

دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده: فیزیک

گروه: فیزیک حالت جامد

## مطالعه نظری خواص فیزیکی نیمرسانای ZnO

دانشجو:

مهدی نباتیان

استاد راهنما:

دکتر مرتضی ایزدی فرد

استاد مشاور:

دکتر محمدابراهیم قاضی

پایان نامه کارشناسی ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

تابستان ۱۳۹۱

## تقدیم به

### پدر و مادر و همسر گرانقدرم،

به پاس تمام فداکاری‌ها و قلب سرشار از عشق و مهربانی‌شان که همواره آرام بخش

لحظات سخت زندگی و پشتوانه، حامی و مشوق من بوده و هستند .

### و برادران عزیزم

که حس حضورشان، شادی بخش زندگی ام بوده است.

خدایا  
سرنوشت مرا خیر بنویس  
تقدیری مبارک  
تا هر چه را که تو دیر می خواهی زود نخواهم،  
و هر چه را تو زود می خواهی دیر نخواهم. . .

به مصداق «من لم یشکر المخلوق لم یشکر الخالق» بسی شایسته است که با درود فراوان  
به خانواده عزیزم، به خصوص پدر و مادر دلسوز و فداکارم که همواره چراغ وجودشان روشنگر راه من  
در سختی ها و مشکلات بوده است، تقدیر و تشکر نمایم .  
از زحمات بی دریغ اساتید فرهیخته و بزرگوایم در دانشگاه صنعتی شاهرود بخصوص استاد  
فرهیخته ام جناب آقای دکتر ایزدی فرد و استاد مشاورم جناب آقای دکتر قاضی که با راهنمایی های  
دلسوزانه خود در پیشبرد این پروژه راهگشای من بودند کمال تشکر و قدردانی را دارم و آرزو می کنم  
در تمامی مراحل زندگی موفق و سعادتمند باشند .  
و از مشاوره های بی دریغ جناب آقای مهدی سلیمانی و جناب آقای هادی صداقت که همیشه با  
صبر و حوصله پاسخگوی سؤالات من بوده اند صمیمانه تشکر می نمایم .

## تعهدنامه

اینجانب **مهدي نباتيان** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته فیزیک حالت جامد دانشکده فیزیک

دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه : **مطالعه نظری خواص فیزیکی**

## نیمرسانای ZnO

تحت راهنمایی آقای دکتر مرتضی ایزدی فرد

متعهد می شوم:

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش های محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تا کنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود 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 تاثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که از موجودات زنده (یا بافت های 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 اخلاقی رعایت شده است.

### تاریخ

### امضای دانشجو

### مالکیت نتایج و حق نشر

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

## چکیده

نظریه تابعی چگالی بستر نظری ارزشمندی را برای مطالعه ی خواص گستره ی وسیعی از مواد با ویژگی های متنوع فراهم آورده است و استفاده از دسته معادلات تک ذره ای کوهن - شم از مهم ترین راهکارهای موجود برای کاربردی کردن این نظریه است . در این پایان نامه، در فصل اول و دوم به طور اجمالی به معرفی خواص عمومی نیمرساناها به خصوص اکسید روی (ZnO) و نیمرسانای مغناطیسی رقیق بر پایه اکسید روی پرداخته شده است . این ترکیب یکی از ترکیبات محبوب گروه II-VI با گاف نواری پهن در حدود  $3/7(eV)$  در دمای اتاق می باشد . آرایش این نوع ترکیبات با یون های مغناطیسی می تواند منجر به پیدایش دسته جدیدی از مواد که اصطلاحاً آنها را نیمه رساناهای مغناطیسی رقیق شده (DMSS) می نامند ، گردد. در این فصول درباره کاربرد های این ترکیبات نیز مطالبی ارائه شده است . در فصل سوم به نظریه تابعی چگالی و چگونگی مطالعه سیستم ها توسط این نظریه پرداخته شده است . و سپس در فصل چهارم کد محاسباتی wien2k بررسی شده است . در فصل پنجم نتایج حاصل از بررسی ساختار الکترونی و خواص مغناطیسی اکسید روی خالص و الئیده با عناصر مغناطیسی منگنز ، آهن و کبالت ارائه شده است .

**کلید واژه :** اسپینترونیک ، نیمرسانای مغناطیسی ، گاف نواری ، ساختار نواری ، چگالی حالات ،

گاف نیم فلزی ، رفتار نیم فلزی

## لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

- ۱ - نباتیان، مهدی؛ ایزدی فرد، مرتضی؛ قاضی، محمد ابراهیم، آریانی محمدیه، حسن ،  
(۱۳۹۱) "مطالعه خواص الکترونی و مغناطیسی  $Zn_{1-x}Fe_xO$ " ،مقاله نامه کنفرانس سالانه  
فیزیک ایران ، یزد .

## فهرست مطالب

### فصل اول : معرفی نیمرسانا و نیمرسانای مغناطیسی رقیق

- ۱-۱) مقدمه ..... ۲
- ۲-۱) چگالی حالات ..... ۳
- ۳-۱) ساختار نواری ..... ۳
- ۴-۱) گاف نواری ..... ۵
- ۵-۱) دسته بندی مواد از نظر خاصیت مغناطیسی ..... ۵
- ۱-۵-۱) مواد دیامغناطیس ..... ۶
- ۲-۵-۱) مواد پارامغناطیس ..... ۷
- ۳-۵-۱) مواد فرومغناطیس ..... ۷
- ۴-۵-۱) آنتی فرومغناطیس ..... ۸
- ۵-۵-۱) فری مغناطیس ..... ۸
- ۶-۱) نیمرسانای مغناطیسی رقیق شده ..... ۱۰
- ۷-۱) اسپینترونیک ..... ۱۰

### فصل دوم : معرفی ترکیب نیمه رسانای اکسید روی و نیمرسانای مغناطیسی رقیق بر پایه اکسید روی

- مقدمه ۱-۲-۱) ..... ۱۲
- ۲-۱-۲) ساختار بلوری و پارامترهای شبکه اکسید روی ..... ۱۲
- ۳-۱-۲) گاف نواری اکسید روی ..... ۱۵
- ۴-۱-۲) دینامیک شبکه اکسید روی ..... ۱۷
- ۵-۱-۲) خواص گرمایی اکسید روی ..... ۱۸
- ۱-۵-۱-۲) ضریب انبساط گرمایی ..... ۱۸
- ۲-۵-۱-۲) رسانندگی گرمایی اکسید روی ..... ۱۹

- ۲۰ ..... ۳-۵-۱-۲ ظرفیت گرمایی اکسید روی
- ۲۱ ..... ۶-۱-۲ خواص الکتریکی اکسید روی
- ۲۱ ..... ۱-۲-۲ نیمرساناهای مغناطیسی رقیق (DMS)
- ۲۳ ..... ۲-۲-۲ سازوکار فرومغناطیس شدگی برای DMS ها
- ۳۱ ..... ۳-۲-۲ نتایج تجربی برای نیم رسانای مغناطیسی رقیق بر پایه ZnO

## فصل سوم: نظریه تابعی چگالی

- ۳۵ ..... ۱-۳ نظریه تابعی چگالی برای بررسی سیستم‌های بس ذره‌ای
- ۳۶ ..... ۲-۳ رهیافت تابعی موجی
- ۳۷ ..... ۳-۳ رهیافت تابعی چگالی
- ۳۸ ..... ۱-۳-۳ مدل توماس-فرمی
- ۳۹ ..... ۲-۳-۳ وردش انرژی و پتانسیل شیمیایی
- ۴۱ ..... ۴-۳ قضایای هوهنبرگ-کوهن
- ۴۲ ..... ۵-۳ تقریب بورن-اوپنهایمر (بی دررو)
- ۴۵ ..... ۶-۳ معادلات کوهن-شم
- ۴۸ ..... ۷-۳ انرژی تبادل - همبستگی
- ۴۹ ..... ۱-۷-۳ تقریب چگالی موضعی (LDA)
- ۴۹ ..... ۲-۷-۳ تقریب شیب تعمیم یافته (GGA)
- ۵۰ ..... ۸-۳ حل معادلات کوهن - شم
- ۵۱ ..... ۹-۳ روش‌های انتخاب پایه‌ها
- ۵۱ ..... ۱-۹-۳ روش موج تخت (PW)
- ۵۱ ..... ۲-۹-۳ روش موج تخت بهساخته (APW)
- ۵۳ ..... ۳-۹-۳ روش امواج تخت بهساخته خطی
- ۵۳ ..... ۴-۸-۳ روش پتانسیل کامل امواج بهساخته خطی شده



## فصل چهارم : معرفی کد wien۲k

۵۵	..... معرفی برنامه WIEN۲K (۱-۴)
۵۵	..... ترتیب اجرای برنامه ها (۲-۴)
۵۸	..... برنامه های مرحله آماده سازی (۳-۴)
۵۸	..... NN (۱-۳-۴)
۵۸	..... SGROUP (۲-۳-۴)
۵۸	..... SYMMETRY (۳-۳-۴)
۵۹	..... LSTART (۴-۳-۴)
۶۲	..... KGEN (۵-۳-۴)
۶۲	..... DSTART (۶-۳-۴)
۶۳	..... برنامه های مرحله حل خود سازگار (۴-۴)
۶۳	..... LAPW۰ (۱-۴-۴)
۶۳	..... ORB (۲-۴-۴)
۶۳	..... LAPW۱ (۳-۴-۴)
۶۳	..... LAPWSO (۴-۴-۴)
۶۴	..... LAPW۲ (۵-۴-۴)
۶۴	..... LAPWDM (۶-۴-۴)
۶۴	..... LCORE (۷-۴-۴)
۶۴	..... MIXER (۸-۴-۴)
۶۵	..... برخی از توانائی های برنامه wien۲k (۵-۴)

## فصل پنجم : بررسی ساختار الکترونی و خواص مغناطیسی اکسید روی الایش یافته با عناصر مغناطیسی

۶۷	..... مقدمه : (۱-۵)
----	---------------------

- ۶۷ ..... ( ۲-۵ ) بررسی خواص ساختاری و الکترونی اکسید روی خالص
- ۶۷ ..... ( ۱-۲-۵ ) بهینه سازی پارامترهای ورودی مورد نیاز برای انجام محاسبات
- ۶۷ ..... ( ۳-۲-۵ ) بهینه سازی انرژی قطع
- ۶۹ ..... ( ۴-۲-۵ ) بهینه سازی تعداد نقاط k در منطقه اول بریلوئن
- ۶۹ ..... ( ۵-۲-۵ ) محاسبه پارامترهای تعادلی شبکه
- ۷۱ ..... ( ۶-۲-۵ ) محاسبه ساختار نواری
- ۷۲ ..... ( ۷-۲-۵ ) محاسبه چگالی حالات ( DOS )
- ۷۵ ..... ( ۳-۵ ) بهینه سازی محاسبات به منظور بررسی ساختار الکترونی و خواص نیمرسانای مغناطیسی رقیق شده بر پایه اکسید روی
- ۷۵ ..... ( ۱-۳-۵ ) مقدمه
- ۷۶ ..... ( ۲-۳-۵ ) بهینه سازی پارامترهای ورودی
- ۷۶ ..... ( ۳-۳-۵ ) انتخاب جایگاه مناسب برای آرایش مواد مغناطیسی
- ۷۷ ..... ( ۴-۳-۵ ) خواص مغناطیسی و چگالی حالات نیمرسانای آرایش یافته
- ۷۸ ..... ( ۴-۵ ) خواص مغناطیسی نیمرسانای  $Zn_{1-x} TM_x O$  (TM=Fe,Mn,Co)
- ۷۸ ..... ( ۱-۴-۵ ) بررسی فاز پایدار حالت پایه
- ۸۱ ..... ( ۵-۵ ) بررسی چگالی حالات و رفتار مغناطیسی اکسید روی آرایش یافته با آهن
- ۹۵ ..... ( ۶-۵ ) نتیجه گیری
- ۹۶ ..... ( ۷-۵ ) مراجع

## فهرست اشکال

### فصل اول

- ۲ (۱-۱): برد رسانندگی برای عایقها , نیمرساناها و رساناها .....
- شکل (۲-۱): نمایش چگال حالات برای فلزات , نیمه فلزات , نیمرساناها و عایقها .....
- شکل (۳-۱): حالت‌های اشغال شده و ساختار نواری الف) عایق یا نیمرسانا ب) فلز یا نیم فلز ج)
- فلزات .....
- شکل (۴-۱): انواع گاف نواری الف ) مستقیم ب) غیر مستقیم .....

### فصل دوم

- شکل (۱-۲): ساختار ورتزایت اکسید روی کره های روشن اتم های اکسیژن و کره های سیاه اتم های روی .....
- شکل (۲-۲): شکل ( الف ) فاز کلرید سدیم و شکل (ب) زینک بلند فاز اکسید روی .....
- شکل (۳-۲): ساختار نواری اکسید روی با استفاده از تقریب LDA .....
- شکل (۴-۲): تغییرات ضریب انبساط گرمایی برای اکسید روی .....
- شکل (۵-۲): نمودار تغییرات ظرفیت گرمایی برای اکسید روی خالص و واریستور اکسید روی در بازه دمایی ۱/۷ تا ۲۵ درجه کلوین .....
- شکل (۶-۲): نمودار محاسبه دمای کوری برحسب تابعی از ثابت شبکه .....
- شکل (۷-۲): نمایش قطب‌های مغناطیسی: در این شکل کره های سیاه نشان دهنده یونهای مغناطیسی , کره های سفید کاتیون و مربع ها تهی جاهای اکسیژن می باشند .....
- شکل (۸-۲): مقایسه فاز فرو مغناطیس و آنتی فرو مغناطیس برای DMS اکسید روی با آرایش عناصر واسطه (V,Cr,Mn,Fe,Co,Ni) .....
- شکل (۹-۲): شکل تغییرات انرژی بر حسب نوع حامل های اشباع .....

شکل (۲-۱۰): (الف) این شکل نشان دهنده موقعیت تراز ۳d ناخالصی است که بیانگر کم بودن شکافتگی تراز و در نتیجه دمای کوری پایین است. شکل های (ب و پ) به علت موقعیت اسپینهای بالا و پایین الکترون های اوربیتال ۳d این نمونه میتوان دمای کوری بالایی داشته باشد ..... ۳۰

## فصل سوم

شکل (۳-۱): نمایش تقسیم بلور به دو بخش ..... ۵۲

## فصل چهارم

شکل (۴-۱): لوگوی برنامه WIEN۲K ..... ۵۶

شکل (۴-۲): ترتیب اجرای برنامه ها در مراحل آماده سازی و حل خود سازگار ..... ۶۰

## فصل پنجم

شکل (۵-۱): نمودار بهینه سازی انرژی قطع ..... ۶۸

شکل (۵-۲): نمودار تغییرات انرژی بر حسب حجم برای بهینه سازی پارامترهای شبکه برای

بدست آوردن پارامترهای تعادلی شبکه ..... ۷۰

شکل (۵-۳): ساختار نواری اکسید روی خالص ..... ۷۲

شکل (۵-۴): چگالی حالت کلی برای اسپین بالا و پایین اکسید روی بدون آرایش ..... ۷۳

شکل (۵-۵): چگالی حالت های کلی و جزئی برای ترازهای s, p, d اتم روی در اکسید روی

خالص ..... ۷۴

شکل (۵-۶): چگالی حالات جزئی با اسپین بالا مربوط به اوربیتال های s, p, d اتم های روی و

اوربیتال های p اتم های اکسیژن در نیم رسانای اکسید روی ..... ۷۵

شکل (۵-۷): نتایج گزارشات مختلف در محاسبه ممان مغناطیسی برای اکسید روی آرایش

یافته با کبالت ..... ۷۸

شکل (۵-۸): نمودار تغییر گاف انرژی با درصد آرایش برای اکسید روی آلاییده با آهن ..... ۸۲

- شکل (۵-۹): چگالی حالات مربوط به اکسیر روی الئیده با آهن با آلیش ۲۵٪ ( الف ) چگالی حالات کلی با اسپین بالا و پایین ب (چگالی حالات کلی و جزئی با اسپین بالا ج ) چگالی حالات کلی و جزئی با اسپین بالا برای اوربیتال های dاتم روی pاتم اکسیژن و dاتم آهن . . ۸۴
- شکل (۵-۱۰): چگالی حالات مربوط به اکسیر روی الئیده با آهن با آلیش ۱۲/۵٪ ( الف ) چگالی حالات کلی با اسپین بالا و پایین ب (چگالی حالات کلی و جزئی با اسپین بالا ج ) چگالی حالات کلی و جزئی با اسپین بالا برای اوربیتال های dاتم روی pاتم اکسیژن و dاتم آهن ... ۸۵
- شکل (۵-۱۱): چگالی حالات مربوط به اکسیر روی الئیده با آهن با آلیش ۲۵/۶٪ ( الف ) چگالی حالات کلی با اسپین بالا و پایین ب (چگالی حالات کلی و جزئی با اسپین بالا ج ) چگالی حالات کلی و جزئی با اسپین بالا برای اوربیتال های dاتم روی pاتم اکسیژن و dاتم آهن ..... ۸۶
- شکل (۵-۱۲): چگالی حالات مربوط به اکسید روی الئیده با آهن با آلیش ۱۶/۴٪ ( الف ) چگالی حالات کلی با اسپین بالا و پایین ب (چگالی حالات کلی و جزئی با اسپین بالا ج ) چگالی حالات کلی و جزئی با اسپین بالا برای اوربیتال های dاتم روی pاتم اکسیژن و dاتم آهن ..... ۸۷
- شکل (۵-۱۳): شکافتگی اوربیتال  $3d\gamma$  و اوربیتال  $3d\epsilon$  اتم ناخالصی در نوار ظرفیت و گاف نواری نیمرسانای میزبان و نمایش جایگاه حالتهای پیوندی و غیر پیوندی و آنتی پیوندی ..... ۸۹
- شکل ( ۵-۱۴): چگالی حالت های کلی با اسپین بالا و پایین مربوط به آلیش آهن در درصدهای ۱۲/۵, ۲۵ و چگالی حالت های جزئی مربوط به اوربیتال  $3d$  اتم های ناخالصی آهن ۹۱
- شکل ( ۵-۱۵): چگالی حالت های کلی با اسپین بالا و پایین مربوط به آلیش آهن در درصدهای ۴/۱۶, ۶/۲۵ و چگالی حالت های جزئی مربوط به اوربیتال  $3d$  اتم های ناخالصی آهن ..... ۹۲

## فهرست جداول

### فصل اول

- جدول (۱-۱): دسته بندی مواد مغناطیسی ..... ۶
- جدول (۲-۱): نوع پذیرفتاری و رفتار مغناطیسی مواد را با ذکر نمونه هایی برای هریک نشان می دهد ..... ۹

### فصل دوم

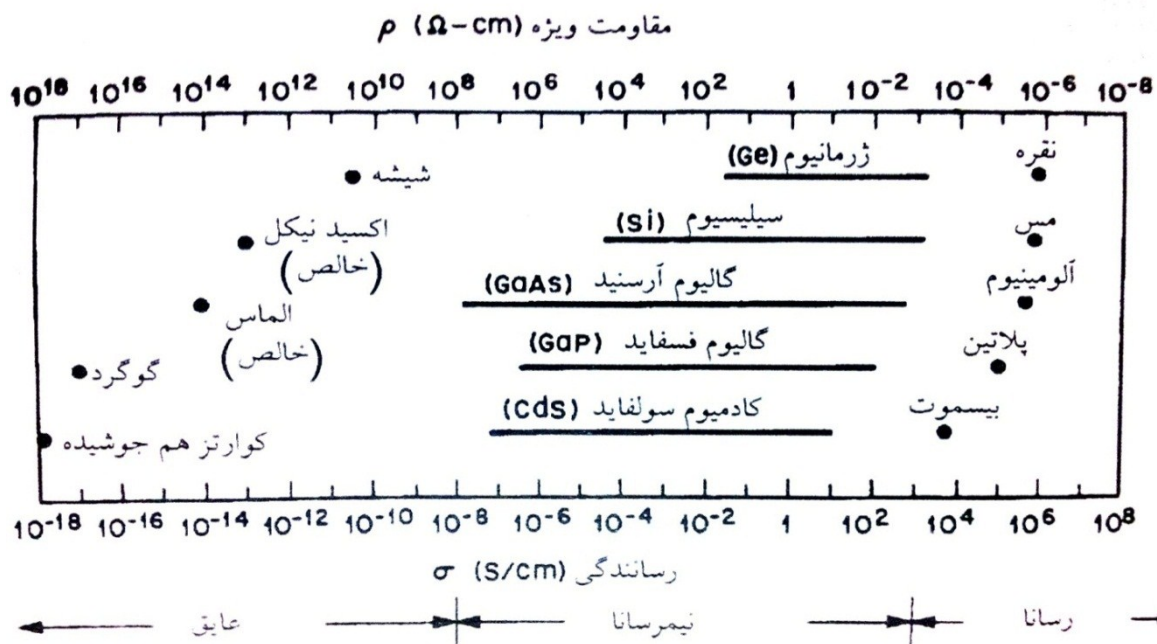
- جدول (۱-۲): مقایسه خواص کلیدی نیم رساناهای گروه II-VI ..... ۱۷
- جدول (۲-۲): مدهای فونونی اکسیدروی ..... ۱۸
- جدول (۳-۲): نتایج کارهای انجام شده روی اکسید روی ZnO:TM با درصدهای آلایش مختلف ..... ۲۹
- جدول (۱-۵): مقادیر تجربی و بهینه شده پارامترهای تعادلی شبکه ..... ۷۰
- جدول (۲-۵): مقایسه انرژی برای انتخاب جایگاه مناسب برای آلایش ..... ۷۷
- جدول (۳-۵): انرژی سیستم در حالت های مغناطیسی مختلف و ممان مغناطیسی کل سیستم به ازای یک اتم ناخالصی منگنز ..... ۷۹
- جدول (۴-۵): انرژی سیستم در حالت های مغناطیسی مختلف و ممان مغناطیسی کل سیستم به ازای یک اتم ناخالصی کبالت ..... ۸۰
- جدول (۵-۵): انرژی سیستم در حالت های مغناطیسی مختلف و ممان مغناطیسی کل سیستم به ازای یک اتم ناخالصی آهن ..... ۸۱
- جدول (۶-۵): بعضی از پارامترهای محاسبه شده از چگالی حالات ..... ۹۴

# فصل اول

معرفی نیمرسانا و نیمرسانای مغناطیسی رقیق

## (۱-۱) مقدمه

مواد جامد در سه دسته نارسانا و نیمه رسانا و رسانا گروه بندی میشوند. در شکل (۱-۱) رسانندگی الکتریکی  $\sigma$  و مقاومت ویژه  $\rho = \frac{1}{\sigma}$  مربوط به بعضی از مواد از هر سه گروه را نشان میدهد. نارساناها مانند شیشه و کوارتز<sup>۱</sup> همجوشیده دارای رسانندگی خیلی پایین و در حدود  $10^{-18}$  تا  $10^{-8}$  ( $\frac{S}{cm}$ ) (زیمنس<sup>۲</sup>) میباشند و رساناهایی نظیر آلومینیم و نقره دارای رسانندگی بالا، بطور نمونه از  $10^6$  تا  $10^4$  ( $\frac{S}{cm}$ ) هستند. رسانندگی یک نیمرسانا بطور کلی نسبت به دما، روشنایی، میدان مغناطیسی، و مقدار ناخالصی آنها حساسیت دارد و این حساسیت در رسانندگی، نیمرسانا را به یکی از مهمترین مواد در کاربردهای الکترونیکی تبدیل میکند.



شکل (۱-۱): برد رسانندگی برای عایقها، نیمرساناها و رساناها [۱]

نیمرساناها به دو گروه عنصری و ترکیبی تقسیم میشوند که نیمرساناهای عنصری از نمونه های منفرد

<sup>۱</sup> Quartz

<sup>۲</sup> Simens(s)



اتمها تشکیل میشوند ( نظیر Si, Ge ) و نیمرساناهای ترکیبی از دو یا تعداد بیشتری عنصر تشکیل میگردند (نظیر AlAs, GaN, ZnO, SiC) [۱].

## ۱-۲) چگالی حالات<sup>۱</sup>

منظور از چگالی حالات تعداد حالتهای الکترونی قابل دسترس در واحد حجم در واحد انرژی است. چگالی حالات مفهوم پر اهمیتی است که می تواند خواص فیزیکی مهمی نظیر جذب اپتیکی, خواص ترابرد و خواص مغناطیسی مواد را توصیف نماید [۲]. از روی شکل چگالی حالتها برای نوار ظرفیت و رسانش و نحوه میزان پر شدگی این نوارها تفاوت بین فلز و نیم فلز و نیمه رسانا و عایق تشخیص داده میشود. همانطوریکه در شکل (۱-۲) دیده می شود برای یک فلز چگالی حالتها برای نوار رسانش بطور جزئی پر است و برای نیم فلز چگالی حالتها برای نوار رسانش بطور جزئی خالی است و برای نیمه رساناها و عایقها نوار رسانش<sup>۲</sup> و ظرفیت<sup>۳</sup> بوسیله انرژی گاف از هم جدا شده اند و گاف انرژی عایقها بیشتر از نیمه رساناهاست [۳].

## ۱-۳) ساختار نواری<sup>۴</sup>

ساختار نواری یک ماده معین کننده نوارهای مجاز انرژی و در نتیجه تعیین کننده حالتهای مجازی است که در یک بلور ایجاد شده است. با توجه به ساختار نواری ما قادریم فلز, نیم فلز, نیمه رسانا یا عایق بودن یک ماده را تشخیص بدهیم. همان طور که در شکل (۱-۳) دیده می شود برای فلز اختلاف انرژی بین نوارهای رسانش و ظرفیت وجود نداشته و بین این نوارها همپوشانی وجود دارد در صورتیکه برای عایقها و نیمرساناها بین نوارهای رسانش و ظرفیت گاف انرژی وجود داشته و نوارهای ظرفیت و رسانش به ترتیب کاملا پر و خالی می باشند [۴].

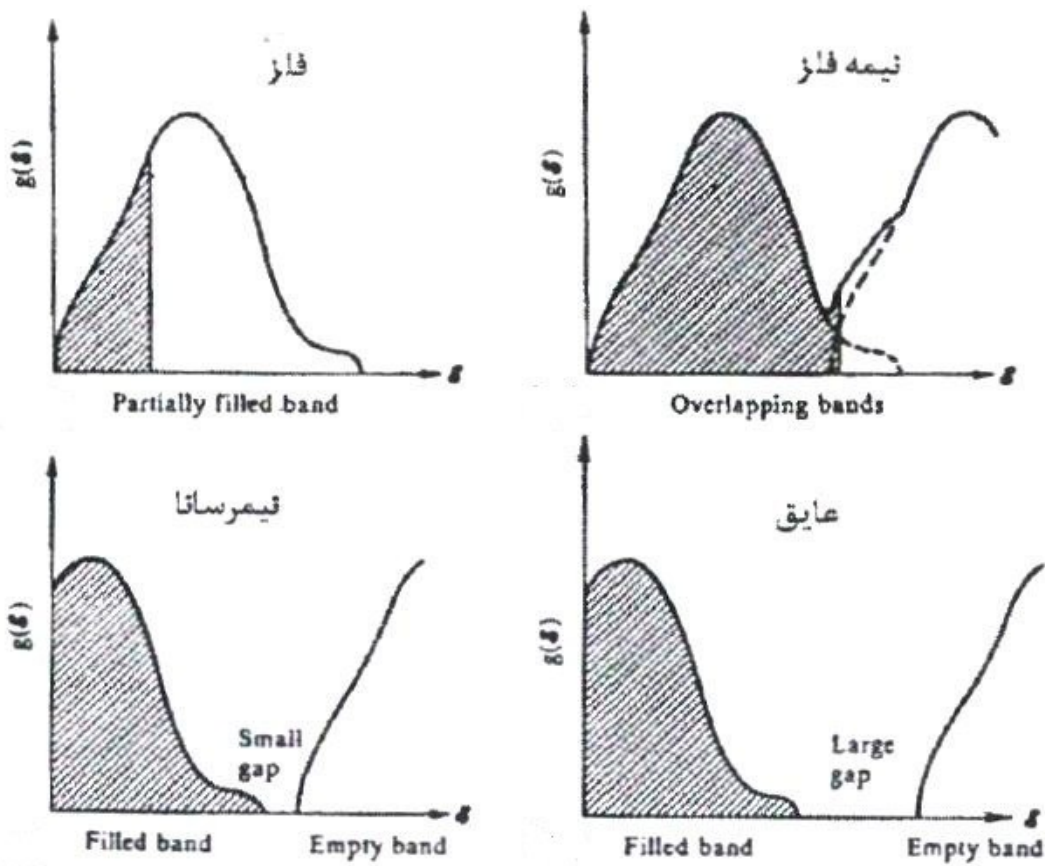
---

<sup>۱</sup> Density of states (DOS)

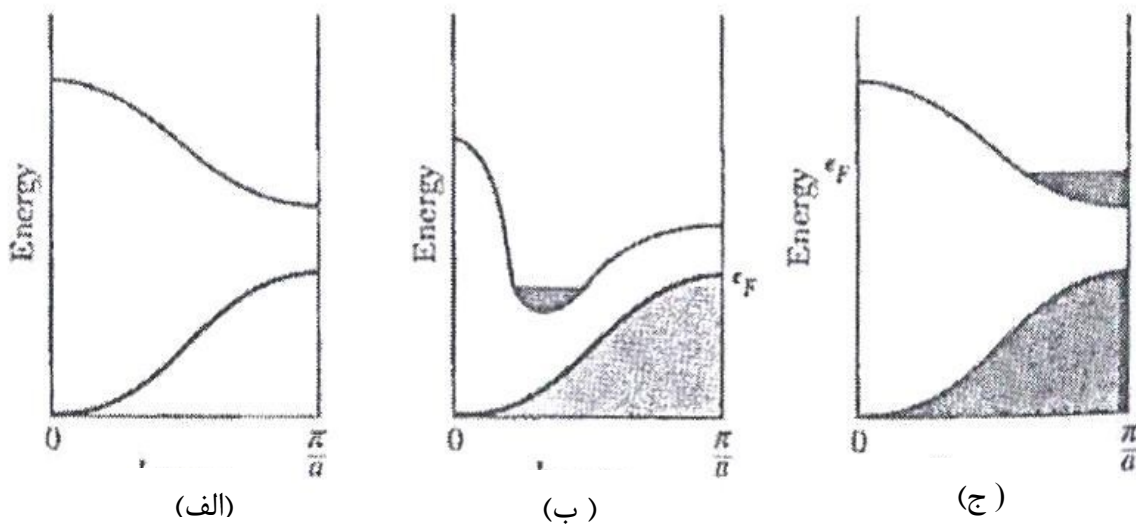
<sup>۲</sup> Conduction band

<sup>۳</sup> Valence band

<sup>۴</sup> Band structure



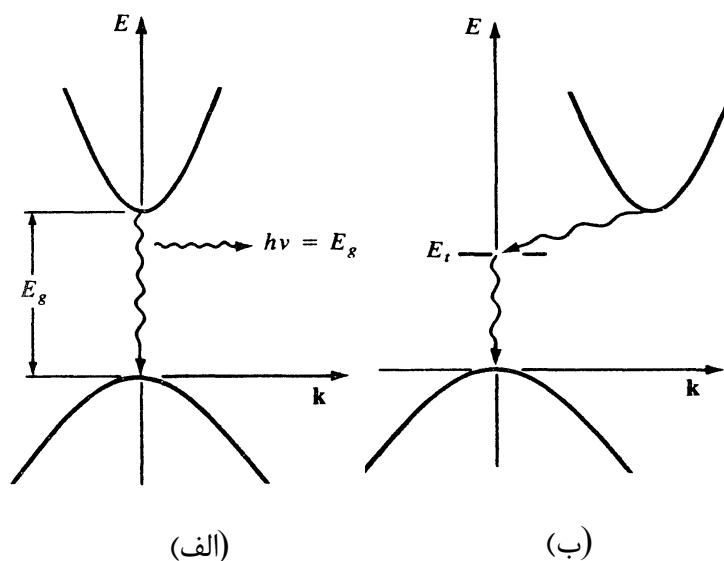
شکل (۲-۱): نمایش چگال حالات برای فلزات، نیمه فلزات، نیم رساناها و عایقها [۳]



شکل (۳-۱): حالت‌های اشغال شده و ساختار نواری (الف) عایق یا نیم رسانا (ب) نیم فلز (ج) فلز [۴]

## ۴-۱) گاف نواری

گاف نواری اختلاف انرژی بین کمینه نوار رسانش و بیشینه قله نوار ظرفیت است. با توجه به شکل (۴-۱) اگر مقدار  $k$  در این کمینه و بیشینه یکسان باشند نمونه دارای گاف نواری مستقیم و در غیر این صورت دارای گاف نواری غیر مستقیم می باشد [۲].



شکل (۴-۱): انواع گاف نواری الف (مستقیم ب) غیر مستقیم [۲].

## ۵-۱) دسته بندی مواد از نظر خاصیت مغناطیسی

همه مواد بسته به نوع رفتار مغناطیسی که در دمای اطاق از خود بروز می دهند، در زمره یکی از پنج دسته فرومغناطیس<sup>۱</sup>، دیا مغناطیس<sup>۲</sup>، پارامغناطیس<sup>۳</sup>، آنتی فرومغناطیس<sup>۴</sup> و فری مغناطیس<sup>۵</sup> قرار می گیرند. بر مبنای جدول (۱-۱) بیشتر عناصر جدول تناوبی دیا مغناطیس و پارامغناطیس می باشند. این عناصر معمولاً منسوب به عناصر غیر مغناطیسی می باشند. در صورتی که مواد مغناطیسی در زمره فرومغناطیس ها قرار می گیرند. یکی دیگر از انواع مغناطیس های مشاهده شده

<sup>۱</sup> Ferromagnetic

<sup>۲</sup> Diamagnetic

<sup>۳</sup> paramagnetic

<sup>۴</sup> Anti ferromagnetic

<sup>۵</sup> Ferri magnetic

در عناصر خالص در دمای اطاق ، آنتی فرومغناطیس ها می باشند . دسته آخر از مواد شامل فری مغناطیس ها می باشند . اگرچه این مورد در هیچ عنصرخالصی دیده نشده است ، ولی می توان آن را در ترکیباتی، از قبیل اکسیدهای مخلوط موسوم به فریت ها<sup>۱</sup> مشاهده نمود . در ادامه در خصوص این پنج دسته از مواد توضیحات بیشتری ارائه خواهد شد [۵] .

