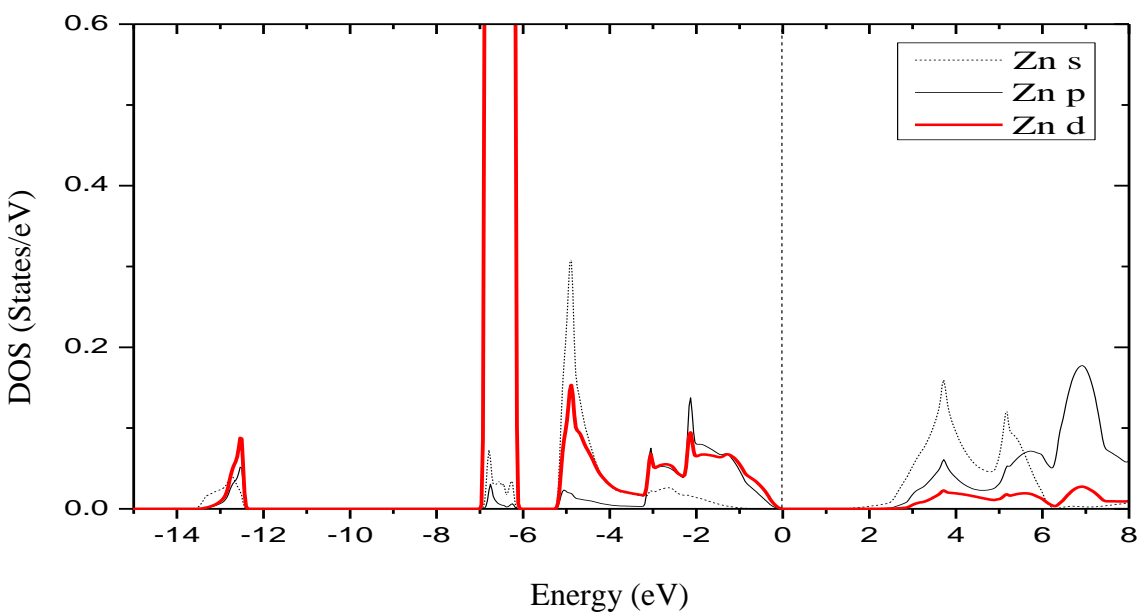
شکل ۴-۱۲: چگالی حالت‌های کل در سلنیدروی برای اسپین بالا و اسپین پایین در فاز زینک بلند.

در شکل ۴-۱۳ چگالی حالات کلی مربوط به سلنیدروی و اتم‌های Zn و Se و در شکل‌های ۴-۱۴ و ۴-۱۵ چگالی حالت های جزئی اربیتال‌های اتم‌های Zn و Se آنها نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که نوار ظرفیت اربیتال های ۴s و ۴p اتم Se و اربیتال ۳d اتم Zn را شامل می‌شود. بازه انرژی از ۱۳/۶۹eV تا ۱۲/۳۳eV مربوط به سهم اربیتال‌های ۴s اتم Se می‌باشد، که در فاصله بسیار زیادی از تراز فرمی قرار دارد، لذا در رسانش الکتریکی سهمی ندارند. محدوده انرژی بین ۶/۹۹eV تا ۶/۰۷eV قله بلندی وجود دارد که از اربیتال‌های ۳d اتم Zn ناشی می‌شود. محدوده انرژی بین ۵/۳۱eV تا

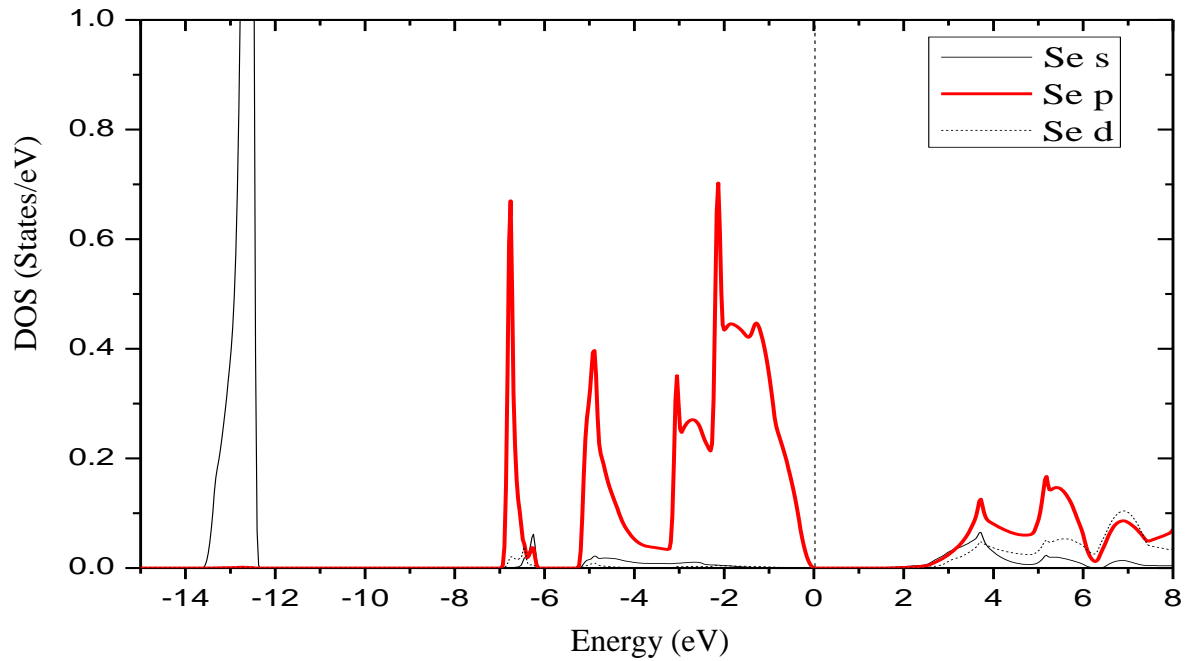
۰/۱۲eV مربوط به هیبریداسیون اربیتال‌های ۴p اتم Se با ۳d و ۴s اتم Zn می‌باشد. این حالت‌ها که نزدیک انرژی فرمی قرار دارند سهم اصلی در رسانش الکتریکی را دارا می‌باشند. نوار رسانش از اربیتال‌های s و p اتم Zn که به صورت جزئی با p و d اتم Se هیبرید شده اند ناشی می‌شود.



شکل ۴-۱۳: چگالی کل حالت‌ها برای سلنیدروی، روی و سلنیم در فاز زینک‌بلند.



شکل ۴-۱۴: چگالی حالت‌های کلی به همراه چگالی حالت‌های جزئی اربیتال‌های اتم روی.



شکل ۴-۱۵: چگالی حالت‌های کلی به همراه چگالی حالت‌های جزئی اربیتال‌های اتم سلنیم.

با بررسی خواص ساختاری در دو تقریب GGA و LDA نتیجه می‌شود که مقادیر بدست آمده برای ثابت شبکه و مدول حجمی با استفاده از تقریب GGA به نتایج تجربی نزدیکتر است.

مقادیر بدست آمده برای انرژی کل در حالت پایه در تقریب GGA نسبت به تقریب LDA بیشتر (منفی‌تر) است در نتیجه با استفاده از تقریب GGA ترکیب پایدارتر است.

ساختار نواری ترکیب با استفاده از هر دو تقریب تفاوت چندانی ندارد و فقط مقدار گاف انرژی آن‌ها اندکی تفاوت دارد. مقدار گاف انرژی با استفاده از هر دو تقریب در مقایسه با مقادیر تجربی خیلی کوچکتر است.

۴-۴ محاسبات فاز راکسالت سلنیدروی خالص با استفاده از تقریب GGA

همان طور که در بخش قبل گفته شد سلنیدروی در شرایط محیطی و حالت تعادل ترمودینامیکی دارای ساختار زینک بلند می باشد، ولی تحت شرایط فشار هیدرواستاتیکی تغییر فاز داده و به فاز راکسالت منتقل می شود. گروه فضایی مربوط به این فاز $Fm-3m$ (225) است. محاسبات را در این فاز با ثابت شبکه تجربی $a=5/299\text{\AA}$ زوایای $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ انجام می دهیم . مکان اتمها در این فاز به صورت زیر می باشند [۹۴]:

$$\text{Se}:(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$$

$$\text{Zn}:(0,0,0)$$

بعد از بهینه سازی شعاع های کره مافین تین به صورت زیر انتخاب شده است:

$$R_{\text{MT}}(\text{Zn}) = 2/2(\text{a.u})$$

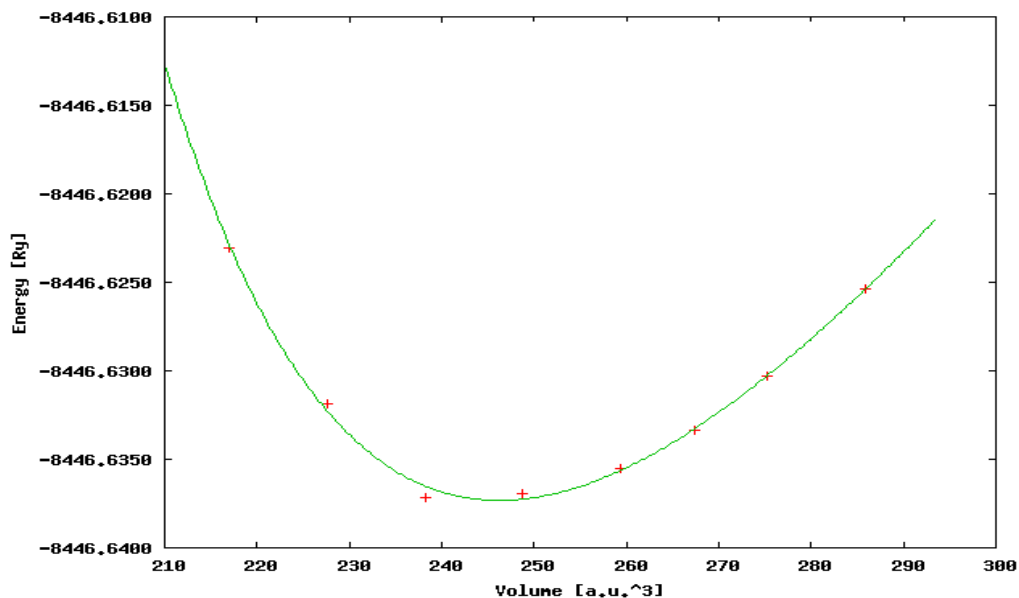
$$R_{\text{MT}}(\text{Se}) = 2/25(\text{a.u})$$

همچنین با بهینه سازی بیشیه بردار شبکه وارون و مقدار پارامتر همگرایی، $G_{\text{Max}}=12$ و $R_{\text{MT}}K_{\text{Max}}=8$ در نظر گرفته شده است. تعداد نقاط k در منطقه اول بریلوئن برابر ۲۰۰ انتخاب شده است.

۴-۴-۱ بررسی خواص ساختاری

منحنی تغییرات انرژی کل برحسب حجم یاخته با استفاده از معادله حالت مورناگان را محاسبه و پارامترهای ساختاری در فاز راکسالت محاسبه شد. با توجه به شکل ۴-۱۶ که منحنی تغییرات انرژی بر

حسب حجم سلنیدروی خالص را نشان می‌دهد، مقادیر $E_0 = -8446.637322 \text{ Ry}$ برای انرژی حالت پایه و $V_0 = 246/2611 (\text{a.u.})^3$ برای حجم تعادلی در فاز راک سالت بدست آمد.



شکل ۴-۱۶: نمودار انرژی کل بر حسب حجم برای سلنید روی در فاز راک سالت.

ثابت شبکه و مدول حجمی نیز برای سلنید روی در فاز راک سالت محاسبه شد. در جدول ۴-۶ مقادیر بدست آمده برای ثابت شبکه و مدول حجمی در مقایسه با نتایج دیگران آورده شده است. ثابت شبکه بدست آمده نسبتاً به مقدار تجربی آن نزدیک می‌باشد.

جدول ۴-۶: مقادیر ثابت شبکه و مدول حجمی سلنید روی در فاز راک سالت و مقایسه آنها با کارهای دیگران.

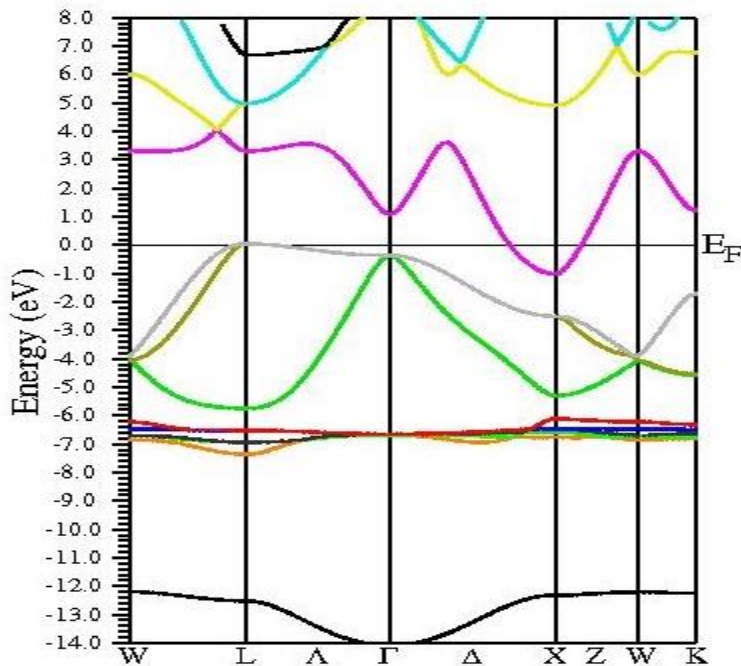
پارامتر	نتایج این پژوهش	نتایج دیگران	
		محاسباتی	تجربی
$a(\text{Å})$	۵/۲۶۵۳	۵/۱۷۲ ^[۹۴]	۵/۲۹۹ ^[۹۵]
$B_0(\text{Gpa})$	۸۵/۴۴۷۳	۹۰/۷۲ ^[۹۴]	۱۰۴ ^[۹۵]

۲-۴-۴ بررسی خواص الکترونی

در این بخش خواص الکترونی سلنیدروی از قبیل ساختار نواری، چگالی حالت های کلی و جزئی مورد بررسی قرار می گیرد.

۱-۲-۴-۴ محاسبه ساختار نواری

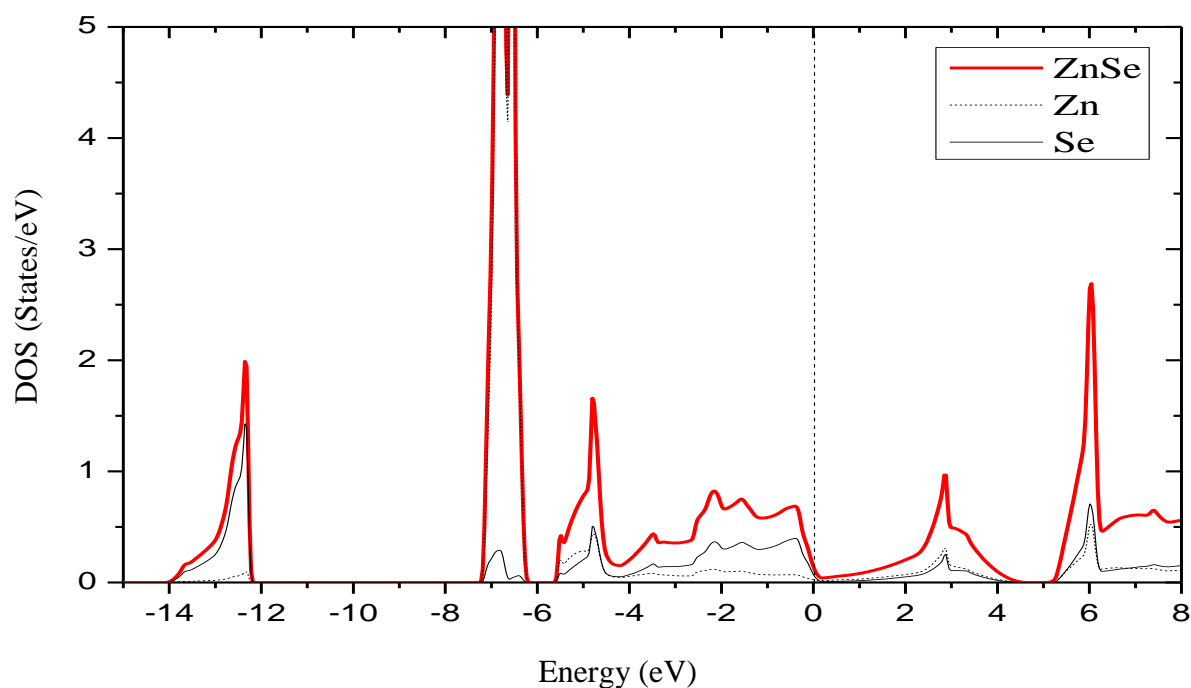
شکل ۱۶-۴ ساختار نواری سلنیدروی در فاز راک سالت را نشان می دهد. سطح صفر انرژی در انرژی فرمی قرار داده شده است و همچنین بیشینه نوار ظرفیت در این فاز در راستای L و در انرژی صفر قرار دارد و کمینه نوار رسانش در راستای X و در انرژی حدود -1eV واقع شده است که نشان می دهد سلنیدروی در فاز راک سالت دارای گاف غیر مستقیم است.



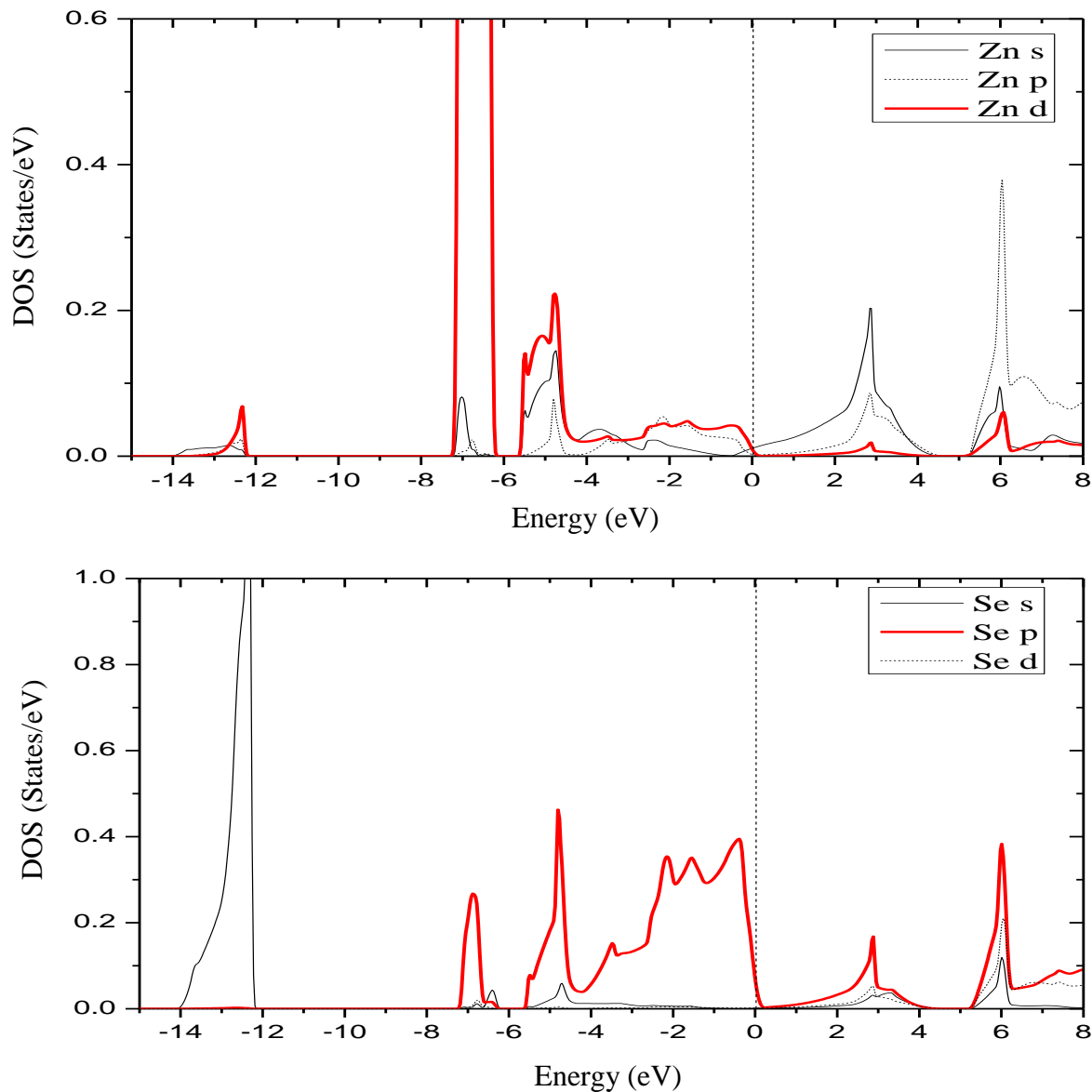
شکل ۱۷-۴: ساختار نواری انرژی سلنیدروی در فاز راک سالت.

۴-۹-۲ محاسبه چگالی حالات (DoSs)

با توجه به شکل ۴-۱۷ و ۴-۱۸ که چگالی حالات کلی و جزئی را نشان می‌دهد، مشخص می‌شود که چگالی حالات در انتهای نوار ظرفیت عمدتاً از اربیتال‌های ۴s اتم Se ناشی می‌شود. محدوده انرژی $-7/53\text{eV}$ تا $-6/12\text{eV}$ از اربیتال‌های ۳d اتم Zn ناشی شده و پهنای آن بسیار کم است که حاکی از جایگزیده بودن آن‌ها است. در بالای نوار ظرفیت، چگالی کل حالت‌ها از هیبریداسیون میان اربیتال‌های ۴s و ۳d اتم Zn با اربیتال ۴p اتم Se ناشی می‌شود. در بالای تراز فرمی و در ناحیه ی نوار رسانش چگالی کل حالت‌ها از هیبریداسیون میان اربیتال‌های s و p اتم Zn با اربیتال‌های d اتم Se ناشی می‌شود که باعث می‌شود تا گاف نواری از بین برود.



شکل ۴-۱۸: چگالی کل حالت‌ها برای سلنیدروی، روی و سلنیم در فاز راک‌سالت.



شکل ۴-۱۹: چگالی حالت‌های جزئی اربیتال‌های اتم الف (روی ب) سلنیم.

۴-۳-۴ مقایسه خواص ساختاری و الکترونی در انتقال از فاز زینک بلند به فاز راک‌سالت

با استفاده از منحنی‌های تغییرات انرژی کل بر حسب حجم مربوط به دو فاز زینک بلند و راک‌سالت فشار انتقالی از فاز زینک بلند به فاز راک‌سالت محاسبه شده است در جدول ۴-۷ مقدار فشار انتقالی از فاز

زینک بلند به فاز راکسالت حاصل از این پژوهش و در مقایسه با نتایج دیگران آورده شده است، که نزدیک مقادیر گزارش شده است.

جدول ۴-۷: مقدار فشار انتقالی از فاز زینک بلند به راکسالت.

پارامتر	نتایج این پژوهش	نتایج دیگران	
		محاسباتی	تجربی
فشار انتقالی (Gpa)	۱۴/۸	۱۳/۵ ^[۹۶]	۱۲/۶ ^[۹۷]

با مقایسه چگالی حالت ها و ساختار نوار انرژی سلنیدروی در دو فاز زینک بلند و راکسالت مشخص می شود، اعمال فشار و انتقال به فاز راکسالت باعث تغییر در تقارن چگالی حالت ها و کاهش پارامتر شبکه می شود که این امر باعث افزایش همپوشانی و افزایش پهنای نواری می شود. همچنین چگالی حالت های مربوط به نوار رسانش به سطح فرمی نزدیکتر شده به طوری که گاف انرژی موجود در فاز زینک بلند در فاز راکسالت ناپدید می شود. سلنید روی در فاز زینک بلند دارای گاف انرژی در جهت $(\Gamma-\Gamma)$ می باشد که پس از اعمال فشار و انتقال به فاز راکسالت این گاف نواری از بین رفته و بیشینه نوار ظرفیت در نقطه L و کمینه نوار رسانش در نقطه X و زیر تراز فرمی قرار خواهد گرفت که می توان نتیجه گرفت که با انتقال از فاز زینک بلند به راکسالت خاصیت نیمرسانایی به فلزی تبدیل می شود. این نتایج در کارهای دیگران هم مشاهده شده است [۹۴].

فصل پنجم

محاسبات سلنیدروی آرایش شده با عناصر

واسط

۵-۱ مقدمه

نیمرساناهای گروه II-VI به واسطه خواصی که دارند هم از لحاظ تجربی و هم از لحاظ نظری مورد توجه دانشمندان بوده‌اند. از جمله خواص این نیمرساناها گاف انرژی عریض در آنها می‌باشد، که می‌توان آنها را به عنوان ماده میزبان مناسب جهت آلیش با عناصر مغناطیسی انتخاب کرد. در این فصل اثر آلیش عناصر مغناطیسی Fe، Ni و Co را بر خواص ساختاری، الکترونی و مغناطیسی سلنیدروی بررسی می‌کنیم و نتایج به دست آمده را با نتایج تجربی و نظری گزارش شده، مقایسه می‌کنیم. محاسبات با استفاده از روش امواج تخت تقویت شده خطی به علاوه اربیتال‌های موضعی در چارچوب نظریه تابعی چگالی با تقریب شیب تعمیم یافته با کد محاسباتی wien2k انجام گرفته است.

۵-۲ محاسبات $(\text{TM}=\text{Fe, Co, Ni}) \text{Zn}_{1-x}\text{TM}_x\text{Se}$ ، $(X=0/0625, 0/1250, 0/2500)$

همانطور که گفته شد سلنیدروی در شرایط محیطی و حالت تعادل فاز پایدار ترمودینامیکی دارای ساختار زینک بلند می‌باشد. در این بخش خواص ساختاری، الکترونی و مغناطیسی حالت پایه را هنگامی که در سلنیدروی، ۶/۲۵، ۱۲/۵، ۲۵ درصد از Zn بوسیله عناصر مغناطیسی Fe، Co و Ni در ساختار زینک بلند جایگزین شود، را محاسبه می‌کنیم. همچنین انرژی کل بلور را با استفاده از معادله حالت مورناگان به دست می‌آوریم.

۵-۲-۱ بهینه‌سازی پارامترهای ورودی برای انجام محاسبات

از آنجایی که محاسبات به روش خودسازگار و برای مجموعه معینی از نقاط K درون منطقه اول بریلوئن انجام می‌شود، لذا دقت و سرعت محاسبات وابستگی شدیدی به انتخاب صحیح پارامترهایی نظیر KPoint و پارامترهای همگرایی RMTKMax دارد که با بهینه‌سازی برای دستیابی به دقت مناسب در محاسبات و

کمینه کردن انرژی کل، از تعداد ۱۰۰، ۱۵۰، ۱۸۰ نقطه k در منطقه اول بریلوئن به ترتیب هنگامی که $6/25$ ، $12/5$ ، 25 درصد از Zn بوسیله عناصر مغناطیسی TM جایگزین می شود، استفاده شده است. در روش امواج تخت تقویت شده خطی با پتانسیل کامل بلور به دو قسمت درون کره های مافین تین نزدیک به هسته و ناحیه بین جایگاهی تقسیم می شود. شعاع کره مافین-تین حول هر اتم با توجه به فاصله طول پیوند (فاصله نزدیکترین همسایگی) تخمین زده می شود که به صورت زیر می باشد:

$$R_{MT}(Zn) = 2/2(a.u)$$

$$R_{MT}(Fe) = 2/2(a.u)$$

$$R_{MT}(Co) = 2/2(a.u)$$

$$R_{MT}(Ni) = 2/2(a.u)$$

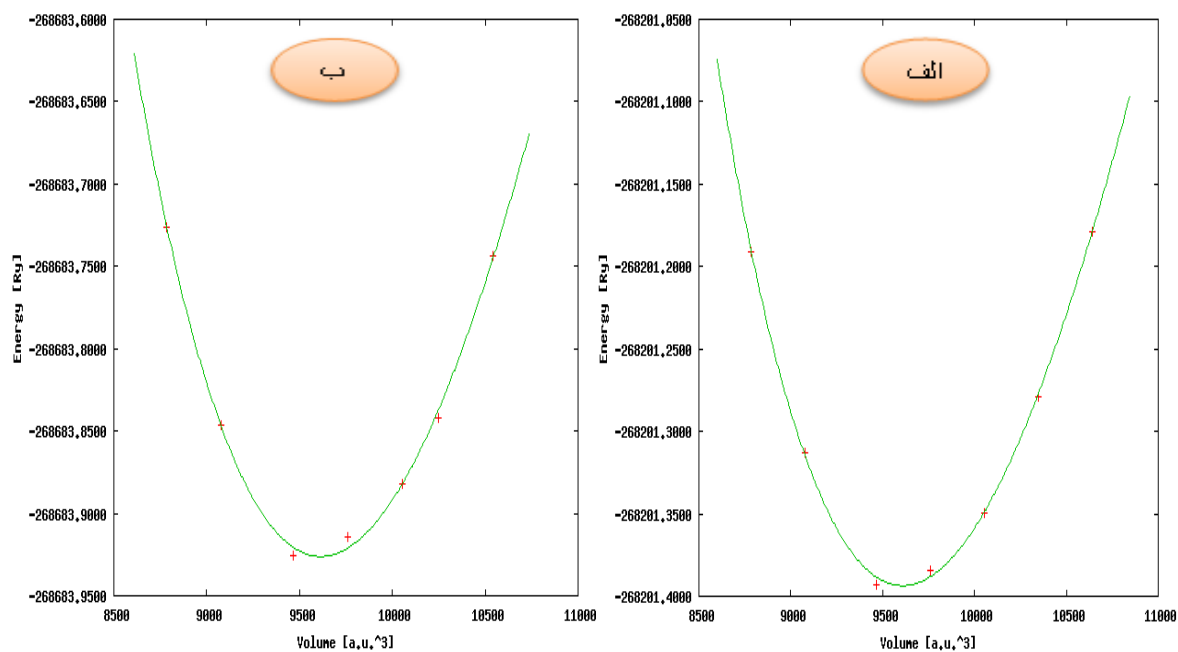
$$R_{MT}(Se) = 2/2.5(a.u)$$

همچنین برای بسط امواج تخت درون ناحیه بین جایگاهی از مقیاس انرژی استفاده شد، که انرژی آستانه برای جدایی حالت های جایگزیده و غیر جایگزیده را $-VRy$ انتخاب کردیم. دقت مجموعه پایه امواج تخت توسط K_{Max} تعیین می شود، اما کمیت مناسب تر برای قضاوت و کنترل محاسبات، استفاده از حاصلضرب $R_{MT} \times K_{Max}$ است. که مقدار این پارامتر، $RK_{Max} = 9$ در نظر گرفته شده است. تمامی محاسبات این فاز با همگرایی در حدود 0.0001 ویژه مقادیر انرژی به دست آمده است. همچنین بیشینه بردار شبکه وارون را، $G_{Max} = 12 (Ry)^{1/2}$ انتخاب کردیم.

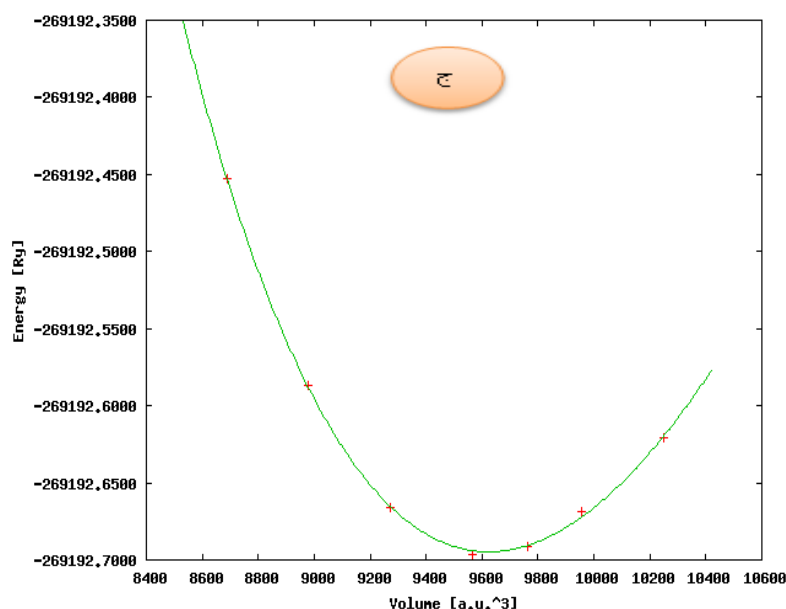
۳-۵ محاسبات $Zn_{0.9375}TM_{0.0625}Se$ ($TM=Fe, Co, Ni$)

۱-۳-۵ بررسی خواص ساختاری

از جمله کمیت‌هایی که بعد از مشخص شدن پارامترهای ورودی جهت انجام محاسبات، تعیین می‌شوند، ثابت شبکه، مدول حجمی و مشتق اول مدول حجمی است که برای به دست آوردن این خواص از منحنی انرژی کل بر حسب حجم استفاده می‌شود. در برنامه محاسباتی مورد نظر تغییرات انرژی بر حسب حجم از طریق معادله حالت محاسبه می‌شود. با استفاده از این معادله حالت وابستگی انرژی به حجم برای $Zn_{0.9375}Fe_{0.0625}Se$ و $Zn_{0.9375}Co_{0.0625}Se$ و $Zn_{0.9375}Ni_{0.0625}Se$ با تقریب GGA(2008) محاسبه شده است، که نتیجه آن به ترتیب در شکل‌های ۱-۵-الف، ۱-۵-ب و ۱-۵-ج نشان داده شده است و همچنین در ذیل آن مقادیر ثابت شبکه، مدول حجمی، حجم تعادلی و انرژی کل حالت پایه برای هر سه ترکیب به ترتیب در جدول ۱-۵ آورده شده است.



شکل ۱-۵: منحنی انرژی کل بر حسب حجم برای ترکیب الف ($Zn_{0.9375}Fe_{0.0625}Se$) ب ($Zn_{0.9375}Co_{0.0625}Se$)



ادامه شکل ۵-۱: ج) منحنی انرژی بر حسب حجم برای ترکیب $Zn_{0.9375}Ni_{0.0625}Se$

جدول ۵-۱: مقادیر ثابت شبکه، مدول حجمی، مشتق اول مدول حجمی برای ترکیبات $Zn_{0.9375}Fe_{0.0625}Se$ ، $Zn_{0.9375}Ni_{0.0625}Se$ ، $Zn_{0.9375}Co_{0.0625}Se$

ترکیب	ثابت شبکه $a(a.u)$	مدول حجمی $B_0(Gpa)$	مشتق اول مدول حجمی $B'(Gpa)$
$Zn_{0.9375}Fe_{0.0625}Se$	۵/۶۲۵۱	۷۰/۲۲۷۲	۵/۱۳۹۲
$Zn_{0.9375}Co_{0.0625}Se$	۵/۶۲۶۲	۷۰/۰۸۵۱	۴/۳۱۳۱
$Zn_{0.9375}Ni_{0.0625}Se$	۵/۶۲۷۶	۶۲/۱۹۴۰	۵/۸۲۸۹

مقادیر ثابت‌های شبکه بدست آمده برای هر سه ترکیب $Zn_{0.9375}Fe_{0.0625}Se$ ، $Zn_{0.9375}Co_{0.0625}Se$ و $Zn_{0.9375}Ni_{0.0625}Se$ تقریباً مشابه می‌باشند و تفاوت اندک آنها بدلیل تفاوت کمی است که در شعاع یونی این عناصر وجود دارد. مقدار مدول حجمی ترکیب $Zn_{0.9375}Ni_{0.0625}Se$ کمتر از دو آرایش دیگر می‌باشد که نشان می‌دهد این ترکیب نرم تر است و به راحتی تغییر شکل می‌دهد.

