





دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده : فیزیک

گروه : حالت جامد

عنوان:

مطالعه‌ی آثار آرایش عناصر واسطه بر خواص الکترونی و مغناطیسی
ترکیبات نیمرساناهای گروه III-V

دانشجو :

ابراهیم منصوری

اساتید راهنما :

دکتر مرتضی ایزدی فرد

دکتر محمد ابراهیم قاضی

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

تیرماه ۱۳۸۹

دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده: فیزیک

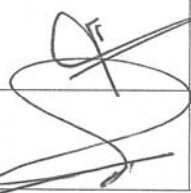
پایان نامه ارشد آقای ابراهیم منصوری


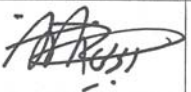

تحت عنوان:

مطالعه آثار آرایش عناصر واسطه روی خواص الکتریکی و مغناطیسی ترکیبات نیمرسانای گروه III-V

در تاریخ ۸۹/۴/۳۰ توسط کمیته تخصصی زیر جهت اخذ مدرک کارشناسی ارشد مورد ارزیابی و با

درجه عالی مورد پذیرش قرار گرفت.

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

امضاء	نماینده تحصیلات تکمیلی	امضاء	اساتید داور:
	نام و نام خانوادگی: دکتر حسین توکلی عنبران		نام و نام خانوادگی: دکتر جهانفر ابویی
			نام و نام خانوادگی: دکتر حمید هراتی زاده
			نام و نام خانوادگی:
			نام و نام خانوادگی:

تقدیم به

خانواده‌ام

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

تشکر و قدردانی

اکنون که در سایه الطاف پروردگار، دوره‌ای دیگر از زندگی تحصیلی‌ام را به پایان می‌رسانم، قدردانی از کسانی که مرا در این امر یاری نموده‌اند، وظیفه‌ای بزرگ است. از اساتید راهنمای خود، دکتر مرتضی ایزدی‌فرد و دکتر محمدابراهیم قاضی که با راهنمایی، دلسوزی و حمایت‌هایشان، امید به ادامه و پیمودن مسیری نو را در بنده ایجاد کردند، کمال تشکر و قدردانی را دارم. همچنین از استاد محترم و بزرگوارم دکتر ابویی، که با راهنمایی‌ها و انتقال تجربیات گرانقدرشان، این مسیر را هموارتر کردند، نیز سپاسگزارم.

در پایان از زحمات بی‌دریغ دوست خوبم آقای مهدی سلیمانی و همچنین عزیزانی که در این تحقیق مرا یاری نمودند، نهایت قدردانی را دارم.

امیدوارم که مطالعه این نوشته در آینده، تداعی خاطراتی به‌یادماندنی باشد، از همه دوستان این مقطع و در کنار آن‌ها.

تعهد نامه

اینجانب ابراهیم منصوری دانشجوی دوره کارشناسی ارشد فیزیک - حالت جامد دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه مطالعه‌ی آثار آلایش عناصر واسطه بر خواص الکترونی و مغناطیسی ترکیبات نیمرساناهای گروه III-V تحت راهنمایی دکتر مرتضی ایزدی فرد و دکتر محمد ابراهیم قاضی متعهد می‌شوم:

- 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 درج شده در پایان نامه تا کنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد و مقالات مستخرج با نام «دانشگاه صنعتی شاهرود» و یا «Shahrood University of Technology» به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در بدست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تاثیرگذار بوده‌اند در مقالات مستخرج از پایان نامه 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:

ماکلیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه‌های رایانه‌ای، نرم‌افزارها و تجهیزات ساخته شده) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد. 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 نمی‌باشد.

چکیده

نظریه تابعی چگالی بستر نظری ارزشمندی را برای مطالعه‌ی خواص گستره‌ی وسیعی از مواد با ویژگی‌های متنوع فراهم آورده است و استفاده از دسته معادلات تک ذره‌ای کوهن - شم از مهم‌ترین راهکارهای موجود برای کاربردی کردن این نظریه است. در این پایان‌نامه، در فصل اول به طور اجمالی در مورد صنایع اسپینترونیک و کاربرد آن مطالبی ارائه گردیده است و سپس در فصل دوم خواص عمومی و فیزیکی مواد مطالعه شده در این کار بررسی شده است. در فصل سوم به نظریه تابعی چگالی و چگونگی مطالعه سیستم‌های غیرمغناطیسی توسط این نظریه پرداخته ایم و نهایتاً با تعمیم نظریه تابعی چگالی به سیستم‌های مغناطیسی، معادلات تک ذره کوهن - شم برای چنین سیستم‌هایی بدست آمده است. در فصل‌های چهارم و پنجم به بررسی خواص مغناطیسی، الکترونی و ساختاری مواد مورد نظر و مقایسه آن با نتایج کارهای دیگران پرداخته شده است. مواد مورد مطالعه در این تحقیق از ترکیبات گروه III-N که دارای گاف نواری پهن می‌باشد (GaN, AlN)، انتخاب شده است که با درصد‌های مختلفی از اتم‌های مغناطیسی Cr, Mn و Fe آلاینده شده‌اند.

در این کار برای انجام محاسبات از کد محاسباتی PWscf استفاده شده است. در فصل چهارم در مورد این کد محاسباتی و قابلیت‌های آن توضیحاتی ارائه شده است.

کلیدواژه: اسپینترونیک، نیمرساناهای مغناطیسی رقیق شده (DMSs)، نظریه تابعی چگالی، خواص مغناطیسی، فرومغناطیس نیم - فلزی، رفتار نیم - فلزی

لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

۱. E. Mansouri, M. Izadifard, M. E. Ghazi, (۲۰۱۰). " *The effect of d-orbital electrons on magnetic and electronic properties of TM-doped GaN*", International Conference on Nanoscale Magnetism (ICNM-۲۰۱۰), Turkey

۲. منصورى، ابراهيم؛ قاضى، محمد ابراهيم؛ ايزدى فرد، مرتضى. (۱۳۸۹) " مطالعه‌ی نظری خواص مغناطیسی نیم‌رسانای گاف نواری پهن *AlN* آرایش یافته با *Cr* و *Mn* "، کنفرانس سالانه فیزیک ایران، همدان.

فهرست مطالب

فصل اول: مقدمه

۱ - ۱	اسپینترونیک	۲
۲ - ۱	نیمرساناهای مغناطیسی رقیق شده	۴
۳ - ۱	کاربرد نیمرساناها در صنایع اسپینترونیک	۶
۴ - ۱	مروری بر کارهای عملی انجام گرفته روی DMS ها	۸
۱ - ۴ - ۱	AlN:Cr	۸
۲ - ۴ - ۱	GaN:Mn	۱۲

فصل دوم: بررسی بعضی از نیمرساناهای خالص ترکیبی گروه III-V

۱ - ۲	مقدمه	۱۶
۲ - ۲	بررسی خواص AlN	۱۶
۱ - ۲ - ۲	ساختار بلوری	۱۷
۲ - ۲ - ۲	خواص ساختاری و الکترونی	۱۹
۳ - ۲ - ۲	خواص فیزیکی و عمومی	۲۰
۳ - ۲	بررسی خواص نیمرسانای GaN	۲۰
۱ - ۳ - ۲	ساختار بلوری	۲۱
۲ - ۳ - ۲	خواص ساختاری	۲۴
۳ - ۳ - ۲	خواص فیزیکی و عمومی	۲۵

فصل سوم: نظریه تابعی چگالی

۱ - ۳	نظریه تابعی چگالی	۲۸
۱ - ۱ - ۳	سیستم های بس ذره ای	۲۸
۲ - ۱ - ۳	تقریب بورن - اینهایمر	۲۹
۳ - ۱ - ۳	تقریب الکترون مستقل	۳۱
۴ - ۱ - ۳	قضایای هوهنبرگ - کوهن	۳۲
۵ - ۱ - ۳	رهیافت کوهن - شم	۳۳
۲ - ۳	اسپین	۳۹
۳ - ۳	تعمیم اسپینی نظریه تابعی چگالی	۴۰
۱ - ۳ - ۳	معادلات تک ذره ای کوهن - شم برای مغناطش هم خط	۴۲
۴ - ۳	روش های حل معادلات تک ذره ای کوهن - شم	۴۵
۱ - ۴ - ۳	امواج تخت	۴۷

۴۹ انرژي قطع ۲ - ۴ - ۳
۵۰ شبه پتانسيل ۵ - ۳
۵۲ مراحل توليد شبه پتا نسيل ۱ - ۵ - ۳
۵۵ واپوشاني شبه پتانسيل ۲ - ۵ - ۳

فصل چهارم: بررسی خواص ساختاری و الکترونی نیمرساناهای خالص GaN و AlN

۵۹ ۱ - ۴ آشنایی مقدماتی با کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو
۶۱ ۴ - ۱ - ۱ توانایی های زیر برنامه های کوانتوم اسپرسو
۶۱ ۴ - ۱ - ۲ توانایی های زیر برنامه ی PWscf
۶۱ ۴ - ۱ - ۲ - ۱ محاسبات حالت پایه با استفاده از نظریه تابعی چگالی
۶۱ ۴ - ۱ - ۲ - ۲ بررسی ویژگی های پاسخ با استفاده از نظریه اختلالی تابعی چگالی
۶۲ ۴ - ۱ - ۲ - ۳ محاسبات دینامیک ملکولی ابتدا به ساکن
۶۶ ۴ - ۲ بررسی خواص ساختاری و الکترونی GaN و AlN
۶۶ ۴ - ۲ - ۱ بهینه سازی پارامترهای ورودی مورد نیاز برای انجام محاسبات
۶۷ ۴ - ۲ - ۱ - ۱ بهینه سازی انرژي قطع
۶۸ ۴ - ۲ - ۱ - ۲ بهینه سازی تعداد نقاط k در منطقه اول بریلوئن
۶۹ ۴ - ۲ - ۲ محاسبه پارامتر تعادلی شبکه
۷۱ ۴ - ۲ - ۳ محاسبه ساختار نواری
۷۳ ۴ - ۲ - ۴ محاسبه چگالی حالات
۷۸ نتیجه گیری

فصل پنجم: بررسی خواص ساختاری و مغناطیسی نیمرساناهای مغناطیسی رقیق شده

۸۰ ۵ - ۱ بهینه سازی محاسبات به منظور بررسی خواص DMS ها
۸۰ ۵ - ۱ - ۱ بهینه سازی پارامترهای ورودی
۸۱ ۵ - ۱ - ۲ انتخاب جایگاه مناسب برای آرایش مواد مغناطیسی
۸۲ ۵ - ۱ - ۳ بهینه سازی پارامترهای شبکه در نمونه های آرایش یافته
۸۳ ۵ - ۱ - ۳ - ۱ بررسی ثابت های شبکه AIN:TM
۸۴ ۵ - ۱ - ۳ - ۲ بررسی ثابت های شبکه GaN:TM
۸۴ ۵ - ۲ شکل گیری اوربیتال d اتم های ناخالصی در نیمرسانای میزبان
۸۷ ۵ - ۳ خواص مغناطیسی و چگالی حالات نیمرساناهای آرایش یافته
۸۸ ۵ - ۳ - ۱ بررسی خواص مغناطیسی نیمرساناهای AIN:TM
۸۸ ۵ - ۳ - ۱ - ۱ فاز پایدار حالت پایه AIN:TM
۹۰ ۵ - ۳ - ۱ - ۲ بررسی چگالی حالات و رفتار مغناطیسی AIN:TM

۹۷.....	۲-۳-۵ بررسی خواص مغناطیسی نیمرساناهای GaN:TM
۹۷.....	۱-۲-۳-۵ بررسی فاز پایدار حالت پایه GaN:TM
۹۸.....	۲-۲-۳-۵ بررسی چگالی حالات و رفتار مغناطیسی GaN:TM
۱۰۲.....	نتیجه گیری
۱۰۳.....	پیوست
۱۰۵.....	فهرست منابع

فهرست اشکال

فصل اول

- شکل (۱ - ۱): دمای کوری محاسبه شده بعضی از نیم رساناهای مغناطیسی بر حسب گاف نواری و مقایسه آن با مقادیر تجربی ... ۷
- شکل (۲ - ۱): وابستگی پارامتر شبکه C به غلظت اتم ناخالصی ۹
- شکل (۳ - ۱): منحنی پسماند در دو دمای ۵ و ۳۰۰ K برای غلظت ۵٪ اتم Cr ۱۰
- شکل (۴ - ۱): تغییرات وادارندگی مغناطیسی و ممان مغناطیسی به ازای اتم Cr بر حسب غلظت Cr در دمای ۳۰۰ K ۱۱
- شکل (۵ - ۱): داده‌های مقاومت ورقه‌ای ترابرد مغناطیسی مربوط به لایه‌های GaN:Mn رشد یافته به روش MBE با غلظت ۷٪ Mn ۱۳
- شکل (۶ - ۱): (الف) منحنی M - H برای GaN:Mn که به روش MBE رشد داده شده است، (ب) منحنی M - T برای GaN:Mn و (ج) نمودار M - H که به صورت تابعی از غلظت Mn رسم شده است ۱۴

فصل دوم

- شکل (۱ - ۲): (الف) ساختار شش گوشه ورتسایت که از دو زیر شبکه شش گوشه تشکیل شده است. بردارهای t_i بردار انتقال اولیه و نقاط انتهایی بردارهای پایه، d_i در شکل مشخص است. (ب) یک سلول واحد که از دو ملکول تشکیل شده است ۱۸
- شکل (۲ - ۲): ساختار نواری AlN که با روش محاسباتی هارتری - فوک بدست آمده است ۱۹
- شکل (۳ - ۲): سلول واحد ساختار ورتسایت GaN ۲۲
- شکل (۴ - ۲): وابستگی دمایی پارامترهای شبکه GaN ۲۳
- شکل (۵ - ۲): ساختار نواری GaN که با استفاده از روش شبه پتانسیل تجربی رسم شده است ۲۴
- شکل (۶ - ۲): منطقه بریلوئن در فضای وارون برای ساختار ورتسایت ۲۴

فصل سوم

- شکل (۱ - ۳): نمایی از جایگزینی تابع موج الکترونی واقعی و پتانسیل اصلی مغزی توسط شبه تابع موج $\varphi^{PS}(r)$ و شبه پتانسیل $V^{PS}(r)$ ۵۲
- شکل (۲ - ۳): نمای از تابع موج واقعی (خط پر) و شبه تابع موج (خط چین). همان گونه که مشاهده می شود شعاع ناحیه مغزی در حوالی بیرونی ترین تابع موج اصلی قرار گرفته است ۵۷

فصل چهارم

- شکل (۴ - ۱): بهینه‌ی انرژی قطع برای الف) AlN و ب) GaN..... ۶۸
- شکل (۴ - ۲): بهینه‌ی تعداد نقاط k در هر راستا در فضای وارون برای الف) AlN و ب) GaN..... ۶۹
- شکل (۴ - ۳): الف) بهینه‌ی ثابت شبکه a و ب) بهینه‌ی نسبت c/a برای AlN..... ۷۰
- شکل (۴ - ۴): الف) بهینه‌ی ثابت شبکه a و ب) بهینه‌ی نسبت c/a برای GaN..... ۷۰
- شکل (۴ - ۵): مسیر انتگرال گیری در منطقه اول بریلونن برای محاسبات ساختار نواری ساختار ورتسایت..... ۷۱
- شکل (۴ - ۶): ساختار نواری نیمرسانای AlN..... ۷۲
- شکل (۴ - ۷): ساختار نواری نیمرسانای GaN..... ۷۲
- شکل (۴ - ۸): چگالی حالات کلی برای الف) AlN و ب) GaN..... ۷۴
- شکل (۴ - ۹): چگالی حالات کلی و جزئی با اسپین بالا مربوط به AlN و اتم N..... ۷۵
- شکل (۴ - ۱۰): چگالی حالات کلی و جزئی با اسپین بالا مربوط به AlN و اتم Al..... ۷۶
- شکل (۴ - ۱۱): چگالی حالات کلی و جزئی با اسپین بالا مربوط به GaN و اتم N..... ۷۷
- شکل (۴ - ۱۲): چگالی حالات کلی و جزئی اسپین بالا مربوط به GaN و اتم Ga..... ۷۷

فصل پنجم

- شکل (۵ - ۱): شکافتگی اوربیتال d در اثر میدان بلوری در یک شبکه با تقارن چهاروجهی..... ۸۵
- شکل (۵ - ۲): شکل گیری شماتیک اوربیتال $3d$ فلزات واسطه‌ی آلیش یافته در نیمرساناها III-N (GaN) در حالتی که توابع موج در یک تقارن چهاروجهی (T_d) تقسیم بندی شده اند..... ۸۵
- شکل (۵ - ۳): موقعیت حالت های $3d\epsilon$ اتم ناخالصی ($d_{(xy)}$, $d_{(yz)}$, $d_{(zx)}$) و حالت های $3d\gamma$ در نوار ظرفیت و گاف نواری نیمرسانای میزبان..... ۸۶
- شکل (۵ - ۴): چگالی حالات مربوط به AlN:Cr (الف): برای درصد آلیش ۳/۱۲۵٪ و ب): ۶/۲۵٪ اتم Cr..... ۹۱
- شکل (۵ - ۵): چگالی حالات مربوط به AlN:Mn (الف): ۳/۱۲۵٪ اتم ناخالصی و ب): ۶/۲۵٪ آلیش Mn..... ۹۱
- شکل (۵ - ۶): چگالی حالات مربوط به AlN:Fe برای ۳/۱۲۵٪ آلیش Fe در فاز فرومغناطیس..... ۹۵
- (۵ - ۷): الف) چگالی حالات مربوط به AlN:Fe برای ۶/۲۵٪ ناخالصی Fe و چگالی حالات جزئی دو اتم Fe و ب) چگالی حالات کلی فاز آنتی فرومغناطیس AlN:Fe..... ۹۵
- شکل (۵ - ۸): چگالی حالات مربوط به GaN:Cr (الف) برای ۳/۱۲۵٪ ناخالصی و ب) و ۶/۲۵٪ ناخالصی..... ۹۹

شکل (۵ - ۹): چگالی حالات مربوط به GaN:Mn. الف) برای ۳/۱۲۵٪ ناخالصی و ب) برای ۶/۲۵٪ ناخالصی ۹۹

شکل (۵ - ۱۰): الف) چگالی حالات فاز فرومغناطیس GaN:Fe به ازای ۳/۱۲۵٪ آلیش Fe و ب) فاز آنتی فرومغناطیس GaN:Fe به همراه چگالی حالات جزئی اوربیتال d دو اتم Fe در این فاز ۱۰۱

فهرست جداول

فصل دوم

- جدول (۲ - ۱): بعضی از کمیت های فیزیکی بدست آمده برای AIN..... ۲۰
- جدول (۲ - ۲): مقادیر بعضی از پارامترهای فاز ورتسایت GaN..... ۲۳
- جدول (۲ - ۳): مقایسه بعضی از خواص نیمر ساناهاى III-N در مقایسه با GaN..... ۲۵

فصل چهارم

- جدول (۴ - ۱): مقایسه مقادیر تجربی و تئوری ثابت های شبکه AIN و GaN با مقادیر بدست آمده در این تحقیق..... ۷۱

فصل پنجم

- جدول (۵ - ۱): مقادیر انرژی کل سیستم و ممان مغناطیسی کل به ازای یک اتم مغناطیسی در جایگاههای ممکن..... ۸۱
- جدول (۵ - ۲): بعضی از مشخصات اتم های تشکیل دهنده ترکیبات مورد مطالعه..... ۸۲
- جدول (۵ - ۳): مقادیر ثابت شبکه محاسبه شده بعد از آرایش اتم مغناطیسی در نیمرسانای میزبان..... ۸۳
- جدول (۵ - ۴): انرژی سیستم در حالت های مغناطیسی مختلف و ممان مغناطیس کل سیستم به ازای یک اتم ناخالصی..... ۸۸
- جدول (۵ - ۵): مقایسه انرژی حالات پایه AIN:TM در حالت های مغناطیسی متفاوت..... ۸۹
- جدول (۵ - ۶): بعضی از پارامترهای محاسبه شده از چگالی حالات ترکیبات AIN:TM..... ۹۳
- جدول (۵ - ۷): انرژی سیستم در حالت های مغناطیسی مختلف و ممان مغناطیس کل سیستم به ازای یک اتم ناخالصی برای GaN:TM..... ۹۷
- جدول (۵ - ۸): مقایسه انرژی حالات پایه AIN:TM در حالت های مغناطیسی متفاوت..... ۹۷
- جدول (۵ - ۹): بعضی از پارامترهای محاسبه شده از چگالی حالات ترکیبات GaN:TM..... ۱۰۰

فصل اول

مقدمه

۱-۱ اسپینترونیك

۲-۱ نیمرساناهای مغناطیسی رقیق شده

۳-۱ کاربرد نیمرساناها در صنایع اسپینترونیك

۴-۱ مروری بر کارهای تجربی انجام شده روی DMS ها

$AlN:Cr$ ۱-۴-۱

$GaN:Mn$ ۲-۴-۱

۱-۱ اسپینترونیک^۱

یکی از زمینه‌هایی که امروزه در گستره‌ی مرزهای علم و فناوری، مورد علاقه وسیع محققان قرار گرفته است، استفاده از ترکیباتی با خواص مغناطیسی به منظور حصول کارایی بهتر و کاربری متنوع تر در ساخت قطعات و ابزارهای الکترونیکی و فوتونیک‌ی مانند لیزرها، ترانزیستورهای اسپینی توان پایین، قطعات الکتریکی و مغناطیسی مجتمع (تراشه)^۲ و سنسورهای مغناطیسی^۳ می باشد. از چند دهه‌ی قبل تا کنون این گونه فعالیت‌ها تحت نام مغناطوالکترونیک^۴ شناخته می شوند. با توجه به اینکه منشأ اصلی مغناطش در مواد مطرح در این شاخه از علم، اسپین الکترون است لذا امروزه نام جدیدتر اسپینترونیک، که از ترکیب اسپین و الکترونیک تشکیل شده، برای آن به کار می رود.

هدف اصلی در مطالعات اسپینترونیک، کنترل و بکارگیری اسپین الکترون‌ها علاوه بر بار آنها است و چشم اندازه‌های امیدوار کننده آن عبارت از ساخت حافظه‌های غیر فرار^۵ سریع، افزایش سرعت پردازش اطلاعات، کاهش توان مصرفی و افزایش پکیدگی مدارهای مجتمع و در نتیجه برداشتن گام‌های بلند در توسعه‌ی فناوری گسترده‌ی میکروالکترونیک است. ترکیبات نیم‌رسانایی که در صنعت اسپینترونیک مورد استفاده قرار می گیرند باید اولاً تکنولوژی مورد نیاز برای تولید آنها وجود داشته باشد و ثانیاً دارای دمای گذاری (دمای کوری^۶) در حدود دمای اتاق باشند.

در اینجا کلمه اسپین به دو مفهوم به کار می رود:

۱. گشتاور مغناطیسی ذاتی تک الکترون که دارای مقدار کوانتومی $-g \mu_B \hbar / 2$ است (μ_B ثابت

مغناطش بوهر و g ضریب ژبرو مغناطیسی الکترون است).

۲. مغناطش متوسط یک مجموعه‌ی الکترونی (نظیر یک جریان الکتریکی).

^۱ . Spintronics

^۲ . Integrated magnetic/electronic devices

^۳ . Magnetic sensors

^۴ . Magneto-electronic

^۵ . Nonvolatile memory

^۶ . Curie temperature

در عمل به کارگیری هر دوی این وجوه و کنترل آنها از اهداف صنعت اسپینترونیک بشمار می رود. به عبارت دیگر از یک جهت تلاش می شود تا سیستم هایی توسعه یابند که محور کارایی آنها بر اساس اسپین تک الکترون ها باشد و از سوی دیگر ابزارهایی مطالعه می شوند که بر پایه جریان های مغناطیده ای از الکترون ها (جریان های قطبیده اسپینی) کار می کنند. در مطالعات سیستم هایی که با جریان های قطبیده کار می کنند سه مسأله ای اساسی وجود دارد که عبارتند از ایجاد، کنترل و آشکارسازی مغناطش. امید زیادی وجود دارد که اگر تزریق و آشکارسازی اسپین (مغناطش) در دماهای نزدیک به دمای اتاق و بالاتر از آن کنترل شود، مکانیسم عمل اسپین حامل ها در الکترونیک و فوتونیک برای ما قابل فهم گردد. گام اول یافتن راهی مناسب برای مغناطیده کردن یک سیستم است و یکی از راهکارهای مهم ارائه شده برای این منظور وارد کردن جریان های مغناطیده از یک ماده ی فرومغناطیس به درون سیستم مورد نظر (ماده میزبان) است که اصطلاحاً تزریق اسپین^۱ نامیده می شود [۱,۲]. با توجه به این که یک نیمرسانا می تواند به عنوان یک قطعه ی اپتوالکترونیکی یا اسپینترونیکی مورد استفاده قرار گیرد، تزریق اسپین در این مواد به طور تجربی و نظری مورد مطالعه ی گسترده ای قرار گرفته است. محوریت این مطالعات مرزهای مشترک فرومغناطیس/نیمرسانا می باشد که در آن ماده فرومغناطیس، منبع جریان قطبیده ی اسپینی و ماده نیمرسانا (ماده میزبان) به منظور قطبیده شدن بکار می رود و بازدهی این ماده برای تزریق اسپین مورد ارزیابی قرار می گیرد. هرچند به تازگی موفقیت و کارآمدی تزریق اسپین از یک فلز مغناطیسی به یک نیمرسانای میزبان حتی در دمای اتاق از طریق یک انتقال بالستیک^۲ (پدیده تونل زنی و سد شاتکی^۳) گزارش شده است [۳]. توجه به این حقیقت که کاربردی شدن قطعات اسپینترونیک نیازمند استفاده از نیمرساناهای با دمای گذار بالا است، از چالش های پیش روی این صنعت می باشد. بدین منظور در

^۱ . Spin injection

^۲ . Ballistic transport

^۳ . Schottky barriers and tunneling

حال حاضر طیف وسیعی از مواد فرومغناطیس مورد کاوش قرار گرفته اند و پژوهشگران همواره در تلاش برای طراحی و یافتن مواد فرومغناطیس مناسب تر و سازگارتر با نیمرساناهای موجود هستند. پس از تزریق اسپین، میزان پایداری و نیز روش کنترل و آشکارسازی مغناطش سیستم های قطبیده حائز اهمیت است. میزان پایداری مغناطش یک سیستم بستگی مستقیم به زمان نوعی واهلش اسپینی^۱ دارد. منظور از واهلش اسپینی، مستهلک شدن مغناطش یک مجموعه ی الکترونی در طول زمان در اثر نفوذ در یک ماده دیگر است. در موضوع کنترل مغناطش، مباحثی نظیر فیلترهای اسپینی و میدان مغناطیسی خارجی مطرح می شوند و در باب آشکارسازی آن، قطعاتی نظیر دیوهای اسپینی و اثر مغناطومقاومت بزرگ^۲ (GMR) مورد مطالعه قرار می گیرند [۴،۲]. با توجه به اینکه خواص مغناطیسی نیمرساناهای فرومغناطیسی در بسیاری از موارد تابعی از غلظت حامل ها می باشد، این امکان وجود دارد که به واسطه میدان قطع ساختار ترانزیستورها^۳ یا تحریک نوری، چگالی حامل ها را تغییر دهیم و در نتیجه به صورت الکتریکی و اپتیکی مغناطش را کنترل کنیم. در دهه اخیر تحقیقات گسترده ای در خصوص بررسی مکانیزم تزریق اسپینی، خواص مغناطیسی و مواد مغناطیسی و همچنین کاربرد قطعات اسپینترونیکی در حال انجام می باشد [۳].

۱-۲ نیمرساناهای مغناطیسی رقیق شده^۴

معمولاً نیمرساناهایی که بیشتر در صنعت استفاده می شوند و برای استفاده در قطعات الکترونیکی مورد توجه هستند خاصیت مغناطیسی ندارند. اگرچه در نیمرساناهایی که بر پایه ی اتم های مغناطیسی گروه خاکی های کمیاب شکل می گیرند مانند $\text{EuO} (T_C=129 \text{ K})$ و $\text{EuS} (T_C=16/5 \text{ K})$ و همچنین در ترکیبات کروم دار از قبیل CdCr_2S_4 و CdCr_2Se_4 و منگنیت ها $(\text{La, X})\text{MnO}_4$ خاصیت مغناطیسی مشاهده شده است، اما با توجه به دشوار بودن رشد و نیز دمای کوری پایین آنها کاربرد

^۱ . Spin relaxation

^۲ . Giant Magneto Resistance(GMR)

^۳ . Field-gating of transistor structures

^۴ . Diluted Magnetic Semiconductors(DMSs)

چندانی در صنعت ندارند. امروزه با پیشرفت علم و تکنولوژی، محققین توانسته اند با تزریق مقادیر اندکی از یک اتم مغناطیسی (مانند فلزات واسطه Cr ، Mn ، Fe ، Co...) در نیمرساناهای غیر مغناطیسی میزبان، ترکیباتی تولید کنند که خاصیت مغناطیسی از خود نشان می دهند؛ چنین ترکیباتی را اصطلاحاً نیمرساناهای مغناطیسی رقیق شده (DMS) می گویند.

تزریق یک ناخالصی به یک نیمرسانا را اصطلاحاً آلیش^۱ می گویند. برای مثال وقتی در GaAs به جای یک اتم سه ظرفیتی Ga، یک اتم چهار ظرفیتی Si جانشین شود یک الکترون اضافی (ناخالصی باردار) در نوار رسانش عنصر میزبان وارد کرده ایم. در صورتی که این اتم با یک اتم دو ظرفیتی مثل Zn جایگزین شود اتم جایگزین شده یک حفره در نوار ظرفیت عنصر میزبان ایجاد می کند.

به طریق مشابه هنگامی که در یک نیمرسانای غیرمغناطیسی (که در حالت عادی از نظر اسپینی خنثی می باشد و تعداد اسپین‌های بالا و پایین برابر دارد) یک اتم مغناطیسی، که دارای اسپین خالص غیر صفر است، جایگزین یکی از اتم‌های Ga یا As شود، نیمرسانای میزبان از لحاظ اسپینی قطبیده^۲ می شود و یک جهت اسپینی خالص در نیمرسانا بوجود می آید. باید دقت کرد که یک یون مغناطیسی اصولاً روی تعداد حامل‌های بار اثری ندارد و تنها باعث پیدایش یک اسپین خالص جایگزیده در ماده نیمرساناهای میزبان می شود.

فلزات واسطه مرسوم که اوربیتال ۳d آنها در حال پر شدن است مانند Cr، Mn، Fe، Co، Ni و همچنین عناصر خاکی‌های کمیاب که اوربیتال ۴f در حال پر شدن دارند، نظیر Er، Gd، Eu، عناصری هستند که می توانند به عنوان اتم‌های مغناطیسی در DMS ها مورد استفاده قرار گیرند. بنابراین DMS ها را می توان آلیاژی از نیمرساناهای غیر مغناطیسی و عناصر مغناطیسی در نظر گرفت که کاربردهای قابل توجهی در ساخت قطعات اپتوالکترونیکی دارند.

^۱ . Doping

^۲ . Spin polarized

۱-۳ کاربرد نیمرساناها در صنایع اسپینترونیک

برای انتخاب یک نیمرسانا به عنوان ماده میزبان جهت تزریق اسپین باید توجه شود که ماده فرومغناطیس حاصل از تزریق اسپین، حالت مغناطیسی خود را در دماهای مورد استفاده (معمولاً دمای محیط) حفظ کند و همچنین ماده مورد نظر در صورتی که تکنولوژی ساخت آن وجود داشته باشد ماده‌ای قابل کاربرد باشد.

در ابتدا در دهه‌های ۷۰ و ۸۰ میلادی برای تولید DMS ها، از نیمرساناهای مرکب گروه II-VI استفاده شد [۵] و سپس با توجه به محبوبیت ترکیبات نیمرسانای گروه III-V و کاربردهای آنها در ساخت قطعات اپتوالکترونیکی به مطالعه و تحقیق برای استفاده از این ترکیبات در تولید DMS ها پرداخته شده است. به عنوان مثال با توجه به کاربردهای گسترده‌ی نیمرسانای GaAs در ساخت دیودهای نور گسیل مادون قرمز^۱، لیزرها و قطعات الکترونیکی پر سرعت و همچنین کاربرد نیمرسانای InAs در ساخت سنسورهای مغناطیسی، قابلیت این ترکیبات در تولید DMS های (Ga,Mn)As و (In,Mn)As نیز مورد بررسی قرار گرفته است. در همین راستا برای دو نمونه ذکر شده که به روش روآرستی پرتو مولکولی^۲ رشد داده شده اند، بالاترین دمای کوری گزارش شده به ترتیب 110 K و 35 K می باشد [۳].

تنوع قابل توجه بلورهای میزبان و نیز انواع مختلف اتم های مغناطیسی و میزان آرایش آنها در مواد میزبان و اندازه گاف نواری متفاوت آنها، برهمکنش های مختلف مغناطیسی را به وجود می آورد. با توجه به بزرگی انرژی گاف، ترکیبات نیمرسانای میزبان مورد استفاده در تولید DMS را می توان به دو دسته با گاف نواری بزرگ^۳ و گاف نواری کوچک^۴ تقسیم کرد. محاسبات نظری و نیز نتایج تجربی نشان می دهد، هنگامی که مواد با گاف نواری بزرگ با عناصر واسطه آرایش می یابند

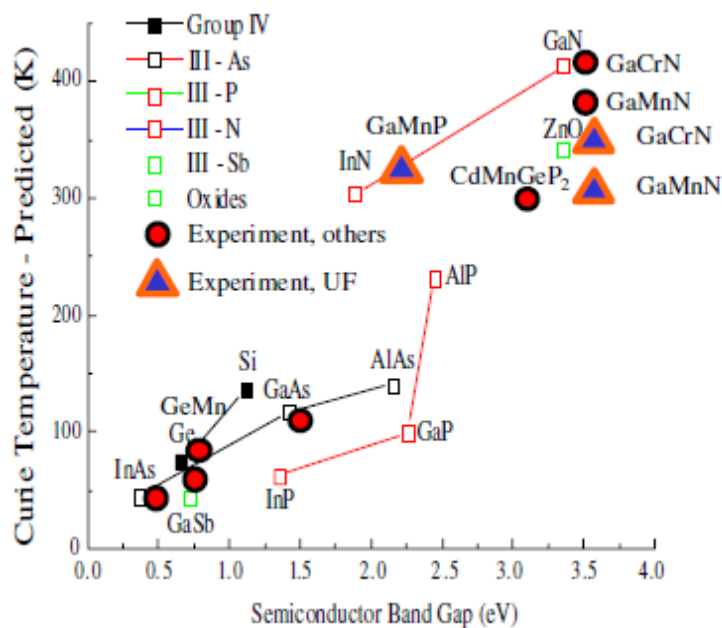
^۱ . Infrared Light Emitting Diodes (Infrared LED)

^۲ . Molecular beam epitaxy (MBE)

^۳ . Wide band gap

^۴ . Narrow band gap

دمای کوری بالاتری را دارا خواهند بود [۶]. شکل (۱ - ۱) رابطه دمای کوری با گاف نواری را برای گروهی از نیمرساناهای ترکیبی متداول نشان می دهد.



شکل (۱ - ۱): دمای کوری محاسبه شده بعضی از نیمرساناهای مغناطیسی بر حسب گاف نواری و مقایسه آن با مقادیر تجربی [۶].

همان گونه که در شکل (۱ - ۱) دیده می شود GaN دارای بیشترین گاف نواری و متعاقباً دارای بیشترین دمای کوری گزارش شده در بین نیمرساناهای مطالعه شده در شکل بالا می باشد. لذا می تواند یک کاندیدای مناسب به عنوان ماده‌ی میزبان برای استفاده در صنعت اسپینترونیک محسوب شود. ماده مفید دیگری که به عنوان نیمرسانای میزبان برای تولید DMS ها مورد استفاده قرار گرفته است AlN می باشد که اخیراً تحقیقات گسترده‌ای روی آن انجام شده است. این ماده دارای گاف نواری پهنی در حدود ۶/۱۶ eV می باشد و امیدواری هایی برای بکارگیری و استفاده از آن در صنعت بوجود آمده است.

به دلیل مشکلات رشد نیمرساناهای مرکب از گروه II-VI و نیز دشواری های آرایش آنها با مواد مغناطیسی، مطالعه و کاربرد این ترکیبات در تولید DMS ها کاهش یافته است. بر پایه مطالعات صورت گرفته و نتایج حاصل از این تحقیقات، می توان گفت که ترکیبات گروه III-V بستر مناسب تری را برای تولید نیمرساناهای مغناطیسی رقیق شده فراهم آورده است.

۱-۴-۱- مروری بر کارهای عملی انجام گرفته روی DMS ها

۱-۴-۱- AIN:Cr

AIN به عنوان ماده ای اساسی در صنایع اپتوالکترونیک محسوب می شود. تحقق ساخت موادی با دمای گذار بالا بر پایه نیمرسانای AIN، این ماده را برای استفاده در قطعات چند منظوره مورد توجه قرار داده است. با توجه به گزارش های صورت گرفته، حالت فرومغناطیس در دمای اتاق برای AIN آرایش یافته با فلزات واسطه نظیر Cr، Mn و Co مشاهده شده است [۷-۱۳]. تا کنون لایه های AIN آرایش یافته با فلز Cr بر زیرلایه هایی از سیلیکون، یاقوت کبود^۱ و سیلیسیوم کربید و با روش کندوپاش مگنوترون انفعالی^۲ [۷،۸]، روآرستی پرتو ملکولی^۳ [۹-۱۱] و کاشت یونی^۴ [۱۲] رشد داده شده اند.

در این مبحث خواص ساختاری و مغناطیسی نیمرسانای AIN آرایش یافته با فلز Cr که با روش کندوپاش مگنوترون انفعالی بر زیر لایه هایی از یاقوت کبود و در امتداد (۱ ۰ ۰) رشد داده شده اند را با افزایش غلظت ماده ناخالصی مورد بررسی قرار می دهیم. ضخامت لایه ها در حدود ۱۰۰ nm می باشد و غلظت ناخالصی فلزات واسطه آرایش یافته در نمونه ها با استفاده از انرژی پراکندگی طیف نمایی اشعه-X تعیین می شود. برای مطالعه خواص ساختاری با استفاده طرح پراش اشعه-X، مشخص شده است که AIN:Cr دارای ساختار ورتسایت و جهت گیری رشد در امتداد محور-c می باشد.

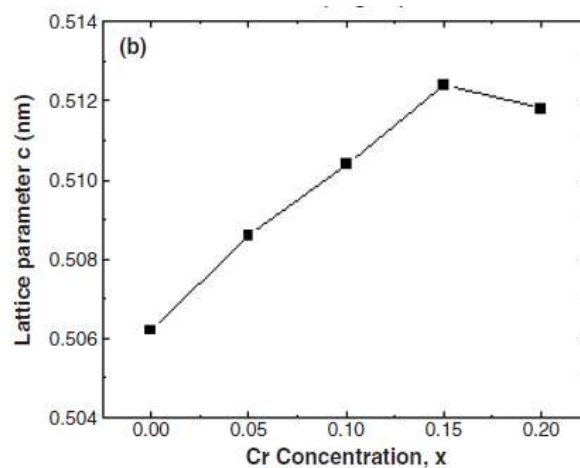
^۱ . Sapphire

^۲ . Reactive Magnetron Sputtering

^۳ . Molecular Beam Epitaxy (MBE)

^۴ . Ion implantation

در شکل (۱ - ۲) نمودار تغییرات پارامتر شبکه c به صورت تابعی از غلظت ماده ناخالصی (Cr) رسم شده است. این نمودار نشان می دهد که ثابت شبکه c در غلظت های کمتر از ۱۵٪ به صورت خطی، با افزایش غلظت ناخالصی، مطابق با قانون وگارد^۱ افزایش می یابد. علت افزایش ثابت شبکه در غلظت های کمتر از ۱۵٪ از این حقیقت ناشی می شود که شعاع یونی اتم Cr در مقایسه با اتم Al بزرگتر می باشد و به این نکته اشاره دارد که اتم های Cr به جای اتم های Al در نیمرسانای میزبان می نشیند و میزان تغییرات غلظت Cr بر تغییرات ثابت شبکه دخیل می باشد. برای غلظت های بیشتر از ۱۵٪ مقدار ثابت شبکه کاهش می یابد که این موضوع شاید به دلیل محدودیت میزان حلالیت پذیری Cr در ماده میزبان (حدود ۱۵٪) باشد [۱۳]. حلالیت پذیری بالای فلزات واسطه در نیمرسانای میزبان به اصلاح خواص مغناطیسی آنها کمک قابل ملاحظه ای می کند. برای نمونه میزان حلالیت پذیری اتم Mn نسبت به اتم Cr در AlN کمتر می باشد [۹].



شکل (۱ - ۲): وابستگی پارامتر شبکه c به غلظت اتم ناخالصی [۱۳].

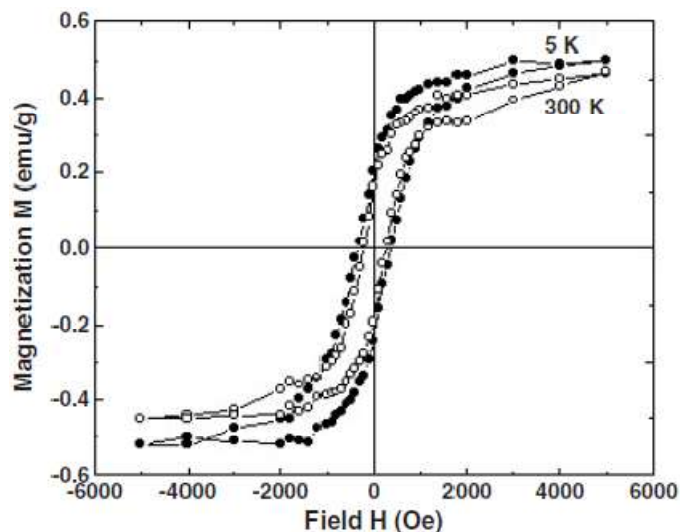
هر چند برای غلظت های کمتر از ۱۵٪ این احتمال که اتم های ناخالصی Cr در مکان های درون شبکه ای^۲ قرار گیرند کم است اما در غلظت های بالاتر از ۱۵٪ و همچنین کاهش معنادار ثابت شبکه

^۱. Vegard's law

^۲. Interstitial

در این درصد ناخالصی به این موضوع دلالت دارد که اتم های Cr می توانند در جایگاه های درون شبکه ای قرار گیرند.

در شکل (۱ - ۳) منحنی پسماند برای لایه های با غلظت حدود ۵٪ اتم Cr در دماهای ۵ K و ۳۰۰ K نشان شده است. خواص مغناطیسی نمونه ها با مگنتومتر تداخلی کوانتومی ابررسانشی^۱ اندازه گیری شده است و سهم دیامغناطیسی زیر لایه ها از مغناطش کل کم شده است. در لایه های AIN:Cr دمای گذار در حدود دمای اتاق بدست آمده است. برای هر دو دما، حلقه پسماند واضح با یک وادارندگی مغناطیسی^۲ و پسماند مغناطیسی^۳ قابل ملاحظه مشاهده می شود. مقدار وادارندگی مغناطیسی در دمای ۵ K در حدود ۳۵۵ Oe و ممان مغناطیسی اشباع شده حدود $0.08 \mu_B/Cr$ بدست آمده است. با افزایش دما به ۳۰۰ K هر دو مقدار مغناطش اشباع و وادارندگی مغناطیسی کاهش می یابد. با توجه به گزارشات صورت گرفته، دمای گذار حدود ۹۰۰ K نیز برای AIN:Cr گزارش شده است که بر این موضوع اشاره دارد که دمای کوری ۳۰۰ K بدست آمده برای این ماده دور از ذهن نمی باشد [۱۳].



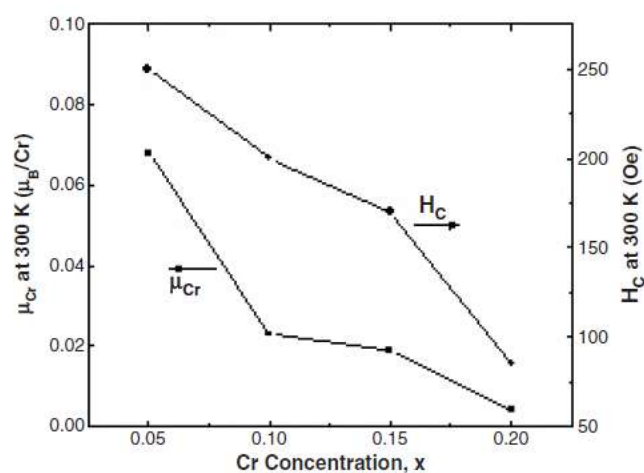
شکل (۱ - ۳): منحنی پسماند در دو دمای ۵ K و ۳۰۰ K برای غلظت ۵٪ اتم Cr [۱۳].

^۱ . Superconducting Quantum Interference Device (SQUID) magnetometer

^۲ . Magnetic coercive field

^۳ . Magnetic remanence

وابستگی خواص مغناطیسی به غلظت اتم Cr نیز مورد بررسی قرار گرفته است. همانگونه که از شکل (۱-۴) مشخص است، با افزایش غلظت Cr ممان مغناطیسی مؤثر به ازای یک اتم Cr (μ_{Cr}) و وادارندگی مغناطیسی (H_C) در دمای ۳۰۰ K به تدریج کاهش می یابد. چنین وابستگی مشابهی برای خواص مغناطیسی به غلظت فلزات واسطه، برای نیمرساناهای مغناطیسی دیگر هم مشاهده شده است [۱۴-۱۶].



شکل (۱-۴): تغییرات وادارندگی مغناطیسی و ممان مغناطیسی به ازای اتم Cr بر حسب غلظت Cr در دمای ۳۰۰ K [۱۳].

کاهش ممان مغناطیسی در غلظت های بالای Cr ممکن است به علت افزایش احتمال جفت شدگی آنتی فرومغناطیس بین یون های Cr جانشین شده در اتم های همسایه باشد [۸]. در واقع حدس زده می شود که مقدار ممان مغناطیسی پایین در غلظت های بالا، فقط مربوط به کسر بسیار کوچکی از سهم اتم های Cr در نظم فرومغناطیس است.

GaN:Mn ۲-۴-۱

صحه آشکاری از فرومغناطیس در دمای اتاق در لایه های GaN رشد یافته به روش روآراستی^۱ بر زیر لایه هایی از یاقوت کبود مشاهده شده است، که این لایه ها به طور متناوب و در بازه‌ی دمایی ۸۰۰K - ۲۵۰K در معرض پخش حالت جامد^۲ فلز Mn قرار گرفته اند [۱۷,۱۸].

اثر غیرعادی هال^۳ برای ترکیب ذکر شده در دمای ۳۲۳ K مشاهده شده است و بسته به شرایط پخش اتم Mn، دمای کوری گزارش شده برای این ترکیب در گستره ۳۷۰ K - ۲۲۰ K قرار می گیرد. استفاده از روش کاشت یونی برای وارد کردن اتم Mn در زیر لایه های GaN دمای نظم مغناطیسی پایین تری را ایجاد می کند [۱۹,۲۰].

در کارهای اولیه که توسط ژاپنی ها انجام گرفته است، برای لایه های GaN:Mn، که با روش MBE و در دماهای بین ۵۸۰ تا ۷۲۰ K رشد داده شده اند و غلظت اتم Mn در آن در حدود ۹ - ۶٪ است، منحنی مغناطش M بر حسب میدان مغناطیسی H یک پسماند مغناطیسی در دمای ۳۰۰K نشان می دهد. در همین دما مقادیر وادارندگی مغناطیسی برای غلظت های ذکر شده بین ۸۵ - ۲ Oe و میزان پسماند مغناطیسی از ۰/۰۸ تا ۰/۷۷ emu/g تغییر می کند. با توجه به داده های تجربی و استفاده از تقریب میدان متوسط^۴، برای دمای کوری مقداری در حدود ۹۴۰ K، گزارش شده است [۲۱]. همچنین توسط گروه تالر^۵ برای لایه های فرومغناطیس GaN:Mn که با روش MBE رشد داده شده است مقدار دمای کوری در حدود ۳۰۰ K گزارش شده است [۲۲].

^۱ . Epitaxial

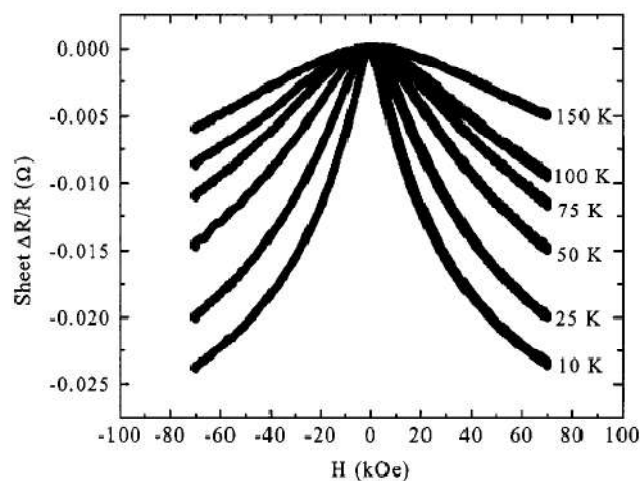
^۲ . Solid-State Diffusion

^۳ . Anomalous Hall effect

^۴ . Mean field approximation

^۵ . Thaler

بر طبق پیش بینی های نظری، داده های ترابرد مغناطیسی نشان می دهد که اثر غیرعادی هال، مغناطومقاومت منفی^۱ و مقاومت مغناطیسی^۲ به غلظت اتم مغناطیسی Mn وابسته است. برای مثال، در لایه هایی که غلظت Mn در آنها کمتر از ۰.۱٪ و یا بیشتر از ۰.۹٪ هستند، دمای کوری گزارش شده بین ۱۰ تا ۲۵ K می باشد [۲۳]. برای مثال در شکل (۱ - ۵) یک نمونه نوع n - از لایه های ذکر شده که غلظت Mn در آن حدود ۰.۷٪ است، مقاومت ورقه ای یک مغناطومقاومت منفی در دمای پایین تر از ۱۵۰ K از خود نشان می دهد و ضریب غیرعادی هال در دمای زیر ۲۵ K ناپدید می شود. هنگامی که غلظت Mn به ۰.۳٪ کاهش می یابد، لایه های GaN:Mn بالاترین درجه نظم مغناطیسی را به ازای هر اتم Mn از خود نشان می دهند [۲۴].

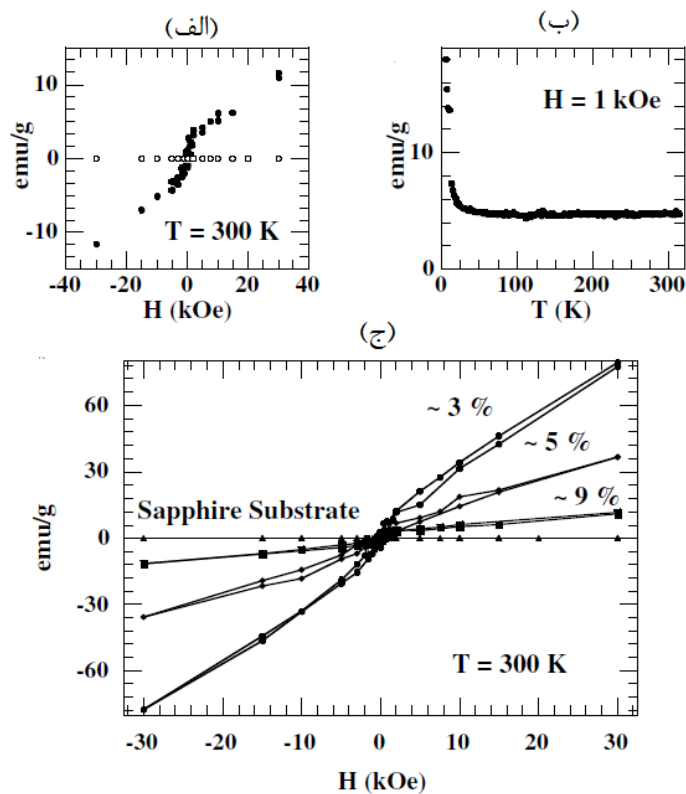


شکل (۱ - ۵): داده های مقاومت ورقه ای ترابرد مغناطیسی مربوط به لایه های GaN:Mn رشد یافته به روش MBE با

غلظت ۰.۷٪ Mn [۱۴].

^۱. Negative magnetoresistance
^۲. Magnetic resistance

در شکل (۱ - ۶ - الف) حلقه پسماند در دمای 300 K مشاهده می شود و در شکل (۱ - ۶ - ب) مغناطش به صورت تابعی از دما ارائه شده است. در شکل (۱ - ۶ - ج) حلقه پسماند برای نمونه‌های با غلظت متفاوت Mn نشان داده شده است که جفت شدگی فرومغناطیسی را نشان می دهد که منجر به کاهش ممان مغناطیسی به ازای هر اتم Mn می شود [۱۴].



شکل (۱ - ۶): (الف) منحنی $M - H$ برای GaN:Mn که به روش MBE رشد داده شده است، (ب) منحنی $M - T$ برای GaN:Mn و (ج) نمودار $M - H$ که به صورت تابعی از غلظت Mn رسم شده است [۱۴].

فصل دوم

بررسی خواص بعضی از نیمرساناهای خالص ترکیبی گروه III-V

۲-۱ مقدمه

۲-۲ بررسی خواص AlN

۲-۲-۱ ساختار بلوری

۲-۲-۲ خواص ساختاری و الکترونی

۲-۲-۳ خواص فیزیکی و عمومی

۲-۳ بررسی خواص GaN

۲-۳-۱ ساختار بلوری

۲-۳-۲ خواص ساختاری

۲-۳-۳ خواص فیزیکی و عمومی

۲-۱ مقدمه

ترکیبات گروه III-N یکی از زیر گروههای ترکیبات III-V می باشند که به با توجه به خصوصیات منحصر به فرد و مفید آنها مانند یونش پذیری بالا، طول پیوند خیلی کوتاه، تراکم پذیری پایین و ضریب هدایت گرمایی بالا مورد علاقه‌ی محققین قرار گرفته اند.

این ترکیبات در ساخت قطعات اپتوالکترونی نظیر دیود و لیزرهای آبی نور گسیل^۱، ترانزیستور و دیودهای دما بالا و سنسورهای میکروموج توان بالا مورد استفاده قرار می گیرند. با توجه به اینکه ویژگی های الکترونیکی قطعاتی که بر پایه نیمرساناهای ترکیبی گروه II-VI به مرور زمان افت پیدا می کند و بازده قطعه‌ی مورد نظر را کاهش می دهند، در حال حاضر تحقیقات بیشتری روی ترکیبات III-N انجام پذیرفته است. علت این موضوع بالا بودن انرژی لازم برای تشکیل نقص های بلوری، که کارایی قطعه را کاهش می دهد، در این ترکیبات می باشد [۲۵].

۲-۲ بررسی خواص AIN

AIN یک نیمرسانای ترکیبی از گروه III-V می باشد که با توجه به خصوصیات منحصر به فرد آن مانند گاف نواری پهن (6/16 eV)، هدایت گرمایی بالا و همچنین ضریب انبساط گرمایی کوچک، این ماده را کاندیدای مناسبی برای استفاده در زیر لایه‌های سرامیکی برای ساخت قطعات الکترونیکی و اپتوالکترونیکی نظیر ترانزیستورهای ناهمگون نیمرسانا - عایق - فلز^۲ بر پایه نیتروژن، سنسورهای گازی لایه نازک، LEDهای فرابنفش، بازتابنده‌های براگ و دیودهای پیوندگاه ناهمگون^۳ نموده است [۲۶،۲۷]. همچنین به دلیل ویژگی پیزوالکتریکی این ماده، از آن در ساخت لایه‌های نازک تشدید کننده‌ی امواج صوتی میکروموج^۴ استفاده می شود [۲۸]. همانند سایر نیمرساناهای با گاف

^۱ . Blue-light-emitting diodes and lasers

^۲ . Metal-Insulator-Semiconductor (MIS)

^۳ . Heterojunction diodes

^۴ . Micro wave

نواری پهن انتظار داریم، هنگامی که AIN با فلزات واسطه نظیر Cr آلاینده می شود دمای کوری بالایی از خود نشان دهد. بنابراین امیدواری های زیادی برای بکارگیری این ماده در ساخت DMS ها ایجاد شده است. گزارشات اخیر نشان می دهد در صورت آرایش فلزات حاکی کمیاب در AIN خواص پیزوالکتریکی آن بهبود یابد [۲۹،۳۰]. امید زیادی وجود دارد که با نفوذ اتم های فلزات واسطه به درون این ماده بتوان از آن همزمان در قطعات پیزوالکتریکی و اسپینترونیکی استفاده کرد [۳۱،۳۲].