جدول (۱-۱): دسته بندی مواد مغناطیسی

1 H																	2 He														
		<input type="checkbox"/> Ferromagnetic <input type="checkbox"/> Antiferromagnetic <input type="checkbox"/> Paramagnetic <input type="checkbox"/> Diamagnetic																													
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne														
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar														
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr														
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe														
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn														
87 Fr	88 Ra	89 Ac	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;"> <table style="border-collapse: collapse; text-align: center;"> <tr> <td style="border: 1px solid black; text-align: center;">58 Ce</td> <td style="border: 1px solid black; text-align: center;">59 Pr</td> <td style="border: 1px solid black; text-align: center;">60 Nd</td> <td style="border: 1px solid black; text-align: center;">61 Pm</td> <td style="border: 1px solid black; text-align: center;">62 Sm</td> <td style="border: 1px solid black; text-align: center;">63 Eu</td> <td style="border: 1px solid black; text-align: center;">64 Gd</td> <td style="border: 1px solid black; text-align: center;">65 Tb</td> <td style="border: 1px solid black; text-align: center;">66 Dy</td> <td style="border: 1px solid black; text-align: center;">67 Ho</td> <td style="border: 1px solid black; text-align: center;">68 Er</td> <td style="border: 1px solid black; text-align: center;">69 Tm</td> <td style="border: 1px solid black; text-align: center;">70 Yb</td> <td style="border: 1px solid black; text-align: center;">71 Lu</td> </tr> </table> </div>															58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu																		

### ۱-۵-۱) مواد دیامغناطیس

موادی که اصطلاحاً مغناطیس منفی هستند و بعلت قرار گرفتن الکترونها در لایه های پر مجموع گشتاورهای اسپینی و اوربیتالی الکترونهای آنها صفر بوده ولذا گشتاور کل الکترونهای آنها صفر است . تئوری آنها توسط لانژوین<sup>۲</sup> ارائه شده است . دیامغناطیس ها شامل گازهای تک اتمی شامل He,Ne,Ar و چند اتمی N<sub>2</sub>,H<sub>2</sub> و همچنین جامد های یونی مثل NaCl و ابر رساناها میباشد . ماده دیا مغناطیس از عبور شار مغناطیسی جلوگیری می کند .

<sup>۱</sup> Ferrite

<sup>۲</sup> Langvin

## ۱-۵-۲) مواد پارامغناطیس

در مواد پارامغناطیس اتم‌ها یا مولکول‌ها دارای گشتاور مغناطیسی هستند و تمام سهم اسپینی و اربیتال الکترونها همدیگر را خنثی نمیکنند. در میدان مغناطیسی صفر توزیع تصادفی و در نتیجه مغناطیدگی کل برابر صفر است. ولی وقتی میدان اعمال میگردد گشتاورها میل به ایجاد نظم در راستای میدان دارند. همچنین اغتشاشات گرمایی میل به توزیع کاتوره‌ای دارند. بر اثر این دو عامل یک نظم کوچک ایجاد میگردد و لذا ضریب خودگیری<sup>۱</sup> مغناطیسی مثبت و کوچک خواهد بود. افزایش دما باعث افزایش اغتشاشات گرمایی و کاهش خودگیری میگردد. مواد دارای لایه‌های داخلی غیر کامل مثل یونهای عناصر واسطه و خاکیه‌های کمیاب دارای گشتاور خالص هستند و ترکیبات آنها قویا پارامغناطیس هستند.

## ۱-۵-۳) مواد فرومغناطیس

مواد فرومغناطیس موادی هستند که دارای گشتاور مغناطیسی خالص بوده و در نتیجه دارای خاصیت مغناطیسی میباشند. این مواد حتی در نبود میدان مغناطیسی خارجی از خود خاصیت مغناطیسی نشان میدهند. موادی مانند Fe، Ni و Co و تعدادی از آلیاژهای آنها را می‌توان به‌عنوان مواد کاربردی در صنعت فرومغناطیس نام برد. مواد فرومغناطیس دارای چند مشخصه‌ی اصلی هستند که عبارتند از:

۱- مغناطش خودبه‌خودی و مغناطش در حضور میدان

۲- حساسیت مغناطش به دما

۳- مغناطش اشباع

۴- منحنی پسماند.

---

<sup>۱</sup> Suseptibility

## ۱-۵-۴) آنتی فرومغناطیس

مواد آنتی فرو دارای ضریب خود گیری کوچک و مثبت در تمام دماها میباشند . تئوری آنها توسط نیل<sup>۱</sup> ارائه شده است. اغلب آنتی فروها عایق یا نیمه رسانا بوده و شامل اکسیدها و سولفاید ها میباشند .


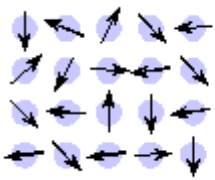
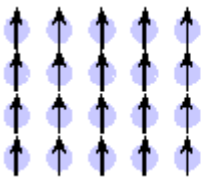
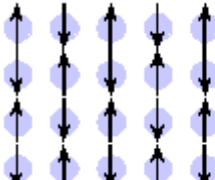
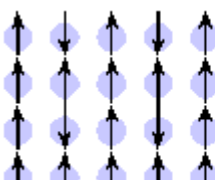
## ۱-۵-۵) فری مغناطیس

مواد فری مغناطیس در دمای اتاق دارای مغناطیدگی خودبخودی بوده و مشابه فرو مغناطیس ها دارای مغناطیدگی اشباع و پسماند میباشند . در بالای دمای کوری مغناطیدگی خود بخودی ناپدید و به پارا تبدیل می شوند . فریت ها نیمه رسانا هستند و رسانش الکتریکی کمی دارند و مواد مناسبی برای ساخت قطعات برای کار در فرکانس بالا هستند(نظیر  $BaOFe_2O_3$ ) [۵] . جدول (۱-۲) نوع پذیرفتاری و رفتار مغناطیسی انواع مواد فرو مغناطیس را نشان میدهد .

---

<sup>۱</sup> Neel

جدول (۲-۱): نوع پذیرفتاری و رفتار مغناطیسی مواد را با ذکر نمونه هایی برای هر یک نشان می دهد [۵]

نوع مغناطش	پذیرفتاری	رفتار مغناطیسی/ اتمی	پذیرفتاری/ نمونه ها
دیا مغناطیس	کوچک و منفی	اتم ها تکانه مغناطیسی ندارند 	Au $-2.74 \times 10^{-6}$ Cu $-0.77 \times 10^{-6}$
پارا مغناطیس	کوچک و مثبت	اتم ها دارای تکانه های مغناطیسی با جهات تصادفی می باشند. 	$\beta$ -Sn $0.19 \times 10^{-6}$ Pt $21.04 \times 10^{-6}$ Mn $66.10 \times 10^{-6}$
فرو مغناطیس	بزرگ و مثبت، تابعی از میدان اعمالی	اتم ها دارای تکانه مغناطیسی به صورت موازی می باشند. 	Fe $\sim 100,000$
آنتی فرو مغناطیس	کوچک و مثبت	اتم ها دارای تکانه های مغناطیسی موازی و پاد موازی می باشند. 	Cr $2.6 \times 10^{-6}$
فری مغناطیس	بزرگ و مثبت، تابعی از میدان اعمالی	اتم ها دارای تکانه های مغناطیسی موازی می باشند. 	Ba ferrite $\sim 3$

## ۱-۶) نیمرسانای مغناطیسی رقیق شده<sup>۱</sup>

در طی سالهای اخیر نیمرساناهای مغناطیسی رقیق شده (DMSS) مطالعات گسترده ای از نظر تجربی و تئوری را به خود اختصاص داده اند. نیمرسانای مغناطیسی رقیق شده بوسیله آرایش یونهای فلزات مغناطیسی<sup>۲</sup> (TM) در یک نیمرسانای غیر مغناطیسی تولید میشود [۷].

بعنوان مثال اکسید روی ZnO بوسیله آرایش یونهای عناصر مغناطیسی تشکیل نیمرسانای مغناطیسی رقیقی میدهد که بعلت دمای کوری<sup>۳</sup> بالا می تواند کاندیدای مناسبی برای تولید نیمرساناهای فرومغناطیسی در دمای اتاق برای استفاده در صنعت اسپینترونیک باشد [۸].

## ۱-۷) اسپینترونیک<sup>۴</sup>

اسپینترونیک بکارگیری همزمان خواص بار و اسپین الکترونها میباشد. به همین جهت استفاده از نیمه رساناهای مغناطیسی رقیق شده (DMSS) بعنوان ابزار اصلی در صنعت اسپینترونیک مطرح میباشد. مطالعات تئوری نشان میدهد نیمه رساناهای با گاف پهن که با فلزات مغناطیسی<sup>۵</sup> آرایش یافته باشند کاندیدای مناسبی بریدای تول فرومغناطیس هایی در دمای اتاق میباشدند. [۹]

هدف کلی صنعت اسپینترونیک استفاده از خواص اسپین الکترونها علاوه بر بار الکترونها با استفاده از مفاهیم کوانتومی برای تولید قطعات جدیدی نظیر حافظه های مغناطیسی جدید<sup>۶</sup> می باشد [۱۰].

---

<sup>۱</sup> Diluted magnetic semiconductor(DMS)

<sup>۲</sup> Transition metal

<sup>۳</sup> Curie temperature

<sup>۴</sup> Spintronics

<sup>۵</sup> Transition metal<sup>TM</sup>

<sup>۶</sup> Data storage



## فصل دوم

معرفی ترکیب نیمه رسانای اکسید روی و نیمرسانای

مغناطیسی رقیق بر پایه اکسید روی

## ۲-۱-۱) مقدمه

از سال ۱۹۳۵ میلادی تا امروز تحقیقات در زمینه مطالعه خواص فیزیکی اکسید روی (ZnO) و همچنین کاربردهای آن ادامه دارد. اکسید روی بعلت گاف نواری بزرگ (۳/۴eV در دمای اتاق) و انرژی بستگی بزرگ (۶۰ meV) مانند گالیم نیتراید (GaN) به عنوان یک ترکیب نیمرسانای محبوب در صنعت اپتوالکترونیک مورد توجه محققین میباشد. اکسید روی نسبت به GaN مزایای زیادی دارد که از جمله آن می توان به انرژی بستگی بیشتر، امکان ساخت و رشد زیر لایه های تک بلوری از این ماده را نام برد. بنابراین این ترکیب می تواند کاندیدای مناسبی برای ساخت گستره وسیعی از قطعات از جمله سنسورهای گازی، لیزرهای فرابنفش<sup>۱</sup>، دیودهای نور گسیل<sup>۲</sup> و قطعات بر پایه نانو مثل نانو نمایشگرها باشد [۱۱-۱۳].

## ۲-۱-۲) ساختار بلوری و پارامترهای شبکه اکسید روی

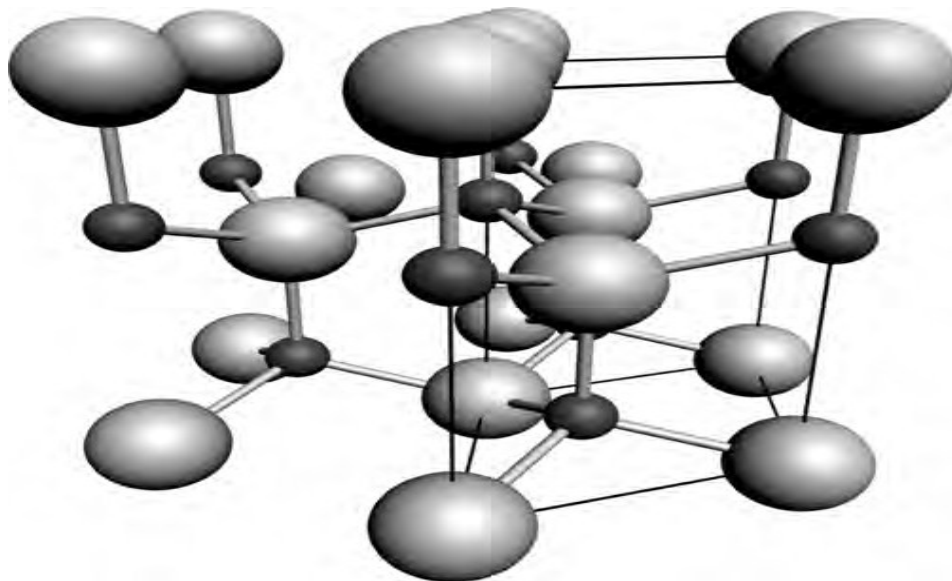
در شرایط معمولی (دمای اتاق و فشار اتمسفر) اکسید روی با فاز ورتزایت<sup>۳</sup> متبلور می شود. گروه فضایی این ساختار p<sub>63</sub>mc بوده و از دو زیر شبکه شش گوشه در هم پکیده هر یک شامل یون های Zn<sup>+۲</sup> و O<sup>+۲</sup> تشکیل می شود که هر یون Zn<sup>+۲</sup> بوسیله ۴ یون O<sup>+۲</sup> و بالعکس احاطه شده است.

---

<sup>۱</sup> Ultra-violet laser

<sup>۲</sup> Light emitting diodes

<sup>۳</sup> Wurtzite (B۴)



شکل (۱-۲): ساختار ورتزایت اکسید روی کره های روشن اتم های اکسیژن و کره های سیاه اتم های روی [۱۳].

این پیوندهای چهار وجهی باعث افزایش تقارن قطبی در راستای محور شش وجهی شده و قطبش خود بخودی ایجاد می کند و سبب خاصیت پیزوالکتریکی سیستم در اکسید روی می شود. چهار سطح رایج در ساختار ورتزایت اکسید روی عبارتند از:

- سطح قطبی روی (۰۰۱)

- سطح قطبی اکسیژن (۰۰ $\bar{1}$ )

- سطح غیر قطبی (۱۱ $\bar{2}$ ۰)

- سطح غیر قطبی (۱۰ $\bar{1}$ ۰)

که سطوح غیر قطبی هر کدام شامل تعداد مساوی اکسیژن و روی می باشند [۱۴]. پارامترهای تعادلی شبکه هگزاگونال اکسید روی در یک سلول واحد در چگالی ( $gcm^{-3}$ ) ۵/۶۰۵ عبارتند از [۱۵]:

$$a = ۳/۲۴۹۵ \text{ \AA}$$

$$c = ۵/۲۰۶۹ \text{ \AA}$$

در یک ساختار ایده ال بلوری ورتزایت نسبت تغییرات  $\frac{c}{a}$  و پارامتر  $u$  ( برابر با طول پیوند آنیون-کاتیون , موازی با محور  $c$ , تقسیم بر پارامتر شبکه  $c$  تعریف می شود ) طبق روابط زیر به هم مربوط می شوند :

$$u \frac{c}{a} = \left( \frac{3}{8} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\frac{c}{a} = \left( \frac{8}{3} \right)^{\frac{1}{2}} = ۱/۶۳۳۳$$

$$\frac{3}{8} = ۰/۳۷۵ \text{ برابر است } u$$

چون اکسید روی از ساختار ایده ال ورتزایت منحرف شده است و لذا هر دو پارامتر  $u$  و  $\frac{c}{a}$  آن تغییر نموده است . نتایج تجربی برای اکسید روی در فاز ورتزایت مقادیر پارامترهای فوق را به شرح زیر می دهد :

$$u = ۰/۳۸۱۷ - ۰/۳۸۵۶$$

$$\frac{c}{a} = ۱/۵۹۳ - ۱/۶۰۳۵$$

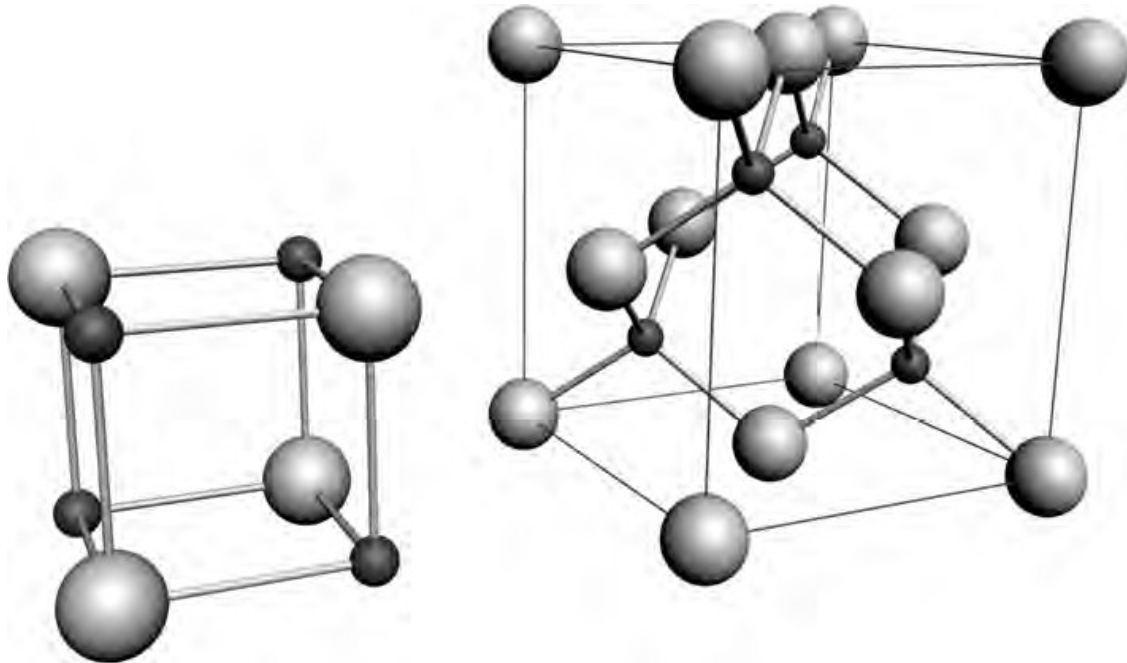
علاوه بر ساختار ورتزایت , اکسید روی می تواند در ساختار های مکعبی زینک بلند<sup>۱</sup> و کلرید سدیم<sup>۲</sup> نیز متبلور شود که در شکل (۲-۲) نشان داده شده است . فاز مکعبی زینک بلند فقط در صورتیکه هنگام رشد اکسید روی از ساختارهای مکعبی بعنوان زیر لایه استفاده شوند پایدار می باشد [ ۱۶و۱۷ ] . همچنین فاز کلرید سدیم در فشارهایی در حدود ۱۰ GPa فاز شبه پایدار تشکیل

---

<sup>۱</sup> Zinch belend

<sup>۲</sup> NaCl

می دهد [۱۸]. بر مبنای محاسبات تئوری فاز چهارم اکسید روی مکعبی کلرید سزیم<sup>۱</sup> می باشد که در دماهای بالا تشکیل می شود و فقط در شرایط آزمایشگاهی مشاهده شده است [۱۹].



(الف)

(ب)

شکل (۲-۲): شکل (الف) ساختار کلرید سدیم (ب) ساختار زینک بلند اکسید روی [۱۹].

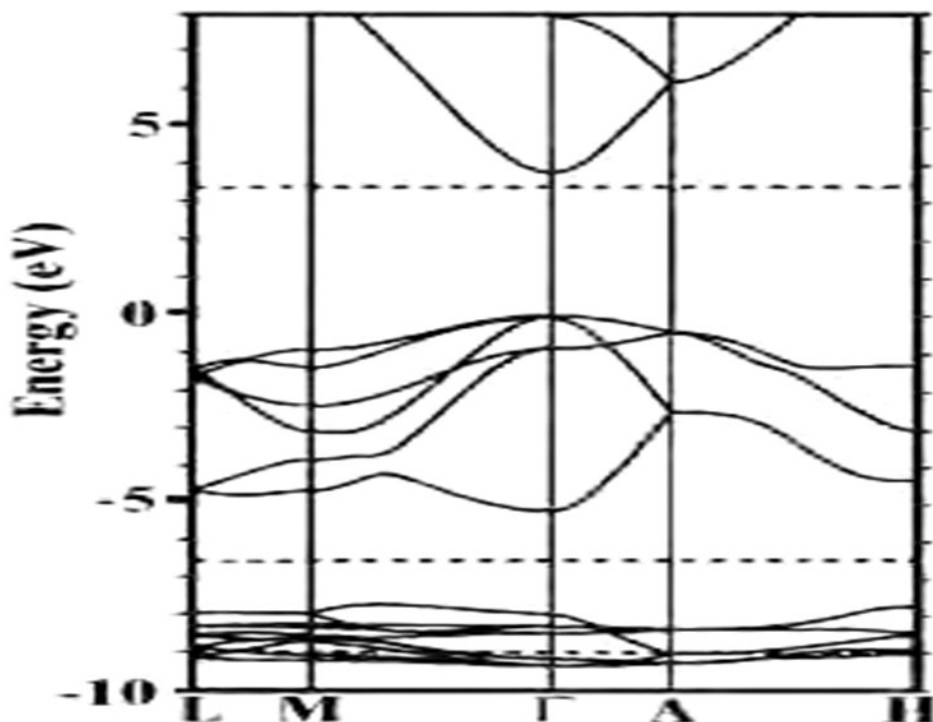
## ۲-۱-۳) گاف نواری اکسید روی<sup>۲</sup>

ساختار نواری اکسید روی توسط گروه زیادی از محققین محاسبه شده است [۱۹, ۲۰, ۲۱, ۲۲, ۲۳]. نتیجه محاسبات ساختار نواری با استفاده از تقریب چگالی موضعی محلی<sup>۳</sup> و شبه پتانسیل های خود سازگار در راستای با بیشترین تقارن در شکل (۲-۳) نمایش داده شده است [۱۹].

<sup>۱</sup> Cesium chloride

<sup>۲</sup> Band gap energy

<sup>۳</sup> Local density approximation



شکل (۲-۳) : ساختار نواری اکسید روی با استفاده از تقریب LDA [۱۹].

همانطور که در شکل دیده می شود ماکزیمم نوار ظرفیت و می نیمم نوار رسانش در نقطه  $\Gamma$  ( $k=0$ ) اتفاق افتاده است که می تواند نشان دهنده مستقیم بودن گاف نواری این نیمرسانا باشد .

کمترین مقدار انرژی حدود  $9 \text{ eV}$  - است که مربوط به تراز  $3d$  اتم روی است و انرژی نوار های بین  $0 \text{ eV}$  تا  $5 \text{ eV}$  - مربوط به حالت های پیوندی اوربیتال  $2p$  اکسیژن می باشد . اولین دو نوار رسانش روی به شدت جایگزیده می باشند که مربوط به تراز  $3s$  می باشد . نتیجه این محاسبات گاف نواری اکسید روی را  $3.77 \text{ eV}$  تعیین میکند . برای استفاده از اکسید روی بعنوان یک قطعه اپتوالکتریکی میتوان با استفاده از آلیاژسازی گاف انرژی اکسید روی را با ترکیب آن با  $\text{MgO}$  و یا  $\text{CdO}$  کاهش یا افزایش داد [۲۰, ۲۱] این تغییرات در جدول (۲-۱) نشان داده شده است .

جدول (۱-۲) : مقایسه خواص کلیدی نیم رساناهای گروه II-VI [۲۴, ۲۵].

	ZnO	MgO	CdO
$E_g$ (eV)	3.4	7.8	2.2
$m_e^*$ ( $m_0$ )	0.28	0.35	–
$m_{hh}^*$ ( $m_0$ )	0.78	1.60 [001], 2.77 [111]	–
$m_{lh}^*$ ( $m_0$ )	–	0.35 [001], 0.31 [111]	–
$a$ (Å)	3.2	4.2	4.7
$c$ (Å)	5.2	–	–
Stable crystal structure	Wurtzite	Rocksalt	Rocksalt

همچنین برای محاسبه انرژی گاف اکسید روی در دماهای مختلف میتوان از رابطه زیر استفاده نمود .

[۲۰]

$$E_g(T) = E_g(T = ۰) \frac{۰.۰۵ \times ۱۰^{-۴} T^2}{۹۰۰ - T} \quad (ev)$$

## ۲-۱-۴) دینامیک شبکه اکسید روی

برای یک تک بلور اکسید روی با ساختار ورتزایت در هر سلول واحد ۴ اتم (۲ اتم اکسیژن و ۲ اتم روی) و ۱۲ مد فونونی<sup>۱</sup> داریم . مد های فونونی میتوانند اطلاعات مناسبی از خواص الکتریکی – گرمایی و اپتیکی اکسید روی را در اختیار قرار دهند. این مدها عبارتند از [۲۶] :

– یک مد اکوستیکی طولی<sup>۲</sup>

– دو اکوستیکی عرضی<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup> Phonon modes

<sup>۲</sup> Longitudinal acoustic (LA)

<sup>۳</sup> Traverse acoustic (TA)

- سه مد اپتیکی طولی<sup>۱</sup>

- شش مد اپتیکی عرضی<sup>۲</sup>

جدول (۲-۲): مدهای فونونی اکسیدروی [۲۶].

Phonon mode	Value (cm <sup>-1</sup> )
$E_2^{low}$	101
$E_2^{high}$	437
TO ( $A_1$ )	380
LO ( $A_1$ )	574
TO ( $E_1$ )	591

## ۲-۱-۵) خواص گرمایی اکسید روی:

خواص گرمایی اکسید روی را در سه بخش ضریب انبساط گرمایی، رسانندگی گرمایی و ظرفیت گرمایی بررسی میکنیم.

## ۲-۱-۵-۱) ضریب انبساط گرمایی:

ضریب انبساط گرمایی یک ماده تغییر در ابعاد یک ماده را بعنوان تابعی از دما بیان میکند. مقادیر ضریب انبساط گرمایی برای پارامترهای شبکه اکسید روی در دمای اتاق برابرند با [۲۷]:

$$\alpha_a = 4.31 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

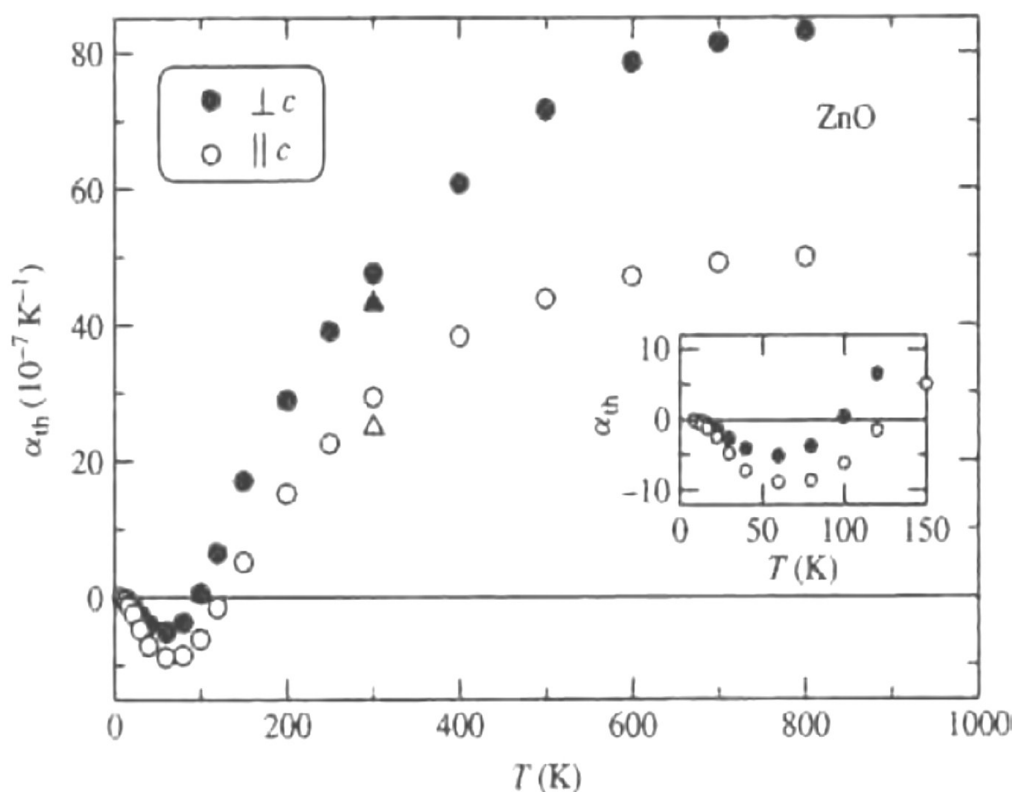
$$\alpha_c = 2.49 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

همچنین شکل (۲-۴) نمودار ضریب انبساط گرمایی اکسید روی در راستای موازی و عمود بر محور c در بازه دمایی ۰ - ۱۰۰۰ درجه کلوین نشان داده شده است.

<sup>۱</sup> Longitudinal optic (LO) mode

<sup>۲</sup> Transverse optic (TO) mode





شکل (۲-۴): تغییرات ضریب انبساط گرمایی برای اکسید روی [۲۸].

## ۲-۵-۱-۲) رسانندگی گرمایی اکسید روی

رسانندگی گرمایی یک نیمرسانا فاکتور مهمی برای ساخت قطعات توان بالا / دمای بالا میباشد. رسانندگی گرمایی یک ماده تحت تاثیر ارتعاشات، چرخشها و درجات آزادی الکترونها و پراکندگی فونون - فونون قرار دارد. اکسید روی نیز مانند اغلب نیمرساناهای دیگر شامل تعداد زیادی نقص های نقطه ای است که تاثیر قابل توجهی روی هدایت گرمایی آن دارد. بیشترین مقدار رسانش گرمایی اکسید روی رشد داده شده در فاز بخار اندازه گیری شده در راستای سطوح قطبی شامل روی برابر است با:

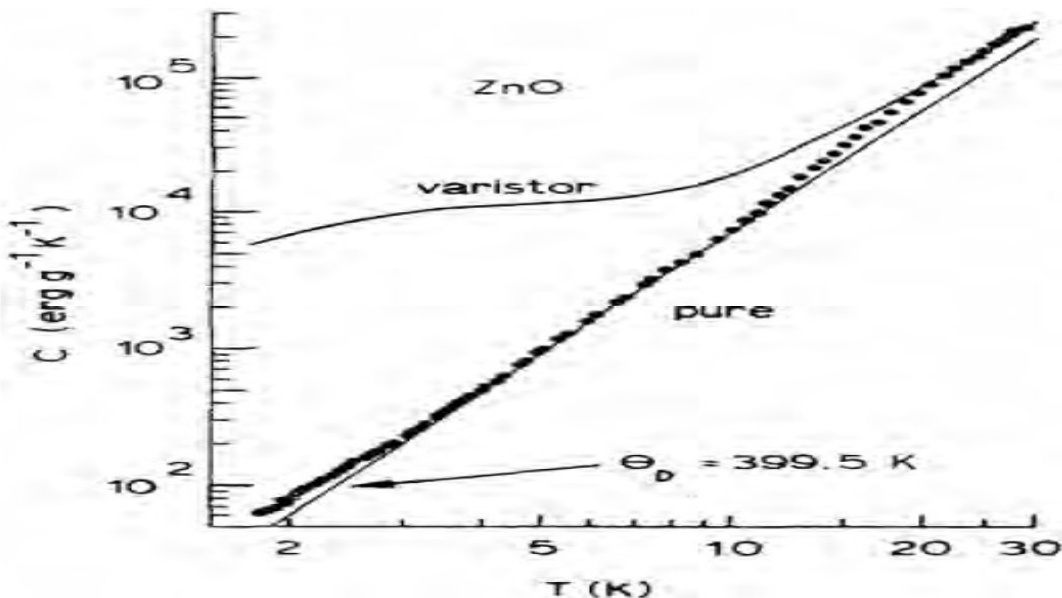
$$\kappa = 1/0.2 \pm 0.07 \quad \text{و} \quad 1/16 \pm 0.08 \quad \text{wcm}^{-1}\text{k}^{-1}$$

و برای سطوحی شامل اکسیژن برابر است با [۲۹]:

$$\kappa = 1/10 \pm 0.09 \quad \text{و} \quad 0/0.8 \pm 0.08 \quad \text{wcm}^{-1}\text{k}^{-1}$$

## ۳-۵-۱-۲) ظرفیت گرمایی اکسید روی

ظرفیت گرمایی یک ماده تحت تاثیر ارتعاشات شبکه، حامل های آزاد و نقص های شبکه ای بلور قرار میگیرد. در یک بلور خالص و با کیفیت بالا ظرفیت گرمایی تحت تاثیر ارتعاشات شبکه قرار دارد. گزارشات محدودی درباره ظرفیت گرمایی اکسید روی وجود دارد. در مراجع شیمی - فیزیک مقدار ظرفیت گرمایی اکسید روی برابر با  $C_p = 40.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  در نظر گرفته می شود [۱۵]. در گزارش گروه Gupta, lawless و همکاران مقدار ظرفیت گرمایی برای اکسید روی خالص و واریستور اکسید روی در بازه دمایی  $1/7 \text{ K}^\circ$  تا  $25 \text{ K}^\circ$  اندازه گیری شده است که نتایج آن در شکل (۲-۵) نشان داده شده است [۳۰]. همانطور که در شکل مشاهده می کنیم در حدود بازه دمایی  $0 - 10 \text{ K}^\circ$  ظرفیت گرمایی اکسید روی خالص و واریستور اکسید روی نسبت به هم اختلاف زیادی دارند که ممکن است به علت وجود ناخالصی ها و در رفتگی ها در نقاط لبه ای دانه های واریستور باشد.



شکل (۲-۵): نمودار تغییرات ظرفیت گرمایی برای اکسید روی خالص و واریستور اکسید روی در بازه دمایی  $1/7$  تا  $25$  درجه کلوین [۳۰].

## ۲-۱-۶) خواص الکتریکی اکسید روی

خاصیت الکتریکی اکسید روی به شدت وابسته به کیفیت نمونه های مختلف بوده و چگالی حامل های بار به شدت با کیفیت لایه ها تغییر می کند ولی معمولا در حدود  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  است . بیشترین حامل های اشباع گزارش شده برای آرایش نوع n و p اکسید روی به ترتیب برای الکترونها و حفره ها مقادیر  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  و  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  بوده است [۳۱] . جرم موثر الکترونها  $0.24 m_0$  و جرم موثر حفره ها  $0.59 m_0$  میباشد . تحرک پذیری الکترونها در دمای  $300 \text{ K}^\circ$  برای اکسید روی نوع n و p به ترتیب  $\mu = 200 \text{ cm}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1}$  و  $\mu = 5 - 50 \text{ cm}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1}$  گزارش شده است [۳۲] .

## ۲-۲-۱) نیمرساناهای مغناطیسی رقیق

امروزه علاقه زیادی به گسترش نیمرساناهای مغناطیسی با رفتار فرومغناطیسی برای ساخت دیودهای نور گسیل و ترانزیستورها<sup>۱</sup> وجود دارد [۳۳-۳۵] . نیمرساناهای مغناطیسی رقیق<sup>۲</sup> ( DMSs ) از ترکیب یک ماده مغناطیسی مثل یون های Mn , Cr و یونهای فلزات خاکی کمیاب<sup>۳</sup> که دارای اوربیتالهای d و f نیمه پر میباشد ( الکترونهای جفت نشده ) با نیم رسانا تولید میشوند . به عبارتی رفتار مغناطیسی این مواد وابسته به آرایش یونهای مغناطیسی میباشد .

اصولا DMS ها از جایگزینی یونهای مغناطیسی با کاتیون یک نیمرسانا تولید میشوند ( مثلا جایگزینی Zn در نیمرسانای ZnO با یونهای یکی از عناصر مغناطیسی ) که باعث برهم کنش شدید بین الکترونهای اوربیتالهای ۳d عناصر مغناطیسی و اوربیتالهای p اتمهای مجاور میشود و رفتار مغناطیسی نیمرسانا به میزان اشباع این مواد با یونهای مغناطیسی وابسته است .