۵-۳-۲ محاسبه ساختار نواری

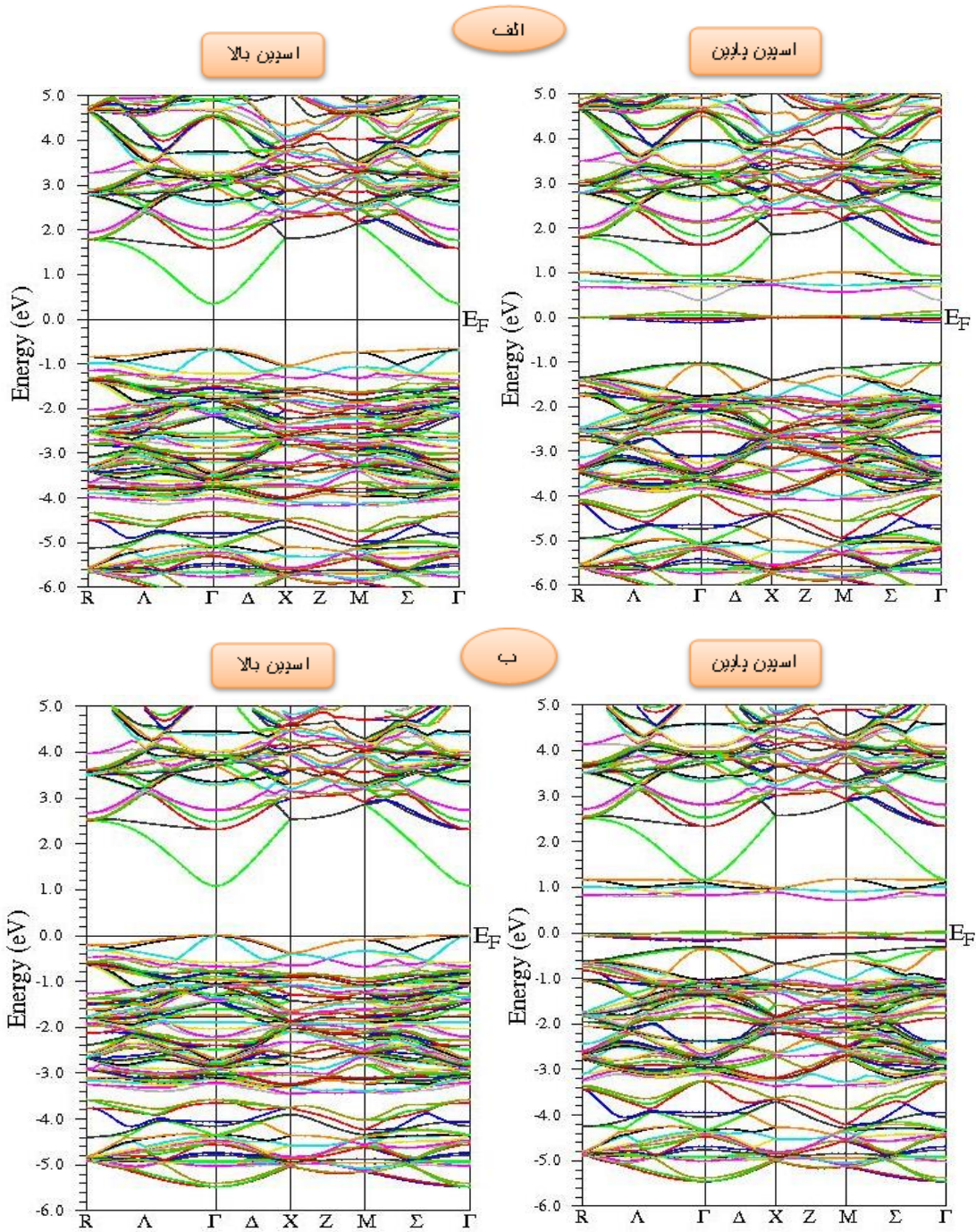
برای مطالعه در زمینه خواص الکترونی ترکیبات $Zn_{0.9375}TM_{0.0625}Se$ (TM=Fe, Co, Ni)، نوارهای انرژی آنها را مورد بررسی قرار می‌دهیم. برای رسم منحنی‌های ساختار نواری، محاسبات با در نظر گرفتن جهت اسپینی برای ترکیب $Zn_{0.9375}TM_{0.0625}Se$ (TM=Fe, Co, Ni) و با ثابت شبکه تعادلی که در بخش قبل به دست آوردیم، در امتداد جهت‌های با تقارن بالا در منطقه اول بریلوئن را انجام می‌دهیم.

۵-۳-۱ محاسبات فاز فرومغناطیس

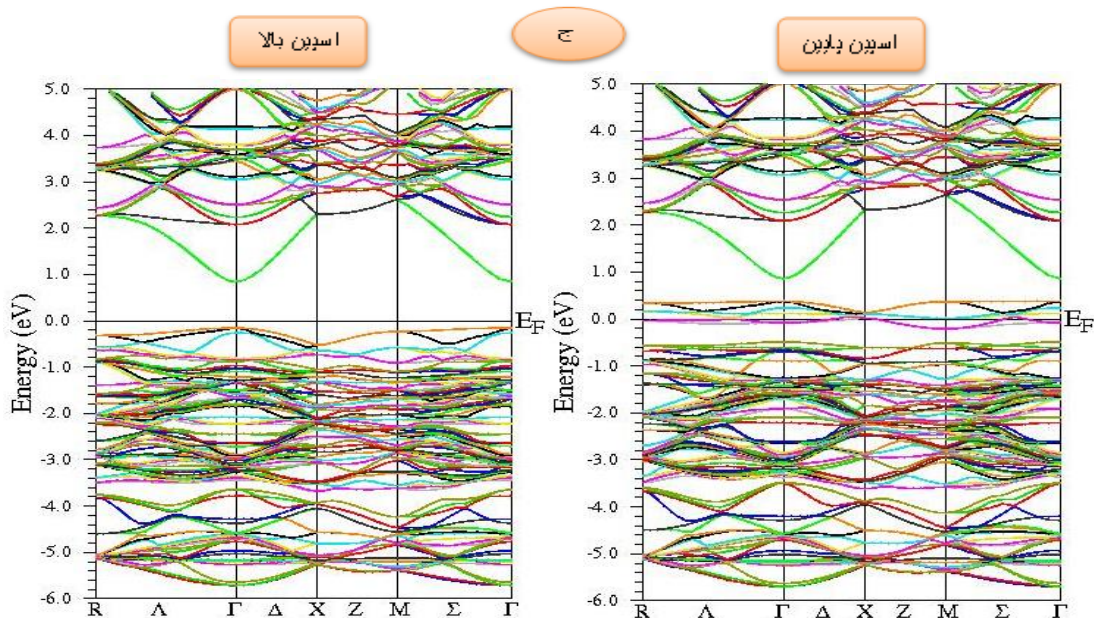
فرومغناطیس‌ها ترکیباتی هستند که دارای گشتاور مغناطیسی خالص بوده و در نتیجه دارای خاصیت مغناطیسی می‌باشند. این ترکیبات حتی در نبود میدان مغناطیسی خارجی از خود خاصیت مغناطیسی نشان می‌دهند. شکل‌های ۵-۲-الف، ۵-۲-ب و ۵-۲-ج نتایج محاسبات ساختار نواری $Zn_{0.9375}TM_{0.0625}Se$ (TM=Fe,Co,Ni) را در منطقه اول بریلوئن نشان می‌دهد که رفتار نوار انرژی الکترونی‌های با اسپین بالا و اسپین پایین در اطراف سطح فرمی و نواحی دور از آن برای هر سه ترکیب متفاوت است و یک شکافتگی اسپینی تبادلی بزرگی^۱ میان اسپین بالا و اسپین پایین در این ناحیه مشاهده می‌شود. همچنین مؤلفه‌های اسپینی بالا و اسپینی پایین تعداد الکترون‌های مختلفی را در بر دارند، که نشان دهنده سهم متفاوت الکترون‌های با اسپین بالا و اسپین پایین در خواص تراپردی است. در هر سه ترکیب با توجه به شکل‌های بالا گاف نواری مستقیم است به طوری که برای اسپین بالا بالاترین نقطه نوار ظرفیت و پایین ترین نقطه نوار رسانش در نقطه Γ قرار دارند. همچنین گاف انرژی سلنید روی هنگامی که ۶/۲۵ درصد از روی توسط آهن، نیکل و کبالت جایگزین می‌شود، تغییر می‌کند که این تغییر به خاطر همپوشانی قوی بین اربیتال‌های ۴p اتم Se و اربیتال‌های ۳d اتم Fe، Co و Ni می‌باشد و برای

¹ Large exchange spin splitting

هر سه ترکیب در حالت با اسپین بالا، کمتر از حالت با اسپین پایین است که مقادیر آن در جدول ۵-۲ گزارش شده است.



شکل ۵-۲: ساختار نوار انرژی برای اسپین بالا و اسپین پایین در الف) $Zn_{0.9375}Fe_{0.0625}Se$ ب) $Zn_{0.9375}Co_{0.0625}Se$



ادامه شکل ۵-۲: ج) ساختار نوار انرژی برای اسپین بالا و اسپین پایین در $Zn_{0.9375}Ni_{0.0625}Se$.

جدول ۵-۲: مقادیر گاف انرژی برای ترکیبات $Zn_{0.9375}Fe_{0.0625}Se$ ، $Zn_{0.9375}Co_{0.0625}Se$ ، $Zn_{0.9375}Ni_{0.0625}Se$ در دو حالت اسپین بالا و اسپین پایین.

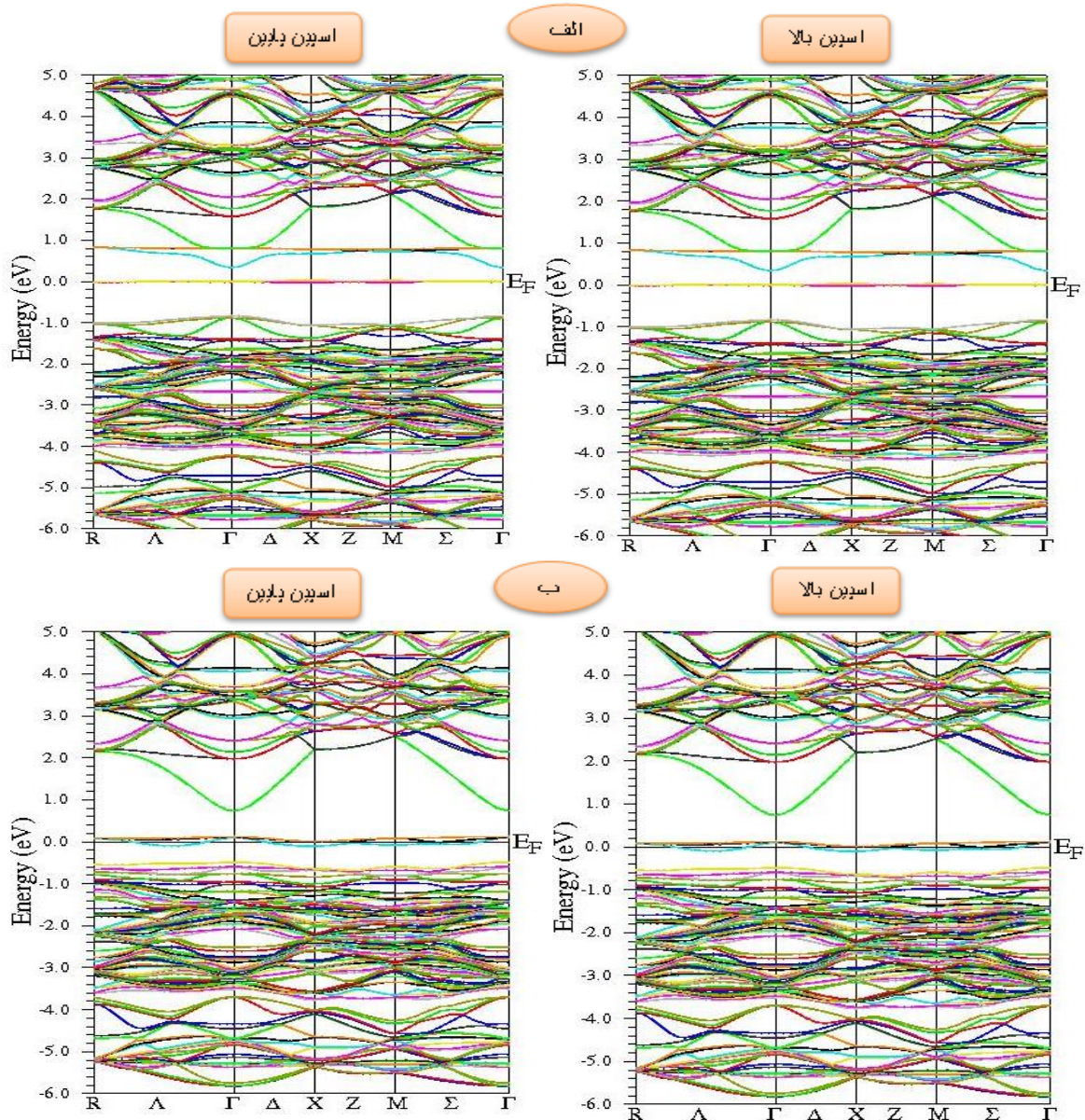
ترکیبات	$Zn_{0.9375}Fe_{0.0625}Se$	$Zn_{0.9375}Co_{0.0625}Se$	$Zn_{0.9375}Ni_{0.0625}Se$
گاف انرژی در اسپین بالا (eV)	۱/۰۳۲	۱/۰۷۴	۱/۰۱۳
گاف انرژی در اسپین پایین (eV)	.	.	.

۵-۳-۲ محاسبات فاز آنتی فرومغناطیس

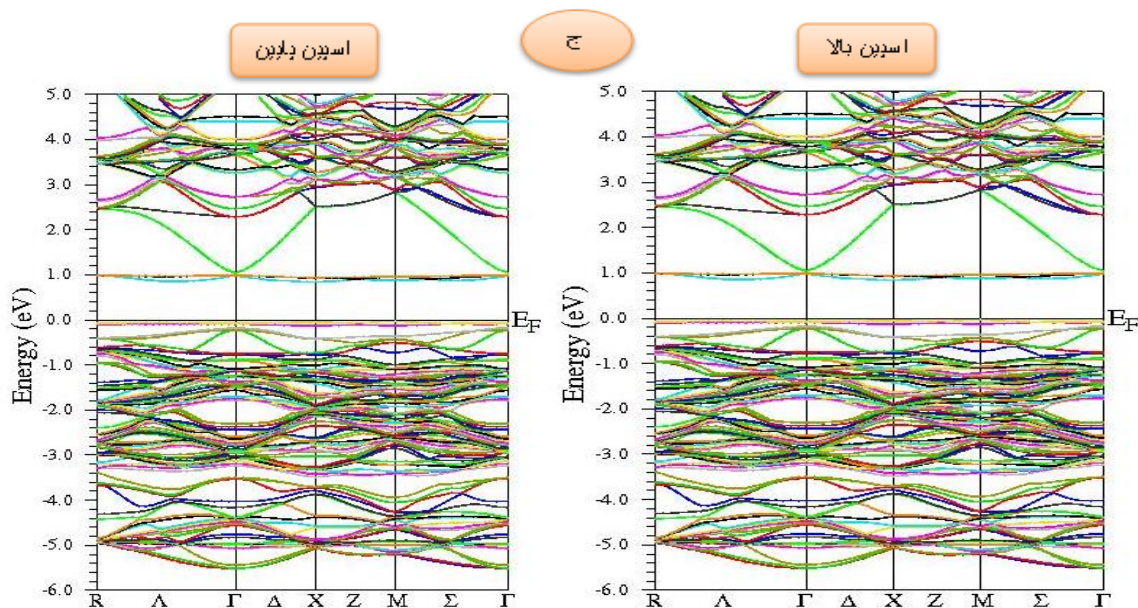
ترکیبات آنتی فرومغناطیس دارای ضریب خودگیری کوچک و مثبت در تمام دماها می باشند، تئوری این ترکیبات توسط نیل^۱ ارائه شده است. اغلب آنتی فرومغناطیس ها نیمرسانا یا عایق هستند. شکل های ۳-۵ ساختار نواری اسپین بالا و اسپین پایین را برای به ترتیب آلیش Fe، Co و Ni در فاز آنتی فرومغناطیس نشان می دهد که رفتار نوار انرژی الکترونها با اسپین بالا و اسپین پایین در اطراف سطح فرمی و نواحی دور از آن برای هر سه ترکیب یکسان است و همچنین مؤلفه های اسپینی بالا و اسپینی پایین تعداد الکترون های یکسانی را در بر دارند، که نشان دهنده سهم یکسان الکترون های با اسپین بالا و اسپین پایین

¹Neel

در خواص تراپردی است. با توجه به شکل‌ها ، گاف انرژی سلبند روی هنگامی که ۶/۲۵ درصد از روی توسط Fe و Ni، جایگزین شود تغییر می‌کند و برای هر دو اسپین بالا و اسپین پایین مقدار آن یکسان است و مقدار آن برابر صفر است. در آرایش Co به علت اینکه در محدوده انرژی سطح فرمی نوار انرژی وجود ندارد هر دو حالت اسپین بالا و پایین دارای گاف نوری می‌باشند.



شکل ۵-۳: ساختار نوار انرژی برای اسپین بالا و پایین در فاز آنتی‌فررومغناطیس و برای الف) $Zn_{0.9375}Fe_{0.0625}Se$ و ب) $Zn_{0.9375}Ni_{0.0625}Se$



ادامه شکل ۵-۳: ساختار نوار انرژی برای اسپین بالا و پایین در فاز آنتی‌فرومغناطیس و برای $Zn_{0.9375}Co_{0.0625}Se$.

۳-۳-۵ محاسبه چگالی حالات و خواص مغناطیسی $Zn_{0.9375}TM_{0.0625}Se$ (TM=Fe, Co, Ni)

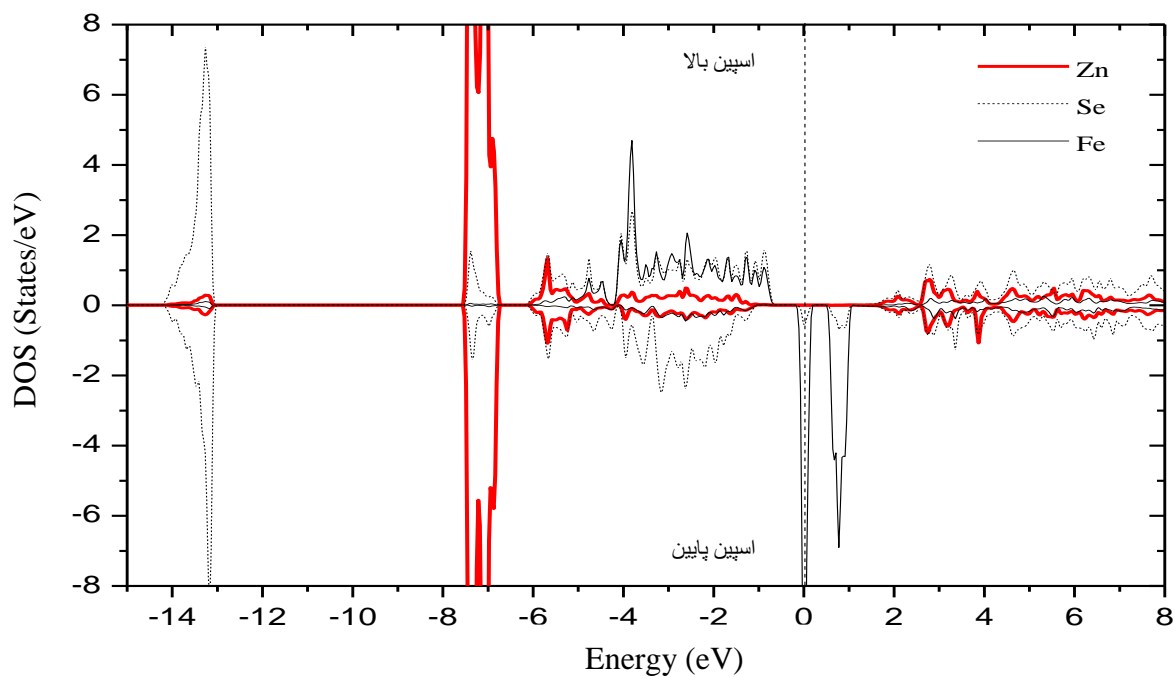
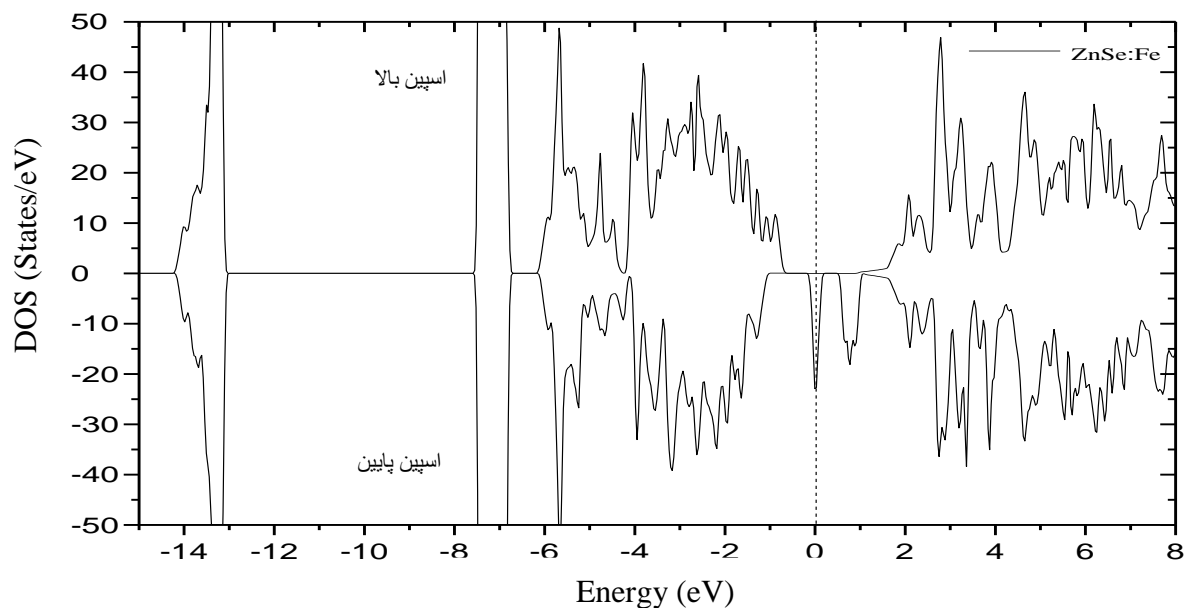
همان طور که در بخش قبل اشاره شد چگالی حالات الکترونی چگونگی توزیع الکترون ها در هر گستره انرژی را نشان می‌دهد. که این توصیف ارتباط بین چگالی حالات و خواص مهمی مانند خواص مغناطیسی، خواص ترابرد و... را آشکار می‌کند. در بخش قبل مشخص شد، که در سطح فرمی سلنیدروی خالص هیچ حالتی برای اشغال شدن وجود ندارد و به عبارت دیگر چگالی حالات با اسپین بالا و اسپین پایین در چگالی حالات یکسان است. اما با آرایش یون های مغناطیسی در سلنیدروی خالص تراز های انرژی در گاف نواری و مخصوصاً در نزدیکی سطح فرمی ظاهر می‌شود. این ترازها مربوط به اربیتال های d یون های مغناطیسی TM می‌باشد که در اثر برهمکنش الکترواستاتیکی بین اربیتال های d و اربیتال p یون های اطراف یون مغناطیسی به وجود می‌آید و این ترازها همان حالت های قطبیده اسپینی هستند که باعث ایجاد رفتار مغناطیسی در نیمرسانای میزبان می‌شوند. اربیتال های d در یک شبکه با تقارن چهار وجهی به دو دسته اربیتال دوگانه e_g و سه گانه t_{2g} شکافته می‌شوند [۳۳]. در اثر این برهمکنش و با توجه به تقارن چهار وجهی شبکه بلوری، اربیتال های e_g از نظر انرژی پایین تر می‌آیند و هیچ

همپوشانی با یون های اطراف خود نخواهد داشت، ولی اربیتال t_{2g} با یون های اطراف همپوشانی می کنند و انرژی این اربیتال ها افزایش می یابد. اربیتال های دوگانه e_g به دلیل این که بر همکنش با یون های اطراف ندارند. سطح انرژی آنها بدون تغییر باقی می ماند، درحالی که اربیتال های سه تایی t_{2g} یون های مغناطیسی با اربیتال p اتم سلنیم هیبرید می شوند، و سطح انرژی آن ها نسبت به یکدیگر تغییر می کند و هر کدام از این سه اربیتال شکافته شده و در یک تراز انرژی قرار می گیرند. اربیتال های سه گانه t_{2g} در هیبرید شدن با اربیتال های p اتم سلنیم به دو حالت پیوندی و آنتی پیوندی تقسیم می شوند. حالت پیوندی در نوار ظرفیت قرار دارند و حالت های آنتی پیوندی در گاف انرژی و بالاتر از حالت های غیر پیوندی e_g نزدیک به نوار رسانش قرار دارند [۳۸].

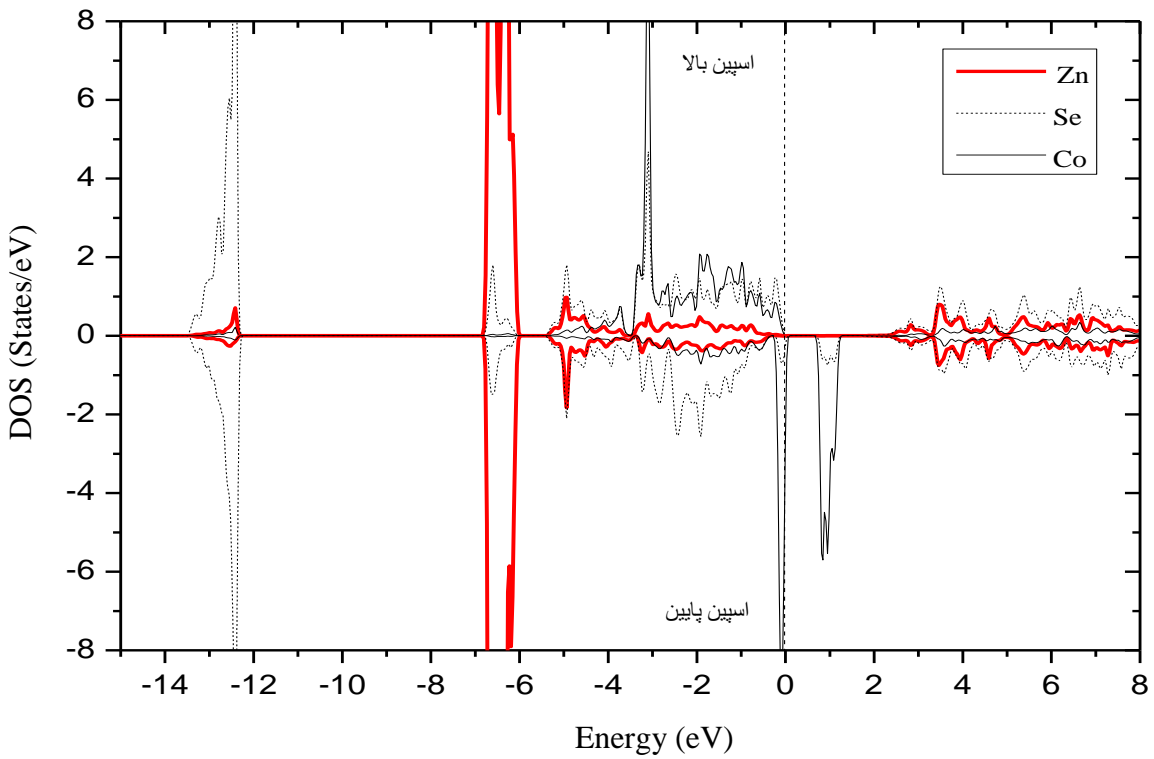
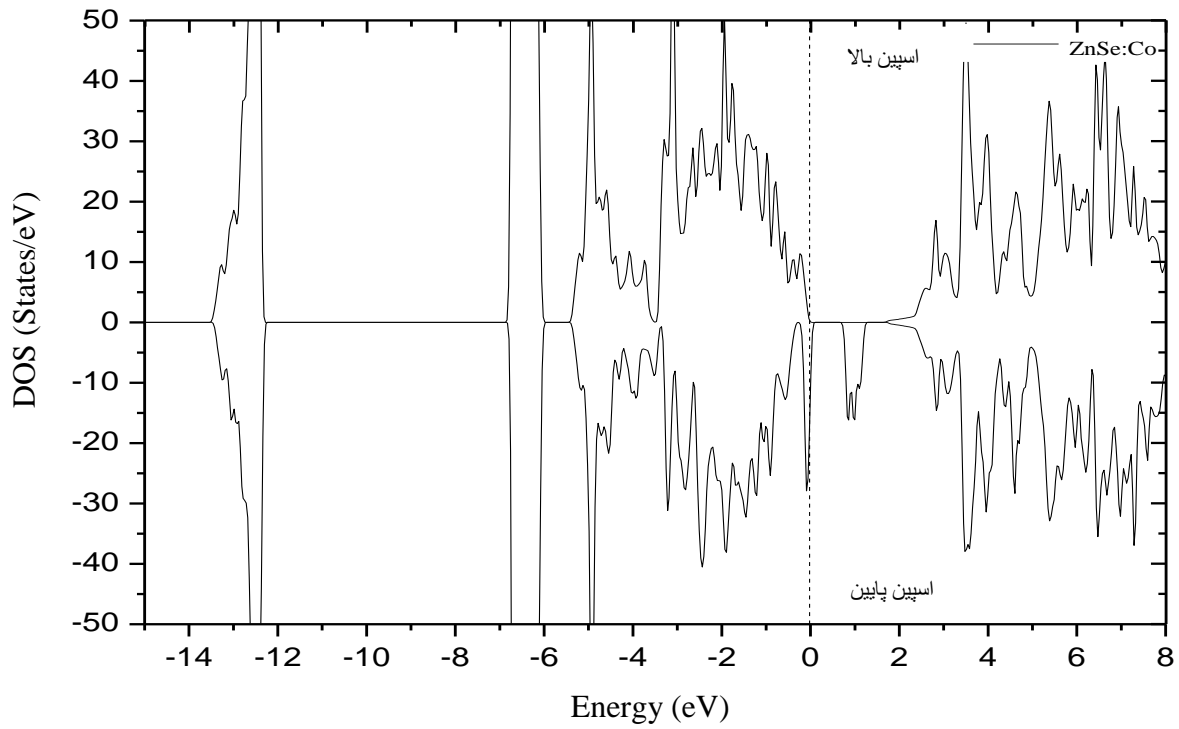
۵-۳-۱ محاسبه چگالی حالت های الکترونی

در این بخش به بررسی چگالی حالات الکترونی کلی و جزئی در دو فاز فرومغناطیس و آنتی فرومغناطیس می پردازیم. شکل های ۴-۵ تا ۶-۵ و شکل های ۷-۵ تا ۹-۵ محاسبات چگالی حالت های کل ترکیب $Zn_{0.9375}TM_{0.0625}Se$ (TM=Fe, Co, Ni) و اتم های Zn , Se و TM را به ترتیب در دو فاز فرومغناطیس و آنتی فرومغناطیس نشان می دهد. عدم تقارن در چگالی حالت های کل (شکل های ۴-۵ تا ۶-۵) برای اسپین بالا و اسپین پایین هر سه ترکیب را نشان دهنده قطبش اسپینی و هم چنین سهم متفاوت الکترون های با اسپین بالا و اسپین پایین در خواص تراپردی است. اما در شکل ۷-۵ تا ۹-۵ قطبش اسپینی صفر است یا به عبارتی چگالی حالت های کل اسپین بالا و اسپین پایین در هر ناحیه از انرژی یکسان بوده و در نتیجه جهت گیری اسپینی خالص در سه ترکیب شکل نمی گیرد. از شکل های ۱۰-۵ و ۱۱-۵ که چگالی حالت های جزئی اتم های Zn , Se و TM هر سه ترکیب را در فاز فرومغناطیس نشان می دهد و همچنین شکل ۷-۵، مشخص می شود که سهم اصلی الکترون های مغزی مربوط به اربیتال های s اتم Se و در بالای آن مربوط به اربیتال های d اتم Zn می باشد. در نزدیکی تراز فرمی و در نوار ظرفیت

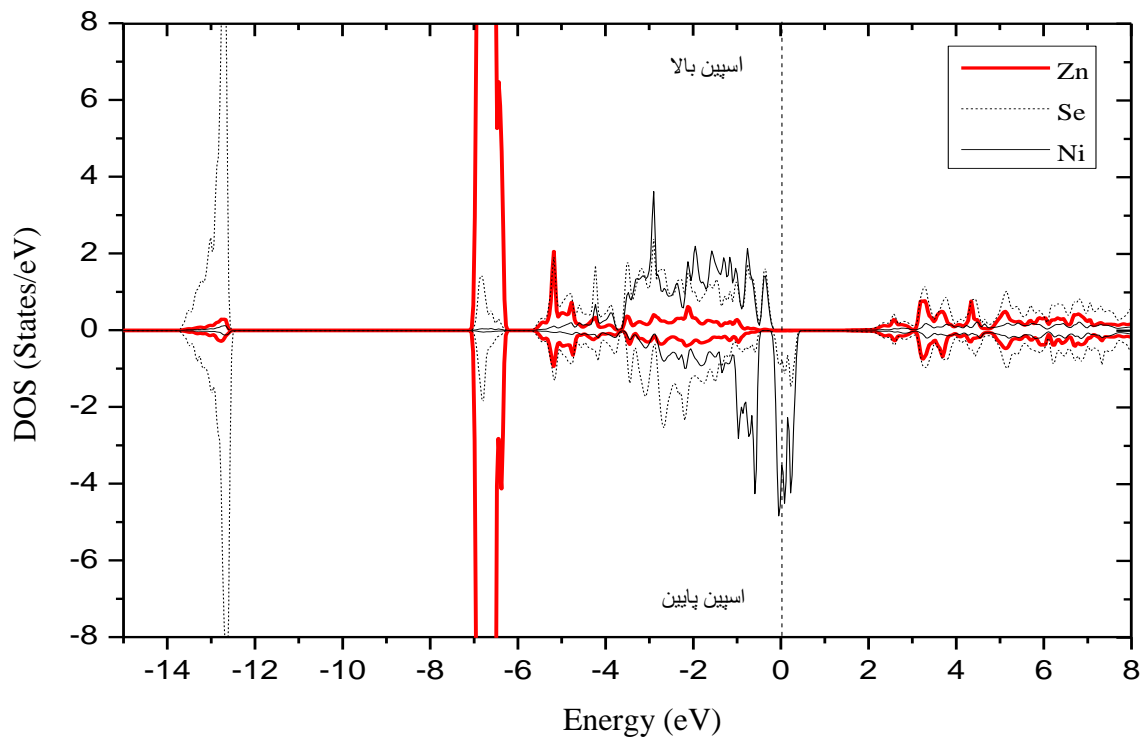
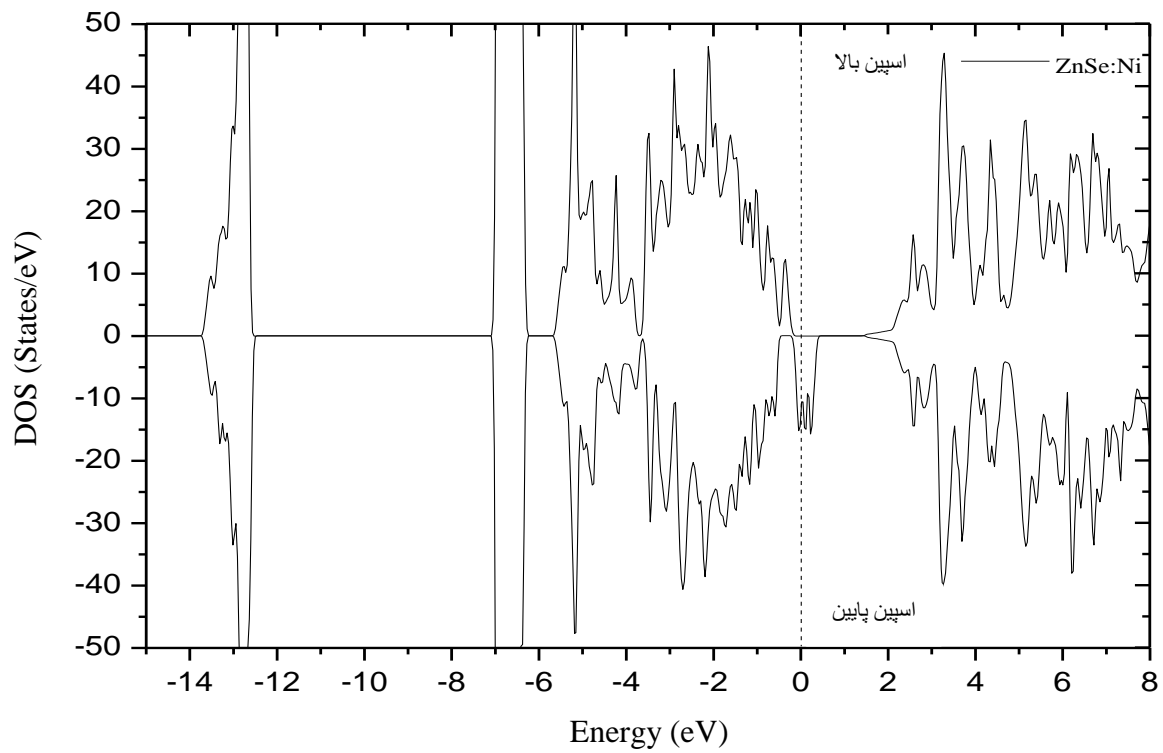
سهم اصلی مربوط به اربیتال‌های p اتم Se و d اتم TM است و در نوار رسانش برای اسپین بالا مربوط به اربیتال‌های s اتم Zn و برای اسپین پایین مربوط به اربیتال‌های s اتم Zn و اربیتال‌های d اتم TM می‌باشد این حالت‌ها که نزدیک تراز فرمی قرار دارند سهم اصلی در رسانش الکتریکی را دارا می‌باشند.