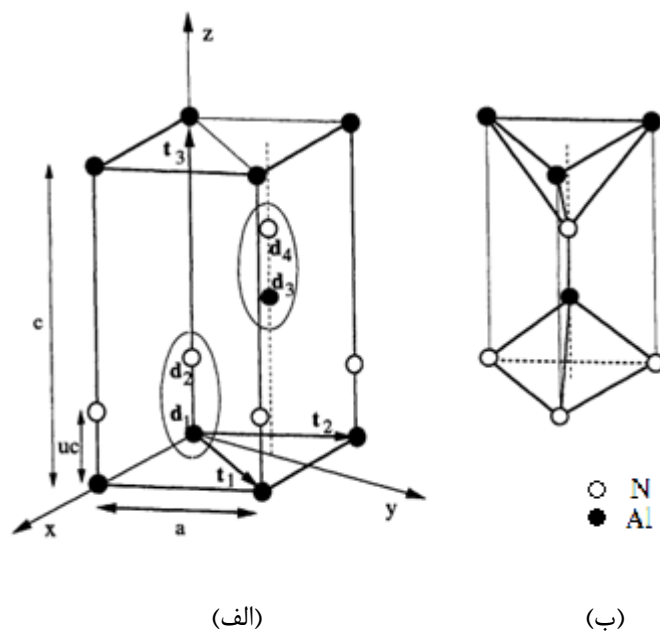
۲-۲-۱ ساختار بلوری

در حالت عادی (دمای محیط) AIN در ساختار ورتسایت^۱ متبلور می شود. این ماده دارای ثابت های شبکه $a=3/112 \text{ \AA}$ و $c=4/981 \text{ \AA}$ با نسبت $c/a=1/60.08$ می باشد [۳۳]. همانطور که از شکل (۲-۱) مشخص است ساختار ورتسایت از دو زیر شبکه تنگ پکیده شش گوش^۲ تشکیل شده است که به اندازه $u=\frac{3}{8}$ (در حالت ایده‌ال) در امتداد محور c جابجا شده است. کمیت بدون بعد u را پارامتر ساختار داخلی سلول^۳ می نامند [۳۴]. در ساختارهای واقعی این پارامتر با مقدار ایده‌ال خود تفاوت دارد به طوری که برای AIN این مقدار برابر با 0.3882 می باشد [۳۵،۳۶]. مطابق با شکل (۲-۱) - (ب) در شبکه AIN هر اتم Al توسط چهار اتم N احاطه شده است که این آرایش یک تقارن چهاروجهی را بوجود می آورد.

^۱. Wurtzite

^۲. Hexagonal close pack (hcp)

^۳. Cell interval structure parameter



شکل (۲-۱): الف) ساختار شش گوشه ورتسایت که از دو زیر شبکه شش گوشه تشکیل شده است. بردارهای t_i بردار انتقال اولیه و نقاط انتهایی بردارهای پایه d_i در شکل مشخص است. ب) یک سلول واحد که از دو ملکول تشکیل شده است [۳۴].

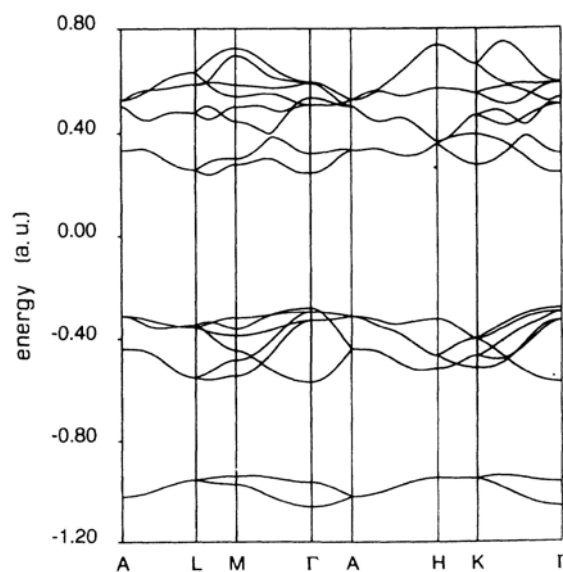
اصولا پیوندهای شیمیایی ترکیبات گروه III-N از نوع کووالانسی است اما به دلیل اختلاف زیادی که بین الکترونگاتیوی دو عنصر سازنده ترکیب وجود دارد، پیوند بین دو عنصر شامل پیوند یونی نیز می شود که این موضوع پایداری فاز ساختاری ماده را تعیین می کند. به طور کلی ترکیبات گروه III-N در سه ساختار ورتسایت، زینک - بلند^۱ و نمک طعام^۲ متبلور می شوند [۳۷]. به لحاظ شرایط ترمودینامیکی معمولی، فاز پایدار ترکیبات یاد شده ورتسایت می باشد و معمولا در اثر اعمال فشار به این ترکیبات از ساختار ورتسایت به ساختار نمک طعام تغییر فاز می دهد. در مقایسه با فازهای دیگر، ساختار مکعبی زینک - بلند شبه پایدار می باشد اما در صورت رشد نمونه با روش روآراستی ناهمگون بر روی زیر لایه های مناسب، نمونه های یاد شده ممکن است در این ساختار نیز متبلور شوند. با توجه به مطالب ذکر شده، در اثر اعمال فشار به ساختار AlN، یک گذار فاز از ساختار ورتسایت به ساختار نمک طعام در فشار ۲۱ Gpa رخ می دهد که این ساختار حداقل تا فشار ۱۳۲ Gpa پایدار

^۱ . Zinc-blende
^۲ . Rock - salt

می ماند [۳۸]. البته در فشارهای ۲۰ تا ۳۱ Gpa هر دو فاز ورتسایت و نمک طعام با هم وجود دارند [۳۹].

۲-۲-۲ خواص ساختاری و الکترونی

شکل (۲-۲) ساختار نواری نیمرسانای AlN را در جهت های پر تقارن در منطقه اول بریلوئن که با روش هارتری-فوک^۱ بدست آمده است، نشان می دهد. این ماده دارای گاف نواری مستقیم به اندازه ۶/۲ eV می باشد [۲۷]. مقدار گاف نواری که از بعضی روش های نظری مانند روش شبه پتانسیل بدست آمده اند با مقادیر تجربی اختلاف دارند و گاهی این مقادیر در حدود ۲/۵ eV از این مقادیر کمتر می باشند. دلیل این موضوع وابستگی گاف انرژی به نوع شبه پتانسیل و تقریب بکار رفته در آن می باشد [۴۰].



شکل (۲-۲): ساختار نواری AlN که با روش محاسباتی هارتری-فوک بدست آمده است [۲۷].

^۱. Hartree-Fock method

۲-۳- خواص فیزیکی و عمومی

نیمرسانای AlN یک سرامیک و ماده‌ای مقاوم می باشد و دارای خواص فیزیکی جالبی نظیر انبساط گرمایی پایین، هدایت گرمایی زیاد، سختی و نقطه ذوب بالا است. مقادیر بعضی از این پارامترها در جدول (۲-۱) گردآوری شده‌اند. همچنین این ماده به دلیل خواص عایقی که دارد مورد توجه می باشد به طوری که مقاومت ویژه‌ی این ماده در حدود $10^{12} \Omega \text{ cm}$ است.

خصوصیات قابل توجه AlN این ماده را به عنوان نیمرسانای پرکاربرد در کانون توجهات قرار داده است، اما دشوار بودن رشد با کیفیت این ماده نیز از چالش های بکارگیری آن در صنعت می باشد. واکنش پذیری بالای Al با اکسیژن و تشکیل اکسید آلومینیم که باعث تغییر در ثابت شبکه می شود از مواردی است که بایستی کنترل شود [۳۷].

جدول (۲-۱): بعضی از کمیت های فیزیکی بدست آمده برای AlN. [۳۷]

$T=300 \text{ K}$		ساختار و رسانایی AlN
۶/۲		گاف نواری (eV)
$a=0.3112$	$c=0.4982$	ثابت های شبکه (nm)
$\alpha_{\parallel}=4/2 \times 10^{-6}$	$\alpha_{\perp}=5/3 \times 10^{-6}$	ضریب انبساط گرمایی (K^{-1})
۲/۸		هدایت گرمایی ($\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$)
۳۴۸۷		نقطه ذوب (K)

۲-۳- بررسی خواص نیمرسانای GaN

GaN ماده‌ای با سختی بسیار بالا و گاف نواری بزرگ (۳/۴ eV) و مستقیم می باشد. با توجه به حساسیت پایین این ماده در برابر تابش های یونیزه کننده، از آن به عنوان ماده‌ای مناسب در سلول

های خورشیدی برای تولید انرژی در ماهواره‌ها^۱ استفاده می‌شود [۲۵,۴۱]. همانگونه که در فصل قبل اشاره شد رابطه تنگاتنگی بین گاف نواری نیمرساناهای مورد استفاده در DMS ها و دمای کوری آنها وجود دارد به طوری که هر چه اندازه گاف نواری بیشتر باشد دمای کوری آن ماده بالاتر بوده و لذا امکان استفاده از آن در دمای محیط به منظور استفاده آن در صنعت اسپینترونیکی افزایش خواهد یافت (شکل ۱ - ۱). همچنین به واسطه گاف نواری پهن از GaN در صنایع اپتیکی و قطعات توان بالا و فرکانس بالا، مثل تولید قطعات لیزر^۲ و دیودهای ساطع کننده نور آبی و فرا بنفش^۳ استفاده می‌شود. قطعات نامبرده بر پایه نیمرسانای GaN، روی زیر لایه هایی از یاقوت کبود^۴ (اکسید آلومینیم) رشد می‌یابند [۴۲]. با توجه به کاربرد های فراوان این ماده در صنایع اپتوالکترونیک، محققین تلاش کرده اند که از این ماده در صنایع اسپینترونیکی نیز بهره جویند. لذا آرایش این ماده با یک ماده مغناطیسی مناسب می‌تواند این نیمرسانا را به ماده‌ای قابل کاربرد در قطعات وابسته به اسپین نظیر ترانزیستورهای مغناطیسی، تبدیل نماید. دیودهای لیزری بنفش بر پایه‌ی GaN در تکنولوژی ساخت دیسک های بلو-ری^۵ و در ابزارهای سرگرمی از قبیل ایستگاه - بازی^۶ مورد استفاده قرار می‌گیرند [۴۱,۴۳]. به دلیل اهمیت زیاد GaN، در حال حاضر پژوهش های چشمگیری روی این ماده برای استفاده آن در صنعت اسپینترونیکی در حال انجام است.

۲-۳-۱ ساختار بلوری

همانند سایر نیمرساناهای ترکیبی III-N، فاز پایدار GaN نیز در شرایط معمولی ساختار ورتسایت می‌باشد. همانطور که قبلا در مورد AlN هم اشاره شد، این ساختار یک سلول واحد شش گوشه با ثابت های شبکه $a=3/189 \text{ \AA}$ و $c=5/185 \text{ \AA}$ با نسبت $c/a=1/626$ می‌باشد که در شکل (۲ - ۳)

^۱. Satellite

^۲. Laser devices

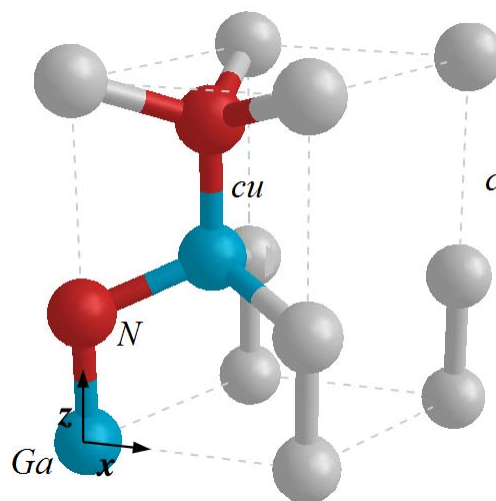
^۳. Ultraviolet and blue light-emitting diode

^۴. Sapphire (Al₂O₃)

^۵. Blu-Ray

^۶. Play-station

نشان داده شده است. مقادیری که در این تحقیق برای بهینه سازی پارامترهای شبکه GaN در کد محاسباتی مورد نظر استفاده شده است، همین مقادیر می باشد [۳۷]. ساختار مذکور از دو زیر شبکه تنگ پکیده شش گوشه، که در هم فرو رفته اند، تشکیل شده است. این دو زیر شبکه در امتداد محور c به اندازه $u=0/3775$ جا به جا شده اند [۴۴،۴۵]. هر زیر شبکه توسط یک نوع اتم متفاوت اشغال شده اند که در نتیجه آن در سلول واحد ۴ اتم وجود خواهد داشت. هر اتم در این ساختار توسط ۴ اتم از نوع دیگر احاطه شده است که در لبه‌های یک چهار وجهی قرار گرفته اند.



شکل (۲ - ۳): سلول واحد ساختار ورتسایت GaN [۴۱].

GaN همچنین در فاز زینک - بلند که به صورت β -GaN نشان داده می شود، نیز متبلور می شود. این فاز از نظر انرژی به فاز ورتسایت بسیار نزدیک است و این ماده در صورتی که رشد روآراستی آن روی یک زیر شبکه‌ی مکعبی انجام شود در ساختار زینک - بلند متبلور می شود [۴۶].

همانگونه که قبلا بیان شد ترکیبات III-N در اثر اعمال فشار دستخوش تغییر فاز به ساختار نمک طعام می شوند. نیمرسانای GaN نیز در صورتی که تحت فشار قرار گیرد دستخوش یک تغییر فاز به ساختار نمک طعام می شود که حداقل تا فشار ۷۰ GPa پایدار است [۴۷].

ثابت های شبکه GaN به دما وابسته اند. این وابستگی در شکل (۲ - ۴) به وضوح مشخص است.

روابط (۲ - ۱) چگونگی این وابستگی با دما را نشان می دهد [۴۸].

$$a = 3/184 + 0.739 \times 10^{-5} T + 5/92 \times 10^{-9} T^2$$

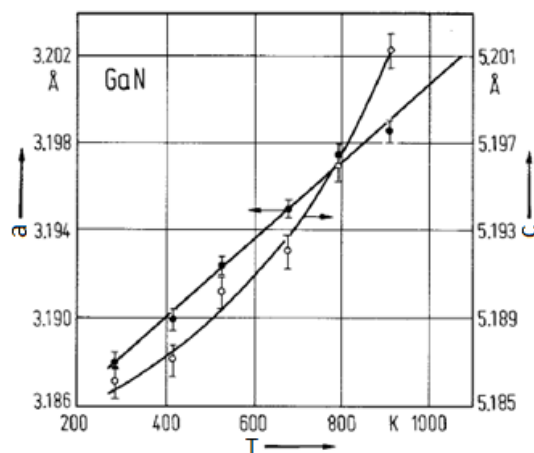
$$c = 5/1812 + 1/455 \times 10^{-5} T + 4/62 \times 10^{-9} T^2 \quad (1 - 2)$$

$$c/a = 1/6274 + 0.051 \times 10^{-5} T - 1/5 \times 10^{-9} T^2$$

روابط بالا برای بازه دمایی $1173 \text{ K} < T < 293 \text{ K}$ صادق می باشند. ثابت شبکه برای β -GaN در

دمای 300 K برابر با $a = 4/531 \text{ \AA}$ است [۴۹]. در جدول (۲ - ۲) مقادیر بعضی از پارامترهای فاز

ورتسایت GaN در دمای 300 K ذکر شده است [۳۷].



شکل (۲ - ۴): وابستگی دمایی پارامترهای شبکه GaN [۵۰].

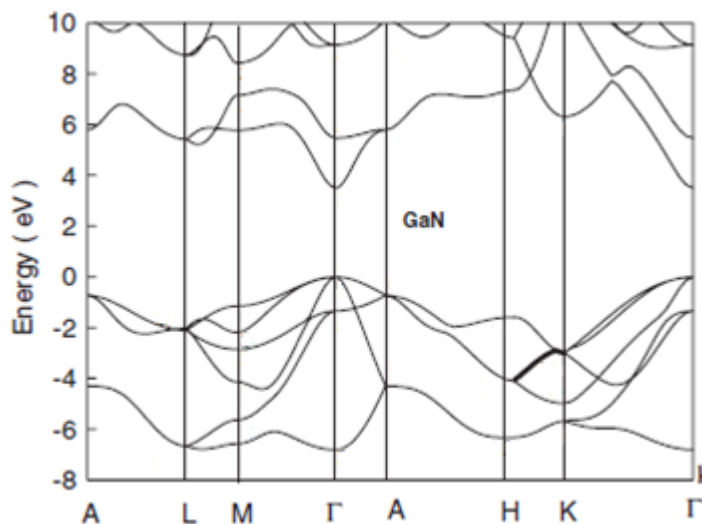
جدول (۲ - ۲): مقادیر بعضی از پارامترهای فاز ورتسایت GaN [۳۷].

$T=300 \text{ K}$		ساختار ورتسایت GaN
۳/۳۹		گاف نواری (eV)
$a=0.739$	$c=0.5185$	ثابت های شبکه (nm)
$\alpha_{\perp}=5/59 \times 10^{-6}$	$\alpha_{\perp}=3/17 \times 10^{-6}$ (لایه ای)	ضریب انبساط گرمایی (K^{-1})
$\alpha_a=4/44 \times 10^{-6}$	$\alpha_c=4/03 \times 10^{-6}$ (حجمی)	هدایت گرمایی ($\text{W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
۱/۳		نقطه ذوب (K)
۲۷۹۱		

۲-۳-۲ خواص ساختاری

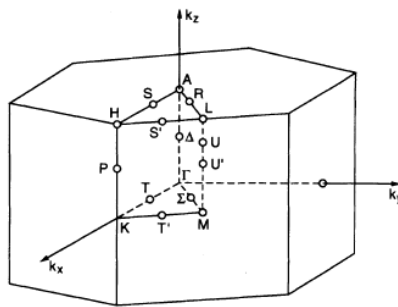
شکل‌های (۲-۵) و (۲-۶) به ترتیب ساختار نواری و منطقه اول بریلوئن GaN را نشان می‌دهند. همانگونه که مشاهده می‌شود این نیمرسانا دارای گاف نواری مستقیم می‌باشد و بسته به نوع ساختاری که در آن متبلور می‌شود و نیز دمای محیط، مقدار آن تغییر می‌کند. برای نمونه مقدار گاف نواری در فاز ورتسایت و در دمای ۱/۶ K، ۳/۵۰۳ eV و به دلیل وابستگی دمایی گاف نواری این مقدار در دمای محیط (T=۳۰۰ K) به مقدار ۳/۴ eV می‌رسد. ارتباط گاف نواری GaN با دما برای دماهای پایین تر از ۲۹۵ K، با رابطه (۲-۳) بیان می‌شود [۵۱]. برای فاز زینک - بلند مقدار گاف در دمای اتاق ۳/۱۷ eV می‌باشد [۵۲].

$$E_g(T) - E_g(0) = -5/0.8 \times 10^{-4} \frac{T^2}{(996-T)} \text{ eV} \quad (2-3)$$



شکل (۲-۵): ساختار نواری GaN که با استفاده از روش شبه پتانسیل تجربی^۱ رسم شده است [۴۵].

^۱. Empirical pseudo potential



شکل (۲ - ۶): منطقه اول بریلوئن در فضای وارون برای ساختار ورتسایت.

۲ - ۳ - ۳ خواص فیزیکی و عمومی

GaN ماده‌ای بسیار سخت و از لحاظ مکانیکی پایدار و محکم است. این ماده ظرفیت گرمایی بالایی دارد و در دمای 2791 K ذوب می‌شود. فرم خالص این ماده در برابر هیدروکربن‌ها (ترکیبات که از نفت خام بدست می‌آید) عایق بوده و می‌تواند به صورت لایه‌های نازک^۱، حتی با عدم تطابق^۲ ثابت شبکه، روی یاقوت کبود و سیلیکون کارباید^۳ رشد داده شود [۴۲]. در جدول (۲ - ۳) مقادیر بعضی از پارامترهای مربوط به GaN در مقایسه با نیمرساناهای III-N در دمای 300 K جمع‌آوری شده است [۵۳].

جدول (۲ - ۳): مقایسه بعضی از خواص نیمرساناهای III-N در مقایسه با GaN [۵۳].

	گاف نواری (eV)	دمای ذوب (K)	رسانندگی الکتریکی ($1/\Omega\text{cm}$)	رسانندگی گرمایی (w/cmK)	چگالی (g/cm^3)
AlN	۶/۱۳	۳۰۲۵	$10^{-11} - 10^{-13}$	۳/۱۹	۳/۲۵۵
GaN	۳/۴	۲۷۹۱	۶ - ۱۲	۱/۳	۶/۰۷
InN	۱/۹۵	۱۹۰۰	$2 - 3 \times 10^2$	۳۸/۴	۶/۷۸

^۱. Thin film

^۲. Mismatch

^۳. Silicon carbide

لازم به یادآوری است که فاز پایدار هر کدام از نیمرساناهای ذکر شده در جدول (۲ - ۲) ورتسایت می باشد. در انتها به این نکته اشاره می کنیم که به دلیل پایداری فاز ساختاری ورتسایت نیمرساناهای GaN و AlN نسبت به فاز ساختاری زینک - بلند، تمامی محاسبات انجام شده در این تحقیق بر اساس ساختار ورتسایت (α -GaN) این نیمرساناها انجام شده است.

فصل سوم

نظریه تابعی چگالی

۳-۱ نظریه تابعی چگالی

۳-۱-۱ سیستم های بس ذره ای

۳-۱-۲ تقریب بورن-اپنهاইمر

۳-۱-۳ تقریب الکترون مستقل

۳-۱-۴ قضایای هوهنبرگ-کوهن

۳-۱-۵ رهیافت کوهن-شم

۳-۲ اسپین

۳-۳ تعمیم اسپینی نظریه تابعی چگالی

۳-۳-۱ معادلات تک ذره ای کوهن-شم برای مغناطش هم خط

۳-۳-۲ روش های حل معادلات تک ذره ای

۳-۳-۱ امواج تخت

۳-۳-۲ انرژی قطع

۳-۵ شبه پتانسیل

۳-۵-۱ مراحل تولید شبه پتانسیل

۳-۵-۲ واپوشانی شبه پتانسیل

۳-۱ نظریه تابعی چگالی^۱

نظریه های مکانیک کلاسیک و مکانیک کوانتومی دو نظریه اصلی مورد استفاده برای توصیف اکثر قریب به اتفاق سیستم های فیزیکی می باشند. اما محدودیت اصلی آنها این است که تنها مساله های تک ذره ای و دو ذره ای در این چارچوب ها دارای حل دقیق تحلیلی هستند. برای بررسی سیستم های با بیش از دو ذره در حالت کلی بایستی از نظریه ها و تقریب های توسعه یافته و روش های محاسباتی استفاده کرد. راهکارهای متعدد و مختلفی برای توصیف محاسباتی سیستم های بس ذره ای بوجود آمده است که هر یک با توجه به مسائل و خواص مورد مطالعه، از تقریب ها و مدل های نظری استفاده می کند. یکی از نظریه های مهم و اساسی برای بررسی بسیاری از سیستم های بس ذره ای (به غیر از سیستم های همبسته ی قوی^۲) نظیر مولکول ها و بلورها، نظریه تابعی چگالی است. استفاده از این نظریه به همراه رهیافت کوهن - شم^۳ منجر به یک توصیف تک ذره ای از سیستم بس ذره ای می شود [۵۴].

۳-۱-۱ سیستم های بس ذره ای^۴

یک سیستم بس ذره ای از تعداد زیادی (بیش از سه ذره) ذره بر همکنش کننده تشکیل شده است. چنین سیستمی می تواند یک اتم، مولکول، انبوهه، یا یک بلور باشد. در اینجا بحث ما در مورد بلور است و برای بررسی یک سیستم بس ذره ای نظیر بلور بر مبنای اصول اولیه مکانیک کوانتومی، اولین گام نوشتن هامیلتونی سیستم می باشد که عبارت است از:

$$\hat{H} = \sum_i \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \sum_I \frac{-\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (1-3)$$

^۱. Density Functional Theory (DFT)^۲. Strongly correlated systems^۳. Kohn - Shame scheme^۴. Many body systems

که در این رابطه، الکترون ها با جرم m و بار e در مکان \vec{r}_i و یون ها با جرم M_I و بار $Z_I e$ در مکان های \vec{R}_I قرار دارند. در این هامیلتونی آثار نسبیتی وارد نشده است و میدان های خارجی نظیر میدان الکتریکی و میدان مغناطیسی نیز صفر در نظر گرفته شده‌اند. جملات سمت راست به ترتیب انرژی جنبشی الکترون ها، انرژی جنبشی یون ها، برهمکنش الکترون - یون، الکترون - الکترون و یون - یون هستند [۵۴،۵۵].

۳-۱-۲ تقریب بورن - اپنهایمر^۱

هامیلتونی (۳-۱)، همزمان دینامیک الکترون ها و یون ها را توصیف می کند. برای ساده کردن و حل آن، از این نکته استفاده می شود که چون جرم نوعی یون ها خیلی سنگین تر از الکترون هاست (حدود ۲۰۰۰ برابر) لذا تنها جمله کوچک در عبارت مذکور ضریب $\frac{1}{M_I}$ مربوط به جمله دوم است که می توان آن را به صورت یک جمله اختلالی در نظر گرفت و کل هامیلتونی را بر حسب آن بسط داد. در اولین گام اگر آن را صفر در نظر بگیریم (جرم یون را نسبت به جرم الکترون بینهایت بگیریم و از حرکت آن صرفه نظر کنیم)، هامیلتونی \hat{H} به هامیلتونی بس الکترونی تبدیل خواهد شد. در آن صورت \vec{R}_I در رابطه (۳-۱) به پارامتر تبدیل می شود و یون ها کاملاً ساکن اند. این موضوع نتیجه بخشی از تقریب بورن اپنهایمر (تقریب آدیاباتیک) است که به صورت زیر بیان می شود:

أ) در هنگام بررسی رفتار الکترون ها یون ها ساکن فرض می شوند. (در بازه زمانی که الکترون ها حرکت می کنند یون ها ساکن اند).

ب) در $T=0$ هنگام بررسی یون ها، الکترون ها در حالت پایه قرار دارند. (هنگام حرکت یون ها، الکترون ها حالت کوانتومی خود را حفظ می کنند). یعنی گرچه با حرکت یون ها، الکترون ها هم حرکت می کنند اما کماکان در حالت پایه خود باقی می مانند هرچند مقدار انرژی حالت پایه ممکن است تغییر کند.

^۱ . Born - Openheimer approximation (adiabatic)

تقریب بورن - اپنهايمر به لحاظ نظری دارای اثبات دقیقی نمی باشد اما تاثیر بسزایی در کاهش حجم محاسبات دارد [۵۶]. با اعمال تقریب بورن - اپنهايمر، رابطه (۳ - ۱) به عبارت زیر کاهش می یابد:

$$\hat{H} = \sum_i \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{i,l} \frac{Z_l e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_l|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (۳ - ۲)$$

در رابطه بالا \vec{r}_i متغیر و \vec{R}_l پارامتر است.

هر چند با اعمال تقریب آدیاباتیک، هامیلتونی بس ذره‌ای به هامیلتونی بس الکترونی کاهش می یابد اما حل بخش الکترونی سیستم های بس ذره‌ای هم بسیار مشکل است. در واقع منشأ پیچیدگی این هامیلتونی جمله سوم آن یعنی برهمکنش جفت الکترون - الکترون است و در صورت حذف آن هامیلتونی فوق را می توان به صورت جمع هامیلتونی های تک الکترونی نوشت ($\hat{H} = \sum_i h_i$). با چنین ساده سازی ای حل یک سیستم همبسته N الکترونی به حل N سیستم تک الکترونی کاهش می یابد. اما حضور برهمکنش الکترون - الکترون مانع از این جداسازی می شود و صرفه نظر از پیچیدگی های ریاضی این جمله، برهمکنش جفت الکترون - الکترون منشأ پیدایش پدیده‌های فیزیکی مهمی نظیر گذار فلز - عایق، اثر کوندو^۱، سیستم های فرمیونی سنگین^۲، ابررسانایی دمای بالا، اثر کوانتومی هال و ... می باشد که قابل صرفه نظر کردن نیست. به عنوان نمونه در بررسی گذار فلز - عایق از مدل $t-j$ ^۳ استفاده می شود که در آن علاوه بر برهمکنش الکترون ها، نوسانات کوانتومی^۴ نیز در نظر گرفته می شود و با مقایسه این دو جمله، گذار بین فلز و عایق توصیف می شود. در ادامه راهکارهای مهمی برای تقریب زدن این جمله، به طوری که اثرات فیزیکی آن نیز

^۱. Condo effect

^۲. Heavy fermion systems

^۳. $t-j$ model

^۴. Quantum fluctuations

حفظ شود، بیان می شود. در انتها توجه می کنیم که در تقریب بورن - اپنهاইمر برهمکنش الکترون - فونون وجود ندارد، چون سیستم بس الکترونی مستقل از سیستم بس یونی رفتار می کند [۵۴, ۵۶].

۳-۱-۳ تقریب الکترون مستقل^۱

یکی از راهکارهای مهم برای غلبه بر مشکلات ناشی از حضور جمله برهمکنشی الکترون - الکترون در هامیلتونی بس ذره‌ای، جایگزینی آن با جمله‌هایی از نوع برهمکنش الکترون با یک پتانسیل خارجی است. در این راهکار فرض می شود که الکترون با پتانسیل مؤثر ناشی از بقیه الکترون‌ها دیگر برهمکنش می کند. اولین مدل در چارچوب پتانسیل مؤثر، در سال ۱۹۲۸ توسط هارتری^۲ ارائه شد که در آن برهمکنش الکترون - الکترون با معادل آن در الکترومغناطیس کلاسیک، که پتانسیل هارتری نامیده می شود، جایگزین می شود:

$$\hat{H} = \sum_i \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(\vec{r}_i) + \sum_i V_H(\vec{r}_i) \quad (۳-۳-الف)$$

$$V_H(\vec{r}) = \int d^3\vec{r}' \frac{e n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (۳-۳-ب)$$

که در این رابطه $n(\vec{r})$ چگالی الکترونی می باشد و جمله‌ی دوم هامیلتونی، انرژی برهمکنش الکترون - یون می باشد که یون‌های به عنوان یک عامل خارجی در نظر گرفته شده است.

به وضوح هامیلتونی بالا جداپذیر بوده و به بخش‌های تک الکترونی تقسیم می شود. به همین دلیل به این تقریب، تقریب الکترون مستقل می گویند. هامیلتونی هارتری با توجه به حذف برهمکنش الکترون - الکترون قادر به تولید تابع موج واقعی سیستم نیست اما از آنجا که پتانسیل هارتری قسمت اعظم برهمکنش الکترون - الکترون را شامل می شود می توان انتظار داشت که انرژی کل و چگالی الکترونی بدست آمده در این تقریب اختلاف کمی با مقادیر واقعی داشته باشد. هامیلتونی کامل‌تری

^۱. Independent (noninteracting) electron approximation
^۲. Hartree

که در چارچوب تقریب الکترون مستقل ارائه شده و امروزه مبنای بسیاری از کارهای نظری و محاسباتی شده است، هامیلتونی کوهن - شم است [۵۴].

۳-۱-۴ قضایای هوهنبرگ - کوهن^۱

نظریه تابعی چگالی از دو اصل اساسی تشکیل شده است. اصل اول این نظریه بیان می دارد که چگالی حالت پایه یک متغیر اساسی در سیستم های بس الکترونی است و با استفاده از آن کلیه خواص سیستم قابل استخراج است. هوهنبرگ و کوهن در سال ۱۹۶۴ این دو قضیه را مطرح کردند. در قضیه اول ثابت شد که چگالی حالت پایه به صورت یکتایی، هامیلتونی حاکم بر سیستم های بس الکترونی را تعیین می کند و با داشتن هامیلتونی یک سیستم، تمام ویژه حالت های آن (توابع موج حالت پایه و حالت های برانگیخته) قابل شناسایی بوده و متعاقب آن تمام خواص سیستم قابل استخراج است. ارزش اصلی این قضیه در این است که به ما اجازه می دهد تا هنگام حل سیستم های بس ذره ای به جای جستجو برای یافتن توابع موج سیستم، به دنبال چگالی حالت پایه ی سیستم باشیم که به مراتب پیچیدگی های ریاضی کمتری از تابع موج بس ذره ای دارد. تابع موج یک سیستم بس الکترونی به مختصات فضایی تمام الکترون ها وابسته است در حالی که چگالی الکترونی فقط به یک مختصه مکان بستگی دارد. در قضیه دوم هوهنبرگ و کوهن، این مطلب اثبات می شود که انرژی کل هر سیستم بس الکترونی نسبت به چگالی حالت پایه ی آن از یک اصل وردشی تبعیت می کند. به عبارت دیگر برای هر سیستم بس الکترونی، یک تابعی انرژی جهان شمول^۲ بر حسب چگالی الکترونی وجود دارد که کمینه مطلق آن، به انرژی حالت پایه ی سیستم مربوط است و چگالی الکترونی که تابعی انرژی را کمینه می کند چگالی حالت پایه ی سیستم است [۵۷]. این تابعی جهان شمول انرژی را می توان به شکل زیر نوشت [۵۴]:

$$E[n(\vec{r})] = T[n(\vec{r})] + \int d^3\vec{r} n(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) + E_{int}[n(\vec{r})] \quad (۳-۴)$$

^۱. Hohenberg - Kohn theorems

^۲. Universal functional energy

که جملات آن به ترتیب انرژی جنبشی سیستم، برهمکنش الکترون - یون (یون ها به صورت یک عامل خارجی در نظر گرفته شده‌اند) و برهمکنش الکترون - الکترون هستند. در نظریه تابعی چگالی ابتدا چگالی حالت پایه به عنوان توصیف کننده تمام خواص سیستم معرفی می شود و سپس روش استخراج آن در اصل دوم ارائه می گردد. اما با وجود این، مانع اصلی در عملی شدن این نظریه، ناشناخته بودن تابعی های انرژی جنبشی و برهمکنش الکترون - الکترون در رابطه فوق است که در بخش بعد راهکارهایی برای این مشکل ارائه شده است.

۳-۱-۵ رهیافت کوهن - شم

در سال ۱۹۶۵ کوهن و شم روشی را برای کاربردی کردن نظریه‌ی تابعی چگالی ابداع کردند. آنها یک سیستم کمکی برای حل مساله بس الکترونی در نظر گرفتند که چگالی حالت پایه آن با چگالی حالت پایه‌ی سیستم اصلی یکسان است اما تابع موج آن متشکل از ذرات مستقل (غیر برهمکنشی) بوده و به مراتب از تابع موج سیستم اصلی که متشکل از الکترون های همبسته می باشد ساده تر است. با توجه به یکسان بودن چگالی های حالت پایه دو سیستم با حل هامیلتونی سیستم کمکی، چگالی حالت پایه سیستم اصلی استخراج شده و متعاقب آن طبق نظریه تابعی چگالی کلیه خواص سیستم قابل استحصال است. مزیت سیستم کمکی این است که ذرات تشکیل دهنده آن هم جرم الکترون هستند اما از طریق یک پتانسیل مؤثر با هم برهمکنش می کنند و برهمکنش جفتی در این سیستم وجود ندارد. بنابراین هامیلتونی کوهن - شم به بخش های تک الکترونی جدا پذیر بوده و ویژه حالت های الکترون های مستقل ($\phi_i^\sigma(r)$) توصیف کننده‌ی سیستم خواهند بود (شاخص σ مربوط به حالت اسپینی الکترون ها می باشد). اگر سهم انرژی برهمکنش الکترون ها از طریق پتانسیل مؤثر را انرژی مؤثر E_{eff} بنامیم انرژی کل سیستم کمکی کوهن - شم به صورت زیر خواهد بود:

$$E_{ks} = T_{ks} + E_{ext} + E_{eff} \quad (۵-۳)$$

که در آن T_{ks} سهم انرژی جنبشی ذرات غیر بر همکنشی سیستم کمکی و E_{ext} سهم انرژی برهمکنش این ذرات با میدان خارجی است که به صورت زیر محاسبه می شوند [۵۴]:

$$T_{ks} = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_{i,\sigma} \langle \varphi_i^\sigma | \nabla^2 | \varphi_i^\sigma \rangle = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_{i,\sigma} |\nabla \varphi_i^\sigma|^2 \quad (۳-۶-الف)$$

$$E_{ext} = \int d^3r V_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) \quad , \quad n(\mathbf{r}) = \sum_{i,\sigma} |\varphi_i^\sigma|^2 \quad (۳-۶-ب)$$

در نظریه هارتری پتانسیل مؤثر برهمکنش بین الکترون ها با پتانسیل هارتری تقریب زده می شود و بنابراین انتظار می رود که سهم عمده E_{eff} در سیستم کوهن - شم از انرژی هارتری تشکیل شود. به همین دلیل مرسوم است که انرژی مؤثر را به صورت جمع انرژی هارتری و یک جمله تصحیحی کوچک، بنام انرژی تبدالی - همبستگی^۱ بنویسند ($E_{eff} = E_H + E_{xc}$). این جمله توصیف کننده وجوه کوانتومی بر همکنش الکترون - الکترون است که در پتانسیل هارتری لحاظ نشده بود. با توجه به توضیحات ارائه شده، انرژی کل سیستم کوهن - شم (رابطه ۳-۵) به صورت زیر بدست می آید:

$$E_{ks} = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_{i,\sigma} |\nabla \varphi_i^\sigma|^2 + \int d^3\vec{r} V_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) + \frac{1}{2} e^2 \int d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{xc}[n(\vec{r})] \quad (۳-۷)$$

با مقایسه انرژی کل سیستم کمکی و تابعی انرژی سیستم اصلی (رابطه ۳-۴) انرژی تبدالی - همبستگی به صورت زیر محاسبه می شود:

$$T_{ks} + E_{ext} + E_H + E_{xc} = T + E_{ext} + E_{int} \Rightarrow E_{xc} = (T - T_{ks}) + (E_{int} - E_H) \quad (۳-۸)$$

همانگونه که مشاهده می شود E_{xc} از دو سهم (تفاضل انرژی جنبشی سیستم اصلی و کمکی و تفاضل انرژی برهمکنش الکترون - الکترون با انرژی هارتری) تشکیل شده است. انرژی تبدالی - همبستگی سهم کوچکی از انرژی کل است که شکل دقیق آن نامشخص بوده و روش های متنوعی برای تقریب زدن آن توسعه پیدا کرده است [۵۸]. برای بدست آوردن هامیلتونی کوهن - شم، با توجه

^۱. Exchange - correlation energy

به اصل ریلی - ریتز^۱ در مکانیک کوانتومی [۵۹]، با در نظر گرفتن تعامد ویژه توابع و با قید ثابت بودن تعداد ذرات، از انرژی کوهن - شم وردش گرفته می شود:

$$\frac{\delta}{\delta\varphi_i^{\sigma*}} \left(E_{ks} - \varepsilon \int n(r) d^3r \right) = 0 \quad (9-3)$$

با استفاده از رابطه‌ی (۳-۷)، وردش جملات مختلف انرژی کوهن - شم را به شکل زیر می توان انجام داد:

$$\frac{\delta T_{ks}}{\delta\varphi_i^{\sigma*}} = \frac{\delta}{\delta\varphi_i^{\sigma*}} \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \sum_{k,\alpha} \langle \varphi_k^\alpha | \nabla^2 | \varphi_k^\alpha \rangle \right) = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \varphi_i^\sigma \quad (10-3)$$

چون بقیه جملات تابعی چگالی الکترونی هستند برای وردش گیری از آنها، از قانون مشتق گیری زنجیره ای استفاده می شود:

$$\frac{\delta}{\delta\varphi_i^{\sigma*}} = \frac{\delta n}{\delta\varphi_i^{\sigma*}} \frac{\delta}{\delta n} = \frac{\delta}{\delta\varphi_i^{\sigma*}} \left(\sum_{k,\alpha} \varphi_k^{\alpha*} \varphi_k^\alpha \right) \frac{\delta}{\delta n} = \varphi_i^\sigma \frac{\delta}{\delta n} \quad (11-3)$$

با توجه به رابطه (۳-۱۱)، برای انرژی هارتزی و پتانسیل خارجی راویط زیر بدست می آید:

$$\begin{aligned} \frac{\delta}{\delta\varphi_i^{\sigma*}} (E_{ext} + E_H) &= \varphi_i^\sigma \frac{\delta}{\delta n} (E_{ext} + E_H) = \\ \varphi_i^\sigma \left(V_{ext} + e^2 \int \frac{n(\vec{r}') d^3\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) &= \varphi_i^\sigma(\vec{r}) (V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r})) \end{aligned} \quad (12-3)$$

و برای انرژی تبادل - همبستگی، رابطه زیر برقرار می باشد:

$$\frac{\delta}{\delta\varphi_i^{\sigma*}} (E_{xc} [n(r)]) = \varphi_i^\sigma(r) \frac{\delta E_{xc}}{\delta n} = \varphi_i^\sigma(r) \mathcal{V}_{xc}(r) \quad (13-3)$$

همانطور که مشاهده می شود، پتانسیل تبادل - همبستگی از وردش تابعی انرژی مربوطه

نسبت به چگالی الکترونی بدست می آید. با توجه به نتایج بدست آمده از روابط $(V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n})$

^۱ . Rayleigh-Ritz

(۳-۱۰)، (۳-۱۲) و (۳-۱۳) و جایگزینی آنها در رابطه (۳-۹) دسته معادلات تک ذره‌ی کوهن - شم به صورت زیر بدست می آید:

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \right) \phi_i^\sigma(r) = \epsilon \phi_i^\sigma(r) \quad (3-14)$$

در نهایت هامیلتونی کوهن - شم با رابطه زیر بیان می شود:

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \quad (3-15)$$

در صورتی که عبارت E_{xc} بطور دقیق مشخص شود، می توان با تعیین V_{xc} و سپس با حل معادلات تک ذره‌ای کوهن - شم جواب دقیق حالت پایه سیستم اصلی بس ذره‌ای اعم از انرژی حالت پایه و چگالی حالت پایه را بدست آورد. ولی مشکل اساسی، ناشناخته بودن انرژی تبادلی - همبستگی است که روش های متفاوتی برای تقریب زدن آن به کار می رود. برای مثال تقریب هایی از قبیل تقریب چگالی موضعی^۱ (LDA) و تقریب گرادیان تعمیم یافته^۲ (GGA) [۶۰] برای تعیین جمله تبادلی - همبستگی توسعه یافته است.

ساده ترین تقریب که تقریب چگالی موضعی نامیده می شود، بخش انرژی تبادلی - همبستگی را با حل دقیق یک گاز الکترونی همگن (مدل ژله‌ای) که بر مبنای نظریه ی هارتزی - فوک^۳ فرمول بندی شده است، به صورت زیر به ما می دهد:

$$E_{xc} \approx \int d^3r n(r) \epsilon_{xc}^{homo}(n(r)) \quad (3-16)$$

که در رابطه اخیر $n(r)$ چگالی الکترونی می باشد و انتگرال گیری روی کل بلور انجام می گیرد. ϵ_{xc}^{homo} همان انرژی تبادلی - همبستگی گاز الکترونی همگن به‌ازای یک الکترون است. با استفاده از

^۱. Local Density Approximation (LDA)

^۲. Generalized Gradient Approximation (GGA)

^۳. Hartree and Fock

تقریب LDA، که از روابط گاز همگن بطور موضعی استفاده می شود، رابطه (۳-۱۶) به صورت زیر نوشته می شود:

$$E_{xc} = \int d^3r n(r) [\varepsilon_x^{\text{homo}}(n(r)) + \varepsilon_c^{\text{homo}}(n(r))] \quad (3-17)$$

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

$$\varepsilon_x^{\text{homo}}(n(r)) = -\frac{3}{4} \left(\frac{6}{\pi} n(r) \right)^{-\frac{1}{3}} \quad (3-18)$$

محاسبه عبارت $\varepsilon_c^{\text{homo}}(n(r))$ قدری مشکل تر از جمله $\varepsilon_x^{\text{homo}}(n(r))$ است و محاسبه دقیق آن با روش مونت کارلوی کوانتومی^۱ انجام می گیرد. افراد مختلفی این انرژی را با این روش محاسبه کرده و نتیجه را با فرمول هایی برازش داده اند که محاسبات آلدِر - کپرلی^۲ [۶۱] با روش مونت کارلو و برازش این محاسبات با یک تابعی توسط پردو - زونگر^۳ از معروف ترین آنهاست [۶۲]. رابطه ای که نهایتاً توسط آنها ارائه شد به شکل زیر است:

$$\varepsilon_c^{pz} = \begin{cases} -0.1423 / (1 + 1.9529\sqrt{r_s} + 0.333r_s) & r_s \geq 1 \\ -0.0480 + 0.0311L_n r_s - 0.0116r_s + 0.0020r_s L_n r_s & r_s < 1 \end{cases} \quad (3-19)$$

تقریب پر استفاده دیگری که نسخه‌ی تعمیم یافته و بهبود یافته LDA محسوب می شود تقریب GGA است که فرمول بندی های متفاوتی از آن توسعه پیدا کرده است. در این تقریب، انرژی تبادل - همبستگی علاوه بر چگالی الکترونی در هر نقطه به تغییرات چگالی در آن نقطه نیز وابسته است. در این صورت رابطه‌ی انرژی تبادل - همبستگی بصورت زیر نوشته می شود:

$$E_{xc}^{GGA} = \int d^3r n(r) \varepsilon_{xc}(n, |\nabla n|) = \int d^3r n(r) \varepsilon_x^{\text{homo}} F_{xc}(n, |\nabla n|) \quad (3-20)$$

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

^۱. Monte carlo
^۲. Alder - Ceperley
^۳. Perdew - Zunger

$$F_{xc}(n, |\nabla n|) = F_x(n, |\nabla n|) + F_c(n, |\nabla n|) \quad (۳ - ۲۱)$$

محاسبه F_c مشکل‌تر از F_x است اگر چه نقش آن در عبارت بالا کمتر است، زیرا سهم انرژی همبستگی در مقایسه با انرژی تبادلی بسیار ناچیز است. به هر حال برای محاسبه F_c تابعی‌های مختلفی پیشنهاد شده است. اما معمولاً وقتی صحبت از E_{xc} می‌شود تنها نام تابعی‌های مربوط به F_x ذکر می‌شود، برای مثال $pw91^1$ و $pw96^2$ ، که این به دلیل اهمیت بیشتر F_x بر F_c است [۶۰]. هامیلتونی کوهن - شم برای مطالعه خواص گوناگون طیف وسیعی از مواد و ترکیبات به کار می‌رود اما با توجه به عدم حضور اسپین، به نظر می‌رسد که نمی‌توان از آن برای مطالعه‌ی خواص سیستم‌های مغناطیسی استفاده کرد.

با این وجود بررسی‌ها نشان می‌دهد که نظریه تابعی چگالی در شکل اولیه‌ی آن (فرمول بندی ارائه شده در روابط ۳-۱۴ و ۳-۱۵) قادر به توصیف سیستم‌های مغناطیسی نیز می‌باشد زیرا مغناطش یک سیستم بس ذره‌ای مثل سایر خواص دیگر آن یک تابعی از چگالی حالت پایه است ($m[n(r)]$). باید توجه کرد که استفاده از DFT برای مطالعه‌ی سیستم‌های مغناطیسی با در نظر گرفتن چگالی حالت پایه به عنوان تنها توصیف‌کننده‌ی سیستم نیاز به تابعی‌های بسیار غیر جایگزیده برای انرژی تبادلی - همبستگی دارد [۵۶]. در عمل به جای استفاده از تابعی‌های پیچیده‌ی تبادلی - همبستگی از یک فرمول بندی تغییر یافته‌ی نظریه تابعی چگالی، که معادل تعمیم آن به سیستم‌های شامل میدان مغناطیسی خارجی است، استفاده می‌شود. در این حالت به جای چگالی کل حالت پایه، مؤلفه‌های اسپینی چگالی حالت پایه توصیف‌کننده خواص سیستم هستند. نکته مهم در تعمیم نظریه تابعی چگالی این است که با توجه به شکل صریح انرژی هارتزی و پتانسیل خارجی، این دو جمله همچنان تابعی چگالی کل باقی خواهند ماند و تنها تابعی انرژی تبادلی - همبستگی به مؤلفه‌های اسپینی چگالی الکترونی تعمیم می‌یابد.

^۱. Perdew & Wang (pw91)

^۲. Perdew, Burke, Enzerhof (PBE or pw96)

قبل از اینکه به تعمیم اسپینی نظریه تابعی چگالی بپردازیم، لازم است ابتدا در مورد مفهوم اسپین و ویژه حالت های اسپینی بحث کنیم.

۳-۲ اسپین^۱

الکترون ها و بسیاری از ذرات بنیادی دیگر دارای یک مغناطش ذاتی هستند که اسپین نامیده می شود. در چارچوب مکانیک کوانتومی، اسپین یک عملگر برداری از جنس اندازه حرکت مداری است که برای الکترون دارای ویژه مقدار $\pm \frac{\hbar}{2}$ و شکل ماتریسی زیر است:

$$\vec{S} = \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma} \quad , \quad \sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad , \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad , \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (۲۲-۳)$$

که $\vec{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ ماتریس های پائولی^۲ هستند. ویژه بردارهای عملگر اسپین، اسپینور^۳ نامیده می شوند و به شکل بردارهای دو بعدی $\chi = \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}$ نمایش داده می شوند. به راحتی می توان دید، که هر یک از سه عملگر S_x, S_y, S_z (مؤلفه های عملگر اسپین) دارای دو ویژه مقدار $\pm \frac{\hbar}{2}$ و ویژه بردارهای زیر هستند:

$$\begin{aligned} \chi_x^+ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} & \chi_x^- &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \\ \chi_y^+ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix} & \chi_y^- &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix} \\ \chi_z^+ &= \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} & \chi_z^- &= \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (۲۳-۳)$$

^۱ . Spin
^۲ . Matrix Pauli
^۳ . Spinor

از آنجا که عملگر S_z قطری است، ویژه بردارهای آن شبیه بردارهای یک فضای دو بعدی هستند به همین دلیل از آنها به عنوان پایه های فضای اسپینوری استفاده می شود. به عبارت دیگر هر اسپینور دلخواه را می توان به شکل زیر بر حسب ویژه بردارهای S_z نوشت:

$$\chi = \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = \alpha \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \beta \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \alpha \chi^+ + \beta \chi^- \quad (۳-۲۴)$$

بنابراین رفتار اسپینی هر الکترون بلور را می توان با استفاده از ترکیبات χ^\pm توصیف کرد. اگر تمامی الکترون های سیستم در ویژه حالت عملگر S_z قرار داشته باشند به وضوح مغناطش تمام اتم ها با یکدیگر هم راستا (در راستای اسپینی z) خواهند بود و بنابراین تنها دو جهت گیری نسبی 0 و 180° درجه برای اسپین ها امکان پذیر است که معادل موازی و پادموازی مغناطش اتمی است. این ویژگی مختص سیستم های مغناطیسی هم خط است (جهت گیری اسپین در راستای z است) و برای مطالعه ی چنین سیستم هایی استفاده از χ^\pm کافی است در حالیکه در سیستم های مغناطیسی ناهم خط (جهت گیری اسپینی آنها در راستای خاصی نیست) باید از اسپینورهای کلی که ترکیبی از χ^\pm هستند برای توصیف سیستم استفاده کرد [۶۳].

۳-۳ تعمیم اسپینی نظریه تابعی چگالی

همانطور که گفته شد راهکار مرسوم برای تعمیم نظریه تابعی چگالی به محاسبات مغناطیسی، استفاده از مؤلفه های اسپینی چگالی حالت پایه برای توصیف تابعی جهان شمول انرژی است. برای بدست آوردن این مؤلفه ها، توابع موج تک ذره ی کوهن - شم به صورت زیر به اسپینورها تعمیم داده می شود:

$$\varphi_i \rightarrow \Psi_i = \begin{pmatrix} \varphi_i^+ \\ \varphi_i^- \end{pmatrix} = \varphi_i^+ \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \varphi_i^- \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (۳-۲۵)$$

برای بدست آوردن چگالی الکترونی تعمیم یافته‌ی اسپینی از نمایش عملگری چگالی الکترونی

$\hat{n} = \sum_i |\varphi_i\rangle\langle\varphi_i|$ استفاده می‌شود. با توجه به این نمایش عملگری، چگالی الکترونی غیر اسپینی

$n(r)$ به شکل زیر به ماتریس چگالی اسپینی $\rho(r)$ تعمیم می‌یابد:

$$\hat{n} = \sum_i |\varphi_i\rangle\langle\varphi_i| \quad \varphi_i \rightarrow \Psi_i \quad \hat{\rho} = \sum_i |\Psi_i\rangle\langle\Psi_i| \quad (۳-۲۶-الف)$$

$$\rho(r) = \sum_i \begin{pmatrix} \varphi_i^+ \\ \varphi_i^- \end{pmatrix} (\varphi_i^+, \varphi_i^-) = \sum_i \begin{pmatrix} \varphi_i^+ \varphi_i^{+*} & \varphi_i^+ \varphi_i^{-*} \\ \varphi_i^- \varphi_i^{+*} & \varphi_i^- \varphi_i^{-*} \end{pmatrix} \quad (۳-۲۶-ب)$$

در روابط بالا، جمع بندی روی حالت i ام سیستم انجام می‌شود. همانگونه که مشخص است درایه

های ماتریس تعمیم یافته چگالی به صورت $\rho^{\alpha\beta} = \sum_i \varphi_i^\alpha \varphi_i^{\beta*}$ می‌باشد. برای محاسبه مغناطش

سیستم باید مقدار چشم‌داشتی عملگر اسپین را با استفاده از تابع موج تعمیم یافته محاسبه کرد:

$$\vec{m}(r) = \sum_i \langle\Psi_i(r)|\vec{\sigma}|\Psi_i(r)\rangle \quad (۳-۲۷)$$

با استفاده از مغناطش، چگالی تعمیم یافته را می‌توان به صورت زیر بازنویسی کرد:

$$\rho(r) = \frac{1}{2}(n(r)I + \vec{m} \cdot \vec{\sigma}) \quad (۳-۲۸)$$

که در آن $n(r) = \sum_{i,\alpha} \langle\varphi_i^\alpha|\varphi_i^\alpha\rangle$ چگالی کل الکترونی و I ماتریس یکه است.

برای تعمیم DFT به سیستم‌های مغناطیسی، تابعی جهان شمول انرژی کل سیستم بس ذره‌ای

یک تابعی از همه‌ی مؤلفه‌های چگالی اسپینی تعمیم یافته (نه فقط تابعی از چگالی کل) در نظر گرفته

می‌شود. با توجه به عدم بستگی انرژی جنبشی و پتانسیل هارتری به اسپین، این دو بخش تابعی

چگالی کل باقی می‌مانند. انرژی ناشی از پتانسیل خارجی نیز اگر شامل برهمکنش‌های مغناطیسی

(نظیر میدان خارجی) نباشد، یک تابعی از چگالی کل باقی خواهد ماند. لذا تنها بخش تابعی انرژی کل

که عملاً می تواند به مؤلفه‌های اسپینی چگالی تعمیم یافته وابسته باشد، انرژی تبادل - همبستگی است:

$$E_{ks} = T_s[n] + E_H[n] + E_{ext}[n] + E_{xc}[\rho^{\alpha\beta}] \quad (۳ - ۲۹)$$

با اعمال اصل ریلی - ریتز به این هامیلتونی، دسته معادلات تک ذره‌ای کوهن - شم برای سیستم های قطبیده اسپینی بدست می آید.