<sup>۱</sup> Transistors

<sup>۲</sup> Dilute magnetic semiconductor (DMS)

<sup>۳</sup> Rare earth

دو نوع برهم کنش بین زیرسیستمهای یک ماده نیمرسانای مغناطیسی وجود دارد [۳۶]:

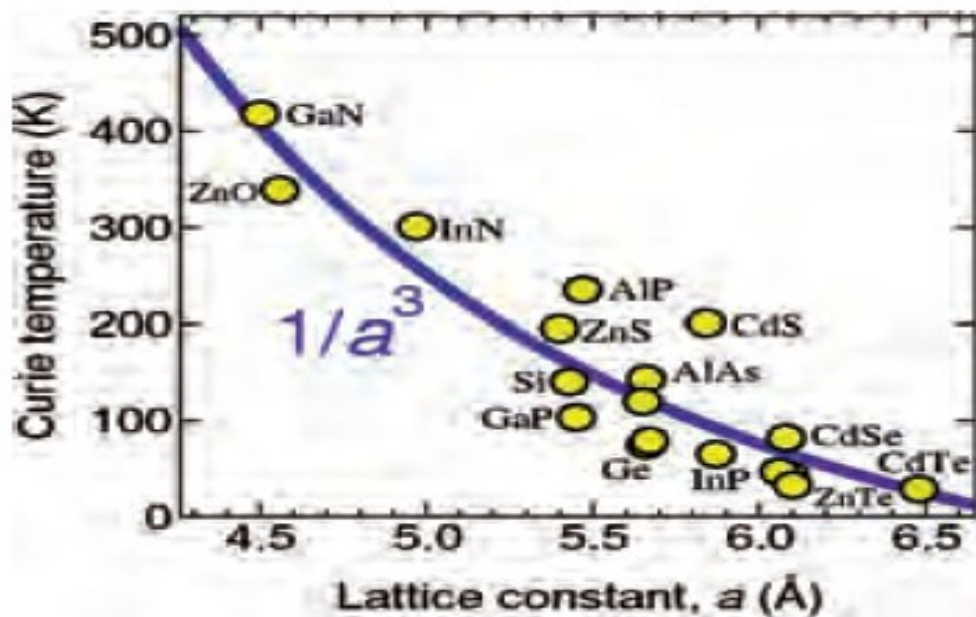
الف - برهم کنش بین الکترونهای غیر جایگزیده نوار رسانش با حفره های نوار ظرفیت

ب - برهم کنش ناشی از توزیع تصادفی ممان های مغناطیسی اتمهای مغناطیسی

دمای کوری نیمرساناهای مغناطیسی مانند GaMnAs و InMnAs و GaMnSb دارای مقادیر نسبتاً پایینی بودند، به عنوان مثال دمای کوری GaMnAs در حدود  $170\text{K}$  گزارش شده است [۳۶]. نیمرسانای مغناطیسی بر پایه ZnO و GaN (مانند GaMnN و ZnMnO) دارای دمای کوری بالاتر از دمای اتاق گزارش شده است. بالا بودن دمای کوری نیمرسانای مغناطیسی عامل مهمی در ساخت حافظه های غیر فرار<sup>۱</sup> است [۳۷]. در شکل (۲-۶) نمودار دمای کوری بر حسب ثابت شبکه برای دسته ای از ترکیبات مادر که در تهیه DMSها مورد استفاده قرار میگیرند نشان داده شده است. همانطور که در شکل می بینیم نیمرساناهای مغناطیسی با گاف نواری پهن تر و ثابتهای شبکه کوچکتر به علت هیبریداسیون قوی بین اوربیتالهای  $d - p$  و کمترین برهم کنش اسپین-مدار کاندیدای خوبی برای DMS های با دمای کوری بالا میباشند [۳۸].

---

<sup>۱</sup> Magnetice volatik memories



شکل (۲-۶): نمودار محاسبه دمای کوری برحسب تابعی از ثابت شبکه [۳۸].

### ۲-۲-۲) سازوکار فرومغناطیس شدگی برای DMS ها

مدل میدان میانگین<sup>۱</sup> زنر<sup>۲</sup> بوسیله دایتل<sup>۳</sup> بطور موفقیت آمیزی برای توضیح گذار دمایی مشاهده شده برای DMS های گروه III- V مانند p-(Ga, Mn)As و DMS های گروه II-VI مثل (Zn, Mn) پیشنهاد شد. نظریه میدان میانگین<sup>۴</sup> پیشنهاد میکند که دمای کوری یک نیمرسانای مغناطیسی آرایش یافته با Mn طبق رابطه ی زیر تغییر میکند [۳۹]:

$$T_c = CN_{mn}B^{\frac{1}{2}}m^*p^{\frac{1}{3}} \quad (1-4)$$

که در این رابطه  $N_{mn}$  غلظت اسپین های جفت نشده Mn و B ثابت جفت شدگی بین اسپینهای جایگزیده Mn و حفره های آزاد (جفت شدگی p-d) و  $m^*$  جرم موثر حفره ها و p غلظت حفره

<sup>۱</sup> Mean-field

<sup>۲</sup> Zener

<sup>۳</sup> Dietl

<sup>۴</sup> Mean field theory

های آزاد می باشند. نظریه میدان میانگین برای موادی که در اثر آرایش یونهای مغناطیسی در آنها ترازهای انرژی کم عمقی در گاف نواری ایجاد میشود و رسانندگی ماده میزبان افزایش می یابد به خوبی کار میکند. جفت شدگی اسپین - اسپین در روش زرن بر این مبنا استوار است که این جفت شدگی را می توان مانند یک برهم کنش برد بلند<sup>۱</sup> در نظر گرفت و بنابر این مجاز به استفاده از روش میدان میانگین هستیم. مدل میدان میانگین چگالی موثر اسپینی را که در نتیجه آرایش Mn در ماده میزبان ایجاد میشود محاسبه می نماید. اگر برهم کنش مستقیم Mn-Mn منجر به تشکیل فاز آنتی فرومغناطیسی برای یک ماده شود، دمای کوری  $T_c$  عامل مهمی است که میتواند تغییر رفتار آنتی فرومغناطیسی به فرومغناطیسی و بلعکس را شکل بدهد [۴۰ و ۳۹]. پس اساسا این مدل پیشنهاد میکند که آرایش نوع p ترکیبات ZnO و GaN با عناصر واسطه همانطور که در جدول (۲-۳) دیده می شود میتواند کاندیدای مناسبی برای تولید DMS های فرومغناطیسی با دمای کوری بالا باشد [۳۹]. در مواد DMS اگر ممان های مغناطیسی اتمهای مغناطیسی مجاور در یک راستای یکسان باشند در این صورت نوار d اتمهای مغناطیسی در اثر هیبریداسیون حالتی با اسپین بالا، پهن تر میشوند در این وضعیت ها الکترون اوربیتال ۳d در تراز های ۳d یو نهی مغناطیسی که به طور جزئی پر شده اند در صورتی می توانند به اوربیتال ۳d عنصر مغناطیسی مجاور بروند که یو نهی مغناطیسی مجاور ممان مغناطیسی موازی داشته باشند. در نتیجه انرژی جنبشی الکترون اوربیتال d با پرش به حالت فرومغناطیسی کاهش می یابد، که به آن اصطلاحا سازوکار تبادل دوگانه گفته می شود.

ساتو و کاتایاما - یوشیدا نظریه قبلی مغناطیسی در DMS ها را مورد بازبینی قرار دادند [۴۱, ۴۲] که روش اصلی در محاسبه انرژی کل و ساختار الکترونی DMS ها استفاده از نظریه تابع چگالی<sup>۲</sup> بود. حالتی مغناطیسی DMS ها میتواند به وسیله محاسبه ساختار الکترونی یک فرو مغناطیس DMS در حالتی که همه ممنتوم های مغناطیسی موازیند با آنتی فرو مغناطیس DMS در حالتی که

---

<sup>۱</sup> Long-range

<sup>۲</sup> Density function theory [ DFT]

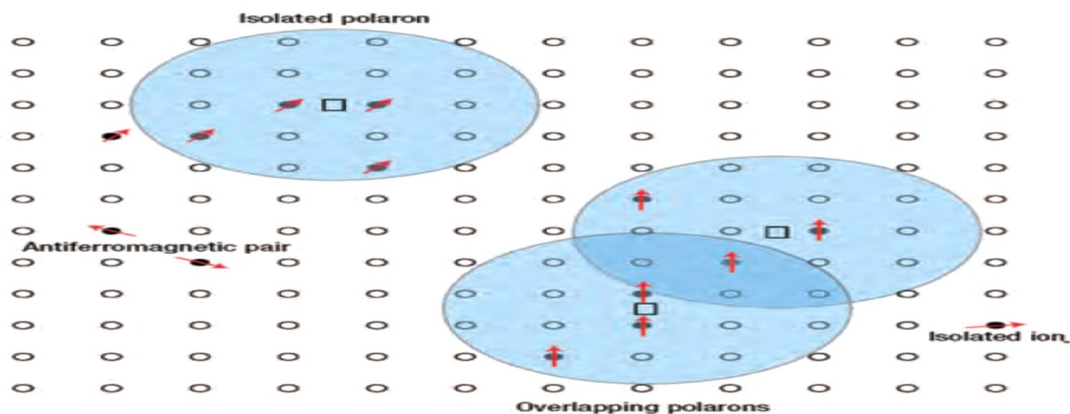
مومنتوم های مغناطیسی پادموازیند ، بررسی شود [۴۳,۴۴] . انرژی کل حالت فرومغناطیس منهای انرژی کل حالت آنتی فرو مغناطیسی میتواند بعنوان یک تابع در ترکیبات DMS ها بررسی شود . این روشها پیش بینی کرده بود که در اثر آرایش TM در ZnO می توانیم یک فرو مغناطیس DMS با دمای کوری بالا داشته باشیم [۴۵] محاسبات اولیه نشان دهنده آن است که در اثر آرایش ۵٪ - ۲۵٪ عناصر مغناطیسی Co و Fe و Cr و V در ZnO می توانیم رفتار فرومغناطیسی داشته باشیم و در صورت آرایش Mn در ZnO رفتار آنتی فرو مغناطیسی به علت دقیقاً پر بودن تراز ۵d اتم Mn داشته باشیم در این محاسبات همچنین حالت های فرومغناطیسی برای آلایشی Mn یافته شد که به واسطه آرایش حفره ها و در نتیجه سازوکار تبادل دوگانه ، پایدار بودند .

سازوکار فرومغناطیس شدگی DMS ها را همچنین به وسیله آرایش قطب های مغناطیسی حدی می توان توصیف نمود [ ۳۸ , ۴۰ ] . پولارونها ( قطبهای ) مغناطیسی حدی از بر هم کنش بین تعداد زیادی از اسپین های ماده مغناطیسی آرایش شده با تعداد کمی از حامل های حدی همچون اکسیتونها تشکیل می شود . قطبهای حفره های جایگزیده روی ناخالصی های مغناطیسی احاطه کننده آنها تاثیر گذاشته و باعث ایجاد میدان مغناطیسی موثر در راستای همه اسپین ها می شوند . به طوری که کاهش دما باعث افزایش فاصله بر هم کنش و روی هم افتادگی قطبهای مغناطیسی مجاور از طریق خاصیت مغناطیسی ناخالصی ها برای تشکیل خوشه های پولارونهای همبسته می شود . این مدل برای سیستمهای با چگالی حاملهای پائینی مثل ZnO بسیار جذاب است. مدل پولارونی قابل استفاده برای هر دو نوع ماده میزبان n و p است . که البته بطور تجربی همه گزارشات فرومغناطیس شدگی برای ZnO از آرایش نوع n یا ماده عایق بوده است . هر چند که برهم کنش تبادل مستقیم حفره های جایگزیده آنتی فرومغناطیسی است ، برهم کنش میان پولارون های مغناطیسی حدی ممکن است در اشباع بالا [آلایش سنگین] ناخالصی مغناطیسی فرومغناطیسی شود . محاسبات تئوری پیشنهاد میکند که آرایش نوع n برای اکسید روی میتواند باعث افزایش دمای کوری برای

نمونه های Fe، Co و Ni بشود به شرط اینکه اثرات بی نظمی [اختلالی] بوسیله تقریب پتانسیل همبستگی جایگزین بشود [۴۶-۴۸].

امروزه برای سیستمهایی مثل ZnO که دارای چگالی حاملهای پایینی هستند، سازوکار دیگری برای توصیف فرومغناطیس شدگی آنها بیان می شود. شکل (۷-۲) نشان دهنده الگویی برای آرایش قطبهای مغناطیسی است که حالت جفت شدگی آنتی فرومغناطیسی بین قطبهای فلزات مغناطیسی نمایش داده شده است و همچنین با افزایش دما، شعاع قطبیدگیها افزایش یافته و روی هم افتادگی این پولارونها در دمای کوری اتفاق می افتد [۴۶].

نظریه اصلی DMS های برپایه ZnO توسط ساتو<sup>۱</sup> و یوشیدا-کاتایاما<sup>۲</sup> مطرح شده است [۴۶-۴۸]. شکل (۸-۲) نشان می دهد که حالت فرومغناطیسی برای ZnO به جز برای آلایش Mn برای سایر فلزات واسطه پایدارتر است. در این شکل بخش مثبت محور انرژی مربوط به فاز فرومغناطیس و بخش منفی محور انرژی مربوط به فاز آنتی فرو مغناطیس میباشد [۴۹،۵۰].

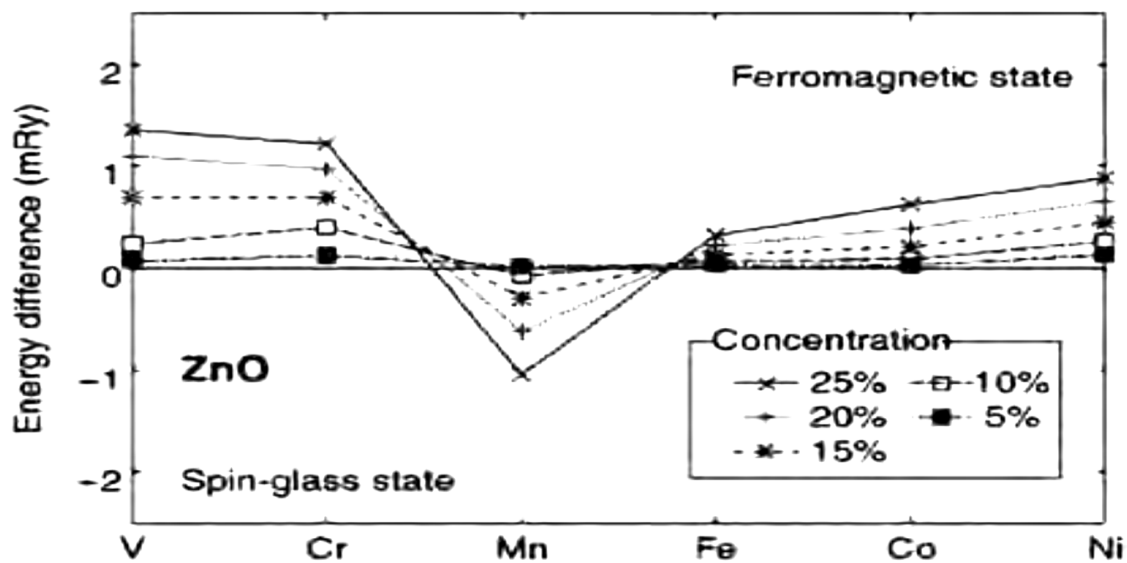


شکل (۷-۲): نمایش قطبهای مغناطیسی. در این شکل کره های سیاه نشان دهنده یونهای مغناطیسی، کره های سفید کاتیون و مربع ها تهی جاهای اکسیژن می باشند [۴۶].

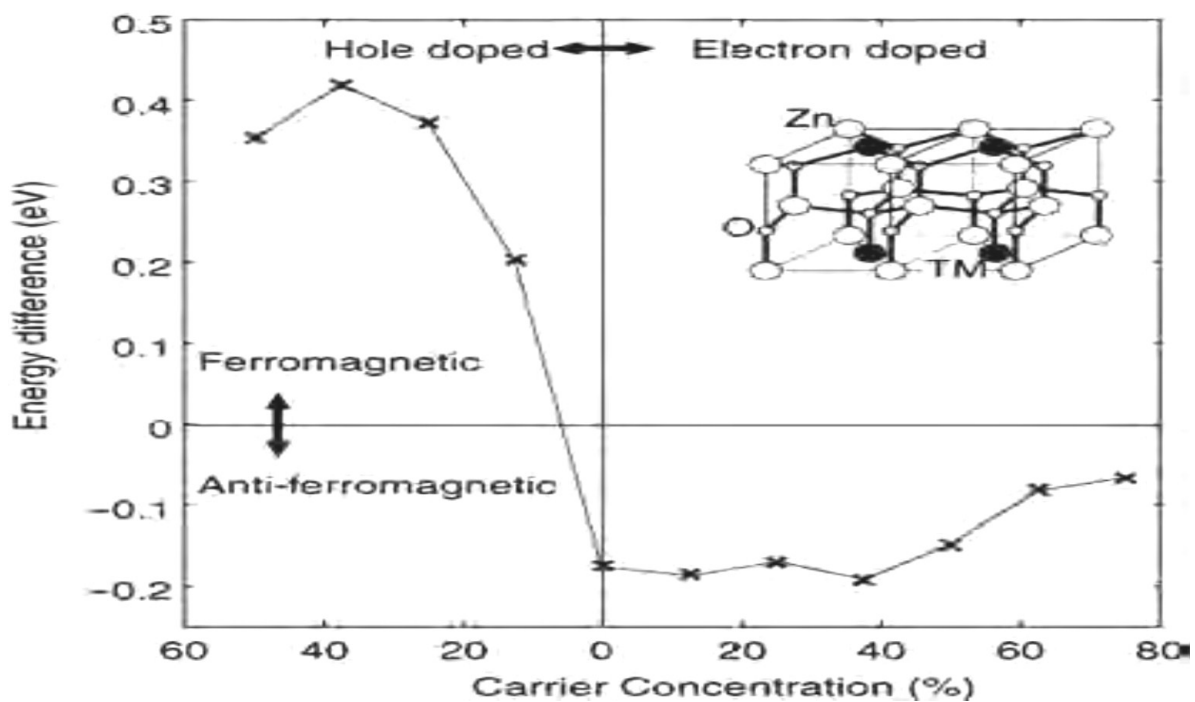
<sup>۱</sup>Sato

<sup>۲</sup>Yoshida - katayama





شکل (۸-۲) : مقایسه فاز فرو مغناطیس و آنتی فرو مغناطیس برای DMS اکسید روی با آلیش عناصر واسطه  
 [۴۹] (V,Cr,Mn,Fe,Co,Ni).



شکل (۹-۲) : شکل تغییرات انرژی بر حسب نوع حامل های اشباع [۵۱].

مقادیر دمای کوری  $T_c$  بالای دمای اتاق برای اکسید روی پودری و فیلم هایی با آلیش Mn، Co، V، Ti، Sc، گزارش شده است. جدول (۲ - ۳) نشان دهنده کارهای است که اخیراً در زمینه اکسید روی انجام شده است [۴۹،۵۰].

جدیدترین مدل برای توصیف خاصیت فرومغناطیسی DMSها توسط کویی و همکاران [۳۸] طرح شده است که اغلب به نام مدل شکافتگی اسپین - مدار<sup>۱</sup> نامیده می شود که به طور شماتیک در شکل (۲-۱۰) نشان داده شده است. این مدل با نتایج مشاهده شده برای اکسید روی آلیش یافته نوع n با عناصر واسطه سازگار است. ایجاد حالت فرومغناطیسی به واسطه الکترون های سطحی مجاور عنصر آلییده که دارای قطبهای مغناطیسی است ایجاد شده است و روی هم افتادگی این اوربیتالها باعث ایجاد شکافتگی اسپینی نوار ناخالصی می شود. یونهای مغناطیسی با جفت شدگی حالتی الکترونی مختلف به واسطه افت و خیز های مجازی الکترون های اضافی از یک یون به یون دیگر جفت می شوند [۳۸]. الکترونهای اوربیتال ۳d که به طور جزئی پر شده اند به صورت جزئی توسط اوربیتال های ۳d عناصر مغناطیسی مجاور به افت و خیز وادار می شوند به شرطی که یونهای عناصر مغناطیسی واسطه مجاور دارای ممان مغناطیسی موازی باشند. تبادل فرومغناطیسی توسط حامل های بار در یک نوار ناخالصی شکافته اسپینی<sup>۲</sup> کنترل می شود و تراز های ناخالصی با اوربیتال d عناصر واسطه امیخته می شوند. این نشان می دهد که برای Ti، و V حالت های اسپین بالای اوربیتال ۳d عناصر واسطه با ترازهای ناخالصی هم خط می شوند. به طور مشابه برای آلیش Co، Fe، Ni حالت های اسپین پایین با توصیف مشابهی ایجاد می شوند. همچنین پیشنهاد شده بود برای آلیش Mn و Cr هیچ مغناطیس شدگی شدیدی به علت کوچک بودن هیبریداسیون ایجاد نشود [۵۱ و ۵۲].

---

<sup>۱</sup> Spin - orbit spilt

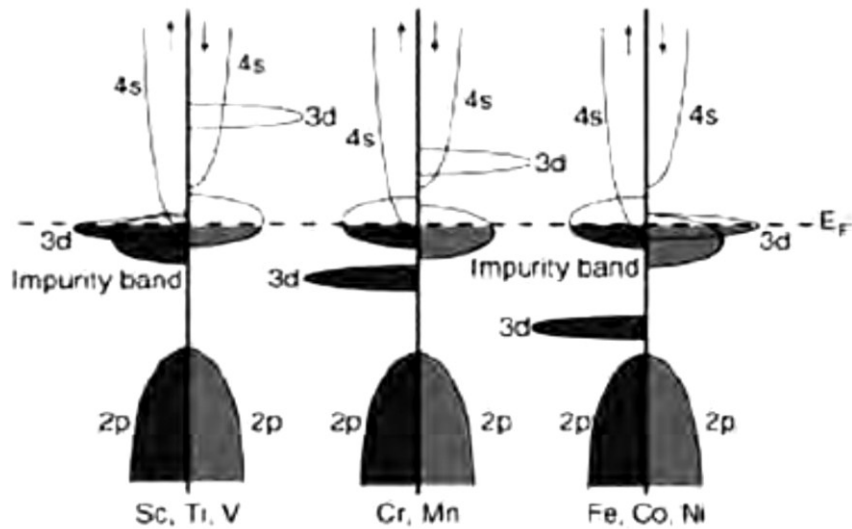
<sup>۲</sup> Spin - Split impurity band

جدول (۲-۳) : نتایج کارهای انجام شده روی اکسید روی ZnO:TM با درصدهای آلیش مختلف [۳۶]

Compound	TM content	Substrate	Fabrication method	Growth temperature (°C)	Oxygen pressure (Torr)	Post-annealing	T <sub>C</sub> (K)	Notes
ZnO:Mn	<0.35	<i>c</i> -Sapphire	PLD	600	$5 \times 10^{-5}$		N/A	
ZnO:Mn	0.36	<i>c</i> -Sapphire	PLD	600	$5 \times 10^{-5}$		N/A	Spin-glass
Zn <sub>1-x</sub> TM <sub>x</sub> O		<i>c</i> -Sapphire	PLD	500–600	$1 \times 10^{-9}$ to $10^{-6}$		N/A	
ZnO:Co	0.02–0.5	<i>c</i> -Sapphire	PLD	300–700	$1 \times 10^{-6}$ to $10^{-1}$			Spin-glass
ZnO:Mn	0.01–0.36	<i>c</i> -Sapphire	PLD	610	$5 \times 10^{-5}$			Paramagnetic
ZnO:Mn	0.07	<i>a</i> -Sapphire	Sputtering	400	0.06			Paramagnetic
ZnO:Mn	0.03–0.2	GaAs(100)	Sputtering	500–600	$8 \times 10^{-4}$			
ZnO: (Co, Mn, Cr, or Ni)	0.05–0.25	<i>r</i> -Sapphire	PLD	350–600	$2-4 \times 10^{-5}$		280–300	$2 \mu_B/\text{Co}$
ZnO:Ni	0.01–0.25	<i>c</i> -Sapphire	PLD	300–700	$1 \times 10^{-5}$			Superpara- or ferro- magnetic
ZnO:V	0.05–0.15	<i>r</i> -Sapphire	PLD	300	$10^{-5}$ to $10^{-3}$		>350	$0.5 \mu_B/\text{V}$
ZnO:(Co, Fe)	<0.15	SiO <sub>2</sub> /Si	Magnetron sputtering	600	$2 \times 10^{-3}$	600°C, 10 min, $1.0 \times 10^{-5}$ Torr	>300	12–15 emu/cm <sup>3</sup>
ZnO:Co	0.03–0.05	Bulk ZnO	Ion implantation			700°C, 5 min under O <sub>2</sub>	>300	Oriented Co precipitates
ZnO:Co	0–0.25	<i>c</i> -Sapphire	Sol-gel	<350		700°C, 1 min	>350	$0.56 \mu_B/\text{Co}$
ZnO:Mn	0–0.3	<i>c</i> -Sapphire	PLD				>30–45	$0.15-0.17 \mu_B/\text{Mn}$
ZnO:Mn	<0.04		Sintered pellets	500–700°C	Air, atmospheric pressure		>425	0.006 emu/gm, single phase
ZnO:Mn	0.02	Fused quartz	PLD	400°C			>425	0.05 emu/gm, single phase
ZnO:(Fe, Cu)	0–0.1	Solid state reaction	897				550	$0.75 \mu_B/\text{Fe}$
ZnO:Co	0.015		PLD	650°C	$5 \times 10^{-5}$		>300	Ferromagnetic
ZnO:(Co, Al)	0.04–0.12	Glass	RF sputtering		$1 \times 10^{-2}$ in Ar		>350	$0.21 \mu_B/\text{Co}$
ZnO:Mn	0.04–0.09	<i>c</i> -Sapphire	Reactive sputtering	200–380			>400	$3 \mu_B/\text{Co}$
ZnO:(Mn, Sn)	0–0.3		Implantation			5 min, 700°C	250	Ferromagnetic

ادامه جدول (۲-۳)

Compound	TM content	Substrate	Fabrication method	Growth temperature (°C)	Oxygen pressure (Torr)	Post-annealing	T <sub>C</sub> (K)	Notes
ZnO:Mn and Sn	Mn 0.03, Sn < 0.1	c-Sapphire	PLD	400–600°C	0.02		>300	Ferromagnetic
ZnO:Mn and Co	0.05–0.15		Crystalline precursor					Antiferromagnetic
ZnO:Mn and Co	<0.05	Bulk	Melt growth	1000°C				Paramagnetic
ZnO:Co	0.1	O-face ZnO	PLD					Antiferromagnetic
ZnO:Co	<0.35	r-Sapphire	MOCVD	350–600°C	40	20 min, 500°C in vacuum	>350	Ferromagnetic
ZnO:Co and Fe	<0.15	SiO <sub>2</sub> /Si	Magnetron sputtering	600°C	2 × 10 <sup>-3</sup>	10 min, 600°C, 10 <sup>-3</sup> Torr	>300	Ferromagnetic, 12–15 emu/cm <sup>3</sup>
ZnO:Mn	0.1	r-Sapphire	PLD	650°C	0.1		>300	0.075 μ <sub>B</sub> /Mn
ZnO:Mn and Cu	0.05–0.1	r-Sapphire	PLD	650°C	0.1		400	0.1 μ <sub>B</sub> /Mn
ZnO:Sc, Ti, V, Fe, Co, or Ni	0.05	r-Sapphire	PLD	600°C	0.1–750		>300	0.5 μ <sub>B</sub> /Ti, 5.9 μ <sub>B</sub> /Co, 0.3 μ <sub>B</sub> /Sc
ZnO:Mn	0.02	Bulk pellets	Powder, pellets and laser-ablated films	500°C			>300	0.16 μ <sub>B</sub> /Mn
ZnO:Cr		STO	PLD				>400	Ferromagnetic
ZnO:Mn	0.08	Tetrapods	Evaporation	600°C			43	(Zn,Mn)Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> phases
ZnO:Mn	0.05	ZnO sub	PLD	200–600°C			250	High T <sub>C</sub> fpr lower T <sub>G</sub>



(الف)

(ب)

(پ)

شکل (۲-۱۰): (الف) این شکل نشان دهنده موقعیت تراز ۳d ناخالصی است که بیانگر کم بودن شکافتگی تراز و در

نتیجه دمای کوری پایین است. شکل های (ب و پ) به علت موقعیت اسپینهای بالا و پایین الکترون های اوربیتال

۳d این نمونه میتوان دمای کوری بالایی داشته باشد [۳۸].

برای مطالعه خواص DMS ها باید نشان بدهیم که جمعیت حامل ها قطبیده می شوند. این کار توسط اندازه گیری ترابرد و به طور مشخص مشاهده اثر غیر عادی یا توسط مشاهده تشکیل نور قطبیده از یک چاه کوانتومی با استفاده از مواد DMS به عنوان یک تزریق کننده اسپینی انجام می شود. اثر غیر عادی هال عبارت است از یک پاسخ فرومغناطیسی حامل های بار در فرومغناطیس های رسانا که منجر به تولید یک ولتاژ هال متناسب با مغناطش می شود. مقاومت هال ( $\rho_{xy}$ ) در یک فرومغناطیس به وسیله رابطه  $\rho_{xy} = R_s B + R_s \mu M$  تعیین می شود که در آن  $R_s$  ضریب هال معمولی،  $B$  چگالی شار مغناطیسی،  $R_s$  ضریب غیر عادی هال،  $\mu$  نفوذ پذیری مغناطیسی  $M$  مغناطش می باشند.

بخش اول اشاره به اثر هال معمولی دارد که متناسب با عکس چگالی حامل ها است و بخش دوم اشاره به اثر هال غیر عادی دارد که متناسب با مغناطیس شدگی ماده است. از طرفی اثر غیر عادی هال نشان دهنده قطبش اسپینی حامل های بار ماده فرومغناطیس است. بنابر این مشاهده اثر غیر عادی هال مشخص کننده و بهترین دلیل برای فرومغناطیس شدگی ذاتی DMS ها است [ ۵۳ ] .

### ۳-۲-۲) نتایج تجربی برای نیمرسانای مغناطیسی رقیق بر پایه ZnO

جدول ( ۳-۲ ) گزارش های وسیعی از خواص مغناطیسی اکسیدروی آلایش یافته با عناصر واسطه را ارائه می دهد. به طور مثال اکسید روی با خاصیت فرومغناطیسی و دمای کوری بالای  $300\text{ K}$  در ترکیب آلایشی لایه نازک  $ZnO_{1-x}(Co_{.5}Fe_{.5})_x$  مشاهده شده است [۵۴]. همچنین اکسید روی کپه ای با آلایش کبالت ( $Zn_{1-x}Co_xO$ ) به صورت آنتی فرومغناطیس مشاهده شده است [ ۵۵ ]. این رفتار آنتی فرومغناطیس ممکن است نتیجه خوشه های اسپینی مشاهده شده در پودر  $Zn_{1-x}Co_xO$  باشد. اغلب نتایج تجربی نشان می دهند که لایه های همگن  $Zn_{1-x}Co_xO$  رفتار اسپین شیشه<sup>۱</sup> ( پارامغناطیس ) نشان می دهند در حالی که لایه های غیر همگن  $Zn_{1-x}Co_xO$  در دمای اتاق بیشتر

<sup>۱</sup> Spin - Glass

رفتار فرومغناطیس از خود نشان می دهند. در نتایج فوق احتمالاً خوشه های اسپینی کبالت منشاء رفتار فرومغناطیس در دمای اتاق معرفی شده اند [۴۰].

نورتون<sup>۱</sup> و همکاران اثر فرومغناطیسی برای لایه های نازک ZnO با آلایش سنگین یون های کبالت را مشاهده نمودند [۵۶]. نتایج تجربی نشان دهنده آن است که اشباع نمودن ماده نیمرسانا با عناصر واسطه برای رسیدن به دمای کوری بالا در مرز ثابت حلالیت نیمرسانا یا بالای مقدار ثابت حلالیت نیمرسانا اتفاق می افتد. فوکومورا<sup>۲</sup> و همکارانش اولین گزارش ها درباره ی رشد ZnMnO به روش PLD<sup>۳</sup> را ارائه نمودند که تا حدود ۳۵٪ Mn در ZnO آلایش یافته بود بدون اینکه کیفیت بلوری آن تغییر کند [۵۷-۵۹] اما برای نیمرساناهای گروه III-V درصد آلایش برای رسیدن به مقدار ثابت حلالیت کمتر از نیمرساناهای گروه II-VI بوده و مقدار ۵ الی ۹ درصد می باشد. حلالیت بالای Mn در ZnO به علت ترازهای نیمه پر  $3d$  یونهای  $Mn^{2+}$  است. میزان انرژی لازم برای اضافه کردن یک الکترون با اسپین مخالف به تراز  $3d^5$  برای اتمهای Mn و Zn تقریباً یکسان است [۴۰]. نتایج بدست آمده از الایش ZnO: Mn در جدول (۲-۳) نشان داده شده است.

رشد مواد فرومغناطیسی به شکل لایه های نازک کنترل عالی برای آلایش نمونه ها و همچنین توانایی رشد لایه های تک بلوری<sup>۴</sup> تحت شرایط بهینه را فراهم نموده است. تا کنون گزارشهای کمی توسط محققین برای حالت فرومغناطیسی سیستم (Zn و TM)O ارائه شده است و اکثر پژوهشها حالت آنتی فرومغناطیسی این ترکیبات را گزارش نموده اند. بر مبنای این گزارشها دمای کوری در بازه ی دمایی ۲۵ تا ۵۵ درجه کلوین متغیر بوده است [۴۰].

<sup>۱</sup> Norton

<sup>۲</sup> Fukumura

<sup>۳</sup> Pulsed laser deposition

<sup>۴</sup> Single-phase

درباره ی توزیع Mn در ZnO ، چنگ<sup>۱</sup> و همکارانش بیان کردند که توزیع Mn کاملاً همگون در داخل ZnO است [۶۰] ولی جین<sup>۲</sup> و همکارانش خوشه هایی از اتمهای Mn را هم در داخل ZnO مشاهده نموده اند [۵۹].

خواص مغناطیسی DMS ها به شدت به شرایط رشد در آلایش های زیاد وابسته است [۶۱,۶۲].

---

<sup>۱</sup> Cheng

<sup>۲</sup> Jin

## فصل سوم

نظریه تابعی چگالی



### ۳-۱) نظریه تابعی چگالی<sup>۱</sup> برای بررسی سیستم‌های بس ذره‌ای<sup>۲</sup>

حل سیستم‌های بس ذره‌ای همواره از مسائل مورد علاقه‌ی فیزیکدانان بوده است. اما پیچیدگی‌های موجود در هامیلتونی سیستم، حل اینگونه مسائل را با دشواری زیادی همراه نموده است. بنابراین برای ساده سازی هامیلتونی بایستی از تقریب‌ها به گونه‌ای استفاده کنیم، که تغییر عمده‌ای در جوابهای نهایی ایجاد نشود.

تلاشهای نخستین برای حل سیستم‌های بس ذره‌ای توسط توماس - فرمی در سال ۱۹۲۷ مطرح شد. آنها تابع چگالی را به جای تابع موج بعنوان متغیر اساسی گرفته و با وردش انرژی و قید ثابت بودن تعداد ذرات سیستم، چگالی و انرژی حالت پایه را محاسبه کردند. بعد از آن دیراک در سال ۱۹۳۰ برای رفع نارساییهای موجود یک سری تصحیحاتی بر این نظریه اعمال کرد ولی به خاطر نواقص اولیه-اش به دست فراموشی سپرده شد.