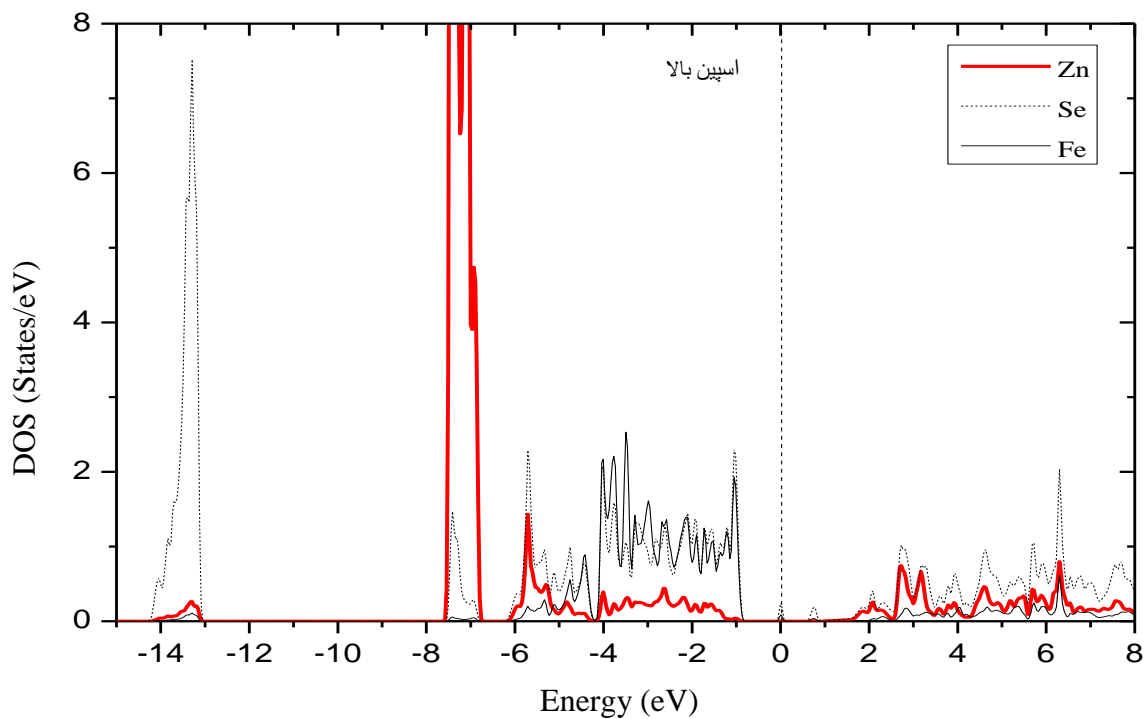
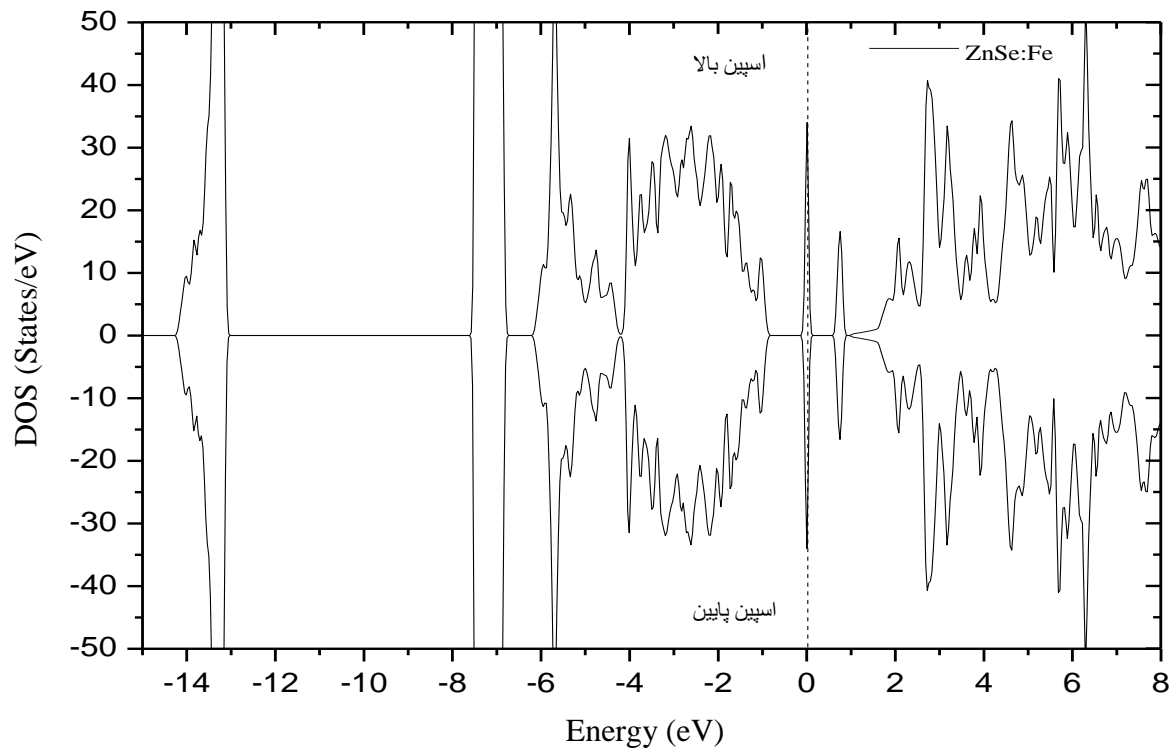
شکل ۴-۵: چگالی حالت‌های کلی ترکیب $Zn_{0.9375}Fe_{0.0625}Se$ به همراه چگالی حالت‌های اتم‌های تشکیل دهنده آن در فاز فرومغناطیس.



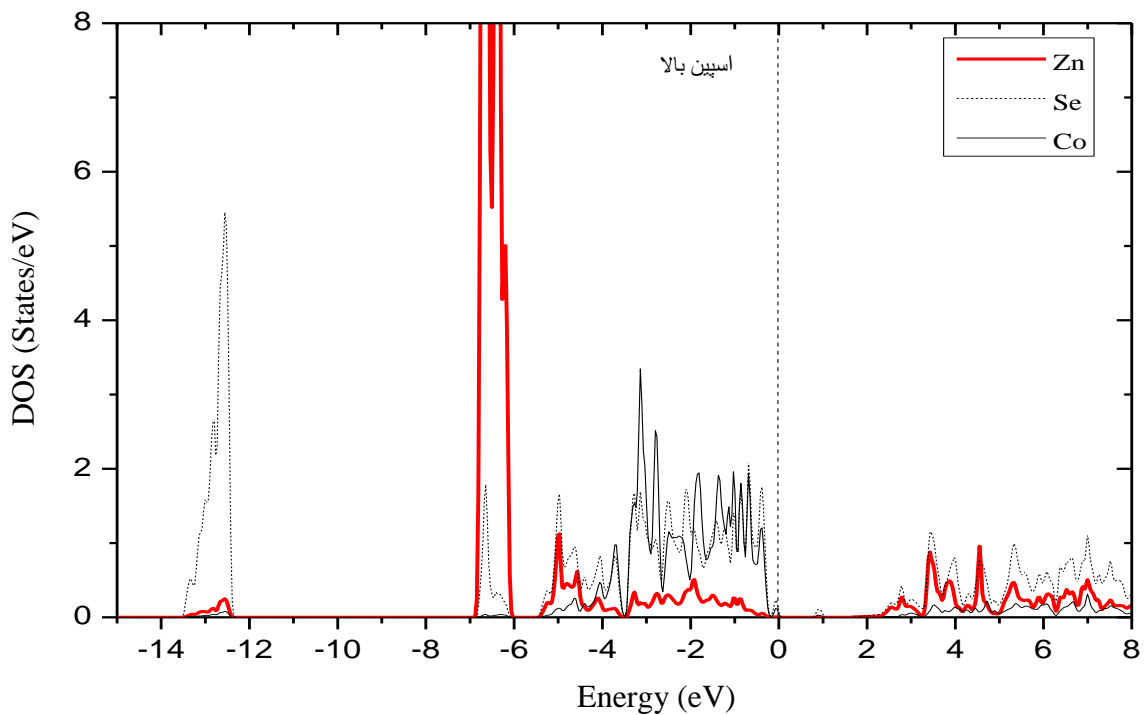
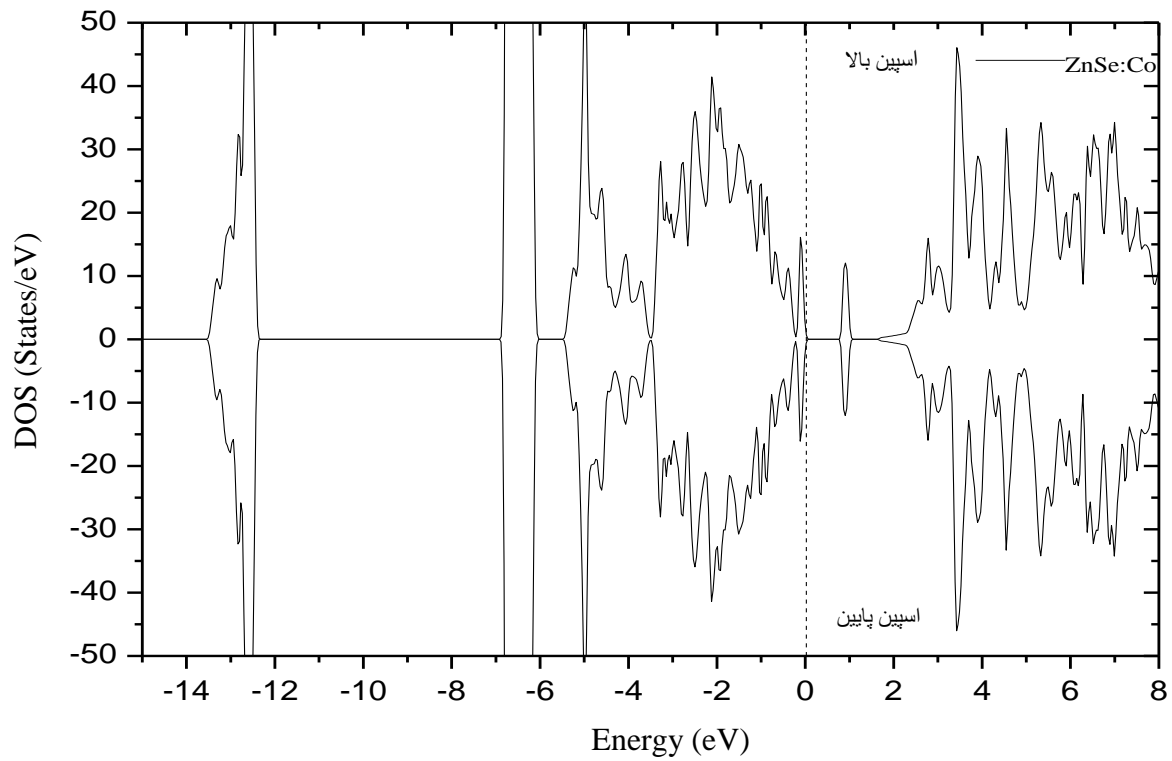
شکل ۵-۵: چگالی حالت‌های کلی ترکیب $Zn_{0.9375}Co_{0.0625}Se$ به همراه چگالی حالت‌های اتم‌های تشکیل دهنده آن در فاز فرومغناطیس.



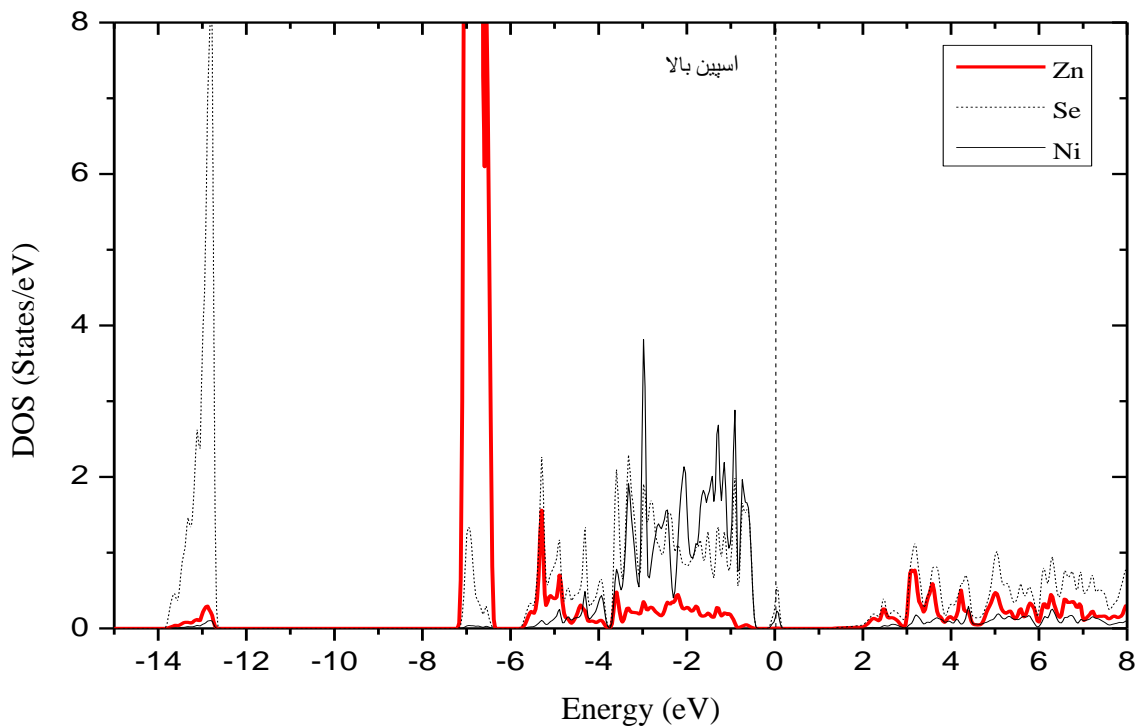
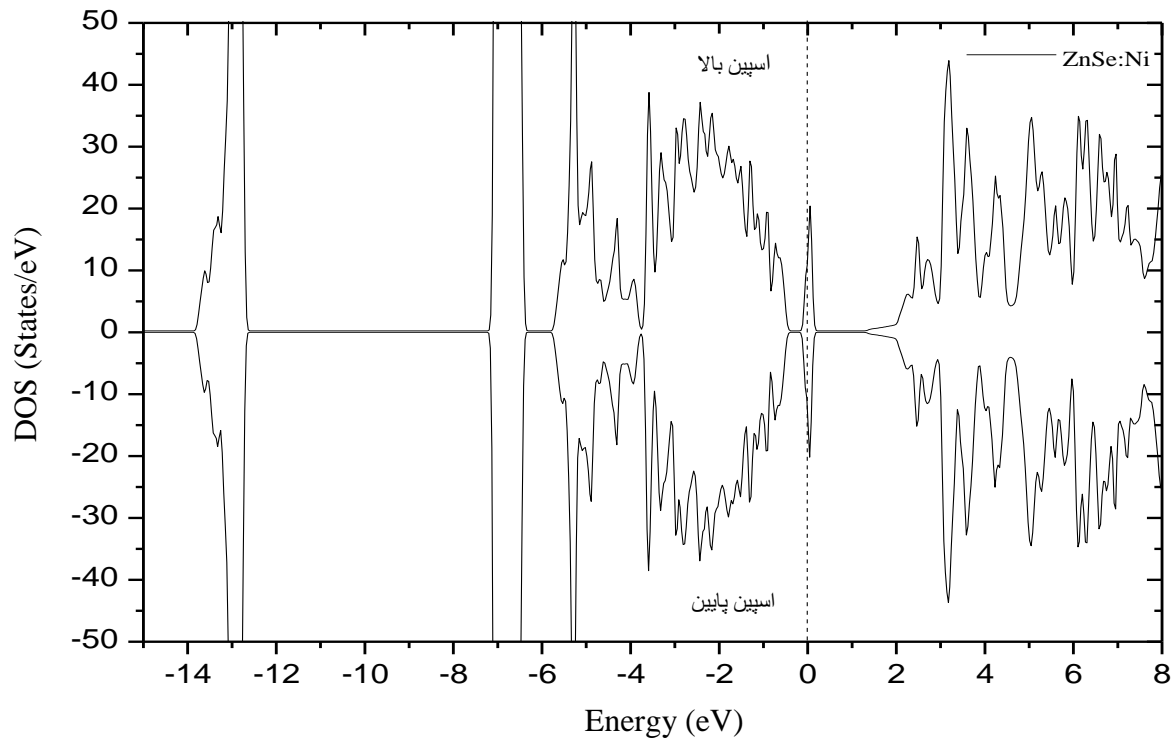
شکل ۵-۶: چگالی حالت‌های کلی ترکیب $\text{Zn}_{0.9375}\text{Ni}_{0.0625}\text{Se}$ به همراه چگالی حالت‌های اتم‌های تشکیل دهنده آن در فاز فرومغناطیس.



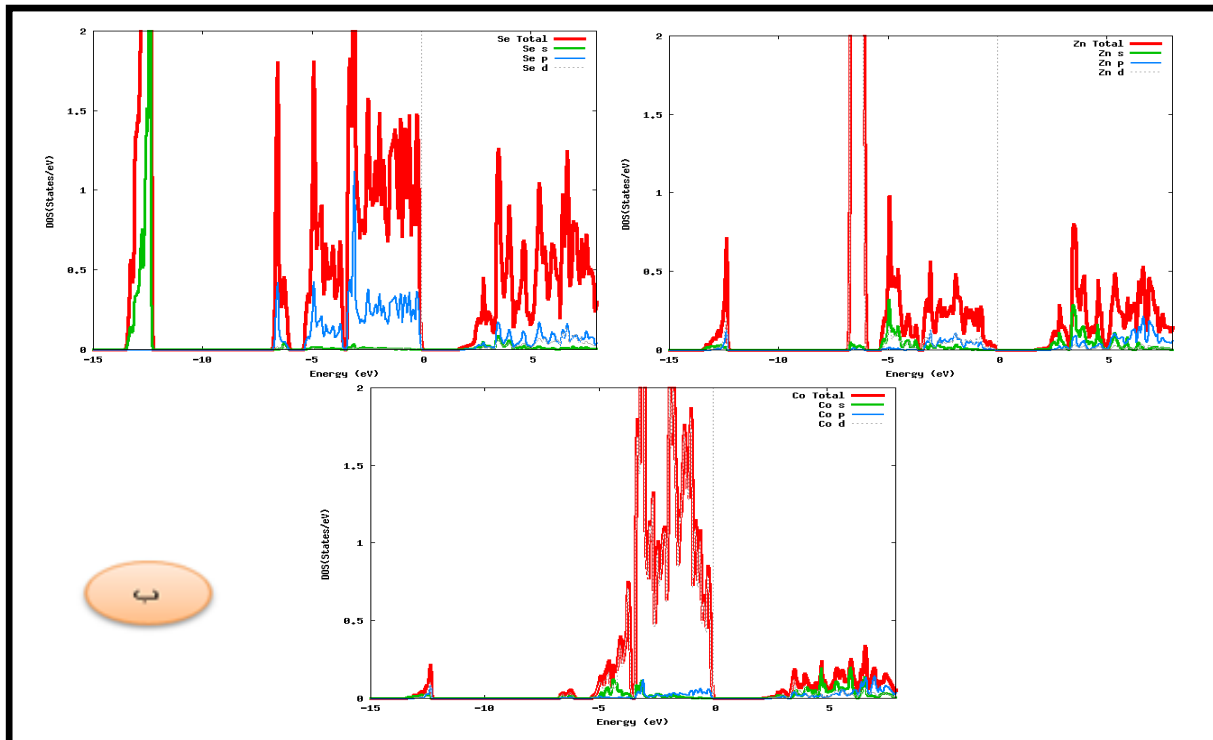
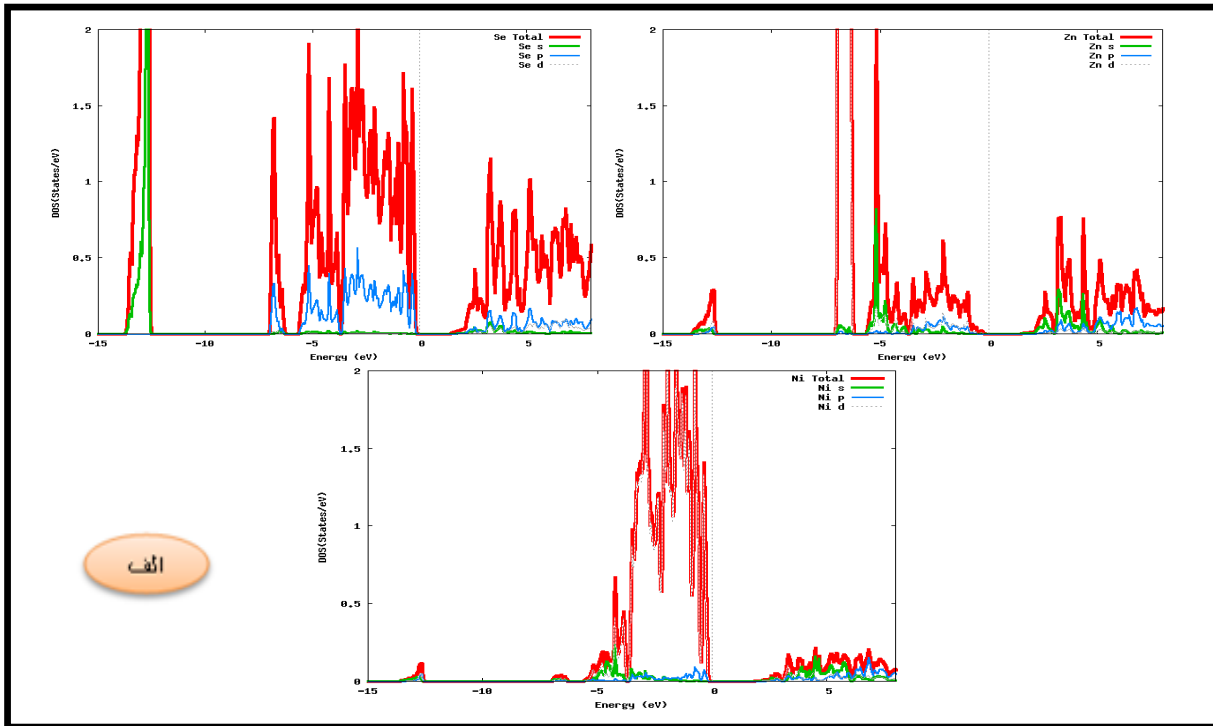
شکل ۵-۷: چگالی حالت‌های کلی ترکیب $\text{Zn}_{0.9375}\text{Fe}_{0.0625}\text{Se}$ به همراه چگالی حالت‌های اتم‌های تشکیل دهنده آن در فاز آنتی‌فرومغناطیس.



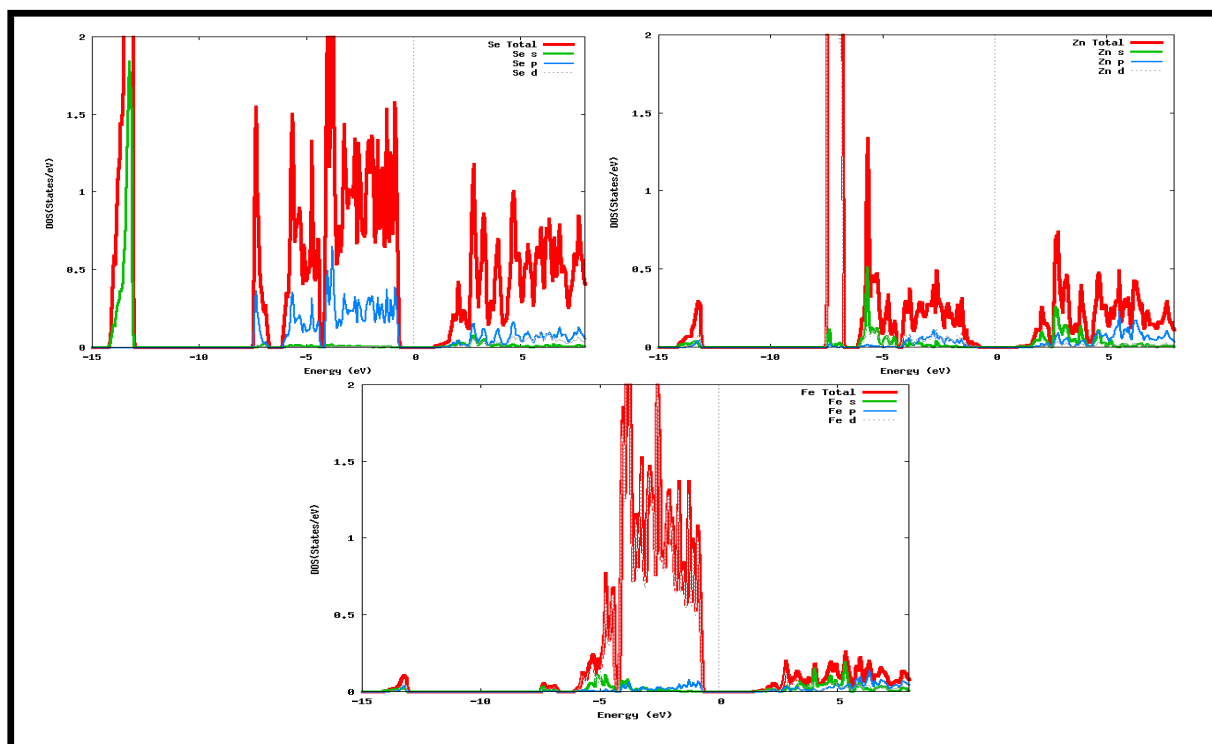
شکل ۵-۸: چگالی حالت‌های کلی ترکیب $Zn_{0.9375}Co_{0.0625}Se$ به همراه چگالی حالت‌های اتم‌های تشکیل دهنده آن در فاز آنتی‌فرومغناطیس.



شکل ۵-۹: چگالی حالت‌های کلی ترکیب $Zn_{0.9375}Ni_{0.0625}Se$ به همراه چگالی حالت‌های اتم‌های تشکیل دهنده آن در فاز آنتی‌فرومغناطیس.

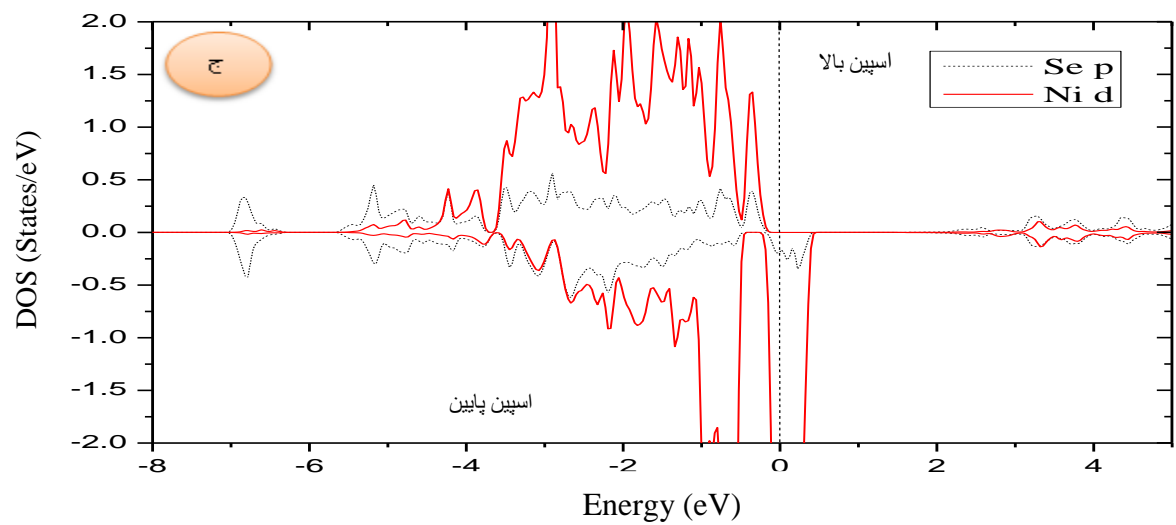
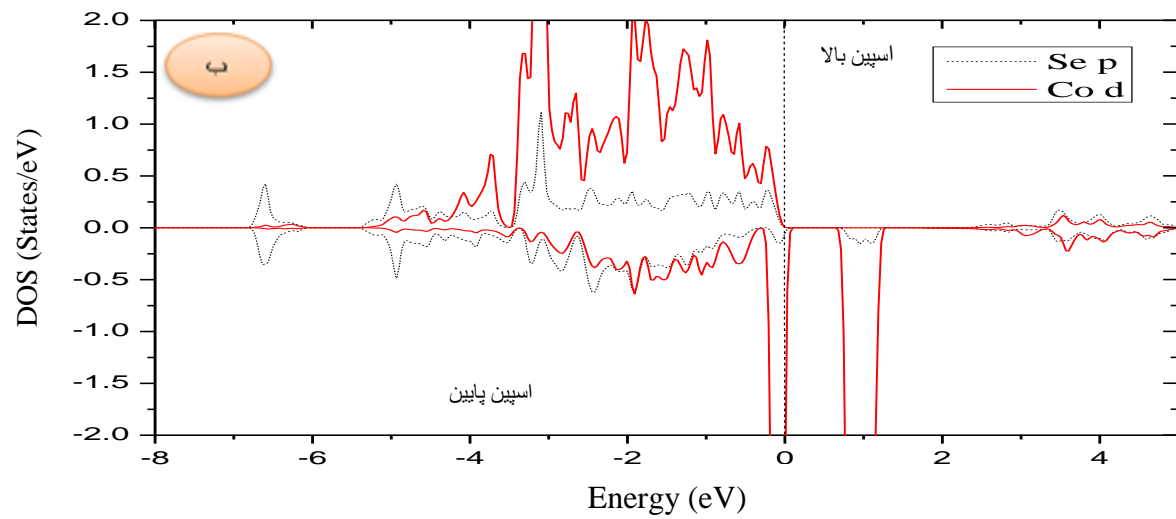
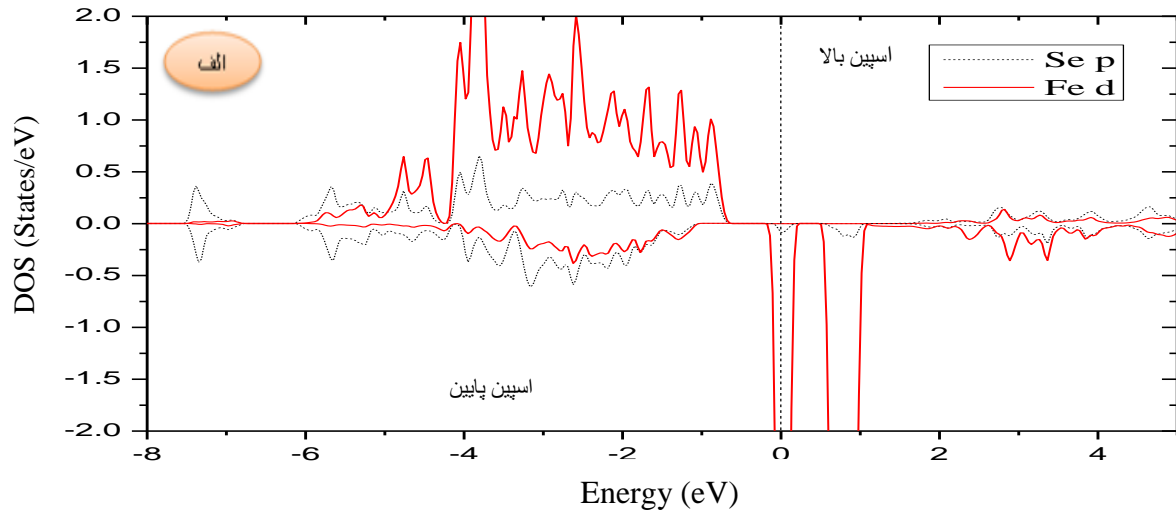


شکل ۵-۱۰: چگالی حالت‌های جزئی الف) اتم‌های Zn, Se و Ni در ترکیب $Zn_{0.9375}Ni_{0.0625}Se$ (ب) اتم‌های Zn, Se و Co در ترکیب $Zn_{0.9375}Co_{0.0625}Se$



شکل ۵-۱۱: چگالی حالت‌های جزئی اتم‌های Zn، Se و Fe در ترکیب $Zn_{0.9375}Fe_{0.0625}Se$.

در شکل ۵-۱۲ چگالی حالت‌های جزئی اتم‌های TM و Se در فاز فرومغناطیس رسم شده است که مشخص می‌شود، در بازه‌های انرژی $-6/2\text{eV}$ تا $-0/5\text{eV}$ و $-5/7\text{eV}$ تا $-0/1\text{eV}$ و $-5/5\text{eV}$ تا 0eV به ترتیب برای ترکیبات $Zn_{0.9375}Fe_{0.0625}Se$ و $Zn_{0.9375}Ni_{0.0625}Se$ و $Zn_{0.9375}Co_{0.0625}Se$ هیبرید شدگی شدیدی بین اربیتال‌های d اتم TM و اربیتال‌های p اتم Se بوجود می‌آید که خیلی بیشتر از هیبریدشدگی بین اربیتال‌های p اتم Se و اربیتال‌های d اتم Zn در سلنیدروی می‌باشد که این همپوشانی شدید باعث ایجاد چگالی حالت‌های الکترونی در گاف نواری و در نزدیکی تراز فرمی و در نتیجه کاهش این گاف می‌شود که این چگالی حالت‌های الکترونی برای اتم Fe، Co و Ni برای اسپین پایین بیشتر از اتم Se و اتم Zn می‌باشد، که نشان دهنده این است، که سهم اتم TM در رسانندگی این ترکیبات بیشتر از دو اتم دیگر است.



شکل ۵-۱۲: چگالی حالت‌های جزئی اتم Se همراه با اتم الف (Fe) ب (Co) ج (Ni) در فاز فرومغناطیس.

از نمودار شکل‌های ۴-۵ تا ۶-۵ ملاحظه می‌شود که برای هر سه آرایش، به دلیل وجود چگالی حالات برای اسپین پایین در تراز فرمی و عدم وجود آن برای اسپین بالا، قطبش اسپینی داریم. به عبارت دیگر الکترون‌های با اسپین پایین رفتار فلزی و الکترون‌های با اسپین بالا رفتار نیمرسانایی از خود نشان می‌دهند در نتیجه این ترکیبات در کل خاصیت نیمه فلزی دارند. رسانش الکترون‌های با اسپین پایین به راحتی انجام می‌گیرد، درحالی که برای الکترون‌های با اسپین بالا اینگونه نیست.

