

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده فیزیک و مهندسی هسته ای

پایان نامه کارشناسی ارشد فیزیک حالت جامد

بررسی خواص الکترونی و مغناطیسی نانو صفحه های بورون نیتريد آلايیده با عناصر واسطه

نگارنده: اکرم ملک

استاد راهنما

دکتر طييه مولاروی

استاد مشاور

دکتر سعید حسامی پيله رود

بهمن ۱۳۹۵

## تعهد نامه

اینجانب اکرم ملک دانشجوی دوره کارشناسی ارشد دانشکده فیزیک دانشگاه شاهرود نویسنده پایان نامه بررسی خواص الکترونی و مغناطیسی نانو صفحه های بورون نیتريد آلايیده با عناصر واسطه تحت راهنمایی خانم دکتر طيبه مولاروی 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 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.

تقدیم به

همسر مهربانم و دختر گلم

که با صفای باطن و قلبی آکنده از عشق و محبت در تمام مراحل زندگی

دلسوز و پشتیبان من بوده اند.

با تقدیر و تشکر از

استاد راهنما سرکار خانم دکتر طیبه مولاروی و استاد مشاور جناب آقای دکتر  
سعید حسامی پيله رود که در انجام این پژوهش مرا همراهی و مساعدت فرمودند تشکر  
و قدردانی می نمایم.

و برای همه ی آنان از خداوند متعال آرزوی توفیق روز افزون در تمام مراحل زندگی را  
مسئلت می نمایم.



## چکیده

نیم رساناهای مغناطیسی رقیق شده موادی هستند که خواص نیمرسانایی و مغناطیسی را به طور همزمان نشان می دهند. این مواد نیم رساناهایی هستند که شامل تعدادی اتم عناصر واسطه اند که جایگزین کاتیون ها شده اند، از بین نیمرساناهای فرومغناطیس گروه III-V، نیمرسانای مغناطیسی BN رقیق شده با عناصر واسطه به خاطر دمای کوری بالای دمای اتاق، بیشترین کاربرد را در صنعت اسپین ترونیک دارد.

در این پژوهش خواص الکترونی و مغناطیسی نانوصفحات خالص و آرایش یافته BN با عناصر واسطه و همچنین اتم کربن، با استفاده از رهیافت نظریه تابع چگالی قطبیده اسپینی و تقریب شیب تعمیم یافته GGA توسط کد محاسباتی SIESTA مطالعه شده است. محاسبات روی نانوصفحات خالص دسته صندلی (۳,۳) و زیگزاگ (۵,۰) صورت گرفته است. نتایج حاصل از محاسبات الکترونی بیانگر خواص نیمرسانایی این نانوصفحات است. ساختارهای الکترونی نشان می دهد نانو صفحات زیگزاگ و دسته صندلی دارای گاف نواری مستقیم بوده است. تقارن چگالی حالت ها بیانگر عدم خاصیت مغناطیسی نانو صفحات خالص می باشد.

نانو صفحات دسته صندلی (۳,۳) و زیگزاگ (۵,۰) توسط عناصر واسطه مورد آرایش قرار گرفته است. چگالی حالت های اسپینی قطبیده نشان می دهد که نانوصفحات نیتريد بور آرایش یافته با عناصر واسطه نیمرسانای مغناطیسی رقیق شده اند. به جز در حالت آرایش ۵ درصد Co و ۱۰ درصد Cr در موقعیت لبه وضعیت نزدیک در نانو صفحه (۵,۰) و ۱۱/۱۱ درصد Mn,Co در موقعیت لبه و وضعیت دور در نانو صفحه (۳,۳) خاصیت نیم فلزی مشاهده شد که کاربرد خوبی در صنعت اسپین ترونیک و بویژه مبحث اسپین فیلترینگ دارد. آرایش Co پایدارترین فاز فرومغناطیسی را در هر دو نانو صفحه نشان داد. آرایش Fe در نانو صفحه زیگزاگ در تمام موقعیت ها فاز پایدارش به صورت آنتی فرو مغناطیس می باشد. در مابقی آرایش ها فاز پایدار بسته به موقعیت آرایش به صورت

فرومغناطیس و آنتی فرومغناطیس مشاهده می شود. گشتاور مغناطیسی کل ایجاد شده در ساختار از Ti به سمت Fe افزایش یافته و بیشینه مقدار را آرایش آهن نشان می دهد و سپس با افزایش عدد اتمی از Fe به سمت Cu گشتاور مغناطیسی کل کاهش می یابد. با آرایش کربن در نانو صفحه دسته صندلی (۳,۳) شاهد کاهش گاف نواری و ایجاد گشتاور مغناطیسی در این نانو صفحه می باشیم.

نتایج حاصل از این تحقیق می تواند جهت مطالعات تجربی آینده روی نیمرساناهای مغناطیسی رقیق شده مفید واقع گردد. با توجه به نتایج حاصله از این پژوهش و انعطاف پذیری نانوصفحات BN در حضور آرایش و مشاهده خاصیت فرومغناطیسی در دمای اتاق، نانو صفحات BN آرایش یافته با عناصر واسطه به عنوان کاندیدای مناسب جهت کاربرد در قطعات اسپین ترونیک، فیلترهای جریان اسپینی و تزریق کننده های جریان اسپینی پیشنهاد می شوند.

**کلمات کلیدی :** نانوصفحات BN ، نظریه تابع چگالی، کد SIESTA، نیمرسانای رقیق شده مغناطیسی (DMS)، اسپینترونیک.



لیست مقاله مستخرج از پایان نامه:

- ۱- اکرم، ملک، طیبه، مولاروی، (۱۳۹۵) " بررسی خواص مغناطیسی والکترونی نانو صفحه BN (۵,۰) آلایش یافته با اتم های آهن "، کنفرانس فیزیک ایران - شیراز

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۲	۱-۱ مقدمه .....
۲	۲-۱ نیتريد بور .....
۴	۳-۱ نانو ساختارهای نیتريد بور .....
۵	۴-۱ دسته بندی مواد از نظر خواص مغناطیسی .....
۶	۱-۴-۱ دیامغناطیس .....
۶	۲-۴-۱ پارامغناطیس .....
۷	۳-۴-۱ فرومغناطیس .....
۸	۴-۴-۱ فری مغناطیس .....
۹	۵-۴-۱ پاد فرومغناطیس .....
۱۰	۵-۱ مروری بر کارهای انجام شده بر روی نیتريد بور .....

## فصل دوم

۱۸	۱-۲ مقدمه .....
۲۰	۲-۲ اسپین ترونیک .....

- ۳-۲ مواد تزریق کننده جریان قطبیده اسپینی ..... ۲۱
- ۱-۳-۲ فرومغناطیس های فلزی (TM) ..... ۲۱
- ۲-۳-۲ نیم رسانای مغناطیسی رقیق شده (DMS) ..... ۲۲
- ۳-۳-۲ نیم فلزها (HM) ..... ۲۳
- ۴-۲ مدل های نظری برای توصیف رفتار فرومغناطیس در DMS ها ..... ۲۴
- ۱-۴-۲ مدل تبادلی دوگانه ..... ۲۵
- ۲-۴-۲ مدل ابر تبادلی زهر ..... ۲۵
- ۳-۴-۲ مدل میدان میانگین ..... ۲۶
- ۴-۴-۲ مدل RKKY ..... ۲۷

### فصل سوم

- ۱-۳ مقدمه ..... ۳۰
- ۲-۳ نظریه تابع چگالی ..... ۳۱
- ۳-۳ مسئله بس ذره ای ..... ۳۱
- ۱-۳-۳ تقریب هارتری ..... ۳۳
- ۲-۳-۳ تقریب هارتری فوک ..... ۳۳
- ۳-۳-۳ نظریه توماس فرمی ..... ۳۵
- ۴-۳ بررسی مختصر DFT ..... ۳۵

- ۳۶..... نظریه هوهنبرگ - کوهن ۱-۴-۳
- ۳۷..... معادلات کوهن شم (KS) ۲-۴-۳
- ۴۳..... تقریب چگالی موضعی (LDA) ۵-۳
- ۴۵..... تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) ۶-۳
- ۴۶..... روش های حل معادلات تک ذره ای کوهن شم ۷-۳
- ۴۶..... SIESTA کد ۱-۷-۳
- ۴۷..... مجموعه پایه جایگزیده اوربیتال اتمی ۱-۱-۷-۳
- ۴۷..... اوربیتال زتای یگانه (SZ) ۲-۱-۷-۳
- ۴۸..... اوربیتال زتای دوگانه (DZ) ۳-۱-۷-۳
- ۴۹..... شبه پتانسیل ۲-۷-۳

### فصل چهارم

- ۵۲..... مقدمه ۱-۴
- ۵۳..... بهینه سازی پارامترها ۲-۴
- ۵۳..... انرژی قطع ۱-۲-۴
- ۵۴..... بردار شبکه بندی و تعداد نقاط  $K$  در فضای وارون ۲-۲-۴
- ۵۴..... تعیین پارامترهای ورودی نانو صفحه BN خالص و آرایش یافته ۳-۲-۴
- ۵۴..... انرژی قطع ۱-۳-۲-۴

- ۲-۳-۲-۴ بردار شبکه بندی و تعداد نقاط  $K$  در فضای وارون ..... ۵۶
- ۳-۳-۲-۴ مجموعه پایه ها ..... ۵۷
- ۳-۴ بررسی خواص الکترونی نانو صفحه های خالص BN (زیگزاگ و دسته صندلی)..... ۵۸
- ۱-۳-۴ بهینه سازی ساختارها ..... ۵۸
- ۲-۳-۴ خواص الکترونی نانو صفحه زیگزاگ و آرمیچر خالص BN ..... ۵۸
- ۱-۲-۳-۴ بررسی ساختار نواری ..... ۵۹
- ۲-۲-۳-۴ محاسبه چگالی حالت های کلی (DOS) و جزئی (PDOS) ..... ۶۰
- ۴-۴ بررسی خواص الکترونی و مغناطیسی نانو صفحات BN آرایش یافته با عناصر واسطه ..... ۶۳
- ۱-۴-۴ نانو صفحه BN ( $5,0$ ) آرایش یافته با عناصر واسطه ..... ۶۴
- ۱-۱-۴-۴ بررسی خواص الکترونی نانو صفحه ی آرایش یافته BN (زیگزاگ و دسته صندلی)..... ۶۵
- ۱-۱-۱-۴-۴ ساختار نواری نانو صفحه BN ( $5,0$ ) آرایش یافته ..... ۶۵
- ۲-۱-۱-۴-۴ بررسی چگالی حالت های نانو صفحه ی آرایش یافته BN ( $5,0$ ) ..... ۷۶
- ۲-۱-۴-۴ بررسی خواص مغناطیسی نانو صفحه الایش یافته BN ( $5,0$ ) ..... ۸۵
- ۱-۲-۱-۴-۴ شناسایی فاز پایدار مغناطیسی نانو صفحه الایش یافته BN ( $5,0$ ) ..... ۸۶
- ۲-۲-۱-۴-۴ بررسی گشتاور مغناطیسی در نانو صفحه ی BN ( $5,0$ ) آرایش یافته ..... ۸۸
- ۳-۲-۱-۴-۴ بررسی پایداری ساختارها ..... ۹۱
- ۲-۴-۴ محاسبه نانو صفحه ی BN ( $3,3$ ) ..... ۹۴

- ۹۵..... بررسی خواص الکترونی نانو صفحه ی آلایش یافته BN (۳,۳) (۳,۳) ۱-۲-۴-۴
- ۹۵..... ساختار نواری نانو صفحه ی آلایش یافته BN (۳,۳) (۳,۳) ۱-۱-۲-۴-۴
- ۱۰۲..... بررسی چگالی حالت های نانو صفحه ی آلایش یافته BN (۳,۳) (۳,۳) ۲-۱-۲-۴-۴
- ۱۰۸..... بررسی خواص مغناطیسی نانو صفحه ی BN (۳,۳) آلایش یافته (۳,۳) ۲-۲-۴-۴
- ۱۰۸..... بررسی گشتاور مغناطیسی در نانو صفحه ی BN (۳,۳) آلایش یافته (۳,۳) ۱-۲-۲-۴-۴
- ۱۱۰..... بررسی پایداری ساختار ..... ۲-۲-۲-۴-۴
- ۱۱۱..... بررسی گشتاورهای مغناطیسی عناصر واسطه بر روی نانو صفحه BN (۳,۳) (۳,۳) ۳-۴-۴
- ۱۱۳..... بررسی گشتاور مغناطیسی آلایش Cu بر روی نانو صفحه BN (۳,۳) (۳,۳) ۴-۴-۴
- ۱۱۴..... بررسی آلایش C (کربن) بر روی نانو صفحه BN (۳,۳) (۳,۳) ۵-۴-۴
- ۱۱۵..... خواص الکترونی نانو صفحه BN (۳,۳) آلایش یافته با کربن (۳,۳) ۱-۵-۴-۴
- ۱۱۵..... ساختار نواری نانو صفحه BN (۳,۳) آلایش یافته با کربن (۳,۳) ۱-۱-۵-۴-۴
- ۱۱۷..... چگالی حالت های کلی و جزئی نانو صفحه BN (۳,۳) آلایش یافته با کربن (۳,۳) ۲-۱-۵-۴-۴
- ۱۱۹..... خواص مغناطیسی نانو صفحه BN (۳,۳) آلایش یافته با کربن (۳,۳) ۲-۵-۴-۴
- ۱۱۹..... محاسبه گشتاورهای مغناطیسی نانو صفحه BN (۳,۳) آلایش یافته با کربن (۳,۳) ۱-۲-۵-۴-۴
- ۱۲۰..... نتیجه گیری .....
- ۱۲۳..... منابع .....

## فهرست جداول

صفحه	عنوان
<b>فصل ۱</b>	
۱۳.....	جدول ۱-۱: مقدار انرژی تشکیل ( $E_{b1}$ و $E_{b2}$ ) عناصر واسطه همراه با انرژی پیوند TMها در محاسبات و آزمایشات.....
<b>فصل ۴</b>	
۵۵.....	جدول ۴-۱: انرژی قطع برحسب انرژی کل، نانوصفحه خالص ( $۵,۰$ ) و نانوصفحه خالص ( $۳,۳$ ).....
۵۷.....	جدول ۴-۲: تعداد نقاط k برحسب انرژی کل، نانوصفحه خالص ( $۵,۰$ ) و نانوصفحه خالص ( $۳,۳$ ).....
۵۸.....	جدول ۴-۳: پارامترهای ورودی محاسبات، برای نانوصفحه های (دسته صندلی - زیگزاگ) BN خالص.....
۶۰.....	جدول ۴-۴: مقدار گاف نواری و موقعیت تراز فرمی برای الف) نانوصفحه خالص BN ( $۳,۳$ ) ب) نانو صفحه خالص BN ( $۵,۰$ ).....
۶۳.....	جدول ۴-۵: پارامترهای ورودی محاسبات، برای نانو صفحه های (دسته صندلی - زیگزاگ) BN آلایش یافته با عناصر واسطه.....
۷۴.....	جدول ۴-۶: گاف نواری و موقعیت تراز فرمی در آلایش $۵\%$ و $۱۰\%$ نانو صفحه BN ( $۵,۰$ ) - فاز فرومغناطیس.....

جدول ۴-۷: گاف نواری و موقعیت تراز فرمی بر حسب eV در آلیش ۱۰٪ نانو صفحه BN (۵,۰) - فاز آنتی

فرو مغناطیس..... ۷۵

جدول ۴-۸: مقادیر انرژی و فاز پایدار نانو صفحه BN (۵,۰) آلیش یافته..... ۸۷

جدول ۴-۹: مقادیر گشتاور مغناطیسی اتم های TM, B, N ها در نانو صفحه BN (۵,۰) آلیش یافته در

فاز آنتی فرو مغناطیس..... ۸۹

جدول ۴-۱۰: مقادیر گشتاور مغناطیسی اتم های TM, B, N ها در نانو صفحه BN (۵,۰) آلیش یافته در

فاز فرو مغناطیس..... ۹۰

جدول ۴-۱۱: مقادیر انرژی پیوندی (eV) به ازای ۱۰٪ و ۵٪ آلیش عناصر واسطه در نانو صفحه زیگزاگ

BN..... ۹۲

جدول ۴-۱۲: مقادیر انرژی تشکیل (eV) به ازای ۱۰٪ و ۵٪ آلیش عناصر واسطه در نانو صفحه زیگزاگ

BN..... ۹۳

جدول ۴-۱۳: گاف نواری و موقعیت تراز فرمی در آلیش ۵۵٪ و ۱۱/۱۱٪ نانو صفحه BN (۳,۳) - فاز

فرو مغناطیس..... ۱۰۱

جدول ۴-۱۴: مقادیر گشتاورهای مغناطیسی اتم های TM, N, B ها نانو صفحه BN (۵,۰) آلیش یافته

در فاز فرو مغناطیس..... ۱۰۹

جدول ۴-۱۵: مقادیر انرژی پیوندی (eV) به ازای ۱۱/۱۱٪ و ۵۵٪ آلیش عناصر واسطه در نانو صفحه

آرمیچر BN..... ۱۱۰

جدول ۴-۱۶: مقادیر انرژی تشکیل (eV) به ازای ۱۱/۱۱٪ و ۵۵٪ آلیش عناصر واسطه در نانو صفحه

آرمیچر BN..... ۱۱۰



جدول ۴-۱۷: مقادیر گشتاور کل و گشتاور موضعی فلزات واسطه در نانو صفحه آلایش یافته BN (۳,۳)

با غلظت ۵۵/۵٪..... ۱۱۱

جدول ۴-۱۸: مقادیر گشتاور کل و گشتاور موضعی فلزات واسطه در نانو صفحه آلایش یافته BN

(۳,۳) با غلظت ۱۱/۱٪..... ۱۱۲

جدول ۴-۱۹: مقادیر گشتاور مغناطیسی B,N,Cu و مقدار گشتاور کل به ازای آلایش Cu در نانو صفحه

BN (۳,۳)..... ۱۱۴

جدول ۴-۲۰: مقدار گاف نواری اسپین بالا و پایین و موقعیت تراز فرمی و رفتار الکترونی نانو صفحه

BN (۳,۳) آلایش یافته با C..... ۱۱۵

جدول ۴-۲۱: مقادیر گشتاورهای مغناطیسی B,N,C و گشتاور مغناطیسی کل نانو صفحه BN (۳,۳)

آلایش یافته با کربن..... ۱۱۹

## فهرست اشکال

صفحه

عنوان

### فصل اول

- شکل ۱-۱: نحوه قرار گرفتن لایه ها الف) نیتريد بور ب) گرافيت ..... ۳
- شکل ۲-۱: مقایسه ساختار نواری یک لایه از الف) نیتريد بور شش گوشه ب) گرافن ..... ۴
- شکل ۳-۱: پذیرفتاری  $\gamma$  مواد دیامغناطیس در میدان مغناطیسی ..... ۶
- شکل ۴-۱: پذیرفتاری مواد پارامغناطیس در میدان مغناطیسی و جهت گیری ممان اتم ها ..... ۷
- شکل ۵-۱: پذیرفتاری مواد فرومغناطیس در میدان و دماهای مختلف ..... ۸
- شکل ۶-۱: پذیرفتاری مواد فری مغناطیس در میدان ..... ۸
- شکل ۷-۱: مغناطش مواد پادفرومغناطیس در میدان ..... ۹
- شکل ۸-۱: تغییرات معکوس پذیرفتاری مغناطیسی با دما ..... ۱۰
- شکل ۹-۱: ساختار بهینه شده از ساختار اولیه ی برروی نانو لوله های زیگزاگ  $(۸,۰)$  تک جداره  
BN ..... ۱۱
- شکل ۱۰-۱: الف) آلایش کربن در صفحه BN. توپ های سبز و آبی به ترتیب اتم های B و N هستند.  $C_1$  و  $C_2$  مکان جانشینی توسط کربن را نشان می دهد. ب) انرژی تشکیل بر حسب پتانسیل شیمیایی الکترون ها ج) چگالی حالت ها i) خالص ii)  $C_B$  و iii)  $C_N$  سطح انرژی صفر سطح فرمی را نشان می دهد ..... ۱۳

شکل ۱-۱۱: سطح مدل ها برای الف) صفحه  $12 \times 12$  BN و تک لایه داپ شده با کربن در موقعیت  
 ب) به جای B ( $C_B$ ) ج) به جای N ( $C_N$ ) د) تا به جای B,N ( $2C_{BN}$ ). فقط قسمتی که داپ شده  
 است نشان داده شده است. اتم های نیتروژن به رنگ آبی اتم های بورون به رنگ خاکستری اتم های  
 کربن به رنگ مشکی است..... ۱۴

شکل ۱-۱۲: چگالی حالت های جزئی برای نانو صفحه BN خالص و داپ شده با کربن الف) خالص  
 ب) کربن به جای B ج) کربن به جای N د) کربن به جای B,N در این نمودار ها نمودار قرمز  
 مربوط به C-2p و نمودار مشکی حالت کلی نانو صفحه BN ..... ۱۵

## فصل دوم

شکل ۲-۱: نمودار چگالی حالت ها برای دو ترکیب نیم فلز الف)  $Co_2MnGe$  ب)  $Co_2MnGa$ .. ۲۴

شکل ۲-۲: برهم کنش ابر تبادلی مستقیم جفت شدگی دو یون TM مجاور هم به صورت آنتی  
 فرومغناطیس توسط یک آنیون (یون مثبت) اشتراکی..... ۲۶

شکل ۲-۳: مدل میدان میانگین : جفت شدگی فرومغناطیسی اسپین های جایگزیده TM بواسطه ی  
 حفره های آزاد..... ۲۶

شکل ۲-۴: انرژی تبادلی RKKY و وابستگی آن به فاصله ی بین اتمی  $r$  که رفتار نوسانی دارد و  
 باعث جفت شدگی به صورت فرومغناطیس و آنتی فرومغناطیس می شود..... ۲۷

## فصل سوم

شکل ۳-۱. الگوریتم خود سازگار اصلی..... ۴۳

## فصل چهارم

شکل ۴-۱: نمودار انرژی قطع برحسب انرژی کل، الف) نانوصفحه BN خالص (۵,۰) ب) نانوصفحه BN

خالص (۳,۳)..... ۵۵

شکل ۴-۲: نمودار تعداد نقاط  $k$  برحسب انرژی کل، الف) نانوصفحه خالص (۵,۰) ب) نانوصفحه خالص

(۳,۳)..... ۵۶

شکل ۴-۳: ساختار نواری الف) نانوصفحه خالص BN (۳,۳) ب) نانوصفحه خالص BN

(۵,۰)..... ۵۹

شکل ۴-۴: نمودار چگالی حالت های کلی الف) نانوصفحه آرمیچر (۳,۳) ب) نانو صفحه

زیگزاگ (۵,۰)..... ۶۱

شکل ۴-۵: نمودار چگالی حالت های جزئی الف) نانوصفحه آرمیچر (۳,۳) ب) نانو صفحه

زیگزاگ (۵,۰)..... ۶۲

شکل ۴-۶: الف) ساختار خالص برای نانو صفحه BN (۵,۰) ساختار ب) آرایش ۵٪ در لبه ج)

آرایش ۵٪ در وسط د) آرایش ۱۰٪ در لبه در وضعیت دور ه) آرایش ۱۰٪ در لبه در وضعیت نزدیک و)

آرایش ۱۰٪ در وسط در وضعیت نزدیک..... ۶۴

شکل ۴-۷: آرایش ۵٪ در موقعیت لبه الف) Cr ب) Fe ج) Co..... ۶۶

شکل ۴-۸: آرایش ۵٪ در موقعیت وسط الف) Cr ب) Mn ج) Fe د) Co..... ۶۷

شکل ۴-۹: آرایش ۱۰٪ در موقعیت لبه در وضعیت دور - فاز فرو مغناطیس الف) Cr ب) Mn ج) Fe

Co د)..... ۶۸

شکل ۴-۱۰: آرایش ۱۰٪ در موقعیت لبه در وضعیت نزدیک - فاز فرو مغناطیس الف) Cr ب) Mn  
ج) Fe د) Co ..... ۶۹

شکل ۴-۱۱: آرایش ۱۰٪ در موقعیت وسط در وضعیت نزدیک - فاز فرو مغناطیس الف) Cr ب) Mn  
ج) Fe د) Co ..... ۷۰

شکل ۴-۱۲: آرایش ۱۰٪ در موقعیت لبه در وضعیت دور - فاز آنتی فرو مغناطیس الف) Cr ب) Mn  
ج) Fe د) Co ..... ۷۱

شکل ۴-۱۳: ساختار نواری آرایش ۱۰٪ در موقعیت لبه در وضعیت نزدیک - فاز آنتی فرو مغناطیس  
الف) Cr ب) Mn ج) Fe د) Co ..... ۷۲

شکل ۴-۱۴: ساختار نواری آرایش ۱۰٪ در موقعیت وسط در وضعیت نزدیک - فاز آنتی فرو مغناطیس  
الف) Cr ب) Mn ج) Fe د) Co ..... ۷۳

شکل ۴-۱۵: چگالی حالت‌های کلی و جزئی (N-2p و TM-3d) آرایش ۵٪ در لبه نانوصفحه (۵,۰) الف)  
ب) Cr ج) Fe د) Co ..... ۷۷

شکل ۴-۱۶: چگالی حالت‌های کلی و جزئی (N-2p و TM-3d) آرایش ۵٪ در وسط نانوصفحه (۵,۰)  
الف) BN ب) Cr ج) Mn د) Fe ..... ۷۸

شکل ۴-۱۷: چگالی حالت‌های کلی و جزئی (N-2p و TM-3d) آرایش ۱۰٪ در لبه وضعیت دور - حالت  
فرو مغناطیس نانوصفحه (۵,۰) الف) BN ب) Cr ج) Mn د) Fe ..... ۷۹

شکل ۴-۱۸: چگالی حالت‌های کلی و جزئی (N-2p و TM-3d) آرایش ۱۰٪ در لبه وضعیت نزدیک -  
حالت فرو مغناطیس نانوصفحه (۵,۰) الف) BN ب) Cr ج) Mn د) Fe ..... ۸۰

شکل ۴-۱۹: چگالی حالت‌های کلی و جزئی (N-2p و TM-3d) آرایش ۱۰٪ در وسط وضعیت نزدیک-

حالت فرو مغناطیس نانوصفحه (۵,۰) BN (الف) Cr (ب) Mn (ج) Fe (د) Co ..... ۸۱

شکل ۴-۲۰: چگالی حالت‌های کلی و جزئی (N-2p و TM-3d) آرایش ۱۰٪ در لبه در وضعیت دور در

حالت آنتی فرو مغناطیس نانوصفحه (۵,۰) BN (الف) Cr (ب) Mn (ج) Fe (د) Co ..... ۸۲

شکل ۴-۲۱: چگالی حالت‌های کلی و جزئی (N-2p و TM-3d) آرایش ۱۰٪ در لبه در وضعیت نزدیک در

حالت آنتی فرو مغناطیس نانوصفحه (۵,۰) BN (الف) Cr (ب) Mn (ج) Fe (د) Co ..... ۸۳

شکل ۴-۲۲: چگالی حالت‌های کلی و جزئی (N-2p و TM-3d) آرایش ۱۰٪ در وسط در وضعیت نزدیک

در حالت آنتی فرو مغناطیس نانوصفحه (۵,۰) BN (الف) Cr (ب) Mn (ج) Fe (د) Co ..... ۸۴

شکل ۴-۲۳: ساختار (الف) خالص (ب) آرایش ۵/۵۵٪ در لبه (ج) آرایش ۵/۵۵٪ در وسط (د) آرایش

۱۱/۱۱٪ در لبه در وضعیت دور (ه) آرایش ۱۱/۱۱٪ در لبه در وضعیت نزدیک (خ) آرایش ۱۱/۱۱٪ در

وسط در وضعیت نزدیک برای نانو صفحه BN (۳,۳) ..... ۹۴

شکل ۴-۲۴: ساختار نواری نانوصفحه آرایش یافته ی BN (۳,۳) با درصد آرایش ۵/۵۵٪ در لبه (الف)

Cr (ب) Mn (ج) Fe (د) Co ..... ۹۶

شکل ۴-۲۵: ساختار نواری نانوصفحه آرایش یافته ی BN (۳,۳) با درصد آرایش ۵/۵۵٪ در وسط

الف) Cr (ب) Fe (ج) Co ..... ۹۷

شکل ۴-۲۶: ساختار نواری نانوصفحه آرایش یافته ی BN (۳,۳) با درصد آرایش ۱۱/۱۱٪ در لبه دور

-فاز فرو مغناطیس (الف) Cr (ب) Mn (ج) Fe (د) Co ..... ۹۸

شکل ۴-۲۷: ساختار نواری نانوصفحه آرایش یافته ی BN (۳,۳) با درصد آرایش ۱۱/۱۱٪ در لبه

نزدیک -فاز فرو مغناطیس (الف) Cr (ب) Mn (ج) Fe (د) Co ..... ۹۹

شکل ۴-۲۸ : ساختار نواری نانوصفحه آلایش یافته ی BN(۳,۳) با درصد آلایش ۱۱/۱۱٪ در وسط

نزدیک-فاز فرو مغناطیس الف) Cr (ب) Mn (ج) Fe (د) Co.....۱۰۰

۴-۲۹: نمودار چگالی حالت های کلی و جزئی در وسط نانو صفحه BN(۳,۳) الف) Cr (ب) Fe (ج)

Co.....۱۰۳

۴-۳۰: نمودار چگالی حالت های کلی و جزئی در لبه نانو صفحه BN(۳,۳) الف) Cr (ب) Mn (ج) Fe

Co (د).....۱۰۴

۴-۳۱: نمودار چگالی حالت های کلی و جزئی نانو صفحه BN(۳,۳) لبه دور-فاز فرومغناطیس الف)

Cr (ب) Mn (ج) Fe (د) Co.....۱۰۵

۴-۳۲: نمودار چگالی حالت های کلی و جزئی نانو صفحه BN(۳,۳) لبه نزدیک-فاز فرومغناطیس

الف) Cr (ب) Mn (ج) Fe (د) Co.....۱۰۶

۴-۳۳: نمودار چگالی حالت های کلی و جزئی نانو صفحه BN(۳,۳) وسط نزدیک-فاز فرومغناطیس

الف) Cr (ب) Mn (ج) Fe (د) Co.....۱۰۷

شکل ۴-۳۴: گشتاور کل (خطوط توپر) و گشتاور موضعی فلزات واسطه (خطوط خط چین) در نانو صفحه

آلایش یافته BN (۳,۳) با غلظت ۵۵/۵٪.....۱۱۲

شکل ۴-۳۵: گشتاور کل (خطوط خط چین) و گشتاور موضعی فلزات واسطه (خطوط توپر) در نانو صفحه

آلایش یافته BN (۳,۳) با غلظت ۱۱/۱۱٪.....۱۱۳

شکل ۴-۳۶: ساختار نواری نانو صفحه BN (۳,۳) آلایش یافته با کربن الف) آلایش ۵۵/۵٪ در وسط

ب) آلایش ۱۱/۱۱٪ در وسط در موقعیت نزدیک ج) آلایش ۱۱/۱۱٪ در لبه در موقعیت نزدیک

د) آلایش ۱۱/۱۱٪ در لبه در موقعیت دور.....۱۱۶

شکل ۴-۳۷: چگالی حالت های کلی و جزئی نانو صفحه BN (۳,۳) آرایش یافته با کربن  
الف) آرایش ۵/۵۵٪ در وسط ب) آرایش ۱۱/۱۱٪ در وسط در موقعیت نزدیک ج) آرایش ۱۱/۱۱٪ در لبه  
در موقعیت نزدیک د) آرایش ۱۱/۱۱٪ در لبه در موقعیت دور..... ۱۱۷



## فصل اول

مروری بر نیتريد بور (BN)، نانو

ساختارها، خواص و کاربردها

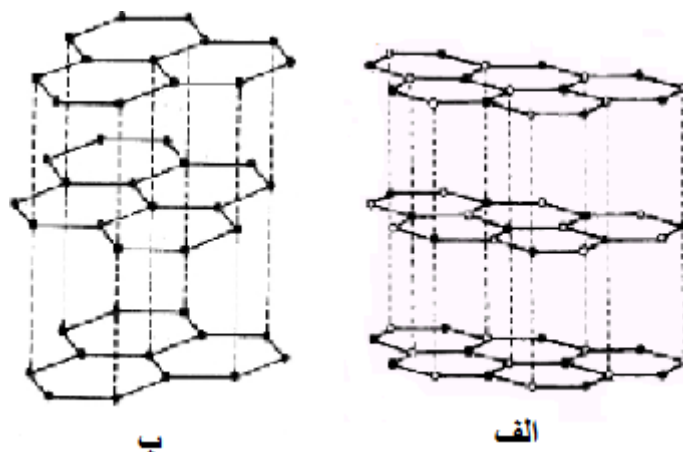
## ۱-۱ مقدمه

در دهه های اخیر صنایع تولیدی و پژوهش های علمی با ورود به عرصه فناوری نانو به سمت نانو ساختارهای مواد و به دنبال آن کوچک سازی قطعات الکترونیکی سوق پیدا کرده است. که در این میان نیتريد بور BN نیز از این قاعده مستثنی نیست چرا که خواص نانو مواد به طور شگفت انگیزی با افزایش سطح به حجم متفاوت از حالت کپه ای است [۱]. امروزه سیستم های تک لایه ای بسیاری شناخته شده و مورد مطالعه قرار گرفته اند از جمله: گرافن (یک لایه از گرافیت)، نیتريد بور شش گوش (h-BN)، بورون کربید، مولیبدیم دی سولفید، سدیم کلراید، آلومینیوم دی سولفاید و... برای پیشرفت در نانو تکنولوژی آشنایی با سیستم های تک لایه ای خنثی که در شرایط محیطی مختلف تمییز باقی می ماند و با بالا رفتن درجه حرارت پایداری خود را حفظ می کنند لازم است، که در این زمینه گرافین و نیتريد بور شش گوش مثال های برجسته اند.

## ۲-۱ نیتريد بور

نیتريد بور یک جامد ترکیب شده از تعداد یکسان اتم های نیتروژن و بور بوجود آمده است، و دارای ساختارهای متفاوتی از جمله شش گوش، مکعبی و لوزی رخ می باشد [۲].

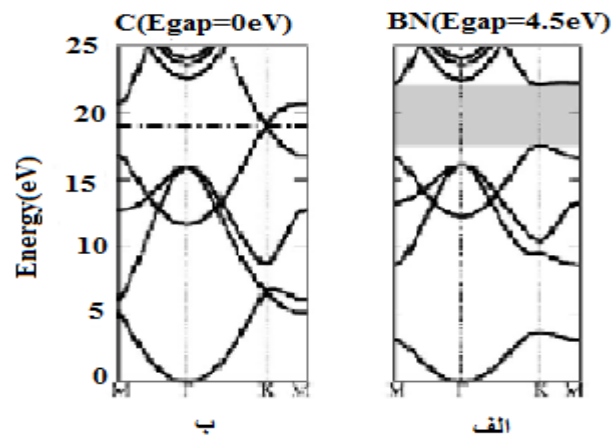
نیتريد بور در طبیعت یافت نمی شود در نتیجه در آزمایشگاه از اسید بوریک یا بور تری اکسید تولید می شود. پایدارترین شکل ساختار نیتريد بور شکل شش گوش آن است. این شکل ساختار لایه ای شبیه گرافیت دارد، به همین دلیل این ماده گرافیت سفید نامیده می شود و تا  $1000^{\circ}\text{C}$  در هوا،  $1400^{\circ}\text{C}$  در خلا و  $2200^{\circ}\text{C}$  تحت فشار اتمسفر پایدار است [۳]. در هر لایه ی نیتريد بور اتم های بور و نیتروژن با پیوند های قوی کووالانسی و در هر لایه گرافن اتم های کربن با نیروی ضعیف واندروالس به هم متصل هستند [۴]. ساختار نیتريد بور و گرافیت که کاملاً شبیه هم است را در شکل ۱-۱ مشاهده می کنید. هر دو ماده از شبکه های شش گوش تشکیل شده است [۵].



شکل ۱-۱: نحوه قرار گرفتن لایه ها الف) نیتريد بور ب) گرافيت [۵]

یک تفاوت اصلی بین این مواد در شکل لایه هاست. در نیتريد بور شش گوش لایه ها طوری تنظیم شده اند که اتم های بور دقیقاً بالای اتم های نیتروژن قرار دارد و برعکس و شش گوش ها روی هم دیگر قرار می گیرند در حالیکه در گرافيت طرز قرار گرفتن ردیف ها متفاوت است، شش گوش روی هم دیگر قرار نگرفته اند. فاصله بین لایه ها در گرافيت  $3/35$  آنگستروم و در نیتريد بور  $3/33$  آنگستروم می باشد. ثابت شبکه برای نیتريد بور شش گوش برابر  $2/50 \text{ \AA}$  و برای گرافيت  $2/46 \text{ \AA}$  است. لایه های BN در مقایسه با لایه های گرافيت پیوند های ضعیف واندروالس از یک دیگر جدا می شوند. اما لایه های گرافيت با یک روش لایه نشانی که به افسس معروف است بر روی هم قرار می گیرند، به طوری که هر اتم C در روی بالا یا پایین مرکز حلقه شش گوشه مجاور قرار دارد. اما در نیتريد بور شش گوشه (h-BN) هر حلقه در هر لایه مستقیماً بر روی لایه دیگر قرار می گیرد. این تفاوت در لایه نشانی سبب بروز تفاوت اساسی در توزیع بار پیوند B-N و C-C می شود. حتی برای یک لایه توزیع بار در پیوند های C-C متقارن اما در پیوند های B-N نامتقارن است زیرا مقدار بار از B به N منتقل می گردد، بنابراین پیوند کاملاً کوالانسی (شبیه گرافيت) نبوده و مقداری خاصیت یونی دارد. انتقال بار باعث افزایش گاف بین نوار رسانش و ظرفیت می شود و BN شبیه یک نیم رسانا با گاف انرژی پهن

رفتار می کند در حالی که گرافیت رفتار فلزی از خود نشان می دهد [۶]. در شکل ۱-۲ محاسبات نظری ساختار نواری یک لایه از گرافیت و BN را نشان می دهد [۵].



شکل ۱-۲: مقایسه ساختار نواری یک لایه از الف) نیتريد بور شش گوش ب) گرافن [۵]

برای یک لایه از گرافن ، دو نوار ظرفیت و رسانش یکدیگر را در انرژی فرمی قطع می کنند، از این رو گرافن یک شبه فلز است. بر خلاف گرافن برای یک لایه از h-BN نوارهای متناظر یکدیگر را قطع نمی کنند و یک گاف انرژی در حدود  $4/5$  الکترون ولت شکل می گیرد. به طور تجربی برای نیتريد بور حجمی یک گاف انرژی در حدود  $5/8$  الکترون ولت اندازه گرفته شده است [۵].

### ۱-۳ نانو ساختار های نیتريد بور

با توجه به روند کوچک سازی قطعات الکترونیکی و با ورود به عرصه فناوری نانو در دهه های اخیر صنایع تولیدی و تحقیقات علمی و دانشگاهی به سمت نانو ساختار های مواد سوق پیدا کرده است. اکثریت ترکیبات گروه III-V هم از این قاعده مستثنی نبوده و برای بررسی نانو ساختارهای این ترکیبات به صورت تجربی و نظری کارهای زیادی انجام شده است حوزه ی مقیاسی نانو مواد نوعا زیر

nm ۱۰۰ است. خواص نانو مواد به طور قابل ملاحظه ای متفاوت از خواص آن ها در حالت کپه ای است، در آنها شاهد خواص منحصر به فردی هستیم که ناشی از محدودیت کوانتومی و اثرات سطحی می باشد. نانو ساختارهای BN شامل نانو صفحه، نانو لوله، نانوسیم ها، نانو روبان ها و نانو ذرات می باشد که به دلیل گاف نواری پهن و مقاومت بالا و انرژی پیوند بزرگ به عنوان عناصر جدید علم نانو پتانسیل بسیار بالایی برای به کار گیری در الکترونیک جدید، قطعات اپتیکی، الکترومکانیکی و سنسورهایی با بهره بالا دارد. ما در این پایان نامه خواص الکترونی و مغناطیسی نانو صفحات نیتريد بور را مورد بررسی قرار می دهیم، از این رو کمی دسته بندی مواد را از لحاظ مغناطیسی مورد بررسی قرار می دهیم.

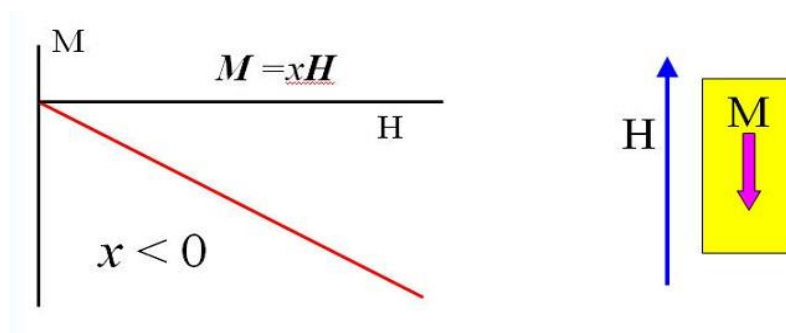
#### ۱-۴ دسته بندی مواد از نظر خواص مغناطیسی

برای فعالیت در حوزه مواد مغناطیسی آشنایی هر چند مختصر با منشا مغناطیس، انواع مواد مغناطیسی و ویژگی های هر یک لازم به نظر می رسد. منشا وجود مغناطیس در اتم ها اندازه حرکت زاویه ای مداری و اندازه حرکت زاویه ای اسپینی الکترون ها است ولی تعیین جهت گیری مغناطیسی نسبی الکترون های واقع در یک یون که در یک شبکه بلوری قرار گرفته به برهمکنش بین الکترون ها بستگی دارد. طبیعی ترین روش برای دسته بندی خواص مغناطیسی مواد توجه به پاسخگویی آنها به یک میدان مغناطیسی خارجی است.

مواد در میدان مغناطیسی اعمالی رفتارهای مغناطیسی متفاوتی از خود بروز می دهند و بر اساس رفتارهای مغناطیسی به دیامغناطیس، پارامغناطیس، فرومغناطیس، پادفرومغناطیس و فری مغناطیس دسته بندی می شوند. البته در بعضی کتب پادفرومغناطیس و فری مغناطیس را زیر گروه مواد فرومغناطیس به شمار می آورند.

### ۱-۴-۱ دیامغناطیس

خاصیت دیامغناطیس در همه مواد وجود دارد و ویژگی همه ی مواد است؛ اما اغلب توسط مغناطش های قوی تر پوشیده می شود. اتم های دیامغناطیس دارای هیچ گشتاور مغناطیسی نمی باشند و مطابق شکل ۱-۳، با قرارگرفتن در میدان مغناطیسی خارجی دارای گشتاور مغناطیسی القایی در خلاف جهت میدان خارجی می شوند و آن را تضعیف می کنند. پذیرفتاری مغناطیسی، این مواد بسیار کوچک، منفی و مستقل از دما می باشد. مواد آلی، عناصر سبک عناصر قلیایی خاک، مس، کوارتز و  $\text{SiO}_2$  نمونه هایی از مواد دیامغناطیس می باشند.

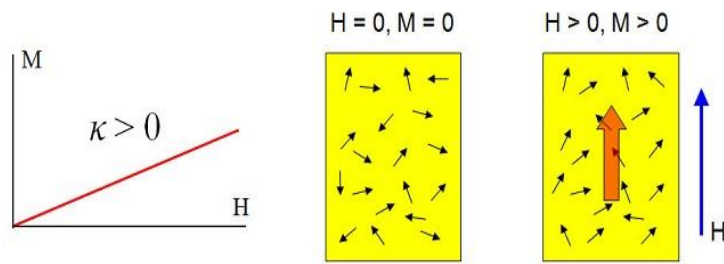


شکل ۱-۳: پذیرفتاری  $\chi$  مواد دیامغناطیس در میدان مغناطیسی [۸]

### ۱-۴-۲ پارامغناطیس

دلیل اصلی خاصیت پارامغناطیس وجود الکترون های جفت نشده در پوسته های پرنشده می باشد. جامد پارامغناطیس از اتم هایی تشکیل شده است که گشتاور مغناطیسی دائم اتمی دارند اما بصورت مجزا و بدون هیچ برهمکنش متقابلی بر روی یکدیگر عمل می کنند که در نهایت به سبب اغتشاشات حرارتی، جهت گیری تصادفی دارند. اعمال میدان مغناطیسی خارجی، سبب جهت گیری گشتاورهای مغناطیسی القایی در جهت میدان و تقویت آن می شود (شکل ۱-۴).

با این حال اغتشاشات حرارتی، سبب هم خط شدگی جزئی آنها در جهت میدان خارجی می شود که حاصل آن مغناطش و پذیرفتاری مغناطیسی کوچک می باشد [۷-۸]. فلزات قلیایی خاکی، فلزات واسطه و لانتانیدها از این دسته هستند.