۳ - ۳ - ۱ معادلات تک ذره‌ای کوهن - شم برای مغناطش هم خط^۱

برای نمونه و با توجه به این که در محاسبات انجام شده در این تحقیق سیستم مورد نظر دارای مغناطش هم خط است، لذا وردش فوق الذکر برای سیستم های مغناطیسی هم خط انجام داده می شود. در چنین سیستمی تمام اسپین ها و در نتیجه مغناطش ها هم راستا هستند و آن راستا، ترجیحاً جهت Z مغناطیسی در نظر گرفته می شود (که هیچ ارتباطی به Z بلوری ندارد). لذا تمام الکترون ها ویژه حالت S_z خواهند بود و طبق رابطه (۳ - ۲۷) تنها مؤلفه Z مغناطش غیر صفر است:

$$m_x = 0 \quad , \quad m_y = 0 \quad , \quad m_z = \sum_i |\varphi_i^+|^2 - |\varphi_i^-|^2 \quad (۳ - ۳۰)$$

بنابراین اندازه مغناطش کل نیز برابر با m_z است ($m = m_z$). با توجه به رابطه (۳ - ۲۸) مؤلفه‌های غیر قطری چگالی تعمیم یافته نیز صفر خواهند بود و درایه‌های قطری به شکل زیر بدست می آیند:

$$\rho^{++} = \frac{1}{2}(n+m) \quad , \quad \rho^{--} = \frac{1}{2}(n-m) \quad (۳ - ۳۱)$$

بنابراین انرژی تبادل - همبستگی تابعی ρ^{++} و ρ^{--} ($E_{xc}[\rho^{++}, \rho^{--}]$) خواهد بود که با توجه به رابطه (۳ - ۳۱) می توان از دو متغیر جدید چگالی کل n و چگالی اسپینی m به جای مؤلفه

^۱. Collinear

های چگالی تعمیم یافته برای تابعی انرژی کل سیستم استفاده کرد ($E_{xc}[n, m]$). با اعمال این تغییر متغیر، تابعی انرژی کل برای سیستم های مغناطیسی هم خط به صورت زیر بدست می آید:

$$E_{ks} = T_s[n] + E_H[n] + E_{ext}[n] + E_{xc}[n, m] \quad (۳ - ۳۲)$$

اکنون با اعمال اصل وردشی ریلی - ریتز روی این تابعی انرژی، معادلات تک ذره ای کوهن شم برای سیستم های مغناطیسی بدست می آید. به وضوح وردش سه جمله اول مشابه حالت غیر مغناطیسی است و تنها انرژی تبدالی - همبستگی وضعیت متفاوتی دارد. با استفاده از قانون مشتق گیری زنجیره ای در مورد جمله E_{xc} خواهیم داشت:

$$\frac{\delta E_{xc}[n, m]}{\delta \varphi_i^{\alpha*}} = \frac{\delta n}{\delta \varphi_i^{\alpha*}} \frac{\delta E_{xc}}{\delta n} + \frac{\delta m}{\delta \varphi_i^{\alpha*}} \frac{\delta E_{xc}}{\delta m} \quad (۳ - ۳۳)$$

حال با توجه به روابط $n = \sum_i |\varphi_i^+|^2 + |\varphi_i^-|^2$ و $m = \sum_i |\varphi_i^+|^2 - |\varphi_i^-|^2$ و با مشتق گیری

جزئی، رابطه فوق برای جهت های اسپینی مختلف بدست می آید:

$$\frac{\delta E_{xc}[n, m]}{\delta \varphi_i^{\pm*}} = \varphi_i^{\pm} \frac{\delta E_{xc}}{\delta n} \pm \varphi_i^{\pm} \frac{\delta E_{xc}}{\delta m} = \varphi_i^{\pm} (V_{xc}(r) \pm B_{xc}(r)) \quad (۳ - ۳۴)$$

که V_{xc} و B_{xc} به ترتیب وردش انرژی تبدالی - همبستگی نسبت به چگالی و مغناطش کل است. اگر از نتیجه ی فوق به جای وردش غیر مغناطیسی E_{xc} (رابطه ۳ - ۱۳) استفاده کرده و رابطه (۳ - ۱۴) تشکیل داده شود، هامیلتونی کوهن - شم متناظر برای جهت های اسپینی بالا و پایین بدین صورت بدست می آید:

$$H_{ks}^{\pm} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \pm B_{xc}(r) \quad (۳ - ۳۵ - الف)$$

$$H_{ks} \varphi_i^{\pm} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \pm B_{xc}(r) \right] \varphi_i^{\pm} = \varepsilon_i \varphi_i^{\pm} \quad (۳ - ۳۵ - ب)$$

مشاهده می شود که جمله $V_{xc}(r)$ روی هر دو ویژه حالت اسپینی به صورت یکسانی عمل می کند و به همین خاطر پتانسیل تبادلی - همبستگی متوسط سیستم نامیده می شود. در حالیکه نحوه اثر جمله $B_{xc}(r)$ به جهت اسپین بستگی دارد و علامت آن برای اسپین های مختلف الجهد متفاوت است. تغییر علامت جمله $B_{xc}(r)$ برای اسپین های مختلف، شبیه بر همکنش میدان مغناطیسی با اسپین است ($\vec{B} \cdot \vec{S}^{\pm} = \pm \frac{\hbar}{2} B$) و بنابراین $B_{xc}(r)$ را میدان مغناطیسی مؤثر ناشی از برهمکنش تبادلی - همبستگی می نامیم. به خوبی مشخص است که عامل مغناطیدگی سیستم ها، برهمکنش تبادلی - همبستگی است که به شکل یک میدان مغناطیسی مؤثر در هامیلتونی کوهن - شم ظاهر می شود. اگر این میدان صفر شود، هامیلتونی اسپین بالا (مثبت) و پایین (منفی) یکسان خواهد بود و در نتیجه:

$$\varphi^+(r) = \varphi^-(r) \Rightarrow m(r) = 0$$

و سیستم غیرمغناطیسی خواهد شد. در صورت غیر صفر بودن میدان مؤثر، رفتار الکترون ها با اسپین مختلف متفاوت خواهد شد و در نتیجه سیستم مغناطیده می شود یعنی:

$$m(r) = |\varphi^+(r)|^2 - |\varphi^-(r)|^2 \neq 0$$

با حل دسته معادلات تک ذره ای کوهن - شم با هامیلتونی فوق در مواد مغناطیسی، چگالی اسپینی سیستم $m(r)$ بدست می آید و با انتگرال گیری از این چگالی در هر محدوده فضایی، مثلاً کره های اتمی، می توان اندازه ی مغناطش آن بخش از سیستم را محاسبه کرد.

در چارچوب هامیلتونی معرفی شده کلیه سیستم های مغناطیسی هم خط اعم از فرو ، پادفرو و

فری مغناطیس قابل مطالعه هستند [۵۸,۶۴].

۳-۴ روش های حل معادلات تک ذره‌ای کوهن - شم

معادلات تک ذره‌ای کوهن - شم توسط نظریه تابعی چگالی و رهیافتی که کوهن و شم ارائه داده اند بدست آمدند (رابطه ۳ - ۳۶). اکنون آنچه برای ما اهمیت دارد، شناخت روش‌های حل این معادلات و انتخاب روشی است که مطابق با خواسته های مسأله ما باشد. با توجه به اینکه برای بدست آوردن توابع موج الکترونی ($\varphi_i(r)$) باید هامیلتونی را بدانیم و از طرف دیگر جملات $V_{xc}(r)$ ، $V_H(r)$ و $V_{ext}(r)$ در هامیلتونی به چگالی ابر الکترونی و در نتیجه به $\varphi_i(r)$ ها وابستگی دارند لذا این معادلات بطور خودسازگار^۱ حل می شوند. به این معنی که در شروع محاسبات، باید با یک حدس اولیه، چگالی الکترونی انتخاب شود و از روی این حدس اولیه پتانسیل مؤثر (منظور مجموع پتانسیل های هارتری، پتانسیل خارجی و پتانسیل تبدالی همبستگی است) بدست آید. با حل معادله شرودینگر از پتانسیل مؤثر بدست آمده در مرحله قبل، انرژی و چگالی الکترونی جدیدی بدست می آید که با چگالی اولیه مقایسه می شود و در صورتی که چگالی بدست آمده با چگالی اولیه برابر باشد چرخه خودسازگار^۲ به پایان رسیده و معادله شرودینگر حل شده است. در صورتی که شرط اخیر برقرار نباشد، از چگالی الکترونی جدید بدست آمده پتانسیل مؤثر دیگری ساخته می شود و دوباره معادله شرودینگر با شرایط جدید حل می شود و این کار تا وقتی که چگالی الکترونی تا مقدار مورد نظر همگرا نشده باشد ادامه می یابد.

روش حل معادلات شرودینگر در هر چرخه خودسازگار نیز یکی دیگر از مراحل کار می باشد که در مورد آن توضیحاتی داده می شود. معادلات تک ذره‌ای کوهن - شم به صورت رابطه زیر بدست آمد:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \right] \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (3-36)$$

^۱ . Self-consistence

^۲ . Self-consistent iteration

در مورد اتم ها می توان معادله شرودینگر فوق را مستقیماً با روش های عددی حل کرد. اما در مورد بلورها لازم است که ابتدا تابع موج بر حسب تعدادی امواج پایه بسط داده شود و با این روش معادله شرودینگر اولیه را به دسته معادلات جبری تبدیل کرده و سپس با حل این دسته معادلات جبری ضرایب توابع پایه پیدا می شود. برای حل معادلات تک ذره سه رهیافت عمده به کار می رود که تفاوت آنها در انتخاب توابع پایه ای است که برای بسط تابع موج $\varphi_i(r)$ بکار گرفته می شود، که هر یک مزایا و معایب خود را دارند [۵۴].

ا) روش امواج تخت^۱ (PW) نظیر کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو^۲ که در این پایان نامه نیز از آن استفاده شده است.

ب) روش اوربیتال های اتمی جایگزیده، نظیر روش ترکیب خطی اوربیتال اتمی^۳. در این روش پایه ها بیشتر رفتار اتمی دارند و کاربرد عمده ای آن در شیمی است.

ج) روش کره های اتمی نظیر اوربیتال موفین - تین خطی^۴ و موج تخت افزون یافته خطی^۵ که در آن با در نظر گرفتن کره های اتمی فرضی (کره موفین - تین) و انتخاب اوربیتال اتمی به عنوان پایه درون کره ها و امواج تخت در خارج کره ها به حل مسأله می پردازد. کد محاسباتی Wien2k بر این روش استوار است. این روش تلفیقی از روش اول و دوم است که از دو نوع پایه استفاده می کند.

از آنجا که کد محاسباتی استفاده شده در این پایان نامه کوانتوم اسپرسو می باشد و توابع موج مورد استفاده در این کد بر حسب امواج تخت بسط داده می شوند لذا به طور مختصر این روش را توضیح می دهیم.

^۱ . Plane Wave (PW)

^۲ . Quantum Espresso

^۳ . Linear Combination of Atomic Orbitals (LCAO)

^۴ . Linearized Muffin-Tin Orbital (LMTO)

^۵ . Linearized Augmented Plane Waves (LAPW)

۳-۴-۱ امواج تخت

گفته شد که برای حل معادله شرودینگر الکترون های غیر برهمکنشی (کوهن - شم)، مهمترین گام انتخاب پایه مناسب جهت بسط تابع موج می باشد. هر چه توابع پایه با رفتار واقعی الکترون های داخل بلور سازگاری بیشتری داشته باشد حجم محاسبات بیشتر و نتایج محاسبات دقیق تر خواهد بود. اگر پتانسیل وارد بر الکترون در سرتاسر بلور ضعیف باشد بسط تابع موج الکترون بر حسب امواج تخت انتخاب مناسبی است چرا که در این حالت تابع موج الکترون نسبتاً هموار است و با ترکیب تعداد محدودی موج تخت می توان آن را ساخت. حتی اگر پتانسیل وارد بر الکترون در بعضی از نواحی قوی تر باشد می توان خواصی از بلور که به این نواحی چندان بستگی نداشته باشد را نیز با به کارگیری امواج تخت بررسی کرد. در چنین مواردی به جای استفاده از پتانسیل واقعی از شبه پتانسیل استفاده می شود [۶۵].

متقابلاً اگر بررسی رفتار الکترون هایی مورد علاقه باشد که در پتانسیل های قوی قرار دارند (نظیر الکترون های مغزی) در این حالت چون تغییرات تابع موج زیاد است لذا به کارگیری امواج تخت حجم محاسبات را شدیداً افزایش می دهد و مدل همبستگی قوی^۱ که اوربیتال های اتمی را به عنوان توابع پایه در نظر می گیرد انتخاب مناسب تری است.

باید توجه داشت که بسیاری از الکترون های ظرفیت رفتاری دارند که هیچ یک از دو مدل فوق برای آن مناسب نیست. به عبارت دیگر تابع موج این الکترون ها و پتانسیل وارد بر آنها در حوالی هسته شبیه اتم منزوی است و تقریباً کروی هستند اما در فواصل بین اتمها، پتانسیل و تابع موج هر دو هموارند، در این صورت امواج تخت متعامد^۲ یا امواج تخت افزون یافته^۳، امواج پایه ای مناسب تری برای مسأله ای مورد نظر می باشند.

^۱ . Strongly correlated model

^۲ . Orthogonal Plane Wave (OPW)

^۳ . Augmented Plane Wave (APW)

طبق قضیه بلوخ تابع موج الکترونی را بر حسب امواج تخت (صفحه‌ای) به صورت زیر بسط

می دهیم:

$$\psi_{n,k}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{n,k}(\vec{G}) e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (3-37)$$

که در آن k بردار موج الکترون، n شماره نوارهایی که توسط الکترون اشغال شده است (چون تعداد نوارهای پر، محدود است لذا مقدار n عملاً کوچک است)، \vec{G} بردار شبکه وارون و \vec{k} برداری در منطقه اول بریلوئن است.

مقادیر مجاز \vec{k} از روی شرایط مرزی مسأله (فرضاً شرایط مرزی دوره‌ای) تعیین می شود. تعداد \vec{k} های مجاز مساوی تعداد نقاط شبکه بلور است که در یک بلور معمولی تعداد آن بسیار زیاد است. با توجه به بینهایت مقدار مجازی که برای \vec{k} وجود دارد به نظر می رسد که حجم محاسبات بسیار زیاد است، اما نکته مهم و کمک کننده بعد از انتخاب امواج تخت به عنوان پایه آن است که با تقریب خوبی (اگر تغییرات نوارهای انرژی بر حسب \vec{k} چشمگیر نباشد) می توان توابع موج مربوط به \vec{k} هایی که به یکدیگر نزدیک اند را یکسان در نظر گرفت. لذا به جای محاسبه به‌ازای جمیع مقادیر مجاز، می توان این توابع را تنها به‌ازای مقادیر محدودی از \vec{k} محاسبه کرد و برای محاسبه انرژی، ψ را حوالی هر \vec{k} یکسان در نظر گرفت.

انتخاب \vec{k} های مناسب در منطقه اول بریلوئن^۱ با استفاده از تقارن بلور در مقالات مختلف توضیح داده شده است و روش های چادی و کوهن^۲ و نیز منخورست - پک^۳ از معروفترین آنها است [۶۶]. در کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو، از روش منخورست - پک برای مش بندی^۴ منطقه اول بریلوئن استفاده می شود.

^۱ . K point sampling

^۲ . Chadi & Cohen

^۳ . Monkhorst & pack

^۴ . Mesh

۳-۴-۱-۱ انرژی قطع^۱

برای اینکه تعداد امواج تخت پایه در رابطه (۳-۳۷) محدود شود، از این نکته مهم استفاده می شود که ضرایب بسط یعنی $C_{n,k}$ برای صفحات با انرژی جنبشی زیاد $(\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2)$ ، کوچکتر از ضرایب نظیر برای صفحات با انرژی جنبشی کم است، لذا در عبارت (۳-۳۷) بجای آنکه جمع بندی روی تمامی مقادیر مجاز \vec{G} انجام شود، فقط جملاتی نگه داشته می شود که انرژی جنبشی آنها از یک حد معین، که انرژی قطع نامیده می شود، کمتر باشند. بنابراین با انتخاب حد بالای انرژی جنبشی امواج تخت، عملاً تعداد امواج تخت پایه را محدود کرده و حجم محاسبات کاهش می یابد:

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \leq E_{cut} \quad (3-38)$$

برای انتخاب مناسب انرژی قطع، E_{cut} ، معمولاً از یک مقدار اولیه شروع کرده و بتدریج مقدار آن افزایش داده می شود و در هر مرحله انرژی کل سیستم محاسبه می شود. هر جا که با افزایش بیشتر E_{cut} تغییرات انرژی کل سیستم خیلی کوچک شود، کمترین مقدار E_{cut} به عنوان انرژی قطع انتخاب می شود. باید توجه کرد که بهینه کردن تعداد \vec{k} ها و E_{cut} هم زمان انجام می شود. یعنی ابتدا تعداد \vec{k} ها را برای یک انرژی قطع بالا و ثابت بهینه کرده و بعد از آن، انرژی قطع از یک مقدار دلخواه برای \vec{k} های بهینه شده افزایش می یابد تا انرژی کل سیستم به ازای یک انرژی قطع شروع به همگرا شدن کند، بدین طریق انرژی قطع بهینه شده بدست می آید [۵۸].

مطلب آخر در اینجا مزایا و معایب امواج تخت به عنوان پایه برای بسط توابع موج الکترون ها است که بطور اجمالی به آن اشاره می شود.
مزایای این روش عبارتند از:

^۱. Cutoff energy

ا) بکارگیری آن ساده است. از آنجا که بلور یک سیستم تناوبی در نظر گرفته می شود و قضیه بلوخ برای آن بکار می رود لذا موج تخت کاملاً با شرایط مسئله سازگار است.

ب) موج تخت بایاس^۱ (جهت دار) نیست. به این معنا که وقتی اوربیتال های اتمی به عنوان پایه در نظر گرفته می شود به نوعی شباهت موج بلوری در سیستم با این اوربیتال ها که جهت گیری های متفاوتی در فضا دارند تقویت می شود، در حالیکه موج تخت هیچ جهت گیری خاصی ندارد. ج) وقتی از قضیه هلمن - فاینمن^۲ برای محاسبه نیروی وارد بر یون ها استفاده می شود، اگر موج تخت بکار برده باشیم، نیروی پولای^۳ که محاسبه آن مشکل است، ظاهر نخواهد شد.

با توجه به مزایای امواج تخت، معایبی هم در به کارگیری آنها مشاهده می شود که مهمترین آن حجم زیاد محاسبات است. بویژه اگر تغییرات تابع موج زیاد باشد (انرژی جنبشی الکترون ها قابل توجه باشد). برای رفع این مشکل بایستی از شبه پتانسیل^۴ استفاده کنیم. شبه پتانسیل تغییرات زیاد تابع موج را کاهش می دهد و حجم محاسبات را کم می کند. اصولاً بکارگیری موج تخت به عنوان پایه برای توابع موج الکترونی همواره با شبه پتانسیل همراه است.

۳-۵ شبه پتانسیل

همان گونه که گفته شد گرچه بکار بردن امواج تخت به عنوان پایه جهت بسط توابع موج در معادله شرودینگر تک ذره (نظیر معادلات کوهن - شم) مزایای زیادی دارد اما حجم زیاد محاسبات از عیوب آن می باشد. حال باید دید در چه مناطقی تابع موج الکترونی از تغییرات زیادی برخوردار است زیرا در این نواحی برای بسط تابع موج تعداد پایه های زیادی لازم است. معمول آن است که الکترون های درون بلور را به دو دسته الکترون های والانس و مغزی و فضای بلور را به دو ناحیه مغزی و بین

^۱ . Bias

^۲ . Hellmann-Feynman theorem

^۳ . pulay

^۴ . Pseudo potential

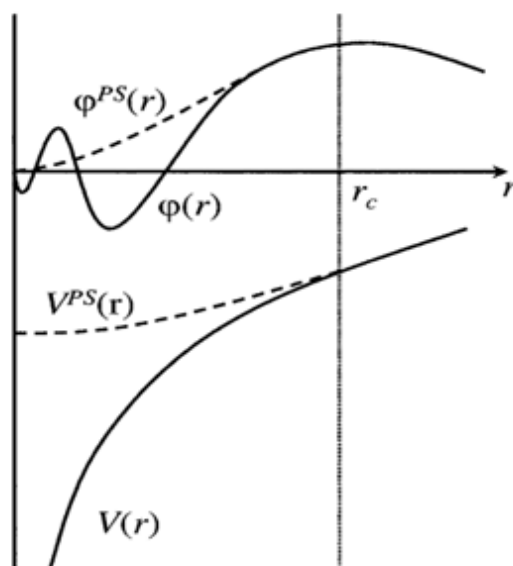
جایگاهی تقسیم می کنند. منظور از ناحیه مغزی مناطقی حوالی هر هسته است که با کرات فرضی محدود می شوند و ناحیه بین جایگاهی مناطق خارج از این کرات فرضی را در بر می گیرد.

الکترون های مغزی دارای توابع موج محدود به ناحیه مغزی می باشند که در همان ناحیه کوچک جایگزیده می باشند، در حالیکه الکترون های ظرفیت هم در ناحیه مغزی و هم در ناحیه بین جایگاهی گسترده شده اند. توابع موج الکترون های مغزی در سرتاسر ناحیه ی گسترش یافته خود، از تغییرات زیادی برخوردارند در حالیکه توابع موج الکترون های ظرفیت تنها در درون ناحیه مغزی تغییرات قابل توجه ای دارند و در ناحیه بین جایگاهی نسبتاً هموار می باشند.

علت تغییرات زیاد توابع موج الکترونی (مغزی و ظرفیت) در درون ناحیه مغزی وجود توابع موج الکترونی متعدد در این ناحیه و لزوم رعایت متعامد بودن آنها (اصل طرد پائولی) است. بطور معادل می توان گفت چون انرژی پتانسیل الکترون ها در نواحی مغزی بسیار کم است (مقادیر منفی بزرگ) به ناچار انرژی جنبشی آنها زیاد خواهد بود و چون انرژی جنبشی با مشتق دوم تابع موج متناسب است لذا تغییرات تابع موج نیز زیاد خواهد بود. در نتیجه در ناحیه مغزی به تعداد زیادی امواج تخت برای بسط امواج الکترونی نیاز داریم. بنابراین می توان نتیجه گرفت که اگر امواج تخت را به عنوان پایه بکار ببریم عاملی که باعث افزایش حجم محاسبات می شود ناشی از تغییرات تابع موج الکترون ها (اعم از مغزی و ظرفیت) در ناحیه مغزی است.

با توجه به اینکه عمده خواص بلورها به پیوند بین اتم ها بستگی دارد و عامل اصلی این پیوند نیز توابع موج الکترون های ظرفیت در ناحیه بین جایگاهی (خارج از ناحیه مغزی) است. لذا توابع موج الکترون های درون ناحیه مغزی (اعم از مغزی و ظرفیت) از یک طرف حجم محاسبات را افزایش می دهند (به دلیل نواسانات زیادشان در ناحیه مغزی) و از طرف دیگر نقش چندانی در خواص بلور ها ندارند پس بهتر است که به طریقی آنها را در نظر نگرفت. نظریه شبه پتانسیل چنین کاری را انجام می دهد. در این نظریه از یک طرف الکترون های مغزی نادیده گرفته می شود و از طرف دیگر توابع

واقعی و پرنوسان الکترون های ظرفیت در درون مغزی با یک تابع مجازی (شبه تابع موج^۱) هموار جایگزین می شود. برای انجام این کار پتانسیل واقعی سیستم با یک پتانسیل مجازی کم عمق مطابق شکل (۱ - ۳) جایگزین می شود.



شکل (۱ - ۳): نمایی از جایگزینی تابع موج الکترونی واقعی و پتانسیل اصلی مغزی توسط شبه تابع موج $\varphi^{PS}(r)$ و

شبه پتانسیل $V^{PS}(r)$ [۶۵].

در اثر تعویض پتانسیل سیستم، هامیلتونی آن به هامیلتونی جدیدی تبدیل می شود اما باید آن را به گونه ای انتخاب کنیم که ویژه مقادیر انرژی را ثابت نگه دارد و منجر به تولید توابع موج هموارتری گردد. به دلیل اهمیت شبه پتانسیل در بررسی خواص بلورها، ارائه روشهای جدید تولید و بهینه سازی روش های موجود، از اهمیت زیادی برخوردار است.

۳-۵-۱ مراحل تولید شبه پتانسیل

معمولاً تولید شبه پتانسیل طی سه مرحله انجام می گیرد که به اختصار تشریح می شود: مرحله اول، حل معادلات کوهن - شم برای یک اتم منزوی و بدست آوردن ویژه توابع و ویژه مقادیر

^۱. Pseudo wave function

انرژی برای آن است. در این مرحله فرض می شود هامیلتونی تقارن کروی دارد و معادلات به روش خودسازگار حل می شوند. در واقع معادله شرودینگر شعاعی به صورت خودسازگار حل می شود. طبیعی است که برای حل این معادلات باید نوع تقریب هایی که برای انرژی تبادل همبستگی استفاده می شود LDA و GGA مشخص شود، و در مرحله بکار بردن این شبه پتانسیل ها نیز باید همین تقریب ها اعمال شوند. در مورد اعمال آثارنسبیتی نیز چنین است اگر اتم مورد مطالعه سنگین باشد نیاز است آثارنسبیتی و یا حتی بر همکنش اسپین - مدار در نظر گرفته شود.

در مرحله دوم با استفاده از نتایج مرحله اول، شبه تابع موج و شبه پتانسیل اتمی ساخته می شود. هدف در این مرحله ساختن شبه تابع موج اتمی (شبه اوربیتال) است که هموار و بدون گره باشند، و در ضمن در خارج ناحیه مغزی نیز بر تابع موج واقعی منطبق باشد. راه های مختلفی برای این کار وجود دارد که عمدتاً به دو دسته تقسیم می شوند:

الف) شبه پتانسیل های نرم - پایسه^۱ (NC - PP)

چون این شبه پتانسیل یک شبه پتانسیل ابتدا به ساکن می باشد (به شبه پتانسیل هایی که از روی نتایج تجربی بدست نمی آید بلکه بر اساس اصول اولیه مکانیک کوانتوم ساخته می شوند ابتدا به ساکن می گویند) لذا کاربرد آنها آسان تر بوده و دقیق تر و قابل تبدیل تر هستند. شبه پتانسیل نرم - پایسته باید از شرایط زیر تبعیت کند:

أ) تابع موج و شبه تابع موج و نیز پتانسیل و شبه پتانسیل در خارج ناحیه مغزی باید بر هم منطبق باشند.

ب) شبه پتانسیل علاوه بر بستگی به فاصله از مرکز یون به عدد کوانتومی اندازه حرکت زاویه ای الکترون نیز وابسته است (یعنی شبه پتانسیل غیر موضعی است).

^۱ . Norm conserving - pseudo potential

(ج) مقدار بار درون ناحیه مغزی که با تابع موج و شبه تابع موج محاسبه می شود یکسان است (شرط پایستگی بار).

$$\int_0^{R_c} r^2 |\psi_l(r)|^2 dr = \int_0^{R_c} r^2 |\psi_l^{ps}(r)|^2 dr \quad (39 - 3)$$

(د) پراش امواج در اثر وجود ناحیه مغزی برای پتانسیل 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^۱ ناشی از پتانسیل 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 و شبه تابع موج در R_c برابر باشند. که R_c شعاع ناحیه مغزی است:

$$\frac{d}{dr} \ln \psi_l^{ps}(\varepsilon, r)|_{r=R_c} = \frac{d}{dr} \ln \psi_l(\varepsilon, r)|_{r=R_c} \quad (40 - 3)$$

البته می توان نشان داد که شرط پایستگی بار و مساوی بودن تغییر فاز امواج مستقل از هم نیستند بلکه وجود یکی دیگری را نیز ارضاء خواهد کرد.

(ب) شبه پتانسیل فوق نرم^۲ (US - PP)

از اهداف تولید این چنین شبه پتانسیلی، ایجاد شبه پتانسیل هایی است که تا حد امکان هموار باشند و در عین حال دقیق بمانند. در محاسبات موج تخت، توابع موج ظرفیت در مؤلفه های فوریه بسط داده می شوند و هزینه محاسبات (حجم و دقت محاسبات) به شکل توانی از مؤلفه های فوریه می باشد. بنابراین مفهوم بیشترین همواری، رسیدن به کمترین فضای فوریه مورد نیاز برای توصیف ویژگی های ظرفیتی تا دقت مورد نیاز است. پتانسیل های نرم - پایسته معمولاً به دقت مورد نظر می رسند اما تا حدودی همواری آنها از بین می رود. راه مرسوم برای رسیدن به همواری بیشتر تولید شبه پتانسیل های فوق نرم (فوق هموار) است. در این نوع شبه پتانسیل فرض پایستگی بار برای شبه

^۱ . Phase shift

^۲ . Ultrasoft - pseudo potential

پتانسیل حذف می شود. تفاوت بار ایجاد شده داخل مغزی توسط تابع موج واقعی و شبه تابع موج به صورت زیر است:

$$\Delta Q_{s,s'} = \int_0^{R_c} dr \Delta Q_{s,s'}(r) \quad (3-41)$$

که در این رابطه $\Delta Q_{s,s'}(r)$ به صورت زیر می باشد:

$$\Delta Q_{s,s'}(r) = \phi_s^*(r)\phi_{s'}(r) - \tilde{\phi}_s^*(r)\tilde{\phi}_{s'}(r) \quad (3-42)$$

در رابطه بالا $\phi(r)$ توابع موج تمام الکترونی و $\tilde{\phi}(r)$ شبه توابع موج (تابع موج فوق نرم) است [۵۴].

۳-۵-۲ واپوشانی^۱ شبه پتانسیل

مرحله سوم و نهایی در تولید شبه پتانسیل، واپوشانی و آزمون آن است. از آنجا که محاسبات انجام شده در تولید شبه پتانسیل ابتدا به ساکن روی اتم منزوی انجام می گیرد لذا نمی توان آن را برای محاسبات بلوری به کار برد زیرا پتانسیل یک اتم منزوی با پتانسیل اتم واقع در بلور یکسان نیست. بنابراین لازم است جمله‌ای که باعث اختلاف بین پتانسیل اتم منزوی با پتانسیل اتم واقع در بلور می شود حذف گردد. این عمل را واپوشانی شبه پتانسیل می گویند. حاصل این کار شبه پتانسیلی است که می توان در کلیه محاسبات بلوری (با هر ساختاری) مورد استفاده قرار گیرد (شبه پتانسیل واپوشیده شده) [۵۴].

اختلاف میان پتانسیل یک اتم منزوی و پتانسیل اتم واقع در بلور ناشی از تفاوت در توزیع ابر الکترونی آنهاست. از آنجا که پتانسیل های تبدالی - همبستگی و هارتری به چگالی ابر الکترونی وابسته اند، بنابراین باید سهم این دو بخش را از شبه پتانسیل تولید شده کم کنیم [۵۴]:

$$V_l(r) = V_{l,total}(r) - \{V_H[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)]\}_{free\ atom} \quad (3-43)$$

^۱. Unscreening

که در این رابطه $\rho(r)$ چگالی بار ناشی از الکترون های مغزی و ظرفیت است. V_H پتانسیل هارتری، V_{xc} پتانسیل تبدالی - همبستگی، $V_l(r)$ شبه پتانسیل واپوشیده شده و $V_{l,total}(r)$ شبه پتانسیل تمام اتمی است. رابطه اخیر را به صورت زیر نیز می توان نوشت:

$$V_l(r) = V_{l,total}(r) - \{V_{xc}[\rho_{cor}(r) + \rho_{val}(r)] + V_H[\rho_{cor}(r) + \rho_{val}(r)]\}_{free\ atom} \quad (3-44)$$

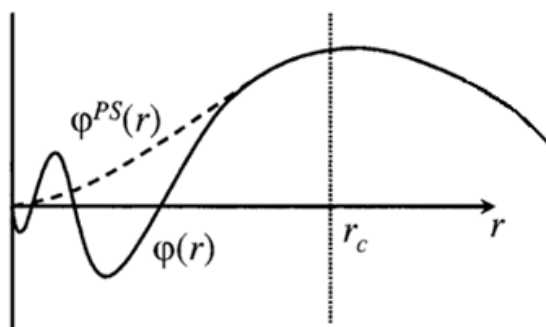
$\rho_{cor}(r)$ چگالی ابر الکترونی مغزی در نقطه r و $\rho_{val}(r)$ چگالی ابر الکترونی مربوط به الکترون های ظرفیت در نقطه r است.

تغییر بار الکترونی اتم منزوی نسبت به اتم واقع در بلور عمدتاً ناشی از الکترون های ظرفیت است. لذا لازم است فقط سهم پتانسیل های تبدالی - همبستگی و هارتری الکترون های ظرفیت را از رابطه بالا حذف نماییم.

$$V_{l,total}(r) - \{V_{xc}[\rho_{val}(r)] + V_H[\rho_{val}(r)]\} \quad (3-45)$$

در انتها توجه می کنیم که یک پتانسیل مناسب باید دو ویژگی داشته باشد؛ اولاً انتقال پذیر باشد^۱ و ثانیاً کم عمق^۲ (هموار) باشد که بتواند حجم محاسبات را کاهش دهد. غالباً این دو شرط در تقابل با یکدیگر می باشند و انتخاب حالت بهینه، هنر متخصصین امر است. انتقال پذیری به آن معناست که شبه پتانسیل ساخته شده برای یک اتم در محیط های گوناگون قابل بکارگیری باشد. از عواملی که در انتقال پذیری مؤثر است انتخاب شعاع مغزی r_c است. همانگونه که در شکل (۳-۲) نیز مشخص است، r_c معمولاً در حوالی بیرونی ترین بیشینه تابع موج اصلی انتخاب می شود [۵۴].

^۱. Transferable
^۲. Low deep



شکل (۳ - ۲): نمای از تابع موج واقعی (خط پر) و شبه تابع موج (خط چین). همان گونه که مشاهده می شود شعاع ناحیه مغزی در حوالی بیرونی ترین بیشینه تابع موج اصلی قرار گرفته است [۶۵].

هر چه r_c کوچکتر انتخاب شود شبه پتانسیل دقیق تر و احتمال انتقال پذیری بیشتر است، اما حجم محاسبات نیز بیشتر خواهد شد زیرا در فضای کمتری از شبه پتانسیل استفاده می شود. اما هر چه r_c بزرگتر باشد حجم محاسبات کمتر و لیکن دقت آن نیز کمتر خواهد بود. یکی از راه های آزمون میزان انتقال پذیری شبه پتانسیل آن است که نتایج حاصل از شبه پتانسیل تولید شده و پتانسیل واقعی اتمی را برای پیکر بندی های الکترونی متفاوت (نسبت به پیکربندی اولیه) که برای تولید شبه پتانسیل بکار رفته است، با هم مقایسه نماییم. به عنوان مثال انرژی کل اتمی را در دو حالت شبه پتانسیل و تمام اتمی محاسبه و با یکدیگر مقایسه کنیم. اگر تفاوت دو حالت حدود $0.001 Ry \sim$ باشد شبه پتانسیل بکار رفته بسیار خوب است و تفاوت در حدود $0.01 Ry \sim$ نیز قابل قبول است اما زیاد بودن اختلاف انرژی از مقدار اخیر به معنی نامناسب بودن شبه پتانسیل انتخاب شده است. معیار متعارف دیگر آن است که مشتق لگاریتمی تابع موج و شبه تابع موج را در محدوده ای از انرژی که در حدود ویژه مقادیر انرژی الکترون ها است با هم مقایسه نماییم. میزان انطباق پذیری آنها معیاری از مرغوبیت شبه پتانسیل است [۶۸].

نهایتاً آزمون حالت جامد، قبل از شروع یک محاسبه جدی لازمه کار است. یعنی شبه پتانسیل ساخته شده را برای بلور بکار می بریم و خواصی که مقادیر آنها را از قبل می دانیم (نظیر پارامتر تعادلی شبکه یا طول پیوند ...) محاسبه و با تجربه مقایسه نماییم.

شبه پتانسیل های مختلف با فرمت های متفاوت در پایگاه های اینترنتی مختلفی قرار دارند و می توان از آنها برای محاسبات استفاده کرد، اما مواردی نیز وجود دارد که ما خود نیازمند به تولید آنها هستیم. شبه پتانسیل هایی که ما در این پایان نامه استفاده کرده ایم از سایت pwscf استخراج شده است [۶۹].

فصل چهارم

بررسی خواص ساختاری و الکترونی نیمرساناهای خالص GaN و AlN

۴-۱-۱ آشنایی مقدماتی با کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو

۴-۱-۱-۱ قابلیت های زیر برنامه های کوانتوم اسپرسو

۴-۱-۲ قابلیت های زیر برنامه $PWscf$

۴-۱-۲-۱ محاسبات حالت پایه با استفاده از نظریه تابعی چگالی

۴-۱-۲-۲ بررسی ویژگی های پاسخ سیستم با استفاده از نظریه اختلالی تابعی چگالی

۴-۱-۲-۳ محاسبات دینامیک مولکولی ابتدا به ساکن

۴-۲ بررسی خواص ساختاری و الکترونی GaN و AlN

۴-۲-۱ بهینه سازی پارامترهای ورودی

۴-۲-۱-۱ بهینه سازی انرژی قطع

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

۴-۲-۲ محاسبه پارامتر تعادلی شبکه

۴-۲-۳ محاسبه ساختار نواری

۴-۲-۴ محاسبه چگالی حالات

۴-۱ آشنایی مقدماتی با کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو^۱

در این فصل قبل از این که به بحث در مورد کمیت های محاسبه شده و نتایج بدست آمده پرداخته شود کد محاسباتی را که در این تحقیق از آن استفاده شده است، معرفی می کنیم. کد اسپرسو (Espresso) از حروف اول عبارت زیر، به معنای بسته منبع باز برای تحقیق در ساختار الکترونی، شبیه سازی و بهینه سازی، تشکیل یافته است:

opEn Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation and Optimization

که این اسم برگرفته از نام نوعی قهوهی ایتالیایی است. کوانتوم اسپرسو یک نرم افزار شبه سیستم عامل کامپیوتری، مرکب از کدهای کامپیوتری است. این نرم افزار برای محاسبات ساختار الکترونی، بهینه سازی و شبیه سازی مواد در مقیاس نانو مناسب می باشد. همانگونه که اشاره شد، نرم افزار مذکور یک کد منبع - باز است و از سه زیر برنامه کامپیوتری تشکیل شده است که هر سه بر پایه نظریه تابعی چگالی استوار می باشند که در آن توابع موج برای حل معادلات تک ذره بر حسب امواج تخت بسط داده شده اند [۶۹]. همچنین در هر سه برنامه از شبه پتانسیل استفاده شده است (نرم - پایسته، فوق - هموار و امواج تصویری افزوده شده).

نام این سه زیر برنامه عبارتند از:

۱. PWscf : Plane Wave Self Consistent Field.

۲. FPMD : First Principles Molecular Dynamics.

۳. CP : Car-Parrinello.

ورودی و خروجی این سه زیر برنامه شباهت زیادی به یکدیگر دارند و به عبارت دیگر این سه زیر برنامه با یکدیگر سازگارند.

^۱ . Quantum Espresso

^۲ . Projector Augmented Waves

۴-۱-۱ توانایی های زیر برنامه های کوانتوم اسپرسو

این زیر برنامه ها در محیط های لینوکس^۱ و مکینتاش^۲ کار می کنند، به صورت سری و موازی قابل اجرا هستند، دارای تقریب های LDA، LSDA^۳ و GGA می باشند و برای سیستم های همبسته ی قوی دارای تقریب LDA+U می باشند.

۴-۱-۲ توانایی های زیر برنامه ی PWscf

۴-۱-۲-۱ محاسبات حالت پایه با استفاده از نظریه تابعی چگالی

ا) محاسبه ی خودسازگار انرژی کل سیستم، ویژه توابع و ویژه مقادیر کوهن - شم.
 ب) محاسبه نیروی وارد بر هر اتم با استفاده از قضیه هلمن - فاینمن^۴ و تنش^۵ وارد بر دیواره های سلول واحد.

ج) محاسبه قطبیدگی ماکروسکوپیکی از طریق فاز بری.^۶

د) تولید شبه پتانسیل های نرم - پایسته، فوق - هموار و امواج تصویری افزوده شده.

ه) برهمکنش اسپین مدار و مغناطش غیرهم خط.

و) محاسبه پارامتر هابارد U.^۷

۴-۱-۲-۲ بررسی ویژگی های پاسخ با استفاده از نظریه اختلالی تابعی چگالی^۸

ا) محاسبه فرکانس فونون ها و ویژه بردارها در هر بردار موج.

ب) محاسبه پراکندگی فونون ها و ثابت نیروی درون اتمی در فضای واقعی.

ج) محاسبه بار موثر و تانسور دی الکتریک.

^۱ . Linux

^۲ . Macintosh

^۳ . Local Spin Density Approximation

^۴ . Helman-Feynman theorem

^۵ . Stress

^۶ . Berry's phase polarization

^۷ . Hubbard parameter U

^۸ . Density functional perturbation theory

د) محاسبه ضرایب برهمکنش الکترون - فونون در فلزات.

ه) محاسبه سطح مقطع رامان و فرو سرخ^۱.

۴-۱-۲-۳ محاسبات دینامیک ملکولی ابتدا به ساکن^۲

ا) دینامیک مولکولی کار-پارینلو^۳.

ب) دینامیک میکروکانونیک^۴.

ج) دینامیک کانونیک^۵.

د) دینامیک مولکولی بر روی سطح حالت پایه بورن اپنهایمر، به همراه تغییر دیواره‌های سلول واحد.

دینامیک مولکولی بورن اپنهایمر با دینامیک مولکولی کارپارینلو که در دو برنامه موسوم به

CP و FPMD وجود دارد متفاوت است. در دینامیک ملکولی بورن اپنهایمر ابتدا اتم‌ها در یک

مکان دلخواه، ساکن در نظر گرفته می‌شوند و ابر الکترونی با استفاده از نظریه تابعی چگالی به

حالت پایه می‌رسد و با استفاده از قضیه هلمن - فاینمن نیروی وارد بر اتم‌ها محاسبه می‌شود

و دوباره اتم‌ها برای یک گام زمانی بوسیله الگوریتم ورله^۶ جابجا می‌شوند. در مکان جدید گرچه

گرچه اتم‌ها دارای سرعت غیر صفر هستند اما فرض می‌شود برای لحظه‌ای ساکن می‌مانند و

در این مدت دوباره ابر الکترونی همگرا و نیروی هلمن - فاینمن محاسبه می‌شود و این روند تا

جایی که نیرو به کمترین مقدار خود برسد ادامه پیدا می‌کند [۵۳].

زیر برنامه PWscf خود شامل یک سری کدهای محاسباتی دیگر می‌باشد که برای استخراج

خواص بلور بایستی هر یک از آنها را به ترتیبی مشخص اجرا کرد. بعضی از این کدها عبارتند از:

ا) pw.x: کد محاسباتی برای تعیین انرژی کل حالت پایه سیستم، ویژه توابع و...

^۱. Infrared and (non-resonant) Raman cross-sections

^۲. Ab-initio Molecular Dynamics (ab-initio MD)

^۳. Car-Parrinello molecular dynamics

^۴. Microcanonical dynamics

^۵. Canonical dynamics

^۶. Verlet algorithm

ب) band.x: کد محاسباتی مربوط به محاسبه ساختار نواری.

ج) dos.x: کد مربوط به محاسبه چگالی حالات سیستم.

د) projwFc.x: کد مربوط به محاسبه چگالی حالات جزئی اوربیتال های اتمی.

ه) pp.x: کد مربوط به پردازش داده های حاصل از محاسبات خودسازگار و غیرخودسازگار^۱ که از

کدهای محاسباتی pw.x و dos.x بدست می آیند.

هر یک از این برنامه ها نیازمند یک فایل ورودی می باشند. این فایل ورودی در واقع تمام مشخصات سیستم، نوع محاسبات مورد نظر و همچنین نوع شبه پتانسیل مورد استفاده را معین می کند. نمونه ای از یک فایل ورودی در پیوست الف آورده شده است که در ادامه در مورد هر یک از قسمت های آن توضیحاتی ارائه می گردد. هر فایل ورودی از چند لیست ورودی^۲ و چند کارت^۳ تشکیل شده است:

با توجه به پیوست الف، به طور کلی لیست ورودی از قسمت های زیر تشکیل می شود:

أ) **&control**: این لیست اجباری است و حتماً باید در فایل ورودی تمام زیر برنامه های معرفی شده مشخص شود. این لیست عموماً شامل موارد زیر می باشد:

i. calculation, نوع محاسبات مانند خودسازگار بودن یا نبودن، محاسبات ساختار نواری، محاسبات دینامیک ملکولی را مشخص می کند. با استفاده از توضیحات مندرج در فایل ورودی Pw.x که در مسیر Doc قرار دارد نوع محاسبات را می توان مشخص کرد. در صورتی که نوع محاسبات تعیین نگردد برنامه به طور پیش فرض محاسبات خودسازگار (scf) را انتخاب می کند.

ii. restart_mode, نحوه ی شروع چرخه خودسازگار را معین می کند. برای مثال اگر from_scratch انتخاب شود، محاسبات از چگالی و توابع موج اتمی شروع می شود. یعنی برنامه به طور خودکار چگالی اولیه را با استفاده از بر هم نهی چگالی های اتمی تولید کرده و وارد محاسبات خودسازگار

^۱ . Non-conserving

^۲ . Namelist

^۳ . Cart

می کند. اگر در سطر (i) به جای scf از nscf (غیر خودسازگار) استفاده شود در سطر (ii) می توان برای سرعت دادن به محاسبات، به جای from_scratch از عبارت restart استفاده کرد. در واقع این بدان معناست که برنامه محاسبات را از ابتدا شروع نمی کند بلکه از چگالی همگرا شده که قبلاً در مرحله scf محاسبه و در مسیر خاصی ذخیره شده است، استفاده می کند و در نتیجه محاسبات با سرعت بیشتری انجام می شود.

iii. pseudo_dir، در این سطر مسیر فایلی که در آن شبه پتانسیل اتم های مورد نظر در سیستم قرار گرفته است، مشخص می شود.

iv. prefix، در این سطر پسوند تمامی فایل های خروجی مشخص می شود. خروجی شامل چگالی، پتانسل، توابع موج و ... می باشد. باید توجه شود که اگر محاسبات مربوط به ساختار نواری و چگالی حالات سیستم است باید این پسوند تا آخر ثابت بماند. لازم به یادآوری است که خروجی های برنامه با پسوند مذکور در مسیری که در سطر (v) مشخص شده است ذخیره می شود.

v. outdir، در این سطر مسیر فایلی که قرار است نتایج و خروجی برنامه در آنجا ذخیره شود مشخص می شود.

ب) &system: در این لیست ورودی مشخصات سیستم، تعداد و نوع شبکه براوه، تعداد و نوع اتم های موجود در سیستم، حالت مغناطیسی سیستم و ... مشخص می شود. این لیست شامل موارد ذیل است:

i. brav، در این سطر نوع ساختار شبکه سیستم مورد مطالعه تعیین می شود. مثلاً در فایل مورد نظر عدد ۴ وارد شده که معرف یک ساختار هگزاگونال است.

ii. پارامترهای شبکه را مشخص می کند. برای مثال در شبکه fcc فقط مقدار (1) celldm باید تعیین شود. برای اطلاع بیشتر به فایل ورودی pw.x مراجعه شود.

iii. nat، در این سطر تعداد اتم های موجود در سلول واحد^۱ تعیین می شود.

^۱. Unit cell

iv. ntyp. در این سطر تعداد انواع اتم های موجود در سیستم مشخص می شود. در حالت کلی تعداد اتم ها، متناظر با یک اتم در جدول تناوبی است و بنابراین تعداد انواع اتم ها برابر اتم های مختلف موجود در سیستم می باشد. باید توجه شود که در برخی موارد نظیر بعضی سیستم های مغناطیسی (عمدتاً پادفرومغناطیسی) دو یا چند نوع مختلف از یک اتم می تواند در سیستم وجود داشته باشد که حتی شبه پتانسیل برای آنها نیز تکرار می شود.

v. ecutwfc. در این سطر انرژی قطع برای بسط تابع موج بر حسب امواج تخت تعیین می شود.

ج) **&electron**: این لیست ورودی اختیاری است و مشخصات اجرای خودسازگار مانند تعداد چرخه ها^۱، دقت همگرایی (i)، نحوه ی قطری سازی و ... را مشخص می کند و در صورتی که تنظیم نشود توسط کد محاسباتی به طور پیش فرض، مشخصات اجرای خودسازگار، انتخاب می شود.

علاوه بر لیست های ورودی معرفی شده، فایل ورودی شامل چندین کارت نیز می باشد که مطابق با پیوست الف عبارتند از:

د) کارت **ATOMIC_SPECIES**، که شامل مشخصات اتم های ساختار مورد بررسی مثل نماد اتم، جرم اتمی و شبه پتانسیل آن است.

ه) کارت **ATOMIC_POSITIONS**، که مکان اتم ها در یاخته قراردادی را تعیین می کند. در این سطر مکان اتم ها را به چهار صورت می توان تعیین کرد که برای نمونه به دو مورد اشاره می شود:

i. **alat**: بر حسب واحد پارامتر شبکه a یا همان $cell\ dm(1)$ سنجیده می شود، یعنی X, Y, Z نسبت به پارامتر شبکه a سنجیده می شود.

ii. **crystal**: در این حالت مکان اتمها بر حسب بردارهای پایه a, b, c تعیین می گردد.

و) کارت **K_POINTS**، نحوه ی تقسیم بندی (مش بندی) منطقه اول بریلوئن را مشخص می کند. این تقسیم بندی به چهار صورت انجام می شود:

^۱. Iteration

i. tpiba : در این انتخاب k ها بر حسب واحد $2\pi/a$ که a همان $cell\ dm(1)$ است مشخص می شوند.

این k ها کل منطقه اول بریلوئن را می پوشانند.

ii. automatic : در این حالت کد محاسباتی به طور خودکار یک ناحیه یکنواخت از k ها را انتخاب

می کند.

iii. crystal : در این انتخاب، کد k ها را بر حسب مختصات کریستالی انتخاب می کند.

iv. gama : فقط از $k=0$ استفاده می کند.

۴-۲ بررسی خواص ساختاری و الکترونی GaN و AlN

مقدمه

همانگونه که قبلاً بیان شد، اندازه گاف نواری به عنوان یک پارامتر تعیین کننده در بزرگی دمای کوری ترکیبات DMS شناخته می شود (شکل ۱-۱). بنابراین با توجه به بزرگی گاف نواری دو نیمرسانای AlN و GaN، مطالعات انجام شده در این پایان نامه روی این دو نیمرسانای با گاف نواری پهن متمرکز شده است.

در ابتدا خواص الکتریکی و ساختاری این دو نیمرسانای خالص مورد بررسی قرار گرفته اند و نتایج حاصل با سایر مقادیر تجربی و نظری گزارش شده، مقایسه شده است.

۴-۲-۱ بهینه سازی پارامترهای ورودی مورد نیاز برای انجام محاسبات

با توجه به توضیحات ارائه شده در ابتدای فصل و همچنین انتخاب روش شبه پتانسیل و امواج تخت برای انجام محاسبات، باید به چند نکته در اجرای محاسبات توجه کنیم:

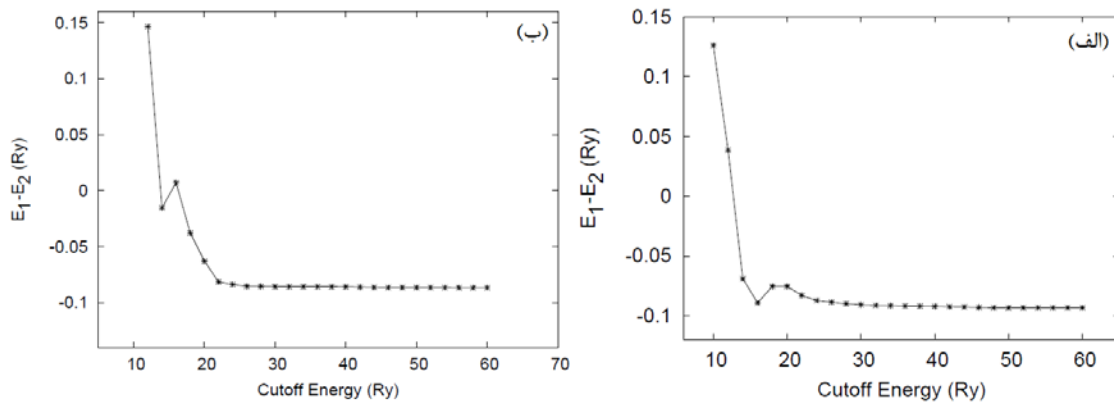
در مرحله نخست انتخاب شبه پتانسیل مناسب برای انجام محاسبات می باشد که از مهمترین مراحل انجام کار است. زیرا اندازه گاف، شکل ساختار نواری و پارامتر تعادلی شبکه به شدت به انتخاب شبه پتانسیل وابسته است. در این انتخاب باید توجه داشت که شبه پتانسیل های بکار رفته برای اتمهای

یک ترکیب دارای تقریب یکسانی در جمله تبدیلی همبستگی باشند. یکی از معیارهای مناسب برای انتخاب شبه پتانسیل نزدیک بودن خواص فیزیکی محاسبه شده، نظیر پارامتر تعادلی شبکه، با مقادیر تجربی می باشد. شبه پتانسیل های مورد استفاده در این تحقیق همگی از نوع شبه پتانسیل فوق - هموار می باشند و تقریب بکار رفته در آن برای جمله تبدیلی - همبستگی از نوع GGA می باشد که توسط پردو، بورک، انزرفوف^۱، ارائه شده است که معمولاً این شبه پتانسیل را به اسم PBE می شناسند [۶۰].

۴-۲-۱- بهینه سازی انرژی قطع

گام دوم در انجام محاسبات، بهینه کردن انرژی قطع برای محدود کردن ضرایب بسط امواج تخت می باشد. برای بهینه کردن این پارامتر از این نکته استفاده می کنیم که چون ضرایب بسط برای امواج تخت با انرژی جنبشی بالا به تدریج کاهش می یابند، بنابراین می توان این ضرایب را برای صفحاتی که انرژی آنها از یک مقدار حدی، که اصطلاحاً انرژی قطع نامیده می شود، بیشتر می شود صفر در نظر گرفت و تنها جملاتی را نگه داشت که انرژی جنبشی آنها از انرژی قطع پایین تر است. بنابراین با این کار تعداد توابع پایه محدود می شود و حجم محاسبات کاهش می یابد. به منظور یافتن انرژی قطع بهینه، به ازای یک تعداد نقاط k معین، محاسبات خودسازگار برای انرژی های قطع متفاوت انجام میگیرد و میزان همگرایی انرژی کل هر یاخته بر حسب انرژی قطع بررسی می شود. مقدار انرژی قطع بهینه شده برای انجام محاسبات خودسازگار و غیرخودسازگار در این تحقیق برای GaN و AlN به ترتیب 30 Ry و 28 Ry بدست آمد و انرژی قطع برای محاسبه چگالی بار الکترونی برای AlN، 300 Ry و برای GaN، 280 Ry انتخاب شده است. شکل (۴-۱) مقادیر بهینه ی انرژی قطع را برای GaN و AlN نشان می دهد. میزان همگرایی انرژی یاخته از مرتبه 10^{-8} Ry انتخاب شده است.