۵-۳-۲ بررسی خواص مغناطیسی

۵-۳-۳-۱ محاسبات شناسایی فاز پایدار

برای محاسبه فاز پایدار یک ترکیب از منحنی انرژی کل بر حسب حجم تعادلی بر اساس معادله حالت مورناگان استفاده می‌شود [۸۲]. با استفاده از این منحنی انرژی کل در حالت پایه در سه فاز فرومغناطیس، آنتی‌فرومغناطیس و پارامغناطیس برای ترکیب $Zn_{0.9375}TM_{0.0625}Se$ (TM=Fe, Co, Ni) محاسبه شد که نتایج در جدول ۳-۵ گزارش شده است. با مقایسه این مقادیر و اختلاف انرژی حالت‌های مختلف مغناطیسی فاز پایدار ترکیب‌ها مشخص می‌شود به طوری که در هر فازی که ترکیب دارای انرژی کل حالت پایه کمتری باشد، آن فاز به عنوان فاز پایدار ترکیب شناخته می‌شود. در جدول ۴-۵ مقایسه مقادیر انرژی انجام شده است، که با توجه به مقادیر بدست آمده مشخص می‌شود که در ترکیب‌های $Zn_{0.9375}Fe_{0.0625}Se$ و $Zn_{0.9375}Ni_{0.0625}Se$ فاز پایدار فرومغناطیس است. در ترکیب $Zn_{0.9375}Co_{0.0625}Se$ انرژی کل حالت پایه در فاز آنتی‌فرومغناطیس نسبت به دو فاز فرومغناطیس و پارامغناطیس کمتر است، در نتیجه فاز پایدار آن آنتی‌فرومغناطیس می‌باشد.

جدول ۳-۵: مقادیر انرژی حالت پایه در سه فاز فرومغناطیس، آنتی فرومغناطیس و پارامغناطیس برای ترکیبات $Zn_{0.9375}Ni_{0.0625}Se$ و $Zn_{0.9375}Co_{0.0625}Se$ و $Zn_{0.9375}Fe_{0.0625}Se$

ترکیب	انرژی کل در حالت پایه (eV)		
	فرومغناطیس	آنتی فرومغناطیس	پارامغناطیس
$Zn_{0.9375}Fe_{0.0625}Se$	-۲۶۸۲۰۱/۶۲۲۲۵۶۶۷	-۲۶۸۲۰۱/۶۲۱۲۲۲۶۲	-۲۶۸۲۰۱/۳۸۴۰۵۰۹۶
$Zn_{0.9375}Co_{0.0625}Se$	-۲۶۸۶۸۴/۰۷۳۹۳۵۲۴	-۲۶۸۶۸۴/۰۸۲۳۲۵۷۵	-۲۶۸۶۸۳/۹۱۵۹۸۰۸۲
$Zn_{0.9375}Ni_{0.0625}Se$	-۲۶۹۱۹۳/۲۴۳۶۳۴۴۷	-۲۶۹۱۹۳/۲۳۷۴۶۴۲۱	-۲۶۹۱۹۳/۲۰۵۳۱۷۶۵

جدول ۴-۵: اختلاف مقادیر انرژی حالت پایه برای $Zn_{0.9375}Ni_{0.0625}Se$ و $Zn_{0.9375}Co_{0.0625}Se$ و $Zn_{0.9375}Fe_{0.0625}Se$

ترکیب	$Zn_{0.9375}Fe_{0.0625}Se$	$Zn_{0.9375}Co_{0.0625}Se$	$Zn_{0.9375}Ni_{0.0625}Se$
$E_{\text{آنتی}} - E_{\text{فرو}}$	۰/۰۰۱۰۳۴۰۵	-۰/۰۰۸۳۹۰۵۱	۰/۰۰۶۱۷۰۲۶
$E_{\text{پارا}} - E_{\text{فرو}}$	۰/۲۳۸۲۰۵۷۱	۰/۱۵۷۹۵۲۷۰۴	۰/۰۳۸۳۱۶۸۲
$E_{\text{آنتی}} - E_{\text{پارا}}$	۰/۲۳۷۱۷۱۶۶	۰/۱۶۷۲۶۹۱۸۰	۰/۰۳۲۱۴۶۵۵
فاز پایدار	فرومغناطیس	آنتی فرومغناطیس	فرومغناطیس

۵-۳-۲-۲ بررسی گشتاورهای مغناطیسی کل و موضعی

در این بخش گشتاور مغناطیسی کل و موضعی هر اتم TM در داخل کره‌های مافین-تین و در جایگاه‌های درون شبکه‌ای در دو فاز فرومغناطیس و آنتی فرومغناطیس محاسبه شده است که نتایج آن در جدول ۵-۶ ذکر شده است. اربیتال‌های نیمه پر و اشغال نشده اتم TM یک گشتاور موضعی دائمی را ایجاد می‌کند. با توجه به مقادیر بدست آمده در جدول ۵-۵ مشخص می‌شود که گشتاور مغناطیسی کل به ترتیب از Fe به

Ni کاهش می‌یابد، که این تغییر مربوط به تفاوت گشتاور مغناطیسی هر کدام از اتم‌های Fe، Co و Ni می‌شود. تغییر گشتاورهای موضعی اتم TM به خاطر توزیع از الکترون‌ها در تراز ۳d آنها است که Fe حاوی شش الکترون، Co حاوی هفت الکترون و Ni حاوی هشت الکترون می‌باشد که افزایش در تعداد الکترون‌ها در تراز ۳d باعث کاهش گشتاور می‌شود. گشتاور مغناطیسی کل عموماً ناشی از اتم‌های TM است و اتم‌های Se و Zn سهم اندکی در این گشتاور مغناطیسی کل دارند.

جدول ۵-۵: گشتاور مغناطیسی کل و موضعی محاسبه شده برای $Zn_{0.9375}TM_{0.0625}Se$ (TM=Fe, Co, Ni).

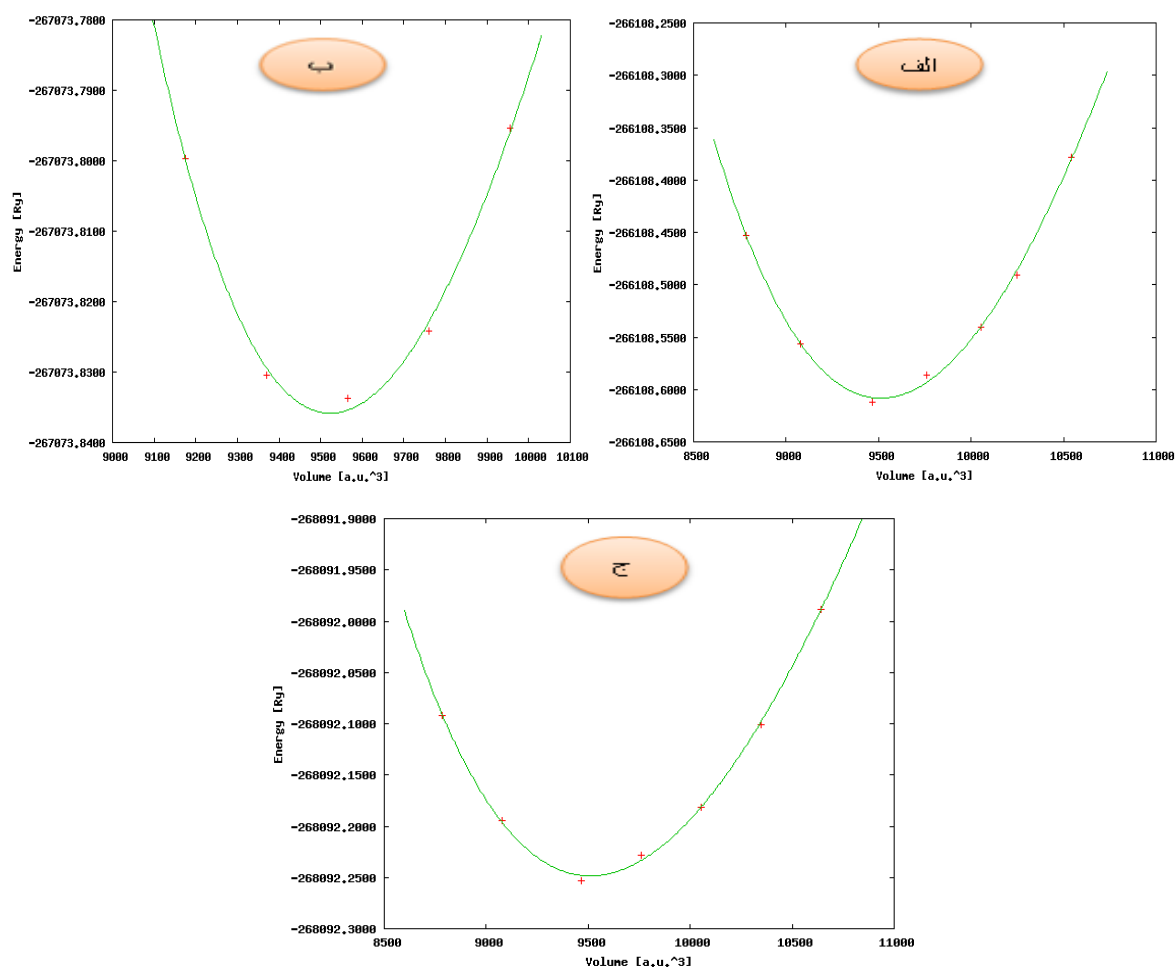
گشتاور مغناطیسی (μ_B)	$Zn_{0.9375}Fe_{0.0625}Se$		$Zn_{0.9375}Co_{0.0625}Se$		$Zn_{0.9375}Ni_{0.0625}Se$	
	آنتی	فرو	آنتی	فرو	آنتی	فرو
m^{Zn}		۰/۰۰۰۲		۰/۰۰۰۲		۰/۰۰۰۱
m^{Se}		۰/۰۵۴۱		۰/۰۷۰۳		۰/۰۸۷۹
m^{Fe}	۳/۱۹۰۰	۳/۲۱۲۲		-		-
m^{Co}		-	۲/۲۱۲۳	۲/۲۳۹۷		-
m^{Ni}		-		-	۱/۱۳۰۹	۱/۱۹۷۱
$m^{interstitial}$		۰/۸۹۵۴		۰/۷۲۰۳		۰/۵۶۶۲
M^{total}	۰	۴/۰۰۰۸	۰	۳/۰۰۵۱	۰	۱/۹۸۹۳

گشتاور مغناطیسی موضعی اتم TM در فاز آنتی‌فرومغناطیس به دلیل برهمکنش بین اربیتال‌های d-up و d-down در اتم TM، کوچکتر از فاز فرومغناطیس است [۳۳].

۴-۵ محاسبات $Zn_{0.8750}TM_{0.1250}Se$ (TM=Fe, Co, Ni)

۱-۴-۵ بررسی خواص ساختاری

برای آرایش ۱۲/۵ درصد نیز محاسبات وابستگی انرژی به حجم با تقریب GGA(2008) انجام شد، که نتایج آن در شکل‌های (الف-۱۳-۵)، (ب-۱۳-۵) و (ج-۱۳-۵) نشان داده شده است و همچنین در ذیل آن مقادیر ثابت شبکه، مدول حجمی و مشتق اول مدول حجمی برای هر سه ترکیب در جدول ۶-۵ آورده شده است.



شکل ۵-۱۳: منحنی انرژی بر حسب حجم (الف) $Zn_{0.8750}Fe_{0.1250}Se$ (ب) $Zn_{0.8750}Co_{0.1250}Se$ (ج) $Zn_{0.8750}Ni_{0.1250}Se$

جدول ۵-۶: مقادیر ثابت شبکه، مدول حجمی، حجم تعادلی و انرژی کل حالت پایه برای $Zn_{0.8750}Fe_{0.1250}Se$ و $Zn_{0.8750}Ni_{0.1250}Se$ و $Zn_{0.8750}Co_{0.1250}Se$.

ترکیب	ثابت شبکه $a(a.u)$	مدول حجمی $B_0(Gpa)$	مشتق اول مدول حجمی $B' (Gpa)$
$Zn_{0.8750}Fe_{0.1250}Se$	۵/۶۰۶۰	۷۱/۵۶۸۳	۴/۱۰۲۱
$Zn_{0.8750}Co_{0.1250}Se$	۵/۶۰۸۶	۷۰/۸۴۳۶	۴/۶۸۹۷
$Zn_{0.8750}Ni_{0.1250}Se$	۵/۶۰۵۸	۷۱/۰۲۰۱	۴/۹۶۹۱

با توجه به مقادیری که برای ثابت شبکه بدست آمده است، ثابت شبکه برای هر سه ترکیب $Zn_{0.8750}TM_{0.1250}Se$ ($TM=Fe, Co, Ni$) نسبت به سلنیدروی خالص کاهش یافته است. کاهش ثابت شبکه و همچنین تغییرات مدول حجمی و مشتق اول مدول حجمی در نمونه‌های آرایش یافته با Ni, Fe, Co می‌تواند به علت تغییر شعاع یونی اتم مغناطیسی جایگزین شده در ترکیب، نسبت به اتم Zn باشد.

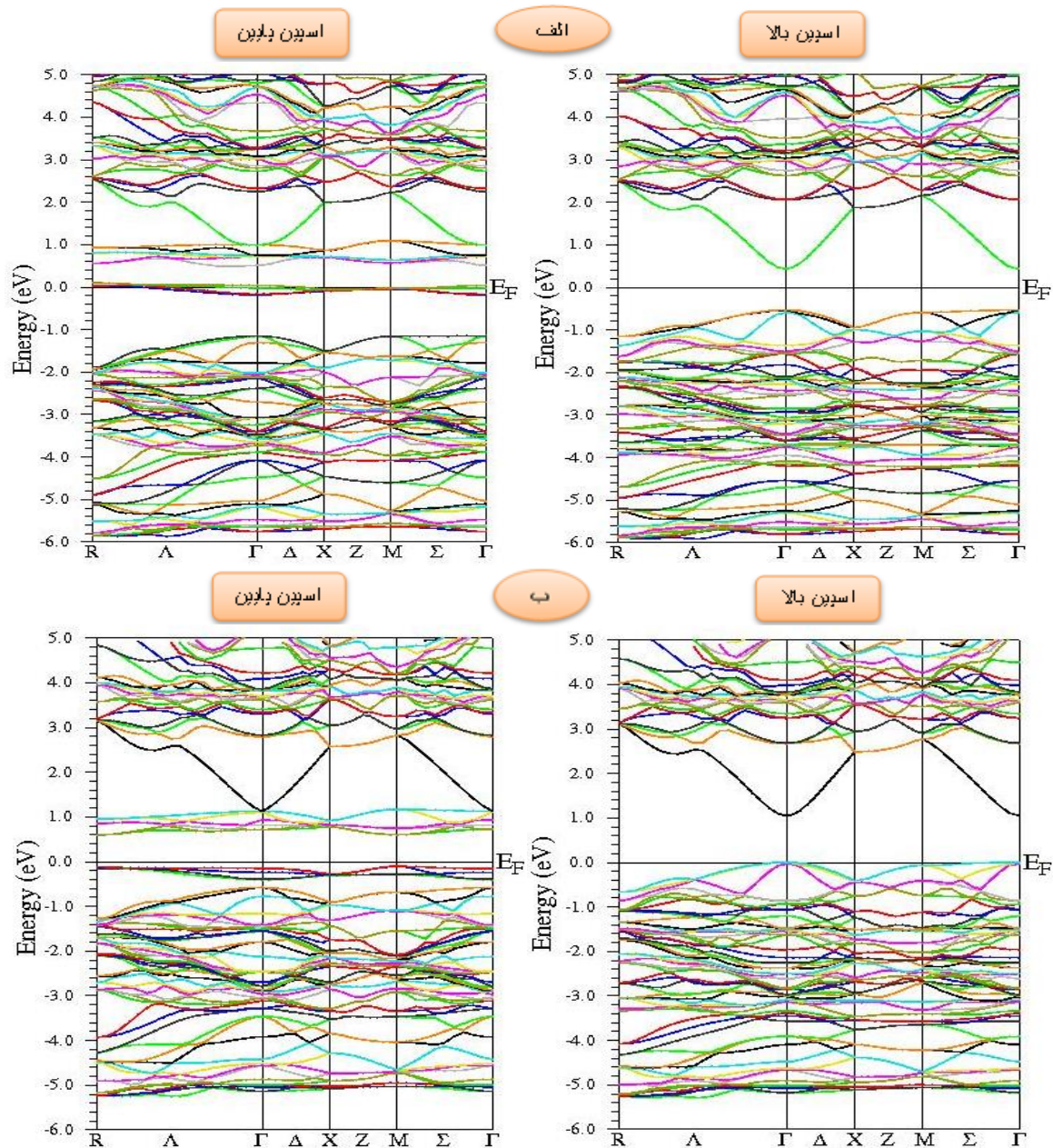
۵-۴-۲ محاسبه ساختار نواری

مشابه حالت آرایش ۶/۲۵ درصد برای این آرایش نیز محاسبات انجام شد و نوارهای انرژی آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت.

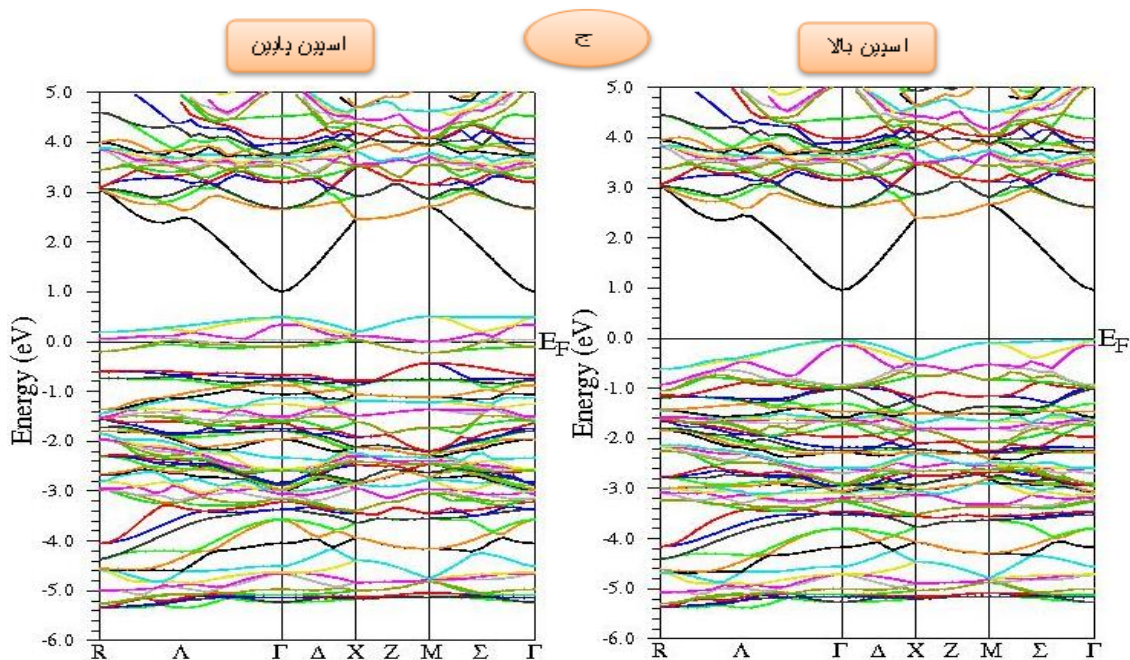
۵-۴-۲-۱ محاسبات فاز فرومغناطیس

شکل ۵-۱۴ (الف تا ج) نتایج حاصل از محاسبات نوارهای انرژی را برای هر دو حالت اسپین بالا و پایین برای آرایش ۱۲/۵ درصد در منطقه اول بریلوئن نشان می‌دهد مشاهده می‌شود که رفتار نوار انرژی الکترونها با اسپین بالا و اسپین پایین در اطراف سطح فرمی و نواحی دور از آن برای هر سه ترکیب متفاوت است. در اسپین پایین اربیتال های d از اتم TM در دو ترکیب $Zn_{0.8750}Fe_{0.1250}Se$

$Zn_{0.8750}Ni_{0.1250}Se$ به سمت انرژی های بالا حرکت می کنند و در تراز فرمی قرار می گیرند ولی در ترکیب $Zn_{0.8750}Co_{0.1250}Se$ تراز فرمی خالی از نوار است به همین دلیل اسپین پایین این ترکیب در این ناحیه دارای گاف انرژی می باشد. در حالت با اسپین بالا برای هر سه ترکیب هیچ نواری در تراز فرمی قرار ندارد در نتیجه این ترکیبات در این ناحیه دارای گاف انرژی می باشند.



شکل ۵-۱۴: ساختار نوار انرژی برای اسپین بالا و اسپین پایین در الف) $Zn_{0.8750}Fe_{0.1250}Se$ ب) $Zn_{0.8750}Co_{0.1250}Se$



ادامه شکل ۵-۱۴: ج) ساختار نوار انرژی برای اسپین بالا و اسپین پایین در $Zn_{0.8750}Ni_{0.1250}Se$

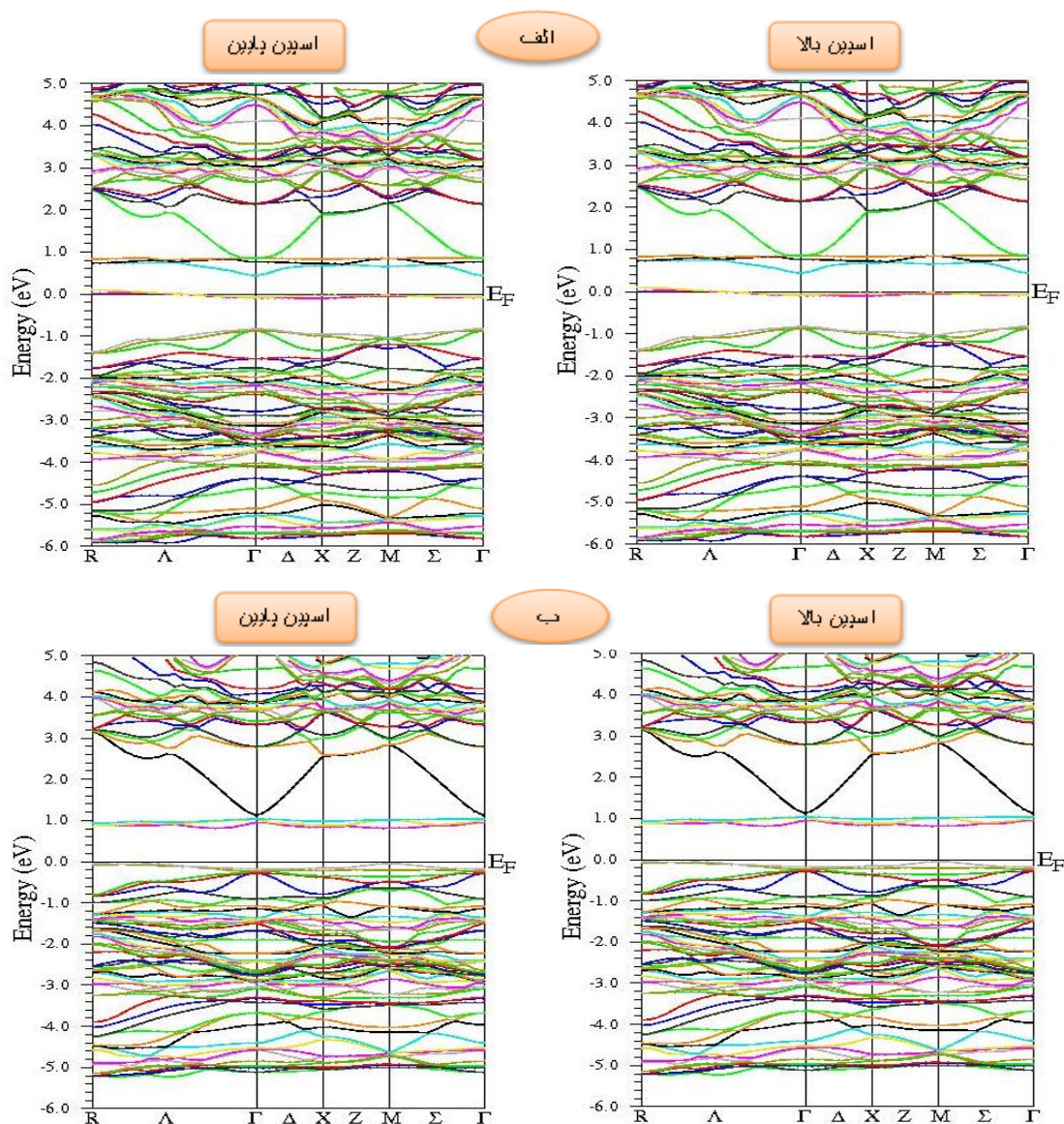
با توجه به شکل‌های بالا در هر سه ترکیب گاف نواری مستقیم است به طوری که برای اسپین بالا و پایین بالاترین نقطه نوار ظرفیت و پایین ترین نقطه نوار رسانش در نقطه Γ قرار دارند. همچنین گاف انرژی نسبت به حالت بدون آلیش تغییر می‌کند که این تغییر به خاطر همپوشانی قوی بین اربیتال‌های ۴p اتم Se و اربیتال‌های ۳d اتم Fe، Co و Ni می‌باشد و برای هر سه ترکیب در حالت با اسپین بالا، کمتر از حالت با اسپین پایین است که مقادیر آن در جدول ۵-۷ گزارش شده است.

جدول ۵-۷: مقادیر گاف انرژی برای ترکیبات $Zn_{0.8750}Fe_{0.1250}Se$ ، $Zn_{0.8750}Co_{0.1250}Se$ ، $Zn_{0.8750}Ni_{0.1250}Se$ در دو حالت اسپین بالا و اسپین پایین

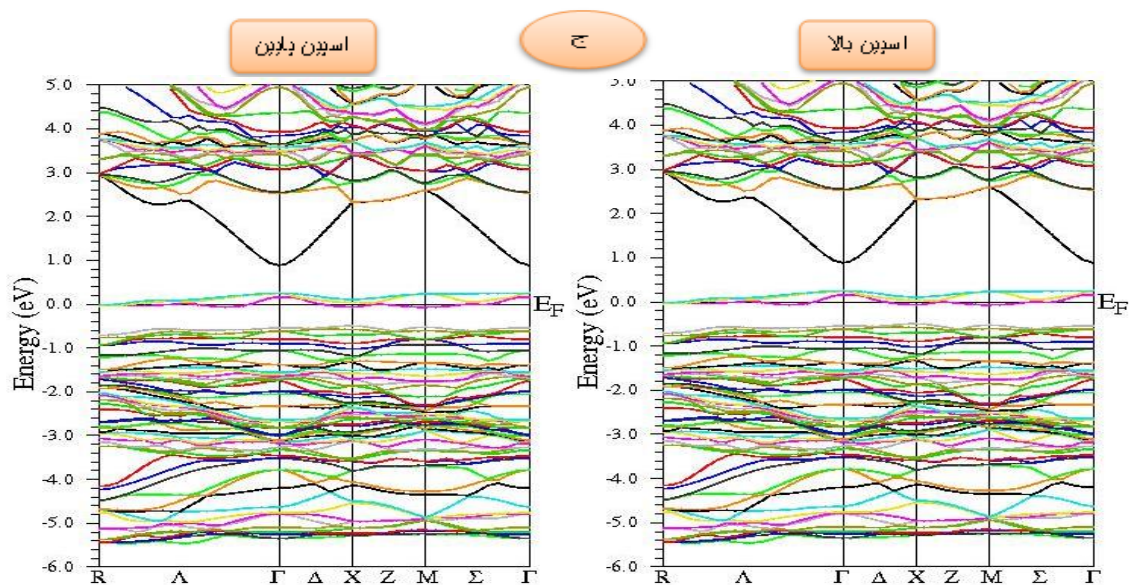
ترکیبات	$Zn_{0.8750}Fe_{0.1250}Se$	$Zn_{0.8750}Co_{0.1250}Se$	$Zn_{0.8750}Ni_{0.1250}Se$
گاف انرژی در اسپین بالا (eV)	۰/۹۶۵	۱/۰۴۴	۱/۰۰۴
گاف انرژی در اسپین پایین (eV)	۰	۰/۶۲۵	۰

۵-۴-۲-۲ محاسبات فاز آنتی‌فرومغناطیس

شکل های ۵-۱۵ (الف تا ج) نتایج محاسبات نواری برای فاز آنتی فرومغناطیس هر سه آلیش را نشان می دهند. از ساختار نواری ترکیبات مشخص می شود که شکل گیری نوارهای انرژی در ناحیه تراز فرمی برای هر دو حالت اسپین بالا و پایین یکسان است. در دو ترکیب $Zn_{0.8750}Fe_{0.1250}Se$ و $Zn_{0.8750}Ni_{0.1250}Se$ گاف انرژی برای هر دو حالت اسپین بالا و پایین صفر است در حالی که در ترکیب $Zn_{0.8750}Co_{0.1250}Se$ گاف انرژی به اندازه 0.785 eV وجود دارد.



شکل ۵-۱۵: ساختار نوار انرژی برای اسپین بالا در فاز آنتی فرومغناطیس و برای اسپین پایین (الف) $Zn_{0.8750}Fe_{0.1250}Se$ (ب) $Zn_{0.8750}Co_{0.1250}Se$.



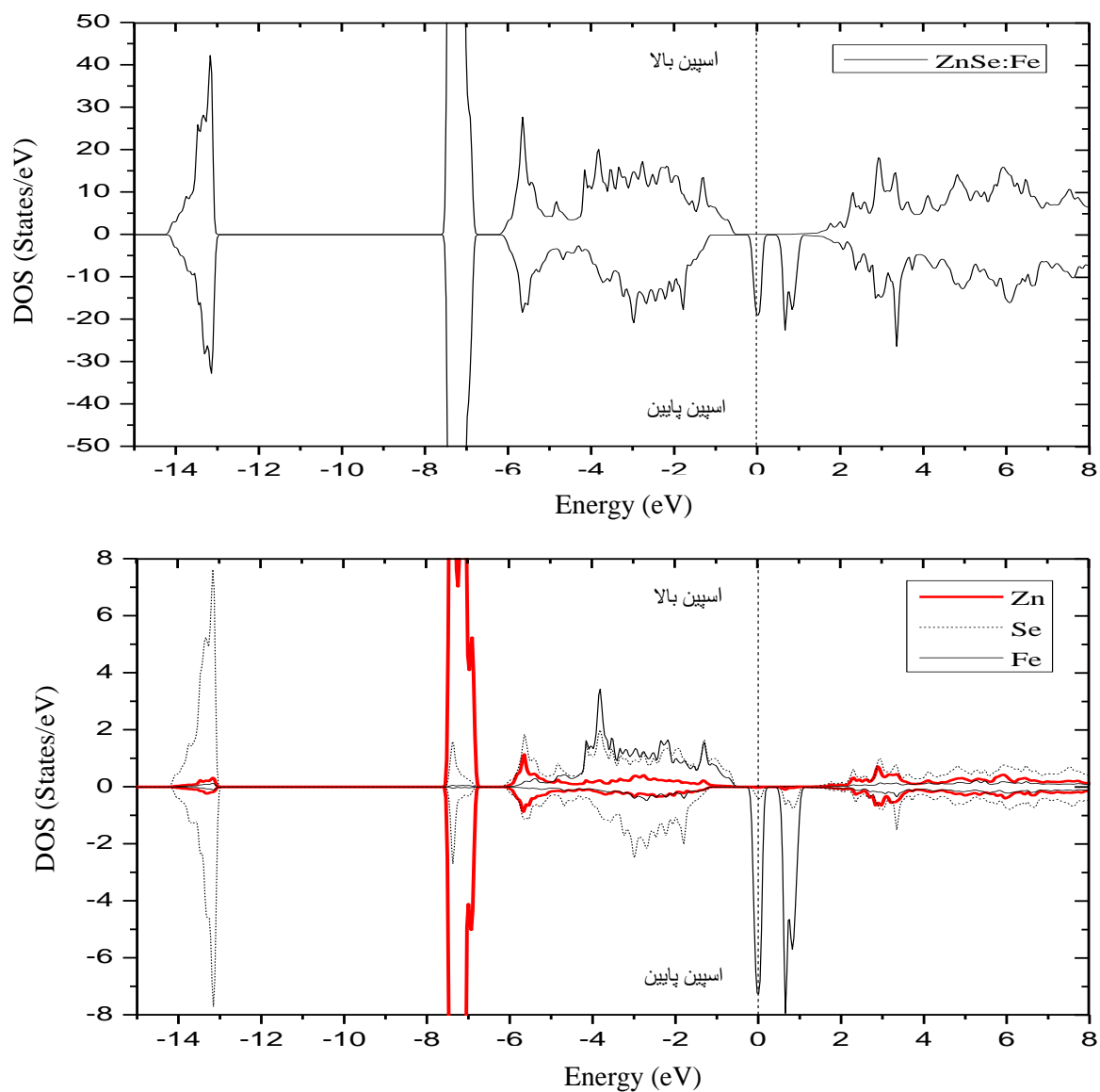
ادامه شکل ۵-۱۵: ج) ساختار نوار انرژی برای اسپین بالا و پایین در فاز آنتی فرومغناطیس و برای $Zn_{0.8750}Ni_{0.1250}Se$.