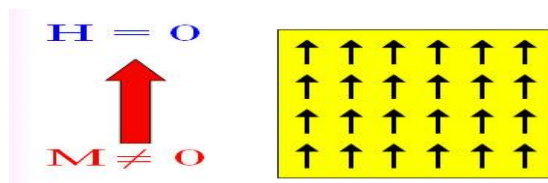
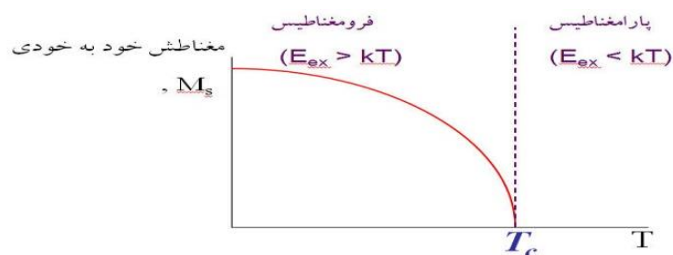
شکل ۴-۱: پذیرفتاری مواد پارامغناطیس در میدان مغناطیسی و جهت‌گیری ممان اتم‌ها [۸].

### ۳-۴-۱ فرومغناطیس

فرومغناطیس به موادی گفته می‌شود که در غیاب میدان مغناطیسی خارجی دارای مغناطش خود به خودی بوده و برخلاف پارامغناطیس، گشتاورهای مغناطیسی آن با هم برهمکنش می‌کنند. این برهمکنش از نوع تبادلی می‌باشد که در  $T=0$  سبب همخط شدگی گشتاورهای مغناطیسی در غیاب میدان می‌شود. فرم هامیلتونی مغناطیسی محیط‌های فرو در میدان خارجی  $B$  بصورت زیر می‌باشد:

$$H = - \sum_{i,j} J_{ij} S_i \cdot S_j - g\mu_B H \cdot \sum_i^N S_i \quad (1-1)$$

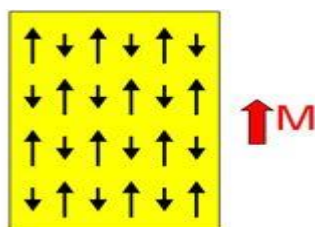
که در آن  $J_{ij} > 0$  می‌باشد. جمله اول برهمکنش تبادلی اسپین‌ها با هم (جمع روی نزدیک‌ترین همسایه‌ها) و جمله دوم برهمکنش اسپین‌ها با میدان (جمع روی تمام اتم‌ها) می‌باشد. در حالت فرومغناطیس، یون‌ها به گونه‌ای به یکدیگر قفل می‌شوند که گشتاورهای مغناطیسی همه نقاط هم جهت می‌شوند اما در دماهای به قدر کافی بالا این قفل شدگی شکسته می‌شود بگونه‌ای که فرومغناطیس در دمای کوری  $T_C$  به پارامغناطیس گذار می‌کند. پذیرفتاری مغناطیسی این مواد بزرگ و تابع میدان اعمالی می‌باشد (شکل ۵-۱). آهن، نیکل، کبالت و گادولینیوم نمونه‌هایی از این دسته هستند [۹].



شکل ۵-۱: پذیرفتاری مواد فرومغناطیس در میدان و دماهای مختلف [۸].

#### ۴-۴-۱ فری مغناطیس

فری مغناطیس فقط در ترکیباتی که ساختار بلوری پیچیده تری نسبت به عناصر خالص دارند، مشاهده می شود و در عناصر خالص مشاهده نمی شود. این حالت در ترکیبات اکسید های مخلوط نیز مشاهده می شود. هر چند در این مواد، برهمکنش تبادل سبب صف بندی موازی گشتاورهای مغناطیسی در برخی نواحی و صف بندی پادموازی در نواحی دیگر می شود، اما اندازه ی گشتاورهای مغناطیسی آنها در یک جهت بزرگتر از دیگری می باشد و در نتیجه مغناطش خالص ماده صفر نیست (شکل ۶-۱) و مغناطش اشباع این مواد کمتر از فرومغناطیس می باشد. پذیرفتاری مغناطیسی این دسته از مواد بزرگ و مثبت می باشد. فریت ها نمونه هایی بارز از مواد فری مغناطیس هستند.

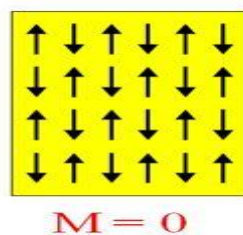


شکل ۶-۱: پذیرفتاری مواد فری مغناطیس در میدان [۸].



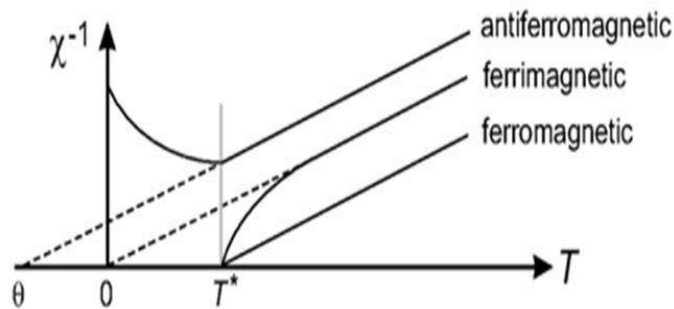
## ۱-۴-۵ پاد فرومغناطیس

اگر برهمکنش تبادلی  $J > 0$  باشد؛ میدان مولکولی به گونه ای عمل می کند که نزدیکترین گشتاورهای مغناطیسی بصورت پادموازی با یکدیگر قرار بگیرند و حالت پاد فرومغناطیس تشکیل شود. در مواد پاد فرومغناطیس، مغناطش حاصل شده در غیاب میدان خارجی حذف می شود و مطابق شکل ۱-۷، در حالت کمینه انرژی اسپین خالص آنها صفر می باشد [۹۷]. اغلب شبکه بلوری پاد فرومغناطیس را می توان به صورت دو زیرشبکه ی درهم فرورفته ی A و B، که جهت گشتاورهای مغناطیسی آنها در خلاف جهت یکدیگر بوده و میدان مولکولی روی هر زیرشبکه، متناسب با مغناطش زیرشبکه های دیگر است؛ تصور نمود. تقسیم اینگونه یک شبکه پاد فرومغناطیس به دو زیر شبکه فرومغناطیس، به ما کمک می کند تا با متفاوت فرض نمودن اتم های هر زیرشبکه، گروه تقارنی مناسب را برای شبکه اصلی تعیین نموده و محاسبات پاد فرومغناطیسی را برای شبکه مذکور انجام دهیم. پذیرفتاری مغناطیسی این مواد کوچک اما مثبت می باشد و در دماهای بالاتر از دمای نیل  $T_N$ ، به فاز پارامغناطیس گذار انجام می دهند. در جدول تناوبی، کروم Cr تنها عنصری است که در دمای اتاق در فاز پاد فرومغناطیس می باشد. پاد فرومغناطیس در ترکیباتی شامل عناصر واسطه، نیز یافت می شود. اکسید منگنز، اکسید آهن و اکسید نیکل نمونه هایی از مواد پاد فرومغناطیس هستند.



شکل ۱-۷: مغناطش مواد پاد فرومغناطیس در میدان

در شکل ۸-۱ تغییرات معکوس پذیرفتاری مغناطیسی با دما نشان داده شده است [۱۰].



شکل ۸-۱: تغییرات معکوس پذیرفتاری مغناطیسی با دما

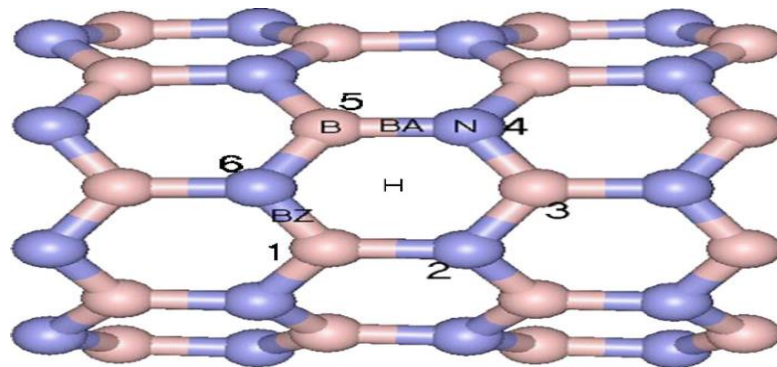
## ۵-۱ مروری بر کارهای انجام شده بر روی نیتريد بور

در این بخش مروری بر کارهای تجربی و نظری انجام شده بر روی نانو ساختار های BN می پردازیم. همانطور که گفتیم نانو ساختار ها شامل نانو لوله ها، نانو روبان ها و نانو صفحه ها می باشد. مطالعه ای از نوع آرایش عناصر واسطه بر روی نانو صفحات نیتريد بور انجام نشده است و بیشترین مطالعات که بر روی نانو ساختارهای BN انجام شده از نوع جذب ناخالصی بر روی نانو ساختارها می باشد. از جمله مطالعات انجام شده بر روی نانو ساختار های BN می توان به موارد زیر اشاره کرد:

۱. در این پژوهش که آقای زینگ<sup>۱</sup> و همکارانش بر روی نانو لوله های زیگزاگ (۸,۰) تک جداره BN انجام داده اند، به بررسی خواص الکترونی از جمله انرژی جذب در حالت جذب عناصر واسطه (Sc, Ti, V, Cr, TM=Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pd, Pt) روی نانو لوله پرداخته اند.

<sup>۱</sup>X. C. Zeng

روش محاسبات بر پایه DFT با تقریب GGA با تابع PBE انجام شده است. اندازه ابر سلول مورد نظر  $20 \times 20 \times 8/64 \text{ \AA}^3$  که این ابر سلول حاوی ۳۲ تا اتم B و ۳۲ تا اتم N می باشد. TMها همانطور که در شکل ۱-۹ می بینید در پنج حالت متفاوت جذب می شوند، ۱. بالای اتم B. ۲. بالای اتم N. ۳. بالای پیوند BN (BA). ۴. بالای پیوند BN (BZ). ۵. در فواصل بالاتر از مرکز شش گوش (H).



شکل ۱-۹: ساختار بهینه شده از ساختار اولیه ی بر روی نانو لوله های زیگزاگ  $(8,0)$  تک جداره BN

در این تحقیق آنها دریافتند که بسیاری از اتم های TM می توانند جذب شیمیایی روی سطح خارجی نانو لوله BN داشته باشند که این جذب از نوع گرمازاست، و با توجه به فرمول ۱-۲ انرژی پیوند را محاسبه کردند، که با توجه به آن در جذب های فوق انرژی پیوند برای اتم های Sc, Ti, Ni, Pd, Pt نسبتا بالاست ( $>1.0 \text{ eV}$ )، و اتم های V, Fe, Co نسبتا کم است در حدود  $0.92 \text{ eV}$  -  $0.62$  و اتم Mn پیوند کمی با نانو لوله BN دارد و اتم Zn نمی تواند جذب شیمیایی بر روی نانو لوله های BN انجام دهد.

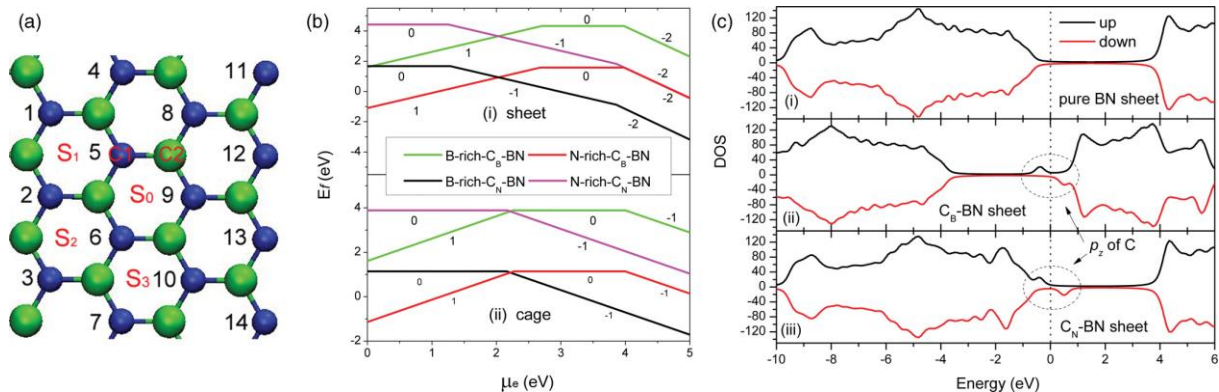
$$E_b = E_T(\text{BNNT}) + E_T(A) - E_T(\text{BNNT} + A), \quad (2-1)$$

که در معادله (۲-۱)  $E_T(\text{BNNT}+A)$  انرژی کل مربوط به نانو لوله آرایش یافته با اتم ناخالصی،  $E_T$  (BNNT) انرژی کل مربوط به نانو لوله خالص،  $E_T(A)$  انرژی نهایی مربوط به یک تک اتم A می‌باشد.

در بیشتر حالت ها جذب اتم های TM می تواند باعث ایجاد نوارهای جدید در بین گاف نواری اولیه نانو لوله BN شود که در نتیجه آن باعث کاهش گاف نواری می شود. در بیشتر اتم های جذب شده بر روی نانو لوله های BN گشتاور مغناطیسی غیر صفر است [۱۱].

۲. در این مقاله یانگ<sup>۱</sup> و همکارانش بر روی صفحه BN با استفاده از نظریه تابع چگالی به بررسی جذب سطحی از عناصر واسطه (TM=Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) روی کربن آلائیده شده بر روی صفحه هگزاگونال BN پرداختند. برای این منظور از کد محاسباتی VASP استفاده کرده اند. ابر سلول مورد استفاده  $5 \times 5 \times 1$  می باشد. مطابق شکل ۱-۱۰ C را در موقعیت های مشخص شده در شکل به جای B,N در صفحه BN آرایش کرده اند. سپس TMها را بر روی کربن که جایگزین نیتروژن شده است جذب می کنند انرژی تشکیل در جدول ۱-۱ آمده است [۱۲].

<sup>1</sup> Xiao-Bao Yang



شکل ۱-۱: الف) آرایش کربن در صفحه BN. توپ های سبز و آبی به ترتیب اتم های B و N هستند.  $C_1$  و  $C_2$  مکان جانشینی توسط کربن را نشان می دهد. ب) انرژی تشکیل برحسب پتانسیل شیمیایی الکترون ها (ج) چگالی حالت ها (۱) خالص (۲)  $C_B$  و (۳)  $C_N$  سطح انرژی صفر تراز فرمی را نشان می دهد.

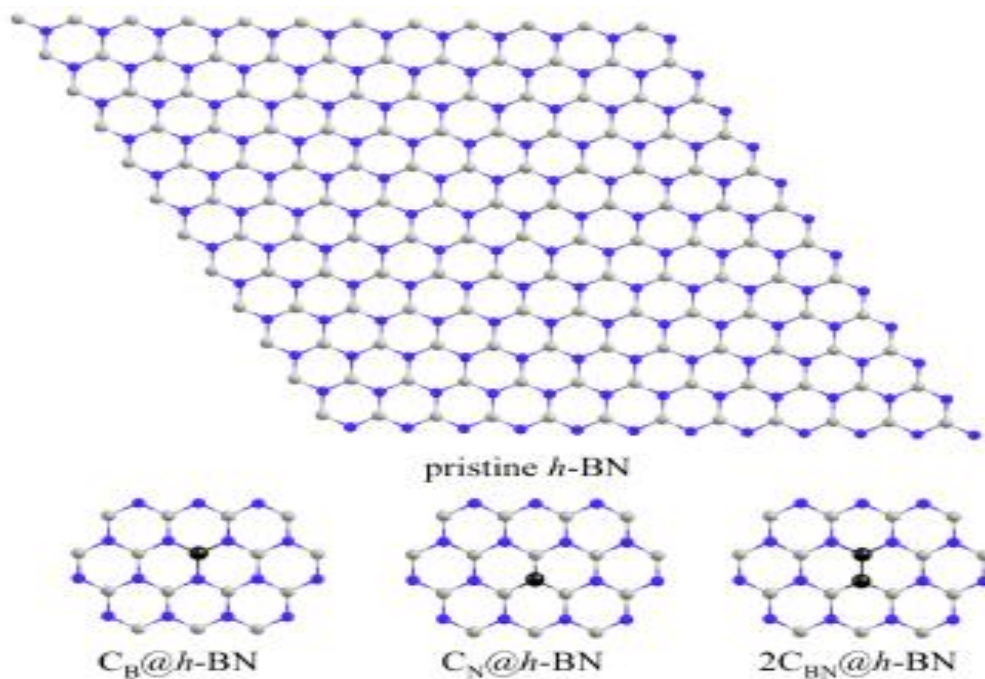
جدول ۱-۱: مقادیر انرژی پیوند ( $E_{b1}$  و  $E_{b2}$ ) عناصر واسطه محاسبات و آزمایشات

Element	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
$E_{b1}$ (eV)	3.02	3.03	2.73	2.16	2.04	2.86	2.61	2.89
$E_{b2}$ (eV)	2.68	2.90	2.36	1.84	1.46	2.85	2.65	2.89
$E_{coh}^{cal}$ (eV)	3.99	5.08	5.03	3.36	3.02	5.19	4.99	4.94
$E_{coh}^{exp}$ (eV)	3.90	4.85	5.31	4.10	2.92	4.28	4.39	4.44

هرچه انرژی پیوند بیشتر باشد پیوند قوی تر است پس با توجه به مقادیر به دست آمده Sc, Ti, Fe, Ni دارای پیوند قوی تری نسبت به مابقی آرایش ها دارد ضعیف ترین پیوند مربوط به اتم Mn می باشد.

[۱۲].

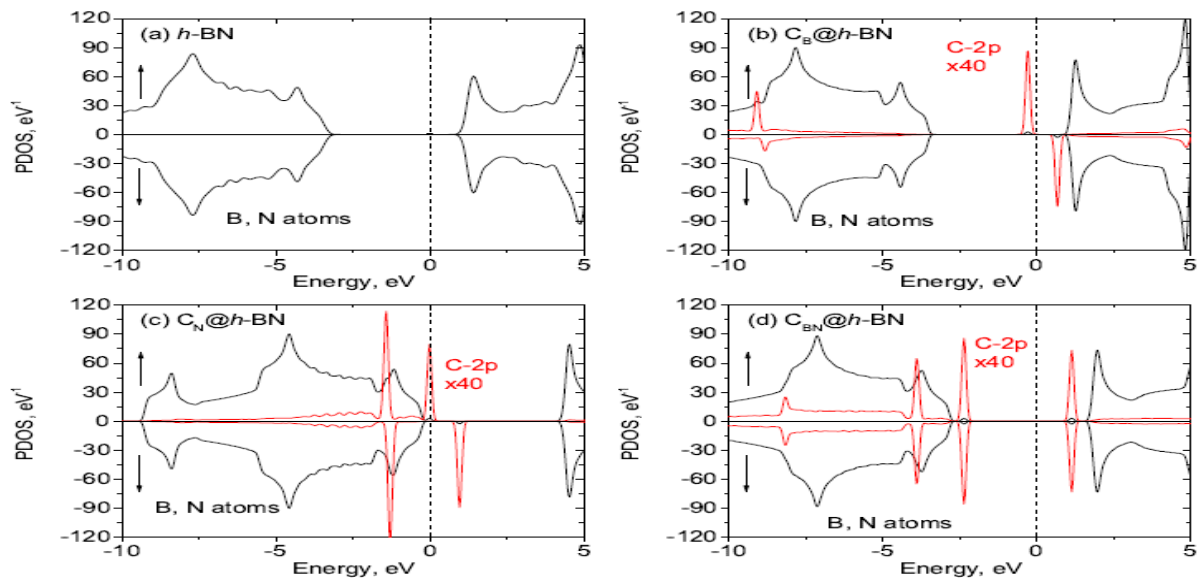
۳. در این مقاله آقای لیالین<sup>۱</sup> و همکارانش برپایه نظریه تابع چگالی و با استفاده از کد SIESTA به بررسی آرایش کربن با جایگزینی اتم کربن به جای ۱. اتم بورن (C<sub>B</sub>)، ۲. اتم نیتروژن (C<sub>N</sub>)، ۳. اتم های B,N (2C<sub>BN</sub>) پرداختند، سپس بر نانو صفحه آرایش یافته با کربن جذب اتم O<sub>2</sub> را بر روی ناخالصی (کربن) بررسی کردند. برای این کار ابر سلول ۴×۱۰×۱۰ و انرژی قطع ۲۰۰ Ry انتخاب کردند. مطابق شکل ۱-۱۱ C را در موقعیت های مشخص شده در شکل به جای B,N در صفحه BN آرایش کرده اند و در شکل ۱-۱۲ نمودار چگالی حالت های جزئی (PDOS) آن نیز رسم شده است.



شکل ۱-۱۱: سطح مدل ها برای الف) صفحه ۱۲×۱۲ BN و تک لایه آرایش شده با کربن در موقعیت (ب) به جای B (C<sub>B</sub>) (ج) به جای N (C<sub>N</sub>) (د) تا ۲ به جای B,N (2C<sub>BN</sub>). فقط قسمتی که آرایش شده است نشان داده شده است. اتم های نیتروژن به رنگ آبی اتم های بورن به رنگ خاکستری اتم های کربن به رنگ مشکی است. [۱۳]

<sup>1</sup> Lyalin

<sup>2</sup> particell density of state



شکل ۱-۱۲: چگالی حالت های جزئی برای نانو صفحه BN خالص و آرایش شده با کربن (a) خالص (b) کربن به جای B (c) کربن به جای N (d) در این نمودار ها نمودار قرمز مربوط به C-2p و نمودار مشکی حالت کلی نانوصفحه BN [۱۳]

نتایج در این تحقیق به قرار زیر است:

۱. گاف نواری حالت خالص  $4/61$  eV است.
۲. با آرایش کربن به جای B ساختار الکترونیکی آن از نوع n می باشد.
۳. با آرایش کربن به جای N ساختار الکترونیکی آن از نوع p می باشد.
۴. با آرایش کربن به جای B,N ساختار الکترونیکی نه دهنده و نه پذیرنده می باشد.
۵. همانطور که در شکل ۱-۱۲ مشاهده می کنید مقدار گاف نواری با آرایش کربن نسبت به حالت خالص کاهش می یابد.





# فصل دوم

اسپین ترونیک و نیمرسانای رقیق شده

مغناطیسی (DMS)

تکنولوژی میکروالکترونیک سنتی روی طرح های نیمرسانا پایه ریزی شده است که در آن بار الکترون برای ذخیره داده و پردازش اطلاعات مورد استفاده قرار می گیرد. در مقابل در مواد مغناطیسی اسپین الکترون مهم است. تلفیق این دو خصلت الکترون ها یعنی استفاده همزمان از اسپین و بار الکترون برای حمل اطلاعات، در صنعت بسیار جالب می باشد. بعلاوه طبیعت کوانتم مکانیک اجازه وجود حالت های اسپین میانی<sup>۱</sup>، با توجه به انرژی را می دهد. به عبارت دیگر اسپین اطلاعات بیشتری را نسبت به بار حمل می کند. از اینرو اسپین های الکترونی در تکنولوژی جدید مورد استفاده قرار می گیرند و رسیدن به کامپیوترهای بسیار کوچک آنچنان که فاینمن توضیح داده بود با تصحیحات، بهره در تجهیزاتی مثل مولدها با سرعت پردازش بسیار بالا ممکن خواهد شد. بدین ترتیب روزه جدیدی در تکنولوژی باز شد. اسپین ترانزیک<sup>۲</sup> از مهم ترین تحقیقات جدیدی می باشد که برای این منظور پیشنهاد شده است.

تا این اواخر اسپین الکترون در مسیر اصلی الکترونیک نادیده گرفته می شد. اما با پدیدار شدن تکنولوژی اسپین ترانزیک (الکترونیک نقل و انتقال اسپین یا الکترونیک پایه گذاری شده روی اسپین) که در آن به جای بار الکترون، اسپین الکترون اطلاعات را حمل می کند فرصت عرضه برای ژنراتورهای جدید در طرح های میکروالکترونیک استاندارد با اثرات وابسته به اسپین، که از برهمکنش بین حامل ها و خواص مغناطیسی آنها می آید، ایجاد شد. یک شاخه مهم در اسپین ترانزیک، اسپین ترانزیک پایه ریزی شده روی نیمرساناها می باشد.

<sup>1</sup> spin center

<sup>2</sup> spintronics

هر طرح اسپین ترونیک نیمرسانایی دارای سه جزء است:

۱. تزریق کننده اسپین، برای تزریق حامل های قطبیده اسپینی.
۲. یک ناحیه مغناطیسی برای انتقال یا دست کاری اطلاعات نوشته شده روی اسپین.
۳. آشکارساز اسپین.

در پردازش اطلاعات برای بهره وری بیشتر از اسپین ها نسبت به بارها ، مسائل تکنیکی معینی باید حل شود که در زیر بیان شده است:

- چگونه جریان های قطبیده اسپینی به یک نیمه رسانا به طور مؤثر تزریق شود؟
- چگونه اطلاعات طبقه بندی شده در جریان قطبیده اسپینی، در مدت انتقال نگه داشته شود؟
- چگونه جریان قطبیده اسپینی که در یک مکان است، اندازه گیری شود؟

اولین مشکل در این مسیر در مرز مشترک مواد مغناطیسی با نیمه رساناها ایجاد می شود. بدین گونه که اطلاعات اسپین الکترون در فصل مشترک در طول سطح مقطع مواد نگه داشته می شود و بازده تزریق اسپین پایین می آید. یکی از دلایل فیزیکی کاهش رسانش اسپین در عبور آن از فلز فرو مغناطیسی به نیم رسانا، وجود لایه مرده مغناطیسی است. بنابراین قطبیدگی در فلز مغناطیسی از بین می رود. اگر نیم رسانای مغناطیسی به عنوان تزریق کننده اسپینی به کار برده شود، این مشکلات حل خواهد شد. بعلاوه طرح نیمه رسانا ترکیب الکترونیک سنتی را با تکنولوژی الکترونیک پایه ریزی شده روی اسپین راحت تر می سازد. از این رو ساخت نیمه رساناهای فرومغناطیسی بسیار مطلوب است. این نوع نیمه رساناها باید مغناطش و خواص ترابری مناسبی داشته باشند بعلاوه دمای کوری آنها بالای دمای اتاق باشد.

## ۲-۲ اسپین ترونیک

اسپین ترونیک حوزه نسبتاً جدیدی است که مبنای آن بر اساس کنترل جریان اسپینی علاوه بر جریان بار حاملها و استفاده از خاصیت بار و اسپین حاملها تواما در قطعات الکترونیکی همچون ترانزیستورها و دیودها می باشد. اسپین یک کمیت کاملاً کوانتومی است که به الکترون یک درجه آزادی اضافه می دهد برای برهم کنش با میدان مغناطیسی بنابراین مزیت استفاده از حامل بار و اسپین تواما در الکترونیک نیم رسانای معمولی باعث افزایش قابلیت و عملکرد آن نیم رسانا می شود. در سال ۱۹۹۲، اشترن و گرلاخ با طرح آزمایشی تجربی وجود اسپین و طبیعت کوانتیده بودن اسپین الکترون ( $S_z = \pm \frac{\hbar}{2}$ ) را نشان دادند [۱۴]. استفاده از اسپین به عنوان پایه ی واحد، در ذخیره سازی و پردازش اطلاعات کوانتومی، باعث افزایش پردازش اطلاعات و قطعاتی با سرعت سوئیچینگ بالا، همچنین مصرف انرژی کمتر و امکان ذخیره سازی اطلاعات بیشتری در فضای محدودتری در مقیاسهای پایین می شود [۱۵]. هدف اسپینترونیک فهم و درک برهم کنش اسپین و محیط حالت جامد اطرافش به منظور ساخت و طراحی قطعات مفید بر اساس این دانش به دست آمده می باشد [۱۶]. به طور کلی اسپینترونیک شامل بررسی ترابرد اسپین همچون دینامیک و واهلش آن در مواد حالت جامد که به لحاظ تکنولوژی پیشرفته و پربازده اند، می باشد. از مزایای قطعات اسپینترونیکی نسبت به قطعات الکترونیکی می توان به موارد زیر اشاره کرد.

۱- سرعت پردازش و عملکرد بالا : زیرا ذخیره سازی و پردازش اطلاعات در قطعات اسپینترونیکی تواما انجام می شود پس حافظه و عملیات منطقی روی یک تراشه واحد قرار میگیرند.

۲- مصرف انرژی کمتر با بهره بالاتر: انرژی لازم برای چرخش اسپین حامل بار و جهت گیری آن نسبت به تغییر جهت حرکت خود حامل بار به مراتب بسیار کمتر است [۱۷].

۳- ذخیره سازی بر مبنای اسپین بار در گروه حافظه های غیر فرار قرار می گیرند ولی بر مبنای بار الکتریکی با قطع ولتاژ اطلاعات از بین می رود [۱۸].

## ۲-۳ مواد تزریق کننده جریان قطبیده اسپینی

یکی از مهم ترین مولفه ها در قطعات اسپین ترونیکی تزریق جریان بهینه اسپینی و کنترل آن در این قطعات است. پایه ترین مواد برای ترابرد اسپینی در قطعات اسپینترونیکی ایجاد یک جمعیت غیر تعادلی از حامل ها که دارای گشتاور اسپینی غیر صفر در داخل این قطعات و کنترل این جریان قطبیده اسپینی توسط ولتاژگیت [۱۹] یا میدان مغناطیسی موضعی و در نهایت آشکارسازی آن می باشد. ایجاد این چنین شرایط غیر تعادلی از جریان با قطبش اسپینی غیر صفر به صورت عمومی معروف به تزریق اسپین می باشد. [۲۰-۲۱] در اینجا به معرفی سه گروه از فرو مغناطیس ها می پردازیم که عبارتند از:

- ۱- فرومغناطیس ها بر پایه فلزات واسطه (TM)<sup>۱</sup>
- ۲- فرومغناطیس ها بر پایه نیم رسانا ی
- مغناطیسی رقیق شده (DMS)<sup>۲</sup> ۳- فرومغناطیس های نیم فلزی (HM)<sup>۳</sup>

## ۲-۳-۱ فرومغناطیس ها بر پایه فلزات واسطه (TM)

این نوع فرو مغناطیس جزء اولین گروه شناخته شده ی فرو مغناطیس ها می باشد که مهمترین آنها Co, Ni, Fe می باشد. در این مواد چگالی حالت ها برای دو حالت اسپین بالا و اسپین پایین غیر صفر می باشد که حاکی از رفتار فلزی آنهاست. عدم تقارن چگالی حالت های اسپین بالا و پایین در اطراف تراز فرمی به آنها خاصیت مغناطیسی با قطبش اسپینی غیر صفر داده است. از معایب فرو مغناطیس های فلزی عدم تطابق ساختار نواری در محل اتصال با نیم رساناست که این مسئله تزریق بهینه اسپین از ماده فرو مغناطیس به درون کانال نیم رسانا را با مشکل مواجه می کند و از مزایای آن می توان به دمای کوری  $T_c$  بالای این دسته از فرومغناطیس ها اشاره کرد.

<sup>1</sup>Transition metal

<sup>2</sup>Diluted magnetic semiconductor

<sup>3</sup>Half Metal

## ۲-۳-۲ نیم رساناهای مغناطیسی رقیق شده (DMS)

یک مولفه‌ی مهم در استفاده از اسپین حامل‌ها در قطعات اسپین ترونیک، تزریق اسپین قطبیده از یک منبع فرومغناطیس می‌باشد. یک روش تزریق اسپین پلاریزه استفاده از مواد فرومگنتیک و عناصر واسطه فلزی که پوسته  $d$  ظرفیت آنها در حال پر شدن است نظیر  $Fe, Co, Mn, V, Cr, Ni$  می‌باشد. ولی به دلیل عدم سازگاری ساختاری در مرز اتصال فلز-نیم‌رسانا که باعث پراکندگی و کاهش بازده تزریق اسپین قطبیده در کانال نیم‌رسانا می‌شود، توجهات به سمت نیم‌رساناهای مغناطیسی رقیق شده (DMS) به‌عنوان منبعی از اسپین قطبیده مورد توجه قرار گرفت. هنگامی که کسری از اتم‌ها در یک نیم رسانای غیر مغناطیسی با یون‌های مغناطیسی جایگزین شود، اسپین اتمی این آلاینده‌های مغناطیسی با برهم‌کنشی که با حامل‌های داخل شبکه انجام می‌دهند ایجاد یک خاصیت مغناطیسی در ماده می‌کنند در نتیجه ماده هم خاصیت نیم رسانایی و هم خاصیت مغناطیسی دارد که به آن نیم رسانای مغناطیسی رقیق شده می‌گویند. [۲۲] نیم‌رساناهای مغناطیسی رقیق شده که نوع نیم‌رسانا غالباً عناصر (II-VI) و (III-V) جدول تناوبی می‌باشند که با عناصر واسطه رقیق شده اند، از زمان آغاز مطالعات در زمینه ی DMSها در ترکیبات نیم رساناهای گروه II-VI مانند CdSe بیش از دو دهه گذشته است و از معایب این گروه نداشتن خاصیت مغناطیسی و مرتبه فرو مغناطیس شدن در دماهای بالا دانست که به همین علت کاربردی در صنعت پیدانکردند. [۲۳] از سوی دیگر DMS های حاصل از ترکیبات گروه III-V از قبیل (Ga,Mn)As و (In,Mn)As اشاره کرد به علت دارا بودن خاصیت فرومغناطیسی و پایداری اسپینی بالا، در صنعت اسپین ترونیک توجه بسیاری از محققین را به خود جلب کرده است. باتوجه به بیشترین دمای کوری گزارش شده برای این ترکیبات به ترتیب  $170\text{K}$  و  $35\text{K}$  بوده است [۲۴] تلاش بیشتر به منظور توسعه DMSهای جدید تری که بتوانند در دمای اتاق فرو مغناطیس بماند صورت گرفت.

کارهای نظری و محاسبات دیتل و همکارانش [۲۵] نوید بخش DMSهایی با دمای کوری بالای دمای اتاق می باشد. محاسبات آن ها نشان داد که آلایش ZnO و GaN با عناصر واسطه ی فلزی عموماً Mn, Cr تمایل به ایجاد فرو مغناطیس شدن با دمای کوری بالاتر از دمای اتاق دارند. این پیش بینی سرآغازی برای مطالعات متنوع تجربی بر روی این ترکیبات بود [۲۶, ۲۷]. از معایب فرومغناطیس های نیم رسانا می توان به دمای کوری پایین آن ها نسبت به فرومغناطیس های فلزی و نیم فلزی اشاره کرد و از مزایای آن می توان به سازگاری با صنعت نیم رساناها در اسپین ترونیک نیم رساناها اشاره کرد.

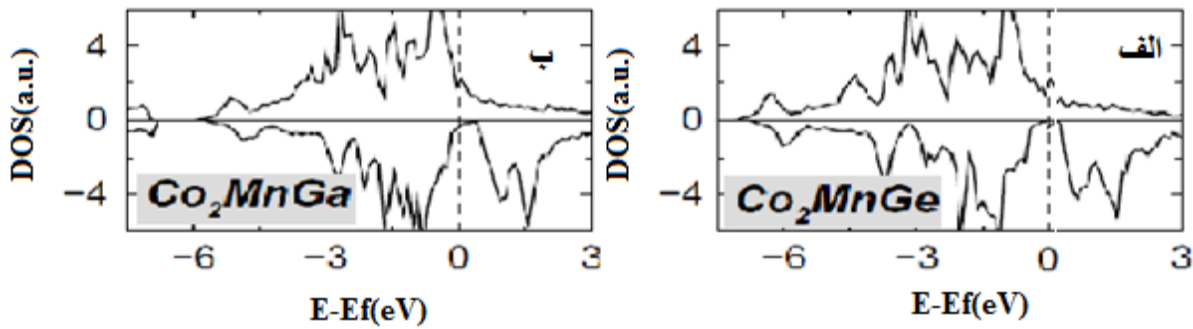
### ۲-۳-۳ نیم فلز ها (HM)

مفهوم واژه نیم فلز اولین بار توسط گروت<sup>۱</sup> و همکارانش بر پایه ی محاسبات برای ساختار نواری ترکیب هویسلر<sup>۲</sup> NiMnSb در سال ۱۹۸۳ مطرح شد [۲۸]. آلیاژهای هویسلر از جمله موادی هستند که جزء مواد فرومغناطیس هستند. خانواده ترکیبات هویسلر با بیش از یک هزار عضو توجه بسیاری از محققین را به خود جلب کرده است. ویژگی های فیزیکی متعدد از قبیل ویژگی نیم فلزی، ویژگی های مغناطیسی متنوع، اثر حافظه شکلی، اثر مغناطوگرمایی و مغناطو مقاومت بزرگ از یکسو و سادگی فیزیک حاکم بر آنها از سوی دیگر دلیل توجه فراوانی به این ترکیبات است. نمودار چگالی حالت ها برای چند ترکیب نیم فلزی در شکل ۲-۱ آمده است. اصطلاح نیم فلزی براساس سیستمی با ساختار نواری شکافتگی اسپینی<sup>۳</sup> نامتقارن به کار می رود. به این صورت که نوارهای اسپین بالا رفتار فلزی یعنی چگالی حالت های غیر صفر در تراز فرمی و نوارهای اسپین پایین رفتار نیم رسانایی یعنی دارای چگالی حالت های صفر در تراز فرمی و اطراف آن می باشد (همانند شکل ۲-۱) به همین دلیل شاهد قطبش اسپینی ۱۰۰ درصدی در تراز فرمی می باشیم [۲۹].

<sup>1</sup>Groot

<sup>2</sup>Heusler compound

<sup>3</sup>Spin-split



شکل ۲-۱: نمودار چگالی حالت ها برای دو ترکیب نیم فلز الف)  $\text{Co}_2\text{MnGe}$  ب)  $\text{Co}_2\text{MnGa}$  [۳۰]

## ۲-۴ مدل های نظری برای توصیف رفتار فرو مغناطیس در DMS ها

در این پایان نامه رفتار مغناطیسی نانو صفحات نیم رسانای BN بررسی شد. در این بخش با توجه به مشخص نبودن کامل مکانیزم رفتار فرو مغناطیس در نیم رسانا به معرفی مهم ترین مدل ها و مکانیزم های برهم کنش می پردازیم. در جامدات اوربیتال های الکترونی اتم های همسایه بیشتر با یکدیگر هم پوشانی می کنند که ناشی از همبستگی الکترونی<sup>۱</sup> آنهاست. این ویژگی برهم کنش تبدالی داخل اتمی است که انرژی کل بلور را وابسته به آرایش نسبی اسپین های جایگزیده اتم های همسایه می کند. بزرگترین برهم کنش مغناطیسی در جامدات ( $\approx 1\text{eV}$ ) برهم کنش تبدالی می باشد. که مسئول نظم های اسپین موازی (فرومغناطیس) یا پاد موازی (آنتی فرو مغناطیس) می باشد. برهم کنش های تبدالی<sup>۲</sup> بسته به نوع ماده و سیستم مورد نظر می تواند با مکانیزم های متفاوت ایجاد شود.

<sup>1</sup>Electron correlation

<sup>2</sup>Exchange interaction

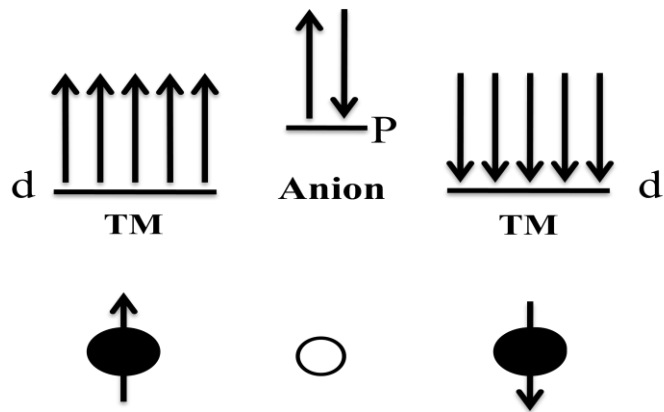


## ۲-۴-۱ مدل تبادلی دوگانه

ساتو وکاتایاما — یوشیدا [۳۱] با انجام محاسبات الکترونی براساس رهیافت اصول اولیه ابتدا به ساکن برای آرایش نوع n در اکسیدروی (ZnO) پیشنهاد افزایش دمای کوری در حضور نمونه های آرایش یافته با Ni, Fe, Co را دادند. در این مدل حالت فرومغناطیس در اکسید روی آرایش یافته با عناصر فلز براساس برهم کنش تبادلی دوگانه که اولین بار توسط زنر به منظور توصیف مشاهدات تجربی رفتار فرو مغناطیسی در مواد منگنیت ارائه شد توضیح داده شد [۳۲]. برهم کنش تبادلی دوگانه توسط پرش الکترونها بین دو یون همسایه عناصر واسطه توضیح داده می شود. در DMSها ترازهای ۳d یون های TM توسط میدان بلوری به ترازهای دوگانه ( $e_g$ ) با انرژی پایین تر و ترازهای سه گانه ( $t_{2g}$ ) با انرژی بالاتر شکافته می شوند. حالت های اسپین بالا و پایین نیز توسط شکافتگی تبادلی شکافته می شود [۳۳, ۳۴].

## ۲-۴-۲ مدل ابر تبادلی زنر

این نظریه که توسط زنر مطرح شد [۳۵] نشان می دهد برهم کنش های ابر تبادلی به دو صورت مستقیم [۳۶] (مسئول رفتار آنتی فرومغناطیس) و غیر مستقیم (مسئول رفتار فرومغناطیس) رخ می دهد. برهم کنش تبادلی مستقیم بین الکترون های لایه d ، TM ها و اوربیتال های P کاملاً پرنیون های اطراف آن به صورت آنتی فرو مغناطیس شکل (۲-۲) می باشد. طبق اصل طرد پائولی اسپین آنها باید در خلاف جهت هم قرار گیرد که این باعث جفت شدگی آنتی فرو مغناطیس بین نزدیکترین کاتیون های TM همسایه توسط آنیون اشتراکی می شود. برهم کنش غیر مستقیم ابر تبادلی بین الکترون های لایه d جایگزیده d کاتیون های TM توسط واسطه گری حامل های نواری غیر جایگزیده تمایل به نظم لایه های d نیمه پر TM به صورت جفت شدگی فرو مغناطیسی دارد. (شکل ۲-۲) رفتار فرو مغناطیس فقط زمانی امکان پذیر است که برهم کنش ابر تبادلی غیر مستقیم بربرهمکنش ابر تبادلی مستقیم غالب باشد [۳۷].

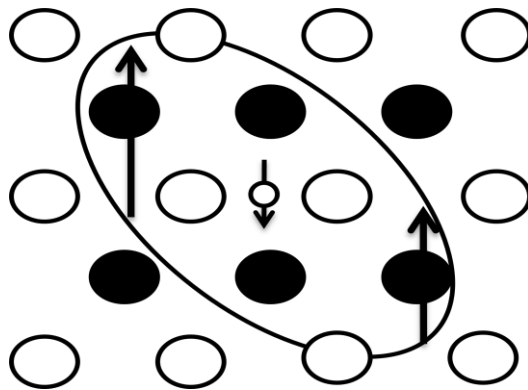


شکل ۲-۲: برهم کنش ابر تبادلی مستقیم جفت شدگی دو یون TM مجاور هم به صورت آنتی فرومغناطیس توسط

یک آنیون (یون مثبت) اشتراکی

### ۲-۴-۳ مدل میدان میانگین

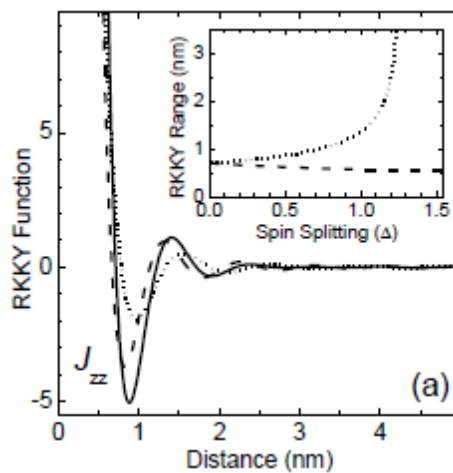
در مدل میدان میانگین برهمکنش بین دو اتم جایگزیده TM بواسطه حفره های آزاد در ماده باعث آرایش فرو مغناطیس بین اتم های TM می شود. به دلیل احتمال بر هم کنش مستقیم ابر تبادلی بین دو اتم TM همیشه بین برهمکنش فرومغناطیس و آنتی فرو مغناطیس رقابتی وجود دارد.



شکل ۲-۳: مدل میدان میانگین : جفت شدگی فرومغناطیسی اسپین های جایگزیده TM بواسطه ی حفره های آزاد.

## ۲-۴-۴ مدل RKKY

مدل RKKY<sup>۱</sup> توصیف کننده برهم کنش مغناطیسی بین یک یون مغناطیسی جایگزیده با الکترون های غیر جایگزیده نوار رسانش می باشد. به دلیل برهم کنش الکترونیهای مغناطیسی به صورت جفت شدگی تبادلی فرومغناطیس یا آنتی فرو مغناطیس نمایان می شود. مدل RKKY یک مدل تبادلی غیر مستقیم می باشد و زمانی که در ماده میزبان شاهد حضور تمرکز بالای از حامل های غیر جایگزیده همچون فلزات هستیم، این مدل بهروری لازم را دارد [۳۸].



شکل ۲-۴: انرژی تبادلی RKKY و وابستگی آن به فاصله  $r$  بین اتمی که رفتار نوسانی دارد و باعث جفت شدگی به صورت فرومغناطیس و آنتی فرومغناطیس می شود [۳۸].