هارتری در سال ۱۹۲۸ متغیر اساسی را تابع موج در نظر گرفت و با اعمال تقریب‌هایی که بعداً ذکر میشود، سیستم‌های بس ذره‌ای را حل کرد، اما بدلیل اشکالات موجود (عدم وجود خاصیت پاد تقارنی تابع موج) در سال ۱۹۳۰، هارتری و فوک تابع موج را به صورت دترمینان اسلیتر تغییر دادند که نتایج این روش نسبت به روش قبل با نتایج تجربی سازگاری بهتری داشت و لذا بیشتر مورد استفاده قرار گرفت.

در سال ۱۹۶۴ کوهن و هوهنبرگ، با در نظر گرفتن انرژی و تابع موج حالت پایه یکبار دیگر از نظریه تابعی چگالی استفاده نمودند. پیدایش نظریه تابعی چگالی به شکل فعلی منجر به ارائه معادلات کوهن - شم و دقت بیشتر حل سیستم‌های بس ذره‌ای نسبت به نظریه تابعی موجی شد.

---

<sup>۱</sup> Density functional theory (DFT)

<sup>۲</sup> Many body systemes

## ۲-۳) رهیافت تابعی موجی

در حالت کلی برای یک سیستم بس ذره ای هامیلتونی به صورت زیر است :

$$H = H_{ke}^e + H_{ke}^I + H^{e-e} + H^{I-I} + H_{ext}^e + H_{ext}^I + H^{e-I} \quad (۱-۳)$$

که در آن  $H_{ke}^e$  انرژی جنبشی الکترونها ،  $H_{ke}^I$  انرژی جنبشی هسته ها ،  $H^{e-e}$  انرژی برهم کنشی الکترونها  $H^{I-I}$  ، انرژی بر هم کنشی یونها  $H^{e-I}$  ، انرژی بر هم کنشی الکترونها با یونها بوده و  $H_{ext}^e$  و  $H_{ext}^I$  پتانسیل های خارجی هستند که خود اعمال می کنیم و در حالت خاص داریم  $H_{ext}^I = H_{ext}^e = 0$ .

در ادامه بیشتر به توضیح این هامیلتونی خواهیم پرداخت .

هارتری هامیلتونی (۱-۱) را به شکل زیر بازنویسی کرد :

$$H = \sum T_i + V \quad (۲-۳)$$

که هر یک از جملات آن به شرح ذیل می باشند

$T_i$  انرژی جنبشی تک تک ذرات و  $V$  انرژی پتانسیل همه ذرات است ، که انرژی پتانسیل را می توان به دو بخش  $V = V_{ext} + \phi_i$  تفکیک کرد که در آن  $V_{ext}$  پتانسیل ناشی از هسته ها و  $\phi_i$  پتانسیل الکترون  $i$  ام در میدان کولنی ناشی از سایر الکترونهاست .

در تقریب فوق که به تقریب هارتری معروف است الکترونها به صورت ذراتی مستقل از هم که در پتانسیل ناشی از سایر الکترونها و هسته ها حرکت می کنند در نظر گرفته می شوند . هارتری با تقریب فوق هامیلتونی (۲-۱) را به روش جداسازی متغیرها حل کرده و جواب را به شکل زیر نوشت :

$$\psi = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2)\psi_3(r_3)\dots\psi_n(r_n) \quad (۳-۳)$$

اما از آنجا که در مورد ذرات فرمیونی (الکترونها) انتظار داریم تابع موج پاد متقارن باشد رابطه اخیر را نمی توان بعنوان پاسخ مناسب پذیرفت . بنابراین بدلیل ناموفق بودن تقریب هارتری ، فوک و اسلیتر تابع موج را به شکل دترمینان اسلیتر در نظر گرفتند ، بدین معنی که تابع موج  $\psi$  را به صورت ترکیب خطی از  $\psi_i$  های مختلف طوری در نظر گرفتند که خاصیت پاد تقارنی از خود نشان بدهد .

$$\psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_2(r_1) & \dots & \psi_n(r_1) \\ \psi_1(r_2) & \psi_2(r_2) & \dots & \psi_n(r_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(r_n) & \dots & \dots & \psi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad (4-3)$$

در این جا  $\psi_n(r_n)$  تابع موج الکترون  $n$  ام است که در فاصله  $r_n$  از مبدا قرار دارد .

با توجه به تابع موج  $\psi_{HF}$  ارائه شده انرژی سیستم برابر است با [۶۳]:

$$E = \langle \psi_{HF} | H | \psi_{HF} \rangle = \sum_{i=1}^N T_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (5-3)$$

$$E_i = \int \psi_i^*(r) \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext}(r) \right] \psi_i(r) dr \quad (6-3)$$

$$J_{ij} = \int \psi_i(r_1) \psi_i^*(r_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(r_2) \psi_j^*(r_2) dr_1 dr_2 \quad (7-3)$$

$$K_{ij} = \int \psi_i^*(r_1) \psi_j(r_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(r_2) \psi_j^*(r_2) dr_1 dr_2 \quad (8-3)$$

که در آن  $J_{ij}$  همان انتگرال بر هم کنشی الکترواستاتیکی است اما  $K_{ij}$  انتگرال تبدالی نامیده می شود که منشأ کلاسیکی ندارد. همچنین داریم :

$$J_{ij} \geq K_{ij} \geq 0 \quad (9-3)$$

رهیافت تابعی موج یک سال پس از رهیافت تابعی چگالی مطرح شد و به خاطر تطابق بیشتری که با تجربه داشت ، تا مدتها از تابع موج به عنوان متغیر اصلی استفاده می شد . بدیهی است که در یک سیستم هر چه تعداد ذرات کمتر باشد دقت محاسبات بیشتر است ، بهترین مثال اتم هیدروژن یا اتم هلیوم است که با کمک تابع موج حل می شوند ، اما با افزایش تعداد ذرات سیستم دقت محاسباتی که بر اساس تابع موج به عنوان متغیر اصلی صورت می گیرند کاهش می یابد [۶۳].

### ۳-۳) رهیافت تابعی چگالی

بعد از مشاهده نارساییهای نظریه تابعی موجی (که متغیر اساسی را تابع موج در نظر میگرفت)، علی الاخصوص در بررسی سیستمهای با تعداد ذرات زیاد مجدداً استفاده از نظریه تابعی چگالی مطرح شد. در سال ۱۹۶۴ نظریه تابعی چگالی با بیان قضایای هوهنبرگ و کوهن به شکل تکامل یافته تری (نسبت به مدل توماس فرمی ۱۹۲۷) مطرح شد و از نظریه تابعی موج پیشی گرفت. ما به توضیح شکل ابتدایی نظریه تابع چگالی (۱۹۲۷) و شکل تکامل یافته تر آن (۱۹۶۴) میپردازیم.

#### ۳-۳-۱) مدل توماس - فرمی<sup>۱</sup>

در این نظریه توماس و فرمی نظریه گاز همگن فرمیونی را برای جامدات به صورت زیر تعمیم دادند. اگر گاز الکترونی را در جعبه‌ای به ضلع  $L$  قرار دهیم در نتیجه خواهیم داشت:

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2}{8ml^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (۲) \quad (۱۰-۳)$$

و اگر در فضای کوانتومی اعداد کوانتومی  $(n_x, n_y, n_z)$  را داشته باشیم  $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = R^2$  در نتیجه خواهیم داشت:

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2}{8ml^2} R^2 \quad (۱۱-۳)$$

و می‌توان انرژی کل الکترونها را محاسبه کرد با انتگرال گیری از رابطه اخیر بر روی  $R$  خواهیم داشت:

$$E_T = \frac{\hbar^2 \pi^2}{10m} \left(\frac{3n}{\pi}\right)^{5/3} L^3 \quad (۱۲-۳)$$

که در این رابطه  $n$  چگالی الکترونها است. رابطه فوق را می‌توان به شکل کلی‌تر  $E_{TF} = C_F \int n^{5/3}(r) dr$  نوشت که در آن  $C_F = 2.781$  می‌باشد [۶۳]. انرژی فقط انرژی جنبشی برای یک گاز الکترونی آزاد در جعبه‌ای به ضلع  $L$  است و لذا باید به این انرژی سهم هسته‌ها و انرژی

<sup>۱</sup> Thomas - Fermie

الکتروستاتیکی سایر الکترونها اضافه بشود . با در نظر گرفتن موارد ذکر شده انرژی کل عبارت است از [۶۴]:

$$E_{TF}[n(r)] = C_f \int n^{5/3}(r) dr - z \int \frac{n(r)}{r} dr + \frac{1}{2} \int \frac{n(r)n(r_2)}{|r_2 - r_1|} r dr \quad (۱۳-۳)$$

لازم به ذکر است که توماس و فرمی با نوشتن تابعی انرژی به این شکل از اختلال مرتبه اول استفاده کرده‌اند . زیرا آنها جملات بر همکنشی دوم و سوم را به ویژه مقادیر هامیلتونی ، بدون اعمال عملگر اختلال اضافه کرده‌اند . این امر زمانی میسر است که جملات اختلالی در مقایسه با جمله نخست (  $c_f \int n^{5/3}(r) dr$  ) بسیار کوچک باشند .

حال با توجه به اینکه انرژی سیستم هنگامی به کمینه مقدار خود می رسد که در حالت پایه اش قرار داشته باشد، بنابراین انتظار داریم با کمینه کردن رابطه ( ۱۳-۳ ) بر حسب چگالی به چگالی حالت پایه و انرژی کمینه دست یابیم [۶۴] .

### ۲-۳-۳) وردش<sup>۱</sup> انرژی و پتانسیل شیمیایی

اما قید ثابت بودن تعداد ذرات را چگونه باید وارد مسئله کنیم؟

از مکانیک کلاسیک می دانیم که لاگرانژین به شکل زیر وردش پیدا می کند :

$$\frac{\partial L}{\partial q} - \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \right) = 0 \quad (۱۴-۳)$$

البته زمانی که در مسئله قید نداشتیم زمانی که قید، یا قیدهایی را اعمال می کنیم، آنگاه رابطه فوق به شکل زیر نوشته می شود :

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \right) - \frac{\partial L}{\partial q} = \sum \lambda_l \frac{\partial f_l}{\partial q} \quad (۱۵-۳)$$

که در آن  $f$  همان قیدها و  $\lambda$  نیروی قیدی (ضرایب نامعین لاگرانژ) می باشد . بنابراین باید برای وردش انرژی ، شکل قید و نیروی قیدی را به طور دقیق مشخص کنیم.

<sup>۱</sup> Variation

در مورد سیستم‌های تک ذره‌ای با تابع موج بهنجار داریم :

$$\int \psi^*(x)\psi(x)dx = 1 \rightarrow \int |\psi(x)|^2 dx = 1 \rightarrow \int n(x)dx = 1 \quad (۱۶-۳)$$

یعنی حاصل انتگرال چگالی بر روی کل فضا برابر با تعداد کل ذرات است . با مقایسه چنین سیستم‌هایی با سیستمی N ذره‌ای داریم :

$$\int n(r)dr^3 = N \quad (۱۷-۳)$$

که در واقع این رابطه قید این مسئله است . حال می‌توان نوشت :

$$\partial[E_{TF} - \mu \int n(r)d^3r] = 0 \quad (۱۸-۳)$$

که در این رابطه  $\mu$  پتانسیل شیمیایی است . این پتانسیل همواره طوری است که تعداد ذرات سیستم ثابت بماند یعنی در یک سیستم با تعداد ذرات ثابت  $\mu = 0$  است . به منظور درک بهتر مفهوم پتانسیل شیمیایی از نظر فیزیکی با کمک رابطه (۱۸-۳) مقادیر انرژی را که در اثر تغییر چگالی کم و زیاد می‌شود اندازه‌گیری می‌کنیم تا اینکه در جایی مقدار انرژی، کمینه می‌شود و چگالی در آن انرژی کمینه، همان چگالی حالت پایه را می‌دهد. بنابراین طبق رابطه (۱۷-۳) ، با تغییر چگالی ، این تغییرات ممکن است باعث تغییر تعداد ذرات شود که با قید ثابت بودن ذرات در تناقض است بنابراین ما پتانسیل شیمیایی را وارد میکنیم تا احتمالاً اگر زمانی که چگالی را تغییر می‌دهیم تعداد ذرات دچار تغییر شدند پتانسیل شیمیایی این تغییرات را جبران کند و در کل تعداد ذرات ثابت باقی بماند . در واقع باید در اینجا بگوییم که پتانسیل شیمیایی ما غیرصفر است اما تعداد کل ذرات ثابت است . چون در اینجا پتانسیل شیمیایی تنها عامل تغییردهنده ذرات نیست بلکه ما خود نیز ممکن است ناخودآگاه با تغییرات چگالی تعداد ذرات را تغییر دهیم اما در مجموع این دو عامل با هم باعث می‌شوند تعداد ذرات ثابت بماند . به همین خاطر است که ما در وردش انرژی قید و نیروهای قیدی را وارد محاسبات خود کردیم .

همانطور که قبلاً ذکر شد این نحوه محاسبات با تجربه سازگاری نداشت ، برای مثال بعضی ناسازگاریهای این مسئله به این ترتیب بودند که چگالی بار در مرکز بی نهایت بدست می

آمد و اینکه کاهش بار به صورت  $\Gamma^{-6}$  بود. همین اشکالات بودند که باعث شدند نظریه تابعی چگالی تا سال ۱۹۶۴ به دست فراموشی سپرده شود [۶۴].

### ۳-۴) قضایای هوهنبرگ-کوهن<sup>۱</sup>

قضایای هوهنبرگ - کوهن در واقع چارچوب اصلی نظریه تابع چگالی را تشکیل می دهند. هامیلتونی یک سیستم بس ذره ای به صورت معادله (۳-۱) است که به صورت گسترده به شکل زیر در می آید:

$$H = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_\alpha -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_\alpha^2 + \sum_{i\alpha} V_{e-l}(\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha) + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} V_{ll}(\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta) \quad (۳-۱۹)$$

در رابطه فوق  $r_i$  مکان الکترون  $i$  ام،  $R_\alpha$  محل هسته  $\alpha$  ام،  $m_i$  و  $m_\alpha$  به ترتیب جرم الکترون و هسته و  $V$  پتانسیل بر همکنشی است علامت جمع  $\sum$ ، برای در نظر گرفتن سهم تمام ذرات در هامیلتونی سیستم منظور شده است. به بیان دیگر جملات اول و دوم به ترتیب مربوط به انرژی جنبشی الکترونها و یونها، جمله سوم ناشی از پتانسیل کولنی میان یونهاست که این جمله به شکل دقیقتر در رابطه (۳-۲۰) نمایش داده شده است [۶۴،۶۵].

$$V_{e-l} = -\frac{Z\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_j|}, V_{l-l} = \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \quad (۳-۲۰)$$

<sup>۱</sup> Hohenberg - Kohn theorms

### ۳-۵) تقریب بورن-اوپنهاইمر<sup>۱</sup> (بی دررو)

برای حل هامیلتونی (۳-۲۰) اولین تقریبی که مورد استفاده قرار می گیرد، تقریب بورن-اوپنهاইمر می باشد. در این تقریب با توجه به جرم زیاد یونها نسبت به الکترونها می توان از حرکت یونها در مقایسه با حرکت الکترونها صرفنظر کرد و سرعت صفر برای آنها در نظر گرفت. بدین ترتیب  $R_i$  ها ثابت هستند و خواهیم داشت:

$$H\psi(r_1, r_2, r_3, \dots, R_1, R_2, R_3, \dots) = E\psi(r_1, r_2, r_3, \dots, R_1, R_2, R_3, \dots) \quad (۳-۲۱)$$

با به کار بردن تقریب بی دررو (بورن-اوپنهاইمر)، هامیلتونی (۳-۱۹) به صورت زیر می شود:

$$H = \sum_i^N -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{ij}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i\alpha}^N \frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \quad (۳-۲۲)$$

همانطور که می بینیم در این رابطه از جمله  $-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_\alpha^2$  به علت کوچکی در مقابل  $-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2$  چشم

پوشی کرده ایم. با توجه به ثابت بودن  $R_\alpha$  ها جمله  $\sum_{\alpha\beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|R_\alpha - R_\beta|}$  نیز به صورت مقدار ثابتی به

هامیلتونی اضافه شده است که در ویژه توابع تغییری ایجاد نمی کند.

هامیلتونی (۳-۲۲) را به شکل زیر می توان نوشت:

$$H = T + H_{e-e} + H_{e-l} \quad (۳-۲۳)$$

که در آن

$$H_{e-e} = V_{ee} = \sum_{ij} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, H_{e-l} = V_{ext} = \sum_i V(r_i), V(r_i) = \sum_\alpha \frac{-Z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \quad (۳-۲۴)$$

است. در نتیجه رابطه (۳-۲۳) را می توان به صورت زیر نوشت:

$$H = T + V_{ee} + V_{ext} \quad (۳-۲۵)$$

<sup>۱</sup> Born - openheimer approximation (adiabatic)



و چون  $H$  مشخص می باشد :

$$H\psi_{gs} = E_{gs}\psi_{gs} \quad (26-3)$$

که در آن  $E_{gs}$  و  $\psi_{gs}$  به ترتیب انرژی و تابع موج حالت پایه می باشد و با وردش عبارت زیر بر حسب  $\psi$  انرژی حالت پایه سیستم را می توان به دست آورد .

$$E(\psi) = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (27-3)$$

بنابراین با مشخص بودن هامیلتونی سیستم می توان به کلیه ویژگی های سیستم دسترسی داشت. از رابطه (23-3) می توان به این نکته پی برد که بدین منظور به دو عامل احتیاج داریم .

۱- تعداد ذرات (N)

۲- پتانسیل خارجی  $v(r_i)$

به عبارتی کلیه ویژگی های سیستم را دو عامل تعداد ذرات و پتانسیل خارجی می توانند به ما بدهند . یعنی با داشتن  $v(r_i)$  و N به  $\psi$  خواهیم رسید و با داشتن  $\psi$  می توانیم ویژگی های سیستم را بدست آوریم .

$$\left\{ \begin{array}{l} N \\ v(r_i) \end{array} \right\} \rightarrow H \rightarrow \psi \rightarrow n \quad (28-3)$$

از طرفی می دانیم که n کمیتی قابل اندازه گیری است و برای هر سیستم مشخص می باشد . چیزی که نظریه تابعی چگالی بیان می کند عکس این مسیر یا به عبارتی طبق این نظریه با داشتن چگالی سیستم می توان خواص سیستم را بدست آورد یعنی :

$$n \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} N \\ v(r_i) \end{array} \right\} \rightarrow H \rightarrow \psi \quad (29-3)$$

از آنجایی که چگالی برای هر سیستمی کمیتی مشخص و قابل اندازه گیری است پس با داشتن چگالی و با استفاده از رابطه (17-3) می توان تعداد کل ذرات را بدست آورد . بنابراین تنها عامل

مجهول در هامیلتونی ،  $V(I_i)$  می باشد که برای تعیین آن از قضایای هوهنبرگ-کوهن استفاده می کنیم [۶۴،۶۶]

قضیه ی هوهنبرگ-کوهن دارای بخش های زیر می باشد :

الف : مقدار چشمداشتی حالت زمینه ی هر مشاهده پذیر  $O$  در یک دستگاه بس ذره ای تابعی یکتایی از چگالی دقیق حالت زمینه دستگاه است .

در واقع این بخش معادل آن است که گفته شود حالت پایه هر دستگاه تابعی یکتایی از چگالی حالت پایه آن است و یا به عبارت دیگر به ازاء هر چگالی حالت پایه یک پتانسیل خارجی وجود دارد . همچنین میتوان گفت چگالی الکترونی پتانسیل خارجی را تعیین میکند .

ب : با استفاده از اصل وردشی ریلی - ریتس می توان انرژی حالت پایه دستگاه را به دست آورد

$$E[n(r)] \geq E[n_0(r)] \quad (30-3)$$

ج : انرژی دستگاه بس الکترونی به شرح زیر است :

$$E(n) = F_{HK}[n] + \int v(r)n(r)dr \quad (31-3)$$

که در آن  $F_{HK}[n]$  تابع مستقلی از پتانسیل خارجی به نام تابع جهانی هوهنبرگ-کوهن می باشد و به شکل زیر است :

$$F_{HK}[n] = \langle \psi(n) | V_{ee} + T | \psi(n) \rangle \quad (32-3)$$

چیزی که در این قسمت بیان کردیم اشاره به تبهگن بودن حالت پایه سیستم نداشت . اما قضیه هوهنبرگ-کوهن حتی برای سیستم های تبهگن نیز صادق بوده و علاوه بر آن نیز این قضیه حتی برای زمانی که سیستم اسپن نیز داشته باشد برقرار می باشد . در ادامه می بینیم که این قضیه سهم به سزایی در حل هامیلتونی ( ۱۹-۳ ) خواهد داشت .

نکته مهم این است که ما تا اینجا برای حل هامیلتونی یک سیستم بس ذره ای تنها تقریب بورن - اوپنهايمر را در نظر گرفته ایم [۶۳].

### ۳-۶) معادلات کوهن - شم<sup>۱</sup>

برای اولین بار کوهن و شم نظریه تابعی چگالی را به ابزاری کاربردی برای حل مسائل مربوط به سیستم های بس ذره ای تبدیل کردند. معادلات کوهن- شم بر پایه قضیه هوهنبرگ-کوهن بنا شده اند اما ایده اصلی این معادلات مسیری بود که توماس و فرمی طی کردند. به عبارتی معادلات کوهن - شم را می توان مجموع قضیه هوهنبرگ - کوهن و نظریه توماس- فرمی در نظر گرفت.

کار کوهن و شم به این ترتیب بود که در کنار دستگاه اصلی که سیستم برهمکنشی است یک دستگاه مجازی شامل یک سیستم غیربرهمکنشی را فرض کردند، تنها با این شرط که چگالی این دستگاه مجازی با چگالی دستگاه اصلی برابر باشد. نتایج فرض کوهن - شم توسط قضیه هوهنبرگ - کوهن تایید می شود، بنابراین اگر توابع موج دستگاه فرضی  $\varphi_i(r)$  و چگالی دستگاه اصلی  $n(r)$  باشد بر طبق فرض کوهن - شم داریم [۶۳]:

$$n(r) = \sum_i |\varphi_i(r)|^2 \quad (3-33)$$

در مرحله بعد کوهن و شم انرژی این دستگاه غیربرهمکنشی را بر مبنای قسمت سوم قضیه هوهنبرگ-کوهن به شکل زیر نوشتند:

$$E[n(r)] = \int V_{ext}(r)n(r)dr + F_{HK}[n(r)] \quad (3-34)$$

که جمله اول ناشی از سهم هسته ها هست و به عنوان پتانسیل خارجی در نظر گرفته شده و با توجه به اینکه چگالی دو دستگاه با هم برابر است پتانسیل خارجی مربوط به هر دو دستگاه با هم برابر می باشد. از طرف دیگر انرژی که از قضیه هوهنبرگ-کوهن (رابطه ۳-۳۴) بدست می آید جواب معادله ویژه مقداری زیر است:

$$H\varphi(r) = E[n(r)]\varphi(r) \quad (3-35)$$

$$H = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_s(r) \quad (3-36)$$

<sup>۱</sup> Kohn - shame equations

که در این هامیلتونی  $-\frac{1}{2}\nabla^2$  انرژی جنبشی ذرات و  $V_s$  پتانسیل موثر کوهن شم می باشد که بایستی آنرا محاسبه کنیم . پس هدف کلی ما حل معادله (۳-۳۵) است و برای حل این معادله از قضیه هوهنبرگ-کوهن به عنوان یک ابزار استفاده می نمائیم .

حال برطبق موارد گفته شده ، تنها مجهولی که برای تعیین هامیلتونی وجود دارد ،  $V_s$  می باشد که باید با استفاده از نظریه تابعی چگالی مشخص شود . برای تعیین  $V_s$  یا همان پتانسیل موثر کوهن - شم باید به سراغ انرژی دستگاه اصلی برویم . یعنی دستگاهی که برهمکش های کوانتومی در آن در نظر گرفته می شوند . وارد کردن برهمکنش کوانتومی ، باعث تغییر پتانسیل و انرژی جنبشی ذرات سیستم می شود . یعنی اگر  $W$  کل برهمکنش های کوانتومی و کلاسیک و  $T$  را انرژی جنبشی دستگاه برهمکنشی و  $T_s$  را انرژی جنبشی دستگاه غیر برهمکنشی و  $W_{ee}$  نیز برهمکنش کولنی باشد در نتیجه :

$$(W_t - W_{ee}) + (T[n(r)] - T_s[n(r)]) = E_x + E_e = E_{xc} \quad (۳۷-۳)$$

در این رابطه اختلاف انرژی بین دستگاه اصلی و فرضی به صورت انرژی تبادل - همبستگی ظاهر می شود . به عبارت دیگر انرژی دستگاه اصلی بر حسب دستگاه فرضی به شکل زیر است :

$$W + T = W_{ee} + T_s[n(r)] + E_{xc} \quad (۳۸-۳)$$

یعنی با توجه به قضیه هوهنبرگ-کوهن  $V_{ext}$  هیچ تغییری نمی کند و شکل رابطه (۳-۳۴) برای دستگاه برهمکنشی به این صورت می باشد :

$$E[n(r)] = \int V_{ext}(r)n(r)dr + W_{ee} + T_s[n(r)] + E_{xc}[n(r)] \quad (۳۹-۳)$$

در قدم نخست باید  $V_s$  را تعیین کنیم و بدین منظور  $E_{xc}$  را معلوم فرض می کنیم در قسمت بعد به طور کامل منشا و نحوه اندازه گیری  $E_{xc}$  را توضیح خواهیم داد .

اگر رابطه (۳-۳۹) را باز کنیم خواهیم داشت :

$$E[n(r)] = \int V_{ext}(n)n(r)dr + T_s[n(r)] = \frac{1}{2}e_2 \int \frac{n(r_1)n(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + E_{xc}[n(r)] \quad (۴۰-۳)$$

با توجه به فرضی که در بالا کردیم تنها جمله مجهول رابطه (۳-۴۰)  $T_s[n(r)]$  است . یعنی نحوه وابستگی آن به چگالی مشخص نیست . برای این منظور از معادله کوهن-شم برای دستگاه فرضی استفاده می‌کنیم یعنی :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_s(r)\right]\varepsilon_i(r) = \varepsilon_i\varphi_i(r) \quad (۳-۴۱)$$

و برای  $\varepsilon_i$  داریم :

$$\sum_i \varepsilon_i = \langle \varphi_i | -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_s(r) | \varphi_i \rangle = T_s[n(r)] + \int V_s(r)n(r)dr \quad (۳-۴۲)$$

و از رابطه (۳-۳۴) برای  $T_s[n(r)]$  خواهیم داشت :

$$T_s[n(r)] = \sum_i \varepsilon_i - \int V_s(r)n(r)dr \quad (۳-۴۳)$$

و با جایگذاری این انرژی در رابطه (۳-۴۰) خواهیم داشت :

$$E[n(r)] = \sum_i \varepsilon_i - \int V_s(r)n(r)dr + \int V_{ext}(r)n(r)dr + \frac{e^2}{2} \int \frac{n(r_1)n(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + E_{xc}[n(r)] \quad (۳-۴۴)$$

معادله (۳-۴۴) مورد علاقه ما می‌باشد به جهت اینکه به طور کلی ما به دنبال  $V_s(r)$  بودیم و در حال حاضر معادله انرژی سیستمی را داریم که در آن  $V_s$  وجود دارد و بر طبق قسمت دوم قضیه هوهنبرگ-کوهن می‌دانیم که این انرژی بر حسب چگالی وردش می‌یابد یعنی :

$$\frac{\partial E[n(r)]}{\partial n(r)} = 0 \rightarrow -V_s(r) + V_{ext}(r) + \int \frac{n(r')}{|r - r'|} dr' + \frac{\partial E_{xc}[n(r)]}{\partial n(r)} = 0 \quad (۳-۴۵)$$

و از رابطه (۳-۴۵) و با جایگذاری  $V_{xc} = \frac{\partial E_{xc}[n(r)]}{\partial n(r)}$  داریم :

$$V_s(r) = V_{ext}(r) + \int \frac{n(r')}{|r - r'|} dr' + V_{xc} \quad (۳-۴۶)$$

یعنی توانستیم  $V_s$  را محاسبه کنیم و بنابراین معادلات کوهن - شم به شکل زیر درخواهند آمد :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(r) + V_{xc}(r) + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' \quad (47-3)$$

$$H\psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (48-3)$$

ویژگی مهم معادله فوق این است که یک سیستم  $n$  ذره‌ای به  $n$  تا سیستم تک‌ذره‌ای تبدیل شده است و این باعث راحت شدن عملیات می‌شود. در این معادله  $V_{ext}$  به تابع چگالی حالت پایه و تابع موج حالت پایه وابسته است. حل این معادلات باید به صورت خودسازگار باشند، بدین معنی که با حدس یک تابع موج و جایگذاری در معادلات کوهن-شم،  $V_{ext}$  را محاسبه کنیم. حال با قرار دادن این پتانسیل در هامیلتونی، مجدداً  $\psi_i$  ها را به دست آوریم و این کار را تا جاییکه همگرایی انجام شود، ادامه می‌دهیم.

### ۷-۳) انرژی تبادل - همبستگی<sup>۱</sup>

انرژی تبادل - همبستگی شامل سهم تمام برهمکنش‌های الکترونی به جز سهم برهمکنش الکتروستاتیکی می‌شود. همانطور که قبلاً دیدیم در انرژی سیستم بس ذره‌ای جمله‌ای را تحت عنوان انرژی تبادل-همبستگی بدست آوردیم. در این بخش سعی می‌کنیم شکل این انرژی را پیدا کنیم تا با پیدا کردن این جمله، کل انرژی معلوم شود. بدست آوردن شکل این انرژی به این خاطر دارای اهمیت می‌باشد که تا کنون در به دست آوردن این معادلات جز تقریب بورن - اوپنهایمر از تقریب دیگری استفاده نشده و بنابراین جوابها می‌توانند جوابهای واقعی یا بسیار به آن نزدیک باشند مشروط بر اینکه انرژی تبادل-همبستگی نیز به صورت دقیق یا با تقریب خوبی تعیین شود.

انرژی تبادل - همبستگی منشا کلاسیک ندارد و این انرژی (البته سهم تبادل آن) در رهیافت موجی به صورت انتگرال تبادل در معادلات ظاهر می‌شود. قسمت همبستگی این انرژی نیز ناشی از

---

<sup>۱</sup> Exchange - Correlation

برهمکنش میان لایه‌های بسته‌ی اتم‌ها می‌باشد به طوری‌که با افزایش مقدار لایه‌های بسته مقدار انرژی همبستگی کمتر می‌شود [۶۴,۶۶].

### ۳-۷-۱) تقریب چگالی موضعی (LDA)

در صورتیکه چگالی سیستم به آرامی تغییر کند یا آنکه بتوان در محدوده‌ی آن را ثابت در نظر بگیریم آنگاه انرژی تبادلی- همبستگی معادل است با :

$$E_{xc}[n(r)] = \int n(r) \varepsilon_{xc}[n(r)] dr \quad (۴۹-۳)$$

که در این رابطه  $\varepsilon_{xc}$  انرژی تبادل همبستگی ذرات در قسمتی از گاز است که چگالی آن  $n(r)$  می‌باشد.

مشکل رابطه (۴۹-۳) این است که شکل  $\varepsilon_{xc}$  معلوم نیست و برای تعیین آن روش‌های مختلفی وجود دارد مثلاً برای یک گاز همگن داریم [ ۶۶, ۶۵]:

$$\varepsilon_x = -C_x n(r)^{1/3} \quad C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \quad (۵۰-۳)$$

### ۳-۷-۲) تقریب شیب تعمیم یافته (GGA)

چون در تقریب چگالی موضعی اشکالات عمده‌ی وجود داشت تحقیقات به سمت استفاده از مدل شیب تعمیم یافته سوق یافت. این مدل نسبت به چگالی موضعی ساده‌تر می‌باشد (احتیاج به پیدا کردن  $\varepsilon_{xc}$  نداریم و خطایی که در محاسبات پدید می‌آید در حدود ۱٪ می‌باشد) در این حالت داریم [۶۵,۶۶]:

$$E_{xc}^{GGA} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int dr n^{4/3}(r) f(s) \quad (۵۱-۳)$$

$$S = \left| \frac{\nabla x(n)}{2k_f n(r)} \right| \quad K_f = (3\pi^2 n(r))^{1/3} \quad (۵۲-۳)$$

$$(۵۳-۳)$$

<sup>۱</sup> Local density approximation (LDA)

<sup>۲</sup> Generalized gradient approximations (GGA)

$$f(s) = (1 + 1.296S^2 + 14S^4 + 0.2S^6)^{\frac{1}{15}}$$

آنچه روشن است در این نحوه نوشتن تغییرات چگالی نیز وجود دارد که در تقریب LDA وجود نداشت و این مدل با تجربه سازگاری بیشتری دارد و دقیق تر از LDA می باشد [۵۶,۶۶].

### ۳-۸) حل معادلات کوهن - شم

ما به معادلات (۳-۴۷) در مورد یک سیستم بس ذره ای رسیدیم بنابراین بایستی این معادلات را حل کنیم. برای حل معادلات کوهن - شم تابع موج تک ذره،  $\psi_i$ ، را بر حسب یکسری توابع پایه بسط می دهیم یعنی

$$\psi_i(r) = \sum_n a_n \varphi_n(r) \quad (۳-۵۴)$$

اگر این بسط را در معادله کوهن - شم قرار دهیم داریم:

$$HT_i(r) = \varepsilon_i T_i(r) \rightarrow (H - \varepsilon_i) \sum_n a_n \varphi_n(r) = 0 \quad (۳-۵۵)$$

برای نمایش ساده تر رابطه (۳-۵۵) طرفین این رابطه را در  $\varphi_m$  ضرب می کنیم و روی کل فضا انتگرال می گیریم:

$$\sum_n \left( \int \varphi_m(r) H \varphi_n(r) d^3r - \varepsilon_i \int \varphi_m(r) \varphi_n(r) d^3r \right) a_n = 0 \quad (۳-۵۶)$$

که در نتیجه خواهیم داشت:

$$\sum_x (H_{mn} - \varepsilon_i S_{mn}) a_n = 0 \quad (۳-۵۷)$$

که در این رابطه  $H_{mn}$  عناصر ماتریس هامیلتونی و  $S_{mn}$  عناصر ماتریس همپوشانی هستند. ابعاد این ماتریس ها برابر با تعداد توابع پایه،  $\varphi_n(r)$ ، است.

بنابراین برای حل معادله کوهن - شم، بایستی این پایه ها را انتخاب کنیم که برای گزینش این پایه ها روش های مختلفی وجود دارد که به اختصار برخی از آنها را ذکر خواهیم کرد [۶۳,۶۶]:



### ۳-۹) روش‌های انتخاب پایه‌ها

در انتخاب این توابع پایه در ابتدا باید به دو نکته در ظاهر متناقض توجه کرد :

۱- پایه‌های بسط بهتر است از نظر ریاضی ساده انتخاب شوند تا تشکیل عناصر ماتریسی ساده‌تر شود .

۲- پایه‌ها باید با شرایط فیزیکی مسئله تطابق زیادی داشته باشند تا ابعاد ماتریس‌ها کوچکتر شود .