۳-۴-۵ محاسبه چگالی حالات و خواص مغناطیسی

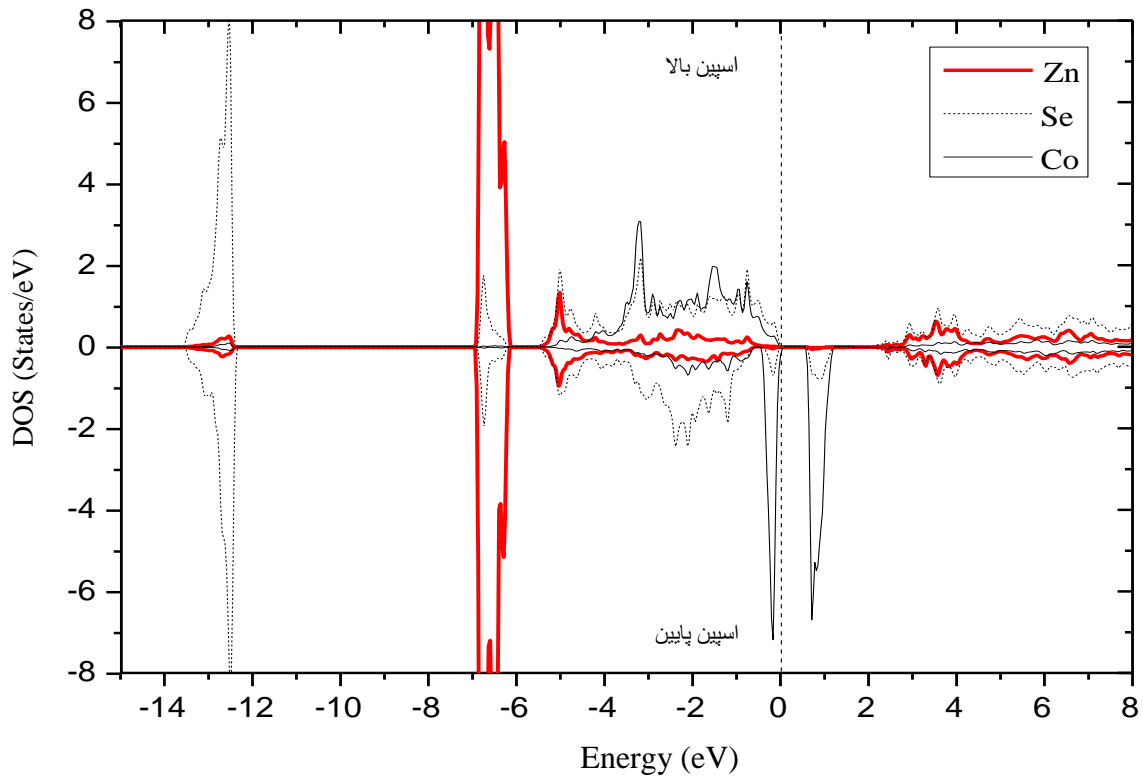
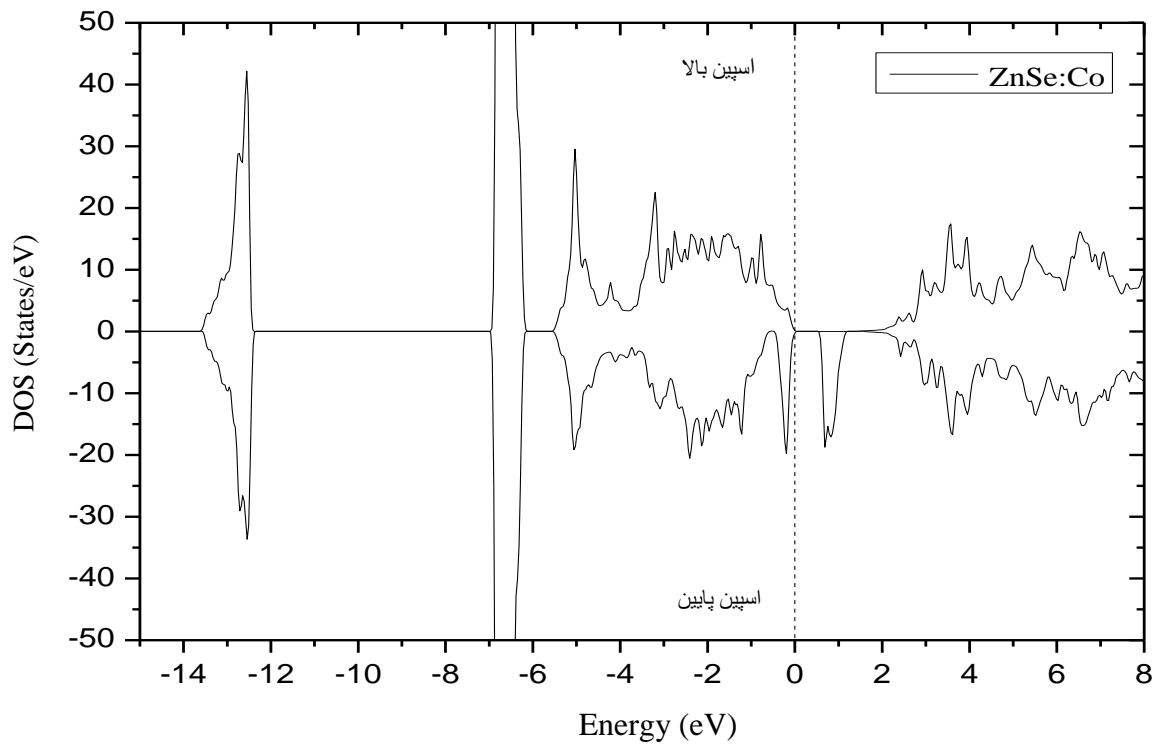
۱-۳-۴-۵ محاسبه چگالی حالت‌های الکترونی

در این بخش چگالی حالت‌های الکترونی کلی و جزئی در دو فاز فرومغناطیس و آنتی فرومغناطیس را مورد بررسی قرار می‌دهیم. شکل‌های ۵-۱۶ تا ۵-۱۸ و ۵-۱۹ تا ۵-۲۱ نتایج محاسبات چگالی حالت‌های کلی را برای اسپین بالا و پایین در ترکیب $Zn_{0.8750}TM_{0.1250}Se$ (TM=Fe, Co, Ni) و اتم‌های Zn, Se و TM به ترتیب در دو فاز فرومغناطیس و آنتی فرومغناطیس نشان می‌دهد. با توجه به نمودار شکل‌ها در فاز فرومغناطیس عدم تقارن در چگالی حالت‌های کل را برای اسپین بالا و اسپین پایین در هر سه ترکیب مشاهده می‌شود، که نشان دهنده قطبش اسپینی و هم چنین سهم متفاوت الکترون‌های با اسپین بالا و اسپین پایین در خواص تراپردی است. در شکل‌های مربوط به فاز آنتی فرومغناطیس قطبش اسپینی صفر است یا به عبارتی چگالی حالت‌های کل اسپین بالا و اسپین پایین در هر ناحیه از انرژی یکسان بوده و در نتیجه جهت‌گیری اسپینی خالص در سه ترکیب شکل نمی‌گیرد. با توجه به شکل‌های (۵-۲۲) و (۵-۲۳) که چگالی حالت‌های جزئی اتم‌های Zn, Se و TM برای فاز فرومغناطیس در سه ترکیب نشان می‌دهد و

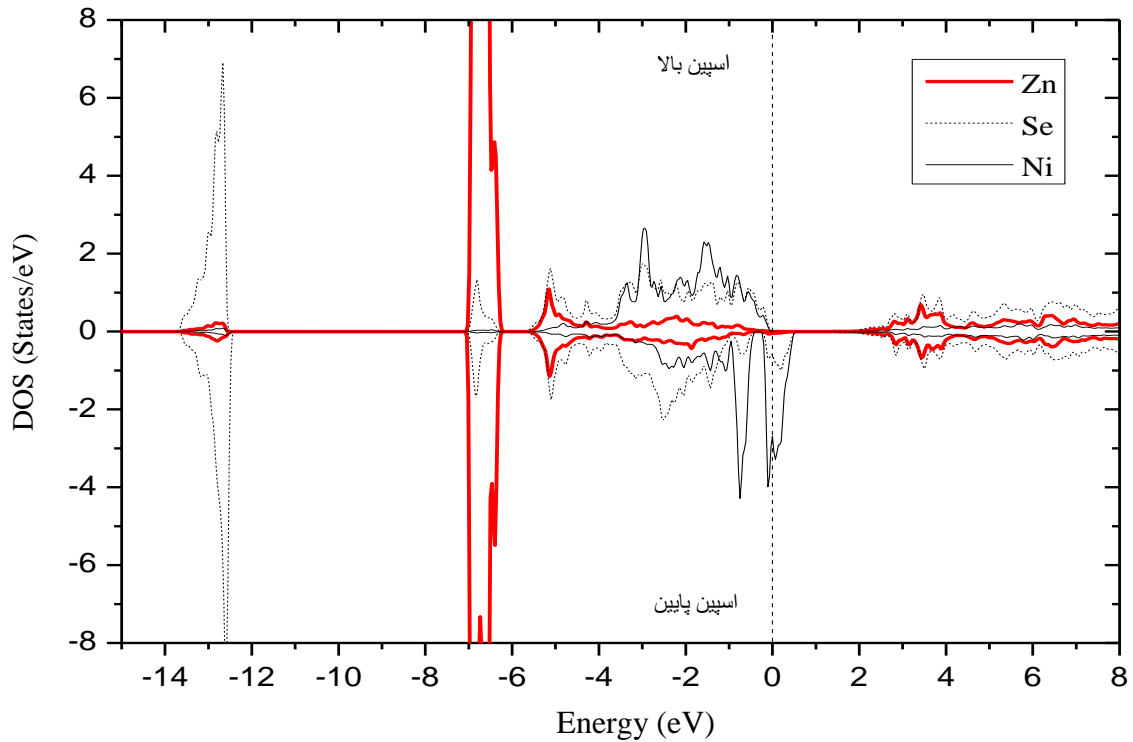
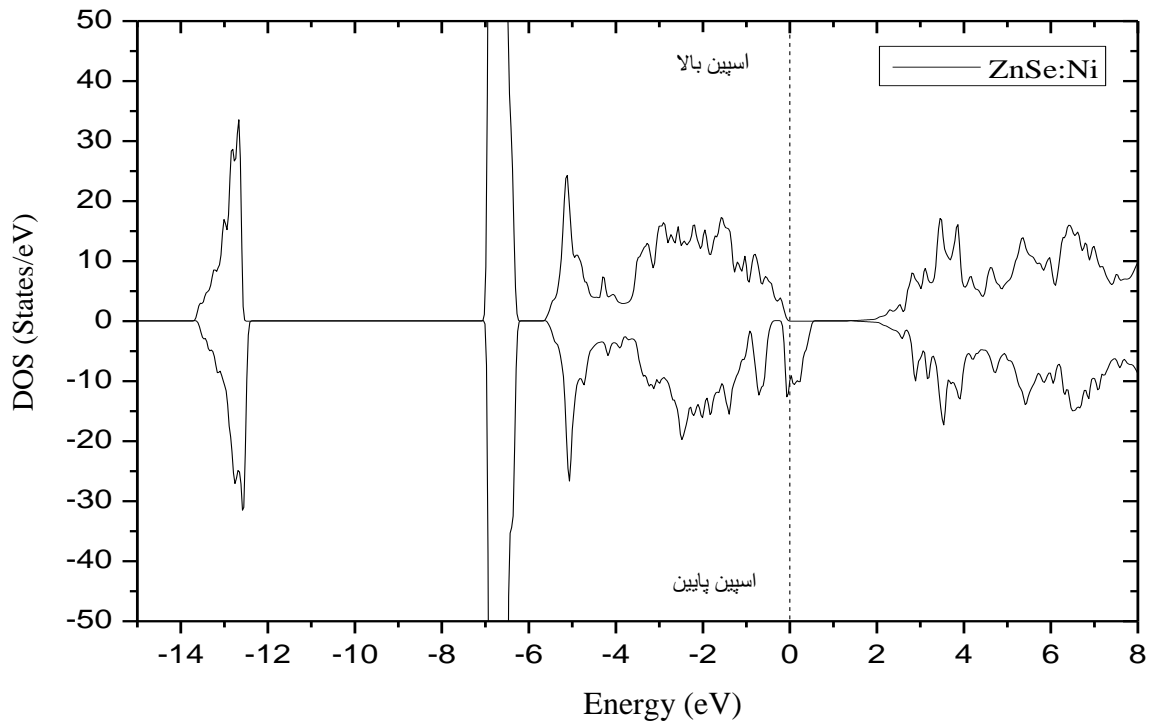
شکل‌های ۵-۱۶ تا ۵-۱۸ مشخص می‌شود که سهم اصلی الکترون‌های مغزی از اربیتال‌های s اتم Se و در بالای آن از اربیتال‌های d اتم Zn ناشی می‌شود. در نزدیکی تراز فرمی و در نوار ظرفیت سهم اصلی مربوط به اربیتال‌های p اتم Se و d اتم TM است و در نوار رسانش برای اسپین بالا مربوط به اربیتال‌های s اتم Zn و برای اسپین پایین مربوط به اربیتال‌های s اتم Zn و اربیتال‌های d اتم TM می‌باشد این حالت‌ها که نزدیک تراز فرمی قرار دارند سهم اصلی در رسانش الکتریکی را دارا می‌باشند.



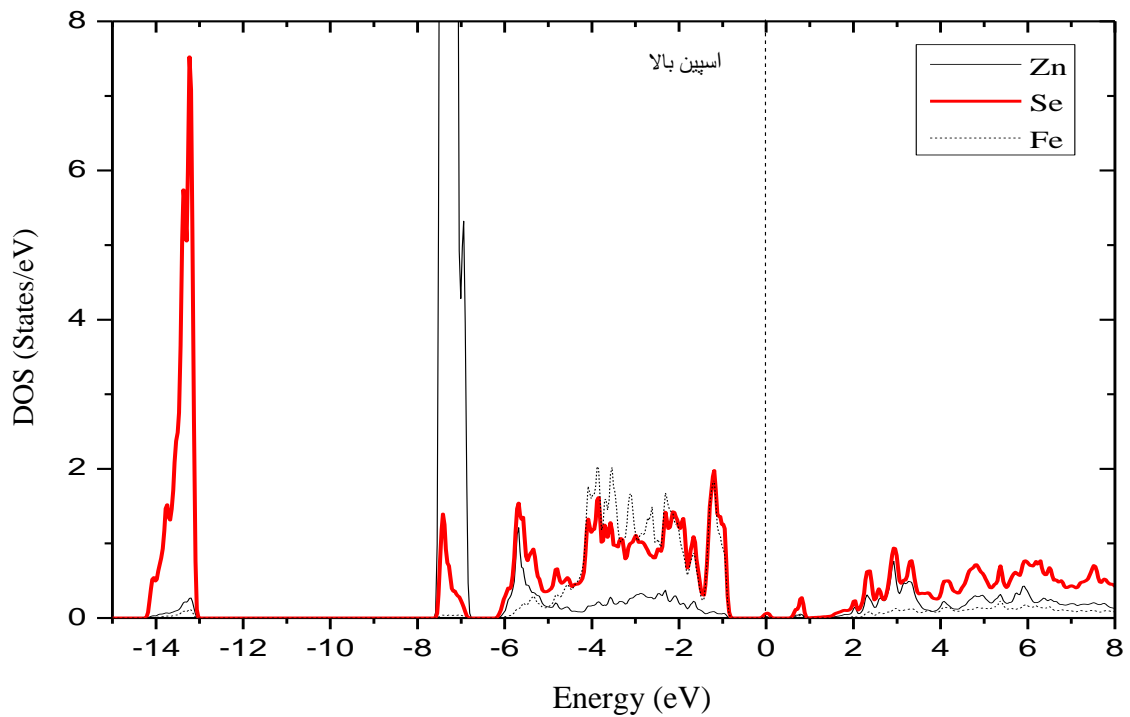
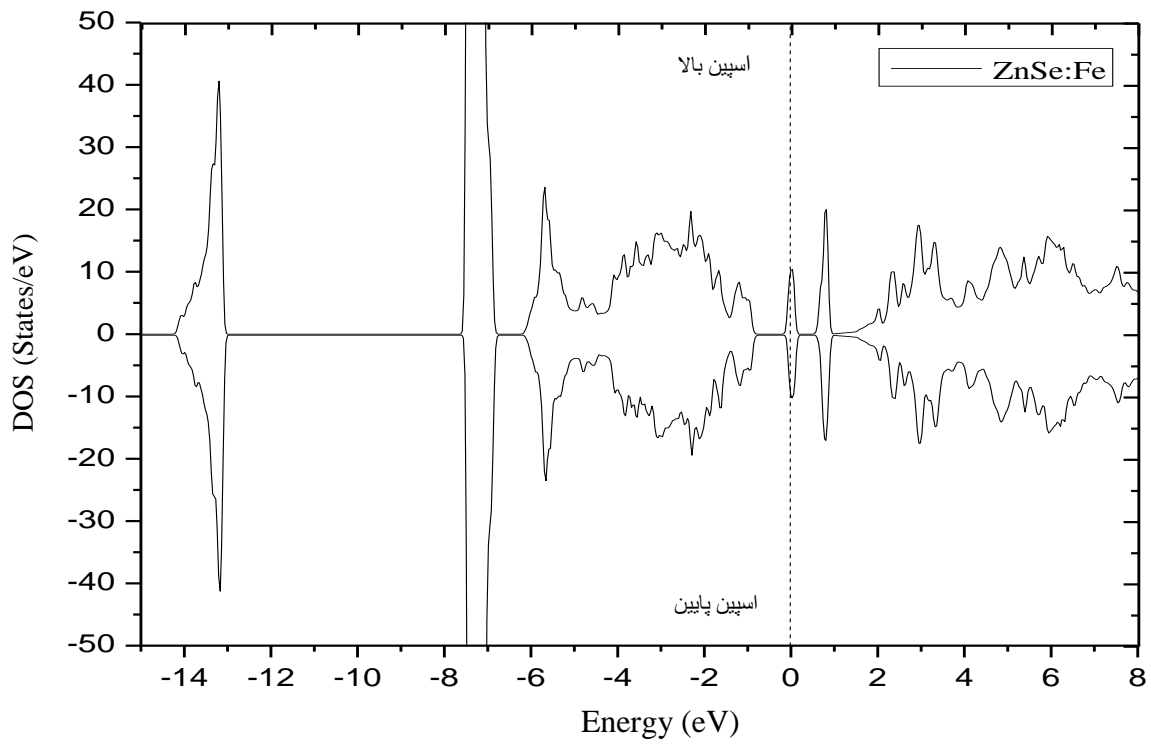
شکل ۵-۱۶: چگالی حالت‌های کلی ترکیب $Zn_{0.875}Fe_{0.125}Se$ به همراه چگالی حالت‌های اتم‌های تشکیل دهنده آن‌ها در فاز فرومغناطیس.



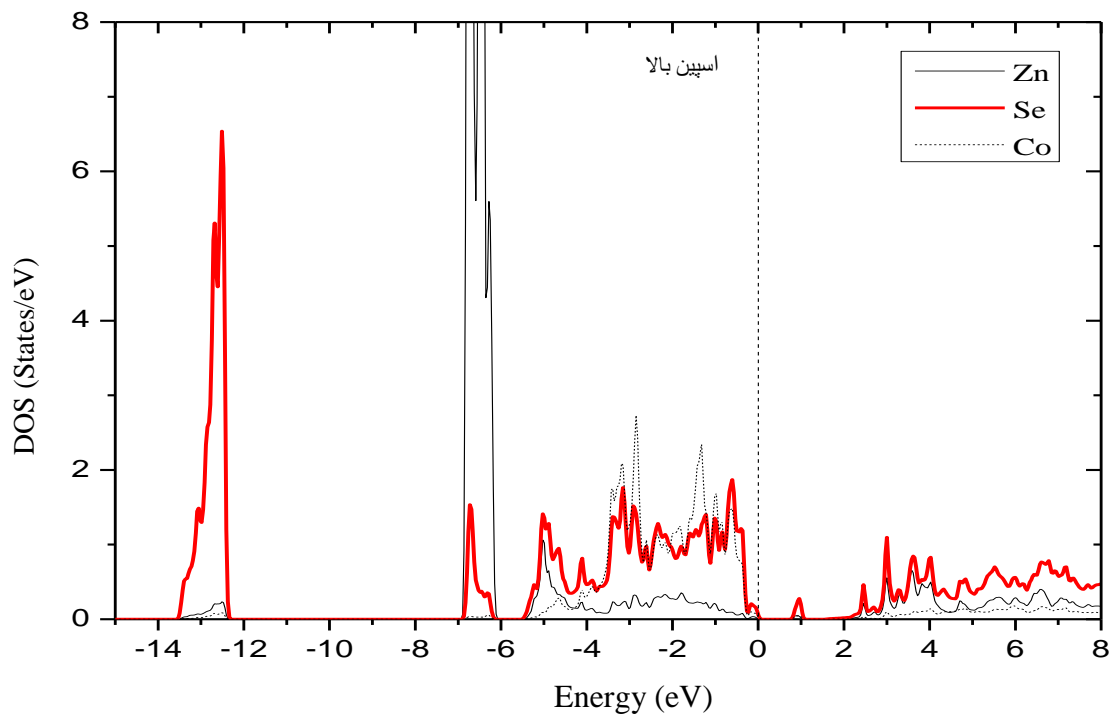
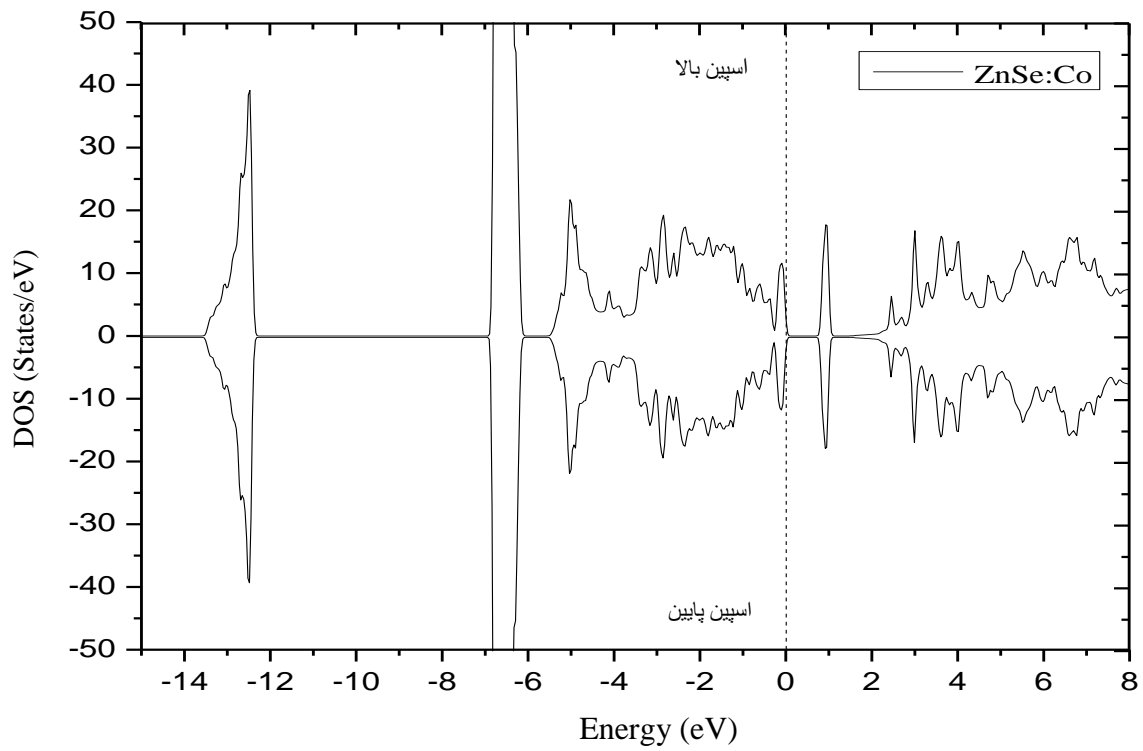
شکل ۵-۱۷: چگالی حالت‌های کلی ترکیب $Zn_{0.8750}Co_{0.1250}Se$ به همراه چگالی حالت‌های اتم‌های تشکیل دهنده آن در فاز فرومغناطیس.



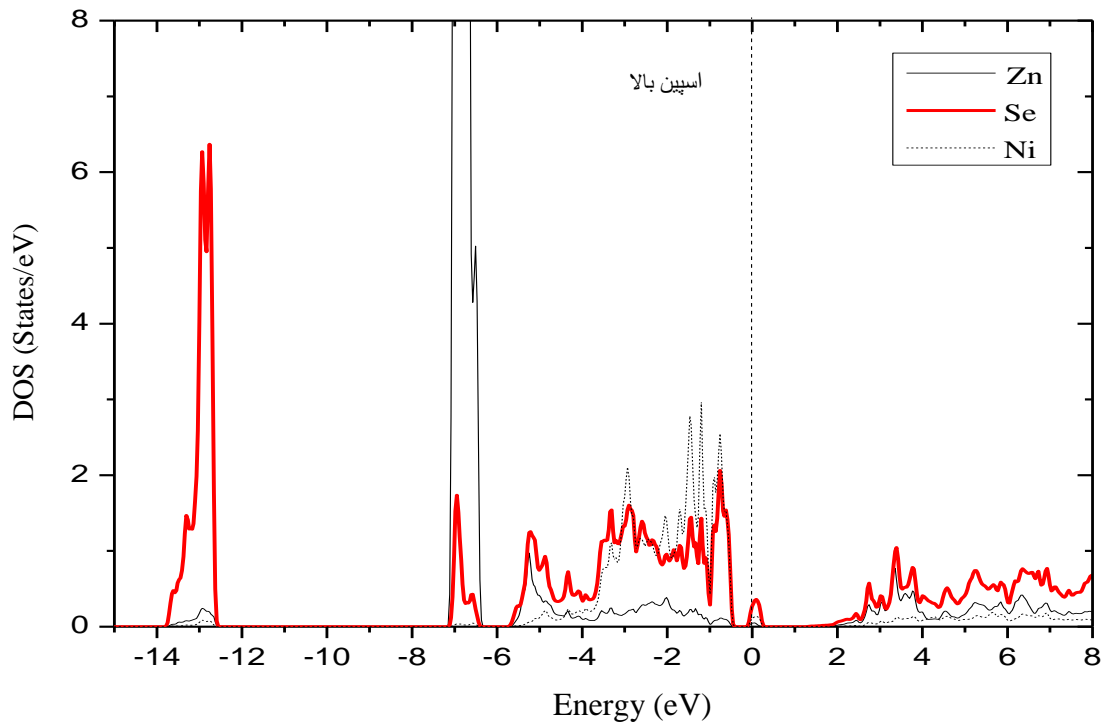
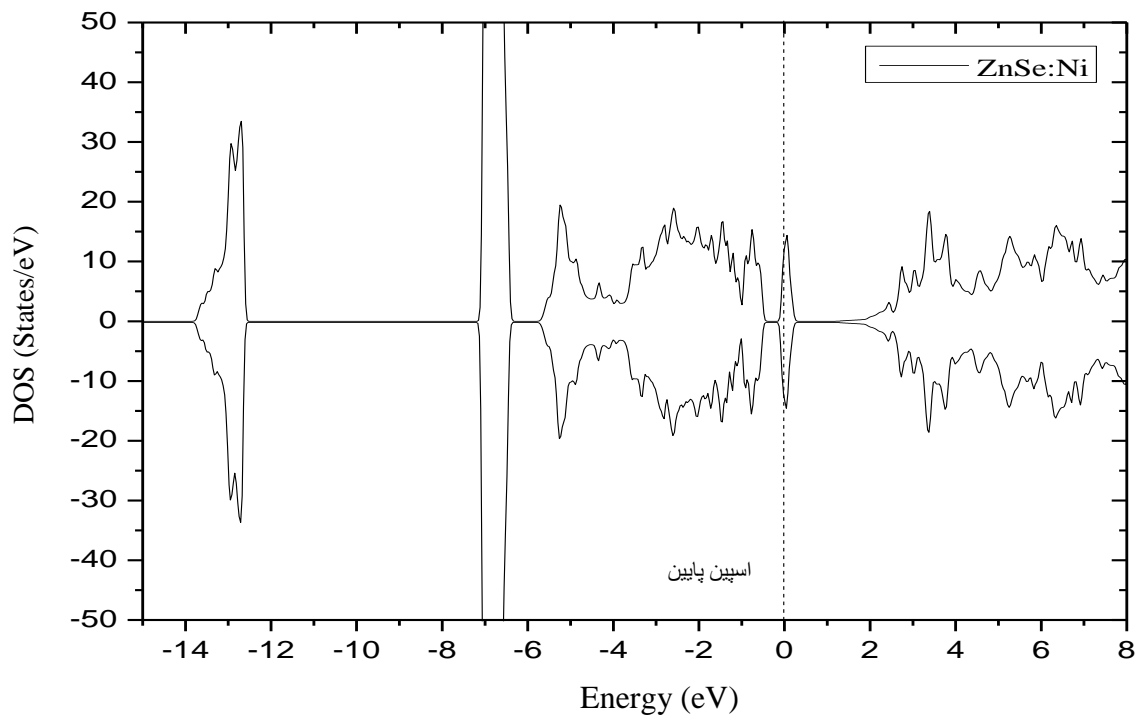
شکل ۵-۱۸: چگالی حالت‌های کلی ترکیب $\text{Zn}_{0.8750}\text{Ni}_{0.1250}\text{Se}$ به همراه چگالی حالت‌های اتم‌های تشکیل دهنده آن در فاز فرومغناطیس.



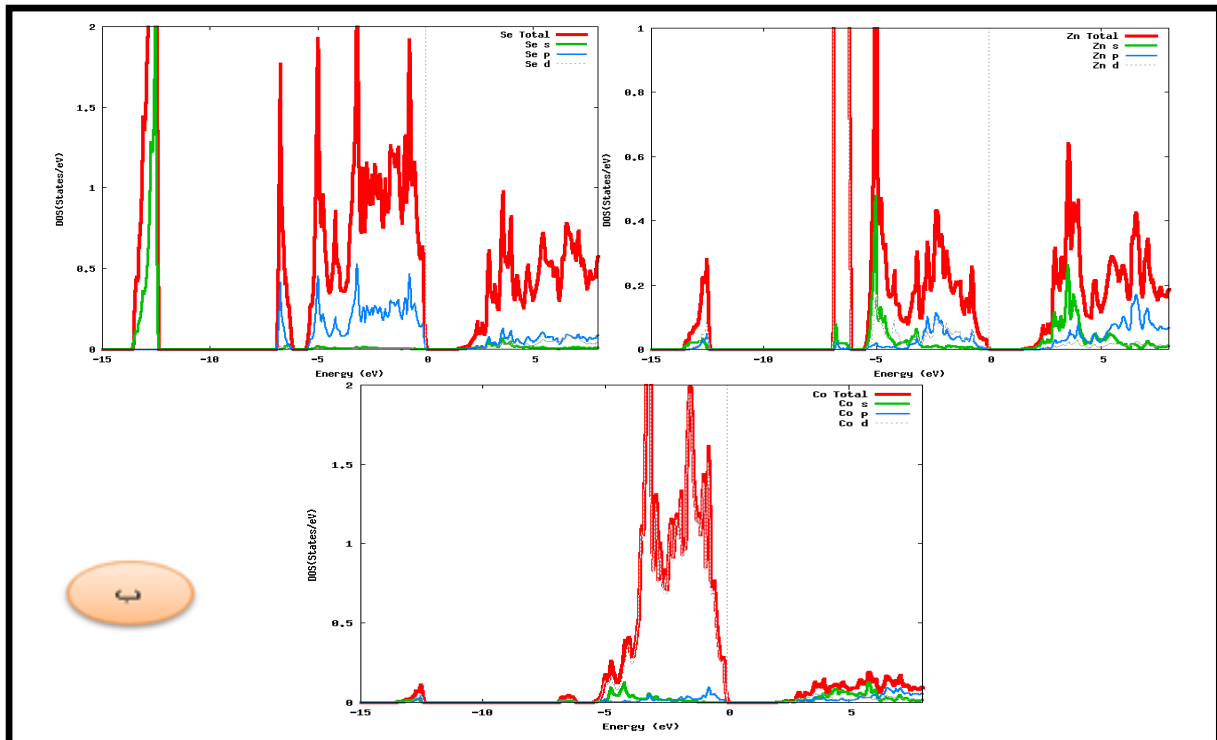
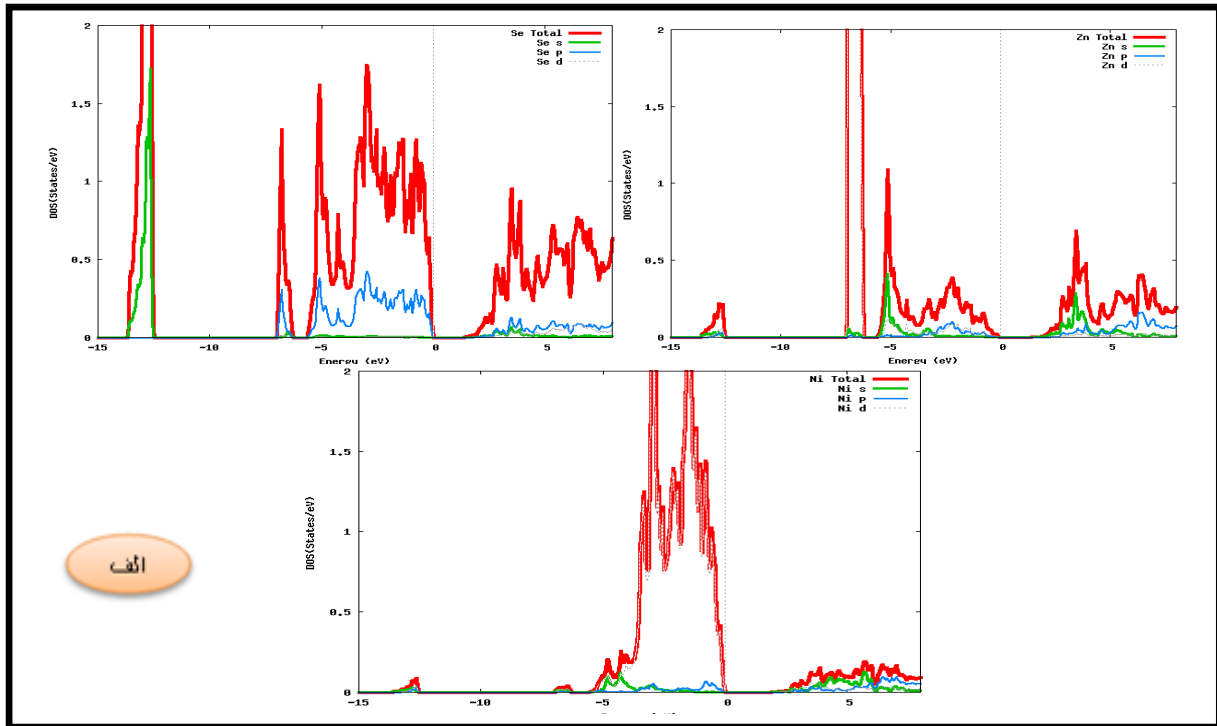
شکل ۵-۱۹: چگالی حالت‌های کلی ترکیب $\text{Zn}_{0.8750}\text{Fe}_{0.1250}\text{Se}$ به همراه چگالی حالت‌های اتم‌های تشکیل دهنده آن در فاز آنتی‌فرومغناطیس.



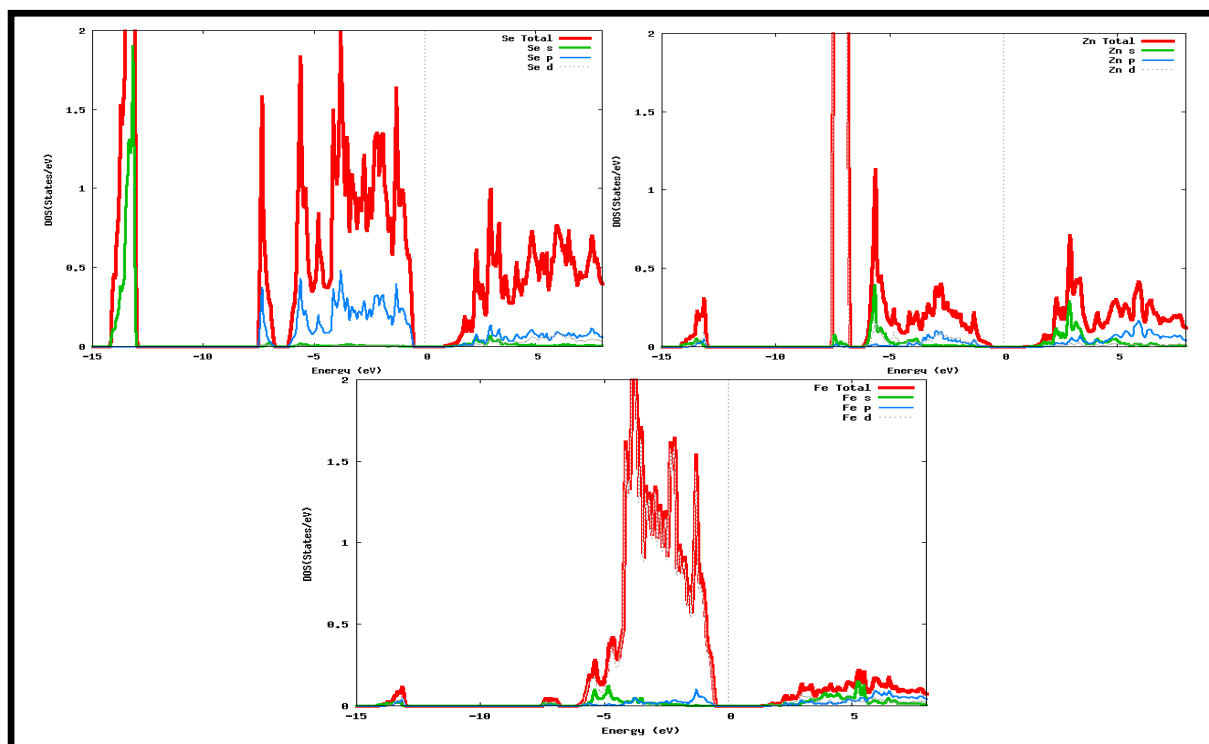
شکل ۵-۲۰: چگالی حالت‌های کلی ترکیب $\text{Zn}_{0.8750}\text{Co}_{0.1250}\text{Se}$ به همراه چگالی حالت‌های اتم‌های تشکیل دهنده آن در فاز آنتی‌فرومغناطیس.



شکل ۵-۲۱: چگالی حالت‌های کلی ترکیب $\text{Zn}_{0.8750}\text{Ni}_{0.1250}\text{Se}$ به همراه چگالی حالت‌های اتم‌های تشکیل دهنده آن در فاز آنتی‌فرومغناطیس.