<sup>۱</sup>Ruderman-kittel-kasuya-yoshida



# فصل سوم

نظریه تابع چگالی DFT

نظریه های مکانیک کلاسیک و کوانتومی دو نظریه اصلی مورد استفاده برای توصیف اکثر قریب به اتفاق سیستم های فیزیکی هستند اما محدودیت اصلی شان این است که تنها مساله های تک ذره ای و دو ذره ای در این چارچوب ها دارای حل تحلیلی دقیق هستند و برای بررسی سیستم های بیش از دو ذره ای در حالت کلی باید دست به دامان نظریه ها و تقریب های توسعه یافته و روش های محاسباتی شد. راهکارهای متعدد و مختلفی برای توصیف محاسباتی سیستم های بس ذره ای توسعه پیدا کرده است که هر یک، بسته به مسایل و خواص مورد مطالعه از تقریب ها و مدل های نظری مختلفی استفاده می کند. یکی از نظریه های مهم و پایه برای بسیاری از محاسبات سیستم های بس ذره ای نظیر مولکول ها و بلورها، نظریه ی تابعی چگالی<sup>۱</sup> است. نظریه تابع چگالی (DFT) نظریه ای در چارچوب مکانیک کوانتومی برای بررسی ساختار الکترونی مواد در سیستم های بس ذره ای است. در این نظریه، با معرفی تابعی جهان شمول انرژی و وردش گیری از آن، ویژگی های الکترونی ماده (در اینجا چگالی الکترون) بدست می آید. [۳۹] این نظریه ریشه در مدل توماس-فرمی دارد، و بر پایه دو قضیه ی هوهنبرگ و کوهن بنا شده است. توضیح پدیده هایی مانند نیروهای بین مولکولی، بویژه نیروی واندروالسی، نوار ممنوعه در نیمه رساناها، انتقال بار در حالت برانگیخته و... با این روش بطور کامل امکان پذیر نیست و پژوهش برای ایجاد تغییراتی که این محدودیت ها را از بین ببرند ادامه دارد. [۳۹] نظریه تابعی چگالی از محبوب ترین و فراگیرترین روشها در فیزیک حالت جامد و مکانیک کوانتومی و شیمی کوانتومی می باشد. [۳۹] که استفاده از این نظریه به همراه رهیافت کوهن-شم<sup>۲</sup> منجر به یک توصیف تک ذره ای از سیستم های بس ذره ای می شود که تأثیر بسزایی در ساده سازی محاسبات

---

<sup>1</sup> . Density Functional Theory (DFT)

<sup>2</sup> . Kohn-Sham scheme

آنها دارد و به همین دلیل امروزه مبنای اکثر محاسبات کوانتومی بلورها که جزء مسایل اساسی فیزیک ماده چگال هستند به شمار می رود.

در این فصل ابتدا مروری کوتاه بر مفاهیم اولیه ی نظریه ی تابعی چگالی داریم و سپس با معرفی رهیافت کوهن-شم هامیلتونی تک ذره ای مربوطه را استخراج می کنیم. در ادامه با معرفی مختصر سیستم های مغناطیسی روش های توسعه این هامیلتونی برای مطالعات مغناطیسی ارائه خواهند شد.

### ۲-۳ نظریه تابعی چگالی

از آنجایی که پژوهش حاضر مربوط به شبیه سازی نظری سامانه های واقعی مورد استفاده در فن آوری های قابل سنجش می باشد، از روش های بکارگیری شده و مؤثر برای موفقیت این مطالعه استفاده می کنیم. برای درک خواص حالت پایه الکترونی سامانه، از روش محاسبات اولیه<sup>۱</sup> بر پایه نظریه تابعی چگالی (DFT) بهره گرفته ایم. گرچه کارآیی نظریه تابعی چگالی شناخته شده است. بنابراین این بخش را با خلاصه ای از بعضی ویژگی های مهم و البته شناخته شده مربوط به روش های DFT مورد استفاده در کدهای کامپیوتری، برای سامانه مورد نظر دنبال می کنیم.

### ۳-۳ مسئله بس- ذره ای

یکی از اهداف فیزیک ماده چگال، مطالعه نظری خواص الکترونی مواد است. درک رفتار سامانه ها، اعم از اتم ها، مولکول ها و نانو ساختارها برای سامانه های توده ای پیچیده، مربوط به حل معادله شرودینگر است که حل این معادله، وظیفه اصلی و اساسی مسئله بس- ذره ای است. از آنجایی که برهم کنش کولنی یا الکترواستاتیک بین الکترون ها خیلی قوی است، حل تحلیلی این معادله تنها برای تعداد کمی از سامانه های

<sup>1</sup> Ab initio

بسیار ساده ممکن است و بطور خاص راه حل عددی را تنها می توان برای تعداد کمی از اتمها و مولکولها، بدست آورد. مسئله اصلی و پیچیده محاسباتی در ماهیت بس- ذره ای هامیلتونی  $\hat{H}$  نهفته است .

$$H[\{r,p\}|\{R,P\}] = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + \sum_{I=1}^M \frac{P_I^2}{2M_I} + \sum_{I<J} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \sum_{i<j} \frac{Z_i e^2}{|r_i - R_I|} + \sum_{I<J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} \quad (1-3)$$

این هامیلتونی به توابع موج بس- ذره ای اعمال می شود،

$$\psi_{MB} = (\{r_1, \dots, r_n\}; \{R_1, \dots, R_N\}) \quad (2-3)$$

ویژه حالت های سامانه واقعی، برحسب سهم الکترون ها و اتمها، توسط معادله بس- ذره ای زیر توصیف می شود:

$$\hat{H}(\{r_i\}, \{R_I\}) \psi_{MB}(\{r_i\}, \{R_I\}) = E_{tot} \psi(\{r_i\}, \{R_I\}) \quad (3-3)$$

با توجه به تعداد زیاد برهم کنش های موجود در این مسئله، حل کردن آن حتی امروزه برای قوی ترین ابر کامپیوترها، بسیار مشکل است. بنابراین محققان برای پیدا کردن بعضی از تقریبها که به سادگی این عمل را انجام دهد، تلاش های زیادی را انجام داده اند. اولین آنها، توسط بورن و اپنهایمر<sup>1</sup> در سال ۱۹۲۷ بیان شد [۳۹]. هنوز سوال دیگری وجود دارد: از دیدگاه کوانتومی، به چه صورت معادله ویژه مقداری الکترونی که برهم کنش بین  $10^{23}$  الکترون در مواد را توصیف می کند، را حل کنیم. دوباره با یک معادله شرودینگر بس- ذره ای سروکار خواهیم داشت!

<sup>1</sup> Born and Oppenheimer



### ۳-۳-۱ تقریب هارتری

روش‌های مختلفی در طول قرن گذشته، در راهی درست اما ساده، برای در نظر گرفتن برهم‌کنش الکترون‌ها، پیشنهاد شده است. بسیاری از نظریه‌های تقریبی، مربوط به پیدا کردن یک تقریب تک-ذره خوب برای جمله کولنی است. اولین تلاش مربوط به هارتری<sup>۱</sup> در سال ۱۹۲۸ است [۴۰]. ویژگی-های اصلی تقریب هارتری عبارتند از:

- پتانسیل کولنی غیر موضعی با پتانسیل کولنی موضعی (پتانسیل هارتری) که توسط کل الکترون‌ها میانگین‌گیری شده است، جایگزین می‌شود.

$$V_H = \sum_{j=1}^N \int d^3r' \varphi_j^*(r') \varphi_j(r') \frac{1}{|r-r'|} = \int d^3r' \rho(r') \frac{1}{|r-r'|} \quad (۴-۳)$$

- تابع موج الکترونی بس-ذره‌ای  $\varphi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\})$  بصورت حاصل ضرب  $N$  تابع موج تک-ذره، که معادله شرودینگر تک-ذره را ارضاء می‌کند، جدا شده است.

$$\varphi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) \approx \varphi_H = \varphi_i(r_1) \varphi_i(r_2) \varphi_i(r_3) \dots \varphi_i(r_i) \quad (۵-۳)$$

گرچه تقریب هارتری نتایج قابل قبولی را ارائه می‌دهد، اما علاوه بر این که اثرات تبادلی و همبستگی بین الکترون‌ها را نادیده می‌گیرد، همچنین اصل طرد پائولی (اثر مولفه اسپینی) را در نظر نمی‌گیرد.

### ۳-۳-۲ تقریب هارتری فوک

با توجه به خاصیت پاد متقارنی تابع موج نسبت به تعویض هر دو الکترون، می‌توان با درج کردن آمار فرمی دیراک، تابع موج را بصورت یک دترمینان اسلیتر برحسب توابع موج تک-ذره بیان کرد.

---

<sup>1</sup> Hartree

$$\varphi(\{r\}, \{R\}) \approx \varphi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\varphi_i(r_j)] \quad (6-3)$$

با اصلاح پتانسیل هارتری و در نظر گرفتن اسپین الکترون‌ها می‌توان به اصطلاح روش هارتری فوک را بدست آورد که یک جمله اضافی غیر موضعی وابسته به اسپین در هامیلتونی ظاهر می‌شود [۴۱].

$$\int d^3r' V_x(r, r') \varphi_i(r') = - \sum_{j=1}^{N_{occup}} \int d^3r' \varphi_j^*(r') \frac{1}{|r-r'|} \varphi_j(r) \varphi_i(r') \quad (7-3)$$

در این رویکرد جدید از مشارکت تبدالی  $V_x$ ، می‌توان پیش‌بینی انرژی‌های کل برای اتم‌ها و مولکول‌ها را بهبود بخشید اما آن در توصیف سامانه‌های حالت جامد شکست می‌خورد بطوری که گاف انرژی مربوط به عایق‌ها و نیمرساناها را بیش از اندازه در نظر می‌گیرد. روش‌های مربوط به هارتری فوک، همبستگی بین الکترون‌ها با اسپین مخالف و بنابراین استتار را در نظر نمی‌گیرند. یک امکان برای رفتن به آن‌سوی تقریب هارتری فوک و محاسبه همبستگی بین الکترون‌ها، استفاده از روش برهم‌کنش پیکربندی<sup>۱</sup> (CI) است. [۴۲] در این روش مجموعه‌ای از دترمینان‌های اسلیتر بعنوان پایه-ای برای تابع موج بس-ذره‌ای در نظر گرفته میشوند، اما تعداد پیکربندی‌ها با سرعت به نسبت تعداد الکترون‌ها افزایش می‌یابد که خود بشدت باعث طاقت فرسا شدن روش فوق می‌شود (یک ترکیب خطی از دترمینان‌ها برای توصیف پایین‌ترین حالت در نظر گرفته می‌شود، اما افزایش تعداد پیکربندی‌ها به نسبت افزایش تعداد الکترون‌ها به این معنی است که تنها سامانه‌های با تعداد کم الکترون می‌توانند با دقت بالا محاسبه شوند). همه‌ی این روش‌ها مربوط به مجموعه‌ای به اصطلاح تقریب میدان میانگین<sup>۲</sup> می‌باشند: بطوری که همه الکترون‌ها یک پتانسیل میانگین‌گیری شده ناشی از برهم‌کنش الکترواستاتیک با چگالی بار تشکیل شده توسط الکترون‌های دیگر سامانه، را تجربه می‌کنند.

<sup>1</sup> Configuration Interaction

<sup>2</sup> Mean field approximation

### ۳-۳-۳ نظریه توماس-فرمی

یک رویکرد متفاوت توسط توماس و فرمی<sup>۱</sup> در سال (۱۹۲۷-۱۹۲۸) ارائه شد [۴۳,۴۴]، بطوری- که مسئله بس- ذره‌ای در قالب یک چارچوب نیمه‌کلاسیکی قرار می‌گیرد و درجات آزادی سامانه تنها در چگالی الکترونی  $n(r)$  متمرکز شده است. توسعه این روش توسط دیراک<sup>۲</sup> در سال ۱۹۳۰ [۴۵]، - که در آن برهم‌کنش تبدالی بین الکترون‌ها برحسب تابعی از چگالی در نظر گرفته شد، و همچنین بوسیله اسلیتر<sup>۳</sup> که اثرات همبستگی را در نظر گرفت، بیان شد. این‌ها پایه و اساس توسعه نظریه تابعی چگالی بودند.

### ۴-۳ بررسی مختصر DFT

گرچه در مدل توماس فرمی امکان اصلاح (همانند اثرات همبستگی و تبدالی یا گرادیان چگالی با بسط دیراک) وجود دارد و می‌تواند منجر به نتایج واقعاً خوبی شود، آن‌را نمی‌توان بعنوان اولین روش ساده نظریه تابعی چگالی در نظر گرفت. اولین پایه علمی نظریه تابعی چگالی در سال ۱۹۶۴ بوسیله هوهنبرگ و کوهن در مقاله اصلی [۴۶] که منجر به دریافت جایزه نوبل شیمی در سال ۱۹۹۸ به کوهن شده بود، معرفی شد. آن‌ها نشان دادند که همه خواص الکترونی سامانه، در پیکربندی حالت پایه غیر تبهگن‌اش، بطور کامل توسط چگالی الکترونی سامانه  $n(r)$  مشخص می‌شود: علاوه بر این انرژی و پتانسیل را می‌توان تنها بعنوان تابعی از چگالی الکترونی بیان کرد. یک سال بعد، در سال ۱۹۶۵، کوهن و شم، یک طرح خود- سازگار بمنظور نگاشت مسئله برهم‌کنشی بس- ذره‌ای به یک مجموعه از معادلات تک- ذره غیر برهم‌کنشی، و فرمول‌بندی دوباره روش میدان میانگین با یک اصل

---

<sup>۱</sup> Thomas and Fermi

<sup>۲</sup> Dirac

<sup>۳</sup> Slater

وردشی که تنها براساس پایه‌ای از چگالی الکترون می‌باشد، ارائه دادند [۹]. بنابراین اولین نقطه عطف نظریه تابعی چگالی، می‌تواند بر اساس نظریه هوهنبرگ-کوهن و معادلات کوهن-شم، در نظر گرفته شود.

### ۱-۳-۴ نظریه هوهنبرگ-کوهن

نظریه هوهنبرگ-کوهن (H-K) بیان می‌کند که خواص مرتبط با ساختار الکترونی سامانه در حالت پایه بصورت کامل توسط چگالی الکترونی حالت پایه  $n(\mathbf{r})$  بیان می‌شود. این نظریه بیان می‌کند: چگالی حالت پایه  $n(\mathbf{r})$  می‌تواند بطور منحصر بفردی پتانسیل خارجی  $v(\mathbf{r})$  سامانه‌ای مقید از الکترون‌های برهم‌کنشی را تعیین کند. منظور از منحصر بفرد، همراه با یک ثابت اضافی است (که در مقاله هوهنبرگ-کوهن تعریف شده است). با در نظر گرفتن سامانه‌ای از  $N$ -الکترون برهم‌کنشی در حضور پتانسیل خارجی  $V_{ext}(\mathbf{r})$ ، هامیلتونی بصورت زیر خواهد شد:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{W} \quad (۸-۳)$$

که در آن جمله انرژی جنبشی بصورت:

$$\hat{T} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 \quad (۹-۳)$$

و جمله پتانسیل کولنی برهم‌کنشی الکترون-الکترون بصورت:

$$\hat{W} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N v_{ij}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \quad (۱۰-۳)$$

خواهد بود و برای جمله برهم‌کنش با پتانسیل خارجی  $V_{ext}(\mathbf{r})$  خواهیم داشت:

$$\hat{V}_{ext} = \frac{1}{2} \sum_i^N v_{ext}(\mathbf{r}_i) \quad (۱۱-۳)$$

## ۲-۳-۴ معادلات کوهن-شم (KS)

راهبرد مهم ویژه برای حل مسئله عملی DFT توسط کوهن و شم معرفی شده است. [۴۷] آنها یک سامانه کمکی از الکترون‌های غیر برهم‌کنشی که در معرض پتانسیل مؤثر  $v_{eff}^{KS}(\mathbf{r})$  قرار گرفته و توسط هامیلتونی زیر توصیف می‌شود، را در نظر گرفتند:

$$\hat{H}^{KS} = \hat{T}^{KS} + \hat{v}_{eff}^{KS} \quad (۱۲-۳)$$

و همچنین فرمول‌بندی اولیه هارتری معادله شرودینگر برای الکترون‌های غیر برهم‌کنشی در پتانسیل خارجی  $v_{eff}$  و اصل کمینه H-K، را نیز در نظر گرفتند. بر طبق نظریه هوهنبرگ و کوهن، برای سامانه غیر برهم‌کنشی  $N$ -ذره، انرژی یک تابعی از چگالی است:

$$E_s[n] = T_s[n] + \int v_s(\mathbf{r}) \tilde{n}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (۱۳-۳)$$

بیان اصلی مورد استفاده در ایجاد طرح کوهن-شم به شرح زیر است: برای هر سامانه برهم‌کنشی، یک پتانسیل تک-ذره موضعی  $v_{KS}(\mathbf{r})$  وجود دارد، بطوری که چگالی حالت پایه دقیق برابر با چگالی حالت پایه از سامانه کمکی  $\tilde{n}(\mathbf{r})$  می‌باشد، به این معنی که  $n(\mathbf{r}) = \tilde{n}(\mathbf{r})$ .

ما بحث‌مان را به سامانه‌های غیر تبهگن، محدود می‌کنیم، برای روش‌های کلی‌تر می‌توان به مرجع [۴۸] مراجعه کرد. کمینه کردن تابعی انرژی برای سامانه کوهن-شم از  $N$ -ذره مستقل، با محدودیت در تعداد الکترون‌ها و با در نظر گرفتن این که چگالی  $\tilde{n}(\mathbf{r})$  باید برای یک سامانه از ذرات مستقل ساخته شود، مجموعه معادلات زیر را بدست می‌آوریم:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_s(\mathbf{r}) \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (۱۴-۳)$$

چگالی نمایش منحصر بفردی از (پایین‌ترین)  $N$  اوربیتال ذره تنها دارد:

$$n(\mathbf{r}) = \tilde{n}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (15-3)$$

که در آن محدودیت روی چگالی معادل با تعامد توابع موج می باشد:

$$\int d\mathbf{r} \varphi_j^i(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}) = \delta_{ij} \quad (16-3)$$

هنگامی که وجود پتانسیل  $v_s(\mathbf{r})$  چگالی برهم کنشی داده شده از  $n(\mathbf{r})$  را تولید می کند، فرض بر این است که  $v_s(\mathbf{r})$  از نظریه هوهنبرگ- کوهن پیروی می کند.

بنابراین اوربیتال های تک- ذره تابعی یکتا از چگالی  $n(\mathbf{r})$  هستند،  $\varphi_i(\mathbf{r}) = \varphi_i[n(\mathbf{r})]$  و همچنین، انرژی جنبشی غیر برهم کنشی  $T_s[n(\mathbf{r})]$  تابعی یکتا از  $n(\mathbf{r})$  است.

با شروع از سامانه برهم کنشی قرار گرفته در پتانسیل خارجی  $v(\mathbf{r})$ ، می توانیم دوباره تابعی انرژی کل با جداسازی جملات  $F_{HK}[n]$ ، بصورت زیر بنویسیم:

$$F_{HK}[n] = \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + T_s[n] + E_{xc}[n] \quad (17-3)$$

و رابطه زیر را بدست آوریم:

$$E_v[n] = T_s[n] + \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + E_{xc}[n] \quad (18-3)$$

که این رابطه با استفاده از سه شرط زیر برای  $F_{HK}[n]$  بدست آمده است:

- جمله انرژی هارتری  $\frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}$ ، برهم کنش بین الکترون ها را توصیف می کند.

- انرژی جنبشی  $T_s$  مربوط به سامانه غیر برهم کنشی است.

- جمله  $E_{xc}[n]$  انرژی تبادلی- همبستگی نامیده می شود و هنوز مقدار دقیقی برای آن

مشخص نیست و بصورت زیر تعریف می‌شود:

$$E_{xc}[n] = F_{HK}[n] - \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} - T_s[n] \quad (۱۹-۳)$$

اما با توجه به معادله (۲۲-۱) می‌توان مشاهده کرد که  $E_{xc}$  شامل پتانسیل و یک قسمت جنبشی می‌باشد:

$$E_{xc}[n] = \left( W[n] - \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \right) + (T[n] + T_s[n]) \quad (۲۰-۳)$$

اصل وردشی هوهنبرگ و کوهن تضمین می‌کند که  $E_v[n]$  برای تغییرات کوچک  $\delta n(\mathbf{r})$  در نزدیکی کمینه مقدار چگالی  $n(\mathbf{r})$  بی‌تغییر است:

$$\delta E_v[n] = E[n + \delta n] - E[n] = 0$$

$$\int \delta \tilde{n}(\mathbf{r}) \left\{ v(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_s[\tilde{n}]}{\delta \tilde{n}(\mathbf{r})} + \frac{1}{2} \int \frac{\tilde{n}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\tilde{n}]}{\delta \tilde{n}(\mathbf{r})} - \mu \right\}_{\tilde{n}=n} d\mathbf{r} = 0 \quad (۲۱-۳)$$

با بکار بستن معادلات اویلر خواهیم داشت:

$$\frac{\delta T_s[\tilde{n}(\mathbf{r})]}{\delta \tilde{n}(\mathbf{r})} + v(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int \frac{\tilde{n}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\tilde{n}(\mathbf{r})]}{\delta \tilde{n}} - \mu = 0 \quad (۲۲-۳)$$

پتانسیل تبادلی - همبستگی  $v_{xc}$  را بصورت زیر تعریف می‌کنیم:

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (۲۳-۳)$$

و همچنین پتانسیل مؤثر

$$v_{eff}^{KS}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) \quad (۲۴-۳)$$

سرانجام به معادله خودسازگار کوهن- شم (KS) خواهیم رسید [۴۹]:

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}^{KS}(\mathbf{r}) - \varepsilon_i^{KS} \right\} \varphi_i^{KS} = 0 \quad (۲۵-۳)$$

که  $\varepsilon_i^{KS}$  و  $\varphi_i^{KS}$  بترتیب ویژه مقادیر و ویژه بردارهای کوهن- شم هستند. و خواهیم داشت:

$$\begin{aligned} \sum_i^N \varepsilon_i &= \sum_i \left\langle \varphi_i \left| -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) \right| \varphi_i \right\rangle = \\ &= T_s[n(\mathbf{r})] + \int v_{eff} n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \\ &= T_s + \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \\ &+ \int v_{xc}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (۲۶-۳)$$

9

$$E_v[n] = T_s + \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{xc}[n] \quad (۲۷-۱)$$

و سپس انرژی کل سامانه برهم کنشی بصورت زیر بسط داده می شود:

$$\begin{aligned} E_{tot} &= T_s[n] + \int v_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{xc}[n] = \\ &\sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{xc}[n] - \int v_{xc}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (۲۸-۳)$$

اگر از جملات  $E_{xc}$  و  $v_{xc}$  باهم صرفنظر کنیم، معادلات KS، به معادلات خود- سازگار هارتری کاهش

پیدا خواهند کرد. همین مسئله باید برای سامانه های غیر برهم کنشی برقرار باشد و خواهیم داشت:

$$0 = \delta E_s[n] = E_s[n + \delta n] - E_s[n] = \delta T_s + \int d\mathbf{r} \delta n(\mathbf{r}) v^{KS}(\mathbf{r}) \quad (۲۹-۳)$$

که این منجر به بیان نهایی، همان طور که در بالا ذکر شد، می شود:



$$v_{eff}^{KS}(\mathbf{r}) = v_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) \quad (3-30)$$

فرمول بندی کوهن-شم متکی به ارتباط سامانه واقعی  $N$  الکترونی و یک سامانه غیر برهم کنشی ساختگی از طریق  $v_{xc}(\mathbf{r})$  است. بنابراین  $v_{xc}(\mathbf{r})$  شامل اطلاعات مهم درباره اصلاحات بس-ذره‌ای می‌شود بطوری که در نظریه اختلال بس-ذره‌ای [۴۹,۵۰] برحسب جملات دینامیکی غیر موضعی توصیف می‌شود.

ممکن است این مورد توجه قرار گیرد که نگاشت بین چگالی‌های حالت پایه و پتانسیل کوهن-شم، وابسته به  $n(\mathbf{r})$  در یک مسیر خاص و ویژه است. در حقیقت ارتباط تابعی واقعی بین  $n(\mathbf{r})$  و  $v_{xc}(\mathbf{r})$  بسیار غیر تحلیلی است: تغییرات کوچک یا حتی بینهایت کوچک در چگالی ممکن است که تغییرات مورد توجه در پتانسیل  $v_{xc}$  ایجاد کند. این پتانسیل غیر موضعی است، به این معنی که، تغییرات چگالی در نقطه داده شده  $\mathbf{r}$  ممکن است تغییرات قابل توجه‌ای در پتانسیل  $v_{xc}$  در نقطه  $\mathbf{r}'$  بوجود آورد.

معادلات KS را می‌توان بعنوان فرمالیزم دقیق از طرح هارتری در نظر گرفت: با وجود مقدار دقیق  $E_{xc}$  و  $v_{xc}$ ، تمام اثرات بس-ذره‌ای بصورت اصولی و بطور کامل محاسبه می‌شوند، و تلاش اصلی DFT در سودمندی عملی حالت پایه، موقعی که تقریب خوبی (ساده اما دقیق باشد) برای پتانسیل  $v_{xc}$  پیدا شود، قرار گرفته است.

### بعضی از ملاحظات

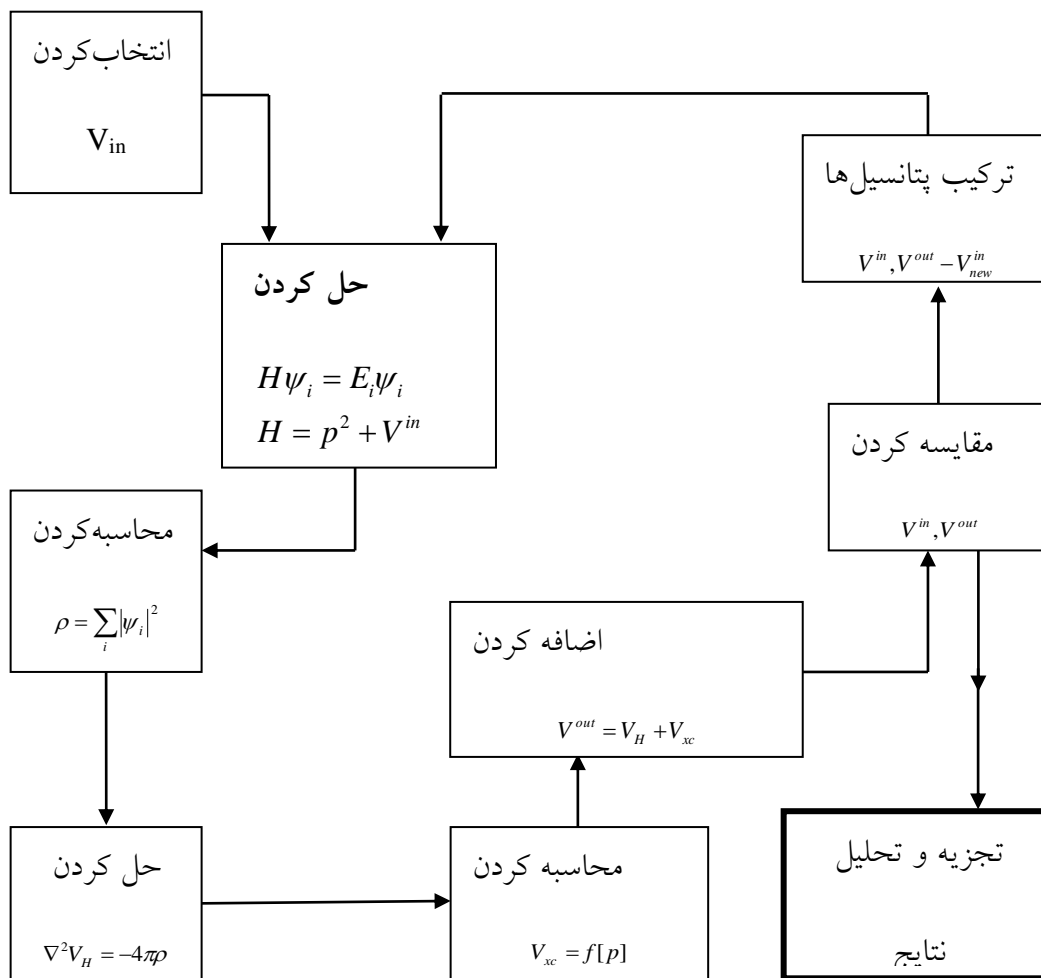
۱. پتانسیل هارتری یک برآورد دقیق از پتانسیل تبادلی ارائه می‌دهد اما اثرات همبستگی بین الکترون‌های سامانه را در نظر نمی‌گیرد، به همین دلیل معادلات هارتری انرژی کل را زیاد برآورد می‌کنند.

۲. معادلات KS، در واقع، هم اثرات تبادلی و هم اثرات همبستگی موجود در تابعی  $E_{xc}[n]$ ، را به حساب می‌آورند.

۳. پتانسیل تک-ذره مؤثر  $V_{eff}$  را می‌توان بعنوان پتانسیل خارجی یکتائی در نظر گرفت که بر ذرات غیر برهم‌کنشی وارد می‌شود، مشابه با چگالی  $n(\mathbf{r})$  سامانه‌ای از الکترون‌های برهم‌کنشی که در پتانسیل فیزیکی خارجی  $v(\mathbf{r})$  قرار گرفته‌اند.

۴. مسئله بس-ذره‌ای  $N$ -الکترونی اولیه (که یک محاسبات طاقت فرسا است) به یک مجموعه از  $n$  معادله تک-ذره‌ای، ساده شده است بطوری‌که یک سامانه ساختگی از الکترون‌های غیر برهم‌کنشی را با چگالی الکترونی سامانه واقعی از الکترون‌های برهم‌کنشی، تعویض می‌کند.

در طرح کوهن-شم مسئله‌ی مربوط به سامانه‌ی برهم‌کنشی در عین حال ساده شده است، اما هنوز غیر قابل حل است: در حقیقت پیدا کردن یک تقریب خوب برای انرژی تبادلی-همبستگی  $E_{xc}$  لازم است. هنگامی‌که تقریب خوبی برای  $E_{xc}$  بدست آمد، معادلات کوهن-شم بطور خود سازگار حل خواهند شد و در نتیجه چگالی حالت پایه و انرژی کل از سامانه‌ی برهم‌کنشی، همان‌طور که در شکل ۱-۳ رسم شده است، بدست خواهند آمد



شکل ۳-۲. الگوریتم خود سازگار اصلی

### ۳-۵ تقریب چگالی موضعی (LDA)

رویکرد کوهن شم نشان داد که چگونه مسئله بس ذره ای را به یک مسئله تک الکترونی موثر تبدیل کنیم. که البته نیاز است که تابعی تبادلی-هم بستگی،  $E_{xc}[\mathbf{n}(\mathbf{r})]$  مشخص باشد. متأسفانه شکل دقیق تابعی تبادلی-هم بستگی به سادگی شناخته شده نیست، بنابراین باید از تقریب استفاده کرد. ساده ترین تقریب، تقریب چگالی موضعی (LDA) نامیده میشود [۵۱].

<sup>1</sup> Local Density Approximation

این تقریب برای پتانسیل تبادلی-همبستگی توسط کوهن شم در سال ۱۹۶۵ اراده شد [۵۱].  
 که از انرژی تبادلی گاز الکترونی همگن به دست می آید. تابع تبادلی-همبستگی LDA به صورت زیر  
 نوشته می شود:

$$E_{xc}^{LDA}[n(r)] \approx \int n(r) \varepsilon_{xc}^{homo}(n(r)) dr \quad (31-3)$$

که  $\varepsilon_{xc}^{homo}$  انرژی همبستگی - تبادلی گاز الکترونی همگن، با چگالی الکترونی  $n(r)$  می باشد.  
 رابطه (31-3) را می توان به صورت زیر نوشت:

$$E_{xc} = \int n(r) [\varepsilon_x^{homo}(n(r)) + \varepsilon_c^{homo}(n(r))] dr$$

عبارت  $\varepsilon_x^{homo}(n(r))$  به صورت زیر محاسبه می شود:

$$\varepsilon_x^{homo} = -3/4 (6n(r)/\pi)^{1/3} \quad (33-3)$$

محاسبه عبارت  $\varepsilon_c^{homo}(n(r))$  قدری مشکل تر از عبارت  $\varepsilon_x^{homo}(n(r))$  است و محاسبه دقیق  
 آن به روش منت کارلو کوانتومی<sup>۱</sup> انجام می گیرد. تعمیم LDA برای سیستم های قطبیده اسپینی،  
 تقریب چگالی اسپینی موضعی<sup>۲</sup> (LSDA) است که  $\varepsilon_{xc}^{\pm}(r) = \varepsilon_{xc}^{\pm}(n^+(r), n^-(r))$  می  
 باشد [۵۲].

---

<sup>۱</sup> Quantum Monte Carlo

<sup>۲</sup> Local Spin Density Approximation

### ۳-۶ تقریب شیب تعمیم یافته (GGA)

تقریب پر استفاده ی دیگری که نسخه تعمیم یافته LDA محسوب می شود تقریب GGA می باشد که فرمولبندی متفاوتی از آن توسعه پیدا کرده است. پر استفاده ترین تابع های این تقریب ، تابع پر دو-ونگ (PW91) در سال ۱۹۹۲ و تابع پر دو-بورگ-ارنزهوف (PBE) در سال ۱۹۹۶ با پارامترهای مختلف فرمول بندی شد.

در این پایان نامه از دومین تابع این تقریب بهره گرفته شده است. در تقریب GGA ، انرژی تبادل-همبستگی علاوه بر چگالی الکترونی در هر نقطه به تغییرات چگالی در آن نقطه وابسته است . در این صورت رابطه انرژی تبادل به صورت زیر نوشته می شود :

$$E_{xc}^{GGA} = \int n(r) \varepsilon_{xc}(n(r), |\nabla n(r)|) dr = \int n(r) \varepsilon_{xc}^{homo} F_{xc}(n, |\nabla n|) dr \quad (3-34)$$

که در این رابطه عبارت  $F_{xc}$  یک تابع بدون بعد است که به صورت زیر نوشته می شود :

$$F_{xc}(n, |\nabla n|) = F_x(n, |\nabla n|) + F_c(n, |\nabla n|) \quad (3-35)$$

محاسبه  $F_c$  مشکل تر از  $F_x$  می باشد اگر چه نقش آن در عبارت بالا کمتر است. برای  $F_c$  تابع های مختلفی پیشنهاد شده است . اما تنها نام تابع های مربوط به  $F_x$  ذکر می شود که در بالا به دو مورد آن اشاره شد آن هم به علت اهمیت بیشتر  $F_x$  نسبت به  $F_c$  می باشد [۵۳]. برای سیستم های قطبیده اسپینی چگالی انرژی در این تقریب به صورت زیر است :

$$\varepsilon_{xc}^{\pm}(r) = \varepsilon_{xc}^{\pm}(n^+(r), n^-(r), |\nabla n^+(r)|, |\nabla n^-(r)|) \quad (3-36)$$

### ۳-۷ روش های حل معادلات تک ذره ای کوهن-شم

کد های زیادی وجود دارند که از روش DFT برای محاسبات ساختار الکترونی مواد استفاده می کنند. [۵۶,۵۵,۵۴] تفاوت اساسی بین کدها در تقریب های به کار گرفته در آنها و عموماً مربوط به مجموعه پایه ای است توابع موج کوهن شم را براساس آن بسط داده می شود. این مجموعه پایه ها به سه گروه عمده تقسیم می شوند:

۱- روش پایه های غیر جایگزیده امواج تخت (PW): کدهایی نظیر VASP و Quantum Espresso و غیره بر این مبنا می باشد .

۲- روش پایه های جایگزیده : از جمله توابع Gaussian ، مانند کد Gaussian و اوربیتال های اتمی نظیر کد SIESTA و....

۳- روش هیبریدی و ترکیبی کره های اتمی ، نظیر اوربیتال مافین-تین خطی . این روش تلفیقی از دو روش بالا است که از دو نوع پایه استفاده می کنند. کد محاسباتی WIEN2k بر این روش استوار است.

### ۳-۷-۱ کد SIESTA<sup>۱</sup>

کد SIESTA بر مبنای روش دوم یعنی بسط تابع موج کوهن-شم بر مبنای ترکیب خطی از اوربیتال های جایگزیده ی اتمی و تقریب شبه پتانسیل برای توصیف الکترون های مغزی و هسته می باشد. که در اینجا به طور مختصر توصیفی کد SIESTA را ارائه می دهیم .

---

<sup>1</sup> Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms

### ۳-۷-۱-۱ مجموعه پایه جایگزیده اوربیتال اتمی

در کد SIESTA برای حل معادله ی کوهن-شم از ترکیب خطی اوربیتال های اتمی عددی جایگزیده به عنوان مجموعه پایه به منظور بسط استفاده می شود.

که این اوربیتال های اتمی را می توان به صورت حاصلضرب یک تابع شعاعی در یک هماهنگ کروی نوشته شود :

$$\Phi_{lmn}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (3 - 37)$$

که  $R_{n,l}$  یک تابع شعاعی برای اوربیتال  $n$  ، و  $Y_{l,m}$  یک هماهنگ کروی حقیقی برای تکانه زاویه ای اوربیتالی  $l$  و عدد کوانتومی مغناطیسی  $m$  می باشد. تابع شعاعی فراتر از یک شعاع خاص  $r_c$  صفر می شود. دقت نتایج برای یک سیستم بر مبنای اوربیتال های اتمی وابسته به اندازه و شکل پایه هاست. اندازه تعداد پایه ها بر مبنای زتای (ز) چند گانه می باشد [۵۴].

### ۳-۷-۱-۲ اوربیتال زتای یگانه (sz)

مجموعه پایه ی زتای یگانه (sz) ، آرایش الکترون های لایه ظرفیت را پوشش می دهد که محتوای همه پوسته های باز و در بعضی مواقع پوسته های بسته با انرژی بالا از قبیل لایه d در عناصر واسطه می باشد. این توابع پایه توسط حل معادله ی شعاعی شرودینگر برای اتم با پتانسیل محدود کننده بدست می آید.

### ۳-۷-۱-۳ اوربیتال های زتای دوگانه (DZ)

اوربیتال زتای دو گانه با توجه به ادامه روند شکافت مجموعه پایه ی Gaussian ساخته می شود . اوربیتال شکافت، با ساختن یک پایه ی اوربیتالی تحلیلی که به آرامی در شعاع  $r_{split}$  ، اوربیتال زتای اولیه را منطبق میکند، به دست می آید. شکل تابع استفاده شده برای اوربیتال شکافت به صورت زیر است :

$$R_l^{2\xi}(r) = \begin{cases} r^l(a_l - b_l r^2) & \text{if } r < r_l^{split} \\ R_l^{1\xi}(r) & \text{if } r \geq r_l^{split} \end{cases} \quad (38-3)$$

ثابت های  $a_l$  و  $b_l$  با استفاده از پیوستگی توابع موج و مشتقات آن ها در  $r_l^{split}$  تعیین می شود . تابع شعاعی دومین زتا  $\xi$  ، یعنی  $R_l^{2\xi}$  در  $r \geq r_l^{split}$  دنباله ای مشابه اولین زتا  $\xi$  دارد . شعاع شکافت  $r_l^{split}$  توسط پارامتر نرم شکافت تعیین می شود. این پارامتر شعاع انطباق ( $I_m$ ) یک اوربیتال تحلیلی که اوربیتال زتای اولی به پایه ی زتای دو گانه می شکافت ، پیدا می کند . شعاع انطباق  $I_m$  با مشخص شدن اینکه روند شکافت اوربیتال نسبت به روند اوربیتال زتای اولی باید دارای مقدار نرم شکافت<sup>۱</sup> باشد، تعیین می شود. مقدار معتبر نرم شکافت در بازه ی بین ۰ تا ۱ به غیر از شامل شدن ۰ و ۱ قرار دارد .  $I_c$  ، شعاع محدود کننده اوربیتال زتای اولی و  $I_m$  شعاع محدود کننده اوربیتال زتای دومی می باشد. مقدار  $I_c$  توسط انرژی برانگیختگی و مقدار  $I_m$  توسط پارامتر نرم شکافت کنترل و تعیین می شود.

\split-norm



### ۳-۷-۲ شبه پتانسیل

پتانسیل کولنی قوی و الکترون های مغزی به شدت مقید در اتم ها باعث تغییراتی بسیار سریع در توابع موج با تعداد زیادی گره می شوند. در نتیجه به تعداد زیادی توابع پایه برای توصیف نیاز داریم. برای کاهش تعداد توابع پایه از روش شبه پتانسیل استفاده می کنیم. برای کاهش تعداد حالت ها در محاسبات می توان الکترون های یک اتم را به الکترون های ظرفیت و مغزی تقسیم کرد. الکترون های ظرفیت الکترون هایی هستند که پوسته های خارجی اتم را اشغال می کنند و مسئول پیوند های شیمیایی می باشند. بنابراین خواص الکترونی این حالت ها به میزان بسیار زیادی به محیط شیمیایی آن ها بستگی دارد. اما الکترون های مغزی الکترون هایی هستند که پوسته های داخلی اتم و نزدیک به هسته را اشغال می کنند و در پیوند های شیمیایی مشارکت ندارند. خواص الکترونی این حالت ها به میزان بسیار جزئی به محیط شیمیایی آن ها بستگی دارد. پس می توان فرض کرد که پتانسیل الکترون های مغزی مستقل از محیط است، در نتیجه می توان الکترون های مغزی را از محاسبات حذف کنیم و فقط الکترون های ظرفیت را در نظر بگیریم. پس می توان پتانسیل ناشی از الکترون های مغزی و ظرفیت را با پتانسیل موثر جایگزین کرد. این پتانسیل در محل هسته تکینه است اما از آنجا که خواص الکترونی مولکول ها و جامدات توسط چگالی بار در ناحیه ی پیوند تعیین می شود، نیاز به توصیف دقیق چگالی بار در نزدیکی هسته وجود ندارد بنابراین می توان این پتانسیل موثر را با شبه پتانسیل  $V_{pp}$ ، جایگزین کرد تا از تکینگی در هسته جلوگیری شود. در نتیجه در فواصل دورتر از هسته پتانسیل صحیح را ایجاد کند. به اتمی که هسته و الکترون های مغزی آن توسط شبه پتانسیل جایگزین شود شبه اتم می گویند. در SIESTA شبه پتانسیل های ترولیر-مارتین<sup>1</sup> استفاده می شود [۵۸،۵۷].

---

<sup>1</sup>Troullier-Martin



# فصل چهارم

## نتایج:

بررسی خواص الکترونی و مغناطیسی نانوصفحات  
نیتريد بور BN خالص و آلايش يافته با عناصر واسطه

با ورود به صنعت میکرو الکترونیک به عرصه نانو تحول شگرف در این صنعت رخ داد. در مقیاس نانو مواد خواص منحصر به فردی پیدا می کنند. در این مقیاس که قابل مقایسه با ابعاد اتمی است طبیعی است که پارامترها و خواص کوانتومی همچون اسپین از اهمیت برخوردار می شود. با مطرح شدن حوزه جدیدی به نام اسپین ترانزیستور مباحث جدیدی در طراحی و ساخت و تولید قطعات الکترونیکی بر این مبنا بنا گردید. اسپین ترانزیستور حوزه نسبتاً جدیدی است که مبنای آن بر اساس کنترل جریان اسپینی علاوه بر جریان بار حاملها و استفاده از خاصیت بار و اسپین حاملها تواما در قطعات الکترونیکی همچون ترانزیستورها و دیوها می باشد. مزیت استفاده از حامل بار و اسپین تواما در یک قطعه باعث افزایش پردازش اطلاعات و قطعاتی با سرعت سوئیچینگ بالا، همچنین مصرف انرژی کمتر و امکان ذخیره سازی اطلاعات بیشتری در فضای محدودتری در مقیاسهای پایین می شود. یک مولفه‌ی مهم در استفاده از اسپین حاملها در قطعات اسپین ترانزیستور، تزریق اسپین قطبیده از یک منبع فرومغناطیس می باشد. یک روش تزریق اسپین استفاده از مواد فرومگنتیت و عناصر واسطه ای است که تراز d آنها در حال پر شدن است مثل آهن، کبالت، نیکل و... می باشد.

طیف وسیعی از مواد نیمرسانا با آلایش عناصر واسطه (عناصر مغناطیسی) وجود دارند. که این مواد را عموماً به عنوان نیم رسانا های مغناطیسی رقیق DMS می شناسند. آلایش ترکیبات گروه (III-V) با یونهای مغناطیسی نیز از موضوعات قابل توجه در مطالعات محققان در زمینه DMSهاست. این ترکیبات به دلیل ویژگی منحصر به فردشان از محبوبیت زیادی در ساخت قطعات اپتوالکترونیکی برخوردار هستند. بنابراین معرفی نیمرساناهای گروه (III-V) الایش یافته با عناصر واسطه برای استفاده از پدیده های مغناطیسی که در نیمرساناهای غیر مغناطیسی وجود ندارد را فراهم می کند که امکان استفاده از این ترکیبات را در صنایع اپتوالکترونیک و اسپین ترانزیستور می سازد. می توان از ترکیبات گروه (III-V) به BN اشاره کرد که با توجه به خصوصیات منحصر به فرد و مفید آن

مانند خواص الکتریکی بسیار عالی و داشتن گاف نواری بزرگ ( $4/7\text{eV}$ ) [۶۳] و مستقیم و یونش پذیری بالا و طول پیوند خیلی کم و تراکم پذیری کم و ضریب هدایت گرمایی بالا مورد توجه قرار گرفته است [۲]. مقاومت و کارایی خوب این ماده در دماهای زیاد استفاده از آن را در بسیاری از کاربردهای فن آوری امروزه امکان پذیر ساخته است.

