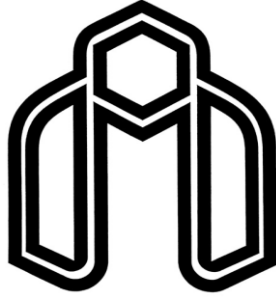


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده فیزیک

گرایش حالت جامد

پایان نامه کارشناسی ارشد

عنوان

بررسی خواص الکترونی و مغناطیسی نانولوله‌های گالیوم نیتراید آلائیده با عناصر واسطه

توسط رهیافت نظریه تابعی چگالی

مصطفی شعبانی

اساتید راهنما

دکتر سعید حسامی پیله رود

دکتر طیبه مولاروی

شهریور ۱۳۹۳

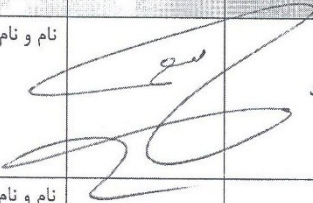

پیوست شماره ۲




دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده: فیزیک

گروه:

پایان نامه کارشناسی ارشد آقای / خانم مصطفی شعبانی تحت عنوان: بررسی خواص الکترونی و مغناطیسی نانولوله های گالیوم نیتراید آلاینده با عناصر واسطه توسط رهیافت نظریه تابعی چگالی در تاریخ ۱۳۹۳/۶/۲۶ توسط کمیته تخصصی زیر جهت اخذ مدرک کارشناسی ارشد مورد ارزیابی و با درجه ..... مورد پذیرش قرار گرفت.

امضاء	اساتید مشاور	امضاء	اساتید راهنما
	نام و نام خانوادگی:		نام و نام خانوادگی: دکتر حسامی پیله رود
	نام و نام خانوادگی:		نام و نام خانوادگی: دکتر مولاروی

امضاء	نماینده تحصیلات تکمیلی	امضاء	اساتید داور
	نام و نام خانوادگی: دکتر عنایتی		نام و نام خانوادگی: دکتر قاضی
			نام و نام خانوادگی: دکتر ولی رشید
			نام و نام خانوادگی:
			نام و نام خانوادگی:

تقدیم به آستان حقیقت

و آنان که وصالش رامی جویند

و آنان که در آغوشش کشیده اند

و آنان که خود، عین حقیقت اند



به نام آموزگار بزرگ، هستی

پاس بی کران پروردگار یکتا را که، هستی مان، بخشد و به طریق علم و دانش، رهنمونان شد و به، همشینی رحروان علم و دانش مفتخرمان نمود و خوشه چینی از علم و معرفت را روزیمان ساخت.

با پاس فراوان از ستارگان روشنی، بخش آسمان دانش اندوزی، تحقیق پیش رو حاصل بذل و عنایت اساتید بزرگوار و ابرجمندی چون جناب آقای دکتر سعید حسامی پیلرود و سرکار خانم دکتر طیبه مولاروی می باشد که این حقیر را مدد و یاری نمودند.

جا دارد از جناب آقایان دکتر محمد ابراهیم قاضی و دکتر رشید ولی که قبول زحمت داورمی این پایان نامه را بعد از گذراندن و همچنین از جناب آقای دکتر مصطفی عباسانی ناینده محترم تحصیلات تکمیلی کمال تقدیر و تشکر را داشته باشم.

در پایان از دوستان و عزیزان به خصوص پدر و مادر عزیزم که، همواره در تمامی لحظات یار و یاورم بودند سپاسگذاری نموده و از صمیم قلب آرزوی بهترین ها را در تمامی لحظات زندگیشان از خداوند منان دارم.

خداوند با توفیق تلاش در شکست، صبر در نومی، رفتن بی همراه، جهاد بی سلاح، کار بی پاداش، فداکاری در سکوت، دین بی دنیا،

مذهب بی عوام، عظمت بی نام، خدمت بی نان، ایمان بی ریا، خوبی بی نمود، گستاخی بی خامی، مناعت بی غرور، عشق بی هوس،

تنهایی در انبوه جمعیت و دوست داشتن بی آنکه دوست بدانند، راعنایت فرما.

## تعهد نامه

اینجانب **مصطفی شعبانی** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته فیزیک دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه **بررسی خواص الکترونی و مغناطیسی نانولوله‌های گالیوم نیتراید آلابیده با عناصر واسطه توسط رهیافت نظریه تابعی چگالی تحت راهنمایی جناب آقای دکتر سعید حسامی پیله رود و سرکار خانم دکتر طیبه مولاروی** متعهد می شوم.

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

### تاریخ

### امضای دانشجو

### مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است ) متعلق به دانشگاه 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

نیمرساناهای مغناطیسی رقیق شده موادی هستند که خواص نیمرسانایی و مغناطیسی را به طور همزمان نشان می دهند. این مواد نیمرساناهایی هستند که شامل تعدادی اتم عناصر واسطه‌اند که جایگزین کاتیون‌ها شده‌اند. از بین نیمرساناهای فرومغناطیس گروه III-V، نیمرسانای مغناطیسی گالیوم نیتراید رقیق شده با عناصر واسطه (Ga,TM)N به خاطر دمای کوری بالای دمای اتاق، بیشترین کاربرد را در صنعت اسپین‌ترونیک دارد.

در این پژوهش خواص الکترونی و مغناطیسی نانولوله‌های خالص و آلیس یافته GaN با عناصر واسطه (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni)، با استفاده از رهیافت نظریه تابع چگالی قطبیده اسپینی و تقریب شیب تعمیم یافته GGA توسط کد محاسباتی SIESTA مطالعه شده است. محاسبات روی نانولوله‌های خالص آرمچیر (3,3)، (5,5)، (7,7)، (8,8)، (9,9)، (10,10)، (12,12)، (14,14) و زیگزاگ (3,0)، (5,0)، (7,0)، (8,0)، (9,0)، (10,0)، (12,0)، (14,0) صورت گرفته است. نتایج حاصله از محاسبات الکترونی بیانگر خواص نیمرسانایی این نانولوله‌هاست. ساختارهای الکترونی نشان می‌دهد نانولوله‌های زیگزاگ و آرمچیر به ترتیب دارای گاف نواری مستقیم و غیر مستقیم بوده و در هر دو نوع نانولوله با افزایش قطر، گاف نواری افزایش یافته بگونه‌ای که تغییرات گاف نواری در نانولوله‌های زیگزاگ نسبت به نانولوله‌های آرمچیر بیشتر است اما این روند افزایشی در قطرهای بالاتر کندتر می‌گردد. تقارن چگالی حالت‌ها بیانگر عدم خاصیت مغناطیسی نانولوله‌های خالص می‌باشد.

نانولوله‌های آرمچیر (3,3)، (5,5) و زیگزاگ (9,0)، (5,0) توسط عناصر واسطه مورد آلیس قرار گرفت. چگالی حالت‌های اسپینی قطبیده نشان می‌دهد که نانولوله‌های گالیوم نیتراید آلیس یافته با عناصر واسطه، نیمرسانای مغناطیسی رقیق شده‌اند. آلیس با V و Cr و Mn در همه موارد منجر به ایجاد خاصیت فرو مغناطیسی گردید. فلز Mn پایدارترین فاز فرومغناطیسی و بیشترین گشتاور موضعی مغناطیسی را برای هر دو نوع نانولوله نشان داد. نانولوله‌های آلیس یافته با Ni و Co در فاز پایدار از خود خاصیت آنتی فرو مغناطیسی نشان داده، در حالیکه نانولوله‌های آلیس یافته با

Fe بسته به موقعیت آرایش، هر دو فاز آنتی فرومغناطیسی و فرومغناطیسی را نشان می‌دهد. گشتاور مغناطیسی کل ایجاد شده در ساختار، در حضور عناصر واسطه، از V به سمت Fe افزایش یافته و بیشینه مقدار را آرایش Fe نشان می‌دهد درحالیکه با افزایش عدد اتمی از Fe به سمت Ni گشتاور مغناطیسی کل کاهش می‌یابد. حالت نیم‌فلزی با قطبش اسپینی ۱۰۰ درصد در نمونه‌های آرایش یافته با Mn مشاهده گردید. ساختار منحصر به فرد قطبش اسپینی ترازهای انرژی به هیبریداسیون بین اوربیتال های تراز ۳d عناصر واسطه و اوربیتال ۲p نیتروژن های همسایه آن مربوط می‌شود. گشتاور مغناطیسی موضعی عناصر واسطه و گشتاور مغناطیسی کل محاسبه شده برای ساختارهای مختلف، در توافق خوبی با نتایج تجربی است.

نتایج حاصل از این تحقیق می‌تواند جهت مطالعات تجربی آینده روی نیم‌رساناهای مغناطیسی رقیق شده مفید واقع گردد. با توجه به نتایج حاصله از این پژوهش، نانولوله های GaN آرایش یافته با عناصر واسطه، به عنوان کاندیدای مناسب جهت کاربرد در قطعات اسپین ترونیکی پیشنهاد می‌شود.

**کلمات کلیدی:** نانولوله‌ی GaN، نظریه تابع چگالی، کد SIESTA، نیم‌رسانای رقیق شده مغناطیسی (DMS)، عناصر واسطه‌ی مغناطیسی (TM)، نیم‌فلز (HM).

لیست مقالات مستخرج از پایان نامه:

1- M. Shabani, T. Movlarooy, S. Hessami Pilehrood, (2014) “**Transition metal doped (3,3) armchair GaN nanotube as a DMS**”, the 5<sup>th</sup> International Conference on Nanostructures (ICNS5), Kish Island, Iran

۲- مصطفی، شعبانی؛ طیبه، مولاروی؛ سعید، حسامی پيله رود؛ (۱۳۹۳) ” بررسی خواص مغناطیسی نانولوله گالیوم نیتراید زیگزاگ (۵.۰) آرایش یافته با عناصر واسطه“؛ بیست و یکمین کنفرانس بهاره پژوهشگاه دانش‌های بنیادی (IPM).

## فهرست مطالب

صفحه

عنوان

### فصل اول

- ۱-۱ بررسی جنبه‌های عمومی گروه III - N و کاربردهای آن‌ها..... ۲
- ۲-۱ گالیوم نیتراید..... ۳
- ۱-۲-۱ نانوساختارهای GaN ..... ۶
- ۲-۲-۱ نانولوله‌های GaN ..... ۷
- ۱-۲-۲-۱ پارامترهای ساختاری نانولوله‌های لوله‌ای شکل..... ۱۰
- ۲-۲-۲-۱ مروری بر خواص الکترونی و مغناطیسی نانولوله‌های GaN..... ۱۳

### فصل دوم

- ۱-۲ مقدمه..... ۲۴
- ۲-۲ اسپین ترونیک..... ۲۵
- ۳-۲ مواد تزریق کننده‌ی جریان قطبیده اسپینی..... ۲۸
- ۱-۳-۲ فرومغناطیس‌های فلزی (TM)..... ۲۹
- ۲-۳-۲ نیمرساناهای رقیق شده مغناطیسی (DMS)..... ۳۰
- ۳-۳-۲ نیم‌فلزها (HM)..... ۳۲

- ۳۳.....۴-۲ مدل‌های نظری برای توصیف رفتار فرومغناطیس در DMS ها.
- ۳۴.....۱-۴-۲ مدل تبادلی دوگانه.
- ۳۵.....۲-۴-۲ مدل ابر تبادلی زئر.
- ۳۶.....۳-۴-۲ مدل میدان میانگین.
- ۳۷.....۴-۴-۲ مدل RKKY
- ۳۷.....۵-۴-۲ مدل میدان میانگین زئر.

## فصل سوم

- ۴۰.....۱-۳ مقدمه.
- ۴۰.....۲-۳ نظریه تابع چگالی.
- ۴۰.....۱-۲-۳ مسئله بس ذره‌ای.
- ۴۲.....۲-۲-۳ نظریه هوهنبرگ - کوهن.
- ۴۳.....۳-۲-۳ معادلات کوهن-شم.
- ۴۵.....۴-۲-۳ تابعی‌های تبادلی-همبستگی.
- ۴۸.....۵-۲-۳ نظریه تابع چگالی قطبیده اسپینی (SDFT)
- ۴۹.....۳-۳ روش‌های حل معادلات تک ذره‌ای کوهن-شم.
- ۵۱.....۱-۳-۳ کد SIESTA
- ۵۱.....۱-۱-۳-۳ مجموعه پایه جایگزیده اوربیتال اتمی.
- ۵۴.....۲-۱-۳-۳ شبه پتانسیل

- ۳-۳-۱-۳ نمایش هامیلتونی و ماتریس چگالی در تقریب شبه پتانسیل، در نمایش اوربیتال‌های اتمی..... ۵۷
- ۳-۳-۱-۴ نمونه گیری نقاط **K** در منطقه بریلوئن..... ۶۰
- ۳-۳-۱-۵ بهینه سازی ساختار و محاسبه‌ی نیروهای بین اتمی..... ۶۱

## فصل چهارم

- ۴-۱ مقدمه..... ۶۴
- ۴-۲ بهینه‌سازی پارامترها..... ۶۵
- ۴-۲-۱ انرژی قطع..... ۶۵
- ۴-۲-۲ بردار شبکه‌بندی و تعداد نقاط **K** در فضای وارون..... ۶۶
- ۴-۲-۳ تعیین پارامترهای ورودی نانولوله GaN خالص و آرایش‌یافته..... ۶۷
- ۴-۲-۳-۱ انرژی قطع..... ۶۷
- ۴-۲-۳-۲ بردار شبکه‌بندی و تعداد نقاط **K** در فضای وارون..... ۶۹
- ۴-۲-۳-۳ مجموعه پایه‌ها..... ۶۹
- ۴-۳ بررسی خواص الکترونی نانولوله‌های خالص GaN (زیگزاگ، آرمچیر)..... ۷۰
- ۴-۳-۱ بهینه سازی ساختار..... ۷۰
- ۴-۳-۱-۱ ثابت شبکه..... ۷۱
- ۴-۳-۱-۲ طول پیوند..... ۷۳
- ۴-۳-۲ خواص الکترونی نانولوله‌های (زیگزاگ، آرمچیر) خالص GaN..... ۷۴



- ۷۵.....بررسی ساختار نواری ۱-۲-۳-۴
- ۷۹.....محاسبه چگالی حالت‌های کلی (DOS) و جزئی (PDOS) ۲-۲-۳-۴
- ۸۳.....بررسی خواص الکترونی و مغناطیسی نانولوله‌های GaN آلایش یافته با عناصر واسطه‌ی فلزی ۴-۴
- ۸۴.....محاسبات نانولوله‌ی آلایش یافته GaN (۵,۰) با عناصر واسطه ۱-۴-۴
- ۸۵.....بررسی پارامترهای ساختاری نانولوله‌ی آلایش یافته GaN (۵,۰) ۱-۱-۴-۴
- ۸۶.....بررسی خواص الکترونی نانولوله‌ی آلایش یافته GaN (۵,۰) ۲-۱-۴-۴
- ۸۷.....ساختار نواری نانولوله‌ی GaN (۵,۰) آلایش یافته ۱-۲-۱-۴-۴
- ۹۳.....بررسی چگالی حالت‌های نانولوله‌ی آلایش یافته GaN (۵,۰) ۲-۲-۱-۴-۴
- ۱۰۰.....بررسی خواص مغناطیسی نانولوله‌ی آلایش یافته GaN (۵,۰) ۳-۱-۴-۴
- ۱۰۰.....شناسایی فاز پایدار مغناطیسی نانولوله‌ی آلایش یافته GaN (۵,۰) ۱-۳-۱-۴-۴
- ۱۰۲.....بررسی گشتاورهای مغناطیسی در نانولوله‌ی GaN (۵,۰) آلایش یافته ۲-۳-۱-۴-۴
- ۱۰۴.....محاسبات نانولوله‌ی آلایش یافته GaN (۳,۳) ۲-۴-۴
- ۱۰۵.....بررسی پارامترهای ساختاری نانولوله‌ی آلایش یافته GaN (۳,۳) ۱-۲-۴-۴
- ۱۰۶.....بررسی خواص الکترونی نانولوله‌ی آلایش یافته GaN (۳,۳) ۲-۲-۴-۴
- ۱۰۷.....ساختار نواری نانولوله‌ی آلایش یافته GaN (۳,۳) ۱-۲-۲-۴-۴
- ۱۱۰.....بررسی چگالی حالت‌های نانولوله‌ی آلایش یافته GaN (۳,۳) ۲-۲-۲-۴-۴
- ۱۱۲.....بررسی خواص مغناطیسی نانولوله‌ی GaN (۳,۳) آلایش یافته ۳-۲-۴-۴
- ۱۱۳.....شناسایی فاز پایدار مغناطیسی نانولوله‌ی GaN (۳,۳) آلایش یافته ۱-۳-۲-۴-۴
- ۱۱۴.....بررسی گشتاورهای مغناطیسی در نانولوله‌ی آلایش یافته GaN (۳,۳) ۲-۳-۲-۴-۴

- ۱۱۴.....محاسبات نانولوله‌های آلایش یافته GaN (۹,۰) و (۵,۵).....
- ۱۱۶.....پارامترهای ساختاری نانولوله‌های GaN (۹,۰) و (۵,۵) آلایش یافته.....
- ۱۱۷.....خواص الکترونی نانولوله‌های آلایش یافته GaN (۹,۰) و (۵,۵).....
- ۱۱۸.....خواص مغناطیسی نانولوله‌های آلایش یافته GaN (۹,۰) و (۵,۵).....
- ۱۲۱.....نتیجه گیری.....
- ۱۲۳.....منابع.....

## فهرست اشکال

صفحه

عنوان

### فصل اول

- شکل ۱-۱: تغییرات گاف نواری با ثابت شبکه برای ساختارهای ورتسایت و زینک بلند GaN, InN و AIN..... ۲
- شکل ۲-۱: ساختار الف ( ورتسایت ب) زینک- بلند گالیوم نیتراید..... ۴
- شکل ۳-۱: الف ( نانولوله تک جداره ب ) نانولوله چند جداره..... ۱۰
- شکل ۴-۱: در این شکل بردارهایی که تولید انواع نانولوله را می کنند نشان داده شده است. یاخته واحد یک نانولوله ( ۳ , ۶ ) نیز نشان داده شده است (مستطیلی که با بردارهای  $\vec{C}_h$  و  $\vec{T}$  ساخته شده). ..... ۱۲
- شکل ۵-۱: نانولوله های الف) کایرال ب) زیگزگ (ج) آرمچیر..... ۱۳
- شکل ۶-۱: انرژی های کرنش به ازای هر اتم به عنوان تابعی از قطر، برای نانولوله های آرمچیر و زیگزگ GaN و مقایسه با نانولوله های کربنی..... ۱۵
- شکل ۷-۱: ساختارهای نواری در راستای محوری نانولوله الف) نانولوله آرمچیر (۵, ۵) و ب) نانولوله زیگزگ (۰, ۹) GaN ..... ۱۵
- شکل ۸-۱: گاف های نواری نانولوله های آرمچیر و زیگزگ GaN بر حسب قطر، و مقایسه با نانولوله های کربنی..... ۱۶
- شکل ۹-۱: جدایی خمش نانولوله های GaN بر حسب قطر. کره های تیره و روشن به ترتیب بیانگر اتم های N و Ga می باشند.  $\Delta R = R_N - R_{Ga}$  ..... ۱۸
- شکل ۱۰-۱: گاف های نواری نانولوله های GaN با قطرهای کوچک بر حسب قطر لوله ها..... ۱۸

شکل ۱-۱۱: الف) حالت اولیه ب) حالت بهینه شده‌ی ابر سلول نانولوله‌ی تک جداره GaN. کره‌های بزرگ بیانگر اتم‌های Ga و کره‌های کوچک بیانگر اتم‌های N می‌باشند..... ۲۰

شکل ۱-۱۲: ساختار هندسی الف) نانولوله‌ی آر‌مچیر GaN (۵, ۵) با دو دهانه‌ی باز قبل از واهلش ساختار ب) ساختار بعد از واهلش ج) آلایش Mn در اولین لایه نانولوله بعد از واهلش د) آلایش Mn در دومین لایه نانولوله بعد از واهلش..... ۲۱

شکل ۱-۱۳: ترازهای انرژی سمت چپ اسپین اقلیت (پایین) و سمت راست اسپین اکثریت (بالا) برای الف-۱) نانولوله خالص GaN الف-۲) آلایش Mn در اولین لایه الف-۳) آلایش Mn در دومین لایه و منحنی چگالی حالت‌های ب-۱) آلایش Mn در اولین لایه ب-۲) آلایش Mn در دومین لایه..... ۲۲

## فصل دوم

شکل ۲-۱: نمودار روند توسعه‌ی تعداد ترازبندها بر مبنای قانون مور..... ۲۵

شکل ۲-۲: نمودار چگالی حالت یک فلز فرومغناطیس. به ازای هر دو حالت اسپین بالا و پایین در تراز فرمی، شاهد چگالی حالت غیر صفر و نامتقارن هستیم..... ۳۰

شکل ۲-۳: الف) نمونه‌ای از ساختار یک نیم‌رسانای مغناطیسی ب) نمایش چگالی حالت یک نیم‌رسانای مغناطیسی..... ۳۲

شکل ۲-۴: نمودار چگالی حالت برای دو ترکیب نیم‌فلز الف)  $\text{Co}_2\text{MnAl}$  ب)  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ ..... ۳۳

شکل ۲-۵: جفت شدگی فرومغناطیسی، بین دو یون  $(3d^7) \text{Co}^{2+}$  توسط مکانیزم برهمکنشی تبادلی دوگانه..... ۳۵

شکل ۲-۶: الف) برهمکنش ابرتبادلی مستقیم: جفت شدگی دو یون TM مجاور هم به صورت آنتی‌فرومغناطیس توسط یک آنیون (یون مثبت) اشتراکی ب) برهمکنش ابرتبادلی غیرمستقیم:

جفت شدگی فرومغناطیسی اسپین‌های جایگزیده بواسطه‌ی الکترون‌های رسانش..... ۳۶

شکل ۷-۲: مدل میدان میانگین : جفت شدگی فرومغناطیسی اسپین‌های جایگزیده Mn بواسطه‌ی حفره‌های آزاد..... ۳۶

شکل ۸-۲: انرژی تبادلی RKKY و وابستگی آن به فاصله‌ی بین اتمی  $r$ ، که رفتاری نوسانی دارد و باعث جفت شدگی به صورت فرومغناطیس یا آنتی‌فرومغناطیس می‌شود..... ۳۷

شکل ۹-۲: دمای کوری محاسبه شده برای نیمرساناهای متفاوت نوع p آرایش یافته با ۵ درصد Mn با تمرکز حامل حفره  $10^{20} \times 3/5$  بر  $cm^{-3}$ ..... ۳۸

## فصل سوم

شکل ۱-۳: روش حلقه خود سازگار برای حل معادله کوهن-شم..... ۴۵

شکل ۲-۳: مراحل تشکیل اوربیتال‌های زتا، برای پوسته‌ی Si-3s (الف) زتای یگانه ب، ج، د) زتای دوگانه..... ۵۴

شکل ۳-۳: (الف) پتانسیل کامل و شبه پتانسیل ب) شبه تابع موج و تابع موج تمام الکترونی برای پوسته‌ی Si-3s..... ۵۷

## فصل چهارم

شکل ۱-۴: نمودار انرژی قطع بر حسب انرژی کل الف: نانولوله (۹, ۰) ب: نانولوله (۵, ۵)..... ۶۸

شکل ۲-۴: نمودار تغییرات ثابت شبکه در راستای محوری بر حسب قطر، در نانولوله‌های GaN..... ۷۲

شکل ۳-۴: روند تغییر طول پیوند Ga با دو (Ga-2N) و دیگر (Ga-1N) N همسایه‌اش بر حسب قطر در نانولوله‌های خالص الف) آرمچیر ب) زیگزاگ..... ۷۴

شکل ۴-۴: ساختار نواری نانولوله‌های خالص آرمچیر GaN..... ۷۶

شکل ۵-۴: ساختار نواری نانولوله‌های خالص زیگزاگ GaN..... ۷۶

شکل ۶-۴: نمودار تغییرات گاف نواری در نانولوله‌های خالص GaN بر حسب قطر..... ۷۹

شکل ۷-۴: نمودار چگالی حالت‌های کل در نانولوله‌های خالص آرمچیر GaN..... ۸۰

شکل ۸-۴: نمودار چگالی حالت‌های کل در نانولوله‌های خالص زیگزاگ GaN..... ۸۱

شکل ۹-۴: نمودار چگالی حالت‌های جزئی اتم‌های Ga و N در نانولوله‌های خالص الف: آرمچیر (۵,۵) ب: زیگزاگ (۹,۰) GaN..... ۸۲

شکل ۱۰-۴: الف) ابرسلول خالص ب) آرایش یافته ۵٪ ج) آرایش یافته ۱۰٪ وضعیت ۱-د) آرایش یافته ۱۰٪ وضعیت ۲..... ۸۵

شکل ۱۱-۴: نمودار الف) ساختار نواری و ب) چگالی حالت ابرسلول نانولوله‌ی خالص (۵,۰)..... ۸۷

شکل ۱۲-۴: ساختار نواری آرایش ۵٪ الف) آرایش Cr ب) آرایش Mn..... ۸۷

شکل ۱۳-۴: ساختار نواری آرایش ۱۰٪ فاز فرومغناطیس-وضعیت (۱) الف) V ب) Cr ج) Mn د) Fe ه) Co ی) Ni..... ۸۸

شکل ۱۴-۴: ساختار نواری آرایش ۱۰٪ فاز فرومغناطیس-وضعیت (۲) الف) V ب) Cr ج) Mn د) Fe ه) Co ی) Ni..... ۸۹

شکل ۱۵-۴: ساختار نواری آرایش ۱۰٪ فاز آنتی‌فرو-وضعیت (۱) الف) V ب) Cr ج) Mn د) Fe ه) Co ی) Ni..... ۹۰

شکل ۱۶-۴: ساختار نواری آرایش ۱۰٪ فاز آنتی‌فرو-وضعیت (۲) الف) V ب) Cr ج) Mn د) Fe ه) Co ی) Ni..... ۹۱

شکل ۱۷-۴: چگالی حالت‌های کلی و جزئی (TM-۳d و N-۲p) آرایش ۵٪ الف) Cr ب) Mn..... ۹۴

شکل ۴-۱۸: چگالی حالت‌های کلی و جزئی آرایش ۱۰٪ فرو-وضعیت ۱ الف ( V ب) Cr (ج Mn د)

۹۵.....Ni (ی Co ه) Fe

شکل ۴-۱۹: چگالی حالت‌های کلی و جزئی آرایش ۱۰٪ فرو-وضعیت ۲ الف ( V ب) Cr (ج Mn د)

۹۶.....Ni (ی Co ه) Fe

شکل ۴-۲۰: چگالی حالت‌های کلی آرایش ۱۰٪ آنتی فرو-وضعیت ۱ الف ( V ب) Cr (ج Mn د) Fe

۹۷.....Ni (ی Co ه) Fe

شکل ۴-۲۱: چگالی حالت‌های کلی آرایش ۱۰٪ آنتی فرو-وضعیت ۲ الف ( V ب) Cr (ج Mn د) Fe

۹۷.....Ni (ی Co ه) Fe

شکل ۴-۲۲: چگالی حالت‌های کلی ابرسلول نانولوله‌ی خالص (۰, ۵) و چگالی حالت‌های جزئی ۳d-

۹۸.....Fe, Co, Ni (ب V, Cr, Mn الف) TM آرایش ۱۰٪ فرومغناطیس-وضعیت ۱ الف ( V, Cr, Mn ب)

شکل ۴-۲۳: چگالی حالت‌های کلی ابرسلول نانولوله‌ی خالص (۰, ۵) و چگالی حالت‌های جزئی ۳d-

۹۹.....Fe, Co, Ni (ب V, Cr, Mn الف) TM آرایش ۱۰٪ فرومغناطیس-وضعیت ۲ الف ( V, Cr, Mn ب)

شکل ۴-۲۴: الف) ابرسلول خالص ب) آرایش ۵/۵٪ ج) آرایش ۱۱٪ وضعیت ۱-د) آرایش ۱۱٪

وضعیت ۲-.....۱۰۴

شکل ۴-۲۵: نمودار الف) ساختار نواری و ب) چگالی حالت ابرسلول نانولوله‌ی خالص (۳.۳).....۱۰۶

شکل ۴-۲۶: ساختار نواری آرایش ۵/۵٪ الف) آرایش Cr ب) آرایش Mn.....۱۰۷

شکل ۴-۲۷: ساختار نواری آرایش ۱۱٪ فاز فرومغناطیس-وضعیت (۱) الف) آرایش Cr ب) آرایش

Mn.....۱۰۷

شکل ۴-۲۸: ساختار نواری آرایش ۱۱٪ فاز فرومغناطیس-وضعیت (۲) الف) آرایش Cr ب) آرایش

Mn.....۱۰۸

شکل ۴-۲۹: ساختار نواری آرایش ۱۱٪ فاز آنتی فرومغناطیس-وضعیت (۱) الف) آرایش Cr ب) آرایش

Mn.....۱۰۸

- شکل ۴-۳۰: ساختار نواری آلایش ۱۱٪ فاز آنتی فرومغناطیس-وضعیت (۲) الف ( آلایش Cr ب )  
 آلایش Mn.....۱۰۸
- شکل ۴-۳۱: چگالی حالت‌های کلی و جزئی (TM-۳d و N-۲p) آلایش ۵/۵٪ الف ( Cr ب ) Mn.....۱۱۰
- شکل ۴-۳۲: چگالی حالت‌های کلی و جزئی آلایش ۱۱٪ فرو -وضعیت ۱ الف ( Cr ب ) Mn.....۱۱۱
- شکل ۴-۳۳: چگالی حالت‌های کلی و جزئی آلایش ۱۱٪ فرو -وضعیت ۲ الف ( Cr ب ) Mn.....۱۱۱
- شکل ۴-۳۴: چگالی حالت‌های کلی آلایش ۱۱٪ آنتی فرو -وضعیت ۱ الف ( Cr ب ) Mn.....۱۱۱
- شکل ۴-۳۵: چگالی حالت‌های کلی آلایش ۱۱٪ آنتی فرو -وضعیت ۲ الف ( Cr ب ) Mn.....۱۱۲
- شکل ۴-۳۶: الف) سلول خالص ب) آلایش یافته ۵/۵٪ ج) آلایش یافته ۱۱٪ نانولوله‌ی (۹,۰).....۱۱۵
- شکل ۴-۳۷: الف) سلول خالص ب) آلایش یافته ۵/۵٪ ج) آلایش یافته ۱۱٪ نانولوله‌ی (۵,۵).....۱۱۵



## فهرست جداول

صفحه

عنوان

### فصل اول

- جدول ۱-۱: پارامترهای پایه‌ای ساختار شش گوش ورتسایت GaN در دمای ۳۰۰K..... ۴
- جدول ۱-۲: نوع، تعداد اتم‌ها (N)، قطر (d)، کایرالیته، طول دوره‌ای سلول واحد در راستای محوری (c)، جدایی خمش ( $\Delta R$ )، گاف نواری ( $E_g$ ) و انرژی شکل‌گیری ( $E_b$ ) برای ۱۰ نانولوله GaN با قطر کوچک..... ۱۷
- جدول ۱-۳: نوع، تعداد اتم‌ها (N)، قطر (d)، شعاع اتم‌های نیتروژن ( $R_N$ )، شعاع اتم‌های Ga ( $R_{Ga}$ )، جدایی خمش ( $\Delta R$ )، طول پیوند (B)، گاف نواری ( $E_g$ ) و انرژی شکل‌گیری ( $E_b$ ) نانولوله‌های GaN..... ۱۹

### فصل چهارم

- جدول ۱-۴: انرژی کل بر حسب انرژی قطع برای دو نانولوله خالص زیگزاگ (۹,۰) و آرمچیر (۵,۵). ۶۸
- جدول ۲-۴: پارامترهای ورودی محاسبات، برای نانولوله‌های (آرمچیر-زیگزاگ) GaN خالص..... ۷۱
- جدول ۳-۴: پارامتر ثابت شبکه در راستای محوری c (طول نانولوله) و قطر نانولوله‌های خالص GaN. ۷۳
- جدول ۴-۴: طول پیوند Ga-N در نانولوله‌های GaN بر حسب Å..... ۷۳
- جدول ۵-۴: گاف نواری نانولوله‌های خالص آرمچیر GaN و موقعیت تراز فرمی آن‌ها، نسبت به نوارهای

- انرژی.....۷۷
- جدول ۴-۶: گاف نواری نانولوله‌های خالص زیگزاگ GaN و موقعیت تراز فرمی آن‌ها، نسبت به نوارهای انرژی.....۷۸
- جدول ۴-۷: پارامترهای ورودی جهت محاسبات.....۸۴
- جدول ۴-۸: پارامترهای ساختاری بهینه شده‌ی نانولوله‌ی آلایش یافته GaN (۵, ۰).....۸۶
- جدول ۴-۹: پارامترهای ساختاری بهینه شده‌ی ابرسلول نانولوله‌ی GaN (۵, ۰) خالص.....۸۶
- جدول ۴-۱۰: اندازه و نوع گاف نواری اسپین بالا، اسپین پایین و موقعیت تراز فرمی در نانولوله (۵, ۰) آلایش یافته.....۹۲
- جدول ۴-۱۱: انرژی فاز فرو، آنتی فرو و اختلاف انرژی بین دو فاز و شناسایی فاز پایدار در نانولوله‌ی GaN (۵, ۰) آلایش یافته.....۱۰۱
- جدول ۴-۱۲: گشتاور کل ایجاد شده و سهم گشتاورهای موضعی TMها در نانولوله‌ی GaN (۵, ۰) آلایش یافته.....۱۰۳
- جدول ۴-۱۳: پارامترهای ساختاری بهینه شده‌ی نانولوله‌ی GaN (۳, ۳) آلایش یافته.....۱۰۵
- جدول ۴-۱۴: پارامترهای ساختاری بهینه شده‌ی ابرسلول نانولوله‌ی GaN (۳, ۳) خالص.....۱۰۵
- جدول ۴-۱۵: اندازه و نوع گاف نواری اسپین بالا، اسپین پایین و موقعیت تراز فرمی در نانولوله‌ی آلایش یافته (۳, ۳).....۱۰۹
- جدول ۴-۱۶: انرژی فاز فرو، آنتی فرو و اختلاف انرژی بین دو فاز و شناسایی فاز پایدار در نانولوله‌ی آلایش یافته GaN (۳, ۳).....۱۱۳
- جدول ۴-۱۷: گشتاور کل ایجاد شده و سهم گشتاورهای موضعی TMها در نانولوله‌ی آلایش یافته GaN (۳, ۳).....۱۱۴
- جدول ۴-۱۸: پارامترهای ساختاری بهینه شده‌ی نانولوله‌ی آلایش یافته GaN (۹, ۰).....۱۱۶
- جدول ۴-۱۹: پارامترهای ساختاری بهینه شده‌ی نانولوله‌ی آلایش یافته GaN (۵, ۵).....۱۱۶

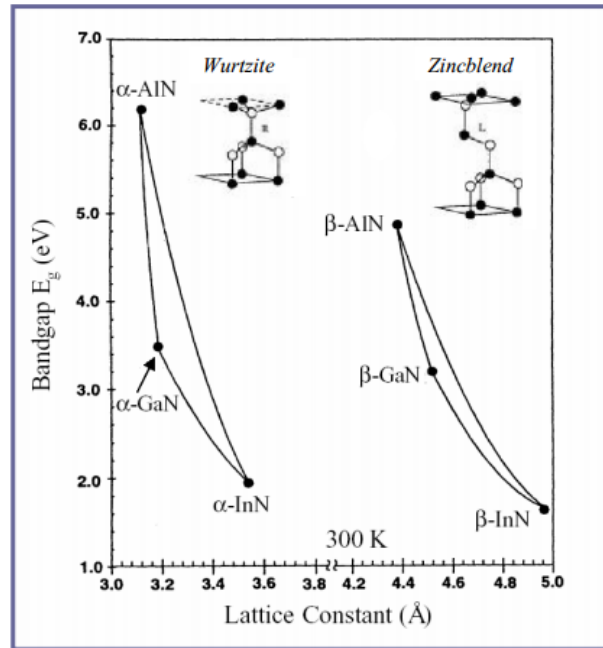
- جدول ۴-۲۰: پارامترهای ساختاری بهینه شده‌ی نانولوله‌های خالص GaN (۰,۹) و (۵,۵)..... ۱۱۶
- جدول ۴-۲۱: اندازه و نوع گاف نواری اسپین بالا، اسپین پایین و موقعیت تراز فرمی در نانولوله (۰,۹) آرایش یافته..... ۱۱۸
- جدول ۴-۲۲: اندازه و نوع گاف نواری اسپین بالا، اسپین پایین و موقعیت تراز فرمی در نانولوله (۵,۵) آرایش یافته..... ۱۱۸
- جدول ۴-۲۳: انرژی فاز فرو، آنتی‌فرو و اختلاف انرژی بین دو فاز و شناسایی فاز پایدار در نانولوله‌ی آرایش یافته GaN (۰,۹)..... ۱۱۹
- جدول ۴-۲۴: انرژی فاز فرو، آنتی‌فرو و اختلاف انرژی بین دو فاز و شناسایی فاز پایدار در نانولوله‌ی آرایش یافته GaN (۵,۵)..... ۱۱۹
- جدول ۴-۲۵: گشتاور کل ایجاد شده و سهم گشتاورهای موضعی TMها در نانولوله‌ی آرایش یافته GaN (۰,۹)..... ۱۲۰
- جدول ۴-۲۶: گشتاور کل ایجاد شده و سهم گشتاورهای موضعی TMها در نانولوله‌ی آرایش یافته GaN (۵,۵)..... ۱۲۰

## فصل اول

مقدمه‌ای بر گالیوم نیتراید (GaN)، نانوساختارها،  
کاربردها و خواص آن

## ۱-۱ بررسی جنبه‌های عمومی گروه III-N و کاربردهای آن‌ها

ترکیبات دوتایی گروه سه-نیتراید (III-N) از قبیل ایندیوم نیتراید (InN)، گالیوم نیتراید (GaN) و آلومینیوم نیتراید (AlN) به ترتیب، گاف نواری بزرگی با مقادیر  $1/9 \text{ eV}$ ،  $3/4 \text{ eV}$  و  $6/2 \text{ eV}$  در دمای اتاق از خود نشان می‌دهند (شکل ۱-۱).



شکل ۱-۱: تغییرات گاف نواری با ثابت شبکه برای ساختارهای ورتسایت و زینک بلند AlN و InN, GaN [۱].

گاف انرژی نواری آلیاژها و ترکیبات دوتایی و سه‌تایی<sup>۱</sup> گروه III-N، همچون آلومینیوم گالیوم نیتراید (AlGaIn) و ایندیوم گالیوم نیتراید (InGaIn)، با تغییر میزان ترکیب عناصر و غلظت آلیاژ آن‌ها، می‌تواند از  $1/95 \text{ eV}$  تا  $6/2 \text{ eV}$  تغییر کند [۲-۷]. به عبارت دیگر گروه III-N طیف وسیع و گسترده‌ای از انرژی گاف‌های نواری مستقیم را، در ناحیه طیف مرئی تا طول موج‌های ماوراء بنفش<sup>۲</sup> UV شامل می‌شود. بنابراین ترکیبات این گروه برای بکارگیری در قطعات اپتوالکتریکی از قبیل

<sup>۱</sup> Binary and ternary compound

<sup>۲</sup>Ultraviolet

ساخت LEDها، لیزرها و آشکارسازهایی<sup>۱</sup> که در ناحیه سبز، آبی یا طول موج‌های ماورای بنفش فعال هستند بسیار مورد توجه اند [۸]. این مواد همچنین کاربردهایی، در حوزه الکترونیک توان بالا<sup>۲</sup>، سیستم‌های میکروموج<sup>۳</sup>، ارتباطات بی‌سیم<sup>۴</sup> و ماهواره‌ها نیز دارند. حوزه کاربردی دیگر این گروه از ترکیبات، شامل سیستم‌های آشکارساز و سنسورهای بیولوژیکی<sup>۵</sup> و حوزه جدیدی از علم الکترونیک به نام اسپین ترونیک می‌باشد [۶]. از دیگر مزیت‌های ترکیبات گروه III-N می‌توان به پایداری حرارتی و مکانیکی بالا، همچنین ثابت پیزوالکتریکی<sup>۶</sup> بزرگ آن‌ها اشاره کرد [۹].

## ۱-۲ گالیوم نیتراید

گالیوم نیتراید یکی از مهمترین ترکیبات گروه III-N می‌باشد که در گروه نیم‌رسانایی با گاف نواری پهن قرار می‌گیرد. این ماده به لحاظ مکانیکی بسیار سخت است و دارای ظرفیت و رسانندگی حرارتی بالایی می‌باشد. گالیوم نیتراید حداقل در دو فرم ساختاری متفاوت بلوری شش ضلعی<sup>۷</sup> ورتسایت<sup>۸</sup> و مکعبی زینک-بلند متبلور می‌شود. در حالت تعادلی به لحاظ ترمودینامیکی فاز پایدار GaN (فاز  $\alpha$ ) ورتسایت، و فاز دیگر آن که دارای پایداری کمتری<sup>۹</sup> است (فاز  $\beta$ ) و تحت شرایط برآرایی رشد خاصی<sup>۱۰</sup> بر روی زیر لایه<sup>۱۱</sup> پایدار می‌گردد، زینک-بلند می‌باشد [۱۰]. این ماده تحت فشارهای زیاد به حالت سومی، که به فاز سنگ نمک طعام (راک-سالت)<sup>۱۲</sup> معروف است، تغییر شکل می‌دهد [۱۱]. دو نوع شبکه ورتسایت و زینک بلند در شکل ۱-۲ نشان داده شده است. در هر دو فاز

<sup>۱</sup> Detector

<sup>۲</sup> High power electronics

<sup>۳</sup> Microwave systems

<sup>۴</sup> Wireless communication

<sup>۵</sup> Biological detection and sensors

<sup>۶</sup> Piezoelectric

<sup>۷</sup> Hexagonal

<sup>۸</sup> Wurtzite

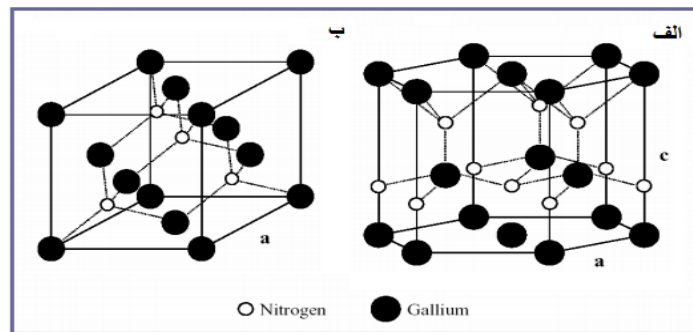
<sup>۹</sup> Metastable

<sup>۱۰</sup> Hetero-epitaxial growth

<sup>۱۱</sup> Substrates

<sup>۱۲</sup> Rock salt

ساختاری GaN یعنی ورتسایت و زینک بلند شاهد یک هماهنگی تتراگونال و چهارتایی<sup>۱</sup> می‌باشیم به این صورت که هر اتم با چهار اتم متفاوت دیگر در اطرافش، پیوند برقرار کرده است. طبیعت پیوندها اغلب کووالانسی<sup>۲</sup> می‌باشد اما به دلیل اختلاف زیادی که بین الکترون خواهی<sup>۳</sup> دو عنصر سازندهی ترکیب وجود دارد، پیوند دو عنصر شامل پیوند یونی<sup>۴</sup> نیز می‌شود. برخی ویژگی‌ها و مشخصه‌های ساختاری GaN در فاز پایدار ورتسایت در **جدول ۱-۱** گردآوری شده است.



شکل ۱-۲: ساختار الف ( ورتسایت ب) زینک- بلند گالیوم نیتراید.

جدول ۱-۱: پارامترهای پایه‌ای ساختار شش گوش ورتسایت GaN در دمای ۳۰۰K [۱].

$۵/۵۹ \times 10^{-6} K^{-1}$	ظریب انبساط حرارتی a	$۳/۴۳ eV$	گاف نواری
$۳/۱۷ \times 10^{-6} K^{-1}$	ظریب انبساط حرارتی c	$G_{6V}^4 - P6_3mc$	گروه تقارنی
$۳/۱۸۹ \text{ \AA}$	ثابت شبکه a	$۶/۱۵ g cm^{-3}$	چگالی
$۵/۱۸۵ \text{ \AA}$	ثابت شبکه c	$۸/۹ \times 10^{22}$	تعداد اتم‌ها در $1 cm^{-3}$

یکی از مشکلات مهم و اساسی در حوزه‌ی تحقیقاتی GaN، فقدان زیرلایه‌های مناسب، به لحاظ تطابق شبکه‌ای و سازگاری حرارتی<sup>۵</sup> می‌باشد. ثابت شده است که ساختار بلوری GaN روآراسته و رشد داده

<sup>۱</sup> Tetragonal

<sup>۲</sup> Covalent

<sup>۳</sup> Electronegativity

<sup>۴</sup> Ionic bond

<sup>۵</sup> Lattice matched and thermally compatible

شده اغلب تحت تأثیر ماده‌ی زیرلایه و جهت‌گیری آن قرار می‌گیرد. می‌توان از یاقوت کبود<sup>۱</sup>، اکسید آلومینیوم ( $Al_2O_3$ )، سیلیکون کارباید (SiC) و سیلیکون (Si) به عنوان بیشترین زیرلایه‌های مورد استفاده در رشد GaN نام برد [۱۲،۱]. این ترکیبات به لحاظ تقارن ساختاری نسبت به دیگر ترکیبات، به ساختارهای گروه III-N نزدیک‌ترند، همچنین این ترکیبات به لحاظ پایداری حرارتی و شیمیایی در دماهای بالا، به منظور رشد GaN مناسب می‌باشند [۱۲]. فرایند رشد ترکیبات گروه III-N از جمله GaN با توجه به نقطه ذوب بالاتر آن‌ها در مقایسه با دیگر نیم‌رساناها در دماهای بالاتری انجام می‌پذیرد. از رایج‌ترین روش‌های رشد این ترکیبات می‌توان به روش‌های تبخیر حرارتی، از جمله رسوب‌گذاری تبخیر شیمیایی آلی فلزی (MOCVD)<sup>۲</sup>، برآرایی فاز تبخیر (VPE)<sup>۳</sup>، برآرایی باریکه مولکولی (MBE)<sup>۴</sup>، رشد تحت فشار زیاد و روش فشردگی تصعیدی (SSM)<sup>۵</sup> اشاره کرد. گالیوم نیتراید اولین بار توسط جانسون و همکارانش در سال ۱۹۲۸ سنتز و در مقاله‌ای تحت عنوان " گالیک نیتراید یک ترکیب بسیار پایدار است"<sup>۶</sup> منتشر شد [۱۳]. این ترکیب به دلیل ویژگی‌هایی از قبیل پایداری مکانیکی، حرارتی و شیمیایی، گاف نواری، استفاده در دماهای بالا و سختی آن به عنوان روکش محافظ<sup>۷</sup>، مورد توجه محققان قرار گرفت. اولین ساختار نواری ورتسایت GaN به روش نظری توسط بلوم<sup>۸</sup> با روش شبه پتانسیل<sup>۹</sup> محاسبه، و گاف نواری مستقیم حدود  $3/5eV$  را پیش‌بینی کرد. بعدها بلوم و همکارانش از رهیافت شبه پتانسیل تجربی که با داده‌های تجربی منطبق شده بود، به منظور اصلاح و ارتقای ساختار نواری بهره بردند [۱۴]. آن‌ها همچنین ساختار نواری زینک-بلند را محاسبه و گاف نواری  $3/5eV$  را پیش‌بینی کردند [۱۵]. بعد از آن مطالعاتی به صورت تجربی و نظری

---

<sup>۱</sup>Sapphire

<sup>۲</sup> Metalorganic chemical vapor deposition

<sup>۳</sup> Vapor phase epitaxy

<sup>۴</sup> Molecular beam epitaxy

<sup>۵</sup> Sublimation sandwich method

<sup>۶</sup> "Gallium nitride is an exceedingly stable compound "

<sup>۷</sup> Protective coating

<sup>۸</sup> Bloom

<sup>۹</sup> Pseudopotential



بر روی دیگر خواص این ترکیب از جمله خواص اپتیکی، الکتریکی، مغناطیسی، مکانیکی، حرارتی و ... انجام گرفت که می‌توان در مراجع [۱۷،۱۶] یافت. یکی دیگر از مهم‌ترین مزایای ترکیبات III-N نسبت به نیمرساناهای دیگر گروه‌ها، سهولت نسبی در اتصال این ترکیبات به یکدیگر به منظور ساخت قطعات الکترونیکی همچون دیودها و ترانزیستورها می‌باشد. لذا آرایش و کنترل آن در این ترکیبات اهمیت بسیاری دارد. آرایش نوع n در لایه‌ی نازک GaN بیشتر به ازای عناصر Si، Ge [۱۸]، Se، سولفور [۱۹] و O، با دستیابی به تمرکز حامل‌هایی تا بیش از  $10^{20} \text{cm}^{-3}$  مشاهده شده است. آرایش نوع p در لایه‌ی نازک GaN با آرایش Mg ایجاد شده است. آرایش نوع n در ترکیبات III-N نسبت به آرایش نوع p بسیار آسان‌تر است، چرا که ترکیبات III-N، تمایل بیشتری به رسانندگی نوع n را در هنگام رشد بروز می‌دهند. اخیراً بررسی آرایش GaN با عناصر واسطه فلزی که لایه‌ی d نیمه‌پر دارند، همچون Ni، Co، Fe، Mn، Cr، V، Ti، Sc و عناصر نادر با دماهای کوری بالا که لایه‌ی f نیمه‌پر دارند، همچون Er، Cd و Eu به منظور استفاده در قطعات اسپین ترونیک نیمرسانا مورد توجه قرار گرفته اند [۱۷]. بیشترین کارهای تجربی انجام گرفته بر روی آرایش Mn و Cr به صورت آرایش نوع p صورت گرفته است [۲۰]. GaN به دلیل گاف نواری پهن و پایداری حرارتی، شیمیایی و مکانیکی بالا، همچنین تحرک<sup>۱</sup> و سرعت اشباع<sup>۲</sup> زیاد حامل‌ها و ولتاژ شکست بسیار بالا<sup>۳</sup>، کاربردهای زیادی در انتشاردهنده‌های آبی و ماوراء بنفش، آشکارسازها، دیودهای لیزری، ترانزیستورهای اثر میدانی با سرعت بالا، ژنراتورهای قدرت ترموالکتریکی<sup>۴</sup>، قطعات الکترونیکی توان بالا، بدنه‌ی ماهواره‌ها، سلول‌های خورشیدی، میکروموج‌های حرارت بالا و ... دارد [۲۱-۲۳]. از آنجا که این ماده در صورت آرایش با عناصر واسطه، در دمای اتاق خاصیت فرومغناطیسی نشان می‌دهد، کاربردهای فراوانی در قطعات اسپین ترونیک دارد [۲۰].

<sup>۱</sup> Mobility

<sup>۲</sup> Saturation velocity

<sup>۳</sup> High breakdown voltage

<sup>۴</sup> Thermoelectric power generation

## ۱-۲-۱ نانوساختارهای GaN

با توجه به روند کوچک‌سازی قطعات الکترونیکی و با ورود به عرصه فناوری نانو در دهه‌های اخیر، صنایع تولیدی و تحقیقات علمی و دانشگاهی به سمت نانوساختارهای مواد سوق پیدا کرده است. ترکیبات گروه III-N هم از این قاعده مستثنی نبوده و برای بررسی نانوساختارهای این ترکیبات، بصورت نظری و تجربی کارهای زیادی انجام شده است. حوزه‌ی مقیاسی نانومواد، نوعاً زیر  $100\text{ nm}$  است که ابعاد تعداد کمی از اتم‌ها یا مولکول‌ها می‌باشد [۲۴-۲۷]. خواص نانومواد بطور قابل ملاحظه‌ای متفاوت از خواص آن‌ها در حالت کپه‌ای<sup>۱</sup> بوده [۲۸]، در آن‌ها شاهد خواص منحصر به فردی هستیم که ناشی از محدودیت کوانتومی و اثرات سطحی<sup>۲</sup> می‌باشد. نانو مواد پتانسیل بسیار بالایی را برای بکارگیری در الکترونیک جدید، قطعات اپتیکی و الکترومکانیکی<sup>۳</sup> و سنسورهای با بهره‌ی بالا دارند. در طی دو دهه‌ی اخیر نیز علاقه و توجهات زیادی از شکل کپه‌ای GaN به سمت نانوساختارهای این ماده سوق پیدا کرده است. هوانگ و همکارانش نانوسیم‌های تک‌بلوری GaN نوع n با تحرک حاملی قابل مقایسه یا بیشتر از شکل کپه‌ای را سنتز کرده‌اند [۲۹]. دیگر انواع نانومواد GaN از قبیل نانولوله‌ها [۳۰]، نانو میله‌ها<sup>۴</sup> [۳۱]، نانو کمربندها<sup>۵</sup> [۳۲]، نانونوارها و نانوریبون‌ها<sup>۶</sup> [۳۳، ۳۴] سنتز شده‌اند [۳۰، ۳۵، ۳۶]. علاوه بر کارهای نظری و تجربی متنوع بر روی نانوساختارهای خالص GaN به منظور بررسی خواص آن، بر روی حالت‌های آرایش یافته این نانوساختارها نیز کارهای متنوعی صورت گرفته است [۳۷-۴۰].

## ۲-۲-۱ نانولوله‌های GaN

یکی از شکل‌های نانوساختاری GaN نانولوله‌های این ماده می‌باشد. یکی از دلایل توجه به این

---

<sup>۱</sup>Bulk

<sup>۲</sup>Quantum confinement and surface effect

<sup>۳</sup>Electromechanics

<sup>۴</sup>Nanorods

<sup>۵</sup>Nanobelts

<sup>۶</sup>Nanoribbons

فرم ساختاری از نانومواد به دلیل ویژگی‌های ناشی از فضای خالی آن‌ها، از قبیل انعطاف بیشتر در حضور آرایش، امکان استفاده از آن فضا به منظور تزریق مولکول<sup>۱</sup>، دستیابی به سیستم‌های پیچیده<sup>۲</sup>، و کاربرد آن‌ها در بیوسنسورها است. همچنین طبیعت یک‌بعدی آن باعث مد تراپردی بالستیک در قطعات الکترونیکی می‌شود. علاوه بر آن اثراتی که به واسطه محدودیت کوانتومی [۴۱] در این ساختارها ایجاد می‌شود و تأثیر پارامترهای ساختاری این نوع نانوساختار از قبیل کایرالیته<sup>۳</sup>، چرخش، ضخامت و نسبت سطح به حجم زیاد [۴۲-۴۷] به منظور کاربردهای حسگری و فتوکاتالیستی<sup>۴</sup> [۴۸] مورد توجه قرار گرفته است. بعد از سنتز و تولید موفقیت آمیز نانو لوله‌های بورون-نیتراید و بورون-کربن-نیتراید [۴۹] پیشنهاد اینکه دیگر ترکیبات نیتراید از جمله GaN، بتوانند به فرم نانو لوله سنتز شوند، داده شد. بدین جهت اولین کارهای تجربی در سال ۱۹۹۷ [۵۰] و بعد از آن در سال ۱۹۹۹ به صورت نظری توسط رهیافت نظریه تابعی چگالی<sup>۵</sup> (DFT) بر روی پایداری و مکانیزم شکل‌گیری نانو لوله‌های GaN انجام گردید [۴۹]. محاسبات نشان دادند میزان انرژی کرنشی<sup>۶</sup> که نیاز است تا بتوان صفحات گرافیتی<sup>۷</sup> GaN را به فرم نانو لوله درآورد، قابل مقایسه با نانو لوله‌های کربنی است و این باعث تقویت بیشتر احتمال شکل‌گیری نانولوله‌های GaN شد، تا اینکه اولین نانولوله تک بلوری GaN با قطر داخلی ۳۰-۲۰۰ نانومتر و ضخامت دیواره‌ی ۵-۵۰ نانومتر بواسطه‌ی قالب<sup>۸</sup> نانوسیم‌های ZnO که بر روی بافر<sup>۹</sup> و زیرلایه‌ای از یاقوت کبود در صفحه‌ی (۱۱۰) رشد داده شده بودند، به روش لایه نشانی تبخیر شیمیایی توسط یانگ و همکارانش در سال ۲۰۰۳ سنتز شد [۳۰].