حال با توجه به این نکات به بیان روشهایی که برای انتخاب این پایه‌ها وجود دارد به اختصار خواهیم پرداخت .

### ۳-۹-۱) روش موج تخت<sup>۱</sup> (PW)

می‌توان برای تعیین پایه‌ها از امواج تخت استفاده کرد . این امواج به عنوان توابع پایه می‌توانند به فرمول‌بندی ساده‌تری منجر شوند اما بطور کلی توابع نامناسبی هستند . چون توابع موج واقعی در نزدیکی یونها دارای نوسانات زیادی هستند . بنابراین باید تعداد زیادی از امواج تخت با هم جمع شوند تا تابع موج در نزدیکی یونها ساخته شوند که این امر منجر به زیاد شدن تعداد ضرایب بسط و بالا رفتن حجم محاسبات می‌شود . برای حل این مشکل باید امواج تخت را بهسازی کرد [۶۶] .

### ۳-۹-۲) روش موج تخت بهساخته<sup>۲</sup> (APW)

در این روش با توجه به اینکه پتانسیل درون یک جامد به طور پیوسته تغییر می‌کند بلور به دو بخش تقسیم می‌شود . در این تقریب که به تقریب موفین - تین مشهور است بلور به فضای موفین - تین (MT) شامل کرات بدون همپوشانی به مراکز مختصات اتمهای موجود در یاخته بسیط و فضای باقیمانده بین کره‌ها تقسیم می‌شود .

---

<sup>۱</sup> Plane wave method

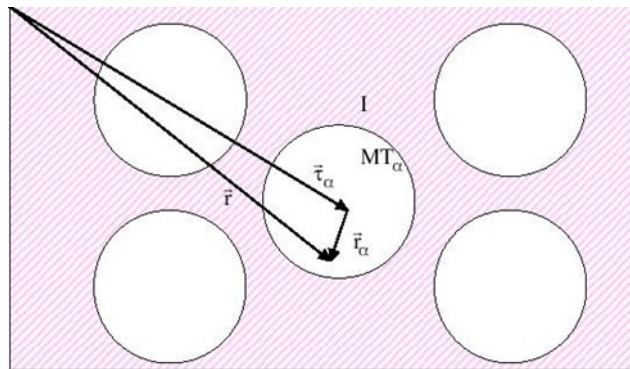
<sup>۲</sup> Augmented Plane Wave

پتانسیل در ناحیه موفین تین تقارن کروی دارد در حالیکه پتانسیل در ناحیه بین کرات تقریباً تخت یا هموار است . بنابراین تقریب موفین تین به جای پتانسیل واقعی درون بلور پتانسیل زیر را معرفی می کند .

(۵۸-۳)

$$V_{MT}(r) = \begin{cases} V_0 & r \in I \\ V(r_\alpha) & r \in MT \end{cases}$$

که در آن  $V_0$  یک عدد ثابت،  $\alpha$



شکل (۱-۳): نمایش تقسیم بلور به دو بخش [۶۶]

شمارنده کرات  $MT$  و  $r_\alpha$  طول بردار مکان  $\vec{r}_\alpha = \vec{r} - T_\alpha$  مطابق شکل (۱-۳) است .

اسلیتر برای ناحیه میان کرات امواج تخت را بکار برد و برای نواحی درون کره‌ها نیز با حل معادله :

$$-\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{du_2}{dr} \right) + \left\{ \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) \right\} u_1 = E u_1 \quad (۵۹-۳)$$

قسمت شعاعی معادله موج را به دست آورد و واضح است که قسمت زاویه‌ای معادله موج  $Y_{lm}$  ها

می‌باشند پس در این حالت برای توابع موج داریم :

$$\varphi(k_n, \vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\vec{k}_n \cdot \vec{r}} \\ \sum_n A_{lm}(K_n) U_l(r, E_l) Y_{lm}(r) \end{cases} \quad (۶۰-۳)$$

که در آن  $\Omega$  حجم یکای یاخته و  $K_n = \vec{K} + \vec{k}$  که بردار موج در کل فضا و  $\vec{K}$  بردار شبکه وارون

است. ضرایب  $A_{lm}$  باید به گونه‌ای تعیین شوند که جوابها بر روی کره‌ها پیوسته باشند .

در استفاده از این روش دو شکل مشکل داریم :

۱- تابع پایه به انرژی وابسته است در نتیجه به ازای هر ویژه مقدار انرژی باید تابع

خاصی نوشته شود که باعث زیاد شدن حجم محاسبات می شود .

۲- شکل ناپیوستگی شیب تابع موج روی سطح کره MT مهمترین مانع استفاده از این

روش است . محدودیت روش APW در این است که پتانسیل بلوری را با پتانسیل

موفین - تین تقریب می زنیم .

### ۳-۹-۳) روش امواج تخت بهساخته خطی<sup>۱</sup> (LAPW)

آندرسون در سال ۱۹۵۷ اولین روش خطی سازی APW را به نام روش امواج تخت بهساخته خطی ارائه

کرد. در این روش پایه های وابسته به انرژی با یک ترکیب خطی از  $U_l(r, E)$  و مشتق اول آن نسبت

به انرژی  $U_l^*(r, E) = \frac{\partial U_l}{\partial E}$  جایگزین شده اند یعنی :

$$\varphi(\mathbf{k}_n, \vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\vec{k}_n \cdot \vec{r}} & \mathbf{r} \in I \\ \sum (A_{lm}(\mathbf{K}_n) U_l(r, E_1) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_1)) Y_{lm}(r) & \end{cases} \quad (۶۱-۳)$$

با این نحوه نوشتن شکل ناپیوستگی شیب تابع موج بر روی کره ها برطرف شد. البته همگرایی در این

روش نسبت به روش APW کندتر می باشد [۶۶] .

### ۴-۹-۳) روش پتانسیل کامل امواج بهساخته خطی<sup>۲</sup> شده

این روش اصلاح شده روش LAPW است . پتانسیل به شکل زیر بسط داده می شود :

$$\mathbf{r}(\mathbf{n}) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \mathbf{r} \in MT \\ \sum_k V_k e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} & \mathbf{r} \in I \end{cases} \quad (۶۲-۳)$$

در این روش پایه ها به همان شکلی که در LAPW انتخاب شده اند باقی می ماند ولی در هامیلتونی

اصلی پتانسیل به صورت بسط بالا قرار می گیرد [۶۶]

<sup>۱</sup> Linearized Augmented Plane Wave (LAPW)

<sup>۲</sup> Full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW)

## فصل چهارم

معرفی کد wien۲k

## ۴-۱) معرفی برنامه WIEN۲K

برنامه وین برای نخستین بار در سال ۱۹۸۹ توسط پیتر بلاها و همکاران تحت عنوان برنامه های پتانسیل - کامل , و موج تخت بهبود یافته خطی سازی شده برای دستگاههای بلوری معرفی شد . این برنامه از آن سال تا کنون به طور پیوسته تغییر کرده است. که برخی از نسخه های قدیمی آن به شرح زیر است:

WIEN۹۷/۷ , WIEN۹۸/۸ , WIEN۹۷/۹ , WIEN۹۷/۱۰ , WIEN۲K\_۱ , WIEN۲K\_۲ , WIEN۲K\_۳ , ...

تغییرات فوق در جهت رفع خطاهای گزارش شده توسط کاربران این برنامه , به روز کردن برنامه ها به منظور استفاده بهینه نرم افزار از سخت افزارهای در حال تکامل , افزایش سرعت برنامه با نظریات فیزیکی جدید و ایجاد تغییرات در پتانسیل همبستگی بوده است . در این بخش ضمن اشاره به برخی برنامه های اصلی تا حد امکان به پاره ای از نکات عملی پرداخته می شود .

## ۴-۲) ترتیب اجرای برنامه ها

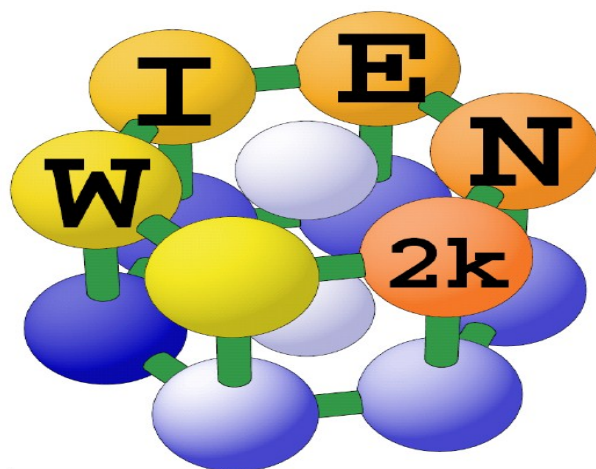
ترتیب اجرای برنامه ها در شکل ۴-۲ نشان داده شده است. این ترتیب به دو مرحله مجزا تفکیک می شود. مرحله اول آماده سازی<sup>۱</sup> و مرحله دوم حل خود سازگار<sup>۲</sup> نامیده می شود . مراحل آماده سازی به ترتیب از چپ به راست شامل برنامه های زیر می باشند :

NN , SGROUP , SYMMETRY , LSTART , KGEN , DSTART

---

<sup>۱</sup> initialization

<sup>۲</sup> Self consistent solution



# WIEN2k

An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program  
for Calculating Crystal Properties

شکل (۴-۱): لوگوی برنامه WIEN2K [۶۹]

مرحله حل خود سازگار دارای دو مسیر متفاوت مستقل است، که در هر مسیر معادلات الکترونی و نحوه حل معادلات با مسیر دیگر متفاوت است. مسیر چپ که به حل الکترونیهای ظرفیت<sup>۱</sup> و شبه مغزی<sup>۲</sup> به طور نسبی نرده ای<sup>۳</sup> در چهار چوب نظریه تابعی چگالی می پردازد به ترتیب از چپ به راست شامل برنامه های زیر است:

LAPW<sup>۰</sup>, LAPW<sup>۱</sup>, LAPW<sup>۲</sup>, LAPWSO, LAPWDM, ORB

مسیر سمت راست که به حل الکترونیهای مغزی<sup>۴</sup> به طور کاملاً نسبی<sup>۱</sup> به روش دیراک - فوک<sup>۲</sup> می پردازد به ترتیب از چپ به راست شامل دو برنامه زیر است:

<sup>۱</sup> valance

<sup>۲</sup> Semi core

<sup>۳</sup> Scalar relativistic

<sup>۴</sup> Core

LAPW<sup>۰</sup> , LCORE

که تنها در تعداد الکترونیهای هر مسیر به انتخاب انرژی جدا سازی<sup>۳</sup> بستگی دارد . انرژی جداسازی کمتر متناظر با تعداد الکترونیهای مغزی کمتری است که برنامه اتمی LCORE به حل آنها می پردازد ، و بنابراین متناظر با تعداد الکترونیهای ظرفیت یا شبه مغزی بیشتری است که به روش LAPW مورد مطالعه قرار میگیرند . همانطور که ملاحظه می شود نقطه افتراق این دو مسیر مستقل برنامه آغازین مرحله حل خود سازگار ، LAPW<sup>۰</sup> ، می باشد . این به آن معنی است که ترتیب اجرای برنامه LCORE می تواند شناور هر جا پس از برنامه LAPW<sup>۰</sup> باشد .

برنامه LAPW<sup>۲</sup> چگالی الکترونیهای ظرفیت و شبه ظرفیت را به دست می دهد . برنامه LCORE چگالی الکترونیهای مغزی را به دست میدهد . چگالی های به دست آمده از این دو مسیر با برنامه MIXER ترکیب می شوند . یک چرخه کامل از حل خود سازگار شامل برهمکنش اسپین – مدار و ملاحظات ویژه پتانسیل اوربیتالی به صورت زیر است :

LAPW<sup>۰</sup> , LAPW<sup>۱</sup> , LAPW<sup>۲</sup> , LAPWSO , LAPWDM , ORB , LCORE , MIXER

این چرخه تا حصول همگرایی کمیت یا کمیت های فیزیکی مورد نظر ادامه می یابد . شرح مختصر وظایف برنامه ها موضوع بخش بعدی این فصل می باشد .

---

<sup>۱</sup> Fully relativistic

<sup>۲</sup> Dirack - Fock

<sup>۳</sup> Separation Energy

## ۳-۴) برنامه های مرحله آماده سازی

### NN (۱-۳-۴)

برنامه NN فواصل نزدیکترین همسایگان تمام اتمها را بر اساس موقعیتهای اتمی داده شده محاسبه و بدین ترتیب روی هم افتادگی کره ها را تحقیق میکند ، که در صورت خطا با کاهش شعاع مافین-تین باید از روی هم افتاده گی کرات جلوگیری نمود . این برنامه همچنین هم ارز بودن یا نبودن اتمها را تحقیق میکند که میتواند به عنوان پارامتری از درست بودن یا نبودن ساختار معرفی شده باشد .

### SGROUP (۲-۳-۴)

برنامه SGROUP گروه فضایی شبکه<sup>۱</sup> و گروههای نقطه ای<sup>۲</sup> هر یک از نقاط شبکه را بر اساس نوع شبکه ، ثابتهای شبکه و موقعیت های اتمی داده شده تعیین میکند . این برنامه سلولهای واحد احتمالی کوچکتر نسبت به سلول داده شده اولیه را می یابد و بر مبنای ساختار داده شده یک گروه فضایی از ۲۳۰ گروه فضایی جدول کریستالوگرافی سال ۱۹۹۲ را پیشنهاد میکند .

### SYMMETRY (۳-۳-۴)

برنامه SYMMETRY گروههای نقطه ای هر یک از نقاط شبکه ، عملگرهای تقارنی متناظر با هر گروه نقطه ای و مقادیر  $l_{max}$  نمایش هماهنگهای شبکه را بر اساس نوع شبکه و موقعیت های اتمی داده شده تعیین میکند .

---

<sup>۱</sup>Space group

<sup>۲</sup> Point group



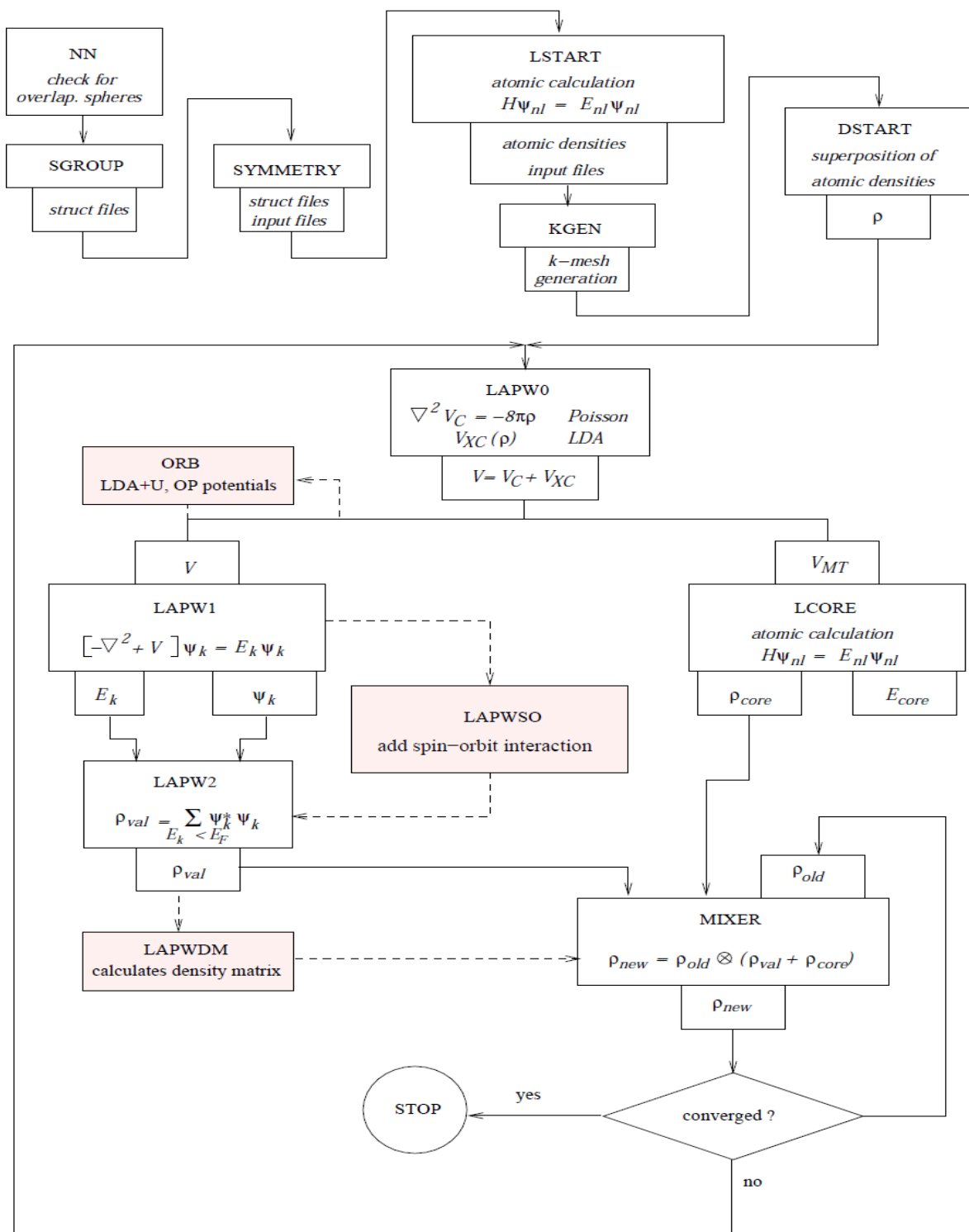
برنامه LSTART نسخه تصحیح شده یک کد اتمی است. این کد با استفاده از تقریب چگالی اسپین موضعی<sup>۱</sup> (LSDA) به حل نسبیتی معادله دیراک - فوک می پردازد. این برنامه پتانسیل های اتمی درون کره های مافین - تین و چگالیهای اتمی را تولید میکند. چگالی های اتمی توسط برنامه DSTART مورد استفاده قرار می گیرد تا یک چگالی اولیه برای مرحله حل خود سازگار تولید کند. در این مرحله الکترونیهای ظرفیت ( ظرفیت + شبه مغزی ) باید از الکترونیهای مغزی تفکیک شوند , که این تفکیک با انرژی جدا سازی به عنوان یک پارامتر ورودی انجام می شود. بر اساس انرژی جدا سازی مقادیر ویژه اتمی و ورودی برنامه های حل خود سازگار تولید می شوند. بنابراین انتخاب انرژی جدا سازی از اهمیت زیادی برخوردار است چون مبنای محاسبات خود سازگار بوده و در نتیجه , نتایج نهایی در همین مرحله پایه ریزی می شود. برای تعیین انرژی جدا سازی به صورت زیر عمل میکنیم:

الف ) به ازای یک مقدار معین از انرژی جداسازی پیش فرض ( $6.0 \text{ Ry}$ ) برنامه LSTART را اجرا می کنیم .

ب ) ویژه مقادیر تولید شده در فایل خروجی case.outputst را به صورت زیر مورد بررسی قرار میدهیم :

---

<sup>۱</sup> Local Spin Density Approximation (LSDA)



شکل (۴-۲): ترتیب اجرای برنامه ها در مراحل آماده سازی و حل خود سازگار [۶۹]

-۵۱۴/۰۹۵۰۴	-۵۱۴/۰۹۴۲۷
-۶۰/۰۴۱۵۶	-۶۰/۹۶۰۰۸
-۵۱/۷۳۵۱۱	-۵۱/۶۷۴۴۰
-۵۰/۸۱۸۴۵	-۵۰/۷۵۵۹۷
-۶/۸۰۰۰۰	-۶/۶۱۰۳۵
-۴/۳۸۳۷۶	-۴/۱۹۶۶۶
-۴/۲۷۱۰۳	-۴/۰۸۴۸۵
-۰/۴۷۵۶۸	-۰/۳۰۷۳۳
-۰/۴۶۴۹۵	-۰/۲۹۷۱۲
-۰/۳۷۶۳۴	-۰/۳۰۷۷۶

ستون سمت چپ ویژه مقادیر انرژی الکترونیهای با اسپین بالا و ستون سمت راست ویژه مقادیر انرژی الکترونیهای با اسپین پایین را برای اتم Fe بر حسب Ry نمایش می دهند. ویژه مقادیر انرژی فوق به ترتیب مربوط به حالت‌های اتمی زیر از اتم آهن است:

1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, 4s

ج) مقایسه انرژی جداسازی داده شده ( $-۶/۰ Ry$ ) با ویژه مقادیر حالت‌های اتمی نشان می دهد که دو الکترون حالت 3s به عنوان الکترونیهای مغزی اختیار شده اند. علت مغزی بودن دو الکترون 3s آن است که انرژی الکترون اسپین بالای این حالت  $-۶/۸۰۰۰ Ry$  و انرژی با اسپین پایین آن  $-۶/۶۱۰۳۵ Ry$  است که کمتر از انرژی جدا سازی  $۶/۰ Ry$  می یاشند. این به آن معنی است که اگر به جای عدد  $-۶/۰ Ry$  عدد  $-۷/۰ Ry$  را به عنوان انرژی جداسازی اختیار کنیم دو الکترون حالت 3s الکترونیهای ظرفیت به حساب خواهند آمد.

د) در این مرحله باید تحقیق شود که آیا دو الکترون 3s رفتاری همانند الکترونیهای مغزی دارند یا رفتار آنها بیشتر شبیه به الکترونیهای ظرفیت (ظرفیت یا نیمه مغزی) است. برای این منظور باید بار کل و بار کل درون کره به ازای هر دو انرژی جدا سازی ( $-۷/۰ Ry$ ,  $-۶/۰ Ry$ ) با هم مقایسه بشوند. این مقایسه میزان نشت بار از درون کره را نشان خواهد داد. اگر الکترونیهای حالت 3s الکترونیهای

مغزی باشند , نباید از درون کره به بیرون نشت کنند . بار کل و بار کل درون کره به ازای انرژی جداسازی  $6.0 \text{ Ry}$  - در خروجی case.outputs به صورت زیر نوشته شده است :

TOTAL CORE-CHARGE: ۱۲/۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۵۸۳۱

TOTAL CORE-CHARGE INSIDE SPHERE: ۱۱/۹۹۷۸۵۸۹۷۳۸۲۲۲۱

که معادل بار نشتی  $0.02140$  الکترون به خارج کره است .

بار کل و بار کل درون کره به ازای انرژی جداسازی  $7.0 \text{ Ry}$  - در خروجی case.outputs به صورت زیر نوشته شده است :

TOTAL CORE-CHARGE: ۱۰/۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۵۷۵۸

TOTAL CORE-CHARGE INSIDE SPHERE: ۹/۹۹۹۹۹۹۹۹۹۲۲۸۵۰۷۶

که معادل با نشتی  $0.0000000008$  الکترون به خارج کره است . مقایسه این دو نشتی بار نشان میدهد که عدد  $7.0 \text{ Ry}$  - عدد مناسب تری برای انرژی جداسازی است . و همچنین میتوان گفت که الکترونهای  $3s$  اتم آهن رفتاری شبیه به الکترونهای ظرفیت دارند , که اگر بر آنها انرژی  $6.0 \text{ Ry}$  - تحمیل شود وارد مغزی می شوند .

ورودی دیگری که در برنامه LSTART حائز اهمیت است نوع تقریب پتانسیل تبادلی - همبستگی است که می تواند LSDA , GGA , ..... باشد .

KGEM ( ۵-۳-۴ )

برنامه KGEM نقاط K در ناحیه اول بریلوئن را روی نقاط شبکه بندی شده خاصی تولید می کند , که می توانند در روش تصحیح شده انتگرالگیری tetrahedron مورد استفاده قرار می گیرند .

DSTART ( ۶-۳-۴ )

برنامه DSTART یک چگالی بار اولیه با استفاده از جمع چگالیهای اتمی تولید شده توسط برنامه LSTART را برای شروع مرحله دوم که در آن محاسبات بلوری به طور خود سازگار انجام می شوند تولید می کنند .

## ۴-۴) برنامه های مرحله حل خود سازگار

### LAPW۰ (۱-۴-۴)

برنامه LAPW۰ پتانسیل کولمبی  $V_{coul} = V_{Ne} + V_{ee}$ ، پتانسیل تبادلی همبستگی  $V_{xc}$  و پتانسیل کل  $V_{tot} = V_{coul} + V_{xc}$  بکار رفته در معادله کوهن - شم را محاسبه می کند.

### ORB (۲-۴-۴)

برنامه ORB پتانسیل های وابسته به اوربیتال ( پتانسیل های اوربیتالی ) را محاسبه می کند . پتانسیل های اوربیتالی پتانسیل هایی اند که فقط در کرات مافین - تین غیر صفر می باشند و به اعداد کوانتومی  $l, m$  وابسته اند .

### LAPW۱ (۳-۴-۴)

برنامه LAPW۱ هامیلتونی دستگاه و ماتریس روی هم افتادگی را تشکیل می دهد و با قطری سازی ، مقادیر ویژه و بردارهای ویژه را محاسبه می کند .

### LAPWSO (۴-۴-۴)

برنامه LAPWSO برهم کنش اسپین - مدار را در یک روند وردشی مرتبه دو در محاسبات الکترون های ظرفیت درون کرات لحاظ میکند که این برهمکنش به صورت جمله اختلالی به هامیلتونی اضافه میشود . این برنامه از بردارهای ویژه نسبیتی اسکالری برای الکترون های درون کره های و به طور غیر نسبیتی برای الکترون های خارج از کرات به دست آمده در برنامه LAPW۱ که قبلا در خروجی CASE.VECTOR ذخیره شده بوده اند استفاده می کند. اصلا نسبیت فقط برای الکترون های درون کرات اعمال می شود ، زیرا سرعت الکترون های خارج از کرات ( دور از هسته ) نمی تواند زیاد باشد و نسبیتی نیست .

#### LAPW<sup>2</sup> ( ۵-۴-۴ )

برنامه LAPW<sup>2</sup> از مقادیر ویژه محاسبه شده در برنامه LAPW<sup>1</sup> و یا مقادیر ویژه محاسبه شده در برنامه LAPWSO استفاده می کند . برنامه LAPW<sup>2</sup> با استفاده از این مقادیر ویژه انرژی فرمی و بسط های چگالی بار الکترونی را برای حالت های اشغال شده درون کرات و بیرون کرات کرده و سپس بارهای جزئی ( نواحی ظرفیت و شبه مغزی ) درون کرات و بار خارج کرات با انتگرالگیری محاسبه می شوند .

#### LAPWDM ( ۶-۴-۴ )

برنامه LAPWDM ماتریس چگالی برای پتانسیل های وابسته به اوربیتال ( پتانسیل های اوربیتالی ) را تولید می کند . برنامه ORB پتانسیل های اوربیتالی را با استفاده از ماتریس چگالی محاسبه می کند .

#### LCORE ( ۷-۴-۴ )

برنامه LCORE نسخه تصحیح شده یک کد اتمی است . این کد با استفاده از تقریب LSDA در حل معادله دیراک - فوک به حل کاملاً نسبیته الکترون های مغزی ( با در نظر گرفتن بر همکنش اسپین - مدار ) و یا حل غیر نسبیته اگر NERL در CASE.STRUCT تصریح شده باشد می پردازد .

#### MIXER ( ۸-۴-۴ )

برنامه MIXER چگالی های الکترونی الکترون های مغزی ، شبه مغزی و ظرفیت را با هم جمع می کند . این چگالی ها بعد از جمع شدن تشکیل چگالی جدیدی می دهند که توسط این برنامه بهنجار می شود .

#### ۴-۵) برخی از توانائی های برنامه wien۲k

- محاسبه ساختار نواری
- محاسبه گاف نواری
- محاسبه چگالی حالتها
- محاسبه طیف جذبی و گسیلی
- محاسبه انرژی کل بلور
- محاسبه ممان مغناطیسی کل بلور
- محاسبات فونونی
- محاسبات اپتیکی
- بررسی خواص مکانیکی

## فصل پنجم

بررسی ساختار الکترونی و خواص مغناطیسی اکسید

روی الایش یافته با عناصر مغناطیسی



## ۵-۱) مقدمه

همانطور که قبلا اشاره شد اکسیدروی یک نیمرسانای با گاف نواری پهن و ثابت شبکه کوچک می باشد که به علت هیبریداسیون قوی بین اوربیتالهای d - p و همچنین برهم کنش اسپین- مدار کوچک کاندیدای خوبی برای تولید DMS با دمای کوری بالا میباشد [۳۸]. در این بخش نتایج حاصل از مطالعه اثر الایش عناصر مغناطیسی نظیر Mn ، Fe ، Co بر خواص ساختاری و مغناطیسی اکسید روی ارائه شده است .

## ۵-۲) بررسی ساختار الکترونی اکسید روی خالص

### ۵-۲-۱) بهینه سازی پارامترهای ورودی مورد نیاز برای انجام محاسبات

در این محاسبات از کد Wien۲k و روش FP-LAPW با پتانسیل تبادلی - همبستگی GGA استفاده نموده ایم . لازم به یادآوری است که معیار اصلی برای انتخاب تقریب مورد نظر نزدیک بودن پارامترهای تعادلی محاسبه شده با مقادیر تجربی است . حل معادلات کوهن- شم به روشهای دیگر مانند LDA , PW , LAPW و LDA به نتایج متفاوتی در اندازه گاف نواری ، شکل ساختار نواری و پارامترهای تعادلی شبکه می انجامد . بنابراین انتخاب صحیح روش حل معادلات کوهن - شم در استخراج نتایج حائز اهمیت است .

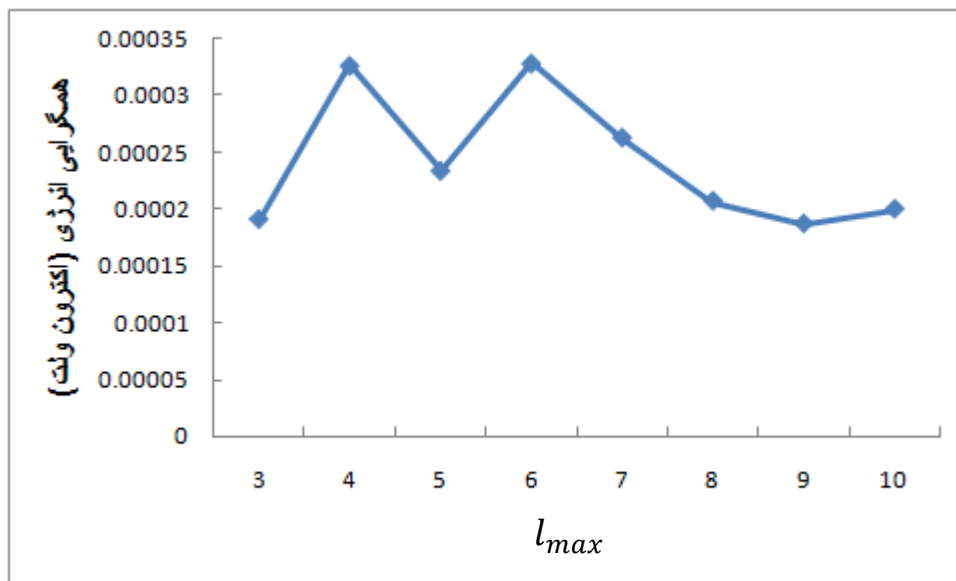
### ۵-۲-۳) بهینه سازی انرژی قطع

گام اول در انجام محاسبات بهینه سازی انرژی قطع برای محدود کردن ضرایب بسط موج تخت میباشد که با محدود کردن ضرایب بسط موج تخت حجم محاسبات با کاهش تعداد پایه های موج

تخت کاهش میابد . در بهینه سازی انرژی قطع از این نکته استفاده کرده ایم که ضرایب بسط برای امواج تخت با انرژی جنبشی بالا به تدریج کاهش می یابند بنابراین میتوان این ضرایب را برای صفحاتی که انرژی آنها از یک مقدار حدی که اصطلاحاً انرژی قطع نامیده میشود بیشتر شود ، صفر در نظر گرفت و تنها جملاتی را نگه داشت که انرژی جنبشی آنها از انرژی قطع پائین تر است . برای یافتن انرژی قطع مناسب با ثابت نگه داشتن تعداد نقاط  $k$  در ناحیه اول بریلوئن محاسبات خودسازگار را انجام می دهیم و میزان همگرایی انرژی را بررسی میکنیم . به ازای مقادیر انرژی قطعی که همگرایی انرژی تغییری نکند ، انرژی قطع بهینه است . در برنامه Wien2k انرژی قطع با تغییر پارامتر  $RK_{max}$  و طبق رابطه زیر بدست می آید :

$$RK_{max} = l_{max}$$

که در آن  $R$  ، شعاع مافین - تین اتم سبک و  $K_{max}$  مجذور انرژی قطع میباشد [۶۴].



شکل (۵-۱) : نمودار بهینه سازی انرژی قطع

در شکل (۵-۱) مقدار بهینه انرژی قطع با استفاده از رابطه ذکر شده  $(Ry) 22.4$  بدست آمده است. میزان همگرایی انرژی در این محاسبات از مرتبه  $10^{-5}$  انتخاب شده است .

## ۵-۲-۴) بهینه سازی تعداد نقاط $k$ در منطقه اول بریلوئن

بعد از بهینه کردن انرژی قطع، گام بعدی بهینه سازی تعداد نقاط  $k$  در هر راستا در فضای وارون به منظور مش بندی صحیح منطقه اول بریلوئن است. روش مش بندی ناحیه بریلوئن به روش منخورست - پک<sup>۱</sup> انجام می شود و به منظور بهینه کردن نقاط  $k$  به ازای یک انرژی قطع بهینه شده و ثابت، با افزایش تعداد نقاط  $k$  در هر راستا در منطقه اول بریلوئن، انرژی کل یاخته را بدست می آوریم. مقدار بهینه  $K$  در مرز مقادیری است که به ازای بالاتر از آن انرژی کل یاخته تغییر نکند. بهینه برای انجام محاسبات در هر راستا  $\gamma$  در نظر گرفته شده است.