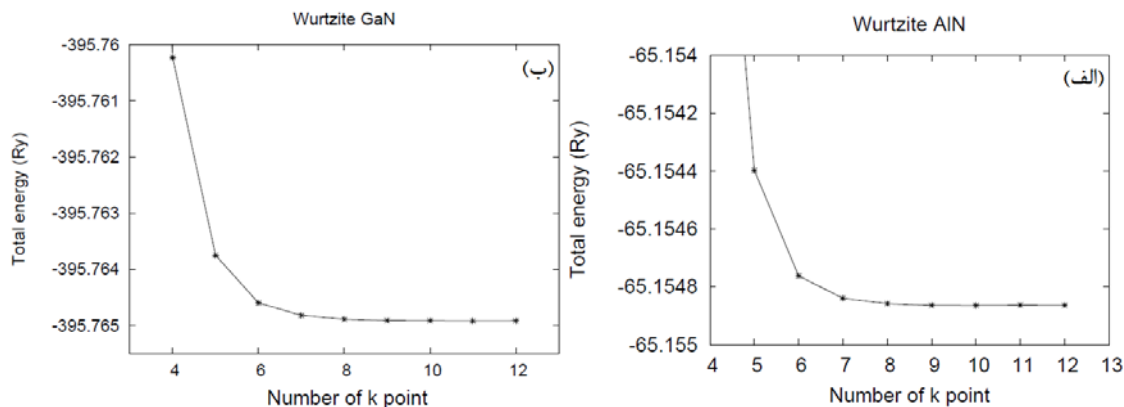
^۱ . Perdew , Burke , Enzerhof (PBE)



شکل (۴ - ۱): بهینه‌ی انرژی قطع برای الف) AlN و ب) GaN.

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

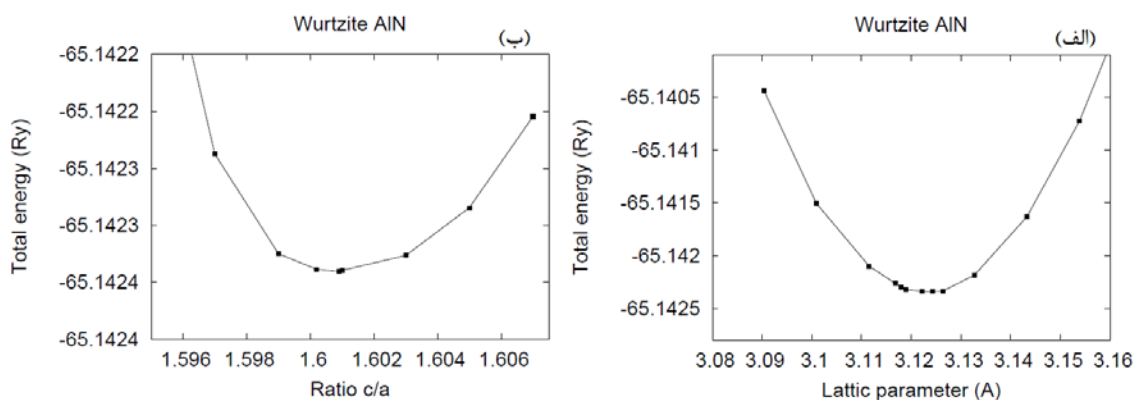
بعد از بهینه کردن انرژی قطع، گام آخر بهینه سازی تعداد نقاط k در هر راستا در فضای وارون به منظور مش بندی این ناحیه است. مش بندی ناحیه بریلوئن توسط روش منخورست - پک انجام شده است [۶۶]. برای بهینه کردن تعداد نقاط k ، به ازای یک انرژی قطع بهینه شده و ثابت، با افزایش تعداد نقاط k در هر راستا در منطقه اول بریلوئن، انرژی یاخته را بدست می آوریم و میزان همگرایی انرژی کل یاخته را بررسی می کنیم. شکل (۴ - ۲) میزان همگرایی انرژی کل سیستم را نشان می دهد. برای انجام محاسبات خودسازگار و غیر خودسازگار در حالتی که نیمرسانای مورد نظر خالص است تعداد نقاط k بهینه شده در هر راستا ۸ می باشد. برای انجام محاسبات به منظور بررسی خواص مغناطیسی نیمرساناهای آلایش یافته و با توجه به درصد ناخالصی، ناحیه بریلوئن را با تعداد نقاط k کمتری مش بندی کنیم. مش بندی منطقه بریلوئن برای ابر شبکه ۶۴ اتمی با یک تقسیم بندی $4 \times 4 \times 4$ انجام شده است.



شکل (۴ - ۲): بهینه‌ی تعداد نقاط k در هر راستا در فضای وارون برای الف) AlN و ب) GaN.

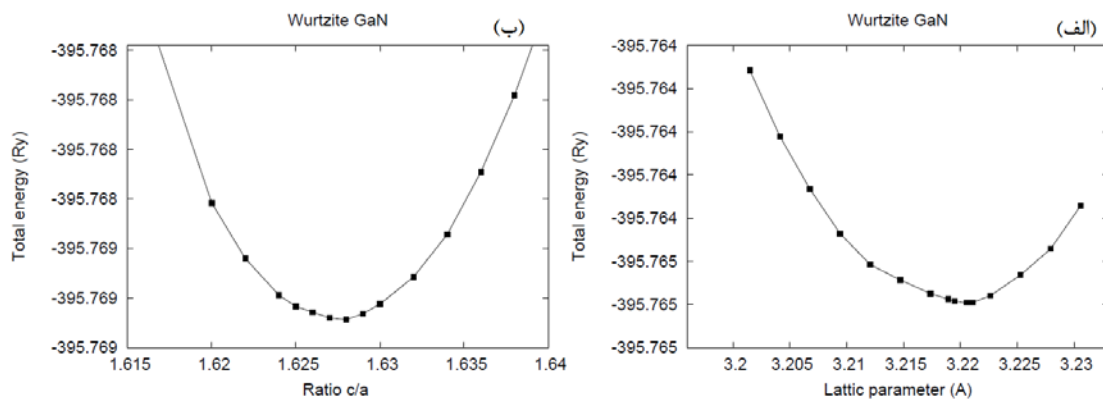
۴-۲-۲ محاسبه پارامتر تعادلی شبکه

بعد از بهینه سازی پارامترهای مورد نیاز برای انجام محاسبات، اولین کمیتی فیزیکی که قابل استخراج است و مقدار آن برای انجام مراحل بعدی محاسبات، مانند محاسبه ساختار نواری و چگالی حالات، ضروری است بهینه سازی ثابت شبکه (پارامتر تعادلی شبکه) می باشد. در واقع این کمیت معیاری برای تأیید مناسب بودن شبه پتانسیل های به کار رفته در محاسبات می باشد. برای بهینه سازی ثابت شبکه، با انتخاب پارامتر تعادلی شبکه آزمون در مقادیری نزدیک به پارامتر شبکه تجربی و تغییر آن، انرژی کل یاخته را بدست آورده و میزان همگرایی آن نسبت به ثابت شبکه (حجم) سنجیده می شود. در واقع حجمی که به ازای آن انرژی کل یاخته کمینه می شود به عنوان حجم بهینه شده در نظر گرفته می شود و از آنجا ثابت شبکه بدست می آید. با توجه به اینکه ساختار ورتسایت دارای دو پارامتر شبکه می باشد، در ابتدا یکی را ثابت در نظر گرفته و ثابت شبکه دیگر بهینه می شود و سپس مقدار بهینه شده در فایل ورودی قرار گرفته و پارامتر دیگر بهینه می شود. شکل (۴ - ۳) مقادیر بهینه ی ثابت شبکه a و نسبت c/a را برای ساختار ورتسایت AlN نشان می دهد. مقادیری که برای پارامتر تعادلی شبکه برای AlN بدست آمده است در توافق بسیار خوبی با مقادیر گزارش شده تجربی است (جدول ۴ - ۱).



شکل (۴-۳): الف) بهینه‌ی ثابت شبکه a و ب) بهینه‌ی نسبت c/a برای AlN.

به طور مشابه در شکل (۴-۴) مقادیر بهینه شده پارامترهای تعادلی شبکه a و نسبت c/a برای GaN مشاهده می‌شود. در جدول (۴-۱) نتایج این محاسبات و مقایسه آن با مقادیر تجربی و نظری ارائه شده است.



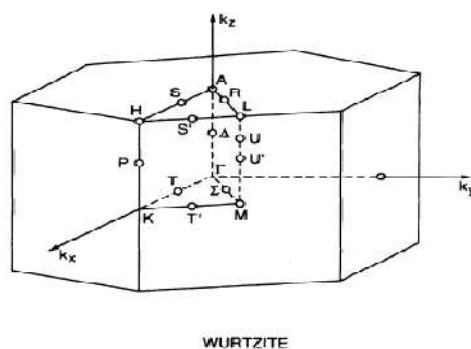
شکل (۴-۴): الف) بهینه‌ی ثابت شبکه a و ب) بهینه‌ی نسبت c/a برای GaN.

جدول (۴ - ۱): مقایسه مقادیر تجربی و تئوری ثابت های شبکه AlN و GaN با مقادیر بدست آمده در این تحقیق.

مراجع	AlN			GaN		
	a (Å)	c (Å)	c/a	a (Å)	c (Å)	c/a
محاسبات حاضر	۳/۱۲۲	۴/۹۹۸	۱/۶۰۰۹	۳/۲۱۷	۵/۲۳۷	۱/۶۲۸
مقادیر تجربی [۷۰]	۳/۱۱۲	۴/۹۸۲	۱/۶۰۰۸	۳/۱۹۰	۵/۱۸۹	۱/۶۲۶
روش PWPP [۷۱]	۳/۱۲۹	۴/۹۸۸	۱/۵۹۴	۳/۱۲۶	۵/۱۱۹	۱/۶۳۷
روش FPLMTO [۷۲]	۳/۰۷۲	۴/۹۰۴	۱/۵۹۴	----	----	----

۴ - ۲ - ۳ محاسبه ساختار نواری

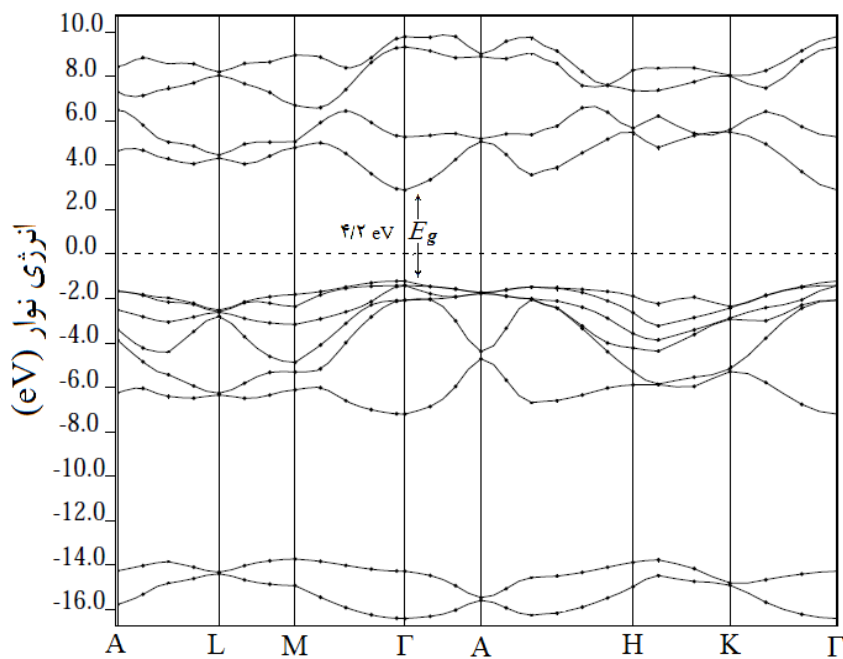
برای محاسبه ساختار نواری نیمرساناهای مذکور لازم است در ابتدا محاسبات خودسازگار انجام گیرد تا انرژی فرمی برای رسم ساختار نواری مشخص شود. نکته مهم بعد از انجام محاسبات خودسازگار، انتخاب مسیر مناسب انتگرال گیری در ناحیه کاهش ناپذیر بریلوئن^۲ برای محاسبه نوارهای انرژی می باشد. در شکل (۴ - ۵) مسیر انتگرال گیری در فضای وارون برای محاسبات ساختار نواری ساختار ورتسایت مشخص شده که از این مسیر در محاسبات صورت گرفته برای رسم ساختار نواری استفاده شده است.



شکل (۴ - ۵): مسیر انتگرال گیری در منطقه اول بریلوئن برای محاسبات ساختار نواری ساختار ورتسایت.

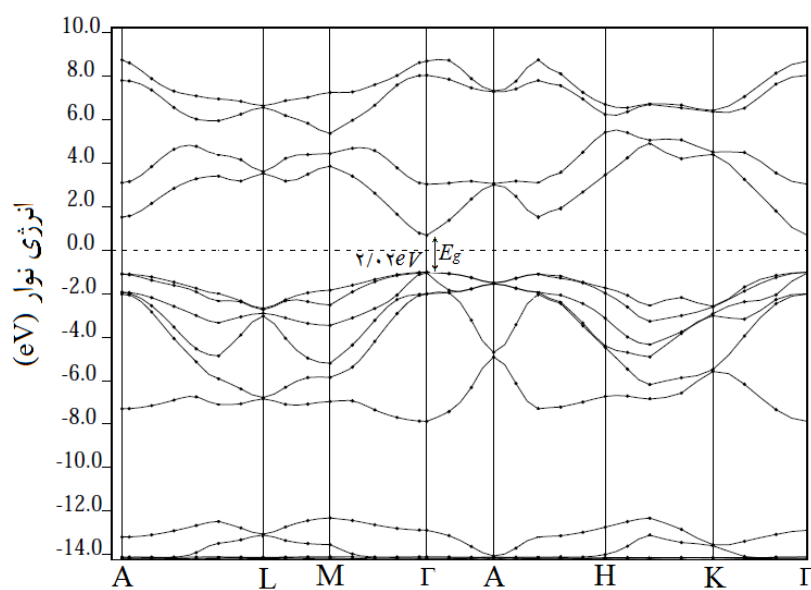
^۱ . Full Potential-Linear Muffin Tin Orbital (FP-LMTO)

^۲ . Irreducible Brillouin Zone



شکل (۴ - ۶): ساختار نواری نیمرسانای AlN.

بعد از استخراج داده‌های ضروری، ساختار نواری نمونه‌های مورد مطالعه توسط کد محاسباتی بدست آمده است. نتیجه محاسبات ساختار نواری برای دو نیمرسانای AlN و GaN به ترتیب در شکل (۴ - ۶) و (۴ - ۷) نشان داده شده است.



شکل (۴ - ۷): ساختار نواری نیمرسانای GaN.

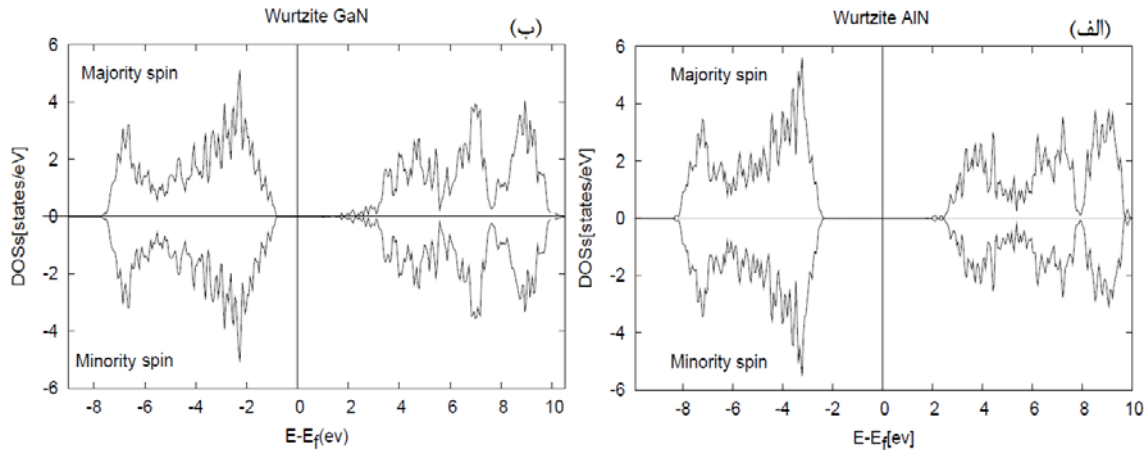
به وضوح مشخص است که دو نیمرسانای مزبور دارای گاف نواری مستقیم در امتداد نقطه Γ می باشد که اندازه آن برای AlN و GaN به ترتیب در حدود $4/2\text{ eV}$ و $2/02\text{ eV}$ بدست آمده است. دلیل اختلاف زیاد گاف نواری با مقادیر تجربی ($6/16\text{ eV}$ و $3/4\text{ eV}$) [۳۷]، به نوع تقریب بکار رفته در جمله تبدالی - همبستگی مربوط می شود [۷۳]، اما مقادیر بدست آمده در مقایسه با دیگر مقادیر تئوری که از روش شبه پتانسیل بدست آمده است کاملاً همخوانی دارد [۷۴-۷۶].

۴-۲-۴ محاسبه چگالی حالات (DOSs)^۱

یکی دیگر از کمیت های محاسبه شده در این تحقیق چگالی حالات جزئی و کلی برای دو نیمرسانای مورد نظر در حالت خالص و آرایش یافته با عناصر واسطه می باشد. منظور از چگالی حالات یک سیستم تعداد حالت های الکترونی در دسترس در واحد حجم در واحد انرژی است که در اطراف یک انرژی می تواند وجود داشته باشد [۷۷]. یک DOS بالا در یک نوار انرژی به معنی بالا بودن تعداد حالات برای اشغال شدن است. هرگاه با یک DOS صفر مواجه شویم بدین معنا است که هیچ حالتی در نوار انرژی مورد نظر برای اشغال وجود ندارد. معمولاً مقدار گاف نواری را نیز می توان از نمودار چگالی حالات بدست آورد.

مطابق با شکل (۴-۸-الف) در نمونه بدون آرایش AlN مقدار گاف ایجاد شده بین نوار ظرفیت و نوار رسانش در حدود $4/29\text{ eV}$ می باشد و به طور مشابه از (شکل ۴-۸-ب) مقدار گاف برای GaN در حدود $2/02\text{ eV}$ می باشد که با مقایسه با مقادیری که از روی ساختار نواری بدست آوردیم برابر است. انرژی فرمی به عنوان نقطه مرجع انرژی در نظر گرفته شده است که در شکل به صورت خط عمودی بین نوار ظرفیت و نوار رسانش مشخص شده است.

^۱ . Density of States (DOSs)



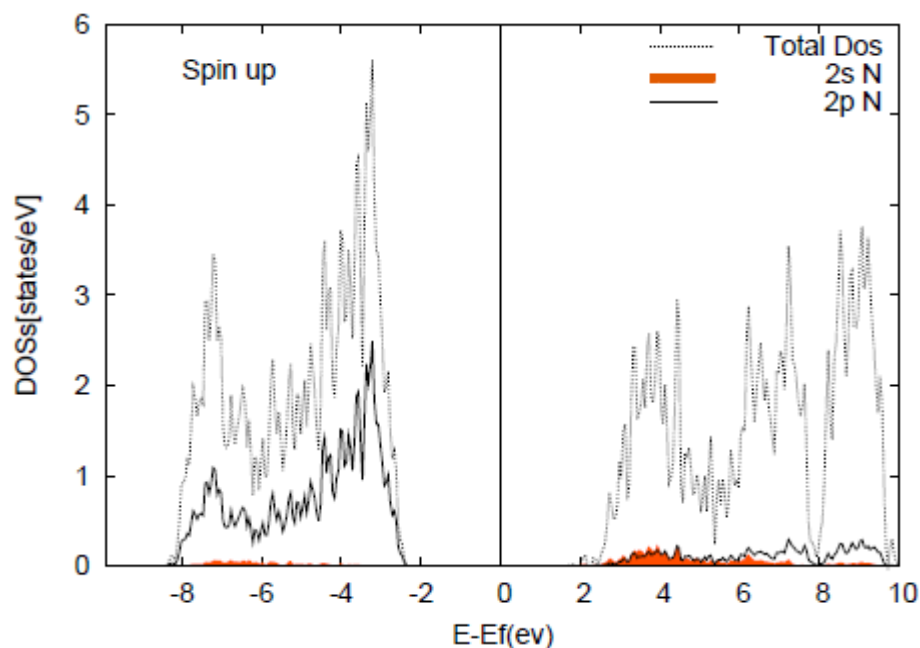
شکل (۴ - ۸): چگالی حالات کلی برای الف) AlN و ب) GaN.

همانطور که از شکل (۴ - ۸) مشخص است در نمونه‌های بدون آرایش، هیچ قطبش اسپینی در گاف نواری مشاهده نمی‌شود و چگالی حالات مربوط به اسپین بالا (اسپین اکثریت^۱) و اسپین پایین (اسپین اقلیت^۲) با هم برابر بوده و مواد مورد نظر هیچ خصلت مغناطیسی از خود نشان نمی‌دهند. همانطور که مشاهده می‌شود، شکل کلی چگالی حالات برای هر دو ماده شبیه به هم است که ممکن است به دلیل یکی بودن ساختار بلوری دو نیمرسانا باشد ولی در مقدار گاف نواری با یکدیگر اختلاف دارند. همچنین چگالی حالات نوار ظرفیت در GaN به تراز فرمی نزدیکتر می‌باشد. اندازه گاف بین نوار ظرفیت و تراز فرمی به ترتیب برای AlN و GaN برابر $2/31$ eV و $0/69$ eV می‌باشد.

در شکل (۴ - ۹) و (۴ - ۱۰) چگالی حالات مربوط به حالت های با اسپین بالا برای نیمرسانای AlN، به همراه چگالی حالات جزئی اسپین بالای اتم های N و Al رسم و با هم مقایسه شده است. چگالی حالات کلی از جمع چگالی حالات جزئی اتم های تشکیل دهنده ترکیب بوجود می‌آید. همانگونه که از شکل (۴ - ۹) مشاهده می‌شود چگالی حالات مربوط به اوربیتال $2s$ اتم N در مقایسه با اوربیتال $2p$ آن در محدوده‌ی انرژی 8 eV تا 10 eV ناچیز است که این موضوع به جایگزیدگی الکترون های اوربیتال $2s$ اتم N اشاره دارد. در واقع می‌توان گفت که این اوربیتال در نوارهای انرژی پایین تری از نوار ظرفیت قرار گرفته اند. چگالی حالات مربوط به اوربیتال $2p$ اتم N هم در نوار

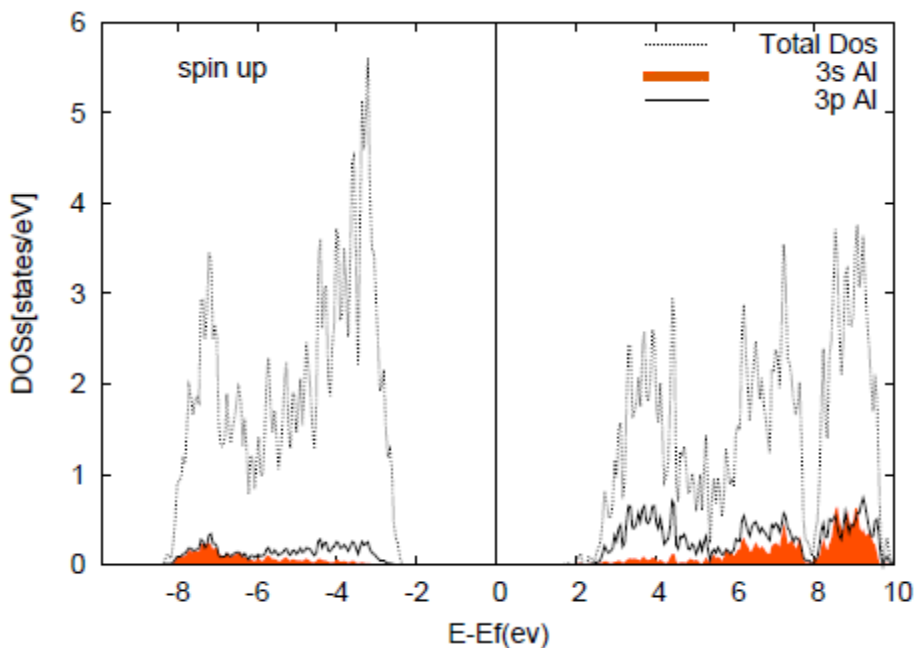
^۱ . Majority spin
^۲ . Minority spin

ظرفیت و هم در نوار رسانش دارای مقدار غیر صفر می باشد در حالی که این اوربیتال بیشتر در محدوده انرژی نوار ظرفیت قرار گرفته اند. بنابراین می توان گفت که عمده رفتار الکترونی نوار ظرفیت مربوط به الکترون های اوربیتال $2p$ اتم N می باشد.



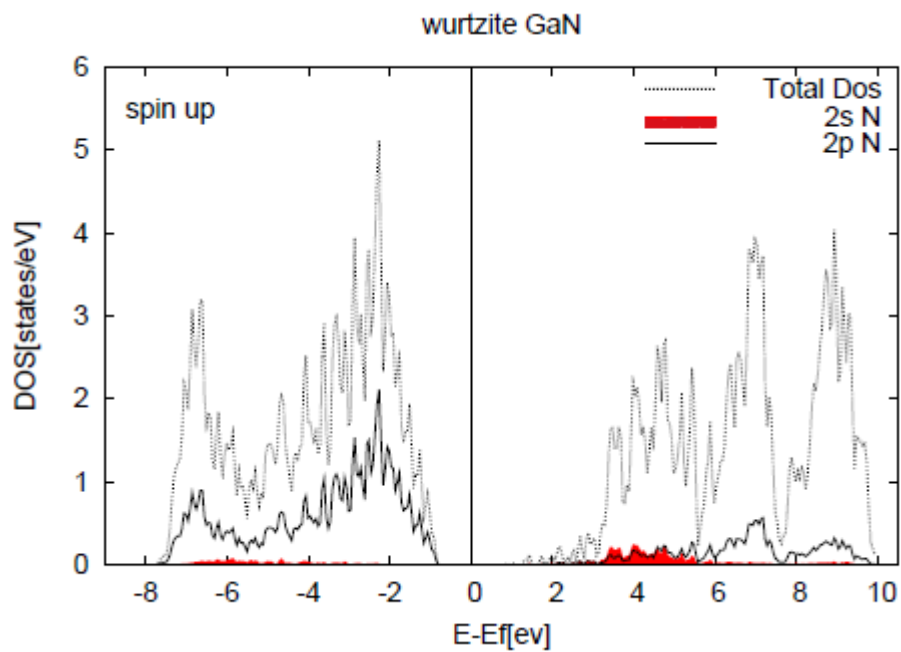
شکل (۴ - ۹): چگالی حالات کلی و جزئی با اسپین بالا مربوط به AlN و اتم N

در مقایسه با این رفتار و با توجه به شکل (۴ - ۱۰)، چگالی حالات مربوط به اوربیتال های $3s$ و $3p$ اتم Al هم در نوار ظرفیت و هم در نوار رسانش قرار دارند که شباهت رفتار الکترون های این اوربیتال ها را به الکترون های تقریباً آزاد نشان می دهد و با توجه به چگالی حالات قابل ملاحظه ای که در نوار رسانش دارند می توان خواص ترابرد نیمرسانای AlN را بیشتر به الکترون های اوربیتال $3s$ و $3p$ اتم Al نسبت داد.

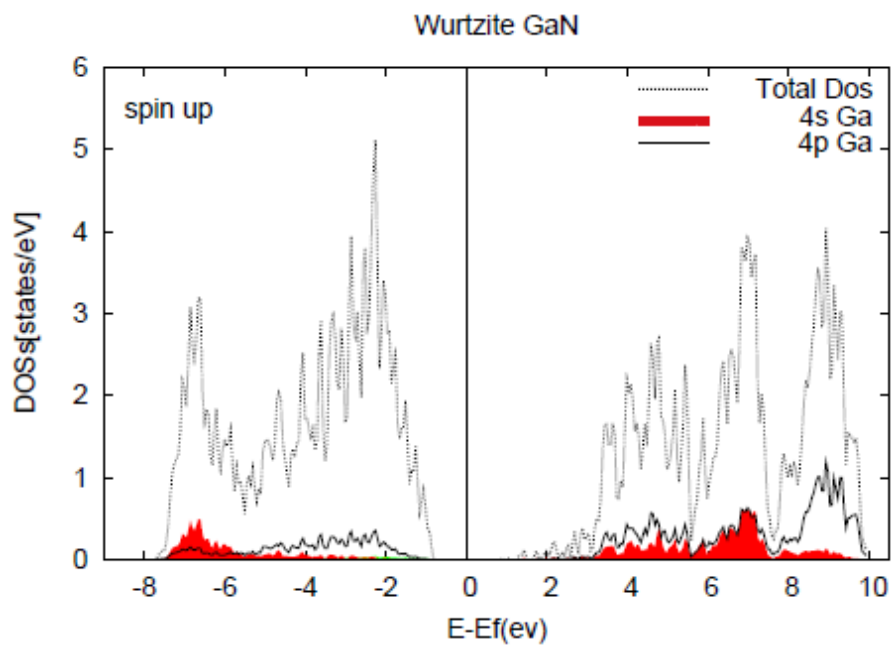


شکل (۴ - ۱۰): چگالی حالات کلی و جزئی با اسپین بالا مربوط AlN و اتم Al.

در مورد نیمرسانای GaN و با توجه به شکل (۴ - ۱۱)، چگالی حالات مربوط به اوربیتال $2s$ اتم N چه در نوار رسانش و چه در نوار ظرفیت تقریباً صفر بوده و می توان نتیجه گرفت که این حالت در ناحیه مغزی (محدوده‌ی انرژی پایین تر از -10 eV) توزیع شده است. چگالی حالات مربوط به اوربیتال $2p$ اتم N در نوار ظرفیت در مقایسه با نوار رسانش بیشتر است. در شکل (۴ - ۱۲) چگالی حالات جزئی اوربیتال های $4s$ و $4p$ اتم Ga و چگالی حالات کلی GaN نشان داده شده است. چگالی حالات مربوط به این دو اوربیتال در نوار رسانش نسبت به نوار ظرفیت بیشتر است. در مورد GaN نوار رسانش مخلوطی از اوربیتال های $4s$ و $4p$ اتم Ga و $2p$ و $2s$ اتم N می باشد در حالی که نوار ظرفیت بیشتر مربوط به اوربیتال $2p$ اتم N و مقدار جزئی اوربیتال $4p$ اتم Ga است که در این مورد نیز می توانیم رفتار الکترونیهای ظرفیت را بیشتر به الکترونیهای اوربیتال $2p$ اتم N نسبت دهیم.



شکل (۴ - ۱۱): چگالی حالات کلی و جزئی با اسپین بالا مربوط به GaN و اتم N.



شکل (۴ - ۱۲): چگالی حالات کلی و جزئی اسپین بالا مربوط به GaN و اتم Ga.

نتیجه گیری

بعد از بهینه سازی پارامترهای ضروری برای انجام محاسبات، با انجام محاسبات خودسازگار و غیر خودسازگار پارامتر تعادلی شبکه، ساختار نواری و چگالی حالات کلی و جزئی برای دو نیمرسانای خالص GaN و AlN بدست آمد. مقادیر ثابت شبکه بدست آمده از محاسبات این مطالعه در مقایسه با مقادیر تجربی گزارش شده در توافق بسیار خوبی است. با انجام محاسبات ساختار نواری مشخص شد که دو نیمرسانای مذکور دارای گاف نواری مستقیم بوده و با محاسبه چگالی حالات که چگونگی توزیع حالات الکترون ها را در نوار ظرفیت و نوار رسانش نشان می دهد، هیچ قطبش اسپینی در گاف نواری مشاهده نگردید. بنابراین نمونه‌های بدون آلایش مواد مورد نظر، دارای خاصیت مغناطیسی نمی باشند و از نظر اسپینی کاملاً خنثی هستند. به عبارت دیگر چگالی حالات اسپین بالا (اکثریت) و اسپین پایین (اقلیت) یکسان هستند.

فصل پنجم

بررسی خواص ساختاری و مغناطیسی نیمرساناهای مغناطیسی رقیق شده

۱-۵ بهینه سازی محاسبات به منظور بررسی خواص DMS ها

۱-۱-۵ بهینه سازی پارامترهای ورودی

۲-۱-۵ انتخاب جایگاه مناسب برای آرایش مواد مغناطیسی

۳-۱-۵ بهینه سازی پارامترهای شبکه در نمونه های آرایش یافته

۱-۳-۱-۵ بررسی ثابت های شبکه $AlN:TM$

۲-۳-۱-۵ بررسی ثابت های شبکه $GaN:TM$

۲-۵ شکل گیری اوربیتال d اتم های ناخالصی در نیمرسانای میزبان در اثر میدان بلوری

۳-۵ خواص مغناطیسی و چگالی حالات نیمرساناهای آرایش یافته

۱-۳-۵ بررسی خواص مغناطیسی نیمرساناهای $AlN:TM$

۱-۱-۳-۵ بررسی فاز پایدار حالت پایه $AlN:TM$

۲-۱-۳-۵ بررسی چگالی حالات و رفتار مغناطیسی $AlN:TM$

۲-۳-۵ بررسی خواص مغناطیسی نیمرساناهای $GaN:TM$

۱-۱-۳-۵ بررسی فاز پایدار حالت پایه $GaN:TM$

۲-۱-۳-۵ بررسی چگالی حالات و رفتار مغناطیسی $GaN:TM$

۵-۱ بهینه سازی محاسبات به منظور بررسی خواص DMS ها

مقدمه

در فصل قبل دو نیمرسانای خالص GaN و AlN مورد بررسی قرار گرفتند. همان گونه که در فصل اول بیان شد، به دلیل گاف نواری پهن، این دو نیمرسانا به عنوان ماده میزبان مناسب جهت آلاینش با عناصر مغناطیسی انتخاب شده اند. در این فصل اثر آلاینش عناصر مغناطیسی Cr، Mn و Fe با درصد های متفاوت روی این دو نیمرسانا مورد بررسی قرار خواهد گرفت. در ابتدا پارامترهای لازم برای انجام محاسبات، بهینه شده و ثابت های شبکه در حالت آلاینش یافته بدست می آیند. نکته اساسی قبل از شروع محاسبات انتخاب جایگاه مناسب برای جانشینی اتم های مغناطیسی در ساختار نیمرسانای میزبان می باشد.

۵-۱-۱ بهینه سازی پارامترهای ورودی

در انجام محاسبات خود سازگار و غیر خود سازگار به منظور بررسی خواص مغناطیسی نیمرساناهای آلاینش یافته، مقدار انرژی قطع تغییر چندانی نمی کند اما به منظور افزایش دقت محاسبات، مقادیر انرژی قطع برای AlN و GaN به ترتیب تا ۴۵ Ry و ۴۰ Ry افزایش داده شده است. پارامتر بعدی در انجام محاسبات، انتخاب تعداد نقاط k در منطقه اول بریلوئن برای مش بندی این ناحیه می باشد. با توجه به درصد آلاینش مورد نظر، تعداد نقاط k در این منطقه کاهش می یابد. علت این موضوع افزایش اندازه بردارهای پایه شبکه قراردادی در فضای واقعی نسبت به حالت بدون آلاینش می باشد که این امر باعث کوچکتر شدن منطقه اول بریلوئن در فضای وارون و متعاقب آن کاهش تعداد نقاط k برای مش بندی این ناحیه است. به عنوان نمونه با ۶/۱۲۵٪ آلاینش، تعداد نقاط k در هر راستا از ۸ به ۴ کاهش می یابد.

۵-۱-۲ انتخاب جایگاه مناسب برای آرایش مواد مغناطیسی

گام بعدی پس از آماده سازی فایل ورودی و انتخاب پارامترهای مورد نیاز برای انجام محاسبات، انتخاب جایگاه مناسب برای جانشینی عناصر مغناطیسی مورد نظر در نیمرسانای میزبان می باشد. برای این کار محاسبات خودسازگار در حالت هایی که اتم های مغناطیسی به جای اتم های تشکیل دهنده ماده میزبان قرار میگیرد، انجام شده و انرژی آنها مقایسه شده است. در تمامی محاسبات صورت گرفته در مورد ترکیبات AlN و GaN اتم های مغناطیسی تمایل به جانشینی کاتیون نیمرساناهای مذکور دارند (Al یا Ga). با مقایسه انرژی کل سیستم (درجه همگرایی از مرتبه 10^{-8} Ry در نظر گرفته شده است) در دو جایگاه مذکور انرژی سیستم در موقعیتی که اتم های مغناطیسی به جای اتم Al و Ga می نشینند پایین تر می باشد. مقادیر انرژی کل سیستم در جدول (۵-۱) نشان داده شده است. نکته قابل توجه در انجام محاسبات هنگامی که بعضی از عناصر مغناطیسی در جایگاه اتم N قرار می گیرند این است که انرژی سیستم برای این حالت تا مقدار مورد نظر همگرا نمی شود که این موضوع عدم پایداری سیستم در حالتی که عناصر مغناطیسی در محل N قرار می گیرد را نشان می دهد. با توجه به نتایج بدست آمده، تمام محاسبات انجام شده در این تحقیق با جانشین کردن عناصر مغناطیسی به جای اتم Al و Ga در نیمرسانای AlN و GaN صورت گرفته است.

جدول (۵-۱): مقادیر انرژی کل سیستم و ممان مغناطیسی کل به ازای یک اتم مغناطیسی در جایگاههای ممکن

AIN:TM	ممان مغناطیسی کل $\mu_B / cell$	فاز فرومغناطیس (Ry)	فاز آنتی فرومغناطیس (Ry)	فاز پارامغناطیس (Ry)
Cr _{Al}	۳/۰۰	-۱۳۶۵/۱۱۹۷۰۰۵۱	-۱۳۶۵/۱۱۸۸۱۱۵۶	-۱۳۶۴/۹۶۳۱۳۴۳۷
Cr _N	۳/۰۰	-۱۳۴۷/۸۷۶۹۷۷۹۳	-۱۳۴۷/۸۶۲۹۹۴۰۱	-----
Mn _{Al}	۴/۰۰	-۱۴۳۴/۶۵۹۵۲۲۲۱	-۱۴۳۴/۶۵۸۸۶۲۶۶	-۱۴۳۴/۴۷۳۵۱۶۷۰
Mn _N	۴/۰۰	-۱۴۲۰/۰۱۸۷۲۶	-۱۴۲۰/۰۰۰۳۷۸	-----
GaN:TM				
Cr _{Ga}	۲/۹۸	-۶۳۲۴/۳۴۷۶۵۲۴۱	-۶۳۲۴/۳۴۵۵۵۳۱۵	-۶۳۲۴/۱۹۲۲۹۳۹۳
Cr _N	-----	-----	-----	-----
Mn _{Ga}	۴/۰۰	-۶۳۹۳/۸۶۲۳۲۷۰۲	-۶۳۹۳/۸۶۰۳۵۷۶۹	-۶۳۹۳/۶۶۳۵۶۴۲۶
Mn _N	-----	-----	-----	-----

۵-۱-۳ بهینه سازی پارامترهای شبکه در نمونه های آلایش یافته

اولین کمیت فیزیکی که بعد از تنظیم پارامترهای ورودی جهت انجام محاسبات بررسی می شود، ثابت شبکه و چگونگی تغییرات آن در اثر نفوذ عناصر مغناطیسی در ماده میزبان می باشد. برای پی بردن به چگونگی تغییرات ثابت شبکه، یک سلول واحد چهار اتمی با ساختار ورتسایت در نظر گرفته شده که در آن یک اتم مغناطیسی به جای کاتیون ماده میزبان (Al یا Ga) قرار میگیرد. در بررسی های انجام گرفته مشخص شد که پارامتر تاثیر گذار بر ثابت شبکه، می تواند اندازه شعاع یونی عناصر مغناطیسی نسبت به کاتیون های تشکیل دهنده نیمرسانا باشد. در جدول (۵ - ۲) بعضی از مشخصات اتم های شرکت کننده در ترکیبات نیمرساناهای AlN و GaN و همچنین اتم های ناخالصی ارائه شده است. لازم به ذکر است که نمادهای LS^1 و HS^2 ، که در جدول (۵ - ۲) آمده است، بترتیب به معنای حالت کمترین اسپین و بیشترین اسپین می باشد. تمامی اتم های معرفی شده در این جدول با ظرفیت $+3$ و همچنین اتم N به عنوان آنیون در ترکیب نیمرساناهای مورد نظر شرکت می کنند [۷۸].

جدول (۵ - ۲): بعضی از مشخصات اتم های تشکیل دهنده ترکیبات مورد مطالعه [۷۸].

نماد اتمی	آرایش الکترونی	شعاع یونی X^{+2} (pm)	شعاع یونی X^{+3} (pm)
$_{13}Al$	$[Ne]3s^2, 3p^1$	----	۵۳/۵
$_{24}Cr$	$[Ar]3d^5, 4s^1$	۷۳ LS, ۸۰ HS	۶۱/۵
$_{25}Mn$	$[Ar]3d^5, 4s^2$	۶۷	۵۸ LS, ۶۴/۵ HS
$_{26}Fe$	$[Ar]3d^6, 4s^2$	۶۱ LS, ۷۸ HS	۵۵ LS, ۶۴/۵ HS
$_{31}Ga$	$[Ar]3d^{10}, 4s^2, 4p^1$	----	۶۲

¹ . High Spin (HS)

² . Low Spin (LS)

۵-۱-۳-۱ بررسی ثابت های شبکه $AIN:TM'$

با توجه به داده‌های ارائه شده در جدول (۵-۲) و (۵-۳)، روند تغییرات ثابت شبکه، به اندازه شعاع یونی اتم های موجود در ترکیب وابستگی مستقیم دارد. برای مثال همانگونه که از جدول (۵-۲) مشخص است، شعاع یونی اتم های فلزات واسطه (TM) در نیمرسانای مغناطیسی رقیق شده $AIN:TM$ ، نسبت به شعاع یونی کاتیون نیمرسانای میزبان (Al) بیشتر می باشد و بنابراین همانطور که انتظار می رود ثابت شبکه نیمرسانای آلیش یافته $AIN:TM$ در مقایسه با نیمرسانای خالص AIN افزایش می یابد. مقادیر ثابت های شبکه محاسبه شده a و c برای نیمرسانای خالص AIN به ترتیب $3/122 \text{ \AA}$ و $4/998 \text{ \AA}$ می باشد. با توجه به جدول (۵-۳) بیشترین ثابت شبکه‌ی مشاهده شده برای حالتی است که اتم ناخالصی فلز Mn است. با توجه به بیشترین شعاع یونی که این اتم در بین سه اتم ناخالصی دارد (با این فرض که Mn در ترکیب مورد نظر با بیشترین اسپین شرکت کند)، این مطلب به نظر منطقی می باشد.

جدول (۵-۳): مقادیر ثابت شبکه محاسبه شده بعد از آلیش اتم مغناطیسی در نیمرسانای میزبان.

	$AIN:TM$			$GaN:TM$		
	$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	c/a	$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	c/a
<i>Chromium (Cr)</i>	3/168	5/021	1/585	3/207	5/228	1/630
<i>Manganese (Mn)</i>	3/189	5/039	1/580	3/238	5/27	1/628
<i>Iron (Fe)</i>	3/165	5/020	1/588	3/207	5/231	1/631

با توجه به مطالب بیان شده در فصل اول، افزایش در ثابت شبکه برای نمونه‌هایی از قبیل $AIN:Cr$ که به طور تجربی بررسی شده اند نیز مشاهده شده است. این موضوع به این نکته مهم اشاره دارد که اتم واسطه Cr در درصد های ناخالصی کمتر از ۱۵٪ (حد مجاز غلظت برای حلالیت این ماده در AIN) ترجیح می دهد به جای کاتیون نیمرسانای میزبان قرار گیرد و احتمال این که این فلز در

^۱. Transition metal

درصد ذکر شده در محل های درون شبکه‌ای (بین جایگاهی) قرار گیرد کم است [۷۹]. به عبارت دیگر در بررسی های تجربی، افزایش یا کاهش ثابت شبکه ملاکی است که تعیین می کند یون ناخالصی به صورت جانشینی^۱ یا درون شبکه‌ای در نیمرسانای میزبان قرار می گیرد. همچنین در تحقیقات نظری صورت گرفته روی بعضی از ترکیبات AIN:TM افزایش ثابت شبکه گزارش شده است [۸۰].

۵-۱-۳-۲ بررسی ثابت های شبکه GaN:TM

ثابت های شبکه برای نیمرسانای مغناطیسی GaN:TM در جدول (۵-۳) گردآوری شده است. بر خلاف DMS هایی که ماده میزبان آن AIN است، ثابت های شبکه برای DMS های بر پایه GaN نسبت به نمونه‌ی بدون آلیاژ آن، به جز در مورد Mn، کاهش یافته است. مقادیر ثابت های شبکه محاسبه شده برای GaN خالص، $a=3/217 \text{ \AA}$ و $c=5/238 \text{ \AA}$ می باشند. علت کاهش ثابت شبکه در نمونه های آلیاژ یافته با Cr و Fe می تواند به کمتر بودن شعاع یونی اتم مغناطیسی جانشین شده در ترکیب نسبت به اتم Ga باشد. در حالی که ثابت شبکه برای آلیاژ Mn که شعاع یونی بزرگتری نسبت به Ga دارد افزایش یافته است. افزایش ثابت شبکه در تحقیقاتی که به صورت تجربی روی لایه های GaAs:Mn انجام گرفته است نیز مشاهده شده است [۸۱].

۵-۲ شکل گیری اوربیتال d اتم های ناخالصی در نیمرسانای میزبان

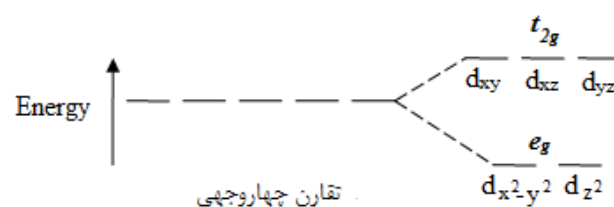
اوربیتال d در اثر برهمکنش میدان بلوری^۲ (برهمکنش الکتروستاتیکی بین اوربیتال اتمی d و اوربیتال p لیگاند^۳ های اطراف یون مغناطیسی به دلیل تقارن شبکه بلوری) در یک شبکه با تقارن چهار وجهی به دو دسته اوربیتال e_g و t_{2g} شکافته می شوند [۸۲]. در اثر این برهمکنش و با توجه به تقارن چهاروجهی شبکه بلوری، اوربیتال های e_g از نظر انرژی پایین تر می آیند و هیچ همپوشانی با لیگاندهای اطراف خود نخواهند داشت؛ در حالی که اوربیتال های t_{2g} با لیگاندهای اطراف همپوشانی

^۱ . Substitution

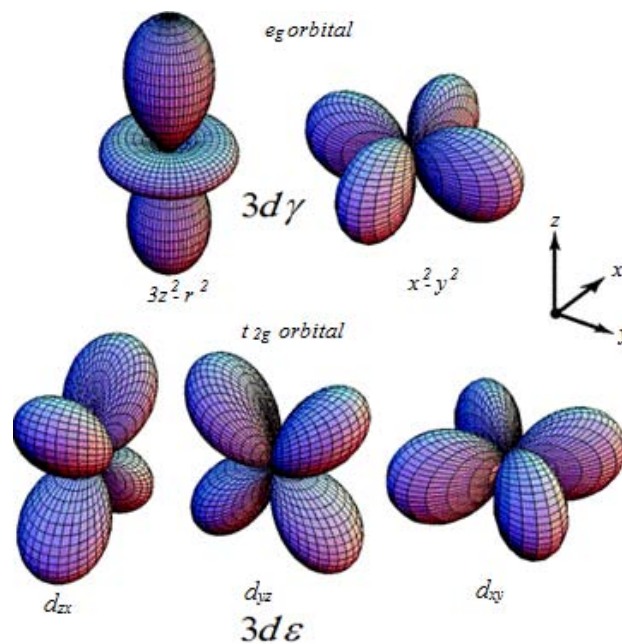
^۲ . Crystal-field

^۳ . Ligand

کرده و انرژی این اوربیتال ها افزایش می یابد. در شکل (۵ - ۱) به طور شماتیک موقعیت این اوربیتال ها، در اثر شکافتگی میدان بلوری، نسبت به هم نشان داده شده است. در شکل (۵ - ۲) شکل فضایی این اوربیتال ها نشان داده شده است [۸۲]. سه اوربیتال $3d\epsilon$ در امتداد نیمساز محورهای اصلی گسترش یافته اند در حالی که دو اوربیتال $3d\gamma$ در امتداد محورهای اصلی توزیع شده اند. به عبارت دیگر در نیمرساناهای GaN و AlN که دارای ساختار ورتسایت می باشند و تقارن در این ساختار چهاروجهی است، اوربیتال های سه تایی $3d\epsilon$ اتم های ناخالصی با اوربیتال p اتم N هیبرید^۱ می شوند و سطح انرژی آنها تغییر می کند در حالی که اوربیتال های $3d\gamma$ بدون اینکه برهمکنشی با اوربیتال لیگاندهای اطراف داشته باشند سطح انرژی آنها بدون تغییر باقی می ماند [۸۲، ۸۳].

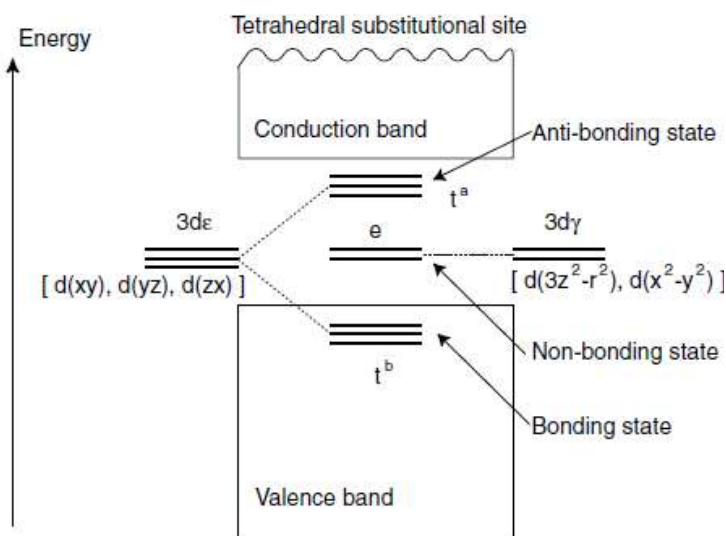


شکل (۵ - ۱): شکافتگی اوربیتال d در اثر میدان بلوری در یک شبکه با تقارن چهاروجهی.



شکل (۵ - ۲): شکل گیری شماتیک اوربیتال $3d$ فلزات واسطه‌ی آلیس یافته در ترکیبات گروه III-N در حالتی که توابع موج در یک تقارن چهاروجهی (T_d) تقسیم بندی شده اند [۸۲].

^۱. Hybrid



شکل (۵-۳): موقعیت اوربیتال های $3d\epsilon$ اتم ناخالصی ($d_{(xy)}$, $d_{(yz)}$, $d_{(zx)}$) و اوربیتال های $3d\gamma$ در نوار ظرفیت و گاف نواری نیمرسانای میزبان [۸۳].

با توجه به مطالب بالا و شکل (۵-۳) اوربیتال های سه تایی $3d\epsilon$ در اثر هیبرید شدن با اوربیتال های p اتم N به دو حالت پیوندی t^b و آنتی پیوندی t^a تقسیم می شوند. حالت پیوندی در نوار ظرفیت و حالت آنتی پیوندی در نزدیک نوار رسانش قرار گرفته است. اوربیتال های دوتایی $3d\gamma$ نیز بدون اینکه با اوربیتال لیگاندهای اطراف خود هیبرید کنند، سطح انرژی آنها ثابت مانده و در میان گاف نواری قرار می گیرند. به این حالت ها، حالت های غیرپیوندی^۳ می گویند [۸۳].

^۱. Bonding state
^۲. Anti-bonding state
^۳. Non-bonding state

۵-۳ خواص مغناطیسی و چگالی حالات نیمرساناهای آلایش یافته

مقدمه

همانگونه که در فصل قبل نیز اشاره شد، چگالی حالات مفهوم پر اهمیتی است که خواص فیزیکی مهمی مثل جذب نوری، خواص ترابرد و خواص مغناطیسی را توصیف می کند [۷۷]. بسیاری از خواص مغناطیسی مورد نظر که در این پایان نامه مورد بررسی قرار گرفته است مثل رفتار مغناطیسی سیستم، مقدار شکافتگی میدان بلوری، گاف نیم فلزی^۱ و گاف چرخش اسپینی^۲، که در ادامه بطور کامل توضیح داده می شود، از بررسی چگالی حالات کلی و جزئی محاسبه شده بدست می آید. با توجه به شکل (۴-۸) مشخص است که در نیمرساناهای خالص GaN و AlN در گاف نواری و در سطح فرمی هیچ حالتی برای اشغال شدن وجود ندارد. به عبارت دیگر اسپین اکثریت و اقلیت دارای چگالی حالات یکسان بوده و ماده از نظر اسپینی جهت گیری خاصی را نخواهد داشت. اما با آلایش درصد کمی (۰.۳٪) از یک فلز واسطه در نیمرساناهای ذکر شده، ترازهای انرژی در گاف نواری و مخصوصاً در نزدیکی تراز فرمی ظاهر می شود. ترازهای انرژی ظاهر شده در گاف نواری و تراز فرمی مربوط به اوربیتال d فلزات واسطه می باشد که در اثر هیبرید شدن با اوربیتال p اتم N بوجود می آیند و این ترازها همان حالت های قطبیده اسپینی هستند که باعث ایجاد رفتار مغناطیسی در نیمرسانای میزبان می شود.

^۱ . Half-metallic gap
^۲ . Spin-flip gap

۵-۳-۱ بررسی خواص مغناطیسی نیمرساناهای AIN:TM

۵-۳-۱-۱ فاز پایدار حالت پایه AIN:TM

با محاسبه مقادیر انرژی کل سیستم و مقایسه آنها با هم، فاز پایدار سیستم تعیین می شود. مقادیر انرژی حالت پایه سیستم در سه فاز فرومغناطیس، آنتی فرومغناطیس و پارامغناطیس برای هر سه عنصر ناخالصی محاسبه و در جدول (۵-۴) ارائه شده است. در جدول (۵-۵) مقایسه این مقادیر و اختلاف انرژی حالت های مختلف مغناطیسی به منظور تشخیص فاز پایدار حالت پایه سیستم ارائه شده است. قابل ذکر است که مقدار همگرایی انرژی سیستم از مرتبه 10^{-8} Ry در نظر گرفته شده است. همان طور که مشخص است، فاز پایدار حالت پایه AIN آرایش یافته با Cr و Mn در غلظت های مورد مطالعه فرومغناطیس می باشد [۸۰، ۸۴]. علاوه بر این، حالت آنتی فرومغناطیس در دو ترکیب ذکر شده پایدارتر از حالت پارامغناطیس می باشد. در مورد AIN:Fe در مقایسه با سه فاز پارامغناطیس، فرومغناطیس و آنتی فرومغناطیس، فاز پایدار حالت پایه سیستم آنتی فرومغناطیس می باشد [۸۵] و حالت فرومغناطیس از حالت پارامغناطیس دارای انرژی پایین تری است. اختلاف انرژی زیاد بین حالات فرومغناطیس و آنتی فرومغناطیس با حالت پارامغناطیس به این نکته دلالت دارد که حالت پایه سیستم نمی تواند پارامغناطیس باشد و در این ترکیبات دو فاز فرومغناطیس و آنتی فرومغناطیس هستند که برای تعیین حالت پایه سیستم در رقابت می باشند.

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

AIN:TM	فاز فرومغناطیس (Ry)	فاز آنتی فرومغناطیس (Ry)	فاز پارامغناطیس (Ry)	δ_{FM-AM} (mRy)	ممان مغناطیسی کل ($\mu_B/cell$)
Cr	-۱۳۶۵/۱۱۹۷۰۰۵۱	-۱۳۶۵/۱۱۸۸۱۱۵۶	-۱۳۶۴/۹۶۳۱۳۴۳۷	-۰/۸۹	۳/۰۰
Mn	-۱۴۳۴/۶۵۹۵۲۲۲۱	-۱۴۳۴/۶۵۸۸۶۲۶۶	-۱۴۳۴/۴۷۳۵۱۶۷۰	-۰/۶۶	۴/۰۰
Fe	-۱۵۲۳/۸۷۳۹۵۴۳۹	-۱۵۲۳/۸۷۴۱۰۲۷۸	-۱۵۲۳/۶۵۷۲۰۱۰۵	+۰/۱۵	۰/۰

جدول (۵ - ۵): مقایسه انرژی حالات پایه AIN:TM در حالت های مغناطیسی متفاوت.