نتایج آن‌ها به صورت زیر بود:

---

<sup>۱</sup>Molecule injection

<sup>۲</sup>Peapod systems

<sup>۳</sup>Chirality

<sup>۴</sup> photocatalyst

<sup>۵</sup> Density functional theory

<sup>۶</sup> Strain energy

<sup>۷</sup>Graphite sheet

<sup>۸</sup> Template

<sup>۹</sup> Buffer

۱- اکثر نانولوله‌های سنتز شده فقط از یک طرف باز اند<sup>۱</sup>، اما تعدادی از نانولوله‌ها نیز مشاهده شدند که از دو طرف باز بودند.

۲- ساختار لوله‌ای مانند نانولوله‌های GaN سنتز شده به صورت شش گوشه با ساختار ورتسایت بودند که به طور قابل ملاحظه ای ساختار لوله‌ای آن متفاوت از پیش بینی نظری در سال ۱۹۹۹ بود که پیشنهاد شکل گیری نانولوله‌های GaN را به صورت ساختار گرافیت مانند پیچانده شده استوانه‌ای شکل همچون نانولوله‌های کربنی را داده بود.

بعد از سنتز نانولوله GaN در سال ۲۰۰۳ با ساختاری ورتسایت مانند، زو<sup>۲</sup> و همکارانش در سال ۲۰۰۵ [۵۱] با استفاده از روش دینامیک - مولکولی (MD)<sup>۳</sup> به بررسی خواص مکانیکی و ساختاری نانولوله‌های GaN پرداختند. همچنین در سال ۲۰۰۶ این گروه توسط نظریه‌ی تابع چگالی با تقریب شیب تعمیم یافته GGA<sup>۴</sup> توسط کد SIESTA<sup>۵</sup> بر روی خواص اپتیکی و الکترونی نانولوله‌های GaN تک جداره و چند جداره<sup>۶</sup> با ساختار لوله‌ای ورتسایت مانند مطالعه کردند [۵۲]. خواص دیگر نانولوله‌های GaN از جمله خواص حرارتی و رسانندگی حرارتی [۵۳، ۵۴]، خواص مکانیکی و ساختاری تحت کرنش [۵۵، ۵۶]، خواص تراپردی الکترونی [۵۷، ۵۸] خواص الکترونی و ساختار نواری [۴۹، ۵۵، ۵۹]، خواص الکترونی در حضور آلایش [۶۰-۶۳] و خواص اپتیکی [۵۲، ۶۳] به صورت نظری و محاسباتی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. در سالهای اخیر نانولوله‌های GaN به روش‌های متنوع تجربی دیگری نیز سنتز شده‌اند که تقریباً در اکثر آن‌ها ساختار نانولوله‌ها به صورت ورتسایت می‌باشد [۳۵، ۶۴، ۶۵].

مطالعات نظری و محاسباتی صورت گرفته بر روی نانولوله‌های گالیم نیتراید، هم در شکل ساختاری

<sup>۱</sup>One end open

<sup>۲</sup> Xu

<sup>۳</sup> Molecular-dynamics

<sup>۴</sup> Generalized gradient approximation

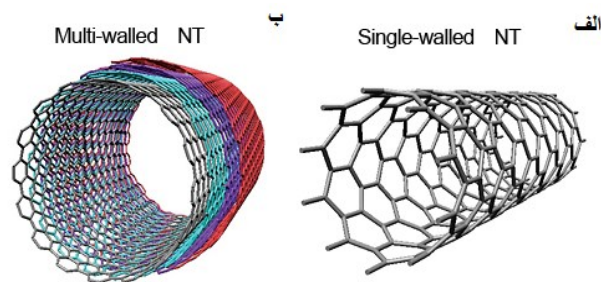
<sup>۵</sup> Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms

<sup>۶</sup> Single-wall and multi-wall

لوله‌ای مانند همچون نانولوله‌های کربنی (زیگزاگ، کایرال، آرمچیر)، و هم در شکل ساختاری شش گوش ورتسایت، صورت گرفته است. مدل ساختاری نانولوله GaN بررسی شده در این پایان نامه به شکل اول یعنی به صورت لوله‌ای، با ساختار زیگزاگ و آرمچیر می‌باشد. ابتدا توضیحی درباره‌ی این مدل ساختاری ارائه خواهد شد و سپس از آنجا که هدف بررسی خواص الکترونی و مغناطیسی نانولوله‌های GaN خالص و آلایش یافته توسط عناصر واسطه فلزی است، به بررسی تعدادی از مطالعات نظری صورت گرفته در این حوزه در دو شکل ساختاری ذکر شده پرداخته می‌شود.

### ۱-۲-۲-۱ پارامترهای ساختاری نانولوله‌های لوله‌ای شکل

نانولوله‌های لوله‌ای شکل را به طور کلی می‌توان به صورت صفحات گرافیتی دانست که به دور یک استوانه پیچیده شده باشند. همانطور که در شکل ۱-۳ نشان داده شده است، اگر تنها یک صفحه-ی گرافیت را به دور استوانه بپیچانیم شکل حاصل یک نانولوله تک جداره خواهد بود و اگر چندین صفحه‌ی گرافیت را به دور استوانه بپیچانیم نانولوله چند جداره خواهیم داشت.



شکل ۱-۳: الف) نانولوله تک جداره ب) نانولوله چند جداره.

اتم O را در شکل ۱-۴ در نظر بگیرید. از این اتم به وسیله‌ی بردار  $\vec{C}_h$  که به صورت زیر تعریف می‌شود، به اتم A می‌رسیم:

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (1-2)$$

که در رابطه‌ی بالا  $\vec{a}_1 = a(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2})$  و  $\vec{a}_2 = a(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2})$  بردارهای پایه‌اند و  $a$  ثابت شبکه می‌باشد.

حال اگر محوری را عمود بر بردار  $\vec{C}_h$  از نقطه‌ی A رسم کنیم و همین کار را در نقطه‌ی O انجام دهیم و صفحه‌ی گرافیت را از روی این خطها ببریم، شکل حاصل به صورت یک مستطیل با طولی برابر  $|\vec{C}_h|$  خواهد شد (شکل ۱-۴). اگر با این مستطیل یک استوانه درست کنیم یک نانولوله تک دیواره خواهیم داشت. محیط این نانولوله دقیقاً برابر بردار  $\vec{C}_h$  است. چون نانولوله‌ها را می‌توان به وسیله‌ی بردار  $\vec{C}_h$  تولید کرد، از این پس به این بردار نام ویژه‌ای را اختصاص می‌دهیم و آن را با نام بردار کایرال می‌شناسیم. این بردار به وسیله‌ی دو مؤلفه‌ی  $(n,m)$  مشخص می‌شود. بنابراین نانولوله‌ها را می‌توان بر اساس همین جفت اعداد طبیعی  $(n,m)$  نام گذاری یا معرفی کرد. سه گونه مختلف نانولوله را می‌توان بر اساس نحوه‌ی انتخاب بردار کایرال تولید کرد. اگر در بردار کایرال  $\vec{C}_h$  مقدار  $n = m$  باشد، نانولوله حاصله را آرمچیر<sup>۱</sup> می‌نامند و اگر  $m = 0$  باشد، نانولوله حاصله را زیگزاگ<sup>۲</sup> می‌نامند. در بقیه‌ی حالت‌ها نانولوله را کایرال<sup>۳</sup> می‌نامند. در شکل ۱-۴ بردارهای زیگزاگ و آرمچیر نشان داده شده‌اند. اندازه‌ی بردار کایرال  $(|\vec{C}_h|)$  و قطر نانولوله  $(d)$  از روابط زیر بدست می‌آیند:

$$|\vec{C}_h| = a (n^2 + m^2 + nm)^{\frac{1}{2}} \quad (۲-۲)$$

$$d = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} \quad (۳-۲)$$

زاویه‌ی کایرال را به صورت زاویه‌ی بین محور زیگزاگ و بردار کایرال تعریف می‌کنند. در شکل ۲-۴ این زاویه با نماد  $\theta$  نشان داده شده است.

با بررسی بیشتر در این شکل، می‌توان رابطه‌ی زیر را بدست آورد:

$$\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1 = |\vec{C}_h| |\vec{a}_1| \cos \theta \quad (۴-۲)$$

با توجه به رابطه‌ی (۲-۲) و تعریف مختصات بردار پایه‌ی  $\vec{a}_1$ ، می‌توان زاویه‌ی کایرال را بر حسب اعداد

<sup>۱</sup> Armchair

<sup>۲</sup> Zigzag

<sup>۳</sup> Chiral

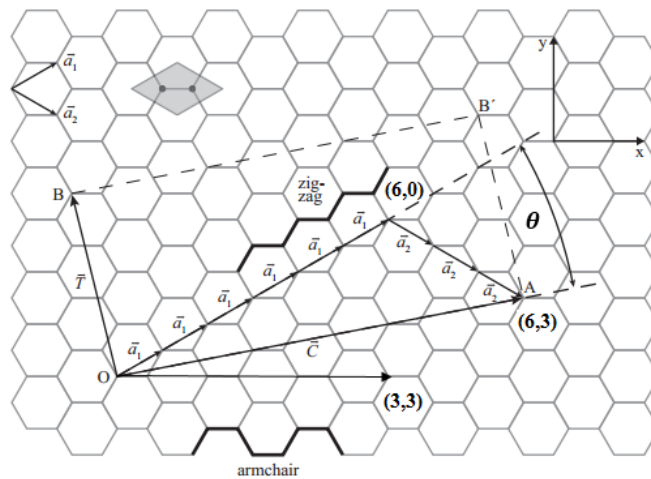
مشخصه‌ی  $(n, m)$  به صورت زیر محاسبه کرد:

$$\cos \theta = \frac{2n+m}{2\sqrt{n^2+m^2+nm}} \quad (5-2)$$

مقدار این زاویه در گستره‌ی زیر قرار خواهد گرفت:

$$\theta \in [0^\circ, 30^\circ] \quad (6-2)$$

بردار زیگزاگ کمترین زاویه یعنی صفر را دارد و بردار آرمچیر بیشترین زاویه را اتخاذ می‌کند.



شکل ۴-۱: در این شکل بردار هایی که تولید انواع نانولوله را می کنند نشان داده شده است. یاخته واحد یک نانولوله  $(6, 3)$  نیز نشان داده شده است (مستطیلی که با بردارهای  $\vec{C}_h$  و  $\vec{T}$  ساخته شده).

اگر در جهت محور نانولوله شروع به حرکت کنیم بعد از پیمودن مسافت  $\vec{T}$  به وضعیت مشابه هندسی خواهیم رسید. در واقع بردار انتقال  $\vec{T}$  همان بردار پایه شبکه یک بعدی نانولوله می‌باشد. این بردار را به لحاظ هندسی به این صورت تصور کنید که از نقطه‌ی O نشان داده شده در شکل ۴-۱ عمود بر بردار کایرال  $\vec{C}_h$  به اولین اتمی که از نوع اتم O باشد برداری رسم می‌کنیم، این بردار همان بردار انتقال  $\vec{T}$  است. در واقع در طول نانولوله اگر از هر نقطه به اندازه‌ی بردار انتقال جلو یا عقب برویم به موقعیت یکسان هندسی خواهیم رسید. اما این بردار را می‌توان به صورت جبری بر حسب اعداد مشخصه‌ی  $(n, m)$  نیز بیان کرد.

مؤلفه‌های این بردار را می‌توان بر حسب بردارهای پایه‌ی شبکه‌ی گرافیت به صورت زیر نوشت:

$$\vec{T} = t_1 \vec{a}_1 + t_2 \vec{a}_2 \quad (7-2)$$

شرط عمود بودن این بردار بر بردار کایرال به صورت زیر، اعداد  $t_1$  و  $t_2$  را به ما می‌دهد:

$$(t_1 \vec{a}_1 + t_2 \vec{a}_2) \cdot (n \vec{a}_1 + m \vec{a}_2) = 0 \quad (8-2)$$

واضح است که انتخاب اعداد زیر شرط ۸-۲ را برآورده می‌کند:

$$t_1 = n + 2m \quad (2-9 \text{ الف})$$

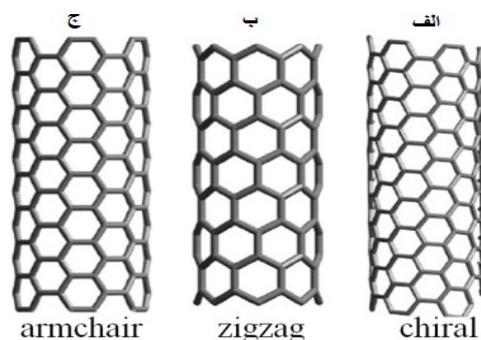
$$t_2 = -(2n + m) \quad (2-9 \text{ ب})$$

با انتخاب این اعداد ما برداری موازی بردار انتقال خواهیم داشت. اگر این دو عدد را بر بزرگترین شمارنده‌ی مشترکشان تقسیم کنیم آنگاه بردار انتقال به صورتی که در ۷-۲ آمده، بدست می‌آید.

$$t_1 = \frac{(n+2m)}{p} \quad (2-10 \text{ الف})$$

$$t_2 = -\frac{(2n+m)}{p} \quad (2-10 \text{ ب})$$

$p$  بزرگترین شمارنده‌ی مشترک  $n + 2m$  و  $2n + m$  است. در شکل ۱-۵ سه گونه متفاوت از نانولوله‌های لوله‌ای شکل تک‌جداره را نشان داده‌ایم.



شکل ۱-۵: نانولوله‌های الف (کایرال ب) زیگزاگ ج) آرمچیر.



## ۱-۲-۲-۲-۲ مروری بر خواص الکترونی و مغناطیسی نانولوله‌های GaN

اولین مطالعات محاسباتی بر روی خواص نانولوله‌های خالص GaN توسط سئونگ لی<sup>۱</sup> و همکارانش در سال ۱۹۹۹ توسط دو رهیافت محاسباتی، ۱- نظریه تابعی چگالی بر اساس پایه‌های امواج تخت<sup>۲</sup> با تقریب چگالی موضعی (LDA)<sup>۳</sup> که تابعی تبادلی-همبستگی<sup>۴</sup> آن توسط پردو و زونگر (PZ)<sup>۵</sup> ارائه شده بود و ۲- کد محاسباتی SSC-DFTB<sup>۶</sup> انجام گرفت [۴۹]. آن‌ها با در نظر گرفتن مدلی لوله‌ای برای نانولوله‌های GaN به بررسی خواص الکترونی و پایداری دو ساختار از این مدل یعنی نانولوله‌های خالص آرمچیر و زیگزاگ GaN پرداختند. با محاسبه‌ی انرژی کرنشی مورد نیاز برای پیچاندن صفحات گرافیتی به شکل لوله‌ای به ازای هر اتم، مشاهده شد که انرژی کرنشی با افزایش قطر نانولوله کاهش می‌یابد (شکل ۱-۶). این روند کاهش همچون مورد نانولوله‌های کربنی از نظریه کلاسیک کشسانی<sup>۷</sup> مبنی بر تناسب انرژی کرنش با عکس مربع قطر تبعیت می‌کند. با این تفاوت که در نانولوله‌های GaN انرژی کرنش نسبتاً به جزئیات ساختاری لوله‌ها حساس نمی‌باشد، بر خلاف نانولوله‌های کربنی که نانولوله‌های آرمچیر آن نسبت به زیگزاگ دارای پایداری بیشتری می‌باشند. این حقیقت که انرژی کرنشی نانولوله‌های GaN قابل مقایسه با نانولوله‌های کربنی بودند، احتمال سنتز این نانولوله‌ها را تقویت بخشید. این گروه کوچکترین نانولوله‌های GaN را با استفاده از روش سوآدا<sup>۸</sup> برای نانولوله آرمچیر، (۲, ۲) و برای زیگزاگ، (۵, ۰) تخمین زدند، که قابل مقایسه با نانولوله‌های کربنی (۵, ۰) می‌باشد. بررسی ساختار نواری و الکترونی آن‌ها نشان داد که نانولوله‌های زیگزاگ دارای گاف نواری مستقیم و نانولوله‌های آرمچیر، دارای گاف نواری غیر مستقیم می‌باشند.

<sup>۱</sup> Seung lee

<sup>۲</sup> Plane-wave basis

<sup>۳</sup> Local-density approximation

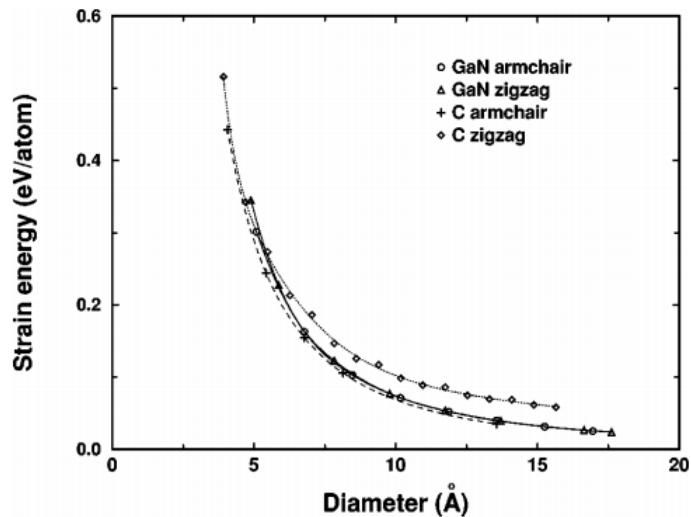
<sup>۴</sup> Exchange-correlation

<sup>۵</sup> Perdew-zunger

<sup>۶</sup> Self-consistent charge density-functional-based tight-binding method

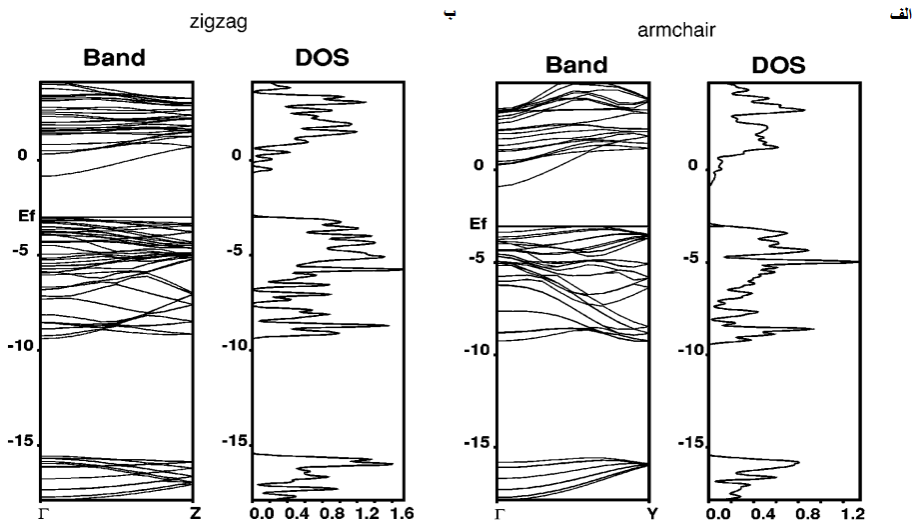
<sup>۷</sup> Classical elasticity theory

<sup>۸</sup> Sawada's scheme



شکل ۱-۶: انرژی‌های کرنش به ازای هر اتم به عنوان تابعی از قطر، برای نانولوله‌های آرمچیر و زیگزاگ GaN و مقایسه با نانولوله‌های کربنی [۴۹].

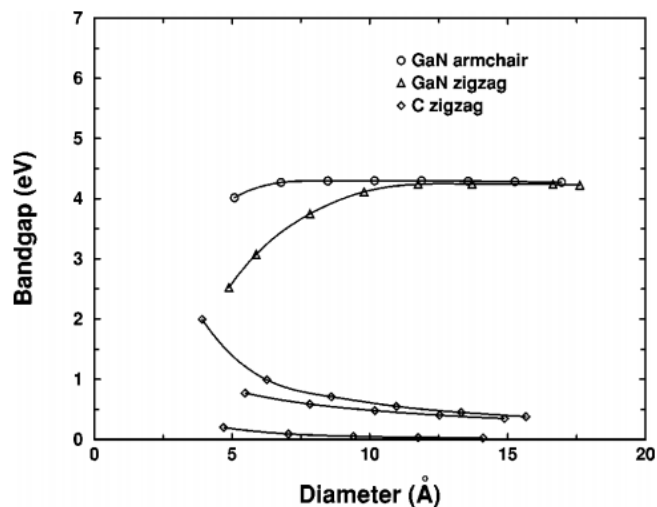
نمودار ساختار نواری و چگالی حالت‌های دو نوع نانولوله GaN (۰, ۹) و (۵, ۵) در شکل ۱-۷ آورده شده است. گاف‌های نواری بدست آمده برای نانولوله‌های (۵, ۵) و (۰, ۹) به ترتیب ۲/۱۵ eV و ۲/۱۶ eV بدست آمدند.



شکل ۱-۷: ساختارهای نواری در راستای محوری نانولوله الف) نانولوله آرمچیر (۵, ۵) و ب) نانولوله زیگزاگ GaN (۰, ۹) [۴۹].

به منظور بررسی وابستگی گاف نواری به قطر نانولوله‌ها، آن‌ها از کد محاسباتی SSC-DFTB در

قطرهای متفاوت GaN بهره بردند. بعد از واهلش<sup>۱</sup> ساختار مشاهده شد که اتم‌های Ga به سمت داخل و اتم‌های N به سمت خارج نانولوله حرکت کرده و ایجاد یک خمشی<sup>۲</sup> کرده‌اند. مقدار این جدایی برای نانولوله‌های (۵, ۵) و (۹, ۰) به ترتیب برابر با  $0.06 \text{ \AA}$  و  $0.05 \text{ \AA}$  بدست آمد. روند تغییرات گاف نواری بررسی شده در این مطالعه بر حسب قطر نانولوله‌های GaN در **شکل ۱-۸** نشان داده شده و با نانولوله‌های کربنی مقایسه شده است. محاسبات آن‌ها نشان داد برخلاف نانولوله‌های کربنی زیگزاگ، که در آن‌ها روند تغییرات گاف نواری با افزایش قطر نانولوله‌ها تناوبی است، در نانولوله‌های GaN با افزایش قطر نانولوله‌ها، گاف نواری روندی افزایشی داشته و بعد از قطری خاص تقریباً ثابت می‌شوند. شدت تغییرات گاف نواری مشاهده شده بر حسب قطر، در نانولوله‌های زیگزاگ GaN نسبت به آرمچیر در قطرهای پایین‌تر بیشتر می‌باشد.



شکل ۱-۸: گاف‌های نواری نانولوله‌های آرمچیر و زیگزاگ GaN بر حسب قطر، و مقایسه با نانولوله‌های کربنی [۴۹].

یانهوا گوئو<sup>۳</sup> و همکارانش توسط کد محاسباتی VASP<sup>۴</sup> با تقریب GGA و تابعی تبادل-همبستگی

<sup>۱</sup> Relaxation

<sup>۲</sup> Buckling separation

<sup>۳</sup> Yanhua Guo

<sup>۴</sup> The Vienna Ab initio Simulation Package

(PW91)<sup>۱</sup> به بررسی خواص ساختاری و الکترونی نانولوله‌های GaN تک جداره آرمچیر، زیگزاگ و کایرال در محدوده قطرهای کوچک بین ۳Å تا ۵Å پرداخته‌اند [۵۹]. دلیل بررسی آن‌ها بر روی نانولوله‌هایی با قطرهای پایین به این صورت بود که کارهای انجام شده‌ی پیشین بر روی نانولوله‌های GaN، بر خلاف نانولوله کربنی، مقدار گاف نواری‌شان در قطرهای میانی و بالا، وابسته به نوع چرخش و کایرالیته و اندازه قطر نانولوله‌ها نبود. گرچه مشاهده شد نوع گاف نواری مانند مستقیم یا غیر مستقیم بودن آن‌ها وابسته به کایرالیته است. بعد از واهلش ساختارهای مورد بررسی قرار گرفته توسط گروه گوئو، برخی ویژگی‌های ساختاری و گاف نواری آن‌ها در **جدول ۱-۲** گزارش شده است. نتایج آن‌ها نشان داد همانند نانولوله‌های BN، اتم‌های Ga با تمایل به حرکت به سمت داخل، و اتم‌های N با تمایل به حرکت به سمت خارج نانولوله تشکیل دو استوانه لوله‌ای شکل هم مرکز با شعاع‌های متفاوت را می‌دهند. اختلاف فاصله‌ی بین شعاع‌های دو استوانه، همان جدایی خمش نامیده می‌شود. در **شکل ۱-۹** نحوه تغییر این جدایی بر حسب افزایش قطر نانولوله‌های مورد بررسی آورده شده است. مشاهده می‌شود که با افزایش قطر نانولوله‌ها این جدایی کاهش می‌یابد.

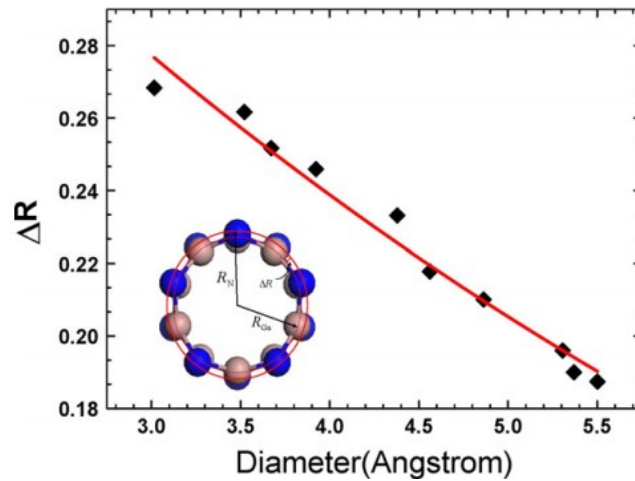
جدول ۱-۲: نوع، تعداد اتم‌ها (N)، قطر (d)، زاویه کایرالیته، طول دوره‌ای سلول واحد در راستای محوری (c)، جدایی خمش ( $\Delta R$ )، گاف نواری ( $E_g$ ) و انرژی شکل‌گیری ( $E_b$ ) برای ۱۰ نانولوله GaN با قطر کوچک [۵۹].

نوع	تعداد اتم	d (Å)	زاویه کایرالیته	c (Å)	$\Delta R$ (Å)	$E_g$ (eV)	$E_b$ (eV)
(۲, ۱)	۲۸	۳/۰۲	۱۹/۱۱	۱۴/۷۹	۰/۲۶۸	۱/۱۳۵	-۵/۰۲۸
(۳, ۰)	۱۲	۳/۵۲	۰	۵/۱۸	۰/۲۶۲	۱/۳۴۸	-۵/۱۳۳
(۲, ۲)	۸	۳/۶۷	۳۰	۳/۲۵	۰/۲۴۲	۱/۴۵۸	-۵/۲۹۶
(۳, ۱)	۵۲	۳/۹۲	۱۳/۹۰	۱۹/۷۳	۰/۲۴۶	۱/۴۳۳	-۵/۲۸۸
(۴, ۰)	۱۶	۴/۳۸	۰	۵/۳۷	۰/۲۳۳	۱/۷۳۷	-۵/۳۴۴
(۳, ۲)	۷۶	۴/۵۶	۲۳/۴۱	۲۴/۲۴	۰/۲۱۸	۱/۸۳۶	-۵/۴۰۶
(۴, ۱)	۲۸	۴/۸۶	۱۰/۹۰	۸/۳۵	۰/۲۱۰	۱/۷۵۶	-۵/۴۱۴
(۵, ۰)	۲۰	۵/۳۱	۰	۵/۴۴	۰/۱۹۷	۱/۸۱۶	-۵/۴۴۴
(۳, ۳)	۱۲	۵/۳۷	۳۰	۳/۲۱	۰/۱۹۰	۱/۸۵۴	-۵/۴۷۱
(۴, ۲)	۵۶	۵/۵۰	۱۹/۱۱	۱۴/۶۶	۰/۱۸۷	۱/۸۵۶	-۵/۴۶۹

محاسبات خواص الکترونی و نواری این گروه نشان داده است که تمام نانولوله‌های آرمچیر و کایرال

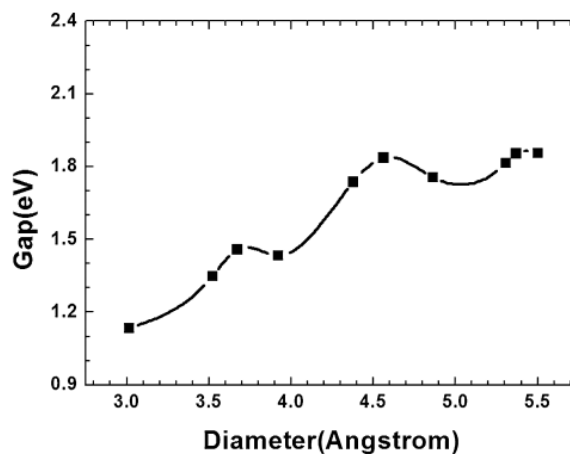
<sup>۱</sup> Perdew & Wang

مورد بررسی دارای گاف نواری غیر مستقیم، و تمام نانولوله‌های زیگزاگ GaN به جز نانولوله (۴, ۰) دارای گاف نواری مستقیم می‌باشند.



شکل ۹-۱: جدایی خمشی نانولوله‌های GaN بر حسب قطر. کره‌های تیره و روشن به ترتیب بیانگر اتم‌های N و Ga می‌باشند.  $\Delta R = R_N - R_{Ga}$  [۵۹].

روند تغییر گاف نواری در نانولوله‌های GaN با قطر کوچک بر حسب افزایش قطر در شکل ۱۰-۱ آورده شده است.



شکل ۱۰-۱: گاف نواری نانولوله‌های GaN با قطرهای کوچک بر حسب قطر لوله‌ها [۵۹].

غیر مستقیم بودن گاف نواری در نانولوله (۴, ۰)، با توجه به اثر هیبریداسیون  $\pi - \pi^1$  و تاثیر میزان

<sup>1</sup>Hybridization effect

انحنای نانولوله خصوصاً در قطرهای کوچک، توجیه شد.

مطالعه دیگری که بر روی خواص ساختاری و الکترونی نانولوله‌های تک جداره GaN خالص صورت گرفته است توسط لی-بین شی<sup>۱</sup> و همکارانش می‌باشد [۵۵]. آن‌ها با استفاده از نظریه تابعی چگالی با کد محاسباتی CASTEP با تقریب GGA و تابعی همبستگی-تبادلی PBE<sup>۲</sup> به بررسی خواص ساختاری و الکترونی تعدادی از نانولوله‌های زیگزاگ و آرمچیر پرداختند. نتایج مطالعات آن‌ها در جدول ۱-۳ گردآوری شده است. محاسبات آن‌ها نشان داد که نانولوله‌های آرمچیر (۲, ۲) و (۳, ۳) نیم‌رسانا با گاف نواری غیر مستقیم هستند و بقیه‌ی نانولوله‌های بررسی شده دارای گاف نواری مستقیم می‌باشند. آن‌ها همچنین اثر اعمال کرنش کششی<sup>۳</sup> و فشاری<sup>۴</sup> در راستای محوری (C) نانولوله‌های خالص (۳, ۳) و (۴, ۰) را نیز بر روی خواص الکترونی این نانولوله‌ها بررسی کردند و به این نتیجه رسیدند که کرنش می‌تواند بر روی خواص رسانندگی نانولوله‌ها تاثیر گذار باشد و مقدار گاف نواری و نوع حامل‌ها را تغییر دهد.

جدول ۱-۳: نوع، تعداد اتم‌ها (N)، قطر (d)، شعاع اتمهای نیتروژن (R<sub>N</sub>)، شعاع اتمهای Ga (R<sub>Ga</sub>)، جدایی خمشی (ΔR)، طول پیوند (B)، گاف نواری (E<sub>g</sub>) و انرژی شکل‌گیری (E<sub>b</sub>) نانولوله‌های GaN [۵۵].

نوع	تعداد	d (Å)	R <sub>N</sub> (Å)	R <sub>Ga</sub> (Å)	ΔR (Å)	B (Å)	E <sub>g</sub> (eV)	E <sub>b</sub> (eV)
(۴, ۰)	۳۲	۴/۰۸	۲/۲۹۵	۲/۰۷۷	۰/۲۱۸	۱/۸۸۴-۱/۹۱۳	۱/۴۸۴	-۵/۸۵۷
(۵, ۰)	۴۰	۵/۱۰	۲/۷۶۳	۲/۵۶۷	۰/۱۹۶	۱/۸۷۳-۱/۸۹۱	۱/۶۳۵	-۵/۹۵۷
(۶, ۰)	۴۸	۶/۱۲	۳/۲۴۱	۳/۰۷۳	۰/۱۶۸	۱/۸۶۷-۱/۸۸۰	۱/۷۷۷	-۶/۰۱۱
(۲, ۲)	۲۴	۳/۵۳	۲/۰۱۲	۱/۷۵۳	۰/۲۵۸	۱/۸۷۴-۱/۹۲۶	۱/۳۳۲	-۵/۸۰۸
(۳, ۳)	۳۶	۵/۳۰	۲/۸۲۸	۲/۶۴۱	۰/۱۸۷	۱/۸۶۷-۱/۸۸۲	۱/۷۵۴	-۵/۹۸۴
(۴, ۴)	۴۸	۷/۰۷	۳/۶۷۷	۳/۵۲۳	۰/۱۵۴	۱/۸۶۲-۱/۸۷۱	۱/۸۹۳	-۶/۰۴۳
(۵, ۵)	۶۰	۸/۸۳	۴/۵۴۰	۴/۴۱۸	۰/۱۲۲	۱/۸۵۹-۱/۸۶۶	۱/۹۷۰	-۶/۰۷۳
(۶, ۶)	۷۲	۱۰/۶	۵/۴۱۲	۵/۳۱۲	۰/۱۰	۱/۸۵۸-۱/۸۶۳	۲/۰۲۴	-۶/۱۴۱

توسط کد محاسباتی CASTEP با تقریب GGA و تابعی تبادلی-همبستگی PBE، مائو یانگ<sup>۵</sup> و

<sup>۱</sup> Li-Bin Shi

<sup>۲</sup> Perdew, Burke, Enzerhof

<sup>۳</sup> Tensile strain

<sup>۴</sup> Compressive strain

<sup>۵</sup> Mao Yang

همکارانش به بررسی خواص اپتیکی و الکترونی نانولوله‌های زیگزاگ تک جداره GaN در حضور آلایش Mg و O جایگزین شده به ترتیب در جایگاه‌های اتمی Ga و N پرداختند [۶۳] که شامل نانولوله‌های (۵,۰)، (۷,۰)، (۱۰,۰) بودند. در این مطالعه گاف نواری نانولوله‌های خالص ذکر شده نیز بررسی شد، که مقدار آن برای نانولوله‌های (۵,۰)، (۷,۰)، (۱۰,۰) به ترتیب برابر  $1/72 \text{ eV}$ ،  $1/93 \text{ eV}$  و  $2 \text{ eV}$  و به صورت گاف نواری مستقیم گزارش شد. طول راستای محوری (C) نانولوله زیگزاگ (۵,۰) برابر با  $5/48 \text{ \AA}$  و قطر آن برابر با  $5/35 \text{ \AA}$  گزارش گردید.

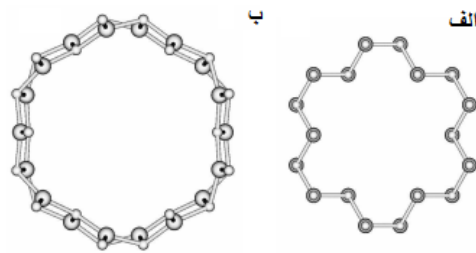
رزوآلی<sup>۱</sup> و همکارانش با توجه به رهیافت نظریه تابعی چگالی با کد محاسباتی SIESTA با تقریب GGA و تابعی تبدالی-همبستگی PBE به بررسی خواص الکترونی و ساختاری نانولوله تک جداره GaN در حضور آلایش Zn و O پرداختند [۳۹]. نانولوله مورد نظر آن‌ها با ساختار لوله‌ای شکل کربنی، کاملاً متفاوت بود. آن‌ها این نانولوله را از ساختار کریستالی ورتسایت GaN، که دارای ثابت‌های شبکه‌ی تجربی  $a = 3/189 \text{ \AA}$  و  $c = 5/185 \text{ \AA}$  بود، تولید کردند (شکل ۱-۱۱-الف). نانولوله حاصله دارای محیطی چند ضلعی<sup>۲</sup> بود که می‌توانست در راستای [۰۰۰۱] تکرار شود. قطرهای پوسته داخلی و خارجی<sup>۳</sup> آن، به ترتیب برابر با  $8/807 \text{ \AA}$  و  $9/768 \text{ \AA}$  بودند. بعد از واهلش ساختار، نانولوله به صورت شکل ۱-۱۱-ب با سطح مقطع شبه شش گوش<sup>۴</sup> درآمد. طول پیوند Ga-N بهینه برای این ساختار به صورت خالص، برابر با  $1/901 \text{ \AA}$  به دست آمد. ساختار نواری نانولوله GaN خالص مورد مطالعه آن‌ها نشان داد که این ساختار یک نیم‌رسانا با گاف نواری غیر مستقیم با مقدار  $2/35 \text{ eV}$  می‌باشد.

<sup>۱</sup> Rezouali

<sup>۲</sup> Polygon periphery

<sup>۳</sup> Inner and outer shell

<sup>۴</sup> Pseudo-hexagon



شکل ۱-۱۱: الف) حالت اولیه ب) حالت بهینه شده‌ی ابر سلول نانولوله‌ی تک جداره GaN. کره‌های بزرگ بیانگر اتم‌های Ga و کره‌های کوچک بیانگر اتم‌های N می‌باشند.

شائو گنگ<sup>۱</sup> و همکارانش توسط نظریه تابعی چگالی براساس ترکیب خطی از پایه‌های اوربیتالی جایگزیده (LCAO)<sup>۲</sup> با تقریب GGA به بررسی خواص الکترونی و مغناطیسی نانولوله آرمچیر (۵, ۵) در حضور ناخالصی مغناطیسی Mn پرداختند [۶۰]. نانولوله مورد بررسی آن‌ها به صورت تک جداره با دو دهانه باز بود که در انتهای آن، اتم‌های ساختار با هیدروژن پیوند برقرار کرده بودند (شکل ۱-۱۲-۱-الف). بعد از واهلش ساختار مشاهده شد دهانه‌ی بالایی نانولوله با توجه به پیوندهای آویزان و معلق<sup>۳</sup> Ga و N مایل به ایجاد پیوند با یکدیگر می‌باشند، و ساختاری شبه مخروطی<sup>۴</sup> (شکل ۱-۱۲-۱-ب) ایجاد می‌کنند. طول پیوند Ga-N نانولوله خالص (۵, ۵) بعد از واهلش ساختار  $1/88 \text{ \AA}$  گزارش گردید. خواص الکترونی نانولوله خالص نشان داد که دهانه بسته شده آن تاثیر اندکی بر خواص الکترونی و مغناطیسی نانولوله‌های GaN دارد، به این صورت که این ساختار یک نیمرسانای غیر مغناطیسی با گاف نواری  $2/13 \text{ eV}$  گزارش شد. بعد از آن این گروه به بررسی خواص آلایش یک ناخالصی Mn در اولین (شکل ۱-۱۲-۱-ج) و دومین (شکل ۱-۱۲-۱-د) لایه‌ی بالایی مخروطی مانند که جایگزین یک اتم Ga شده بود، پرداختند.

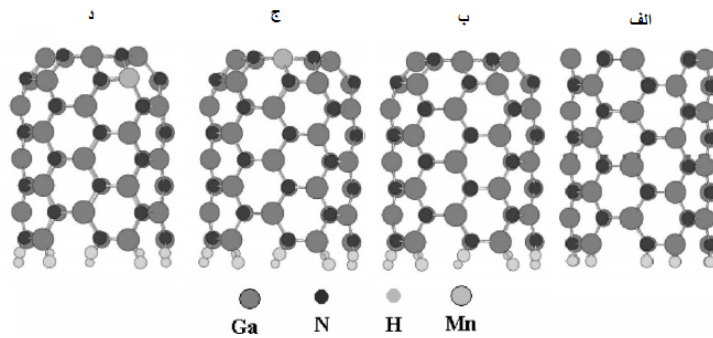
<sup>۱</sup> Shaogang

<sup>۲</sup> Linear Combination of Atomic Orbitals

<sup>۳</sup> Dangling bond

<sup>۴</sup> Semicone

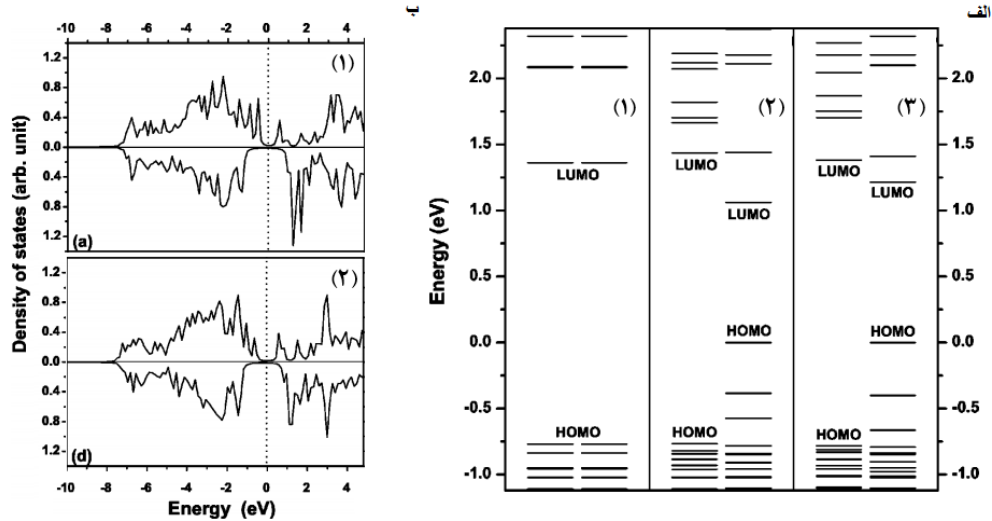




شکل ۱-۱۲: ساختار هندسی الف ( نانولوله‌ی آرمچیر GaN (۵, ۵) با دو دهانه‌ی باز قبل از واهلش ساختار ب ) ساختار بعد از واهلش ج ( آرایش Mn در اولین لایه نانولوله بعد از واهلش د ) آرایش Mn در دومین لایه نانولوله بعد از واهلش.

انرژی دو حالت آلاینده شده نسبت به حالت خالص نشان داد که ساختار در حضور آرایش Mn پایدارتر می‌شود و پیوند Mn-N قوی‌تر از پیوند Ga-N است. همچنین آن‌ها مشاهده کردند که آرایش یک Mn در ساختار مخروطی شکل نانولوله‌ی GaN آرمچیر (۵, ۵) ، باعث ایجاد چندین تراز انرژی ناخالصی اسپین قطبیده<sup>۱</sup> در بین گاف نواری اصلی، به واسطه‌ی هیبریداسیون بین اوربیتال‌های Mn-3d و N-2p همسایه اطرافش می‌شود. مقدار گشتاور مغناطیسی کل محاسبه شده به ازای حضور یک Mn برابر با  $4\mu_B$  بدست آمد. با توجه به طرح شماتیک ترازهای انرژی رسم شده (شکل ۱-۱۳-الف) و منحنی چگالی حالت‌ها (شکل ۱-۱۳-ب) ، برای حالت‌های آرایش یافته با Mn و مقایسه آن با حالت خالص، مشخص شد که ترازهای ناخالصی ایجاد شده، اغلب در گاف نواری نوارهای اسپین اکثریت (اسپین بالا) ایجاد شده اند و تاثیر کمتری در ترازهای اسپین اقلیت گذاشته اند.

<sup>۱</sup> Spin polarized impurity energy levels



شکل ۱-۱۳: ترازهای انرژی سمت چپ اسپین اقلیت (پایین) و سمت راست اسپین اکثریت (بالا) برای الف-۱) نانولوله خالص GaN الف-۲) آرایش Mn در اولین لایه الف-۳) آرایش Mn در دومین لایه و منحنی چگالی حالت‌های ب-۱) آرایش Mn در اولین لایه ب-۲) آرایش Mn در دومین لایه [۶۰].



## فصل دوم

اسپین ترونیک و نیمرساناهای مغناطیسی رقیق شده  
(DMSs)

پردازش و ذخیره‌سازی داده‌های دودویی<sup>۱</sup> جزء مهمترین مولفه‌ها در فناوری اطلاعات و عصر تکنولوژی الکترونیک می‌باشند. این عمل در سیستم‌های حالت جامد با کنترل و هدایت حامل‌های بار آزاد الکتريکی (الکترون و حفره) انجام می‌پذیرد. تشخیص بیت‌های منطقی دودویی کلاسیکی (۱ و ۰) نیاز به دو حالت تمیزپذیر، مجزا و قابل تشخیص<sup>۲</sup> فیزیکی دارد. در حافظه‌های کامپیوتری این حالت‌ها با توجه به مقدار بار متفاوت ذخیره شده در یک خازن (DRAM)<sup>۳</sup> یا توسط دو سطح ولتاژ مجزا<sup>۴</sup> (SRAM)<sup>۵</sup> در گره مداری<sup>۶</sup> تشخیص داده می‌شوند. پردازش این چنین بیت‌های منطقی که براساس بار الکتريکی حامل‌ها می‌باشد، توسط مدارهای که متشکل از قطعات سوئیچینگ همچون ترانزیستورهای اثر میدانی نیم‌رسانای اکسیدفلزی (MOSFETs)<sup>۷</sup> می‌باشد، انجام می‌پذیرد. در طی دهه‌ی اخیر، توسعه سریع و رو به رشد تکنولوژی قطعات الکترونیکی باعث تولید و ساخت قطعاتی با سرعت بالا در ابعاد مقیاسی نانو شده است. این روند توسعه بر طبق قانون مور<sup>۸</sup> (شکل ۱-۲) که بیان می‌دارد، تعداد ترانزیستورهای مدارهای مجتمع هر دو سال تقریباً دو برابر می‌شود، ادامه داشته است. امروزه، اساس مدارهای مجتمع الکترونیکی بر پایه تکنولوژی نیم‌رساناهای اکسیدفلزی (CMOS)<sup>۹</sup> و سیلیکونی می‌باشد. ادامه‌روند کوچک‌سازی قطعاتی بر پایه تکنولوژی CMOS که هم‌اکنون به مقیاسی حدود چند ده نانومتر رسیده‌اند، باعث بروز مشکلاتی اساسی، از قبیل افزایش جریان نشتی<sup>۱۰</sup>، افزایش حرارت در قطعات که عملکرد آن‌ها را تحت تاثیر قرار می‌دهد و همچنین حضور اثرات کوانتومی (همچون کوانتس بار، کوانتس انرژی، همدوسی کوانتومی، اسپین حامل‌ها) می‌شود. باتوجه به

---

<sup>۱</sup> Binary data

<sup>۲</sup> Distinguishable states

<sup>۳</sup> Dynamic random access memory

<sup>۴</sup> Distinct voltages

<sup>۵</sup> Static random access memory

<sup>۶</sup> Circuit node

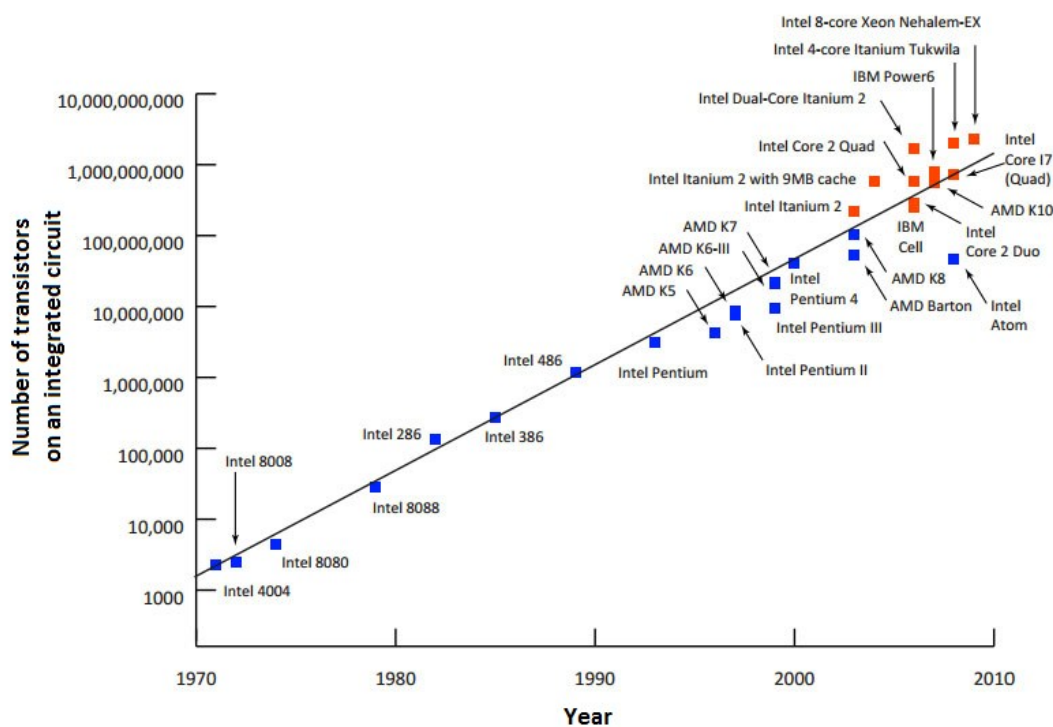
<sup>۷</sup> Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor

<sup>۸</sup> Moore's law

<sup>۹</sup> Complementary metal oxide semiconductor

<sup>۱۰</sup> Leakage current

مشکلاتی که روند کوچک‌سازی تکنولوژی CMOS، بر پایه سیلیکون ذکر شد، توجهات بسیاری را به سمت تکنولوژی‌های جایگزین دیگری که بتواند عملکرد بهتر و موفق‌تری نسبت به تکنولوژی CMOS داشته باشد، جلب کرده است. راه‌حل‌های متنوعی برای جایگزینی این تکنولوژی ارائه شده است: ۱- ادامه‌ی روندی که همچنان عملکرد آن بر پایه‌ی بار الکتریکی حامل‌ها باشد و بهره بردن از قطعاتی با ابعاد پایین همچون نانو سیم‌ها، نانولوله‌ها، مولکول‌ها و ... که به الکترونیک مولکولی<sup>۱</sup> معروف است و ۲- بهره بردن از یک خاصیت کوانتومی و کنترل آن به نام اسپین حامل‌ها در قطعات الکترونیکی، که به صنعت اسپین‌ترونیک<sup>۲</sup> یا اسپین-الکترونیک معروف است. در این فصل به معرفی اسپین‌ترونیک و یکی از اساسی‌ترین مولفه‌ها در این حوزه که تزریق بهینه اسپینی می‌باشد، نیم‌رساناهای رقیق شده مغناطیسی<sup>۳</sup> (DMS) و مکانیزم‌های آن پرداخته شده است.



شکل ۱-۲: نمودار روند توسعه‌ی تعداد ترازیستورها بر مبنای قانون مور.

<sup>۱</sup> Molecular electronics

<sup>۲</sup> Spintronics

<sup>۳</sup> Diluted magnetic semiconductor

## ۲-۲ اسپین ترونیک

اسپین ترونیک یک تحول انقلابی در سطح الکترونیک جدید و نوین بر اساس درجه‌ی آزادی اسپین حامل‌ها (الکترون-حفره) به اضافه‌ی بار الکتریکی آن‌ها یا حتی به جای بار الکتریکی (موج اسپینی)<sup>۱</sup> است. مضاف بر بار الکتریکی، یک الکترون دارای تکانه‌ی زاویه‌ای ذاتی است که اسپین نامیده می‌شود و گشتاور مغناطیسی مستقیماً به آن مربوط می‌شود. اسپین یک کمیت کاملاً کوانتومی است که به الکترون درجه آزادی اضافه‌ای برای برهم‌کنش با میدان مغناطیسی می‌دهد. بنابراین اضافه کردن درجه آزادی اسپینی به الکترونیک نیم‌رساناهای معمولی که بر پایه‌ی بار الکتریکی عمل می‌کنند، قابلیت و عملکرد بیشتری می‌دهد. در سال ۱۹۹۲، اشترن<sup>۲</sup> و گرلاخ<sup>۳</sup> با طرح آزمایشی تجربی شواهد تجربی وجود اسپین و طبیعت کوانتیده بودن اسپین الکترون ( $S_z = \pm \frac{\hbar}{2}$ ) را نشان دادند [۶۶]. کوانتیده بودن اسپین الکترون آزاد نشان دهنده‌ی این بود که الکترون فقط می‌تواند دارای دو وضعیت اسپینی بالا و پایین باشد. این طبیعت ذاتی دودویی، پیشنهاد این که اسپین می‌تواند به عنوان پایه‌ی واحد، در ذخیره‌سازی و پردازش اطلاعات کوانتومی مورد استفاده قرار بگیرد را تقویت کرد. یک ویژگی مهم اسپین بخصوص در نیم‌رساناهایی با برهم‌کنش اسپین-مدار ضعیف، همچنین موادی که دارای اسپین هسته‌ی صفر می‌باشند؛ برهم‌کنش ضعیف آن با محیط و دیگر اسپین‌ها است. پارامترهای بسیار مهم در حوزه‌ی ترابرد اسپین و محاسبات کوانتومی، زمان هم‌دوسی<sup>۴</sup> ( $T_2$ ) و واهلش<sup>۵</sup> ( $T_1$ ) می‌باشند که در صورت برهم‌کنش ضعیف اسپین با محیط اطراف، بزرگ خواهند بود. این ویژگی‌ها امکانات قابل توجهی را به قطعات اسپینترونیک نسبت به الکترونیک (که بر اساس بار الکتریکی عمل می‌کنند) برای نوعی خاص از محاسبات می‌دهد. برای بکار گرفتن موفقیت‌آمیز اسپین حامل‌ها در تکنولوژی نیم‌رسانای فعلی، باید برای حل یک سری مسائل و مشکلات فنی همچون

---

<sup>۱</sup> Spin waves

<sup>۲</sup> Stern

<sup>۳</sup> Gerlach

<sup>۴</sup> Coherence time

<sup>۵</sup> Relaxation time

تزریق بهینه اسپین، ترابرد اسپین، کنترل و دست‌کاری<sup>۱</sup> اسپین و در نهایت آشکارسازی جریان قطبیده اسپینی چاره‌ای اندیشید [۶۷]. هدف اسپین‌ترونیک فهم و درک برهم‌کنش اسپین و محیط حالت-جامد اطرافش به منظور ساخت و طراحی قطعات مفید براساس این درک و دانش به‌دست‌آمده می‌باشد [۶۸]. از دیدگاهی اساسی‌تر، اسپین‌ترونیک شامل بررسی ترابرد اسپین همچون دینامیک و واهلش آن در مواد حالت جامد که به لحاظ تکنولوژیکی پیشرفته و پربازده اند؛ می‌باشد. اساسی‌ترین و مهم‌ترین روند برای عملکرد قطعات اسپین‌ترونیک شامل مراحل زیر می‌باشد:

۱- بارگذاری (کدگذاری) اطلاعات کوانتومی در اسپین الکترون بعنوان یک جهت‌گیری اسپینی خاص در پایانه فرستنده<sup>۲</sup>.

۲- انتقال و ترابرد اسپین‌ها در همان جهت‌گیری اسپینی اولیه‌شان برای یک بازه طولی و زمانی مشخص بدون از دست دادن حالت و فازشان توسط الکترون‌های متحرک.

۳- آشکارسازی حالت‌های منتقل شده و اطلاعات تغییرنکرده<sup>۳</sup> در پایانه دریافت‌کننده<sup>۴</sup> اطلاعات.

از مزایای قطعات اسپین‌ترونیک نسبت به قطعات الکترونیکی می‌توان به موارد زیر اشاره نمود:

۱- سرعت پردازش و عملکرد بالا: به دلیل اینکه ذخیره‌سازی و پردازش اطلاعات در قطعات اسپین‌ترونیک تواما انجام می‌پذیرد و حافظه و عملیات منطقی روی یک تراشه واحد قرار می‌گیرد.

۲- مصرف انرژی فوق‌العاده پایین با بهره‌بالا: انرژی لازم برای چرخش اسپین حامل بار و جهت‌گیری آن به مراتب نسبت به تغییر جهت حرکت خود حامل بار به میزان قابل توجهی کمتر می‌باشد [۶۹].

۳- ذخیره‌کننده‌های بر مبنای اسپین حامل بار در گروه حافظه‌های غیرفرار<sup>۱</sup> قرار می‌گیرند در حالیکه

---

<sup>۱</sup> Manipulation

<sup>۲</sup> Sender terminal

<sup>۳</sup> Undisturbed information

<sup>۴</sup> Receiver terminal



بر مبنای بار الکتریکی؛ با قطع ولتاژ اطلاعات از بین می‌رود.