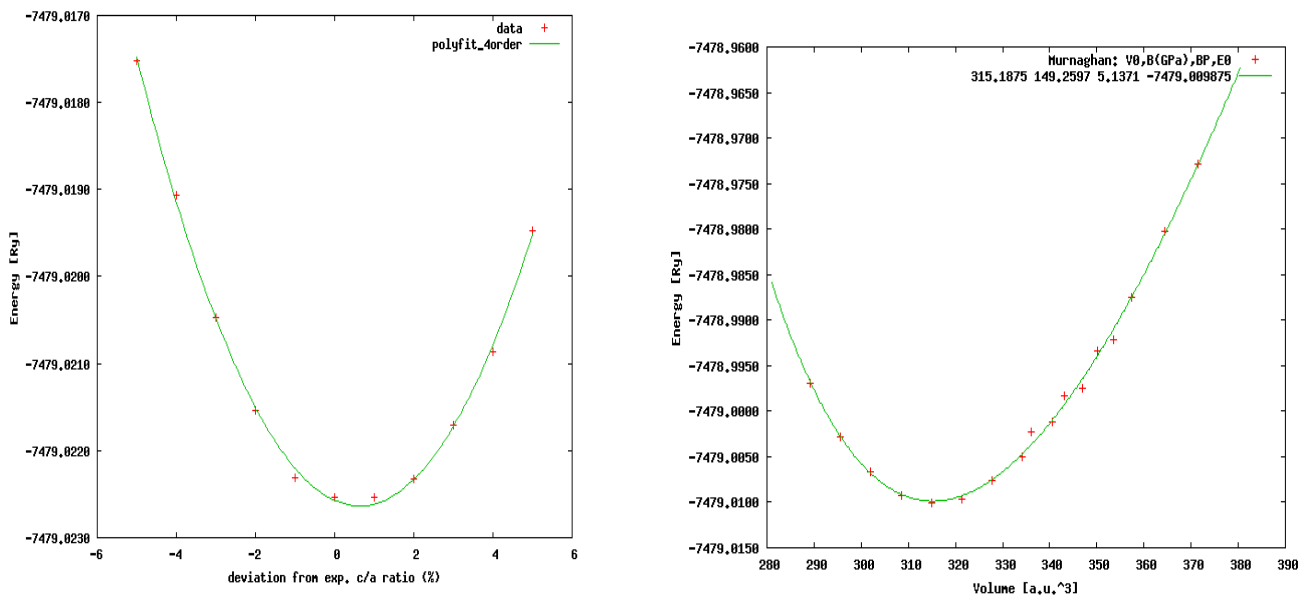
با توجه به ساخت ابر سلول برای محاسبات مغناطیسی و این نکته که حجم ابرسلول نسبت به سلول اولیه بزرگتر است و از طرفی با افزایش حجم سلول اولیه فضای ناحیه اول بریلوئن کوچکتر میشود می توانیم تعداد نقاط  $k$  را برای محاسبات مغناطیسی کمتر از مقدار بهینه شده قرار بدهیم که باعث کمتر شدن زمان اجرا و صرفه جوئی در زمان و انرژی میشود.

## ۵-۲-۵) محاسبه پارامترهای تعادلی شبکه

بعد از بهینه سازی پارامترهای مورد نیاز برای انجام محاسبات اولین کمیت فیزیکی قابل استخراج که مقدار آن برای محاسبه ساختار نواری و چگالی حالات سیستم ضروری است بهینه سازی ثابت شبکه (پارامتر تعادلی شبکه) می باشد. این کمیت معیاری برای تأیید مناسب بودن نوع روش انتخابی (LAPW) برای حل معادلات کوهن - شم است. هرچقدر این پارامترهای تعادلی نزدیک به مقادیر تجربی باشد مبین درست تر بودن روش انتخابی است. برای محاسبه پارامتر تعادلی کافی است با تغییر خیلی کم در پارامتر شبکه انرژی کل معادل را به دست بیاوریم. کمترین انرژی به دست آمده معادل پارامتر تعادلی بهینه شبکه است. برای محاسبه پارامتر تعادلی شبکه ورتزایت بایستی ابتدا با ثابت نگه داشتن حجم یاخته، انرژی کل را به ازای تغییرات مختلف ثابت های شبکه محاسبه نمود

<sup>۱</sup> Monkhorst & Pack

سپس ثابت نگه داشتن حجم با وارد نمودن پارامتر تعادلی محاسبه شده با نرخ تغییرات  $c/a$  بهینه می شود. پارامترهای شبکه در حالت کمترین انرژی پارامترهای تعادلی خواهند بود [۷۰]. نتیجه محاسبات برای بهینه سازی حجم یاخته اکسید روی و همچنین درصد انحراف از نسبت  $c/a$  در شکل های (الف-۵-۲) و (ب-۵-۲) نتایج حاصل از بهینه سازی پارامترها در جدول (۵-۱) و مقایسه آن با کارهای دیگران درج گردیده است. مقایسه این مقادیر نشانگر توافق خوب نتایج بدست آمده با گزارشات سایر گروه های تحقیقاتی است [۷۱،۷۲].



شکل (۵-۲): نمودار تغییرات انرژی بر حسب حجم برای بهینه سازی پارامترهای شبکه برای بدست آوردن پارامترهای تعادلی شبکه

جدول (۵-۱): مقادیر تجربی و بهینه شده پارامترهای تعادلی شبکه

	بردار $a$	بردار $c$	نرخ تغییرات $c/a$
مقادیر تجربی [۲]	۳/۲۴۹۵(A)	۵/۲۰۶۹(A)	۱/۶۰۲۰
مقادیر بهینه شده	۳/۱۳۷۳(A)	۵/۰۲۷۲(A)	۱/۶۰۳۸
سایر مقالات [۷۱]	۳/۱۱(A)	۴/۹۹۹(A)	۱/۶۰۳
سایر مقالات [۷۲]	۳/۱۱(A)	۵/۰۰۱(A)	۱/۶۰۸

## ۵-۲-۶) محاسبه ساختار نواری

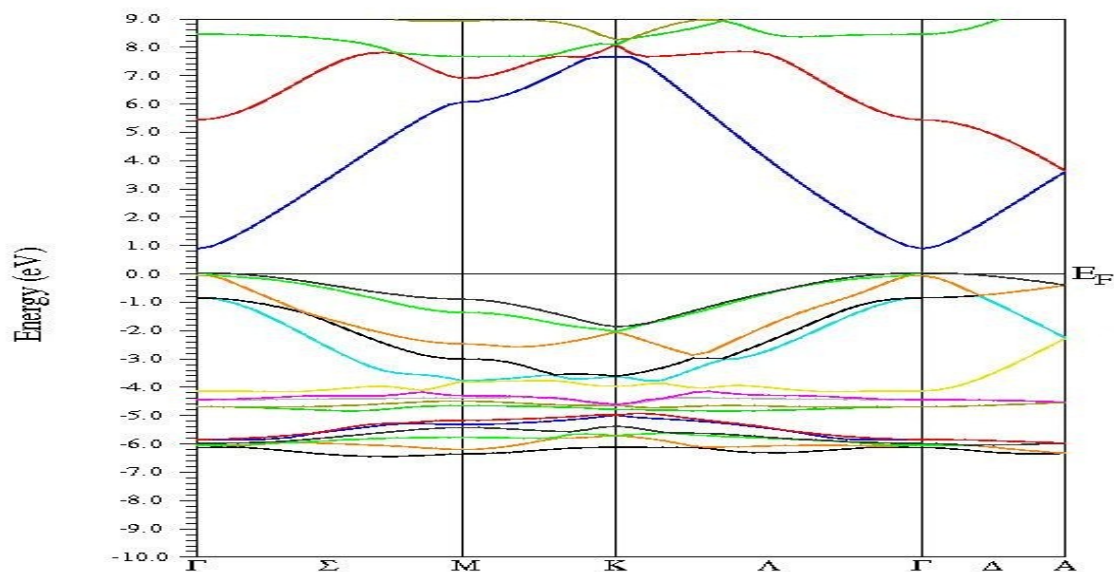
برای محاسبه ساختار نواری اکسید روی ابتدا باید محاسبات خودسازگار انجام شود تا انرژی فرمی برای ترسیم ساختار نواری به دست آید. با انتخاب مسیر مناسب و انتگرال گیری در ناحیه کاهش ناپذیر بریلوئن<sup>۱</sup> نوارهای انرژی محاسبه و ساختار نواری تعیین می شود. در محاسبه ساختار نواری مسیر انتگرال گیری زیر انتخاب شده است:

$$\Gamma \rightarrow \Sigma \rightarrow M \rightarrow K \rightarrow \Lambda \rightarrow \Gamma \rightarrow \Delta \rightarrow A$$

نتیجه محاسبات ساختار نواری برای اکسید روی در شکل (۵-۳) نشان داده شده است. انرژی فرمی در سطح صفر انرژی قرار داده شده است. در ساختار نواری ترازهای ۴s روی در باند رسانش قرار می گیرند و خطوط زیر نوار ظرفیت ناشی از اوربیتالهای ۳d روی و ۲p اکسیژن می باشند. گاف نواری در حدود ۱.۵eV است که با نتایج محاسباتی گروه های تحقیقاتی دیگر در توافق است [۷۳] با توجه به شکل (۵-۳) دیده می شود که اکسید روی دارای گاف نواری مستقیم در راستای نقطه  $\Gamma$  است. و تراکم زیاد خطوط در بازه انرژی -۷eV تا -۴eV می تواند نشان دهنده بیشترین حالت های ممکن حضور الکترون باشد.

---

<sup>۱</sup> Irreducible Brillion Zone

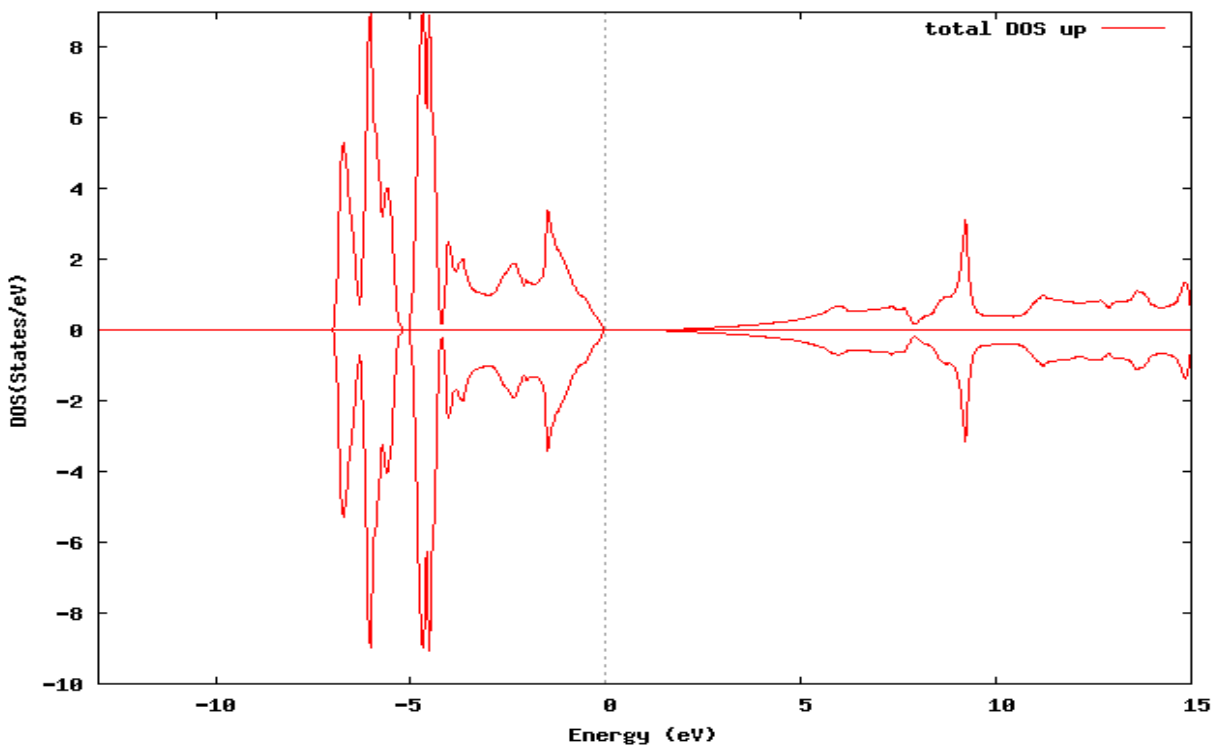


شکل (۳-۵) : ساختار نواری اکسید روی خالص

### ۵-۲-۷) محاسبه چگالی حالات ( DOS )

منظور از چگالی حالات یک سیستم تعداد حالت‌های الکترونی قابل دسترس در واحد حجم در واحد انرژی است. در این تحقیق چگالی حالات کلی و جزئی برای اکسید روی در حالت خالص و آرایش یافته با عناصر Fe, Co, Mn محاسبه شده اند. بزرگ بودن چگالی حالات بالا در یک نوار انرژی نشان دهنده زیاد بودن تعداد حالت های مجاز برای اشغال شدن است. هنگامی که چگالی حالات سیستم صفر باشد به منزله آن می باشد که حالت مجازی در نوار انرژی موری نظر برای اشغال شدن وجود ندارد. گاهی می توان گاف نواری مستقیم را از روی چگالی حالات آن سیستم تعیین نمود. نمودار چگالی حالتها بر حسب انرژی برای نمونه اکسید روی خالص در شکل (۴-۵) نشان داده شده است. برای نمونه بدون آرایش اکسید روی مقدار گاف انرژی بین نوار ظرفیت و نوار رسانش حدود  $1/5 \text{ eV}$  می باشد. انرژی فرمی به عنوان نقطه مرجع انرژی در نظر گرفته شده است که در این شکل به صورت خط عمودی بین نوار ظرفیت و رسانش مشخص شده است. همانطور که در این شکل دیده می شود در نمونه بدون آرایش به علت پر بودن ترازهای  $4s$  و  $3d$  روی هیچ قطبش اسپینی در گاف نواری

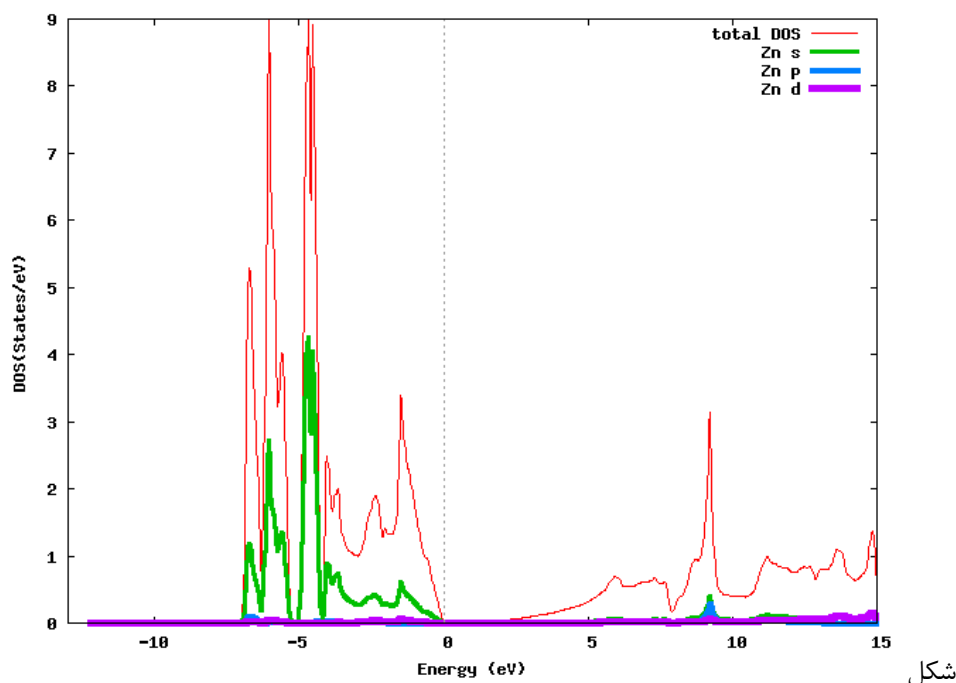
مشاهده نمی شود و چگالی حالات مربوط به اسپین پایین و اسپین بالا با هم برابر بوده و ماده فاقد هرگونه خصلت مغناطیسی است همچنین این شکل نشان می دهد که چگالی حالات در سمت راست انرژی فرمی صفر است که نشان دهنده خاصیت نیم رسانایی اکسید روی خالص می باشد. این مسئله نشان می دهد در گاف نواری و سطح فرمی اکسید روی خالص هیچ حالتی برای اشغال وجود ندارد.



شکل (۴-۵): چگالی حالت کلی برای اسپین بالا و پایین اکسید روی بدون آرایش

چگالی حالات کلی یک سیستم مجموع چگالی حالات جزئی اتم های تشکیل دهنده آن می باشد. همانطور که از چگالی حالات جزئی مربوط به اوربیتال های  $3d$ ,  $3p$ ,  $4s$  روی در شکل (۵-۷) دیده می شود در محدوده انرژی بین  $-7\text{eV}$  تا  $0\text{eV}$  دارای چگالی حالات مربوط به اوربیتال  $d_{s,p}$  ناچیز می باشند این مسئله می تواند نشانگر جایگزیدگی الکترون های اوربیتال های  $d_{s,p}$  روی باشد. بنابراین می توان گفت این اوربیتال ها در نوارهای انرژی پایین تری از نوار ظرفیت قرار دارند. چگالی حالات مربوط به اوربیتال  $4s$  اتم روی هم در نوار ظرفیت و هم در نوار رسانش مقدار غیر صفر دارد. البته شکل (۵-۵) نشان میدهد که این اوربیتال در محدوده انرژی نوار ظرفیت نقش مهمتری دارد. این

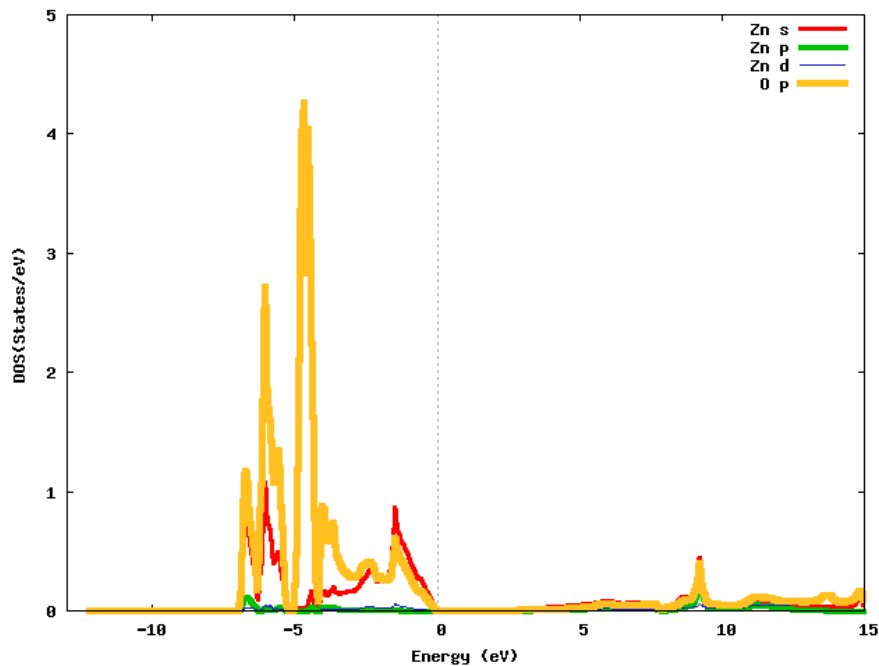
بررسی نشان می دهد که الکترون های اوربیتال ۴s اتم های روی نقش موثرتری در رفتار الکترون های ظرفیت نمونه مورد مطالعه دارد .



شکل (۵-۵) : چگالی حالت های کلی و جزئی برای ترازهای s , p , d اتم روی در اکسید روی خالص .

چگالی حالات جزئی اسپین بالا مربوط به اوربیتال های ۳p , ۴s و ۳d اتم های روی و اوربیتال ۲p اتم های اکسیژن در شکل (۵-۶) نشان داده شده است . این شکل نشان می دهد که بیشترین نقش در چگالی حالات کل ماده بایستی به اوربیتال های ۴s روی و ۲p اکسیژن مربوط باشد . چگالی حالات مربوط به این اوربیتال ها هم در نوار رسانش و هم نوار ظرفیت وجود دارند اگرچه چگالی حالات مربوط به این اوربیتال ها در نوار ظرفیت بیشتر قابل ملاحظه است . همچنین چگالی حالت های جزئی مربوط به اوربیتال ۲p اکسیژن در نوار ظرفیت بیشتر از چگالی حالات مربوط به اوربیتال های s می باشد . بنابر این اوربیتال های ۲p اتم های اکسیژن نقش موثرتری در رفتار الکترون های ظرفیت اکسید روی خالص خواهند داشت .





شکل (۵-۶): چگالی حالات جزئی با اسپین بالا مربوط به اوربیتال های s,p,d اتم های روی و اوربیتال های p اتم های اکسیژن در نیم رسانای اکسید روی

## ۵-۳) بهینه سازی محاسبات به منظور بررسی خواص الکترونی و مغناطیسی

### رقیق شده بر پایه اکسید روی

#### ۵-۳-۱) مقدمه

در این بخش اثر آرایش عناصر مغناطیسی Fe, Co, Mn با درصد های مختلف روی خواص الکترونی و مغناطیسی اکسید روی مورد بررسی قرار خواهد گرفت. برای این منظور ابتدا پارامترهای لازم برای انجام محاسبات بهینه شده و ثابت های شبکه در نمونه آرایش یافته به دست می آیند. نکته اساسی قبل از انجام محاسبات انتخاب جایگاه مناسب برای جانشینی اتم های مغناطیسی در ساختار نیمرسانای میزبان ZnO می باشد.

## ۵-۳-۲) بهینه سازی پارامترهای ورودی

در انجام محاسبات خود سازگار به منظور بررسی خواص مغناطیسی اکسید روی آلایش یافته با یونهای مغناطیسی ، مقدار انرژی قطع تغییر داده نشده و مقدار (Ry) ۲۲/۴ در نظر گرفته شده است. پارامتر بعدی در انجام محاسبات ، انتخاب تعداد نقاط در منطقه اول بریلوئن برای مش بندی این ناحیه می باشد . با توجه به درصد آلایش مورد نظر می توانیم تعداد نقاط k را کمتر از مقدار بهینه شده برای اکسید روی خالص در نظر بگیریم , چون با ساخت ابر سلول بردار های شبکه بزرگتر شده و حجم ناحیه بریلوئن در فضای وارون کاهش یافته و در نتیجه تعداد نقاط k برای مش بندی این ناحیه کاهش می یابد . در این محاسبات برای دقت بیشتر برای همه آلایشها ۳۵۳ در نظر گرفته ایم . در این محاسبات برنامه به علت عدم تقارن بردارهای شبکه ابر سلول به برنامه اجازه داده شده تا تعداد نقاط k مناسب در هر راستا را طوری تعیین کند که حاصلضرب تعداد نقاط در همه راستا عدد ۳۵۳ بشود . پارامتر بعدی برای انجام محاسبات انرژی جداسازی الکترون های ظرفیت و مغزی بود که مقدار  $-7(eV)$  در نظر گرفته شده است .

## ۵-۳-۳) انتخاب جایگاه مناسب برای آلایش مواد مغناطیسی

گام بعدی پس از آماده سازی فایل ورودی و انتخاب پارامترهای مورد نیاز برای انجام محاسبات ، انتخاب جایگاه مناسب برای جانشینی عناصر مغناطیسی مورد نظر در نیمرسانای میزبان می باشد . برای این کار محاسبات خودسازگار در حالت هایی که اتم های مغناطیسی به جای اتم های تشکیل دهنده ماده میزبان قرار میگیرد ، انجام شده و انرژی آنها مقایسه شده است ( جدول (۵-۲) ) . به عنوان نمونه با جایگزینی Co به جای اکسیژن و روی در اکسید روی و محاسبه انرژی کل مشاهده میکنیم که انرژی کل سیستم در جایگزینی TM به جای کاتیون ماده میزبان  $(Zn,Co)O$  به انرژی اکسید روی خالص ZnO نزدیک تر می باشد اختلاف زیاد انرژی سیستم در حالت جایگزینی آنیون ماده میزبان  $Zn(O,Co)$  با انرژی بدون الایش اکسید روی خالص مبین عدم شکل گیری این فاز در

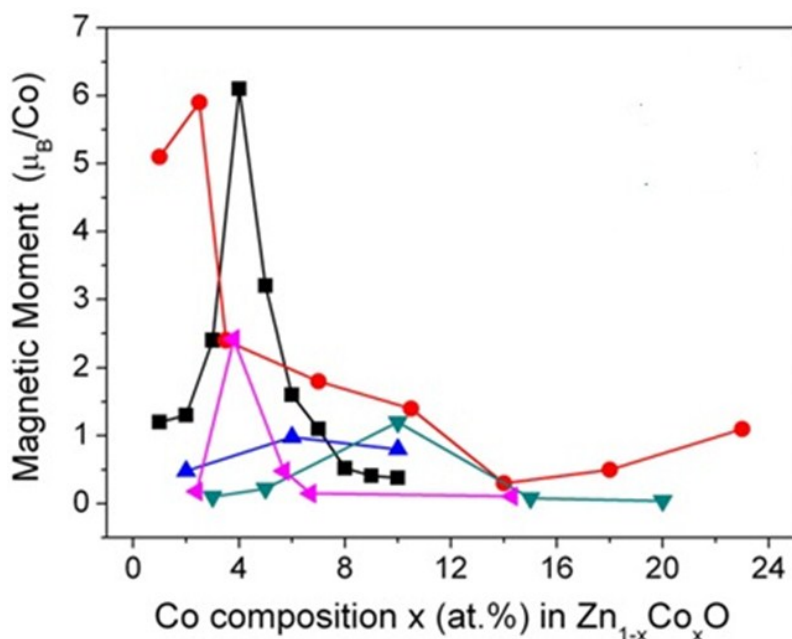
می باشد . این نتیجه با گزارش گروههای تحقیقاتی دیگر نیز در توافق می باشد [۷۴] . با توجه به نتایج این بررسی در تمام محاسبات انجام شده در این تحقیق عناصر مغناطیسی جانشین اتم های روی شده اند .

جدول (۲-۵) : مقایسه انرژی برای انتخاب جایگاه مناسب برای آلایش

ترکیب	انرژی کل (Ry)
ZnO	-۷۴۷۸/۹۷۱۲
(Zn,Co)O	-۶۶۷۳/۹۰۱۴
Zn(O,Co)	-۱۰۱۱۲/۷۴۳۰

### ۵-۳-۴) خواص مغناطیسی و چگالی حالات نیمرسانای آلایش یافته

در اثر آلایش اکسید روی خواص رسانایی یا نیمرسانایی این ماده تغییر می کند که این تغییرات ممکن است در اثر جفت شدگی شدید بین الکترون های جایگزیده اوربیتال d اتم های ناخالصی و حامل های ناشی از اوربیتال s و p ماده میزبان (اکسید روی) ایجاد شده باشند . از سویی دیگر نزدیک بودن شعاع یونی یونهای مغناطیسی Fe , Mn , Co به شعاع یونی Zn ثابت های شبکه ماده میزبان کمتر تحت تاثیر حضور ناخالصی قرار می گیرند . البته گزارشات گروه های تحقیقاتی دیگر نشان می دهد که در ماده میزبان خواص فیزیکی نمونه ها به طور قابل توجهی به نوع آلایش و شرایط آماده سازی نمونه ها بستگی دارد . به عنوان مثال گروه های تحقیقاتی مختلف برای نمونه اکسید روی الایش یافته با اتم های مغناطیسی کبالت مقادیر گشتاور مغناطیسی متفاوتی را گزارش نموده اند . نتایج این گزارشات در شکل (۵-۷) نشان داده شده است .



شکل (۷-۵) : نتایج گزارشات مختلف در محاسبه ممان مغناطیسی برای اکسید روی آلایش یافته با کبالت

در ادامه با در نظر گرفتن شرایط یکسان برای مکان جایگزینی ناخالصی های آهن و کبالت و منگنز در ابر سلول های یکسان ، انرژی جداسازی (eV) -۷ و انرژی قطع (Ry) ۲۲/۴ و همگرایی انرژی از مرتبه  $10^{-5}$  از تقریب GGA برای محاسبه فاز پایدار ، چگالی حالات کلی و جزئی ، ممان مغناطیسی کل اکسید روی الئیده استفاده شده و نتایج ان ارائه گردیده است .

#### ۴-۵) خواص مغناطیسی نیمرسانای $Zn_{1-x}TM_xO$ (TM=Fe,Mn,Co)

##### ۱-۴-۵) بررسی فاز پایدار حالت پایه

با محاسبه مقادیر انرژی سیستم در فازهای فرو مغناطیس ، آنتی فرومغناطیس و پارامغناطیس و مقایسه آنها با یکدیگر فاز پایدار سیستم تعیین می شود . فازهای مختلف با تنظیم اسپین اتم های ابر سلول های ساخته شده ایجاد می شود و درصد آلایش بر اساس حجم ابر سلول و میزان ناخالصی وارد شده تعیین میگردد . مقادیر انرژی حالت پایه سیستم در سه فاز فرو مغناطیس ، آنتی فرو مغناطیس و پارامغناطیس برای آلایش در صد های ۵۰ ، ۳۳/۳ ، ۲۵ ، ۱۲/۵ ، ۸/۳۳ ، ۵/۵ ناخالصی از فلزات

مغناطیسی در اکسید روی محاسبه و در جدول های (۳-۵) و (۴-۵) و (۵-۵) ارائه شده است . مقایسه مقادیر ارائه شده در این جدول ها نشان می دهند که :

الف : که برای ناخالصی منگنز انرژی فاز آنتی فرو مغناطیس در همه درصدهای آلایش کمتر از انرژی فاز های پارا مغناطیس و فرو مغناطیس است و لذا فاز حالت پایه سیستم آنتی فرو مغناطیس بدست می آید . این نتایج با نتایج تجربی گروه فوکومورا وهمکاران [۷۵] و نتایج محاسباتی گروه ساتو و یوشیدا و همکاران [۷۶] در تطابق است .

جدول (۳-۵) : انرژی سیستم در حالت های مغناطیسی مختلف و ممان مغناطیسی کل سیستم به ازای یک اتم ناخالصی منگنز

درصد آلایش منگنز	انرژی کل فاز فرو مغناطیس ( $TE_{FM}$ ) (Ry)	انرژی کل فاز آنتی فرو مغناطیس ( $TE_{AFM}$ ) (Ry)	انرژی کل فاز پارا مغناطیس ( $TE_{PM}$ ) (Ry)	$TE_{AFM} - TE_{FM}$ (Ry)	ممان مغناطیسی کل $\mu / \text{cell}$
۵۰%	-۱۲۴۰۹/۲۲۴۴۴۲	-۱۲۴۰۹/۲۲۸۸۶	-۱۲۴۰۹/۰۸۲۸۴	-۰/۰۰۴۴۴	۹/۸۰۶۸
۲۵%	-۲۷۳۶۷/۲۶۶۱۵	-۲۷۳۶۷/۲۶۷۲۷	-۲۷۳۶۶/۸۹۸۶۷	-۰/۰۰۱۱۲	۹/۹۹۲۷
۱۲/۵%	-۵۷۲۸۳/۳۰۶۱۱	-۵۸۲۸۳/۳۰۷۲۰	-۵۷۲۸۲/۹۴۲۲۶	-۰/۰۰۱۰۹	۹/۹۶۹۳
۸/۳۳%	-۸۷۱۹۹/۳۴۷۶۵	-۸۷۱۹۹/۳۴۹۲۳	-۸۷۱۹۸/۹۸۹۹۶	-۰/۰۰۱۰۸	۹/۸۸۶۸
۵/۵%	-۱۳۲۰۷۳/۴۰۳۱۶	-۱۳۲۰۷۳/۴۰۵۸۸	-۱۳۲۰۷۳/۰۴۷۱۱	-۰/۰۰۲۷۲	۹/۹۷۱۷

ب : مقایسه انرژی های محاسبه شده برای فاز های مختلف نشان می دهد که برای ناخالصی کبالت انرژی فاز آنتی فرو مغناطیس برای آلایش های کمتر از ۳۳/۳ درصد از انرژی فاز های پارا مغناطیس و فرو مغناطیس کمتر است و لذا فاز حالت پایه سیستم آنتی فرو مغناطیس در این درصدهای آلایش

می باشد . این نتایج با گزارشات گروه های تحقیقاتی دیگر در توافق است [۷۷] . با افزایش درصد ناخالصی کبالت تا ۵۰ درصد اکسید روی تغییر فاز داده و فاز فرو مغناطیس فاز پایدار خواهد بود .

**ج :** مقایسه انرژی های محاسبه شده برای فاز های مختلف نشان می دهد که برای ناخالصی آهن انرژی فاز فرو مغناطیس برای همه درصد های آلایش در نظر گرفته شده کمتر از انرژی فاز آنتی فرومغناطیس و پارامغناطیس است و در نتیجه فاز پایدار فرو مغناطیس خواهد بود .