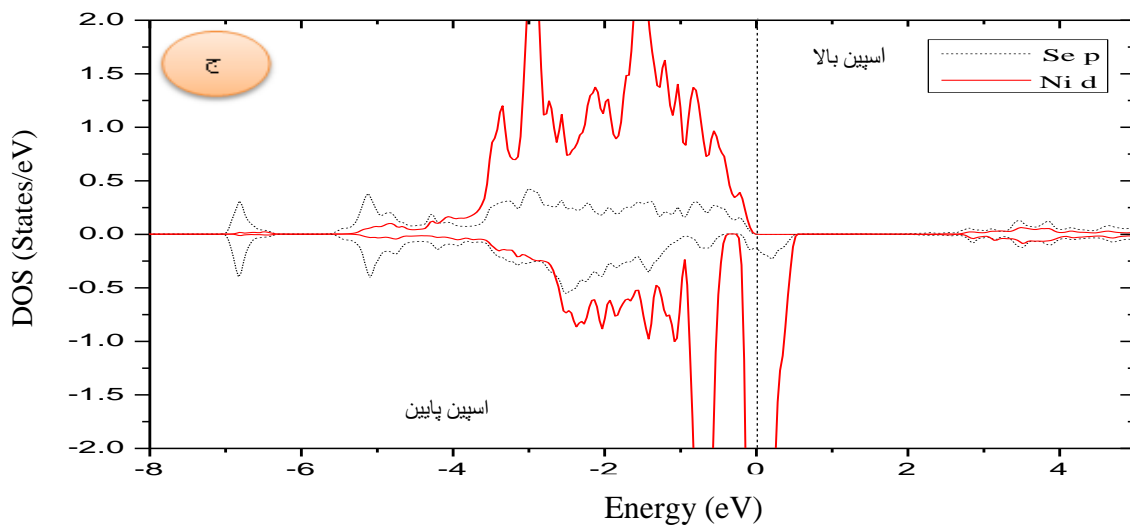
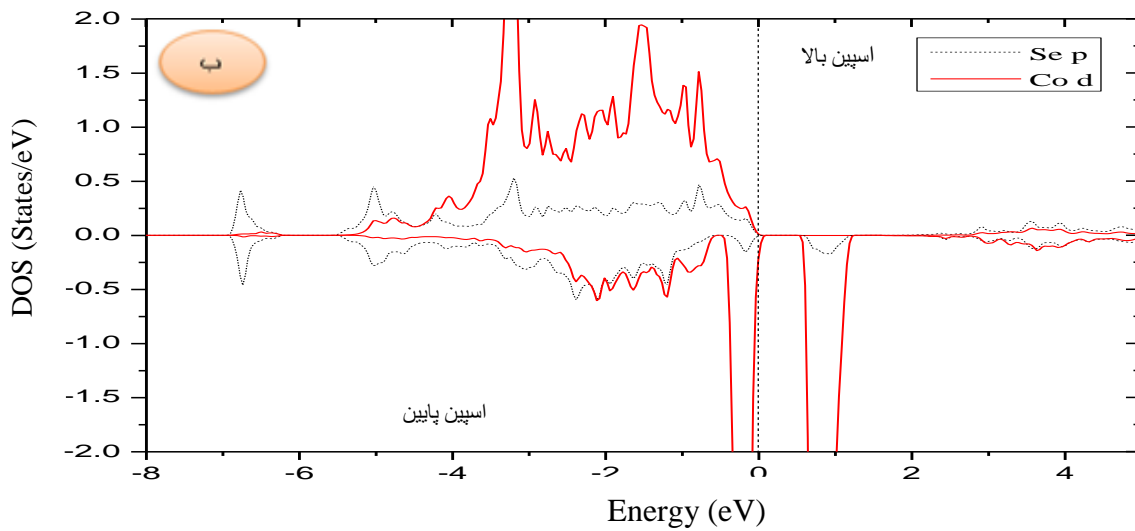
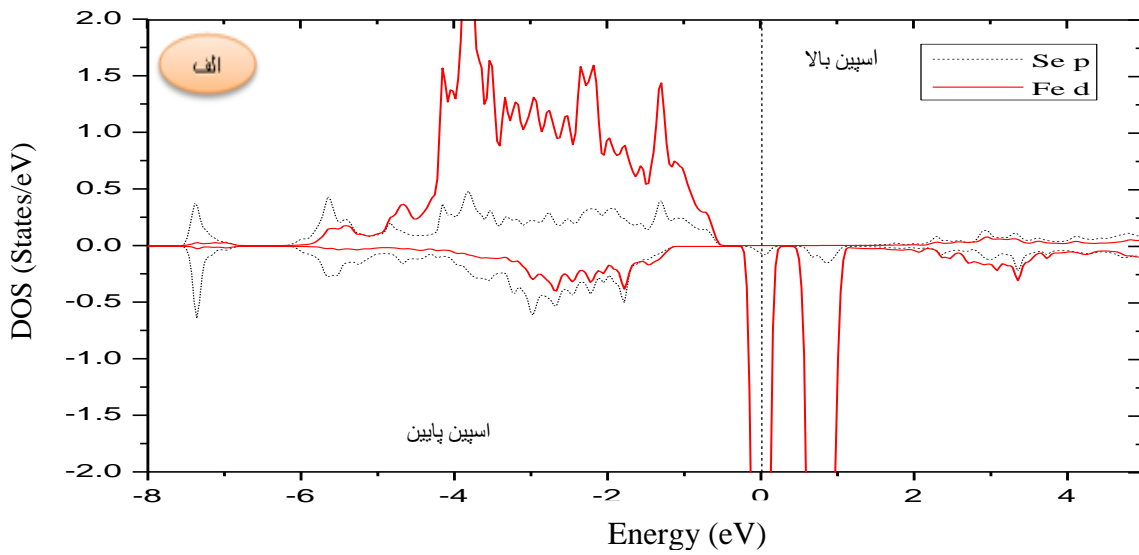


شکل ۵-۲۲: چگالی حالت‌های جزئی الف) اتم‌های Zn، Se و Ni در ترکیب $Zn_{0.8750}Ni_{0.1250}Se$ (ب) اتم‌های Zn، Se و Co در ترکیب $Zn_{0.8750}Co_{0.1250}Se$ در فاز فرومگناطیس.



شکل ۵-۲۳: چگالی حالت‌های جزئی اتم‌های Zn، Se و Fe در ترکیب $Zn_{0.8750}Fe_{0.1250}Se$ در فاز فرومغناطیس.

در شکل ۵-۲۴ چگالی حالت‌های جزئی اتم‌های TM و Se در فاز فرومغناطیس رسم شده است که مشخص می‌شود، در بازه‌های انرژی $-5/9\text{eV}$ تا $-0/5\text{eV}$ و $-5/4\text{eV}$ تا 0eV و $-5/3\text{eV}$ تا 0eV به ترتیب برای ترکیبات $Zn_{0.8750}Fe_{0.1250}Se$ و $Zn_{0.8750}Ni_{0.1250}Se$ و $Zn_{0.8750}Co_{0.1250}Se$ هیبرید شدگی شدیدی بین اربیتال‌های d اتم TM و اربیتال‌های p اتم Se بوجود می‌آید که این همپوشانی شدید باعث ایجاد چگالی حالت‌های الکترونی در گاف نواری و در نزدیکی تراز فرمی و در نتیجه کاهش این گاف می‌شود که این چگالی حالت‌های الکترونی برای اتم Fe، Co و Ni برای اسپین پایین بیشتر از اتم Se و اتم Zn می‌باشد، که نشان دهنده این است، که سهم اتم TM در رسانندگی این ترکیبات بیشتر از دو اتم دیگر است.



شکل ۵-۲۴: چگالی حالت‌های جزئی اتم Se همراه با اتم الف (Fe) ب (Co) ج (Ni) در فاز فرورمغناطیس.

با توجه به شکل‌های ۵-۱۶ و ۵-۱۸ برای دو ترکیب $Zn_{0.8750}Fe_{0.1250}Se$ و $Zn_{0.8750}Ni_{0.1250}Se$ اسپین پایین در تراز فرمی به طور کامل و یا جزئی پر می‌باشد، و قطبش اسپینی برای آن ۱۰۰٪ است، در حالی که اسپین بالا کاملاً خالی است. به عبارت دیگر برای الکترون‌های با اسپین پایین رفتار فلزی و برای الکترون‌های با اسپین بالا رفتار نیم‌رسانایی از خود نشان می‌دهد در نتیجه ترکیبات در کل خاصیت نیمه فلزی دارند. در ترکیب $Zn_{0.8750}Co_{0.1250}Se$ برای هر دو حالت اسپین بالا و پایین در تراز فرمی چگالی حالات برابر با صفر است و برای الکترون‌های هر دو حالت اسپین بالا و پایین رفتار نیم‌رسانایی داریم و ترکیب در حالت کلی خاصیت نیم‌رسانایی دارد.

۵-۴-۳-۲ بررسی خواص مغناطیسی

۵-۴-۳-۱ محاسبات شناسایی فاز پایدار

برای آرایش ۱۲/۵ درصد نیز مشابه قبل انرژی حالت پایه سیستم در سه فاز فرومغناطیس، آنتی‌فرومغناطیس و پارامغناطیس محاسبه شد. با مقایسه این مقادیر و اختلاف انرژی حالت‌های مختلف مغناطیسی فاز پایدار ترکیب‌ها مشخص می‌شود. در جدول ۵-۸ مقایسه مقادیر انرژی در حالت‌های مغناطیسی مختلف $Zn_{0.8750}TM_{0.1250}Se$ (TM=Fe, Co, Ni) محاسبه شده است، که با توجه به مقادیر بدست آمده مشخص می‌شود که برای آرایش ۱۲/۵ درصد آهن و نیکل، انرژی حالت پایه در فاز فرومغناطیس نسبت به دو فاز آنتی‌فرومغناطیس و پارامغناطیس کمتر است، در نتیجه فاز پایدار دو ترکیب فرومغناطیس بدست می‌آید. در ترکیب $Zn_{0.8750}Co_{0.1250}Se$ انرژی کل حالت پایه در فاز آنتی‌فرومغناطیس نسبت به دو فاز فرومغناطیس و پارامغناطیس کمتر است، در نتیجه فاز پایدار آن آنتی‌فرومغناطیس می‌باشد.

جدول ۵-۸: اختلاف مقادیر انرژی حالت پایه در فازهای مختلف مغناطیسی برای $Zn_{0.875}Fe_{0.125}Se$ و $Zn_{0.875}Ni_{0.125}Se$ و $Zn_{0.875}Co_{0.125}Se$

ترکیب	$Zn_{0.875}Fe_{0.125}Se$	$Zn_{0.875}Co_{0.125}Se$	$Zn_{0.875}Ni_{0.125}Se$
$E_{\text{فرو}} - E_{\text{آنتی}}$	۰/۰۰۱۰۶۸۷۰	-۰/۰۰۳۶۵۹۴۹	۰/۰۰۴۰۷۳۳۰
$E_{\text{پارا}} - E_{\text{فرو}}$	۰/۲۳۹۶۷۳۳۵	۰/۱۵۵۵۶۳۶۷	۰/۰۲۹۱۰۸۹۵
$E_{\text{آنتی}} - E_{\text{پارا}}$	۰/۲۳۸۶۰۴۲۹	۰/۱۵۹۲۲۳۵۷	۰/۰۲۵۰۳۵۶۵
فاز پایدار	فرومغناطیس	آنتی فرومغناطیس	فرومغناطیس

۵-۴-۳-۲ بررسی گشتاورهای مغناطیسی کل و موضعی

در جدول ۵-۱۰ گشتاور مغناطیسی کل و موضعی هر اتم TM در داخل کره‌های مافین-تین و در جایگاه‌های درون شبکه‌ای در دو فاز فرومغناطیس و آنتی فرومغناطیس محاسبه شده است. با توجه به مقادیر بدست آمده در جدول ۵-۹ مشخص می‌شود که گشتاور مغناطیسی کل به ترتیب از Fe به Ni کاهش می‌یابد که این تغییر به علت تفاوت تعداد الکترون‌های موجود در اربیتال d است. گشتاور مغناطیسی کل عموماً ناشی از اتم‌های TM است و اتم‌های Zn و Se سهم اندکی در این گشتاور مغناطیسی کل دارند. با افزایش درصد آرایش در هر کدام از سه ترکیب، گشتاور مغناطیسی تغییر می‌کند که می‌تواند به علت تغییر در چگالی حالت‌ها و قطبش اسپینی باشد.

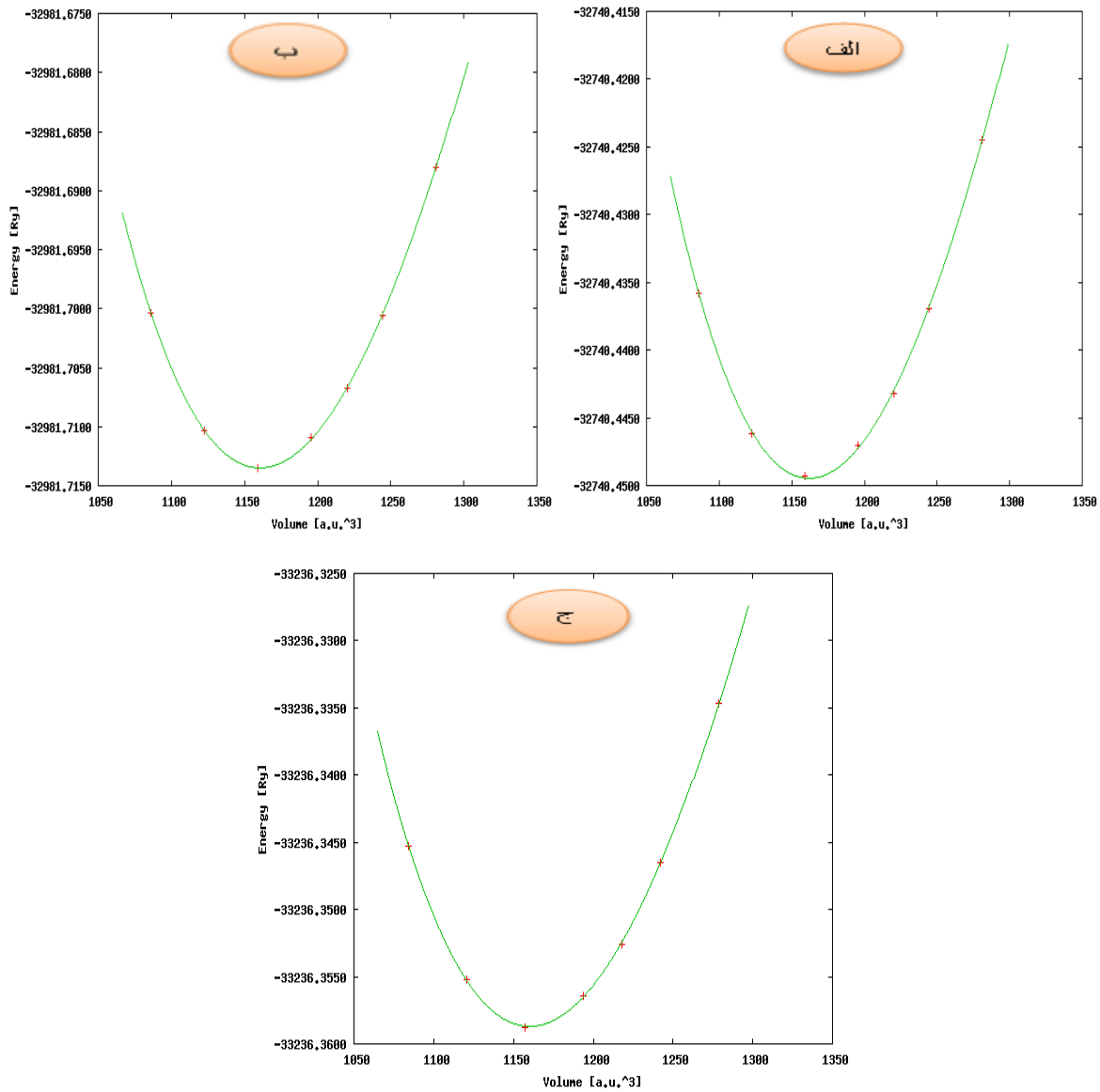
جدول ۵-۹: گشتاور مغناطیسی کل و موضعی برای $Zn_{0.8750}TM_{0.1250}Se$ (TM=Fe, Co, Ni).

گشتاور مغناطیسی (μ_B)	$Zn_{0.8750}Fe_{0.1250}Se$		$Zn_{0.8750}Co_{0.1250}Se$		$Zn_{0.8750}Ni_{0.1250}Se$	
	آنتی	فرو	آنتی	فرو	آنتی	فرو
m^{Zn}		۰/۰۰۴۳۷		۰/۰۰۵۱۹		۰/۰۰۴۲۷
m^{Se}		۰/۰۵۷۱۶		۰/۰۷۲۷۱		۰/۰۹۳۹۸
m^{Fe}	۳/۲۱۰۳۹	۳/۲۳۷۰۸		-		-
m^{Co}		-	۲/۲۱۵۹۹	۲/۲۴۳۶۱		-
m^{Ni}		-		-	۱/۱۲۳۸۸	۱/۱۹۹۷۵
$m^{interstitial}$		۰/۸۴۳۹۹		۰/۷۱۶۰۰		۰/۵۶۸۲۷
M^{total}	۰	۴/۰۰۰۴	۰	۳/۰۰۶۰۱	۰	۱/۹۹۷۱۱

۵-۵ محاسبات $Zn_{0.7500}TM_{0.2500}Se$ (TM=Fe, Co, Ni)

۵-۵-۱ بررسی خواص ساختاری

با استفاده از معادله حالت مورناگان، وابستگی انرژی به حجم برای $Zn_{0.7500}Fe_{0.2500}Se$ و $Zn_{0.7500}Co_{0.2500}Se$ و $Zn_{0.7500}Ni_{0.2500}Se$ با تقریب GGA(2008) محاسبه شده است، که نتیجه آن به ترتیب در شکل‌های ۵-۲۵ (الف تا ج) نشان داده شده است و همچنین در ذیل آن مقادیر ثابت شبکه، مدول حجمی و مشتق اول مدول حجمی برای هر سه ترکیب به ترتیب در جدول ۵-۱۰ آورده شده است.



شکل ۵-۲۵: منحنی انرژی برحسب حجم (الف) Zn_{0.7500}Fe_{0.2500}Se (ب) Zn_{0.7500}Co_{0.2500}Se (ج) Zn_{0.7500}Ni_{0.2500}Se

مقادیر ثابت شبکه، مدول حجمی و مشتق اول مدول حجمی در اثر آلیش ۲۵ درصد از آهن، کبالت و نیکل نسبت به سلنیدروی تغییر می‌یابد که در مقایسه با کارهای محاسباتی انجام شده توسط دیگران در توافق خوبی است [۳۳].

جدول ۵-۱۰: مقادیر ثابت شبکه، مدول حجمی و مشتق اول مدول حجمی برای $Zn_{0.7500}Co_{0.2500}Se$ ، $Zn_{0.7500}Fe_{0.2500}Se$ و $Zn_{0.7500}Ni_{0.2500}Se$

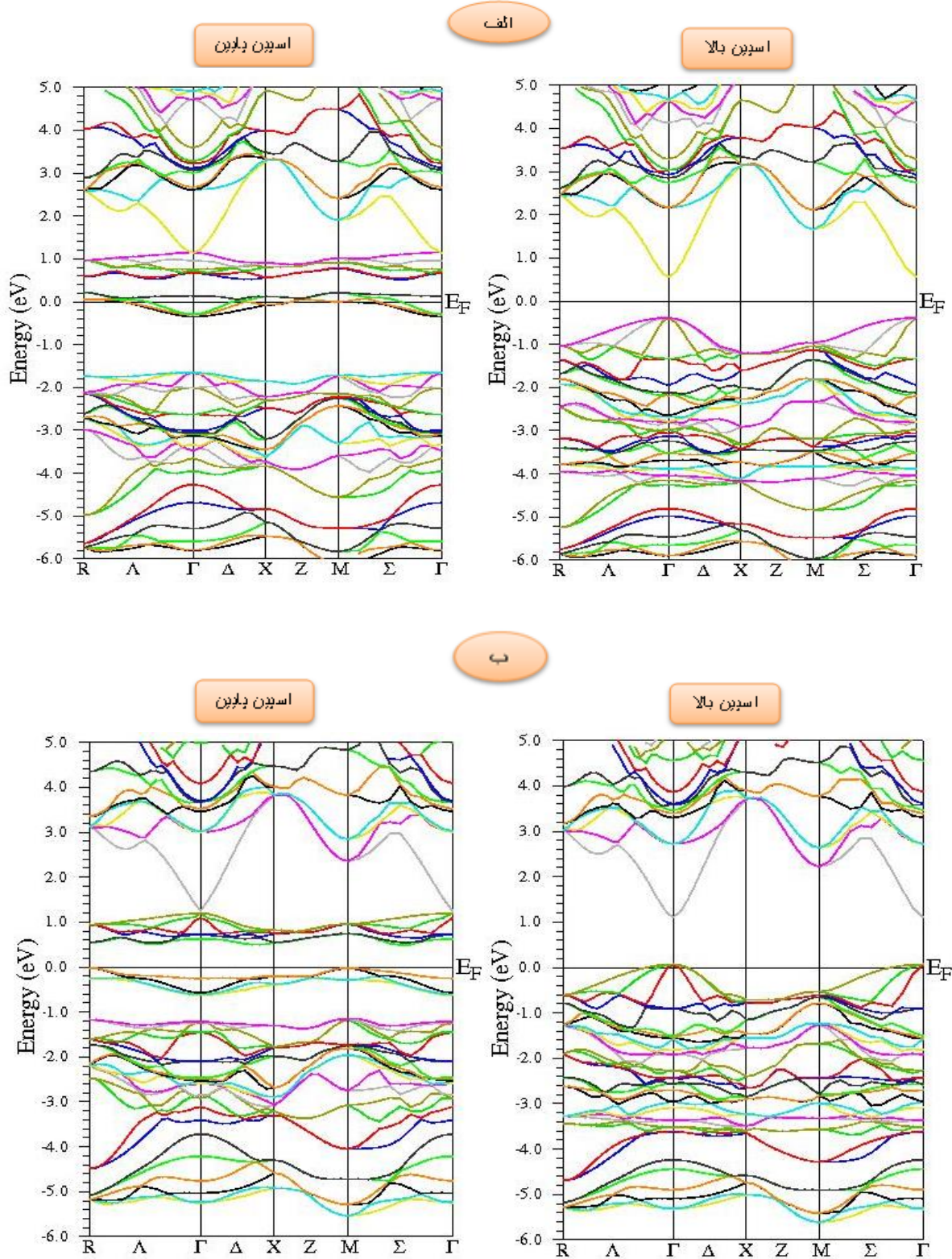
ترکیب	ثابت شبکه a(a.u)		مدول حجمی B_0 (Gpa)		مشتق اول مدول حجمی B' (Gpa)	
	نتایج ما	نتایج دیگران	نتایج ما	نتایج دیگران	نتایج ما	نتایج دیگران
$Zn_{0.7500}Fe_{0.2500}Se$	۵/۵۶۳۴	۵/۶۷۹ _[۳۸]	۷۱/۲۹۰۸	۶۴/۹۷ _[۳۳]	۴/۳۰۱۸	۴/۸۷ _[۳۳]
$Zn_{0.7500}Co_{0.2500}Se$	۵/۵۶۱۱	۵/۶۵۷ _[۳۸]	۷۱/۲۷۴۹	۶۵/۹۳ _[۳۳]	۴/۳۶۷۰	۴/۶۳ _[۳۳]
$Zn_{0.7500}Ni_{0.2500}Se$	۵/۵۶۱۹	۵/۶۳۵ _[۳۸]	۷۲/۰۵۴۲	۶۵/۷۴ _[۳۳]	۴/۷۲۰۳	۴/۱۹ _[۳۳]

۵-۵-۲ محاسبه ساختار نواری

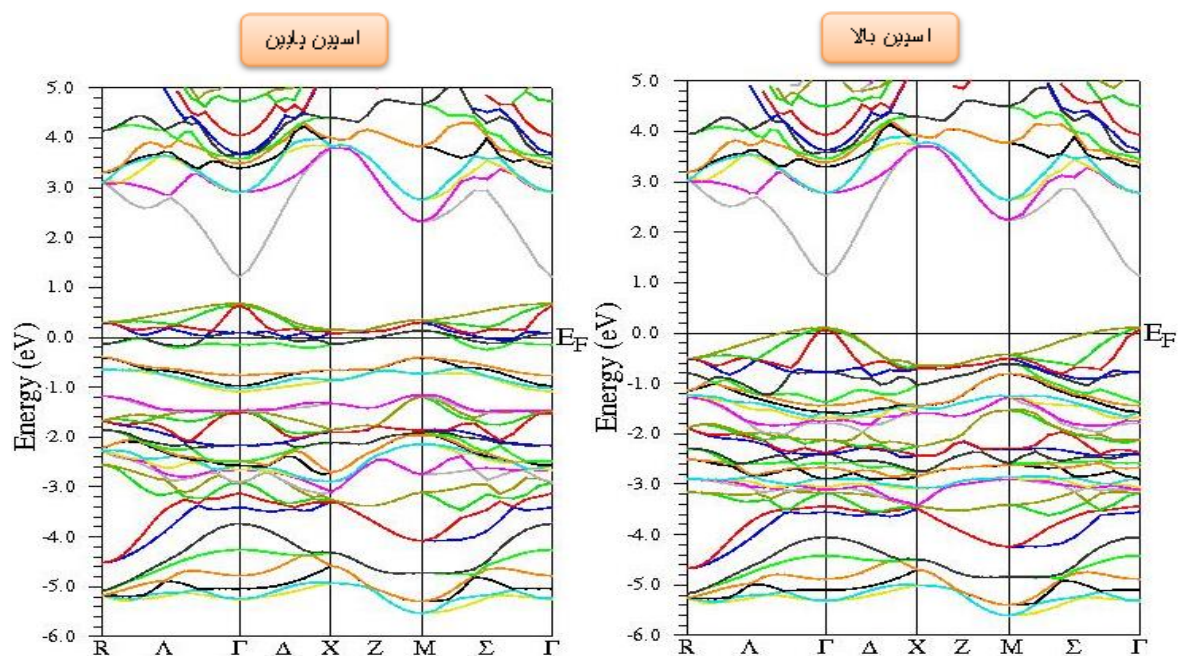
محاسبات ساختار نواری برای آرایش ۲۵ درصد از عناصر آهن، کبالت و نیکل در فازهای فرومغناطیس و آنتی فرومغناطیس انجام، که در ادامه ارائه می شود.

۵-۵-۲-۱ محاسبات فاز فرومغناطیس

نتایج محاسبات ساختار نواری برای اسپین های بالا و پایین $Zn_{0.7500}TM_{0.2500}Se$ (TM=Fe,Co,Ni) در امتداد جهت های با تقارن بالا در منطقه اول بریلوئن در شکل های ۵-۲۶ و ۵-۲۷ نشان داده شده است. به وضوح مشخص است که هر سه ترکیب دارای گاف نواری مستقیم بین بیشینه نوار ظرفیت و کمینه نوار رسانش و در جهت $(\Gamma - \Gamma)$ می باشد. در ترکیب $Zn_{0.7500}Co_{0.2500}Se$ در حالت اسپین پایین به علت عدم وجود نوار انرژی در تراز فرمی، ترکیب دارای گاف انرژی اندکی می باشد و در آرایش Fe و Ni گاف انرژی برابر صفر است. در اسپین بالا هر سه ترکیب دارای گاف انرژی می باشند که در جدول ۵-۱۱ نتایج حاصل از این تحقیق و در مقایسه با نتایج دیگران آورده شده است که همخوانی خوبی وجود دارد.



شکل ۵-۲۶: ساختار نوار انرژی برای اسپین بالا و اسپین پایین در الف) $Zn_{0.7500}Fe_{0.2500}Se$ ب) $Zn_{0.7500}Co_{0.2500}Se$



شکل ۵-۲۷: ساختار نوار انرژی برای اسپین بالا و اسپین پایین در $Zn_{0.7500}Ni_{0.2500}Se$.

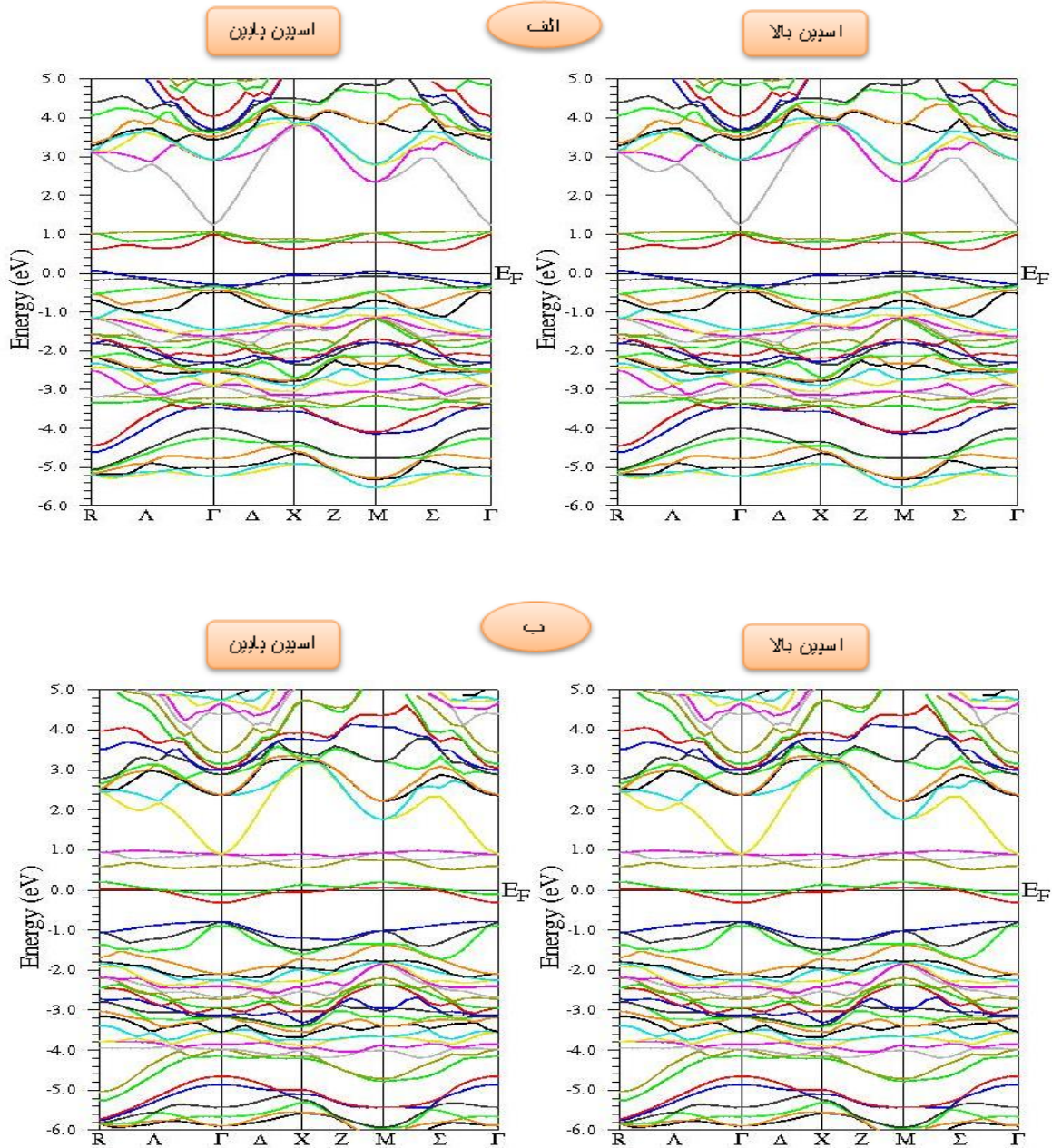
جدول ۵-۱۱: مقادیر گاف انرژی برای ترکیبات $Zn_{0.7500}Ni_{0.2500}Se$, $Zn_{0.7500}Co_{0.2500}Se$, $Zn_{0.7500}Fe_{0.2500}Se$ در دو حالت اسپین بالا و اسپین پایین

ترکیبات	$Zn_{0.7500}Fe_{0.2500}Se$		$Zn_{0.7500}Co_{0.2500}Se$		$Zn_{0.7500}Ni_{0.2500}Se$	
	نتایج ما	نتایج دیگران	نتایج ما	نتایج دیگران	نتایج ما	نتایج دیگران
گاف انرژی اسپین بالا (eV)	۰/۹۴۷	۰/۸۳ _[۳۳]	۱/۰۴۵	۰/۹۷ _[۳۳]	۱/۰۲۵	۰/۹۹ _[۳۳]
گاف انرژی اسپین پایین (eV)	۰	-	۰/۳۸۷	-	۰	-

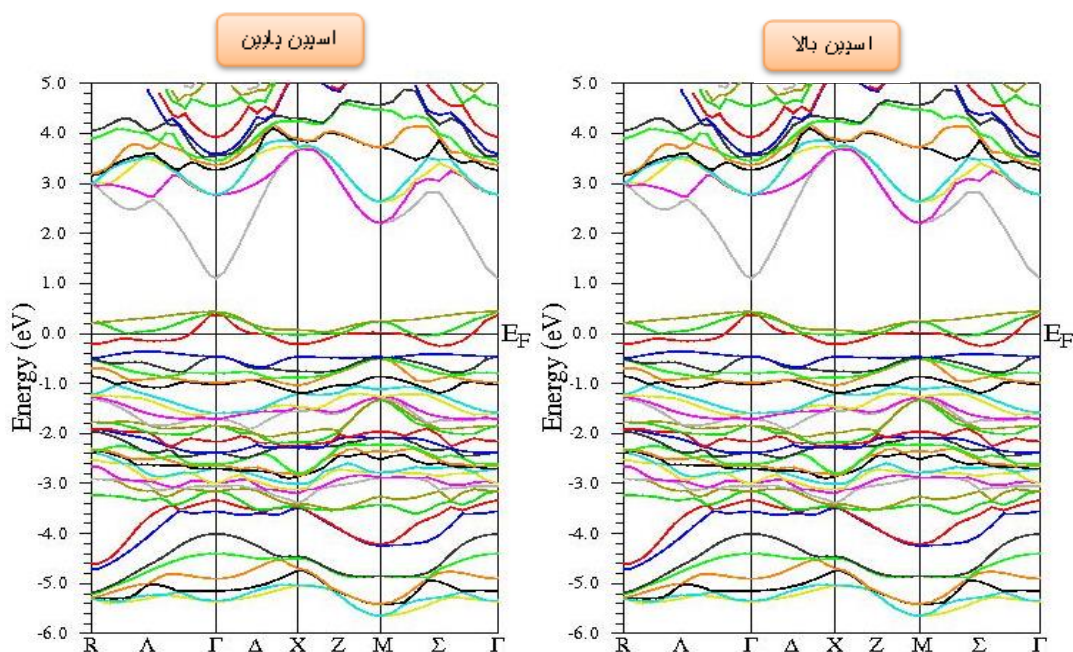
۵-۲-۵-۲ محاسبات فاز آنتی فرومغناطیس

شکل های ۵-۲۸ (الف تا ج) نتایج محاسبات ساختار نواری برای فاز آنتی فرومغناطیس را نشان می دهد. با توجه به ساختار نوارهای انرژی در نواحی اطراف تراز فرمی مشخص می شود که رفتار نوار انرژی الکترون های با اسپین بالا و پایین در این ناحیه یکسان است. در آلیش ۲۵ درصد آهن و نیکل عبور نوارهای انرژی از تراز فرمی مبین آن است که در فاز آنتی فرومغناطیس، گاف انرژی برای هر دو اسپین بالا

و پایین از بین رفته است. در آلیش کبالت چگالی حالات در انرژی‌های پایین‌تر از تراز فرمی ظاهر می‌شوند که نشان دهنده گاف انرژی در تراز فرمی است.