۴- طول عمر اسپینی (همچون طول همدوسی و طول واهلش) خصوصاً در نیمرساناها نسبت به فلزات بالا است و اسپین‌ها همدوسی خود را در زمان‌ها و فواصل طولانی حفظ می‌کنند [۷۱،۷۰].

## ۲-۳ مواد تزریق‌کننده‌ی جریان قطبیده اسپینی

یکی از مهمترین مولفه‌ها در قطعات اسپین‌ترونیکی تزریق‌جریان بهینه اسپینی و کنترل آن در این قطعات می‌باشد. مطالعه تزریق اسپین، بیانگر توسعه روشهایی به منظور تزریق بهینه‌ی اسپین در یک ماده‌ی غیر مغناطیسی است. در این حوزه، درک این نکته که از چه مواد و روش‌هایی به عنوان منبعی از حامل‌های قطبیده اسپینی و این‌که چطور نحوه‌ی قطبش اسپینی را در مرز اتصال بین ماده‌ی تزریق‌کننده‌ی جریان قطبیده و غیر مغناطیسی حفظ کنیم، حائز اهمیت است. پایه‌ترین موارد برای تراورد اسپینی در قطعات اسپین‌ترونیکی، ایجاد یک جمعیت غیر تعادلی از حامل‌ها که دارای گشتاور اسپینی غیر صفر در داخل قطعات، و کنترل این جریان قطبیده اسپینی توسط ولتاژ گیت [۷۲] یا میدان مغناطیسی موضعی، و در نهایت آشکارسازی آن می‌باشد. ایجاد کردن این چنین شرایط غیر تعادلی از جریان، با قطبش اسپینی غیر صفر، به صورت عمومی معروف به تزریق اسپین می‌باشد. روش‌های متنوعی به منظور ایجاد کردن این جمعیت غیر تعادلی از اسپین‌ها، از قبیل روش‌های اپتیکی و پالس لیزری<sup>۲</sup>، اعمال میدان خارجی مغناطیسی و الکتریکی وجود دارند [۷۴،۷۳]. در تمام روش‌های تجربی تراورد اسپینی بر مبنای روش میدان الکتریکی، تزریق اسپین از یک الکتروود فرومغناطیسی صورت می‌گیرد. مواد فرومغناطیس دارای چگالی حالت‌های (DOS) نابرابر برای اسپین‌های بالا و اسپین‌های پایین، در اطراف تراز فرمی می‌باشند. میزان مغناطش (M) و قطبش (P) فرومغناطیس‌ها توسط روابط زیر داده می‌شود:

---

<sup>۱</sup> Non- volatile memory

<sup>۲</sup> Laser pulse

$$M \propto n_{\uparrow}(E_F) - n_{\downarrow}(E_F) \quad (1-2)$$

$$P = \frac{n_{\uparrow}(E_F) - n_{\downarrow}(E_F)}{n_{\uparrow}(E_F) + n_{\downarrow}(E_F)} \quad (2-2)$$

که در روابط بالا  $n_{\uparrow}(E_F)$  چگالی حالت‌های الکترون‌های اسپین بالا، و  $n_{\downarrow}(E_F)$  چگالی حالت‌های اسپین پایین در تراز فرمی می‌باشند. در این‌جا به معرفی سه گروه از فرومغناطیس‌ها، یعنی فرومغناطیس‌های فلزی، فرومغناطیس‌های نیم‌رسانا و فرومغناطیس‌های نیم‌فلزی<sup>۱</sup> پرداخته می‌شود که هر کدام معایب و مزایای خاص خود را دارا می‌باشند. از معایب فرومغناطیس‌های فلزی عدم تطابق ساختار نواری در محل اتصال با نیم‌رساناها می‌باشد که این مسئله، تزریق بهینه اسپین از ماده فرومغناطیس به درون کانال نیم‌رسانا را با مشکل مواجه می‌کند. همچنین قطبش اسپینی آن‌ها نسبت به فرومغناطیس‌های نیم‌فلزی اطراف تراز فرمی پایین تر است و از مزایای آن می‌توان به دمای کوری بالای این دسته از فرومغناطیس‌ها اشاره کرد. از معایب فرومغناطیس‌های نیم‌رسانا می‌توان به دمای کوری پایین آن‌ها نسبت به فرومغناطیس‌های فلزی و نیم‌فلزی اشاره کرد و از مزایای آن‌ها به سازگاری با صنعت نیم‌رساناها به منظور پتانسیل کاربردی در اسپین‌ترونیک نیم‌رساناها اشاره کرد. از مزایای فرومغناطیس نیم‌فلزها می‌توان به قطبش اسپینی ۱۰۰ درصد در تراز فرمی همچنین دمای کوری بالای آن‌ها اشاره کرد.

### ۲-۳-۱ فرومغناطیس‌های فلزی (TM)<sup>۲</sup>

این دسته از فرومغناطیس‌ها جزء اولین دسته از فرومغناطیس‌های شناخته شده می‌باشند که از مهمترین آن‌ها می‌توان به Fe، Co و Ni اشاره کرد. چگالی حالت‌ها در تراز فرمی به ازای دو حالت اسپینی اکثریت<sup>۳</sup> (بالا) و اقلیت<sup>۴</sup> (پایین) مقداری غیر صفر می‌باشد که حاکی از رفتار فلزی آن‌هاست.

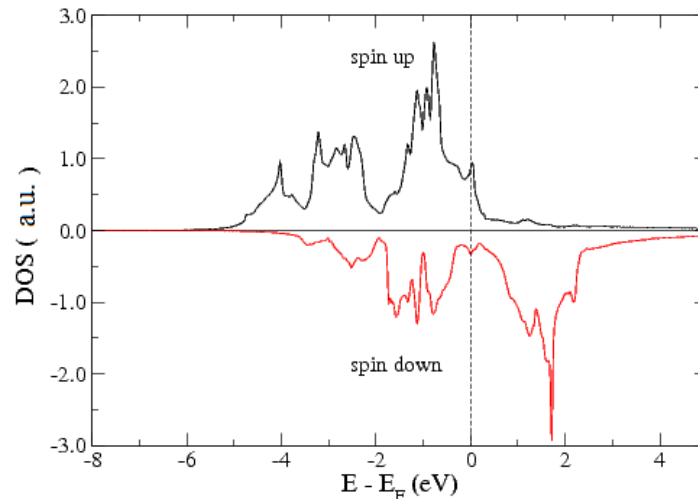
<sup>۱</sup> Half metal

<sup>۲</sup> Transition metal

<sup>۳</sup> Majority spin

<sup>۴</sup> Minority spin

عدم تقارن چگالی حالت‌های اسپین بالا و پایین در این دسته از مواد در اطراف تراز فرمی، به آن‌ها خاصیت مغناطیسی با قطبش اسپینی غیر صفر داده است. در **شکل ۲-۲** نمونه‌ای از نمودار چگالی حالت فرومغناطیس فلزی نشان داده شده است.



شکل ۲-۲: نمودار چگالی حالت یک فلز فرومغناطیس. به ازای هر دو حالت اسپین بالا و پایین در تراز فرمی، شاهد چگالی حالت غیر صفر و نامتقارن هستیم [۷۵].

### ۲-۳-۲ نیمرساناهای رقیق شده مغناطیسی (DMS)

هنگامی که کسری از اتم‌ها در یک نیمرسانای غیر مغناطیسی با یون‌های مغناطیسی جایگزین شوند، اسپین اتمی این آلاینده‌های مغناطیسی<sup>۱</sup> با برهم‌کنشی که با حامل‌های داخل شبکه انجام می‌دهند، ایجاد یک خاصیت و نظم مغناطیسی در ماده می‌کنند. در نتیجه ماده هم خاصیت نیمرسانایی و هم خاصیت مغناطیسی دارد که به آن نیمرسانای رقیق شده مغناطیسی می‌گویند. تلاش‌های قابل ملاحظه‌ای به منظور توسعه‌ی کاندیداهای متنوع DMSها، برای پی بردن به منشاء مغناطیسی شدن در این مواد، از سال ۱۹۸۰ آغاز شد. اولین مطالعات روی ترکیبات II-VI از قبیل CdSe، که توسط عناصر واسطه‌ی فلزی آلییده شده بود [۷۶] انجام شد. DMSها هم از جنبه نظری و هم از جنبه فناوری حائز اهمیت می‌باشند. برخلاف فلزات، نیمرساناها دارای خواصی همچون گاف

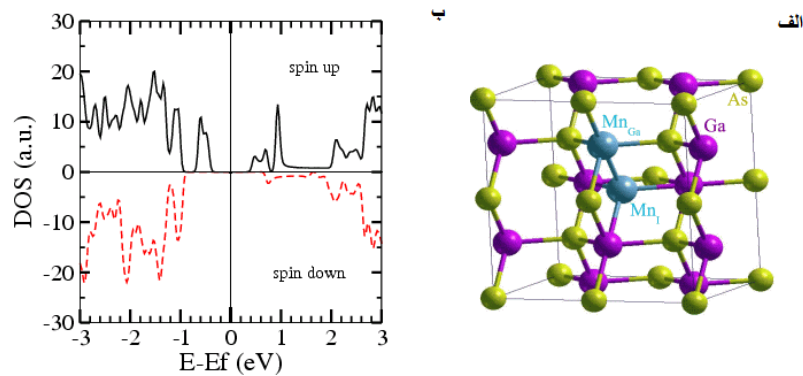
<sup>۱</sup> Magnetic dopant

نواری می‌باشند، که می‌توان در آن‌ها کنترل بیشتری روی حامل‌های بار داشت. مضاف بر آن، اگر خاصیت مغناطیسی در مواد وابسته به تراکم حامل‌ها باشد، در نیمرساناها می‌توان با اعمال میدان الکتریکی این خاصیت را کنترل کرد. اگرچه فیزیک مغناطیسی شدن در DMS‌های گروه II-VI به طور کامل شناخته شده است، این گروه از مواد برای کاربردهای فناورانه مناسب نمی‌باشند. دلیل مهم بر این ادعا، عدم خاصیت مغناطیسی و مرتبه فرو مغناطیس شدن در دماهای بالا برای این ترکیبات می‌باشد. بنابراین توجهات در حوزه نیمرساناهای مغناطیسی، جلب گروه‌ها و ترکیبات نیمرسانای دیگر گردید. نیمرساناهای متفاوتی به‌عنوان میزبان، به منظور بررسی خاصیت مغناطیسی آن‌ها در نظر گرفته شدند. از جمله‌ی آن‌ها می‌توان به  $(\text{Ga},\text{Mn})\text{As}$  [۷۷-۷۹] و  $(\text{In},\text{Mn})\text{As}$  [۸۰-۸۲] که ترکیبات گروه III-V می‌باشند اشاره کرد. با توجه به بیشترین دمای کوری گزارش شده که برای  $(\text{Ga},\text{Mn})\text{As}$  حدود ۱۷۰K [۸۳-۸۵] و برای  $(\text{In},\text{Mn})\text{As}$  حدود ۳۵K [۸۵،۸۶] بوده همچنان دماهای پایینی به منظور بهره‌گیری کاربردی می‌باشند، تلاش‌های بیشتری به منظور توسعه DMS‌های جدیدتری که بتوانند در دمایی بالاتر از دمای اتاق فرومغناطیس بمانند صورت گرفت. کارهای نظری و محاسبات دیتل<sup>۱</sup> و همکارانش [۸۷] نوید بخش DMS‌هایی با دمای کوری، بالای دمای اتاق می‌باشد. محاسبات آن‌ها نشان داد که آلایش ZnO و GaN با عناصر واسطه‌ی فلزی عموماً Mn و Cr، تمایل به ایجاد خاصیت فرومغناطیس شدن با دمای کوری بالاتر از دمای اتاق دارند. این پیش‌بینی‌های نظری سر‌آغازی برای مطالعات متنوع تجربی بر روی این ترکیبات بود [۸۸،۸۹]. کارهایی روی ترکیبات اکساید از قبیل  $\text{TiO}_2$  و  $\text{SnO}_2$  [۹۰،۹۱] که توسط Co آلایش یافته‌اند نیز حاکی از رفتار فرومغناطیس شدن آن‌ها در دمایی بالاتر از دمای اتاق می‌باشد. اگرچه هنوز مکانیزم فرومغناطیس شدن در این ترکیبات هنوز به خوبی شناخته شده نیست. نمودار چگالی حالت‌ها در ترکیبات نیمرساناهای مغناطیسی به ازای هر دو حالت اسپین اقلیت و اکثریت، در تراز فرمی دارای گاف انرژی می‌باشند با این تفاوت که به ازای یک حالت نسبت به حالت دیگر، شاهد قطبش اسپینی

---

<sup>۱</sup> Dietl

اطراف تراز فرمی می‌باشیم و چگالی حالت‌های اکثریت و اقلیت متقارن نمی‌باشند. نمودار چگالی حالت نمونه‌ای از این ترکیبات در شکل ۳-۲ نمایش داده شده است.



شکل ۳-۲: الف) نمونه‌ای از ساختار یک نیم‌رسانای مغناطیسی (ب) نمایش چگالی حالت یک نیم‌رسانای مغناطیسی.

### ۳-۳-۲ نیم‌فلزها (HM)

مفهوم واژه‌ی نیم‌فلز اولین بار توسط گروت<sup>۱</sup> و همکارانش بر پایه‌ی محاسبه‌ی ساختار نواری، برای ترکیب هویسلر<sup>۲</sup> NiMnSb در سال ۱۹۸۳ مطرح شد [۹۲]. این اصطلاح به منظور توصیف سیستمی، با ساختار نواری شکافتگی اسپینی<sup>۳</sup> نامتقارن به کار گرفته شد. به این صورت که نوارهای اسپین اکثریت، رفتاری فلزی (چگالی حالت غیر صفر در تراز فرمی) و نوارهای اسپین اقلیت، رفتاری نیم‌رسانایی (دارای چگالی حالت صفر (گاف) در تراز فرمی و اطراف آن) همانند شکل ۴-۲ از خود نشان می‌دادند. بدین سبب شاهد قطبش ۱۰۰ درصدی به لحاظ اسپینی، در تراز فرمی می‌باشیم. بعد از کشف رفتار نیم‌فلزی در ترکیب NiMnSb، تعداد زیادی از دیگر مواد به لحاظ نظری پیش‌بینی شدند که رفتاری نیم‌فلزی داشته باشند. در میان آن‌ها می‌توان به ترکیبات هویسلر بر پایه‌ی Co<sub>2</sub> اشاره کرد. اولین شواهد نظری، در رفتار نیم‌فلزی ترکیب Co<sub>2</sub>MnSi توسط ایشیدا<sup>۴</sup> و همکارانش [۹۴]

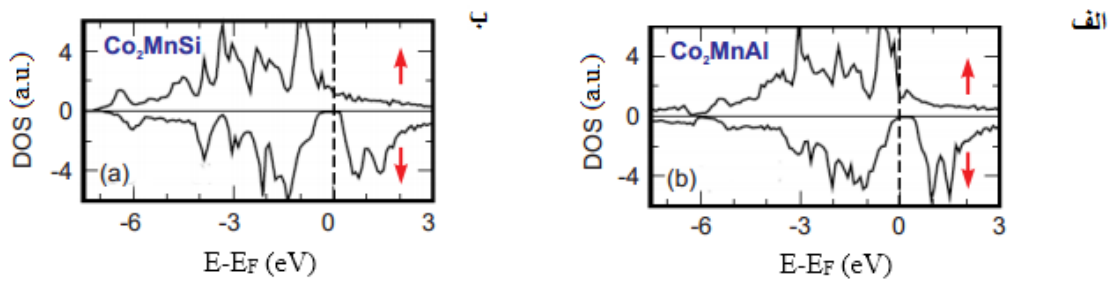
<sup>۱</sup> Groot

<sup>۲</sup> Heusler compound

<sup>۳</sup> Spin-split

<sup>۴</sup> Ishida

ارائه شد و بعدها توسط دیگر نویسندگان و محققان تأیید شد [۹۵-۹۸]. کوبلر<sup>۱</sup> و همکارانش برای اولین بار حضور گاف نواری برای الکترون‌های اقلیت، مرتبط با ترکیب هویسلر  $\text{Co}_2\text{MnAl}$  را گزارش کردند [۹۹]. رفتار نیم‌فلزی ترکیب هویسلر  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  توسط ورمل<sup>۲</sup> و همکارانش [۱۰۰] و گرسی<sup>۳</sup> و همکارانش [۱۰۱] گزارش گردید. فرومغناطیس‌های نیم‌فلزی در دیگر ترکیبات و ساختارها از جمله اکسیدهای فلزی همچون  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [۱۰۲، ۱۰۳] و  $\text{CrO}_2$  [۱۰۴، ۱۰۵] حتی نیم‌رساناهای آلاینده‌ی مغناطیسی که در فاز زینک بلند<sup>۴</sup> متبلور شده‌اند [۱۰۶، ۱۰۷] به صورت نظری و برخی از آن‌ها به صورت تجربی نیز تأیید شده‌اند.



شکل ۲-۴: نمودار چگالی حالت برای دو ترکیب نیم‌فلز الف ( $\text{Co}_2\text{MnAl}$ ) ب ( $\text{Co}_2\text{MnSi}$ ) [۹۳].

## ۲-۴ مدل‌های نظری برای توصیف رفتار فرومغناطیس در DMS‌ها

در این پایان نامه رفتار مغناطیسی نانولوله‌های نیم‌رسانای GaN بررسی شد. در این بخش با توجه به مشخص نبودن کامل مکانیزم‌های رفتار فرومغناطیسی در نیم‌رساناهای مغناطیسی، به معرفی مهمترین مدل‌ها و مکانیزم‌های برهم‌کنش ارائه شده در این حوزه، پرداخته می‌شود. به دلیل اینکه رفتار مغناطیسی شدن در مواد مرتبط به برهم‌کنش اسپین‌ها و مدل‌های تبادلی می‌باشد، ابتدا به صورت کلی تعریفی از برهم‌کنش‌های تبادلی<sup>۵</sup> ارائه شده و سپس به توصیف مکانیزم‌های متفاوت

<sup>۱</sup> Kubler

<sup>۲</sup> Wurmehl

<sup>۳</sup> Gercsi

<sup>۴</sup> Zinc blende

<sup>۵</sup> Exchange interactions

برهم کنش های تبدالی می پردازیم. در جامدات، اوربیتال های الکترونی اتم های همسایه با یکدیگر همپوشانی می کنند که از همبستگی الکترونی<sup>۱</sup> ناشی می شود. این ویژگی بر هم کنش های تبدالی داخل اتمی است که انرژی کل بلور را وابسته به آرایش نسبی اسپین های جایگزیده اتم های همسایه می کند. بزرگترین برهم کنش مغناطیسی در جامدات ( $\approx 1\text{eV}$ ) برهم کنش تبدالی می باشد که مسئول نظم های اسپینی موازی (فرومغناطیس) یا پاد موازی (آنتی فرومغناطیس) می باشد. برهم کنش های تبدالی بسته به نوع ماده و سیستم مورد نظر می تواند با مکانیزم های متفاوت ایجاد شود.

## ۲-۴-۱ مدل تبدالی دوگانه<sup>۲</sup>

ساتو و کاتایاما - یوشیدا [۱۰۸، ۱۰۹] با انجام محاسبات الکترونی بر اساس رهیافت اصول اولیه ابتدا به ساکن<sup>۳</sup> برای آلایش نوع n در اکسید (ZnO)، پیشنهاد افزایش دمای کوری در حضور نمونه های آلایش یافته با Fe، Co، Ni را دادند. در این مدل، حالت فرومغناطیسی در اکسید روی آلایش یافته با عناصر واسطه فلزی بر اساس برهم کنش تبدالی دوگانه که اولین بار توسط زنر<sup>۴</sup> به منظور توصیف مشاهدات تجربی رفتار فرو مغناطیسی در مواد منگنایت<sup>۵</sup> ارائه شد [۱۱۰]، توضیح داده شد. برهم کنش تبدالی دوگانه توسط پرش<sup>۶</sup> الکترون ها بین دو یون همسایه عناصر واسطه (TM) توضیح داده می شود. در DMS ها، ترازهای ۳d یون های TM توسط میدان بلوری<sup>۷</sup>، به ترازهای دوگانه ( $e_g$ ) با انرژی پایین تر و ترازهای سه گانه ( $t_{2g}$ ) با انرژی بالاتر شکافته می شوند. حالت های اسپین بالا و اسپین پایین نیز توسط شکافتگی تبدالی<sup>۸</sup>، شکافته می شود. در ZnO آلایش یافته با Co، حالت های ۳d اسپین بالای Co نسبت به حالت های اسپین پایین، در انرژی پایین تری قرار می گیرند و

<sup>۱</sup> Electron correlation

<sup>۲</sup> Double exchanged

<sup>۳</sup> First principles ab-initio

<sup>۴</sup> Zener

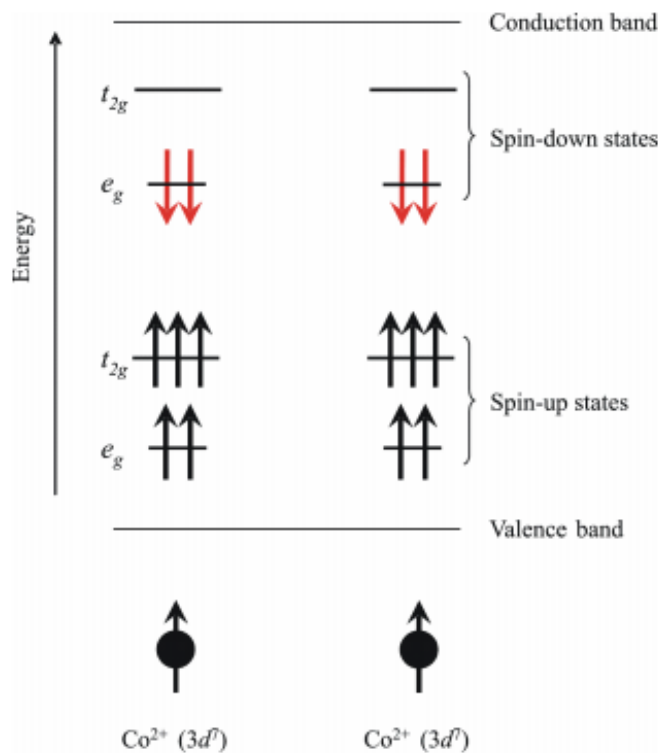
<sup>۵</sup> Manganite materials

<sup>۶</sup> Hopping

<sup>۷</sup> Crystal field

<sup>۸</sup> Exchange splitting

به شدت با حالت‌های ۲p اکسیژن اطراف خود هیبرید (ترکیب) می‌شوند [۱۱۱-۱۱۳]. از طرفی دیگر، حالت‌های اسپین پایین یون‌های Co، نزدیک نوار رسانش ماده ZnO میزبان قرار می‌گیرند. اگر گشتاور مغناطیسی یون‌های Co همسایه دارای آرایش موازی باشند، الکترون‌های اوربیتال‌های بخشی پر ۳d یون‌های Co اجازه دارند از یک یون به یون دیگر به منظور پایدارتر شدن حالت پایه فرومغناطیسی پرش کنند (شکل ۲-۵).



شکل ۲-۵: جفت شدگی فرومغناطیسی، بین دو یون  $\text{Co}^{2+}$  ( $3d^7$ ) توسط مکانیزم برهم‌کنشی تبادلی دوگانه.

## ۲-۴-۲ مدل ابر تبادلی زنی<sup>۱</sup>

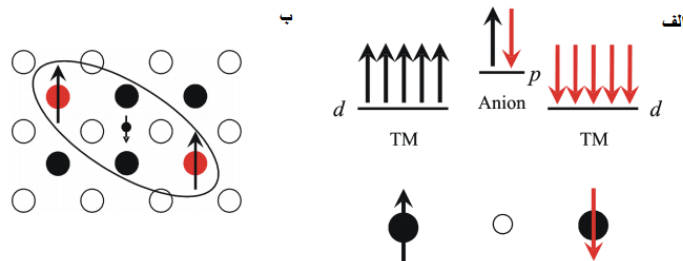
نظریه‌ای که توسط زنی مطرح شد [۱۱۴، ۱۱۵] نشان می‌دهد که برهم‌کنش ابر تبادلی مستقیم<sup>۲</sup> [۱۱۶]، بین لایه d نیمه پر الکترون‌های یون‌های کاتیونی TM و اوربیتال‌های p کاملاً پر آنیون‌های اطراف آن، به صورت آنتی‌فرومغناطیس (شکل ۲-۶-الف) می‌باشد. به دلیل این‌که

<sup>۱</sup> Superexchange zener model

<sup>۲</sup> Direct superexchange



الکترون‌های لایه‌ی d دو اتم TM مجاور هم، تراز p مشابه را پر می‌کنند، بر طبق اصل طرد پائولی<sup>۱</sup>، اسپین آن‌ها باید در جهت خلاف هم قرار گیرد که این باعث جفت‌شدگی آنتی‌فرومغناطیسی<sup>۲</sup> بین نزدیکترین کاتیون‌های TM همسایه، توسط آنیون اشتراکی می‌شود. از طرفی دیگر برهم‌کنش غیرمستقیم ابر تبادلی<sup>۳</sup> بین الکترون‌های لایه‌ی d جایگزیده d کاتیون‌های TM، توسط واسطه‌گری حامل‌های نواری غیر جایگزیده، تمایل به نظم لایه‌های d نیمه پر TM به صورت جفت‌شدگی فرومغناطیس دارد (شکل ۲-۶-ب). در مدل زنجار رفتار فرومغناطیسی فقط زمانی امکان دارد که برهم‌کنش ابر تبادلی غیرمستقیم، بر برهم‌کنش ابر تبادلی مستقیم غالب باشد.



شکل ۲-۶-الف) برهم‌کنش ابر تبادلی مستقیم: جفت‌شدگی دو یون TM مجاور هم به صورت آنتی‌فرومغناطیس توسط یک آنیون (یون مثبت) اشتراکی (ب) برهم‌کنش ابر تبادلی غیرمستقیم: جفت‌شدگی فرومغناطیسی اسپین‌های جایگزیده بواسطه‌ی الکترون‌های رسانش.

## ۲-۴-۳ مدل میدان میانگین<sup>۴</sup>

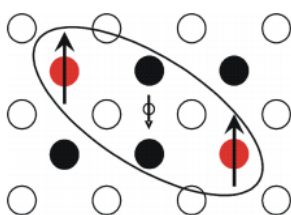
در مدل میدان میانگین، برهم‌کنش بین دو اتم جایگزیده Mn بواسطه‌ی حفره‌های آزاد در ماده، باعث آرایش فرومغناطیس بین اتم‌های Mn می‌شود. به دلیل احتمال برهم‌کنش مستقیم ابر تبادلی بین دو اتم Mn، همیشه بین برهم‌کنش فرومغناطیس و آنتی‌فرومغناطیس رقابتی وجود دارد.

<sup>۱</sup> Pauli exclusion principle

<sup>۲</sup> Antiferromagnetic coupling

<sup>۳</sup> Indirect superexchange

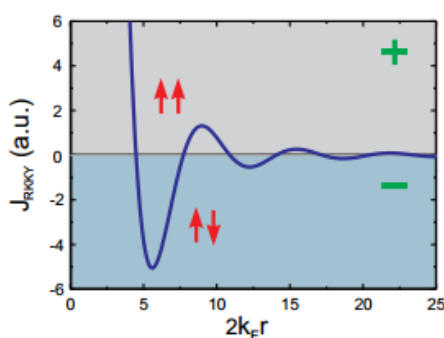
<sup>۴</sup> Mean field model



شکل ۲-۷: مدل میدان میانگین : جفت شدگی فرومغناطیسی اسپین‌های جایگزیده Mn بواسطه‌ی حفره‌های آزاد.

## ۲-۴-۴ مدل RKKY

مدل RKKY (رودرمن-کیتل-کاسویا-یوشیدا)<sup>۱</sup> [۱۱۷] توصیف کننده برهم‌کنش مغناطیسی، بین یک یون مغناطیسی جایگزیده با الکترون‌های غیر جایگزیده نوار رسانش می‌باشد. به دلیل این برهم‌کنش، الکترون‌های رسانش نزدیک یون مغناطیسی، مغناطیده می‌شوند و به‌عنوان یک میدان موثر به منظور قطبیده کردن دیگر یون‌های مغناطیسی اطرافش، با یک رفتار قطبشی که به صورت نوسانی (شکل ۲-۸) انتشار می‌یابد، تاثیر می‌گذارد. این رفتار نوسانی بسته به فاصله‌ی جدایی بین یون‌های مغناطیسی، به صورت جفت شدگی تبادلی فرومغناطیس یا آنتی‌فرومغناطیس نمایان می‌شود. مدل RKKY، یک مدل تبادلی غیر مستقیم می‌باشد و زمانی که در ماده میزبان شاهد حضور تمرکز بالایی از حامل‌های غیر جایگزیده همچون فلزات هستیم، این مدل بهره‌وری لازم را دارد.

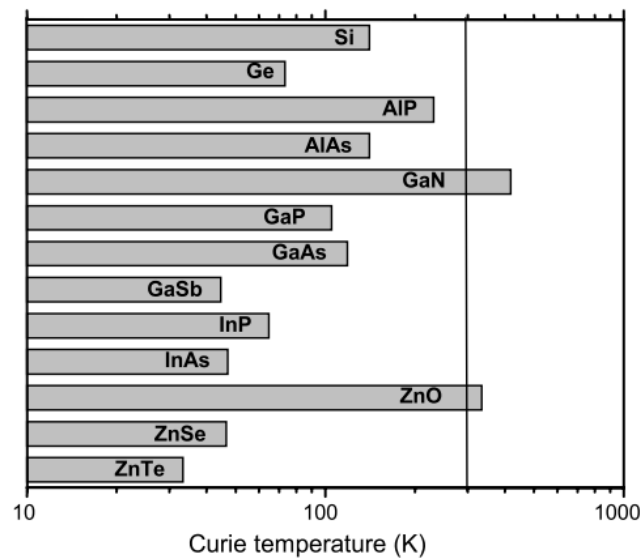


شکل ۲-۸: انرژی تبادلی RKKY و وابستگی آن به فاصله‌ی بین اتمی  $r$ ، که رفتاری نوسانی دارد و باعث جفت شدگی به صورت فرومغناطیس یا آنتی‌فرومغناطیس می‌شود [۱۱۸].

<sup>۱</sup> Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida

## ۲-۴-۵ مدل میدان میانگین زنر

مدل میدان میانگین زنر که توسط دیتل و همکارانش [۸۷] مطرح شد، بر اساس برهم کنش ابر تبادلی غیر مستقیم زنر می‌باشد. در این نظریه، حامل‌های حفره‌ی غیر جایگزیده با ایجاد کردن یک برهم کنش شبه RKKY بین یون‌های TM جایگزیده، باعث جفت‌شدگی فرومغناطیس بین آن‌ها می‌شود. در مقایسه با برهم کنش RKKY، مدل میدان میانگین زنر، ساختار نواری پیچیده‌ی نواری ظرفیت نیم‌رساناهای فرومغناطیس زینک-بلند (ZB) را در نظر گرفت. با استفاده از این مدل، دیتل و همکارانش مقدار  $T_c$  مشاهده شده در ساختارهای (Ga,Mn)As و (Zn,Mn)Te به صورت تجربی را با موفقیت توضیح دادند. مهم‌تر از آن، رفتار فرومغناطیسی با دمای کوری بالاتر از دمای اتاق، برای آلایش نوع p در مواد GaN و ZnO با آلایندگی Mn، توسط این مدل پیش‌بینی شد (شکل ۲-۹). اگرچه این مدل غلبه‌ی تبادل حفره را بیان می‌کند، پیش‌بینی‌های نظریه ساتو و همکارانش [۱۰۹] نشان دادند که رفتار فرومغناطیسی با دمای کوری بالا، می‌تواند در ZnO نوع n هم ایجاد شود.



شکل ۲-۹: دمای کوری محاسبه شده برای نیم‌رساناهای متفاوت نوع p آلایش یافته با ۵ درصد Mn با تمرکز حامل حفره  $3/5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  [۱۱۹].

## فصل سوم

نظریه تابعی چگالی (DFT)

نظریه‌های مکانیک کلاسیک و کوانتومی دو نظریه اصلی مورد استفاده برای توصیف اکثر قریب به اتفاق سیستم‌های فیزیکی هستند اما محدودیت اصلی‌شان این است که تنها مسائل تک ذره‌ای و دو ذره‌ای در این چارچوب‌ها دارای حل تحلیلی دقیق هستند و برای بررسی سیستم‌هایی با بیش از دو ذره در حالت کلی باید دست به دامان نظریه‌ها و تقریب‌های توسعه یافته و روش‌های محاسباتی شد. راهکارهای متعدد و مختلفی برای توصیف محاسباتی سیستم‌های بس ذره‌ای<sup>۱</sup> توسعه پیدا کرده است که هر یک بسته به اهداف مسایل و خواص مورد مطالعه از تقریب‌ها و مدل‌های نظری مختلفی استفاده می‌کنند. یکی از نظریه‌های مهم و پایه برای بسیاری از محاسبات سیستم‌های بس ذره‌ای نظیر مولکول‌ها و بلورها، نظریه‌ی تابعی چگالی است. استفاده از این نظریه به همراه رهیافت کوهن-شم<sup>۲</sup> منجر به یک توصیف تک ذره‌ای از سیستم‌های بس ذره‌ای می‌شود که تأثیر بسزایی در ساده‌سازی محاسبات آن‌ها دارد و به همین دلیل امروزه مبنای اکثر محاسبات کوانتومی بلورها که جزء مسایل اساسی فیزیک ماده چگال هستند به شمار می‌رود. در این فصل ابتدا مروری کوتاه بر مفاهیم اولیه نظریه تابعی چگالی داریم و سپس با معرفی رهیافت کوهن-شم هامیلتونی تک ذره‌ای مربوطه را استخراج می‌کنیم.

### ۳-۲ نظریه تابعی چگالی

#### ۳-۲-۱ مسئله بس ذره‌ای

بررسی مجموعه‌ای از اتم‌ها؛ مولکول‌ها، جامدات، گازها، مایعات و غیره را شکل می‌دهند که تشکیل شده از الکترون‌ها و هسته‌ها می‌باشند. توسط مکانیک کوانتومی می‌توان یک سیستم بر هم‌کنشی از الکترون‌ها و هسته‌ها را توسط معادله شرودینگر توصیف کرد:

<sup>۱</sup> Many body

<sup>۲</sup> Kohn-Sham

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1-3)$$

که  $E$  ویژه مقدار انرژی می باشد و عملگر هامیلتونی بس ذره‌ای به صورت زیر می باشد:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N_e} -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{I=1}^{N_{nuc}} -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \quad (2-3)$$

در معادله (۲-۳) بخش اول و دوم انرژی‌های جنبشی الکترون‌ها و هسته‌ها و سه بخش آخر به ترتیب بر هم کنش‌های بین الکترون الکترون، الکترون هسته، و هسته هسته می‌باشند.  $\hbar$  ثابت پلانک،  $m$  و  $M$  به ترتیب جرم‌های الکترون و هسته،  $Z_I$  عدد اتمی  $I$  امین اتم،  $e$  بار الکترون،  $r_i$  و  $R_I$ ، موقعیت  $i$  امین الکترون و  $I$  امین هسته می‌باشند. حل معادله شرودینگر بس ذره‌ای بسیار پیچیده است. برای ساده سازی مسئله از تقریب بورن اوپنهایمر<sup>۱</sup> استفاده شده است، که بیان می‌کند هسته‌ها بسیار سنگین‌تر از الکترون‌ها هستند و بسیار کندتر از الکترون‌ها حرکت می‌کنند. در نتیجه می‌توان حرکت هسته‌ها و الکترون‌ها را جدا کرد. فرض بر این است که موقعیت اتم‌ها ثابت شده‌اند در حالی که الکترون‌ها در زمینه میدان باری هسته‌ها حرکت می‌کنند. تابع موج کلی می‌تواند به دو قسمت تابع موج الکترونی و یونی جدا سازی شود. در نتیجه معادله شرودینگر برای قسمت الکترونی به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\hat{H}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})\Psi_e = E_e\Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (3-3)$$

که عملگر هامیلتونی الکترونی، توسط معادله زیر بیان می‌شود:

$$\hat{H}_e = \sum_{i=1}^{N_e} -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \hat{V}_{ext} \quad (4-3)$$

$\hat{V}_{ext}$  پتانسیلی است که توسط هسته‌ها روی الکترون‌ها عمل می‌کند. توجه شود که برهم کنش بین هسته‌ها به عنوان یک پارامتر وارد می‌شود. اگر چه تعداد درجات آزادی سیستم توسط تقریب بورن-اوپنهایمر می‌تواند کاهش یابد اما حل مسئله بر هم کنشی الکترون-الکترون همچنان مشکل است.

<sup>۱</sup> Born-Oppenheimer

بعلاوه تابع موج الکترونی وابسته به مختصات تمام الکترون‌ها است. تعداد الکترون‌ها در مقایسه با تعداد هسته‌ها بسیار بیشتر می‌باشند. همانطور که در ادامه نشان داده خواهد شد، استفاده از توصیف نظریه تابعی چگالی بجای تابع موج‌های بس ذره‌ای بسیار کاربردی‌تر می‌باشد. نظریه تابعی چگالی به محاسبات کمتری نیازمند بوده و توصیف خوبی برای خواص الکترونی حالت پایه سیستم ارائه می‌دهد.

### ۳-۲-۲ نظریه هوهنبرگ-کوهن<sup>۱</sup>

هدف اصلی نظریه تابعی چگالی، توصیف یک سیستم برهم‌کنشی براساس چگالی الکترونی بجای توابع موج بس ذره‌ای می‌باشد. نظریه تابعی چگالی بر اساس دو نظریه بنیادی، توسط هوهنبرگ و کوهن پایه ریزی شد [۱۲۰]. نظریه اول بیان می‌کند که انرژی حالت پایه یک سیستم بر هم‌کنشی از الکترون‌ها، تابعی یکتا<sup>۲</sup> از چگالی بار الکترونی است. به عبارت دیگر یک ارتباط یک به یک بین تابع موج حالت پایه و چگالی الکترونی حالت پایه وجود دارد. نظریه اول هوهنبرگ-کوهن فقط اثباتی است بر وجود تابعی از چگالی الکترونی، اگرچه شکل درست تابعی ناشناخته است. از نظریه دوم هوهنبرگ-کوهن این مطلب اثبات می‌شود که انرژی کل هر سیستم بس الکترونی نسبت به چگالی حالت پایه آن، از یک اصل وردشی<sup>۳</sup> تبعیت می‌کند. به عبارت دیگر برای هر سیستم بس الکترونی یک تابعی انرژی جهان شمول<sup>۴</sup> بر حسب چگالی الکترونی وجود دارد که کمینه مطلق آن، به انرژی حالت پایه سیستم مربوط است و چگالی الکترونی که تابعی انرژی را کمینه می‌کند چگالی حالت پایه سیستم است. بر طبق این نظریه مقدار چشم‌داشتی هامیلتونی در معادله ۳-۴ می‌تواند به صورت زیر بیان شود:

---

<sup>۱</sup> Hohenberg-Kohn

<sup>۲</sup> Unique functional

<sup>۳</sup> Variational principle

<sup>۴</sup> Universal functional energy

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = E[n(\mathbf{r})] \quad (5-3)$$

که  $E[n(\mathbf{r})]$  تابعی انرژی کل است و  $n(\mathbf{r})$  چگالی الکترونی است. اگر شکل تابعی انرژی مشخص باشد، می توان چگالی الکترونی را تا جایی که تابعی انرژی توسط اصل وردشی کمینه شود تغییر داد:

$$\left. \frac{\delta E[n(\mathbf{r})]}{\delta n} \right|_{n=n_0} = 0 \quad (6-3)$$

از معادله (6-3) چگالی الکترونی که به کمینه انرژی مربوط می شود، چگالی حالت پایه  $n_0(\mathbf{r})$  می باشد. بر طبق نظریه اول، انرژی حالت پایه می تواند به صورت زیر بیان شود:

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = E[n_0(\mathbf{r})] \quad (7-3)$$

### ۳-۲-۳ معادلات کوهن-شم

راه حلی برای کاهش مسئله بس ذره ای حقیقی، به یک مسئله تک الکترونی کمکی توسط کوهن و شم مطرح شد [۱۲۱]. الکترون های غیر برهم کنشی که تحت یک پتانسیل موثر<sup>۱</sup> حرکت می کنند جایگزین الکترون های برهم کنشی شد. انرژی تابعی کل در معادله (5-3) می تواند به صورت زیر نوشته شود:

$$E[n(\mathbf{r})] = T_0[n(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (8-3)$$

در معادله (8-3)،  $T_0[n(\mathbf{r})]$  تابعی انرژی جنبشی سیستم الکترونی غیر برهم کنشی، بخش دوم انرژی الکترواستاتیکی یا انرژی هارتری<sup>۲</sup> و بخش سوم انرژی خارجی ناشی از هسته ها می باشند و بخش آخر همه ی باقی مانده آنچه که تصحیح کننده انرژی است، که انرژی تبدالی و همبستگی<sup>۳</sup> نامیده می شود. با کمینه کردن معادله ی (8-3) نسبت به چگالی، معادلات تک ذره ای کوهن شم

<sup>۱</sup> Effective potential

<sup>۲</sup> Hartree energy

<sup>۳</sup> Exchange and correlation energy



بدست می آید:

$$\left[-\frac{\nabla_i^2}{2} + V_{eff}(\mathbf{r})\right] \Psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (9-3)$$

که در معادله بالا

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext} + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (10-3)$$

توجه شود که توابع موج کوهن-شم  $\Psi_i(\mathbf{r})$ ، هیچ معنی فیزیکی مستقیمی را نمی‌دهند. آنها فقط توابع کمکی<sup>۱</sup> برای محاسبه چگالی الکترونی هستند. چگالی الکترونی می‌تواند توسط توابع موج کوهن-شم بدست آید.

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (11-3)$$

به منظور یافتن چگالی الکترونی حالت پایه، باید معادلات کوهن-شم به صورت خود سازگار<sup>۲</sup> توسط روش تکرار<sup>۳</sup> بر طبق الگوریتم شکل ۱-۳ حل شوند.

۱- یک حدس اولیه چگالی الکترونی،  $n(\mathbf{r})$ ، تعریف می‌شود.

۲- پتانسیل موثر،  $V_{eff}(\mathbf{r})$ ، توسط چگالی الکترونی حدس زده شده، محاسبه می‌شود.

۳- معادلات کوهن-شم به منظور بدست آوردن تابع موج کوهن-شم،  $\Psi_i(\mathbf{r})$  حل می‌شود.

۴- چگالی الکترونی با استفاده از تابع موج کوهن-شم محاسبه می‌شود.

۵- چگالی الکترونی محاسبه شده، به عنوان چگالی اولیه برای مرحله بعد مورد استفاده قرار می‌گیرد

تا جاییکه چگالی الکترونی همگرا شود، سپس چگالی الکترونی حالت پایه را بدست آورده و برای

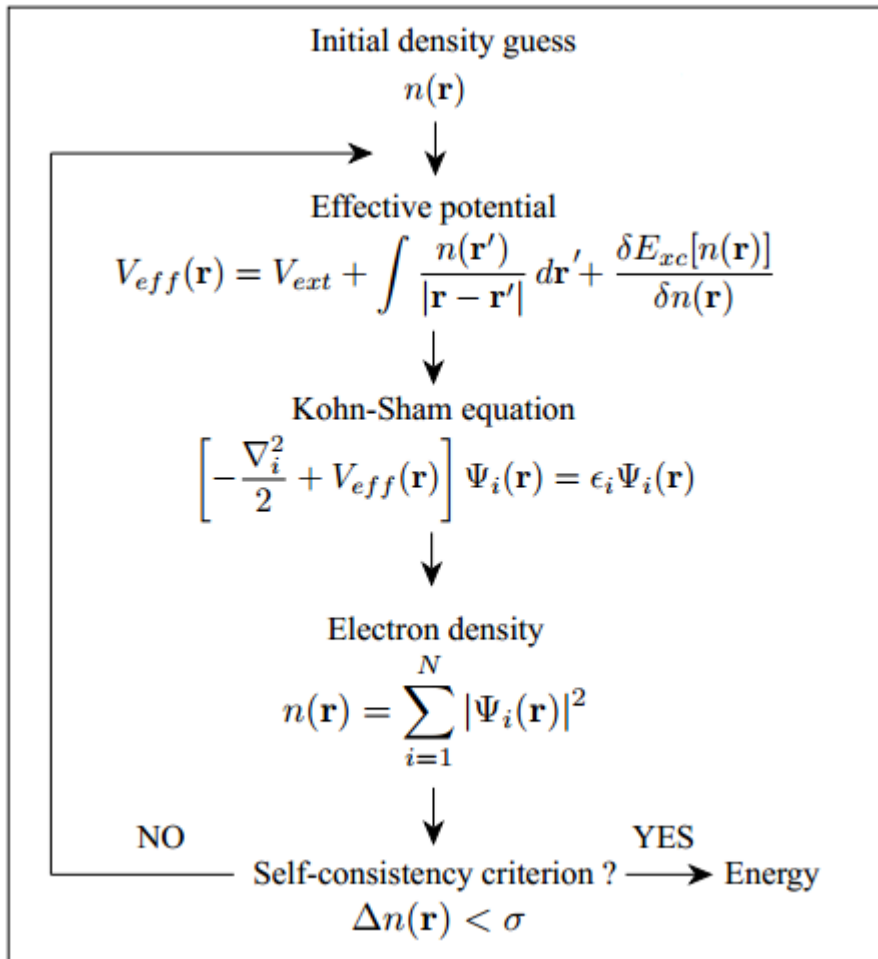
---

<sup>۱</sup> Auxiliary functions

<sup>۲</sup> Self-consistence

<sup>۳</sup> Iterative method

محاسبه انرژی، نیروها، تنش‌ها و غیره مورد استفاده قرار می‌گیرد.



شکل ۳-۱: روش حلقه خود سازگار برای حل معادله کوهن-شم.

### ۳-۲-۴ تابعی‌های تبادلی-همبستگی

رویکرد کوهن-شم نشان داد که چطور مسئله بس‌ذره‌ای را به یک مسئله تک الکترونی موثر تبدیل کنیم. البته نیاز است که تابعی تبادلی همبستگی،  $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$  مشخص و تعیین شود. متأسفانه، شکل دقیق تابعی همبستگی-تبادلی به سادگی شناخته شده نیست؛ بنابراین باید از تقریب استفاده نمود. ساده‌ترین تقریب، تقریب چگالی موضعی<sup>۱</sup> (LDA) [۱۲۱] نامیده می‌شود. تقریب چگالی موضعی برای پتانسیل تبادلی-همبستگی توسط کوهن-شم در سال ۱۹۶۵ ارائه شد [۱۲۱] که از

<sup>۱</sup> Local density approximation

انرژی تبادلی-همبستگی گاز الکترونی همگن بدست می‌آید. تابعی تبادلی-همبستگی LDA به صورت معادله (۱۲-۳) نوشته می‌شود :

$$E_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})] \approx \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{homo}(n(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (12-3)$$

که  $\varepsilon_{xc}^{homo}$ ، انرژی همبستگی-تبادلی چگالی گاز الکترونی همگن، با چگالی الکترونی  $n(\mathbf{r})$  می‌باشد. بنابراین تنها اطلاعاتی که نیاز می‌باشد، انرژی تبادلی-همبستگی گاز الکترونی است که محاسبه دقیق آن امکان پذیر است. به دلیل آنکه تابعی، از چگالی الکترونی یکنواخت موضعی بدست می‌آید انتظار خطا برای مسائلی می‌رود که چگالی‌های آن‌ها به سرعت تغییر می‌کند [۱۲۲]. اگرچه تقریب LDA برای جامدات کپه‌ای بسیار خوب کار می‌کند، اما در صورت تغییر سریع چگالی الکترونی، همانند داخل اتم و مولکول، بهتر است از تابعی دیگری استفاده شود.

تعمیم LDA برای سیستم‌های قطبیده اسپینی، تقریب چگالی اسپینی موضعی<sup>۱</sup> (LSDA) است که

$$\varepsilon_{xc}^{\pm}(n^+(\mathbf{r}), n^-(\mathbf{r})) \quad (123) \text{ می‌باشد.}$$

رابطه (۱۲-۳) می‌تواند به صورت زیر نوشته شود:

$$E_{xc} = \int n(\mathbf{r}) [\varepsilon_x^{homo}(n(\mathbf{r})) + \varepsilon_c^{homo}(n(\mathbf{r}))] d\mathbf{r} \quad (13-3)$$

عبارت  $\varepsilon_x^{homo}(n(\mathbf{r}))$  شکل سر راستی دارد و به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$\varepsilon_x^{homo}(n(\mathbf{r})) = -3/4 (6 n(\mathbf{r}) / \pi)^{1/3} \quad (14-3)$$

محاسبه عبارت  $\varepsilon_c^{homo}(n(\mathbf{r}))$  قدری مشکل‌تر از جمله  $\varepsilon_x^{homo}(n(\mathbf{r}))$  است و محاسبه دقیق آن با روش مونت کارلوی کوانتومی<sup>۲</sup> انجام می‌گیرد. افراد مختلفی این انرژی را محاسبه کرده و نتیجه را با

<sup>۱</sup> Local spin density approximation

<sup>۲</sup> Quantum Monte Carlo

فرمول هایی برازش داده‌اند که محاسبات کپرلی-آلدر (CA) <sup>۱</sup> [۱۲۴] با روش مونت کارلو و برازش این محاسبات با یک تابعی توسط پردو-زونگر (PZ) <sup>۲</sup> از معروفترین آن‌ها است [۱۲۵] رابطه‌ای که نهایتاً توسط آن‌ها ارائه شد به شکل زیر است:

$$\varepsilon_c^{PZ} = \begin{cases} -0.1423/(1 + 1.9529\sqrt{r_s} + 0.333r_s) & r_s \geq 1 \\ -0.0480 + 0.0311L_n r_s - 0.0116r_s + 0.0020r_s L_n r_s & r_s < 1 \end{cases} \quad (۱۵-۳)$$

که  $r_s$  شعاع کره‌ای می‌باشد که الکترون‌ها در آن جای گرفته‌اند. راه حلی برای بدست آوردن نتایجی بهتر، با در نظر گرفتن کمیت‌های فیزیکی بیشتر یعنی شیب چگالی الکترونی انجام شد. تقریب پر استفاده دیگری که نسخه تعمیم یافته و بهبود یافته LDA محسوب می‌شود تقریب GGA می‌باشد که فرمول بندی‌های متفاوتی از آن توسعه پیدا کرده است. تلاش‌های زیادی برای پیدا کردن تابعی خوب و مناسب از این تقریب انجام گرفته است. دو تا از پر استفاده‌ترین تابعی‌های این تقریب، تابعی پردو-ونگ (PW91) [۱۲۶] و پردو-بورگ-ارنزهوف (PBE) [۱۲۷] می‌باشد. در این پایان نامه از دومین تابعی این تقریب بهره گرفته شده است. در تقریب GGA، انرژی تبادلی-همبستگی علاوه بر چگالی الکترونی در هر نقطه، به تغییرات چگالی در آن نقطه نیز وابسته است. در این صورت رابطه انرژی تبادلی-همبستگی بصورت زیر نوشته می‌شود:

$$E_{xc}^{GGA} = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r}), |\nabla n(\mathbf{r})|) d\mathbf{r} = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{homo} F_{xc}(n, |\nabla n|) d\mathbf{r} \quad (۱۶-۳)$$

که در این رابطه عبارت  $F_{xc}$  یک تابعی بدون بعد است که به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$F_{xc}(n, |\nabla n|) = F_x(n, |\nabla n|) + F_c(n, |\nabla n|) \quad (۱۷-۳)$$

محاسبه  $F_c$  مشکل‌تر از  $F_x$  می‌باشد اگر چه نقش آن در عبارت بالا کمتر است، سهم انرژی همبستگی در مقایسه با انرژی تبادلی بسیار ناچیز است. برای محاسبه  $F_c$  تابعی‌های مختلفی پیشنهاد

<sup>۱</sup> Ceperley-Alder

<sup>۲</sup> Perdew-Zunger

شده است. تنها نام تابعی‌های مربوط به  $F_x$  ذکر می‌شود که در بالا دو تا از مهم‌ترین تابعی‌های این تقریب ذکر شد و این به دلیل اهمیت بیشتر  $F_x$  نسبت به  $F_c$  می‌باشد [۱۲۷]. برای سیستم‌های قطبیده اسپینی، چگالی انرژی تبادلی-همبستگی در این تقریب به صورت زیر می‌باشد:

$$\varepsilon_{xc}^{\pm}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{xc}^{\pm}(n^+(\mathbf{r}), n^-(\mathbf{r}), |\nabla n^+(\mathbf{r})|, |\nabla n^-(\mathbf{r})|) \quad (۱۸-۳)$$

### ۳-۲-۵ نظریه تابعی چگالی قطبیده اسپینی<sup>۱</sup> (SDFT)

متغیرهای اساسی در نظریه تابعی چگالی قطبیده اسپینی خطی، چگالی الکترونی و چگالی مغناطیسی می‌باشند که به صورت زیر تعریف می‌شوند. چگالی الکترونی کل:

$$n(\mathbf{r}) = n^+(\mathbf{r}) + n^-(\mathbf{r}) \quad (۱۹-۳)$$

و چگالی مغناطیسی برابر با تفاوت دو چگالی اسپینی است:

$$m(\mathbf{r}) = n^+(\mathbf{r}) - n^-(\mathbf{r}) \quad (۲۰-۳)$$

چگالی‌های مجزای حامل‌های الکترونی اکثریت  $n^+(\mathbf{r})$  و اقلیت  $n^-(\mathbf{r})$  [۱۲۸، ۱۲۳] برابرند با:

$$n^{\pm}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N^{\pm}} \Psi_i^{\pm*}(\mathbf{r}) \Psi_i^{\pm}(\mathbf{r}) \quad (۲۱-۳)$$

که  $\pm$  جهت اسپین را مشخص می‌کند.  $+$ ، مربوط به حامل‌های اکثریت یا اسپین‌های بالا است و  $-$ ، مربوط به حامل‌های اقلیت یا اسپین پایین است.  $N^{\pm}$  تعداد الکترون‌های با اسپین بالا و پایین را مشخص می‌کند که مجموع آن‌ها برابر است با تعداد کل الکترون‌ها  $N_e = N^+ + N^-$ .  $\Psi_i^{\pm}(\mathbf{r})$ ، توابع موج تک ذره‌ای مربوط به حامل‌های اکثریت و اقلیت می‌باشند که از حل معادلات کوهن-شم زیر به دست می‌آیند:

<sup>۱</sup> Spin density functional theory

$$\left[-\frac{\nabla_i^2}{2} + V_{eff}^\pm(\mathbf{r})\right] \Psi_i^\pm(\mathbf{r}) = \varepsilon_i^\pm \psi_i^\pm(\mathbf{r}) \quad (22-3)$$

که پتانسیل موثر به صورت زیر تعریف می شود:

$$V_{eff}^\pm(\mathbf{r}) = V_{ext}^\pm(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}^\pm(\mathbf{r}) \quad (23-3)$$

در اینجا  $V_H(r) = \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr'$  به چگالی کل  $n(\mathbf{r})$  بستگی دارد. پتانسیل خارجی  $V_{ext}^\pm(\mathbf{r})$  که ناشی از پتانسیل الکترون-یون و میدان خارجی است، در حالت کلی برای اسپین بالا و پایین متفاوت است زیرا در حضور میدان مغناطیسی خارجی  $H$ ، پتانسیل خارجی  $V_{ext}^\pm(\mathbf{r})$  شامل جمله  $-(\pm\mu_B H)$  می باشد که مقادیر متفاوتی برای اسپین اکثریت و اقلیت دارد. پتانسیل تبدالی - همبستگی  $V_{xc}^\pm(\mathbf{r})$  بصورت مشتق تابعی انرژی تبدالی - همبستگی مطابق رابطه‌ی زیر تعریف می شود:

$$V_{xc}^\pm = \frac{\delta_{xc}[n^+(\mathbf{r}), n^-(\mathbf{r})]}{\delta n^\pm(\mathbf{r})} \quad (24-3)$$

که برای دو جهت اسپینی متفاوت، حتی در غیاب میدان مغناطیسی خارجی، مقادیر متفاوتی دارد.