#### ۲-۴ بهینه سازی پارامترها

ابتدا باید تعدادی از پارامترها را به منظور کاهش در زمان محاسبات، افزایش دقت و سرعت همگرایی بهینه کرد. این پارامترها شامل انرژی قطع و تعداد نقاط شبکه در فضای وارون است که به طور مختصر توضیحی در مورد هر یک ارائه خواهیم کرد.

#### ۱-۲-۴ انرژی قطع

برای محاسبه بسیاری از کمیت های فیزیکی چگالی بار، انرژی و پتانسیل در ساختار های متناوب و دوره ای، همچنین تبدیل فوریه کمیت های فیزیکی از فضای وارون به حقیقی و بالعکس نیاز به محاسبه انتگرالهای موجود در این فضا ها می باشیم، به منظور محاسبه این انتگرالها این فضا را شبکه بندی می کنیم. فاصله این نقاط در فضای حقیقی در فضای شبکه بندی شده را با  $\Delta x$  نشان می دهیم. و رابطه آن با انرژی قطع به صورت زیر است:

$$K_c = \frac{\pi}{\Delta x} \rightarrow E_{cut} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \rightarrow \text{if } m, \hbar = 1 \rightarrow \Delta x = \frac{\pi}{\sqrt{2E_{cut}}} \quad (1-4)$$

در رابطه (۱-۴)،  $K_c$  بردار موج تخت قطع و  $E_{cut}$  انرژی قطع می باشد. با زیاد شدن مقدار انرژی قطع فاصله نقاط در شبکه حقیقی کمتر و در نتیجه تعداد بیشتری از این نقاط در انتگرال گیری مشارکت می کنند و همین امر باعث افزایش دقت انتگرال گیری در شبکه حقیقی می شود.

## ۲-۲-۴ بردار شبکه بندی و تعداد نقاط $k$ در فضای وارون

به دلیل زیاد بودن تعداد اتم ها و نیز تعداد الکترونها در یک جامد تناوبی و از آنجا که توابع موج تک ذره ای روی کل جامد گسترده شده است باید برای محاسبه کمیت های مثل چگالی بار  $n(r)$  در نقطه  $r$ ، تعداد زیادی توابع موج که به صورت محدود در فضا گسترده شده است، محاسبه شود. با استفاده از قضیه بلاخ رابطه (۲-۴)، می توانیم مساله محاسبه  $N \sim 10^{23}$  تعداد تابع موج تک ذره ای  $\psi_i(r)$  را به مساله  $\psi_{nk}(r)$  در منطقه اول بریلئون و به ازای تعداد محدودی نوار کاهش دهیم.

$$\psi_n(k, r + R) = \psi_n(k, r) e^{(ik.R)} \quad (2-4)$$

با فرض داشتن توابع موج در تعداد محدودی از این نقاط بایستی فضای وارون را شبکه بندی کنیم. روشی که در کد SIESTA برای ایجاد شبکه نقاط  $k$  ارائه شده روش منخارست پک<sup>1</sup> می باشد [۵۹]. راستای آزادی در حالت کلی برای شبکه بندی یک ساختار به صورت  $N \times M \times K$  می باشد. که برای ساختار های دو بعدی مانند نانو صفحات با دو درجه آزادی به صورت  $(1 \times N \times M)$  می باشد.

## ۳-۲-۴ تعیین پارامترهای ورودی نانو صفحه BN خالص و آرایش یافته

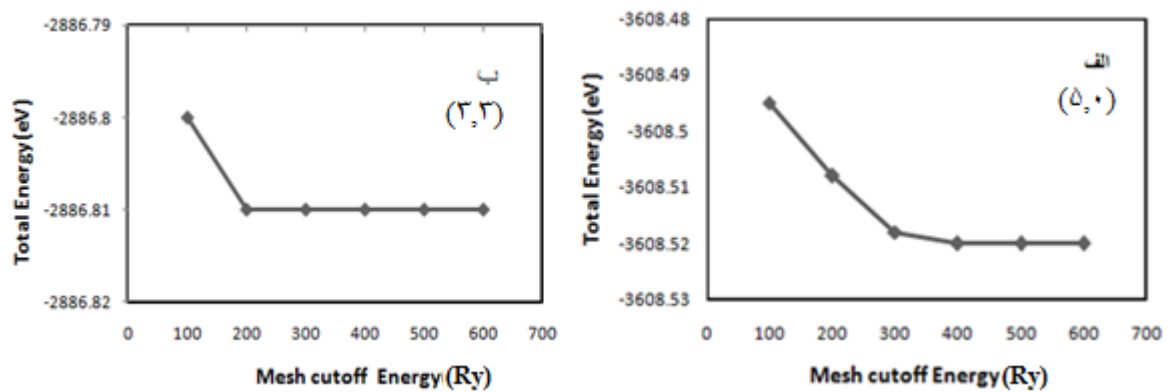
### ۱-۳-۲-۴ انرژی قطع

از بین نانو صفحات زیگزاگ  $(n, 0)$  و دسته صندلی  $(n, n)$  خالص BN، نانو صفحه زیگزاگ خالص  $(5, 0)$  و یک نانو صفحه دسته صندلی  $(3, 3)$  تعیین کردیم علت انتخاب این دو نانوصفحه ایت است که اولاً طول هر دو نانو صفحه تقریباً یکسان است دوماً از لحاظ تعداد اتم ها نیز تقریباً تعداد اتم های یکسانی دارند که برای محاسبات دیگر نانو صفحات در حضور و عدم حضور ناخالصی از این مقادیر بهینه شده استفاده کردیم.

---

<sup>1</sup>. Monkarest pak

با انتخاب درست در پارامتر انرژی قطع، باعث افزایش سرعت همگرایی و کاهش خطا در امر محاسبات می شویم. به منظور یافتن انرژی قطع بهینه شده، به ازای تعداد نقاط قطع  $k$  معین و همچنین دیگر پارامترها به غیر از انرژی قطع در فایل ورودی، پارامترهای ورودی دیگر را نیز دقیق و بالا در نظر گرفتیم تا خطایی در محاسبات صورت نگیرد، و با تغییر دادن انرژی قطع در هر مرحله، به بررسی انرژی کل که به ازای انرژی قطع های متفاوت پرداختیم. نتایج حاصل شده برای دو نوع نانو صفحه ی خالص، در جدول و شکل (۴-۱) گزارش شده است.



شکل ۴-۱: نمودار انرژی قطع بر حسب انرژی کل، الف) نانوصفحه خالص (۵,۰) ب) نانوصفحه خالص (۳,۳)

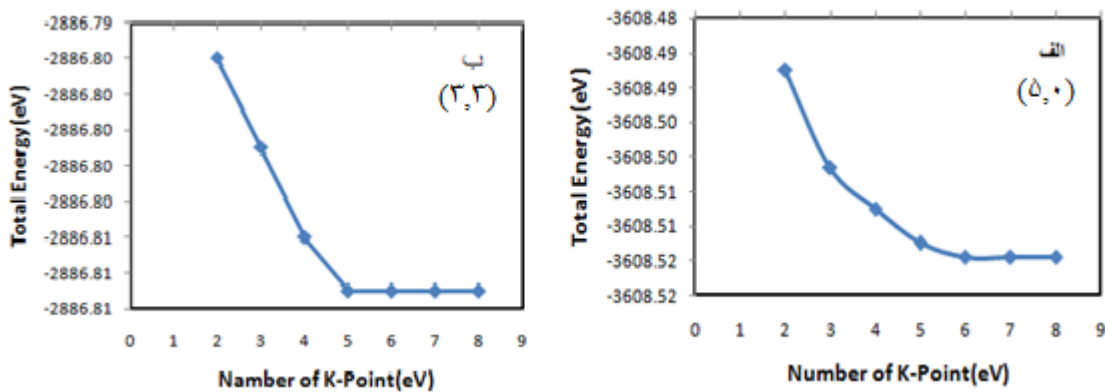
جدول ۴-۱: انرژی قطع بر حسب انرژی کل، نانوصفحه خالص (۵,۰) و نانوصفحه خالص (۳,۳)

انرژی قطع (Ry)	۱۰۰	۲۰۰	۳۰۰	۴۰۰	۵۰۰	۶۰۰
انرژی کل (eV) (۳,۳)	-۲۸۸۶/۸۰۵	-۲۸۸۶/۸۱۱	-۲۸۸۶/۸۱۳	-۲۸۸۶/۸۱۴	-۲۸۸۶/۸۱۴	-۲۸۸۶/۸۱۴
انرژی کل (eV) (۵,۰)	-۳۶۰۸/۴۵۹	-۳۶۰۸/۵۰۸	-۳۶۰۸/۵۱۸	-۳۶۰۸/۵۲۰	-۳۶۰۸/۵۲۰	-۳۶۰۸/۵۲۰

باتوجه به جدول بالا و نمودار شکل (۴-۱)، تغییرات انرژی کل بر حسب انرژی قطع برای هر دو نانو صفحه ی زیگزاگ و دسته صندلی BN تقریباً از  $400 \text{ Ry}$  به بعد مقادیر یکسان است و بنابراین در محاسبات مقدار  $400 \text{ Ry}$  را به عنوان انرژی قطع بهینه انتخاب کردیم.

## ۲-۳-۲-۴ بردار شبکه بندی و تعداد نقاط k در فضای وارون

بعد از بهینه سازی انرژی قطع، مرحله بعدی بهینه سازی تعداد نقاط k در هر راستا از فضای وارون است. روشی که در کد SIESTA برای ایجاد شبکه نقاط k ارائه شده روش منخارست پک است که در فصل دوم توضیح داده شده است. از آنجا که ساختار مورد نظر نانو صفحه است و دو بعدی می باشد. شرایط مرزی اعمال شده به این صورت است که از سه راستای a، b و c فقط در یک راستای a به اندازه کافی خلا منظور شده تا از برهمکنش در این راستا جلوگیری شود. حال همانند بهینه سازی انرژی قطع ابتدا تمامی پارامترها از جمله انرژی قطع بهینه شده را در فایل ورودی وارد می کنیم، و با توجه به راستای آزادی نانو صفحه که به صورت  $1 \times N \times N$  است با تغییر دادن N در هر مرحله و بررسی انرژی کل مقدار بهینه را برای بردار شبکه بندی پیدا می کنیم. لازم به ذکر است که از این دو پارامتر بهینه شده برای محاسبات دیگر در حضور و عدم حضور ناخالصی استفاده نموده ایم. نتایج برای هر دو نانو صفحه خالص در جدول و شکل (۲-۴) گزارش شده است.



شکل ۲-۴: نمودار تعداد نقاط k بر حسب انرژی کل، الف) نانو صفحه خالص (۵,۰) ب) نانو صفحه خالص (۳,۳)



جدول ۴-۲: تعداد نقاط k برحسب انرژی کل، نانوصفحه خالص (۵,۰) و نانوصفحه خالص (۳,۳)

تعداد نقاط k	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸
انرژی کل (eV) (۳,۳)	-۲۸۸۶/۸۰۱	-۲۸۸۶/۸۰۶	-۲۸۸۶/۸۱۱	-۲۸۸۶/۸۱۳	-۲۸۸۶/۸۱۴	-۲۸۸۶/۸۱۴	-۲۸۸۶/۸۱۴
انرژی کل (eV) (۵,۰)	-۳۶۰۸/۴۹۳	-۳۶۰۸/۵۰۷	-۳۶۰۸/۵۱۳	-۳۶۰۸/۵۱۸	-۳۶۰۸/۵۲۰	-۳۶۰۸/۵۲۰	-۳۶۰۸/۵۲۰

با توجه به جدول بالا و نمودار شکل (۴-۲)، تغییرات انرژی کل بر حسب تعداد نقاط k برای هر دو نانو صفحه ی زیگزاگ و دسته صندلی BN از ۶ به بعد مقادیر یکسان است و بنابراین در محاسبات برای N مقدار ۶ را به عنوان تعداد نقاط k بهینه انتخاب کردیم. برای نمونه های آرایش شده نیز همین مقادیر را در نظر گرفتیم.

#### ۴-۲-۳-۳ مجموعه پایه ها

یکی دیگر از کمیت هایی که به افزایش دقت محاسبات کمک می کند انتخاب یک پایه مناسب به ازای اوربیتال های اتم های تشکیل دهنده ساختار مورد نظر است. همان طور که در فصل سوم توضیح داده شده است کد SIESTA توابع موج تک ذره ای کوهن-شم را برحسب ترکیب خطی از پایه های اوربیتال های اتمی بسط می دهد. پایه های اتمی می تواند توسط تعدادی از پایه های چند گانه زتا بسط داده شود. زتای دوگانه قطبیده (DZP) عموماً جوابی با کیفیت بالا با هزینه محاسباتی کم (زمان) فراهم می کند. پس در تمام محاسبات از این پایه به ازای اوربیتالهای اتمی، بهره برده ایم.

### ۳-۴ بررسی خواص الکترونی نانو صفحه های خالص BN (زیگزاگ و دسته صندلی)

#### ۱-۳-۴ بهینه سازی ساختارها

بعد از بهینه سازی پارامتر های مورد نیاز برای محاسبات ، قدم بعدی بهینه سازی ساختار و موقعیت اتم هاست، که با بهینه کردن ساختار می توان به جایگاه اتمی، ثابت شبکه ی تعادلی و همچنین طول پیوندهای اتمی، به منظور بررسی خواص الکترونی دست یافت. مهمترین پارامترهایی که برای محاسبات نانو صفحه های خالص (دسته صندلی و زیگزاگ) در فایل ورودی بایستی در نظر گرفته شود در جدول (۳-۴) آمده است.

جدول ۳-۴: پارامترهای ورودی محاسبات، برای نانو صفحه های (دسته صندلی - زیگزاگ) BN خالص

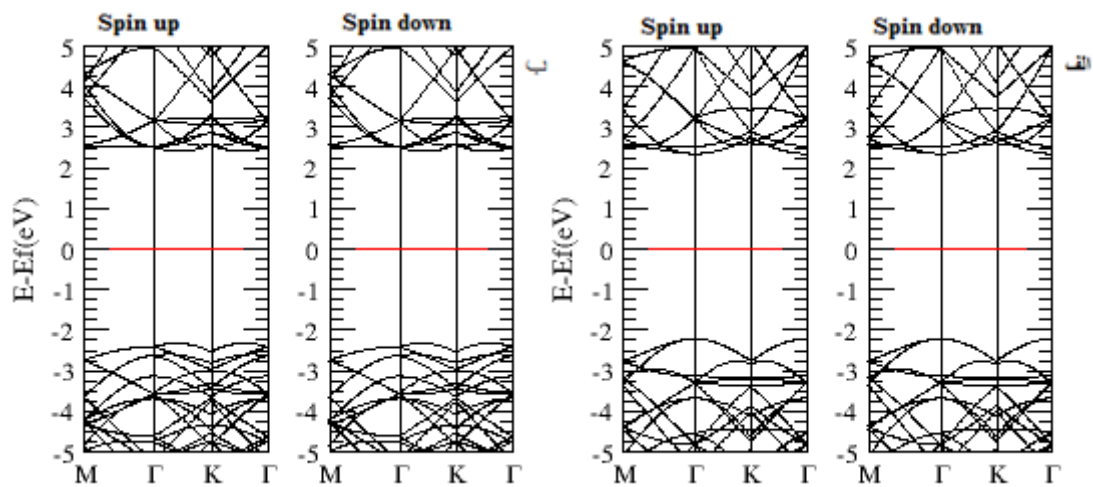
تقریب کد $\Leftarrow$	شبه پتانسیل	روش دینامیکی مولکولی (MD) $\Leftarrow$	شیب همیوگ (CG)
تابعی همبستگی-تبادلی $\Leftarrow$	GGA(PBE)	همگرایی نیرو $\Leftarrow$	۰,۰۴ eV/ang
بردار شبکه بندی فضای k $\Leftarrow$	۱×۶×۶	مجموعه پایه ها $\Leftarrow$	دو گانه قطبیده (DZP)
انرژی قطع $\Leftarrow$	۴۰۰ Ry	آرایش لایه ظرفیت اتم (B) $\Leftarrow$	۲s <sup>۲</sup> ۲p <sup>۱</sup>
همگرایی چگالی بار $\Leftarrow$	۱۰ <sup>-۵</sup>	آرایش لایه ظرفیت اتم (N) $\Leftarrow$	۲s <sup>۲</sup> ۲p <sup>۲</sup>

### ۲-۳-۴ خواص الکترونی نانو صفحه زیگزاگ و دسته صندلی خالص BN

بعد از بهینه سازی ساختار با قرار دادن پارامترهای ساختاری بهینه شده به بررسی و مطالعه خواص فیزیکی همچون خواص الکترونی می پردازیم. در این بخش به مطالعه ساختار نواری و چگالی حالت های کلی و جزئی نانو صفحه خالص زیگزاگ و دسته صندلی خالص BN می پردازیم.

## ۱-۲-۳-۴ بررسی ساختار نواری

با بررسی ساختار نواری می توان به مقدار گاف نواری و روند تغییرات آن، مستقیم یا غیر مستقیم بودن آن دست یافت. ساختار نواری بدست آمده برای نانوصفحه زیگزاگ و دسته صندلی در شکل ۳-۴ آمده است.



شکل ۳-۴: ساختار نواری الف) نانوصفحه خالص BN (۳,۳) ب) نانوصفحه خالص BN (۵,۰)

در این نمودارها ساختار نواری سطح انرژی صفر به عنوان موقعیت تراز فرمی می باشد، که با خط افقی مستقیم نشان داده شده است. در نیم رسانا های ذاتی چون مقدار چگالی الکترون ها با حفره ها برابر است تراز فرمی در وسط گاف نواری بین نوار ظرفیت و رسانش قرار می گیرد. نیم رسانای نوع n که چگالی الکترونها بیشتر از حفره هاست تراز فرمی به نوار رسانش و در نیم رسانای نوع p که چگالی حفره ها بیشتر از الکترونهاست تراز فرمی به نوار ظرفیت نزدیک تر است. مقدار گاف نواری و نوع آن (مستقیم (م) و غیر مستقیم (غ م)) و موقعیت تراز فرمی در جدول ۴-۴ برای نانو صفحه خالص BN (۳,۳) و (۵,۰) گزارش شده است.

جدول ۴-۴: مقدار گاف نواری و موقعیت تراز فرمی برای الف) نانوصفحه خالص BN (۳,۳) ب) نانو صفحه خالص BN (۵,۰)

مقایسه	موقعیت تراز فرمی (eV)	گاف اسپین پایین (eV)	گاف اسپین بالا (eV)	نانوصفحه
۴/۶ (۱۳)م	-۳/۵۲۱۷	۴/۶م	۴/۶م	BN (۳,۳)
۴/۷۱ (۶۳)م	-۳/۵۱۸۹	۴/۷م	۴/۷م	BN (۵,۰)

در مرجع شماره ۱۳ برای نانو صفحه دسته صندلی (۱۲×۱۲) BN گاف نواری حالت خالص  $eV$  ۴/۶ و در مرجع ۶۳ برای نانو صفحه خالص (۸,۰)  $eV$  ۴/۷۱ گزارش داده شده است.

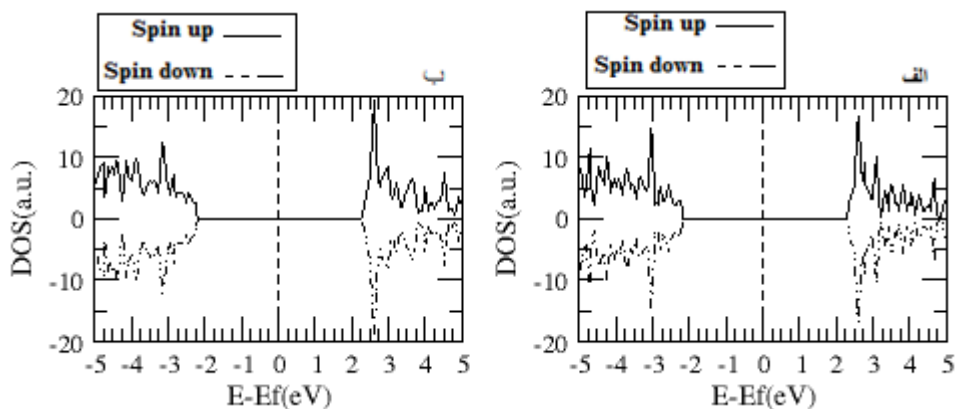
### ۲-۲-۳-۴ محاسبه چگالی حالت های کلی (DOS) و جزئی (PDOS)

یکی دیگر از مهمترین کمیت هایی که در قسمت خواص الکترونی مورد بحث قرار می گیرد، محاسبه چگالی حالتها می باشد. منظور از چگالی حالت های یک سیستم تعداد حالت های الکترونی در دسترس در واحد حجم در واحد انرژی می باشد که در اطراف یک انرژی می تواند وجود داشته باشد. چگالی حالت صفر بدین معناست که هیچ حالتی برای اشغال در نوار انرژی مورد نظر وجود ندارد. چگالی حالت های غیر صفر زیر تراز فرمی مربوط به نوار ظرفیت می باشد که در دمای مطلق  $T=0$  کاملاً پر هستند و چگالی حالت های غیر صفر بالای تراز فرمی مربوط به نوار ظرفیت می باشد که در دمای مطلق  $T=0$  کاملاً خالی هستند. چگالی حالت های یک ترکیب مجموع چگالی حالت های جزئی اتم های تشکیل دهنده آن است و چگالی حالت های یک اتم مجموع چگالی حالت های جزئی اوربیتال های اتمی آن اتم می باشد.

چنانچه چگالی حالت های کلی یک سیستم برای اسپین بالا و پایین برای تمام انرژی ها متقارن باشد به این معناست که سیستم هیچ خصالت مغناطیسی از خود نشان نمی دهد. از روی چگالی حالت های

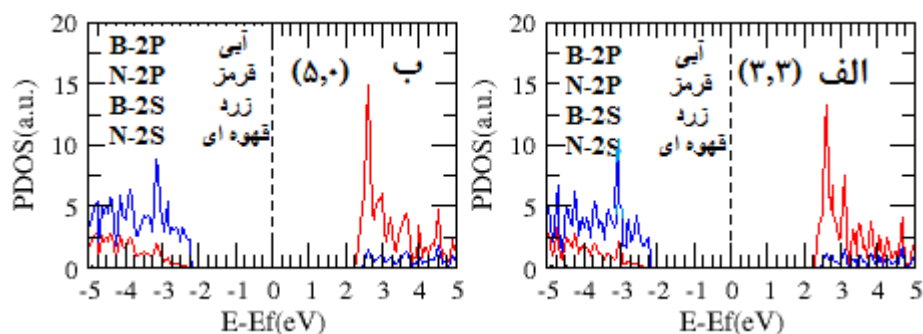
کلی می توان تشخیص داد کدام اتم نقش بیشتری در تشکیل نوارهای انرژی رسانش و ظرفیت دارد و از روی چگالی حالت های جزئی می توان سهم اوربیتالی آنها را در تشکیل نوارهای انرژی رسانش و ظرفیت مشخص کرد. اما اهمیت بیشتر مربوط به چگالی حالت های اطراف تراز فرمی است زیرا بسیاری از خواص از جمله رسانش الکتریکی به آن وابسته است.

نمودار چگالی حالت های کلی برای نانو صفحه ی دسته صندلی (۳,۳) و زیگزاگ (۵,۰) در شکل ۴-۴ رسم شده است. همچنین نمودار چگالی حالت های جزئی برای نانو صفحه ی دسته صندلی (۳,۳) و زیگزاگ (۵,۰) در شکل ۵-۴ رسم شده است. در تمامی نمودار ها خط چین عمودی موقعیت تراز فرمی را نشان می دهد.



شکل ۴-۴: نمودار چگالی حالت های کلی (الف) نانو صفحه دسته صندلی (۳,۳) (ب) نانو صفحه زیگزاگ (۵,۰)

همان طور که در شکل ۴-۴ و نمودارهای ساختار نواری این دو نانو صفحه مشاهده می کنید چون حالت اسپین بالا و پایین کاملاً متقارن است چگالی حالت های جزئی آنها فقط به ازای اسپین بالا رسم شده است.



شکل ۴-۵: نمودار چگالی حالت های جزئی الف) نانوصفحه دسته صندلی (۳,۳) ب) نانو صفحه زیگزاگ (۵,۰)

در هر دو نانو صفحه مورد بررسی نمودار چگالی حالت های اسپین بالا و پایین کاملاً متقارن بوده در نتیجه هیچ نوع قطبش اسپینی مشاهده نشده است پس نانو صفحه های مذکور خصلت مغناطیسی از خود نشان نمی دهد. برای مشخص شدن سهم اوربیتالی تک تک اتم ها در شکل گیری چگالی حالت های ایجاد شده در نوارها نیاز به رسم چگالی حالت های جزئی داریم که در شکل ۴-۵ رسم شده است. همانطور که در این نمودار مشاهده می کنید بیشترین سهم در چگالی حالتها، در نوار ظرفیت مربوط به اوربیتالهای ۲p اتم N و در نوار رسانش مربوط به ۲p اتم B می باشد. به طور کلی حالت های اطراف تراز فرمی در هر دو نوار ناشی از هیبریداسیون اوربیتالی بین ۲p اتم N و ۲p اتم B می باشد. با توجه به نمودارها نقش چگالی حالت های اوربیتال های ۲s اتم N و ۲s اتم B در دو نوار در بازه انرژی رسم شده بسیار اندک است و می توان نتیجه گرفت که این حالت ها در ناحیه مغزی توزیع شده اند که این موضوع به جایگزیدگی الکترون های این اوربیتال ها اشاره دارد. در مقاله ۱۳ که در فصل اول آورده ایم مشاهده می کنیم که چگالی حالت ها که در این مقاله برای حالت خالص نانو صفحه رسم کرده اند کاملاً متقارن است و در حالت خالص هیچ گشتاور مغناطیسی ایجاد نشده است و با نتیجه ای که ما در این پژوهش گرفتیم کاملاً مطابقت دارد.

#### ۴-۴ بررسی خواص الکترونی و مغناطیسی نانو صفحات BN آلایش یافته با عناصر واسطه

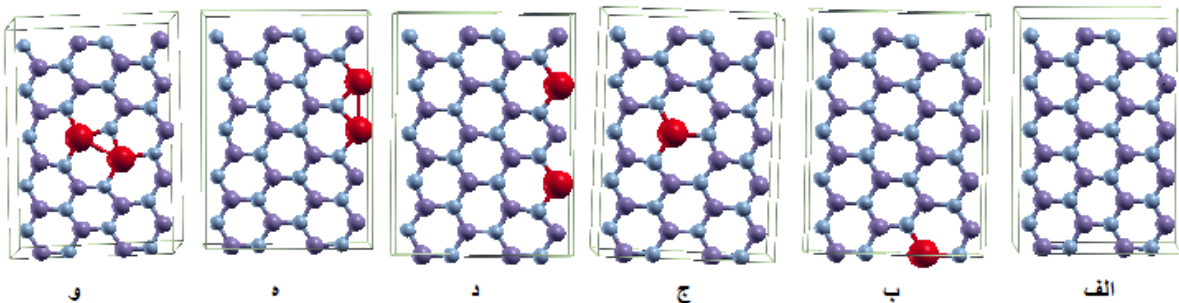
نیم رساناهای رقیق شده مغناطیسی از اهمیت بالایی برخوردار است چرا که در صنعت نوپای اسپین ترونیک که در فصل های قبل به آن اشاره شده است کاربرد فراوانی دارد. در میان این نیم رساناها BN به دلیل گاف نواری پهن آن را به یک ماده میزبان مناسب برای آلایش با عناصر واسطه تبدیل کرده است. آلایش نانو ساختار های این ماده بیشتر بر روی نانو روبان ها و نانو لوله ها صورت گرفته است. با توجه به ویژگی ها و خواص و شکل ساختاری نانو صفحه و کارهایی که بر روی آلایش این شکل ساختاری در نیم رسانای مورد نظر شده است. قصد داریم به بررسی خواص الکترونی و مغناطیسی آن در حضور عناصر واسطه مغناطیسی بپردازیم. نانو صفحه ای که مورد بررسی قرار گرفت نانو صفحه زیگزاگ (۵,۰) و دسته صندلی (۳,۳) می باشد. در ابتدا قبل از محاسبات پارامترهای ورودی را به منظور انجام محاسبات با دقت کافی تعیین کرده ایم. این پارامترها در جدول ۴-۵ آمده است.

جدول ۴-۵: پارامترهای ورودی محاسبات، برای نانو صفحه های (دسته صندلی - زیگزاگ) BN آلایش یافته با عناصر واسطه

$2s^2 2p^1$	آرایش لایه ظرفیت اتم بورون (B) $\Leftarrow$	شبه پتانسیل	تقریب کد $\Leftarrow$
$2s^2 2p^3$	آرایش لایه ظرفیت اتم نیتروژن (N) $\Leftarrow$	GGA(PBE)	تابعی همبستگی-تبادلی $\Leftarrow$
$3d^4 4s^1$	آرایش لایه ظرفیت اتم کروم (Cr) $\Leftarrow$	$1 \times 6 \times 6$	بردار شبکه بندی فضای k
$3d^5 4s^2$	آرایش لایه ظرفیت اتم منگنز (Mn) $\Leftarrow$	۴۰۰ Ry	انرژی قطع $\Leftarrow$
$3d^6 4s^2$	آرایش لایه ظرفیت اتم آهن (Fe) $\Leftarrow$	$10^{-5}$	همگرایی چگالی بار $\Leftarrow$
$3d^7 4s^2$	آرایش لایه ظرفیت اتم کبالت (Co) $\Leftarrow$	$0.04 \frac{eV}{\text{\AA}}$	همگرایی نیروها $\Leftarrow$
$3d^8 4s^2$	آرایش لایه ظرفیت اتم نیکل (Ni) $\Leftarrow$	شیب همیوگ CG	روش دینامیک مولکولی $\Leftarrow$
$3d^3 4s^2$	آرایش لایه ظرفیت اتم وانادیوم (V) $\Leftarrow$	DZP	مجموعه پایه ها $\Leftarrow$

#### ۴-۴-۱ نانو صفحه BN (۵,۰) آرایش یافته با عناصر واسطه

جهت بررسی آرایش نانو صفحه ی BN (۵,۰) توسط عناصر واسطه ی مغناطیسی (Cr, Mn, Fe, Co) از یک ابر سلول  $1 \times 6 \times 6$ ، که شامل ۲۰ اتم B و ۲۰ اتم N می باشد استفاده کرده ایم. با توجه به اختلاف زیاد شعاع یونی و میزان الکترون خواهی عناصر مورد نظر با اتم های N، جانشین سازی عناصر مغناطیسی به جای اتم های B صورت گرفته است. جایگزینی یک و دو اتم از این عناصر در نانو صفحه (۵,۰) منجر به آرایش ۵٪ و ۱۰٪ در ابر سلولهای انتخابی می شود. آرایش تکی در دو حالت وسط و لبه و آرایش دوتایی در دو فاز فرو مغناطیسی و آنتی فرو مغناطیسی در دو وضعیت لبه و وسط در دو حالت دور و نزدیک انجام گرفته است. در شکل ۴-۶ به ترتیب ساختار ابر سلول آرایش یافته ۵٪ و ۱۰٪ در دو وضعیت دور و نزدیک و ابرسلول خالص برای نانو صفحه (۵,۰) نشان داده شده است. موقعیت اتم های مغناطیسی با رنگ قرمز مشخص گردیده است.



شکل ۴-۶: الف) ساختار خالص نانو صفحه BN (۵,۰) ب) آرایش ۵٪ در لبه ج) آرایش ۵٪ در وسط د) آرایش ۱۰٪ در لبه

در وضعیت دور ه) آرایش ۱۰٪ در لبه در وضعیت نزدیک و) آرایش ۱۰٪ در وسط در وضعیت نزدیک

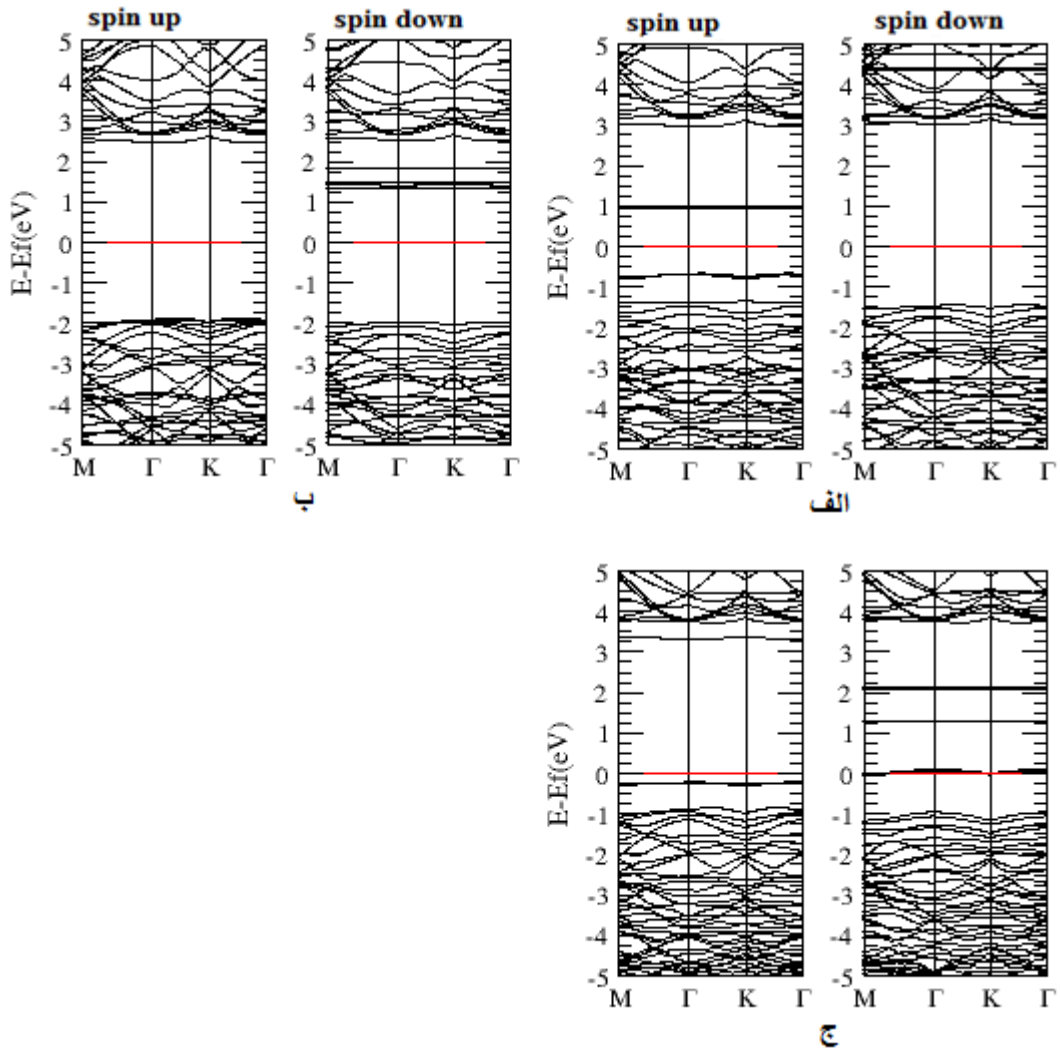


#### ۴-۴-۱-۱ بررسی خواص الکترونی نانو صفحه ی آلایش یافته BN (زیگزاگ و دسته صندلی)

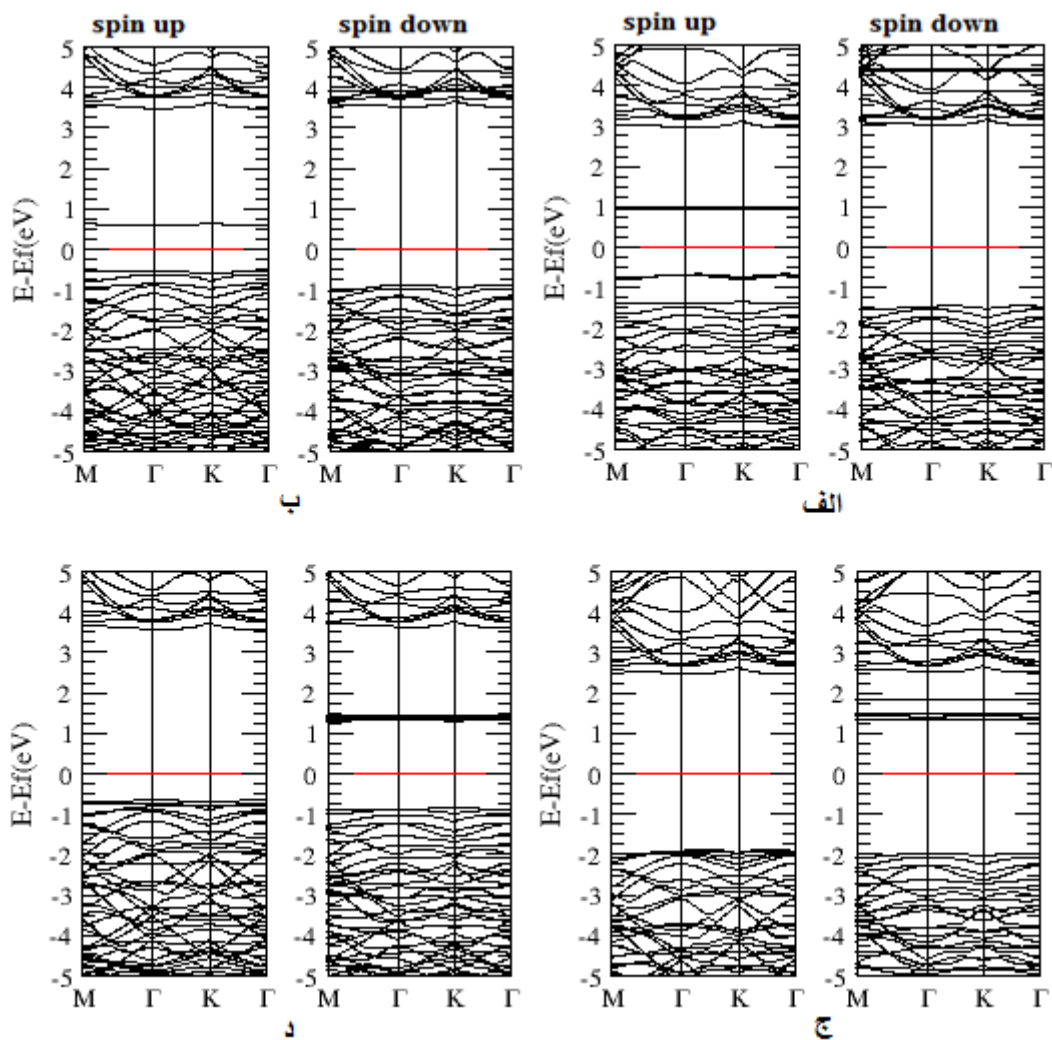
در این قسمت پس از بهینه سازی ساختار به بررسی خواص الکترونی از جمله ساختار نواری و چگالی حالتها می پردازیم. ساختار نواری و چگالی حالتها برای هر دو نانو صفحه مذکور در شکل های ۴-۳ و ۴-۴ نشان داده شده است. با توجه به ساختار نواری اندازه گاف برای نانو صفحه (۵,۰) برای هر دو حالت اسپین بالا و پایین برابر با  $4/7 eV$  و به صورت مستقیم و موقعیت تراز فرمی در انرژی  $3/5189 eV$  - و همچنین اندازه گاف نواری برای نانو صفحه (۳,۳) برای هر دو حالت اسپین بالا و پایین برابر با  $4/6 eV$  و به صورت مستقیم و موقعیت تراز فرمی در انرژی  $3/5217 eV$  - به دست آمده است. با توجه به مقارن بودن چگالی حالتها و گشتاور مغناطیسی بدست آمده در این نمونه ها که در حدود ( $0/00008 \mu_B$ ) می باشد، می توان نتیجه گرفت که هر دو نانو صفحه در حالت خالص دارای خاصیت مغناطیسی نیستند.

#### ۴-۴-۱-۱-۱ ساختار نواری نانو صفحه BN (۵,۰) آلایش یافته

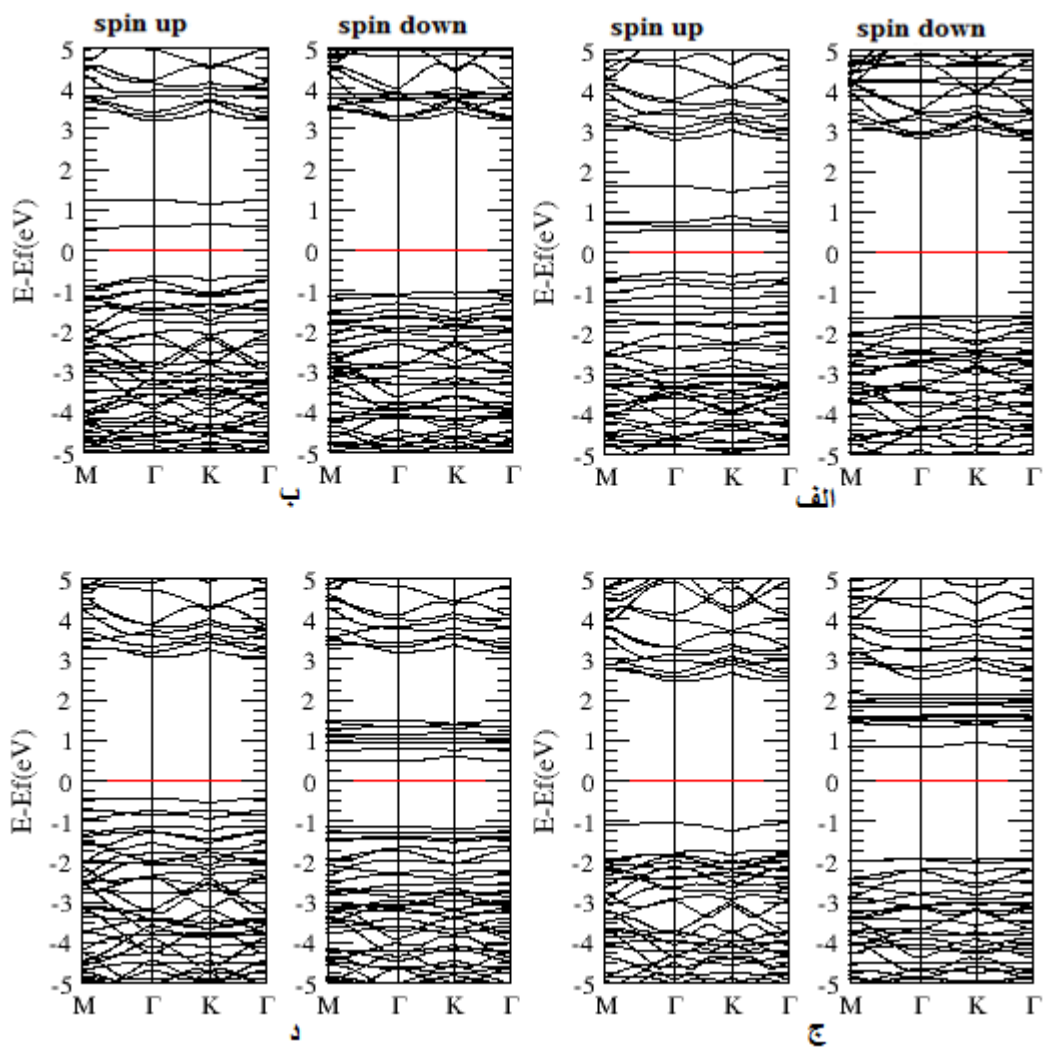
ساختار نواری نمونه های آلایش یافته ۵ و ۱۰ درصد آلایش در دو وضعیت دور و نزدیک بررسی شده است. برای ۱۰ درصد آلایش به دلیل زوج بودن تعداد آلاینده ها محاسبات در دو فاز فرو مغناطیس و آنتی فرو مغناطیس با عناصر واسطه ی مغناطیسی (Cr, Mn, Fe, Co) انجام شده است، که در شکل های ۴-۸ تا ۴-۱۵ ساختار نواری نانو صفحه BN (۵,۰) آلایش یافته رسم گردیده است .