(mRy)	AIN:Cr	AIN:Mn	AIN:Fe
δ_{FM-AFM}	-۰/۸۹	-۰/۶۶	+۰/۱۵
δ_{FM-PM}	-۱۵۶/۵۶	-۱۸۶/۰۰	-۲۱۶/۷۵
δ_{AFM-PM}	-۱۵۵/۶۷	-۱۸۵/۳۴	-۲۱۶/۹۰

توضیح چگونگی نظم مغناطیسی سیستم هنوز یکی از بحث برانگیزترین مباحث علمی در زمینه اسپینترونیک می باشد. زیرا پارامترهای زیادی مثل برهمکنش حامل های القائی^۱، هیبرید $d - p$ پرش الکترون^۲ از حالت های اسپین بالا به حالت خالی اسپین پایین و ... می تواند بر چگونگی نظم مغناطیسی حالت پایه سیستم مؤثر باشد [۸۶]. با این حال نظم مغناطیسی حالت پایه توسط جفت شدگی ممان های مغناطیسی مربوط به یونهای مغناطیسی تعیین می شود، که این جفت شدگی ها اساساً مربوط به برهمکنش تبدالی^۳ بین ممان های مغناطیسی در ماده می باشد. در مورد فلزات واسطه برهمکنش تبدالی، مربوط به همپوشانی مستقیم اوربیتال d است، اما با توجه به جایگزیدگی این اوربیتال ها و گستردگی فضایی کوچک آنها، معمولاً برهمکنش تبدالی این عناصر به طور مستقیم انجام نمی شود بلکه توسط یک محیط واسط مانند الکترون های رسانش یا یون های غیر مغناطیسی انجام میگیرد. به عبارت دیگر برهمکنش غالب برای فلزات واسطه از نوع برهمکنش تبدالی غیرمستقیم^۴ می باشد، که جفت شدگی ممان های مغناطیسی در ترکیبات ذکر شده توسط یون غیر مغناطیسی (N) امکان پذیر می شود [۸۲]. مکانیزم تبدالی که در چنین ترکیباتی اتفاق می افتد به عنوان یک ابرتبادل شناخته می شود و به صورت یک برهمکنش تبدالی غیرمستقیم توسط یک یون واسط غیرمغناطیسی که بین دو یون مغناطیسی غیرهمسایه قرار گرفته است، تعریف می شود.

^۱. Carrere-induce interaction

^۲. Hopping electron

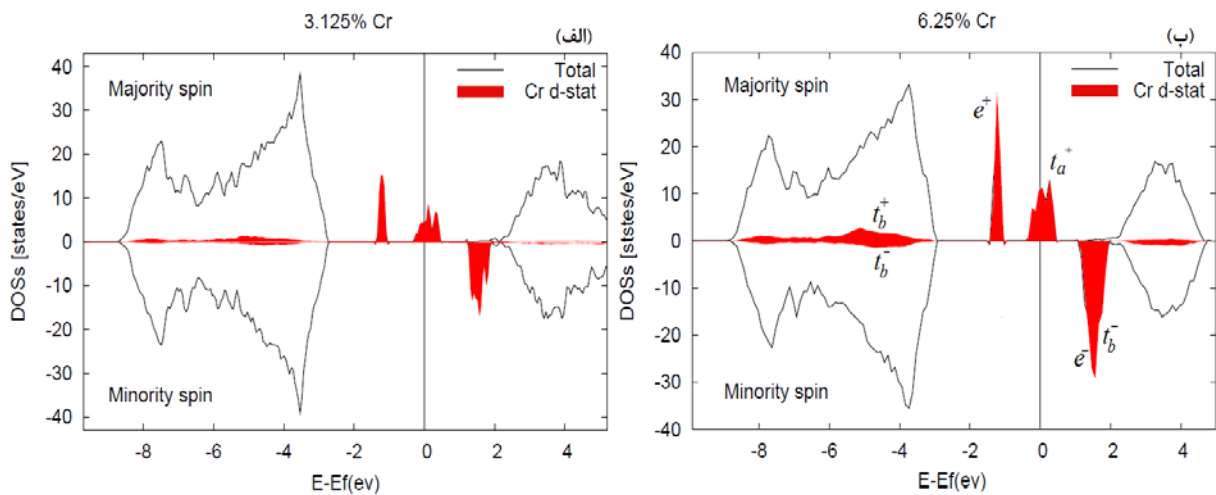
^۳. Exchange interaction

^۴. Indirect-Exchange interaction

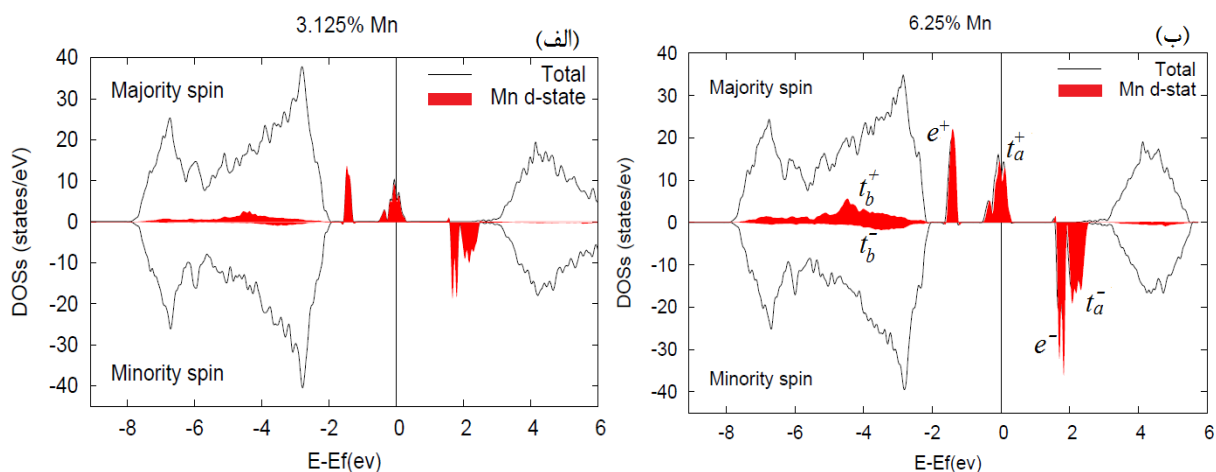
با توجه به اینکه حالت پایه AIN آلایش یافته با Cr و Mn در غلظت های مورد مطالعه فرومغناطیس می باشد به نظر می رسد که مکانیزم برهمکنش تبدالی در این مواد از نوع ابر تبدالی فرومغناطیس است و نظم آنتی فرومغناطیس برای AIN:Fe توسط مکانیزم ابرتبدالی آنتی فرومغناطیس تعیین می شود. معمولاً در جامدات یونی که برهمکنش تبدالی مستقیم اتفاق نمی افتد و نظم مغناطیسی نیز مشاهده می شود، برهمکنش غیرمستقیم ابرتبدالی رخ می دهد [۸۷]. به عبارت دیگر برهمکنش های ابرتبدالی فرومغناطیس و آنتی فرومغناطیس هستند که نظم حالت پایه سیستم در ترکیبات AIN:TM را تعیین می کنند.

۵-۳-۱-۲ بررسی چگالی حالات و رفتار مغناطیسی AIN:TM

مقایسه شکل های (۴-۵)، (۵-۵) و (۴-۸) نشان می دهد که تغییر قابل توجه نسبت به نمونه بدون آلایش، ایجاد حالات قطبیده اسپینی در گاف نواری AIN خالص می باشد که اساساً می تواند ناشی از اوربیتال d اتم ناخالصی Cr و Mn باشد که در اثر هیبرید شدن این اوربیتال با اوربیتال p آنیون نیمرسانای AIN ایجاد می شود. مطابق با این شکل، حالت های با اسپین بالا زیر سطح فرمی (e^+) و یا نزدیک به سطح فرمی (t_a^+) قرار دارند. حالت e^+ ، حالت غیر پیوندی و حالت t_a^+ حالت آنتی پیوندی را تشکیل می دهد (علامت مثبت، حالات با اسپین بالا را نشان می دهد). حالت های بالاتر از انرژی فرمی، حالت های کاملاً خالی را تشکیل می دهند. چگالی حالات مربوط به نمونه های آلایش یافته در این پایان نامه با چگالی حالاتی که توسط دیگران محاسبه شده است، در توافق می باشد [۸۰].



شکل (۴ - ۵): چگالی حالات مربوط به AlN:Cr (الف): برای درصد آلیش ۳/۱۲۵٪ و (ب): ۶/۲۵٪ اتم Cr .



شکل (۵ - ۵): چگالی حالات مربوط به AlN:Mn (الف): ۳/۱۲۵٪ اتم ناخالصی و (ب): ۶/۲۵٪ آلیش Mn .

نمودارهای چگالی حالات کلی و جزئی بدست آمده نشان می دهند که حالت غیر پیوندی e^+ زیر سطح فرمی قرار دارد و توسط دو الکترون کاملاً پر می شود. همچنین حالت آنتی پیوندی t_a^+ در تراز فرمی قرار دارد و توسط یک یا دو الکترون تا اندازه ای پر می شوند؛ درحالی که حالت های t_a^- و e^- بالاتر از انرژی فرمی قرار گرفته و در نتیجه کاملاً خالی می باشند. به چنین رفتاری که در آن یک نوع اسپین (اسپین بالا) در تراز فرمی به طور کامل و یا جزئی پر بوده و قطبش اسپینی برای آن ۱۰۰٪ است و اسپین با جهت مخالف (اسپین پایین) به طور کامل خالی است و توسط یک گاف از هم جدا

شده اند، رفتار نیم - فلزی^۱ می گویند [۸۰,۸۸]. به عبارت دیگر دو نیمرسانای آلیش یافته AlN:Cr و AlN:Mn برای الکترون های با اسپین بالا و الکترون های با اسپین پایین به ترتیب رفتار رسانایی و نیمرسانایی از خود نشان می دهد. این رفتار نشان می دهد که رسانش الکترون های با اسپین بالا به راحتی انجام می گیرد در حالی که برای الکترون های با اسپین پایین اینگونه نیست. بنابراین رسانش در مواد مغناطیسی ناشی از دو نوع الکترون با اسپین بالا یا پایین است که از این رفتار برای ایجاد یک جریان قطبیده اسپینی در صنایع اسپینترونیک استفاده می شود [۸۰,۸۹]. کمیت مهم دیگری که از چگالی حالات سیستم بدست می آید، میزان پایداری حالت نیم - فلزی است که گاف نیم - فلزی نامیده می شود و به صورت کمینه انرژی لازم برای وارونی اسپین یک الکترون در تراز فرمی تعریف می شود [۸۰,۹۰]. اندازه گاف نواری بین بیشینه نوار ظرفیت E_V و کمینه نوار هدایت E_C ، با تراز فرمی میزان پایداری رفتار نیم - فلزی ترکیبات ذکر شده را مشخص می کند [۹۱,۹۲]. به عبارت دیگر کمینه دو مقدار $E_F - E_V$ و $E_C - E_F$ ، گاف نیم - فلزی ترکیبات مورد نظر را تعیین می کند [۹۱]. مقادیر این گاف برای ترکیبات مورد نظر محاسبه و در جدول (۵ - ۶) ارائه شده است. این گاف مشخص کننده میزان تمایل الکترون ها برای چرخش اسپینی در تراز فرمی است و هر چه مقدار آن کوچکتر باشد احتمال بروز چرخش اسپینی بیشتر می باشد و انتقال الکترون از حالت با اسپین پایین به حالت با اسپین بالا با سهولت بیشتری اتفاق می افتد. برای نمونه مقدار گاف نیم - فلزی برای AlN:Cr برای آلیش ۳/۱۲۵٪ و ۶/۲۵٪ به ترتیب $1/23 \text{ eV}$ و $1/06 \text{ eV}$ می باشد. مقدار گاف نیم - فلزی با افزایش غلظت کاهش می یابد و این موضوع احتمال بروز چرخش اسپینی و در نتیجه پایداری رفتار نیم - فلزی را در نمونه با غلظت ۶/۲۵٪ افزایش می دهد. مقادیر گاف نیم - فلزی بدست آمده از محاسبات دیگران برای AlN:Cr و AlN:Mn با غلظت ۱۲/۵٪ به ترتیب برابر با $1/02 \text{ eV}$ و $1/29 \text{ eV}$ می باشد که با توجه به درصدهای مورد مطالعه در این پایان نامه، این پارامتر در توافق بسیار خوبی با این مقادیر است [۸۰].

^۱ . Half-metallic

جدول (۵ - ۶): بعضی از پارامترهای محاسبه شده از چگالی حالات ترکیبات AIN:TM.

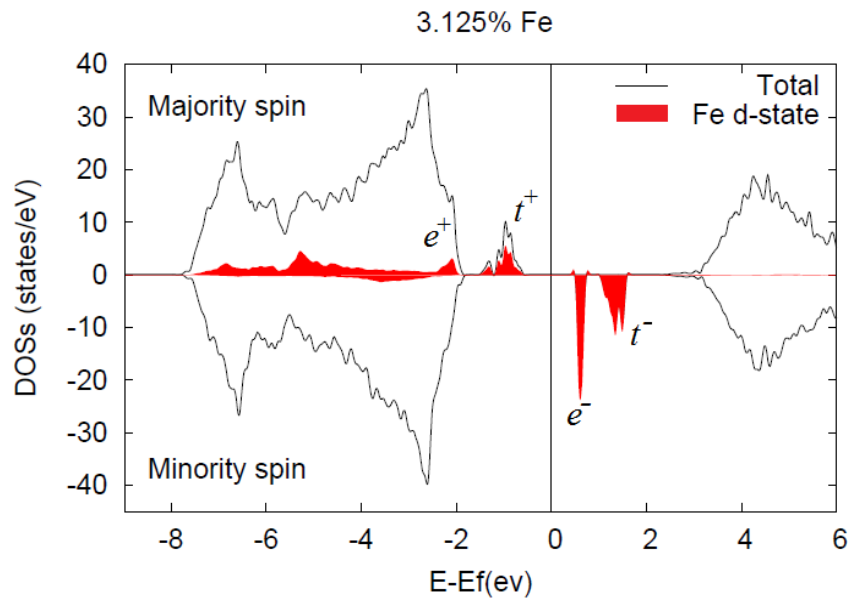
AIN:TM	$E_F - E_v$ (eV)	$E_c - E_F$ (eV)	$\epsilon_{t_{rg}} - \epsilon_g$ (eV)	گاف اسپینی اقلیت (eV)
AIN:Cr (۰.۳/۱۲۵)	۲/۶۸	۱/۲۳	۱/۲۹	۳/۹۱
AIN:Cr (۰.۶/۲۵)	۲/۹۳	۱/۰۶	۱/۲۵	۳/۹۹
AIN:Mn (۰.۳/۱۲۵)	۱/۹۱	۱/۴۸	۱/۴۱	۳/۴۹
AIN:Mn (۰.۶/۲۵)	۱/۹۸	۱/۴۷	۱/۴۲	۳/۵۹
AIN:Fe (FM) (۰.۳/۱۲۵)	۱/۷۹	۰/۳۱	۱/۱۲	۲/۲۸
AIN:Fe (AFM) (۰.۶/۲۵)	۰/۰	۰/۹۶	۱/۱۴	۱/۰۵

اندازه گاف نواری بین قله نوار ظرفیت و انتهای نوار رسانش اسپین اقلیت به عنوان گاف اسپینی اقلیت تعریف می شود [۸۰, ۹۳]. مقادیر این پارامتر برای ترکیبات مورد مطالعه، محاسبه و در جدول (۵ - ۶) مشخص شده است. برای تشکیل یک فرومغناطیس نیم - فلز واقعی وجود یک گاف اسپینی اقلیت لازم است اما وجود این گاف برای رفتار نیم - فلزی به تنهایی کافی نمی باشد و علاوه بر آن باید تراز فرمی در این گاف وجود داشته باشد و همچنین گاف نیم - فلزی نیز مخالف صفر باشد [۸۰, ۹۱]. در مقایسه با کارهای انجام شده توسط دیگران، مقدار گاف اسپینی اقلیت برای AIN:Cr و AIN:Mn با ۱۲/۵٪ آرایش بترتیب در حدود eV ۳/۸ و eV ۳/۲ بدست آمده که با مقادیر بدست آمده از محاسبات ما همخوانی خوبی دارد [۸۰].

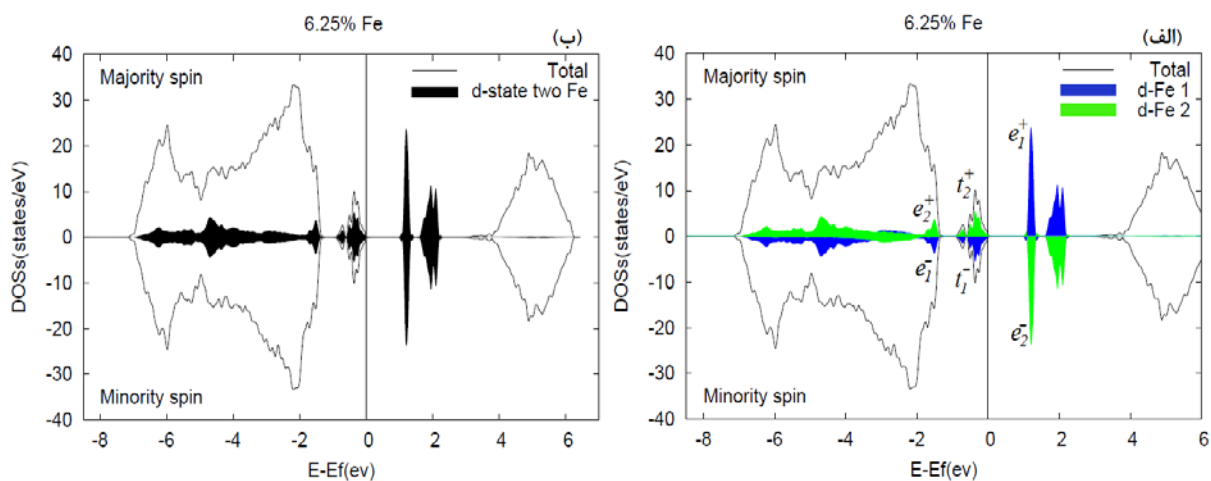
پارامتر مهم دیگری که از محاسبات چگالی حالات قابل حصول است مقدار شکافتگی در اثر میدان بلوری است که به صورت اختلاف انرژی بین حالت های e_g و t_{rg} بیان می شود. مقدار این کمیت به صورت اختلاف انرژی بین مرکز انرژی حالت غیر پیوندی (e^+) و آنتی پیوندی (t_a^+) تخمین زده می شود [۹۳]. با توجه به جدول (۵ - ۶) مقدار این کمیت با افزایش درصد ناخالصی برای AIN:Cr از eV ۱/۲۹ به eV ۱/۲۵ کاهش می یابد. با افزایش یک الکترون اوربیتال d این مقادیر برای AIN:Mn به ترتیب با افزایش حدود eV ۰/۱۲ و eV ۰/۱۷ مواجه می شود [۹۳, ۹۴].

در مورد AIN:Cr و AIN:Mn با افزایش غلظت اتم ناخالصی از ۳/۱۲۵٪ به ۶/۲۵٪ نظم مغناطیسی سیستم تغییر نمی کند و فقط چگالی حالات سیستم و بعضی از پارامترهای ارائه شده در جدول (۵ - ۶) مثل گاف نیم - فلزی و اسپینی اقلیت تغییر می کند. با افزایش الکترون اوربیتال d یک گذار فاز از حالت فرومغناطیس به آنتی فرومغناطیس مشاهده می شود.

نیمرسانای مغناطیسی رقیق AIN:Fe رفتار کاملاً متفاوتی با دو ترکیب AIN:Cr و AIN:Mn دارد به طوری که حالت پایه این ماده همانگونه که از شکل چگالی حالات (شکل ۵ - ۶) و قطبش اسپینی خالص ایجاد شده در تراز فرمی، برای درصد آلایش ۳/۱۲۵٪ فرومغناطیس می باشد. این در حالی است که با افزایش غلظت اتم Fe به ۶/۲۵٪، چگالی حالات اسپین اقلیت (t_1^-) در انرژی های پایین تر از تراز فرمی ظاهر می شود و در نتیجه قطبش اسپینی در این ناحیه صفر شده و نظم فرومغناطیس به آنتی فرومغناطیس تغییر می کند (شکل ۵ - ۷). به عبارت دیگر می توان گفت با افزایش میزان ناخالصی، جفت شدگی آنتی فرومغناطیس در ترکیب AIN:Fe افزایش می یابد و مقدار ممان مغناطیسی کل را کاهش می دهد. مشابه چنین وابستگی نظم سیستم به غلظت در مطالعات تجربی برای ترکیباتی مثل GaAs:Mn و GaN:Mn نیز مشاهده شده است [۱۴, ۱۶]. به عبارت دیگر با افزایش غلظت از ۳/۱۲۵٪ به ۶/۲۵٪ در انرژی پایین تر از تراز فرمی چگالی حالات با اسپین بالا و پایین با هم وجود دارند و در نتیجه قطبش اسپینی خالص نخواهیم داشت. تفاوت عمده دیگری که از مقایسه چگالی حالات AIN:Fe با دو ترکیب AIN:Cr و AIN:Mn دیده می شود، مربوط به حالات غیر پیوندی e^+ است که با نوار ظرفیت مخلوط شده و لذا گاف بین این حالت و نوار رسانش که برای دو ترکیب AIN:Cr و AIN:Mn غیر صفر بود، در مورد AIN:Fe صفر بدست می آید.



شکل (۵-۶): چگالی حالات مربوط AIN:Fe برای ۳/۱۲۵٪ آرایش Fe در فاز فرو مغناطیس.



شکل (۵-۷): الف) چگالی حالات مربوط به AIN:Fe برای ۶/۲۵٪ ناخالصی Fe و چگالی حالات جزئی دو اتم Fe و

ب) چگالی حالات کلی فاز آنتی فرومغناطیس AIN:Fe.

در شکل (۵-۷) چگالی حالات فاز آنتی فرومغناطیس برای ترکیب AIN:Fe نشان داده شده است. از این شکل مشخص است که چگالی حالات کل اسپین اکثریت و اقلیت در هر ناحیه از انرژی یکسان بوده و در نتیجه جهت گیری اسپینی خالص در ماده روی نمی دهد. همانگونه که از شکل

(۵ - ۷ - الف) مشاهده می شود در انرژی های پایین تر از تراز فرمی چگالی حالات برای یک اتم Fe (Fe 2) فقط به صورت اسپین بالا وجود دارد در حالی که برای اتم Fe دیگر (Fe 1) در همین ناحیه ی انرژی، چگالی حالات منفی است و در نتیجه قطبش اسپین صفر خواهد بود.

با توجه به افزایش الکترون های اوربیتال d از Cr^{+3} به Fe^{+3} ، می توان مقایسه ی دیگری برای نظم مغناطیسی سیستم در ترکیبات AlN:TM برای درصد ثابت ۶/۲۵٪ انجام داد. با افزایش الکترون اوربیتال d به نظر می رسد یک گذار فاز از حالت فرومغناطیس به آنتی فرومغناطیس رخ می دهد. در واقع می توان چنین تصور کرد که با افزایش الکترون های اوربیتال d جفت شدگی فرومغناطیس بین اتم های مغناطیسی کاهش می یابد و برهمکنش غالب تبادل بین یون های Fe^{+3} ، مربوط به برهمکنش ابرتبادل آنتی فرومغناطیس است. با مقایسه چگالی حالات ترکیبات AlN:TM (شکل های (۵ - ۴ - ب)، (۵ - ۵ - ب) و (۵ - ۷ - ب)) مشاهده می شود، که برای دو ترکیب AlN:Cr و AlN:Mn در تراز فرمی قطبش اسپینی ۱۰۰٪ است و همانگونه که قبلاً بحث شد، در این ترکیبات می توان رفتار نیم - فلزی را انتظار داشت. در حالی که برای AlN:Fe در انرژی های پایین تر از تراز فرمی حالت های با اسپین بالا و پایین پر می باشند. به عبارت دیگر قطبش اسپینی خالصی در سطح فرمی بوجود نمی آید و به علاوه گاف نیم - فلزی برای این ماده نیز صفر می باشد. با توجه به تعریف رفتار نیم - فلزی و لازم بودن قطبش اسپینی ۱۰۰٪ در تراز فرمی و همچنین غیر صفر بودن گاف نیم - فلزی، واضح است که در نیمرسانای رقیق AlN:Fe رفتار نیم - فلزی رخ نمی دهد. همچنین از مقدار ممان مغناطیسی کل که برای آرایش Fe صفر بدست آمد، می توان گفت که حالت کلی سیستم مربوط به نظم آنتی فرومغناطیس است.

مقادیر ممان مغناطیسی کل به ازای یک اتم ناخالصی در شبکه برای ترکیبات مختلف محاسبه و در جدول (۴ - ۵) جمع آوری شده است. مقدار ممان مغناطیسی برای آرایش Cr و Mn با افزایش یک الکترون اوربیتال d ، افزایش می یابد. از مقادیر ممان مغناطیسی به خوبی مشخص است که هر سه

(چهار) الکترون اوربیتال d یون Cr^{+3} (Mn^{+3}) در ممان مغناطیسی کل سهم دارند. مقدار این پارامتر برای آلایش Fe و با توجه به نظم حالت پایه آنتی فرومغناطیس، صفر بدست آمده است که این موضوع بیانگر عدم قطبش اسپینی برای ترکیب AIN:Fe می باشد [۸۰, ۹۳].

۵-۳-۲ بررسی خواص مغناطیسی نیمرساناهای GaN:TM

۵-۳-۱-۲-۱ بررسی فاز پایدار حالت پایه GaN:TM

با توجه به نتایج ارائه شده در جدول (۵-۷) و (۵-۸) و مقایسه انرژی های بدست آمده در حالات مغناطیسی مختلف، فاز پایدار سیستم برای دو نیمرسانای GaN:Cr و GaN:Mn به ازای ۳/۲۵٪ و ۶/۱۲۵٪ آلایش، فرومغناطیس می باشد. در حالی که برای حالت پایه GaN:Fe، برای ۳/۲۵٪ آلایش، حالت پایه فرومغناطیس و با افزایش غلظت به ۶/۲۵٪، فاز پایدار ترکیب مورد نظر آنتی فرومغناطیس است [۹۵].

جدول (۵-۷): انرژی سیستم در حالت های مغناطیسی مختلف و ممان مغناطیس کل سیستم به ازای یک اتم ناخالصی برای GaN:TM.

GaN:TM	فاز فرومغناطیس (Ry)	فاز آنتی فرومغناطیس (Ry)	فاز پارامغناطیس (Ry)	δ_{FM-AFM} (mRy)	ممان مغناطیسی کل ($\mu_B/cell$)
Cr	-۶۳۲۴/۳۴۷۶۵۲۴۱	-۶۳۲۴/۳۴۵۵۵۳۱۵	-۶۳۲۴/۱۹۲۲۹۳۹۳	-۲/۰۹	۲/۹۸
Mn	-۶۳۹۳/۸۶۲۳۲۷۰۲	-۶۳۹۳/۸۶۰۳۵۷۶۹	-۶۳۹۳/۶۶۳۵۶۴۲۶	-۱/۹۶	۴/۰۰
Fe	-۶۴۸۳/۰۶۹۷۵۰۴۱	-۶۴۸۳/۰۶۹۹۳۹۹۰	-۶۴۸۲/۸۳۶۳۱۹۲۱	+۰/۲۰	۰/۰

جدول (۵-۸): مقایسه انرژی حالات پایه AIN:TM در حالت های مغناطیسی متفاوت.

(mRy)	GaN:Cr	GaN:Mn	GaN:Fe
δ_{FM-AFM}	-۲/۰۹	-۱/۹۶	+۰/۲۰
δ_{FM-PM}	-۱۵۵/۳۵	-۱۹۸/۷۶	-۲۳۳/۴۳
δ_{AFM-PM}	-۱۳۳/۲۵	-۱۹۶/۷۹	-۲۳۳/۶۲

با مقایسه اختلاف انرژی بین حالات مغناطیسی مختلف، واضح است که نظم حالت پایه سیستم را حالت های فرومغناطیس و آنتی فرومغناطیس تعیین می کنند و فاز پارامغناطیس در هر سه ترکیب ذکر شده در جدول (۵ - ۸) با توجه به اختلاف انرژی که با دو فاز دیگر دارد نمی تواند حالت سیستم را تحت تاثیر قرار دهد.

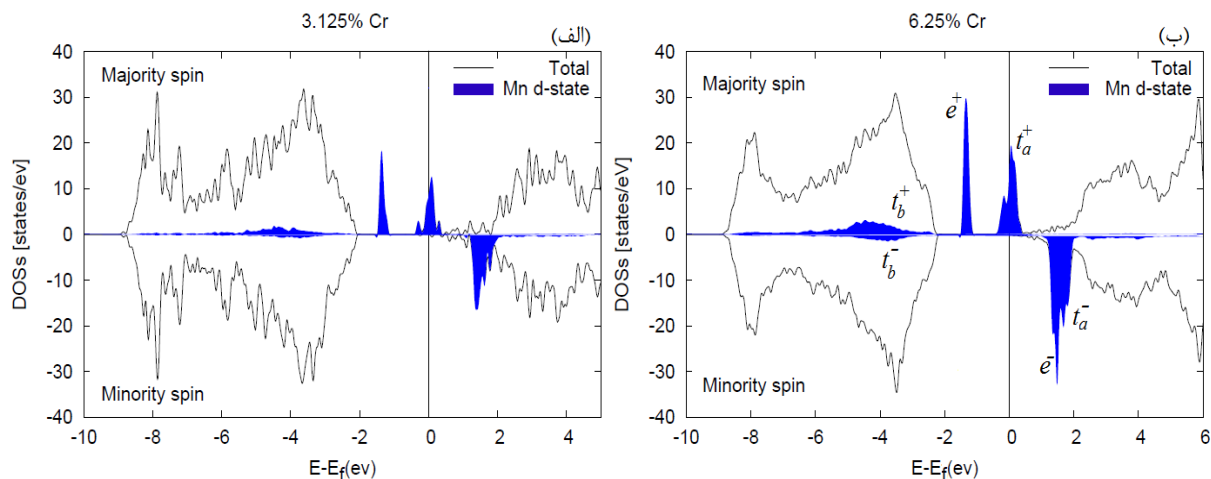
از مقادیر ممان مغناطیسی ارائه شده در جدول (۷ - ۵)، با توجه به ظرفیت یکسان اتم های ناخالصی در GaN با اتم Ga، می توان نتیجه گرفت که هر الکترون اوربیتال d در ممان مغناطیسی کل به اندازه یک μ_B سهم دارند. بنابراین با افزایش یک الکترون اوربیتال d برای Mn^{+3} ، ممان مغناطیسی به اندازه یک μ_B از Cr^{+3} بیشتر می شود. علاوه بر این برای آرایش Fe^{+3} که نظم سیستم را آنتی فرومغناطیسی انتخاب می کند اندازه ممان مغناطیسی همانگونه که انتظار داریم، صفر بدست آمده است [۹۶].

۵-۳-۲ بررسی چگالی حالات و رفتار مغناطیسی GaN:TM

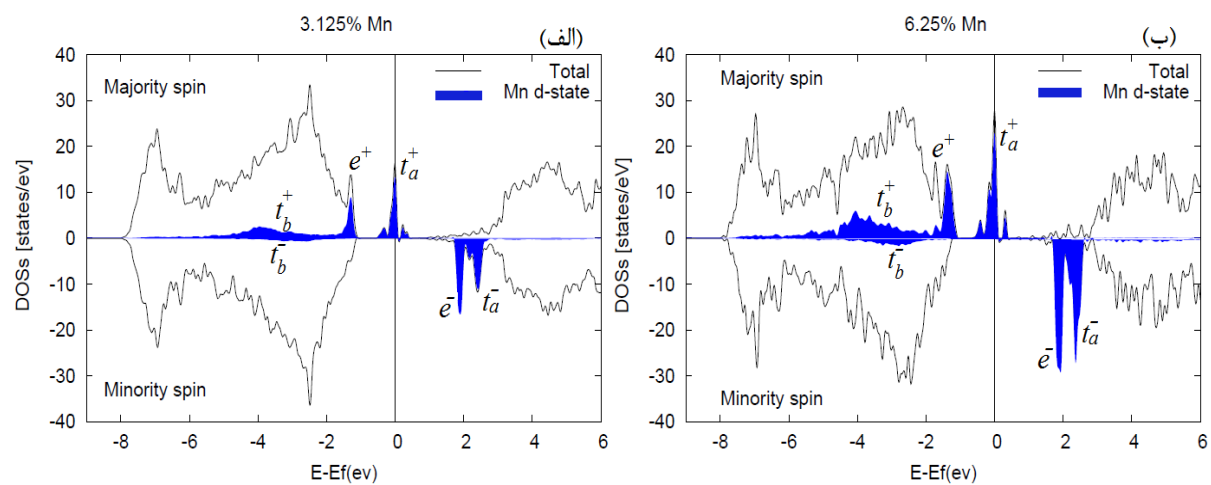
همانگونه که از شکل چگالی حالات (۵ - ۸) و (۵ - ۹) مشخص است در نیمرسانای GaN آرایش یافته با عناصر مغناطیسی، همانند ترکیبات AlN:TM، ترازهای انرژی در گاف و نزدیکی تراز فرمی این ترکیبات ظاهر می شوند. این ترازها همان حالات قطبیده اسپینی می باشند که در اثر هیبرید شدن اوربیتال d عناصر واسطه با اوربیتال p اتم N بوجود می آیند. با توجه به شکل های (۵ - ۸) و (۵ - ۹) با افزایش الکترون اوربیتال d حالت های غیر پیوندی e^+ و آنتی پیوندی t_a^+ به سمت نوار ظرفیت می روند؛ بطوری که گاف انرژی بین نوار ظرفیت و حالت e^+ برای آرایش Cr، 0.59 eV می باشد در حالی که این مقدار برای آرایش Mn صفر است و حالت غیر پیوندی e^+ با نوار ظرفیت مخلوط می شود. شکل کلی چگالی حالات حاصل از محاسبات انجام شده در این پایان نامه با نتایج بدست آمده توسط دیگران که از روش های متفاوتی استفاده کرده اند، در توافق بسیار خوبی است [۹۵-۹۷].

با افزایش غلظت اتم مغناطیسی از ۳/۱۲۵٪ به ۶/۲۵٪ نظم مغناطیسی سیستم برای ترکیبات

GaN:Mn و GaN:Cr تغییری نمی کند.



شکل (۵ - ۸): چگالی حالات مربوط به GaN:Cr. الف) برای ۳/۱۲۵٪ ناخالصی و ب) برای ۶/۲۵٪ ناخالصی.



شکل (۵ - ۹): چگالی حالات مربوط به GaN:Mn. الف) برای ۳/۱۲۵٪ ناخالصی و ب) برای ۶/۲۵٪ ناخالصی.

همانند ترکیبات AIN:Mn و AIN:Cr، در دو نیمرسانای GaN:Cr و GaN:Mn نیز رفتار نیم - فلزی مشاهده می شود. تنها تفاوت مشاهده شده در ترکیبات اخیر نسبت به ترکیبات AIN:Cr و AIN:Mn کاهش مقدار گاف نیم - فلزی است که می تواند بیانگر این نکته باشد که پایداری حالت نیم - فلزی در ترکیبات بر پایه نیمرسانای GaN کمتر بوده و در نتیجه چرخش اسپینی در تراز فرمی

راحت تر اتفاق می افتد. مقدار شکافتگی میدان بلوری، گاف نیم - فلزی و گاف اسپین اقلیت برای ترکیبات GaN:TM در جدول (۵ - ۹) ذکر شده است.

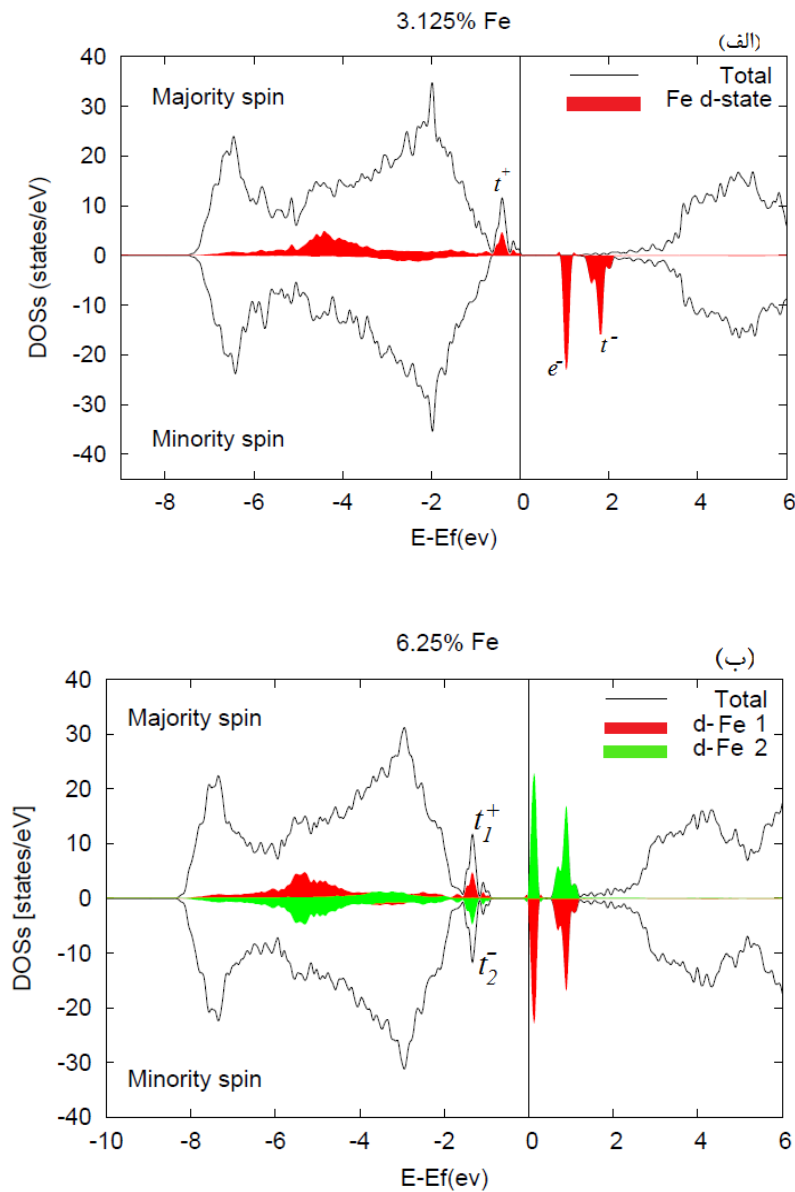
جدول (۵ - ۹): بعضی از پارامترهای محاسبه شده از چگالی حالات ترکیبات GaN:TM

	$E_F - E_V$ (eV)	$E_C - E_F$ (eV)	$\epsilon_{L_{2g}} - \epsilon_g$ (eV)	گاف اسپینی اقلیت (eV)
GaN:Cr (/۳/۱۲۵)	۱/۹۳	۰/۵۵	۱/۲۹	۲/۴۹
GaN:Cr (/۶/۲۵)	۲/۱۹	۰/۵۶	۱/۳	۲/۷۵
GaN:Mn (/۳/۱۲۵)	۰/۹۸۱	۰/۹۳	۱/۰۶	۱/۹۲
GaN:Mn (/۶/۱۲۵)	۱/۰۷	۱/۲۶	۱/۱۷	۲/۳۳
GaN:Fe (FM) (/۳/۱۲۵)	۰/۰	۰/۸۰	-----	۱/۶۱
GaN:Fe (AFM) (/۶/۲۵)	۰/۸۹	۰/۰	-----	۰/۷۷

با توجه به نتایج گزارش شده در جدول (۵ - ۹) برای ترکیب GaN:Fe، پارامتر ضروری برای ایجاد رفتار نیم - فلزی در این ماده، یعنی گاف نیم - فلزی، $E_C - E_F$ ، صفر است که می تواند به این معنی باشد که رفتار نیم - فلزی در این ماده ناپایدار است. اگرچه گاف اسپینی اقلیت در این ماده غیر صفر است اما با توجه به گاف نیم - فلزی صفر در این ترکیب، نمی توان رفتار نیم - فلزی را برای این ماده انتظار داشت.

در شکل (۵ - ۱۰) به ترتیب چگالی حالات مربوط به فاز فرومغناطیس به ازای ۳/۱۲۵٪ و فاز آنتی فرومغناطیس به ازای ۶/۲۵٪ آرایش Fe نشان داده شده است. از شکل (۵ - ۱۰ - الف) به وضوح دیده می شود که قطبش اسپینی در تراز فرمی وجود ندارد. اما در انرژی زیر تراز فرمی فقط حالات با اسپین بالا وجود دارد و می توان در این ترکیب نظم فرومغناطیس انتظار داشت. در مطالعات تجربی انجام گرفته روی این ترکیب نیز، نظم پارامغناطیس و فرومغناطیس گزارش شده است [۹۸]. با توجه به شکل (۵ - ۱۰ - ب) برای ۶/۲۵٪ آرایش، چگالی حالات اسپین اکثریت و اسپین اقلیت در هر محدوده انرژی، با هم برابر بوده و در نتیجه قطبش اسپینی در گاف نواری نیمرسانای میزبان بوجود نمی آید. در ناحیه انرژی پایین تر از انرژی فرمی چگالی حالات مربوط به اتم (Fe 1) ناشی از اسپین

بالا است (t_1^+)، در حالی که برای اتم (Fe 2) در همین ناحیه از انرژی، چگالی حالات با اسپین پایین (t_2^-) وجود دارد. بنابراین از برابری چگالی حالات اسپین بالا و پایین در این ناحیه از انرژی، انتظار داریم ممان مغناطیسی کل صفر باشد. با توجه به افزایش غلظت و عدم قطبش اسپینی در ترکیب GaN:Fe، می توان گفت که افزایش غلظت باعث افزایش شدگی آنتی فرومغناطیس می شود.



شکل (۵ - ۱۰): الف) چگالی حالات فاز فرومغناطیس GaN:Fe به ازای ۳/۱۲۵٪ آرایش Fe و ب) فاز آنتی فرومغناطیس GaN:Fe به همراه چگالی حالات جزئی اوربیتال d دو اتم Fe در این فاز.

نتیجه گیری

نیاز به استفاده همزمان از خواص اپتوالکترونی و مغناطیسی مواد باعث شده است تا با آرایش درصد کمی از یک فلز واسطه به درون یک نیمرسانای مناسب، بتوان این مواد را در صنایع اپتوالکترونیک و اسپینترونیک مورد استفاده قرار داد. لذا در این پایان نامه، با استفاده از بستر ارزشمند نظریه تابعی چگالی و روش شبه پتانسیل موج تخت به بررسی خواص ساختاری و مغناطیسی DMS های بر پایه نیمرساناهای گاف نواری پهن پرداخته شده است. با بررسی های انجام گرفته روی نیمرساناهای مغناطیسی رقیق با گاف نواری پهن GaN:TM و AlN:TM ($\text{TM} = \text{Cr, Mn, Fe}$) مشخص شد که نظم مغناطیسی برای آرایش Cr و Mn در درصدهای زیر ۶/۲۵٪ حالت فرومغناطیس دارد. خواص نیم - فلزی مشاهده شده برای آرایش این دو یون مغناطیسی، احتمال استفاده این ماده را در ایجاد جریان قطبیده اسپینی و فیلترینگ نوع خاصی از اسپین، افزایش می دهد. پایداری رفتار نیم - فلزی در نیمرسانای گاف نواری پهن AlN نسبت به GaN، با توجه به اندازه گاف نیم - فلزی بدست آمده برای آنها، بالاتر بوده و لذا به نظر می رسد که نیمرسانای AlN کاندیدای مناسب تری برای ایجاد جریان های مغناطیسه باشد. بازای آرایش ۳/۱۲۵٪ اتم Fe، نظم مشاهده شده در نیمرسانای میزبان فرومغناطیس بوده در حالی که به ازای ۶/۲۵٪ آرایش، نظم مشاهده شده، حالت آنتی فرومغناطیس را نشان داد و رفتار نیم - فلزی در این ماده به واسطه گاف اسپینی صفر، مشاهده نشد.

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

پیوست

پیوست الف:

نمونه یک فایل ورودی برای انجام محاسبات خودسازگار:

ا) &control

- i) Calculation= 'scf '
- ii) Restart_mod= 'from_scratch '
- iii) pseudo_dir= '/home/ebi/espresso-4.1.1/pseudo/ ',
- iv) prefix= 'AlN ',
- v) outdir= '/home/ebi/tmp/ ',

/

ب) &system

- i) ibrav= 4,
- ii) celldm(1)= 5.90 , celldm(3)= 1.6009,
- iii) nat= 4,
- iv) ntyp= 2,
- v) ecutwfc= 45,

/

ج) &electrons

- i) conv_thr = 1.D -8

/

د) ATOMIC_SPECIES

```
Al 26.9815 Al.pbe-n-van.UPF
N 14.00674 N.pbe-van_ak.UPF
```

ه) ATOMIC_POSITIONS

```
Al 0.0 0.0 0.0
Al 0.0 0.577 0.8005
N 0.0 0.0 0.6099
N 0.0 0.577 1.4104
```

و) K_POINTS automatic

```
8 8 8 0 0 0
```

مراجع

- [۱] A.Treatise, (2008), "SEMICONDUCTORS AND SEMIMETALS" Elsevier Inc. USA, pp 209.
- [۲] سید جواد هاشمی فرد، (شهریور ۱۳۸۵) "بررسی ابتدا به ساکن اثرات سطحی بر خواص الکترونی، مغناطیسی و نیم فلزی $\text{Co}_2\text{MnSi}(\cdot\cdot\cdot)$. خواص مغناطیسی و برهمکنش های فوق ریز در آلیاژهای رقیق کروم"، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی اصفهان.
- [۳] S.J.Pearnton, C.R. Abernathy and F.Ren, (2006) "Gallium Nitride Processing for Electronics, Sensors and Spintronics" Springer, USA, pp 261-263.
- [۴] S.A.Wolf, et al, (Nov.2001)"Spintronics: A Spin-Based Electronics Vision for the Future", Science, Vol.294, pp. 1488-1495, 16.
- [۵] I.Zutić, J.Fabian, and S.Das Sarma, (2004)"Spintronics: Fundamentals and applications", Rev. Mod. Phys., Vol. 76, No. 2, pp. 323-410.
- [۶] S J.Pearnton, C.R.Abernathy, G.T.Thaler, R.M.Frazier, et.al. (2004), J. Phys.: Condens. Matter 16R209–R245.
- [۷] S.G.Yang, A.B.Pakhomov, S.T.Hung and C.Y.Wong (2002), Appl. Phys. Lett. 81, 2418
- [۸] D.Kumar, J.Antifakos, M.G.Blamire and Z.H.Barber (2004), Appl. Phys. Lett. 84, 5004
- [۹] S.Y.Wu, H.X.Liu, L.Gu, R.K.Singh, L.Budd, M.Schilfgaarde, M.R.MaCartney, D.J.Smith and N.Newman (2003), Appl. Phys. Lett. 82, 3047
- [۱۰] H.X.Liu, S.Y.Wu, R.K.Singh, L.Gu, D.J.Smith, N.Newman, N.R.Dilley, L.Montes and M.B.Simmonds (2004), Appl. Phys. Lett. 85, 4076
- [۱۱] R.Frazier, G.Thaler, J.Leifer, J.Hite, B.Gila, C.R.Abernathy and S.J.Pearnton, (2005), Appl. Phys. Lett. 86, 052101
- [۱۲] R.Frazier, J.Stapleton, G.Thaler, C.R.Abernathy, S.J.Pearnton, R.Rairigh, J.Kelly, A.F.Hebard, M.L.Nakarmi, K.B.Nam, J.Y.Lin, H.X.Jiang, J.M.Zavada and R.G.Wilson (2003), J. Appl. Phys. 94, 1592
- [۱۳] J.Zhang, S.H.Liou and D.J.Sellmyer, (2005), J. Phys.: Condens. Matter 17, 3137–3142
- [۱۴] S.J.Potashnik, K.C.Ku, R.F.Wang, M.B.Stone, N.Samarth,et.al. (2003), J. Appl. Phys. 93, 6784
- [۱۵] S.B.Ogale, R.J.Choudhary, et.al. (2003), Phys. Rev. Lett. 91, 077205
- [۱۶] G.Thaler, R.Frazier, B.Gila, J.Stapleton, M.Davidson, C.R.Abernathy, S.J.Pearnton and C.Segre, (2004), Appl. Phys. Lett. 84, 1314
- [۱۷] M.L.Reed, M.K.Ritums, H.H.Stadelmaier, M.J.Reed, C.A.Parker, S.M.Bedair, N.A.El-Masry, (2001), Mater Lett 51, 500

- [١٨] M.L.Reed, N.A.El-Masry M.K.Ritums, H.H.Stadelmaier, M.J.Reed, C.A.Parker, S.M.Bedair, (2001), Appl Phys Lett 79, 3473
- [١٩] N.Theodoropoulou, A.F.Hebard, M.E.Overberg, C.R.Abernathy, S.J.Pearton, S.G.Chu, R.G.Wilson (2001), Appl Phys Lett 78, 3475
- [٢٠] M.E.Overberg, C.R.Abernathy, S.J.Pearton, N.A.Theodoropoulou, K.T.McCarthy, A.F.Hebard, (2001), Appl Phys Lett 79, 1312
- [٢١] S.Sonoda, S.Shimizu, T.Sasaki, Y.Yamamoto, H.Hori (2002), J Cryst Growth 237–239: 1358
- [٢٢] G.T.Thaler, M.E.Overberg, B.Gila, R.Frazier, C.R.Abernathy, S.J.Pearton, J.S.Lee, S.Y.Lee, Y.D.Park, Z.G.Khim, J.Kim, F.Ren, (2002), Appl Phys Lett 80, 3964
- [٢٣] M.E.Overberg, C.R.Abernathy, S.J.Pearton, N.A.Theodoropoulou, K.T.McCarthy, and A.F.Hebard, (2001) Appl. Phys. Lett. 79, 1312.
- [٢٤] G.T.Thaler, M.E.Overberg, et.al, (2002), Appl. Phys. Lett. 80, 3964
- [٢٥] S.E.Christensen, I.Gorczyca, (1994) Phys. Rev. B 50, 4397
- [٢٦] S.J.Pearton, C.R.Abernathy and F.Ren, (2006) “*Gallium Nitride Processing for Electronics, Sensors and Spintronics*” Springer, USA, pp 287-291.
- [٢٧] E.Ruiz and S.Alvarez. (1994), Phys. Rev. B. 49, 7515.
- [٢٨] G.R.Kline and K.M.Lakin. (1983), Appl. Phys. Lett. 43, 750.
- [٢٩] A.R.Zanatta, (2009), J. Phys. D: Appl. Phys. 42, 025109
- [٣٠] A.AlShaikhi and G.P.Srivastava, (2008), J. Phys. D: Appl. Phys.41, 185407
- [٣١] D.Kumar, J.Antifakos, M.G.Blamire and Z.H.Barber. (2004). Appl. Phys. Lett. 84, 5004
- [٣٢] A.F.Hebard, R.P.Rairigh, J.G.Kelly, S.J.Pearton, C.R.Abernathy, S.N.G.Chu and R.G.Wilson, (2004) J. Phys.D: Appl.Phys. 37, 511–517
- [٣٣] R.W.G. Wyckoff. (1963 &1964), “*Crystal Structures*”, Vols. 1 &2, Wiley, New York.
- [٣٤] G.Grosso. (2003) “*Solid State Physics*” Academic Press, second printing, pp 53
- [٣٥] H.Schulz and K.H.Thiemann. (1977), Solid State Commun. 23, 815.
- [٣٦] A.F.Wright and J.S.Nelson. (1995), Phys. Rev. B. 51, 7866.
- [٣٧] J.I.Pankove and T.Moustakas. (1998) “*SEMICONDUCTORS AND SEMIMETALS*” Academic Press, v 50, 173-175.
- [٣٨] K.Kondo, A.Sawaoka, K.Sato, M.Ando. (1981), AIP Conf.Proc. 78, 325

- [۳۹] S.Uehara, T.Masamoto, A.Onodera, O.Shimomura, K.Takemura. (1997), J. Phys. Chem. Solids, 58, 2093
- [۴۰] Dreizler R.M., Gross E.K.U. (1990), “*Density functional theory*” Springer, Germany, 147-148
- [۴۱] http://en.wikipedia.org/wiki/Gallium_nitride
- [۴۲] J.M.Hayes, (May 2002), “*Raman Scattering in GaN, AlN and AlGaIn: Basic Material Properties, Processing and Devices*” H.H. Wills Physics Laboratory University of Bristol.
- [۴۳] M.Meneghini, G.Meneghesso, N.Trivellin, L.Trevisanello, K.Orita, M.Yuri, E.Zanoni, (2008), IEEE Xplore, 424
- [۴۴] A.F.Wright and J.S.Nelson, (1995), Phys. Rev. 51, 7866
- [۴۵] B.Rezaei, A.Asgari, M.Kalafi, (2006), Physica B 371, 107–111
- [۴۶] R.Quay, (2008), “*Gallium Nitride Electronics*”, Springer, Berlin Heidelberg, Germany
- [۴۷] H.Xia, Q.Xia, A.L.Ruoff, (1993), Phys. Rev. B 47, 12925.
- [۴۸] H.Iwanaga, A.Kunishige, S.Takeuchi, (2000), J. Mater. Sci. 35, 2451
- [۴۹] R.C.Powell, N.E.Lee, Y.W.Kim, J.E.Greene, (1993), J. Appl. Phys. 73, 189.
- [۵۰] H.P.Maruska, Tietjen, J.J. (1969), Appl. Phys. Lett, 15, 327
- [۵۱] B.Monemar, (1974), Phys. Rev. B, 10, 676
- [۵۲] B.K.Meyer, D.Volm, A.Graber, H.C.Alt, , T.Detchprohm, H.Amano, I.Akasaki, (1995), Solid State Commun. 95, 597
- [۵۳] cd-rom
- [۵۴] R.M.Martin, (2004), “*Electronic structure: basic theory and practical methods*”, Cambridge university press, Cambridge (UK).
- [۵۵] R.M.Dreizler, and E.K.U.Gross, (1990) “*Density Functional Theory*”, Springer Verlag, Berlin.
- [۵۶] سید جواد هاشمی فرد، (۱۲-۱۴ آذر ۱۳۸۷) “*آشنایی با مطالعات مغناطیسی در چارچوب نظریه تابعی چگالی*”، مدرسه پاییزه‌ی نظریه تابعی چگالی، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی اصفهان.
- [۵۷] R.G.Parr and W.Yang, (1989), “*DENSITY-FUNCTIONAL THEORY OF ATOMS AND MOLECULES*”, Oxford University Press. New York Clarendon Press. Oxford.
- [۵۸] K.Y.Phoa, V.Subramanian, (2008), “*Nanoscale organic electronics: Experimental and theoretical studies on alkyl thiophene and rotaxane*”, Electrical Engineering and Computer Sciences University of California at Berkeley.pp, 20-24
- [۵۹] G.R.Stewart, (1984), “*Heavy – fermion system*“, Rev. Mod. Phys. 56:755-787.