### ۳-۳ روش‌های حل معادلات تک ذره‌ای کوهن-شم

تنوع زیادی در کدهای ابتدا به ساکن وجود دارد که از روش DFT برای محاسبه ساختار الکترونی مواد استفاده می کنند [۱۲۹، ۱۳۰-۱۳۶]. تفاوت اساسی بین کدها و روش های مختلف، عموماً مربوط به مجموعه پایه‌ای است که توابع موج کوهن-شم بر اساس آن بسط داده می شوند، همچنین تقریب‌های به کار گرفته شده در آن‌ها که معمولاً یک موازنه بین دقت و سرعت در این کدها وجود دارد. مجموعه پایه‌هایی که برای بسط تابع موج کوهن-شم  $\psi_i(\mathbf{r})$  بکار می روند، دارای سه گروه عمده می باشند:

۱- روش پایه‌های غیر جایگزیده امواج تخت (PW): کدهایی نظیر VASP و

QUANTUM ESPRESSO و غیره بر این مبنا می‌باشند.

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

۳- روش هیبریدی و ترکیبی کره‌های اتمی، نظیر اوربیتال مافین-تین خطی (LMTO)<sup>۱</sup> که در آن با در نظر گرفتن کره‌های اتمی فرضی (کره مافین-تین)، همچنین شعاع مافین-تین و انتخاب اوربیتال اتمی به عنوان پایه درون کره‌ها و امواج تخت در خارج کره‌ها به حل مسئله می‌پردازد. این روش تلفیقی از دو روش بالا است که از دو نوع پایه استفاده می‌کند. کد محاسباتی WIEN2k بر این روش استوار می‌باشد.

برای بدست آوردن نتایج دقیق، انتخاب یک پایه مناسب ضروری است. همانطور که در بالا ذکر شد یکی از مجموعه پایه‌های انتخابی ممکن، امواج تخت می‌باشد. برای سیستم‌های دوره‌ای، مجموعه پایه های امواج تخت انتخابی طبیعی به نظر می‌رسد. اما انتخاب هر پایه معایب و مزایای خاص خود را دارد [۱۳۷].

مزایای استفاده از پایه‌های امواج تخت:

۱- عدم حضور خطای برهم نهی مجموعه پایه (BSSE)<sup>۲</sup>

۲- توانایی کنترل دقت آن با افزایش تعداد امواج

۳- بکارگیری ساده آن و از آنجا که بلور یک سیستم تناوبی در نظر گرفته می‌شود و قضیه بلاخ برای آن استفاده می‌گردد لذا موج تخت کاملاً با شرایط مسئله سازگار است و دارای بهره‌ی بالایی برای

---

<sup>۱</sup> Linearized Muffin-Tin Orbitals

<sup>۲</sup> Basis Set Superposition Error

استفاده از الگوریتم تبدیل فوریه‌ی سریع<sup>۱</sup> می‌باشد.

۴- وقتی از قضیه هلمن-فاینمن<sup>۲</sup> برای محاسبه نیرو بر یون‌ها استفاده می‌شود، اگر موج تخت بکار برده باشیم نیروی پولای<sup>۳</sup> [۱۳۸] ظاهر نخواهد شد.

استفاده از امواج تخت به عنوان پایه برای بسط تابع موج کوهن-شم، معایبی هم دارد که از مهمترین آن‌ها می‌توان به ۱- حجم زیاد محاسبات، برای توصیف و بسط تابع موج الکترون‌های مقید و نزدیک به هسته. (چون توابع موج آن‌ها جایگزیده است، به تعداد بسیار زیادی موج تخت برای ساختن آن‌ها نیاز است) و ۲- به دلیل این که امواج تخت در مرکز هسته قرار ندارند، گستردگی و انتشار آن در تمام فضا و در کل یاخته، حتی اگر چگالی باری وجود نداشته باشد، اشاره کرد.

### ۳-۳-۱ کد SIESTA

کد SIESTA بر مبنای روش دوم، یعنی بسط تابع موج کوهن-شم بر مبنای ترکیب خطی از اوربیتال‌های جایگزیده‌ی اتمی (LCAO) به عنوان پایه، و تقریب شبه پتانسیل برای توصیف الکترون‌های مغزی و هسته می‌باشد. در این قسمت توصیف مختصری از SIESTA ارائه می‌شود و توصیفی دقیق‌تر را می‌توان در مراجع [۱۲۹، ۱۳۹-۱۴۱] یافت.

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

در کد SIESTA، برای حل معادله‌ی کوهن-شم، از ترکیب خطی اوربیتال‌های اتمی عددی جایگزیده به عنوان مجموعه پایه به منظور بسط، استفاده می‌شود. این اوربیتال‌های اتمی می‌توانند به صورت حاصل ضربی از یک تابع شعاعی در یک هماهنگ‌کروی نوشته شوند:

---

<sup>۱</sup> Fast Fourier Transform

<sup>۲</sup> Hellmann-Feynman theorem

<sup>۳</sup> Pulay force



$$\phi_{lmn}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (۲۵-۳)$$

که  $R_{n,l}$  یک تابع شعاعی برای اوربیتال  $n$  و  $Y_{l,m}$  یک هماهنگ کروی حقیقی برای تکانه زاویه‌ای اوربیتالی  $l$  و عدد کوانتومی مغناطیسی  $m$  می‌باشد. تابع شعاعی فراتر از یک شعاع خاص  $r_c$  صفر می‌شود یعنی  $R_{n,l}(r_c) = 0$ . بر خلاف امواج تخت، دقت نتایج برای یک سیستم داده شده بر مبنای اوربیتال‌های اتمی، وابسته به اندازه و شکل پایه‌هاست. اندازه‌ی تعداد پایه‌ها بر مبنای زتای ( $\xi$ ) چند گانه می‌باشد که می‌توان برای هر  $m$  و  $l$ ، تعداد اختیاری از توابع شعاعی بدون گره<sup>۱</sup> استفاده کرد که اوربیتال‌های زتای  $\xi$  مرتبه بالاتر گفته می‌شود [۱۲۹]. هر اوربیتال زتا  $\xi$ ، مربوط به هماهنگ‌های کروی مشابه و مشترک با توابع شعاعی متفاوت می‌باشد. در اینجا به معرفی مجموعه اندازه پایه‌های متفاوت که در SIESTA موجود می‌باشد پرداخته می‌شود:

### ۱- اوربیتال‌های زتای یگانه<sup>۲</sup> (SZ)

مجموعه پایه‌ی زتای یگانه (SZ)، آرایش الکترون‌های لایه‌ی ظرفیت را پوشش می‌دهد که محتوی همه پوسته‌های باز<sup>۳</sup> و در بعضی مواقع پوسته‌های بسته با انرژی بالا (از قبیل لایه d در عناصر واسطه) می‌باشد. این توابع پایه توسط حل معادله‌ی شعاعی شرودینگر برای اتم، با پتانسیل محدود کننده<sup>۴</sup> بدست می‌آید. پتانسیل محدود کننده توسط پارامترهایی نظیر  $V_0$ ،  $r_{inn}$  و  $r_c$  تعریف می‌شود. در اینجا  $V_0$  میزان نرمی<sup>۵</sup> پتانسیل محدود کننده را تعیین می‌کند. اگر این پارامتر صفر باشد، یک دیواره‌ی پتانسیل سخت استفاده می‌شود. پارامتر  $r_c$  تعیین کننده‌ی شعاع محدودیت برای اوربیتال‌های عددی می‌باشد. شعاع محدود کننده  $r_c$ ، به عنوان موقعیت اولین گره‌ی تابع موج با انرژی

<sup>۱</sup> Node

<sup>۲</sup> Single zeta

<sup>۳</sup> Open shells

<sup>۴</sup> Confinement potential

<sup>۵</sup> Softness

در نظر گرفته شده است که  $E_{nl}$ ، انرژی مربوط به شبه ویژه حالت اتمی<sup>۱</sup> و  $\Delta E_{nl}$ ، انرژی برانگیختگی اوربیتال شبه اتمی به دلیل محدودیت آن در یک بازه‌ی محدود می‌باشد. مضاف بر آن،  $r_{inn}$  شعاع داخلی است که پتانسیل محدود کننده نرم آغاز می‌شود.

## ۲- اوربیتال‌های زتای دوگانه<sup>۲</sup> (DZ)

اوربیتال‌های زتای دوگانه (DZ) با توجه به ادامه‌ی روند شکافت مجموعه پایه‌ی Gaussian ساخته می‌شود. اوربیتال شکافت، توسط ساختن یک پایه‌ی اوربیتالی تحلیلی<sup>۳</sup> که به آرامی در شعاع  $r_{split}$ ، اوربیتال زتای اولیه را منطبق کند، به دست می‌آید. شکل تابع استفاده شده برای اوربیتال شکافت به صورت زیر می‌باشد:

$$R_l^{2\xi}(r) = \begin{cases} r^l(a_l - b_l r^2) & \text{if } r < r_l^{split} \\ R_l^{1\xi}(r) & \text{if } r \geq r_l^{split} \end{cases} \quad (26-3)$$

ثابت‌های  $a_l$  و  $b_l$  با استفاده از پیوستگی توابع موج و مشتقات آن‌ها در  $r_l^{split}$  تعیین می‌شوند. تابع شعاعی دومین زتا  $\xi$ ، یعنی  $R_l^{2\xi}(r)$  در  $r \geq r_l^{split}$  دنباله‌ای مشابه اولین زتا  $\xi$  دارد. شعاع شکافت  $r_l^{split}$ ، توسط پارامتر نرم شکافت<sup>۴</sup> تعیین می‌شود. این پارامتر، شعاع انطباق ( $r_m$ ) یک اوربیتال تحلیلی که اوربیتال زتای اولی را به پایه‌ی زتای دوگانه می‌شکافت، پیدا می‌کند. شعاع انطباق  $r_m$ ، با مشخص شدن اینکه روند شکافت اوربیتال نسبت به روند اوربیتال زتای اولی باید دارای مقدار split-norm باشد، تعیین می‌شود. مقدار معتبر split-norm در بازه‌ی بین ۰ تا ۱ (به غیر از شامل شدن خود ۰ و ۱) قرار دارد.  $r_c$ ، شعاع محدود کننده‌ی اوربیتال زتای اولی و  $r_m$ ، شعاع محدود کننده‌ی اوربیتال زتای دومی می‌باشد. مقدار  $r_c$ ، توسط انرژی برانگیختگی و مقدار  $r_m$  توسط پارامتر (Split-Norm) کنترل و تعیین می‌شود.

<sup>۱</sup> Pseudo-atomic eigenstate

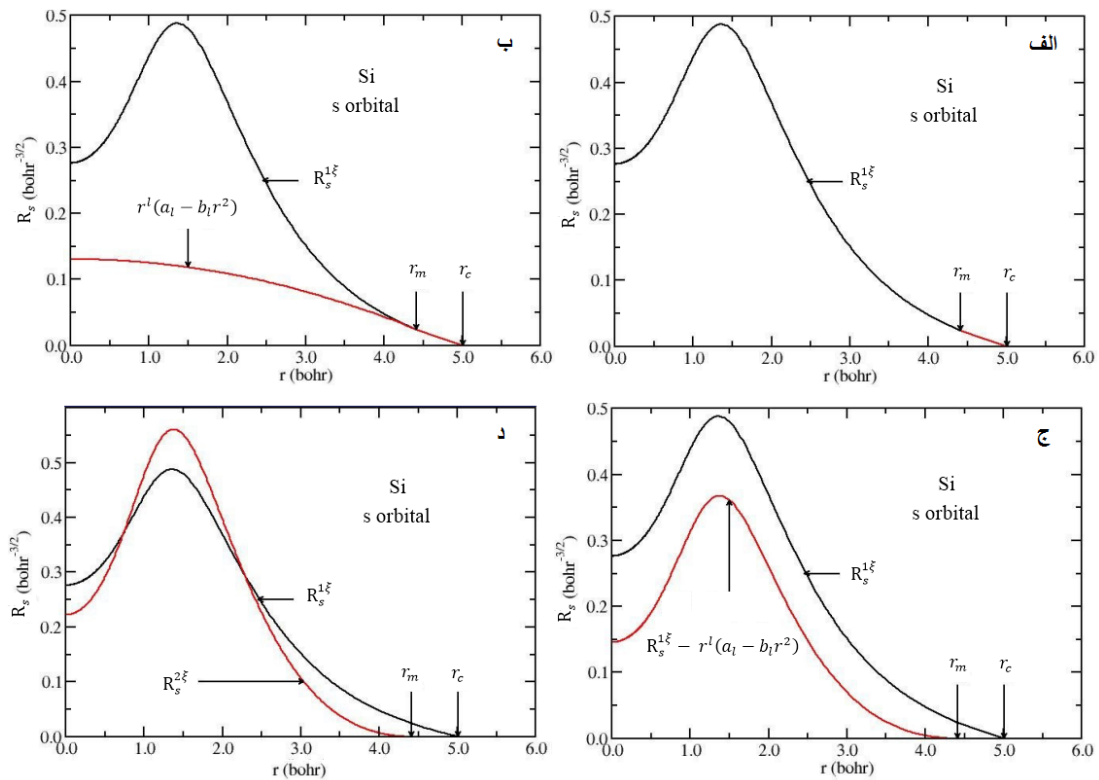
<sup>۲</sup> Double zeta

<sup>۳</sup> Analytical orbital

<sup>۴</sup> Split norm parameter

### ۳- اوربیتال‌های قطبیده<sup>۱</sup>

اوربیتال‌های قطبیده دارای تکانه‌ی زاویه‌ای بیشتری نسبت به اوربیتال‌های ظرفیت می‌باشند. این دسته از اوربیتال‌ها با اختلال اوربیتال‌های زتای یگانه توسط میدان الکتریکی تولید می‌شوند و  $l + 1$  مولفه‌ی اوربیتال اختلالی از آن حاصل می‌شود. اوربیتال‌های قطبیده به این صورت که اوربیتال‌های  $p$  می‌توانند برای قطبیده کردن اوربیتال‌های  $s$ ، و اوربیتال‌های  $d$  برای قطبیده کردن اوربیتال‌های  $p$ ، مورد استفاده قرار بگیرند. در شکل ۳-۲، مراحل تشکیل اوربیتال‌های زتا نشان داده شده است.



شکل ۳-۲: مراحل تشکیل اوربیتال‌های زتا، برای پوسته‌ی Si-3s (الف) زتای یگانه ب، ج، د) زتای دوگانه.

<sup>۱</sup> Polarized orbitals

### ۳-۱-۲ شبه پتانسیل<sup>۱</sup>

پتانسیل کولنی قوی و الکترون‌های مغزی<sup>۲</sup> به شدت مقید در اتم‌ها، باعث تغییراتی بسیار سریع در توابع موج با تعداد زیادی گره می‌شوند. در نتیجه به تعداد زیادی توابع پایه، برای توصیف و ساخت آن‌ها (توابع موج الکترون‌های مغزی) نیاز داریم. رهیافتی برای کاهش تعداد توابع پایه، شبه پتانسیل می‌باشد. برای کاهش تعداد حالت‌ها در محاسبات، می‌توان الکترون‌های یک اتم را به الکترون‌های مغزی و ظرفیت تقسیم نمود. الکترون‌های ظرفیت، الکترون‌هایی هستند که پوسته‌های خارجی اتم را اشغال می‌کنند و مسئول پیوندهای شیمیایی می‌باشند. بنابراین خواص الکترونی این حالت‌ها به میزان زیادی به محیط شیمیایی آن‌ها بستگی دارد. از طرف دیگر الکترون‌های مغزی الکترون‌هایی هستند که پوسته‌های داخلی اتم و نزدیک به هسته را اشغال می‌کنند. این الکترون‌ها در پیوندهای شیمیایی مشارکت ندارند و خواص الکترونی آن‌ها به میزان جزئی از محیط شیمیایی اطراف تاثیر می‌پذیرد. بنابراین فرض می‌شود پتانسیل حاصل از الکترون‌های مغزی مستقل از محیط است. در نتیجه می‌توان الکترون‌های مغزی را از محاسبات حذف نمود و تنها الکترون‌های ظرفیت را در نظر گرفت. تنها اثری که الکترون‌های مغزی دارند، استتار پتانسیل هسته می‌باشد. پس می‌توان پتانسیل ناشی از الکترون‌های مغزی و هسته را با یک پتانسیل موثر جایگزین کرد. این پتانسیل موثر در محل هسته، تکینه است اما از آنجا که خواص الکترونی مولکول‌ها و جامدات توسط چگالی بار در ناحیه پیوند تعیین می‌شود، نیاز به توصیف دقیق چگالی بار در نزدیکی هسته وجود ندارد. بنابراین می‌توان پتانسیل موثر را با شبه پتانسیل  $V_{PP}$ ، جایگزین کرد تا از تکینگی در هسته جلوگیری شود و در فواصل دورتر از هسته، پتانسیل صحیح را ایجاد کند. در نتیجه توابع شبه موج با توابع موج اتمی در نزدیک هسته متفاوت‌اند اما در ناحیه پیوندی، در فواصل دور از هسته یکسان می‌باشند. به اتمی که هسته و الکترون‌های مغزی آن توسط شبه پتانسیل جایگزین شود، شبه اتم گفته می‌شود. در

---

<sup>۱</sup> Pseudopotential

<sup>۲</sup> Core electrons

SIESTA شبه پتانسیل‌های ترولیر-مارتین<sup>۱</sup> استفاده می‌شود [۱۴۳، ۱۴۴]. پتانسیل اتمی تک ذره‌ای موثر که روی الکترون‌های ظرفیت اثر می‌کند، با جمع پتانسیل موثر حاصل از هسته و الکترون‌های مغزی (شبه پتانسیل) به اضافه پتانسیل‌های حاصل از الکترون‌های ظرفیت (پتانسیل هارتری و پتانسیل همبستگی-تبادلی) دیگر برابر است. به دلیل این که  $V_{ion,l}^{PP}(\mathbf{r})$  (شبه پتانسیل مربوط به هسته و الکترون‌های مغزی)، شبه موضعی می‌باشد، یعنی این پتانسیل غیر از  $\mathbf{r}$  به عدد کوانتومی  $l$  نیز بستگی دارد، بنابراین می‌توان شبه پتانسیل شبه موضعی را به دو قسمت بلندبرد مستقل از  $l$ ،  $V_{ion}^{local}(\mathbf{r})$  و کوتاه برد وابسته به  $l$ ،  $V_l^{nonlocal}(\mathbf{r})$  تقسیم کرد:

$$V_{ion,l}^{PP}(\mathbf{r}) = V_{ion}^{local}(\mathbf{r}) + V_l^{nonlocal}(\mathbf{r}) \quad (۲۷-۳)$$

عملگر شبه پتانسیل یونی با فرمول‌بندی ترولیر-مارتین به صورت زیر نوشته می‌شود [۱۴۳]:

$$\hat{V}_l^{PP}(\mathbf{r}) = V_{ion}^{local}(\mathbf{r}) + \sum_l V_l^{nonlocal}(\mathbf{r}) \hat{p}_l \quad (۲۸-۳)$$

که  $\hat{p}_l$ ، یک تصویرکننده روی مولفه  $l$  تابع موج است. قسمت وابسته به  $l$ ، به شکل کاملاً غیر موضعی  $\hat{V}^{KB}$  که توسط کلینمن-بای‌لندر (KB)<sup>۲</sup> ارائه شده، تقریب زده می‌شود [۱۲۹، ۱۴۳-۱۴۵]. نتیجه این است که عملگر شبه پتانسیل برد محدود دارد و به شکل زیر در می‌آید:

$$\hat{V}_{ion}^{PP}(\mathbf{r}) = V_{ion}^{local}(\mathbf{r}) + \hat{V}^{KB} \quad (۲۹-۳)$$

شبه پتانسیل‌ها باید دارای ویژگی‌های زیر باشند:

۱- ویژه مقادیر توابع موج تمام الکترونی برای آرایش مرجع اتمی انتخابی در تطابق با توابع موج شبه اتمی باشد.

۲- تابع موج تمام الکترونی و شبه تابع موج و نیز پتانسیل تمام الکترونی و شبه پتانسیل در خارج از

<sup>۱</sup> Troullier-Martins pseudopotentials

<sup>۲</sup> Kleinman-Bylander

ناحیه مغزی و شعاع مغزی،  $r \geq r_c$  بر هم منطبق باشند.

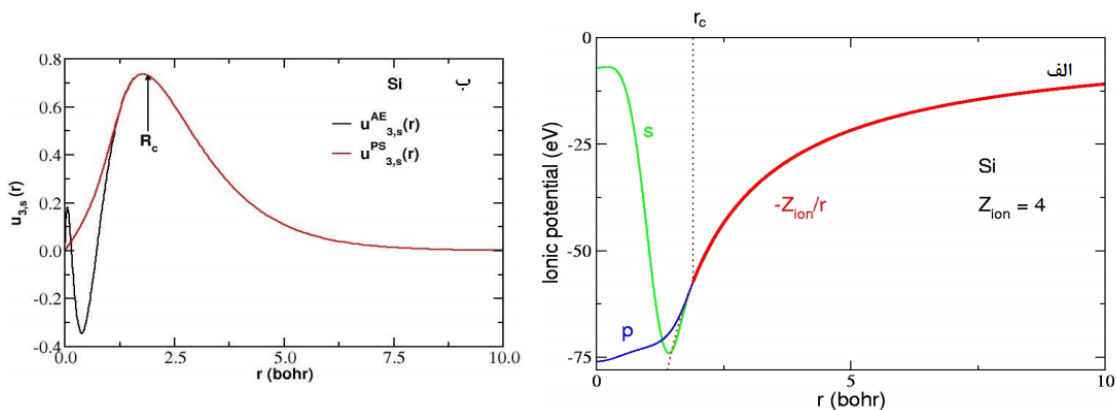
۳- مقدار بار درون ناحیه مغزی  $r < r_c$ ، که با تابع موج تمام الکترونی و شبه تابع موج محاسبه می‌شود، یکسان باشد (شرایط پایستگی بار).

$$\int_0^{r_c} r^2 |\psi_l^{ae}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = \int_0^{r_c} r^2 |\psi_l^{ps}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \quad (30-3)$$

۴- پراش امواج در اثر وجود ناحیه مغزی برای پتانسیل کامل و شبه پتانسیل یکسان باشد، یعنی شبه پتانسیل خواص مربوط به پراکندگی را نیز درست پیش بینی کند. برای این منظور باید تغییر فاز امواج ناشی از پتانسیل کامل و شبه پتانسیل یکسان باشد. از آنجا که تغییر فاز در اثر وجود سد پتانسیل به مشتق لگاریتمی تابع موج وابسته است، لذا لازم است مشتق لگاریتمی تابع موج تمام الکترونی و شبه تابع موج در  $r_c$  برابر باشند که  $r_c$  شعاع ناحیه مغزی می‌باشد.

$$\frac{d}{dr} \ln \psi_l^{ps}(\mathbf{r})|_{r=r_c} = \frac{d}{dr} \ln \psi_l^{ae}(\mathbf{r})|_{r=r_c} \quad (31-3)$$

در شکل ۳-۳ شبه تابع موج و تابع موج تمام الکترونی برای پوسته‌ی Si-3s، همچنین پتانسیل کامل و شبه پتانسیل برای این پوسته نمایش داده شده است.



شکل ۳-۳: الف) پتانسیل کامل و شبه پتانسیل (ب) شبه تابع موج و تابع موج تمام الکترونی برای پوسته‌ی Si-3s.

### ۳-۱-۳-۳ نمایش هامیلتونی و ماتریس چگالی در تقریب شبه پتانسیل، در نمایش

#### اوربیتال های اتمی

برای یک مجموعه شبه اتم، عملگر هامیلتونی تک ذره ای کوهن-شم در حضور تقریب شبه پتانسیل به صورت زیر در می آید:

$$\hat{H} = \hat{T} + \sum_I \hat{V}_I^{PP}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \quad (32-3)$$

در معادله بالا بخش اول  $\hat{T}$  عملگر انرژی جنبشی، بخش دوم  $\sum_I \hat{V}_I^{PP}$  عملگر شبه پتانسیل (توصیف کننده ی برهم کنش الکترون های لایه ی ظرفیت با بار یونی ناشی از هسته و الکترون های مغزی) می باشد، که جایگزین  $V_{ext}$  پتانسیل خارجی (بیانگر برهم کنش الکترون ها و هسته) شده است. بخش سوم پتانسیل هارتزی  $V_H(\mathbf{r}) = \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$  (توصیف کننده ی برهم کنش با الکترون های لایه ی ظرفیت) و بخش آخر  $V_{XC}(\mathbf{r})$ ، پتانسیل همبستگی-تبادلی می باشد. با توجه به اینکه شبه پتانسیل شبه موضعی به دو قسمت موضعی و غیر موضعی تقسیم شده بود با جایگذاری آن ها در رابطه ی بالا، به رابطه ی کلی زیر می رسیم:

$$\hat{H} = \hat{T} + \sum_I V_I^{local}(\mathbf{r}) + \sum_I \hat{V}_I^{KB}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \quad (33-3)$$

که در آن  $V_I^{local}(\mathbf{r})$  و  $\hat{V}_I^{KB}(\mathbf{r})$  به ترتیب قسمت موضعی و غیر موضعی (KB) [۱۲۹] شبه پتانسیل اتم  $I$  می باشد. حال که هامیلتونی کلی، با در نظر گرفتن شبه پتانسیل بدست آمد، نمایش ماتریسی آن را در پایه های جایگزیده اتمی نشان داده شده است. با توجه به بسط تابع موج کوهن-شم  $\Psi_i(\mathbf{r})$ ، در پایه های اوربیتال های اتمی  $\varphi_i(\mathbf{r})$  داریم:

$$\Psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^J \varphi_j^*(\mathbf{r}) \Psi_i(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^J C_j^i \varphi_j(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^J \Psi_{j,i} \varphi_j(\mathbf{r}) \quad (34-3)$$

که  $C_j^i$ ، مجموعه ضرائب بسط می باشند. مجموعه اندیس های  $\{lmn\}$  اوربیتال های اتمی در اندیس  $j$

خلاصه شده‌اند. به دلیل اینکه فضای تابع موج کوهن-شم، یک فضایی با بعد نامحدود می‌باشد لذا  $J$  باید نامحدود باشد اگرچه همیشه از مجموعه پایه‌های محدود استفاده می‌شود بنابراین  $\Psi_i(\mathbf{r})$  با دقت بالا توصیف نمی‌شود. با جایگذاری معادله (۳-۳۴) در رابطه  $\hat{H}\Psi_i(\mathbf{r}) = E_i\Psi_i(\mathbf{r})$  داریم :

$$\sum_{j=1}^J C_j^i \hat{H}\varphi_j(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^J C_j^i \varepsilon_i \varphi_j(\mathbf{r}) \quad (۳-۳۵)$$

از ضرب معادله (۳-۳۵) در تابع پایه‌ی همیوگ  $\varphi_k^*(\mathbf{r})$  و انتگرال‌گیری روی کل فضای حقیقی داریم:

$$\sum_{j=1}^J C_j^i \int \varphi_k^*(\mathbf{r}) \hat{H}\varphi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_{j=1}^J C_j^i \varepsilon_i \int \varphi_k^*(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (۳-۳۶)$$

که در آن ماتریس همپوشانی  $S_{k,j}$  و ماتریس هامیلتونی کوهن-شم  $H_{k,j}$  به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$S_{k,j} = \int \varphi_k^*(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (۳-۳۷)$$

$$H_{k,j} = \int \varphi_k^*(\mathbf{r}) \hat{H}\varphi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (۳-۳۸)$$

با حل معادله کوهن-شم (۳-۳۶) به فرم ماتریسی،  $J$  ویژه مقدار و  $J$  مجموعه ویژه تابع خواهیم داشت. برای بدست آوردن نمایش ماتریسی چگالی بار  $n(\mathbf{r})$ ، با توجه به معادله  $n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{occupied} n_i |\Psi_i(\mathbf{r})|^2$  و بسط تابع موج تک ذره‌ای کوهن-شم  $\Psi_i(\mathbf{r})$  بر حسب اوربیتال‌های پایه اتمی داریم :

$$\Psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^J C_j^i \varphi_j(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^J \Psi_{j,i} \varphi_j(\mathbf{r}) \quad (۳-۳۹)$$

$$\Psi_i^*(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^K C_k^{i*} \varphi_k^*(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^K \Psi_{k,i}^* \varphi_k^*(\mathbf{r}) \quad (۳-۴۰)$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i n_i \Psi_i^*(\mathbf{r}) \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (۳-۴۱)$$

با قرار دادن سه معادله بالا داریم :



$$n(\mathbf{r}) = \sum_i n_i \sum_{k=1}^K \Psi_{k,i}^* \varphi_k^*(\mathbf{r}) \sum_{j=1}^J \Psi_{j,i} \varphi_j(\mathbf{r}) = \sum_{k,j} n_{k,j} \varphi_k^*(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}) \quad (42-3)$$

که ماتریس چگالی  $n_{k,j}$ ، به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$n_{k,j} = \sum_i n_i \Psi_{k,i}^* \Psi_{j,i} \quad (43-3)$$

### ۳-۳-۱-۴ نمونه گیری نقاط $K$ در منطقه بریلوئن<sup>۱</sup>

به منظور حل معادله‌ی دیفرانسیلی کوهن-شم یک مسئله‌ای که باید تعیین و مشخص گردد، شرایط مرزی  $(BC_S)$ <sup>۲</sup> سیستم مورد بررسی می‌باشد. کد SIESTA به منظور شبیه سازی یک ابر سلول، با تکرار یک سلول واحد در سه راستا و سه بعد، از شرایط مرزی دوره‌ای بهره می‌گیرد. این سیستم برای سیستم‌های نامحدود و دوره‌ای همچون بلورهای کپه‌ای مناسب است. اما می‌توان برای توصیف سیستم‌های دارای محدودیت از قبیل ملکول‌ها، سطوح و ساختارهای یک بعدی همچون نانوسیم‌ها که در یک سلول واحد به اندازه‌ی کافی بزرگ قرار داده شده‌اند و خلاء مناسب در راستاهای محدودیت به منظور جلوگیری از برهم‌کنش در آن راستاها در نظر گرفته شده‌است، شرایط مرزی مناسب را اعمال کرد و آن‌ها را در راستاهای آزادی به صورت دوره‌ای به منظور ساخت ابر سلول تکرار کرد. به دلیل اینکه ابر سلول ساختاری دوره‌ای دارد، می‌بایست از قضیه بلاخ [۱۴۶] که به صورت حاصل ضرب یک قسمت موجی شکل در یک قسمت دوره‌ای سلول بدست می‌آید، به منظور توصیف تابع موج کوهن-شم بهره برد:

$$\Psi_k^n(\mathbf{r}) = u_k^n(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (44-3)$$

که  $u_k^n(\mathbf{r})$  در هر ابر سلول مشابه است.  $\mathbf{K}$  بردار موج در منطقه‌ی اول بریلوئن (BZ) و  $n$  شاخص گسسته نواری می‌باشد. این قضیه نشان می‌دهد که امکان تصویر کردن معادله‌ی کوهن-شم به فضای معکوس و حل معادله به ازای مقادیر  $\mathbf{K}$  به صورت مستقل وجود دارد. تابع انتگرالی  $f(\mathbf{r})$  در فضای

<sup>۱</sup> Brillouin zone

<sup>۲</sup> Boundary conditions

منطقه‌ی بریلوئن، می‌تواند به صورت زیر نوشته شود:

$$f(\mathbf{r}) = \frac{V_{cell}}{(2\pi)^3} \int_{BZ} F(\mathbf{k}) d\mathbf{k} = \sum_j w_j F(k_j) \quad (45-3)$$

که  $F(\mathbf{k})$  تبدیل فوریه  $f(\mathbf{r})$ ،  $w_j$  شاخص وزنی و  $V_{cell}$  حجم سلول بسیط<sup>۱</sup> در فضای حقیقی که ساختار ویگنر-سایتز<sup>۲</sup> نامیده می‌شود، می‌باشند. در کد SIESTA از روش منخارست-پک<sup>۳</sup> [۱۴۷] برای نمونه‌گیری در فضای بریلوئن استفاده می‌شود و انتگرال با جمع روی تعداد کمی نقاط  $K$  (۵۰)  $\ll$  با شاخص وزنی  $w_j$  تقریب زده می‌شود. هرچه ابر سلول در فضای حقیقی بزرگتر باشد، فضای معکوس (منطقه‌ی بریلوئن) متناسب با آن، طبق رابطه عکسی که با هم دارند کوچکتر می‌شود در نتیجه به تعداد نقاط کمتری نیاز داریم و می‌توان تنها به بررسی توابع موج در نقطه  $\Gamma$  اکتفا کرد.

### ۵-۱-۳-۳ بهینه سازی ساختار و محاسبه‌ی نیروهای بین اتمی

بهینه سازی ساختار به منظور تعیین پایدارترین حالت ساختار، قبل از محاسبه‌ی خواص آن انجام می‌پذیرد. توسط قضیه‌ی هلمن-فاینمن [۱۳۷] می‌توان نیروی وارد به هسته‌ها و یون‌ها را که در موقعیت  $R_I$  قرار گرفته‌اند، محاسبه کرد:

$$F_I = - \frac{\partial \varepsilon}{\partial R_I} \quad (46-3)$$

می‌توان انرژی کل سیستم  $\varepsilon$ ، را به صورت زیر نوشت:

$$\varepsilon = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (47-3)$$

$\Psi$  بیانگر تابع موج کوهن-شم که فرض می‌شود بهنجار است، بدین صورت که  $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$ . از محاسبه نیرویی که به یون‌ها وارد می‌شود، آن‌ها از یک موقعیت به موقعیت دیگر، آنقدر جابه‌جا

<sup>۱</sup> Primitive cell

<sup>۲</sup> Wigner-Seitz

<sup>۳</sup> Monkhorst-Pack

می‌شوند که انرژی کل را کمینه کنند. توابع موج کوهن-شم به دلیل مختصات و موقعیت جدید یونی، ناشی از نیرویی که بر یون‌ها وارد می‌شود، تغییر می‌کنند. با قرار دادن معادله‌ی (۳-۴۷) در (۳-۴۶) داریم:

$$\begin{aligned}
 F_I &= -\left\langle \Psi \left| \frac{\partial \hat{H}}{\partial \mathbf{R}_I} \right| \Psi \right\rangle - \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{R}_I} \left| \hat{H} \right| \Psi \right\rangle - \left\langle \Psi \left| \hat{H} \right| \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{R}_I} \right\rangle \quad (۳-۴۸) \\
 &= -\left\langle \Psi \left| \frac{\partial \hat{H}}{\partial \mathbf{R}_I} \right| \Psi \right\rangle - \varepsilon \left( \frac{\partial \langle \Psi | \Psi \rangle}{\partial \mathbf{R}_I} \right) \\
 &= -\left\langle \Psi \left| \frac{\partial \hat{H}}{\partial \mathbf{R}_I} \right| \Psi \right\rangle
 \end{aligned}$$

معادله‌ی (۳-۴۸) اگر مجموعه پایه‌ها وابسته به موقعیت اتمی باشند، معتبر نخواهد بود. خطای ایجاد شده ناشی از مشتق مجموعه پایه‌ها نسبت به موقعیت و مکان یونی می‌باشد که نیروی پولای نامیده می‌شود. نیروی پولای برای مجموعه پایه‌های امواج تخت صفر می‌باشد چون توابع موج آن‌ها وابسته به موقعیت یونی نمی‌باشند، بنابراین به دلیل اینکه توابع موج مجموعه پایه‌های جایگزیده، همچون اوربیتال‌های اتمی وابسته به موقعیت اتمی و یونی می‌باشد، لذا تصحیح پولای نیاز است.

## فصل چهارم

# نتایج:

(بررسی خواص الکترونی و مغناطیسی نانولوله‌های  
GaN خالص و آرایش یافته با عناصر واسطه)

گالیوم نیتراید (GaN) یکی از مهمترین نیمرساناهای ترکیبی گروه III-V می‌باشد که با توجه به خواص منحصر به فرد آن از قبیل گاف نواری پهن در حدود  $3/4$  eV و کاربرد در قطعات اپتوالکترونیکی فرکانس بالا در محدوده‌ی آبی، لیزرهای توان بالا، ترانزیستورهای اثر میدانی پر سرعت، همچنین کاربرد در صنعت اسپین ترونیک به عنوان نیمرسانای رقیق شده‌ی مغناطیسی و دارا بودن خاصیت فرومغناطیس در دمای اتاق ( $300$  درجه‌ی کلوین) هنگامی که با عناصر واسطه‌ی فلزی (به خصوص Cr و Mn) آلاینده می‌شود، به منظور تزریق کننده و منبع الکترون‌هایی با قطبش اسپینی، توجهات زیادی را به خود جلب کرده است. با توجه به روند کوچک سازی<sup>۱</sup> قطعات الکترونیکی در صنعت نیمرساناها، توجهات به سمت ساختارهای ابعاد پایین به عنوان اجزای سازنده قطعات الکترونیکی سوق پیدا کرده است. ساختارهای یک بعدی و شبه یک بعدی همچون نانوسیم‌ها و نانولوله‌ها، به دلیل مد تراپردی بالستیک می‌توانند کاندیدای خوبی در صنعت الکترونیک پر سرعت قرار بگیرند. فضای خالی نانولوله‌ها نسبت به نانوسیم‌ها به آن‌ها انعطاف‌پذیری بیشتری در حضور آلاینش می‌دهد. همچنین می‌توان از فضای داخلی آن‌ها به عنوان سیستم‌های پیپاد، به منظور وارد کردن داروها، مواد شیمیایی و ملکول‌ها استفاده کرد. نانولوله‌های GaN با موفقیت سنتز، و مکانیزم شکل‌گیری، پایداری و خواص الکترونیکی آن‌ها بررسی شده است. با توجه به موارد ذکر شده ما در این فصل قصد داریم به بررسی خواص الکترونی نظیر ساختار نواری و چگالی حالت‌های جزئی و کلی، و خواص مغناطیسی ۱- نانولوله‌های خالص GaN (آرمچیر، زیگزاگ) و ۲- نانولوله‌های GaN آلاینش یافته با عناصر واسطه‌ی فلزی بپردازیم. محاسبات ما در چارچوب نظریه‌ی تابع چگالی، با کد محاسباتی SIESTA که بر پایه‌ی بسط تابع موج بر حسب ترکیب خطی اوربیتال‌های اتمی و تقریب شبه پتانسیل استوار است، انجام گرفته است. برای تابع همبستگی - تبدالی از تقریب شیب تعمیم

---

<sup>۱</sup> Miniaturization

یافته (GGA) پردو، برک، انزهوف (PBE) استفاده کرده‌ایم.

## ۲-۴ بهینه‌سازی پارامترها

ابتدا قبل از ورود به بحث در مورد محاسبات انجام شده و نتایج، به معرفی تعدادی از پارامترها که به منظور افزایش دقت، کاهش در امر محاسبات و افزایش سرعت همگرایی، می‌بایست آن پارامترها را بهینه کرد، می‌پردازیم. این پارامترها شامل انرژی قطع<sup>۱</sup> و بردار شبکه‌بندی (که تعداد نقاط در فضای وارون را مشخص می‌کند) می‌باشند که در این جا مختصر توضیحی می‌دهیم.

### ۱-۲-۴ انرژی قطع

انرژی قطع به دو صورت می‌باشد:

۱- به منظور محدود کردن بسط جملات امواج تخت در کدهای محاسباتی نظیر VASP و Quantum ESPRESSO توابع موج تک ذره‌ای کوهن شم بر حسب امواج پایه تخت بسط داده می‌شوند. به دلیل اینکه جملات بسط برای امواج تخت با انرژی بالا  $(\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2)$  به تدریج کاهش می‌یابند، می‌توان این جملات موج تخت را به ازای بردار موج‌هایی 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 طبق رابطه‌ی (۱-۴) از انرژی قطع پایین‌تر است. بنابراین با این کار تعداد توابع پایه‌ی تخت در بسط محدود می‌شود، و حجم محاسبات کاهش می‌یابد.

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \leq E_{cut} \quad (1-4)$$

۲- برای محاسبه‌ی بسیاری از کمیت‌های فیزیکی مانند چگالی بار، پتانسیل و انرژی در ساختارهای متناوب و دوره‌ای، همچنین تبدیل فوریه‌ی کمیت‌های فیزیکی از فضای وارون به حقیقی، و بلعکس نیاز به محاسبه‌ی انتگرال‌گیری‌هایی در این فضاها می‌باشیم. به منظور محاسبه‌ی این انتگرال‌ها، ما این

---

<sup>۱</sup> Cutoff energy

فضاها را شبکه‌بندی می‌کنیم. در فضای حقیقی اگر فاصله‌ی بین این نقاط در فضای شبکه‌بندی شده را با  $\Delta x$  نمایش دهیم، رابطه آن با انرژی قطع به صورت زیر است:

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

که در آن  $k_c$  بردار موج تخت قطع و  $E_{cut}$  انرژی قطع می‌باشد. هرچه مقدار انرژی قطع بیشتر شود، در شبکه‌ی حقیقی فاصله‌ی نقاط کمتر، و تعداد آن‌ها بیشتر می‌شود. در نتیجه تعداد بیشتری از آن‌ها در انتگرال‌گیری مشارکت می‌کنند و این باعث افزایش دقت انتگرال‌گیری در شبکه‌ی حقیقی می‌شود. کد SIESTA به دلیل اینکه بر اساس بسط تابع موج بر حسب اوربیتال‌های اتمی می‌باشد، انرژی قطع تعریف شده برای آن، مورد دوم می‌باشد.

#### ۲-۲-۴ بردار شبکه‌بندی و تعداد نقاط $K$ در فضای وارون

در یک جامد تناوبی نامحدود، تعداد اتم‌ها و در نتیجه تعداد الکترون‌ها بسیار زیاد است. از آنجا که توابع موج تک ذره‌ای روی همه‌ی جامد گسترده‌اند، باید برای محاسبه‌ی کمیت‌هایی مثل چگالی بار  $n(\vec{r})$  در نقطه‌ی  $\vec{r}$ ، تعداد زیادی توابع موج که به صورت محدود در فضا گسترده شده‌اند، محاسبه شوند. با استفاده از قضیه‌ی بلوخ معادله (۳-۴)، می‌توانیم مساله‌ی محاسبه  $N_e \sim 10^{23}$  تعداد تابع موج تک ذره‌ای  $\psi_i(\vec{r})$  را به مساله‌ی  $\psi_{nk}(\vec{r})$  در منطقه اول بریلوئن و به ازای تعداد محدودی نوار کاهش دهیم.

$$\psi_n(\vec{k}, \vec{r} + \vec{R}) = \psi_n(\vec{k}, \vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \quad (3-4)$$

از آنجا که توابع موج مربوط به نقاط  $\vec{k}$  که نزدیک هم هستند بسیار مشابه‌اند، می‌توان انتگرال‌گیری (که در بخش انرژی قطع توضیح داده شد) روی همه‌ی نقاط  $k$  را با جمع روی مجموعه‌ی ناپیوسته‌ای از نقاط  $k$  تقریب زد. اگرچه اصولاً باید توابع موج به ازای تمام نقاط  $k$  در منطقه‌ی اول بریلوئن را بدانیم، اما در عمل کافی است توابع موج در تعداد محدودی از این نقاط را داشته باشیم. برای

انتگرال گیری روی این نقاط، باید فضای وارون را شبکه بندی کنیم. روش های متعددی برای ایجاد شبکه نقاط  $k$  در مراجع ارائه شده است. روشی که در کد SIESTA از آن بهره می بریم روش منخارست پک می باشد. شبکه بندی در راستاهای آزادی و دوره ای ساختار انجام می پذیرد که در حالت کلی به صورت  $N \times M \times K$  می باشد. این پارامترها اعداد صحیح ( $N, M, K \neq 0$ ) به منظور شبکه بندی فضای وارون در راستاهای مختلف می باشند. برای سیستم هایی با سه درجه آزادی مثل سیستم های کپه ای که بردارهای شبکه ی یکسان ( $\vec{a} = \vec{b} = \vec{c}$ ) دارند به صورت  $(N \times N \times N)$ ، برای شبکه های دوبعدی مثل گرافن ها با دو درجه آزادی در راستای  $\vec{a}$ ،  $\vec{b}$  و درجه محدودیت در راستای  $\vec{c}$  به صورت  $(N \times N \times 1)$ ، برای ساختارهای یک بعدی و شبه یک بعدی همانند نانولوله ها، نانو سیم ها و نانو ریبون ها با درجه آزادی در راستای  $\vec{c}$  به صورت  $(1 \times 1 \times N)$  و برای ساختارهایی با سه درجه محدودیت در سه راستای  $\vec{a}$ ،  $\vec{b}$ ،  $\vec{c}$  همانند ملکول ها به صورت  $1 \times 1 \times 1$  انجام می پذیرد که این نقطه  $\Gamma$  در منطقه بریلوئن می باشد. هرچه سلول و ساختار مورد بررسی ما ابعاد بزرگتری در فضای حقیقی داشته باشد، فضای وارون آن (منطقه بریلوئن) متناسباً ابعاد کوچکتری خواهد داشت و بالعکس. بنابراین هرچه فضای وارون کوچکتر شود به تعداد مش بندی و نقاط  $k$  کمتری در منطقه بریلوئن نیازمندیم.

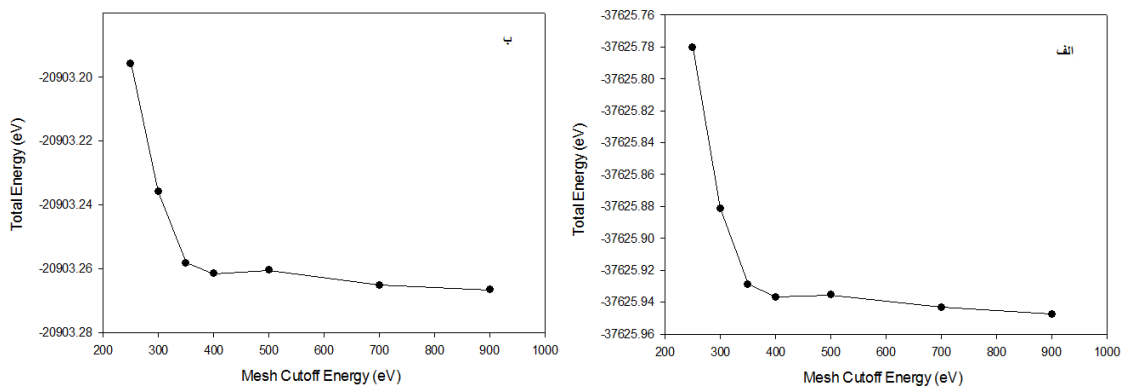
## ۴-۲-۳ تعیین پارامترهای ورودی نانولوله GaN خالص و آرایش یافته

### ۴-۲-۳-۱ انرژی قطع

با توجه به آنچه که در بخش ۴-۲-۱ اشاره شد، یکی از پارامترهای ورودی که انتخاب درست آن باعث افزایش سرعت همگرایی و کاهش خطا در امر محاسبات می شود، تعیین میزان انرژی قطع مناسب می باشد. با توجه به کثرت ساختارهای مورد توجه، بررسی مقدار بهینه شده ی این پارامتر به ازای هر ساختار امکان پذیر نبود. لذا با توجه به بررسی دو گروه از نانولوله های زیگزاگ  $(n,0)$  و آرمچیر  $(n,n)$  خالص GaN، پارامتر انرژی قطع مناسب به ازای یک نانولوله ی زیگزاگ خالص  $(9,0)$  و یک



نانولوله‌ی آرمچیر خالص (۵,۵) تعیین و برای تمام محاسبات دیگر، در حضور و عدم حضور ناخالصی از آن بهره برده شد. برای بدست آوردن مقدار بهینه و مناسب این پارامتر، تمام پارامترها به غیر از انرژی قطع، در فایل ورودی دقیق و بالا انتخاب شد تا اطمینان حاصل شود که آن پارامترها خود باعث بروز خطا نگردند، سپس انرژی قطع را در هر مرحله تغییر داده، و انرژی کل به ازای انرژی قطع‌های متفاوت بررسی شد. نتیجه به ازای دو نوع نانولوله‌ی خالص، در جدول و شکل ۴-۱ گزارش شده است.



شکل ۴-۱: نمودار انرژی قطع بر حسب انرژی کل الف: نانولوله (۹,۰) ب: نانولوله (۵,۵).

جدول ۴-۱: انرژی کل بر حسب انرژی قطع برای دو نانولوله خالص زیگزاگ (۹,۰) و آرمچیر (۵,۵).

انرژی قطع (Ry)	۲۵۰	۳۰۰	۳۵۰	۴۰۰	۵۰۰	۷۰۰	۹۰۰
انرژی کل (۹,۰) eV	-۳۷۶۲۵/۷۸۰۵	-۳۷۶۲۵/۸۸۱۳	-۳۷۶۲۵/۹۲۹۰	-۳۷۶۲۵/۹۳۷۰	-۳۷۶۲۵/۹۳۵۵	-۳۷۶۲۵/۹۴۳۳	-۳۷۶۲۵/۹۴۷۶
انرژی کل (۵,۵) eV	-۲۰۹۰۳/۱۹۵۸	-۲۰۹۰۳/۲۳۶۰	-۲۰۹۰۳/۲۵۸۳	-۲۰۹۰۳/۲۶۱۷	-۲۰۹۰۳/۲۶۰۵	-۲۰۹۰۳/۲۶۵۲	-۲۰۹۰۳/۲۶۶۷

با توجه به جدول و نمودار ۴-۱، تغییرات انرژی کل بر حسب انرژی قطع به ازای هر دو نانولوله‌ی GaN، از ۵۰۰ Ry به بعد روند یکنواختی داشته و تغییرات زیاد انرژی اتفاق نمی‌افتد، لذا این مقدار برای انرژی قطع در تمام روند محاسبات به عنوان پارامتر بهینه انتخاب گردید.

#### ۴-۲-۳-۲ بردار شبکه‌بندی و تعداد نقاط K در فضای وارون

پارامتر دیگری که بعد از انرژی قطع می‌بایست به جهت سرعت همگرایی و دقت نتایج، بهینه

شود تعداد نقاط و بردار مش بندی در فضای وارون  $k$  می باشد. همان طور که در بخش ۲-۲-۴ توضیح داده شد این مش بندی در کد محاسباتی SIESTA توسط روش منخارست پک و در راستای آزادی و دوره‌ای ساختار انجام می‌گیرد و با بزرگتر شدن ساختار در فضای حقیقی، به دلیل کوچکتر شدن فضای وارون به تعداد مش بندی و نقاط کمتری در این فضا نیاز است. از آنجا که ساختار مورد نظر نانولوله می‌باشد و یک بعدی است، شرایط مرزی به این صورت اعمال شده است که در دو راستای  $a$  و  $b$  به اندازه کافی خلا منظور شده است تا از برهم‌کنش در این راستاها جلوگیری شود. در راستای  $c$  برای ساختار رفتاری دوره‌ای در نظر گرفته شده و مش بندی به صورت  $1 \times 1 \times N$  انتخاب گردید. باز با توجه به اینکه ساختارهای مورد بررسی زیاد بودند، امکان بهینه کردن این پارامتر برای تمام ساختارها نبود، در نتیجه مقدار کمیت  $N$  به اندازه‌ی کافی بالا اختیار شد تا از صحت و دقت آن در نتایج محاسبات اطمینان حاصل شود. مقدار این پارامتر در نانولوله‌های خالص (آرمچیر و زیگزاگ) GaN که به صورت یاخته واحد در نظر گرفته شده بودند، برابر با  $1 \times 1 \times 100$  و در نمونه‌های آرایش‌یافته با توجه به بزرگتر شدن ساختار در فضای حقیقی (به صورت ابر یاخته) و متناسباً کوچکتر شدن فضای وارون آن، برابر با  $1 \times 1 \times 50$  اختیار شده است.

#### ۳-۳-۲-۴ مجموعه پایه‌ها

یکی دیگر از کمیت‌هایی که به افزایش دقت محاسبات کمک می‌کند انتخاب یک پایه‌ی مناسب به ازای اوربیتال‌های اتم‌های تشکیل دهنده‌ی ساختار مورد بررسی می‌باشد. همان طور که در فصل سوم با جزئیات بیشتر بیان شد، کد محاسباتی SIESTA توابع موج تک ذره‌ای کوهن-شم را بر حسب ترکیب خطی از پایه‌های اوربیتال‌های اتمی بسط می‌دهد. که اوربیتال‌های اتمی را می‌توان به صورت حاصل ضرب تابع شعاعی در هماهنگ‌های کروی در نظر گرفت. دقت محاسبات وابسته به شکل و اندازه این پایه‌هاست. قسمت شعاعی توسط پارامتری به اسم  $r_c$  محدود می‌شود یعنی مقدار آن خارج از این شعاع صفر می‌شود. پایه‌های اتمی می‌توانند توسط تعدادی از پایه‌های چندگانه زتا  $\xi$  بسط داده

شوند. هر اوربیتال زتا مربوط می‌شود به هماهنگ‌های کروی (وابسته به دو عدد کوانتومی  $(m$  و  $l$ ) مشترک با تابع شعاعی متفاوت، بدین صورت که زتای یگانه، دوگانه، سه گانه برای یک، دو و سه تابع شعاعی. این اوربیتال‌ها را می‌توان با شامل کردن اوربیتال‌های پایه‌ی قطبیده غنی‌تر کرد. در نظر گرفتن اوربیتال‌های قطبیده به منظور در نظر گرفتن تغییر شکلی است که به علت ایجاد پیوند رخ می‌دهد. حالت زتای دوگانه قطبیده (DZP) عموماً جوابی با کیفیت بالا با هزینه محاسباتی کم (زمان) فراهم می‌کند. لذا در تمامی محاسبات از این پایه به ازای اوربیتال‌های اتمی، بهره برده شده است.

#### ۳-۴ بررسی خواص الکترونی نانولوله‌های خالص GaN (زیگزاگ، آرمچیر)

##### ۱-۳-۴ بهینه سازی ساختار

بعد از بهینه سازی پارامترهای مورد نیاز برای انجام محاسبات، اولین عملی که باید قبل از بررسی خواص الکترونی انجام بگیرد، بهینه سازی ساختار و موقعیت اتم‌ها می‌باشد. در این قسمت توسط رهیافت دینامیک مولکولی (MD) به مطالعه دینامیک یونی و نیروهای بین اتمی پرداخته می‌شود. روش‌های دینامیک مولکولی متفاوتی برای این امر وجود دارد، ولی در محاسبات از روش شیب همیوگ (CG)<sup>۱</sup> بهره برده شد که توسط آن موقعیت و جایگاه‌های اتمی دائماً تغییر می‌کنند و در وضعیت‌های متفاوت نیروی بین آن‌ها توسط روش هلمن-فاینمن تا زمانی که انرژی کل ساختار و سیستم به ازای موقعیت اتم‌ها و یون‌ها، کمینه شود ادامه می‌یابد. دقت نیروی بین اتمی و بیشینه‌ی تغییرات آن، به عنوان پارامتر ورودی تعریف می‌شود. با بهینه کردن ساختار می‌توان به جایگاه‌های اتمی، ثابت‌های شبکه‌ی تعادلی و همچنین طول پیوندهای اتمی، به منظور بررسی خواص الکترونی دست‌یافت. در جدول ۲-۴ مهمترین پارامترهای ورودی در نظر گرفته شده برای محاسبات نانولوله‌های خالص (آرمچیر، زیگزاگ) آورده شده اند.

---

<sup>۱</sup> Conjugate Gradients

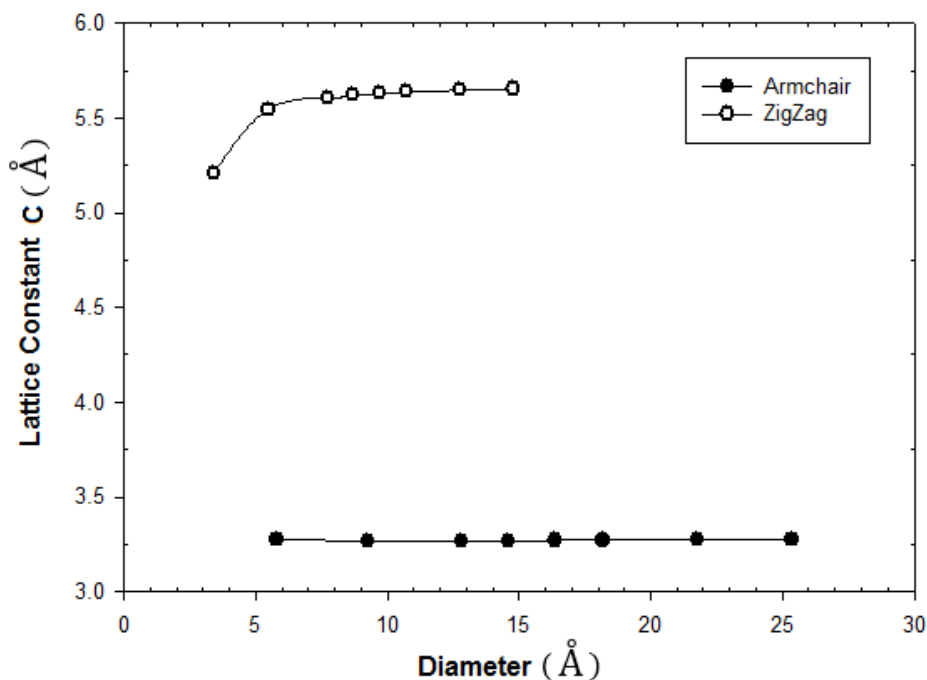
جدول ۴-۲: پارامترهای ورودی محاسبات، برای نانولوله‌های (آرمچیر-زیگزاگ) GaN خالص.