شکل ۵-۲۸: ساختار نوار انرژی برای اسپین بالا و پایین در فاز آنتی‌فررومغناطیس و برای الف) $Zn_{0.7500}Co_{0.2500}Se$ (ب) $Zn_{0.7500}Fe_{0.2500}Se$



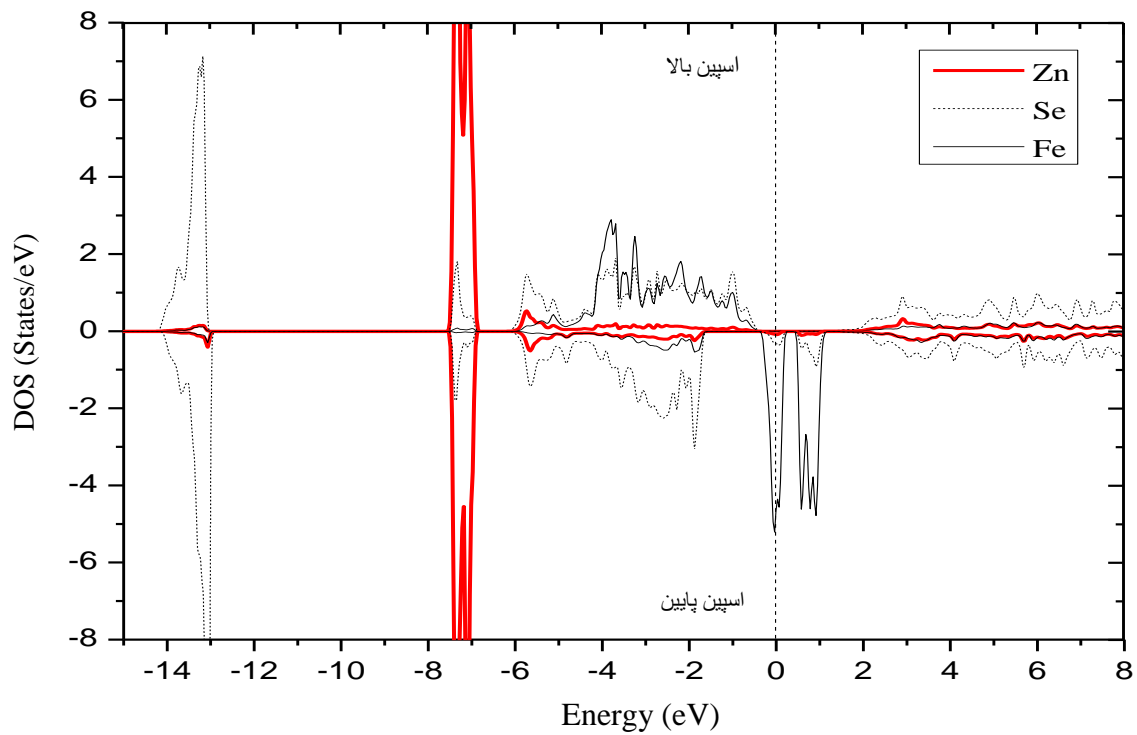
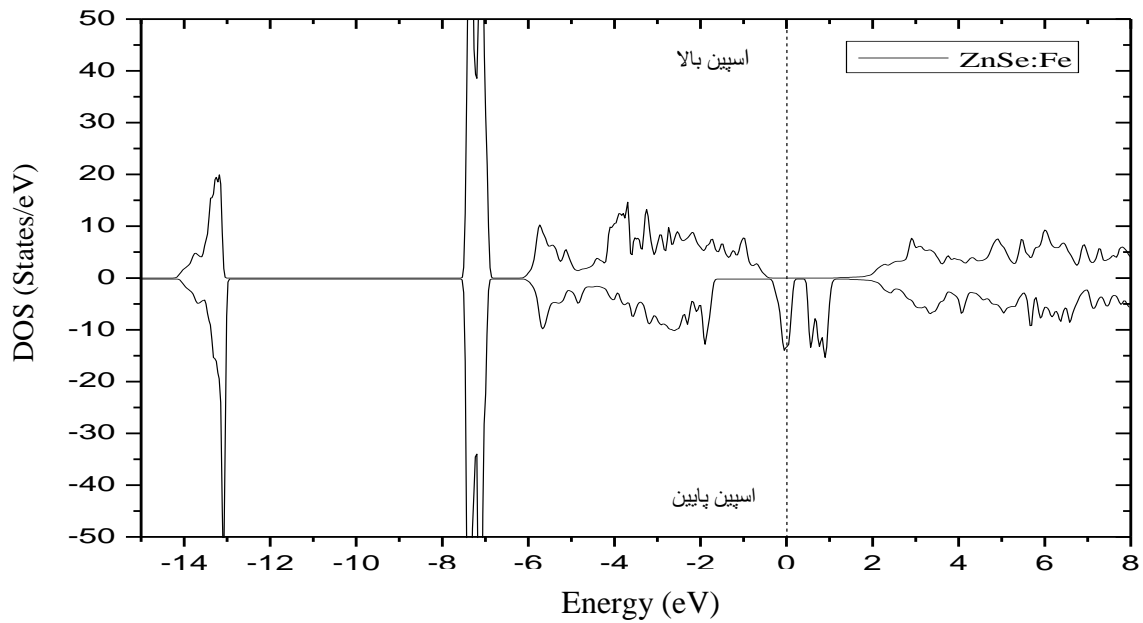
ادامه شکل ۵-۲۸: ج) ساختار نوار انرژی برای اسپین بالا و پایین در فاز آنتی‌فریومغناطیس و برای $Zn_{0.7500}Ni_{0.2500}Se$

۵-۳-۵ محاسبه چگالی حالات و خواص مغناطیسی

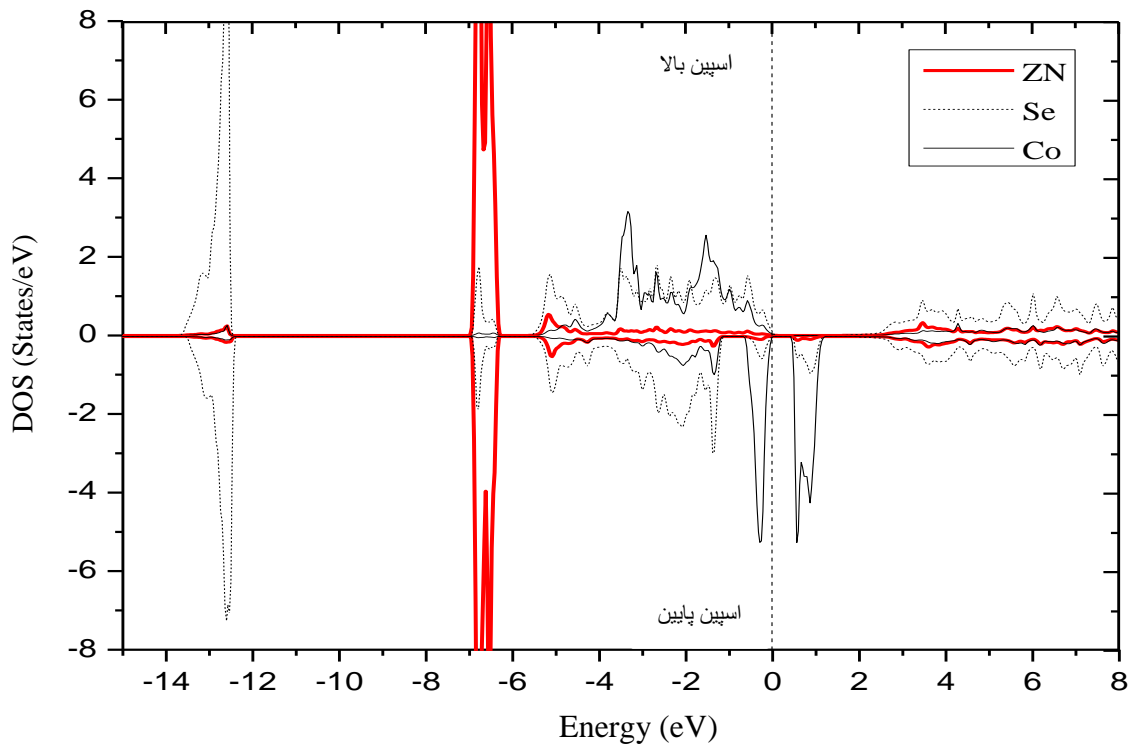
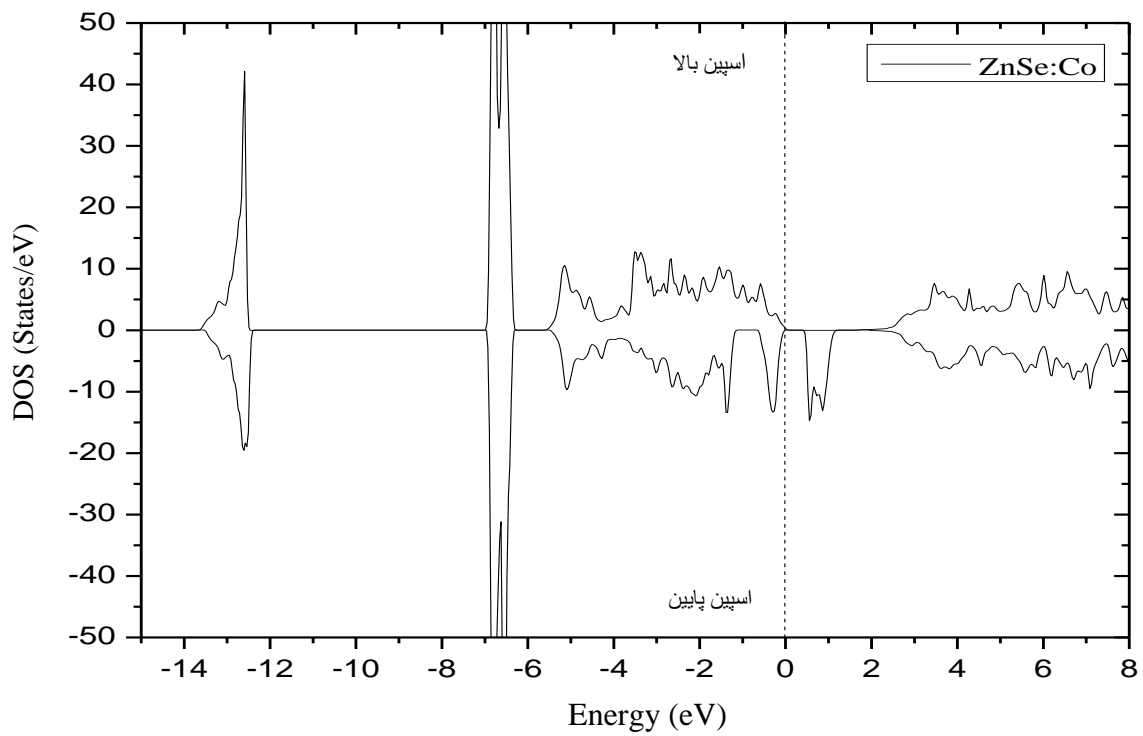
۵-۳-۵-۱ محاسبه چگالی حالات الکترونی

از مشاهده شکل‌های ۵-۲۹ تا ۵-۳۱ و بررسی چگالی حالات الکترونی مشخص می‌شود که در تمامی آلیش‌ها به علت خاصیت مغناطیسی اتم‌های ناخالصی، تقارن در چگالی حالات از بین رفته که نشان دهنده قطبش اسپینی است. در شکل‌های ۵-۳۲ تا ۵-۳۴ به وضوح دیده می‌شود که چگالی حالات کل اسپین بالا و پایین در هر ناحیه از انرژی یکسان بوده در نتیجه جهت‌گیری اسپینی خالص در سه ترکیب شکل نمی‌گیرد. از شکل‌های ۵-۳۵ و ۵-۳۶ و همچنین شکل ۵-۲۹ تا ۵-۳۱ مشخص می‌شود که سهم اصلی الکترون‌های مغزی مربوط به اربیتال‌های s اتم Se و در بالای آن مربوط به اربیتال‌های d اتم Zn می‌باشد. در نزدیکی تراز فرمی و در نوار ظرفیت سهم اصلی مربوط به اربیتال‌های p اتم Se و d اتم TM است و در نوار رسانش برای اسپین بالا مربوط به اربیتال‌های s اتم Zn و برای اسپین پایین مربوط به

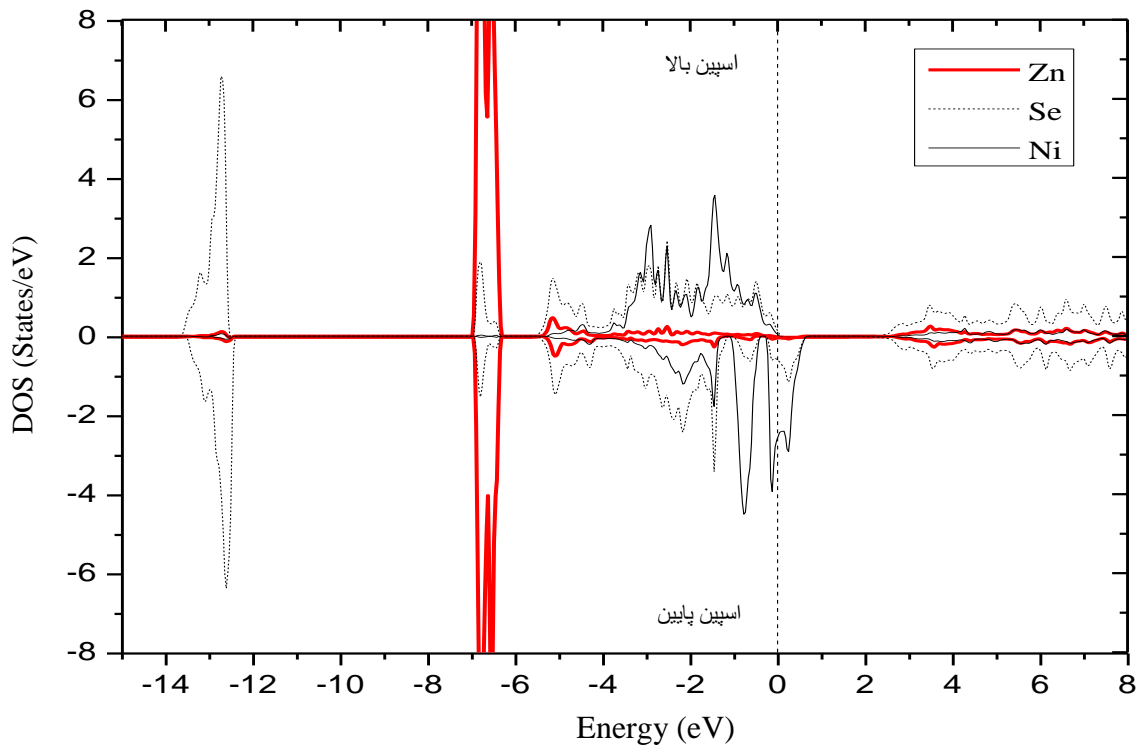
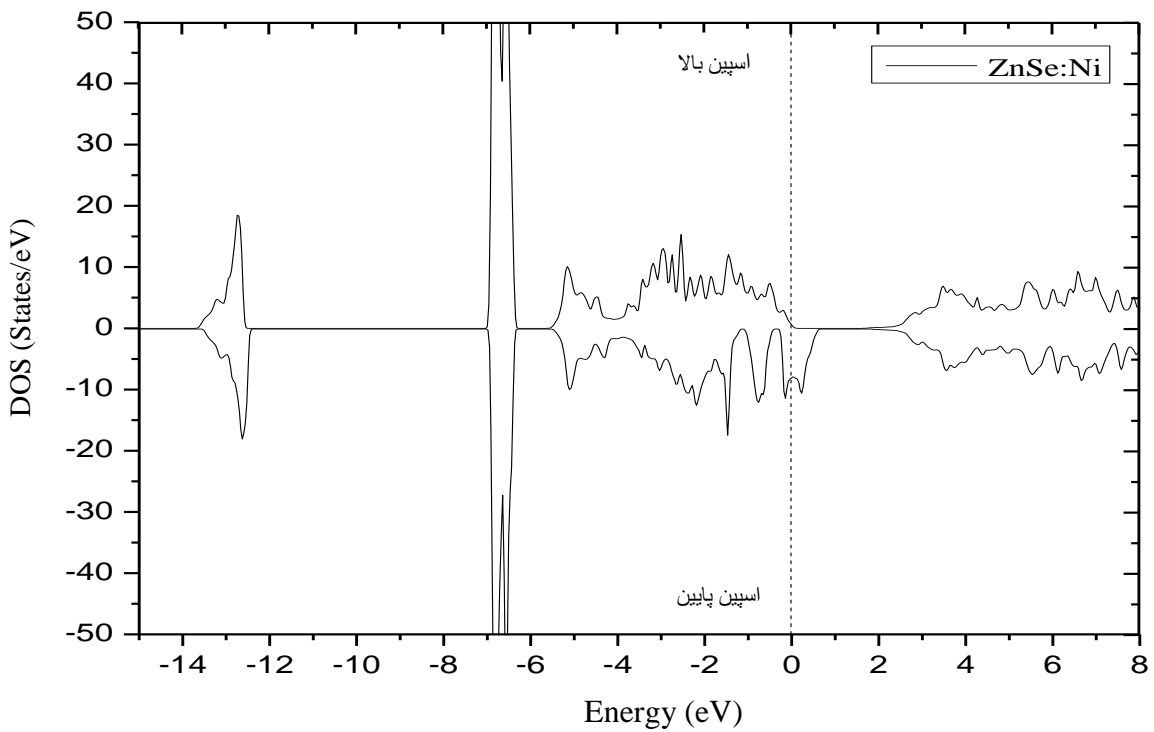
اربیتال‌های s اتم Zn و اربیتال‌های d اتم TM می‌باشد این حالت‌ها که نزدیک تراز فرمی قرار دارند سهم اصلی در رسانش الکتریکی را دارا می‌باشند.



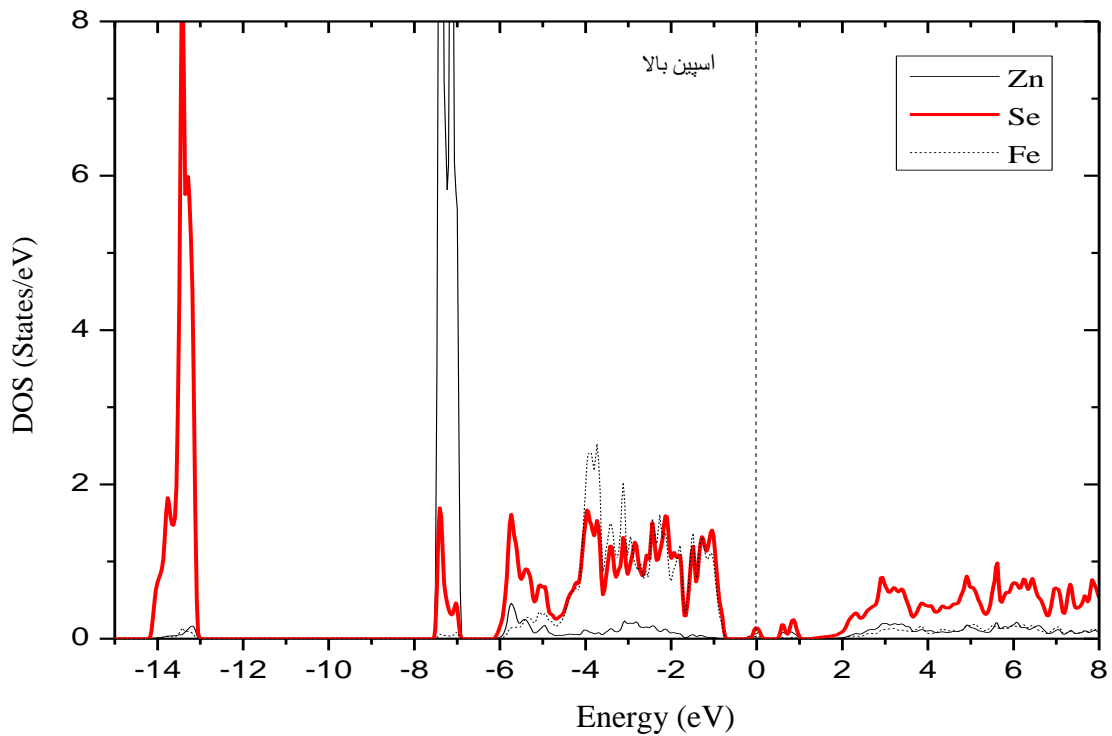
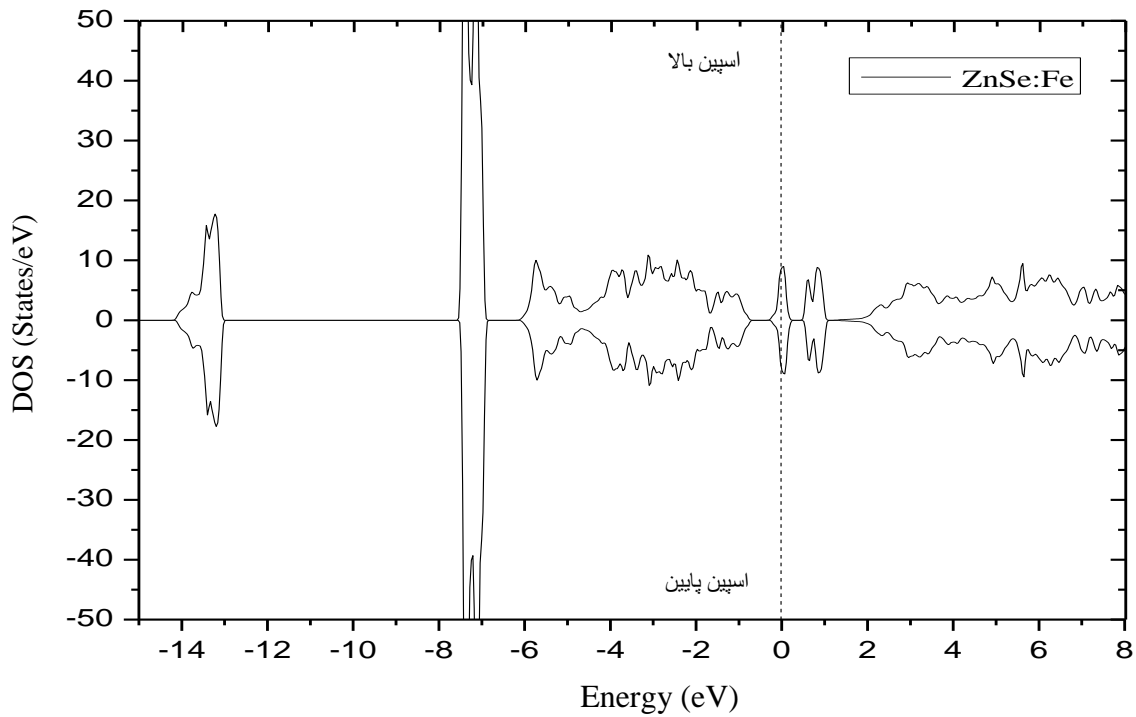
شکل ۵-۲۹: چگالی حالت‌های کلی ترکیب $Zn_{0.7500}Fe_{0.2500}Se$ به همراه چگالی حالت‌های اتم‌های تشکیل دهنده آن در فاز فرومغناطیس.



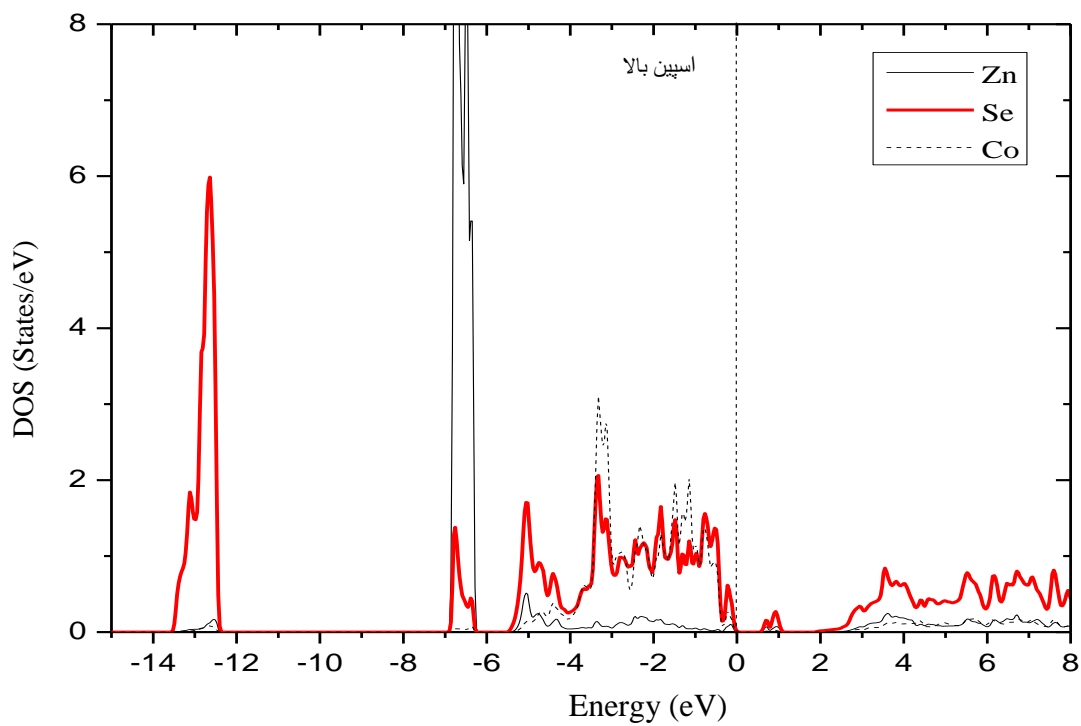
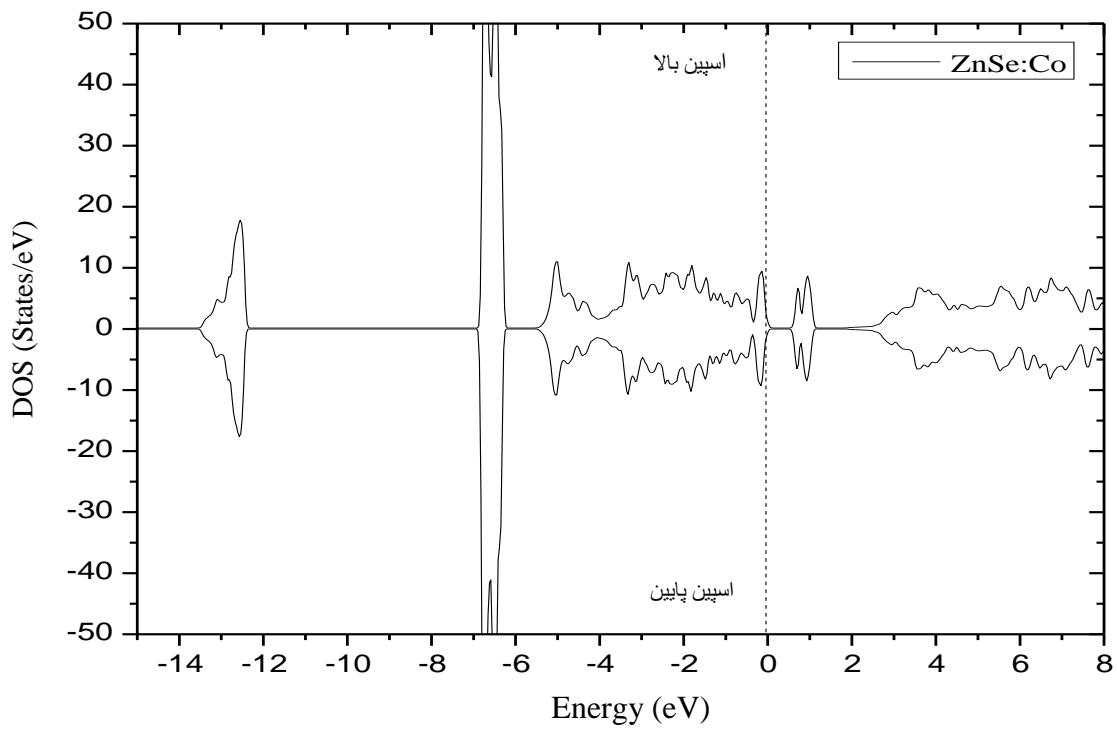
شکل ۵-۳۰: چگالی حالت‌های کلی ترکیب $Zn_{0.7500}Co_{0.2500}Se$ به همراه چگالی حالت‌های اتم‌های تشکیل دهنده آن در فاز فرومغناطیس.



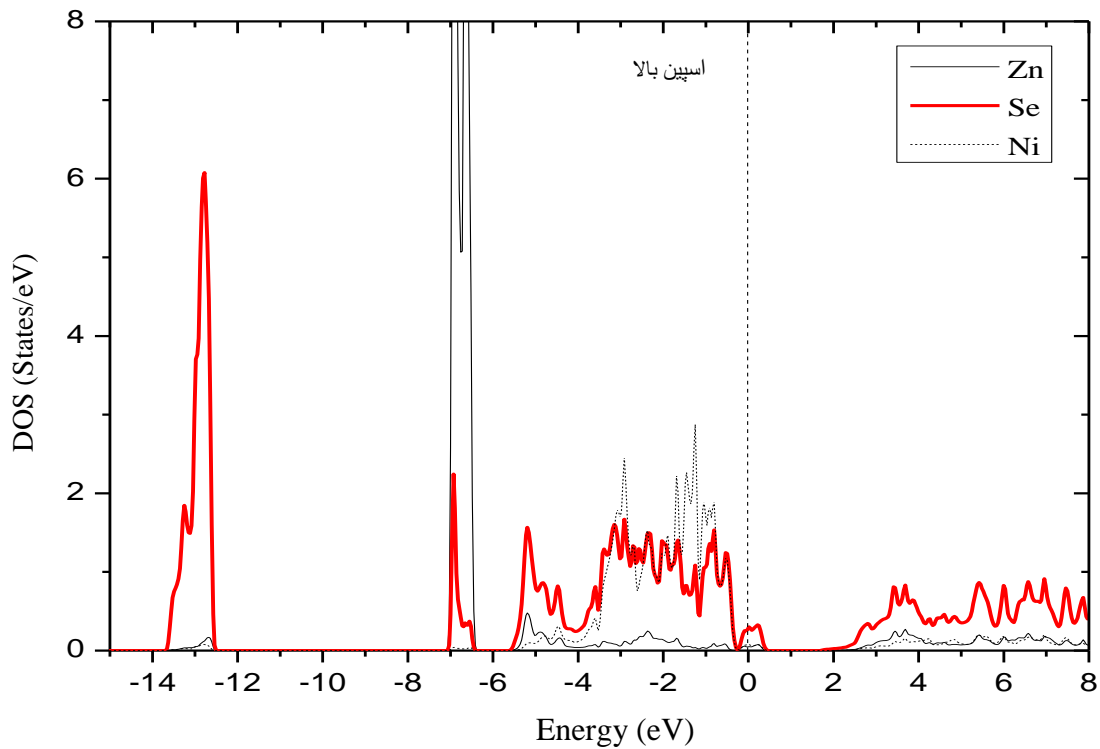
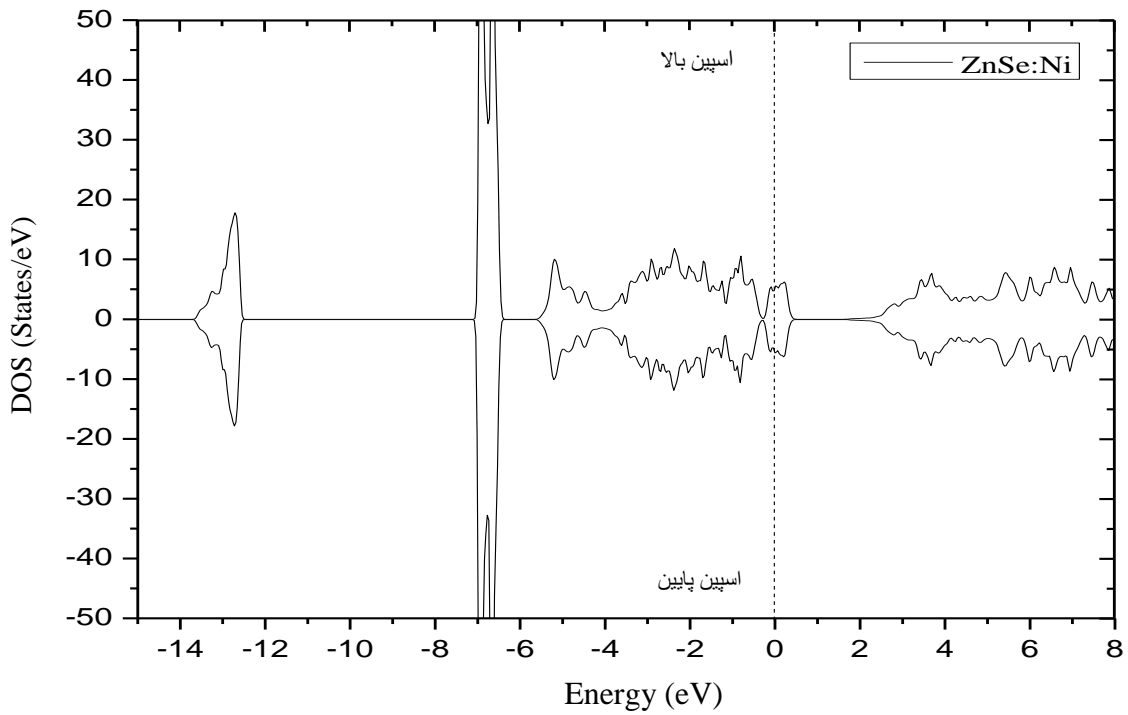
شکل ۵-۳۱: چگالی حالت‌های کلی ترکیب $\text{Zn}_{0.7500}\text{Ni}_{0.2500}\text{Se}$ به همراه چگالی حالت‌های اتم‌های تشکیل دهنده آن در فاز فرومغناطیس.



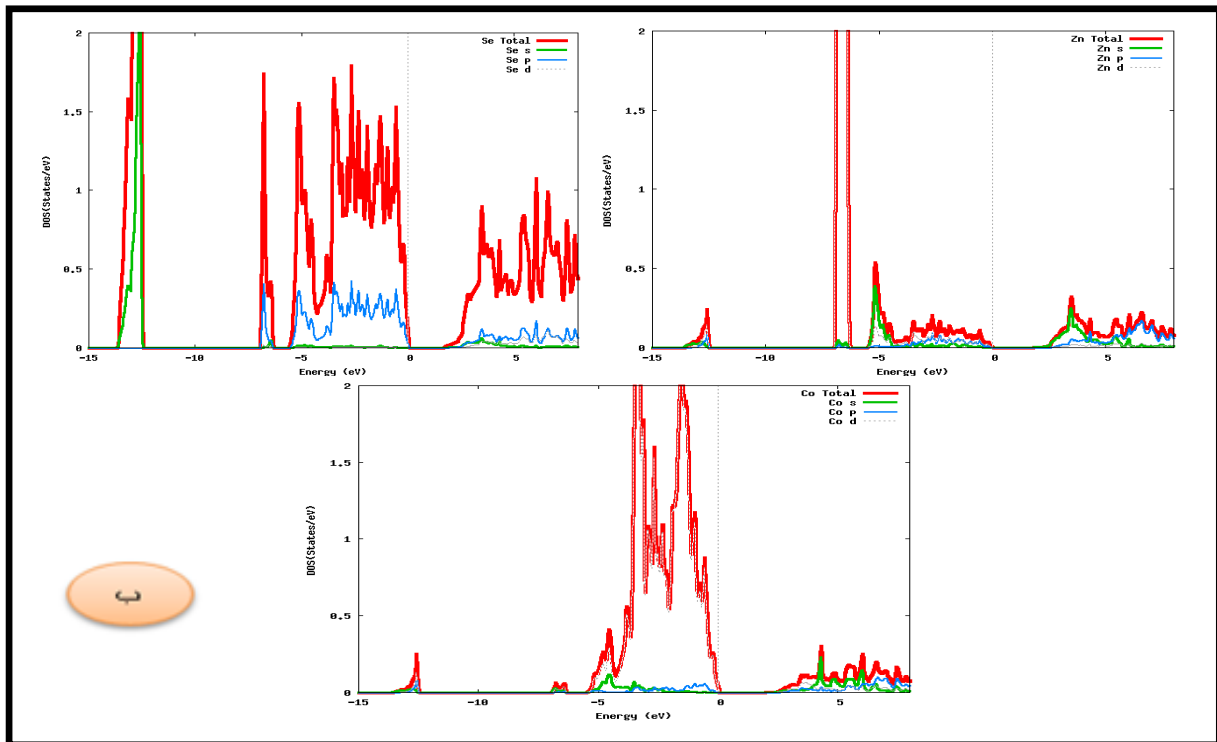
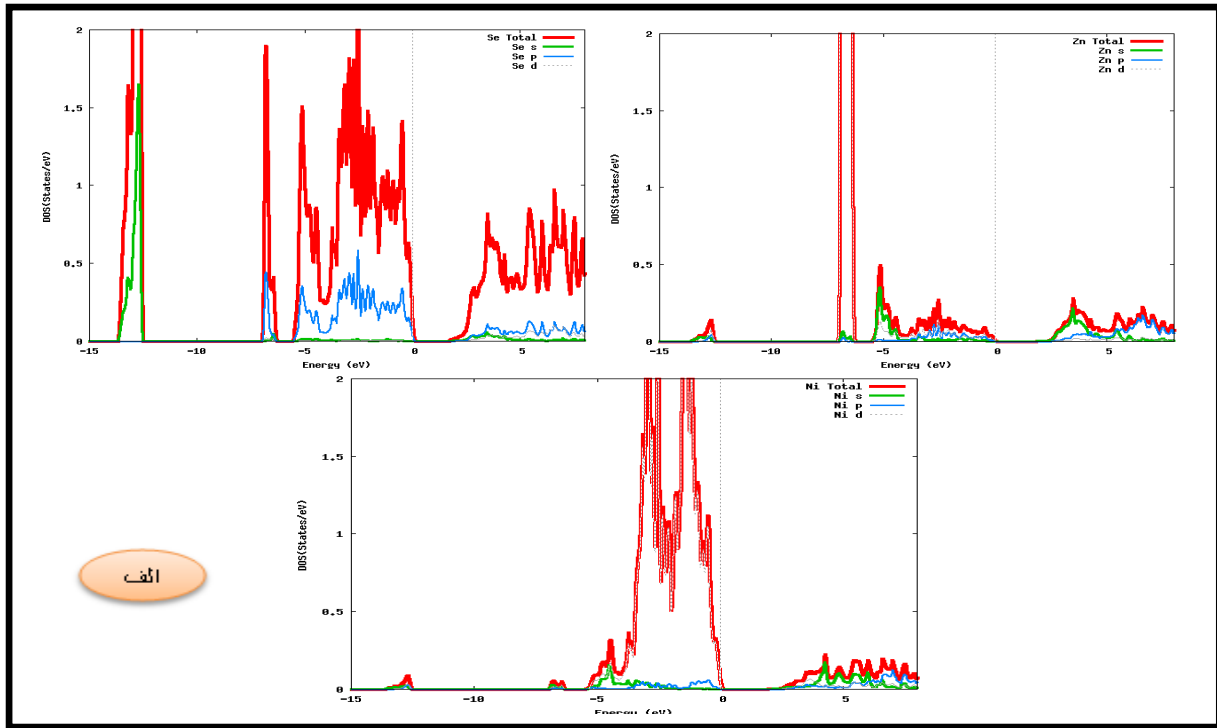
شکل ۵-۳۲: چگالی حالت‌های کلی ترکیب $\text{Zn}_{0.7500}\text{Fe}_{0.2500}\text{Se}$ به همراه چگالی حالت‌های اتم‌های تشکیل دهنده آن در فاز آنتی‌فرومغناطیس.