۷-۴: آرایش ۵٪ در موقعیت لبه الف) Cr (ب) Fe (ج) Co

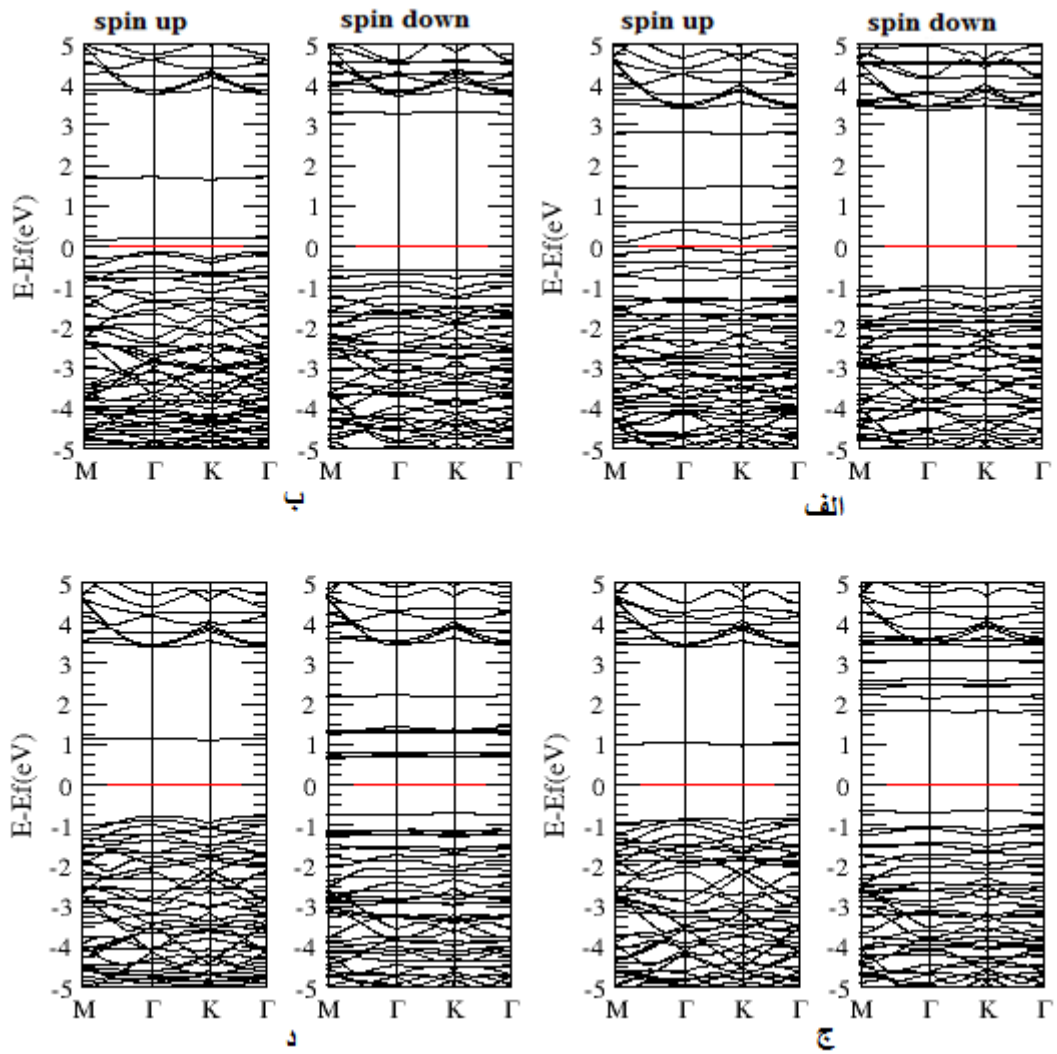


شکل ۴-۸: آرایش ۵٪ در موقعیت وسط الف) Cr ب) Mn ج) Fe د) Co



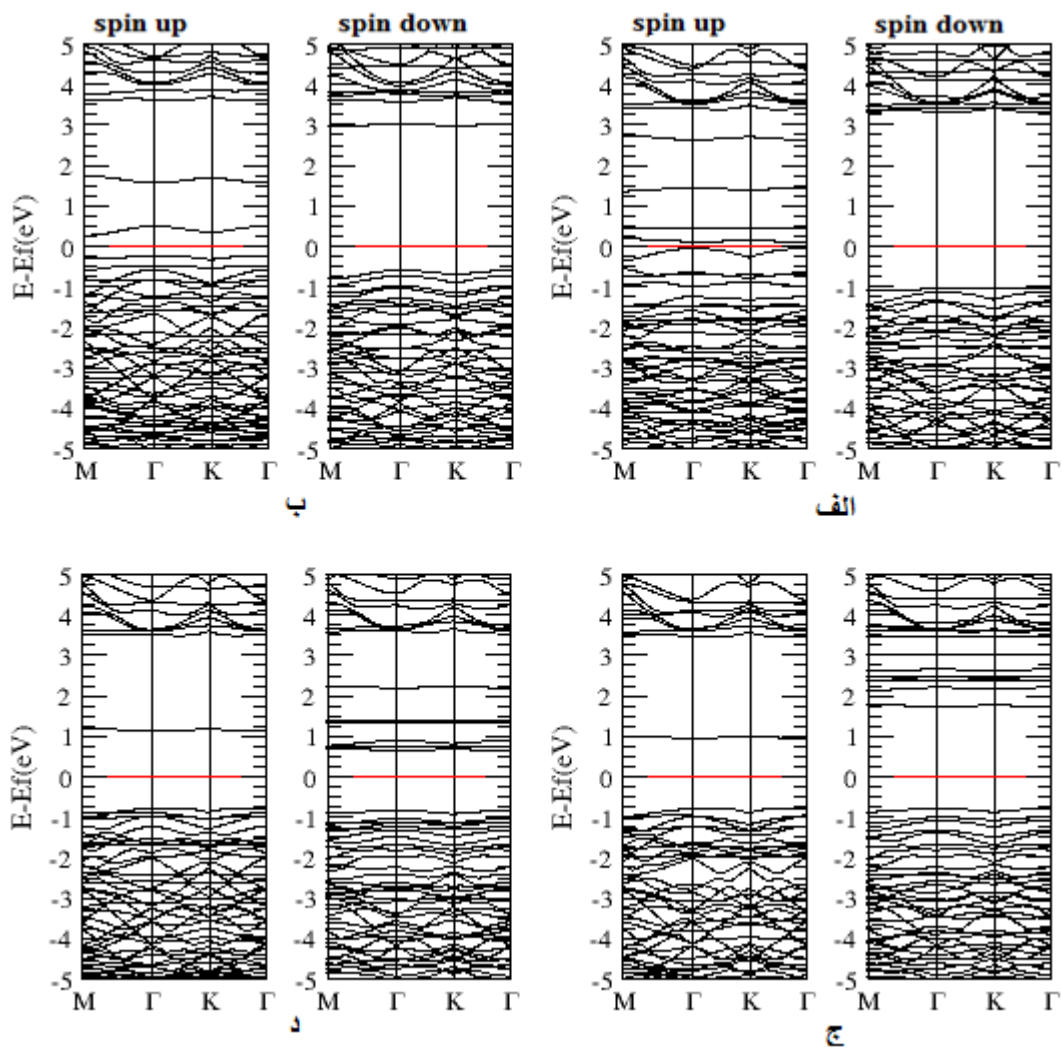
شکل ۴-۹: آرایش ۱۰٪ در موقعیت لبه در وضعیت دور-فاز فرو مغناطیس (الف) Cr (ب) Mn (ج) Fe (د)

Co



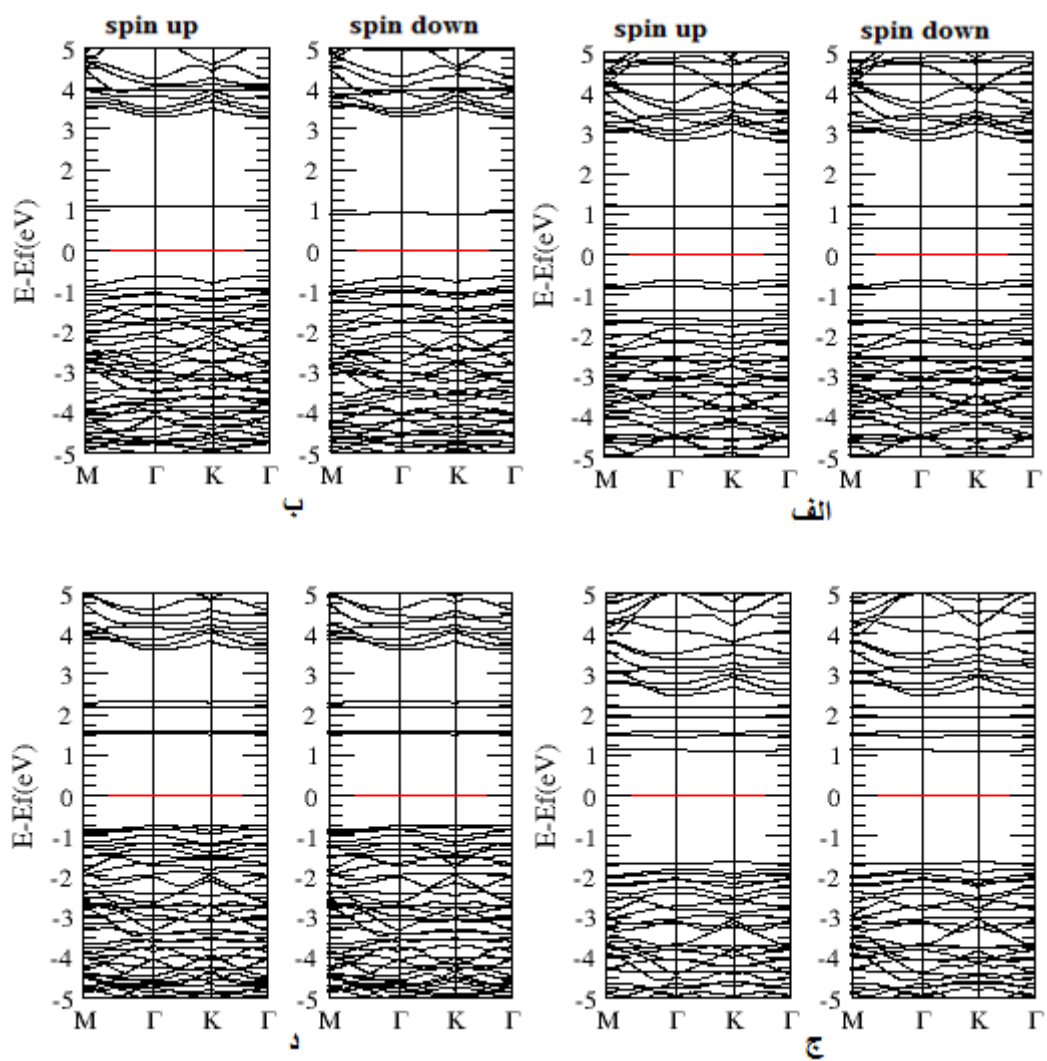
شکل ۴-۱۰: آرایش ۱۰٪ در موقعیت لبه در وضعیت نزدیک-فاز فرو مغناطیس (الف) Cr (ب) Mn (ج) Fe

Co (د)



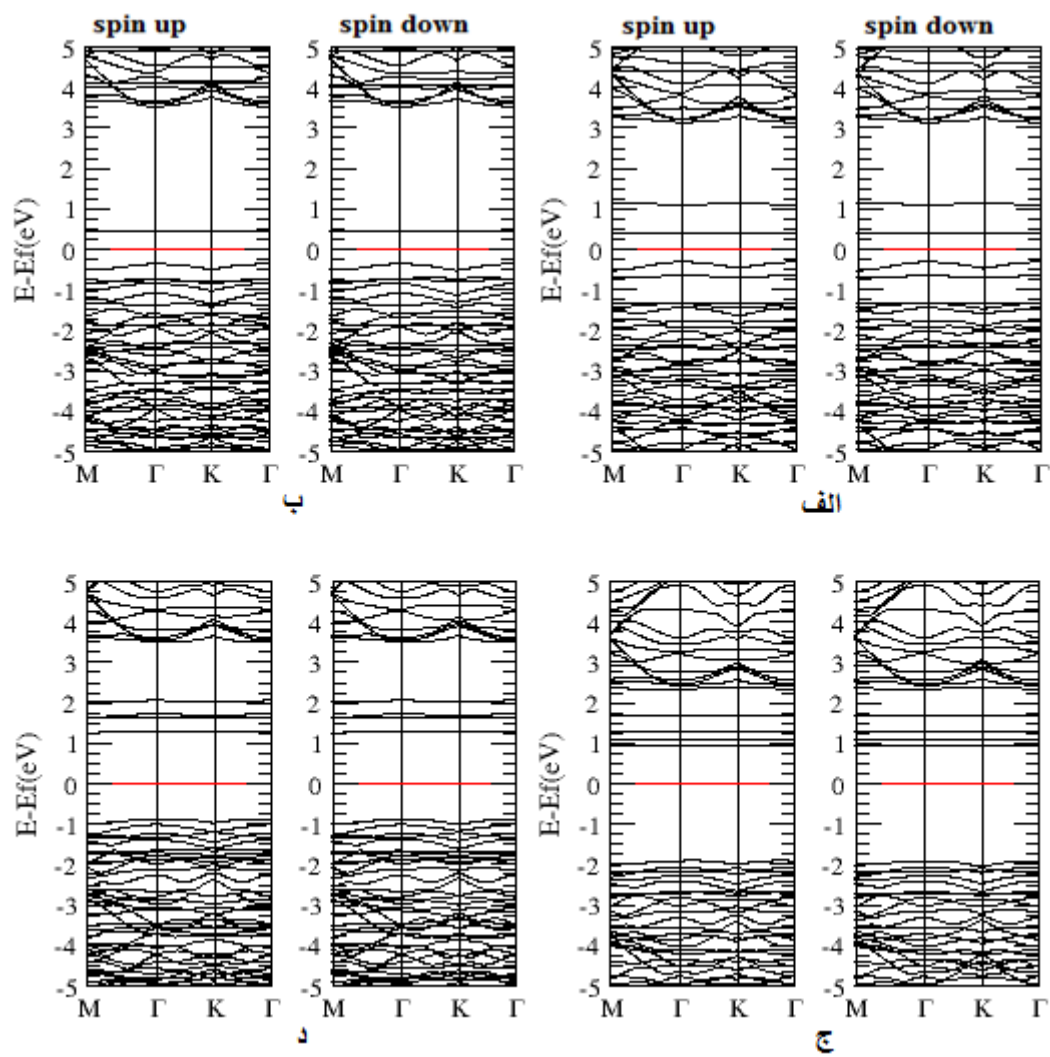
شکل ۴-۱۱: آرایش ۱۰٪ در موقعیت وسط در وضعیت نزدیک-فاز فرو مغناطیس الف) Cr ب) Mn ج) Fe

د) Co



شکل ۴-۱۲: آرایش ۱۰٪ در موقعیت لبه در وضعیت دور-فازآنتی فرو مغناطیس الف) Cr ب) Mn ج)

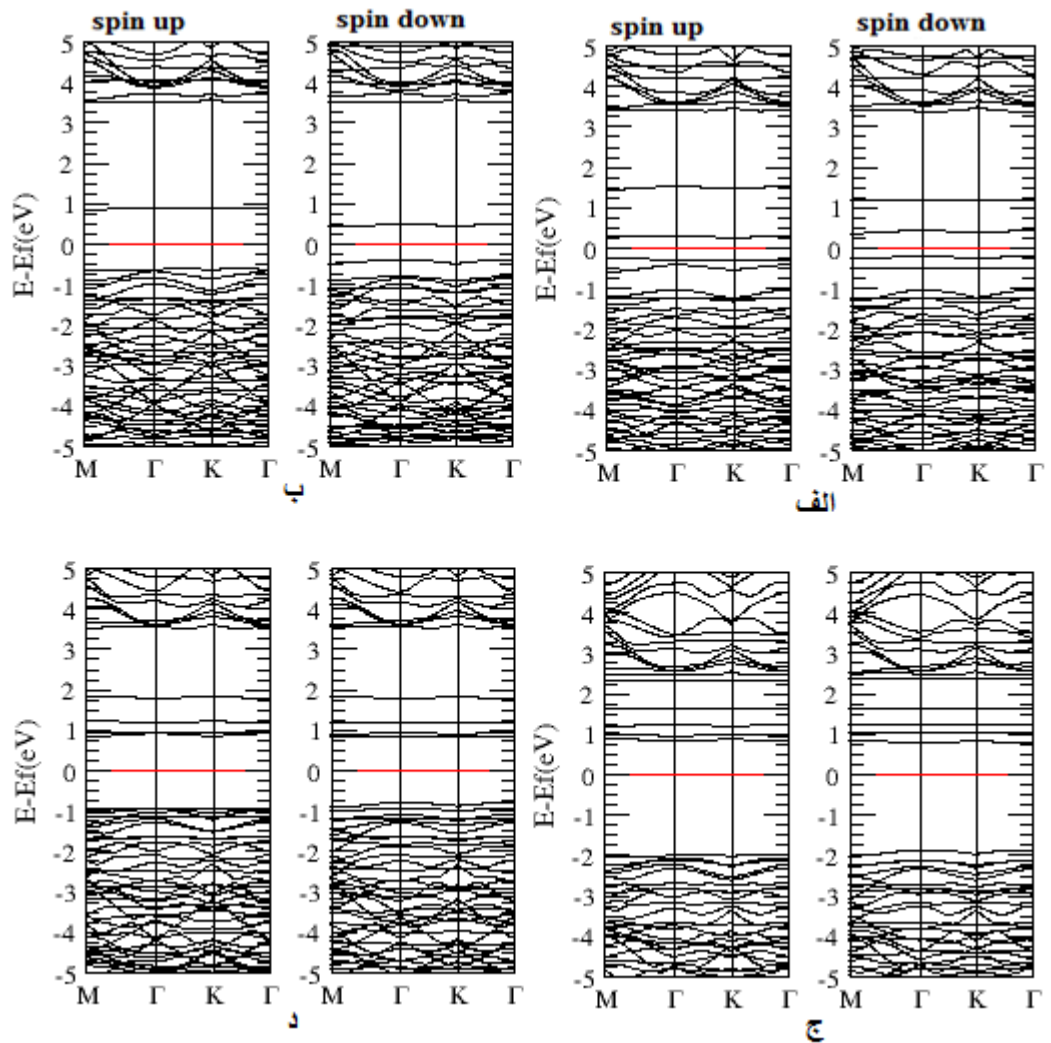
Co د) Fe



شکل ۴-۱۳: ساختار نواری آرایش ۱۰٪ در موقعیت لبه در وضعیت نزدیک-فاز آنتی فرو مغناطیس (الف) Cr

(ب) Mn (ج) Fe (د) Co





شکل ۴-۱۴: ساختار نواری آلایش ۱۰٪ در موقعیت وسط در وضعیت نزدیک فاز آنتی فرو مغناطیس الف) Cr ب) Mn

ج) Fe د) Co

با بررسی ساختار نواری نمونه های آلایش یافته ابر سلول (۵,۰) و مقایسه آن با ساختار نواری نمونه خالص مشاهده شد که نوارهایی در میان گاف نواری خالص ایجاد شده و باعث تغییر شکل ساختار نواری و اندازه گاف انرژی شده است. مقدار و نوع گاف به ازای اسپین بالا و پایین و موقعیت تراز فرمی و رفتار الکترونیکی نمونه آلایش یافته در جداول ۴-۶ و ۴-۷ آمده است در این جداول (م=گاف نواری

مستقیم ، غ م=گاف نواری غیرمستقیم ، DMS =نیم رسانای مغناطیسی رقیق شده NMS =نیم رسانای غیر مغناطیسی ، HM =شبه فلز(نیم فلز)) اشاره دارد.

جدول ۴-۶: گاف نواری وموقعیت تراز فرمی برحسب eV درآلیش ۱۰٪ نانو صفحه BN(۵,۰)-فاز آنتی فرو مغناطیس

رفتار الکترونی	موقعیت تراز فرمی	گاف اسپین پایین	گاف اسپین بالا	آلیش
NMS	-۴/۲۴۰۴	م ۱/۲۶	م ۱/۲۶	درلبه دور-آنتی فرو Cr ۱۰%
DMS	-۴/۷۱۹۲	م ۱/۵۲	م ۱/۶۵	درلبه دور- آنتی فرو ۱۰% Mn
NMS	-۳/۷۰۹۲	م ۲/۶۷	م ۲/۶۷	درلبه دور- آنتی فرو ۱۰% Fe
NMS	-۴/۹۴۲۷	م ۲/۸	م ۲/۸	درلبه دور- آنتی فرو ۱۰% Co
NMS	-۴/۴۵۲۸	م ۰/۶۸	م ۰/۶۸	درلبه نزدیک-آنتی فرو ۱۰% Cr
NMS	-۴/۸۸۵۰	م ۰/۸	م ۰/۸	درلبه نزدیک- آنتی فرو ۱۰% Mn
NMS	-۳/۵۷۶۶	م ۲/۷	م ۲/۷	درلبه نزدیک - آنتی فرو ۱۰% Fe
NMS	-۴/۷۵۷۶	م ۲/۰۴	م ۲/۰۴	درلبه نزدیک - آنتی فرو ۱۰% Co
NMS	-۴/۶۹۶۵	م ۰/۵۶	م ۰/۵۴	دروسط نزدیک - آنتی فرو ۱۰% Cr
DMS	-۴/۸۷۸۱	م ۰/۹۸	م ۱/۲۸	دروسط نزدیک- آنتی فرو ۱۰% Mn
NMS	-۳/۵۷۴۰	م ۲/۷۶	م ۲/۸۰	دروسط نزدیک - آنتی فرو ۱۰% Fe
NMS	-۴/۷۸۴۱	م ۱/۶۶	م ۱/۷۲	دروسط نزدیک - آنتی فرو ۱۰% Co

جدول ۴-۷: گاف نواری وموقعیت تراز فرمی درآلیش ۵٪ و ۱۰٪ نانو صفحه BN(۵,۰)-فاز فرو مغناطیس

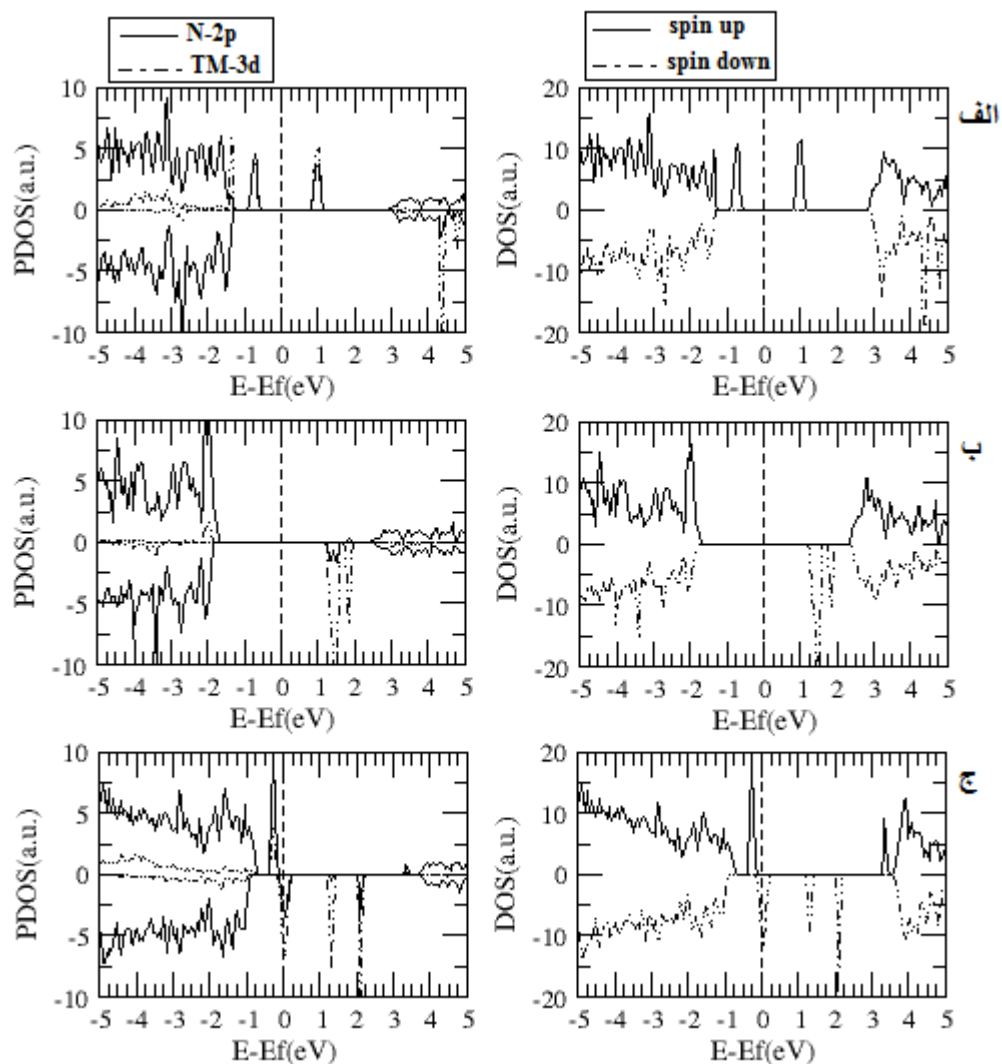
رفتار الکترونی	موقعیت تراز فرمی	گاف اسپین پایین	گاف اسپین بالا	آلیش
DMS	-۴/۳۴۵۴	م ۴/۴۷	م ۱/۵۸	درلبه ۵% Cr
DMS	-۳/۷۷۵۵	م ۳/۲۵	م ۴/۲۷	درلبه ۵% Fe
HM	-۴/۸۱۷۴	۰	م ۳/۴	درلبه ۵% Co
DMS	-۴/۳۴۵۴	م ۴/۴۵	م ۱/۵۸	دروسط ۵% Cr
DMS	-۴/۸۷۲۶	م ۴/۳۸	م ۱/۱۳	دروسط ۵% Mn
DMS	-۳/۷۷۵۵	م ۳/۲۵	م ۴/۳۱	دروسط ۵% Fe
DMS	-۴/۹۴۳۲	م ۲/۱۳	م ۴/۲۱	دروسط ۵% Co
DMS	-۴/۲۰۵۸	م ۴/۳۸ غ م	م ۱/۰۵ غ م	درلبه دور- Cr ۱۰%
DMS	-۴/۶۱۱۹	م ۴/۲۱ غ م	م ۱/۲	درلبه دور- Mn ۱۰%
DMS	-۳/۷۳۷۲	م ۲/۷۶	م ۳/۵۲	درلبه دور- Fe ۱۰%
DMS	-۴/۴۷۹۸	م ۱/۵	م ۳/۳۸	درلبه دور- Co ۱۰%
HM	-۴/۶۶۵۷	م ۴/۳۷	۰	درلبه نزدیک- Cr ۱۰%
DMS	-۵/۰۶۴۲	م ۳/۷۷	م ۰/۱۴ غ م	درلبه نزدیک- Mn ۱۰%
DMS	-۴/۶۱۶۱	م ۲/۴۲	م ۱/۷۶	درلبه نزدیک - Fe ۱۰%
DMS	-۴/۷۴۲۰	م ۱/۱۵	م ۱/۴۵	درلبه نزدیک - Co ۱۰%
DMS	-۴/۶۱۶۰	م ۴/۳۲	م ۰/۱۴	دروسط نزدیک - Cr ۱۰%
DMS	-۴/۹۷۲۹	م ۳/۵۸	م ۰/۵۶ غ م	دروسط نزدیک- ۱۰% Mn
DMS	-۴/۶۳۶۷	م ۲/۵	م ۱/۷۶	دروسط نزدیک - Fe ۱۰%
DMS	-۴/۷۸۵۹	م ۱/۴۲	م ۱/۸	دروسط نزدیک - ۱۰% Co

تفاوت اندازه گاف انرژی بین اسپین بالا و پایین ناشی از شکافتگی اسپینی تبادلی می باشد. این تفاوت در نمونه های آلیش یافته با Cr,Mn بیشتر از نمونه هایی است که با Fe,Co آلیش یافته اند. که حاکی از میزان شکافتگی اسپینی بیشتری در ساختار مورد نظر با Cr,Mn است. اختلاف گاف نواری اسپین بالا و پایین در اطراف تراز فرمی و گشتاور مغناطیسی غیر صفر باعث ایجاد یک قطبش اسپینی می شود. که نشان دهنده سهم متفاوت الکترون ها با اسپین بالا و اسپین پایین در خواص تراپردی است. با توجه به جداول ۴-۶ و ۴-۷ Co در آلیش ۵٪ در وضعیت لبه با توجه به اینکه در حالت اسپین پایین گاف نواری آن صفر است از خود رفتار نیم فلزی نشان می دهد در آلیش ۱۰٪ در فاز فرومغناطیس Cr در وضعیت لبه نزدیک با توجه به اینکه گاف اسپین بالای آن صفر است از خود رفتار نیم فلزی نشان می دهد و در مابقی آلیش ها در فاز فرو مغناطیس رفتاری که از خود نشان می دهد، نیم رسانای رقیق شده مغناطیسی می باشد. اما در فاز آنتی فرو مغناطیس Cr,Mn,Fe,Co در وضعیت وسط نزدیک و Mn فقط در وضعیت لبه دور از خود رفتار نیم رسانای مغناطیسی رقیق شده را نشان می دهد و در مابقی آلیش ها در فاز آنتی فرومغناطیس رفتار آنها به صورت نیم رسانای غیرمغناطیسی می باشد. با توجه به موقعیت تراز فرمی گزارش شده در جداول ۴-۶ تا ۴-۷ و مقایسه با موقعیت تراز فرمی نمونه خالص ( $-3/5189eV$ ) مشاهده می شود که در تمامی نمونه ها موقعیت تراز فرمی به سمت انرژی های پایین تر شیفت پیدا کرده است. اما در Fe نسبت به Cr,Co,Mn موقعیت تراز کمتر فرمی تغییر کرده است.

#### ۴-۱-۱-۲ بررسی چگالی حالت های نانو صفحه ی آلیش یافته BN (۵,۰)

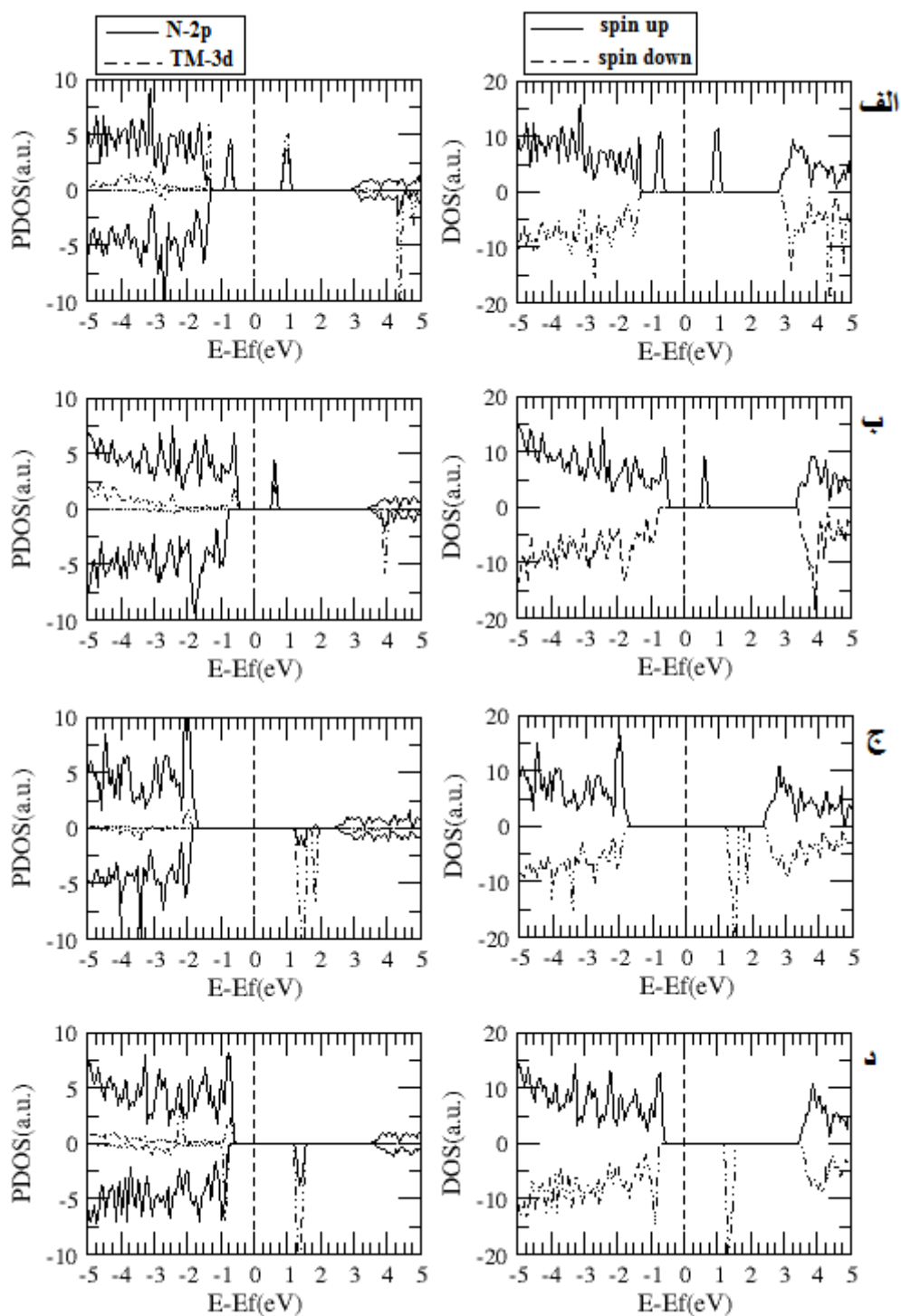
حالت های ایجاد شده به واسطه ی آلیش عناصر واسطه مغناطیسی در گاف انرژی ساختار نواری نانوصفحه خالص BN (۵,۰) که در بخش قبل مشاهده کردیم. در این بخش به بررسی چگالی حالت های نمونه های آلیش یافته می پردازیم. بررسی ها نشان می دهد که حالت های ایجاد شده اطراف

تراز فرمی که باعث قطبش اسپینی می گردد، ناشی از هیبریداسیون بین حالت های اوربیتالی  $3d$ - $TM$  و  $2p$ - $N$  های اطراف آن می باشد. لذا جهت بررسی دقیقتر آن حالت ها، چگالی حالت های کلی و جزئی نمونه ها در شکل های ۴-۱۵ تا ۴-۲۲ مشاهده می کنیم. چگالی حالت های جزئی رسم شده شامل حالت های اوربیتالی  $3d$ - $TM$  و  $2p$ - $N$  های اطراف آن می باشد که بیشترین سهم را در حالت های اطراف تراز فرمی ایجاد کرده است.



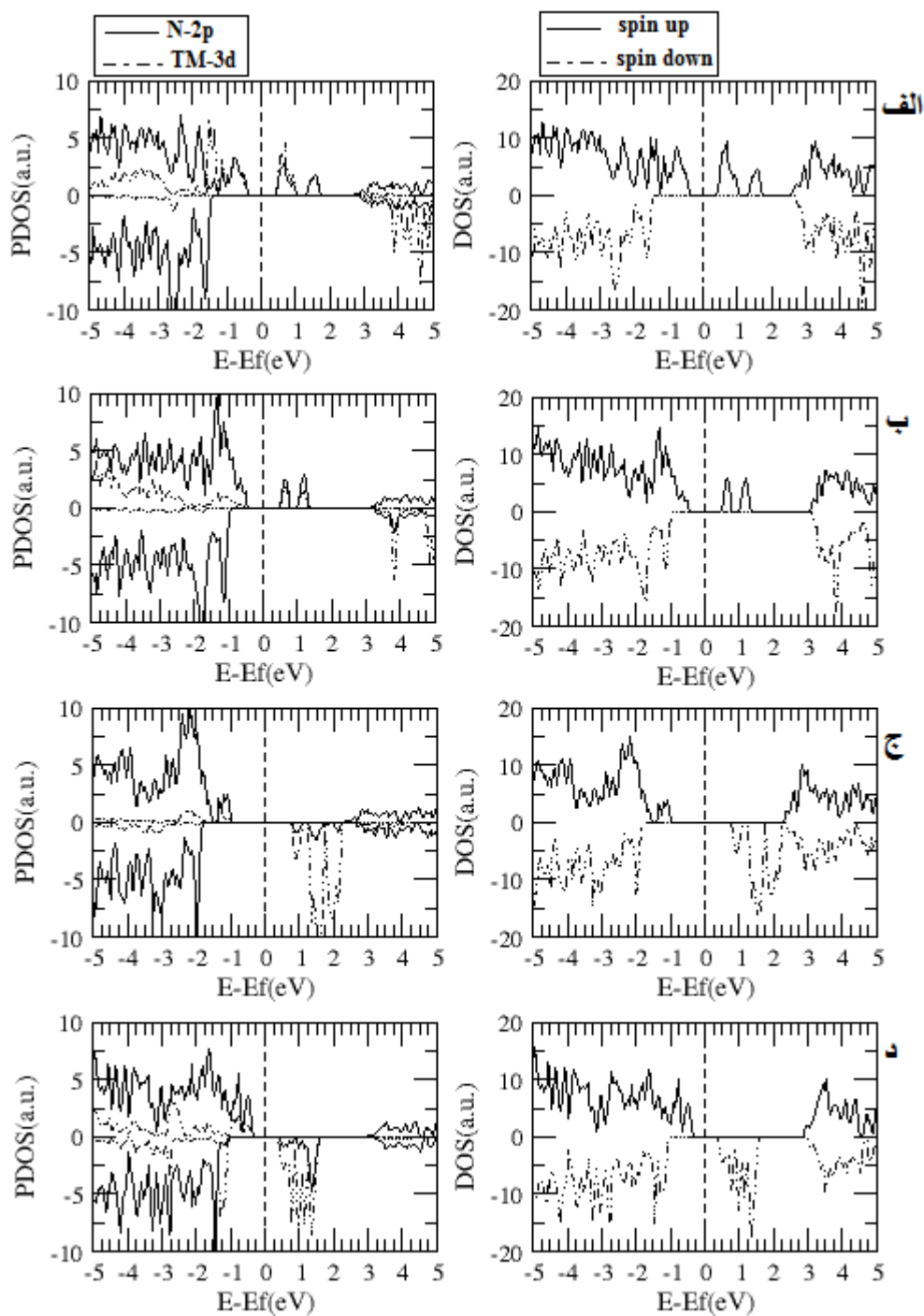
شکل ۴-۱۵: چگالی حالت های کلی و جزئی ( $TM-3d$  و  $N-2p$ ) آرایش ۵٪ در لبه نانوصفحه (۰.۵) الف) Cr ب) Fe ج)

Co



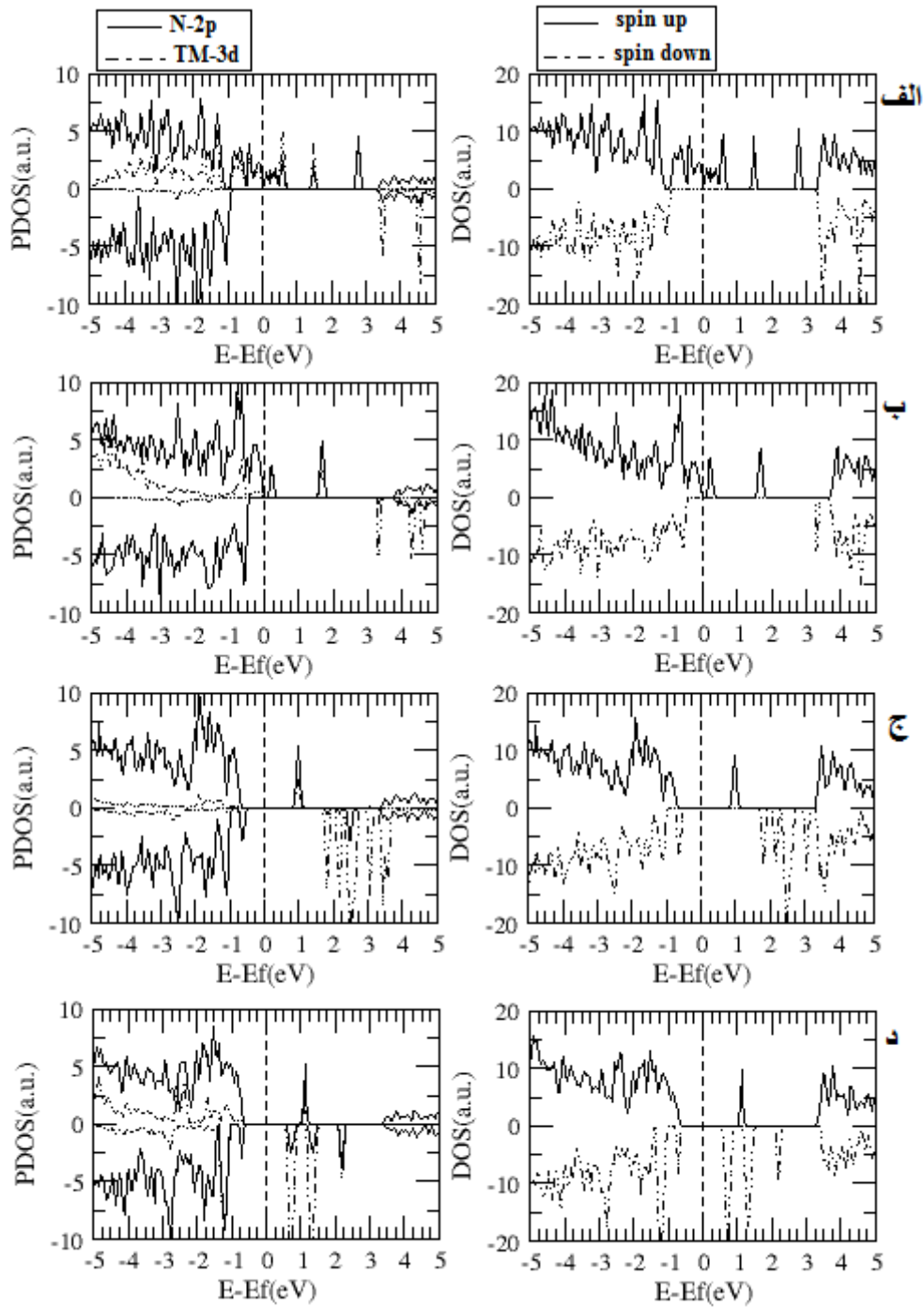
شکل ۴-۱۶: چگالی حالت‌های کلی و جزئی (N-2p و TM-3d) آلیش ۵٪ در وسط نانوصفحه BN(Δ,0) (الف) Cr (ب)

Co (د) Fe (ج) Mn



شکل ۴-۱۷: چگالی حالت‌های کلی و جزئی (N-2p و TM-3d) آرایش ۱۰٪ در لبه وضعیت دور-حالت فرو مغناطیس

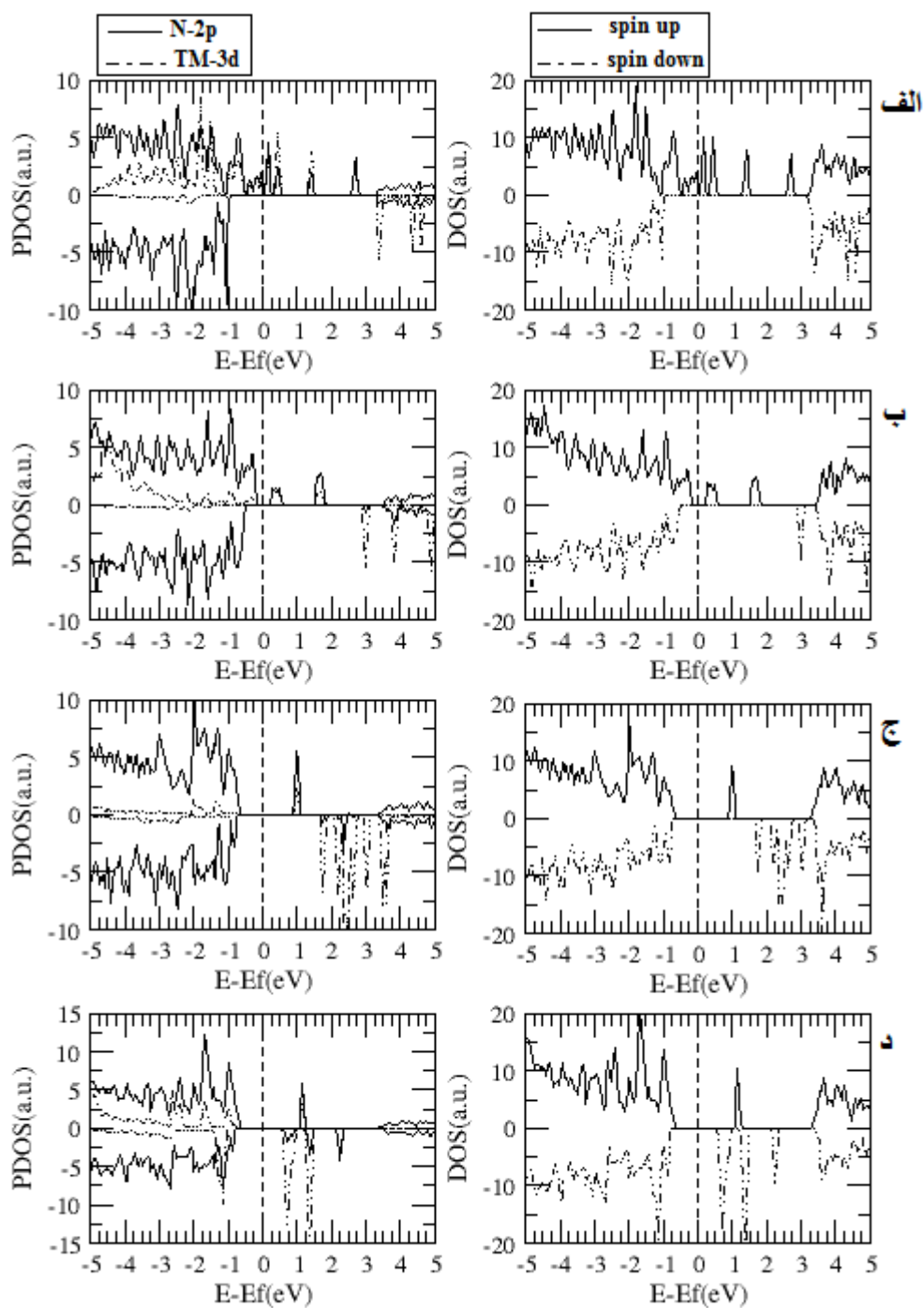
نانوصفحه (۵,۰) BN (الف) Cr (ب) Mn (ج) Fe (د) Co