$3d^1 4s^2 4p^1$	←	آرایش لایه ظرفیت اتم گالیوم (Ga)	شبه پتانسیل	←	تقریب کد
$2s^2 2p^3$	←	آرایش لایه ظرفیت اتم نیتروژن (N)	GGA(PBE)	←	تابعی همبستگی-تبادلی
شیب همیوگ (CG)	←	روش دینامیک ملکولی (MD)	$1 \times 1 \times 100$	←	بردار شبکه‌بندی فضای $k$
$\leq 0.05 \frac{eV}{\text{\AA}}$	←	همگرایی نیرو	$500 \text{ Ry}$	←	انرژی قطع
گانه قطبیده (DZP) ۱	←	مجموعه پایه‌ها	$10^{-5}$	←	همگرایی چگالی بار

#### ۴-۳-۱-۱ ثابت شبکه

در کد محاسباتی SIESTA، یک سیستم تناوبی توسط تخصیص یک سلول واحد با سه بردار شبکه و تعیین مکان اتم‌ها در داخل این سلول تعیین می‌شود. اگر سیستم مورد نظر دارای محدودیت ابعادی باشد، با اعمال خلاء مناسب در راستاهای محدودیت، می‌توان شرایط مرزی مناسب را اعمال کرد، و از برهم‌کنش اتم‌ها در آن راستاها صرف نظر کرد از آنجا که سیستم مورد بررسی ما نانولوله‌های زیگزاگ و آرمچیر GaN دارای ساختاری یک بعدی می‌باشند، لذا برای تمام نانولوله‌های بررسی شده، در دو راستای غیر دوره‌ای  $a$ ،  $b$  حدود  $10$  آنگستروم خلاء داده شده و راستای محوری نانولوله (c) راستای دوره‌ای در نظر گرفته شد. در نهایت برای واهلش ساختارها از روش شیب همیوگ (CG) تا جایی که نیروهای بین اتمی هلمن-فاینمن کمتر از  $0.05 \text{ eV/\AA}$  شوند، بهره برده شد. در فرآیند واهلش ساختارها گزینه تغییر پارامترهای شبکه فعال شد، بدین منظور که طی این فرآیند هم پارامترهای شبکه و هم موقعیت اتم‌های داخل شبکه تواما بهینه شوند. از آنجا که در دو راستا خلاء در نظر گرفته شد، تنها پارامتر شبکه که قابل بررسی می‌باشد، پارامتر محوری شبکه  $c$  می‌باشد. مجموعه نانولوله‌های مورد بررسی، شامل  $8$  نانولوله‌ی آرمچیر  $(3,3)$ ،  $(5,5)$ ،  $(7,7)$ ،  $(8,8)$ ،  $(9,9)$ ،  $(10,10)$ ،  $(12,12)$ ،  $(14,14)$  و  $8$  نانولوله‌ی زیگزاگ  $(3,0)$ ،  $(5,0)$ ،  $(7,0)$ ،  $(8,0)$ ،  $(9,0)$ ،  $(10,0)$ ،  $(12,0)$ ،  $(14,0)$  می‌باشد. نانولوله‌های زیگزاگ، نسبت به آرمچیر با  $n$  یکسان، دارای قطر کوچکتر با طول

محوری C بزرگتری می‌باشند. پارامتر شبکه‌ی C نانولوله‌ها در جدول ۳-۴ و نمودار آن در شکل ۲-۴ گزارش شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش قطر نانولوله‌ها این پارامتر روند ثابت‌تری به خود می‌گیرد و تغییرات آن بسیار کم می‌شود به صورتی که از یک قطر مشخص به بعد تقریباً ثابت می‌شود. با توجه به بزرگتر بودن قطر نانولوله‌های آرمچیر نسبت به زیگزاگ، تغییرات پارامتر شبکه تقریباً ثابت و حدود ۳/۲۷ آنگستروم می‌باشد. اما برای نوع زیگزاگ تغییرات بیشتر، و بعد از قطر معینی، ثابت و به حدود ۵/۶ آنگستروم همگرا می‌شود. این نتیجه با مقاله گزارش شده در [۵۹] در تطابق است.



شکل ۲-۴: نمودار تغییرات ثابت شبکه در راستای محوری بر حسب قطر، در نانولوله‌های GaN.

جدول ۴-۳: پارامتر ثابت شبکه در راستای محوری C (طول نانولوله) و قطر نانولوله‌های خالص GaN.

تعداد اتم سلول واحد	نانولوله آرمچیر	قطر تقریبی Å	پارامتر C Å	نانولوله زیگزاگ	قطر تقریبی Å	پارامتر C Å
۱۲	(۳,۳)	۵/۸	۳/۲۷۵	(۳,۰)	۳/۴	۵/۲۰۵
۲۰	(۵,۵)	۹/۲۸	۳/۲۶۹	(۵,۰)	۵/۴۸	۵/۵۴۵
۲۸	(۷,۷)	۱۲/۸۳	۳/۲۷۰	(۷,۰)	۷/۷۳	۵/۶۰۶
۳۲	(۸,۸)	۱۴/۶۱	۳/۲۷۰	(۸,۰)	۸/۶۷	۵/۶۱۹
۳۶	(۹,۹)	۱۶/۳۹	۳/۲۷۱	(۹,۰)	۹/۶۹	۵/۶۲۹
۴۰	(۱۰,۱۰)	۱۸/۱۹	۳/۲۷۱	(۱۰,۰)	۱۰/۷	۵/۶۳۷
۴۸	(۱۲,۱۲)	۲۱/۷۸	۳/۲۷۲	(۱۲,۰)	۱۲/۷۴	۵/۶۴۶
۵۶	(۱۴,۱۴)	۲۵/۳۶	۳/۲۷۳	(۱۴,۰)	۱۴/۷۸	۵/۶۵۳

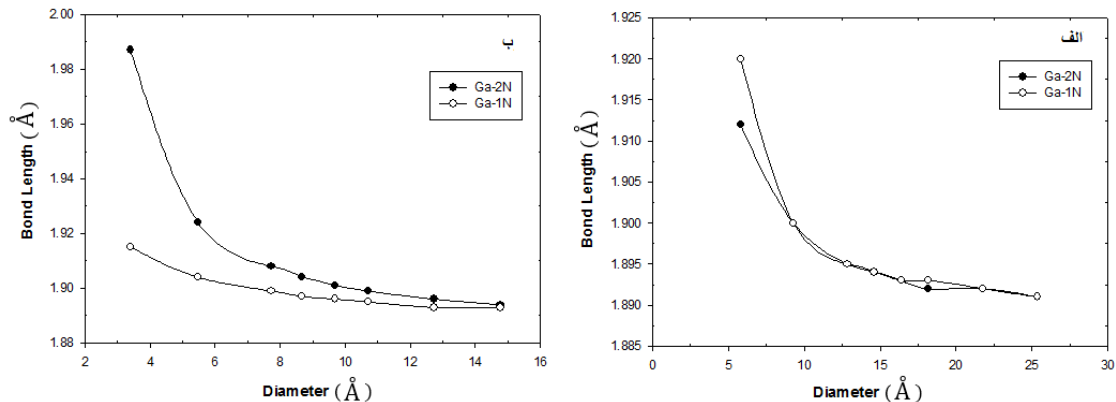
#### ۴-۳-۱-۲ طول پیوند

در این قسمت قصد داریم طول پیوند تعادلی بین Ga و N (Ga-N)، را برای نانولوله‌های (زیگزاگ، آرمچیر) GaN گزارش کنیم. نتایج این گزارش در جدول ۴-۴ گردآوری شده است. همچنین نمودار تغییر طول پیوند بین Ga و N در نانولوله‌ها، به ازای تغییر قطر آن‌ها در شکل ۴-۳ رسم شده است. هر اتم Ga با سه N اطراف خود پیوند برقرار می‌کند. که با دو N اطراف خود طول پیوند مشابه و با دیگری، طول پیوندی متفاوت برقرار می‌کند. گرچه، اختلاف طول پیوندها بین Ga و سه N اطراف خود، در قطرهای پایین بیشتر می‌باشد و در قطرهای بالاتر این اختلاف به حداقل کاهش می‌یابد.

جدول ۴-۴: طول پیوند Ga-N در نانولوله‌های GaN بر حسب Å.

نانولوله آرمچیر	(۳,۳)	(۵,۵)	(۷,۷)	(۸,۸)	(۹,۹)	(۱۰,۱۰)	(۱۲,۱۲)	(۱۴,۱۴)
Ga-2N	۱/۹۱۲	۱/۹۰	۱/۸۹۵	۱/۸۹۴	۱/۸۹۳	۱/۸۹۲	۱/۸۹۲	۱/۸۹۱
Ga-1N	۱/۹۲۰	۱/۹۰	۱/۸۹۵	۱/۸۹۴	۱/۸۹۳	۱/۸۹۳	۱/۸۹۲	۱/۸۹۱
نانولوله زیگزاگ	(۳,۰)	(۵,۰)	(۷,۰)	(۸,۰)	(۹,۰)	(۱۰,۰)	(۱۲,۰)	(۱۴,۰)
Ga-2N	۱/۹۸۷	۱/۹۲۴	۱/۹۰۸	۱/۹۰۴	۱/۹۰۱	۱/۸۹۹	۱/۸۹۶	۱/۸۹۴
Ga-1N	۱/۹۱۵	۱/۹۰۴	۱/۸۹۹	۱/۸۹۷	۱/۸۹۶	۱/۸۹۵	۱/۸۹۳	۱/۸۹۳

تغییرات طول پیوند بین Ga و دو N همسایه‌اش (Ga-2N) نسبت به N همسایه‌ی دیگر (Ga-1N) با افزایش قطر در نانولوله‌های زیگزاگ، بیشتر از آرمچیر می‌باشد و از حدود ۱/۹۸ آنگستروم در قطرهای پایین تر تا ۱/۸۹ آنگستروم در قطرهای بزرگتر متغیر می‌باشد.



شکل ۳-۴: روند تغییر طول پیوند Ga با دو (Ga-2N) و دیگر (Ga-1N) همسایه‌اش بر حسب قطر در نانولوله‌های خالص الف (آرمچیر ب) زیگزاگ.

همان‌طور که در شکل ۳-۴ نشان داده شده است، با افزایش قطر، شاهد کاهش طول پیوند (Ga-N) برای دو نوع نانولوله می‌باشیم. در قطرهای کوچکتر روند کاهش با افزایش قطر، به خصوص برای نانولوله‌های زیگزاگ بیشتر، و در قطرهای بزرگتر، تغییرات کاهشی بسیار کوچک اتفاق می‌افتد. می‌توان طول پیوند تعادلی برای هر دو نانولوله را در قطرهای متوسط و بالا حدود ۱/۸۹ آنگستروم در نظر گرفت که در تطابق خوبی با مقالات دیگر می‌باشد [۶۲]. طول پیوند Ga-N در شکل ساختار نانولوله‌ای GaN، نسبت به ساختار بلوری ورتسایت با طول پیوند ۱/۹۵ Å [۱۴۸] کمتر می‌باشد.

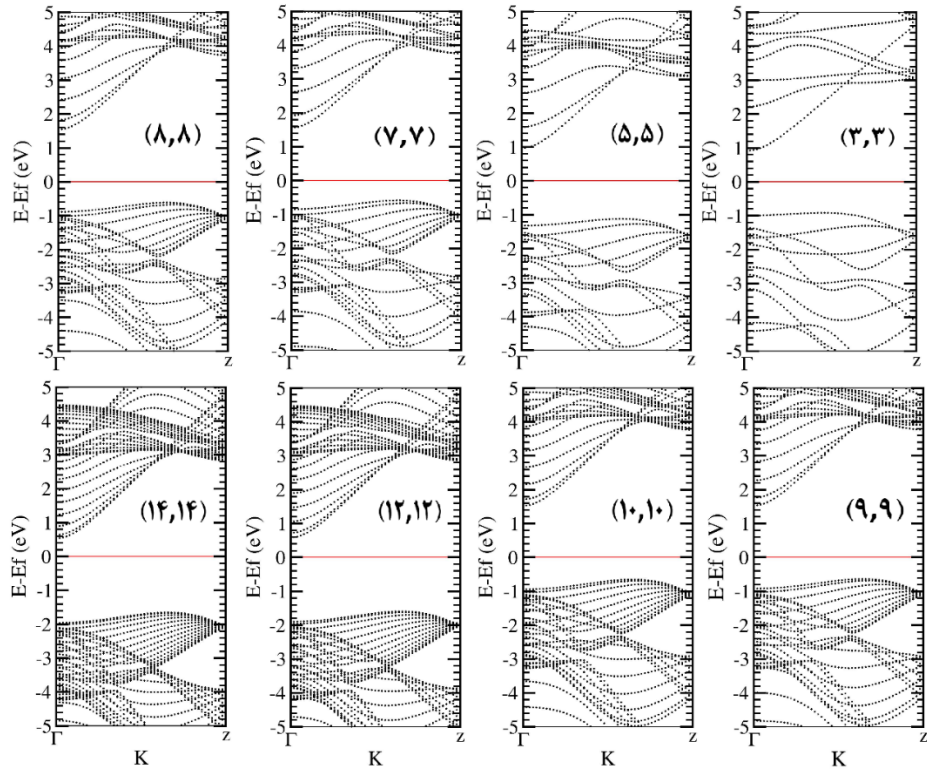
### ۲-۳-۴ خواص الکترونی نانولوله‌های (زیگزاگ، آرمچیر) خالص GaN

بعد از مرحله‌ی واهلش و بهینه‌سازی ساختارها، با قرار دادن پارامترهای ساختاری بهینه شده، از جمله موقعیت‌های اتمی و پارامترهای مربوط به ثابت‌های شبکه‌ی بهینه شده، به مطالعه‌ی خواص فیزیکی، همچون خاصیت الکترونی ساختارها می‌پردازیم. در این بخش به مطالعه‌ی ساختار نواری و چگالی حالت‌های کلی و جزئی نانولوله‌های زیگزاگ و آرمچیر خالص پرداخته می‌شود.

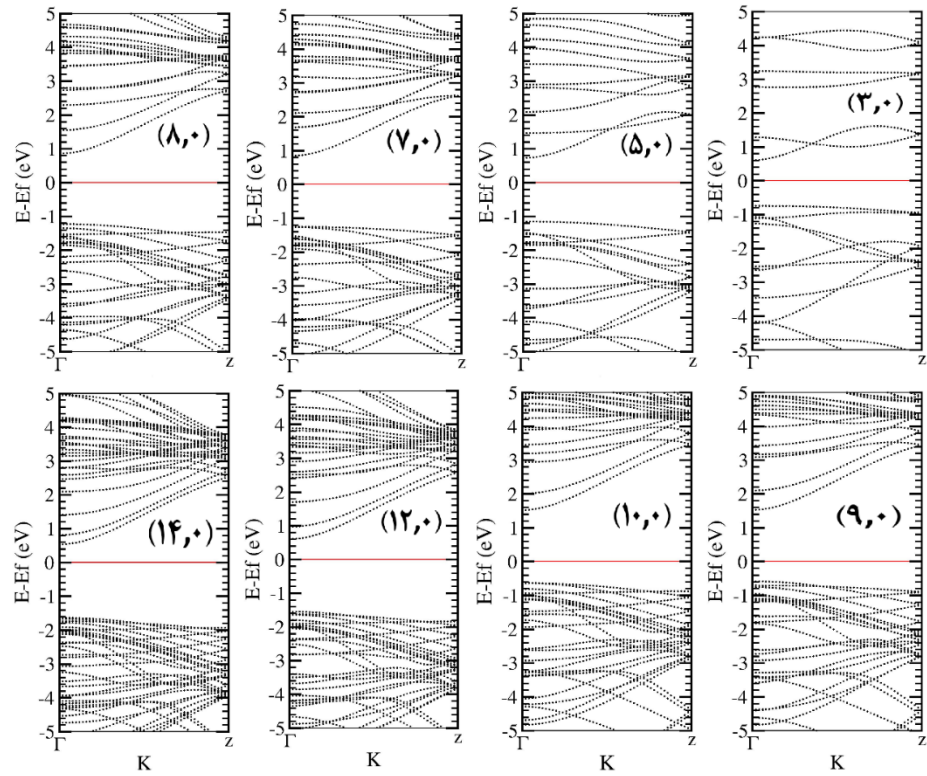
## ۴-۳-۲-۱ بررسی ساختار نواری

با بررسی ساختار نواری می‌توان از مقدار گاف نواری، مستقیم یا غیر مستقیم بودن و روند تغییرات آن که بسیاری از خواص فیزیکی مربوط به آن‌ها می‌شوند، اطلاعاتی بدست آورد. برای محاسبه‌ی ساختار نواری ابتدا محاسبات خود سازگار انجام می‌شود تا انرژی فرمی بدست آید. نکته مهم بعد از انجام محاسبات خود سازگار، انتخاب مسیر مناسب انتگرال‌گیری در فضای وارون در ناحیه کاهش ناپذیر بریلوئن به منظور محاسبه‌ی نوارهای انرژی می‌باشد. این مسیر دارای بیشترین تقارن می‌باشد. از آنجا که سیستم، ساختاری یک بعدی در راستای محوری (c) می‌باشد، مسیر انتگرال‌گیری در فضای وارون برای محاسبه ساختارهای نواری از  $\Gamma(0,0,0)$  به  $Z(0,0,\frac{1}{2})$  صورت گرفته است که مختصات نقاط بر حسب بردارهای شبکه‌ی وارون معین می‌شوند. ساختارهای نواری بدست آمده برای نانولوله‌های آرمچیر در شکل ۴-۴ و برای نانولوله‌های زیگزاگ در شکل ۴-۵ رسم شده‌اند. همان‌طور که از نمودارهای ۴-۴ و ۴-۵ مشخص می‌شود، نانولوله‌های آرمچیر GaN دارای گاف نواری غیرمستقیم و نانولوله‌های زیگزاگ GaN دارای گاف نواری مستقیم می‌باشند و گاف نواری با افزایش قطر نانولوله‌ها در هر دو نوع نانولوله، روندی افزایشی دارد و در قطرهای بالاتر روند آن کندتر و تقریباً ثابت می‌گردد. تغییرات گاف نواری در نانولوله‌های زیگزاگ نسبت به نانولوله‌های آرمچیر بیشتر است. نتایج به دست آمده با داده‌های گزارش شده در تطابق خوبی می‌باشد [۴۹، ۵۵، ۵۹]. در تمام نمودارهای ساختار نواری، سطح انرژی صفر بیانگر موقعیت تراز فرمی می‌باشد که با خط افقی مستقیم نشان داده شده است. در نیمرساناهای ذاتی که چگالی الکترون‌ها و حفره‌ها با هم برابراند، تراز فرمی در وسط گاف نواری بین نوار ظرفیت و نوار رسانش قرار می‌گیرد. در نیمرسانای نوع n که چگالی الکترون‌ها بیشتر از حفره‌ها می‌باشد، تراز فرمی به نوار رسانش و در نیمرساناهای نوع p که چگالی حفره‌ها بیشتر از الکترون‌ها می‌باشد، تراز فرمی به نوار ظرفیت نزدیک‌تر می‌گردد.





شکل ۴-۴: ساختار نواری نانولوله‌های خالص آرمچیر GaN.



شکل ۴-۵: ساختار نواری نانولوله‌های خالص زیگزاگ GaN.

با توجه به ساختار نواری نانولوله‌های آرمچیر و زیگزاگ، شاهد این هستیم که در یک سری قطرها نوارهای ظرفیت نزدیک تراز فرمی (رفتار نوع p)، و در برخی دیگر نوارهای رسانش نزدیک به تراز فرمی (رفتار نوع n)، قرار می‌گیرند که این می‌تواند ناشی از اثر قطر وانحنای نانولوله و تاثیر آن در هیبریداسیون اوربیتالی باشد [۵۹]. در دو جدول ۴-۵ و ۴-۶ اختلاف سطح انرژی کمینه‌ی نوار رسانش نسبت به تراز فرمی ( $E_C - E_F$ ) و بیشینه‌ی نوار ظرفیت نسبت به تراز فرمی ( $E_F - E_V$ )، اندازه‌ی گاف نواری و نوع آن (مستقیم، غیرمستقیم)، همچنین مقدار بار نوار ظرفیت (الکترون‌های لایه‌ی ظرفیت) به ازای اسپین‌های بالا (Up) و اسپین‌های پایین (Down) برای اتم‌های Ga و N نانولوله‌های آرمچیر و زیگزاگ گزارش شده‌اند. واحدهای انرژی در این جدول بر حسب eV می‌باشند. با توجه به جداول ۴-۵ و ۴-۶ شاهد تغییرات سطح انرژی تراز فرمی در نانولوله‌های آرمچیر و زیگزاگ GaN می‌باشیم. تراز فرمی در نانولوله‌های میانی به سمت انرژی‌های منفی‌تر انتقال می‌یابد، در نتیجه به نوارهای ظرفیت نزدیکتر (رفتار نوع p) می‌گردد.

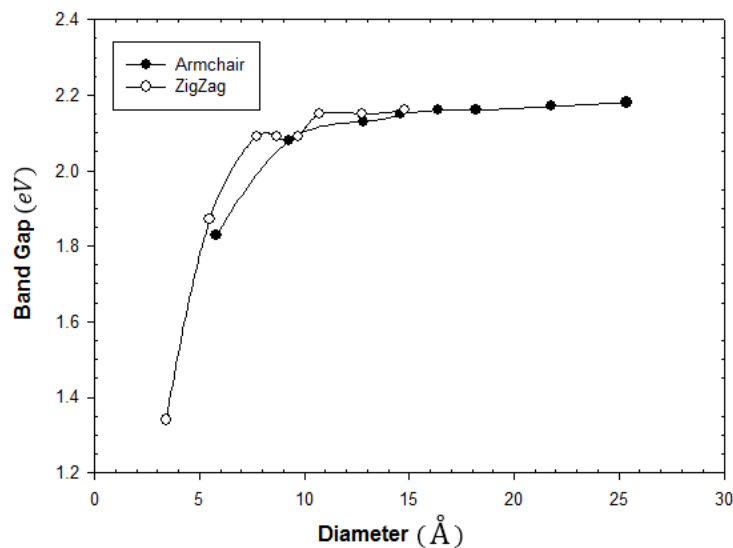
جدول ۴-۵: گاف نواری نانولوله‌های خالص آرمچیر GaN و موقعیت تراز فرمی آن‌ها، نسبت به نوارهای انرژی.

نانولوله آرمچیر	موقعیت تراز فرمی (eV)	$E_C - E_F$ (eV)	$E_F - E_V$ (eV)	$Q_{Up}(Ga)$ $Q_{Down}(Ga)$	$Q_{Up}(N)$ $Q_{Down}(N)$	گاف نواری (eV)
(۳,۳)	-۴/۳۵۸۲	۰/۹۱	۰/۹۲	۶/۴۴۰ ۶/۴۴۰	۲/۵۶۰ ۲/۵۶۰	(n-type) ۱/۸۳ غیر مستقیم
(۵,۵)	-۴/۱۶۰۲	۰/۹۶	۱/۱۲	۶/۴۳۴ ۶/۴۳۴	۲/۵۶۶ ۲/۵۶۶	(n-type) ۲/۰۸ غیر مستقیم
(۷,۷)	-۴/۶۵۰۶	۱/۵۵	۰/۵۸	۶/۴۳۴ ۶/۴۳۴	۲/۵۶۶ ۲/۵۶۶	(p-type) ۲/۱۳ غیر مستقیم
(۸,۸)	-۴/۶۰۰۶	۱/۵۴	۰/۶۱	۶/۴۳۴ ۶/۴۳۴	۲/۵۶۶ ۲/۵۶۶	(p-type) ۲/۱۵ غیر مستقیم
(۹,۹)	-۴/۵۶۳۲	۱/۵۲	۰/۶۴	۶/۴۳۴ ۶/۴۳۴	۲/۵۶۶ ۲/۵۶۶	(p-type) ۲/۱۶ غیر مستقیم
(۱۰,۱۰)	-۴/۵۳۵۵	۱/۵۱	۰/۶۵	۶/۴۳۴ ۶/۴۳۴	۲/۵۶۶ ۲/۵۶۶	(p-type) ۲/۱۶ غیر مستقیم
(۱۲,۱۲)	-۳/۵۷۶۴	۰/۵۸	۱/۵۹	۶/۴۳۴ ۶/۴۳۴	۲/۵۶۶ ۲/۵۶۶	(n-type) ۲/۱۷ غیر مستقیم
(۱۴,۱۴)	-۳/۵۶۳۲	۰/۵۳	۱/۶۵	۶/۴۳۴ ۶/۴۳۴	۲/۵۶۶ ۲/۵۶۶	(n-type) ۲/۱۸ غیر مستقیم

جدول ۴-۶: گاف نواری نانولوله‌های خالص زیگزگاک GaN و موقعیت تراز فرمی آن‌ها، نسبت به نوارهای انرژی.

نانولوله زیگزگاک	موقعیت تراز فرمی (eV)	$E_c - E_F$ (eV)	$E_F - E_v$ (eV)	$Q_{Up}(Ga)$ $Q_{Down}(Ga)$	$Q_{Up}(N)$ $Q_{Down}(N)$	گاف نواری (eV)
(۳,۰)	-۴/۵۹۸۳	۰/۶	۰/۷۴	۶/۴۳۸ ۶/۴۳۸	۲/۵۶۲ ۲/۵۶۲	(n-type) ۱/۳۴ مستقیم
(۵,۰)	-۴/۱۷۱۰	۰/۷۲	۱/۱۵	۶/۴۴۰ ۶/۴۴۰	۲/۵۶۰ ۲/۵۶۰	(n-type) ۱/۸۷ مستقیم
(۷,۰)	-۴/۱۱۹۸	۰/۸۴	۱/۲۵	۶/۴۳۶ ۶/۴۳۶	۲/۵۶۴ ۲/۵۶۴	(n-type) ۲/۰۹ مستقیم
(۸,۰)	-۴/۰۷۵۸	۰/۸۵	۱/۲۴	۶/۴۳۵ ۶/۴۳۵	۲/۵۶۵ ۲/۵۶۵	(n-type) ۲/۰۹ مستقیم
(۹,۰)	-۴/۷۰۰۱	۱/۵۱	۰/۵۸	۶/۴۳۴ ۶/۴۳۴	۲/۵۶۶ ۲/۵۶۶	(p-type) ۲/۰۹ مستقیم
(۱۰,۰)	-۴/۶۶۵۰	۱/۵۲	۰/۶۳	۶/۴۳۴ ۶/۴۳۴	۲/۵۶۶ ۲/۵۶۶	(p-type) ۲/۱۵ مستقیم
(۱۲,۰)	-۳/۶۹۱۹	۰/۶۰	۱/۵۵	۶/۴۳۴ ۶/۴۳۴	۲/۵۶۶ ۲/۵۶۶	(n-type) ۲/۱۵ مستقیم
(۱۴,۰)	-۳/۵۸۵۶	۰/۵۳	۱/۶۳	۶/۴۳۴ ۶/۴۳۴	۲/۵۶۶ ۲/۵۶۶	(n-type) ۲/۱۶ مستقیم

همچنین در دو نوع نانولوله، در قطرهای پایین با توجه به کم شدن بار ظرفیت N به ازای اسپین بالا ( $Q_{Up}$ ) و اسپین پایین ( $Q_{Down}$ ) و افزایش بار Ga، شاهد انتقال اندکی بار از اتم N به Ga می‌باشیم، اما در قطرهای بالاتر مقدار بار ظرفیت دو اتم برای هر دو نوع نانولوله ثابت، و مقدار آن برای اتم Ga ( $Q_{Up}(Ga) = Q_{Down}(Ga) = ۶/۴۳۴$ ) و برای اتم N ( $Q_{Up}(N) = Q_{Down}(N) = ۲/۵۶۶$ ) بدست می‌آید. روند تغییرات گاف نواری بر حسب افزایش قطر نانولوله‌های GaN در شکل ۴-۶ رسم شده است. با توجه به نمودار شکل ۴-۶ تغییرات گاف نواری در نانولوله‌های GaN با افزایش قطر نانولوله روندی افزایشی دارد و این برخلاف نانولوله‌های کربنی می‌باشد که با افزایش قطر آن‌ها، گاف نواری روندی تناوبی و کاهش‌ی دارد [۴۹]. تغییرات گاف نواری در قطرهای پایین‌تر بیشتر و در قطرهای بالاتر، کمتر می‌گردد. همچنین در قطرهای پایین‌تر، روند تغییرات گاف نواری در نانولوله‌های زیگزگاک نسبت به نوع آرمچیر، بیشتر می‌باشد. تمام نانولوله‌های GaN بررسی شده در این پژوهش نیم‌رسانا، با گاف نواری بیش از  $۱/۳$  eV می‌باشند.

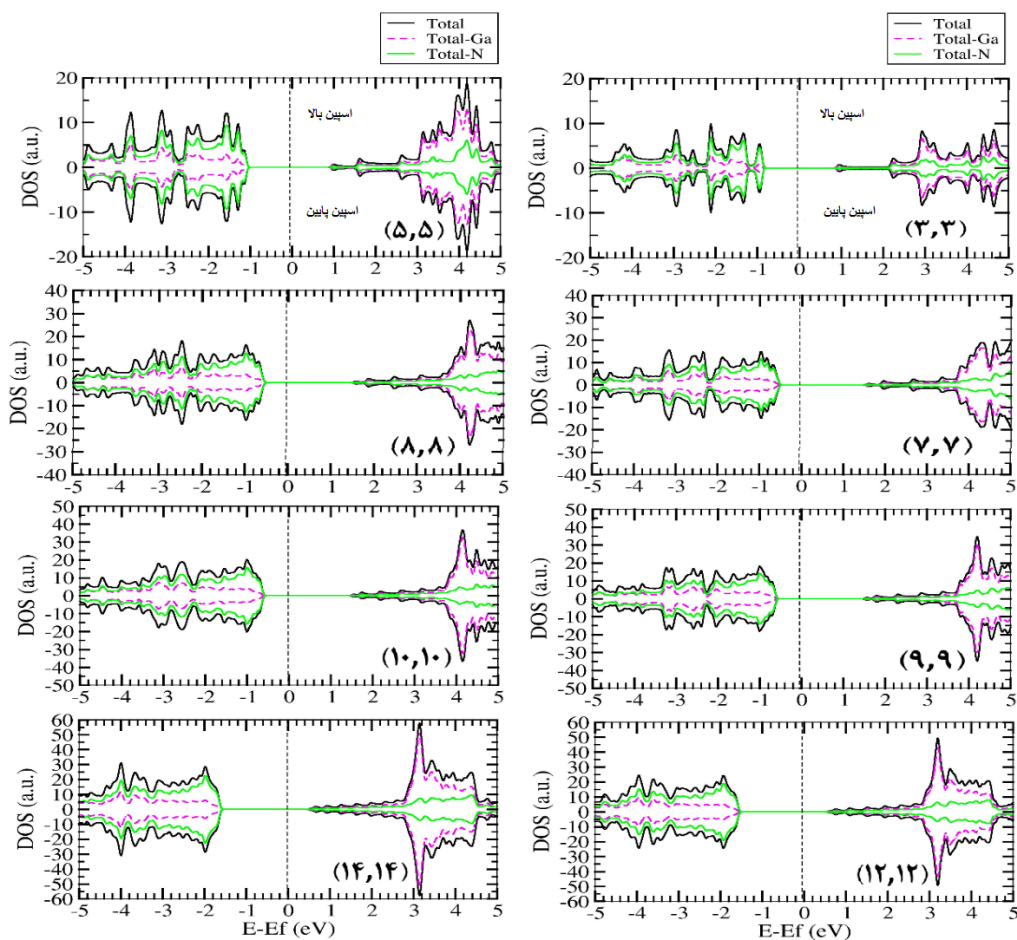


شکل ۴-۶: نمودار تغییرات گاف نواری در نانولوله‌های خالص GaN بر حسب قطر.

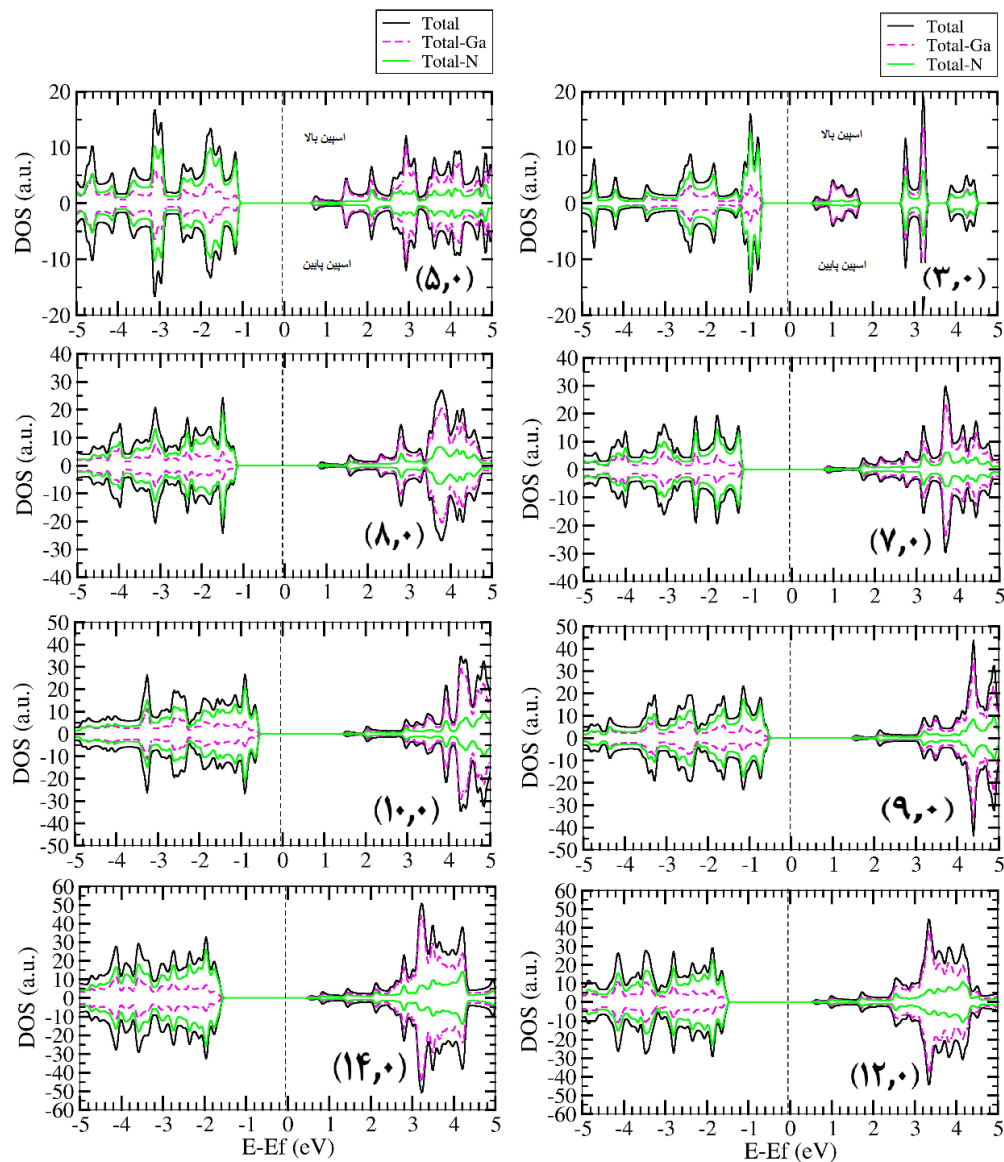
#### ۲-۲-۳-۴ محاسبه چگالی حالت‌های کلی (DOS) و جزئی (PDOS)

یکی دیگر از مهمترین کمیت‌هایی که در قسمت خواص الکترونی به آن می‌پردازیم محاسبه‌ی چگالی حالت‌ها می‌باشد. منظور از چگالی حالت‌های یک سیستم، تعداد حالت‌های الکترونی در دسترس در واحد حجم در واحد انرژی می‌باشد که در اطراف یک انرژی می‌تواند وجود داشته باشد. یک چگالی حالت بالا در یک نوار انرژی به معنی زیاد بودن تعداد حالت‌ها برای اشغال شدن است. هرگاه با یک چگالی حالت صفر مواجه می‌شویم بدین معناست که هیچ حالتی در نوار انرژی مورد نظر برای اشغال وجود ندارد. چگالی حالت‌های غیر صفر زیر تراز فرمی مربوط به نوار ظرفیت می‌باشند که در دمای صفر مطلق  $T=0$  کاملاً پر و اشغال شده‌اند و چگالی حالت‌های غیر صفر بالای تراز فرمی مربوط به نوار رسانش‌اند که در دمای صفر مطلق  $T=0$  کاملاً خالی و اشغال نشده می‌باشند. چگالی حالت‌های کلی یک ترکیب، مجموعی از چگالی حالت‌های جزئی اتم‌های تشکیل دهنده‌ی آن، و چگالی حالت‌های کلی یک اتم، مجموع چگالی حالت‌های جزئی اوربیتال‌های اتمی آن اتم می‌باشد. متقارن بودن چگالی حالت‌های کلی یک سیستم برای اسپین بالا (اکثریت) و پایین (اقلیت) در تمام انرژی‌ها به این معنی می‌باشد که سیستم دارای هیچ قطبش اسپینی نمی‌باشد و سیستم هیچ خصلت

مغناطیسی از خود نشان نمی‌دهد. از روی آنالیز چگالی حالت‌های کلی اتم‌ها و مقایسه آن با چگالی حالت کلی ترکیب می‌توان پی برد که کدام اتم‌ها نقش بیشتری در شکل‌گیری نوارهای انرژی (نوار ظرفیت و رسانش) داشته‌اند و از روی چگالی حالت‌های جزئی اتم‌ها حتی می‌توان سهم اوربیتالی آن‌ها در شکل‌گیری نوارهای انرژی را مشخص نمود. برای ما چگالی حالت‌های اطراف تراز فرمی از اهمیت خاصی برخوردار است، چون بسیاری از خواص از جمله رسانش الکتریکی به آن‌ها وابسته است. نمودار چگالی حالت‌های کلی نانولوله‌های آرمچیر در شکل ۴-۷ و برای نانولوله‌های زیگزاگ در شکل ۴-۸ رسم گردیده است. در همه‌ی نمودارها سطح انرژی صفر، موقعیت تراز فرمی را نشان می‌دهد که با خط چین عمودی نشان داده شده‌است. بازه‌ی انرژی، برای رسم چگالی حالت‌ها بین  $-5\text{ eV}$  تا  $+5\text{ eV}$  در نظر گرفته شده است.



شکل ۴-۷: نمودار چگالی حالت‌های کل در نانولوله‌های خالص آرمچیر GaN.

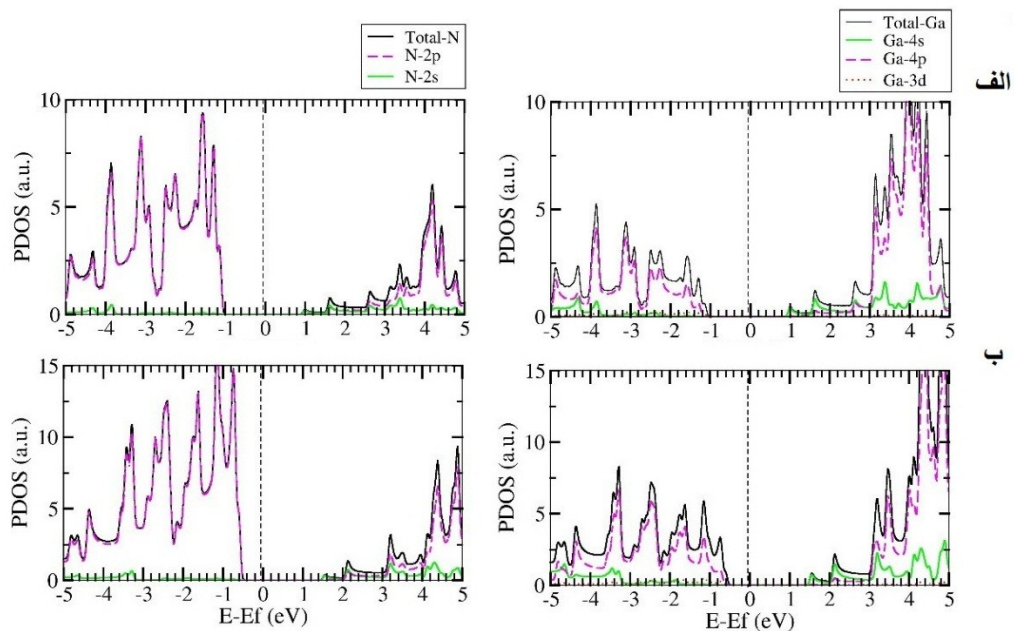


شکل ۴-۸: نمودار چگالی حالت‌های کل در نانولوله‌های خالص زیگزاگ GaN.

در دو شکل ۴-۷ و ۴-۸، چگالی حالت‌های مثبت، مربوط به اسپین بالا و چگالی حالت‌های منفی، مربوط به اسپین پایین می‌باشند. در همه‌ی نانولوله‌های مورد بررسی نمودار چگالی حالت‌های اسپین بالا و اسپین پایین کاملاً متقارن بوده، در نتیجه هیچ قطبش اسپینی مشاهده نشده و نانولوله‌های مذکور هیچ خصلت مغناطیسی از خود نشان نمی‌دهند. همچنین با توجه به نمودارها، مشاهده می‌شود که در هر دو نوع نانولوله، در نوار ظرفیت سهم اتم‌های N (خط پر روشن) و در نوار رسانش سهم اتم‌های Ga (خط نقطه چین روشن) در چگالی حالت‌های ایجاد شده بیشتر است، گرچه هر دونوع اتم



در دو نوار، سهمی در ایجاد چگالی حالت‌ها دارند. چگالی حالت‌های ایجاد شده در دو نوار ناشی از هیبریداسیون اوربیتالی بین اتم‌های Ga و N است. برای مشخص تر شدن سهم اوربیتالی تک تک اتم‌ها در شکل‌گیری چگالی حالت‌های ایجاد شده در نوارها، نیاز به رسم چگالی حالت‌های جزئی آن‌ها داریم. از آنجا که روند سهم اوربیتالی آن‌ها در تمام نانولوله‌ها به یک صورت می‌باشد، لذا نمودار چگالی حالت‌های جزئی برای دو اتم Ga و N، برای یک نوع نانولوله‌ی آرمچیر (۵,۵) و یک نوع نانولوله‌ی زیگزاگ (۹,۰) در شکل ۴-۹ رسم شده‌اند.



شکل ۴-۹: نمودار چگالی حالت‌های جزئی اتم‌های Ga و N در نانولوله‌های خالص الف: آرمچیر (۵,۵) ب: زیگزاگ GaN (۹,۰)

همان‌طور که در دو نمودار مشاهده می‌شود، در نوار رسانش بیشترین سهم در چگالی حالت‌ها، مربوط به اوربیتال‌های ۴p اتم Ga، بعد از آن ۲p اتم N و مقدار جزئی ۴s اتم Ga و ۲s اتم N و در نوار ظرفیت بیشترین سهم در چگالی حالت‌ها، مربوط به اوربیتال‌های ۲p اتم N، بعد از آن ۴p اتم Ga می‌باشد. به صورت کلی حالت‌های اطراف تراز فرمی در هر دو نوار ناشی از هیبریداسیون اوربیتالی بین Ga-۴p و N-۲p می‌باشند. با توجه به نمودارها، نقش چگالی حالت‌های اوربیتال‌های ۳d و ۴s اتم

Ga همچنین ۲S اتم N در دو نوار، در بازه‌ی انرژی رسم شده بسیار اندک می‌باشد و می‌توان نتیجه گرفت که این حالت‌ها در ناحیه‌ی مغزی توزیع شده‌اند که این موضوع به جایگزیدگی الکترون‌های این اوربیتال‌ها اشاره دارد. از آنجا که چگالی حالت‌های اسپین بالا و اسپین پایین در نانولوله‌ها دارای تقارن مشابه بودند، چگالی حالت‌های جزئی فقط به ازای اسپین‌های بالا رسم شده‌اند.

## ۴-۴ بررسی خواص الکترونی و مغناطیسی نانولوله‌های GaN آلایش یافته با عناصر واسطه‌ی فلزی

نیمرساناهای رقیق شده‌ی مغناطیسی در شاخه‌ی نوپای اسپین‌ترونیک که در فصل‌های قبل به آن اشاره شد، دارای اهمیت فراوانی می‌باشند. در میان نیمرساناها GaN به دلیل گاف نواری پهن که آن را به یک ماده‌ی میزبان مناسب جهت آلایش تبدیل کرده همچنین مشاهده‌ی دمای کوری بالا در محدوده‌ی دمای اتاق در این ترکیب هنگامی که با Mn و Cr آلاییده می‌شود، مورد توجه ویژه‌ای قرار گرفته است. آلایش نانوساختارهای این ماده بیشتر بر روی نانو سیم‌های آن صورت گرفته است. با توجه به ویژگی‌ها، خواص و شکل ساختاری نانولوله‌ها و کارهای کمی که بر روی آلایش این شکل ساختاری، در نیمرسانای مورد نظر انجام گرفته است و سنتز آن در سال‌های اخیر، قصد داریم به بررسی خواص الکترونی و مغناطیسی آن در حضور عناصر واسطه‌ی مغناطیسی بپردازیم. نانولوله‌هایی که مورد بررسی قرار گرفته‌اند شامل نانولوله‌های آرمچیر (۳,۳) و (۵,۵) و زیگزاگ (۵,۰) و (۹,۰) هستند. نانولوله‌های (۳,۳) و (۵,۰) و نانولوله‌های (۵,۵) و (۹,۰) تقریباً دارای قطرهای مشابه که دو نانولوله‌ی اول در قطرهای پایین‌تر و دو نانولوله‌ی بعدی در قطرهای بالاتر می‌باشند. ابتدا قبل از بررسی خواص نانولوله‌های آلایش یافته، ضروریست پارامترهای ورودی به منظور انجام محاسبات با دقت کافی تعیین گردد. این پارامترها در جدول ۴-۷ گردآوری شده‌اند.

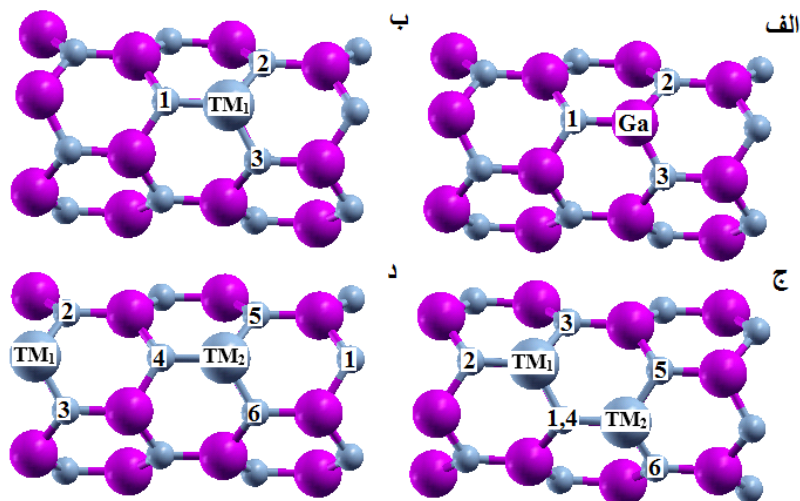


جدول ۴-۷: پارامترهای ورودی جهت محاسبات.

$3d^1 4s^2 4p^1$	← آرایش لایه ظرفیت اتم گالیوم (Ga)	شبه پتانسیل	تقریب کد
$2s^2 2p^3$	← آرایش لایه ظرفیت اتم نیتروژن (N)	GGA(PBE)	تابعی همبستگی-تبادلی
$3d^3 4s^2$	← آرایش لایه ظرفیت اتم گالیوم (V)	$1 \times 1 \times 50$	بردار شبکه‌بندی فضای $k$
$3d^5 4s^1$	← آرایش لایه ظرفیت اتم گالیوم (Cr)	$500 \text{ Ry}$	انرژی قطع
$3d^5 4s^2$	← آرایش لایه ظرفیت اتم گالیوم (Mn)	$10^{-5}$	همگرایی چگالی بار
$3d^6 4s^2$	← آرایش لایه ظرفیت اتم گالیوم (Fe)	$\leq 0.005 \frac{eV}{\text{\AA}}$	همگرایی نیرو
$3d^7 4s^2$	← آرایش لایه ظرفیت اتم گالیوم (Co)	DZP	مجموعه پایه‌ها
$3d^8 4s^2$	← آرایش لایه ظرفیت اتم گالیوم (Ni)	CG	روش دینامیک ملکولی

#### ۴-۴-۱ محاسبات نانولوله‌ی آلایش‌یافته GaN (۵,۰) با عناصر واسطه

جهت بررسی آلایش نانولوله‌ی GaN (۵,۰) توسط عناصر واسطه‌ی مغناطیسی (V, Cr, Mn, Ni, Fe, Co) از یک ابر سلول  $1 \times 1 \times 2$ ، که شامل ۲۰ اتم Ga و ۲۰ اتم N می‌باشد، استفاده شده است. با توجه به اختلاف زیاد شعاع یونی و میزان الکترون خواهی عناصر مورد نظر با اتم‌های N، جانشین سازی عناصر مغناطیسی به جای اتم‌های Ga صورت گرفته است. جایگزینی یک و دو اتم از این عناصر به ترتیب منجر به آلایش ۵٪ و ۱۰٪ در ابرسلول انتخاب شده می‌گردد. آلایش ۵٪ در حضور اتم‌های Cr, Mn و آلایش ۱۰٪ در حضور اتم‌های V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni در دو فاز فرومغناطیس و آنتی فرومغناطیس در دو وضعیت و جایگاه متفاوت (۱) و (۲) انجام گرفت. در شکل ۴-۱۰ به ترتیب ساختار ابر سلول خالص، آلایش‌یافته با غلظت ۵٪ و ۱۰٪ در دو وضعیت دور و نزدیک (۱) و (۲) نمایش داده شده است. هر اتم مغناطیسی جایگزین شده، با سه نیتروژن اطراف خود پیوند برقرار می‌کند که موقعیت جایگاه آن‌ها در ساختار مشخص شده است. موقعیت اتم‌های مغناطیسی با  $TM_1$  و  $TM_2$  و موقعیت نیتروژن‌های اطراف آن‌ها با اعداد مشخص گردیده‌اند.



شکل ۴-۱۰: الف) ابرسلول خالص ب) آلایش یافته ۵٪ ج) آلایش یافته ۱۰٪ وضعیت (۱-د) آلایش یافته ۱۰٪ وضعیت ۲.

#### ۴-۱-۴ بررسی پارامترهای ساختاری نانولوله‌ی آلایش‌یافته GaN (۵,۰)

پس از تعیین پارامترهای ورودی مناسب جهت انجام محاسبات، ابتدا باید ساختار مورد نظر را بهینه کرد و مقدار بهینه شده‌ی پارامترهای ساختاری از جمله ثابت‌های شبکه و طول پیوندها را بدست آورد. مقادیر بهینه شده‌ی ثابت شبکه‌ی محوری C و طول پیوندهای عناصر واسطه مغناطیسی (TM) و Nهای اطرافش همچنین طول پیوند بین دو اتم TM را در ابرسلول نانولوله‌ی آلایش‌یافته به ازای غلظت‌های ۵٪ و ۱۰٪ (در دو وضعیت (۱) و (۲)) در جدول ۴-۸ و مقادیر بهینه شده‌ی ثابت شبکه‌ی محوری C و طول پیوند Ga و Nهای اطرافش در ابرسلول نانولوله‌ی خالص در جدول ۴-۹ گزارش شده‌اند. با مقایسه‌ی ثابت شبکه‌های محوری C نانولوله‌های آلایش‌یافته با نمونه‌ی خالص (به استثنای آلایش Mn) شاهد کاهش این پارامتر نسبت به نمونه‌ی خالص می‌باشیم. در آلایش ۱۰٪ وضعیت (۲) به دلیل اینکه شاهد تقارن جایگاهی در آلایش TMها می‌باشیم لذا فاصله‌ی طول پیوند بین TMها و Nهای اطراف آنها، نسبت به یکدیگر یکسان بدست آمد. با مقایسه‌ی ثابت شبکه‌ی محوری در آلایش ۱۰٪، شاهد کاهش ثابت شبکه‌ی محوری برای اتم‌های Fe, Co, Ni و افزایش آن برای اتم‌های V, Mn در وضعیت آلایش (۲) نسبت به آلایش (۱) می‌باشیم. در نمونه‌های آلایش‌یافته، بیشترین طول پیوند بین TM و Nهای اطرافش، در نمونه‌ی آلایش یافته با Mn مشاهده شده است.

جدول ۴-۸: پارامترهای ساختاری بهینه شده‌ی نانولوله‌ی آلایش‌یافته GaN (۵,۰).

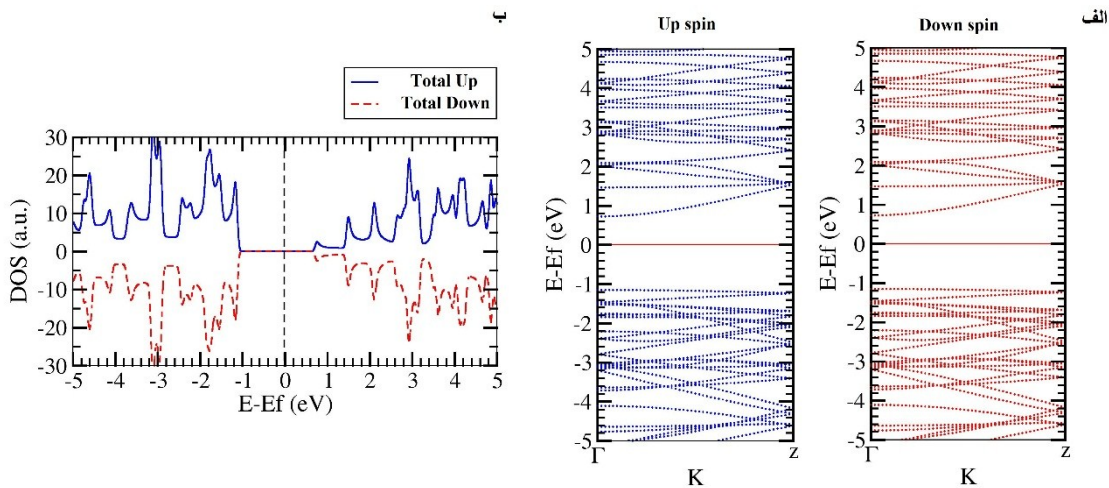
میزان آلایش - آلاینده	پارامتر شبکه ابرسلول C (Å)	$d_{TM1-TM2}$ (Å)	$d_{TM1-N1}$ (Å)	$d_{TM1-N2}$ (Å)	$d_{TM1-N3}$ (Å)	$d_{TM2-N4}$ (Å)	$d_{TM2-N5}$ (Å)	$d_{TM2-N6}$ (Å)
Cr-% ۵	۱۱/۰۷۱	.....	۱/۹۴۷	۱/۹۲۱	۱/۹۲۱	.....	.....	.....
Mn-% ۵	۱۱/۱۱۰	.....	۱/۹۸۲	۱/۹۸۲	۱/۹۹۲	.....	.....	.....
(۱)-V-% ۱۰	۱۱/۰۷۴	۳/۲۷۳	۱/۹۱۳	۱/۸۶۷	۱/۸۹۷	۱/۸۶۷	۱/۹۲۶	۱/۹۳۷
(۱)-Cr-% ۱۰	۱۱/۰۴۹	۳/۲۲۱	۱/۹۲۱	۱/۹۶۱	۱/۹۴۴	۱/۹۳۴	۱/۹۳۰	۱/۹۰۸
(۱)-Mn-% ۱۰	۱۱/۰۹۹	۳/۲۹۷	۱/۹۲۵	۱/۹۷۲	۱/۹۶۵	۱/۹۹۶	۲/۰۰۳	۲/۰۲۰
(۱)-Fe-% ۱۰	۱۱/۰۸۰	۳/۳۴۳	۱/۹۳۰	۱/۸۹۹	۱/۹۱۳	۱/۹۱۰	۱/۹۲۰	۱/۹۱۲
(۱)-Co-% ۱۰	۱۱/۰۶۸	۳/۲۴۳	۱/۸۸۲	۱/۸۶۶	۱/۸۶۷	۱/۸۸۵	۱/۸۶۵	۱/۸۶۴
(۱)-Ni-% ۱۰	۱۱/۰۷۳	۳/۳۵۸	۱/۸۷۲	۱/۸۴۸	۱/۸۵۱	۱/۸۷۲	۱/۸۹۱	۱/۹۰۰
(۲)-V-% ۱۰	۱۱/۰۷۶	۵/۵۳۸	۱/۸۸۷	۱/۹۱۸	۱/۹۱۸	۱/۸۸۷	۱/۹۱۸	۱/۹۱۸
(۲)-Cr-% ۱۰	۱۱/۰۴۹	۵/۵۲۴	۱/۹۵۷	۱/۹۱۹	۱/۹۱۸	۱/۹۵۷	۱/۹۱۹	۱/۹۱۸
(۲)-Mn-% ۱۰	۱۱/۱۳۲	۵/۵۶۶	۲/۰۰۰	۱/۹۹۵	۱/۹۹۶	۲/۰۰۰	۱/۹۹۵	۱/۹۹۶
(۲)-Fe-% ۱۰	۱۱/۰۷۲	۵/۵۳۶	۱/۹۰۷	۱/۹۲۱	۱/۹۲۱	۱/۹۰۷	۱/۹۲۱	۱/۹۲۱
(۲)-Co-% ۱۰	۱۱/۰۵۸	۵/۵۲۹	۱/۸۷۱	۱/۸۶۹	۱/۸۷۰	۱/۸۷۱	۱/۸۷۰	۱/۸۷۰
(۲)-Ni-% ۱۰	۱۱/۰۵۰	۵/۵۲۵	۱/۸۶۸	۱/۸۷۲	۱/۸۷۲	۱/۸۶۸	۱/۸۷۲	۱/۸۷۲

جدول ۴-۹: پارامترهای ساختاری بهینه شده‌ی ابرسلول نانولوله‌ی GaN (۵,۰) خالص.