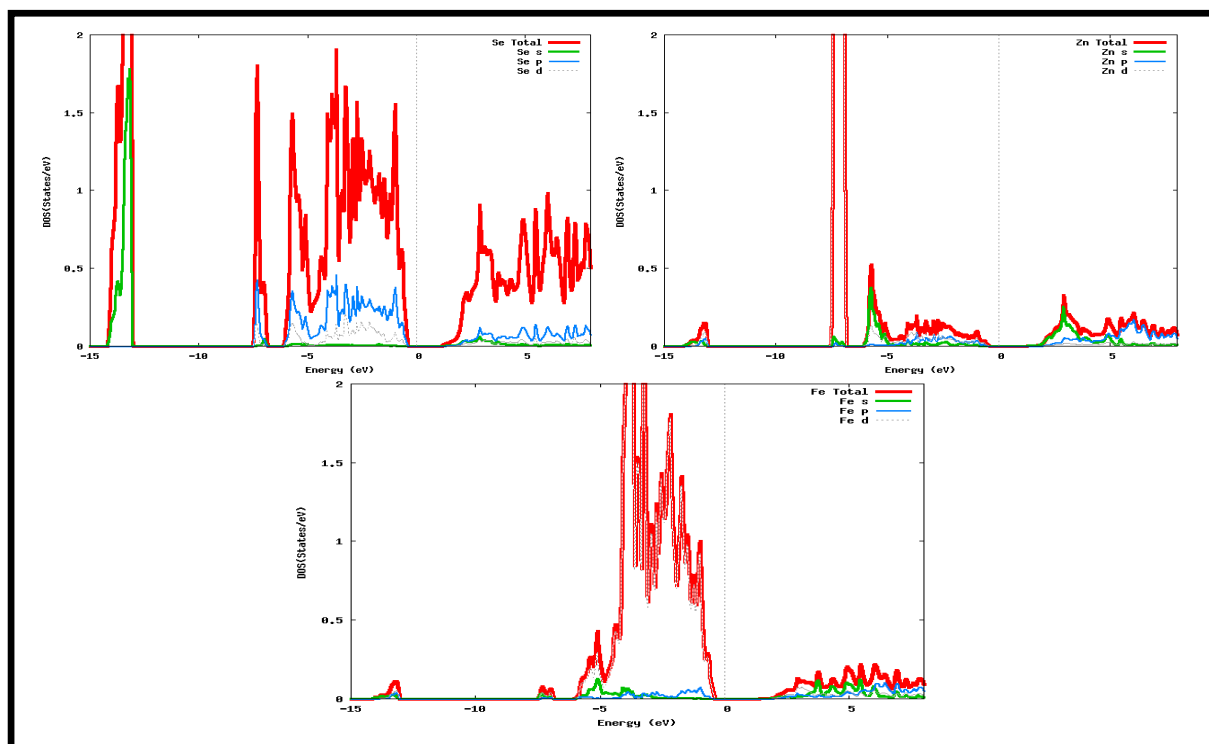
شکل ۵-۳۳: چگالی حالت‌های کلی ترکیب $\text{Zn}_{0.7500}\text{Co}_{0.2500}\text{Se}$ به همراه چگالی حالت‌های اتم‌های تشکیل دهنده آن در فاز آنتی‌فرومغناطیس.



شکل ۵-۳۴: چگالی حالت‌های کلی ترکیب $\text{Zn}_{0.7500}\text{Ni}_{0.2500}\text{Se}$ به همراه چگالی حالت‌های اتم‌های تشکیل دهنده آن در فاز آنتی‌فرومغناطیس.

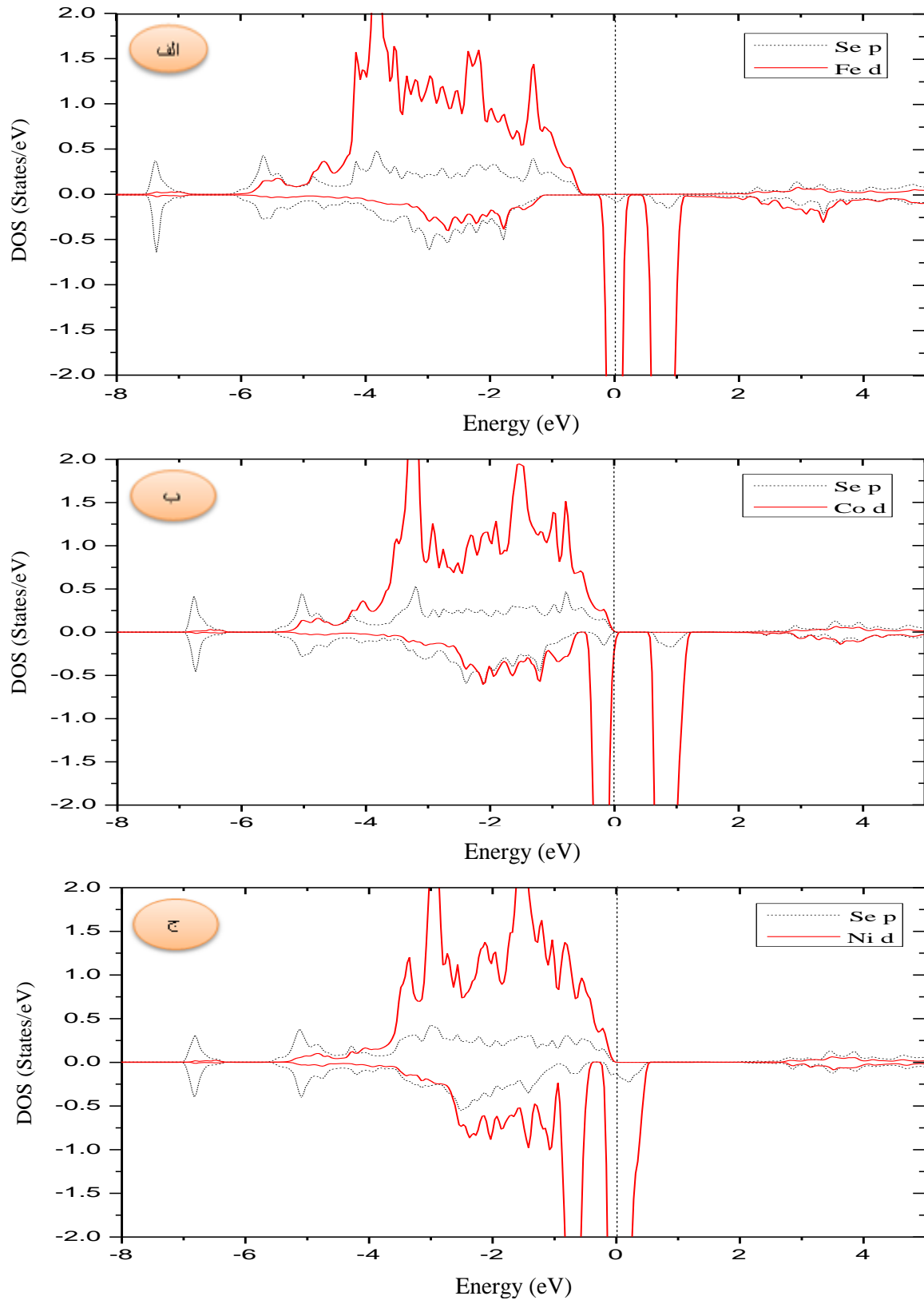


شکل ۵-۳۵: چگالی حالت‌های جزئی الف) اتم‌های Zn و Se و Ni در ترکیب $Zn_{0.7500}Ni_{0.2500}Se$ (ب) اتم‌های Zn و Se و Co در ترکیب $Zn_{0.7500}Co_{0.2500}Se$ در فاز فرورمغناطیس.



شکل ۵-۳۶: چگالی حالت‌های جزئی اتم‌های Zn، Se و Fe در ترکیب $Zn_{0.7500}Fe_{0.2500}Se$ در فاز فرومغناطیس.

با بررسی چگالی حالت‌ها در شکل ۵-۳۷ مشاهده می‌شود که هیبریدشدگی بین اربیتال‌های p اتم Se و اربیتال‌های d اتم Fe، Ni، Co به ترتیب در بازه انرژی $-6/2 eV$ تا $-0/3 eV$ و $-5/5 eV$ تا $0 eV$ و $-5/6 eV$ تا $0 eV$ باعث ایجاد چگالی حالت‌های الکترونی در گاف نواری و در نزدیکی تراز فرمی می‌شود که در کاهش گاف نواری مؤثر است. چگالی حالت‌های الکترونی در حالت با اسپین پایین برای اتم Fe، Co و Ni بیشتر از اتم Se و اتم Zn است، که نشان دهنده سهم بیشتر اتم‌های Fe، Co و Ni در رسانندگی این ترکیبات است. با توجه به شکل‌های ۵-۲۹ تا ۵-۳۱ برای دو ترکیب $Zn_{0.7500}Fe_{0.2500}Se$ و $Zn_{0.7500}Ni_{0.2500}Se$ الکترون‌های با اسپین پایین رفتار فلزی و الکترون‌های با اسپین بالا رفتار نیمرسانایی از خود نشان می‌دهد در نتیجه دو ترکیب در کل خاصیت نیمه فلزی دارند. در ترکیب $Zn_{0.7500}Co_{0.2500}Se$ به علت عدم وجود چگالی حالت در تراز فرمی و در هر دو حالت اسپین بالا و پایین رفتار نیمرسانایی مشاهده می‌شود.



شکل ۵-۳۷: چگالی حالت‌های جزئی اتم Se همراه با اتم الف (Fe) ب (Co) ج (Ni) در فاز فرومغناطیس.

۵-۵-۳-۲ بررسی خواص مغناطیسی

۵-۵-۳-۲-۱ محاسبات شناسایی فاز پایدار

با انجام محاسبات و مقایسه مقادیر اختلاف انرژی حالت پایه در فازهای مختلف مغناطیسی که در جدول ۵-۱۲ گزارش شده است، فاز پایدار در دو آلاینش Fe و Ni فرومغناطیس و در آلاینش Co آنتی فرومغناطیس بدست آمد که با نتایج بدست آمده از کارهای محاسباتی دیگر در توافق خوبی است [۳۸].

جدول ۵-۱۲: اختلاف مقادیر انرژی حالت پایه فازهای مختلف مغناطیسی برای $Zn_{0.7500}Co_{0.2500}Se$ و $Zn_{0.7500}Fe_{0.2500}Se$ و $Zn_{0.7500}Ni_{0.2500}Se$

ترکیب	$Zn_{0.7500}Fe_{0.2500}Se$	$Zn_{0.7500}Co_{0.2500}Se$	$Zn_{0.7500}Ni_{0.2500}Se$
$E_{\text{فرو}} - E_{\text{آنتی}}$	۰/۰۰۰۶۲۴۴۹	-۰/۰۰۳۰۳۳۰۷	۰/۰۰۰۱۱۸۲۲
$E_{\text{پارا}} - E_{\text{فرو}}$	۰/۲۲۹۱۱۲۸۹	۰/۱۳۲۴۹۹۷۲	۰/۰۲۶۹۶۰۷۳
$E_{\text{آنتی}} - E_{\text{پارا}}$	۰/۲۲۸۴۸۸۴۰	۰/۱۴۴۱۱۲۷۹	۰/۰۲۶۸۴۲۵۱
فاز پایدار	فرومغناطیس	آنتی فرومغناطیس	فرومغناطیس

۵-۵-۳-۳-۲ بررسی گشتاورهای مغناطیسی کل و موضعی

با محاسبه گشتاور مغناطیسی کل و موضعی هر اتم TM در داخل کره‌های مافین-تین و در جایگاه‌های درون شبکه‌ای برای آلاینش‌های آهن، کبالت و نیکل در دو فاز فرومغناطیس و آنتی فرومغناطیس مشاهده می‌شود که گشتاور مغناطیسی کل در هر سه ترکیب با تغییر درصد آلاینش تغییر می‌کند و همچنین با

تغییر آلایش گشتاور مغناطیسی به ترتیب از آهن به نیکل کاهش می‌یابد. مقادیر گشتاورهای بدست آمده در جدول ۵-۱۳ گزارش شده است که با کارهای محاسباتی دیگر و با تجربه در توافق خوبی است [۳۳].

جدول ۵-۱۳: گشتاور مغناطیسی کل و موضعی برای $Zn_{0.7500}TM_{0.2500}Se$ (TM=Fe, Co, Ni).

گشتاور مغناطیسی (μ_B)	$Zn_{0.7500}Fe_{0.2500}Se$		$Zn_{0.7500}Co_{0.2500}Se$		$Zn_{0.7500}Ni_{0.2500}Se$	
	آنتی	فرو	آنتی	فرو	آنتی	فرو
m^{Zn}		۰/۰۲۲۴۹		۰/۰۲۱۱۸		۰/۰۱۹۲۳
m^{Se}		۰/۰۶۸۵۱		۰/۰۸۶۱۰		۰/۱۱۰۴۷
m^{Fe}	۳/۲۲۴۶۵	۳/۲۴۰۴۶		-		-
m^{Co}		-	۲/۲۲۵۰۰	۲/۲۵۴۴۷		-
m^{Ni}		-		-	۱/۱۵۲۶۲	۱/۱۹۵۰۸
$m^{interstitial}$		۰/۸۳۸۶۳		۰/۷۱۶۴۴		۰/۵۶۳۴۰
M^{total}	۰	۳/۹۹۶۶۱	۰	۳/۰۱۲۵۵	۰	۱/۹۷۰۱۲

جمع بندی

در این تحقیق خواص ساختاری از قبیل ثابت شبکه، مدول حجمی، حجم تعادلی و انرژی حالت پایه و خواص الکترونی شامل ساختار نواری و چگالی حالت‌های جزئی و کلی و همچنین خواص مغناطیسی سلنیدروی در حالت خالص و آرایش شده مورد بررسی قرار گرفته است.

در حالت خالص به بررسی خواص ساختاری و الکترونی با استفاده از دو تقریب GGA و LDA و در دو فاز زینک‌بلند و راک‌سالت پرداختیم که مشخص شد مقادیر بدست آمده برای پارامترهای ساختاری با استفاده از تقریب GGA به مقادیر تجربی نزدیکتر است. همچنین مشاهده می‌شود که سلنیدروی در فشار $14/8 \text{ GPa}$ از فاز زینک‌بلند به فاز راک‌سالت منتقل می‌شود که سازگاری خوبی با نتایج دیگران دارد. بررسی چگالی حالات و ساختار نواری نشان می‌دهد که سلنیدروی در فاز پایدار خود دارای گاف نواری مستقیم و در جهت $(\Gamma-\Gamma)$ بوده که در اثر فشار و انتقال فاز گاف نواری این ترکیب غیر مستقیم خواهد شد و ترکیب خاصیت فلزی پیدا می‌کند.

در حالت آرایش شده به بررسی اثر جانشینی عناصر مغناطیسی Fe، Co و Ni در جایگاه اتم Zn با استفاده از تقریب GGA پرداختیم. با بررسی‌های انجام گرفته روی خواص ساختاری مشخص شد که در هر سه آرایش با افزایش درصد ناخالصی ثابت شبکه کاهش پیدا می‌کند که می‌تواند به دلیل تغییر شعاع یونی عناصر مغناطیسی نسبت به اتم Zn باشد.

با مقایسه انرژی حالت پایه در فازهای مختلف مغناطیسی مشخص شد که در آرایش Fe و Ni با درصد ناخالصی $6/25$ ، $12/5$ و 25 فاز پایدار مغناطیسی فرومغناطیس است و در آرایش Co با درصد ناخالصی $6/25$ ، $12/5$ و 25 نظم مغناطیسی حالت آنتی‌فرومغناطیس دارد.

با بررسی ساختار نواری نشان داده شد که در فاز فرومغناطیس گاف نواری هر سه ترکیب مستقیم و در نقطه Γ می‌باشد. گاف نواری نسبت به حالت خالص کاهش پیدا می‌کند که دلیل آن همپوشانی اربیتال‌های p اتم Se و اربیتال‌های d اتم Fe، Co و Ni است.

در فاز فرومغناطیس، آرایش Fe و Ni با درصد ناخالصی ۶/۲۵، ۱۲/۵ و ۲۵ و آرایش Co با درصد ناخالصی ۶/۲۵ دارای خاصیت نیمه فلزی هستند اما در آرایش کبالت با درصد ناخالصی ۱۲/۵ و ۲۵ خاصیت نیمرسانایی دیده می‌شود.

با بررسی گشتاور مغناطیسی در هر سه آرایش مشخص شد که گشتاور مغناطیسی به ترتیب از Fe به Ni کاهش پیدا می‌کند که علت آن تغییر تعداد الکترون‌های اربیتال d در اتم‌های Fe، Co و Ni است.

مراجع

- [١] A. Rumberg, et al., (2000), "ZnSe thin films grown by chemical vapour deposition for application as buffer layer in CIGSS solar cells", *Thin Solid Films*, 361-362, p. 172-176
- [٢] K. Katayama, et al., (2000), "ZnSe-based white LEDs", *Journal of Crystal Growth*, 214-215, p.1064-1070.
- [٣] J.B. Yoo, A.L. Fahrenbruch, and R.H. Bube, (1991), "Effect of a thin intermediate zinc selenide layer on the properties of CuInSe₂ solar cells", *Solar Cells*. 31(2), p. 171-180.
- [٤] Haslinda, Abdul Hamid, (2009), "Fabrication, Structural and Electrical Characteristics of Zinc Oxide (ZnO) Thin Films by Direct Current Sputtering", *Universiti Sains Malaysia*, p. 1- 4
- [٥] E. mooser, W.B. Pearson, (1956), "chemical bond in semiconductors", *Phys.Rev.*101, 1608-1609
- [٦] L. Brillouin, (1963), "Wave Propagation in Periodic Structures", (Dover, New York, 2nd ed).
- [٧] J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, (1971), *Phys. Rev.* B14, 556.
- [٨] H.C. Casey, Jr. and F.A. Trumbore, (1970), *Muter. Sci. Engineer.* 6, 69.
- [٩] C.J. Nuese, W. Bradsley, D.T.J. Hurle and J.B. Mullin, (1979), in *Crystal Growth: A Tutorial Approach* (North-Holland, Amsterdam) p. 353.
- [١٠] Wolfgang Faschinger, Doping limits and bandgap engineering in wide gape II-IV compounds, www.Williamandrew.com.
- [١١] R.N. Bhargava, (1988), Materials growth and its impact on devices from wide band gap II-IV compounds, *J.Crystal Growth*.86, 873.
- [١٢] Osamu Oda, (2007), "Compound Semiconductor Bulk Materials And Characterizations", (Aichi Science & Technology Foundation, Japan), p.11
- [١٣] N.Kh. Abrikosov, v.f. Bankina, L. v. poretskaya, L. E. sheliniova And E, V. ahudnov, (1969), "Semiconducting II-VI, IV-VI and V-VI compunds", (plenum perss. New York).
- [١٤] M. Aven and J. s. prener, (1976), "Physics and Chemistry of II-VI Compounds", (North-Holand, Amesterdm).

- [١٥] M. Hansen and k. Anderko, (1976), "Constitution of Binary Alloys", (McGraw Hill, New York).
- [١٦] R. P Elliot, (1967), "Constitution of Binary Alloys" (McGraw Hill, New York).
- [١٧] <http://en.Wikipedia.org>
- [١٨] B. F. Ormont, (1950), "Structures of Inorg, Substances", (Gestekhteioizdat, Moscow).
- [١٩] P. H. Hamilton, (1964), *Semicond. Prod. And Solid State Technology*. 7, 15.
- [٢٠] jain. mukesh-kumar, (1991), "Diluted magnetic semiconductors", World scientific Qc611. 8. M 25J35, P. 5- 9.
- [٢١] S. Venkatachalam, D. Mangalaraj, and S. K. Narnyandass, (2006), "influence of substrate temperture on the structural, optical and electrical properties of zinc selenide (ZnSe) thin films", *journal of physics D: applied phsics* 39, 4777.
- [٢٢] M. C. Tamargo, (2002), "II-IV semiconductors materials and their applications", (Tylor and Francis, New York, NY).
- [٢٣] Osamu. Oda, (Jun 18. 2007), "compound semiconductor bulk materials characterizations", World Scientific, 538 pages. P. 465-506.
- [٢٤] Sadao. Adachi, (April 30. 2004), "Handbook on physical properties of semiconductors", p. 16-212.
- [٢٥] William J. Tropf and Michael E. Tomas, (2010), "properties of Crystals and Glasses", Applied Physics Laboratory, p. 38-41.
- [٢٦] Sankar, N. Ramachandaran, (2003), *K.:J. Cryst. Growth* 247, 157.
- [٢٧] R.M. Park, M.B. Trroffer, C. M. Rouleav, J. m. bepyvdt. and M. A. Haase, (1990), P-type ZnSe by nitrojen atom beam doping during molecular beam epitaxial growth *Applied Physics fetters* 57, 2127- 2129.
- [٢٨] C. C. Chv. T. B. Ng, J. Han, G.C. Hua, R. L. Gonshor, E. Ho, E.L Warlick, L. A. kolodziegski, and A. V. Nurmi kko, (1996), "Reduction of structural defdcts in II-VI blve green laser diodes", *Applied Physics letters* 69, 602 604.

- [٣٩] E. Masetti, M. Montecchi, and M. P. dasilva, (1993), "Analysis of the Oxidation of polycrystalline zinc selenide by spectroscopic ellipsometry and photothermal deflection spectroscopy", *thin solid films* 234, 557-560.
- [٣٠] M. Bedir, M. Oztas, O. F. Bakkloglu, and R. Ormanic, (2005), "Investigations on structural, optical and electrical parameters of spray deposited ZnSe thin films with different substrate temperature", *Eur. phys. J. B* 45, 465- 471.
- [٣١] M.A. Haase, J. Qiu, J. M. Depvydt, and H. Cheng Blve, (1991), "green laser diodes", *Applied physics letters* 59, 1272-1274.
- [٣٢] J. B. Yoo, A. L. Fahrenbruch, and R. H. Babe, (1999), "Effect of a thin intermediate zinc selenide layer on the properties of CuInSe₂ Solar Cells", *Solar Cells* 310171-180.
- [٣٣] S. Amari, S. Mecabih, B. Abbar, B. Bouhaf, (2012), " Spin-polarized calculations of electronic structures in ferromagnetic and antiferromagnetic Zn_{0.75}TM_{0.25}Se (TM=Cr, Fe, Co and Ni)", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. vol. 324, 1-6.
- [٣٤] A. Breidi, A. V. Postnikov, and F. E Haj Hassan, (2010), " Cinnabar and SC16 high-pressure phases of ZnSe: An ab initio study", *Physical Review B* 81, 205213(9).
- [٣٥] H. Baaziz, Z. Charifi, F. El Haj Hassan, S. J. Hashemifar, and H. Akbarzadeh, (2006), " FP-LAPW investigations of Zn_{1-x}Be_xS, Zn_{1-x}Be_xSe and Zn_{1-x}Be_xTe ternary alloys", *phys. stat. sol. (b)* 243, No. 6, 1296–1305.
- [٣٦] F. Ahmadian, (2011), " Electronic and magnetic properties of diluted magnetic semiconductors Zn_{1-x}V_xSe in zincblende structure", *Solid State Communications*. 151, 1622–1626.
- [٣٧] J. Baedi, M. Alipoor and H. Arabshahi, (2010), " Effect of Electron Spin for d-orbital in Electro-optical Characteristics of ZnSe", *Archives of Physics Research*, 1 (1) 67-74.
- [٣٨] B. Amin and Iftikhar Ahmad, (2009), "Theoretical investigation of half metallicity in Fe/Co/Ni doped ZnSe material systems", *J. Appl. Phys.* 106, 093710(6).
- [٣٩] M. Levymed, et al., (1994), *Int. Quantum chem.* V0149, 539-548.
- [٤٠] B. Jaffe, et al., (1971), "Piezoelectric ceramics", *Academic Press*. Vol.3, pp.317.
- [٤١] B. Blaha, I. Schwarz, (2002), "Wian2ky", *Vienna University of technology Austria*.
- [٤٢] L. J. Sham, et al., (1983), *phys. Rev. Lett.*, 51, 1888.

- [٤٣] J. P. Perdew, et al.,(1992), Phys. Rev.B46, 6671-6686.
- [٤٤] M. D. Segall, (2002) J.Phys.:Condens.Matter14, 2717–2744.
- [٤٥] P. Hohenburg and W. Kohn, (1964), Phys. Rev. 136 B864.
- [٤٦] R. G. Parr, and W. Yang, (1989), "Density-Functional Theory of Atoms and Molecules", Oxford University Press, New York, Oxford. IX + 333 pp.
- [٤٧] W. Kohn and L. J. Sham, (1956), Phys. Rev. 140 A1133.
- [٤٨] J. Callaway and N. H. March, (1984), "Density Functional Methods: Theory and Applications", Solid State Physics. 38, 135.
- [٤٩] I. B. Sharab, et al., (2000), Phys. Coom.Vol 128, 1-45.
- [٥٠] M. Levy, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 76, 6062 (1979); M. Levy, Phys. Rev. A 26, 1200 (1982); M. Levy and J. P. Perdew, The Constrained Search Formalism for Density Functional Theory, in Density Functional Methods in Physics, Ed. R. M. Dreisler and J. da Providencia, (Plenum, New York 1985).
- [٥١] N. H. March (ed.), (1999), "Electron Correlation in the Solid State", ICP, London.
- [٥٢] A. Szabo and N. S. Ostlund, (1982),"Modern Quantum Chemistry", (Macmillan, New York.
- [٥٣] H. Eshchrig, (2000), "The fundamentals of DFT", University of Tecnology Presden. Germany.
- [٥٤] <http://www.Physics.Ohio-state.Adu /aulbur/dft/ bdft. Html> accessed on :14th Des 2002.
- [٥٥] J. P. Pedew and Y. Wang, (1992), Phys. Rew. B45,13244.
- [٥٦] S. Burke, M. Ernzerhaf and J. Perdew, (1996), Phys. Lett. 77, 3856.
- [٥٧] M. Zwierzyckia,b and O.K. Andersenb, (2000), "The Overlapping Muffin-Tin Approximation", Physics of Magnetism. Vol. 97, 1-9.
- [٥٨] U. V. Lemannov, E. P. Smirnova et al., (1996), Rev.B54, 3151.
- [٥٩] J. M. Wills, O. Eriksson et al.,(1999), " Full-potential LMTO total energy and force calculations", arxiv: Cond-mat/9912173v1, 1-21.

- [٢٠] Sunao, Y. Isaku, et al., (1997), Jpn.J. Appl. Vol36, 6126-6132.
- [٢١] J. R. Reitz, (1955), Solid state Phys.1, 11.
- [٢٢] D. K. Anderson, (1973), Solid State Commun. 13, 133.
- [٢٣] J. C. Slater, (1970), Phy. Rev. B2, 3098.
- [٢٤] Tu. Ssvrason and D. Yu. Savraon, (1992), Phys. Rev. B46, 12181.
- [٢٥] HBross, G. Bohn, et al., (1970), Phys. Rev. B2, 3098.
- [٢٦] Andre P. Galliat, Novacap Tehnical Brochure, <http://www.Novacap.com>
- [٢٧] R. D. King-Smith and Vanderbilt, (1994), Phys. Rev. B49, 5828.
- [٢٨] K. K uaba, T. Kikegawa, (2002), J. phys. Chem. Solid. 63, 651-655
- [٢٩] T. Ochs et al., (2000), "Symmetrical tilt grain boundaries in bcc transition metals: comparison of semiempirical with *ab-initio* total-energy calculations", Philosophical Magazine A, Vol. 80, 2405-2423.
- [٣٠] C. R. A. Catlow, et al., (1985), Physica B & C (131), 1-12.
- [٣١] C. R. A. Catlow, et al., (1993), Solid State Chem. 106, 13-26.
- [٣٢] K. Schwarz, Blaha, et al., (2000), "Computer Physics Communication", p.1-6.
- [٣٣] D. Singh, Planewares, (1994), "Pseudo Potential & the LAPW Method" , Klnwer Acadmic publisers, Boston.
- [٣٤] P. Blaha, K. Schwarz, P. I. Sarantin, et al., (1990) Com-Phys. Comm. 59, 339-415.
- [٣٥] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, (2001), "WIEN2k: An Augmented Plane Wave plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties", K. Schwarz, TU Wien, (ISBN 3-9501031-1-2).
- [٣٦] D. Singh, Krakauer and C. S. Wang, (1984), Phys. Rev. B34, 8391.
- [٣٧] Roser. Valenti, (2011), "Application of the Lapw method Hands on the cods", WS09-10, P. 75-76.
- [٣٨] K. Schwarz and P. Blaha, (2003), Comput. Mater. Sci. 28, 259.

- [۷۹] K. Schwarz, P. Blaha, and G. K. H. Madsen, (2002), *Comput. Phys. Commun.* 147, 71.
- [۸۰] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, (1996); (1997), *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865; 78, 1396(E).
- [۸۱] اکبرزاده. هادی، (۱۳۸۷)، "مدرسه پاییزه نظریه تابعی چگالی، انتگرال گیری در ناحیه اول بریلوئن"، گروه فیزیک دانشگاه اصفهان، صفحه ۳
- [۸۲] F.D. Murnaghan, (1944), *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 30, 244.
- [۸۳] F. Birch, (1978), *J. Geophys. Res.* 83, 1257.
- [۸۴] حسینی. سمیه، صالحی. حمداله، ثروت خواه. مجتبی، (۱۳۸۸)، "تعیین خواص ساختاری و چگالی ابر الکترونی ترکیب LaCrO_3 در فاز اورتورمبیک با استفاده از نظریه تابعی چگالی"، *مجله مواد مهندسی*، جلد ۱، شماره ۴، صفحات ۳۴۱-۳۴۵.
- [۸۵] S. Mec-abih, K. Benguerine, N. Benosman, B. Abbar, and B. Bouhafs, (2008), *Physica B* 403, 3452.
- [۸۶] F. Boutaiba, A. Zaoui, M. Ferhat, (2009), " Fundamental and transport properties of ZnX , CdX and HgX ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) compounds", *Superlattices and Microstructures* 46, 823-832.
- [۸۷] B. H. Lee, (1970), *J. Appl. Phys.* 41, 2988.
- [۸۸] A. Continen Za, et al, (1998), *phys. Rev. Lett.* 80, 5564.
- [۸۹] Z. Charifi, F. El Haj Hassan, H. Baaziz, ShKhosravizadeh, S. J. Hashemifar and H. Akbarzadeh, (2005), " Structural and electronic properties of the wide-gap $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{S}$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$ and $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ ternary alloys ". *J. Phys.: Condens. Matter* 17, 7077-7088.
- [۹۰] O. Madelung (ed.), (1987), *Londolt-Börnstein New Series III*, Springer. Berlin Vol. 22.
- [۹۱] J.Singh, (1995)," *Semiconductor optoelectronics - physics and technology*", McGraw, USA, 69-75.
- [۹۲] Su-Huai Wei, A. Zunger, (1999), *Phys. Rev. B* 60, 5404.

[٩٣] C.M.I. Okoye, (2003), " First-principles study of the electronic and optical properties of zincblende zinc selenide", Physica B 337, 1–9.

[٩٤] Shouxin Cuia, et al., (2009), " Pressure-induced phase transition and metallization of solid ZnSe", Journal of Alloys and Compounds 472, 294-298.

[٩٥] H. Karzel,W. Potzel, M. Kofferlein,W. Schiessl, M. Steiner,U. Hiller, G.M. Kalvius, (1996), Phys. Rev. B 53, 11425.

[٩٦] S. Ves, K. Striissner, N.E. Christensen, C.K. Kimm, M. Cardona, (1985), Solid State Commun. 56, 479-483.

[٩٧] L.D. Yao, et al., (2009), "Structural stability and Raman scattering of ZnSe nanoribbons under high pressure", Journal of Alloys and Compounds 480, 798-801.

Abstract

In this work, we instigated the structural, electronic and magnetic properties of pure ZnSe and doped with transition metals elements. The calculation was performed using linear approximation plane wave plus local orbitals method based on density functional theory frame work by WIEN2k package.

First the structure and electronic properties of pure ZnSe were studied using two approximations PBEsol- GGA and LDA and also the phase change of the ZnSe from the Zinc blend to the Rock Salt investigated under applied pressure. Then the structure, electronic and magnetic properties of ZnSe doped by transition elements were studied by GGA(08) approximation. In this stage the effects of transition elements on band structure and density of states were investigated.

The results of calculation show the structure of ZnSe changes from the Zinc blend structure to the rock salt structure with increase in pressure. Comparing the calculated ground state energies of different magnetic phases in Fe, Co and Ni doped samples; show that the stable magnetic phase is the ferromagnetic for Fe and Ni and anti-ferromagnetic for Co. The results of band structure calculation indicate that the band gap is directed in the ferromagnetic phase and reduces compared to pure sample due to the overlap of the Se: p orbital and the d orbital of impurity atoms. Ferromagnetic phase in Fe and Ni doped samples in percentage of 6.25, 12.5 and 25 and Co doped at percentage of 6.25 is half-metal but in 12.5 and 25 percentages of Co doped samples are semiconductor.

Keywords: Diluted Magnetic Semiconductors (DMSs), Density Functional Theory, Magnetic properties, Spin polarization, Magnetic moment.



Shahrood University of Technology
Faculty of Physics

Master of Science Thesis

**Theoretical study on magnetic properties of transition metals
doped ZnSe compound semiconductor**

Mehdi naseri

Supervisors:

Dr. Mohamad Ebrahim Ghazi

Dr. Morteza Izadifard

February 2013