- [۶۰] J.P.Perdew, K.Burke, M.Ernzerhof, (1996), Phys. Rev. Lett. 77, 3865.
- [۶۱] D. M. Ceperley and B. J. Alder, (1980), Phys. Rev. Lett. 45, 566.
- [۶۲] J.P.Perdew and A.Zunger, (1981), Phys. Rev. B 23, 5048.
- [۶۳] S.Blundell, (2001), “*Magnetism in Condensed Matter*”, Oxford University Press, pp 10-14
- [۶۴] J.Kübler, (2000), “*Theory of Itinerant Electron Magnetism*”, Oxford University Press
- [۶۵] D.J.Singh, (2006), “*Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW Method*”, 2th Edit, Springer, USA
- [۶۶] H.J.Monkhorst, J.D. Pack, (1976), Phys. Rev B 13, 5188.
- [۶۷] D.R.Hamann, M.Schluter, and C.Chiang, (1979), Phys. Rev. B, 43, 1494-1497
- [۶۸] هادی اکبرزاده، (۱۳-۱۵ اسفند ۱۳۸۳)، “کارگاه مقدماتی محاسبه ساختار الکترونی و کاربرد آن در علم مواد”، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی اصفهان.
- [۶۹] <http://www.pwscf.org>
- [۷۰] H.Schulz, K.H.Thiemann, (1977), Solid State Commun. 28, 815
- [۷۱] P.E. Van Camp, V.E. Van Doren, J.T.Devreese, (1992), Solid State Commun. 47, 13353
- [۷۲] N.E.Christensen, I.Gorczyca, (1993), Phys. Rev. B 47 4307
- [۷۳] R.M.Dreizler, E.K.U.Gross. (1990), “*Density functional theory*”, Springer, 147-148
- [۷۴] N.E.Christensen, I.Gorczyca, (1994), Phys. Rev. B, 50, 4397
- [۷۵] P.Rinke, M.Winkelnkemper, A.Qteish, D.Bimberg, J.Neugebauer, and M.Scheffler, (2008), Phys. Rev B 77, 075202
- [۷۶] X.Y.Cui, J.E.Medvedeva, B.Delley, A.J.Freeman, and C.Stampfl, (2008), Phys. Rev. B 78, 245317
- [۷۷] J.Singh, (1995) “*Semiconductor optoelectronics - physics and technology*”, McGraw, USA, 69-75
- [۷۸] http://en.wikipedia.org/wiki/Ionic_radius
- [۷۹] Jun Zhang, S H Liou and D J Sellmyer, (2005), J. Phys.: Condens. Matter 17, 3137–3142
- [۸۰] Li,Jie Shi and Bang,Gui Liu. (2007), Phys. Rev. B 76, 115201
- [۸۱] T.Jungwirth, J.Sinova, et.al, (2006), Rev. Mod. Phys. 78, 809
- [۸۲] Stephan, Blundell, (2001), “*Magnetism in Condensed Matter*”, Oxford University Press Inc, New York, pp 45-50

- [٨٣] K Sato and H.K.Yoshida, (2002), *Semicond. Sci. Technol.* 17, 367–376
- [٨٤] J.Singh, (1995), “*Semiconductor optoelectronics - physics and technology*”, McGraw-hill, Inc, New York,pp 68-75
- [٨٥] J.Kaczkowski and A.Jeziarski, (2009), *ACTA PHYSICA POLONICA A*, 115, 275
- [٨٦] W. Mac and A. Twardowski, (1996), *Phys. Rev. B* 54, 5528
- [٨٧] X.Y.Cui, J. E. Medvedeva, B. Delley, A. J. Freeman, and C. Stampfl, (2007),*Phys. Rev. B* 75, 155205.
- [٨٨] F.Jaroslav, A.Matos-Abiague, Ch.Ertler, P.Stano, IgorZ.utic,” *SEMICONDUCTOR SPINTRONICS*”, Institute for Theoretical Physics, University of Regensburg, 93040 Regensburg, Germany.
- [٨٩] B.G.Liu, (2005), *Lecture Notes in Physics* (Springer, Berlin,), Vol.676, p. 267–291.
- [٩٠] E.Dagotto, (2002), “*Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance*”, Springer, USA. pp 38-40
- [٩١] M.Zhang, H.Hu, G.Liu, Z.Liu, Y.Cui, and G.Wu, (2004), *Journal of Low Temperature Physics*, Vol. 135, 267-277
- [٩٢] Y.Suk Kim, Y.C.Chung, S.C.Yi, (2006) *Materials Science and Engineering B* 126, 194–١٩٤
- [٩٣] W.H.Xie, Y.Q.Xu, and B.G.Liu, (2003), *Phys. Rev. Lett.*91.037204
- [٩٤] R.De Paiva, and R.A.Nogueira, (Dec 2004), *J. Appl. Phys.*, Vol. 96, 6565-6568
- [٩٥] Y.H.Chang and C.H.Park, (2007), *Phys. Rev. B* 76, 125211.
- [٩٦] B.Sanyal, O.Bengone, and S.Mirbt, (2003), *Phys. Rev. B* 68, 205210.
- [٩٧] B.S.Kang, H.K.Lee, K.Sup.Kim and H.J.Kang, (2009),*Phys. Scr.* 79, 025701
- [٩٨] A.Bonanni, M.Kiecana, et.al, (2007), *Phys. Rev. B* 75, 125210

Abstract

Density functional theory provides a suitable tool to study properties of wide range materials with various attributes. Using the Kohn-Sham single particle equations is one of the most important procedures to making the theory applicable. In the first chapter of this thesis, we review the spintronic and their applications in brief. The general and physical properties of the studied materials are mentioned in the second chapter. Chapter three is devoted to density functional theory and its usage in studying the non-magnetic systems. Then we generalized the density functional theory for magnetic systems, and the Kohn-Sham single particle equations would be obtained. In chapter 4 and 5 we investigated the magnetic, electronic and structural properties of the materials and compared them with other results. In this study, the wide band gap semiconductors (GaN, AlN) were chosen which doped by different percentage of magnetic atoms such as Cr, Mn and Fe.

We used the PWscf code for our calculations in this work which that explained in chapter 4.

Keywords: spintronic, diluted magnetic semiconductors (DMSs), density functional theory, magnetic properties, half-metallic ferromagnetic, half-metallic behavior.



Shahrood University of Technology
Physics Faculty
Solid state group

Master of Science Thesis

**Study of transition metals doping on electronic and magnetic
properties semiconductors of III-V component**

Ebrahim Mansouri

Supervisors:

Dr. Morteza Izadifard

Dr. Mohammad Ebrahim Ghazi

July 2010

فصل اول

مقدمه

۱-۱ اسپینترونیك

۲-۱ نیمرساناهای مغناطیسی رقیق شده

۳-۱ کاربرد نیمرساناها در صنایع اسپینترونیك

۴-۱ مروری بر کارهای تجربی انجام شده روی DMS ها

$AlN:Cr$ ۱-۴-۱

$GaN:Mn$ ۲-۴-۱

۱-۱ اسپینترونیک^۱

یکی از زمینه‌هایی که امروزه در گستره‌ی مرزهای علم و فناوری، مورد علاقه وسیع محققان قرار گرفته است، استفاده از ترکیباتی با خواص مغناطیسی به منظور حصول کارایی بهتر و کاربری متنوع‌تر در ساخت قطعات و ابزارهای الکترونیکی و فوتونیک‌ی مانند لیزرها، ترانزیستورهای اسپینی توان پایین، قطعات الکتریکی و مغناطیسی مجتمع (تراشه)^۲ و سنسورهای مغناطیسی^۳ می‌باشد. از چند دهه‌ی قبل تا کنون این گونه فعالیت‌ها تحت نام مغناطوالکترونیک^۴ شناخته می‌شوند. با توجه به اینکه منشأ اصلی مغناطش در مواد مطرح در این شاخه از علم، اسپین الکترون است لذا امروزه نام جدیدتر اسپینترونیک، که از ترکیب اسپین و الکترونیک تشکیل شده، برای آن به کار می‌رود.

هدف اصلی در مطالعات اسپینترونیک، کنترل و بکارگیری اسپین الکترون‌ها علاوه بر بار آنها است و چشم اندازه‌ی امیدوارکننده آن عبارت از ساخت حافظه‌های غیر فرار^۵ سریع، افزایش سرعت پردازش اطلاعات، کاهش توان مصرفی و افزایش پکیجی مدارهای مجتمع و در نتیجه برداشتن گام‌های بلند در توسعه‌ی فناوری گسترده‌ی میکروالکترونیک است. ترکیبات نیم‌رسانایی که در صنعت اسپینترونیک مورد استفاده قرار می‌گیرند باید اولاً تکنولوژی مورد نیاز برای تولید آنها وجود داشته باشد و ثانیاً دارای دمای گذاری (دمای کوری)^۶ در حدود دمای اتاق باشند.

در اینجا کلمه اسپین به دو مفهوم به کار می‌رود:

۱. گشتاور مغناطیسی ذاتی تک الکترون که دارای مقدار کوانتومی $-g\mu_B\hbar/2$ است (μ_B ثابت

مغناطش بوهر و g ضریب ژیرو مغناطیسی الکترون است).

۲. مغناطش متوسط یک مجموعه‌ی الکترونی (نظیر یک جریان الکتریکی).

^۱ . Spintronics

^۲ . Integrated magnetic/electronic devices

^۳ . Magnetic sensors

^۴ . Magneto-electronic

^۵ . Nonvolatile memory

^۶ . Curie temperature

در عمل به کارگیری هر دوی این وجوه و کنترل آنها از اهداف صنعت اسپینترونیک بشمار می رود. به عبارت دیگر از یک جهت تلاش می شود تا سیستم هایی توسعه یابند که محور کارایی آنها بر اساس اسپین تک الکترون ها باشد و از سوی دیگر ابزارهایی مطالعه می شوند که بر پایه جریان های مغناطیده ای از الکترون ها (جریان های قطبیده اسپینی) کار می کنند. در مطالعات سیستم هایی که با جریان های قطبیده کار می کنند سه مسأله ای اساسی وجود دارد که عبارتند از ایجاد، کنترل و آشکارسازی مغناطش. امید زیادی وجود دارد که اگر تزریق و آشکارسازی اسپین (مغناطش) در دماهای نزدیک به دمای اتاق و بالاتر از آن کنترل شود، مکانیسم عمل اسپین حامل ها در الکترونیک و فوتونیک برای ما قابل فهم گردد. گام اول یافتن راهی مناسب برای مغناطیده کردن یک سیستم است و یکی از راهکارهای مهم ارائه شده برای این منظور وارد کردن جریان های مغناطیده از یک ماده ی فرومغناطیس به درون سیستم مورد نظر (ماده میزبان) است که اصطلاحاً تزریق اسپین^۱ نامیده می شود [۱,۲]. با توجه به این که یک نیمرسانا می تواند به عنوان یک قطعه ی اپتوالکترونیکی یا اسپینترونیکی مورد استفاده قرار گیرد، تزریق اسپین در این مواد به طور تجربی و نظری مورد مطالعه ی گسترده ای قرار گرفته است. محوریت این مطالعات مرزهای مشترک فرومغناطیس/ نیمرسانا می باشد که در آن ماده فرومغناطیس، منبع جریان قطبیده ی اسپینی و ماده نیمرسانا (ماده میزبان) به منظور قطبیده شدن بکار می رود و بازدهی این ماده برای تزریق اسپین مورد ارزیابی قرار می گیرد. هرچند به تازگی موفقیت و کارآمدی تزریق اسپین از یک فلز مغناطیسی به یک نیمرسانای میزبان حتی در دمای اتاق از طریق یک انتقال بالستیک^۲ (پدیده تونل زنی و سد شاتکی^۳) گزارش شده است [۳]. توجه به این حقیقت که کاربردی شدن قطعات اسپینترونیک نیازمند استفاده از نیمرساناهای با دمای گذار بالا است، از چالش های پیش روی این صنعت می باشد. بدین منظور در

^۱ . Spin injection

^۲ . Ballistic transport

^۳ . Schottky barriers and tunneling

حال حاضر طیف وسیعی از مواد فرومغناطیس مورد کاوش قرار گرفته اند و پژوهشگران همواره در تلاش برای طراحی و یافتن مواد فرومغناطیس مناسب تر و سازگارتر با نیمرساناهای موجود هستند. پس از تزریق اسپین، میزان پایداری و نیز روش کنترل و آشکارسازی مغناطش سیستم های قطبیده حائز اهمیت است. میزان پایداری مغناطش یک سیستم بستگی مستقیم به زمان نوعی واهلش اسپینی^۱ دارد. منظور از واهلش اسپینی، مستهلک شدن مغناطش یک مجموعه ی الکترونی در طول زمان در اثر نفوذ در یک ماده دیگر است. در موضوع کنترل مغناطش، مباحثی نظیر فیلترهای اسپینی و میدان مغناطیسی خارجی مطرح می شوند و در باب آشکارسازی آن، قطعاتی نظیر دیوهای اسپینی و اثر مغناطومقاومت بزرگ^۲ (GMR) مورد مطالعه قرار می گیرند [۴،۲]. با توجه به اینکه خواص مغناطیسی نیمرساناهای فرومغناطیسی در بسیاری از موارد تابعی از غلظت حامل ها می باشد، این امکان وجود دارد که به واسطه میدان قطع ساختار ترانزیستورها^۳ یا تحریک نوری، چگالی حامل ها را تغییر دهیم و در نتیجه به صورت الکتریکی و اپتیکی مغناطش را کنترل کنیم. در دهه اخیر تحقیقات گسترده ای در خصوص بررسی مکانیزم تزریق اسپینی، خواص مغناطیسی و مواد مغناطیسی و همچنین کاربرد قطعات اسپینترونیکی در حال انجام می باشد [۳].

۱-۲ نیمرساناهای مغناطیسی رقیق شده^۴

معمولاً نیمرساناهایی که بیشتر در صنعت استفاده می شوند و برای استفاده در قطعات الکترونیکی مورد توجه هستند خاصیت مغناطیسی ندارند. اگرچه در نیمرساناهایی که بر پایه ی اتم های مغناطیسی گروه خاکی های کمیاب شکل می گیرند مانند $\text{EuO} (T_C=129 \text{ K})$ و $\text{EuS} (T_C=16/5 \text{ K})$ و همچنین در ترکیبات کروم دار از قبیل CdCr_2S_4 و CdCr_2Se_4 و منگنیت ها $(\text{La, X})\text{MnO}_4$ خاصیت مغناطیسی مشاهده شده است، اما با توجه به دشوار بودن رشد و نیز دمای کوری پایین آنها کاربرد

^۱ . Spin relaxation

^۲ . Giant Magneto Resistance(GMR)

^۳ . Field-gating of transistor structures

^۴ . Diluted Magnetic Semiconductors(DMSs)

چندانی در صنعت ندارند. امروزه با پیشرفت علم و تکنولوژی، محققین توانسته اند با تزریق مقادیر اندکی از یک اتم مغناطیسی (مانند فلزات واسطه Cr ، Mn ، Fe ، Co...) در نیمرساناهای غیر مغناطیسی میزبان، ترکیباتی تولید کنند که خاصیت مغناطیسی از خود نشان می دهند؛ چنین ترکیباتی را اصطلاحاً نیمرساناهای مغناطیسی رقیق شده (DMS) می گویند.

تزریق یک ناخالصی به یک نیمرسانا را اصطلاحاً آلیش^۱ می گویند. برای مثال وقتی در GaAs به جای یک اتم سه ظرفیتی Ga، یک اتم چهار ظرفیتی Si جانشین شود یک الکترون اضافی (ناخالصی باردار) در نوار رسانش عنصر میزبان وارد کرده ایم. در صورتی که این اتم با یک اتم دو ظرفیتی مثل Zn جایگزین شود اتم جایگزین شده یک حفره در نوار ظرفیت عنصر میزبان ایجاد می کند.

به طریق مشابه هنگامی که در یک نیمرسانای غیرمغناطیسی (که در حالت عادی از نظر اسپینی خنثی می باشد و تعداد اسپین‌های بالا و پایین برابر دارد) یک اتم مغناطیسی، که دارای اسپین خالص غیر صفر است، جایگزین یکی از اتم‌های Ga یا As شود، نیمرسانای میزبان از لحاظ اسپینی قطبیده^۲ می شود و یک جهت اسپینی خالص در نیمرسانا بوجود می آید. باید دقت کرد که یک یون مغناطیسی اصولاً روی تعداد حامل‌های بار اثری ندارد و تنها باعث پیدایش یک اسپین خالص جایگزیده در ماده نیمرساناهای میزبان می شود.

فلزات واسطه مرسوم که اوربیتال ۳d آنها در حال پر شدن است مانند Cr، Mn، Fe، Co، Ni و همچنین عناصر خاکی‌های کمیاب که اوربیتال ۴f در حال پر شدن دارند، نظیر Er، Gd، Eu عناصری هستند که می توانند به عنوان اتم‌های مغناطیسی در DMS ها مورد استفاده قرار گیرند. بنابراین DMS ها را می توان آلیاژی از نیمرساناهای غیر مغناطیسی و عناصر مغناطیسی در نظر گرفت که کاربردهای قابل توجهی در ساخت قطعات اپتوالکترونیکی دارند.

^۱ . Doping

^۲ . Spin polarized

۱-۳ کاربرد نیمرساناها در صنایع اسپینترونیک

برای انتخاب یک نیمرسانا به عنوان ماده میزبان جهت تزریق اسپین باید توجه شود که ماده فرومغناطیس حاصل از تزریق اسپین، حالت مغناطیسی خود را در دماهای مورد استفاده (معمولاً دمای محیط) حفظ کند و همچنین ماده مورد نظر در صورتی که تکنولوژی ساخت آن وجود داشته باشد ماده‌ای قابل کاربرد باشد.

در ابتدا در دهه‌های ۷۰ و ۸۰ میلادی برای تولید DMS ها، از نیمرساناهای مرکب گروه II-VI استفاده شد [۵] و سپس با توجه به محبوبیت ترکیبات نیمرسانای گروه III-V و کاربردهای آنها در ساخت قطعات اپتوالکترونیکی به مطالعه و تحقیق برای استفاده از این ترکیبات در تولید DMS ها پرداخته شده است. به عنوان مثال با توجه به کاربردهای گسترده‌ی نیمرسانای GaAs در ساخت دیودهای نور گسیل مادون قرمز^۱، لیزرها و قطعات الکترونیکی پر سرعت و همچنین کاربرد نیمرسانای InAs در ساخت سنسورهای مغناطیسی، قابلیت این ترکیبات در تولید DMS های (Ga,Mn)As و (In,Mn)As نیز مورد بررسی قرار گرفته است. در همین راستا برای دو نمونه ذکر شده که به روش روآرستی پرتو مولکولی^۲ رشد داده شده اند، بالاترین دمای کوری گزارش شده به ترتیب 110 K و 35 K می باشد [۳].

تنوع قابل توجه بلورهای میزبان و نیز انواع مختلف اتم های مغناطیسی و میزان آرایش آنها در مواد میزبان و اندازه گاف نواری متفاوت آنها، برهمکنش های مختلف مغناطیسی را به وجود می آورد. با توجه به بزرگی انرژی گاف، ترکیبات نیمرسانای میزبان مورد استفاده در تولید DMS را می توان به دو دسته با گاف نواری بزرگ^۳ و گاف نواری کوچک^۴ تقسیم کرد. محاسبات نظری و نیز نتایج تجربی نشان می دهد، هنگامی که مواد با گاف نواری بزرگ با عناصر واسطه آرایش می یابند

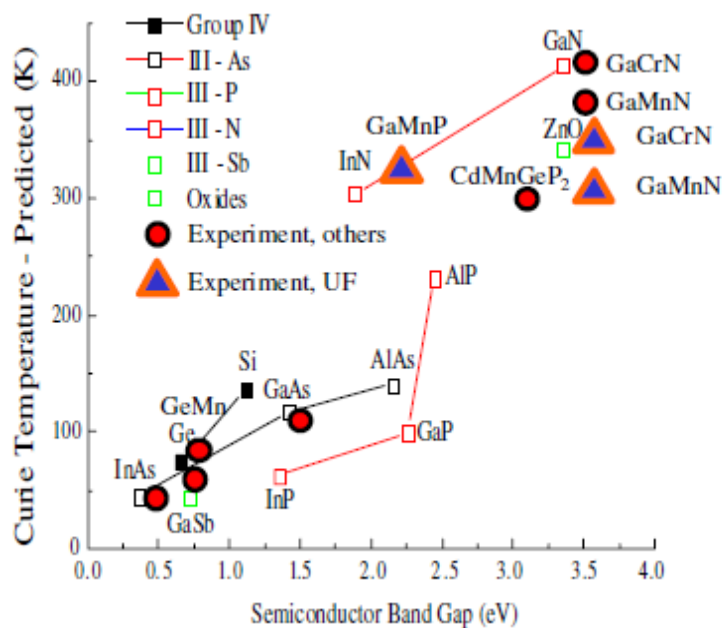
^۱ . Infrared Light Emitting Diodes (Infrared LED)

^۲ . Molecular beam epitaxy (MBE)

^۳ . Wide band gap

^۴ . Narrow band gap

دمای کوری بالاتری را دارا خواهند بود [۶]. شکل (۱ - ۱) رابطه دمای کوری با گاف نواری را برای گروهی از نیمرساناهای ترکیبی متداول نشان می دهد.



شکل (۱ - ۱): دمای کوری محاسبه شده بعضی از نیمرساناهای مغناطیسی بر حسب گاف نواری و مقایسه آن با مقادیر تجربی [۶].

همان گونه که در شکل (۱ - ۱) دیده می شود GaN دارای بیشترین گاف نواری و متعاقباً دارای بیشترین دمای کوری گزارش شده در بین نیمرساناهای مطالعه شده در شکل بالا می باشد. لذا می تواند یک کاندیدای مناسب به عنوان ماده‌ی میزبان برای استفاده در صنعت اسپینترونیک محسوب شود. ماده مفید دیگری که به عنوان نیمرسانای میزبان برای تولید DMS ها مورد استفاده قرار گرفته است AlN می باشد که اخیراً تحقیقات گسترده‌ای روی آن انجام شده است. این ماده دارای گاف نواری پهنی در حدود ۶/۱۶ eV می باشد و امیدواری هایی برای بکارگیری و استفاده از آن در صنعت بوجود آمده است.

به دلیل مشکلات رشد نیمرساناهای مرکب از گروه II-VI و نیز دشواری های آرایش آنها با مواد مغناطیسی، مطالعه و کاربرد این ترکیبات در تولید DMS ها کاهش یافته است. بر پایه مطالعات صورت گرفته و نتایج حاصل از این تحقیقات، می توان گفت که ترکیبات گروه III-V بستر مناسب تری را برای تولید نیمرساناهای مغناطیسی رقیق شده فراهم آورده است.

۱-۴-۱- مروری بر کارهای عملی انجام گرفته روی DMS ها

AIN:Cr ۱-۴-۱

AIN به عنوان ماده ای اساسی در صنایع اپتوالکترونیک محسوب می شود. تحقق ساخت موادی با دمای گذار بالا بر پایه نیمرسانای AIN، این ماده را برای استفاده در قطعات چند منظوره مورد توجه قرار داده است. با توجه به گزارش های صورت گرفته، حالت فرومغناطیس در دمای اتاق برای AIN آرایش یافته با فلزات واسطه نظیر Cr، Mn و Co مشاهده شده است [۷-۱۳]. تا کنون لایه های AIN آرایش یافته با فلز Cr بر زیرلایه هایی از سیلیکون، یاقوت کبود^۱ و سیلیسیوم کربید و با روش کندوپاش مگنوترون انفعالی^۲ [۷،۸]، روآراستی پرتو ملکولی^۳ [۹-۱۱] و کاشت یونی^۴ [۱۲] رشد داده شده اند.

در این مبحث خواص ساختاری و مغناطیسی نیمرسانای AIN آرایش یافته با فلز Cr که با روش کندوپاش مگنوترون انفعالی بر زیر لایه هایی از یاقوت کبود و در امتداد (۱ ۰ ۰) رشد داده شده اند را با افزایش غلظت ماده ناخالصی مورد بررسی قرار می دهیم. ضخامت لایه ها در حدود ۱۰۰ nm می باشد و غلظت ناخالصی فلزات واسطه آرایش یافته در نمونه ها با استفاده از انرژی پراکندگی طیف نمایی اشعه-X تعیین می شود. برای مطالعه خواص ساختاری با استفاده طرح پراش اشعه-X، مشخص شده است که AIN:Cr دارای ساختار ورتسایت و جهت گیری رشد در امتداد محور-c می باشد.

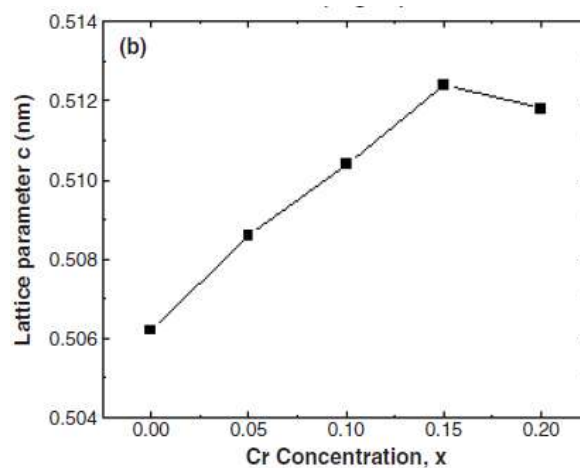
^۱ . Sapphire

^۲ . Reactive Magnetron Sputtering

^۳ . Molecular Beam Epitaxy (MBE)

^۴ . Ion implantation

در شکل (۱ - ۲) نمودار تغییرات پارامتر شبکه c به صورت تابعی از غلظت ماده ناخالصی (Cr) رسم شده است. این نمودار نشان می دهد که ثابت شبکه c در غلظت های کمتر از ۱۵٪ به صورت خطی، با افزایش غلظت ناخالصی، مطابق با قانون وگارد^۱ افزایش می یابد. علت افزایش ثابت شبکه در غلظت های کمتر از ۱۵٪ از این حقیقت ناشی می شود که شعاع یونی اتم Cr در مقایسه با اتم Al بزرگتر می باشد و به این نکته اشاره دارد که اتم های Cr به جای اتم های Al در نیمرسانای میزبان می نشیند و میزان تغییرات غلظت Cr بر تغییرات ثابت شبکه دخیل می باشد. برای غلظت های بیشتر از ۱۵٪ مقدار ثابت شبکه کاهش می یابد که این موضوع شاید به دلیل محدودیت میزان حلالیت پذیری Cr در ماده میزبان (حدود ۱۵٪) باشد [۱۳]. حلالیت پذیری بالای فلزات واسطه در نیمرسانای میزبان به اصلاح خواص مغناطیسی آنها کمک قابل ملاحظه ای می کند. برای نمونه میزان حلالیت پذیری اتم Mn نسبت به اتم Cr در AlN کمتر می باشد [۹].



شکل (۱ - ۲): وابستگی پارامتر شبکه c به غلظت اتم ناخالصی [۱۳].

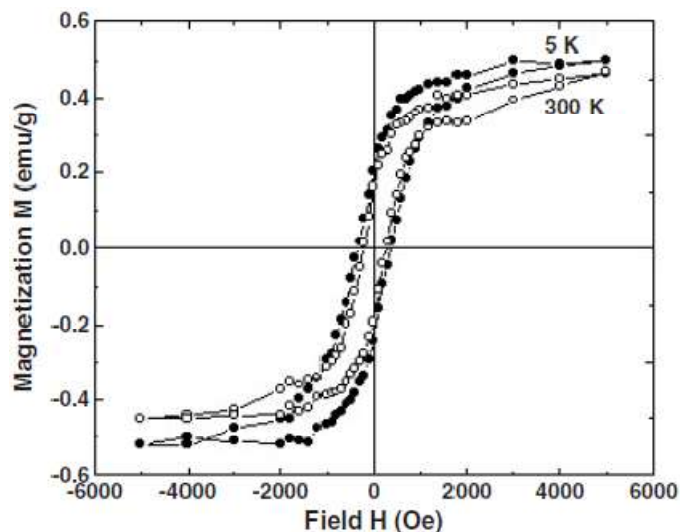
هر چند برای غلظت های کمتر از ۱۵٪ این احتمال که اتم های ناخالصی Cr در مکان های درون شبکه ای^۲ قرار گیرند کم است اما در غلظت های بالاتر از ۱۵٪ و همچنین کاهش معنادار ثابت شبکه

^۱. Vegard's law

^۲. Interstitial

در این درصد ناخالصی به این موضوع دلالت دارد که اتم های Cr می توانند در جایگاه های درون شبکه ای قرار گیرند.

در شکل (۱ - ۳) منحنی پسماند برای لایه های با غلظت حدود ۵٪ اتم Cr در دماهای ۵ K و ۳۰۰ K نشان شده است. خواص مغناطیسی نمونه ها با مگنتومتر تداخلی کوانتومی ابررسانشی^۱ اندازه گیری شده است و سهم دیامغناطیسی زیر لایه ها از مغناطش کل کم شده است. در لایه های AIN:Cr دمای گذار در حدود دمای اتاق بدست آمده است. برای هر دو دما، حلقه پسماند واضح با یک وادارندگی مغناطیسی^۲ و پسماند مغناطیسی^۳ قابل ملاحظه مشاهده می شود. مقدار وادارندگی مغناطیسی در دمای ۵ K در حدود ۳۵۵ Oe و ممان مغناطیسی اشباع شده حدود $0.08 \mu_B/Cr$ بدست آمده است. با افزایش دما به ۳۰۰ K هر دو مقدار مغناطش اشباع و وادارندگی مغناطیسی کاهش می یابد. با توجه به گزارشات صورت گرفته، دمای گذار حدود ۹۰۰ K نیز برای AIN:Cr گزارش شده است که بر این موضوع اشاره دارد که دمای کوری ۳۰۰ K بدست آمده برای این ماده دور از ذهن نمی باشد [۱۳].



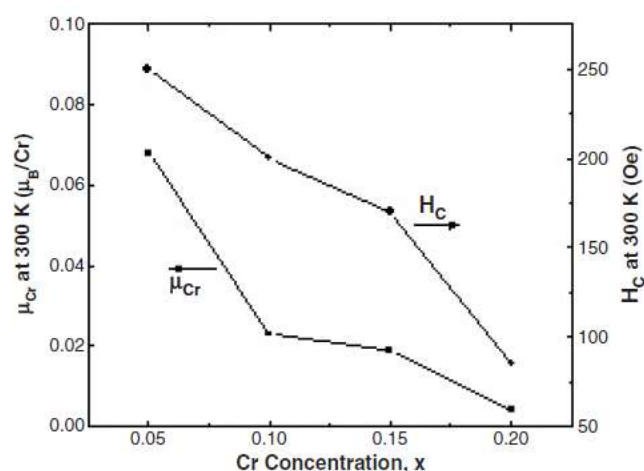
شکل (۱ - ۳): منحنی پسماند در دو دمای ۵ K و ۳۰۰ K برای غلظت ۵٪ اتم Cr [۱۳].

^۱ . Superconducting Quantum Interference Device (SQUID) magnetometer

^۲ . Magnetic coercive field

^۳ . Magnetic remanence

وابستگی خواص مغناطیسی به غلظت اتم Cr نیز مورد بررسی قرار گرفته است. همانگونه که از شکل (۱-۴) مشخص است، با افزایش غلظت Cr ممان مغناطیسی مؤثر به ازای یک اتم Cr (μ_{Cr}) و وادارندگی مغناطیسی (H_C) در دمای ۳۰۰ K به تدریج کاهش می یابد. چنین وابستگی مشابهی برای خواص مغناطیسی به غلظت فلزات واسطه، برای نیمرساناهای مغناطیسی دیگر هم مشاهده شده است [۱۴-۱۶].



شکل (۱-۴): تغییرات وادارندگی مغناطیسی و ممان مغناطیسی به ازای اتم Cr بر حسب غلظت Cr در دمای ۳۰۰ K [۱۳].

کاهش ممان مغناطیسی در غلظت های بالای Cr ممکن است به علت افزایش احتمال جفت شدگی آنتی فرومغناطیس بین یون های Cr جانشین شده در اتم های همسایه باشد [۸]. در واقع حدس زده می شود که مقدار ممان مغناطیسی پایین در غلظت های بالا، فقط مربوط به کسر بسیار کوچکی از سهم اتم های Cr در نظم فرومغناطیس است.

GaN:Mn ۲-۴-۱

صحه آشکاری از فرومغناطیس در دمای اتاق در لایه های GaN رشد یافته به روش روآراستی^۱ بر زیر لایه هایی از یاقوت کبود مشاهده شده است، که این لایه ها به طور متناوب و در بازه‌ی دمایی ۸۰۰K - ۲۵۰K در معرض پخش حالت جامد^۲ فلز Mn قرار گرفته اند [۱۷,۱۸].

اثر غیرعادی هال^۳ برای ترکیب ذکر شده در دمای ۳۲۳ K مشاهده شده است و بسته به شرایط پخش اتم Mn، دمای کوری گزارش شده برای این ترکیب در گستره ۳۷۰ K - ۲۲۰ K قرار می گیرد. استفاده از روش کاشت یونی برای وارد کردن اتم Mn در زیر لایه های GaN دمای نظم مغناطیسی پایین تری را ایجاد می کند [۱۹,۲۰].

در کارهای اولیه که توسط ژاپنی ها انجام گرفته است، برای لایه های GaN:Mn، که با روش MBE و در دماهای بین ۵۸۰ تا ۷۲۰ K رشد داده شده اند و غلظت اتم Mn در آن در حدود ۹ - ۶٪ است، منحنی مغناطش M بر حسب میدان مغناطیسی H یک پسماند مغناطیسی در دمای ۳۰۰K نشان می دهد. در همین دما مقادیر وادارندگی مغناطیسی برای غلظت های ذکر شده بین ۸۵ - ۲ Oe و میزان پسماند مغناطیسی از ۰/۰۸ تا ۰/۷۷ emu/g تغییر می کند. با توجه به داده های تجربی و استفاده از تقریب میدان متوسط^۴، برای دمای کوری مقداری در حدود ۹۴۰ K، گزارش شده است [۲۱]. همچنین توسط گروه تالر^۵ برای لایه های فرومغناطیس GaN:Mn که با روش MBE رشد داده شده است مقدار دمای کوری در حدود ۳۰۰ K گزارش شده است [۲۲].

^۱ . Epitaxial

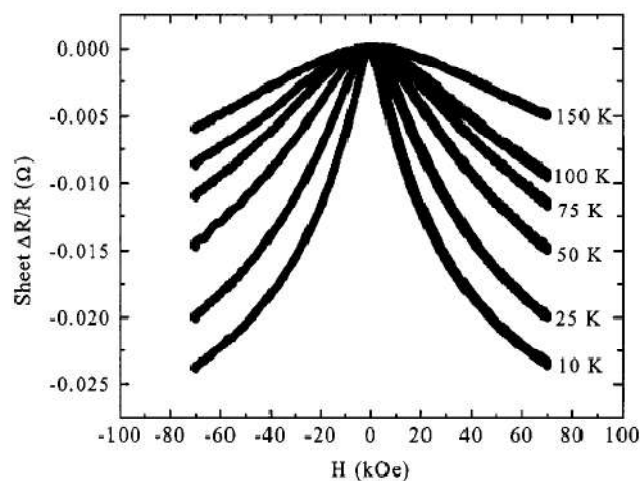
^۲ . Solid-State Diffusion

^۳ . Anomalous Hall effect

^۴ . Mean field approximation

^۵ . Thaler

بر طبق پیش بینی های نظری، داده های ترابرد مغناطیسی نشان می دهد که اثر غیرعادی هال، مغناطومقاومت منفی^۱ و مقاومت مغناطیسی^۲ به غلظت اتم مغناطیسی Mn وابسته است. برای مثال، در لایه هایی که غلظت Mn در آنها کمتر از ۰.۱٪ و یا بیشتر از ۰.۹٪ هستند، دمای کوری گزارش شده بین ۱۰ تا ۲۵ K می باشد [۲۳]. برای مثال در شکل (۱ - ۵) یک نمونه نوع n - از لایه های ذکر شده که غلظت Mn در آن حدود ۰.۷٪ است، مقاومت ورقه ای یک مغناطومقاومت منفی در دمای پایین تر از ۱۵۰ K از خود نشان می دهد و ضریب غیرعادی هال در دمای زیر ۲۵ K ناپدید می شود. هنگامی که غلظت Mn به ۰.۳٪ کاهش می یابد، لایه های GaN:Mn بالاترین درجه نظم مغناطیسی را به ازای هر اتم Mn از خود نشان می دهند [۲۴].

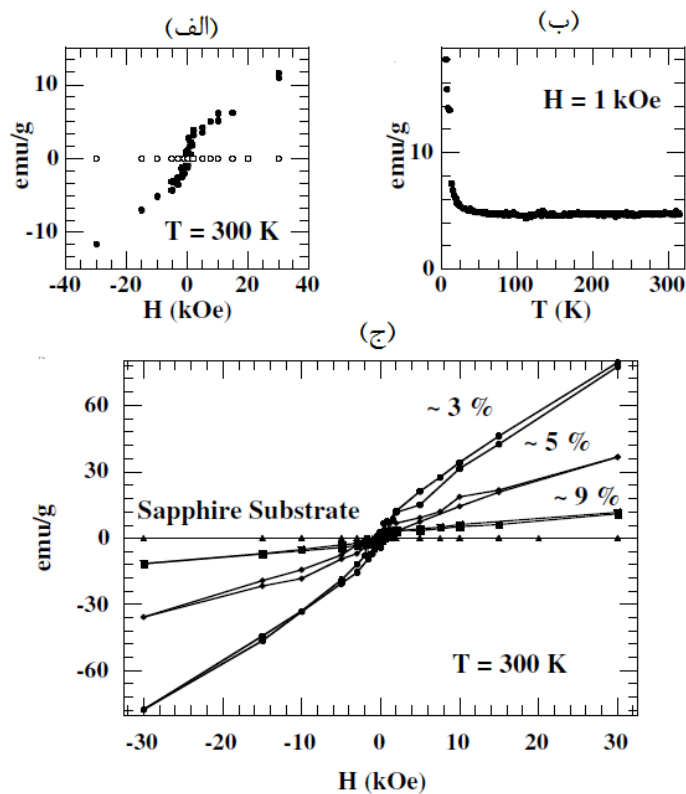


شکل (۱ - ۵): داده های مقاومت ورقه ای ترابرد مغناطیسی مربوط به لایه های GaN:Mn رشد یافته به روش MBE با

غلظت ۰.۷٪ Mn [۱۴].

^۱. Negative magnetoresistance
^۲. Magnetic resistance

در شکل (۱ - ۶ - الف) حلقه پسماند در دمای 300 K مشاهده می شود و در شکل (۱ - ۶ - ب) مغناطش به صورت تابعی از دما ارائه شده است. در شکل (۱ - ۶ - ج) حلقه پسماند برای نمونه‌های با غلظت متفاوت Mn نشان داده شده است که جفت شدگی فرومغناطیسی را نشان می دهد که منجر به کاهش ممان مغناطیسی به ازای هر اتم Mn می شود [۱۴].



شکل (۱ - ۶): (الف) منحنی $M - H$ برای GaN:Mn که به روش MBE رشد داده شده است، (ب) منحنی $M - T$ برای GaN:Mn و (ج) نمودار $M - H$ که به صورت تابعی از غلظت Mn رسم شده است [۱۴].

فصل دوم

بررسی خواص بعضی از نیمرساناهای خالص ترکیبی گروه III-V

۲-۱ مقدمه

۲-۲ بررسی خواص AlN

۲-۲-۱ ساختار بلوری

۲-۲-۲ خواص ساختاری و الکترونی

۲-۲-۳ خواص فیزیکی و عمومی

۲-۳ بررسی خواص GaN

۲-۳-۱ ساختار بلوری

۲-۳-۲ خواص ساختاری

۲-۳-۳ خواص فیزیکی و عمومی

۲-۱ مقدمه

ترکیبات گروه III-N یکی از زیر گروههای ترکیبات III-V می باشند که به با توجه به خصوصیات منحصر به فرد و مفید آنها مانند یونش پذیری بالا، طول پیوند خیلی کوتاه، تراکم پذیری پایین و ضریب هدایت گرمایی بالا مورد علاقه‌ی محققین قرار گرفته اند.

این ترکیبات در ساخت قطعات اپتوالکترونی نظیر دیود و لیزرهای آبی نور گسیل^۱، ترانزیستور و دیودهای دما بالا و سنسورهای میکروموج توان بالا مورد استفاده قرار می گیرند. با توجه به اینکه ویژگی های الکترونیکی قطعاتی که بر پایه نیمرساناهای ترکیبی گروه II-VI به مرور زمان افت پیدا می کند و بازده قطعه‌ی مورد نظر را کاهش می دهند، در حال حاضر تحقیقات بیشتری روی ترکیبات III-N انجام پذیرفته است. علت این موضوع بالا بودن انرژی لازم برای تشکیل نقص های بلوری، که کارایی قطعه را کاهش می دهد، در این ترکیبات می باشد [۲۵].

۲-۲ بررسی خواص AIN

AIN یک نیمرسانای ترکیبی از گروه III-V می باشد که با توجه به خصوصیات منحصر به فرد آن مانند گاف نواری پهن (۶/۱۶ eV)، هدایت گرمایی بالا و همچنین ضریب انبساط گرمایی کوچک، این ماده را کاندیدای مناسبی برای استفاده در زیر لایه‌های سرامیکی برای ساخت قطعات الکترونیکی و اپتوالکترونیکی نظیر ترانزیستورهای ناهمگون نیمرسانا - عایق - فلز^۲ بر پایه نیتروژن، سنسورهای گازی لایه نازک، LEDهای فرابنفش، بازتابنده‌های براگ و دیودهای پیوندگاه ناهمگون^۳ نموده است [۲۶،۲۷]. همچنین به دلیل ویژگی پیزوالکتریکی این ماده، از آن در ساخت لایه‌های نازک تشدید کننده‌ی امواج صوتی میکروموج^۴ استفاده می شود [۲۸]. همانند سایر نیمرساناهای با گاف

^۱ . Blue-light-emitting diodes and lasers

^۲ . Metal-Insulator-Semiconductor (MIS)

^۳ . Heterojunction diodes

^۴ . Micro wave

نواری پهن انتظار داریم، هنگامی که AIN با فلزات واسطه نظیر Cr آلاینده می شود دمای کوری بالایی از خود نشان دهد. بنابراین امیدواری های زیادی برای بکارگیری این ماده در ساخت DMS ها ایجاد شده است. گزارشات اخیر نشان می دهد در صورت آرایش فلزات خاکی کمیاب در AIN خواص پیزوالکتریکی آن بهبود یابد [۲۹،۳۰]. امید زیادی وجود دارد که با نفوذ اتم های فلزات واسطه به درون این ماده بتوان از آن همزمان در قطعات پیزوالکتریکی و اسپینترونیکی استفاده کرد [۳۱،۳۲].

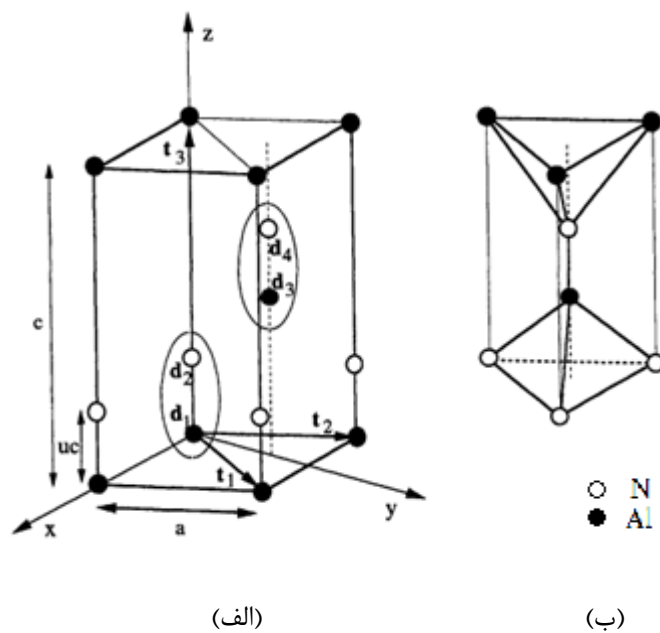
۲-۲-۱ ساختار بلوری

در حالت عادی (دمای محیط) AIN در ساختار ورتسایت^۱ متبلور می شود. این ماده دارای ثابت های شبکه $a=3/112 \text{ \AA}$ و $c=4/981 \text{ \AA}$ با نسبت $c/a=1/60.08$ می باشد [۳۳]. همانطور که از شکل (۱-۲) مشخص است ساختار ورتسایت از دو زیر شبکه تنگ پکیده شش گوش^۲ تشکیل شده است که به اندازه $u=\frac{3}{8}$ (در حالت ایده‌ال) در امتداد محور c جابجا شده است. کمیت بدون بعد u را پارامتر ساختار داخلی سلول^۳ می نامند [۳۴]. در ساختارهای واقعی این پارامتر با مقدار ایده‌ال خود تفاوت دارد به طوری که برای AIN این مقدار برابر با 0.3882 می باشد [۳۵،۳۶]. مطابق با شکل (۱-۲) در شبکه AIN هر اتم Al توسط چهار اتم N احاطه شده است که این آرایش یک تقارن چهاروجهی را بوجود می آورد.

^۱. Wurtzite

^۲. Hexagonal close pack (hcp)

^۳. Cell interval structure parameter



شکل (۲-۱): الف) ساختار شش گوشه ورتسایت که از دو زیر شبکه شش گوشه تشکیل شده است. بردارهای t_i بردار انتقال اولیه و نقاط انتهایی بردارهای پایه d_i در شکل مشخص است. ب) یک سلول واحد که از دو ملکول تشکیل شده است [۳۴].

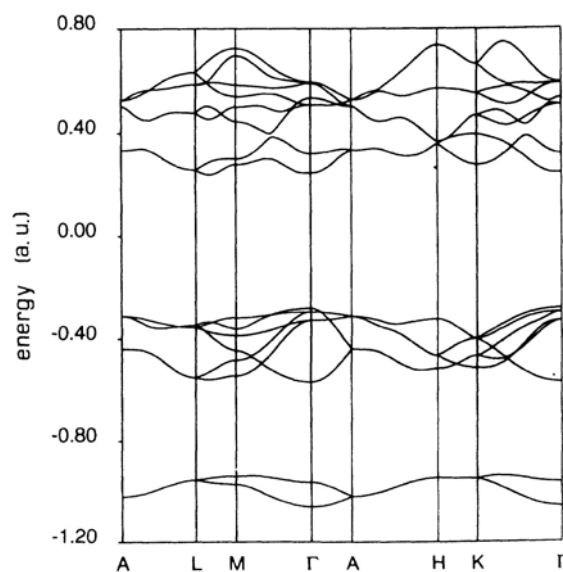
اصولا پیوندهای شیمیایی ترکیبات گروه III-N از نوع کووالانسی است اما به دلیل اختلاف زیادی که بین الکترونگاتیوی دو عنصر سازنده ترکیب وجود دارد، پیوند بین دو عنصر شامل پیوند یونی نیز می شود که این موضوع پایداری فاز ساختاری ماده را تعیین می کند. به طور کلی ترکیبات گروه III-N در سه ساختار ورتسایت، زینک - بلند^۱ و نمک طعام^۲ متبلور می شوند [۳۷]. به لحاظ شرایط ترمودینامیکی معمولی، فاز پایدار ترکیبات یاد شده ورتسایت می باشد و معمولا در اثر اعمال فشار به این ترکیبات از ساختار ورتسایت به ساختار نمک طعام تغییر فاز می دهد. در مقایسه با فازهای دیگر، ساختار مکعبی زینک - بلند شبه پایدار می باشد اما در صورت رشد نمونه با روش روآراستی ناهمگون بر روی زیر لایه های مناسب، نمونه های یاد شده ممکن است در این ساختار نیز متبلور شوند. با توجه به مطالب ذکر شده، در اثر اعمال فشار به ساختار AlN، یک گذار فاز از ساختار ورتسایت به ساختار نمک طعام در فشار ۲۱ Gpa رخ می دهد که این ساختار حداقل تا فشار ۱۳۲ Gpa پایدار

^۱ . Zinc-blende
^۲ . Rock - salt

می ماند [۳۸]. البته در فشارهای ۲۰ تا ۳۱ Gpa هر دو فاز ورتسایت و نمک طعام با هم وجود دارند [۳۹].

۲-۲-۲ خواص ساختاری و الکترونی

شکل (۲-۲) ساختار نواری نیمرسانای AlN را در جهت های پر تقارن در منطقه اول بریلوئن که با روش هارتری-فوک^۱ بدست آمده است، نشان می دهد. این ماده دارای گاف نواری مستقیم به اندازه ۶/۲ eV می باشد [۲۷]. مقدار گاف نواری که از بعضی روش های نظری مانند روش شبه پتانسیل بدست آمده اند با مقادیر تجربی اختلاف دارند و گاهی این مقادیر در حدود ۲/۵ eV از این مقادیر کمتر می باشند. دلیل این موضوع وابستگی گاف انرژی به نوع شبه پتانسیل و تقریب بکار رفته در آن می باشد [۴۰].



شکل (۲-۲): ساختار نواری AlN که با روش محاسباتی هارتری-فوک بدست آمده است [۲۷].

^۱. Hartree-Fock method

۲-۳- خواص فیزیکی و عمومی

نیمرسانای AlN یک سرامیک و ماده‌ای مقاوم می باشد و دارای خواص فیزیکی جالبی نظیر انبساط گرمایی پایین، هدایت گرمایی زیاد، سختی و نقطه ذوب بالا است. مقادیر بعضی از این پارامترها در جدول (۲-۱) گردآوری شده‌اند. همچنین این ماده به دلیل خواص عایقی که دارد مورد توجه می باشد به طوری که مقاومت ویژه‌ی این ماده در حدود $10^{12} \Omega \text{ cm}$ است.

خصوصیات قابل توجه AlN این ماده را به عنوان نیمرسانای پرکاربرد در کانون توجهات قرار داده است، اما دشوار بودن رشد با کیفیت این ماده نیز از چالش های بکارگیری آن در صنعت می باشد. واکنش پذیری بالای Al با اکسیژن و تشکیل اکسید آلومینیم که باعث تغییر در ثابت شبکه می شود از مواردی است که بایستی کنترل شود [۳۷].

جدول (۲-۱): بعضی از کمیت های فیزیکی بدست آمده برای AlN. [۳۷]

$T=300 \text{ K}$		ساختار و رسانایی AlN
۶/۲		گاف نواری (eV)
$a=0.3112$	$c=0.4982$	ثابت های شبکه (nm)
$\alpha_{\parallel}=4/2 \times 10^{-6}$	$\alpha_{\perp}=5/3 \times 10^{-6}$	ضریب انبساط گرمایی (K^{-1})
۲/۸		هدایت گرمایی ($\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$)
۳۴۸۷		نقطه ذوب (K)

۲-۳- بررسی خواص نیمرسانای GaN

GaN ماده‌ای با سختی بسیار بالا و گاف نواری بزرگ (۳/۴ eV) و مستقیم می باشد. با توجه به حساسیت پایین این ماده در برابر تابش های یونیزه کننده، از آن به عنوان ماده‌ای مناسب در سلول

های خورشیدی برای تولید انرژی در ماهواره‌ها^۱ استفاده می‌شود [۲۵,۴۱]. همانگونه که در فصل قبل اشاره شد رابطه تنگاتنگی بین گاف نواری نیمرساناهای مورد استفاده در DMS ها و دمای کوری آنها وجود دارد به طوری که هر چه اندازه گاف نواری بیشتر باشد دمای کوری آن ماده بالاتر بوده و لذا امکان استفاده از آن در دمای محیط به منظور استفاده آن در صنعت اسپینترونیکی افزایش خواهد یافت (شکل ۱ - ۱). همچنین به واسطه گاف نواری پهن از GaN در صنایع اپتیکی و قطعات توان بالا و فرکانس بالا، مثل تولید قطعات لیزر^۲ و دیودهای ساطع کننده نور آبی و فرا بنفش^۳ استفاده می‌شود. قطعات نامبرده بر پایه نیمرسانای GaN، روی زیر لایه هایی از یاقوت کبود^۴ (اکسید آلومینیم) رشد می‌یابند [۴۲]. با توجه به کاربرد های فراوان این ماده در صنایع اپتوالکترونیک، محققین تلاش کرده اند که از این ماده در صنایع اسپینترونیکی نیز بهره جویند. لذا آرایش این ماده با یک ماده مغناطیسی مناسب می‌تواند این نیمرسانا را به ماده‌ای قابل کاربرد در قطعات وابسته به اسپین نظیر ترانزیستورهای مغناطیسی، تبدیل نماید. دیودهای لیزری بنفش بر پایه‌ی GaN در تکنولوژی ساخت دیسک های بلو-ری^۵ و در ابزارهای سرگرمی از قبیل ایستگاه - بازی^۶ مورد استفاده قرار می‌گیرند [۴۱,۴۳]. به دلیل اهمیت زیاد GaN، در حال حاضر پژوهش های چشمگیری روی این ماده برای استفاده آن در صنعت اسپینترونیکی در حال انجام است.

۲-۳-۱ ساختار بلوری

همانند سایر نیمرساناهای ترکیبی III-N، فاز پایدار GaN نیز در شرایط معمولی ساختار ورتسایت می‌باشد. همانطور که قبلا در مورد AlN هم اشاره شد، این ساختار یک سلول واحد شش گوشه با ثابت های شبکه $a=3/1189 \text{ \AA}$ و $c=5/1185 \text{ \AA}$ با نسبت $c/a=1/626$ می‌باشد که در شکل (۲ - ۳)

^۱. Satellite

^۲. Laser devices

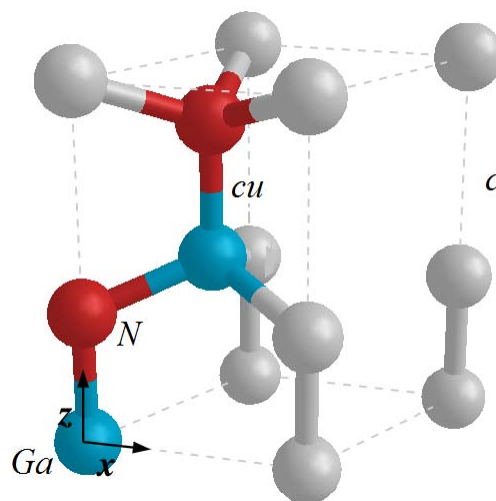
^۳. Ultraviolet and blue light-emitting diode

^۴. Sapphire (Al₂O₃)

^۵. Blu-Ray

^۶. Play-station

نشان داده شده است. مقادیری که در این تحقیق برای بهینه سازی پارامترهای شبکه GaN در کد محاسباتی مورد نظر استفاده شده است، همین مقادیر می باشد [۳۷]. ساختار مذکور از دو زیر شبکه تنگ پکیده شش گوشه، که در هم فرو رفته اند، تشکیل شده است. این دو زیر شبکه در امتداد محور c به اندازه $u=0/3775$ جا به جا شده اند [۴۴،۴۵]. هر زیر شبکه توسط یک نوع اتم متفاوت اشغال شده اند که در نتیجه آن در سلول واحد ۴ اتم وجود خواهد داشت. هر اتم در این ساختار توسط ۴ اتم از نوع دیگر احاطه شده است که در لبه‌های یک چهار وجهی قرار گرفته اند.



شکل (۲ - ۳): سلول واحد ساختار ورتسایت GaN [۴۱].

GaN همچنین در فاز زینک - بلند که به صورت β -GaN نشان داده می شود، نیز متبلور می شود. این فاز از نظر انرژی به فاز ورتسایت بسیار نزدیک است و این ماده در صورتی که رشد روآراستی آن روی یک زیر شبکه‌ی مکعبی انجام شود در ساختار زینک - بلند متبلور می شود [۴۶].

همانگونه که قبلا بیان شد ترکیبات III-N در اثر اعمال فشار دستخوش تغییر فاز به ساختار نمک طعام می شوند. نیمرسانای GaN نیز در صورتی که تحت فشار قرار گیرد دستخوش یک تغییر فاز به ساختار نمک طعام می شود که حداقل تا فشار ۷۰ GPa پایدار است [۴۷].

ثابت های شبکه GaN به دما وابسته اند. این وابستگی در شکل (۲ - ۴) به وضوح مشخص است.