ابرسلول نانولوله‌ی (۵,۰) خالص	پارامتر شبکه ابرسلول C (Å)	$d_{Ga-N1}$ (Å)	$d_{Ga-N2}$ (Å)	$d_{Ga-N3}$ (Å)
	۱۱/۰۸۶۴	۱/۹۰۴	۱/۹۲۴	۱/۹۲۴

#### ۴-۱-۲ بررسی خواص الکترونی نانولوله‌ی آلایش‌یافته GaN (۵,۰)

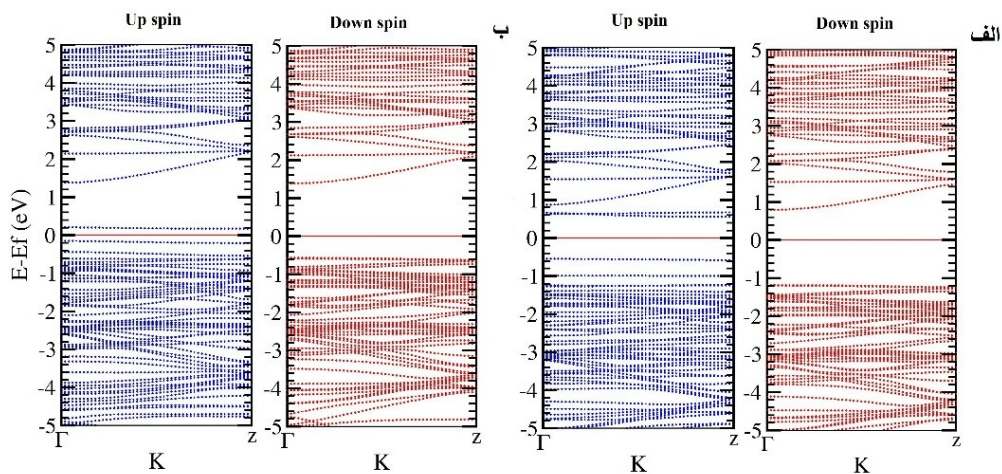
پس از بهینه سازی ساختار آلایش‌یافته با عناصر واسطه‌ی مغناطیسی و قرار دادن موقعیت‌های اتمی با پارامترهای ساختاری بهینه، به بررسی خواص الکترونی شامل ساختار نواری و چگالی حالت‌های نانولوله‌ی (۵,۰) آلایش‌یافته پرداخته شده است. نمودار ساختار نواری و چگالی حالت‌های ابرسلول نانولوله‌ی خالص (۵,۰) نیز بررسی گردید که در شکل ۴-۱۱ نشان داده شده است. با توجه به ساختار نواری اندازه‌ی گاف انرژی برای نمونه‌ی خالص به ازای هر دو حالت اسپین بالا و پایین برابر با  $1/175 \text{ eV}$  به صورت مستقیم و موقعیت تراز فرمی در انرژی  $4/1701 \text{ eV}$  بدست آمد. با توجه به متقارن بودن چگالی حالت‌ها و گشتاور مغناطیسی بدست آمده در این نمونه ( $13 \mu_B / 0.0001$ ) می‌توان نتیجه گرفت که ابرسلول نانولوله‌ی خالص (۵,۰) دارای خاصیت مغناطیسی نمی‌باشد.



شکل ۴-۱۱: نمودار الف) ساختار نواری و ب) چگالی حالت ابرسلول نانولوله‌ی خالص (۵,۰).

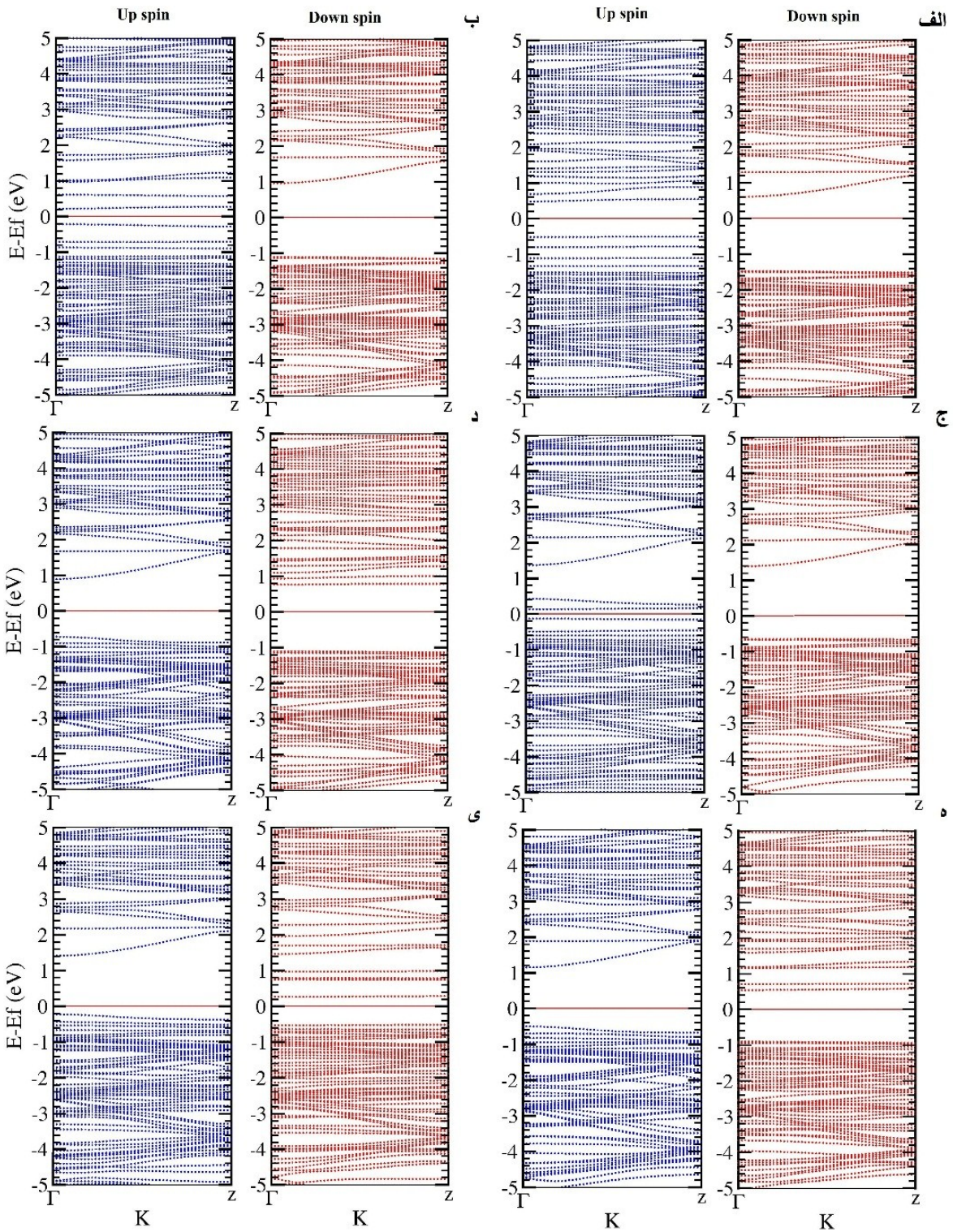
#### ۴-۱-۲-۱-۴-۲ ساختار نواری نانولوله‌ی GaN (۵,۰) آرایش یافته

ساختار نواری نمونه‌های آرایش‌یافته با ۵ و ۱۰ درصد آرایش در دو وضعیت دور و نزدیک بررسی شد. برای درصد آرایش ۱۰ به دلیل اینکه تعداد آلاینده‌ها زوج بود محاسبات در دو فاز فرومغناطیس و آنتی فرومغناطیس صورت گرفت. نمودار ساختار نواری نمونه‌های آرایش‌یافته در شکل‌های ۴-۱۲ (۵٪) (۴-۱۳) (۱۰٪-فاز فرومغناطیس-وضعیت (۱))، (۴-۱۴) (۱۰٪-فاز فرومغناطیس-وضعیت (۲))، (۴-۱۵) (۱۰٪-فاز آنتی فرومغناطیس-وضعیت (۱)) و (۴-۱۶) (۱۰٪-فاز آنتی فرومغناطیس-وضعیت (۲)) نمایش داده شده‌اند.



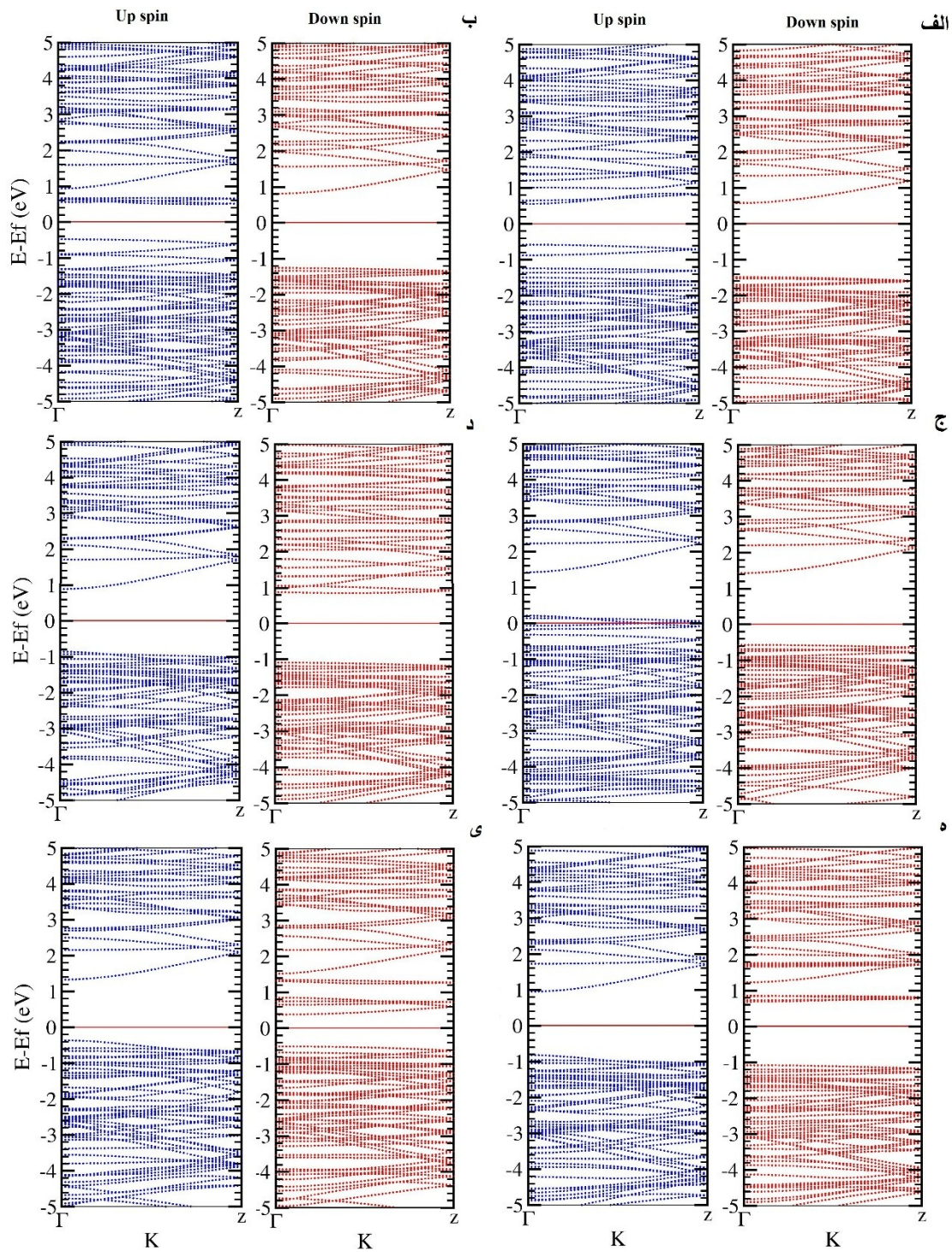
شکل ۴-۱۲: ساختار نواری آرایش ۵٪ الف) آرایش Cr ب) آرایش Mn.





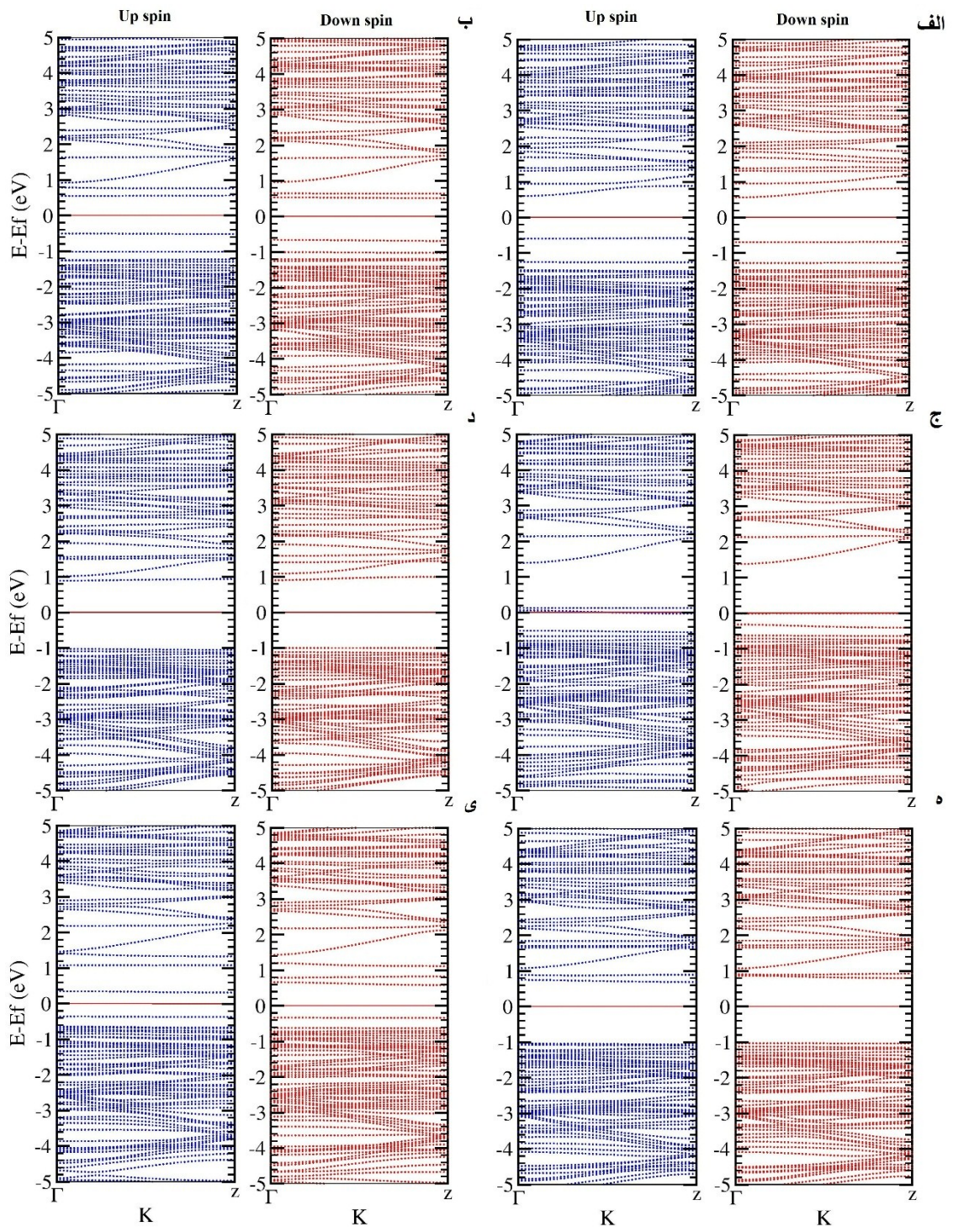
شکل ۴-۱۳: ساختار نواری آلایش ۱۰٪ فاز فرومغناطیس-وضعیت (الف) V (ب) Cr (ج) Mn (د) Fe (ه) Co (و) Ni.





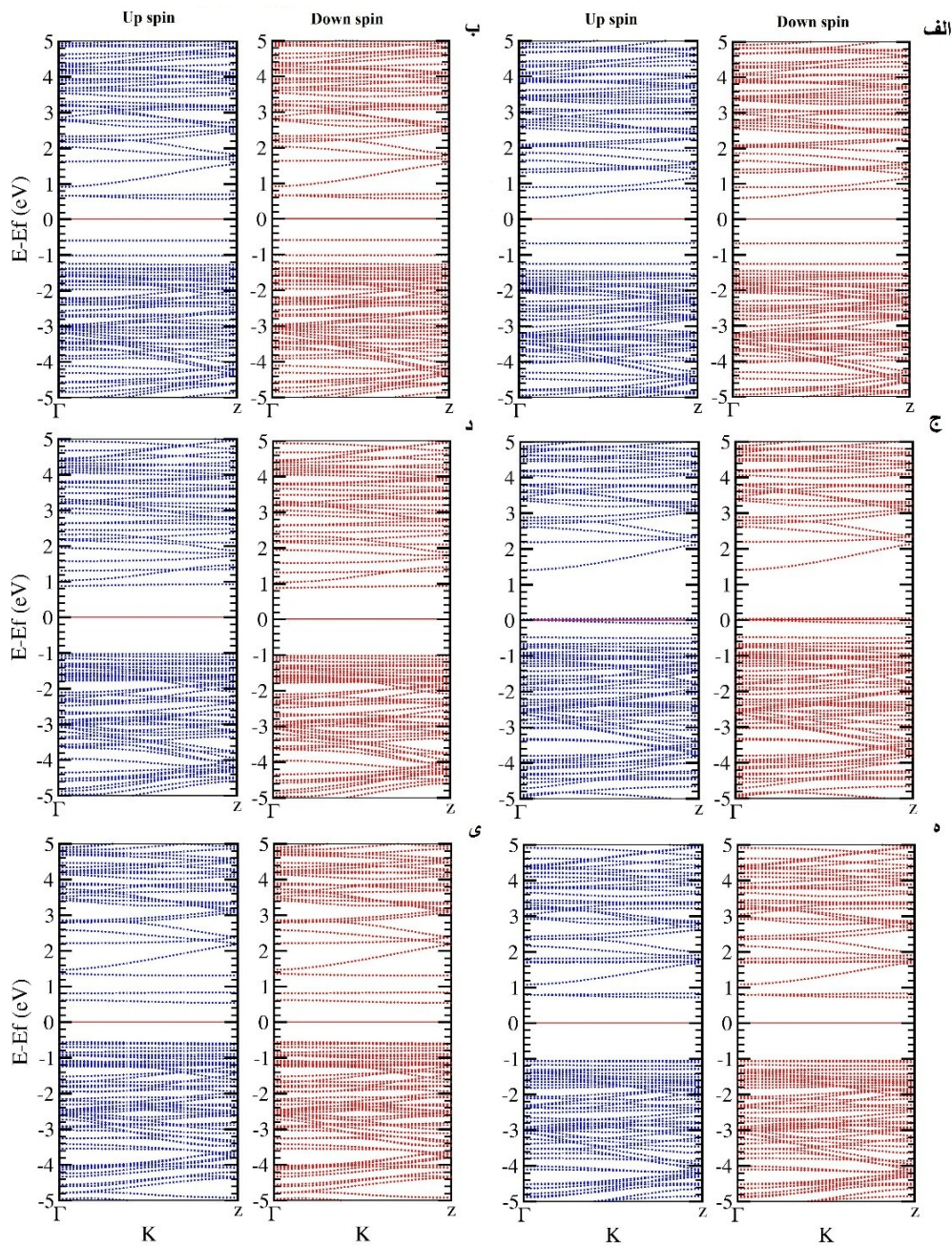
شکل ۴-۱۴: ساختار نواری آرایش ۱۰٪ فاز فرومغناطیس-وضعیت (۲ الف) V (ب) Cr (ج) Mn (د) Fe (هـ) Co (ی) Ni.





شکل ۴-۱۵: ساختار نواری آلایش ۱۰٪ فاز آنتی-فرو-وضعیت (الف) V (ب) Cr (ج) Mn (د) Fe (ه) Co (ی) Ni.





شکل ۴-۱۶: ساختار نواری آلایش ۱۰٪ فاز آنتی فرو-وضعیت (۲) الف) V (ب) Cr (ج) Mn (د) Fe (ه) Co (و) Ni.

با بررسی ساختار نواری نمونه‌های آلایش‌یافته‌ی ابرسلول نانولوله‌ی (۵,۰) و مقایسه آن با ساختار نواری نمونه‌ی خالص مشاهده شد که نوارهایی در میان گاف نواری خالص ایجاد شده و باعث تغییر شکل ساختار نواری و اندازه‌ی گاف انرژی آن به ازای هر دو اسپین بالا و پایین گردیده است. مقدار و نوع گاف نواری اسپین بالا، اسپین پایین و موقعیت تراز فرمی در نمونه‌های آلایش‌یافته در جدول ۴-۱۰ گزارش شده‌اند. (م = گاف نواری مستقیم غ م = گاف نواری غیر مستقیم)



جدول ۴-۱۰: اندازه و نوع گاف نواری اسپین بالا، اسپین پایین و موقعیت تراز فرمی در نانولوله (۰، ۵) آلایش یافته.

میزان آلایش - آلاینده	گاف اسپین بالا (eV)	گاف اسپین پایین (eV)	موقعیت تراز فرمی (eV)
Cr - %۵	۱/۱۰۲ غ م	۱/۹۷ م	-۴/۱۳۴۲
Mn - %۵	۰/۳۲۱ غ م	۱/۹۵۱ م	-۴/۶۹۸۲
V - %۱۰ - فرومغناطیس-(۱)	۰/۹۸۷ غ م	۲/۰۷۵ م	-۳/۸۰۶۲
V - %۱۰ - آنتی فرومغناطیس-(۱)	۱/۱۷۷ غ م	۱/۲۴۹ غ م	-۳/۸۱۶۳
Cr - %۱۰ - فرومغناطیس-(۱)	۰/۴۳۶ م	۲/۰۶۲ م	-۴/۲۰۰۹
Cr - %۱۰ - آنتی فرومغناطیس-(۱)	۱/۰۵۵ م	۱/۱۷۱ غ م	-۴/۱۳۴۳
Mn - %۱۰ - فرومغناطیس-(۱)	۰/۲۶۱ م	۲/۰۴۱ م	-۴/۵۴۷۳
Mn - %۱۰ - آنتی فرومغناطیس-(۱)	۰/۰۰۰	۰/۰۰۰	-۴/۵۵۰۵
Fe - %۱۰ - فرومغناطیس-(۱)	۱/۶۱۴ م	۱/۸۶۲ م	-۴/۰۹۴۸
Fe - %۱۰ - آنتی فرومغناطیس-(۱)	۱/۹۱۳ م	۱/۹۰۴ غ م	-۴/۰۹۱۵
Co - %۱۰ - فرومغناطیس-(۱)	۱/۶۵ م	۱/۴۴۱ م	-۴/۴۳۴۲
Co - %۱۰ - آنتی فرومغناطیس-(۱)	۱/۷۲۸ غ م	۱/۸۲۶ غ م	-۴/۲۱۹۵
Ni - %۱۰ - فرومغناطیس-(۱)	۱/۶۳۲ م	۰/۷۸۳ غ م	-۴/۶۸۶۵
Ni - %۱۰ - آنتی فرومغناطیس-(۱)	۰/۶۸۱ غ م	۰/۹۱۵ غ م	-۴/۶۶۹۹
V - %۱۰ - فرومغناطیس-(۲)	۱/۱۳ م	۲/۰۵۷ م	-۳/۷۶۲۶
V - %۱۰ - آنتی فرومغناطیس-(۲)	۱/۲۷۵ غ م	۱/۲۷۵ غ م	-۳/۸۰۲۲
Cr - %۱۰ - فرومغناطیس-(۲)	۰/۹۷۸ غ م	۲/۰۶۶ م	-۴/۰۴۰۵
Cr - %۱۰ - آنتی فرومغناطیس-(۲)	۱/۱۶۵ غ م	۱/۱۶۵ غ م	-۴/۰۹۸۶
Mn - %۱۰ - فرومغناطیس-(۲)	۰/۰۰۰	۱/۹۹۹ م	-۴/۶۱۲۹
Mn - %۱۰ - آنتی فرومغناطیس-(۲)	۰/۰۰۰	۰/۰۰۰	-۴/۵۸۷۷
Fe - %۱۰ - فرومغناطیس-(۲)	۱/۷۵۲ م	۱/۹۳۸ غ م	-۴/۰۹۷۶
Fe - %۱۰ - آنتی فرومغناطیس-(۲)	۱/۹۰۴ غ م	۱/۹۰۴ غ م	-۴/۰۹۳۳
Co - %۱۰ - فرومغناطیس-(۲)	۱/۷۶۶ م	۱/۷۷۰ م	-۴/۲۳۲۱
Co - %۱۰ - آنتی فرومغناطیس-(۲)	۱/۷۷۱ م	۱/۷۷۱ م	-۴/۲۲۳۵
Ni - %۱۰ - فرومغناطیس-(۲)	۱/۶۹۱ م	۰/۸۸۷ م	-۴/۵۹۹۹
Ni - %۱۰ - آنتی فرومغناطیس-(۲)	۱/۰۹۸ غ م	۱/۰۹۸ غ م	-۴/۶۴۵۹

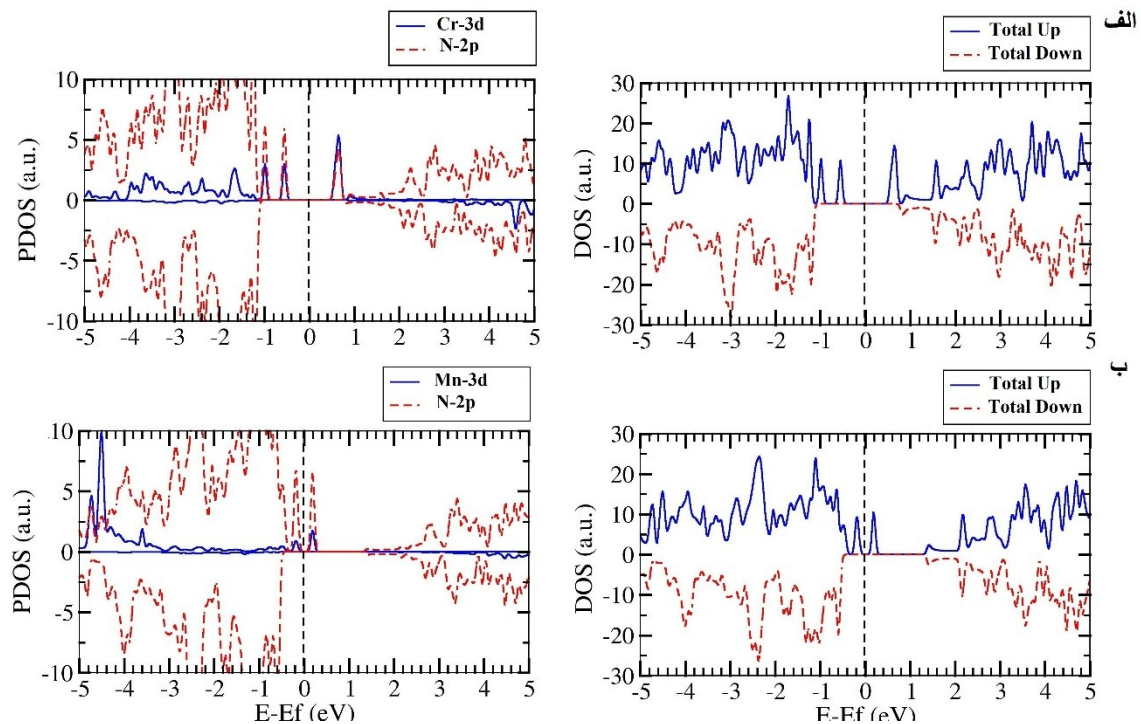
تغییر شکل نوارهای انرژی اطراف تراز فرمی در فاز فرومغناطیس به ازای آلایش V, Cr, Mn در نوارهای اسپینی بالا و در نمونه های آلایش یافته با Fe, Co, Ni در نوارهای اسپینی پایین اتفاق افتاده است. تفاوت اندازه‌ی گاف انرژی بین نوار اسپین بالا و اسپین پایین ناشی از شکافتگی اسپینی تبدالی می‌باشد. این تفاوت در نمونه‌های آلایش یافته با V, Cr, Mn, Ni بیشتر و در نمونه‌های آلایش یافته با Fe, Co کمتر می‌باشد که حاکی از میزان شکافتگی اسپینی بیشتری در آلایش ساختار مورد نظر با

V, Cr, Mn, Ni است. اختلاف گاف نواری بین دو حالت اسپین بالا و اسپین پایین اطراف تراز فرمی، همچنین گشتاور مغناطیسی غیر صفر باعث ایجاد یک قطبش اسپینی می‌گردد که نشان دهنده‌ی سهم متفاوت الکترون‌های با اسپین بالا و اسپین پایین در خواص تراپردی است. حالت نیم‌فلزی با قطبش اسپینی ۱۰۰٪ به ازای آرایش ۱۰ درصدی Mn در وضعیت (۲) با آرایش اسپینی به صورت فرومغناطیسی مشاهده شد. حالت فلزی نیز به ازای آرایش ۱۰ درصدی Mn در هر دو وضعیت (۱) و (۲) با آرایش اسپینی به صورت آنتی‌فرومغناطیسی مشاهده شد. با توجه به موقعیت تراز فرمی گزارش شده در جدول ۴-۱۰ و نمودارهای ساختار نواری در فاز فرومغناطیس (نوار اسپینی که تغییرات شکلی کمتری نسبت به نمونه‌ی خالص داشته‌اند) و مقایسه‌ی آن با موقعیت تراز فرمی نمونه‌ی خالص (۴/۱۷۰۱ eV) شاهد آن می‌باشیم که آرایش V موقعیت تراز فرمی را به سمت انرژی‌های بالاتر (نزدیکتر به نوار رسانش) منتقل می‌کند. از آرایش V تا Mn با افزایش عدد اتمی شاهد انتقال موقعیت تراز فرمی به سمت انرژی‌های پایین‌تر (نزدیکتر به نوار ظرفیت) می‌باشیم. در آرایش Fe مجدد شاهد جابه‌جایی تراز فرمی به سمت انرژی‌های بالاتر و با افزایش عدد اتمی آلاینده‌ها تا Ni، شاهد انتقال آن به سمت انرژی‌های پایین‌تر می‌باشیم. در نمونه‌های آرایش شده، پایین‌ترین موقعیت تراز انرژی فرمی به ازای عناصر Mn و Ni و بالاترین آن به ازای عناصر V و Fe مشاهده شد. در نتیجه می‌توان آرایش Mn و Ni در این ساختار را به عنوان آلاینده‌ی نوع p و آرایش V و Fe را به صورت آلاینده‌ی نوع n در نظر گرفت.

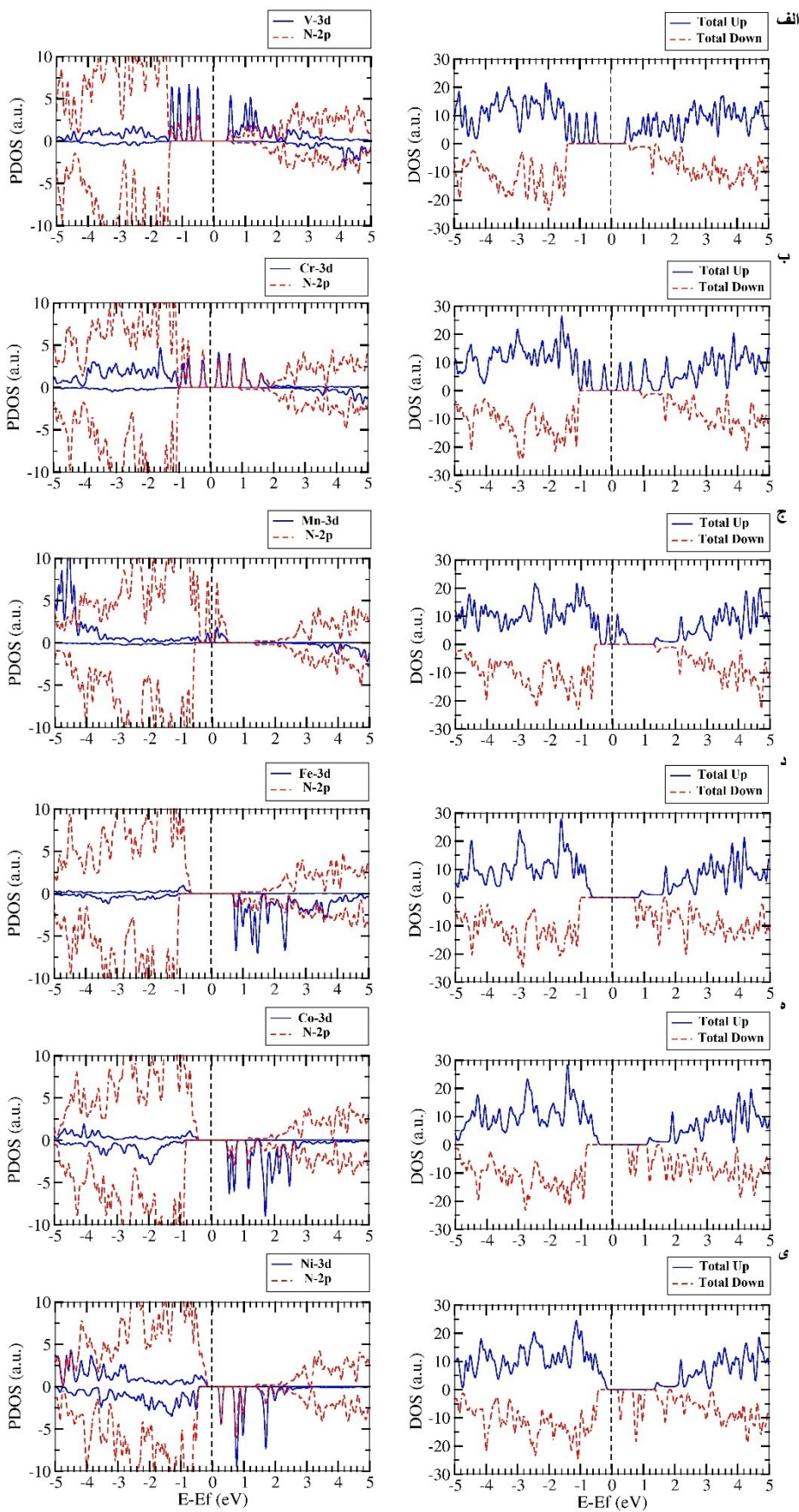
#### ۴-۱-۲-۲ بررسی چگالی حالت‌های نانولوله‌ی آرایش‌یافته GaN (۵,۰)

حالت‌های ایجاد شده به واسطه‌ی آرایش عناصر مغناطیسی در گاف انرژی ساختار نواری ابرسلول نانولوله‌ی خالص GaN (۵,۰) در بخش قبل مشاهده شد. در این بخش به بررسی چگالی حالت‌های نمونه‌های آرایش یافته پرداخته شده است. بررسی‌ها نشان داد که حالت‌های ایجاد شده اطراف تراز فرمی که باعث قطبش اسپینی می‌گردد ناشی از هیبریداسیون بین حالت‌های اوربیتالی

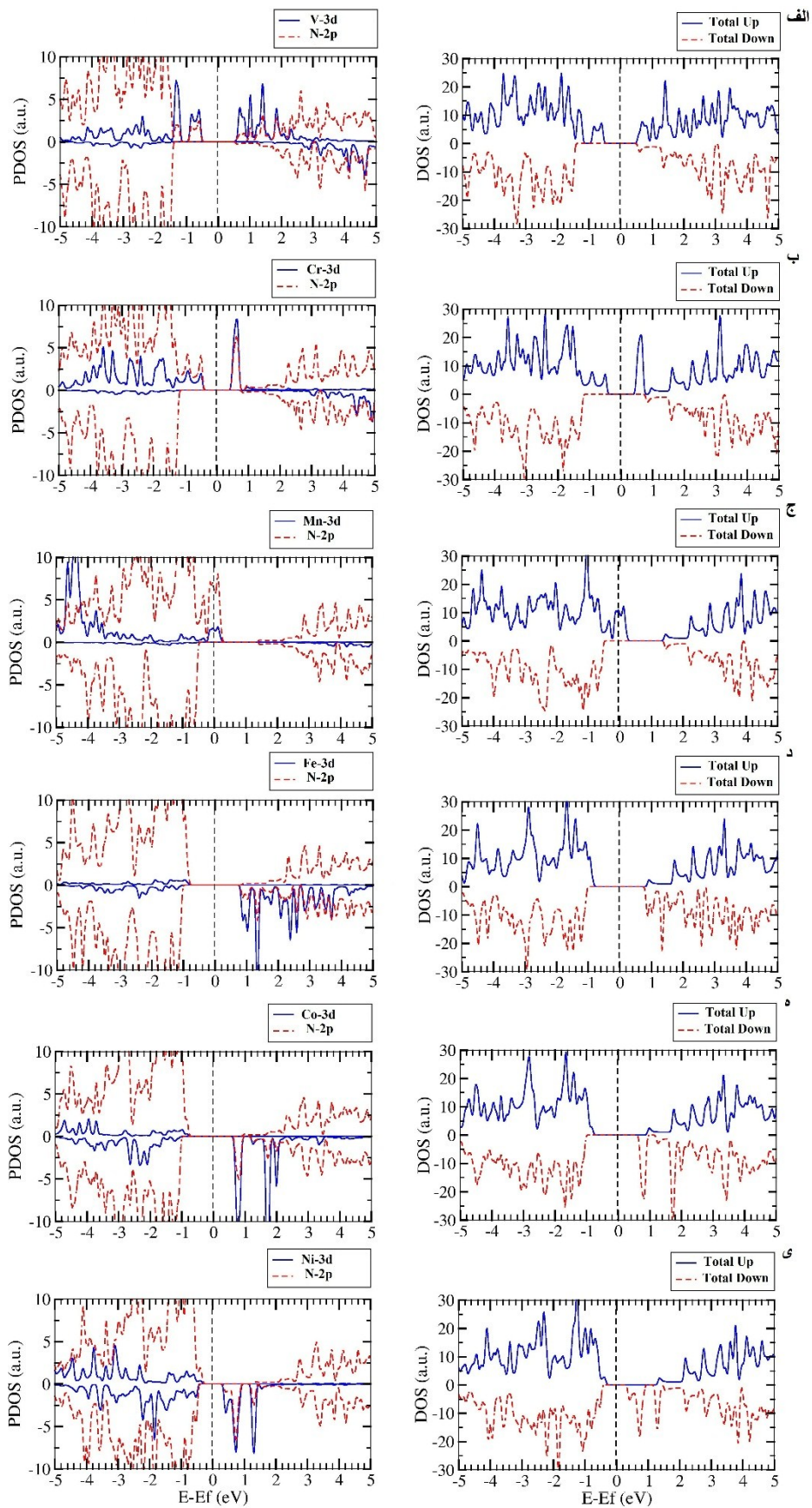
TM-3d و N-2p های اطراف آن می باشد، لذا جهت بررسی دقیقتر آن حالتها، چگالی حالت های کلی و جزئی نمونه های آلایده شده ۵٪ (شکل ۴-۱۷)، ۱۰٪ فاز فرومغناطیس-وضعیت ۱ (شکل ۴-۱۸)، ۱۰٪ فاز فرومغناطیس-وضعیت ۲ (شکل ۴-۱۹)، ۱۰٪ فاز آنتی فرومغناطیس-وضعیت ۱ (شکل ۴-۲۰) و ۱۰٪ فاز آنتی فرومغناطیس-وضعیت ۲ (شکل ۴-۲۱) رسم شده است. چگالی حالت های جزئی رسم شده شامل حالت های اوربیتالی TM-3d و N-2p ها در آرایش ۵ و ۱۰ درصد (در ۲ وضعیت فرومغناطیسی) می باشند که بیشترین سهم را حالت های اطراف تراز فرمی ایجاد کرده اند.



شکل ۴-۱۷: چگالی حالت های کلی و جزئی (TM-3d و N-2p) آرایش ۵٪ (الف) Cr (ب) Mn.

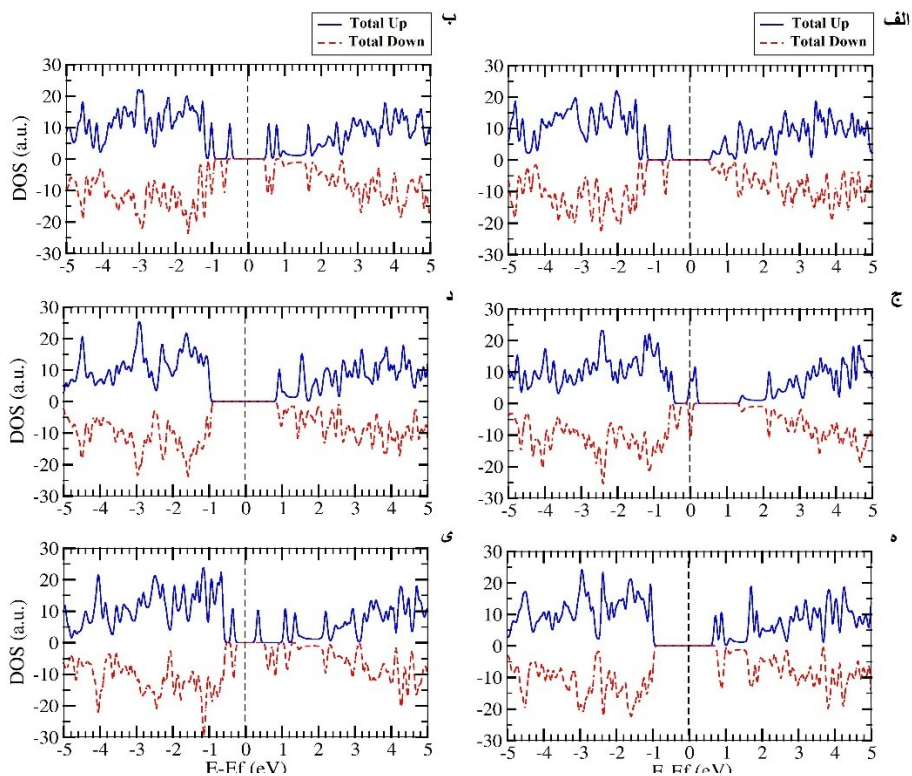


شکل ۴-۱۸: چگالی حالت‌های کلی و جزئی آرایش ۱۰٪ فرو-وضعیت (الف) V (ب) Cr (ج) Mn (د) Fe (ه) Co (ی) Ni.

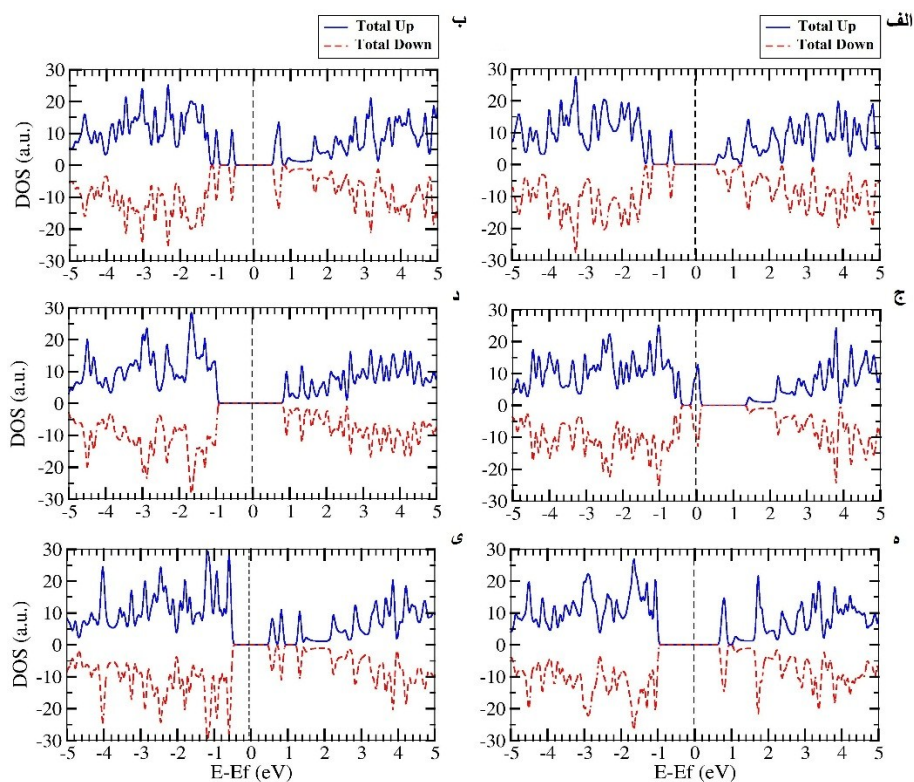


شکل ۴-۱۹: چگالی حالت‌های کلی و جزئی آرایش ۱۰٪ فرو-وضعیت ۲ الف ( V ( ب Cr ( ج Mn ( د Fe ( ه Co ( ی Ni .



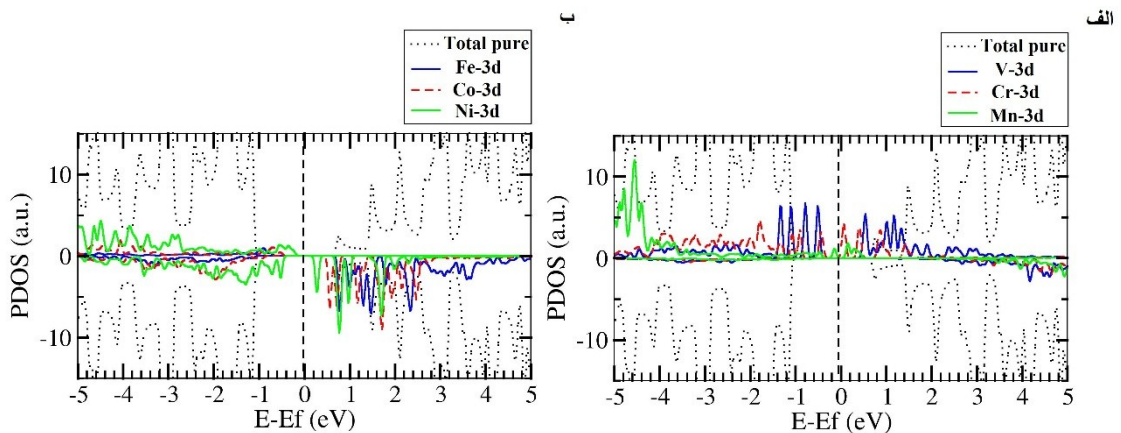


شکل ۴-۲۰: چگالی حالت‌های کلی آلیش ۱۰٪ آنتی فرو-وضعیت ( الف ) V ( ب Cr ( ج Mn ( د Fe ( ه Co ( ی Ni .

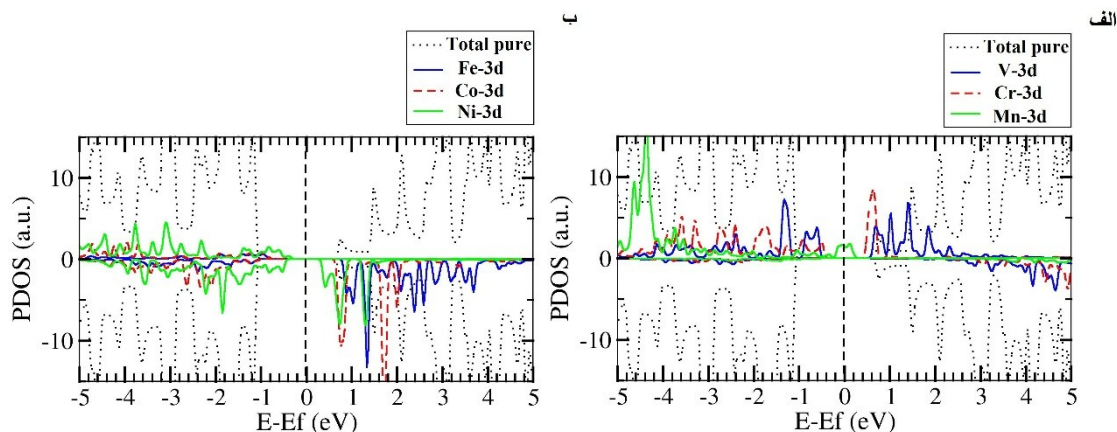


شکل ۴-۲۱: چگالی حالت‌های کلی آلیش ۱۰٪ آنتی فرو-وضعیت ۲ الف ) V ( ب Cr ( ج Mn ( د Fe ( ه Co ( ی Ni .

با توجه به بررسی نمودار چگالی حالت‌های نمونه‌های آلیش یافته در دو وضعیت ۱۰٪ به صورت فرومغناطیسی، شاهد یک عدم تقارن در چگالی حالت‌های اسپین بالا و اسپین پایین اطراف تراز فرمی می‌باشیم. این عدم تقارن با توجه به گشتاورهای ایجاد شده، بیانگر ایجاد یک قطبش اسپینی می‌باشد. این حالت‌های قطبشی در آلیش V, Cr, Mn به ازای هر دو نوار ظرفیت و رسانش در حالت‌های اسپینی بالا و در آلیش Fe, Co, Ni در نوار ظرفیت در حالت‌های اسپینی بالا و در نوار رسانش در حالت‌های اسپینی پایین ایجاد شده است. با بررسی نمودار چگالی حالت‌های جزئی این نمونه‌ها کاملاً مشخص است که بیشترین سهم در حالت‌های قطبشی ایجاد شده ناشی از هیبریداسیون اوربیتالی بین  $N-2p$  و  $TM-3d$  اطراف آن‌ها می‌باشد. سهم این هیبریداسیون در آلیش‌های عناصر مختلف، متفاوت است. به این صورت که در آلیش V, Cr, Mn و آلیش Fe, Co, Ni از V به سمت Mn و از Fe به سمت Ni با افزایش عدد اتمی شاهد کاهش سهم اوربیتالی  $TM-3d$  و افزایش سهم  $N-2p$  می‌باشیم. به منظور درک بهتر در تفاوت این سهم، نمودار چگالی حالت‌های جزئی  $TM-3d$  برای وضعیت (۱) در شکل ۴-۲۲ و برای وضعیت (۲) در شکل ۴-۲۳ رسم شده است.



شکل ۴-۲۲: چگالی حالت‌های کلی ابرسلول نانولوله‌ی خالص (۵,۰) و چگالی حالت‌های جزئی  $TM-3d$  آلیش ۱۰٪ فرومغناطیس-وضعیت-۱ (الف) V, Cr, Mn (ب) Fe, Co, Ni.



شکل ۴-۲۳: چگالی حالت‌های کلی ابرسلول نانولوله‌ی خالص (۵,۰) و چگالی حالت‌های جزئی ۳d-TM آرایش ۱۰٪. فرومغناطیس-وضعیت ۲-الف (V, Cr, Mn) ب (Fe, Co, Ni).

با توجه به نمودارهای شکل‌های ۴-۲۲ و ۴-۲۳ چگالی حالت‌های اوربیتالی ۳d-TM در آرایش V, Cr, Mn در حالت‌های اسپین بالا از V به سمت Mn و در آرایش Fe, Co, Ni در حالت‌های اسپین پایین از Fe به سمت Ni با افزایش عدد اتمی شاهد یک جابجایی انرژی به سمت انرژی‌های پایین‌تر (نوار ظرفیت) می‌باشیم. همچنین همانطور که در بخش قبلی مشاهده شد، موقعیت تراز فرمی در نمونه‌های آرایش یافته همین رفتار را نشان داد. از آنجایی که بیشترین سهم اوربیتالی در نوار ظرفیت و انرژی‌های پایین‌تر در نانولوله‌های GaN را حالت‌های N-2p تشکیل می‌دهند، در آرایش‌هایی که شاهد انتقال حالت‌ها به سمت انرژی‌های منفی‌تر می‌باشیم سهم حالت‌های N-2p در هیبریداسون بیشتر می‌گردد و از میزان سهم حالت‌های ۳d-TM کاسته می‌شود. با بررسی نمودارهای چگالی حالت‌های کلی در آرایش ۱۰٪ فاز آنتی‌فرومغناطیس در وضعیت (۱) شاهد عدم تقارن اندکی در چگالی حالت‌های اسپینی بالا و پایین نسبت به وضعیت آرایش (۲) (کاملاً متقارن) هستیم. این می‌تواند ناشی از عدم تقارن موقعیتی آلاینده‌ها در ساختار و طول پیوند متفاوتی که دو TM با نیتروژن‌های اطراف خود برقرار کرده‌اند (جدول ۴-۸) در وضعیت (۱) نسبت به وضعیت (۲) باشد که باعث تغییر در هیبریداسیون اوربیتالی و گشتاور ایجاد شده می‌شود.



#### ۴-۴-۱-۳ بررسی خواص مغناطیسی نانولوله‌ی آلایش یافته GaN (۵,۰)

آلایش عناصر واسطه‌ی مغناطیسی باعث ایجاد حالت‌هایی در میان گاف نواری نانولوله‌ی خالص به واسطه‌ی هیبریداسیون اوربیتالی گردید. این حالت‌های ایجاد شده ساختار نواری و اندازه‌ی گاف نانولوله را تغییر داد. در حضور آلاینده‌ها به ازای حالت‌های اسپین بالا و اسپین پایین گاف‌های نواری متفاوتی بدست آمد که این تفاوت باعث عدم تقارن در چگالی حالت‌های اسپینی و ایجاد حالت‌های قطبشی اطراف تراز فرمی شد و به ساختار خاصیت مغناطیسی داد. در این بخش به بررسی خواص مغناطیسی ساختار مورد نظر که شامل شناسایی فاز پایدار مغناطیسی و محاسبه‌ی گشتاورهای مغناطیسی در حضور ناخالصی‌ها می‌شود، پرداخته خواهد شد.

#### ۴-۴-۱-۳-۱ شناسایی فاز پایدار مغناطیسی نانولوله‌ی آلایش یافته GaN (۵,۰)

به منظور شناسایی فاز پایدار مغناطیسی، مقادیر انرژی کل حالت‌های آلایش شده محاسبه و مقایسه شدند. حالت پایدار حالتی است که دارای کمترین انرژی کل است. مقادیر انرژی‌ها شامل نانولوله‌ی آلایش یافته مورد نظر با درصد آلایش ۵ و ۱۰ می‌باشد. آلایش ۱۰٪ در دو وضعیت (۱) و (۲) به صورت فاز فرومغناطیسی و آنتی‌فرو می‌باشد و آلایش ۵٪ در فاز فرومغناطیس بررسی شد. این انرژی‌ها در جدول ۴-۱۱ گزارش شده‌اند. انرژی کل نمونه‌ی خالص برابر با  $41802/916622 \text{ eV}$  است. مقایسه انرژی حالت‌های آلایش یافته با نمونه‌ی خالص بیانگر این است که در حضور آلایش انرژی کل افزایش و در نتیجه میزان پایداری آن کاهش می‌یابد. همچنین با مقایسه‌ی انرژی کل آلایش Mn و Cr در ساختار، شاهد افزایش آن با افزایش غلظت می‌باشیم. در هر دو وضعیت آلایش ۱۰٪، شاهد کاهش انرژی کل با افزایش عدد اتمی از سمت V به Ni می‌باشیم. اختلاف انرژی محاسبه شده در جدول ۴-۱۱، اختلاف انرژی فازهای فرومغناطیسی و آنتی‌فرو می‌باشد که به صورت  $E_{\text{فرو}} - E_{\text{آنتی‌فرو}} = \Delta E$  تعریف شده است. اختلاف انرژی مثبت بیانگر فاز پایدار فرومغناطیسی می‌باشد. این اختلاف انرژی برای دو وضعیت آلایش ۱۰٪ محاسبه شده است.