جدول (۴-۵) : انرژی سیستم در حالت های مغناطیسی مختلف و ممان مغناطیسی کل سیستم به ازای یک اتم ناخالصی کبالت

درصد آلایش کبالت	انرژی کل فاز فرو مغناطیس ( $TE_{FM}$ ) (Ry)	انرژی کل فاز آنتی فرومغناطیس ( $TE_{AFM}$ ) (Ry)	انرژی کل فاز پارا مغناطیس ( $TE_{PM}$ ) (Ry)	$TE_{AFM} - TE_{FM}$ (Ry)	ممان مغناطیسی کل $\mu / \text{cell}$
٪۵۰	-۱۳۳۴۷/۹۳۵۵۶	-۱۳۳۴۷/۹۳۴۵۸	-۱۳۳۴۷/۸۴۸۴۸	+۰/۰۰۰۹۸	۵/۹۸۵۳
٪۳۳/۳	-۲۰۸۲۶/۹۴۳۱۲	-۲۰۸۲۶/۹۴۳۷۸	-۲۰۸۲۶/۸۵۷۲۴	-۰/۰۰۰۶۶	۵/۹۸۸۶
٪۲۵	-۲۸۳۰۵/۹۲۹۸۱	-۲۸۳۰۵/۹۳۰۳۵	-۲۸۳۰۵/۷۱۵۲۶	-۰/۰۰۰۵۴	۶/۹۱۱۱
٪۱۲/۵	-۵۸۲۲۱/۹۶۸۵۰	-۵۸۲۲۱/۹۶۹۳۲	-۵۸۲۲۱/۷۴۸۰۹	-۰/۰۰۰۸۲	۶/۰۱۸۵
٪۸/۳۳	-۸۸۱۳۸/۰۰۹۰۹	-۸۸۱۳۸/۰۱۰۲۹	-۸۸۱۳۷/۷۸۷۲۶	-۰/۰۰۱۲۰	۶/۰۵۲۰
٪۵/۵	-۱۳۳۰۱۲/۰۶۴۹۹	-۱۳۳۰۱۲/۰۶۷۳۲	-۱۳۳۰۱۱/۸۲۰۶۱	-۰/۰۰۲۳۳	۶/۰۱۳۷

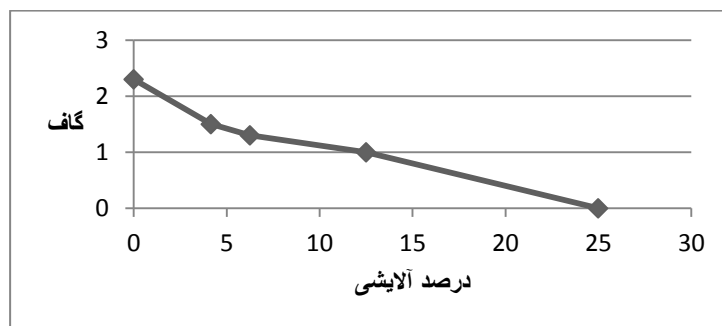
جدول (۵-۵): انرژی سیستم در حالت های مغناطیسی مختلف و ممان مغناطیسی کل سیستم به ازای یک اتم ناخالصی آهن

درصد آلایش آهن	انرژی کل فاز فرو مغناطیس ( $TE_{FM}$ ) (Ry)	انرژی کل فاز آنتی فرو مغناطیس ( $TE_{AFM}$ ) (Ry)	انرژی کل فاز پارا مغناطیس ( $TE_{PM}$ ) (Ry)	$TE_{AFM}$ - $TE_{FM}$ (Ry)	ممان مغناطیسی کل $\mu$ /cell
٪۲۵	-۲۷۸۲۳/۵۰۵۷۷۶	-۲۷۸۲۳/۵۰۳۰۵	-۲۷۸۲۳/۲۲۸۵۰	+۰/۰۰۲۷۲	۸/۲۱۴۹
٪۱۲/۵	-۵۷۷۳۹/۵۴۸۷۴	-۵۷۷۳۹/۵۴۵۸۵	-۵۷۷۳۹/۲۵۸۲۲	+۰/۰۰۲۸۹	۸/۳۰۴۴
٪۸/۳۳	-۸۷۶۵۵/۵۹۲۳۷	-۸۷۶۵۵/۵۸۸۲۷	-۸۷۶۵۵/۳۰۲۳۷	+۰/۰۰۷۱	۸/۵۴۶۵
٪۵/۵	-۱۳۲۵۲۹/۶۵۱۷۴	-۱۳۲۵۲۹/۶۵۰۱۶	-۱۳۲۵۲۹/۳۴۷۲۶	+۰/۰۰۱۵۸	۸/۳۸۱۶

## ۵-۵) بررسی چگالی حالات و رفتار مغناطیسی اکسید روی آلایش یافته با آهن

کاهش گاف نواری با افزایش درصد ناخالصی می تواند به علت افزایش ثابت شبکه نمونه های الاییده باشد. علت افزایش ثابت شبکه نمونه های الاییده نیز می تواند به دلیل بزرگتر بودن شعاع های یونی آهن (۶۳ پیکومتر) در ترکیب نسبت به شعاع یونی روی (۶۰ پیکومتر) باشد. نرخ تغییرات گاف انرژی اکسید روی الاییده با آهن نسبت به اکسید روی خالص از قانون وگارد قابل پیش بینی می باشد. سازوکار این تغییرات به برهمکنش بین اوربیتال های s و p ماده میزبان و اوربیتال d عناصر واسطه نسبت داده می شود. همچنین چگالی حالات کلی و چگالی حالات جزئی مربوط به اوربیتال های d اتم های آهن و روی و اوربیتال های p اتم های اکسیژن به ازای درصد های الایش ۲۵ و ۱۲/۵ و ۶/۵۲ و ۴/۶۱ به ترتیب در شکل های (۵-۹) و (۵-۱۰) و (۵-۱۱) و (۵-۱۲) نشان داده شده است. مقایسه این شکل ها نشان می دهد که تغییر قابل توجه نسبت به نمونه اکسیدروی خالص، قطبش اسپینی در گاف نواری نمونه خالص می باشد. همچنین با توجه به شکلها به علت متقارن نبودن چگالی حالات کلی اسپین های بالا و پایین نمونه ها از خود خاصیت مغناطیسی نشان می دهند تغییر گاف انرژی برای حالت با اسپین بالای کل سیستم کمتر از تغییر گاف برای حالت با اسپین پایین

سیستم است. این تغییر گاف ممکن است در اثر هیبریداسیون قوی بین اوربیتال های  $Fe-3d$  و  $O-2p$  باشد. چگالی حالت های جزئی محاسبه شده برای ترازهای  $O-2p$  و  $Zn-3d$  و  $Fe-3d$  نشان دهنده نقش قابل توجه اوربیتال های  $Fe-3d$  و  $O-2p$  در خواص تراپردی و همچنین رفتار الکترون های ظرفیت نمونه های الایده است. چگالی حالت های مربوط به اسپین پایین مبین آن است که با افزایش درصد الایش گاف انرژی حذف می شود و در نتیجه نمونه خاصیت نیم فلزی خواهد داشت (شکل (۸-۵)). برای حالت های با اسپین بالا با افزایش درصد الایش انرژی گاف کاهش می یابد اما به طور کلی از بین نمی رود.

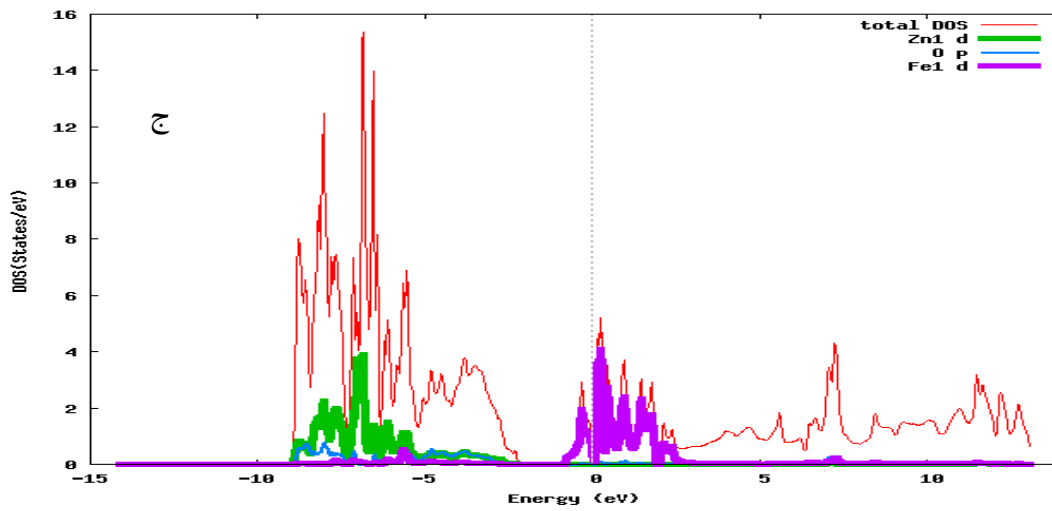
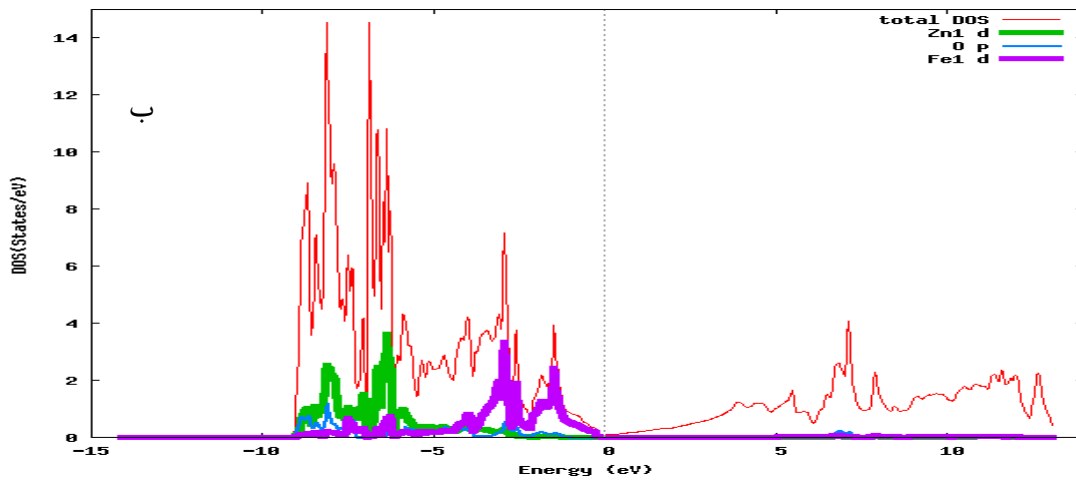
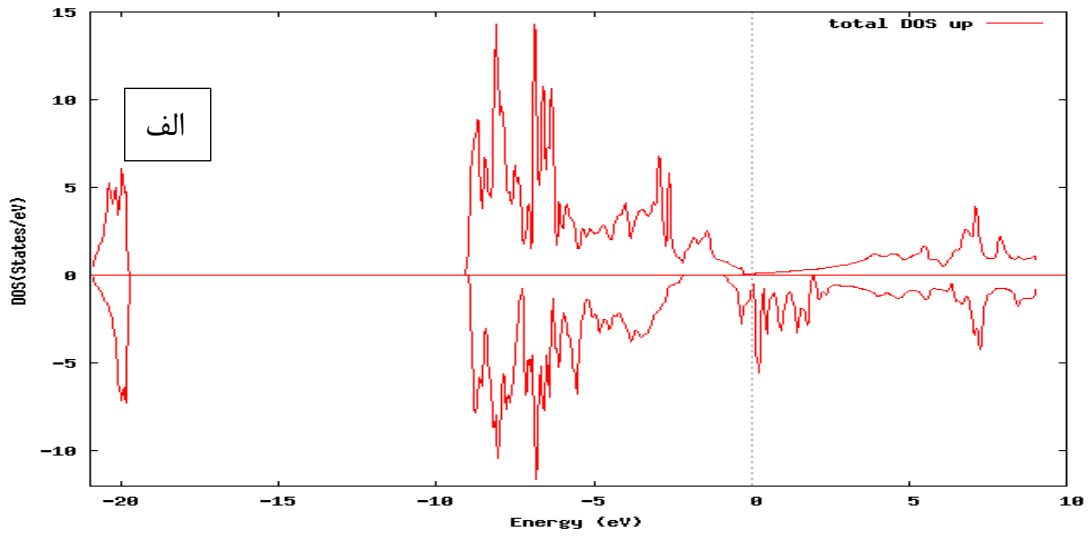


شکل (۸-۵): نمودار تغییر گاف انرژی با درصد الایش برای اکسید روی الایده با آهن

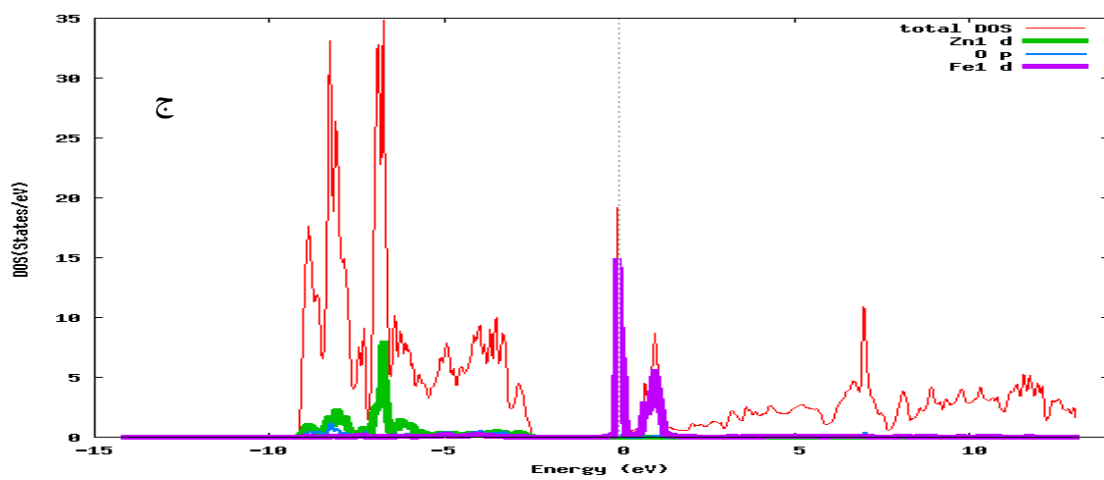
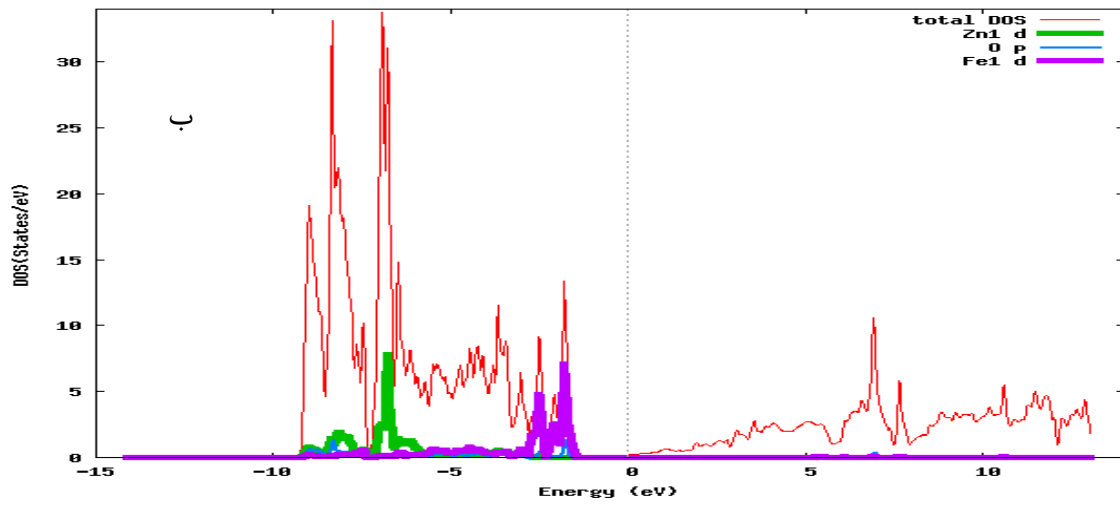
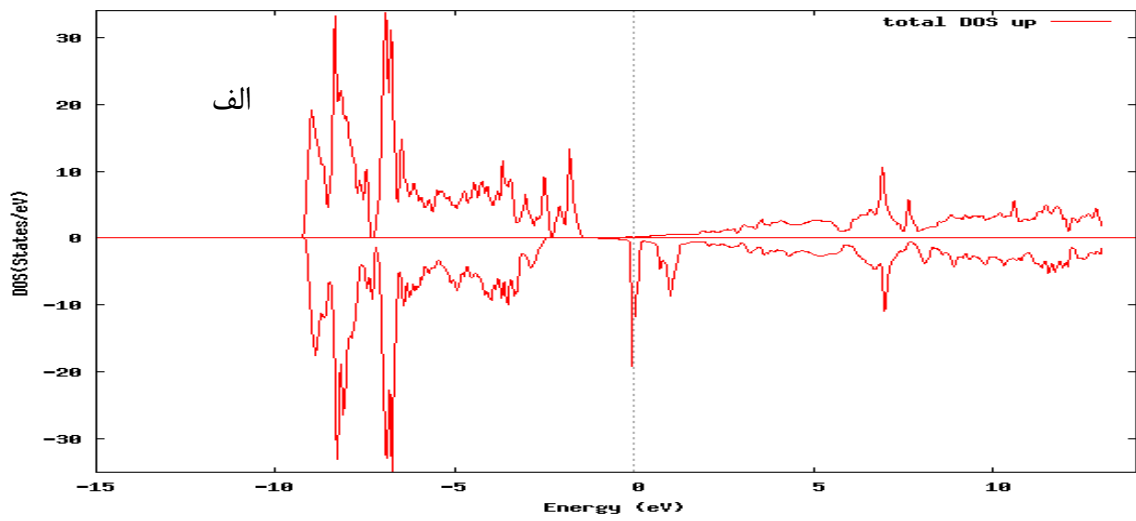
این نتایج نشان می دهد که با افزایش درصد الایش، اکسید روی خاصیت نیمه فلزی نیز از خود نشان می دهد. عبور تراز فرعی از میان حالت های با اسپین پایین مشخص کننده حالت نیم فلزی ماده است [۷۸]. این محاسبات نشان می دهند که حضور حالت های اسپینی در تراز فرمی مربوط به اوربیتال های  $3d$  اتم های آهن می باشد. برای حالت های اسپینی پایین حالت های موثر در قطبش اسپینی بیشتر در بازه انرژی ۱- تا ۲ الکترون ولت شکل گرفته اند. کوچک بودن چگالی حالت ها مربوط به اوربیتال های اتم های ناخالصی در ناحیه گاف انرژی نمونه ها در الایش های کم می تواند بیانگر این واقعیت باشد که پیوند بین اتم های ناخالصی و ماده میزبان ضعیفتر از پیوند بین اتم های اصلی ماده میزبان است [۷۹]. بررسی چگالی حالات جزئی محاسبه شده نشان می دهد که حالت های با اسپین پایین مربوط به اوربیتال های  $3d$  اتم روی در بازه انرژی ۵- تا ۹- الکترون ولت می



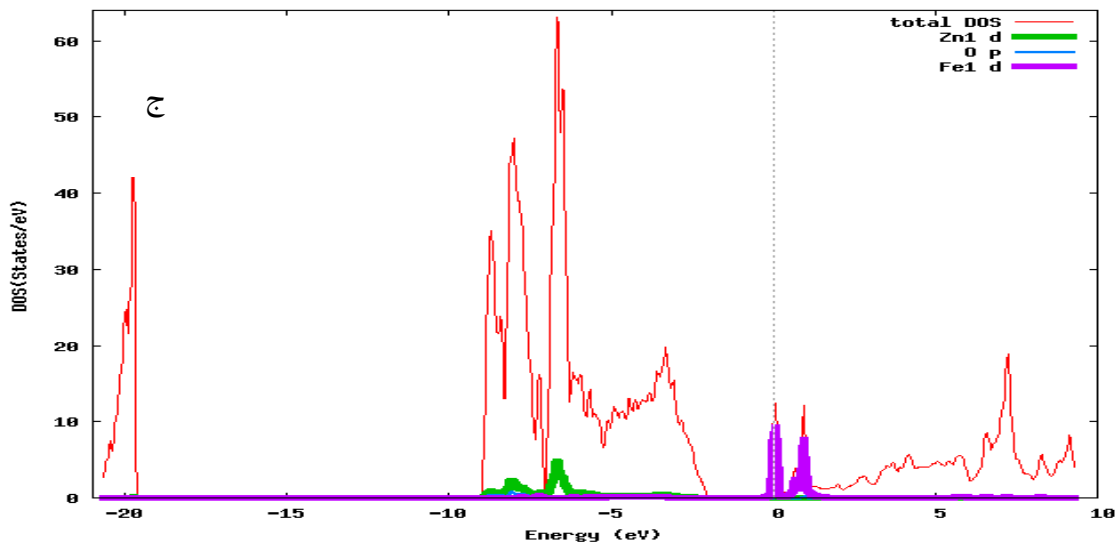
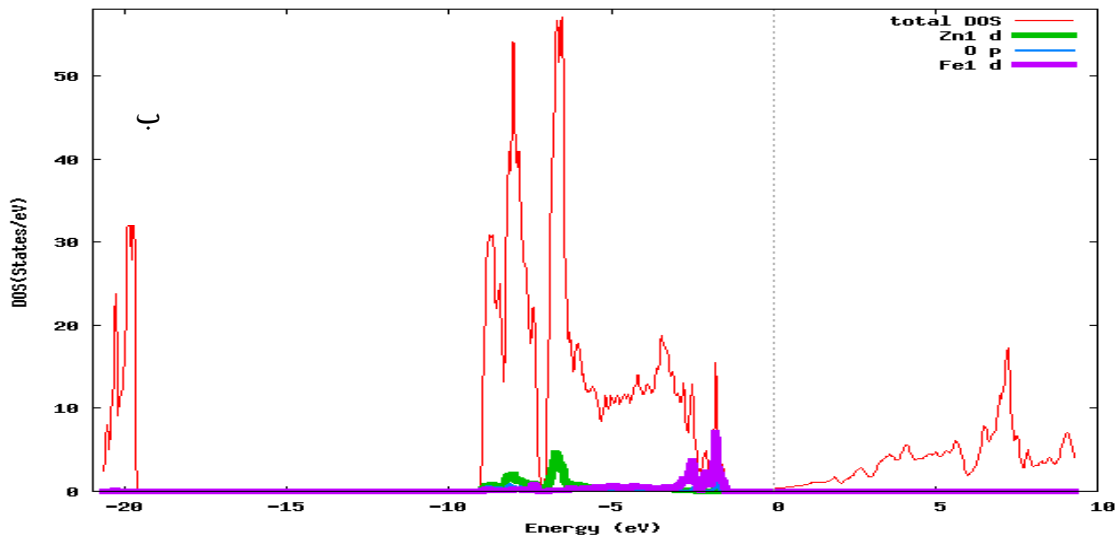
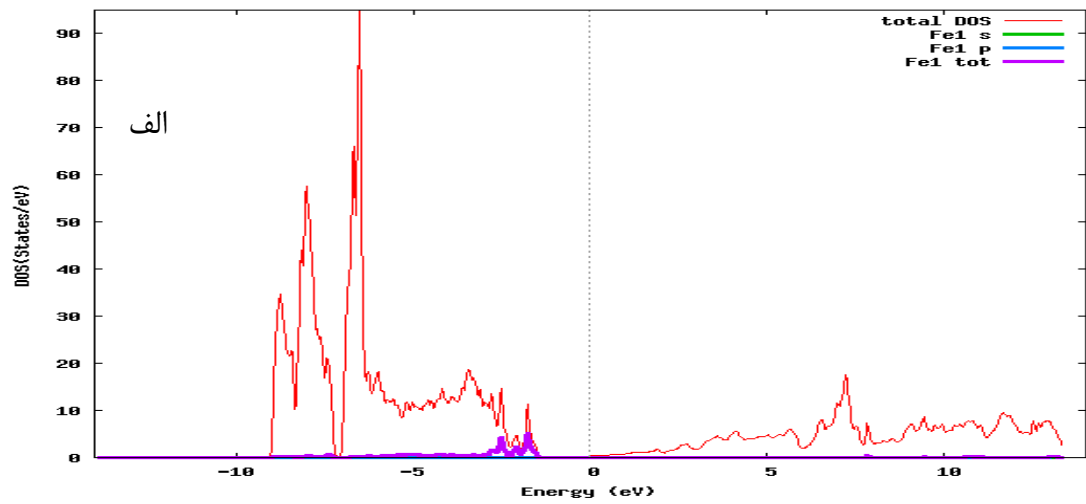
تواند نقش قابل توجهی روی خواص فیزیکی وابسته به الکترو نه‌های ظرفیت نمونه های مطالعه شده داشته باشد . در بازه انرژی ۵- تا ۰ الکترون ولت ترازهای ۲p اکسیژن بیشترین نقش را دارد. بنابراین خواص فیزیکی ترکیب در این بازه وابسته به اکسیژن است. در بازه انرژی ۱- تا ۳ الکترون ولت که شامل محدوده انرژی فرمی نیز می باشد ترازهای ۳d اتم آهن اثر بیشتری را در چگالی حالات سیستم بر عهده دارد . و اثر این ترازها قطبش اسپینی اکسید روی خالص است . برای حالت های با اسپین بالا در بازه انرژی ۸- تا ۴- الکترون ولت ترازهای ۳d اتم های روی نقش اصلی را در تشکیل چگالی حالتها ایفا می کنند و همچنین در بازه انرژی ۴ تا ۰ الکترون ولت ترازهای ۳d اتم های آهن نقش اصلی را در چگالی حالات به عهده دارند .



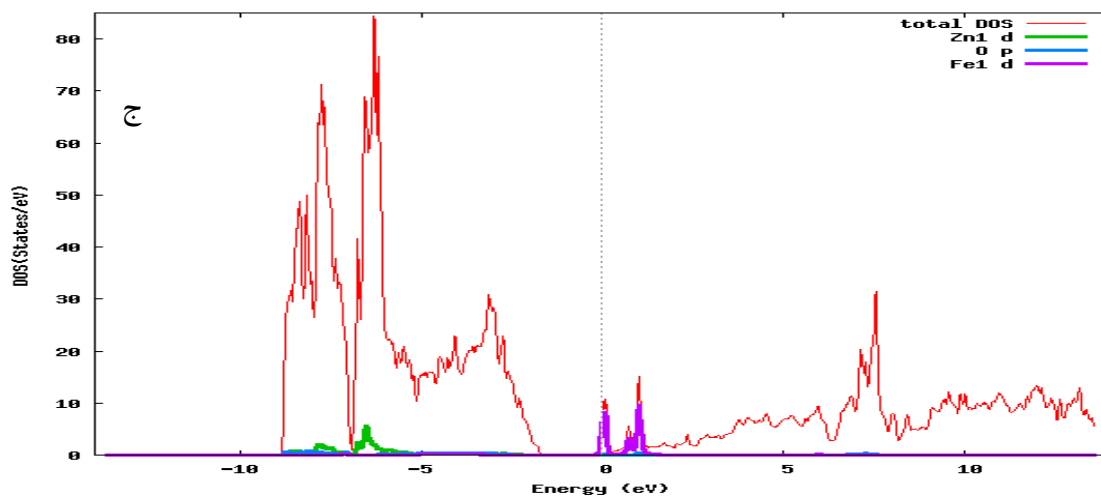
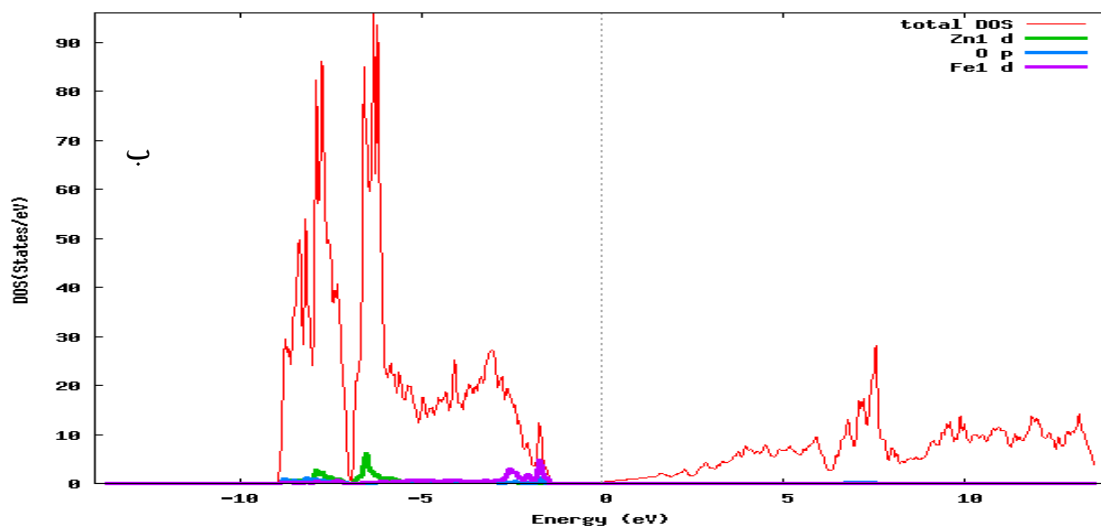
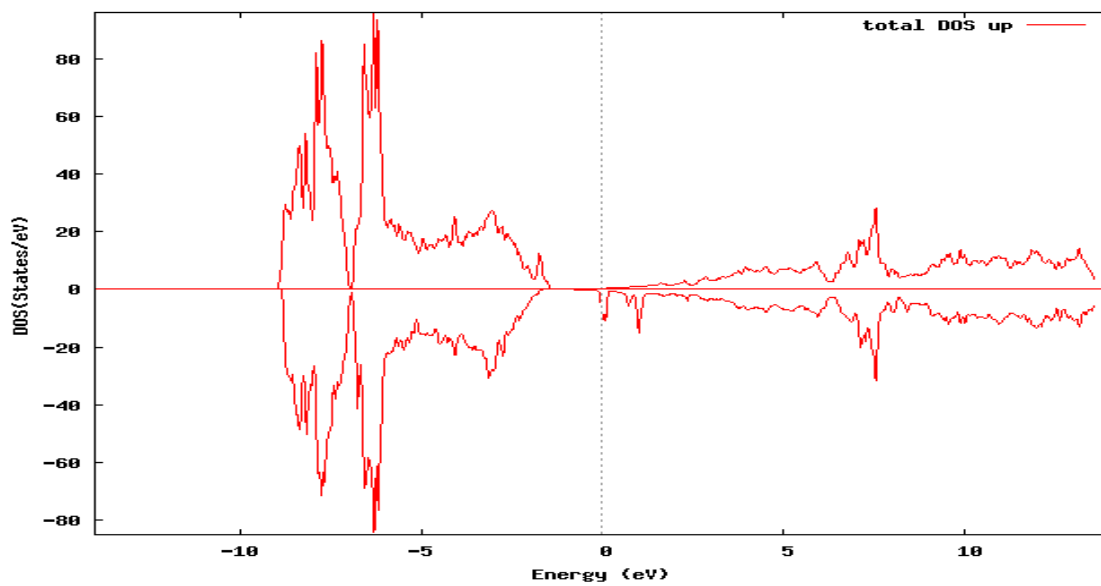
شکل (۵-۹): چگالی حالات مربوط به اکسید روی الاینده با آهن با آلیش ۲۵٪ (الف) چگالی حالات کلی با اسپین بالا و پایین ب) چگالی حالات کلی و جزئی با اسپین بالا ج) چگالی حالات کلی و جزئی با اسپین بالا برای اوربیتال های d اتم روی p اتم اکسیژن و d اتم آهن.



شکل (۵-۱۰): چگالی حالات مربوط به اکسید روی الاییده با آهن با آرایش ۵/۱۲٪ الف) چگالی حالات کلی با اسپین بالا و پایین ب) چگالی حالات کلی و جزئی با اسپین بالا ج) چگالی حالات کلی و جزئی با اسپین بالا برای اوربیتال های d اتم روی p اتم اکسیژن و d اتم آهن .



شکل (۵-۱۱): چگالی حالات مربوط به اکسید روی الاینده با آهن با آرایش ۶ ۲۵٪ الف) چگالی حالات کلی با اسپین بالا و پایین ب) چگالی حالات کلی و جزئی با اسپین بالا ج) چگالی حالات کلی و جزئی با اسپین بالا برای اوربیتال های d اتم روی p اتم اکسیژن و d اتم آهن.



شکل (۵-۱۲): چگالی حالات مربوط به اکسید روی الانیید با آهن با آرایش ۴/۱۶٪ الف) چگالی حالات کلی با اسپین بالا و پایین ب) چگالی حالات کلی و جزئی با اسپین بالا ج) چگالی حالات کلی و جزئی با اسپین بالا برای اوربیتال های d اتم روی p اتم اکسیژن و d اتم آهن.

بر هم کنش تبادلی قوی بین اوربیتال های d اتم ها ناخالصی و اوربیتال های p آنیون ماده میزبان در نیمرسانای آلایش شده منجر به شکافته شدن تراز  $d^3$  اتم ناخالصی به  $3$  تراز تبهگن ( $3d\epsilon$ ) و  $2$  تراز تبهگن ( $3d\gamma$ ) می شود. اوربیتال  $3d\epsilon$  اتم های ناخالصی با اوربیتالهای p اتم اکسیژن هیبرید<sup>۱</sup> می شوند و سطح انرژی آنها تغییر می کند در حالیکه اوربیتال های  $3d\gamma$  بدون اینکه برهمکنشی با لیگاند<sup>۲</sup> های اطراف داشته باشند سطح انرژی آنها بدون تغییر باقی می ماند [۸۰]. بنابر این همانطور که در شکل (۵-۱۳) نشان داده شده است اوربیتال های  $3$  تایی  $3d\epsilon$  در اثر هیبرید شدن با اوربیتال های p اتم O به دو حالت پیوندی<sup>۳</sup>  $t^b$  و آنتی پیوندی<sup>۴</sup>  $t^a$  تقسیم می شوند که حالت پیوندی در نوار ظرفیت و حالت آنتی پیوندی در نزدیک نوار رسانش قرار می گیرد. اوربیتال های دو تایی  $3d\gamma$  بدون اینکه با اوربیتال های اطراف خود هیبرید شوند سطح انرژی آنها ثابت باقی مانده و در میان گاف نواری قرار میگیرند که به این حالت ها, حالت های غیرپیوندی<sup>۵</sup>  $e$  می گویند.