روابط (۲ - ۱) چگونگی این وابستگی با دما را نشان می دهد [۴۸].

$$a = 3/184 + 0.739 \times 10^{-5} T + 5/92 \times 10^{-9} T^2$$

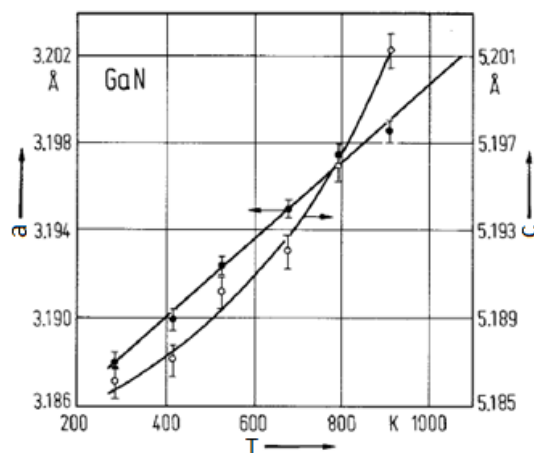
$$c = 5/1812 + 1/455 \times 10^{-5} T + 4/62 \times 10^{-9} T^2 \quad (1 - 2)$$

$$c/a = 1/6274 + 0.051 \times 10^{-5} T - 1/5 \times 10^{-9} T^2$$

روابط بالا برای بازه دمایی $1173 \text{ K} < T < 293 \text{ K}$ صادق می باشند. ثابت شبکه برای β -GaN در

دمای 300 K برابر با $a = 4/531 \text{ \AA}$ است [۴۹]. در جدول (۲ - ۲) مقادیر بعضی از پارامترهای فاز

ورتسایت GaN در دمای 300 K ذکر شده است [۳۷].



شکل (۲ - ۴): وابستگی دمایی پارامترهای شبکه GaN [۵۰].

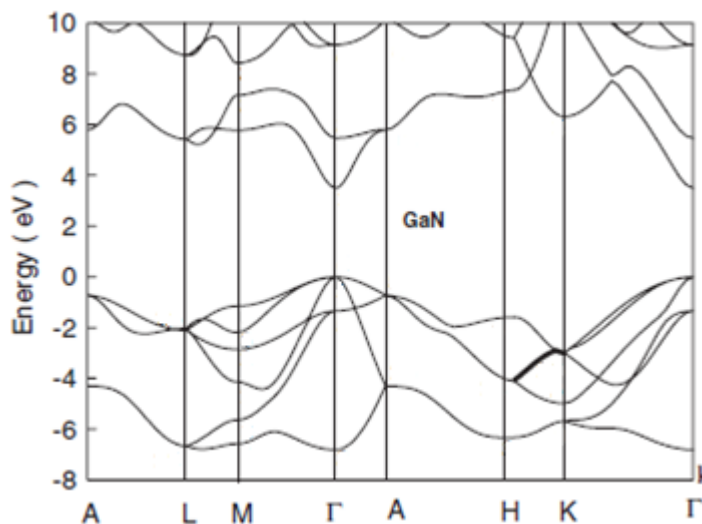
جدول (۲ - ۲): مقادیر بعضی از پارامترهای فاز ورتسایت GaN [۳۷].

$T=300 \text{ K}$		ساختار ورتسایت GaN
۳/۳۹		گاف نواری (eV)
$a=0.739$	$c=0.5185$	ثابت های شبکه (nm)
$\alpha_{\perp} = 5/59 \times 10^{-6}$	$\alpha_{\perp} = 3/17 \times 10^{-6}$ (لایه ای)	ضریب انبساط گرمایی (K^{-1})
$\alpha_a = 4/44 \times 10^{-6}$	$\alpha_c = 4/03 \times 10^{-6}$ (حجمی)	هدایت گرمایی ($\text{W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
۱/۳		نقطه ذوب (K)
۲۷۹۱		

۲-۳-۲ خواص ساختاری

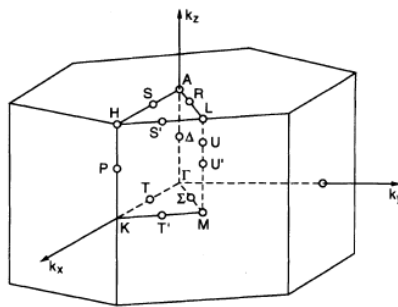
شکل‌های (۲-۵) و (۲-۶) به ترتیب ساختار نواری و منطقه اول بریلوئن GaN را نشان می‌دهند. همانگونه که مشاهده می‌شود این نیمرسانا دارای گاف نواری مستقیم می‌باشد و بسته به نوع ساختاری که در آن متبلور می‌شود و نیز دمای محیط، مقدار آن تغییر می‌کند. برای نمونه مقدار گاف نواری در فاز ورتسایت و در دمای ۱/۶ K، ۳/۵۰۳ eV و به دلیل وابستگی دمایی گاف نواری این مقدار در دمای محیط (T=۳۰۰ K) به مقدار ۳/۴ eV می‌رسد. ارتباط گاف نواری GaN با دما برای دماهای پایین تر از ۲۹۵ K، با رابطه (۲-۳) بیان می‌شود [۵۱]. برای فاز زینک - بلند مقدار گاف در دمای اتاق ۳/۱۷ eV می‌باشد [۵۲].

$$E_g(T) - E_g(0) = -5/0.8 \times 10^{-4} \frac{T^2}{(996-T)} \text{ eV} \quad (2-3)$$



شکل (۲-۵): ساختار نواری GaN که با استفاده از روش شبه پتانسیل تجربی^۱ رسم شده است [۴۵].

^۱. Empirical pseudo potential



شکل (۲-۶): منطقه اول بریلوئن در فضای وارون برای ساختار ورتسایت.

۲-۳-۳ خواص فیزیکی و عمومی

GaN ماده‌ای بسیار سخت و از لحاظ مکانیکی پایدار و محکم است. این ماده ظرفیت گرمایی بالایی دارد و در دمای 2791 K ذوب می‌شود. فرم خالص این ماده در برابر هیدروکربن‌ها (ترکیبات که از نفت خام بدست می‌آید) عایق بوده و می‌تواند به صورت لایه‌های نازک^۱، حتی با عدم تطابق^۲ ثابت شبکه، روی یاقوت کبود و سیلیکون کارباید^۳ رشد داده شود [۴۲]. در جدول (۲-۳) مقادیر بعضی از پارامترهای مربوط به GaN در مقایسه با نیمرساناهای III-N در دمای 300 K جمع‌آوری شده است [۵۳].

جدول (۲-۳): مقایسه بعضی از خواص نیمرساناهای III-N در مقایسه با GaN [۵۳].

	گاف نواری (eV)	دمای ذوب (K)	رسانندگی الکتریکی ($1/\Omega\text{cm}$)	رسانندگی گرمایی (w/cmK)	چگالی (g/cm^3)
AlN	۶/۱۳	۳۰۲۵	$10^{-11} - 10^{-13}$	۳/۱۹	۳/۲۵۵
GaN	۳/۴	۲۷۹۱	۶-۱۲	۱/۳	۶/۰۷
InN	۱/۹۵	۱۹۰۰	$2 - 3 \times 10^2$	۳۸/۴	۶/۷۸

^۱. Thin film

^۲. Mismatch

^۳. Silicon carbide

لازم به یادآوری است که فاز پایدار هر کدام از نیمرساناهای ذکر شده در جدول (۲ - ۲) ورتسایت می باشد. در انتها به این نکته اشاره می کنیم که به دلیل پایداری فاز ساختاری ورتسایت نیمرساناهای GaN و AlN نسبت به فاز ساختاری زینک - بلند، تمامی محاسبات انجام شده در این تحقیق بر اساس ساختار ورتسایت (α -GaN) این نیمرساناها انجام شده است.

فصل سوم

نظریه تابعی چگالی

۳-۱ نظریه تابعی چگالی

۳-۱-۱ سیستم های بس ذره ای

۳-۱-۲ تقریب بورن-اپنهاইمر

۳-۱-۳ تقریب الکترون مستقل

۳-۱-۴ قضایای هوهنبرگ-کوهن

۳-۱-۵ رهیافت کوهن-شم

۳-۲ اسپین

۳-۳ تعمیم اسپینی نظریه تابعی چگالی

۳-۳-۱ معادلات تک ذره ای کوهن-شم برای مغناطش هم خط

۳-۳-۲ روش های حل معادلات تک ذره ای

۳-۳-۱ امواج تخت

۳-۳-۲ انرژی قطع

۳-۵ شبه پتانسیل

۳-۵-۱ مراحل تولید شبه پتانسیل

۳-۵-۲ واپوشانی شبه پتانسیل

۳-۱ نظریه تابعی چگالی^۱

نظریه های مکانیک کلاسیک و مکانیک کوانتومی دو نظریه اصلی مورد استفاده برای توصیف اکثر قریب به اتفاق سیستم های فیزیکی می باشند. اما محدودیت اصلی آنها این است که تنها مساله های تک ذره ای و دو ذره ای در این چارچوب ها دارای حل دقیق تحلیلی هستند. برای بررسی سیستم های با بیش از دو ذره در حالت کلی بایستی از نظریه ها و تقریب های توسعه یافته و روش های محاسباتی استفاده کرد. راهکارهای متعدد و مختلفی برای توصیف محاسباتی سیستم های بس ذره ای بوجود آمده است که هر یک با توجه به مسائل و خواص مورد مطالعه، از تقریب ها و مدل های نظری استفاده می کند. یکی از نظریه های مهم و اساسی برای بررسی بسیاری از سیستم های بس ذره ای (به غیر از سیستم های همبسته ی قوی^۲) نظیر مولکول ها و بلورها، نظریه تابعی چگالی است. استفاده از این نظریه به همراه رهیافت کوهن - شم^۳ منجر به یک توصیف تک ذره ای از سیستم بس ذره ای می شود [۵۴].

۳-۱-۱ سیستم های بس ذره ای^۴

یک سیستم بس ذره ای از تعداد زیادی (بیش از سه ذره) ذره بر همکنش کننده تشکیل شده است. چنین سیستمی می تواند یک اتم، مولکول، انبوهه، یا یک بلور باشد. در اینجا بحث ما در مورد بلور است و برای بررسی یک سیستم بس ذره ای نظیر بلور بر مبنای اصول اولیه مکانیک کوانتومی، اولین گام نوشتن هامیلتونی سیستم می باشد که عبارت است از:

$$\hat{H} = \sum_i \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \sum_I \frac{-\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (1-3)$$

^۱ . Density Functional Theory (DFT)

^۲ . Strongly correlated systems

^۳ . Kohn - Shame scheme

^۴ . Many body systems

که در این رابطه، الکترون ها با جرم m و بار e در مکان \vec{r}_i و یون ها با جرم M_I و بار $Z_I e$ در مکان های \vec{R}_I قرار دارند. در این هامیلتونی آثار نسبیتی وارد نشده است و میدان های خارجی نظیر میدان الکتریکی و میدان مغناطیسی نیز صفر در نظر گرفته شده‌اند. جملات سمت راست به ترتیب انرژی جنبشی الکترون ها، انرژی جنبشی یون ها، برهمکنش الکترون - یون، الکترون - الکترون و یون - یون هستند [۵۴،۵۵].

۳-۱-۲ تقریب بورن - اپنهایمر^۱

هامیلتونی (۳-۱)، همزمان دینامیک الکترون ها و یون ها را توصیف می کند. برای ساده کردن و حل آن، از این نکته استفاده می شود که چون جرم نوعی یون ها خیلی سنگین تر از الکترون هاست (حدود ۲۰۰۰ برابر) لذا تنها جمله کوچک در عبارت مذکور ضریب $\frac{1}{M_I}$ مربوط به جمله دوم است که می توان آن را به صورت یک جمله اختلالی در نظر گرفت و کل هامیلتونی را بر حسب آن بسط داد. در اولین گام اگر آن را صفر در نظر بگیریم (جرم یون را نسبت به جرم الکترون بینهایت بگیریم و از حرکت آن صرفه نظر کنیم)، هامیلتونی \hat{H} به هامیلتونی بس الکترونی تبدیل خواهد شد. در آن صورت \vec{R}_I در رابطه (۳-۱) به پارامتر تبدیل می شود و یون ها کاملاً ساکن اند. این موضوع نتیجه بخشی از تقریب بورن اپنهایمر (تقریب آدیاباتیک) است که به صورت زیر بیان می شود:

أ) در هنگام بررسی رفتار الکترون ها یون ها ساکن فرض می شوند. (در بازه زمانی که الکترون ها حرکت می کنند یون ها ساکن اند).

ب) در $T=0$ هنگام بررسی یون ها، الکترون ها در حالت پایه قرار دارند. (هنگام حرکت یون ها، الکترون ها حالت کوانتومی خود را حفظ می کنند). یعنی گرچه با حرکت یون ها، الکترون ها هم حرکت می کنند اما کماکان در حالت پایه خود باقی می مانند هرچند مقدار انرژی حالت پایه ممکن است تغییر کند.

^۱ . Born - Openheimer approximation (adiabatic)

تقریب بورن - اپنهايمر به لحاظ نظری دارای اثبات دقیقی نمی باشد اما تاثیر بسزایی در کاهش حجم محاسبات دارد [۵۶]. با اعمال تقریب بورن - اپنهايمر، رابطه (۳ - ۱) به عبارت زیر کاهش می یابد:

$$\hat{H} = \sum_i \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{i,l} \frac{Z_l e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_l|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (۳ - ۲)$$

در رابطه بالا \vec{r}_i متغیر و \vec{R}_l پارامتر است.

هر چند با اعمال تقریب آدیاباتیک، هامیلتونی بس ذره‌ای به هامیلتونی بس الکترونی کاهش می یابد اما حل بخش الکترونی سیستم های بس ذره‌ای هم بسیار مشکل است. در واقع منشأ پیچیدگی این هامیلتونی جمله سوم آن یعنی برهمکنش جفت الکترون - الکترون است و در صورت حذف آن هامیلتونی فوق را می توان به صورت جمع هامیلتونی های تک الکترونی نوشت ($\hat{H} = \sum_i h_i$). با چنین ساده سازی ای حل یک سیستم همبسته N الکترونی به حل N سیستم تک الکترونی کاهش می یابد. اما حضور برهمکنش الکترون - الکترون مانع از این جداسازی می شود و صرفه نظر از پیچیدگی های ریاضی این جمله، برهمکنش جفت الکترون - الکترون منشأ پیدایش پدیده‌های فیزیکی مهمی نظیر گذار فلز - عایق، اثر کوندو^۱، سیستم های فرمیونی سنگین^۲، ابررسانایی دمای بالا، اثر کوانتومی هال و ... می باشد که قابل صرفه نظر کردن نیست. به عنوان نمونه در بررسی گذار فلز - عایق از مدل $t-j$ ^۳ استفاده می شود که در آن علاوه بر برهمکنش الکترون ها، نوسانات کوانتومی^۴ نیز در نظر گرفته می شود و با مقایسه این دو جمله، گذار بین فلز و عایق توصیف می شود. در ادامه راهکارهای مهمی برای تقریب زدن این جمله، به طوری که اثرات فیزیکی آن نیز

^۱. Condo effect

^۲. Heavy fermion systems

^۳. $t-j$ model

^۴. Quantum fluctuations

حفظ شود، بیان می شود. در انتها توجه می کنیم که در تقریب بورن - اپنهاইمر برهمکنش الکترون - فونون وجود ندارد، چون سیستم بس الکترونی مستقل از سیستم بس یونی رفتار می کند [۵۴, ۵۶].

۳-۱-۳ تقریب الکترون مستقل^۱

یکی از راهکارهای مهم برای غلبه بر مشکلات ناشی از حضور جمله برهمکنشی الکترون - الکترون در هامیلتونی بس ذره‌ای، جایگزینی آن با جمله‌هایی از نوع برهمکنش الکترون با یک پتانسیل خارجی است. در این راهکار فرض می شود که الکترون با پتانسیل مؤثر ناشی از بقیه الکترون‌ها دیگر برهمکنش می کند. اولین مدل در چارچوب پتانسیل مؤثر، در سال ۱۹۲۸ توسط هارتری^۲ ارائه شد که در آن برهمکنش الکترون - الکترون با معادل آن در الکترومغناطیس کلاسیک، که پتانسیل هارتری نامیده می شود، جایگزین می شود:

$$\hat{H} = \sum_i \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(\vec{r}_i) + \sum_i V_H(\vec{r}_i) \quad (۳-۳-الف)$$

$$V_H(\vec{r}) = \int d^3\vec{r}' \frac{e n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (۳-۳-ب)$$

که در این رابطه $n(\vec{r})$ چگالی الکترونی می باشد و جمله‌ی دوم هامیلتونی، انرژی برهمکنش الکترون - یون می باشد که یون‌های به عنوان یک عامل خارجی در نظر گرفته شده است.

به وضوح هامیلتونی بالا جداپذیر بوده و به بخش‌های تک الکترونی تقسیم می شود. به همین دلیل به این تقریب، تقریب الکترون مستقل می گویند. هامیلتونی هارتری با توجه به حذف برهمکنش الکترون - الکترون قادر به تولید تابع موج واقعی سیستم نیست اما از آنجا که پتانسیل هارتری قسمت اعظم برهمکنش الکترون - الکترون را شامل می شود می توان انتظار داشت که انرژی کل و چگالی الکترونی بدست آمده در این تقریب اختلاف کمی با مقادیر واقعی داشته باشد. هامیلتونی کامل‌تری

^۱. Independent (noninteracting) electron approximation
^۲. Hartree

که در چارچوب تقریب الکترون مستقل ارائه شده و امروزه مبنای بسیاری از کارهای نظری و محاسباتی شده است، هامیلتونی کوهن - شم است [۵۴].

۳-۱-۴ قضایای هوهنبرگ - کوهن^۱

نظریه تابعی چگالی از دو اصل اساسی تشکیل شده است. اصل اول این نظریه بیان می‌دارد که چگالی حالت پایه یک متغیر اساسی در سیستم های بس الکترونی است و با استفاده از آن کلیه خواص سیستم قابل استخراج است. هوهنبرگ و کوهن در سال ۱۹۶۴ این دو قضیه را مطرح کردند. در قضیه اول ثابت شد که چگالی حالت پایه به صورت یکتایی، هامیلتونی حاکم بر سیستم های بس الکترونی را تعیین می‌کند و با داشتن هامیلتونی یک سیستم، تمام ویژه حالت های آن (توابع موج حالت پایه و حالت های برانگیخته) قابل شناسایی بوده و متعاقب آن تمام خواص سیستم قابل استخراج است. ارزش اصلی این قضیه در این است که به ما اجازه می‌دهد تا هنگام حل سیستم های بس ذره‌ای به جای جستجو برای یافتن توابع موج سیستم، به دنبال چگالی حالت پایه‌ی سیستم باشیم که به مراتب پیچیدگی های ریاضی کمتری از تابع موج بس ذره‌ای دارد. تابع موج یک سیستم بس الکترونی به مختصات فضایی تمام الکترون ها وابسته است در حالی که چگالی الکترونی فقط به یک مختصه مکان بستگی دارد. در قضیه دوم هوهنبرگ و کوهن، این مطلب اثبات می‌شود که انرژی کل هر سیستم بس الکترونی نسبت به چگالی حالت پایه‌ی آن از یک اصل وردشی تبعیت می‌کند. به عبارت دیگر برای هر سیستم بس الکترونی، یک تابعی انرژی جهان شمول^۲ بر حسب چگالی الکترونی وجود دارد که کمینه مطلق آن، به انرژی حالت پایه‌ی سیستم مربوط است و چگالی الکترونی که تابعی انرژی را کمینه می‌کند چگالی حالت پایه‌ی سیستم است [۵۷]. این تابعی جهان شمول انرژی را می‌توان به شکل زیر نوشت [۵۴]:

$$E[n(\vec{r})] = T[n(\vec{r})] + \int d^3\vec{r} n(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) + E_{int}[n(\vec{r})] \quad (۳-۴)$$

^۱. Hohenberg - Kohn theorems

^۲. Universal functional energy

که جملات آن به ترتیب انرژی جنبشی سیستم، برهمکنش الکترون - یون (یون ها به صورت یک عامل خارجی در نظر گرفته شده‌اند) و برهمکنش الکترون - الکترون هستند. در نظریه تابعی چگالی ابتدا چگالی حالت پایه به عنوان توصیف کننده تمام خواص سیستم معرفی می شود و سپس روش استخراج آن در اصل دوم ارائه می گردد. اما با وجود این، مانع اصلی در عملی شدن این نظریه، ناشناخته بودن تابعی های انرژی جنبشی و برهمکنش الکترون - الکترون در رابطه فوق است که در بخش بعد راهکارهایی برای این مشکل ارائه شده است.

۳-۱-۵ رهیافت کوهن - شم

در سال ۱۹۶۵ کوهن و شم روشی را برای کاربردی کردن نظریه‌ی تابعی چگالی ابداع کردند. آنها یک سیستم کمکی برای حل مساله بس الکترونی در نظر گرفتند که چگالی حالت پایه آن با چگالی حالت پایه‌ی سیستم اصلی یکسان است اما تابع موج آن متشکل از ذرات مستقل (غیر برهمکنشی) بوده و به مراتب از تابع موج سیستم اصلی که متشکل از الکترون های همبسته می باشد ساده تر است. با توجه به یکسان بودن چگالی های حالت پایه دو سیستم با حل هامیلتونی سیستم کمکی، چگالی حالت پایه سیستم اصلی استخراج شده و متعاقب آن طبق نظریه تابعی چگالی کلیه خواص سیستم قابل استحصال است. مزیت سیستم کمکی این است که ذرات تشکیل دهنده آن هم جرم الکترون هستند اما از طریق یک پتانسیل مؤثر با هم برهمکنش می کنند و برهمکنش جفتی در این سیستم وجود ندارد. بنابراین هامیلتونی کوهن - شم به بخش های تک الکترونی جدا پذیر بوده و ویژه حالت های الکترون های مستقل ($\phi_i^\sigma(r)$) توصیف کننده‌ی سیستم خواهند بود (شاخص σ مربوط به حالت اسپینی الکترون ها می باشد). اگر سهم انرژی برهمکنش الکترون ها از طریق پتانسیل مؤثر را انرژی مؤثر E_{eff} بنامیم انرژی کل سیستم کمکی کوهن - شم به صورت زیر خواهد بود:

$$E_{ks} = T_{ks} + E_{ext} + E_{eff} \quad (۵-۳)$$

که در آن T_{ks} سهم انرژی جنبشی ذرات غیر بر همکنشی سیستم کمکی و E_{ext} سهم انرژی برهمکنش این ذرات با میدان خارجی است که به صورت زیر محاسبه می شوند [۵۴]:

$$T_{ks} = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_{i,\sigma} \langle \varphi_i^\sigma | \nabla^2 | \varphi_i^\sigma \rangle = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_{i,\sigma} |\nabla \varphi_i^\sigma|^2 \quad (۳-۶-الف)$$

$$E_{ext} = \int d^3r V_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) \quad , \quad n(\mathbf{r}) = \sum_{i,\sigma} |\varphi_i^\sigma|^2 \quad (۳-۶-ب)$$

در نظریه هارتری پتانسیل مؤثر برهمکنش بین الکترون ها با پتانسیل هارتری تقریب زده می شود و بنابراین انتظار می رود که سهم عمده E_{eff} در سیستم کوهن - شم از انرژی هارتری تشکیل شود. به همین دلیل مرسوم است که انرژی مؤثر را به صورت جمع انرژی هارتری و یک جمله تصحیحی کوچک، بنام انرژی تبدالی - همبستگی^۱ بنویسند ($E_{eff} = E_H + E_{xc}$). این جمله توصیف کننده وجوه کوانتومی بر همکنش الکترون - الکترون است که در پتانسیل هارتری لحاظ نشده بود. با توجه به توضیحات ارائه شده، انرژی کل سیستم کوهن - شم (رابطه ۳-۵) به صورت زیر بدست می آید:

$$E_{ks} = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_{i,\sigma} |\nabla \varphi_i^\sigma|^2 + \int d^3\vec{r} V_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) + \frac{1}{2} e^2 \int d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{xc}[n(\vec{r})] \quad (۳-۷)$$

با مقایسه انرژی کل سیستم کمکی و تابعی انرژی سیستم اصلی (رابطه ۳-۴) انرژی تبدالی - همبستگی به صورت زیر محاسبه می شود:

$$T_{ks} + E_{ext} + E_H + E_{xc} = T + E_{ext} + E_{int} \Rightarrow E_{xc} = (T - T_{ks}) + (E_{int} - E_H) \quad (۳-۸)$$

همانگونه که مشاهده می شود E_{xc} از دو سهم (تفاضل انرژی جنبشی سیستم اصلی و کمکی و تفاضل انرژی برهمکنش الکترون - الکترون با انرژی هارتری) تشکیل شده است. انرژی تبدالی - همبستگی سهم کوچکی از انرژی کل است که شکل دقیق آن نامشخص بوده و روش های متنوعی برای تقریب زدن آن توسعه پیدا کرده است [۵۸]. برای بدست آوردن هامیلتونی کوهن - شم، با توجه

^۱. Exchange - correlation energy

به اصل ریلی - ریتز^۱ در مکانیک کوانتومی [۵۹]، با در نظر گرفتن تعامد ویژه توابع و با قید ثابت بودن تعداد ذرات، از انرژی کوهن - شم وردش گرفته می شود:

$$\frac{\delta}{\delta\varphi_i^{\sigma*}} \left(E_{ks} - \varepsilon \int n(r) d^3r \right) = 0 \quad (9-3)$$

با استفاده از رابطه‌ی (۳-۷)، وردش جملات مختلف انرژی کوهن - شم را به شکل زیر می توان انجام داد:

$$\frac{\delta T_{ks}}{\delta\varphi_i^{\sigma*}} = \frac{\delta}{\delta\varphi_i^{\sigma*}} \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \sum_{k,\alpha} \langle \varphi_k^\alpha | \nabla^2 | \varphi_k^\alpha \rangle \right) = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \varphi_i^\sigma \quad (10-3)$$

چون بقیه جملات تابعی چگالی الکترونی هستند برای وردش گیری از آنها، از قانون مشتق گیری زنجیره ای استفاده می شود:

$$\frac{\delta}{\delta\varphi_i^{\sigma*}} = \frac{\delta n}{\delta\varphi_i^{\sigma*}} \frac{\delta}{\delta n} = \frac{\delta}{\delta\varphi_i^{\sigma*}} \left(\sum_{k,\alpha} \varphi_k^{\alpha*} \varphi_k^\alpha \right) \frac{\delta}{\delta n} = \varphi_i^\sigma \frac{\delta}{\delta n} \quad (11-3)$$

با توجه به رابطه (۳-۱۱)، برای انرژی هارتزی و پتانسیل خارجی راویط زیر بدست می آید:

$$\begin{aligned} \frac{\delta}{\delta\varphi_i^{\sigma*}} (E_{ext} + E_H) &= \varphi_i^\sigma \frac{\delta}{\delta n} (E_{ext} + E_H) = \\ \varphi_i^\sigma \left(V_{ext} + e^2 \int \frac{n(\vec{r}') d^3\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) &= \varphi_i^\sigma(\vec{r}) (V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r})) \end{aligned} \quad (12-3)$$

و برای انرژی تبادل - همبستگی، رابطه زیر برقرار می باشد:

$$\frac{\delta}{\delta\varphi_i^{\sigma*}} (E_{xc} [n(r)]) = \varphi_i^\sigma(r) \frac{\delta E_{xc}}{\delta n} = \varphi_i^\sigma(r) \mathcal{V}_{xc}(r) \quad (13-3)$$

همانطور که مشاهده می شود، پتانسیل تبادل - همبستگی از وردش تابعی انرژی مربوطه

نسبت به چگالی الکترونی بدست می آید. با توجه به نتایج بدست آمده از روابط $(V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n})$

^۱ . Rayleigh-Ritz

(۳-۱۰)، (۳-۱۲) و (۳-۱۳) و جایگزینی آنها در رابطه (۳-۹) دسته معادلات تک ذره‌ی کوهن - شم به صورت زیر بدست می آید:

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \right) \phi_i^\sigma(r) = \epsilon \phi_i^\sigma(r) \quad (3-14)$$

در نهایت هامیلتونی کوهن - شم با رابطه زیر بیان می شود:

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \quad (3-15)$$

در صورتی که عبارت E_{xc} بطور دقیق مشخص شود، می توان با تعیین V_{xc} و سپس با حل معادلات تک ذره‌ای کوهن - شم جواب دقیق حالت پایه سیستم اصلی بس ذره‌ای اعم از انرژی حالت پایه و چگالی حالت پایه را بدست آورد. ولی مشکل اساسی، ناشناخته بودن انرژی تبدالی - همبستگی است که روش های متفاوتی برای تقریب زدن آن به کار می رود. برای مثال تقریب هایی از قبیل تقریب چگالی موضعی^۱ (LDA) و تقریب گرادیان تعمیم یافته^۲ (GGA) [۶۰] برای تعیین جمله تبدالی - همبستگی توسعه یافته است.

ساده ترین تقریب که تقریب چگالی موضعی نامیده می شود، بخش انرژی تبدالی - همبستگی را با حل دقیق یک گاز الکترونی همگن (مدل ژله‌ای) که بر مبنای نظریه ی هارتزی - فوک^۳ فرمول بندی شده است، به صورت زیر به ما می دهد:

$$E_{xc} \approx \int d^3r n(r) \epsilon_{xc}^{homo}(n(r)) \quad (3-16)$$

که در رابطه اخیر $n(r)$ چگالی الکترونی می باشد و انتگرال گیری روی کل بلور انجام می گیرد. ϵ_{xc}^{homo} همان انرژی تبدالی - همبستگی گاز الکترونی همگن به‌ازای یک الکترون است. با استفاده از

^۱. Local Density Approximation (LDA)

^۲. Generalized Gradient Approximation (GGA)

^۳. Hartree and Fock

تقریب LDA، که از روابط گاز همگن بطور موضعی استفاده می شود، رابطه (۳ - ۱۶) به صورت زیر نوشته می شود:

$$E_{xc} = \int d^3r n(r) [\varepsilon_x^{\text{homo}}(n(r)) + \varepsilon_c^{\text{homo}}(n(r))] \quad (۳ - ۱۷)$$

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

$$\varepsilon_x^{\text{homo}}(n(r)) = -\frac{3}{4} \left(\frac{6}{\pi} n(r) \right)^{-\frac{1}{3}} \quad (۳ - ۱۸)$$

محاسبه عبارت $\varepsilon_c^{\text{homo}}(n(r))$ قدری مشکل تر از جمله $\varepsilon_x^{\text{homo}}(n(r))$ است و محاسبه دقیق آن با روش مونت کارلوی کوانتومی^۱ انجام می گیرد. افراد مختلفی این انرژی را با این روش محاسبه کرده و نتیجه را با فرمول هایی برازش داده اند که محاسبات آلدِر - کپرلی^۲ [۶۱] با روش مونت کارلو و برازش این محاسبات با یک تابعی توسط پردو - زونگر^۳ از معروف ترین آنهاست [۶۲]. رابطه ای که نهایتاً توسط آنها ارائه شد به شکل زیر است:

$$\varepsilon_c^{pz} = \begin{cases} -0.1423 / (1 + 1.9529\sqrt{r_s} + 0.333r_s) & r_s \geq 1 \\ -0.0480 + 0.0311L_n r_s - 0.0116r_s + 0.0020r_s L_n r_s & r_s < 1 \end{cases} \quad (۳ - ۱۹)$$

تقریب پر استفاده دیگری که نسخه‌ی تعمیم یافته و بهبود یافته LDA محسوب می شود تقریب GGA است که فرمول بندی های متفاوتی از آن توسعه پیدا کرده است. در این تقریب، انرژی تبادل - همبستگی علاوه بر چگالی الکترونی در هر نقطه به تغییرات چگالی در آن نقطه نیز وابسته است. در این صورت رابطه‌ی انرژی تبادل - همبستگی بصورت زیر نوشته می شود:

$$E_{xc}^{GGA} = \int d^3r n(r) \varepsilon_{xc}(n, |\nabla n|) = \int d^3r n(r) \varepsilon_x^{\text{homo}} F_{xc}(n, |\nabla n|) \quad (۳ - ۲۰)$$

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

^۱. Monte carlo
^۲. Alder - Ceperley
^۳. Perdew - Zunger

$$F_{xc}(n, |\nabla n|) = F_x(n, |\nabla n|) + F_c(n, |\nabla n|) \quad (3-21)$$

محاسبه F_c مشکل‌تر از F_x است اگر چه نقش آن در عبارت بالا کمتر است، زیرا سهم انرژی همبستگی در مقایسه با انرژی تبادلی بسیار ناچیز است. به هر حال برای محاسبه F_c تابعی‌های مختلفی پیشنهاد شده است. اما معمولاً وقتی صحبت از E_{xc} می‌شود تنها نام تابعی‌های مربوط به F_x ذکر می‌شود، برای مثال $pw91^1$ و $pw96^2$ ، که این به دلیل اهمیت بیشتر F_x بر F_c است [۶۰]. هامیلتونی کوهن - شم برای مطالعه خواص گوناگون طیف وسیعی از مواد و ترکیبات به کار می‌رود اما با توجه به عدم حضور اسپین، به نظر می‌رسد که نمی‌توان از آن برای مطالعه‌ی خواص سیستم‌های مغناطیسی استفاده کرد.

با این وجود بررسی‌ها نشان می‌دهد که نظریه تابعی چگالی در شکل اولیه‌ی آن (فرمول بندی ارائه شده در روابط ۳-۱۴ و ۳-۱۵) قادر به توصیف سیستم‌های مغناطیسی نیز می‌باشد زیرا مغناطش یک سیستم بس ذره‌ای مثل سایر خواص دیگر آن یک تابعی از چگالی حالت پایه است ($m[n(r)]$). باید توجه کرد که استفاده از DFT برای مطالعه‌ی سیستم‌های مغناطیسی با در نظر گرفتن چگالی حالت پایه به عنوان تنها توصیف کننده‌ی سیستم نیاز به تابعی‌های بسیار غیر جایگزیده برای انرژی تبادلی - همبستگی دارد [۵۶]. در عمل به جای استفاده از تابعی‌های پیچیده‌ی تبادلی - همبستگی از یک فرمول بندی تغییر یافته‌ی نظریه تابعی چگالی، که معادل تعمیم آن به سیستم‌های شامل میدان مغناطیسی خارجی است، استفاده می‌شود. در این حالت به جای چگالی کل حالت پایه، مؤلفه‌های اسپینی چگالی حالت پایه توصیف کننده خواص سیستم هستند. نکته مهم در تعمیم نظریه تابعی چگالی این است که با توجه به شکل صریح انرژی هارتری و پتانسیل خارجی، این دو جمله همچنان تابعی چگالی کل باقی خواهند ماند و تنها تابعی انرژی تبادلی - همبستگی به مؤلفه‌های اسپینی چگالی الکترونی تعمیم می‌یابد.

¹. Perdew & Wang (pw91)

². Perdew, Burke, Enzerhof (PBE or pw96)

قبل از اینکه به تعمیم اسپینی نظریه تابعی چگالی بپردازیم، لازم است ابتدا در مورد مفهوم اسپین و ویژه حالت های اسپینی بحث کنیم.

۳-۲ اسپین^۱

الکترون ها و بسیاری از ذرات بنیادی دیگر دارای یک مغناطش ذاتی هستند که اسپین نامیده می شود. در چارچوب مکانیک کوانتومی، اسپین یک عملگر برداری از جنس اندازه حرکت مداری است که برای الکترون دارای ویژه مقدار $\pm \frac{\hbar}{2}$ و شکل ماتریسی زیر است:

$$\vec{S} = \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma} \quad , \quad \sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad , \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad , \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (۳-۲۲)$$

که $\vec{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ ماتریس های پائولی^۲ هستند. ویژه بردارهای عملگر اسپین، اسپینور^۳ نامیده می شوند و به شکل بردارهای دو بعدی $\chi = \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}$ نمایش داده می شوند. به راحتی می توان دید، که هر یک از سه عملگر S_x, S_y, S_z (مؤلفه های عملگر اسپین) دارای دو ویژه مقدار $\pm \frac{\hbar}{2}$ و ویژه بردارهای زیر هستند:

$$\begin{aligned} \chi_x^+ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} & \chi_x^- &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \\ \chi_y^+ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix} & \chi_y^- &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix} \\ \chi_z^+ &= \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} & \chi_z^- &= \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (۳-۲۳)$$

^۱ . Spin
^۲ . Matrix Pauli
^۳ . Spinor

از آنجا که عملگر S_z قطری است، ویژه بردارهای آن شبیه بردارهای یک فضای دو بعدی هستند به همین دلیل از آنها به عنوان پایه های فضای اسپینوری استفاده می شود. به عبارت دیگر هر اسپینور دلخواه را می توان به شکل زیر بر حسب ویژه بردارهای S_z نوشت:

$$\chi = \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = \alpha \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \beta \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \alpha \chi^+ + \beta \chi^- \quad (۳-۲۴)$$

بنابراین رفتار اسپینی هر الکترون بلور را می توان با استفاده از ترکیبات χ^\pm توصیف کرد. اگر تمامی الکترون های سیستم در ویژه حالت عملگر S_z قرار داشته باشند به وضوح مغناطش تمام اتم ها با یکدیگر هم راستا (در راستای اسپینی z) خواهند بود و بنابراین تنها دو جهت گیری نسبی 0 و 180° درجه برای اسپین ها امکان پذیر است که معادل موازی و پادموازی مغناطش اتمی است. این ویژگی مختص سیستم های مغناطیسی هم خط است (جهت گیری اسپین در راستای z است) و برای مطالعه ی چنین سیستم هایی استفاده از χ^\pm کافی است در حالیکه در سیستم های مغناطیسی ناهم خط (جهت گیری اسپینی آنها در راستای خاصی نیست) باید از اسپینورهای کلی که ترکیبی از χ^\pm هستند برای توصیف سیستم استفاده کرد [۶۳].

۳-۳ تعمیم اسپینی نظریه تابعی چگالی

همانطور که گفته شد راهکار مرسوم برای تعمیم نظریه تابعی چگالی به محاسبات مغناطیسی، استفاده از مؤلفه های اسپینی چگالی حالت پایه برای توصیف تابعی جهان شمول انرژی است. برای بدست آوردن این مؤلفه ها، توابع موج تک ذره ی کوهن - شم به صورت زیر به اسپینورها تعمیم داده می شود:

$$\varphi_i \rightarrow \Psi_i = \begin{pmatrix} \varphi_i^+ \\ \varphi_i^- \end{pmatrix} = \varphi_i^+ \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \varphi_i^- \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (۳-۲۵)$$

برای بدست آوردن چگالی الکترونی تعمیم یافته‌ی اسپینی از نمایش عملگری چگالی الکترونی

$\hat{n} = \sum_i |\varphi_i\rangle\langle\varphi_i|$ استفاده می‌شود. با توجه به این نمایش عملگری، چگالی الکترونی غیر اسپینی

$n(r)$ به شکل زیر به ماتریس چگالی اسپینی $\rho(r)$ تعمیم می‌یابد:

$$\hat{n} = \sum_i |\varphi_i\rangle\langle\varphi_i| \quad \varphi_i \rightarrow \Psi_i \quad \hat{\rho} = \sum_i |\Psi_i\rangle\langle\Psi_i| \quad (۳-۲۶-الف)$$

$$\rho(r) = \sum_i \begin{pmatrix} \varphi_i^+ \\ \varphi_i^- \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varphi_i^{+*} & \varphi_i^{-*} \end{pmatrix} = \sum_i \begin{pmatrix} \varphi_i^+ \varphi_i^{+*} & \varphi_i^+ \varphi_i^{-*} \\ \varphi_i^- \varphi_i^{+*} & \varphi_i^- \varphi_i^{-*} \end{pmatrix} \quad (۳-۲۶-ب)$$

در روابط بالا، جمع بندی روی حالت i ام سیستم انجام می‌شود. همانگونه که مشخص است درایه

های ماتریس تعمیم یافته چگالی به صورت $\rho^{\alpha\beta} = \sum_i \varphi_i^\alpha \varphi_i^{\beta*}$ می‌باشد. برای محاسبه مغناطش

سیستم باید مقدار چشم داشتی عملگر اسپین را با استفاده از تابع موج تعمیم یافته محاسبه کرد:

$$\vec{m}(r) = \sum_i \langle\Psi_i(r)|\vec{\sigma}|\Psi_i(r)\rangle \quad (۳-۲۷)$$

با استفاده از مغناطش، چگالی تعمیم یافته را می‌توان به صورت زیر بازنویسی کرد:

$$\rho(r) = \frac{1}{2}(n(r)I + \vec{m} \cdot \vec{\sigma}) \quad (۳-۲۸)$$

که در آن $n(r) = \sum_{i,\alpha} \langle\varphi_i^\alpha|\varphi_i^\alpha\rangle$ چگالی کل الکترونی و I ماتریس یکه است.

برای تعمیم DFT به سیستم های مغناطیسی، تابعی جهان شمول انرژی کل سیستم بس ذره‌ای

یک تابعی از همه‌ی مؤلفه‌های چگالی اسپینی تعمیم یافته (نه فقط تابعی از چگالی کل) در نظر گرفته

می‌شود. با توجه به عدم بستگی انرژی جنبشی و پتانسیل هارتری به اسپین، این دو بخش تابعی

چگالی کل باقی می‌مانند. انرژی ناشی از پتانسیل خارجی نیز اگر شامل برهمکنش های مغناطیسی

(نظیر میدان خارجی) نباشد، یک تابعی از چگالی کل باقی خواهد ماند. لذا تنها بخش تابعی انرژی کل

که عملاً می تواند به مؤلفه‌های اسپینی چگالی تعمیم یافته وابسته باشد، انرژی تبادل - همبستگی است:

$$E_{ks} = T_s[n] + E_H[n] + E_{ext}[n] + E_{xc}[\rho^{\alpha\beta}] \quad (۳ - ۲۹)$$

با اعمال اصل ریلی - ریتز به این هامیلتونی، دسته معادلات تک ذره‌ای کوهن - شم برای سیستم های قطبیده اسپینی بدست می آید.

۳ - ۳ - ۱ معادلات تک ذره‌ای کوهن - شم برای مغناطش هم خط^۱

برای نمونه و با توجه به این که در محاسبات انجام شده در این تحقیق سیستم مورد نظر دارای مغناطش هم خط است، لذا وردش فوق الذکر برای سیستم های مغناطیسی هم خط انجام داده می شود. در چنین سیستمی تمام اسپین ها و در نتیجه مغناطش ها هم راستا هستند و آن راستا، ترجیحاً جهت Z مغناطیسی در نظر گرفته می شود (که هیچ ارتباطی به Z بلوری ندارد). لذا تمام الکترون ها ویژه حالت S_z خواهند بود و طبق رابطه (۳ - ۲۷) تنها مؤلفه Z مغناطش غیر صفر است:

$$m_x = 0, \quad m_y = 0, \quad m_z = \sum_i |\varphi_i^+|^2 - |\varphi_i^-|^2 \quad (۳ - ۳۰)$$

بنابراین اندازه مغناطش کل نیز برابر با m_z است ($m = m_z$). با توجه به رابطه (۳ - ۲۸) مؤلفه‌های غیر قطری چگالی تعمیم یافته نیز صفر خواهند بود و درایه‌های قطری به شکل زیر بدست می آیند:

$$\rho^{++} = \frac{1}{2}(n+m), \quad \rho^{--} = \frac{1}{2}(n-m) \quad (۳ - ۳۱)$$

بنابراین انرژی تبادل - همبستگی تابعی ρ^{++} و ρ^{--} ($E_{xc}[\rho^{++}, \rho^{--}]$) خواهد بود که با توجه به رابطه (۳ - ۳۱) می توان از دو متغیر جدید چگالی کل n و چگالی اسپینی m به جای مؤلفه

^۱. Collinear

های چگالی تعمیم یافته برای تابعی انرژی کل سیستم استفاده کرد ($E_{xc}[n, m]$). با اعمال این تغییر متغیر، تابعی انرژی کل برای سیستم های مغناطیسی هم خط به صورت زیر بدست می آید:

$$E_{ks} = T_s[n] + E_H[n] + E_{ext}[n] + E_{xc}[n, m] \quad (۳ - ۳۲)$$

اکنون با اعمال اصل وردشی ریلی - ریتز روی این تابعی انرژی، معادلات تک ذره ای کوهن شم برای سیستم های مغناطیسی بدست می آید. به وضوح وردش سه جمله اول مشابه حالت غیر مغناطیسی است و تنها انرژی تبدالی - همبستگی وضعیت متفاوتی دارد. با استفاده از قانون مشتق گیری زنجیره ای در مورد جمله E_{xc} خواهیم داشت:

$$\frac{\delta E_{xc}[n, m]}{\delta \varphi_i^{\alpha*}} = \frac{\delta n}{\delta \varphi_i^{\alpha*}} \frac{\delta E_{xc}}{\delta n} + \frac{\delta m}{\delta \varphi_i^{\alpha*}} \frac{\delta E_{xc}}{\delta m} \quad (۳ - ۳۳)$$

حال با توجه به روابط $n = \sum_i |\varphi_i^+|^2 + |\varphi_i^-|^2$ و $m = \sum_i |\varphi_i^+|^2 - |\varphi_i^-|^2$ و با مشتق گیری

جزئی، رابطه فوق برای جهت های اسپینی مختلف بدست می آید:

$$\frac{\delta E_{xc}[n, m]}{\delta \varphi_i^{\pm*}} = \varphi_i^{\pm} \frac{\delta E_{xc}}{\delta n} \pm \varphi_i^{\pm} \frac{\delta E_{xc}}{\delta m} = \varphi_i^{\pm} (V_{xc}(r) \pm B_{xc}(r)) \quad (۳ - ۳۴)$$

که V_{xc} و B_{xc} به ترتیب وردش انرژی تبدالی - همبستگی نسبت به چگالی و مغناطش کل است. اگر از نتیجه ی فوق به جای وردش غیر مغناطیسی E_{xc} (رابطه ۳ - ۱۳) استفاده کرده و رابطه (۳ - ۱۴) تشکیل داده شود، هامیلتونی کوهن - شم متناظر برای جهت های اسپینی بالا و پایین بدین صورت بدست می آید:

$$H_{ks}^{\pm} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \pm B_{xc}(r) \quad (۳ - ۳۵ - الف)$$

$$H_{ks} \varphi_i^{\pm} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \pm B_{xc}(r) \right] \varphi_i^{\pm} = \varepsilon_i \varphi_i^{\pm} \quad (۳ - ۳۵ - ب)$$

مشاهده می شود که جمله $V_{xc}(r)$ روی هر دو ویژه حالت اسپینی به صورت یکسانی عمل می کند و به همین خاطر پتانسیل تبادلی - همبستگی متوسط سیستم نامیده می شود. در حالیکه نحوه اثر جمله $B_{xc}(r)$ به جهت اسپین بستگی دارد و علامت آن برای اسپین های مختلف الجهد متفاوت است. تغییر علامت جمله $B_{xc}(r)$ برای اسپین های مختلف، شبیه بر همکنش میدان مغناطیسی با اسپین است ($\vec{B} \cdot \vec{S}^{\pm} = \pm \frac{\hbar}{2} B$) و بنابراین $B_{xc}(r)$ را میدان مغناطیسی مؤثر ناشی از برهمکنش تبادلی - همبستگی می نامیم. به خوبی مشخص است که عامل مغناطیدگی سیستم ها، برهمکنش تبادلی - همبستگی است که به شکل یک میدان مغناطیسی مؤثر در هامیلتونی کوهن - شم ظاهر می شود. اگر این میدان صفر شود، هامیلتونی اسپین بالا (مثبت) و پایین (منفی) یکسان خواهد بود و در نتیجه:

$$\varphi^+(r) = \varphi^-(r) \Rightarrow m(r) = 0$$

و سیستم غیرمغناطیسی خواهد شد. در صورت غیر صفر بودن میدان مؤثر، رفتار الکترون ها با اسپین مختلف متفاوت خواهد شد و در نتیجه سیستم مغناطیده می شود یعنی:

$$m(r) = |\varphi^+(r)|^2 - |\varphi^-(r)|^2 \neq 0$$

با حل دسته معادلات تک ذره ای کوهن - شم با هامیلتونی فوق در مواد مغناطیسی، چگالی اسپینی سیستم $m(r)$ بدست می آید و با انتگرال گیری از این چگالی در هر محدوده فضایی، مثلاً کره های اتمی، می توان اندازه ی مغناطش آن بخش از سیستم را محاسبه کرد.

در چارچوب هامیلتونی معرفی شده کلیه سیستم های مغناطیسی هم خط اعم از فرو ، پادفرو و

فری مغناطیس قابل مطالعه هستند [۵۸,۶۴].

۳-۴ روش های حل معادلات تک ذره‌ای کوهن - شم

معادلات تک ذره‌ای کوهن - شم توسط نظریه تابعی چگالی و رهیافتی که کوهن و شم ارائه داده اند بدست آمدند (رابطه ۳ - ۳۶). اکنون آنچه برای ما اهمیت دارد، شناخت روش‌های حل این معادلات و انتخاب روشی است که مطابق با خواسته های مسأله ما باشد. با توجه به اینکه برای بدست آوردن توابع موج الکترونی ($\varphi_i(r)$) باید هامیلتونی را بدانیم و از طرف دیگر جملات $V_{xc}(r)$ ، $V_H(r)$ و $V_{ext}(r)$ در هامیلتونی به چگالی ابر الکترونی و در نتیجه به $\varphi_i(r)$ ها وابستگی دارند لذا این معادلات بطور خودسازگار^۱ حل می شوند. به این معنی که در شروع محاسبات، باید با یک حدس اولیه، چگالی الکترونی انتخاب شود و از روی این حدس اولیه پتانسیل مؤثر (منظور مجموع پتانسیل های هارتری، پتانسیل خارجی و پتانسیل تبدالی همبستگی است) بدست آید. با حل معادله شرودینگر از پتانسیل مؤثر بدست آمده در مرحله قبل، انرژی و چگالی الکترونی جدیدی بدست می آید که با چگالی اولیه مقایسه می شود و در صورتی که چگالی بدست آمده با چگالی اولیه برابر باشد چرخه خودسازگار^۲ به پایان رسیده و معادله شرودینگر حل شده است. در صورتی که شرط اخیر برقرار نباشد، از چگالی الکترونی جدید بدست آمده پتانسیل مؤثر دیگری ساخته می شود و دوباره معادله شرودینگر با شرایط جدید حل می شود و این کار تا وقتی که چگالی الکترونی تا مقدار مورد نظر همگرا نشده باشد ادامه می یابد.

روش حل معادلات شرودینگر در هر چرخه خودسازگار نیز یکی دیگر از مراحل کار می باشد که در مورد آن توضیحاتی داده می شود. معادلات تک ذره‌ای کوهن - شم به صورت رابطه زیر بدست آمد:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \right] \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (3-36)$$

^۱ . Self-consistence

^۲ . Self-consistent iteration

در مورد اتم ها می توان معادله شرودینگر فوق را مستقیماً با روش های عددی حل کرد. اما در مورد بلورها لازم است که ابتدا تابع موج بر حسب تعدادی امواج پایه بسط داده شود و با این روش معادله شرودینگر اولیه را به دسته معادلات جبری تبدیل کرده و سپس با حل این دسته معادلات جبری ضرایب توابع پایه پیدا می شود. برای حل معادلات تک ذره سه رهیافت عمده به کار می رود که تفاوت آنها در انتخاب توابع پایه ای است که برای بسط تابع موج $\varphi_i(r)$ بکار گرفته می شود، که هر یک مزایا و معایب خود را دارند [۵۴].

ا) روش امواج تخت^۱ (PW) نظیر کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو^۲ که در این پایان نامه نیز از آن استفاده شده است.

ب) روش اوربیتال های اتمی جایگزیده، نظیر روش ترکیب خطی اوربیتال اتمی^۳. در این روش پایه ها بیشتر رفتار اتمی دارند و کاربرد عمده ای آن در شیمی است.

ج) روش کره های اتمی نظیر اوربیتال موفین - تین خطی^۴ و موج تخت افزون یافته خطی^۵ که در آن با در نظر گرفتن کره های اتمی فرضی (کره موفین - تین) و انتخاب اوربیتال اتمی به عنوان پایه درون کره ها و امواج تخت در خارج کره ها به حل مسأله می پردازد. کد محاسباتی Wien2k بر این روش استوار است. این روش تلفیقی از روش اول و دوم است که از دو نوع پایه استفاده می کند.

از آنجا که کد محاسباتی استفاده شده در این پایان نامه کوانتوم اسپرسو می باشد و توابع موج مورد استفاده در این کد بر حسب امواج تخت بسط داده می شوند لذا به طور مختصر این روش را توضیح می دهیم.

^۱ . Plane Wave (PW)

^۲ . Quantum Espresso

^۳ . Linear Combination of Atomic Orbitals (LCAO)

^۴ . Linearized Muffin-Tin Orbital (LMTO)

^۵ . Linearized Augmented Plane Waves (LAPW)

۳-۴-۱ امواج تخت

گفته شد که برای حل معادله شرودینگر الکترون های غیر برهمکنشی (کوهن - شم)، مهمترین گام انتخاب پایه مناسب جهت بسط تابع موج می باشد. هر چه توابع پایه با رفتار واقعی الکترون های داخل بلور سازگاری بیشتری داشته باشد حجم محاسبات بیشتر و نتایج محاسبات دقیق تر خواهد بود. اگر پتانسیل وارد بر الکترون در سرتاسر بلور ضعیف باشد بسط تابع موج الکترون بر حسب امواج تخت انتخاب مناسبی است چرا که در این حالت تابع موج الکترون نسبتاً هموار است و با ترکیب تعداد محدودی موج تخت می توان آن را ساخت. حتی اگر پتانسیل وارد بر الکترون در بعضی از نواحی قوی تر باشد می توان خواصی از بلور که به این نواحی چندان بستگی نداشته باشد را نیز با به کارگیری امواج تخت بررسی کرد. در چنین مواردی به جای استفاده از پتانسیل واقعی از شبه پتانسیل استفاده می شود [۶۵].

متقابلاً اگر بررسی رفتار الکترون هایی مورد علاقه باشد که در پتانسیل های قوی قرار دارند (نظیر الکترون های مغزی) در این حالت چون تغییرات تابع موج زیاد است لذا به کارگیری امواج تخت حجم محاسبات را شدیداً افزایش می دهد و مدل همبستگی قوی^۱ که اوربیتال های اتمی را به عنوان توابع پایه در نظر می گیرد انتخاب مناسب تری است.

باید توجه داشت که بسیاری از الکترون های ظرفیت رفتاری دارند که هیچ یک از دو مدل فوق برای آن مناسب نیست. به عبارت دیگر تابع موج این الکترون ها و پتانسیل وارد بر آنها در حوالی هسته شبیه اتم منزوی است و تقریباً کروی هستند اما در فواصل بین اتمها، پتانسیل و تابع موج هر دو هموارند، در این صورت امواج تخت متعامد^۲ یا امواج تخت افزون یافته^۳، امواج پایه ای مناسب تری برای مسأله ای مورد نظر می باشند.

^۱ . Strongly correlated model

^۲ . Orthogonal Plane Wave (OPW)

^۳ . Augmented Plane Wave (APW)

طبق قضیه بلوخ تابع موج الکترونی را بر حسب امواج تخت (صفحه‌ای) به صورت زیر بسط

می دهیم:

$$\psi_{n,k}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{n,k}(\vec{G}) e^{i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} \quad (37-3)$$

که در آن k بردار موج الکترون، n شماره نوارهایی که توسط الکترون اشغال شده است (چون تعداد نوارهای پر، محدود است لذا مقدار n عملاً کوچک است)، \vec{G} بردار شبکه وارون و \vec{k} برداری در منطقه اول بریلوئن است.