جدول ۴-۱۱: انرژی فاز فرو، آنتی فرو و اختلاف انرژی بین دو فاز و شناسایی فاز پایدار در نانولوله ی GaN (۰، ۵)، آرایش یافته .

میزان آرایش - آلاینده	انرژی فرو (eV)	انرژی آنتی فرو (eV)	$\Delta E = E_{\text{آنتی فرو}} - E_{\text{فرو}}$	فاز پایدار
Cr - %۵	-۴۰۲۴۳/۷۶۹۹۷۹	.....	.....	.....
Mn - % ۵	-۴۰۳۶۵/۹۶۹۶۲۵	.....	.....	.....
V - % ۱۰ - (۱)	-۳۸۴۹۴/۲۳۱۵۰۴	-۳۸۴۹۴/۱۱۹۷۷۹	۰/۱۱۱۷۲۵	فرومغناطیس
Cr - % ۱۰ - (۱)	-۳۸۶۸۴/۸۰۹۱۱۸	-۳۸۶۸۴/۵۹۶۲۵۲	۰/۲۱۲۸۶۶	فرومغناطیس
Mn - % ۱۰ - (۱)	-۳۸۹۲۸/۲۵۹۴۲۹	-۳۸۹۲۸/۷۱۹۱۶۸	۰/۵۴۰۲۶۱	فرومغناطیس
Fe - % ۱۰ - (۱)	-۳۹۲۳۵/۳۴۴۰۸۷	-۳۹۲۳۵/۵۹۰۸۸۵	-۰/۲۴۶۷۹۸	آنتی فرومغناطیس
Co - % ۱۰ - (۱)	-۳۹۶۰۲/۱۰۵۵۶۵	-۳۹۶۰۲/۴۶۶۹۱۹	-۰/۳۶۱۳۵۴	آنتی فرومغناطیس
Ni - % ۱۰ - (۱)	-۴۰۰۵۰/۸۱۱۰۳۴	-۴۰۰۵۰/۹۲۹۴۴۱	-۰/۱۱۸۴۰۷	آنتی فرومغناطیس
V - % ۱۰ - (۲)	-۳۸۴۹۴/۲۷۷۵۰۸	-۳۸۴۹۴/۲۷۲۱۶۸	۰/۰۰۵۳۴	فرومغناطیس
Cr - % ۱۰ - (۲)	-۳۸۶۸۴/۶۵۹۲۹۵	-۳۸۶۸۴/۶۳۸۴۱۵	۰/۰۲۰۸۸	فرومغناطیس
Mn - % ۱۰ - (۲)	-۳۸۹۲۸/۹۸۸۳۲۹	-۳۸۹۲۸/۸۸۰۴۳۱	۰/۱۰۷۸۹۸	فرومغناطیس
Fe - % ۱۰ - (۲)	-۳۹۲۳۵/۶۰۹۵۱۴	-۳۹۲۳۵/۶۰۵۶۷۱	۰/۰۰۳۸۴۳	فرومغناطیس
Co - % ۱۰ - (۲)	-۳۹۶۰۲/۳۷۵۵۲۰	-۳۹۶۰۲/۳۹۰۴۹۵	-۰/۰۱۴۹۷۵	آنتی فرومغناطیس
Ni - % ۱۰ - (۲)	-۴۰۰۵۰/۹۰۸۴۹۴	-۴۰۰۵۰/۹۲۶۱۲۹	-۰/۰۱۷۶۳۵	آنتی فرومغناطیس

با توجه به جدول ۴-۱۱ و اختلاف انرژی‌های بدست آمده، حالت پایدار مغناطیسی در ساختار مورد نظر به لحاظ انرژی در آرایش Cr و Mn به صورت فرومغناطیسی و در آرایش Co و Ni به صورت آنتی فرومغناطیسی به دست آمد. فاز پایدار مغناطیسی در آرایش عناصر یاد شده در دو وضعیت متفاوت (۱) و (۲) وابسته به فاصله TM ها از یکدیگر نبود و در هر دو وضعیت به یک صورت به دست آمد. اما در مورد آرایش Fe شاهد این بودیم که فاصله‌ی آن‌ها از یکدیگر، بر نوع فاز مغناطیسی ساختار اثر می‌گذارد، به این صورت که فاز پایدار ساختار در آرایش آن با Fe در وضعیت (۱) به صورت آنتی فرومغناطیسی و در وضعیت (۲) به صورت فرومغناطیسی به دست آمد. نظم مغناطیسی توسط جفت شدگی گشتاورهای مغناطیسی مربوط به یون‌های مغناطیسی تعیین می‌شود. این جفت شدگی‌ها بر اساس مدل‌های تبادلی که در فصل اول به مهم‌ترین آن‌ها در نیم‌رساناهای مغناطیسی اشاره شد، مربوط می‌شود. در فلزات مغناطیسی (عناصر واسطه)، آرایش مغناطیسی و برهم‌کنش‌های تبادلی به صورت همپوشانی مستقیم بین اوربیتال‌های d آن‌ها رخ می‌دهند. اما در جامدات ترکیبی

یونی، با توجه به کوتاه برد بودن و گستردگی فضایی کوچک برهم کنش تبادلی و همپوشانی اوربیتالی به صورت مستقیم، این نوع برهم کنش رخ نمی دهد، بلکه نوعی دیگر از برهم کنش تبادلی رخ می دهد که برهم کنش ابرتبادلی نامیده می شود. در برهم کنش ابرتبادلی، برهم کنش بین دو عنصر مغناطیسی، توسط یک محیط واسط (حامل های رسانش آزاد یا یون های غیر مغناطیسی) صورت می گیرد. برهم کنش ابر تبادلی مستقیم و غیر مستقیم به ترتیب مسئول رفتار آنتی فرومغناطیسی و فرومغناطیسی در مواد می باشند. در نتیجه رفتار فرومغناطیسی در حضور آلایش Cr و Mn می تواند توسط برهم کنش ابر تبادلی غیر مستقیم، و رفتار آنتی فرومغناطیسی در حضور آلایش Ni و Co توسط برهم کنش ابر تبادلی مستقیم توجیه شود. در آلایش Fe به دلیل اینکه فاز مغناطیسی، با توجه به فاصله و موقعیت اتم های Fe نسبت به هم تغییر کرده است، نوع برهم کنش در این مورد می تواند توسط مدل RKKY توجیه گردد. با توجه به جدول ۴-۱۱ در میان آلایش هایی که فاز پایدارشان به صورت فرومغناطیسی به دست آمد، بیشترین اختلاف انرژی مربوط به آلایش Mn می باشد که بیانگر پایداری فاز فرومغناطیس در دماهای بالاتر به ازای این آلایش می باشد.

#### ۴-۱-۳-۲ بررسی گشتاورهای مغناطیسی در نانولوله ی GaN (۵,۰) آلایش یافته

با توجه به آنچه که در بخش شناسایی فاز پایدار مغناطیسی بیان شد، نظم مغناطیسی حالت پایه توسط جفت شدگی گشتاورهای مغناطیسی عناصر مغناطیسی تعیین می گردد که این جفت شدگی توسط مدل های تبادلی صورت می گیرد. براین اساس به منظور توصیف دقیق تر نظم مغناطیسی در ساختارهای آلاییده شده، گشتاورهای کلی ایجاد شده در ساختار و سهم گشتاور TM ها در آلایش ها و فازهای بررسی شده در جدول ۴-۱۲ گزارش شده است. با توجه به جدول ۴-۱۲ در آلایش Cr و Mn با افزایش آلایش این عناصر در فاز فرومغناطیسی، شاهد افزایش گشتاور کل در ساختار می باشیم. در تمام نمونه ها بیشترین گشتاور موضعی مربوط به اتم Mn می باشد. در فاز فرومغناطیسی بیشترین سهم در گشتاور کلی ایجاد شده در ساختار، ناشی از گشتاورهای موضعی TM ها می باشد.

جدول ۴-۱۲: گشتاور کل ایجاد شده و سهم گشتاورهای موضعی TMها در نانولولهی GaN (۵, ۰) آرایش یافته .

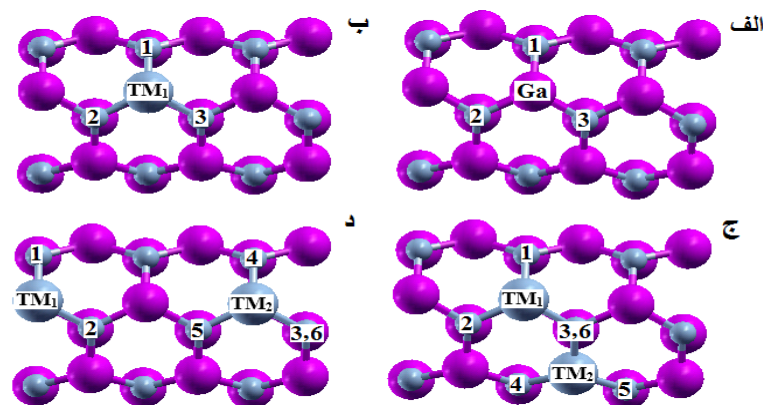
میزان آرایش - آلاینده	$\mu_{tot} (\mu_B)$	$\mu_{TM1} (\mu_B)$	$\mu_{TM2} (\mu_B)$
Cr - %۵	۲/۹۹۹۹۹۹	۳/۷۲۱	.....
Mn - %۵	۳/۹۹۹۹۹۴	۴/۶۰۸	.....
۱۰٪ V - فرومغناطیس-(۱)	۴/۰۰۰۰۰۷	۲/۴۶۳	۲/۵۵۵
۱۰٪ V - آنتی فرومغناطیس-(۱)	۰/۰۰۰۰۰۰	۲/۴۶۶	-۲/۴۷۳
۱۰٪ Cr - فرومغناطیس-(۱)	۶/۰۰۰۰۰۲	۳/۸۰۱	۳/۷۲۱
۱۰٪ Cr - آنتی فرومغناطیس-(۱)	-۰/۰۰۰۰۰۷	۳/۷۵۳	-۳/۷۱۱
۱۰٪ Mn - فرومغناطیس-(۱)	۷/۹۹۹۹۹۸	۴/۵۰۲	۴/۶۸۸
۱۰٪ Mn - آنتی فرومغناطیس-(۱)	-۱/۰۸۹۶۸۱	۴/۴۷۶	-۴/۷۵۴
۱۰٪ Fe - فرومغناطیس-(۱)	۱۰/۰۰۰۰۰۲۸	۴/۲۱۹	۴/۲۲۷
۱۰٪ Fe - آنتی فرومغناطیس-(۱)	۰/۰۰۰۰۰۰	۴/۱۶۹	-۴/۱۶۲
۱۰٪ Co - فرومغناطیس-(۱)	۷/۹۹۹۹۹۰	۲/۹۶۶	۲/۹۸
۱۰٪ Co - آنتی فرومغناطیس-(۱)	۰/۰۰۰۰۰۰	۲/۸۹۷	-۲/۸۹۹
۱۰٪ Ni - فرومغناطیس-(۱)	۵/۹۹۹۹۴۶	۱/۷۵۴	۱/۷۶۴
۱۰٪ Ni - آنتی فرومغناطیس-(۱)	۰/۰۰۰۰۰۴	۱/۶۵۱	-۱/۶۷۳
۱۰٪ V - فرومغناطیس-(۲)	۴/۰۰۰۰۰۱	۲/۴۹۲	۲/۴۹۲
۱۰٪ V - آنتی فرومغناطیس-(۲)	۰/۰۰۰۰۰۰	۲/۴۸۹	-۲/۴۸۹
۱۰٪ Cr - فرومغناطیس-(۲)	۶/۰۰۰۰۰۲	۳/۷۲۵	۳/۷۲۵
۱۰٪ Cr - آنتی فرومغناطیس-(۲)	۰/۰۰۰۰۰۰	۳/۷۲	-۳/۷۲
۱۰٪ Mn - فرومغناطیس-(۲)	۸/۰۰۰۰۰۳	۴/۶۵۷	۴/۶۵۷
۱۰٪ Mn - آنتی فرومغناطیس-(۲)	۰/۰۰۰۰۹۲	۴/۶۵	-۴/۶۵
۱۰٪ Fe - فرومغناطیس-(۲)	۹/۹۹۹۹۹۸	۴/۲۰۵	۴/۲۰۵
۱۰٪ Fe - آنتی فرومغناطیس-(۲)	۰/۰۰۰۰۰۰	۴/۲۰۳	-۴/۲۰۳
۱۰٪ Co - فرومغناطیس-(۲)	۸/۰۰۰۰۱۳	۲/۹۵	۲/۹۵
۱۰٪ Co - آنتی فرومغناطیس-(۲)	۰/۰۰۰۰۰۰	۲/۹۴۶	-۲/۹۴۶
۱۰٪ Ni - فرومغناطیس-(۲)	۶/۰۰۰۰۰۵	۱/۷۸۴	۱/۷۸۴
۱۰٪ Ni - آنتی فرومغناطیس-(۲)	۰/۰۰۰۰۰۰	۱/۷۷۳	-۱/۷۷۳

در فاز فرومغناطیسی مشاهده می‌شود در حضور آرایش‌های V، Cr، Mn گشتاور کل ایجاد شده در ساختار از مجموع گشتاورهای TMها کمتر و در نمونه‌های آرایش‌یافته با Fe، Co، Ni گشتاور کل ایجاد شده در ساختار از مجموع گشتاورهای TMها بیشتر می‌باشد. بررسی‌ها بر روی گشتاورهای موضعی Nهای همسایه‌ی TMها بیانگر این موضوع بود که تمایل دارند در آرایش V، Cr، Mn به صورت آنتی فرومغناطیس و در آرایش Fe، Co، Ni به صورت فرومغناطیس به TMها جفت شوند. در نتیجه Nهای همسایه TMها در مورد اول سهم گشتاور منفی‌تر و در مورد دوم سهم گشتاور مثبت‌تری

در ساختار ایجاد می‌کنند. بیشترین گشتاور کل ایجاد شده در ساختار به ازای آرایش Fe دیده شد. در مدل برهم‌کنش ابرتبادلی نیز جفت شدگی گشتاور محیط واسط (در اینجا Nها) با TMها بصورت آنتی فرو (فرو) طبق اصل طرد پائولی باعث تمایل جفت شدگی فرو (آنتی فرو) بین TMها می‌گردد. در فاز آنتی فرو یکسان نشدن اندازه‌ی گشتاورهای TMها به لحاظ مقدار، در وضعیت آرایش (۱) می‌تواند ناشی از عدم تقارن موقعیتی آرایش و طول پیوند متفاوت آن‌ها با Nهای اطرافشان باشد که میزان هیبریداسیون اوربیتالی و جفت‌شدگی آن‌ها را تحت تاثیر قرار می‌دهد و به ازای آرایش Mn در وضعیت (۱) حتی باعث ایجاد یک گشتاور کل منفی به مقدار  $1/0.89681 \mu_B$  در ساختار می‌شود.

#### ۴-۴-۲ محاسبات نانولوله‌ی آرایش یافته GaN (۳,۳)

جهت بررسی خواص مغناطیسی نانولوله‌ی آرایش یافته GaN (۳,۳)، ابرسلول  $1 \times 1 \times 3$  خالص آن شامل ۱۸ اتم Ga و ۱۸ اتم N، مورد استفاده قرار گرفته است. همچون نانولوله‌ی قبلی جانشین سازی عناصر مغناطیسی (در اینجا Cr و Mn) به جای اتم‌های Ga صورت گرفته است. جایگزینی یک و دو اتم از این عناصر به ترتیب منجر به آرایش ۵/۵٪ و ۱۱٪ در ابرسلول انتخاب شده می‌گردد. آرایش ۱۱٪ در دو فاز فرومغناطیس و آنتی فرومغناطیس در دو وضعیت و جایگاه متفاوت (۱) و (۲) بررسی شده است. در شکل ۴-۲۴ ساختار ابر سلول خالص، آرایش یافته با غلظت ۵/۵٪ و ۱۱٪ در دو وضعیت (۱) و (۲) نمایش داده شده است.



شکل ۴-۲۴: الف) ابرسلول خالص ب) آرایش ۵/۵٪ ج) آرایش ۱۱٪ وضعیت-۱ د) آرایش ۱۱٪ وضعیت-۲.

در این ساختار مشابه ساختار قبل هر اتم مغناطیسی جایگزین شده با سه نیتروژن اطراف خود پیوند برقرار می کند که موقعیت جایگاه آن ها در ساختار مشخص شده است.

#### ۱-۲-۴-۴ بررسی پارامترهای ساختاری نانولولهی آلایش یافته GaN (۳,۳)

مقادیر بهینه شدهی ثابت شبکهی محوری C که بیانگر طول نانولوله است و طول پیوندهای عناصر واسطه مغناطیسی (TM) و Nهای اطرافش همچنین طول پیوند بین دو اتم TM در ابرسلول نانولولهی آلایش یافته به ازای غلظت های ۵/۵٪ و ۱۱٪ (در دو وضعیت دور و نزدیک) در جدول ۱۳-۴ و مقادیر بهینه شدهی ثابت شبکهی محوری C و طول پیوند Ga و Nهای اطرافش در ابرسلول نانولولهی خالص در جدول ۱۴-۴ گزارش شده اند.

جدول ۱۳-۴: پارامترهای ساختاری بهینه شدهی نانولولهی GaN (۳,۳) آلایش یافته.

میزان آلایش - آلاینده	پارامتر شبکه ابرسلول C (Å)	$d_{TM1-TM}$ (Å)	$d_{TM1-N1}$ (Å)	$d_{TM1-N2}$ (Å)	$d_{TM1-N3}$ (Å)	$d_{TM2-N4}$ (Å)	$d_{TM2-N5}$ (Å)	$d_{TM2-N6}$ (Å)
Cr-٪ ۵/۵	۹/۸۵۷	.....	۱/۹۳۳	۱/۹۲۸	۱/۹۲۸	.....	.....	.....
Mn-٪ ۵/۵	۹/۹۴۰	.....	۱/۹۸۸	۱/۹۵۷	۱/۹۵۷	.....	.....	.....
(۱)-Cr-٪ ۱۱	۹/۷۹۵	۳/۲۳۸	۱/۹۳۲	۱/۹۳۳	۱/۸۸۶	۱/۹۲۳	۱/۹۱۴	۱/۸۹۲
(۱)-Mn-٪ ۱۱	۹/۹۶۲	۳/۲۰۰	۱/۹۶۳	۱/۹۵۹	۱/۹۳۳	۱/۹۲۲	۱/۹۲۳	۱/۹۳۹
(۲)-Cr-٪ ۱۱	۹/۸۵۷	۶/۵۹۶	۱/۹۴۲	۱/۹۰۳	۱/۸۵۹	۱/۹۴۲	۱/۹۰۳	۱/۸۵۹
(۲)-Mn-٪ ۱۱	۹/۸۳۵	۶/۵۵۳	۱/۹۶۰	۱/۹۵۴	۱/۹۳۴	۱/۹۶۰	۱/۹۵۳	۱/۹۳۴

جدول ۱۴-۴: پارامترهای ساختاری بهینه شدهی ابرسلول نانولولهی GaN (۳,۳) خالص.

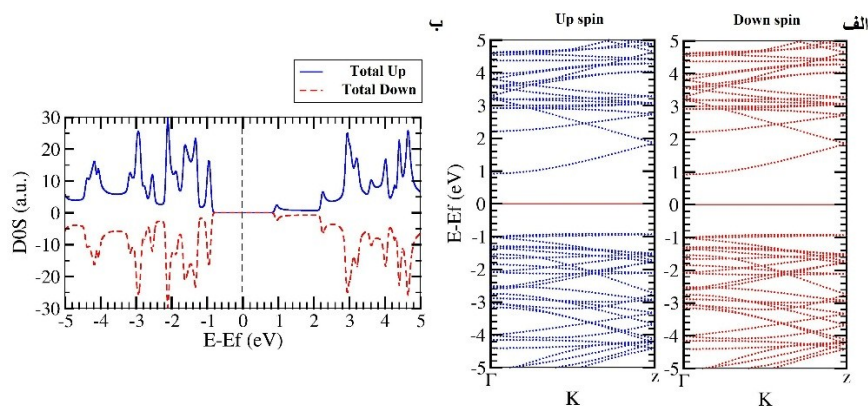
ابرسلول نانولولهی	پارامتر شبکه ابرسلول C (Å)	$d_{Ga-N1}$ (Å)	$d_{Ga-N2}$ (Å)	$d_{Ga-N3}$ (Å)
خالص (۳,۳)	۹/۸۲۷۲	۱/۹۲۰	۱/۹۱۲	۱/۹۱۲

با مقایسه دو جدول ۱۳-۴ و ۱۴-۴ مشاهده می شود که ثابت شبکهی محوری در نانولولهی آلایش یافته نسبت به نمونهی خالص (به جز آلایش ۱۱ درصد Cr در وضعیت (۱)) افزایش یافته است. برخلاف نانولولهی زیگزاگ (۵,۰) که در حضور آلایش، شاهد کاهش آن (به جز در آلایش Mn) نسبت به

ساختار خالص بودیم. در آرایش ابرسلول نانولوله‌ی GaN (۳,۳) به استثنای آرایش ۱۱ درصد Mn در وضعیت (۲)، همانند نانولوله‌ی (۵,۰) بیشترین ثابت شبکه‌ی محوری در حضور آرایش Mn می‌باشد. دلیل کاهش ثابت شبکه‌ی محوری در آرایش Mn در وضعیت (۲) قرار گرفتن TMها در راستای محوری، همچنین تمایل نزدیکتر شدن دو Mn به یکدیگر با توجه به کمتر شدن پارامتر طول پیوند دو TM (d<sub>TM1-TM2</sub>) نسبت به آرایش Cr در همان وضعیت می‌باشد. در نانولوله‌ی آرایش یافته‌ی (۳,۳) نیز همانند نانولوله (۵,۰) بیشترین طول پیوند بین TM و Nهای اطرافش، در نمونه‌ی آرایش یافته با Mn مشاهده شد. در آرایش ۱۱٪ وضعیت (۲) به دلیل تقارن جایگاهی در آرایش TMها، فاصله‌ی طول پیوند بین TM<sub>1</sub> و TM<sub>2</sub> با Nهای اطرافشان، با مقایسه نسبت به یکدیگر یکسان بدست آمد.

#### ۴-۲-۴-۲ بررسی خواص الکترونی نانولوله‌ی آرایش یافته GaN (۳,۳)

ساختار نواری و چگالی حالت‌ها برای نانولوله‌ی GaN (۳,۳) آرایش یافته با عناصر واسطه مورد بررسی قرار گرفته است. ساختار نواری ابرسلول نانولوله‌ی خالص GaN (۳,۳) در شکل ۴-۲۵ نشان می‌دهد که این ساختار یک نیم‌رسانا با گاف نواری غیرمستقیم دارای مقدار گاف انرژی ۱/۸۳ eV به ازای هر دو حالت اسپینی بالا و پایین می‌باشد. موقعیت تراز فرمی برای نمونه خالص این نانولوله در انرژی ۴/۳۵۹۸ eV- بدست آمد. تقارن نمودار چگالی حالت‌های اسپینی بالا و پایین همچنین گشتاور کل بدست آمده (۰/۰۰۰۱۲۸ μ<sub>B</sub>) حاکی از غیرمغناطیسی بودن نمونه خالص ساختار می‌باشد.



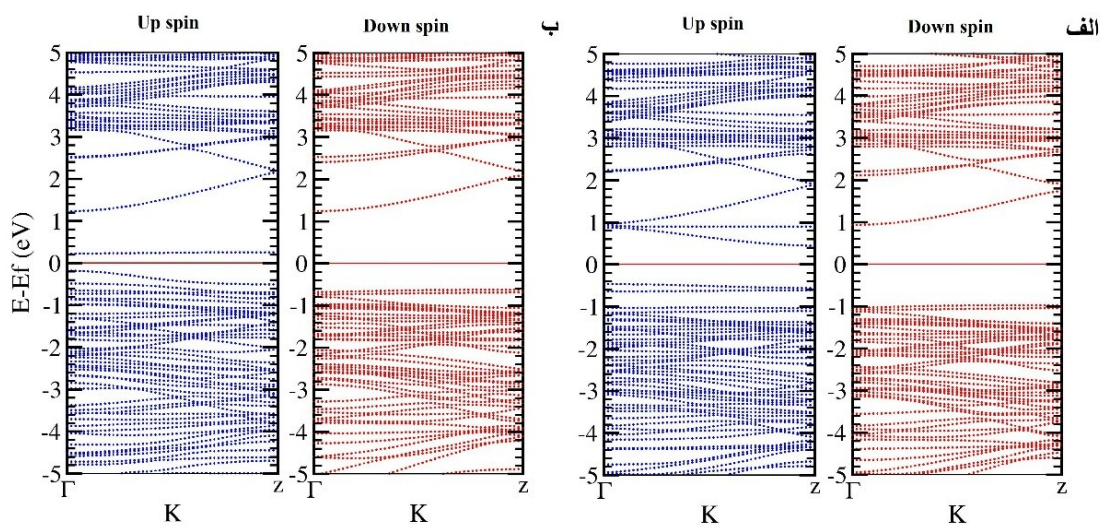
شکل ۴-۲۵: نمودار الف) ساختار نواری و ب) چگالی حالت ابرسلول نانولوله‌ی خالص (۳,۳).

### ۳-۳) GaN ساختار نواری نانولوله‌ی آلایش یافته (۳,۳)

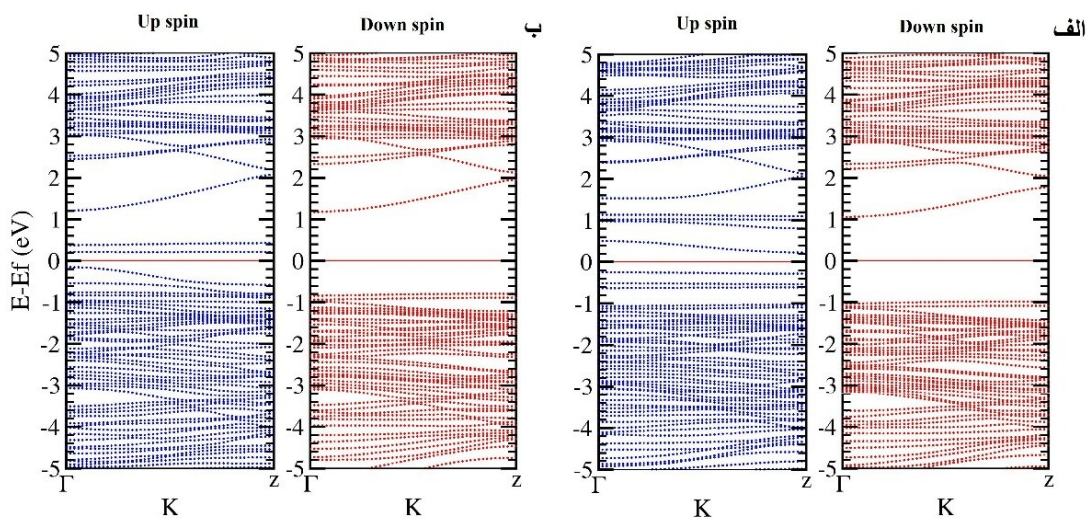
ساختار نواری نانولوله‌های آلایش‌یافته‌ی GaN (۳,۳) با درصد آلایش ۵/۵ در شکل ۴-۲۶ و در

آلایش ۱۱ درصد در دو وضعیت (۱) و (۲) در فاز فرومغناطیس به ترتیب در شکل‌های ۴-۲۷ و ۴-۲۸

و در فاز آنتی‌فرومغناطیس به ترتیب در شکل‌های ۴-۲۹ و ۴-۳۰ رسم شده‌اند.

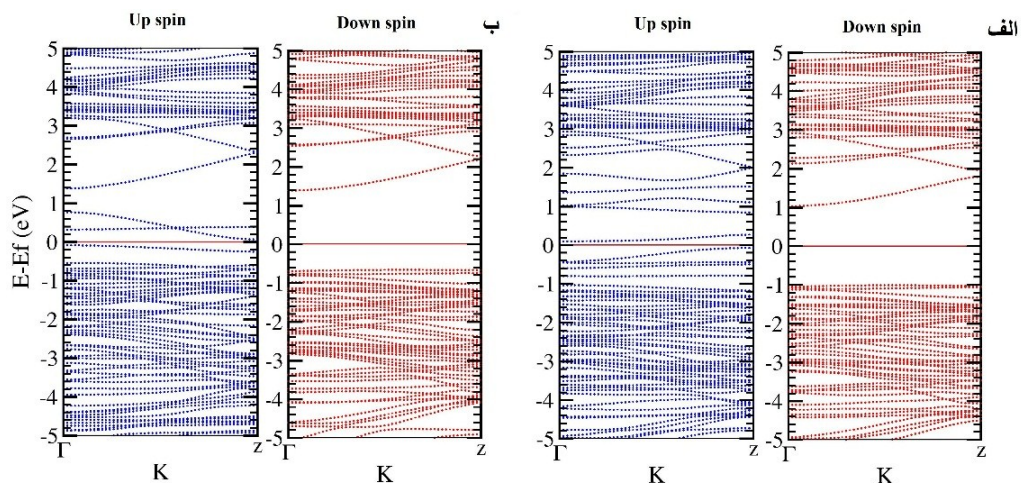


شکل ۴-۲۶: ساختار نواری آلایش ۵/۵ الف ( آلایش Cr ب ) آلایش Mn.

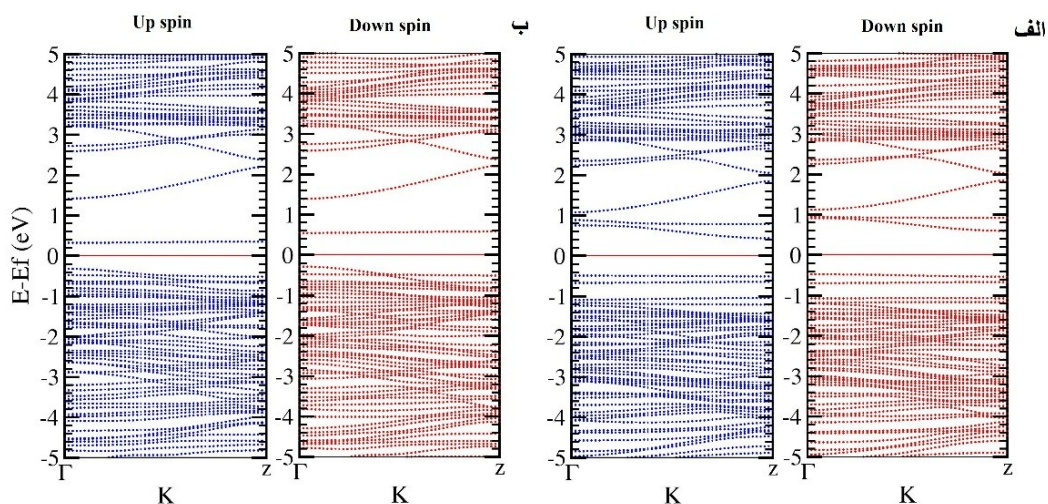


شکل ۴-۲۷: ساختار نواری آلایش ۱۱٪ فاز فرومغناطیس-وضعیت (۱) الف ( آلایش Cr ب ) آلایش Mn.

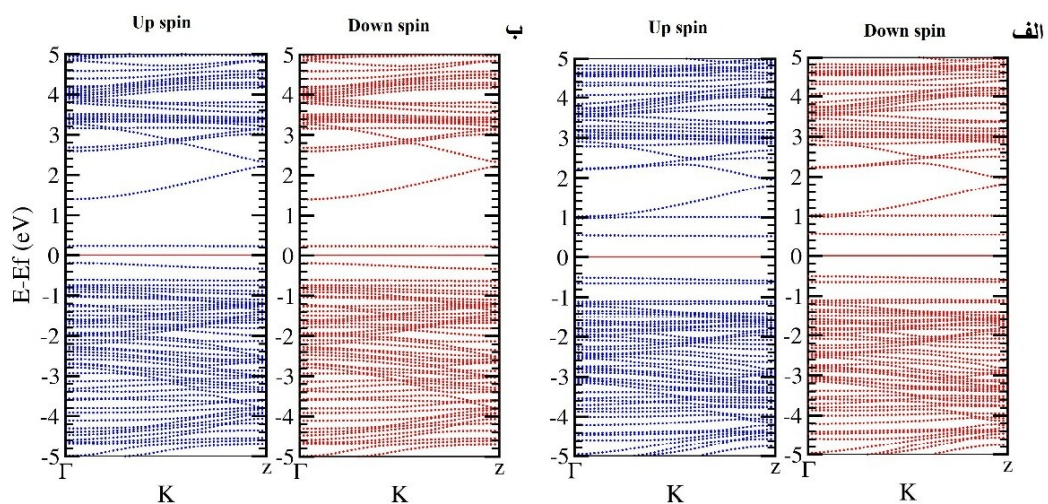




شکل ۴-۲۸: ساختار نواری آلایش ۱۱٪ فاز فرومغناطیس-وضعیت (۲) الف) آلایش Cr ب) آلایش Mn.



شکل ۴-۲۹: ساختار نواری آلایش ۱۱٪ فاز آنتی فرومغناطیس-وضعیت (۱) الف) آلایش Cr ب) آلایش Mn.



شکل ۴-۳۰: ساختار نواری آلایش ۱۱٪ فاز آنتی فرومغناطیس-وضعیت (۲) الف) آلایش Cr ب) آلایش Mn.

با بررسی ساختار نواری نمونه‌های آرایش‌یافته، شاهد تغییرات ساختار نواری همچین گاف انرژی نسبت به نمونه‌ی خالص می‌باشیم. با مقایسه‌ی ساختار نواری نمونه‌ی خالص و آرایش‌یافته‌ی نانولوله‌ی GaN (۳,۳) مشاهده می‌شود که همانند نانولوله‌ی (۵,۰)، آرایش ۵/۵ و ۱۱ درصد در فاز فرومغناطیس Cr و Mn باعث ایجاد نوارهایی در میان گاف نواری اسپین بالا و تغییر ساختار نواری آن می‌گردد در حالیکه نوارهای حالت اسپین پایین تغییر چندانی نکرده‌اند. مقدار و نوع گاف نواری اسپین بالا، اسپین پایین و موقعیت تراز فرمی در نمونه‌های آرایش‌یافته‌ی نانولوله‌ی GaN (۳,۳) در جدول ۴-۱۵ گزارش شده‌اند.

جدول ۴-۱۵: اندازه و نوع گاف نواری اسپین بالا، اسپین پایین و موقعیت تراز فرمی در نانولوله‌ی آرایش‌یافته (۳,۳).

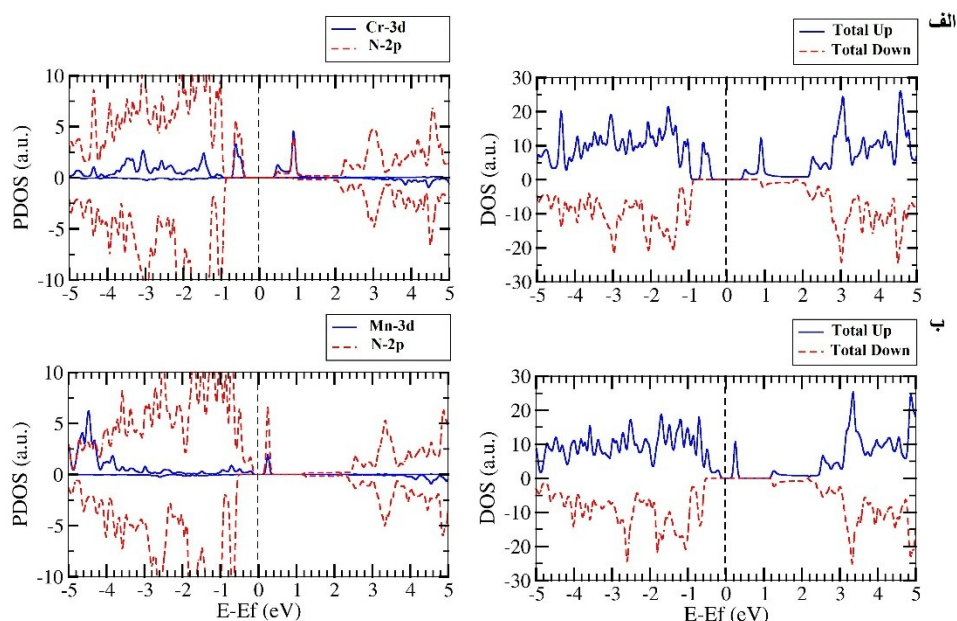
میزان آرایش - آلاینده	گاف اسپین بالا ( $eV$ )	گاف اسپین پایین ( $eV$ )	موقعیت تراز فرمی ( $eV$ )
Cr - % ۵/۵	۰/۹۱۴ غ م	۱/۹۰۶ غ م	-۴/۳۱۳۳
Mn - % ۵/۵	۰/۴۰۸ م	۱/۸۶ غ م	-۴/۵۹۰۵
Cr - % ۱۱ - فرومغناطیس-(۱)	۰/۴۷۴ غ م	۲/۰۳۷ غ م	-۴/۲۸۱۳
Cr - % ۱۱ - آنتی فرومغناطیس-(۱)	۰/۹۲ غ م	۱/۰۷ غ م	-۴/۲۵۸۹
Mn - % ۱۱ - فرومغناطیس - (۱)	۰/۳۵۹ غ م	۱/۹۶۹ غ م	-۴/۳۷۹۹
Mn - % ۱۱ - آنتی فرومغناطیس - (۱)	۰/۶۳۶ م	۰/۸۲۵ م	-۴/۶۰۱۳
Cr - % ۱۱ - فرومغناطیس-(۲)	۰/۱۷۵ غ م	۲/۰۴۴ غ م	-۴/۲۶۰۶
Cr - % ۱۱ - آنتی فرومغناطیس-(۲)	۱/۰۴۱ غ م	۱/۰۴۰ غ م	-۴/۲۱۸۷
Mn - % ۱۱ - فرومغناطیس - (۲)	۰/۱۵۸ غ م	۲/۰۵۳ غ م	-۴/۵۶۸۵
Mn - % ۱۱ - آنتی فرومغناطیس - (۲)	۰/۴۱۷ غ م	۰/۴۱۷ غ م	-۴/۵۷۱۷

با توجه به جدول ۴-۱۵ افزایش آرایش در فاز فرومغناطیسی باعث کاهش گاف نواری اسپین بالا و افزایش گاف نواری اسپین پایین گردیده است. نتیجه‌ی این اختلاف گاف بین دو حالت اسپینی، باعث ایجاد یک قطبش اسپینی اطراف تراز فرمی می‌گردد. بیشترین این اختلاف در آرایش ۱۱٪ به صورت فرومغناطیس در وضعیت (۲) روی داده است. نتایج حاصل برای همه‌ی نمونه‌های آرایش‌یافته با توجه به گاف نواری غیر صفر آن‌ها بیانگر رفتار نیم‌رسانایی می‌باشند. یکسان نشدن مقدار گاف نواری حالت‌های اسپین بالا و اسپین پایین در آرایش آنتی فرو وضعیت (۱) نسبت به (۲) می‌تواند ناشی از عدم تقارن موقعیتی آرایش TMها در ساختار مورد نظر و طول پیوندهای متفاوت آن‌ها با Nهای

اطرافشان نسبت به یکدیگر باشد. در نمونه‌های آلاینش یافته با بررسی موقعیت تراز فرمی در مقایسه با نمونه‌ی خالص ( $-4/3598 \text{ eV}$ )، شاهد کاهش آن در آلاینش Mn و افزایش در آلاینش Cr می‌باشیم.

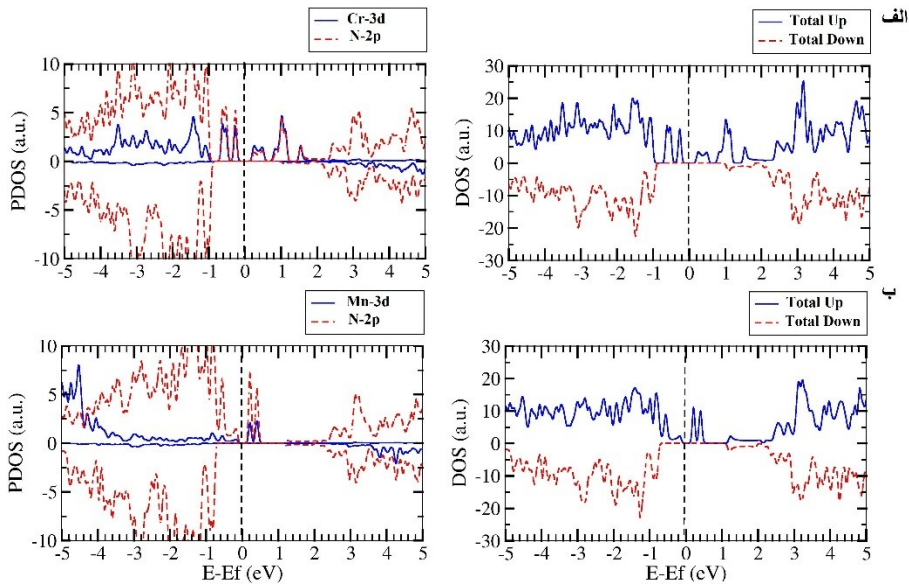
#### ۴-۲-۲-۲-۲ بررسی چگالی حالت‌های نانولوله‌ی آلاینش یافته GaN (۳,۳)

نمودار چگالی حالت‌های GaN (۳,۳) آلاینش یافته با عناصر واسطه بررسی شده است. همانند نانولوله‌ی (۵,۰) نتایج، حاکی از سهم قابل ملاحظه‌ی هیبریداسیون اوربیتالی TM-۳d و N-۲p‌های همسایه‌ی آن، در ایجاد حالت‌های قطبشی اطراف تراز فرمی در آلاینش ۵/۵٪ و ۱۱٪ در دو وضعیت (۱) و (۲) در فاز فرومغناطیسی می‌باشد. چگالی حالت‌های کلی و جزئی نمونه‌های آلاینش یافته در فاز فرومغناطیسی در آلاینش ۵/۵٪ در شکل ۴-۳۱ و در آلاینش ۱۱٪ در وضعیت (۱) و (۲) به ترتیب در شکل‌های ۴-۳۲ و ۴-۳۳ نشان داده شده‌اند. در آلاینش ۱۱٪ فاز آنتی فرومغناطیسی، چگالی حالت‌های رسم شده فقط شامل چگالی حالت‌های کلی می‌شود که در وضعیت آلاینشی (۱) و (۲) به ترتیب در شکل‌های ۴-۳۴ و ۴-۳۵ نشان داده شده‌اند. چگالی حالت‌های جزئی، با توجه به اهمیت سهم حالت‌های TM-۳d و N-۲p، شامل حالت‌های TM-۳d و N-۲p می‌باشند.

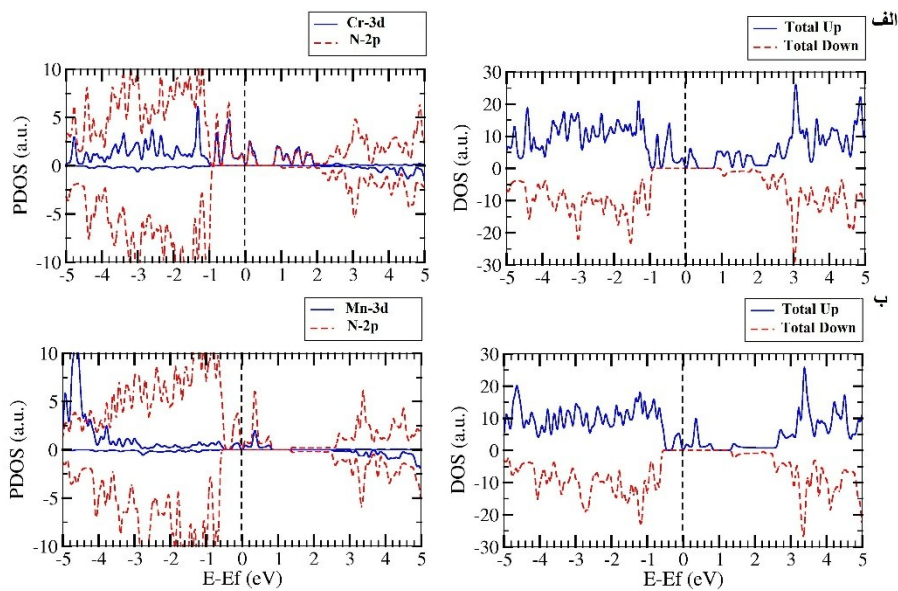


شکل ۴-۳۱: چگالی حالت‌های کلی و جزئی (TM-۳d و N-۲p) آلاینش ۵/۵٪ (الف) Cr (ب) Mn.

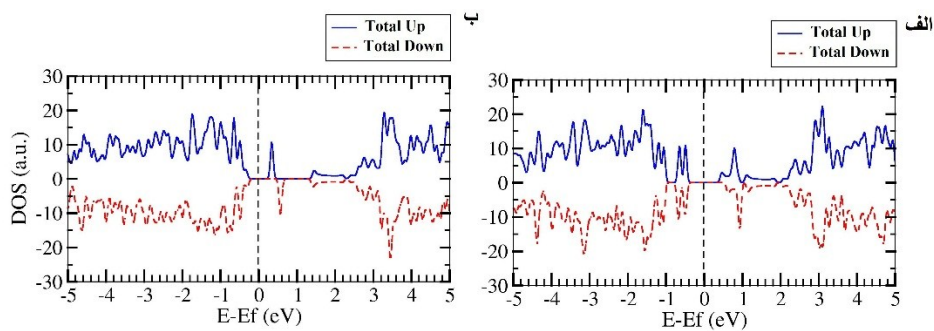




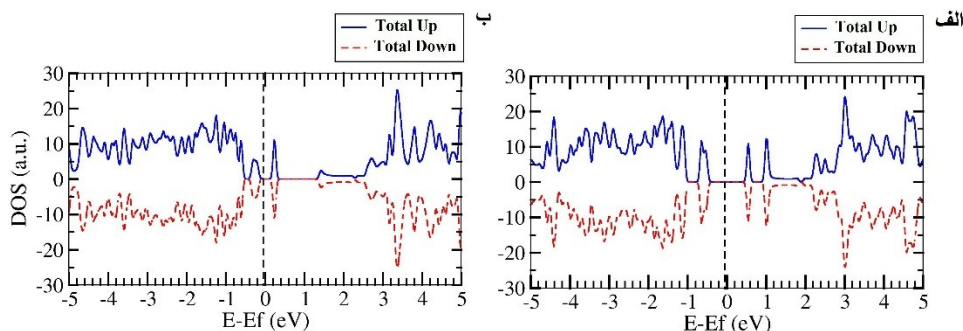
شکل ۴-۳۲: چگالی حالت‌های کلی و جزئی آلیش ۱۱٪ فرو - وضعیت ۱ الف ( Cr ) ب Mn .



شکل ۴-۳۳: چگالی حالت‌های کلی و جزئی آلیش ۱۱٪ فرو - وضعیت ۲ الف ( Cr ) ب Mn .



شکل ۴-۳۴: چگالی حالت‌های کلی آلیش ۱۱٪ آنتی فرو - وضعیت ۱ الف ( Cr ) ب Mn .



شکل ۴-۳۵: چگالی حالت‌های کلی آرایش ۱۱٪ آنتی‌فرو-وضعیت ۲ الف ( Cr ب) Mn .

با بررسی نمودار چگالی حالت‌ها مشاهده می‌شود که افزایش میزان آرایش TM در فاز فرومغناطیس باعث افزایش حالت‌ها در میان گاف نواری و کاهش میزان گاف آن می‌گردد. همچنین عدم تقارن نمودار چگالی حالت‌ها در حالت‌های اسپین بالا و اسپین پایین، با توجه به گشتاورهای کل مغناطیسی غیر صفر بدست آمده حاکی از قطبش اسپینی اطراف تراز فرمی می‌باشد. حالت‌های قطبشی ایجاد شده در فاز فرومغناطیسی، همانند نانولوله‌ی  $(5,0)$  به ازای آرایش Cr و Mn، اطراف تراز فرمی در نوار ظرفیت و رسانش در حالت اسپینی بالا رخ داده است. در آرایش Mn نسبت به Cr در فاز فرومغناطیسی شاهد کاهش سهم اوربیتالی ۳d-TM و افزایش سهم ۲p-N ها در ایجاد حالت‌های قطبشی اطراف تراز فرمی می‌باشیم. عدم تقارن در چگالی حالت‌های آرایش ۱۱٪ فاز آنتی فرومغناطیسی وضعیت (۱) می‌تواند ناشی از عدم تقارن موقعیتی آرایش TM ها در وضعیت (۱) نسبت به (۲) و طول پیوند متفاوت آن‌ها با N های اطرافشان نسبت به یکدیگر باشد.

#### ۴-۴-۲-۳ بررسی خواص مغناطیسی نانولوله‌ی GaN (۳,۳) آرایش یافته

همانند نانولوله‌ی  $(5,0)$  در این بخش قصد داریم به مطالعه‌ی خواص مغناطیسی نانولوله‌ی GaN (۳,۳) آرایش یافته بپردازیم. مطالعه‌ی ما شامل بررسی شناسایی فاز پایدار مغناطیسی و محاسبه‌ی گشتاورهای مغناطیسی در نمونه‌ها می‌شود.

#### ۴-۲-۳-۱ شناسایی فاز پایدار مغناطیسی نانولوله‌ی GaN (۳,۳) آرایش یافته

انرژی کل فاز فرومغناطیسی در آرایش ۵/۵٪ و ۱۱٪ و فاز آنتی‌فرومغناطیس در آرایش ۱۱٪ در حضور آلایندگی‌های Cr و Mn در نانولوله‌ی GaN (۳,۳) محاسبه گردید و نتایج آن در جدول ۴-۱۶ گزارش شده است. در نمونه‌های آرایش ۱۱٪ که در دوفاز فرومغناطیسی و آنتی‌فرومغناطیسی صورت گرفته بودند، اختلاف انرژی بین این دو فاز و شناسایی فاز پایدار به لحاظ مغناطیسی، نیز در جدول ۴-۱۶ گزارش گردیده است. اختلاف انرژی به صورت  $E_{\text{فرو}} - E_{\text{آنتی‌فرو}} = \Delta E$  محاسبه شده است. انرژی کل ابرسلول نانولوله‌ی GaN (۳,۳) خالص برابر با  $37623/300759 \text{ eV}$  بدست آمد.

جدول ۴-۱۶: انرژی فاز فرو، آنتی‌فرو و اختلاف انرژی بین دو فاز و شناسایی فاز پایدار در نانولوله‌ی آرایش یافته GaN (۳,۳).

میزان آرایش - آلایندگی	انرژی فرو (eV)	انرژی آنتی فرو (eV)	$\Delta E = E_{\text{آنتی‌فرو}} - E_{\text{فرو}}$	فاز پایدار
Cr - ۵/۵٪	-۳۶۰۴۳/۳۳۵۸۹۳	.....	.....	.....
Mn - ۵/۵٪	-۳۶۱۸۶/۳۳۵۸۷۲	.....	.....	.....
Cr - ۱۱٪ (۱)	-۳۴۵۰۵/۰۲۱۲۲۲	-۳۴۵۰۴/۶۷۴۳۸۳	۰/۳۴۶۸۳۹	فرومغناطیس
Mn - ۱۱٪ (۱)	-۳۴۷۴۹/۵۱۳۹۱۹	-۳۴۷۴۹/۲۸۵۷۰۷	۰/۲۲۸۲۱۲	فرومغناطیس
Cr - ۱۱٪ (۲)	-۳۴۵۰۵/۰۸۴۶۷۲	-۳۴۵۰۴/۷۴۰۲۸۱	۰/۳۴۴۳۹۱	فرومغناطیس
Mn - ۱۱٪ (۲)	-۳۴۷۴۹/۷۲۴۸۱۸	-۳۴۷۴۹/۲۱۶۱۷۳	۰/۵۰۸۶۴۵	فرومغناطیس

با توجه به انرژی‌های بدست آمده در نمونه‌های آرایش یافته و مقایسه‌ی آن با انرژی کل نمونه‌ی خالص، شاهد افزایش آن در نمونه‌های آرایش یافته می‌باشیم. افزایش درصد آرایش باعث افزایش بیشتر انرژی می‌گردد. در این ساختار آرایش Mn نسبت به Cr همانند نانولوله‌ی (۵,۰) دارای انرژی کل کمتر در نتیجه پایداری بیشتری می‌باشد. فاز پایدار مغناطیسی با توجه به اختلاف انرژی‌ها در حضور هر دو آرایش Cr و Mn به صورت فرومغناطیسی بدست آمده است. فاز پایدار مغناطیسی در آرایش عناصر یاد شده در دو وضعیت متفاوت (۱) و (۲) وابسته به فاصله TM ها از یکدیگر نبوده در نتیجه رفتار فرومغناطیسی در حضور آرایش Cr و Mn می‌تواند توسط برهم‌کنش ابر تبادلی غیر مستقیم توجیه شود.

#### ۴-۲-۳-۲ بررسی گشتاورهای مغناطیسی در نانولوله‌ی آلایش یافته GaN (۳,۳)

گشتاور مغناطیسی نمونه‌های آلایش یافته در نانولوله‌ی (۳,۳) را در جدول ۴-۱۷ گزارش شده است. گشتاورهای گزارش شده شامل گشتاورهای کلی ایجاد شده در ساختار و گشتاور موضعی TMها می‌باشد.

جدول ۴-۱۷: گشتاور کل ایجاد شده و سهم گشتاورهای موضعی TMها در نانولوله‌ی آلایش یافته GaN (۳,۳).

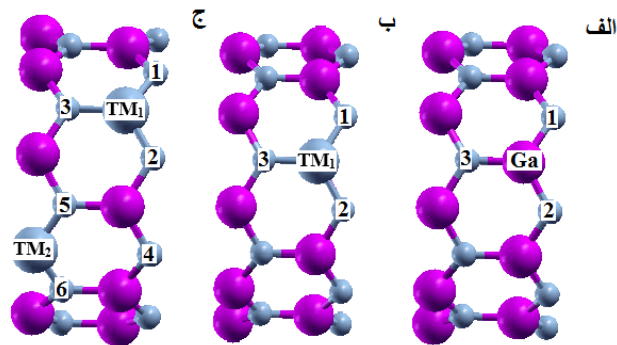
میزان آلایش - آلاینده	$\mu_{tot} (\mu_B)$	$\mu_{TM1} (\mu_B)$	$\mu_{TM2} (\mu_B)$
Cr - % ۵/۵	۲/۹۹۹۹۹۶	۳/۷۱۳	.....
Mn - % ۵/۵	۳/۹۹۹۹۹۹	۴/۵۸۳	.....
Cr - % ۱۱ - فرومغناطیس (۱)	۶/۰۰۰۰۱۲	۳/۷۳۹	۳/۶۹۹
Cr - % ۱۱ - آنتی فرومغناطیس (۱)	۰/۰۰۰۰۱۱	۳/۶۶۶	-۳/۶۷
Mn - % ۱۱ - فرومغناطیس (۱)	۸/۰۰۰۰۰۱	۴/۵۳۳	۴/۴۵۹
Mn - % ۱۱ - آنتی فرومغناطیس (۱)	۰/۰۰۰۰۰۴	۴/۵۰۱	-۴/۴۴۱
Cr - % ۱۱ - فرومغناطیس (۲)	۵/۹۹۹۹۹۶	۳/۷۶۸	۳/۷۶۷
Cr - % ۱۱ - آنتی فرومغناطیس (۲)	۰/۰۰۰۰۰۰	۳/۶۳۶	-۳/۶۳۵
Mn - % ۱۱ - فرومغناطیس (۲)	۸/۰۰۰۰۰۰	۴/۵۰۶	۴/۵۰۶
Mn - % ۱۱ - آنتی فرومغناطیس (۲)	۰/۰۰۰۰۰۰	۴/۴۸۹	-۴/۴۸۹

با توجه به جدول ۴-۱۷ افزایش آلایش در فاز فرومغناطیسی، باعث افزایش گشتاور کل در ساختار می‌گردد. بیشترین سهم در ایجاد گشتاور کل، ناشی از گشتاور موضعی TMها می‌باشد. کاهش گشتاور کل نسبت به جمع کلی گشتاورهای موضعی TMها ناشی از گشتاورهای منفی Nهای اطراف آنها می‌باشد که بیانگر جفت‌شدگی Nها به TMها به صورت آنتی فرومغناطیسی در آلایش Cr و Mn است. بیشترین گشتاور مغناطیسی موضعی و کل به ازای آلایش Mn مشاهده گردید. یکسان نشدن اندازه‌ی گشتاورهای موضعی TMها به لحاظ مقدار، در وضعیت آلایش (۱) در فاز آنتی فرو، می‌تواند ناشی از عدم تقارن موقعیتی آلایش و طول پیوند متفاوت آنها با Nهای اطرافشان باشد.