شکل ۴-۱۸: چگالی حالت‌های کلی و جزئی (N-2p و TM-3d) آلایش ۱۰٪ در لبه وضعیت نزدیک- حالت فرو مغناطیس

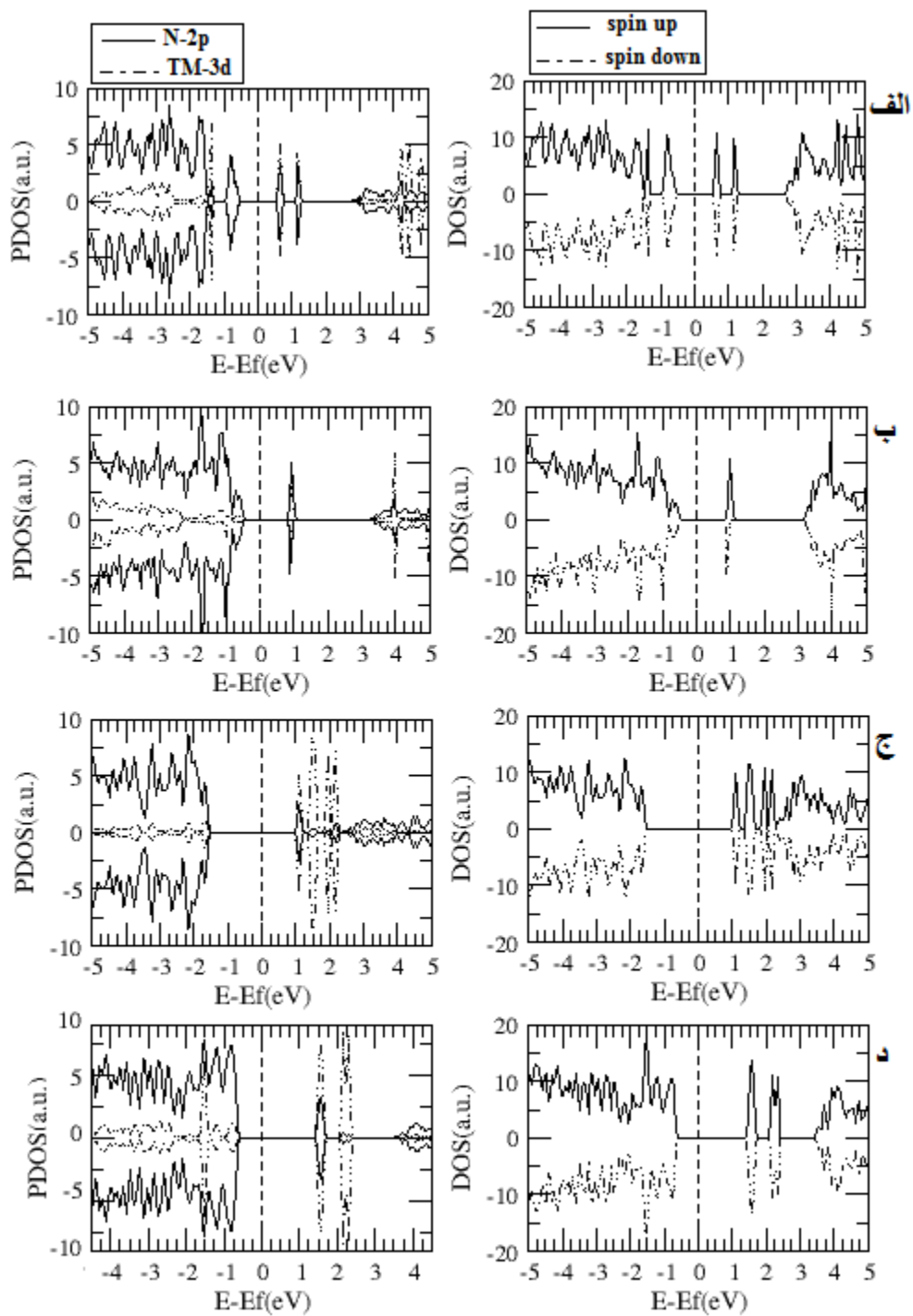
نانوصفحه (BN,  $\delta$ ,  $\circ$ ) الف) Cr ب) Mn ج) Fe د) Co





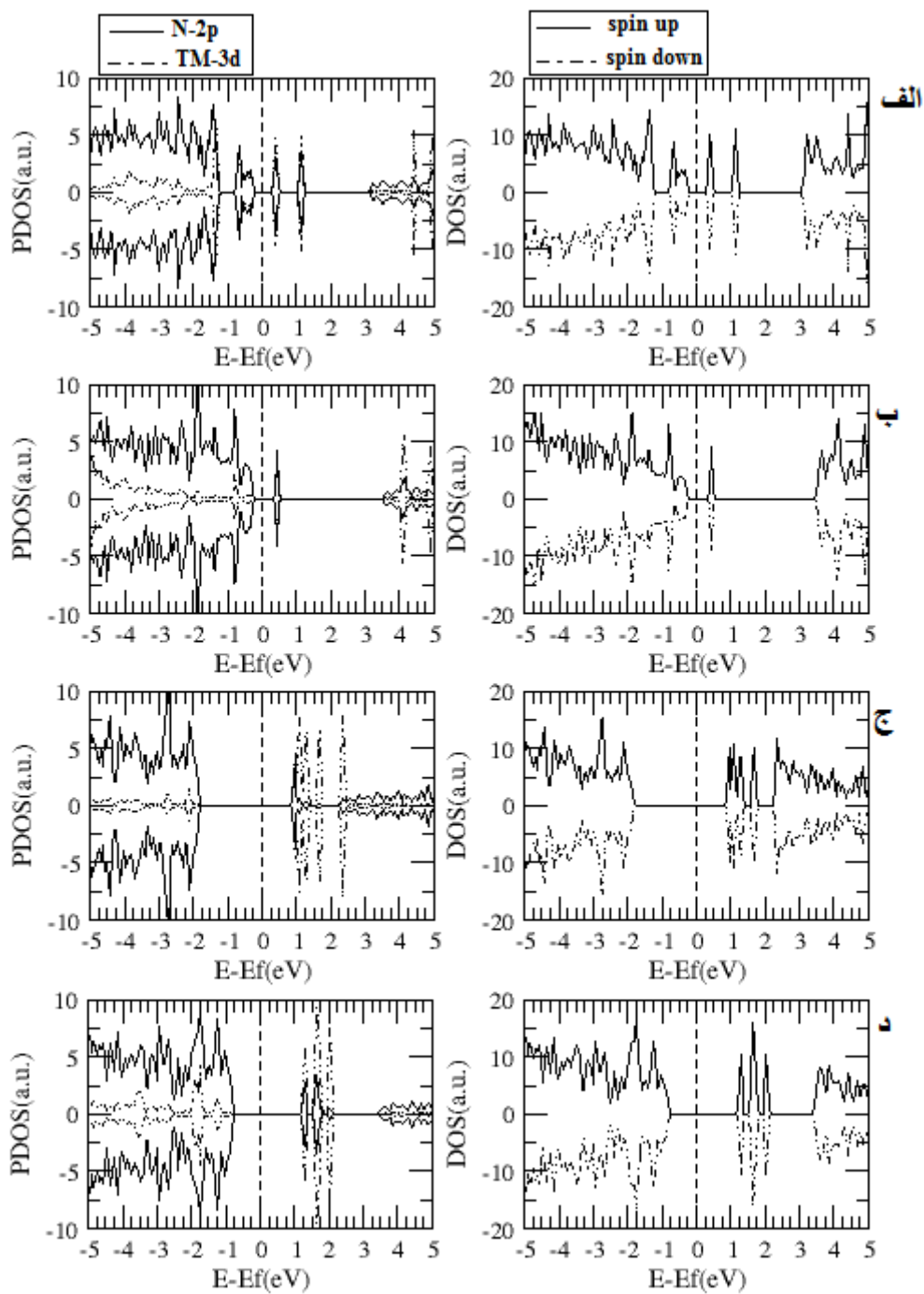
شکل ۴-۱۹: چگالی حالت‌های کلی و جزئی (N-2p و TM-3d) آرایش ۱۰٪ در وسط وضعیت نزدیک- حالت فرو

مغناطیس نانوصفحه (۵,۰) BN (الف) Cr (ب) Mn (ج) Fe (د) Co



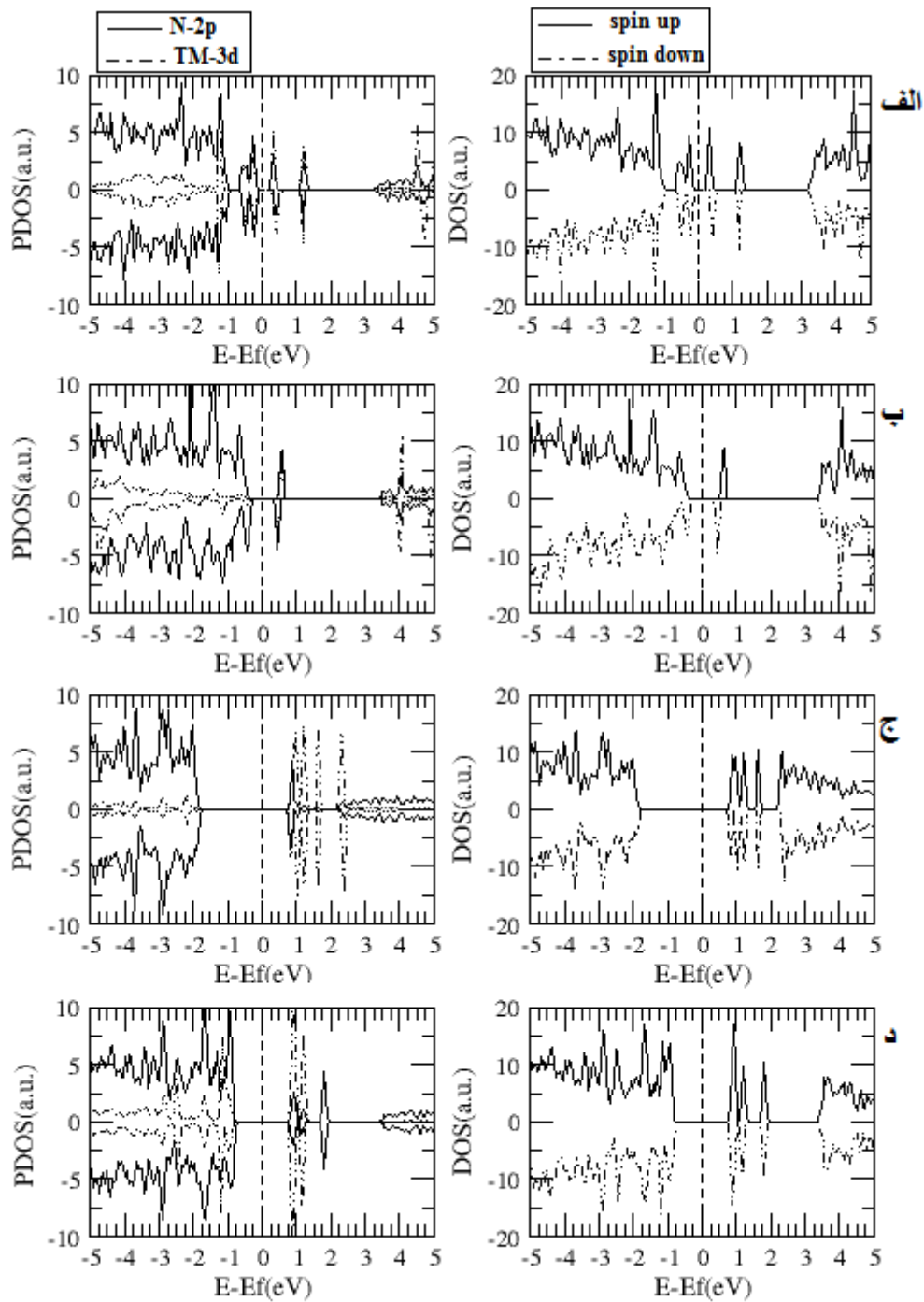
شکل ۴-۲۰: چگالی حالت‌های کلی و جزئی (N-2p و TM-3d) آرایش ۱۰٪ درلبه در وضعیت دور در حالت آنتی فرو

مغناطیس نانوصفحه (BN(Δ,۰) الف) Cr (ب) Mn (ج) Fe (د) Co



شکل ۴-۲۱: چگالی حالت‌های کلی و جزئی (N-2p و TM-3d) آرایش ۱۰٪ در لبه در وضعیت نزدیک در حالت آنتی فرو

مغناطیس نانوصفحه BN(۵,۰) (الف) Cr (ب) Mn (ج) Fe (د) Co



شکل ۴-۲۲: چگالی حالت‌های کلی و جزئی (N-2p و TM-3d) آرایش ۱۰٪ در وسط در وضعیت نزدیک در حالت آنتی

فرو مغناطیس نانوصفحه (BN(Δ, 0) الف) Cr (ب) Mn (ج) Fe (د) Co

با توجه به منحنی چگالی حالت های نمونه های آلاینش یافته ۱۰٪ به صورت فرومغناطیس در هر دو وضعیت دور و نزدیک شاهد یک عدم تقارن در چگالی حالت های اسپین بالا و اسپین پایین اطراف تراز فرمی می باشیم. این عدم تقارن با توجه به گشتاورهای ایجاد شده، بیانگر ایجاد یک قطبش اسپینی می باشد. این حالت های قطبشی در آلاینش Cr و Mn به ازای نوار ظرفیت و نوار رسانش در حالت اسپین بالا و در آلاینش Co و Fe در نوار رسانش به ازای اسپین بالا و پایین ایجاد شده است. با بررسی نمودار چگالی حالت های جزئی این نمونه ها کاملاً مشخص شده است که بیشترین سهم در حالت های قطبشی ایجاد شده ناشی از هیبریداسیون بین حالت های اوربیتالی  $TM-3d$  و  $N-2p$  های اطراف آن می باشد. سهم این هیبریداسیون در آلاینش های عناصر مختلف، متفاوت است. با بررسی نمودار چگالی حالت ها در آلاینش ۱۰٪ Cr, Mn فاز آنتی فرو مغناطیس در وسط حالت نزدیک و آلاینش ۱۰٪ Mn در لبه حالت دور شاهد یک عدم تقارن اندکی در چگالی حالت های اسپینی بالا و پایین نسبت به وضعیت آلاینش های دیگر (کاملاً متقارن) هستیم. این می تواند ناشی از عدم تقارن موقعیتی آلاینده ها در ساختار و طول پیوند متفاوتی که دو TM با N های اطراف خود برقرار کرده اند باشد.

#### ۴-۴-۱-۲ بررسی خواص مغناطیسی نانو صفحه ی آلاینش یافته BN (۵,۰)

آلاینش عناصر واسطه ی مغناطیسی باعث ایجاد حالت هایی در میان گاف نواری نانو صفحه خالص شده است. این حالت ها باعث تغییر در ساختار نواری و اندازه ی گاف نواری شده است. در حضور آلاینده ها به ازای اسپین بالا و پایین گاف های نواری متفاوتی به دست آمد که این تفاوت باعث عدم تقارن در چگالی حالت های اسپینی و ایجاد حالت های قطبشی اطراف تراز فرمی شد و باعث شد که ساختار خاصیت مغناطیسی پیدا کند. در این بخش به بررسی خواص مغناطیسی که

شامل شناسایی فاز پایدار و محاسبه گشتاورهای مغناطیسی در حضور ناخالصی ها می باشد، می پردازیم.

#### ۴-۱-۲-۱-۴-۱ شناسایی فاز پایدار مغناطیسی نانوصفحه آلایش یافته BN (۵,۰)

برای شناسایی فاز پایدار مغناطیسی باید مقادیر انرژی کل حالت های آلایش شده محاسبه و مقایسه شوند. حالت پایدار حالتی است که دارای کمترین انرژی کل است. مقادیر انرژی ها به ازای آلایش ۵٪ و ۱۰٪ بررسی شده و مقادیر آن در جدول ۴-۸ گزارش شده است. انرژی کل نمونه خالص برابر با  $7244/1190.80 \text{ eV}$  است. اختلاف انرژی محاسبه شده در جدول ۴-۸، اختلاف انرژی فازهای فرو مغناطیسی و آنتی فرو مغناطیسی می باشد که به صورت  $\Delta E = E_{\text{آنتی فرو}}$  تعریف شده است. اختلاف انرژی مثبت بیانگر این است که فاز پایدار فرو مغناطیس می باشد. این اختلاف انرژی برای آلایش ۱۰٪ محاسبه شده است. با توجه به جدول ۴-۸ و اختلاف انرژی های بدست آمده، حالت پایدار مغناطیسی در ساختار مورد نظر به لحاظ انرژی در آلایش Fe به صورت آنتی فرو مغناطیس بدست آمد که وابسته به فاصله و موقعیت Fe ها از یکدیگر نبود و در هر دو وضعیت دور و نزدیک به یک صورت بدست آمد. اما در مابقی آلایش ها شاهد این بودیم که موقعیت فاصله TM ها از هم بر نوع فاز مغناطیسی ساختار اثر می گذارد. مثلاً آلایش Cr در وضعیت دور در فاز آنتی فرو مغناطیس و در وضعیت نزدیک در فاز فرو مغناطیس قرار می گیرد. نظم مغناطیسی توسط جفت شدگی گشتاورهای مغناطیسی مربوط به یون های مغناطیسی تعیین می شود. در فلزات مغناطیسی (عناصر واسطه)، آرایش مغناطیسی و برهم کنش های تبدالی به صورت هم پوشانی مستقیم بین اوربیتال های d آن ها رخ می دهد. اما در جامدات ترکیبات یونی، با توجه به کوتاه برد بودن و گستردگی فضایی کوچک برهم کنش تبدالی و همپوشانی اوربیتالی به صورت مستقیم، این نوع برهم کنش تبدالی رخ نمی دهد. برهم کنشی که رخ می دهد به نام برهم کنش ابر تبدالی می

باشد. این برهم کنش ابر تبدالی در دو نوع مستقیم و غیر مستقیم است که به ترتیب هر یک مسئول رفتار آنتی فرو مغناطیس و فرو مغناطیس در مواد می باشد.

جدول ۴-۸: مقادیر انرژی و فاز پایدار نانوصفحه (BN(Δ, ۰) آلیش یافته

آلاینده	انرژی فرو (eV)	انرژی آنتی فرو (eV)	$\Delta = E_{\text{فرو آنتی فرو}} - E_{\text{فرو}}$	فاز پایدار
درلبه ۵% Cr	-۷۴۰۸/۵۵۸۴۷۷	-----	-----	-----
درلبه ۵% Fe	-۷۶۸۵/۱۲۴۳۵۷	-----	-----	-----
درلبه ۵% Co	-۷۹۰۱/۱۳۸۶۹۰	-----	-----	-----
دروسط ۵% Cr	-۷۴۰۸/۵۵۸۵۵۱۲	-----	-----	-----
دروسط ۵% Mn	-۷۵۳۱/۴۳۰۹۷۶	-----	-----	-----
دروسط ۵% Fe	-۷۶۸۵/۱۲۴۳۳۰	-----	-----	-----
دروسط ۵% Co	-۷۹۰۰/۷۷۵۲۵۰	-----	-----	-----
درلبه دور- ۱۰% Cr	-۷۵۷۳/۹۷۷۵۴۱	-۷۵۷۳/۹۹۵۶۵۳	-۰/۰۱۸۱۱۲	آنتی فرو مغناطیس
درلبه دور- Mn ۱۰%	-۷۸۲۰/۴۱۲۵۲۰	-۷۸۲۰/۴۲۷۷۹۹	-۰/۰۱۵۲۷۹	آنتی فرو مغناطیس
درلبه دور- ۱۰% Fe	-۸۱۲۷/۱۱۷۹۰۷	-۸۱۲۷/۱۸۳۹۲۱	-۰/۰۶۶۰۱۴	آنتی فرو مغناطیس
درلبه دور- Co ۱۰%	-۸۵۵۷/۷۸۰۵۴۶	-۸۴۹۴/۶۰۶۰۲۶	۶۳/۱۷۴۵۲	فرو مغناطیس
درلبه نزدیک- Cr ۱۰%	-۷۵۷۴/۷۱۹۸۹۸	-۷۵۷۴/۳۸۴۰۸۰	۰/۳۳۵۸۱۸	فرو مغناطیس
درلبه نزدیک- Mn ۱۰%	-۷۸۲۱/۱۳۲۹۳۳	-۷۸۲۰/۹۲۵۷۳۰	۰/۲۰۷۲۰۳	فرو مغناطیس
درلبه نزدیک- Fe ۱۰%	-۸۱۲۸/۳۴۱۸۱۱	-۸۱۲۸/۶۳۸۸۳۸	-۰/۲۹۷۰۲۷	آنتی فرو مغناطیس
درلبه نزدیک- Co ۱۰%	-۸۵۵۹/۸۰۹۴۷۵	-۸۴۹۵/۹۷۸۳۳۳	۶۳/۸۳۱۱۴۲	فرو مغناطیس
دروسط نزدیک- Cr ۱۰%	-۷۵۷۵/۴۳۸۵۰۵	-۷۵۷۴/۷۹۴۸۸۹	۰/۶۴۳۶۱۶	فرو مغناطیس
دروسط نزدیک- Mn ۱۰%	-۷۸۲۱/۹۹۸۲۷۸	-۷۸۲۱/۸۹۶۳۷۵	۰/۱۰۱۹۰۳	فرو مغناطیس
دروسط نزدیک- Fe ۱۰%	-۸۱۲۹/۰۲۲۲۱۶	-۸۱۲۹/۲۵۳۳۲۰	-۰/۲۳۱۱۰۴	آنتی فرو مغناطیس
دروسط نزدیک- Co ۱۰%	-۸۵۶۰/۴۵۶۷۹۶	-۸۵۶۰/۵۸۲۹۳۱	-۰/۱۲۶۱۳۵	آنتی فرو مغناطیس

پس رفتار آنتی فرو مغناطیس در حضور آرایش Fe که وابسته به فاصله و موقعیت Fe ها از یکدیگر نبود و در هر دو وضعیت دور و نزدیک به یک صورت بدست آمد، توسط برهم کنش ابر تبادلی مستقیم [۶۱،۶۰] توجیه می شود. در مابقی آرایش ها به دلیل اینکه فاز مغناطیسی با توجه به فاصله و موقعیت TM ها نسبت به هم تغییر کرده است که با توجه به مقدار اختلاف انرژی به دست آمده در جدول ۴-۸ در آرایش Cr,Mn در وضعیت لبه دور فاز پایدار فاز آنتی فرو مغناطیس است اما در وضعیت لبه نزدیک و وسط نزدیک فاز پایدار فاز فرو مغناطیس است. در آرایش Co در وضعیت لبه دور و لبه نزدیک فاز پایدار فاز فرو مغناطیس است و در موقعیت وسط نزدیک فاز پایدار فاز آنتی فرو مغناطیس است نوع برهم کنش در این مواد می تواند توسط مدل RKKY [۶۲] توجیه گردد. با توجه به جدول ۴-۸ در میان آرایش هایی که فاز پایدارشان به صورت فرو مغناطیس بدست آمده است بیشترین اختلاف انرژی مربوط به آرایش Co می باشد که بیانگر پایداری فاز فرو مغناطیس در دماهای بالاتر به ازای این آرایش می باشد.

#### ۴-۱-۲-۲ بررسی گشتاورهای مغناطیسی در نانو صفحه ی BN (۵,۰) آرایش یافته

با توجه به آنچه در بخش شناسایی فاز مغناطیسی بیان شد، نظم مغناطیسی توسط جفت شدگی گشتاور های مغناطیسی عناصر مغناطیسی تعیین می شود که این جفت شدگی توسط مدل های تبادلی صورت می گیرد. بر این اساس به منظور توصیف دقیق تر نظم مغناطیسی در ساختارهای آرایش یافته ، گشتاور کلی ایجاد شده و سهم گشتاور TM ها در جداول ۴-۹ و ۴-۱۰ گزارش شده است. با توجه به جدول ۴-۱۰ در تمامی آرایش ها با افزایش آرایش در فاز فرو مغناطیس شاهد افزایش گشتاور کل در ساختار می باشیم. در فاز فرو مغناطیسی بیشترین سهم در گشتاورهای جزئی TM ها می باشد. در فاز فرو مغناطیس مشاهده می شود که در حضور آرایش های Cr , Mn



گشتاور کل ایجاد شده در ساختار از مجموع گشتاور های TMها کمتر و در نمونه های آرایش یافته با Fe , Co گشتاور کل ایجاد شده در ساختار از مجموع گشتاور های TMها بیشتر می باشد. در فاز آنتی فرو یکسان نشدن اندازه گشتاور های Fe, Mn, Cr در وضعیت وسط نزدیک می تواند ناشی از عدم تقارن موقعیتی آرایش و طول پیوند متفاوت آنها با Nهای اطرافشان باشد، که میزان هیبریداسیون اوربیتالی و جفت شدگی آن ها را تحت تاثیر قرار می دهد و به ازای آرایش Fe در وضعیت وسط نزدیک باعث ایجاد یک گشتاور کل منفی به مقدار  $9 \times 10^{-4}$  در ساختار شده است.

جدول ۴-۹: مقادیر گشتاور مغناطیسی اتم های TM, B, Nها در نانوصفحه BN(Δ, ۰) آرایش یافته در فاز آنتی فرو مغناطیس

آرایش	$\mu_B(\mu_B)$	$\mu_N(\mu_B)$	$\mu_{TM1}(\mu_B)$	$\mu_{TM2}(\mu_B)$	$\mu_{tot}(\mu_B)$
درلبه دور- آنتی فرو ۱۰% Cr	۰	۰	-۳/۵۵۱	۳/۵۵۱	۰
درلبه دور- آنتی فرو ۱۰% Mn	۰/۰۰۲	۰/۰۲۱	-۴/۳۵۵	۴/۳۳۳	۰
درلبه دور- آنتی فرو ۱۰% Fe	۰	۰	-۴/۳۹۹	۴/۳۹۹	۰
درلبه دور- آنتی فرو ۱۰% Co	۰	۰	-۳/۰۷۶	۳/۰۷۶	۰
درلبه نزدیک- آنتی فرو ۱۰% Cr	۰	۰	۳/۵۳۱	-۳/۵۳۱	۰
درلبه نزدیک- آنتی فرو ۱۰% Mn	۰/۰۰۲	-۰/۰۰۲	۴/۴۰۱	-۴/۴۰۱	۰
درلبه نزدیک - آنتی فرو ۱۰% Fe	۰	۰	۴/۰۲۵	-۴/۰۲۵	۰
درلبه نزدیک - آنتی فرو ۱۰% Co	۰	۰	۲/۸۸۲	-۲/۸۸۲	۰
دروسط نزدیک - آنتی فرو ۱۰% Cr	۰/۰۰۹	-۰/۰۰۷	-۳/۵۵۲	۳/۵۵	۰/۰۰۰۱۶
دروسط نزدیک- آنتی فرو ۱۰% Mn	۰/۰۱۱	۰/۰۳۹	-۴/۴۳۰	۴/۳۷۷	۰/۰۰۰۰۱
دروسط نزدیک - آنتی فرو ۱۰% Fe	۰/۰۰۶	-۰/۰۱۸	-۴/۱۷۸	۴/۱۹۱	-۰/۰۰۰۰۰۹
دروسط نزدیک - آنتی فرو ۱۰% Co	۰	-۰/۰۲۳	-۲/۵۶۱	۲/۵۸۴	۰

جدول ۴-۱۰: مقادیر گشتاور مغناطیسی اتم های TM, B, N ها در نانوصفحه BN(۵,۰) آرایش یافته در فاز فرو مغناطیس

آلاینده	$\mu_B(\mu_B)$	$\mu_N(\mu_B)$	$\mu_{TM1}(\mu_B)$	$\mu_{TM2}(\mu_B)$	$\mu_{tot}(\mu_B)$
درلبه ۵% Cr	۰/۱۳۳	-۰/۶۷۴	۳/۵۳۹	----	۳
درلبه ۵% Fe	۰/۱۵۸	۰/۴۲۳	۴/۴۲	----	۵
درلبه ۵% Co	۰/۰۶۹	۰/۹۵۸	۲/۹۷۳	----	۴
دروسط ۵% Cr	۰/۱۳۳	-۰/۶۷۴	۳/۵۳۹	----	۳
دروسط ۵% Mn	۰/۱۱۶	-۰/۴۷۲	۴/۳۵۹	----	۴
دروسط ۵% Fe	۰/۱۵۸	۰/۴۲۳	۴/۴۲	----	۵
دروسط ۵% Co	۰/۰۶۹	۰/۹۵۸	۲/۹۷۳	----	۴
درلبه دور-فرو ۱۰% Cr	۰/۲۸۷	-۱/۳۴۸	۳/۵۳	۳/۵۳	۶
درلبه دور-فرو ۱۰% Mn	۰/۲۳۵	-۰/۹۰۲	۴/۳۱۹	۴/۳۴۹	۸
درلبه دور-فرو ۱۰% Fe	۰/۳۰۴	۰/۸۶۳	۴/۴۱۹	۴/۴۱۹	۱۰
درلبه دور-فرو ۱۰% Co	۰/۴۹۱	۱/۷۷۸	۲/۸۶۴	۲/۸۶۴	۸
درلبه نزدیک-فرو ۱۰% Cr	۰/۱۳۵	-۱/۴۱۵	۳/۶۳۹	۳/۶۳۹	۶
درلبه نزدیک-فرو ۱۰% Mn	۰/۱۶۷	-۰/۹۲۵	۴/۳۸۱	۴/۳۸۱	۸
درلبه نزدیک-فرو ۱۰% Fe	۰/۱۷۲	-۰/۰۵۴	۳/۹۴	۳/۹۴	۸
درلبه نزدیک-فرو ۱۰% Co	۰/۲۹۱	۰/۷۵۳	۲/۴۷۸	۲/۴۷۸	۶
دروسط نزدیک-فرو ۱۰% Cr	۰/۱۲۶	-۱/۴۹۰	۳/۶۷۲	۳/۶۸۹	۶
دروسط نزدیک-فرو ۱۰% Mn	۰/۱۶۷	-۰/۹۲۷	۴/۴۸۷	۴/۲۷۴	۸
دروسط نزدیک-فرو ۱۰% Fe	۰/۱۶۳	-۰/۰۸	۳/۹۵۱	۳/۹۶۳	۸
دروسط نزدیک-فرو ۱۰% Co	۰/۳۴۴	۰/۷۲۹	۲/۴۸۰	۲/۵۰۸	۶

با توجه به جدول ۴-۱۰ در آرایش ۵٪ بیشترین گشتاور جزئی TMها و گشتاور کل مربوط به اتم Fe می باشد. در آرایش ۱۰٪ فاز فرو مغناطیس در موقعیت لبه در وضعیت دور بیشترین گشتاور جزئی TMها و گشتاور کل مربوط به اتم Fe است اما در موقعیت لبه و وسط در وضعیت نزدیک بیشترین گشتاور جزئی TMها مربوط به اتم Mn اما بیشترین گشتاور کل مربوط به اتم های Fe, Mn می باشد

#### ۴-۴-۱-۲-۳ بررسی پایداری ساختارها

برای بررسی پایداری نانو صفحات زیگزاگ BN (BNZNS) در ابتدا انرژی پیوندی<sup>۴</sup> ( $E_b$ )، انرژی لازم برای جدا کردن اتم ناخالصی از نانو صفحه دسته صندلی BN را با استفاده از رابطه (۴-۳) برای هریک از حالت های انتخاب شده که مکان آرایشها در شکل ۱ نشان داده شده است، محاسبه می کنیم:

$$E_b = -E(\text{TM-BNZNS}) + E(\text{BNZNS}) + n E(\text{TM}) \quad (۴-۳)$$

که در آن  $E(\text{TM-BNZNS})$  انرژی کل مربوط به نانو صفحه آرایش یافته با اتم کبالت،  $E(\text{BNZNS})$  انرژی کل مربوط به نانو صفحه خالص،  $E(\text{TM})$  انرژی نهایی مربوط به یک تک اتم TM و  $n$  تعداد اتم های ناخالصی می باشد. مقادیر به دست آمده برای انرژی پیوندی وقتی یک اتم TM را جای یک اتم بورون قرار می دهیم و همچنین مقادیر به دست آمده برای انرژی پیوندی وقتی دو اتم TM را در دو وضعیت فرومغناطیسی و پادفرومغناطیسی نسبت به هم در مکان های انتخاب شده به جای اتم بورون جایگزین می کنیم در جدول ۴-۱۱ خلاصه شده است. هرچه مقدار انرژی پیوندی به دست آمده طبق رابطه ۴-۳ در ساختاری بیشتر باشد پیوند بین اتم ها در آن ساختار قویتر خواهد بود،

---

<sup>4</sup>. Binding energy

سپس برای بررسی اینکه کدام ساختار از نظر انرژی مناسب تر و پایدارتر است انرژی تشکیل<sup>۵</sup> ( $E_F$ ) را نیز با استفاده از رابطه (۴-۴) محاسبه کردیم:

$$E_F = E_{T1} + n E(B) - [ E_{T2} + n E(TM) ] \quad (4-4)$$

که در آن  $E_{T1}$  ( $E_{T2}$ ) انرژی نهایی مربوط به نانو صفحه آلایش یافته با TM (نانو صفحه خالص) می باشد و  $E(B)$  و  $E(TM)$  به ترتیب انرژی نهایی برای تک اتم بورون و تک اتم TM می باشد و  $n$  تعداد اتم های TM جایگزین شده با اتم بورون است. مقادیر به دست آمده برای انرژی تشکیل وقتی یک اتم TM جایگزین یک اتم بورون می شود و وقتی دو اتم TM در وضعیت فرو یا پادفرو نسبت به هم قرار دارند جایگزین دو اتم بورون می شود در جدول ۴-۱۲ آورده شده است. طبق رابطه ۴-۴ نیز ساختاری که دارای میزان انرژی تشکیل کمتری باشد از نظر پایداری مطلوب تر است،

جدول ۴-۱۱: مقادیر انرژی پیوندی (eV) به ازای ۱۰٪ و ۵٪ آلایش عناصر واسطه در نانو صفحه زیگزاگ BN

ساختار	Cr	Mn	Fe	Co
در لبه	-۹۴/۱۹۶۳۱۲	-----	-۹۱/۳۴۴۶۸۳	-۵۸/۸۶۹۸۱
در وسط	-۹۴/۱۹۶۲۷۷	-۹۴/۳۸۰۹۱۴	-۹۱/۳۴۴۷۱	-۵۹/۲۳۳۲۵
در لبه دور- فرومغناطیس	-۱۸۷/۴۱۲۹۵۷	-۱۸۷/۰۹۲۱۸	-۱۸۱/۷۰۱۰۹۳	-۱۱۸/۱۱۷۳۷۴
در لبه دور- فرومغناطیس	-۱۸۷/۳۹۴۸۴۵	-۱۸۷/۰۷۶۹۰۱	-۱۸۱/۶۳۵۰۷۹	-۱۸۱/۲۹۱۸۹۴
در لبه نزدیک- فرومغناطیس	-۱۸۶/۶۷۰۶	-۱۸۶/۳۷۱۷۶۷	-۱۸۱/۴۷۷۱۸۹	-۱۱۶/۰۸۸۴۴۵
در لبه نزدیک- فرومغناطیس	-۱۸۷/۰۰۶۴۱۸	-۱۸۶/۵۷۸۹۷	-۱۸۰/۱۸۰۱۶۲	-۱۷۹/۰۱۹۵۸۷
در وسط نزدیک- فرومغناطیس	-۱۸۵/۹۵۱۹۹۳	-۱۸۵/۵۰۶۴۲۲	-۱۷۹/۷۹۶۷۸۴	-۱۱۵/۴۴۱۱۲۴
در وسط نزدیک- فرومغناطیس	-۱۸۶/۵۹۵۶۰۹	-۱۸۵/۶۰۸۳۲۵	-۱۷۹/۵۶۵۶۸	-۱۱۵/۳۱۴۹۸۹

<sup>5</sup> formation energy

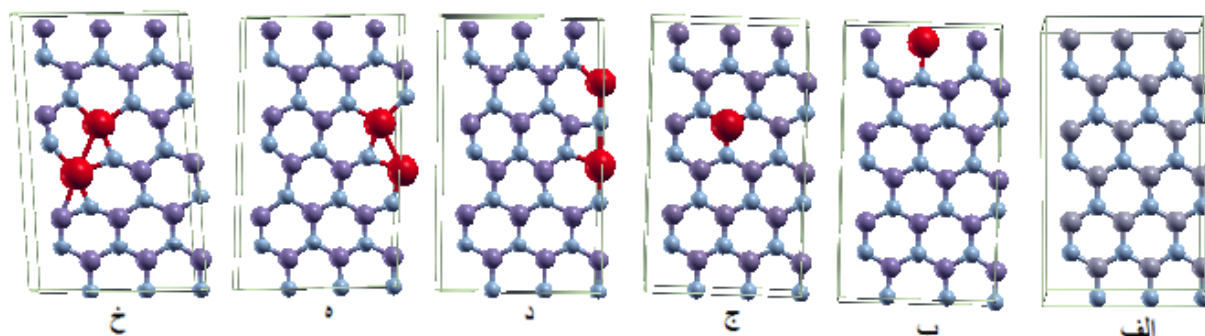
۴-۱۲: مقادیر انرژی تشکیل (eV) به ازای ۱۰٪ و ۵٪ آرایش عناصر واسطه در نانو صفحه زیگزاگ BN

ساختار	Cr	Mn	Fe	Co
در لبه	۱۲/۰۰۷۹۶۵	----	۹/۱۵۶۳۳۶	-۲۳/۳۱۸۵۳۷
در وسط	۱۲/۰۰۷۹۳	۱۲/۱۹۲۵۶۷	۹/۱۵۶۳۶۳	-۲۲/۹۵۵۰۹۷
در لبه دور- فرومغناطیس	۲۳/۰۳۶۲۶۳	۲۲/۷۱۵۴۸۸	۱۷/۳۲۴۳۹۹	-۴۶/۲۵۹۳۲
در لبه دور- فرومغناطیس	۲۳/۰۱۸۱۵۱	۲۲/۷۰۰۲۰۹	۱۷/۲۵۸۳۸۵	۱۶/۹۱۵۲
در لبه نزدیک- فرومغناطیس	۲۲/۲۹۳۹۰۶	۲۱/۹۹۵۰۷۵	۱۶/۱۰۰۴۹۵	-۴۸/۲۸۸۲۴۹
در لبه نزدیک- فرومغناطیس	۲۲/۶۲۹۷۲۴	۲۲/۲۰۲۲۷۸	۱۵/۸۰۳۴۶۸	۱۵/۵۴۲۸۹۳
در وسط نزدیک- فرومغناطیس	۲۱/۵۷۵۲۹۹	۲۱/۱۲۹۷۳	۱۵/۴۲۰۰۹	-۴۸/۹۳۵۵۷
در وسط نزدیک- فرومغناطیس	۲۲/۲۱۸۹۱۵	۲۱/۲۳۱۶۳۳	۱۵/۱۸۸۹۸۶	-۴۹/۰۶۱۷۰۵

باتوجه به جدول ۴-۱۱ برای انرژی پیوندی در آرایش ۵٪ اتم Co پایدارتر است و در آرایش ۱۰٪ هم نیز Co پایدارتر اند. در آرایش ۱۰٪ اتم Cr, Mn در موقعیت وسط نزدیک در حالت فرو مغناطیس پایدارتر است اما اتم Fe, Co در حالت آنتی فرو مغناطیس پایدارتر است. باتوجه به جدول ۴-۱۲ برای انرژی تشکیل در آرایش ۵٪ و ۱۰٪ اتم Co پایدارتر است. در آرایش ۱۰٪ اتم های Cr, Mn در موقعیت وسط نزدیک در حالت فرومغناطیس و اتم های Fe, Co در موقعیت وسط نزدیک در حالت آنتی فرو مغناطیس پایدارتر است. این نتایج با نتایج جدول ۴-۸ مطابقت دارد.

#### ۲-۴-۴ محاسبات نانوصفحه ی BN (۳,۳)

جهت بررسی خواص الکترونی و مغناطیسی نانو صفحه ی آلایش یافته BN (۳,۳) با عناصر واسطه، ابر سلول  $6 \times 6 \times 1$  که دارای ۱۸ اتم B و ۱۸ اتم N می باشد استفاده کرده ایم و جایگزینی یک و دو اتم از عناصر در نانو صفحه (۳,۳) منجر به آلایش ۵/۵۵٪ و ۱۱/۱۱٪ در ابر سلولهای انتخابی می شود. آلایش تکی در دو حالت وسط و لبه و آلایش دوتایی در دو فاز فرو مغناطیسی و آنتی فرو مغناطیسی در دو وضعیت لبه و وسط در دو حالت دور و نزدیک انجام گرفته است. در شکل ۴-۲۳ به ترتیب ساختار ابر سلول آلایش یافته ۵/۵۵٪ و ۱۱/۱۱٪ در دو وضعیت دور و نزدیک و ابرسلول خالص برای نانو صفحه (۳,۳) نمایش داده شده است. موقعیت اتم های مغناطیسی را با رنگ قرمز مشخص گردیده است.



شکل ۴-۲۳: ساختار (الف) خالص (ب) آلایش ۵/۵۵٪ در لبه (ج) آلایش ۵/۵۵٪ در وسط (د) آلایش ۱۱/۱۱٪ در لبه

در وضعیت دور (ه) آلایش ۱۱/۱۱٪ در لبه در وضعیت نزدیک (خ) آلایش ۱۱/۱۱٪ در وسط در وضعیت نزدیک برای نانو

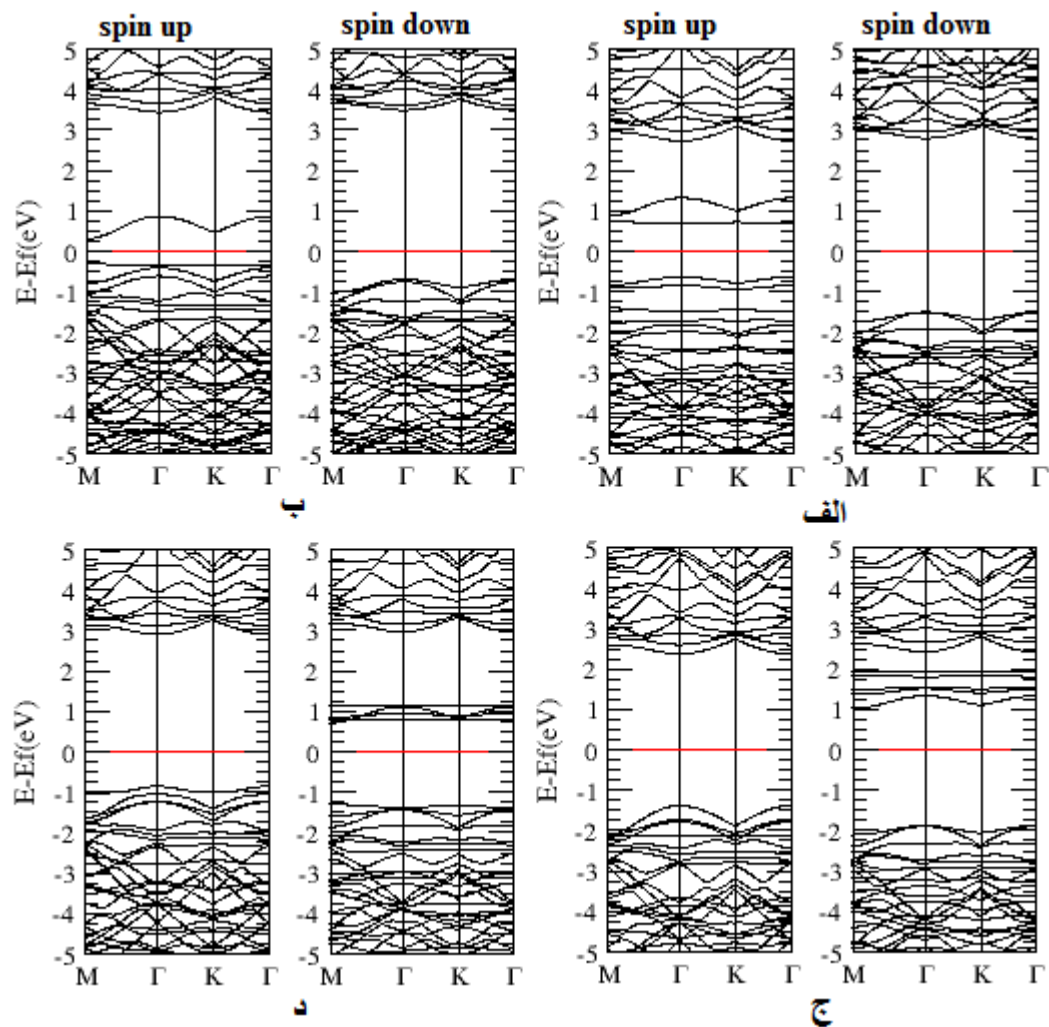
صفحه BN (۳,۳)

#### ۴-۴-۲-۱ بررسی خواص الکترونی نانو صفحه ی آلایش یافته BN (۳,۳)

ساختار نواری و چگالی حالت ها برای نانو صفحه ی BN (۳,۳) خالص به ترتیب در شکل های ۴-۳ و ۴-۴ آمده است. بررسی ها نشان داد این ساختار یک نیم رسانا با گاف نواری مستقیم و مقدار گاف انرژی  $4/6 eV$  به ازای هر دو اسپین بالا و پایین می باشد. موقعیت تراز فرمی برای نمونه خالص این نانوصفحه در انرژی  $3/5217 eV$  بدست آمده است. تقارن نمودار چگالی حالت های اسپین بالا و اسپین پایین همچنین گشتاور کل بدست آمده ( $0/000195 \mu_B$ ) حاکی از غیر مغناطیسی بودن نمونه خالص می باشد.