---

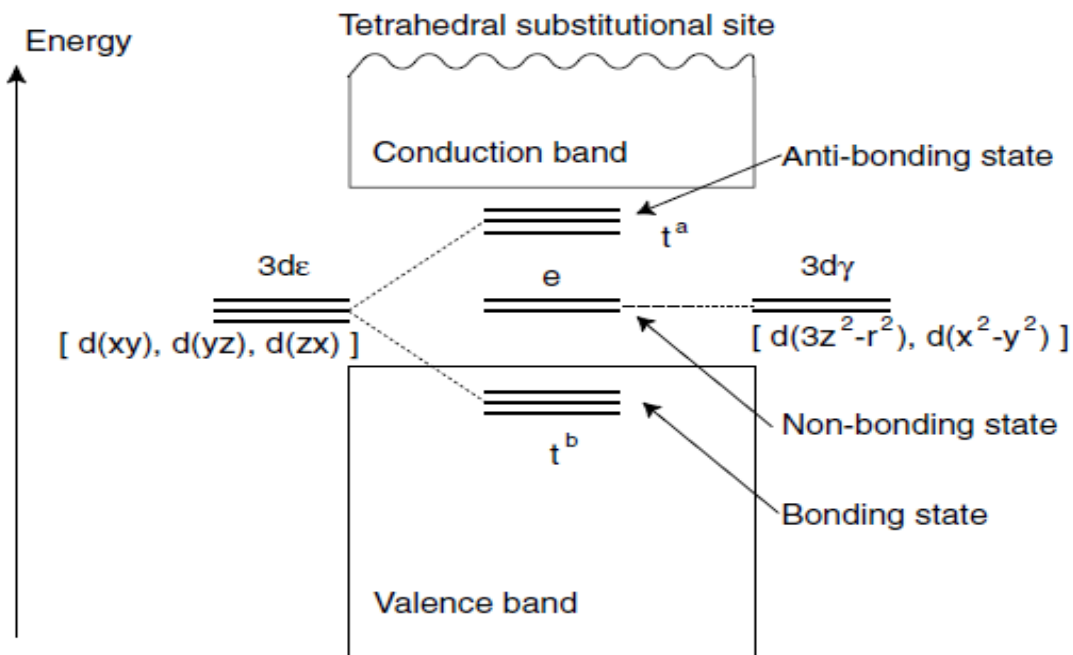
<sup>۱</sup> Hybrid

<sup>۲</sup> Ligand

<sup>۳</sup> Bonding state

<sup>۴</sup> Anti - Bonding state

<sup>۵</sup> Non - Bonding state

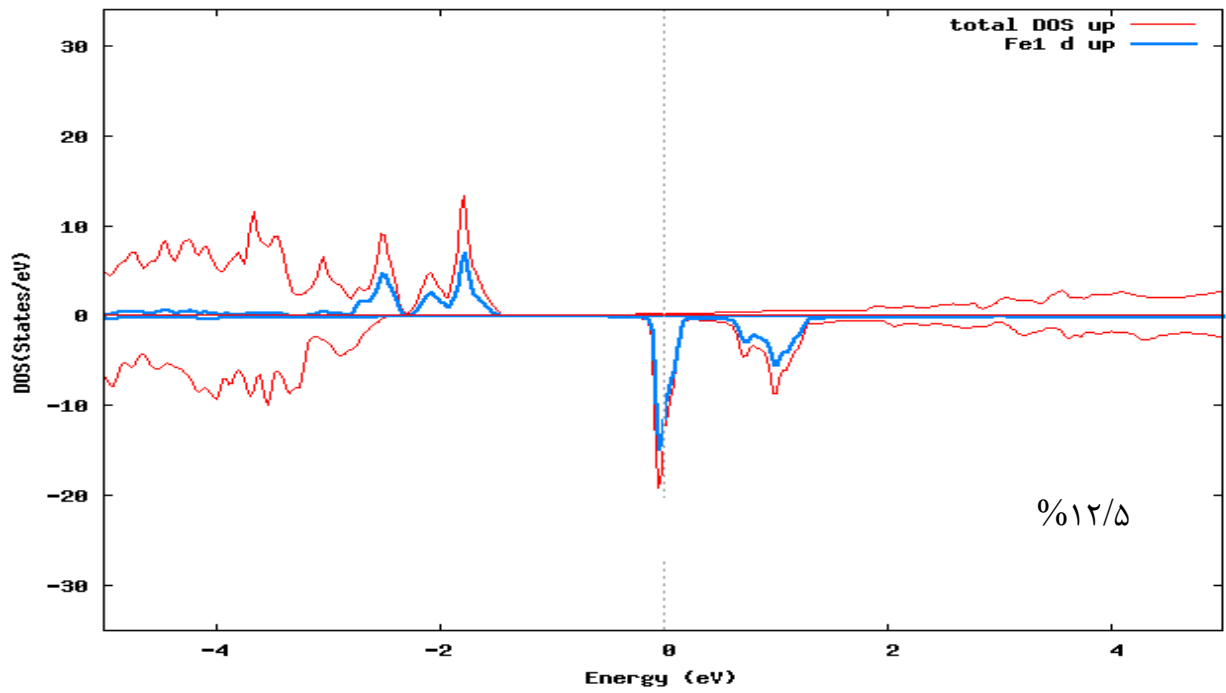
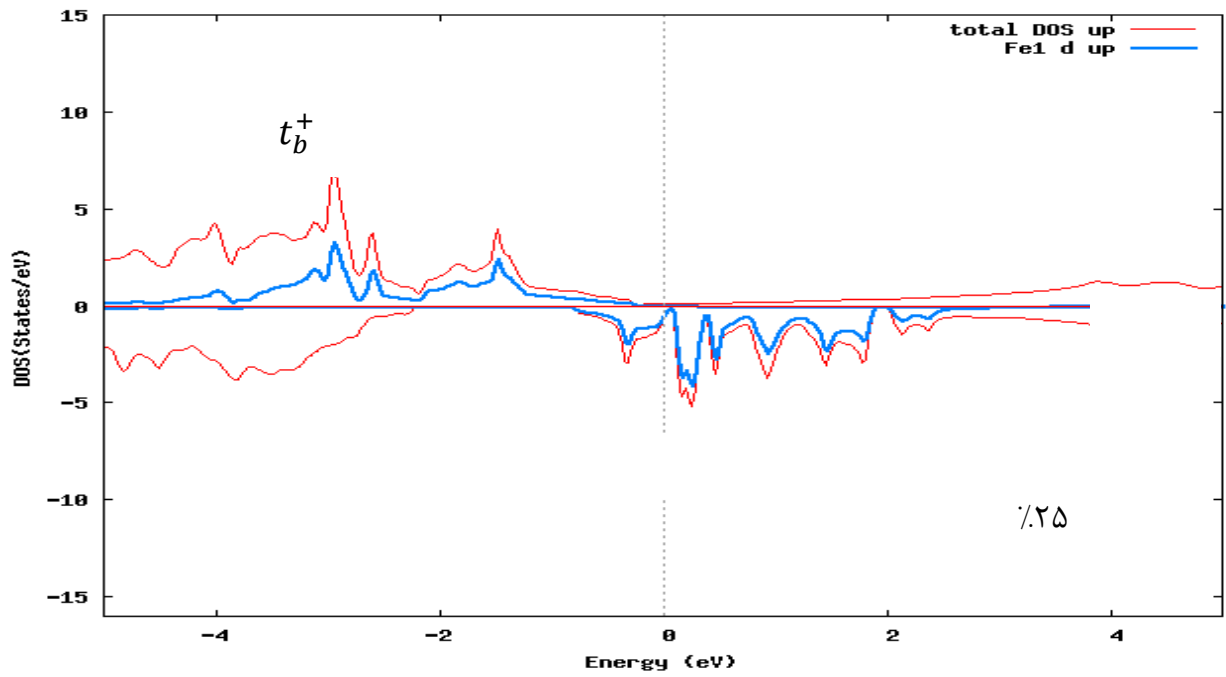


شکل (۵-۱۳): شکافتگی اوربیتال  $3d\gamma$  و اوربیتال  $3d\epsilon$  اتم ناخالصی در نوار ظرفیت و گاف نواری نیمرسانای میزبان و نمایش جایگاه حالت‌های پیوندی و غیر پیوندی و آنتی پیوندی [۸۰].

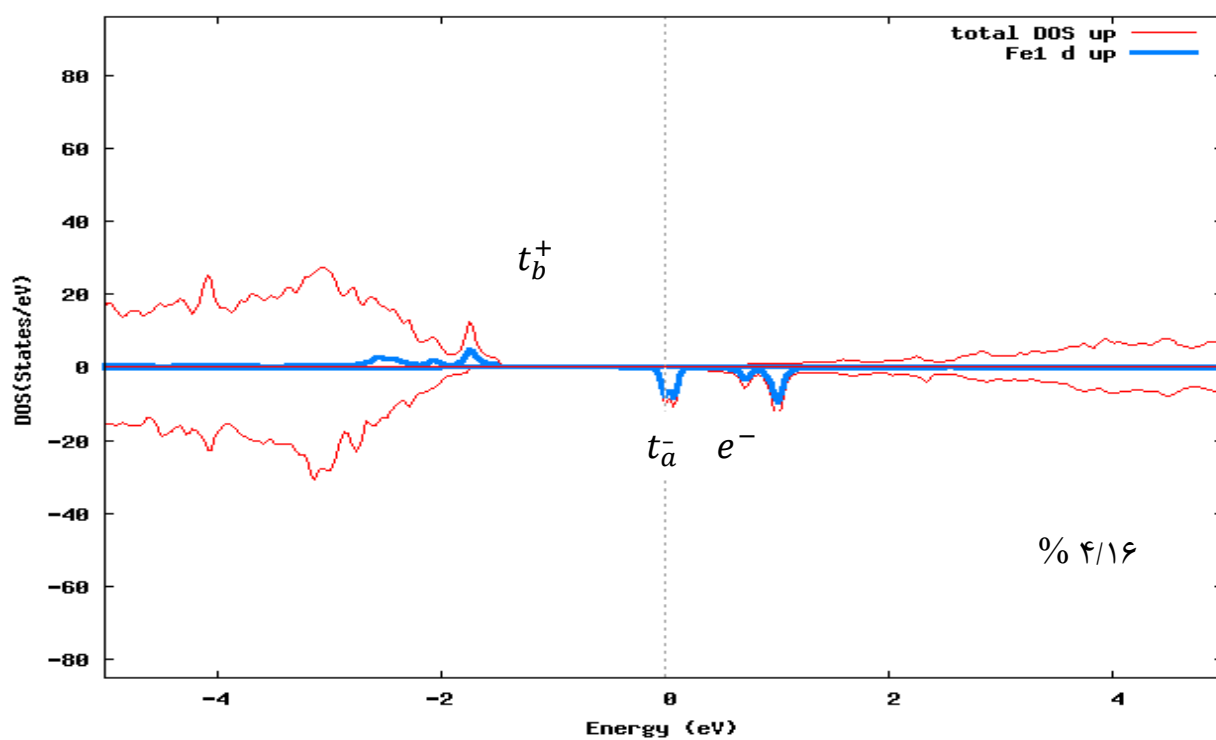
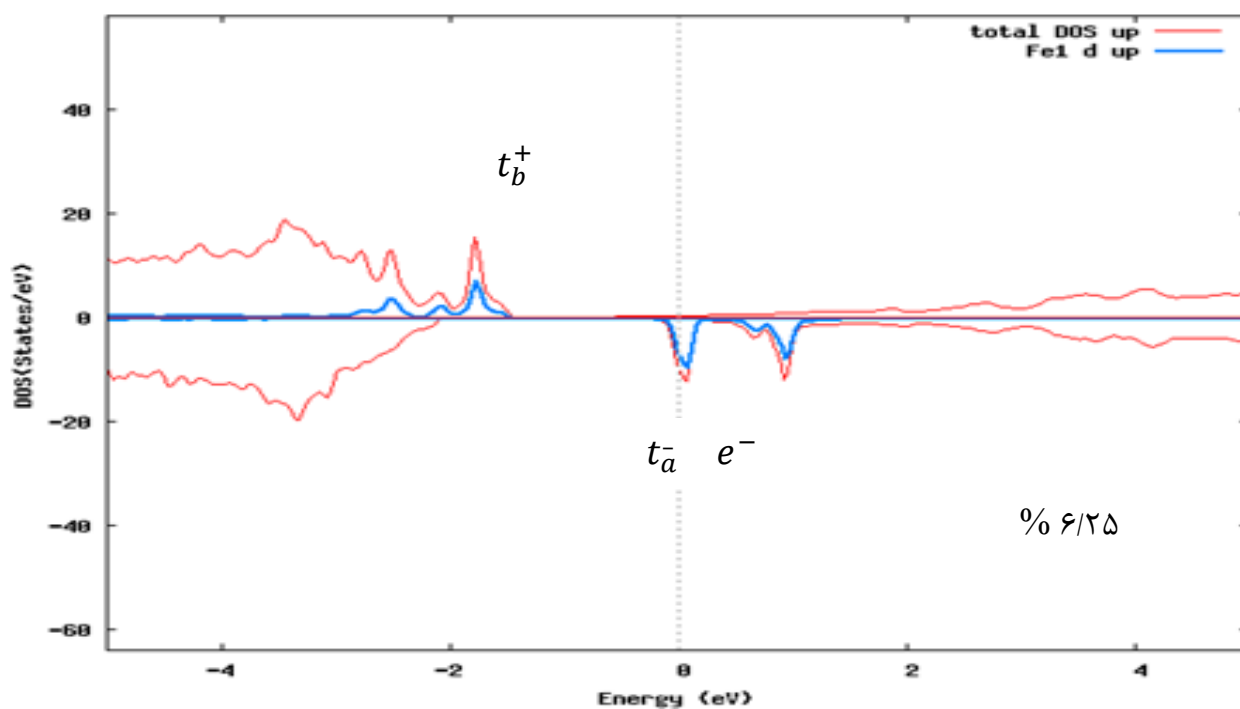
در شکل‌های (۵-۱۴) و (۵-۱۵) چگالی حالات کلی و جزئی برای آرایش‌های مختلف آهن و نقش اوربیتال  $3d$  اتم آهن در چگالی حالات اکسید روی ترسیم شده و بعضی از حالت‌های پیوندی و آنتی پیوندی و غیر پیوندی نیز مشخص شده‌اند. همانطور که در این شکل‌ها دیده می‌شود اوربیتال‌های  $3d$  مربوط به ناخالصی آهن هم در نوار ظرفیت و هم در نوار رسانش اکسید روی ظاهر شده‌اند. برای چگالی حالت‌های مربوط به اسپین بالا حالت‌های پیوندی و غیر پیوندی زیر سطح فرمی در نوار ظرفیت قرار گرفته‌اند و توسط دو الکترون کاملاً پر می‌باشند. با افزایش درصد آرایش چگالی حالت‌های پیوندی در نوار ظرفیت کاهش می‌یابند. برای چگالی حالت‌های با اسپین پایین حالت‌های آنتی پیوندی و غیر پیوندی در تراز فرمی قرار می‌گیرند که توسط یک یا دو الکترون پر می‌شوند. با افزایش درصد آرایش تا ۱۲/۵ درصد چگالی این حالت‌ها افزایش می‌یابند. عدم تقارن چگالی حالات

برای اسپین بالا و پایین در تمام درصد های الایش آهن نشان دهنده قطبش اسپینی و نظم فرو مغناطیسی ماده اکسید روی می باشد . با افزایش درصد آلیش با توجه به افزایش قطبش اسپینی ممان مغناطیسی افزایش می یابد . افزایش درصد ناخالصی می تواند منجر به کاهش گاف نواری نیز شود . برای حالت های با اسپین بالا اوربیتال ۳d ناخالصی آهن باعث قطبش اسپینی نشده و هیچ حالتی در تراز فرمی نداریم و به علت وجود گاف حالت نیمه رسانایی داریم ولی برای اسپین پایین به علت قطبش اسپینی تراز ۳d ناخالصی در تراز فرمی گاف از بین رفته و ماده به علت نداشتن گاف رسانایی از خود نشان می دهد . همانطوری که قبلا اشاره شد به چنین رفتاری که در آن یک نوع اسپین (اسپین پایین) در تراز فرمی به طور کامل و یا جزئی پر بوده و قطبش اسپینی برای آن ۱۰۰٪ است و اسپین با جهت مخالف (اسپین بالا) به طور کامل خالی است و توسط یک گاف از هم جدا شده اند، رفتار نیم - فلزی می گویند [۸۱،۸۲]. این رفتار نشان دهنده آن است که رسانش برای الکترون های با اسپین پایین به راحتی انجام می شود ولی برای الکترون های با اسپین بالا اینگونه نیست . بنابراین رسانش در مواد مغناطیسی ناشی از دو نوع الکترون با اسپین بالا و پایین است که از این رفتار می توان برای ایجاد یک جریان قطبیده اسپینی در صنایع اسپینترونیک استفاده نمود .





شکل (۵-۱۴): چگالی حالت های کلی با اسپین بالا و پایین مربوط به آلایش آهن در درصدهای ۲۵، ۱۲/۵ و چگالی حالت های جزئی مربوط به اوربیتال ۳d اتم های ناخالصی آهن



شکل ( ۵-۱۵ ): چگالی حالت های کلی با اسپین بالا و پایین مربوط به آلایش آهن در درصدهای ۴/۱۶ ، ۶/۲۵ و چگالی حالت های جزئی مربوط به اوربیتال ۳d اتم های ناخالصی آهن

کمیت مهم دیگری که از چگالی حالات سیستم بدست می آید، میزان پایداری حالت نیم - فلزی است که گاف نیم - فلزی نامیده می شود و به صورت کمینه انرژی لازم برای وارونی اسپین یک الکترون در تراز فرمی تعریف می شود [۸۳]. اندازه گاف نواری بین بیشینه نوار ظرفیت  $E_V$  و کمینه نوار هدایت  $E_C$  با تراز فرمی میزان پایداری رفتار نیم - فلزی آلایش های ذکر شده را مشخص می کند [۸۴، ۸۵] به عبارت دیگر کمینه دو مقدار  $E_C - E_V$  و  $E_C - E_F$  گاف نیم - فلزی ترکیبات مورد نظر را تعیین می کند [۸۴]. مقادیر این گاف که در جدول (۵-۶) ارائه شده است برای آلایشات مورد نظر مشخص کننده میزان تمایل الکترون ها برای چرخش اسپینی در تراز فرمی است و هر چه مقدار آن کوچکتر باشد احتمال بروز چرخش اسپینی بیشتر می باشد و انتقال الکترون از حالت با اسپین پایین به حالت با اسپین بالا با سهولت بیشتری اتفاق می افتد. برای نمونه مقدار گاف نیم - فلزی برای آلایشهای ۴.۱۶٪ و ۶.۲۵٪ و ۱۲.۵٪ و ۲۵٪ آهن به ترتیب ۰.۲۴۴ و ۰.۲۳ و ۰.۲۰۶ و ۰ الکترون ولت می باشد. مقدار گاف نیم - فلزی با افزایش غلظت کاهش می یابد و این موضوع احتمال بروز چرخش اسپینی و در نتیجه پایداری رفتار نیم - فلزی را افزایش می دهد.

اندازه گاف نواری بین قله نوار ظرفیت و انتهای نوار رسانش اسپین اقلیت به عنوان گاف اسپینی اقلیت تعریف می شود [۸۶] مقادیر این پارامتر برای ترکیبات مورد مطالعه در جدول (۵-۶) ارائه شده است. برای تشکیل یک فرومغناطیس نیم - فلز واقعی وجود یک گاف اسپینی اقلیت لازم است اما وجود این گاف برای رفتار نیم - فلزی به تنهایی کافی نمی باشد و علاوه بر آن باید تراز فرمی در این گاف وجود داشته باشد و همچنین گاف نیم - فلزی نیز مخالف صفر باشد [۸۴].

جدول (۵-۶) : بعضی از پارامترهای محاسبه شده از چگالی حالات

گاف اسپینی اقلیت	$E_C - E_F$	$E_F - E_V$	درصد آرایش آهن
۱/۴ eV	۲/۹۴ eV	۰ eV	٪۲۵
۲/۲ eV	۲/۸۵ eV	۰/۲۰۶ eV	٪۱۲/۵
۱/۹۳ eV	۲ eV	۰/۲۳ eV	٪۶/۲۵
۱/۵۱ eV	۱/۷۸ eV	۰/۲۴۴ eV	٪۴/۱۶

## ۵-۶) نتیجه گیری

نیاز به استفاده همزمان از خواص اپتوالکترونی و مغناطیسی مواد باعث شده است تا با آرایش درصد کمی از یک فلز واسطه به درون یک نیمرسانای مناسب، بتوان این مواد را در صنایع اپتوالکترونیک و اسپینترونیک مورد استفاده قرار داد. لذا در این پایان نامه، با استفاده از بستر ارزشمند نظریه تابعی چگالی به بررسی خواص ساختاری و مغناطیسی نیمرسانا و نیمرسانای مغناطیسی رقیق شده اکسید روی که دارای گاف نواری پهن بوده و با یون های مغناطیسی CO, Mn و Fe آرایش یافته است پرداخته شده است. با محاسبات انجام گرفته نشان دادیم که اکسید روی خالص فاقد خصلت مغناطیسی است. آرایش اکسید روی بواسطه یونهای مغناطیسی باعث شکافتگی اوربیتال d ناخالصی و ایجاد ترازهای جدید در تراز فرمی شده و ضمن کاهش انرژی گاف، به نیمه رسانا خصلت مغناطیسی می دهد. نظم مغناطیسی در هر درصد آرایش با محاسبه انرژی کل برای همه فازها و مقایسه آنها بدست آمده است. این نظم برای آهن در همه آرایشها فرو مغناطیس و برای کمتر از ۳۳/۳ درصد کبالت آنتی فرو مغناطیس و بالاتر از ۳۳/۳ درصد کبالت فرو مغناطیس بوده و برای همه آرایشهای منگنز نظم مغناطیسی آنتی فرو مغناطیس بدست آمد. بنابراین یون های آهن برای ساخت قطعات اسپینترونیک کاندیدای بهتری است. مقایسه ممان های مغناطیسی کل نشان می دهد که آرایش ۸/۳۳ درصد آهن بیشترین مقدار ممان مغناطیسی را داراست. مقایسه چگالی حالات بدست آمده نشان دهنده رفتار نیم فلزی نیمه رسانای مغناطیسی است. مقدار گاف نیم - فلزی با افزایش غلظت کاهش می یابد و این موضوع احتمال بروز چرخش اسپینی و در نتیجه پایداری رفتار نیم - فلزی را افزایش می دهد.

- [١] S.Sze. M(١٩٣٦) “ **Semiconductor devices, physics and technology** ” , John Wiley & Inc. Publication
- [٢] J.Singh (١٩٩٥) “**Semiconductor optoelectronics - physics and technology**”, McGraw, USA ,٦٩-٧٥
- [٣] N. W. Ashcroft (١٩٧٦) “ **Solid state physics** ”, Saunders college publishing
- [٤] C. Kittel, “**Introduction to solid state physics**”, J.wiley
- [٥] B .D Cullity, C. D Geraham. (٢٠٠٩) , “**Introduction to magnetic materials** ”, vol ٢, Wiley
- [٦] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand(٢٠٠٠), Science ٢٨٧ ١٠١٩
- [٧] Miaojuan. R, Xianyang. F, Ping. L, Xiaojing. L, Zhong. Z. (٢٠١١)“ A first-principles study of ferromagnetism in Pd-doped ZnO” **Solid State Communications** ١٥١ ٨٦٤-٨٦٦
- [٨] Yingzi. P , Dexuan. H, Haiping. H, Yuan. L, Lingwei. L, Huawen. W, Zhenghong , “Characterization of ZnO:Co particles prepared by hydrothermal method for room temperature magnetism” **Journal of Magnetism and Magnetic Materials** .
- [٩] Faheem. A, Shalendra. K, Nishat. A, Bon H. K., Chan. G. L(٢٠١١) “Doping effects of Co<sup>٢+</sup> ions on structural and magnetic properties of ZnO nanoparticles ” **Microelectronic Engineering**.
- [١٠] PrashantK. S, RanuK. D, AvinashC. P(٢٠٠٩)“ Doping dependent room-temperature ferromagnetism and structural properties of dilute magnetic semiconductor ZnO :Cu<sup>٢+</sup> nanorods” **Journal of Magnetism and Magnetic Materials** ٣٢١ ٤٠١-٤٠٥
- [١١] Bunn. C. W (١٩٣٥) , Proc. Phys. Soc. London ٤٧- ٨٣٥.

- [12] A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Smiya, K. Ohtani, S. F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, K. Koinuma, M. Kawasaki, (2005), Nat. **Mater.** 4 42.
- [13] O. Dulub, L. A. Boatner, U. Diebold (2002), Surf. **Sci.** 519 201.
- [14] J. C. Phillips (1973), Bonds and Bands in Semiconductors, Academic, New York.
- [15] D. R. Lide (Ed.), CRC Handbook of Chemistry and Physics, 73rd Edition, CRC Press, New York, 1992.
- [16] T. Kogure, Y. Bando, J. Electron Microsc. 47 (1993) 79-83.
- [17] A. B. M. A. Ashrafi, A. Ueta, A. Avramescu, H. Kumano, I. Suemune, Y. W. Ok,  
T. Y. Seong(2000), Appl. Phys. **Lett.** 76 -550.
- [18] C. H. Bates, W. B. White, R. Roy(1962), Science 137- 993.
- [19] J. E. Jaffe, J. A. Snyder, Z. Lin, A. C. Hess(2000), Phys. Rev. **B** 62 - 1660.
- [20] J. R. Chelikowsky(1977), Solid State Commun. 22 -351.
- [21] U. Rossler, Phys. Rev. 184 (1969) 733.
- [22] S. Bloom, I. Ortenburger(1973), Phys. Stat. Sol. **(b)** 58 -561.
- [23] M. Usuda, N. Hamada, T. Kotani, M. van Schilfgaarde(2002), Phys. Rev. **B** 66- 125101.
- [24] S. Adachi(2005), “ Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors”, **John Wiley and .Sons, Ltd, West Sussex, England.**
- [25] D. I. Florescu, L. G. Mourokh, F. H. Pollak, D. C. Look, G. Cantwell, X. Li, J. Appl. Phys. 91 (2002) 890.

- [26] B. K. Meyer, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram,
- [27] T. Makino, C. H. Chia, N. T. Tuan, H. D. Sun, Y. Segawa, M. Kawasaki, A. Ohtomo, K. Tamura, H. Koinuma(2000), Appl. Phys. Lett. 77-975.
- [28] K. Ogata, K. Koike, T. Tanite, T. Komuro, F. Yan, S. Sasa, M. Inoue, M. Yano, J. Cryst. Growth 251 (2003) 623.
- [29] D. I. Florescu, L. G. Mourokh, F. H. Pollak, D. C. Look, G. Cantwell, X. Li, J(2002), Appl. Phys. 91-890.
- [30] W. N. Lawless, T. K. Gupta, J(1986), Appl. Phys. 60-607.
- [31] V. A. Coleman, J. E. Bradby, C. Jagadish, P. Munroe, Y. W. Heo, S. J. Pearton, D. P. Norton, M. Inoue, M. Yano(2005), Appl. Phys. Lett. 86-203105.
- [32] D. C. Look, B. Clafin, Y. I. Alivov, S. J. Park(2004), Phys. Stat. Sol. (a) 201-2203.
- [33] P. Kacman(2001), Semicond. Sci. Technol. 16, R25.
- [34] J. K. Furdyna(1988), J. Appl. Phys. 64, R29.
- [35] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von olnár, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, and D. M. Treger(2001), Science 294, 1488.
- [36] D. P. Norton , S. J. Pearton (2006), “Ferromagnetism in ZnO Doped with Transition Metal Ions”
- [37] S. J. Pearton, C. R. Abernathy, M. E. Overberg, G. T. Thaler, D. P. Norton, N. Theodoropoulou, A. F. Hebard, Y. D. Park, F. Ren, J. Kim, and L. A. Boatner, J(2003). Appl. Phys. 93, 1.
- [38] J. M. D. Coey, M. Venkatesan, and C. B. Fitzgerald(2005), Nat. Mater. 4,173



- [३१] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand(२०००), **Science** २८७, १०११
- [३०] C. Liu, F. Yun, and H. Morkoç, J. Mater. Sci.: Mater. In Electronics (in press).
- [३१] K. Sato, and H. Katayama-Yoshida, Jpn J(२००१). **Appl. Phys.** ३०, L६६१.
- [३२] K. Sato, and H. Katayama-Yoshida(२००१), **Physica E** १०, २६१.
- [३३] H. Katayama-Yoshida, and K. Sato(२००३), **Physica B** ३२७, ३३७ .
- [३४] K. Sato, and H. Katayama-Yoshida(२००१), **Physica B** ३०८, १०४ .
- [३६] T. Yamamoto, and H. Katayama-Yoshida, Jpn. J(१९९९). **Appl. Phys.** ३८, L१६६.
- [३६] K. Sato, and H. Katayama-Yoshida, **Semicond(२००२). Sci. Technol.** १७, ३६७ .
- [३७] K. Sato, and H. Katayama-Yoshida(२००१), **Jpn. J. Appl. Phys.** ३०, L३३४.
- [३८] K. Sato, and H. Katayama-Yoshida(२००१), **Physica B** ३०८, १०४.
- [३९] T. Fukumura, Y. Yamada, H. Toyosaki, T. Hasegawa, H. Koinuma, and M. Kawasaki(२००४), **Appl. Surf. Sci.** २२३, ६२.
- [४०] S. J. Pearton, W. H. Heo, M. Ivill, D. P. Norton, and T. Steiner(२००४), **Semicond. Sci. Technol.** १९, R६९.
- [४१] M. Venkatesan, C. B. Fitzgerald, J. G. Lunney, and J. M. D. Coey(२००४), **Phys. Rev. Lett.** ९३, १७७२०६.
- [४२] K.W. Nielsen, J. B. Phillip, M. Opel, A. Erb, J. Simon, L. Alff, and R. Gross, **Superlatt. Micro.** (in press).
- [४३] T. Fukumura, H. Toyosaki, and Y. Yamada(२००६), **Semicond. Sci. Technol.** २०, S१०३.

[54] A. C. Tuan, J. D. Bryan, A. B. Pakhomov, V. Shutthanandan, S. Thevuthasan, D. E. McCready, D. Gaspar, M. H. Engelhard, J. W. Rogers, Jr., K. Krishnan, D. R. Gamelin, and S. A. Chambers(2004), *Phys. Rev. B* **70**, 054424.

[55] N. Jedrecy, H. J. von Bardeleben, Y. Zheng, and J.-L. Cantin(2004), *Phys. Rev. B* **69**, 041308.

[56] D. P. Norton, M. E. Overberg, S. J. Pearton, K. Pruessner, J. D. Budai, L. A. Boatner, M. F. Chisholm, J. S. Lee, Z. G. Khim, Y. D. Park, and R. G. Wilson(2003), *Appl. Phys. Lett.* **83**.

[57] T. Fukumura, Z. Jin, M. Kawasaki, T. Shono, T. Hasegawa, S. Koshihara, and H. Koinuma(2001), *Appl. Phys. Lett.* **78**, 958.

[58] T. Fukumura, Z. Jin, A. Ohtomo, H. Koinuma, and M. Kawasaki(1999), *Appl. Phys. Lett.* **75**, 3366.

[59] Z. Jin, T. Fukumura, M. Kawasaki, K. Ando, H. Saito, T. Sekiguchi, Y. Z. Yoo, M. Murakami, Y. Matsumoto, T. Hasegawa, and H. Koinuma(2001), *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3824.

[60] X. M. Cheng, and C. L. Chien, J(2003). *Appl. Phys.* **93**, 7876.

[61] T. Fukumura, Y. Yamada, H. Toyosaki, T. Hasegawa, H. Koinuma, and M. Kawasaki(2004), *Appl. Surf. Sci.* **223**, 62.

[62] S. J. Pearton, W. H. Heo, M. Ivill, D. P. Norton, and T. Steiner(2004), *Semicond. Sci. Technol.* **19**, R59.

[63] R. G. Parr, W. Yang, (1998), "Density functional theory for atoms and molecules", **oxford univercity press, vol. 338, pp. 1-13**

[64] R. G. Parr, W. Yang, (1998), "Density functional theory for atoms and molecules", **vol. 338, axford univercity press, pp. 47-69**

[65] Kieron Burke and friends (2003), "The ABC of DFT", Department of Chemistry, Rutgers University, , vol. 117, pp. 37-48

[۶۶] S. Cottenier. (۲۰۰۴) “Density Functional Theory and the Family of (L)APW-methods:a step-by-step introduction” ,vol. ۱.۰۵

[۶۷]W.Kohn,L.J. Sham (۱۹۶۵) , “Self-consistent equation including exchange and correlation effects”, **Phys.Rev** ۱۴۰,۴A

[۶۸]جلالی اسد ابادی س (۱۳۸۱)، پایان نامه دکتری: "ظرفیت ترکیبات f - الکترونی از تحلیل محاسبات گرادیان های میدان الکتریکی " ، دانشکده فیزیک ، دانشگاه صنعتی اصفهان

[۶۹] Pete. Blaha, Karlheinz. Schwarz, Georg. Madsen, Dieter. Kvasnicka (۲۰۱۰), “User’s Guide, WIEN۲k ۱۰.۱ ”, **Vienna University of Technology, Austria, pp ۱. Inst.**

[۷۰] L. D. Marks (۲۰۰۴), “ Optimization Notes ”

[۷۱] ppG.C. Zhou, L.Z. Sun, J.B. Wang, X.L. Zhong, Y.C. Zhou (۲۰۰۸), “Evolution of the bonding mechanism of ZnO under isotropic compression: A first-principles study ” **Physica B** ۴۰۳ ۲۸۳۲-۲۸۳۷

[۷۲] J.E. Jaffe, J.A. Snyder, Z. Lin, A.C. Hess(۲۰۰۰), **Phys. Rev. B** ۶۲ - ۱۶۶۰.

[۷۳] M. R. Benam, M. Hezari, F. Shayan(۲۰۱۱), “First principle study of the effect of Co substitution on the magnetic and electronic properties of wz-ZnO”, **International Journal of the Physical Sciences Vol. ۶(۵), pp. ۱۱۱۲-۱۱۱۷**

[۷۴] Shengqiang Zhou a, K. Potzger a, Qingyu Xu a,b, G. Talut a, M. Lorenz c, W. Skorupa a, M. Helm a(۲۰۰۹), “Ferromagnetic transition metal implanted ZnO: A diluted magnetic semiconductor” ,**Vacuum** ۸۳ S۱۳-S۱۹

[۷۵] T. FUKUMURA, Z. JIN, M. KAWASAKI, T. SHONO, T. HASEGAWA, S . KOSHIHARA and H. KOINUMA,**Appl. Phys. Lett.** ۷۸ (۲۰۰۱) ۹۵۸.

[۷۶] [۴]. K. SATO and H. KATAYAMA-YOSHIDA, **Jpn. J. Appl. Phys.** ۴۰ (۲۰۰۱) L۳۳۴.

[۷۷] S . W. YOON, S . -B. CHO, S . C. WE, S . YOON, B. J .SUH, H. K. SONG and Y. J . SHIN, **J. Appl. Phys.** ۹۳ (۲۰۰۳) ۷۸۷۹.

[<sup>٧٨</sup>] Hongxia Wang, Yu Yan, Y. Sh. Mohammed, Xiaobo Du, Kai Li, Hanmin Jin, (٢٠٠٩), “The role of Coimpurities and oxygen vacancies in the ferromagnetism of Co-doped SnO<sub>2</sub>:GGA and GGA+U studies”, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, ٣٢١, pp.٣١١٤–٣١١٩

[<sup>٧٩</sup>] Chang-wen Zhang, Pei-ji Wang, Ping Li (٢٠١١), “Ferromagnetic ordering of carbon doped GaN semiconductor: First-principles prediction” **Solid State Sciences** ١٣, ٤٨٠e٤٨٣

[<sup>٨٠</sup>] sato K. Sato, H. Katayama-Yoshida (٢٠٠٢), “First principles materials design for semiconductor spintronics”, **Semicond. Sci. Technol.** ١٧ (٢٠٠٢) ٣٦٧–٣٧٦

[<sup>٨١</sup>] Li, Jie Shi and Bang, Gui Liu. (٢٠٠٧), *Phys. Rev. B* ٧٦, ١١٥٢٠١

[<sup>٨٢</sup>] F. Jaroslav, A. Matos-Abiague, Ch. Ertler, P. Stano, Igor Zutic, “*SEMICONDUCTOR SPINTRONICS*”, **Institute for Theoretical Physics, University of Regensburg, 93040 Regensburg, Germany.**

[<sup>٨٣</sup>] E. Dagotto, (٢٠٠٢), “Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance”, **Springer, USA. pp ٣٨-٤٠**

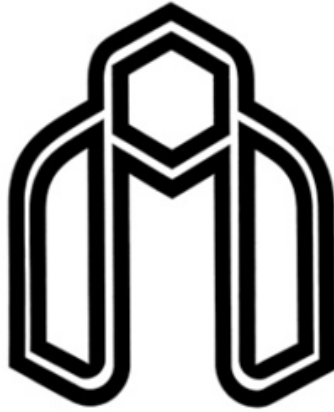
[<sup>٨٤</sup>] M. Zhang, H. Hu, G. Liu, Z. Liu, Y. Cui, and G. Wu, (٢٠٠٤), *Journal of Low Temperature Physics*, **Vol. ١٣٥, ٢٦٧-٢٧٧**

[<sup>٨٥</sup>] Y. Suk Kim, Y. C. Chung, S. C. Yi, (٢٠٠٦) *Materials Science and Engineering B* **126, 194-١٩٦**

[<sup>٨٦</sup>] W. H. Xie, Y. Q. Xu, and B. G. Liu, (٢٠٠٣), *Phys. Rev. Lett.* ٩١, ٣٧٢٠٤  
Hugheus P. C. and Tanner J. M. (1973) “Radiographic study of the rat hormone” *J. of Anat.*, 114, 3, pp 444.

## Abstract

Density functional theory has been provided a suitable tool to study properties of wide range materials with various attributes. Using the Kohn-Sham single particle equations is one of the most important procedures to making the theory applicable . In the first and second chapters of this thesis the general properties of semiconductors , specially zinc oxide (ZnO) beiefly have been introduced . This compount is one of the favorite **II–VI** group semiconductor with wide band gap about  $3/4$  eV ( at the room temperature ) . The Doping of this semiconductor with Transition metal (<sup>TM</sup>) can be resulted to creating a new categoury of materials that are called “diluted magnetic semiconductors” (DMSs). In these chapters the applications of DMSs are also illustrated . Density functional theory and studying approach of the systems with this theory have been introduce in chapter 3 . In chapter 4 WIEN9K computational code have been explained . In chapter 5 calculation result of electronic structure and magnetic properties of TM-doped ZnO systems ( TM: Fe – Co – Mn ) have been presented.



**Shahrood University of Technology**

**Physics Faculty**

**Solid state group**

**Master of Science Thesis**

**Theoretical Study of physical properties of ZnO  
semiconductor**

**Mehdi Nabatian**

**Supervisors :**

**Dr. Morteza Izadifard**

**Dr. Mohammad ebrahim Ghazi**

**September ۲۰۱۲**