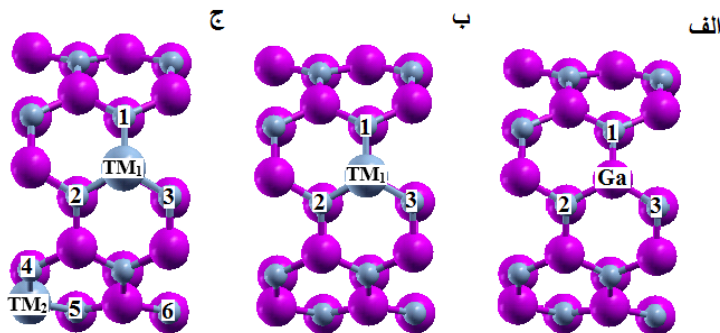
#### ۴-۳ محاسبات نانولوله‌های آلایش یافته GaN (۹,۰) و (۵,۵)

مطالعه‌ی خواص نانولوله‌های آلایش یافته‌ی GaN با عناصر واسطه، بر روی دو نانولوله‌ی زیگزاگ

و آرمچیر با قطر بزرگتر نیز انجام گرفت که اشاره‌ای مختصر به نتایج بدست آمده در این نانولوله‌ها می‌کنیم. عناصر آلاینده، شامل Cr و Mn می‌باشند. همچون نانولوله‌های قبلی جانشین سازی عناصر مغناطیسی به جای اتم‌های Ga صورت گرفته است. برای بررسی اثر آرایش در نانولوله‌ی (۹,۰) سلول واحد شامل ۱۸ اتم Ga و ۱۸ اتم N در نظر گرفته شد که جانشینی یک و دو عنصر مغناطیسی در آن، به ترتیب منجر به آرایش ۵/۵٪ و ۱۱٪ می‌شود. در نانولوله‌ی (۵,۵) سلول در نظر گرفته شده به صورت ۱×۱×۲ شامل ۲۰ اتم Ga و ۲۰ اتم N بوده که جانشینی یک و دو عنصر مغناطیسی در آن به ترتیب منجر به آرایش ۵٪ و ۱۰٪ می‌شود. ساختارهای خالص و آرایش‌یافته‌ی این نانولوله‌ها و موقعیت اتم‌های آلاینده در آن‌ها برای نانولوله‌ی (۹,۰) در شکل ۴-۳۶ و برای نانولوله‌ی (۵,۵) در شکل ۴-۳۷ نشان داده شده‌اند. آرایش ۱۱٪ در نانولوله‌ی (۹,۰) و ۱۰٪ در نانولوله‌ی (۵,۵) در یک وضعیت آرایشی در دو فاز فرومغناطیسی و آنتی فرومغناطیسی صورت گرفته است. مطابق نانولوله‌های قبل، در این نانولوله‌ها نیز هر اتم Ga یا TM با سه نیتروژن اطراف خود پیوند برقرار می‌کند.



شکل ۴-۳۶: الف) سلول خالص ب) آرایش یافته ۵/۵٪ ج) آرایش یافته ۱۱٪ نانولوله‌ی (۹,۰).



شکل ۴-۳۷: الف) سلول خالص ب) آرایش یافته ۵/۵٪ ج) آرایش یافته ۱۱٪ نانولوله‌ی (۵,۵).



#### ۴-۳-۱ پارامترهای ساختاری نانولوله‌های GaN (۹,۰) و (۵,۵) آرایش یافته

پارامترهای ساختاری شامل ثابت شبکه‌ی محوری، طول پیوندهای بهینه شده بین TMها و Nهای اطرافشان، و طول پیوند بین TMها در نانولوله‌های GaN (۹,۰) و (۵,۵) آرایش یافته به ترتیب در جداول ۴-۱۸ و ۴-۱۹ گزارش گردیده‌اند. مقادیر بهینه شده‌ی ثابت شبکه‌ی محوری C و طول پیوند Ga و Nهای اطرافش در نمونه‌های خالص این دو نانولوله نیز در جدول ۴-۲۰ گزارش شده‌اند.

جدول ۴-۱۸: پارامترهای ساختاری بهینه شده‌ی نانولوله‌ی آرایش یافته GaN (۹,۰).

میزان آرایش- آلاینده	پارامتر شبکه ایر سلول C (Å)	$d_{TM1-TM}$ (Å)	$d_{TM1-N1}$ (Å)	$d_{TM1-N2}$ (Å)	$d_{TM1-N3}$ (Å)	$d_{TM2-N4}$ (Å)	$d_{TM2-N5}$ (Å)	$d_{TM2-N6}$ (Å)
Cr-% ۵/۵	۵/۶۱۹	.....	۱/۹۱۰	۱/۹۰۹	۱/۹۴۸	.....	.....	.....
Mn-% ۵/۵	۵/۶۳۷	.....	۱/۹۷۸	۱/۹۷۸	۱/۹۸۵	.....	.....	.....
Cr-% ۱۱	۵/۶۰۶	۵/۶۸۸	۱/۸۹۷	۱/۹۰۰	۱/۹۳۲	۱/۹۳۲	۱/۹۰۱	۱/۸۹۸
Mn-% ۱۱	۵/۶۳۹	۵/۷۵۶	۱/۹۵۵	۱/۹۴۳	۱/۹۴۹	۱/۹۵۵	۱/۹۵۵	۱/۹۶۱

جدول ۴-۱۹: پارامترهای ساختاری بهینه شده‌ی نانولوله‌ی آرایش یافته GaN (۵,۵).

میزان آرایش- آلاینده	پارامتر شبکه ایر سلول C (Å)	$d_{TM1-TM}$ (Å)	$d_{TM1-N1}$ (Å)	$d_{TM1-N2}$ (Å)	$d_{TM1-N3}$ (Å)	$d_{TM2-N4}$ (Å)	$d_{TM2-N5}$ (Å)	$d_{TM2-N6}$ (Å)
Cr-% ۵	۶/۵۳۰	.....	۱/۹۰۵	۱/۹۱۲	۱/۹۱۲	.....	.....	.....
Mn-% ۵	۶/۵۴۸	.....	۱/۹۴۸	۱/۹۴۷	۱/۹۵۶	.....	.....	.....
Cr-% ۱۰	۶/۵۲۳	۶/۴۹۲	۱/۹۰۲	۱/۹۰۸	۱/۹۰۹	۱/۸۹۸	۱/۹۰۹	۱/۹۰۹
Mn-% ۱۰	۶/۵۵۵	۶/۵۰۸	۱/۹۶۵	۱/۹۶۴	۱/۹۶۴	۱/۹۳۷	۱/۹۴۱	۱/۹۴۱

جدول ۴-۲۰: پارامترهای ساختاری بهینه شده‌ی نانولوله‌های خالص GaN (۹,۰) و (۵,۵).

نانولوله‌ی	پارامتر شبکه ایر سلول C (Å)	$d_{Ga-N1}$ (Å)	$d_{Ga-N2}$ (Å)	$d_{Ga-N3}$ (Å)
خالص (۹,۰)	۵/۶۲۹	۱/۹۰۱	۱/۹۰۱	۱/۸۹۶
خالص (۵,۵)	۶/۵۳۸	۱/۹۰۰	۱/۸۹۹	۱/۹۰۰

با مقایسه پارامترهای ساختاری نانولوله‌های آرایش یافته مشاهده می‌شود در هر دو نانولوله، ثابت شبکه محوری نسبت به نانولوله‌های خالص در نمونه‌های آرایش یافته با Cr کاهش و در نمونه‌های آرایش یافته

با Mn افزایش می‌یابد. بیشترین طول پیوند TMها با Nهای اطرافشان در دو نانولوله‌ی آرایش‌یافته، به ازای آرایش Mn دیده شد. یکسان نشدن طول پیوند بین  $TM_1$  و  $TM_2$  با Nهای اطرافشان، در دو نانولوله (۹,۰) و (۵,۵) آرایش‌یافته می‌تواند ناشی از عدم تقارن جایگاهی در آرایش باشد.

#### ۴-۳-۲-۴ خواص الکترونی نانولوله‌های آرایش‌یافته GaN (۹,۰) و (۵,۵)

خواص الکترونی نانولوله‌های خالص و آرایش‌یافته GaN (۹,۰) و (۵,۵) بررسی شده است. بررسی ساختار نواری آن‌ها نشان می‌دهد که نمونه‌ی خالص (۹,۰) یک نیم‌رسانا با مقدار گاف مستقیم  $2.12 \text{ eV}$ ، به ازای هر دو حالت اسپینی بالا و پایین می‌باشد. نمونه‌ی خالص (۵,۵) نیز یک نیم‌رسانا دارای گاف غیر مستقیم  $2.087 \text{ eV}$  به ازای هر دو حالت اسپینی می‌باشد. موقعیت تراز فرمی این دو نانولوله‌ی خالص برای (۹,۰) در انرژی  $4.7001 \text{ eV}$  و برای (۵,۵) در انرژی  $4.1611 \text{ eV}$  بدست آمد. متقارن بودن چگالی حالت‌ها به ازای همه‌ی انرژی‌ها در هر دو حالت اسپینی بالا و پایین با توجه به گشتاورهای بدست آمده برای نانولوله‌ی خالص (۹,۰) ( $0.00249 \mu_B$ ) و (۵,۵) خالص ( $0.00191 \mu_B$ ) بیانگر غیر مغناطیسی بودن نمونه‌ی خالص این دو نانولوله می‌باشد. آرایش در این ساختارها، باعث تغییر شکل ساختار نواری و اندازه‌ی گاف آن نسبت به نمونه‌ی خالص آن‌ها می‌شود. همانند نانولوله‌های بررسی شده‌ی قبلی، تغییر ساختار نواری در آرایش Cr و Mn در هر دو نوار ظرفیت و رسانش، در حالت اسپینی بالا رخ داد. این تغییر در ساختار نواری در حالت اسپینی بالا، به صورت ایجاد حالت‌هایی در بین گاف نواری نمونه‌ی خالص در حضور آرایش به‌واسطه‌ی هیبریداسیون اوربیتالی بین  $TM-3d$  و  $N-2p$  اطراف آن‌ها رخ می‌دهد. مقدار و نوع گاف نواری اسپین بالا، اسپین پایین و موقعیت تراز فرمی در نمونه‌های آرایش‌یافته‌ی نانولوله‌ی GaN (۹,۰) در جدول ۴-۲۱ و برای (۵,۵) در جدول ۴-۲۲ گزارش شده‌اند. با توجه به دو جدول ۴-۲۱ و ۴-۲۲ مشاهده می‌شود که آرایش دو نانولوله با عناصر Cr و Mn باعث کاهش گاف نواری اسپین بالا و افزایش گاف نواری اسپین پایین نسبت به حالت خالص آن‌ها می‌گردد. بیشینه اختلاف بین دو گاف نواری

اسپین بالا و اسپین پایین در هر دو نانولوله به ازای آلایش Mn مشاهده شد. نتیجه‌ی این اختلاف، ایجاد حالت‌های قطبشی اسپینی اطراف تراز فرمی می‌باشد. در آلایش Mn با درصد آلایش ۵/۵ در نانولوله‌ی (۹,۰) و درصد آلایش ۱۰ در نانولوله‌ی (۵,۵) فاز فرومغناطیسی، حالت نیم‌فلزی با قطبش اسپینی ۱۰۰٪ در تراز فرمی مشاهده شد. همچنین در فاز آنتی‌فرومغناطیسی در نانولوله‌ی (۵,۵) به ازای آلایش Mn شاهد حالت فلزی بودیم. با بررسی موقعیت تراز فرمی در دو نانولوله همانند نانولوله‌های قبلی مشاهده می‌شود که آلایش Mn نسبت به Cr باعث جابه‌جایی موقعیت تراز فرمی به سمت انرژی‌های پایین تر می‌گردد.

جدول ۴-۲۱: اندازه و نوع گاف نواری اسپین بالا، اسپین پایین و موقعیت تراز فرمی در نانولوله (۹,۰) آلایش یافته.

میزان آلایش - آلایند	گاف اسپین بالا (eV)	گاف اسپین پایین (eV)	موقعیت تراز فرمی (eV)
Cr - ٪ ۵/۵	۰/۱۴۷ غ م	۲/۲۳۱ م	-۳/۹۹۲۰
Mn - ٪ ۵/۵	۰	۲/۱۹۶ م	-۴/۷۰۳۱
Cr - ٪ ۱۱ - فرومغناطیس	۰/۶۷۲ غ م	۲/۳۳ م	-۳/۹۲۸۸
Cr - ٪ ۱۱ - آنتی فرومغناطیس	۰/۱۸۶ غ م	۰/۱۸۶ غ م	-۳/۹۱۳۸
Mn - ٪ ۱۱ - فرومغناطیس	۰/۱۶۵ غ م	۲/۲۷۳ م	-۴/۶۰۰۰
Mn - ٪ ۱۱ - آنتی فرومغناطیس	۰/۵۳۸ غ م	۰/۲۴۵ غ م	-۴/۶۴۶۳

جدول ۴-۲۲: اندازه و نوع گاف نواری اسپین بالا، اسپین پایین و موقعیت تراز فرمی در نانولوله (۵,۵) آلایش یافته.

میزان آلایش - آلایند	گاف اسپین بالا (eV)	گاف اسپین پایین (eV)	موقعیت تراز فرمی (eV)
Cr - ٪ ۵	۰/۶۷۴ غ م	۲/۱۹۶ غ م	-۴/۲۶۹۲
Mn - ٪ ۵	۰/۲۶۲ غ م	۲/۱۷۲ غ م	-۴/۵۷۶۴
Cr - ٪ ۱۰ - فرومغناطیس	۰/۵ م	۲/۲۸ غ م	-۴/۱۹۴۴
Cr - ٪ ۱۰ - آنتی فرومغناطیس	۰/۶۸۲ غ م	۰/۶۵۸ غ م	-۴/۲۳۷۰
Mn - ٪ ۱۰ - فرومغناطیس	۰/۰۰۰	۲/۲۲۹ غ م	-۴/۵۳۴۳
Mn - ٪ ۱۰ - آنتی فرومغناطیس	۰/۰۰۰	۰/۰۰۰	-۴/۵۱۸۴

#### ۴-۳-۳-۴ خواص مغناطیسی نانولوله‌های آلایش یافته GaN (۹,۰) و (۵,۵)

انرژی فازهای فرومغناطیسی و آنتی‌فرومغناطیسی برای نانولوله‌های GaN آلایش یافته‌ی (۹,۰) و (۵,۵) محاسبه و نتایج آن در جدول ۴-۲۳ و برای (۵,۵) در جدول ۴-۲۴ گزارش شده است. به منظور

بررسی فاز پایدار مغناطیسی در نمونه‌های آلایش‌یافته، اختلاف این دو فاز مغناطیسی نیز محاسبه و در جدول‌های ذکر شده گزارش گردیده است.

جدول ۴-۲۳: انرژی فاز فرو، آنتی‌فرو و اختلاف انرژی بین دو فاز و شناسایی فاز پایدار در نانولوله‌ی آلایش‌یافته GaN (۹,۰).

میزان آلایش - آلاینده	انرژی فرو (eV)	انرژی آنتی فرو (eV)	$\Delta E = E_{\text{آنتی فرو}} - E_{\text{فرو}}$	فاز پایدار
Cr - % ۵/۵	-۳۶۰۶۶/۴۹۳۸۶۴	.....	.....	.....
Mn - % ۵/۵	-۳۶۱۸۸/۶۵۵۳۷۸	.....	.....	.....
Cr - % ۱۱	-۳۴۵۰۶/۹۸۳۹۳۷	-۳۴۵۰۶/۹۸۳۷۳۰	۰/۰۰۰۲۰۷	فرومغناطیس
Mn - % ۱۱	-۳۴۷۵۱/۴۲۷۱۲۲	-۳۴۷۵۱/۳۳۲۰۸۴	۰/۰۹۵۰۳۸	فرومغناطیس

جدول ۴-۲۴: انرژی فاز فرو، آنتی‌فرو و اختلاف انرژی بین دو فاز و شناسایی فاز پایدار در نانولوله‌ی آلایش‌یافته GaN (۵,۵).

میزان آلایش - آلاینده	انرژی فرو (eV)	انرژی آنتی فرو (eV)	$\Delta E = E_{\text{آنتی فرو}} - E_{\text{فرو}}$	فاز پایدار
Cr - % ۵	-۴۰۲۴۷/۰۸۱۲۵۴	.....	.....	.....
Mn - % ۵	-۴۰۳۶۹/۲۲۵۰۵۰	.....	.....	.....
Cr - % ۱۰	-۳۸۶۸۷/۵۹۳۵۴۳	-۳۸۶۸۷/۵۹۱۶۴۶	۰/۰۰۱۸۹۷	فرومغناطیس
Mn - % ۱۰	-۳۸۹۳۲/۰۸۳۸۱۶	-۳۸۹۳۱/۸۹۳۱۳۹	۰/۱۹۰۶۷۷	فرومغناطیس

انرژی‌های کل این دو نانولوله برای نانولوله‌ی خالص (۹,۰) برابر با  $eV \ ۳۷۶۲۵/۹۳۶۳۷۴$  - و برای (۵,۵)  $eV \ ۴۱۸۰۶/۵۱۹۵۱۹$  - بدست آمد که با مقایسه با انرژی نانولوله‌های آلایش‌یافته، شاهد افزایش انرژی در حضور آلایش هستیم. همانند نانولوله‌های قبل، در هر دو نانولوله آلایش Cr نسبت به Mn باعث افزایش انرژی بیشتری می‌گردد که می‌تواند منجر به پایداری بیشتر آلایش Mn نسبت به Cr در نانولوله‌های GaN شود. با توجه به اختلاف انرژی فازهای مغناطیسی، در هر دو نانولوله مشابهی نانولوله‌های قبل، فاز پایدار مغناطیسی در آلایش Cr و Mn به صورت فرومغناطیسی بدست آمد. این اختلاف، در آلایش Mn در هر دو نانولوله نسبت به آلایش Cr بیشتر می‌باشد. رفتار فرومغناطیسی در حضور آلایش Cr و Mn در این دو نانولوله مشابهی نانولوله‌های قبل، می‌تواند توسط برهم‌کنش ابر

تبادلی غیر مستقیم توجیه شود. گشتاورهای مغناطیسی کل و سهم گشتاورهای موضعی TMها در نانولوله‌های آلایش شدهی (۹,۰) و (۵,۵) نیز بررسی شده است. نتایج حاصله برای نانولولهی (۹,۰) در جدول ۴-۲۵ و برای (۵,۵) در جدول ۴-۲۶ گزارش شده است.

جدول ۴-۲۵: گشتاور کل ایجاد شده و سهم گشتاورهای موضعی TMها در نانولولهی آلایش یافته GaN (۹,۰).

میزان آلایش - آلاینده	$\mu_{tot} (\mu_B)$	$\mu_{TM1} (\mu_B)$	$\mu_{TM2} (\mu_B)$
Cr - % ۵/۵	۳/۰۰۰۰۰۳	۳/۷	.....
Mn - % ۵/۵	۴/۰۰۰۰۰۰	۴/۶۴۳	.....
Cr - % ۱۱ - فرومغناطیس	۶/۰۰۰۰۰۶	۳/۶۶۶	۳/۶۶۷
Cr - % ۱۱ - آنتی فرومغناطیس	۰/۰۰۰۰۰۰	۳/۶۶۷	-۳/۶۶۷
Mn - % ۱۱ - فرومغناطیس	۸/۰۰۰۰۰۱	۴/۵۱۹	۴/۵۴۷
Mn - % ۱۱ - آنتی فرومغناطیس	-۰/۰۰۰۰۰۲۹	۴/۵۰۹	-۴/۵۳۱

جدول ۴-۲۶: گشتاور کل ایجاد شده و سهم گشتاورهای موضعی TMها در نانولولهی آلایش یافته GaN (۵,۵).

میزان آلایش - آلاینده	$\mu_{tot} (\mu_B)$	$\mu_{TM1} (\mu_B)$	$\mu_{TM2} (\mu_B)$
Cr - % ۵	۲/۹۹۹۹۹۸	۳/۶۶۱	.....
Mn - % ۵	۳/۹۹۹۹۹۸	۴/۵۵	.....
Cr - % ۱۰ - فرومغناطیس	۵/۹۹۹۹۹۲	۳/۶۴۹	۳/۶۵۵
Cr - % ۱۰ - آنتی فرومغناطیس	-۰/۰۰۰۰۰۱	۳/۶۵۹	-۳/۶۵
Mn - % ۱۰ - فرومغناطیس	۷/۹۹۹۹۹۴	۴/۶۱۸	۴/۵۳۴
Mn - % ۱۰ - آنتی فرومغناطیس	۰/۲۳۰۶۵۶	۴/۶۲۹	-۴/۵۱۷

با توجه به جداول ۴-۲۵ و ۴-۲۶ مشاهده می‌شود که آلایش Cr و Mn در دو نانولولهی (۹,۰) و (۵,۵) باعث ایجاد گشتاور مغناطیسی کل غیر صفر می‌گردد. همچون نانولوله‌های آلایش یافته‌ی قبلی بیشترین گشتاور مغناطیسی کل در هر دو نانولوله در حضور آلایش Mn مشاهده گردید. بیشترین سهم در ایجاد گشتاور مغناطیسی کل نیز ناشی از گشتاور موضعی TMها می‌باشد. کاهش گشتاور کل نسبت به جمع کلی گشتاورهای موضعی TMها در این دو نانولوله نیز ناشی از گشتاورهای منفی Nهای اطراف آنها می‌باشد که بیانگر جفت‌شدگی Nها به TMها به صورت آنتی فرومغناطیسی در آلایش Mn و Cr است.

## نتیجه‌گیری

در این پژوهش خواص الکترونی و مغناطیسی نانولوله‌های خالص و آلیس یافته GaN مورد بررسی قرار گرفت.

در نمونه‌های خالص، نانولوله‌های آرمچیر (۳,۳)، (۵,۵)، (۷,۷)، (۸,۸)، (۹,۹)، (۱۰,۱۰)، (۱۲,۱۲)، (۱۴,۱۴) و زیگزاگ (۳,۰)، (۵,۰)، (۷,۰)، (۸,۰)، (۹,۰)، (۱۰,۰)، (۱۲,۰)، (۱۴,۰) مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس ساختارهای نواری و چگالی حالت‌های بدست آمده برای نانولوله‌های خالص مشخص شد که تمام نانولوله‌های مورد بررسی از خود خواص نیم‌رسانایی نشان می‌دهند. علاوه بر آن نتایج زیر بدست آمد:

- نانولوله‌های زیگزاگ دارای گاف نواری مستقیم و آرمچیر دارای گاف نواری غیر مستقیم می‌باشند.
  - اندازه گاف نواری با افزایش قطر نانولوله‌ها افزایش می‌یابد به طوری‌که در قطرهای بالاتر روند آن کندتر می‌گردد.
  - تغییرات گاف نواری در نانولوله‌های زیگزاگ نسبت به آرمچیر بیشتر می‌باشد.
  - بر اساس تقارن نمودار چگالی حالت‌ها در دو حالت اسپینی بالا و پایین مشخص گردید که این نانولوله‌ها دارای خاصیت مغناطیسی نمی‌باشند.
- با توجه به حجم سنگین محاسبات، خواص مغناطیسی نانولوله‌های آرمچیر (۳,۳) و (۵,۵) و زیگزاگ (۵,۰) و (۹,۰) آلیس یافته با عناصر V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni بررسی شد. آلیس این عناصر با جانشینی آن‌ها به جای اتم Ga صورت گرفت. تاثیر آلیس عناصر Cr و Mn در کلیه ساختارها و V, Ni, Co, Fe فقط در ساختار (۵,۰) مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج حاصله به صورت زیر می‌باشد.
- آلیس در نمونه‌ها منجر به کاهش گاف نواری نسبت به نمونه‌ی خالص و متفاوت بودن آن به ازای هر دو حالت اسپینی بالا و پایین شد که منجر به قطبش اسپینی می‌گردد.

- عناصر Cr و Mn در همه موارد ایجاد خاصیت فرو مغناطیسی کرده است.
  - پایدارترین فاز فرومغناطیسی و بیشترین گشتاور موضعی مغناطیسی در هر دو نوع نانولوله در حضور آلیش Mn مشاهده می‌شود.
  - آلیش نانولوله‌ی (0, 5) با V فاز پایدار فرومغناطیس و آلیش با Ni و Co فاز آنتی فرومغناطیس را نشان می‌دهد.
  - Fe متفاوت با کلیه حالات فوق عمل کرده و بسته به موقعیت آلیش به صورت آنتی فرومغناطیسی و در برخی موارد به صورت فرو مغناطیسی مشاهده شد که این رفتار توسط مدل RKKY توجیه می‌شود.
- با توجه به اهمیت GaN در صنایع اپتوالکترونیکی و ترازیستورهای اثر میدانی پر سرعت و روند کوچک سازی قطعات الکترونیکی، خواص به دست آمده در نانولوله‌های خالص می‌توانند کاربرد بسیار بالایی در حوزه‌های یاد شده داشته باشند. همچنین انعطاف پذیری نانولوله‌ها در حضور آلیش و مشاهده خاصیت فرومغناطیس GaN آلیش یافته با عناصر واسطه در دمای اتاق، کاربردهایی را در الکترونیک جدید به نام اسپین ترانزیستور، فیلترهای جریان اسپینی و تزریق کننده‌های جریان اسپینی ایجاد می‌کند.

### پیشنهادات برای آینده

- ۱- بررسی خواص اپتیکی و تراپردی نانولوله‌های GaN خالص و آلیش یافته با عناصر واسطه.
- ۲- بررسی اثر فیلترکننده‌های جریان اسپینی در نانولوله‌های GaN آلیش یافته با عناصر واسطه.
- ۳- استفاده از نانولوله‌های GaN آلیش یافته با عناصر واسطه بعنوان نیمرساناهای مغناطیسی به منظور تزریق جریان قطبیده اسپینی در کانال نیمرسانا و بررسی اثر مقاوت مغناطیسی تونلی.
- ۴- بررسی اثر ولتاژ، طول، الکترودهای فرومغناطیسی و دما، بر جریان الکتریکی و اسپینی نانولوله‌های GaN خالص و آلیش یافته با عناصر واسطه.

## References

- [1] J. Khanderi., (2005), PhD. thesis, “Group-III Nitrides: Contribution to precursor chemistry, MOCVD, nanostructures and multiscale simulation studies”, Ruhr-University Bochum, Germany
- [2] O. Ambacher, (1998) “Growth and applications of Group III-nitrides”, J. Phys. D: Appl. Phys, 31-pp 2653.
- [3] J. I. Pankove, (1999) “GaN: from fundamentals to applications”, Mat. Sci. Eng. B, 61, pp 305.
- [4] S. Nakamura, (1996) “III-V nitride-based light-emitting diodes”, Diamond and Related Materials, 5, pp 496.
- [5] S. Nakamura, (1997) “III-V nitride based light-emitting devices”, Sol. State Comm, 102, pp 237.
- [6] S. Nakamura, (1999) “Blue light emitting laser diodes”, Thin Solid Films, 343, pp 345.
- [7] S. Nakamura, (1997) “blue laser diode: GaN based light emitters and lasers”, MRS Bull, 2, pp 29.
- [8] H. Morkoc, S. Strite, G.B. Gao, M.E. Lin, B. Sverdlov, M. Burns, (1994) “Large-band-gap SiC, III-V nitride, and II-VI ZnSe-based semiconductor device technologies”, J Appl Phys, 76, pp1363.
- [9] B. N. Pantha., (2001), M. Sc. thesis, “Epitaxial growth of III-Nitride nanostructures and applications for visible emitters and energy generation”, Tribhuvan University
- [10] R. Quay. (2008), “Gallium Nitride Electronics”, Vol. 96, Springer, Berlin Heidelberg, Germany.
- [11] H. Xia, Q. Xia, A. L. Ruoff, (1993) “High-pressure structure of gallium nitride: Wurtzite-to-rocksalt phase transition”, Phys. Rev. B, 47, pp 12925.
- [12] P. Kung and M. Razegui, (2000) “III-Nitride wide bandgap semiconductors: a survey of the current status and future trends of the material and device technology”, Opto-electronics review, 8, pp 201.
- [13] W. C. Johnson, J. B. Parsons, and M. C. Crew, (1932) “Nitrogen compounds of gallium III-nitride”, J. Phys. Chem, 36, pp 2561.
- [14] S. Bloom, (1971) “Band structures of GaN and AlN”, J. Phys. Chem. Solids, 32, pp 2027.
- [15] S. Bloom, G. Harbeke, E. Meier, and I. B. Ortenburger, (1974) “Band Structure and Reflectivity of GaN”, Phys. Status Solidi B, 66, pp 161.
- [16] Z. C. Feng, (2006), “III-Nitride Semiconductor Materials”, World Scientific, Singapore.
- [17] S. J. Pearton, C. R. Abernathy and F. Ren, (2006) “Gallium Nitride Processing for



Electronics, Sensors and Spintronics”, Springer, London.

[18] X. Zhang, P. Kung, A. Saxler, D. Walker and M. Razeghi, (1996) “Observation of room temperature surface-emitting stimulated emission from GaN: Ge by optical pumping”, *J. Appl. Phys* 80, pp 6544.

[19] A. Saxler, P. Kung, X. Zhang, D. Walker, S. M. Ahoujja, W. C. Mitchel, H. R. Vydyanath, and M. Razeghi, (1997) “GaN doped with sulfur”, *Materials Science Forum*, 258, pp 1161.

[20] C. Liu, F. Yun, H. Morkoc, (2005) “Ferromagnetism of ZnO and GaN: a review”, *J. Mat. Sci: Materials in Electronics*, 16, pp 555.

[21] Y.S. Park, (2001) “Wide bandgap III-Nitride semiconductors: opportunities for future optoelectronics”, *Opto-Electronics Review*, 9, pp 117.

[22] G.A. Nemnes and C. Visan, (2013), “Ab initio investigation of spin-filter effects in GaN nanowires with transitional metal impurities”, *Eur. Phys. J. Plus*, 128, pp 131.

[23] Y. Choi, M. Michan, J. L. Johnson, A. Kashefian Naieni, A. Ural, (2012) “Field-emission properties of individual GaN nanowires grown by chemical vapor deposition”, *J. Appl. Phys*, 111, pp 044308.

[24] Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, H. Yan, (2003), “One-Dimensional Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Applications”, *Adv. Mater*, 15, pp 353.

[25] B. Bhushan. (2004), “Handbook of Nanotechnology”, Springer, London.

[26] C. P. Poole Jr., F. J. Owens. (2003), “Introduction to Nanotechnology”, Wiley Interscience, USA.

[27] K. J. Klaubunde. (2001), “Nanoscale Materials in Chemistry”, Wiley Interscience, USA.

[28] C. N. R. Rao, A. Müller, A. K. Cheetham. (2004), “The Chemistry of Nanomaterials, Synthesis, Properties and Application”, Vol. 1, Wiley-VCH, Germany.

[29] Y. Huang, X. Duan, Y. Cui, C. M. Lieber, (2002) “Gallium Nitride Nanowire Nanodevices”, *Nano Lett*, 2, pp 101.

[30] J. Goldberger, R. He, Y. Zhang, S. Lee, H. Yan, H. J. Choi, P. Yang, (2003) “Single-crystal gallium nitride nanotubes”, *Nature*, 422, pp 599.

[31] K. Bao, L. Shi, X Liu and et all, (2010) “Synthesis of GaN Nanorods by a Solid-State Reaction”, Hindawi Publishing: *Journal of Nanomaterials*, 2010, pp 1.

[32] S. Y. Bae, H. W. Seo, J. Park, H. Yang, S. A. Song, (2002) “Synthesis and structure of gallium nitride nanobelts”, *Chem. Phys. Lett*, 365, pp 525.

[33] L. Yang, Z. Zhang, R. Huang, G. Zhang, X. An, (2004) “Synthesis of Single Crystalline GaN Nanoribbons on Sapphire (0001) Substrates”, *Solid State Commun*, 130, pp 769.

- [34] X. Xiang, C. B. Cao, F. L. Huang, R. T. Lv, H. S. Zhu, (2004) "Synthesis and characterization of crystalline gallium nitride nanoribbon rings", *J. Cryst. Growth*, 263, pp 25.
- [35] H. Li, J. Dai, J. Li, S. Zhang et al, (2010), "Electronic Structures and Magnetic Properties of GaN Sheets and Nanoribbons", *J. Phys. Chem*, 114, pp 11390.
- [36] B. Liu, Y. Bando, C. Tang, G. Shen, D. Golberg and F. Xu, (2006) "Wurtzite-type faceted single-crystalline nanotubes", *Appl. Phys. Lett*, 88, pp 093120.
- [37] Y.P. Song, P.W. Wang, X.H. Zhang, D. P. Yu, (2005) "Ferromagnetic GaMnN nanowires with  $T_c$  above room temperature", *Physica B*, 368, pp 16.
- [38] Q. Wang, Q. Sun, and P. Jena, (2005) "Ferromagnetic GaN-Cr Nanowires", *Nano Lett*, 5, pp 1587.
- [39] K. Rezouali and M.A. Belkhir, (2008) "An ab initio Study, of a Model of Single Wall GaN Nanotubes, with Oxygen and Zinc as Impurities: Structural and Electronic Properties", *Acta Physica Polonica A*, 113, pp 713.
- [40] Q. Wang, Q. Sun, P. Jena, (2005) "Ferromagnetism in Mn doped GaN Nanowires", *Phys. Rev. Lett*, 95, pp 167202.
- [41] L. W. Yin, Y. Bando, Y. C. Zhu, M. S. Li, C. C. Tang, D. Golberg, (2005), "Single-crystalline AlN nanotubes with carbon-layer coatings on the outer and inner surfaces via a multiwalled-carbon-nanotube-template-induced route", *Adv. Mater*, 17, pp 213
- [42] V. H. Crespi, M. L. Cohen, and A. Rubio, (1997) "In Situ Band Gap Engineering of Carbon Nanotubes", *Phys. Rev. Lett*, 79, pp 2093
- [43] L. X. Benedict, S. G. Louie, and M. L. Cohen, (1995) "Static polarizabilities of single-wall carbon nanotubes", *Phys.Rev. B*, 52, pp 8541.
- [44] C. Roland, M. B. Nardelli, J. Wang, and H. Guo, (2000) "Dynamic conductance of carbon nanotubes", *Phys.Rev. Lett*, 84, pp 2921.
- [45] M. A. Pimenta, A. Marucci, S. A. Empedocles, M. G. Bawendi, E. B. Hanlon, A. M. Rao, P. C. Eklund, R. E. Smalley, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, (1998) "Raman modes of metallic carbon nanotubes", *Phys. Rev. B*, 58, pp 16016.
- [46] N. Hamada, S. Sawada, A. Oshiyama, (1992) "New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules", *Phys. Rev. Lett*, 68, pp 1579.
- [47] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, (1992) "Electronic structure of chiral graphene tubules", *Appl. Phys. Lett*, 60, pp 2204.
- [48] H. S. Jung, Y. J. Hong, Y. Li, J. Cho, Y. J. Kim and G. C. Yi, (2008) "Photocatalysis Using GaN Nanowires", *ACS Nano*, 2, pp 637.
- [49] S. M. Lee, Y. H. Lee, Y. G. Hwang, (1999) "Stability and electronic structure of GaN nanotubes from density-functional calculations", *Phys. Rev. B*, 60, pp 7788.
- [50] Z. Liliental-Weber, Y. Chen, S. Ruvimov, and J. Washburn, (1997) "Formation Mechanism of Nanotubes in GaN", *Phys. Rev. Lett*, 79, pp 2835.

- [51] B. Xu, A. J. Lu, B. C. Pan, and Q. X. Yu, (2005) “Atomic structures and mechanical properties of single-crystal GaN nanotubes”, *Phys. Rev. B*, 71, pp 125434.
- [52] B. Xu and B. C. Pan, (2006) “Size-dependent electronic and optical properties of GaN nanotubes studied using LDA calculations”, *Phys. Rev. B*, 74, pp 245402.
- [53] Z. Wang, F. Gao, X. Zu, and W. J. Weber. (1971), “One-Dimensional Nanostructures”, Vol. 3, Ch.5, Springer, USA.
- [54] G. Zhou and L. Li, (2012) “Phonon thermal conductivity of GaN nanotubes”, *J. Appl. Phys*, 112, pp 014317.
- [55] L.B. Shi, H. K. Yuan, (2012) “A study on structure and electronic properties of single-wall GaN nanotubes”, *Adv. Mat. Res*, 347, pp 3489.
- [56] J. W. Kang, H. J. Hwang, K. O. Song, W. Y. Choi and K. R. Byun, (2003) “Structures, Nanomechanics, and Disintegration of Single-Walled GaN Nanotubes: Atomistic Simulations”, *J. of the Korean Physical Society*, 43, pp 372.
- [57] U.S. Sharma, R. Shah, C. Pathak and M. Sharma, (2012) “Structural and transport properties of SWGaNNTs: Theoretical study”, *Inter. J. Theo & App Sci*, 4, pp 185.
- [58] B. Chandrasekara, K. A. Narayanankutty, (2012) “Gallium Nitride Nanotube and its Application as Transistors”, *Inter. J. of Computer Applications*, 47, pp 888.
- [59] Y. Guo, X. Yan, Y. Yang, (2009) “First-principles study of narrow single-walled GaN nanotubes”, *Phys. Lett. A*, 373, pp 367.
- [60] S. Hao, G. Zhou, J. Wu, W. Duan, and B. L. Gu, (2004) “Spin-polarized electron emitter: Mn-doped GaN nanotubes and their arrays”, *Phys. Rev. B*, 69, pp 113403.
- [61] Q. Wang, Q. Sun, P. Jena, and Y. Kawazoe, (2006), “Clustering of Cr in GaN nanotubes and the onset of ferrimagnetic order”, 73, pp 205320.
- [62] K. Rezouali and M.A. Belkhir, (2008) “An ab initio Study, of a Model of Single Wall GaN Nanotubes, with Oxygen and Zinc as Impurities: Structural and Electronic Properties”, *Acta Physica Polonica A*, 113, pp 713.
- [63] M. Yanga, J.J Shi, M. Zhang, (2013) “Electronic structures and optical properties of GaN nanotubes with Mg<sub>Ga</sub>- O<sub>N</sub> co-doping”, *Materials Chemistry and Physics*, 138 pp 225.
- [64] C. Hemmingsson, G. Pozina, S. Khromov and B. Monemar, (2011) “Growth of GaN nanotubes by halide vapor phase epitaxy”, *Nanotechnology*, 22 pp 085602.
- [65] M. C. Lu, Y. L. Chueh, L. J. Chen, (2005) “Synthesis and Formation Mechanism of Gallium Nitride Nanotubular Structure”, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 8, pp 153.
- [66] N.F. Mott, (1936) “The Electrical Conductivity of Transition Metals”, *Proc. Roy. Soc.*, 153, pp 699.
- [67] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnár, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova and D. M. Treger, (2001) “Spintronics: A Spin-Based

Electronics Vision for the Future”, *Science*, 294, pp 1488

[68] I. Žutic, J. Fabian and S. D. Sarma, (2004) “Spintronics: Fundamentals and Applications”, *Rev. Mod. Phys*, 76, pp 323.

[69] W. J. M. Naber, S. Faez and W. G. van der Wiel, (2007) “Organic spintronics”, *J. Phys. D: Appl. Phys*, 40, pp 205.

[70] J. M. Kikkawa and D. D. Awschalom, (1998) “Resonant Spin Amplification in n-Type GaAs”, *Phys. Rev.Lett*, 80, pp 4313

[71] J. M. Kikkawa and D. D. Awschalom, (1999) *Nature*, “Lateral drag of spin coherence in gallium arsenide”, 397, pp 139.

[72] S. Datta and B. Das, (1990) “Electronic analog of the electro-optic modulator”, *Appl Phys Lett*, 56, pp 665.

[73] I. Zutic, J. Fabian, and S. Das Sarma, (2004) “Spintronics: Fundamentals and applications”, *Rev. Mod. Phys*, 76, pp 323.

[74] F. Meier and B. P. Zakharchenya. (1984) “Optical Orientation, Modern Problems in Condensed Matter Science”, vol. 8, North-Holland, Amsterdam.

[75] <http://www.chiraltm.physics.at/ChiPrag.htm>

[76] J. Furdyna, (1986) “Diluted magnetic semiconductors”, *J. Appl. Phys*, 64, pp 29

[77] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, and Y. Iye, (1996) “(Ga,Mn)As: A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs”, *Appl.Phys. Lett*, 69, pp 363.

[78] A.V. Esch, L. V. Bockstal, J. de Boeck, G. Verbanck, R. J. Wellman, G. Grietens, R. Bogaerts, F. Herlach, and G. Borghs, (1997) “Interplay between the magnetic and transport properties in the III-V diluted magnetic semiconductor  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ”, *Phys. Rev. B*, 56, pp 13103.

[79] T. Hayashi, M. Tanaka, K. Seto, T. Nishinaga, and K. Ando, (1997) “III–V based magnetic (GaMnAs) /nonmagnetic (AlAs) semiconductor superlattices”, *Appl. Phys. Lett*, 71, pp 1825.

[80] H. Munekata, H. Ohno, S. von Molnar, A. Segmuller, L. L. Chang, and L. Esaki, (1989) “Diluted magnetic III-V semiconductors”, *Phys. Rev. Lett*, 63, pp 1849.

[81] H. Ohno, H. Munekata, T. Penney, S. von Molnar, and L. L. Chang, (1992) “Magnetotransport properties of p-type (In,Mn)As diluted magnetic III-V semiconductors”, *Phys. Rev. Lett*, 68, pp2864.

[82] H. Munekata, A. Zaslavsky, P. Fumagalli, and R. J. Gambino (1993) “Preparation of (In,Mn)As/(Ga,Al)Sb magnetic semiconductor heterostructures and their ferromagnetic characteristics”, *Appl. Phys. Lett*, 63, pp 2929.

[83] H. Ohno, (1998) “Making Nonmagnetic Semiconductors Ferromagnetic”, *Science*, 281, pp 951.

- [84] H. Ohno, (1999) “Properties of ferromagnetic III–V semiconductors”, *J. Magn. Mater.*, 200, pp 110.
- [85] H. Ohno, (2000) “Ferromagnetic III–V heterostructures”, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 18, pp 2039.
- [86] H. Ohno, F. Matsukura, and Y. Ohno, (2002) “Semiconductor spin electronics (Invited)”, *JSAP International*, No. 5,
- [87] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand, (2000) “Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors”, *Science*, 287, pp 1019.
- [88] Numan. Akdogan. (2008), PhD. thesis, “Origin of Ferromagnetism in Oxide-Based Diluted Magnetic Semiconductors”, Ruhr-University Bochum, Germany.
- [89] C. Liu, F. Yun, H. Morkoc, (2005) “Ferromagnetism of ZnO and GaN: a review”, *J. Mat. Sci: Materials in Electronics*, 16, pp 555.
- [90] S. B. Ogale et al, (2003) “High Temperature Ferromagnetism with a Giant Magnetic Moment in Transparent Co-doped  $\text{SnO}_{2-\delta}$ ”, *Phys. Rev. Lett*, 91, pp 077205.
- [91] N. Y. H. Hong, J. Sakai, and A. Hassini, (2004) “Ferromagnetism at room temperature with a large magnetic moment in anatase V-doped  $\text{TiO}_2$  thin films”, *Appl. Phys. Lett*, 84, pp 26022604.
- [92] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, K. H. J. Buschow, (1983) “New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets”, *Phys. Rev. Lett*, 50, pp 2024.
- [93] I. Galanakis, P. Mavropoulos, P. H. Dederichs, (2006) “Electronic structure and Slater-Pauling behaviour in half-metallic Heusler alloys calculated from first principles”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 39, 765.
- [94] S. Ishida, T. Masaki, S. Fujii, S. Asano, (1998) “Theoretical search for half-metallic films of  $\text{Co}_2\text{MnZ}$  ( $Z = \text{Si, Ge}$ )”, *Physica B*, 245, pp 1
- [95] S. Picozzi, A. Continenza, A. J. Freeman, (2002) “ $\text{Co}_2\text{MnX}$  ( $X = \text{Si, Ge, Sn}$ ) Heusler compounds: An ab initio study of their structural, electronic, and magnetic properties at zero and elevated pressure” *Phys. Rev. B*, 66, pp 094421.
- [96] I. Galanakis, P. H. Dederichs, N. Papanikolaou, (2002) “Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys”, *Phys. Rev. B*, 66, pp 174429.
- [97] E. Şaşıoğlu, L. M. Sandratskii, P. Bruno, I. Galanakis, (2005) “Exchange interactions and temperature dependence of magnetization in half-metallic Heusler alloys”, *Phys. Rev. B*, 72, pp 184415.
- [98] H. C. Kandpal, G. H. Fecher, C. Felser, (2007) “Calculated electronic and magnetic properties of the half-metallic, transition metal based Heusler compounds”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 40, pp 1507.
- [99] J. KÅubler, A. R. Williams, C. B. Sommers, (1983) “Formation and coupling of magnetic moments in Heusler alloys”, *Phys. Rev. B*, 28, pp 1745.

- [100] S. Wurmehl, G. H. Fecher, H. C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, H. J. Lin, J. Morais, (2005) “Geometric, electronic, and magnetic structure of  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ : Curie temperature and magnetic moment measurements and calculations”, *Phys. Rev. B*, 72, pp 184434.
- [101] Z. Gercsi, K. Hono, (2007) “Ab initio predictions for the effect of disorder and quaternary alloying on the half-metallic properties of selected  $\text{Co}_2\text{Fe}$ -based Heusler alloys”, *J. Phys: Cond. Matter*, 19, pp 326216.
- [102] F.J. Jedema, A.T. Filip, B. Van Wees, (2001) “Electrical spin injection and accumulation at room temperature in an all-metal mesoscopic spin valve”, *Nature*, 410, pp 345.
- [103] S. Soya, J. Hayakawa, H. Takahashi, K. Ito, C. Yamamoto, A. Kida, H. Asano, M. Matsui, (2002) “Development of half-metallic ultrathin  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  films for spin-transport devices”, *Appl. Phys. Lett*, 80, pp 823.
- [104] S.P. Lewis, P.B. Allen, T. Sasaki, (1997) “Band structure and transport properties of  $\text{CrO}_2$ ”, *Phys. Rev. B*, 55, pp 10253.
- [105] S. M. Watts, S. Wirth, S. von Molnár, A. Barry, J. M. D. Coey, (2000) “Evidence for two-band magnetotransport in half-metallic chromium dioxide”, *Phys. Rev. B*, 61, pp 9621.
- [106] M. Sieberer, J. Redinger, S. Khmelevskiy, P. Mohn, (2006) “Ferromagnetism in tetrahedrally coordinated compounds of I/II-V elements: Ab initio calculations”, *Phys. Rev. B*, 73, pp 024404.
- [107] O. Volnianska, P. Jakubas, P. Boguslawski, (2006) “Magnetism of  $\text{CaAs}$ ,  $\text{CaP}$ , and  $\text{CaN}$  half-metals”, *J. Alloys. Compd*, 423, pp 191.
- [108] K. Sato and H. Katayama-Yoshida, (2000) “Material Design for Transparent Ferromagnets with  $\text{ZnO}$ -based Magnetic Semiconductors”, *Jpn. J. Appl. Phys*, 39, pp 555.
- [109] K. Sato and H. Katayama-Yoshida, (2001) “Stabilization of Ferromagnetic States by Electron Doping in Fe-, Co- or Ni- Doped  $\text{ZnO}$ ”, *Jpn. J. Appl. Phys*, 40, pp 334.
- [110] C. Zener, (1951) “Interaction between the d-Shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure”, *Phys. Rev*, 82, pp 403.
- [111] K. Sato and H. K. Yoshida, (2002) “First principles materials design for semiconductor spintronics”, *Semi. Sci. Tech*, 17, pp 367.
- [112] N. A. Spaldin, (2004) “Search for ferromagnetism in transition-metal-doped piezoelectric  $\text{ZnO}$ ”, *Phys. Rev. B*, 69, pp 125201.
- [113] T. Chanier, M. Sargolzaei, I. Opahle, R. Hayn, and K. Koepf, (2005) “Nearest neighbor exchange in Co- and Mn-doped  $\text{ZnO}$ ”, *cond-mat*, pp 0511050
- [114] C. Zener, (1951) “Interaction between the d Shells in the Transition Metals”, *Phys. Rev*, 81, pp 440.

- [115] C. Zener, (1951) “Interaction between the d-Shells in the Transition Metals. III. Calculation of the Weiss Factors in Fe, Co, and Ni”, *Phys. Rev*, 83, pp 299.
- [116] P. W. Anderson, (1950) “Antiferromagnetism. Theory of Superexchange Interaction”, *Phys. Rev*, 79, pp 350.
- [117] K. Yosida, (1996), “Theory of Magnetism”, Springer, Berlin, Heidelberg.
- [118] M. Getzla, (2008) “Fundamentals of magnetism”, Springer, Berlin Heidelberg.
- [119] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand, (2000) “Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors”, *Science*, 287, pp 1019.
- [120] P. Hohenberg and W. Kohn, (1964) “Inhomogeneous Electron Gas”, *Phys. Rev. B*, 136, pp 864.
- [121] W. Kohn and L. J. Sham, (1965) “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects”, *Phys. Rev*, 140, pp 1133
- [122] D. S. Sholl and J. A. Steckel, (2009) “Density Functional Theory: A Practical Introduction”, John Wiley & Sons, Inc., USA.
- [123] U. Von Barth and L. Hedin, (1972) “A local exchange-correlation potential for the spin polarized case”, *J. Phys. C: Solid State Phys*, 5, pp 1629.
- [124] D. M. Ceperley and B. J. Alder, (1980) “Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method”, *Phys. Rev. Lett*, 45, pp 566.
- [125] J. P. Perdew and A. Zunger, (1981) “Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems”, *Phys. Rev. B*, 23, pp 5048.
- [126] J. P. Perdew and Y. Wang, (1992) “Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy”, *Phys. Rev. B*, 45, pp 13244.
- [127] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, (1997) “Generalized Gradient Approximation Made Simple”, *Phys. Rev. Lett*, 77, pp 3865.
- [128] J. Grotendorst, S. Blugel, D. Marx, (2006), “Computational Nanoscience: Do It Yourself”, Vol. 31, John von Neumann Institute for Computing, pp. 159-194.
- [129] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejon, and D. Sanchez-Portal, (2002) “The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation”, *J. Phys : Condens. Matter*, 14, pp 2745.
- [130] X. Gonze, I. M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G. M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, et al, (2002) “First-principles computation of material properties: the ABINIT software project”, *Comput. Mat. Science*, 25, pp 478.
- [131] Vienna ab-initio simulation package, URL <http://cms.mpi.llnivie.ac.at/lvasp>.
- [132] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz. Wienzk, URL <http://www.wien2k.at>.

- [133] Quantumespresso, URL <http://www.quantum-espresso.org>.
- [134] Openmx, URL <http://www.openmx-square.org>.
- [135] Gaussian, URL <http://www.gaussian.com>.
- [136] Turbomole, URL <http://www.turbomole.com>.
- [137] R.M.Martin,. (2004), “Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods Cambridge university press”, Cambridge (UK).
- [138] G. P. Francis and M. C. Payne, (1990) “Finite basis set corrections to total energy pseudopotential calculations”, J. Phys: Condens. Matter, 2, pp 4395.
- [139] P. Ordejon, (1998) “Order-N tight-binding methods for electronic-structure and molecular dynamics”, Comput. Mater. Sci, 12, pp 157.
- [140] P. Ordejon, E. Artacho, and J. Soler, (1996) “Self-consistent order-N density-functional calculations for very large systems”, Phys. Rev. B, 53, pp 10441
- [141] P. Ordejon, D. A. Drabold, M. P. Grumbach, and R. M. Martin, (1997), Phys. Rev. B 48, 65,453.
- [142] D. Sanchez-Portal, P. Ordejon, E. Artacho, and J. M. Soler, (1997) “Density-functional method for very large systems with LCAO basis sets”, Int. J. Quantum Chem, 65, pp 453.
- [143] N. Troullier and J. Martins, (1991) “Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations”, Phys. Rev. B, 43, pp 1993.
- [144] N. Troullier and J. Martins, (1991) “Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. II. Operators for fast iterative diagonalization”, Phys. Rev. B, 43, pp 8861.
- [145] L. Kleinman and D. Bylander, (1982) “Efficacious Form for Model Pseudopotentials”, Phys. Rev. Lett, 48, pp 1425.
- [146] C. Kittel., (2005), “Introduction to Solid State Physics”, 8<sup>th</sup> edition. John Wiley & Sons, Ltd.,
- [147] H. J. Monkhorst and D. J. Pack, (1976) “Special Points for Brillouin Zone Integrations”, Phys. Rev. B, 13, pp 5188.
- [148] S.T. Strite and H. Morkoç, (1992) “GaN, AlN, and InN: A Review”, Journal of Vacuum Science and Technology, 10, pp 1237.





## Abstract

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

In this work, the electronic and magnetic properties of pure and doped GaN nanotubes with 3d transition metal were studied based on spin polarised density functional theory using the generalized gradient approximation (GGA) with SIESTA code. The calculations have been done on armchair (3,3), (5,5), (7,7), (8,8), (9,9), (10,10), (12,12), (14,14) and zigzag (3,0), (5,0), (7,0), (8,0), (9,0), (10,0), (12,0), (14,0) GaN nanotubes. The results revealed the semiconductors properties of this nanotubes. The electronic structures show that both zigzag and armchair GaN nanotubes are semiconductors with direct and indirect band gap respectively, and in both type of nanotubes the value of band gap increases by increasing tube diameter and the trend of band gap changes in zigzag nanotubes is higher than the armchair nanotubes, but this trend slowdown in higher diameter. The symmetry of density of states indicate lack of magnetic properties of pure nanotubes.

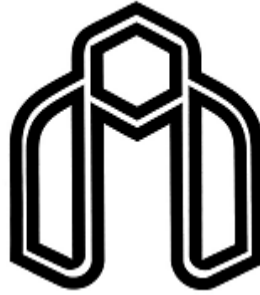
Armchair (3,3), (5,5) and zigzag (5,0), (9,0) GaN nanotubes were doped with transition metals. The spin polarised density of states calculation showed that transition metal doped GaNNTs are diluted magnetic semiconductors. Doping with V, Cr and Mn, in all cases lead to a ferromagnetic properties. Mn showed the most stable ferromagnetic phases and localized magnetic moment for both types of nanotubes. Nanotubes doped with Co and Ni have been shown antiferromagnetic properties in the stable phases, but nanotubes doped with Fe depending on the position of dopant show both ferromagnetic and antiferromagnetic phases. The total generated magnetic moment in structure increased from V to Fe in presence of transition metals and reached to the maximum value in Fe dopant whereas by increasing atomic number, the total magnetic moment reduced from Fe to Ni. Half metallic behavior with %100 spin polarization were observed in the samples doped with Mn. The unique structure of spin-polarized energy levels is primarily

attributed to strong hybridization of 3d transition metal and its nearest-neighbor N-2p orbitals.

The calculated transition metal local magnetic moments and total magnetic moments are compatible with the experimental results. The results of our research can be useful for the experiment upon diluted magnetic semiconductors (DMSs) and systemic investigation in 3d transitional metals. We suggest that doped GaN nanotubes by transition metals would have application potential as a spin polarised electron source for spintronic devices in the future.

**Key words:** GaN nanotubes, Density Functional Theory (DFT), SIESTA code, Diluted Magnetic Semiconductor (DMS), Transition Metal (TM), Half metal.





Shahrood University of Technology

Faculty of Physics

**Study of Electronic and Magnetic properties of Transition metal  
doped GaN nanotubes by means of Density Functional Theory  
approach**

**Mostafa Shabani**

Supervisors

**Dr. Saeed Hessami Pilehrood**

**Dr. Tayebah Movlarooy**

**August**

**2014**