#### ۴-۴-۲-۱-۱ ساختار نواری نانو صفحه ی آلایش یافته BN (۳,۳)

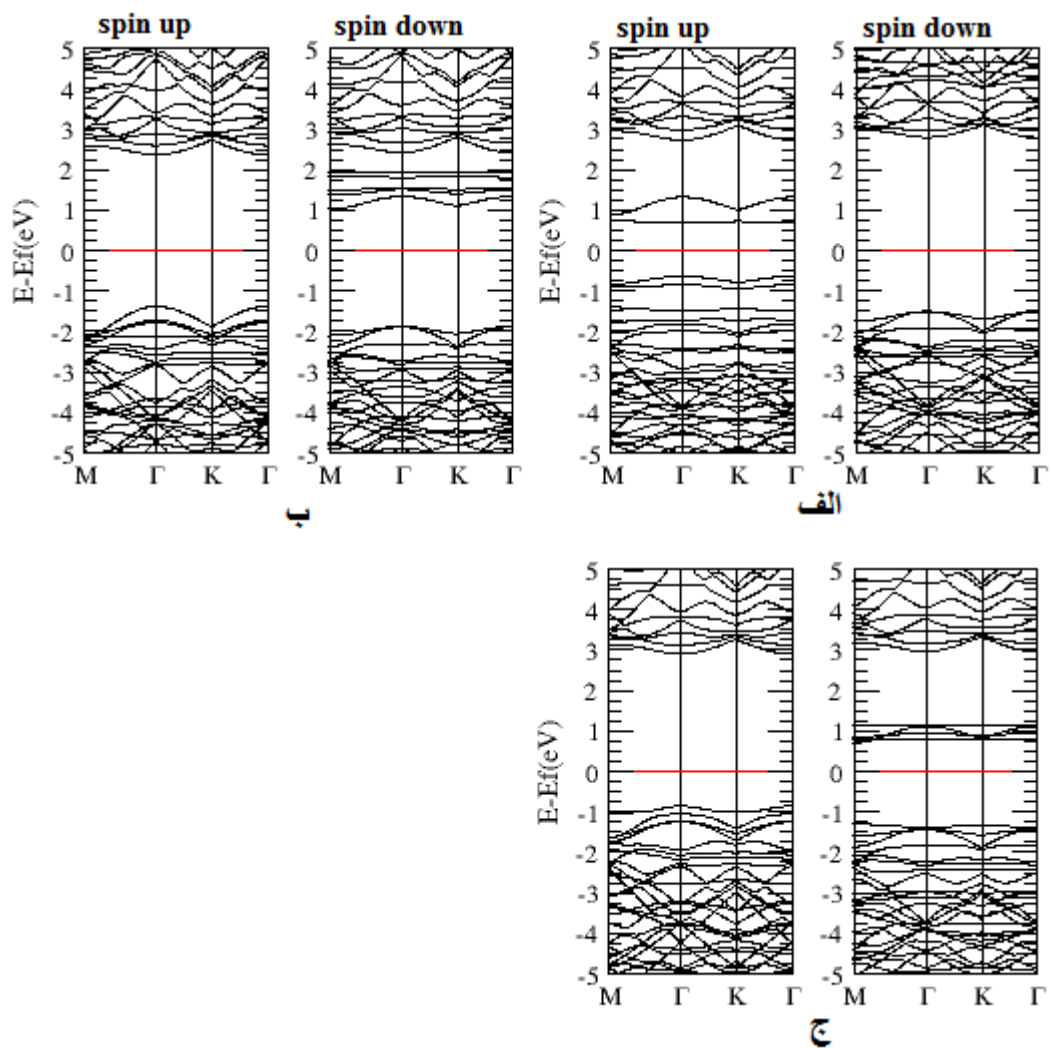
ساختار نواری نانوصفحه آلایش یافته ی BN (۳,۳) با  $5/55\%$  درصد آلایش در لبه در شکل ۴-۴ در ۲۵ در وسط در شکل ۴-۲۶ و آلایش  $11/11\%$  در دو موقعیت دور و نزدیک و در دو فاز فرو مغناطیس و آنتی فرومغناطیس در شکل های ۴-۲۷ تا ۴-۳۲ رسم شده است.



شکل ۴-۲۴: ساختار نواری نانوصفحه آلایش یافته ی (۳,۳)BN با درصد آلایش ۵۵/۵ در لبه الف) Cr (ب) Mn

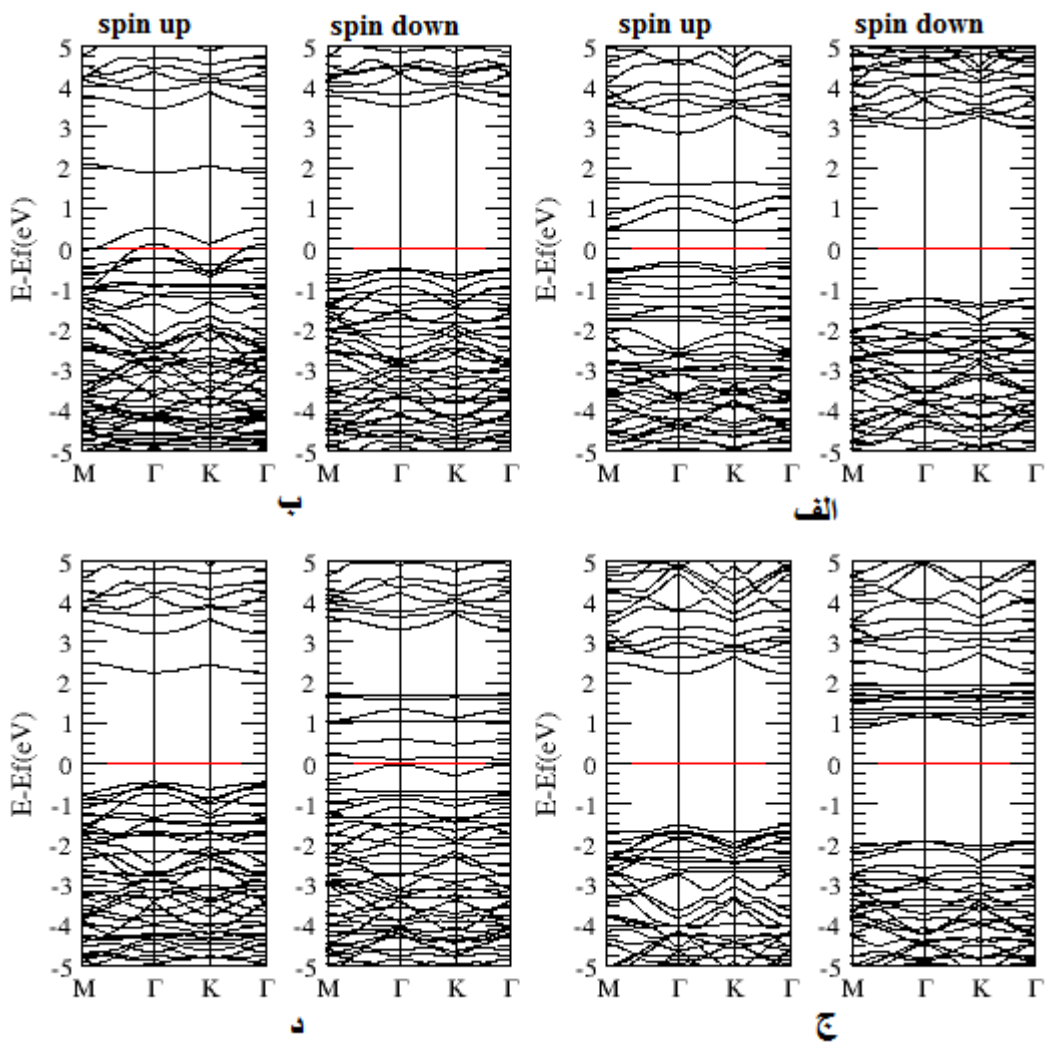
ج) Fe (د) Co





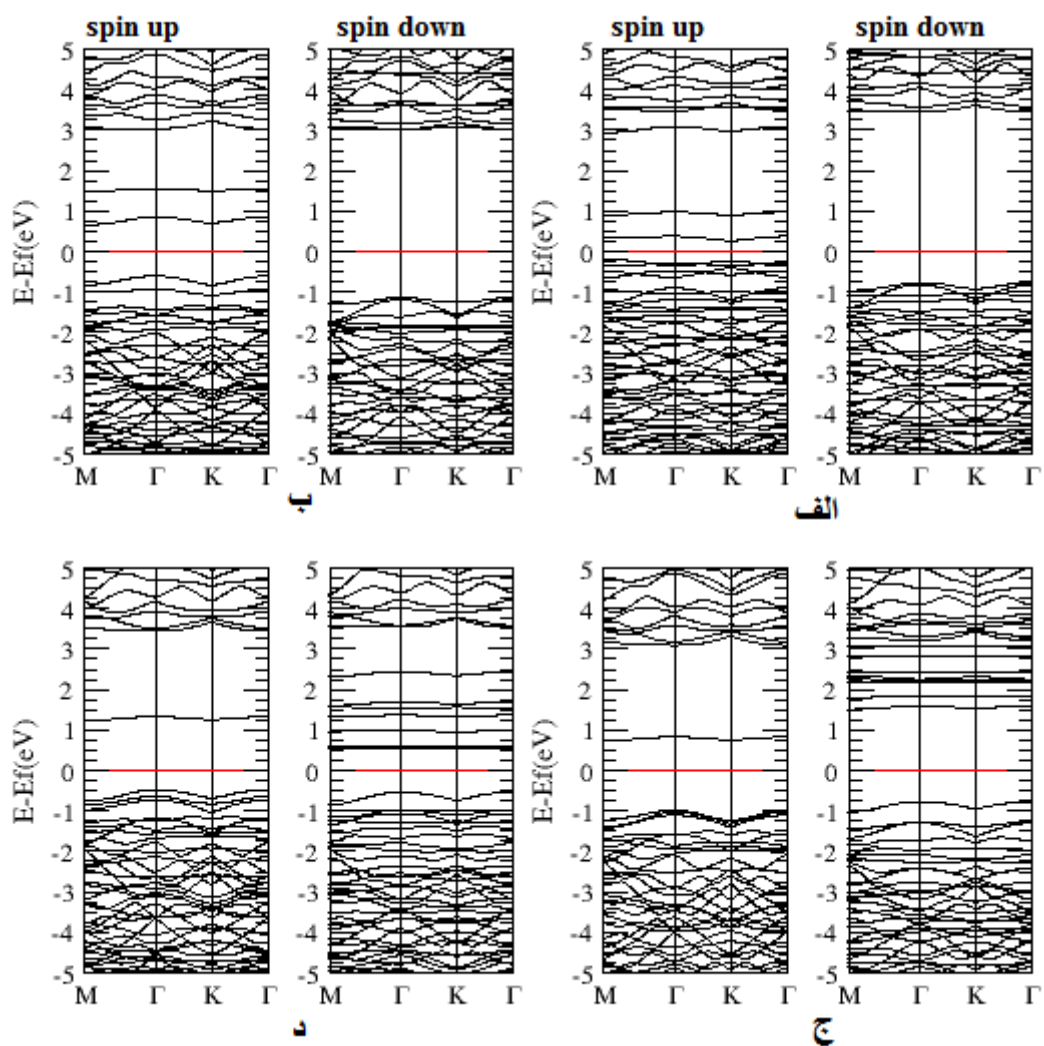
شکل ۴-۲۵: ساختار نواری نانوصفحه آلیش یافته ی BN(۳۳) با درصد آلیش ۵۵/۵۵ در وسط الف) Cr ب) Fe

ج) Co



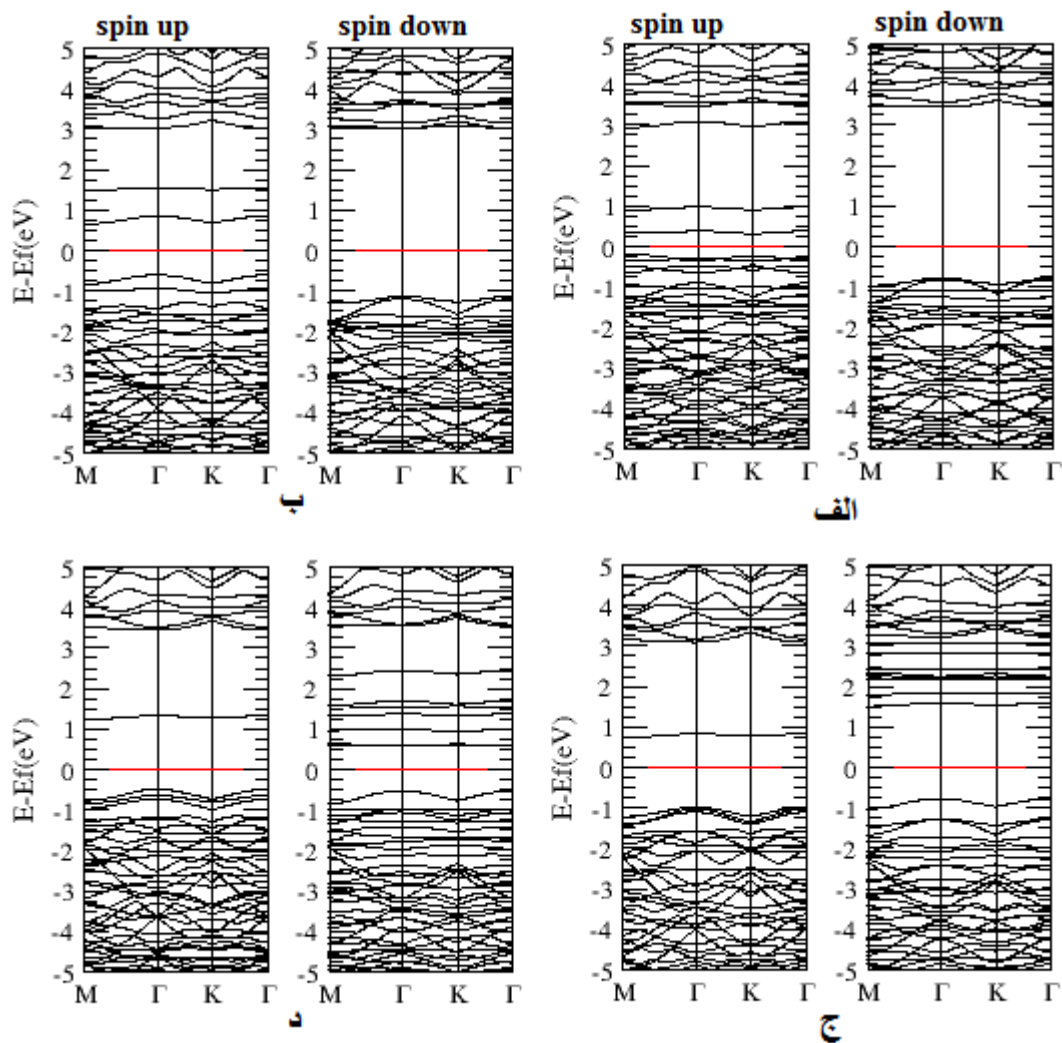
شکل ۴-۲۶: ساختار نواری نانوصفحه آلایش یافته ی  $(3,3)BN$  با درصد آلایش ۱۱/۱۱٪ در لبه دور-فاز فرو

مغناطیس (الف) Cr (ب) Mn (ج) Fe (د) Co



شکل ۴-۲۷: ساختار نواری نانوصفحه آلایش یافته ی BN(۳,۳) با درصد آلایش ۱۱/۱۱٪ در لبه نزدیک -فاز فرو

مغناطیس الف) Cr (ب) Mn (ج) Fe (د) Co



شکل ۴-۲۸: ساختار نواری نانوصفحه آلایش یافته ی BN(۳۳) با درصد آلایش ۱۱/۱۱٪ در وسط نزدیک فاز فرو

مغناطیس الف) Cr ب) Mn ج) Fe د) Co

با بررسی ساختار نواری نمونه های آلایش یافته ابر سلول (۳,۳) و مقایسه آن با ساختار نواری خالص مشاهده شد که نوارهایی در میان گاف نواری خالص ایجاد شده و باعث تغییر شکل ساختار نواری و اندازه گاف انرژی شده است. مقدار و نوع گاف به ازای اسپین بالا و پایین و موقعیت تراز فرمی و رفتار الکترونی نمونه آلایش یافته در جدول ۴-۱۳ گزارش شده است .

جدول ۴-۱۳: گاف نواری وموقعیت تراز فرمی درآلایش ۵۵/۵٪ و ۱۱/۱۱٪ نانو صفحه BN(۳,۳)-فاز فرو مغناطیس

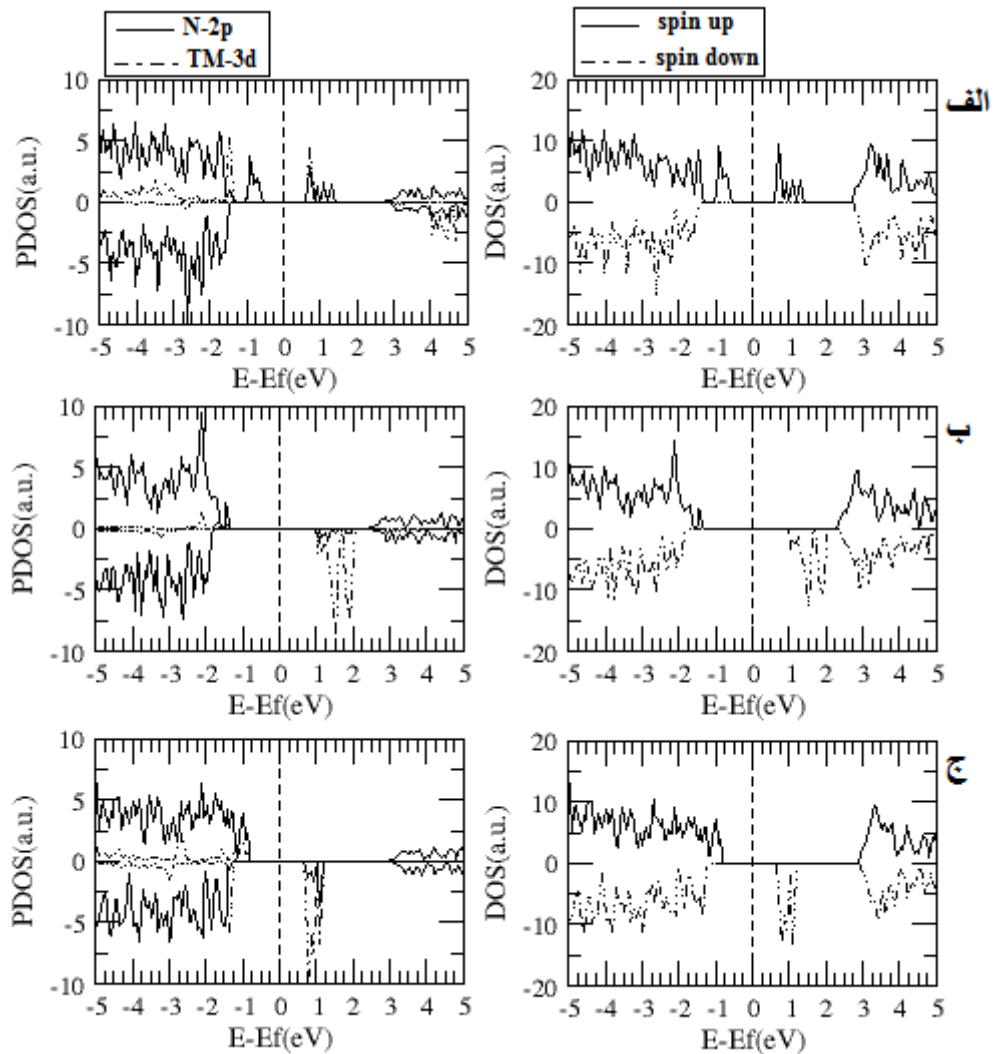
رفتار الکترونی	موقعیت تراز فرمی	گاف اسپین پایین	گاف اسپین بالا	آلایش
DMS	-۴/۲۲۳۶	م۴/۲۷	م۱/۳۲	درلبه ۵۵/۵ Cr
DMS	-۴/۹۳۹۵	م۴/۱۷	م۰/۷۶	درلبه ۵۵/۵ Mn
DMS	-۳/۷۸۱۶	م۲/۹۲ غ	م۳/۷۲	درلبه ۵۵/۵ Fe
DMS	-۴/۳۸۴۳	م۲/۱۱	م۳/۷۶	درلبه ۵۵/۵ Co
DMS	-۴/۲۲۳۶	م۴/۲۷	م۱/۳۴	دروسط ۵۵/۵ Cr
DMS	-۳/۷۸۱۷	م۲/۹۳ غ	م۳/۷۴	دروسط ۵۵/۵ Fe
DMS	-۴/۳۸۴۱	م۲/۰۹	م۳/۷۶	دروسط ۵۵/۵ Co
DMS	-۴/۴۵۱۲	م۴/۱۳	م۰/۷۴	درلبه دور-فرو Cr ۱۱/۱۱٪
HM	-۵/۰۵۸۴	م۳/۹۶	۰	درلبه دور-فرو Mn ۱۱/۱۱٪
DMS	-۳/۶۶۲۰	م۲/۸۲ غ	م۳/۷۲	درلبه دور-فرو Fe ۱۱/۱۱٪
HM	-۴/۹۰۶۲	۰	م۲/۶۸	درلبه دور-فرو Co ۱۱/۱۱٪
DMS	-۴/۸۶۱۶	م۴/۱۹	م۰/۴۶	درلبه نزدیک-فرو Cr ۱۱/۱۱٪
DMS	-۴/۴۳۳۶	م۳/۱۱	م۱/۳ غ	درلبه نزدیک-فرو Mn ۱۱/۱۱٪
DMS	-۴/۳۲۲۷	م۲/۳۵ غ	م۱/۷۲ غ	درلبه نزدیک-فرو Fe ۱۱/۱۱٪
DMS	-۴/۸۱۴۰	م۱/۱	م۱/۷ غ	درلبه نزدیک-فرو Co ۱۱/۱۱٪
DMS	-۴/۸۶۲۰	م۴/۲۱	م۰/۵۰	دروسط نزدیک-فرو Cr ۱۱/۱۱٪
DMS	-۴/۴۳۳۲	م۴/۱۳	م۱/۲۴ غ	دروسط نزدیک-فرو Mn ۱۱/۱۱٪
DMS	-۴/۳۲۲۹	م۲/۲۷ غ	م۱/۷۶ غ	دروسط نزدیک-فرو Fe ۱۱/۱۱٪
DMS	-۴/۸۱۵۸	م۱/۱۲	م۱/۷۴ غ	دروسط نزدیک-فرو Co ۱۱/۱۱٪

باتوجه به جدول ۴-۱۱ افزایش آرایش در فاز فرو مغناطیس باعث کاهش گاف نواری اسپین بالا و اسپین پایین می شود. نتیجه اختلاف گاف بین دو حالت اسپینی، باعث ایجاد یک قطبش اسپینی اطراف تراز فرمی می شود. بیشترین اختلاف در آرایش ۱۱/۱۱٪ Mn به صورت فرو مغناطیس و در وضعیت لبه دور می باشد. در آرایش ۱۱/۱۱٪ در فاز فرومغناطیس Mn,Co در وضعیت لبه دور با توجه به اینکه گاف اسپین بالای Mn و گاف اسپین پایین Co صفر است از خود رفتار نیم فلزی نشان می دهند، در مابقی نمونه های آرایش یافته با توجه به غیر صفر بودن گاف نواری بیانگر رفتار نیم رسانایی آنها می باشد. در نمونه های آرایش یافته موقعیت تراز فرمی در مقایسه با نمونه ی خالص (eV/۵۲۱۷-۳) افزایش یافته است.

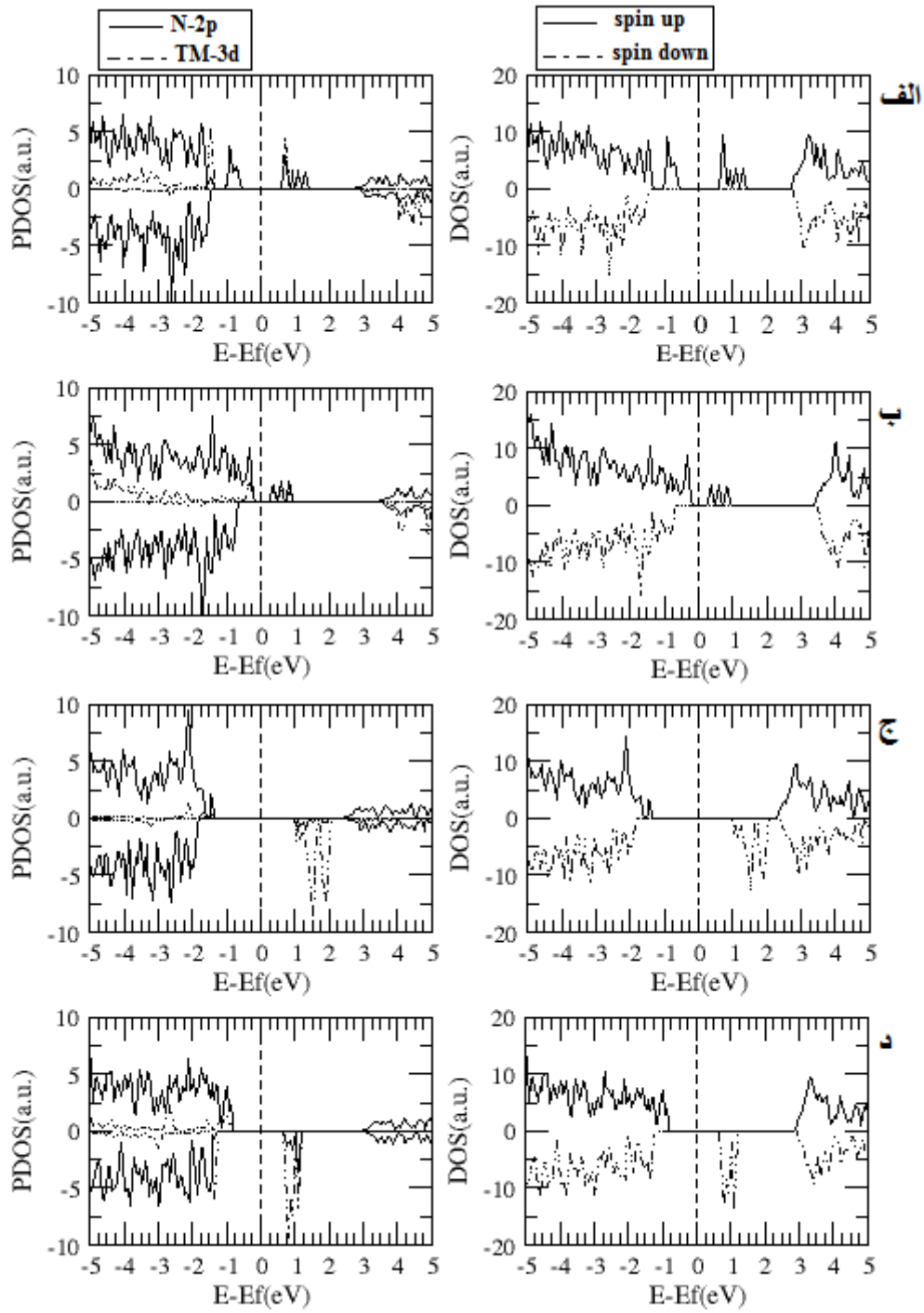
#### ۴-۴-۲-۱-۲ بررسی چگالی حالت های نانو صفحه ی آرایش یافته BN (۳,۳)

چگالی حالت های نانو صفحه ی آرایش یافته BN (۳,۳) بررسی شده است و نمودارهای آنها در شکل های ۴-۲۹ تا ۴-۳۳ رسم شده است. نتایج حاصل همانند نانوصفحه (۵,۰) حاکی از سهم قابل ملاحظه ی هیبریداسیون اوربیتالی ۳d-TM و ۲p-N-های اطراف آن است. چگالی حالت های جزئی با توجه به اهمیت حالت های ۳d-TM و ۲p-N، شامل حالت های ۳d-TM و ۲p-N می باشد. با بررسی نمودار چگالی حالت ها افزایش میزان آرایش TM در فاز فرو مغناطیس باعث افزایش حالت ها در میان گاف نواری کاهش میزان گاف می گردد. همچنین عدم تقارن نمودار چگالی حالت ها در حالت های اسپین بالا و پایین با توجه به گشتاورهای کل مغناطیسی غیر صفر بدست آمده حاکی از قطبش اسپینی اطراف تراز فرمی می باشد. حالت های قطبشی ایجادشده در فاز فرومغناطیس، همانند نانو صفحه (۵,۰) به ازای آرایش Mn و Cr در نوار ظرفیت و نوار رسانش در حالت اسپین بالا و در آرایش Fe و Co در نوار رسانش به ازای اسپین بالا و پایین ایجاد شده است، که بیشترین سهم در

حالت های قطبشی ایجاد شده ناشی از هیبریداسیون بین حالت های اوربیتالی  $TM-3d$  و  $N-2p$  های اطراف آن می باشد. این می تواند ناشی از عدم تقارن موقعیتی آلاینده ها در ساختار و طول پیوند متفاوتی که دو  $TM$  با  $N$  های اطراف خود برقرار کرده اند باشد.

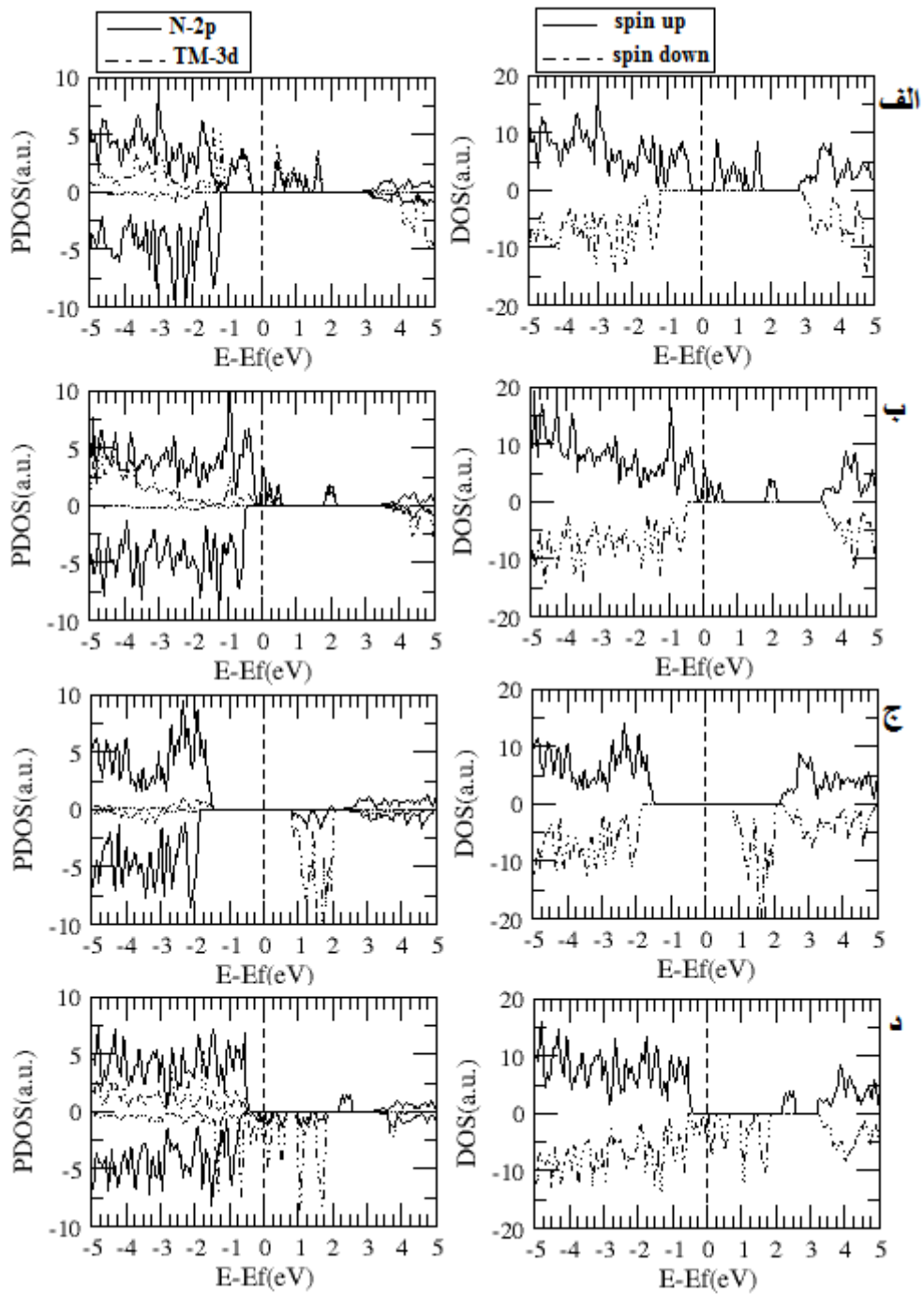


۲۹-۴: نمودار چگالی حالت های کلی و جزئی در وسط نانو صفحه  $BN(3,3)$  (الف)  $Cr$  (ب)  $Fe$  (ج)  $Co$



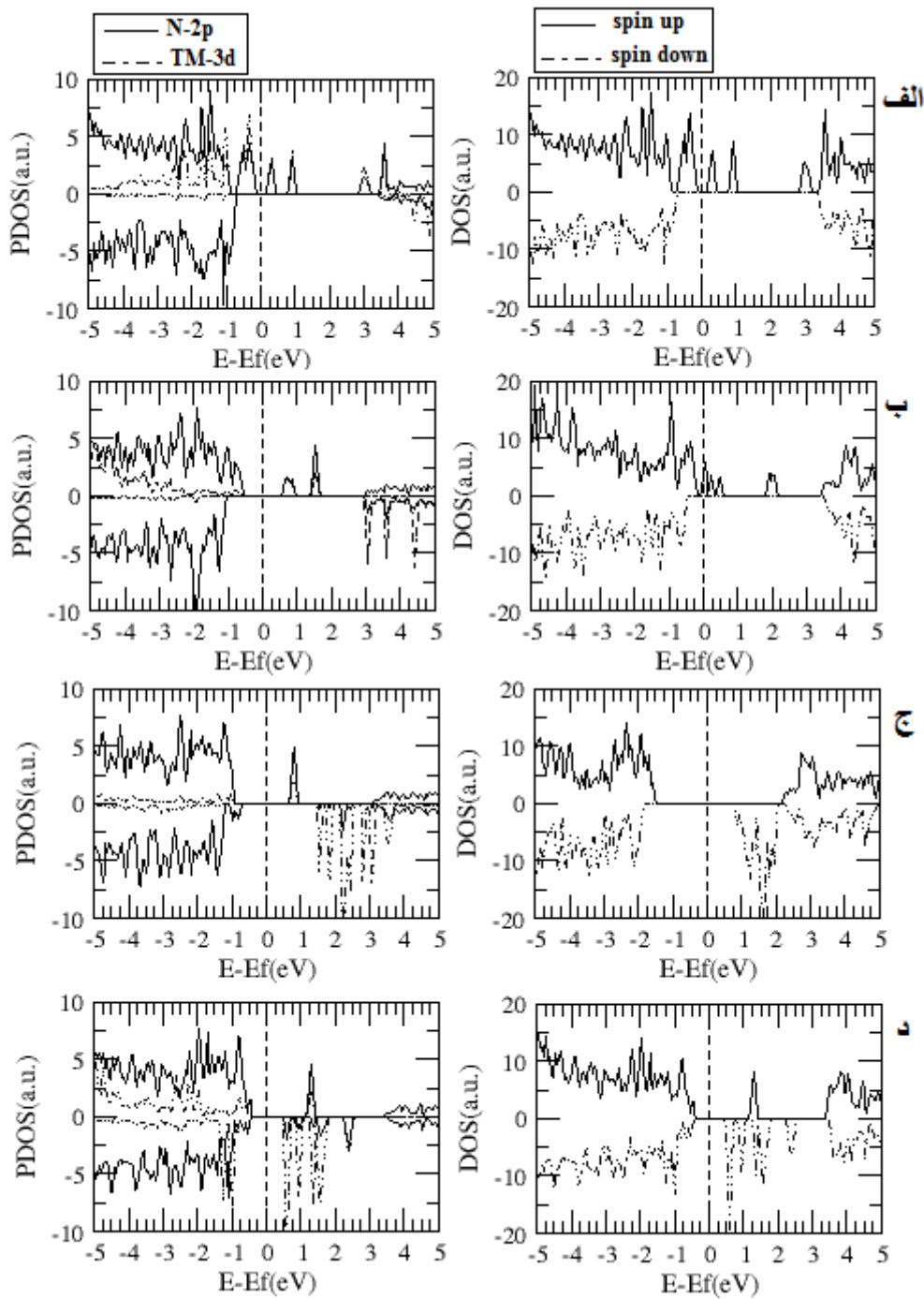
۳۰-۴: نمودار چگالی حالت های کلی و جزئی در لبه نانو صفحه BN (۳,۳) الف) Cr ب) Mn ج) Fe د) Co





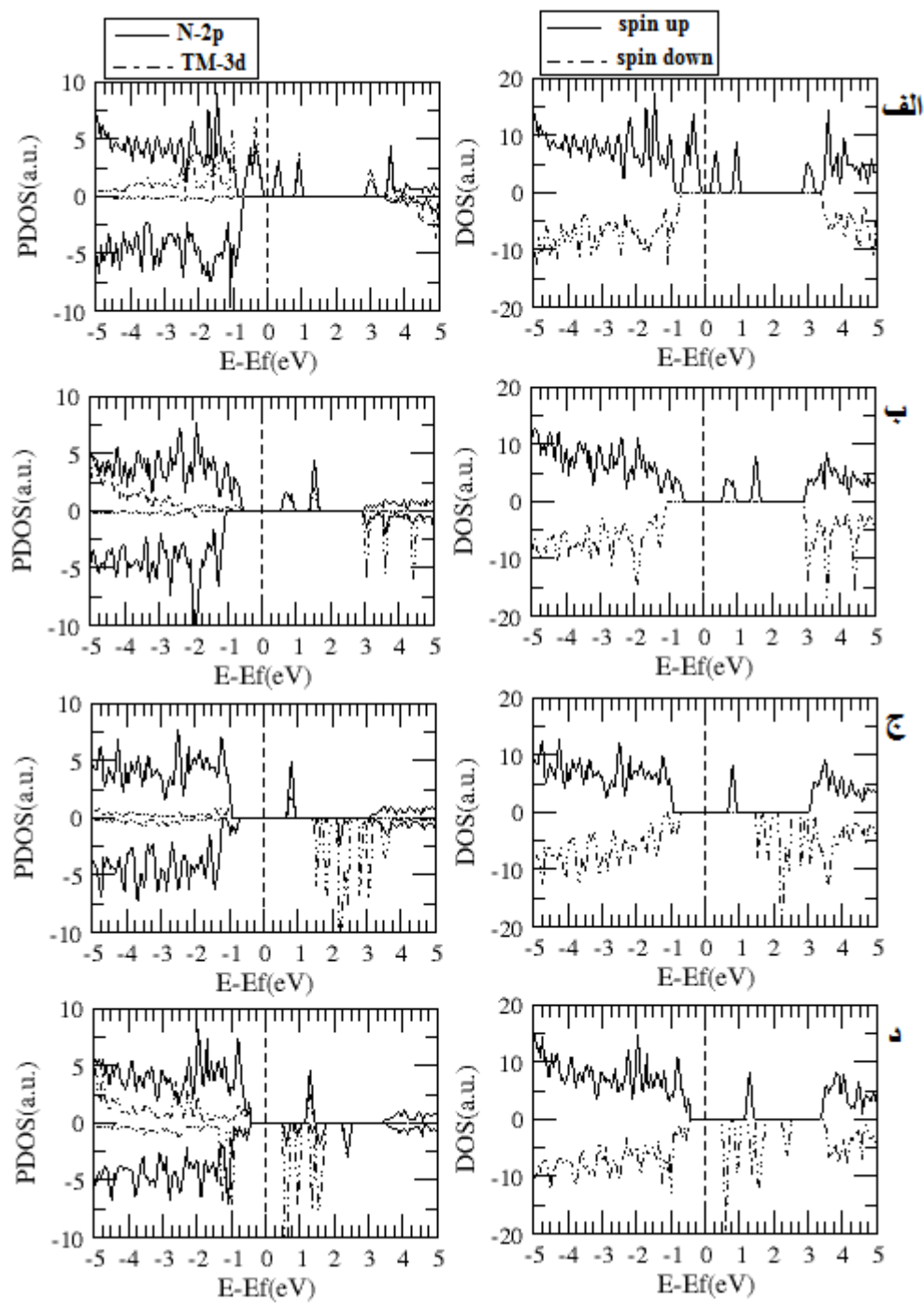
۳۱-۴: نمودار چگالی حالت های کلی و جزئی نانو صفحه BN(۳,۳) لبه دور فاز فرومغناطیس الف) Cr ب) Mn ج)

Co د) Fe



۳۲-۴: نمودار چگالی حالت های کلی و جزئی نانو صفحه BN (۳,۳) لبه نزدیک-فاز فرومغناطیس (الف) Cr (ب) Mn

(ج) Fe (د) Co



۳۳-۴: نمودار چگالی حالت های کلی و جزئی نانو صفحه BN(۳,۳) وسط نزدیک-فاز فرومغناطیس الف) Cr ب) Mn

ج) Fe د) Co

#### ۲-۲-۴-۴ بررسی خواص مغناطیسی نانو صفحه ی BN(۳,۳) آلایش یافته

همانند نانو صفحه (۵,۰) در این بخش قصد داریم به مطالعه ی خواص مغناطیسی نانو صفحه BN(۳,۳) آلایش یافته بپردازیم. مطالعه ما شامل بررسی و محاسبه گشتاورهای مغناطیسی در نمونه می شود.

#### ۱-۲-۲-۴-۴ بررسی گشتاور های مغناطیسی در نانو صفحه ی BN(۳,۳) آلایش یافته

گشتاور مغناطیسی هر یک از اتم ها در ساختار و هم چنین مقدار گشتاور مغناطیسی کل ساختار در نمونه های آلایش یافته نانو صفحه ی BN(۳,۳) در جدول ۴-۱۴ گزارش شده است. با توجه به جدول ۴-۱۴ در تمامی ساختارها با افزایش آلایش در فاز فرو مغناطیس شاهد افزایش گشتاور کل در ساختار می باشیم. در اکثر نمونه ها بیشترین گشتاور موضعی مربوط به اتم Fe می باشد در فاز فرو مغناطیسی بیشترین سهم در گشتاورهای جزئی TM هاست. در آلایش ۵۵/۵٪ بیشترین مقدار گشتاور کل مربوط به Fe و کمترین آن مربوط به Cr می باشد، اما کمترین مقدار گشتاور جزئی TM مربوط به اتم Co و بیشترین گشتاور جزئی Fe می باشد. در آلایش ۱۱/۱۱٪ بیشترین مقدار گشتاور کل مربوط به Fe و کمترین آن مربوط به Cr,Co می باشد. مجموع گشتاورهای جزئی TM در آلایش Cr,Mn بیشتر از گشتاور کل و در آلایش Co,Fe کمتر از گشتاور کل می باشد.

جدول ۴-۱۴: مقادیر گشتاورهای مغناطیسی اتم های TM, N, B ها و گشتاور کل نانوصفحه BN(۳,۳) آرایش یافته در فاز فرومغناطیس

آلاینده	$\mu_B(\mu_B)$	$\mu_N(\mu_B)$	$\mu_{TM1}(\mu_B)$	$\mu_{TM2}(\mu_B)$	$\mu_{tot}(\mu_B)$
درلبه ۵% Cr	۰/۱۴۳	-۰/۶۶۸	۳/۵۲۵	----	۳
درلبه ۵% Mn	۰/۱۱۵	-۰/۴۹	۴/۳۷۵	----	۴
درلبه ۵% Fe	۰/۱۵۷	۰/۴۳۷	۴/۴۰۶	----	۵
درلبه ۵% Co	۰/۲۵۴	۰/۸۸۷	۲/۸۵۹	----	۴
دروسط ۵% Cr	۰/۱۴۳	-۰/۶۷	۳/۵۲۵	----	۳
دروسط ۵% Fe	۰/۱۵۷	۰/۴۳۳	۴/۴۰۹	----	۵
دروسط ۵% Co	۰/۲۵۴	۰/۷۲۳	۲/۸۵۹	----	۴
درلبه دور-فرو ۱۰% Cr	۰/۲۳۹	-۱/۳۹۷	۳/۵۷	۳/۵۹۲	۶
درلبه دور-فرو ۱۰% Mn	۰/۱۸۶	-۱/۰۷	۴/۲۸۲	۴/۶۰۴	۸
درلبه دور-فرو ۱۰% Fe	۰/۲۸۸	۰/۸۳۳	۴/۴۴۳	۴/۴۳۷	۱۰
درلبه دور-فرو ۱۰% Co	۰/۳۹۵	۰/۹۳۷	۱/۸۹۴	۲/۸۵۸	۶
درلبه نزدیک-فرو ۱۰% Cr	۰/۰۹	-۱/۵۵۸	۳/۶۴۸	۳/۷۵۸	۶
درلبه نزدیک-فرو ۱۰% Mn	۰/۱۶۸	-۰/۸۱۱	۴/۲۷۱	۴/۳۷۳	۸
درلبه نزدیک-فرو ۱۰% Fe	۰/۱۷۶	-۰/۰۵۷	۳/۸۸۱	۴	۸
درلبه نزدیک-فرو ۱۰% Co	۰/۲۹۴	۰/۷۳۷	۲/۴۲۹	۲/۵۳۹	۶
دروسط نزدیک-فرو ۱۰% Cr	۰/۰۹	-۱/۴۹۷	۳/۶۴۸	۳/۷۵۸	۶
دروسط نزدیک-فرو ۱۰% Mn	۰/۱۶۷	-۰/۸۱۱	۴/۲۷۱	۴/۳۷۳	۸
دروسط نزدیک-فرو ۱۰% Fe	۰/۱۸۶	-۰/۰۵۸	۳/۸۷۱	۴	۸
دروسط نزدیک-فرو ۱۰% Co	۰/۳۱۱	۰/۷۲۳	۲/۴۲۸	۲/۵۳۸	۶

#### ۲-۲-۲-۴-۴ بررسی پایداری ساختار

همانطور که برای نانو صفحه (۵,۰) پایداری ساختار را بررسی کردیم برای نانو صفحه (۳,۳) نیز با توجه به فرمول های ۳-۴ و ۴-۴ پایداری نانو صفحه (۳,۳) را از لحاظ انرژی پیوند و انرژی تشکیل مورد بررسی قرار می دهیم.

جدول ۴-۱۵: مقادیر انرژی پیوندی (eV) به ازای آرایش ۱۱/۱۱ و ۵/۵۵ عناصر واسطه در نانو صفحه دسته صندلی BN

ساختار	Cr	Mn	Fe	Co
در لبه	-۹۴/۱۹۷۵۳۷	-۹۴/۳۳۷۵۹۹	-۹۱/۳۵۳۶۸۷	-۵۹/۲۹۸۲۶۳
در وسط	-۹۴/۱۹۷۹۰۵	-----	-۹۱/۳۵۳۹۱۹	-۵۹/۲۹۷۴۹۳
در لبه دور- فرومغناطیس	-۱۸۶/۵۸۷۵۰۵	-۱۸۶/۱۸۶۳۸۲	-۱۸۰/۸۵۰۴۷۱	-۱۱۷/۴۱۶۷۷۸
در لبه نزدیک- فرومغناطیس	-۱۸۵/۹۳۴۲۵۷	-۱۸۵/۰۷۱۱۴	-۱۸۰/۳۶۱۹۳۱	-۱۱۵/۹۲۳۱۳۵
در وسط نزدیک- فرومغناطیس	-۱۸۵/۹۳۴۱۷۶	-۱۸۵/۰۷۰۶۲۸	-۱۸۰/۳۱۷۵۱۲	-۱۱۵/۹۱۹۷۰۷

جدول ۴-۱۶: مقادیر انرژی تشکیل (eV) به ازای ۱۱/۱۱ و ۵/۵۵ آرایش عناصر واسطه در نانو صفحه دسته صندلی BN

ساختار	Cr	Mn	Fe	Co
در لبه	۱۲/۰۰۹۱۹	۱۲/۱۴۹۲۵۲	۹/۱۶۵۳۴	-۲۲/۸۹۰۰۸۴
در وسط	۱۲/۰۰۹۵۵۸	-----	۹/۱۶۵۵۷۲	-۲۲/۸۹۰۸۵۴
در لبه دور- فرومغناطیس	۲۲/۲۱۰۸۱۱	۲۱/۸۰۹۶۸۸	۱۶/۴۷۳۷۷۷	-۴۶/۹۵۹۹۱۶
در لبه نزدیک- فرومغناطیس	۲۱/۵۵۷۵۶۳	۲۰/۶۹۴۴۴۶	۱۵/۹۴۰۲۳۷	-۴۸/۴۵۳۵۵۹
در وسط نزدیک- فرومغناطیس	۲۱/۵۵۷۴۸۲	۲۰/۶۹۳۹۳۴	۱۵/۹۴۰۸۱۸	-۴۸/۴۵۶۹۸۷

باتوجه به جدول ۴-۱۵ برای آلیش ۵۵/۵٪ و ۱۱/۱۱٪ در حالت فرو مغناطیس اتم Co پایدارتر است. در آلیش ۱۱/۱۱٪ اتم های Cr, Mn, Fe, Co در وضعیت وسط نزدیک پایدارتر است. با توجه به جدول ۴-۱۶ برای آلیش ۵۵/۵٪ و ۱۱/۱۱٪ اتم Co پایدارتر است. در آلیش ۱۱/۱۱٪ اتم های Co, Cr, Mn در وضعیت وسط نزدیک پایدارتر است، و در آلیش Fe در وضعیت لبه نزدیک پایدارتر است.

#### ۴-۳-۴ بررسی گشتاورهای مغناطیسی عناصر واسطه در نانو صفحه BN(۳,۳)

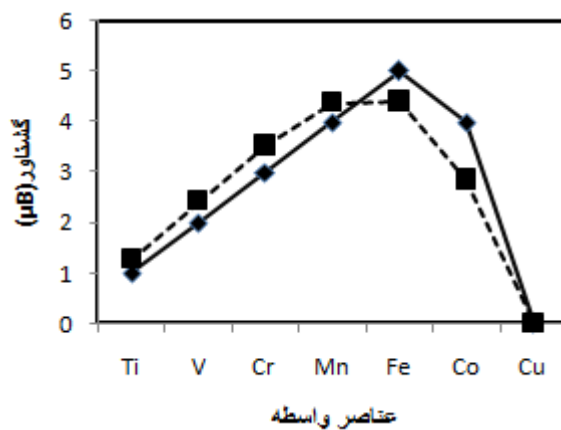
برای این منظور نانو صفحه ی BN (۳,۳) را با عناصر واسطه (Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Ti, V) با درصد آلیش ۵۵/۵٪ در لبه و ۱۱/۱۱٪ در لبه در وضعیت دور آلیش دادیم و پس از محاسبه گشتاورهای مغناطیسی که مقادیر آن در جداول ۴-۱۷ و ۴-۱۸ آورده شده، نتیجه به صورت نمودارهایی در شکل های ۴-۳۴ و ۴-۳۵ گزارش شده است.

جدول ۴-۱۷: مقادیر گشتاور کل و گشتاور جزئی فلزات واسطه در نانو صفحه آلیش یافته BN(۳,۳) باغلظت ۵۵/۵٪

آلاینده	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Cu
$\mu_{TM1}(\mu_B)$	۱/۲۷۰	۲/۴۲۷	۳/۵۲۵	۴/۳۷۵	۴/۴۰۹	۲/۸۵۹	۰
$\mu_B(\mu_B)$	-۰/۰۶۶	۰/۰۴۱	۰/۱۴۳	۰/۱۱۵	۰/۱۵۷	۰/۲۵۴	۰
$\mu_N(\mu_B)$	-۰/۲۰۴	-۰/۴۶۸	-۰/۶۶۸	-۰/۴۹	۰/۴۳۷	۰/۸۸۷	۰
$\mu_{tot}(\mu_B)$	۱	۲	۳	۴	۵	۴	۰

جدول ۴-۱۸: مقادیر گشتاور کل و گشتاور جزئی فلزات واسطه در نانو صفحه آلیش یافته BN (۳,۳) با غلظت ۱۱/۱۱٪

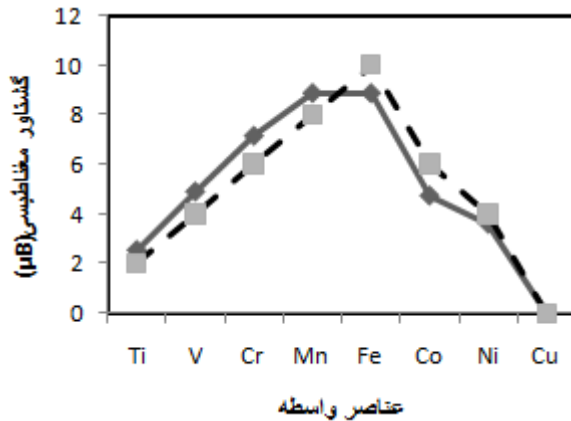
آلاینده	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
$\mu_{TM1}(\mu_B)$	۱/۲۷۲	۲/۴۴۷	۳/۵۷	۴/۲۸۲	۴/۴۴۳	۱/۸۹۴	۱/۸۰۶	۰
$\mu_{TM2}(\mu_B)$	۱/۲۸۷	۲/۴۶۶	۳/۵۹۲	۴/۶۰۴	۴/۴۳۷	۲/۸۵۸	۱/۸۰۶	۰
$\mu_B(\mu_B)$	-۰/۱۲۵	۰/۰۹۸	۰/۲۳۹	۰/۱۸۶	۰/۲۸۸	۰/۳۹۵	۰/۲۱۶	۰
$\mu_N(\mu_B)$	-۰/۴۳۴	-۱/۰۱۱	-۱/۳۹۷	-۱/۰۷	۰/۸۳۳	۰/۹۳۷	۰/۱۷۲	۰
$\mu_{tot}(\mu_B)$	۲	۴	۶	۸	۱۰	۶	۴	۰



شکل ۴-۳۴: گشتاور کل (خطوط توپر) و گشتاور جزئی فلزات واسطه (خطوط خط چین) در نانو صفحه آلیش یافته BN

(۳,۳) با غلظت ۵/۵۵٪





شکل ۴-۳۵: گشتاور کل (خطوط خط چین) و گشتاور جزئی فلزات واسطه (خطوط توپر) در نانو صفحه آلایش یافته BN (۳,۳) با غلظت ۱۱/۱۱٪

با توجه به جداول ۴-۱۷ و ۴-۱۸ و اشکال ۴-۳۴ و ۴-۳۵ مشاهده می کنیم که وقتی از Ti به سمت Cu می رویم هم گشتاور کل و هم گشتاور جزئی فلزات واسطه ابتدا روند افزایشی و سپس روند کاهشی دارد. در شکل یه قله (پیک) وجود دارد که مربوط به ماکزیمم مقدار گشتاور یعنی اتم Fe می باشد. کمترین مقدار گشتاور مربوط به اتم Cu می باشد. با توجه به اینکه با آلایش Cu بر روی نانو صفحه هیچ گشتاور مغناطیسی ایجاد نمی کند پس خاصیت مغناطیسی هم در این ماده ایجاد نمی کند.

#### ۴-۴-۴ بررسی گشتاور مغناطیسی آلایش Cu بر روی نانو صفحه BN (۳,۳)

اتم Cu را بر روی نانو صفحه مورد نظر در موقعیت های لبه و وسط به صورت تکی و دوتایی، در موقعیت لبه در وضعیت دور در فاز فرو مغناطیس و در موقعیت لبه و وسط در وضعیت نزدیک در فاز آنتی فرو آلایش داده ایم. که نتیجه در جدول ۴-۱۹ گزارش شده است.

جدول ۴-۱۹: مقادیر گشتاور مغناطیسی B,N,Cu و مقدار گشتاور کل به ازای آلیش Cu در نانو صفحه BN (۳,۳)

موقعیت های آلیش اتم Cu	آلیش ۵/۵۵٪ در لبه	آلیش ۵/۵۵٪ در وسط	آلیش ۱۱/۱۱٪ در لبه دور فاز فرو	آلیش ۱۱/۱۱٪ در لبه نزدیک فاز آنتی فرو	آلیش ۱۱/۱۱٪ در وسط نزدیک فاز آنتی فرو
$\mu_B(\mu_B)$	۰	۰	۰	۰	۰
$\mu_N(\mu_B)$	۰	۰	۰	۰	۰
$\mu_{Cu}(\mu_B)$	۰/۰۰۱	۰/۰۰۱	۰	۰	۰
$\mu_{tot}(\mu_B)$	۰/۰۰۰۲	۰/۰۰۰۱	-۰/۰۰۰۱	۰	۰

با توجه به جدول ۴-۱۹ آلیش Cu بر روی این نانو صفحه با توجه به این که هیچ گشتاور مغناطیسی ایجاد نمی کند پس خاصیت مغناطیسی هم در این ماده ایجاد نمی کند.

#### ۴-۴-۵ بررسی آلیش C (کربن) بر روی نانو صفحه BN (۳,۳)

در این بخش به بررسی خواص الکترونی و مغناطیسی آلیش کربن بر روی نانو صفحه BN (۳,۳) می پردازیم. آلیش کربن به صورت تکی در وسط نانو صفحه و آلیش به صورت دوتایی در وسط و لبه در وضعیت دور و نزدیک در فاز فرو مغناطیس صورت گرفته است. در ابتدا خواص الکترونی که شامل ساختار نواری و چگالی حالتها می شود را بررسی می کنیم و سپس به بررسی خواص مغناطیسی آن می پردازیم.

#### ۴-۴-۵-۱- خواص الکترونی نانو صفحه BN (۳,۳) آلایش یافته با کربن

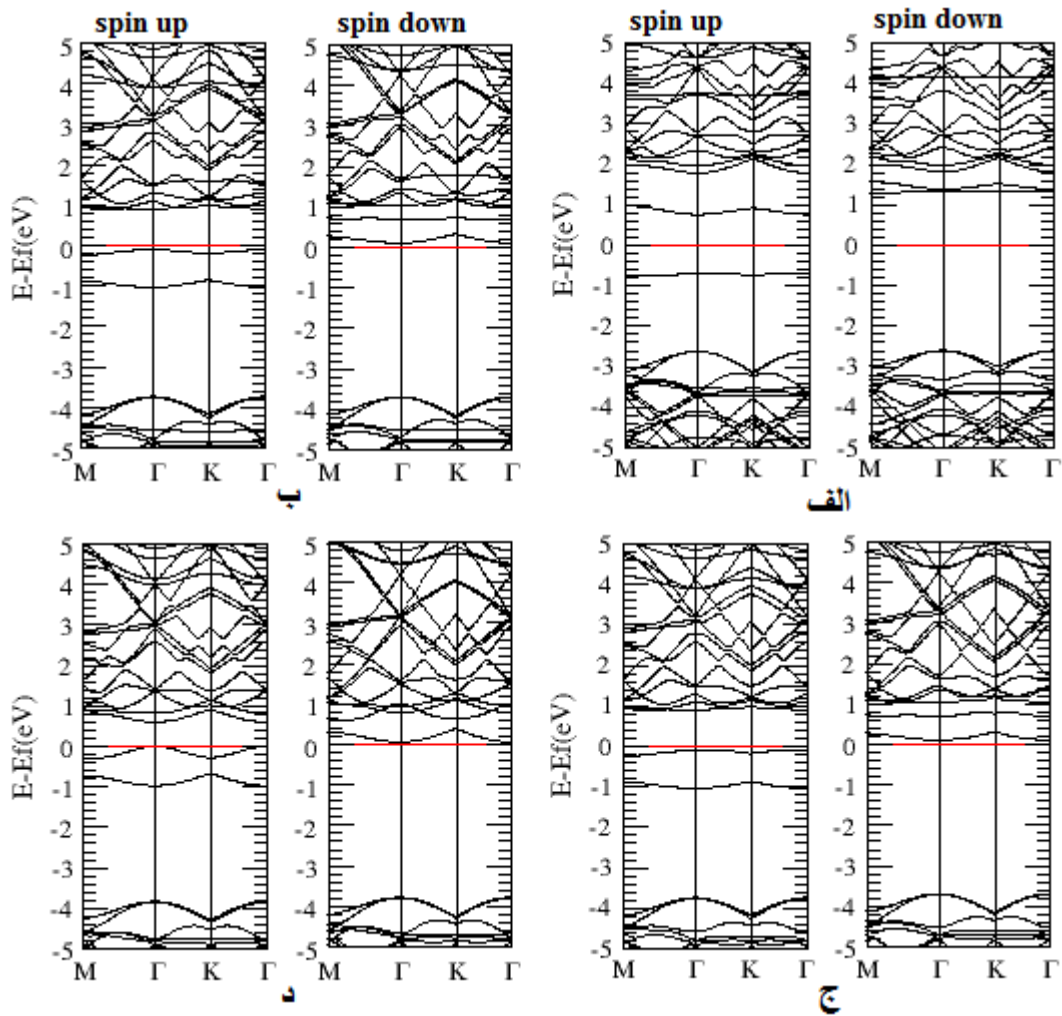
#### ۴-۴-۵-۱- ساختار نواری نانو صفحه BN (۳,۳) آلایش یافته با کربن

ساختار نواری نانو صفحه BN (۳,۳) آلایش یافته با کربن مورد بررسی قرار گرفت مقدار گاف نواری و موقعیت تراز فرمی در جدول ۴-۲۰ آمده است و ساختار نواری آن در شکل ۴-۳۶ گزارش شده است.

جدول ۴-۲۰: مقدار گاف نواری اسپین بالا و پایین و موقعیت تراز فرمی و رفتار الکترونی نانو صفحه BN (۳,۳) آلایش یافته با C

مقایسه	رفتار الکترونیکی	موقعیت تراز فرمی	گاف اسپین پایین	گاف اسپین بالا	آلایش
-----	DMS	-۳/۱۸۲۴	م۳/۸۹	م۱/۴۴	آلایش ۵/۵۵٪ در وسط
۳/۵ برای نانو صفحه (۴,۴) [۶۴]	DMS	-۲/۱۰۲۶	م۳/۷۵	م۰/۹۵	آلایش ۱۱/۱۱٪ C دروسط موقعیت نزدیک
-----	DMS	-۲/۱۰۶۲	م۳/۷۵	م۰/۹۴	آلایش ۱۱/۱۱٪ C در لبه در موقعیت نزدیک
-----	DMS	-۲/۰۲۴۳	م۳/۸۳	م۰/۵۵	آلایش ۱۱/۱۱٪ C در لبه در موقعیت دور

در مقاله ۶۴ در نموداری که گاف نواری به ازای تعداد اتم های کربن آلایش شده در نانو صفحه (۴,۴) رسم شده است مقدار گاف نواری به ازای آلایش ۲ تا کربن در نانو صفحه مذکور  $3/5 \text{ eV}$  بدست آمده است.

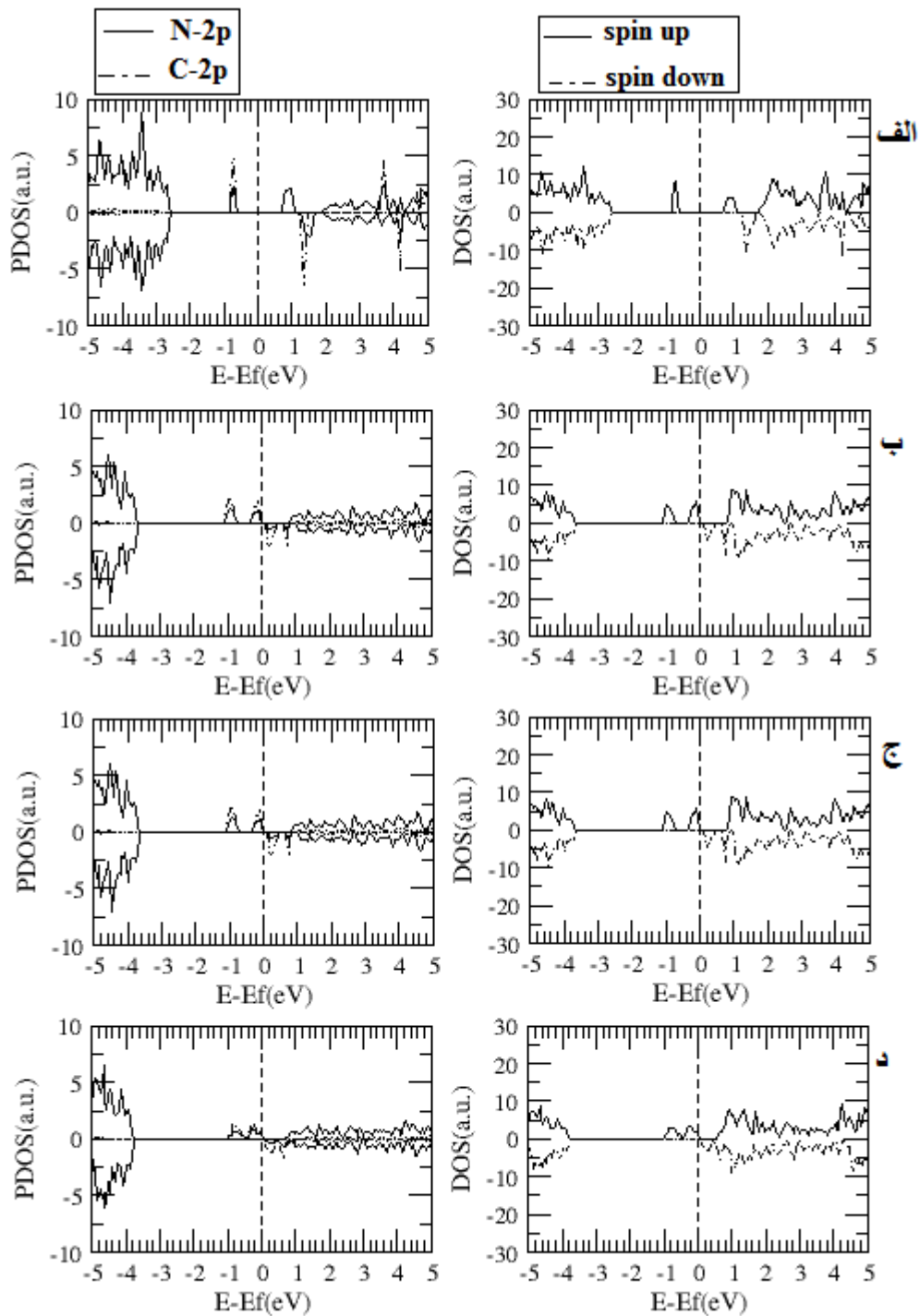


شکل ۴-۳۶: ساختار نواری نانو صفحه BN (۳,۳) آرایش یافته با کربن الف) آرایش ۵/۵۵٪ در وسط ب) آرایش ۱۱/۱۱٪ در وسط در موقعیت نزدیک ج) آرایش ۱۱/۱۱٪ در لبه در موقعیت نزدیک د) آرایش ۱۱/۱۱٪ در لبه در موقعیت دور

باتوجه به جدول ۴-۲۰ افزایش آرایش در فاز فرو مغناطیس باعث کاهش گاف نواری اسپین بالا و اسپین پایین می شود. نتیجه اختلاف گاف بین دو حالت اسپینی، باعث ایجاد یک قطبش اسپینی اطراف تراز فرمی می شود. بیشترین اختلاف در آرایش ۱۱/۱۱٪ C به صورت فرو مغناطیس و در وضعیت لبه دور می باشد. نتایج حاصل برای تمامی نمونه های آرایش یافته با توجه به غیر صفر بودن گاف نواری بیانگر رفتار نیم رسانایی آنها می باشد.

#### ۴-۴-۵-۱-۲ چگالی حالت های کلی و جزئی نانو صفحه BN (۳,۳) آرایش یافته با کربن

چگالی حالت های نانو صفحه ی BN (۳,۳) آرایش یافته با کربن بررسی شده است و نمودار آن در شکل ۴-۳۷ رسم شده است. چگالی حالت های جزئی با توجه به اهمیت حالت های  $TM_{-3d}$  و  $N_{-2p}$  ، شامل حالت های  $TM_{-3d}$  و  $N_{-2p}$  می باشد. با بررسی نمودار چگالی حالت ها افزایش میزان آرایش C در فاز فرو مغناطیس باعث افزایش حالت ها در میان گاف نواری کاهش میزان گاف می گردد. همچنین عدم تقارن نمودار چگالی حالت ها در حالت های اسپین بالا و پایین با توجه به گشتاورهای کل مغناطیسی غیر صفر بدست آمده حاکی از قطبش اسپینی اطراف تراز فرمی می باشد. حالت های قطبشی ایجاد شده در فاز فرومغناطیس در نوار رسانش به ازای اسپین بالا و در نوار ظرفیت به ازای اسپین بالا و پایین ایجاد شده است. که بیشترین سهم در حالت های قطبشی ایجاد شده ناشی از هیبریداسیون بین حالت های اوربیتالی  $C_{-2p}$  و  $N_{-2p}$  های اطراف آن می باشد.



شکل ۴-۳۷: چگالی حالت های کلی و جزئی نانو صفحه BN (۳,۳) آرایش یافته با کربن الف) آرایش ۵/۵۵٪ در وسط  
 ب) آرایش ۱۱/۱۱٪ در وسط در موقعیت نزدیک ج) آرایش ۱۱/۱۱٪ در لبه در موقعیت نزدیک د) آرایش ۱۱/۱۱٪ در لبه  
 در موقعیت دور

#### ۴-۴-۵-۲ خواص مغناطیسی نانو صفحه BN (۳,۳) آرایش یافته با کربن

#### ۴-۴-۵-۲-۱ محاسبه گشتاورهای مغناطیسی نانو صفحه BN (۳,۳) آرایش یافته با کربن

مقادیر گشتاورهای مغناطیسی B,N,C و گشتاور مغناطیسی کل محاسبه شد ، و مقادیر آن در

جدول ۴-۲۱ گزارش شده است.

جدول ۴-۲۱: مقادیر گشتاورهای مغناطیسی B,N,C و گشتاور مغناطیسی کل نانو صفحه BN (۳,۳) آرایش یافته با کربن

آرایش	$\mu_B(\mu_B)$	$\mu_N(\mu_B)$	$\mu_{C1}(\mu_B)$	$\mu_{C2}(\mu_B)$	$\mu_{tot}(\mu_B)$
آرایش ۵/۵۵٪ در وسط	۰/۰۷۵	-۰/۰۰۶	۰/۹۳	----	۱
آرایش ۱۱/۱۱٪ C در وسط وضعیت نزدیک	۰/۶۸۲	۰/۲۱۳	۰/۵۵۱	۰/۵۵۱	۱/۹۹۷
آرایش ۱۱/۱۱٪ C در لبه در وضعیت دور	۰/۶۷۷	۰/۲۰۷	۰/۵۴۴	۰/۵۴۵	۱/۹۷۸
آرایش ۱۱/۱۱٪ C در لبه در وضعیت نزدیک	۰/۶۸۱	۰/۲۱۱	۰/۵۵۱	۰/۵۵۱	۱/۹۹۴

با توجه به جدول ۴-۲۱ با افزایش آرایش شاهد افزایش گشتاور مغناطیسی هستیم. بیشترین سهم گشتاور مغناطیسی مربوط به اتم ناخالصی (C) می باشد. مجموع گشتاور مغناطیسی کربن ها از گشتاور کل ایجاد شده در ساختار کمتر است. بیشترین گشتاور ایجاد شده مربوط به آرایش ۱۱/۱۱٪ در موقعیت وسط وضعیت نزدیک می باشد.

## نتیجه گیری

در این پژوهش خواص الکترونی و مغناطیسی نانو صفحات خالص و آلایش یافته BN مورد بررسی قرار گرفت.

در نمونه های خالص، نانو صفحه دسته صندلی (۳,۳) و زیگزاگ (۵,۰) مورد بررسی قرار گرفت. با بررسی ساختار نواری و چگالی حالت ها نتایج زیر برای نانو صفحات خالص بدست آمده است.

- نانو صفحات دسته صندلی و زیگزاگ BN خالص هر دو نیم رسانای غیرمغناطیسی اند.
  - هر دو نانو صفحه زیگزاگ و دسته صندلی دارای گاف نواری مستقیم می باشد.
  - بر اساس تقارن نمودار چگالی حالت ها در هر دو حالت اسپینی بالا و پایین مشخص گردید که این نانو صفحات در حالت خالص دارای خاصیت مغناطیسی نمی باشد.
- در نمونه های آلایش یافته با عناصر واسطه خواص الکترونی و مغناطیسی نانو صفحه دسته صندلی (۳,۳) و زیگزاگ (۵,۰) بررسی شد. آلایش این عناصر با جانشینی آنها به جای اتم B صورت گرفت. نتایج حاصله به صورت زیر می باشد.

- آلایش در نمونه ها منجر به کاهش گاف نواری نسبت به نمونه خالص و متفاوت بودن آن به ازای هر دو اسپینی بالا و پایین شد که منجر به قطبش اسپینی می گردید.
- در آلایش نانو صفحه (۵,۰) عناصر Cr, Mn, Co بسته به موقعیت آلایش به صورت آنتی فرو مغناطیس و در برخی موارد به صورت فرومغناطیس مشاهده شد که این رفتار توسط مدل RKKY توجیه می شود.
- اما آلایش Fe متفاوت با بقیه حالات فوق عمل کرده و در تمام موقعیت ها فاز پایدارش به صورت آنتی فرو مغناطیس بود که وابسته به فاصله و موقعیت Fe ها از یکدیگر نبوده و این رفتار توسط برهم کنش ابر تبادلی مستقیم توجیه می شود.



- در هردو نانو صفحه آلایش یافته بیشترین گشتاور جزئی در موقعیت لبه و موقعیت وسط وضعیت نزدیک مربوط به Mn می باشد و در موقعیت لبه دور مربوط به Fe می باشد. نانو صفحه (۳,۳) را در موقعیت لبه با آلایش ۵/۵۵٪ و ۱۱/۱۱٪ با عناصر واسطه (Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Ti, V) آلایش دادیم و خواص مغناطیسی آن را بررسی کردیم نتایج به قرار زیر است:

- بیشترین گشتاور جزئی و کل در هر دو وضعیت آلایش مربوط به اتم Fe می باشد.
- کمترین گشتاور جزئی و کل در هر دو وضعیت آلایش مربوط به اتم Cu می باشد.

با آلایش Cu بر روی نانو صفحه (۳,۳) هیچ خاصیت مغناطیسی در این ماده ایجاد نشده است. و در آخر به بررسی آلایش کربن بر روی نانو صفحه BN (۳,۳) پرداختیم که نتایج با توجه به بررسی ساختار نواری و چگالی حالت ها به صورت زیر است.

- افزایش آلایش در فاز فرو مغناطیس باعث کاهش گاف نواری اسپینی بالا و پایین می باشد که اختلاف گاف نواری بین دو حالت اسپینی، باعث ایجاد یک قطبش اسپینی اطراف تراز فرمی می باشد.

- برای تمامی نمونه های آلایش یافته با توجه به غیر صفر بودن گاف نواری بیانگر رفتار نیم رسانایی آنها می باشد.

- با افزایش آلایش شاهد افزایش گشتاور مغناطیسی می باشیم و بیشترین سهم گشتاور موضعی مربوط به اتم آلایش کربن (C) می باشد.

با توجه به اهمیت BN در صنایع اپتوالکترونی و ترانزیستورهای اثر میدان و روند کوچک سازی قطعات الکترونی خواص به دست آمده در نانو صفحات خالص می تواند کاربرد بسیار بالایی در حوزه های یاد شده داشته باشد. همچنین مشاهده خاصیت فرومغناطیس BN آلایش یافته با عناصر واسطه در دمای اتاق کاربردهایی را در الکترونیک جدید به نام اسپین ترونیک نیم رساناها ایجاد می کند.

## پیشنهادات برای آینده

۱. بررسی خواص مکانیکی و اپتیکی نانو صفحات BN خالص و آلایش یافته با عناصر واسطه
۲. بررسی خواص تراپردی نانو صفحات BN خالص و آلایش یافته با عناصر واسطه
۳. بررسی خواص الکترونی و مغناطیسی نانو لوله ها و نانو روبان های BN خالص و آلایش یافته با عناصر واسطه
۴. بررسی خواص مکانیکی و اپتیکی نانو لوله ها و نانو روبان های BN خالص و آلایش یافته با عناصر واسطه
۵. بررسی خواص تراپرد نانو لوله ها و نانو روبان های BN خالص و آلایش یافته با عناصر واسطه

## References:

- [1] Chopra, N. G. Luyken, R. J. Cherrey, K. Crespl, V. H. Cohen, M. L. Louie, S. G. Zettl, A. (1995), "Boron nitride nanotubes"; Science, 269(5226), 966-967.
- [2] Prof. A. Rubio and Dr. E. Cannuccia (2012); "Study of the Electronic Structure of hexagonal Boron Nitride on Metals Substrates";
- [3] Saha, S. Muthu, D. V. S. Golbery, D. Tang, C. Zhi, C. Bando, Y. Sood, A. K. (2006) "Comparative high pressure Raman study of boron nitride nanotub and hexagonal boron nitride"; Chemical Physics Letters, 421(1), 86-90.
- [4] Ishigami, M. Aloni (2003) "properties of boron nitride nanotubes"; Vol. 696, PP 94-99.
- [5] Cohen M. L. Zettl (2010), "the Physics of boron nitride nanotubes"; Phys Today 63, 34-38
- [6] C. N. R. Rao, A. Muller (2008) "the chemistry of nano materials, synthesis, properties and Application"; Vol, Germany.
- [7] S. O. Pillai; (2003) "Solid State Physics"; New Age International limited.
- [8] R. Butler, Paleomagnetism: "Magnetic Domains to Geologic Terranes A992", Blackwell, Oxford."
- [9] Giuseppe Grosso; (2003) "solid state physics", Academic press.
- [10] Stephen Blundell; (2001) "Magnetism in Condensed Matter", Oxford University Press
- [11] Wu, Xiaojun and Zeng, Xiao Cheng; (2006) "Adsorption of transition-metal atoms on boron nitride nanotube: A density-functional study" ; Xiao Cheng Zeng Publications. Paper 5.
- [12] Li Yang, (2011), Phys. Rev. B **83**, 085405.
- [13] M. Gao, M. Adachi, A. Lyalin, and T. Taketsugu (2016) "Long Range Functionalization of H-BN Monolayer by Carbon Doping", Kyoto University, Kyoto 615-8245, Japan
- [14] N. F. Mott, (1936) ; "The Electrical Conductivity of Transition Metals ", Proc. Roy. Soc., 153, PP699.
- [15] I. Zutic, J. Fabian and S. D. Sarma, (2004) "Spintronics: Fundamentals and Applications ", Rev. Mod. Phys, 76, PP323.

- [16] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R.A.Buhrman, J.M.Daughton, S.VonMolnar, M.L. Roukes, A.Y.Chtchelkanova and D. M. Treger, (2001) “Spintronics: A Spin-Based Electronics Vision for the Future”, Science, 294, PP 1488.
- [17] W. J. M. Naber, S.Faez and W. G. van der Wiel, (2007) “Organic spintronics”, J.Phys. D:Appl. Phys,40, PP 205.
- [18] J.M.Kikkawa and D. D. Awschalom, (1998) “Resonant Spin Amplification in n-Type GaAs”, Phys.Rev. Lett, 80, PP 4313.
- [19] S. Datta and B. Das,(1990) “Electronic analog of the electro- optic modulator”, Appl Phys Lett, 56, PP 665.
- [20] I. Zutic, J. Fabian, and S. Das Sarma,(2004) “Spintronics: Fundamentals and Applications”, Rev. Mod. Phys, 76, PP323.
- [21] F. Meier and B. P. Zakharchenya. (1984) “Optical Orientation, Modern Problems in Condensed Matter Science”,vol. 8, North-Holland, Amsterdam.
- [22] J. Furdyan, (1986) “Diluted magnetic semiconductors”, J.Appl. Phys, 64, PP 29.
- [23] N. B. Brandt, V. V. Moshchalkov, A. O. Orlov, L. Skrbek. (1983) “Investigation of electric and magnetic properties of the semimagnetic semiconductors  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  at low and infralow temperatures”, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 84, 1050, PP1074.
- [24]H. Ohno, (2000) “Ferromagnetic III-V heterostructures”, J.Vac. Sci. Technol. B, 18, PP 2039.
- [25] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand,(2000), “Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc -Blende Magnetic Semiconductors”, SCIENCE, 287, PP 1019.
- [26] Numan. Akdogan.(2008), PhD. thesis, “Origin of Ferromagnetism in Oxide- Based Diluted Magnetic Semiconductor”, Ruhr-University Bochum, Germany.
- [27]C. Liu, F. Yun, H. Morkoc, (2005) “Ferromagnetism of ZnO and GaN : a review”, J.Mat. Sci:Materials in Electronics, 16, PP 555.
- [28]R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, K. H. J. Buschow,(1983) “New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets”, Phy. Rev. Lett, 50, PP2024.
- [29]S. Ishida, T. Masaki, S. Fujii, S. Asano, (1998) “Theoretical search for half-metallic films of  $\text{Co}_2\text{MnZ}$  ( $\text{Z}=\text{Si},\text{Ge}$ )”, Physica B, 245, PP 1.
- [30]I. Galanakis; “Half - Ferromagnetism and Slater-Pauling behavior in the Heasler alloys”; D-52425 Juich.

- [31]K.Sato and H. Katayama- Yoshida, (2000) “Material Design for Transparent Ferromagnets with ZnO- based Magnetic Semiconductors ”,Jpn. J. Appl. Phy, 39 PP 555.
- [32]C. Zener, (1951) “Interaction between the d-Shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure ”,Phys, Rev, 82, PP 403.
- [33]K. Sato and H.K. Yoshida, (2002) “First principles materials design for semiconductor spintronics ”,Semi. Sci. Tech, 17, PP367.
- [34]T. Chanier, M. Sargolzaei, I. Opahle, R. Hayn, and K. Koepnik, (2005) “Nearest neighbor exchange in Co- and Mn- doped ZnO ”,cond-mat, PP 051050.
- [35]C. Zener,(1951) “Interaction between the d shells in Transition Metals ”,Phys, Rev, 81, PP 440.
- [36]P.W. Anderson, (1950) “Antiferromagnetism. Theory of Superexchange Interaction ”,Phys, Rev, 79, PP 350.
- [37]K. Sato and H. K. Yoshida, (2002) “First principles materials design for semiconductor spintronics ”,Semi. Sci. Tech, 17 PP 367.
- [38]K. Yosida, (1996)“Theory of Magnetism ”,Spinger, Berlin, Heidelberg.
- [39] W. Q. Han, L. Wu, Y. Zhu, K. Watanabe, and T. Taniguchi, Appl. Phys. Lett. **93**, 223103 (2008).
- [40] J. H. Warner, M. H. Rummeli, A. Bachmatiuk, and B. Buchner, ACS Nano **4**, 1299 (2010)
- [41] R. M. Ribeiro and N. M. R. Peres, (2011), Phys. Rev. B **83**, 235312.
- [42] M. Rohlifing and S. G. Louie, (2000), Phys. Rev. B **62**, 4927.
- [43] G. Onida, L. Reining, and A. Rubio, (2002), Rev. Mod. Phys. **74**, 601.
- [44] G. Strinati, (1984), Phys. Rev. B **29**, 5718.
- [45] A. Marini, C. Hogan, M. Gruning, and D. Varsano, Comput. Phys. Commun. **180**, 1392 (2009).
- [46] X. Blase, Angel Rubio, Steven G. Louie, and Marvin L. Cohen, Phys. Rev. B **51**, 6868 (1994).
- [47] J. Yan, K. W. Jacobsen, and K. S. Thygesen, (2012), Phys. Rev. B **86**, 045208.
- [48] L. Wirtz, A. Marini, and A. Rubio, (2006), Phys. Rev. Lett. **96**, 126104.
- [49] P. Cudazzo, C. Attaccalite, I. V. Tokatly and A. Rubio, Phys. Rev. Lett. **104**, 226804 (2010).

- [50] W. Wei, Y. Dai, B. Huang and T. Jacob, (2013), *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 8789 .
- [51] W. Kohn and L. J. Sham, (1965) “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects”; *Phys. Rev.*, 140, PP1133.
- [52] U. Von Barth and L. Hedin, (1972) “A local exchange-correlation potential for the spin polarized case”; *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 5, PP566.
- [53] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, (1997) “Generalized Gradient Approximation Made Simple”; *Phys. Rev. Lett.*, 77, PP3865.
- [54] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejon, and D. Sanchez-Portal, (2002) “The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation”; *J. Phys : Condens. Matter*, 14, PP 2745.
- [55] X. Gonze, I. M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G. M. Rignanesi, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, et al, (2002) “First-principles computation of material properties: the ABINIT software project”; *Comput. Mat. Science*, 25, PP 478.
- [56] Turbomole, URL <http://www.turbomole.com>.
- [57] N. Troullier and J. Martins, (1991) “Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations”; *Phys. Rev. B*, 43, PP 1993.
- [58] N. Troullier and J. Martins, (1991) “Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. II. Operators for fast iterative diagonalization”; *Phys. Rev. B*, 43, PP 8861.
- [59] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, (1976) “Special points for Brillouin-Zone integrations”; *Phys. Rev. B*, 13, PP5188.
- [60] C. Zener, (1951) “Interaction between the d Shells in the Transition Metals”; *Phys. Rev.*, 81, PP440.
- [61] P. W. Anderson, (1950) “Antiferromagnetism. Theory of Superexchange Interaction”; *Phys. Rev.*, 79, PP350.
- [62] K. Yosida, (1996) “Theory of Magnetism”; Springer, Berlin Heidelberg.
- [63] S. L. Tang, Y. J. Liu, H. X. Wang, J. X. Zhao, Q. H. Cai, X. Z. Wang (2014) “Modifying the electronic and magnetic properties of the boron nitride (BN) nanosheet by NH<sub>x</sub> (x=0,1, and 2) groups”; PP 44-61
- [64] W. Xie, T. Yanase, T. Nagahama and T. Shimada (2016) “Carbon-Doped Hexagonal Boron Nitride: Analysis as Conjugate Molecules Embedded in Two Dimensional Insulator”;

## Abstract

Diluted magnetic semiconductors (DMS) are materials that simultaneously exhibit ferromagnetic and semiconducting properties. They are common semiconductor materials containing a few atomic percent of transition metal (TM) ions substituted with the cation sites. Among ferromagnetic III-V semiconductors, the (B,TM)N DMS is the most well understood and promising applications in spintronics, since the high Curie temperature of above the room temperature.

In this work, the electronic and magnetic properties of pure and doped BN nanosheets with 3d transition metal at C atom were studied based on spin polarised density functional theory using the generalized gradient approximation (GGA) with SIESTA code. The calculations have been done on armchair(3,3) and zigzag (5,0) BN nanosheets. The results revealed the semiconductor properties of these nanosheets. The electronic structures show that both zigzag and armchair BN nanosheets are semiconductors with direct band gap. The symmetry of density of states indicates the non-magnetic properties of pure BN nanosheets.

Armchair (3,3) and zigzag (5,0) BN nanosheets were doped with 3d transition metals. The spin polarised density of states calculation revealed that transition metal doped BN nanosheets (BNNSs) are diluted magnetic semiconductors, with 5% Co in edge and 10% Cr doping in edge state of zigzag(5,0) and 11.11% Mn,Co in edge state of armchair(3,3) BN nanosheets. Half-Metals (HM) properties have been seen which have good application in spintronic and especially as spin filter devices. Co doping shows the most stable ferromagnetic phases in both types of nanosheets. The stable phase of Fe doped zigzag nanosheet is antiferromagnetic in all positions while for the rest of TMs, depending on the position of doping ferromagnetic and antiferromagnetic phases can be observed. By doping TMs the total magnetic moment increases at first from Ti to Fe and reaches the maximum value in Fe dopant and afterwards decreases from Fe to Cu, by increasing the atomic number.

By C doping in armchair (3,3) nanosheets the value of band gap decreases and a magnetic moment is observed. The results are of significant importance for the experimental works on DMSs and systematic investigations in transition metals. Considering the obtained results from this study and flexibility of BN nano-sheets in presence of doping and

having ferromagnetic property in room temperature, BN nanosheets doped with transition metals are offered as good candidate to be applied in spintronic devices, spin current filters and spin current injectors.

**Keywords:** BN nanosheets, density function theory, SIESTA code, diluted magnetic semiconductor (DMS), spintronic.





Faculty of physics and Nuclear Engineering

M.Sc.Thesis in solid state physics

**Investigation of electronic and magnetic properties of transition metals  
doped BN nanosheets**

**akram malek**

Supervisor:

**Dr. Tayebah Movlarooy**

Advisor

**Dr. saeed Hessami Pilehrood**

Feb 2017