مقادیر مجاز \vec{k} از روی شرایط مرزی مسأله (فرضاً شرایط مرزی دوره‌ای) تعیین می شود. تعداد \vec{k} های مجاز مساوی تعداد نقاط شبکه بلور است که در یک بلور معمولی تعداد آن بسیار زیاد است. با توجه به بینهایت مقدار مجازی که برای \vec{k} وجود دارد به نظر می رسد که حجم محاسبات بسیار زیاد است، اما نکته مهم و کمک کننده بعد از انتخاب امواج تخت به عنوان پایه آن است که با تقریب خوبی (اگر تغییرات نوارهای انرژی بر حسب \vec{k} چشمگیر نباشد) می توان توابع موج مربوط به \vec{k} هایی که به یکدیگر نزدیک اند را یکسان در نظر گرفت. لذا به جای محاسبه به‌ازای جمیع مقادیر مجاز، می توان این توابع را تنها به‌ازای مقادیر محدودی از \vec{k} محاسبه کرد و برای محاسبه انرژی، ψ را حوالی هر \vec{k} یکسان در نظر گرفت.

انتخاب \vec{k} های مناسب در منطقه اول بریلوئن^۱ با استفاده از تقارن بلور در مقالات مختلف توضیح داده شده است و روش های چادی و کوهن^۲ و نیز منخورست - پک^۳ از معروفترین آنها است [۶۶]. در کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو، از روش منخورست - پک برای مش بندی^۴ منطقه اول بریلوئن استفاده می شود.

^۱ . K point sampling

^۲ . Chadi & Cohen

^۳ . Monkhorst & pack

^۴ . Mesh

۳-۴-۱-۱ انرژی قطع^۱

برای اینکه تعداد امواج تخت پایه در رابطه (۳-۳۷) محدود شود، از این نکته مهم استفاده می شود که ضرایب بسط یعنی $C_{n,k}$ برای صفحات با انرژی جنبشی زیاد $(\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2)$ ، کوچکتر از ضرایب نظیر برای صفحات با انرژی جنبشی کم است، لذا در عبارت (۳-۳۷) بجای آنکه جمع بندی روی تمامی مقادیر مجاز \vec{G} انجام شود، فقط جملاتی نگه داشته می شود که انرژی جنبشی آنها از یک حد معین، که انرژی قطع نامیده می شود، کمتر باشند. بنابراین با انتخاب حد بالای انرژی جنبشی امواج تخت، عملاً تعداد امواج تخت پایه را محدود کرده و حجم محاسبات کاهش می یابد:

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \leq E_{cut} \quad (3-38)$$

برای انتخاب مناسب انرژی قطع، E_{cut} ، معمولاً از یک مقدار اولیه شروع کرده و بتدریج مقدار آن افزایش داده می شود و در هر مرحله انرژی کل سیستم محاسبه می شود. هر جا که با افزایش بیشتر E_{cut} تغییرات انرژی کل سیستم خیلی کوچک شود، کمترین مقدار E_{cut} به عنوان انرژی قطع انتخاب می شود. باید توجه کرد که بهینه کردن تعداد \vec{k} ها و E_{cut} هم زمان انجام می شود. یعنی ابتدا تعداد \vec{k} ها را برای یک انرژی قطع بالا و ثابت بهینه کرده و بعد از آن، انرژی قطع از یک مقدار دلخواه برای \vec{k} های بهینه شده افزایش می یابد تا انرژی کل سیستم به ازای یک انرژی قطع شروع به همگرا شدن کند، بدین طریق انرژی قطع بهینه شده بدست می آید [۵۸].

مطلب آخر در اینجا مزایا و معایب امواج تخت به عنوان پایه برای بسط توابع موج الکترون ها است که بطور اجمالی به آن اشاره می شود.
مزایای این روش عبارتند از:

^۱. Cutoff energy

ا) بکارگیری آن ساده است. از آنجا که بلور یک سیستم تناوبی در نظر گرفته می شود و قضیه بلوخ برای آن بکار می رود لذا موج تخت کاملاً با شرایط مسئله سازگار است.

ب) موج تخت بایاس^۱ (جهت دار) نیست. به این معنا که وقتی اوربیتال های اتمی به عنوان پایه در نظر گرفته می شود به نوعی شباهت موج بلوری در سیستم با این اوربیتال ها که جهت گیری های متفاوتی در فضا دارند تقویت می شود، در حالیکه موج تخت هیچ جهت گیری خاصی ندارد. ج) وقتی از قضیه هلمن - فاینمن^۲ برای محاسبه نیروی وارد بر یون ها استفاده می شود، اگر موج تخت بکار برده باشیم، نیروی پولای^۳ که محاسبه آن مشکل است، ظاهر نخواهد شد.

با توجه به مزایای امواج تخت، معایبی هم در به کارگیری آنها مشاهده می شود که مهمترین آن حجم زیاد محاسبات است. بویژه اگر تغییرات تابع موج زیاد باشد (انرژی جنبشی الکترون ها قابل توجه باشد). برای رفع این مشکل بایستی از شبه پتانسیل^۴ استفاده کنیم. شبه پتانسیل تغییرات زیاد تابع موج را کاهش می دهد و حجم محاسبات را کم می کند. اصولاً بکارگیری موج تخت به عنوان پایه برای توابع موج الکترونی همواره با شبه پتانسیل همراه است.

۳-۵ شبه پتانسیل

همان گونه که گفته شد گرچه بکار بردن امواج تخت به عنوان پایه جهت بسط توابع موج در معادله شرودینگر تک ذره (نظیر معادلات کوهن - شم) مزایای زیادی دارد اما حجم زیاد محاسبات از عیوب آن می باشد. حال باید دید در چه مناطقی تابع موج الکترونی از تغییرات زیادی برخوردار است زیرا در این نواحی برای بسط تابع موج تعداد پایه های زیادی لازم است. معمول آن است که الکترون های درون بلور را به دو دسته الکترون های والانس و مغزی و فضای بلور را به دو ناحیه مغزی و بین

^۱ . Bias

^۲ . Hellmann-Feynman theorem

^۳ . pulay

^۴ . Pseudo potential

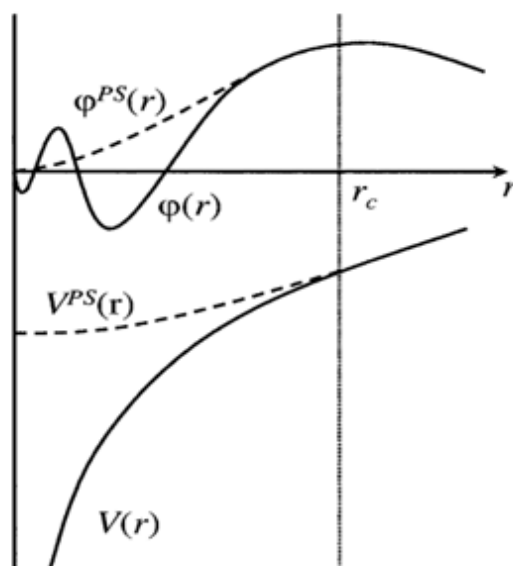
جایگاهی تقسیم می کنند. منظور از ناحیه مغزی مناطقی حوالی هر هسته است که با کرات فرضی محدود می شوند و ناحیه بین جایگاهی مناطق خارج از این کرات فرضی را در بر می گیرد.

الکترون های مغزی دارای توابع موج محدود به ناحیه مغزی می باشند که در همان ناحیه کوچک جایگزیده می باشند، در حالیکه الکترون های ظرفیت هم در ناحیه مغزی و هم در ناحیه بین جایگاهی گسترده شده اند. توابع موج الکترون های مغزی در سرتاسر ناحیه ی گسترش یافته خود، از تغییرات زیادی برخوردارند در حالیکه توابع موج الکترون های ظرفیت تنها در درون ناحیه مغزی تغییرات قابل توجهی دارند و در ناحیه بین جایگاهی نسبتاً هموار می باشند.

علت تغییرات زیاد توابع موج الکترونی (مغزی و ظرفیت) در درون ناحیه مغزی وجود توابع موج الکترونی متعدد در این ناحیه و لزوم رعایت متعامد بودن آنها (اصل طرد پائولی) است. بطور معادل می توان گفت چون انرژی پتانسیل الکترون ها در نواحی مغزی بسیار کم است (مقادیر منفی بزرگ) به ناچار انرژی جنبشی آنها زیاد خواهد بود و چون انرژی جنبشی با مشتق دوم تابع موج متناسب است لذا تغییرات تابع موج نیز زیاد خواهد بود. در نتیجه در ناحیه مغزی به تعداد زیادی امواج تخت برای بسط امواج الکترونی نیاز داریم. بنابراین می توان نتیجه گرفت که اگر امواج تخت را به عنوان پایه بکار ببریم عاملی که باعث افزایش حجم محاسبات می شود ناشی از تغییرات تابع موج الکترون ها (اعم از مغزی و ظرفیت) در ناحیه مغزی است.

با توجه به اینکه عمده خواص بلورها به پیوند بین اتم ها بستگی دارد و عامل اصلی این پیوند نیز توابع موج الکترون های ظرفیت در ناحیه بین جایگاهی (خارج از ناحیه مغزی) است. لذا توابع موج الکترون های درون ناحیه مغزی (اعم از مغزی و ظرفیت) از یک طرف حجم محاسبات را افزایش می دهند (به دلیل نواسانات زیادشان در ناحیه مغزی) و از طرف دیگر نقش چندانی در خواص بلور ها ندارند پس بهتر است که به طریقی آنها را در نظر نگرفت. نظریه شبه پتانسیل چنین کاری را انجام می دهد. در این نظریه از یک طرف الکترون های مغزی نادیده گرفته می شود و از طرف دیگر توابع

واقعی و پرنوسان الکترون های ظرفیت در درون مغزی با یک تابع مجازی (شبه تابع موج^۱) هموار جایگزین می شود. برای انجام این کار پتانسیل واقعی سیستم با یک پتانسیل مجازی کم عمق مطابق شکل (۱ - ۳) جایگزین می شود.



شکل (۱ - ۳): نمایی از جایگزینی تابع موج الکترونی واقعی و پتانسیل اصلی مغزی توسط شبه تابع موج $\varphi^{PS}(r)$ و

شبه پتانسیل $V^{PS}(r)$ [۶۵].

در اثر تعویض پتانسیل سیستم، هامیلتونی آن به هامیلتونی جدیدی تبدیل می شود اما باید آن را به گونه ای انتخاب کنیم که ویژه مقادیر انرژی را ثابت نگه دارد و منجر به تولید توابع موج هموارتری گردد. به دلیل اهمیت شبه پتانسیل در بررسی خواص بلورها، ارائه روشهای جدید تولید و بهینه سازی روش های موجود، از اهمیت زیادی برخوردار است.

۳-۵-۱ مراحل تولید شبه پتانسیل

معمولاً تولید شبه پتانسیل طی سه مرحله انجام می گیرد که به اختصار تشریح می شود: مرحله اول، حل معادلات کوهن - شم برای یک اتم منزوی و بدست آوردن ویژه توابع و ویژه مقادیر

^۱. Pseudo wave function

انرژی برای آن است. در این مرحله فرض می شود هامیلتونی تقارن کروی دارد و معادلات به روش خودسازگار حل می شوند. در واقع معادله شرودینگر شعاعی به صورت خودسازگار حل می شود. طبیعی است که برای حل این معادلات باید نوع تقریب هایی که برای انرژی تبادل همبستگی استفاده می شود LDA و GGA مشخص شود، و در مرحله بکار بردن این شبه پتانسیل ها نیز باید همین تقریب ها اعمال شوند. در مورد اعمال آثارنسبیتی نیز چنین است اگر اتم مورد مطالعه سنگین باشد نیاز است آثارنسبیتی و یا حتی بر همکنش اسپین - مدار در نظر گرفته شود.

در مرحله دوم با استفاده از نتایج مرحله اول، شبه تابع موج و شبه پتانسیل اتمی ساخته می شود. هدف در این مرحله ساختن شبه تابع موج اتمی (شبه اوربیتال) است که هموار و بدون گره باشند، و در ضمن در خارج ناحیه مغزی نیز بر تابع موج واقعی منطبق باشد. راه های مختلفی برای این کار وجود دارد که عمدتاً به دو دسته تقسیم می شوند:

الف) شبه پتانسیل های نرم - پایسه^۱ (NC - PP)

چون این شبه پتانسیل یک شبه پتانسیل ابتدا به ساکن می باشد (به شبه پتانسیل هایی که از روی نتایج تجربی بدست نمی آید بلکه بر اساس اصول اولیه مکانیک کوانتوم ساخته می شوند ابتدا به ساکن می گویند) لذا کاربرد آنها آسان تر بوده و دقیق تر و قابل تبدیل تر هستند. شبه پتانسیل نرم - پایسته باید از شرایط زیر تبعیت کند:

أ) تابع موج و شبه تابع موج و نیز پتانسیل و شبه پتانسیل در خارج ناحیه مغزی باید بر هم منطبق باشند.

ب) شبه پتانسیل علاوه بر بستگی به فاصله از مرکز یون به عدد کوانتومی اندازه حرکت زاویه ای الکترون نیز وابسته است (یعنی شبه پتانسیل غیر موضعی است).

^۱ . Norm conserving - pseudo potential

ج) مقدار بار درون ناحیه مغزی که با تابع موج و شبه تابع موج محاسبه می شود یکسان است (شرط پایستگی بار).

$$\int_0^{R_c} r^2 |\psi_l(r)|^2 dr = \int_0^{R_c} r^2 |\psi_l^{ps}(r)|^2 dr \quad (39 - 3)$$

د) پراش امواج در اثر وجود ناحیه مغزی برای پتانسیل 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^۱ ناشی از پتانسیل 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 و شبه تابع موج در R_c برابر باشند. که R_c شعاع ناحیه مغزی است:

$$\frac{d}{dr} \ln \psi_l^{ps}(\varepsilon, r)|_{r=R_c} = \frac{d}{dr} \ln \psi_l(\varepsilon, r)|_{r=R_c} \quad (40 - 3)$$

البته می توان نشان داد که شرط پایستگی بار و مساوی بودن تغییر فاز امواج مستقل از هم نیستند بلکه وجود یکی دیگری را نیز ارضاء خواهد کرد.

ب) شبه پتانسیل فوق نرم^۲ (US - PP)

از اهداف تولید این چنین شبه پتانسیلی، ایجاد شبه پتانسیل هایی است که تا حد امکان هموار باشند و در عین حال دقیق بمانند. در محاسبات موج تخت، توابع موج ظرفیت در مؤلفه های فوریه بسط داده می شوند و هزینه محاسبات (حجم و دقت محاسبات) به شکل توانی از مؤلفه های فوریه می باشد. بنابراین مفهوم بیشترین همواری، رسیدن به کمترین فضای فوریه مورد نیاز برای توصیف ویژگی های ظرفیتی تا دقت مورد نیاز است. پتانسیل های نرم - پایسته معمولاً به دقت مورد نظر می رسند اما تا حدودی همواری آنها از بین می رود. راه مرسوم برای رسیدن به همواری بیشتر تولید شبه پتانسیل های فوق نرم (فوق هموار) است. در این نوع شبه پتانسیل فرض پایستگی بار برای شبه

^۱ . Phase shift

^۲ . Ultrasoft - pseudo potential

پتانسیل حذف می شود. تفاوت بار ایجاد شده داخل مغزی توسط تابع موج واقعی و شبه تابع موج به صورت زیر است:

$$\Delta Q_{s,s'} = \int_0^{R_c} dr \Delta Q_{s,s'}(r) \quad (3-41)$$

که در این رابطه $\Delta Q_{s,s'}(r)$ به صورت زیر می باشد:

$$\Delta Q_{s,s'}(r) = \phi_s^*(r)\phi_{s'}(r) - \tilde{\phi}_s^*(r)\tilde{\phi}_{s'}(r) \quad (3-42)$$

در رابطه بالا $\phi(r)$ توابع موج تمام الکترونی و $\tilde{\phi}(r)$ شبه توابع موج (تابع موج فوق نرم) است [۵۴].

۳-۵-۲ واپوشانی^۱ شبه پتانسیل

مرحله سوم و نهایی در تولید شبه پتانسیل، واپوشانی و آزمون آن است. از آنجا که محاسبات انجام شده در تولید شبه پتانسیل ابتدا به ساکن روی اتم منزوی انجام می گیرد لذا نمی توان آن را برای محاسبات بلوری به کار برد زیرا پتانسیل یک اتم منزوی با پتانسیل اتم واقع در بلور یکسان نیست. بنابراین لازم است جمله‌ای که باعث اختلاف بین پتانسیل اتم منزوی با پتانسیل اتم واقع در بلور می شود حذف گردد. این عمل را واپوشانی شبه پتانسیل می گویند. حاصل این کار شبه پتانسیلی است که می توان در کلیه محاسبات بلوری (با هر ساختاری) مورد استفاده قرار گیرد (شبه پتانسیل واپوشیده شده) [۵۴].

اختلاف میان پتانسیل یک اتم منزوی و پتانسیل اتم واقع در بلور ناشی از تفاوت در توزیع ابر الکترونی آنهاست. از آنجا که پتانسیل های تبدالی - همبستگی و هارتری به چگالی ابر الکترونی وابسته اند، بنابراین باید سهم این دو بخش را از شبه پتانسیل تولید شده کم کنیم [۵۴]:

$$V_l(r) = V_{l,total}(r) - \{V_H[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)]\}_{free\ atom} \quad (3-43)$$

^۱. Unscreening

که در این رابطه $\rho(r)$ چگالی بار ناشی از الکترون های مغزی و ظرفیت است. V_H پتانسیل هارتری، V_{xc} پتانسیل تبدالی - همبستگی، $V_l(r)$ شبه پتانسیل واپوشیده شده و $V_{l,total}(r)$ شبه پتانسیل تمام اتمی است. رابطه اخیر را به صورت زیر نیز می توان نوشت:

$$V_l(r) = V_{l,total}(r) - \{V_{xc}[\rho_{cor}(r) + \rho_{val}(r)] + V_H[\rho_{cor}(r) + \rho_{val}(r)]\}_{free\ atom} \quad (3-44)$$

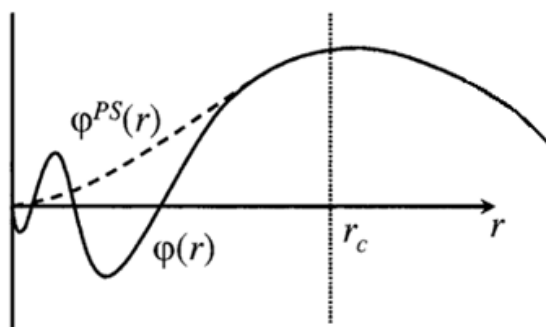
$\rho_{cor}(r)$ چگالی ابر الکترونی مغزی در نقطه r و $\rho_{val}(r)$ چگالی ابر الکترونی مربوط به الکترون های ظرفیت در نقطه r است.

تغییر بار الکترونی اتم منزوی نسبت به اتم واقع در بلور عمدتاً ناشی از الکترون های ظرفیت است. لذا لازم است فقط سهم پتانسیل های تبدالی - همبستگی و هارتری الکترون های ظرفیت را از رابطه بالا حذف نماییم.

$$V_{l,total}(r) - \{V_{xc}[\rho_{val}(r)] + V_H[\rho_{val}(r)]\} \quad (3-45)$$

در انتها توجه می کنیم که یک پتانسیل مناسب باید دو ویژگی داشته باشد؛ اولاً انتقال پذیر باشد^۱ و ثانیاً کم عمق^۲ (هموار) باشد که بتواند حجم محاسبات را کاهش دهد. غالباً این دو شرط در تقابل با یکدیگر می باشند و انتخاب حالت بهینه، هنر متخصصین امر است. انتقال پذیری به آن معناست که شبه پتانسیل ساخته شده برای یک اتم در محیط های گوناگون قابل بکارگیری باشد. از عواملی که در انتقال پذیری مؤثر است انتخاب شعاع مغزی r_c است. همانگونه که در شکل (۳-۲) نیز مشخص است، r_c معمولاً در حوالی بیرونی ترین بیشینه تابع موج اصلی انتخاب می شود [۵۴].

^۱. Transferable
^۲. Low deep



شکل (۳ - ۲): نمای از تابع موج واقعی (خط پر) و شبه تابع موج (خط چین). همان گونه که مشاهده می شود شعاع ناحیه مغزی در حوالی بیرونی ترین بیشینه تابع موج اصلی قرار گرفته است [۶۵].

هر چه r_c کوچکتر انتخاب شود شبه پتانسیل دقیق تر و احتمال انتقال پذیری بیشتر است، اما حجم محاسبات نیز بیشتر خواهد شد زیرا در فضای کمتری از شبه پتانسیل استفاده می شود. اما هر چه r_c بزرگتر باشد حجم محاسبات کمتر و لیکن دقت آن نیز کمتر خواهد بود. یکی از راه های آزمون میزان انتقال پذیری شبه پتانسیل آن است که نتایج حاصل از شبه پتانسیل تولید شده و پتانسیل واقعی اتمی را برای پیکر بندی های الکترونی متفاوت (نسبت به پیکربندی اولیه) که برای تولید شبه پتانسیل بکار رفته است، با هم مقایسه نماییم. به عنوان مثال انرژی کل اتمی را در دو حالت شبه پتانسیل و تمام اتمی محاسبه و با یکدیگر مقایسه کنیم. اگر تفاوت دو حالت حدود $0.001 Ry \sim$ باشد شبه پتانسیل بکار رفته بسیار خوب است و تفاوت در حدود $0.01 Ry \sim$ نیز قابل قبول است اما زیاد بودن اختلاف انرژی از مقدار اخیر به معنی نامناسب بودن شبه پتانسیل انتخاب شده است. معیار متعارف دیگر آن است که مشتق لگاریتمی تابع موج و شبه تابع موج را در محدوده ای از انرژی که در حدود ویژه مقادیر انرژی الکترون ها است با هم مقایسه نماییم. میزان انطباق پذیری آنها معیاری از مرغوبیت شبه پتانسیل است [۶۸].

نهایتاً آزمون حالت جامد، قبل از شروع یک محاسبه جدی لازمه کار است. یعنی شبه پتانسیل ساخته شده را برای بلور بکار می بریم و خواصی که مقادیر آنها را از قبل می دانیم (نظیر پارامتر تعادلی شبکه یا طول پیوند ...) محاسبه و با تجربه مقایسه نماییم.

شبه پتانسیل های مختلف با فرمت های متفاوت در پایگاه های اینترنتی مختلفی قرار دارند و می توان از آنها برای محاسبات استفاده کرد، اما مواردی نیز وجود دارد که ما خود نیازمند به تولید آنها هستیم. شبه پتانسیل هایی که ما در این پایان نامه استفاده کرده ایم از سایت pwscf استخراج شده است [۶۹].

فصل چهارم

بررسی خواص ساختاری و الکترونی نیمرساناهای خالص GaN و AlN

۴-۱-۱ آشنایی مقدماتی با کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو

۴-۱-۱-۱ قابلیت های زیر برنامه های کوانتوم اسپرسو

۴-۱-۲ قابلیت های زیر برنامه $PWscf$

۴-۱-۲-۱ محاسبات حالت پایه با استفاده از نظریه تابعی چگالی

۴-۱-۲-۲ بررسی ویژگی های پاسخ سیستم با استفاده از نظریه اختلالی تابعی چگالی

۴-۱-۲-۳ محاسبات دینامیک مولکولی ابتدا به ساکن

۴-۲ بررسی خواص ساختاری و الکترونی GaN و AlN

۴-۲-۱ بهینه سازی پارامترهای ورودی

۴-۲-۱-۱ بهینه سازی انرژی قطع

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

۴-۲-۲ محاسبه پارامتر تعادلی شبکه

۴-۲-۳ محاسبه ساختار نواری

۴-۲-۴ محاسبه چگالی حالات

۴-۱ آشنایی مقدماتی با کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو^۱

در این فصل قبل از این که به بحث در مورد کمیت های محاسبه شده و نتایج بدست آمده پرداخته شود کد محاسباتی را که در این تحقیق از آن استفاده شده است، معرفی می کنیم. کد اسپرسو (Espresso) از حروف اول عبارت زیر، به معنای بسته منبع باز برای تحقیق در ساختار الکترونی، شبیه سازی و بهینه سازی، تشکیل یافته است:

opEn Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation and Optimization

که این اسم برگرفته از نام نوعی قهوهی ایتالیایی است. کوانتوم اسپرسو یک نرم افزار شبه سیستم عامل کامپیوتری، مرکب از کدهای کامپیوتری است. این نرم افزار برای محاسبات ساختار الکترونی، بهینه سازی و شبیه سازی مواد در مقیاس نانو مناسب می باشد. همانگونه که اشاره شد، نرم افزار مذکور یک کد منبع - باز است و از سه زیر برنامه کامپیوتری تشکیل شده است که هر سه بر پایه نظریه تابعی چگالی استوار می باشند که در آن توابع موج برای حل معادلات تک ذره بر حسب امواج تخت بسط داده شده اند [۶۹]. همچنین در هر سه برنامه از شبه پتانسیل استفاده شده است (نرم - پایسته، فوق - هموار و امواج تصویری افزوده شده).

نام این سه زیر برنامه عبارتند از:

۱. PWscf : Plane Wave Self Consistent Field.
۲. FPMD : First Principles Molecular Dynamics.
۳. CP : Car-Parrinello.

ورودی و خروجی این سه زیر برنامه شباهت زیادی به یکدیگر دارند و به عبارت دیگر این سه زیر برنامه با یکدیگر سازگارند.

^۱ . Quantum Espresso

^۲ . Projector Augmented Waves

۴-۱-۱ توانایی های زیر برنامه های کوانتوم اسپرسو

این زیر برنامه ها در محیط های لینوکس^۱ و مکینتاش^۲ کار می کنند، به صورت سری و موازی قابل اجرا هستند، دارای تقریب های LDA، LSDA^۳ و GGA می باشند و برای سیستم های همبسته ی قوی دارای تقریب LDA+U می باشند.

۴-۱-۲ توانایی های زیر برنامه ی PWscf

۴-۱-۲-۱ محاسبات حالت پایه با استفاده از نظریه تابعی چگالی

ا) محاسبه ی خودسازگار انرژی کل سیستم، ویژه توابع و ویژه مقادیر کوهن - شم.
 ب) محاسبه نیروی وارد بر هر اتم با استفاده از قضیه هلمن - فاینمن^۴ و تنش^۵ وارد بر دیواره های سلول واحد.

ج) محاسبه قطبیدگی ماکروسکوپیک از طریق فاز بری^۶.

د) تولید شبه پتانسیل های نرم - پایسته، فوق - هموار و امواج تصویری افزوده شده.

ه) برهمکنش اسپین مدار و مغناطش غیرهم خط.

و) محاسبه پارامتر هابارد U^۷.

۴-۱-۲-۲ بررسی ویژگی های پاسخ با استفاده از نظریه اختلالی تابعی چگالی^۸

ا) محاسبه فرکانس فونون ها و ویژه بردارها در هر بردار موج.

ب) محاسبه پراکندگی فونون ها و ثابت نیروی درون اتمی در فضای واقعی.

ج) محاسبه بار موثر و تانسور دی الکتریک.

^۱ . Linux

^۲ . Macintosh

^۳ . Local Spin Density Approximation

^۴ . Helman-Feynman theorem

^۵ . Stress

^۶ . Berry's phase polarization

^۷ . Hubbard parameter U

^۸ . Density functional perturbation theory

د) محاسبه ضرایب برهمکنش الکترون - فونون در فلزات.

ه) محاسبه سطح مقطع رامان و فرو سرخ^۱.

۴-۱-۲-۳ محاسبات دینامیک مولکولی ابتدا به ساکن^۲

أ) دینامیک مولکولی کار-پارینلو^۳.

ب) دینامیک میکروکانونیک^۴.

ج) دینامیک کانونیک^۵.

د) دینامیک مولکولی بر روی سطح حالت پایه بورن اپنهایمر، به همراه تغییر دیواره‌های سلول واحد.

دینامیک مولکولی بورن اپنهایمر با دینامیک مولکولی کارپارینلو که در دو برنامه موسوم به

CP و FPMD وجود دارد متفاوت است. در دینامیک مولکولی بورن اپنهایمر ابتدا اتم‌ها در یک

مکان دلخواه، ساکن در نظر گرفته می‌شوند و ابر الکترونی با استفاده از نظریه تابعی چگالی به

حالت پایه می‌رسد و با استفاده از قضیه هلمن - فاینمن نیروی وارد بر اتم‌ها محاسبه می‌شود

و دوباره اتم‌ها برای یک گام زمانی بوسیله الگوریتم ورله^۶ جابجا می‌شوند. در مکان جدید گرچه

گرچه اتم‌ها دارای سرعت غیر صفر هستند اما فرض می‌شود برای لحظه‌ای ساکن می‌مانند و

در این مدت دوباره ابر الکترونی همگرا و نیروی هلمن - فاینمن محاسبه می‌شود و این روند تا

جایی که نیرو به کمترین مقدار خود برسد ادامه پیدا می‌کند [۵۳].

زیر برنامه PWscf خود شامل یک سری کدهای محاسباتی دیگر می‌باشد که برای استخراج

خواص بلور بایستی هر یک از آنها را به ترتیبی مشخص اجرا کرد. بعضی از این کدها عبارتند از:

أ) pw.x: کد محاسباتی برای تعیین انرژی کل حالت پایه سیستم، ویژه توابع و...

^۱ . Infrared and (non-resonant) Raman cross-sections

^۲ . Ab-initio Molecular Dynamics (ab-initio MD)

^۳ . Car-Parrinello molecular dynamics

^۴ . Microcanonical dynamics

^۵ . Canonical dynamics

^۶ . Verlet algorithm

ب) band.x: کد محاسباتی مربوط به محاسبه ساختار نواری.

ج) dos.x: کد مربوط به محاسبه چگالی حالات سیستم.

د) projwFc.x: کد مربوط به محاسبه چگالی حالات جزئی اوربیتال های اتمی.

ه) pp.x: کد مربوط به پردازش داده های حاصل از محاسبات خودسازگار و غیرخودسازگار^۱ که از کدهای محاسباتی pw.x و dos.x بدست می آیند.

هر یک از این برنامه ها نیازمند یک فایل ورودی می باشند. این فایل ورودی در واقع تمام مشخصات سیستم، نوع محاسبات مورد نظر و همچنین نوع شبه پتانسیل مورد استفاده را معین می کند. نمونه ای از یک فایل ورودی در پیوست الف آورده شده است که در ادامه در مورد هر یک از قسمت های آن توضیحاتی ارائه می گردد. هر فایل ورودی از چند لیست ورودی^۲ و چند کارت^۳ تشکیل شده است:

با توجه به پیوست الف، به طور کلی لیست ورودی از قسمت های زیر تشکیل می شود:

أ) **&control**: این لیست اجباری است و حتماً باید در فایل ورودی تمام زیر برنامه های معرفی شده مشخص شود. این لیست عموماً شامل موارد زیر می باشد:

i. calculation, نوع محاسبات مانند خودسازگار بودن یا نبودن، محاسبات ساختار نواری، محاسبات دینامیک ملکولی را مشخص می کند. با استفاده از توضیحات مندرج در فایل ورودی Pw.x که در مسیر Doc قرار دارد نوع محاسبات را می توان مشخص کرد. در صورتی که نوع محاسبات تعیین نگردد برنامه به طور پیش فرض محاسبات خودسازگار (scf) را انتخاب می کند.

ii. restart_mode, نحوه ی شروع چرخه خودسازگار را معین می کند. برای مثال اگر from_scratch انتخاب شود، محاسبات از چگالی و توابع موج اتمی شروع می شود. یعنی برنامه به طور خودکار چگالی اولیه را با استفاده از بر هم نهی چگالی های اتمی تولید کرده و وارد محاسبات خودسازگار

^۱ . Non-conserving

^۲ . Namelist

^۳ . Cart

می کند. اگر در سطر (i) به جای scf از nscf (غیر خودسازگار) استفاده شود در سطر (ii) می توان برای سرعت دادن به محاسبات، به جای from_scratch از عبارت restart استفاده کرد. در واقع این بدان معناست که برنامه محاسبات را از ابتدا شروع نمی کند بلکه از چگالی همگرا شده که قبلاً در مرحله scf محاسبه و در مسیر خاصی ذخیره شده است، استفاده می کند و در نتیجه محاسبات با سرعت بیشتری انجام می شود.

iii. pseudo_dir، در این سطر مسیر فایلی که در آن شبه پتانسیل اتم های مورد نظر در سیستم قرار گرفته است، مشخص می شود.

iv. prefix، در این سطر پسوند تمامی فایل های خروجی مشخص می شود. خروجی شامل چگالی، پتانسل، توابع موج و ... می باشد. باید توجه شود که اگر محاسبات مربوط به ساختار نواری و چگالی حالات سیستم است باید این پسوند تا آخر ثابت بماند. لازم به یادآوری است که خروجی های برنامه با پسوند مذکور در مسیری که در سطر (v) مشخص شده است ذخیره می شود.

v. outdir، در این سطر مسیر فایلی که قرار است نتایج و خروجی برنامه در آنجا ذخیره شود مشخص می شود.

ب) &system: در این لیست ورودی مشخصات سیستم، تعداد و نوع شبکه براوه، تعداد و نوع اتم های موجود در سیستم، حالت مغناطیسی سیستم و ... مشخص می شود. این لیست شامل موارد ذیل است:

i. brav، در این سطر نوع ساختار شبکه سیستم مورد مطالعه تعیین می شود. مثلاً در فایل مورد نظر عدد ۴ وارد شده که معرف یک ساختار هگزاگونال است.

ii. پارامترهای شبکه را مشخص می کند. برای مثال در شبکه fcc فقط مقدار (1) celldm باید تعیین شود. برای اطلاع بیشتر به فایل ورودی pw.x مراجعه شود.

iii. nat، در این سطر تعداد اتم های موجود در سلول واحد^۱ تعیین می شود.

^۱. Unit cell

iv. ntyp. در این سطر تعداد انواع اتم های موجود در سیستم مشخص می شود. در حالت کلی تعداد اتم ها، متناظر با یک اتم در جدول تناوبی است و بنابراین تعداد انواع اتم ها برابر اتم های مختلف موجود در سیستم می باشد. باید توجه شود که در برخی موارد نظیر بعضی سیستم های مغناطیسی (عمدتاً پادفرومغناطیسی) دو یا چند نوع مختلف از یک اتم می تواند در سیستم وجود داشته باشد که حتی شبه پتانسیل برای آنها نیز تکرار می شود.

v. ecutwfc. در این سطر انرژی قطع برای بسط تابع موج بر حسب امواج تخت تعیین می شود.

ج) **&electron**: این لیست ورودی اختیاری است و مشخصات اجرای خودسازگار مانند تعداد چرخه ها^۱، دقت همگرایی (i)، نحوه ی قطری سازی و ... را مشخص می کند و در صورتی که تنظیم نشود توسط کد محاسباتی به طور پیش فرض، مشخصات اجرای خودسازگار، انتخاب می شود.

علاوه بر لیست های ورودی معرفی شده، فایل ورودی شامل چندین کارت نیز می باشد که مطابق با پیوست الف عبارتند از:

د) کارت **ATOMIC_SPECIES**، که شامل مشخصات اتم های ساختار مورد بررسی مثل نماد اتم، جرم اتمی و شبه پتانسیل آن است.

ه) کارت **ATOMIC_POSITIONS**، که مکان اتم ها در یاخته قراردادی را تعیین می کند. در این سطر مکان اتم ها را به چهار صورت می توان تعیین کرد که برای نمونه به دو مورد اشاره می شود:

i. **alat**: بر حسب واحد پارامتر شبکه a یا همان $cell\ dm(1)$ سنجیده می شود، یعنی X, Y, Z نسبت به پارامتر شبکه a سنجیده می شود.

ii. **crystal**: در این حالت مکان اتمها بر حسب بردارهای پایه a, b, c تعیین می گردد.

و) کارت **K_POINTS**، نحوه ی تقسیم بندی (مش بندی) منطقه اول بریلوئن را مشخص می کند. این تقسیم بندی به چهار صورت انجام می شود:

^۱. Iteration

i. tpiba : در این انتخاب k ها بر حسب واحد $2\pi/a$ که a همان $\text{cell dm}(1)$ است مشخص می شوند.

این k ها کل منطقه اول بریلوئن را می پوشانند.

ii. automatic : در این حالت کد محاسباتی به طور خودکار یک ناحیه یکنواخت از k ها را انتخاب

می کند.

iii. crystal : در این انتخاب، کد k ها را بر حسب مختصات کریستالی انتخاب می کند.

iv. gama : فقط از $k=0$ استفاده می کند.

۴-۲ بررسی خواص ساختاری و الکترونی GaN و AlN

مقدمه

همانگونه که قبلاً بیان شد، اندازه گاف نواری به عنوان یک پارامتر تعیین کننده در بزرگی دمای کوری ترکیبات DMS شناخته می شود (شکل ۱-۱). بنابراین با توجه به بزرگی گاف نواری دو نیمرسانای AlN و GaN، مطالعات انجام شده در این پایان نامه روی این دو نیمرسانای با گاف نواری پهن متمرکز شده است.

در ابتدا خواص الکتریکی و ساختاری این دو نیمرسانای خالص مورد بررسی قرار گرفته اند و نتایج حاصل با سایر مقادیر تجربی و نظری گزارش شده، مقایسه شده است.

۴-۲-۱ بهینه سازی پارامترهای ورودی مورد نیاز برای انجام محاسبات

با توجه به توضیحات ارائه شده در ابتدای فصل و همچنین انتخاب روش شبه پتانسیل و امواج تخت برای انجام محاسبات، باید به چند نکته در اجرای محاسبات توجه کنیم:

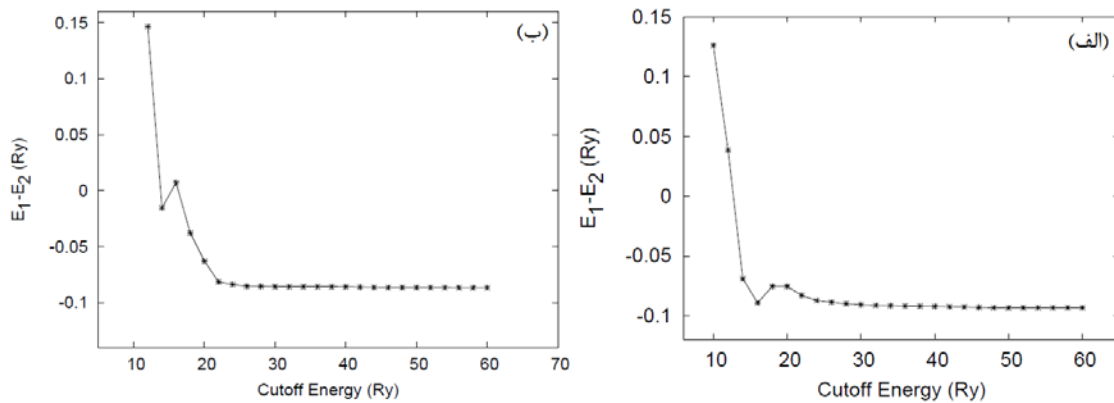
در مرحله نخست انتخاب شبه پتانسیل مناسب برای انجام محاسبات می باشد که از مهمترین مراحل انجام کار است. زیرا اندازه گاف، شکل ساختار نواری و پارامتر تعادلی شبکه به شدت به انتخاب شبه پتانسیل وابسته است. در این انتخاب باید توجه داشت که شبه پتانسیل های بکار رفته برای اتمهای

یک ترکیب دارای تقریب یکسانی در جمله تبدالی همبستگی باشند. یکی از معیارهای مناسب برای انتخاب شبه پتانسیل نزدیک بودن خواص فیزیکی محاسبه شده، نظیر پارامتر تعادلی شبکه، با مقادیر تجربی می باشد. شبه پتانسیل های مورد استفاده در این تحقیق همگی از نوع شبه پتانسیل فوق - هموار می باشند و تقریب بکار رفته در آن برای جمله تبدالی - همبستگی از نوع GGA می باشد که توسط پردو، بورک، انزرفوف^۱، ارائه شده است که معمولاً این شبه پتانسیل را به اسم PBE می شناسند [۶۰].

۴-۲-۱- بهینه سازی انرژی قطع

گام دوم در انجام محاسبات، بهینه کردن انرژی قطع برای محدود کردن ضرایب بسط امواج تخت می باشد. برای بهینه کردن این پارامتر از این نکته استفاده می کنیم که چون ضرایب بسط برای امواج تخت با انرژی جنبشی بالا به تدریج کاهش می یابند، بنابراین می توان این ضرایب را برای صفحاتی که انرژی آنها از یک مقدار حدی، که اصطلاحاً انرژی قطع نامیده می شود، بیشتر می شود صفر در نظر گرفت و تنها جملاتی را نگه داشت که انرژی جنبشی آنها از انرژی قطع پایین تر است. بنابراین با این کار تعداد توابع پایه محدود می شود و حجم محاسبات کاهش می یابد. به منظور یافتن انرژی قطع بهینه، به ازای یک تعداد نقاط k معین، محاسبات خودسازگار برای انرژی های قطع متفاوت انجام میگیرد و میزان همگرایی انرژی کل هر یاخته بر حسب انرژی قطع بررسی می شود. مقدار انرژی قطع بهینه شده برای انجام محاسبات خودسازگار و غیرخودسازگار در این تحقیق برای GaN و AlN به ترتیب 30 Ry و 28 Ry بدست آمد و انرژی قطع برای محاسبه چگالی بار الکترونی برای AlN، 300 Ry و برای GaN، 280 Ry انتخاب شده است. شکل (۴-۱) مقادیر بهینه ی انرژی قطع را برای GaN و AlN نشان می دهد. میزان همگرایی انرژی یاخته از مرتبه 10^{-8} Ry انتخاب شده است.

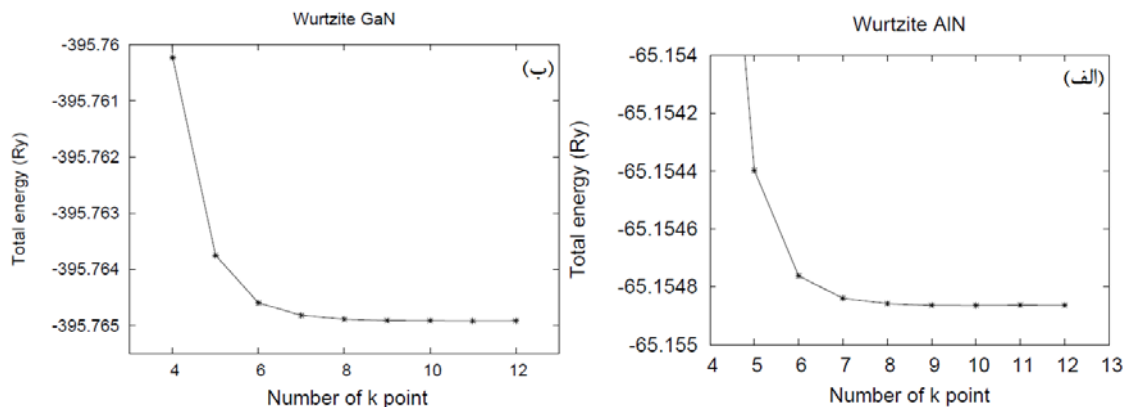
^۱ . Perdew , Burke , Enzerhof (PBE)



شکل (۴ - ۱): بهینه‌ی انرژی قطع برای الف) AlN و ب) GaN.

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

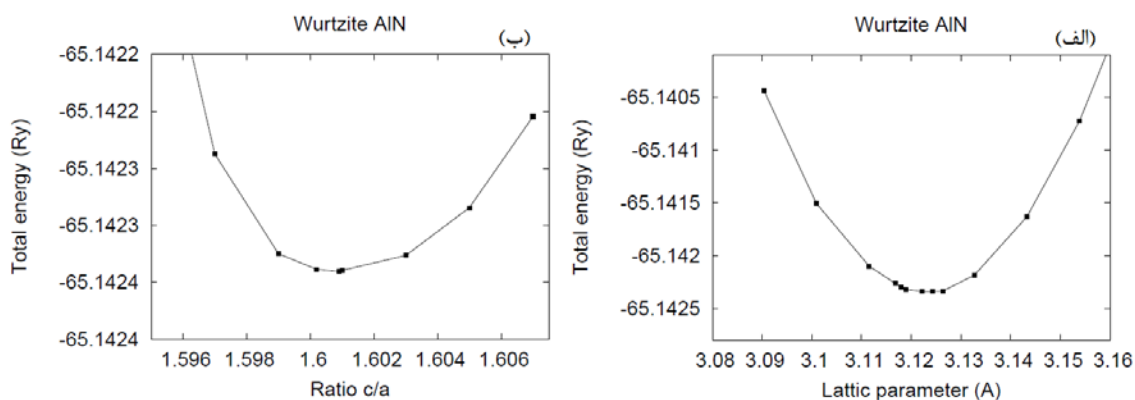
بعد از بهینه کردن انرژی قطع، گام آخر بهینه سازی تعداد نقاط k در هر راستا در فضای وارون به منظور مش بندی این ناحیه است. مش بندی ناحیه بریلوئن توسط روش منخورست - پک انجام شده است [۶۶]. برای بهینه کردن تعداد نقاط k ، به ازای یک انرژی قطع بهینه شده و ثابت، با افزایش تعداد نقاط k در هر راستا در منطقه اول بریلوئن، انرژی یاخته را بدست می آوریم و میزان همگرایی انرژی کل یاخته را بررسی می کنیم. شکل (۴ - ۲) میزان همگرایی انرژی کل سیستم را نشان می دهد. برای انجام محاسبات خودسازگار و غیر خودسازگار در حالتی که نیمرسانای مورد نظر خالص است تعداد نقاط k بهینه شده در هر راستا ۸ می باشد. برای انجام محاسبات به منظور بررسی خواص مغناطیسی نیمرساناهای آرایش یافته و با توجه به درصد ناخالصی، ناحیه بریلوئن را با تعداد نقاط k کمتری مش بندی کنیم. مش بندی منطقه بریلوئن برای ابر شبکه ۶۴ اتمی با یک تقسیم بندی $4 \times 4 \times 4$ انجام شده است.



شکل (۴ - ۲): بهینه‌ی تعداد نقاط k در هر راستا در فضای وارون برای الف) AlN و ب) GaN.

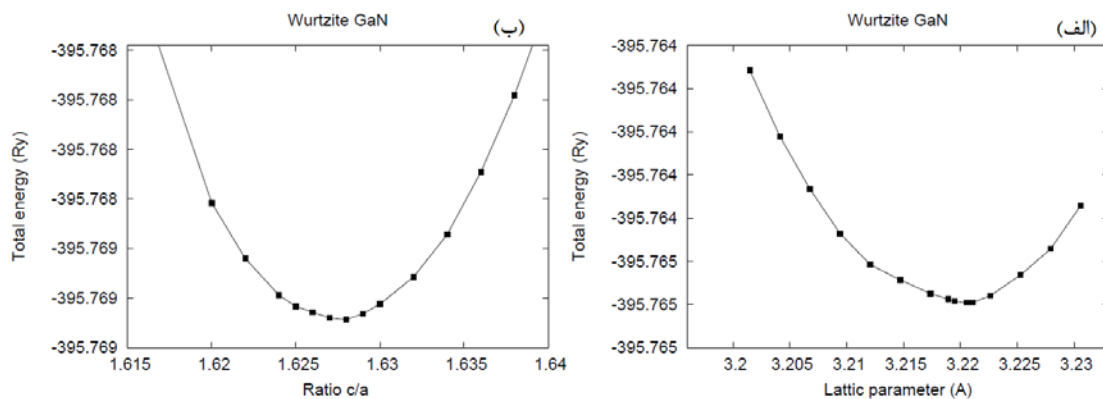
۴-۲-۲ محاسبه پارامتر تعادلی شبکه

بعد از بهینه سازی پارامترهای مورد نیاز برای انجام محاسبات، اولین کمیتی فیزیکی که قابل استخراج است و مقدار آن برای انجام مراحل بعدی محاسبات، مانند محاسبه ساختار نواری و چگالی حالات، ضروری است بهینه سازی ثابت شبکه (پارامتر تعادلی شبکه) می باشد. در واقع این کمیت معیاری برای تأیید مناسب بودن شبه پتانسیل های به کار رفته در محاسبات می باشد. برای بهینه سازی ثابت شبکه، با انتخاب پارامتر تعادلی شبکه آزمون در مقادیری نزدیک به پارامتر شبکه تجربی و تغییر آن، انرژی کل یاخته را بدست آورده و میزان همگرایی آن نسبت به ثابت شبکه (حجم) سنجیده می شود. در واقع حجمی که به ازای آن انرژی کل یاخته کمینه می شود به عنوان حجم بهینه شده در نظر گرفته می شود و از آنجا ثابت شبکه بدست می آید. با توجه به اینکه ساختار ورتسایت دارای دو پارامتر شبکه می باشد، در ابتدا یکی را ثابت در نظر گرفته و ثابت شبکه دیگر بهینه می شود و سپس مقدار بهینه شده در فایل ورودی قرار گرفته و پارامتر دیگر بهینه می شود. شکل (۴ - ۳) مقادیر بهینه ی ثابت شبکه a و نسبت c/a را برای ساختار ورتسایت AlN نشان می دهد. مقادیری که برای پارامتر تعادلی شبکه برای AlN بدست آمده است در توافق بسیار خوبی با مقادیر گزارش شده تجربی است (جدول ۴ - ۱).



شکل (۴-۳): الف) بهینه‌ی ثابت شبکه a و ب) بهینه‌ی نسبت c/a برای AlN.

به طور مشابه در شکل (۴-۴) مقادیر بهینه شده پارامترهای تعادلی شبکه a و نسبت c/a برای GaN مشاهده می‌شود. در جدول (۴-۱) نتایج این محاسبات و مقایسه آن با مقادیر تجربی و نظری ارائه شده است.



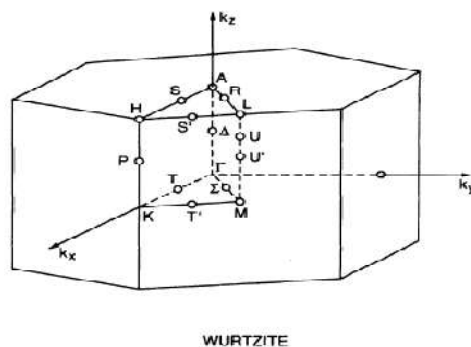
شکل (۴-۴): الف) بهینه‌ی ثابت شبکه a و ب) بهینه‌ی نسبت c/a برای GaN.

جدول (۴-۱): مقایسه مقادیر تجربی و تئوری ثابت های شبکه AlN و GaN با مقادیر بدست آمده در این تحقیق.

مراجع	AlN			GaN		
	a (Å)	c (Å)	c/a	a (Å)	c (Å)	c/a
محاسبات حاضر	۳/۱۲۲	۴/۹۹۸	۱/۶۰۰۹	۳/۲۱۷	۵/۲۳۷	۱/۶۲۸
مقادیر تجربی [۷۰]	۳/۱۱۲	۴/۹۸۲	۱/۶۰۰۸	۳/۱۹۰	۵/۱۸۹	۱/۶۲۶
روش PWPP [۷۱]	۳/۱۲۹	۴/۹۸۸	۱/۵۹۴	۳/۱۲۶	۵/۱۱۹	۱/۶۳۷
روش FPLMTO [۷۲]	۳/۰۷۲	۴/۹۰۴	۱/۵۹۴	----	----	----

۴-۲-۳ محاسبه ساختار نواری

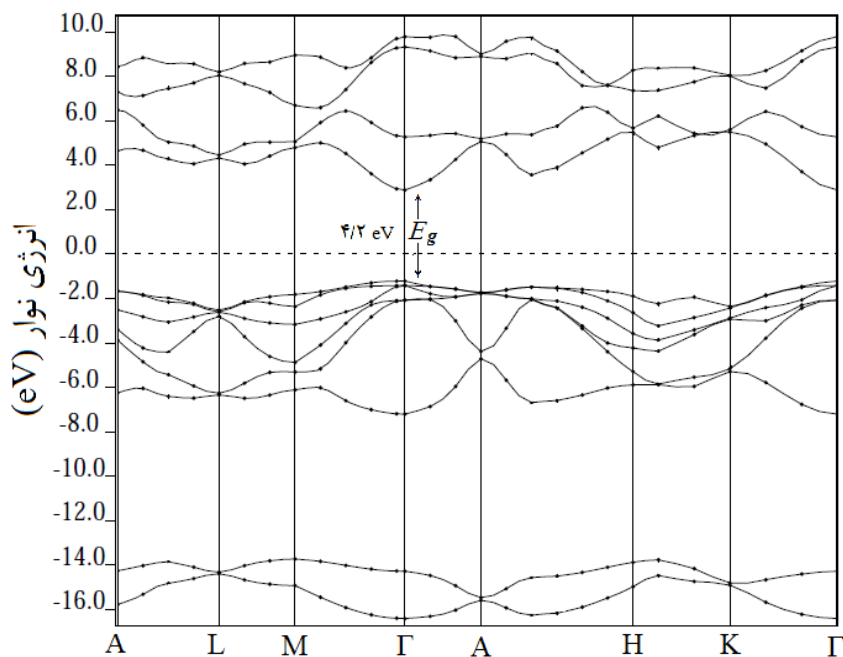
برای محاسبه ساختار نواری نیمرساناهای مذکور لازم است در ابتدا محاسبات خودسازگار انجام گیرد تا انرژی فرمی برای رسم ساختار نواری مشخص شود. نکته مهم بعد از انجام محاسبات خودسازگار، انتخاب مسیر مناسب انتگرال گیری در ناحیه کاهش ناپذیر بریلوئن^۲ برای محاسبه نواری های انرژی می باشد. در شکل (۴-۵) مسیر انتگرال گیری در فضای وارون برای محاسبات ساختار نواری ساختار ورتسایت مشخص شده که از این مسیر در محاسبات صورت گرفته برای رسم ساختار نواری استفاده شده است.



شکل (۴-۵): مسیر انتگرال گیری در منطقه اول بریلوئن برای محاسبات ساختار نواری ساختار ورتسایت.

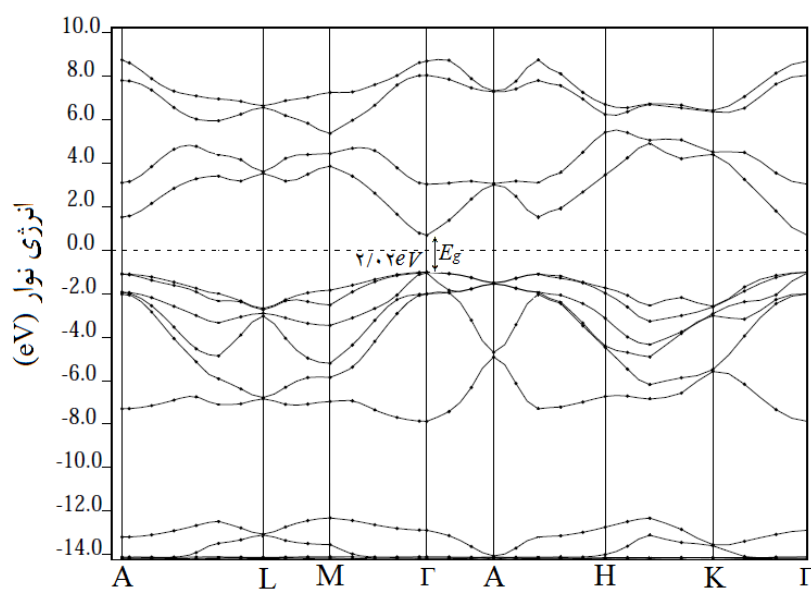
^۱ . Full Potential-Linear Muffin Tin Orbital (FP-LMTO)

^۲ . Irreducible Brillouin Zone



شکل (۴ - ۶): ساختار نواری نیمرسانای AlN.

بعد از استخراج داده‌های ضروری، ساختار نواری نمونه‌های مورد مطالعه توسط کد محاسباتی بدست آمده است. نتیجه محاسبات ساختار نواری برای دو نیمرسانای AlN و GaN به ترتیب در شکل (۴ - ۶) و (۴ - ۷) نشان داده شده است.



شکل (۴ - ۷): ساختار نواری نیمرسانای GaN.

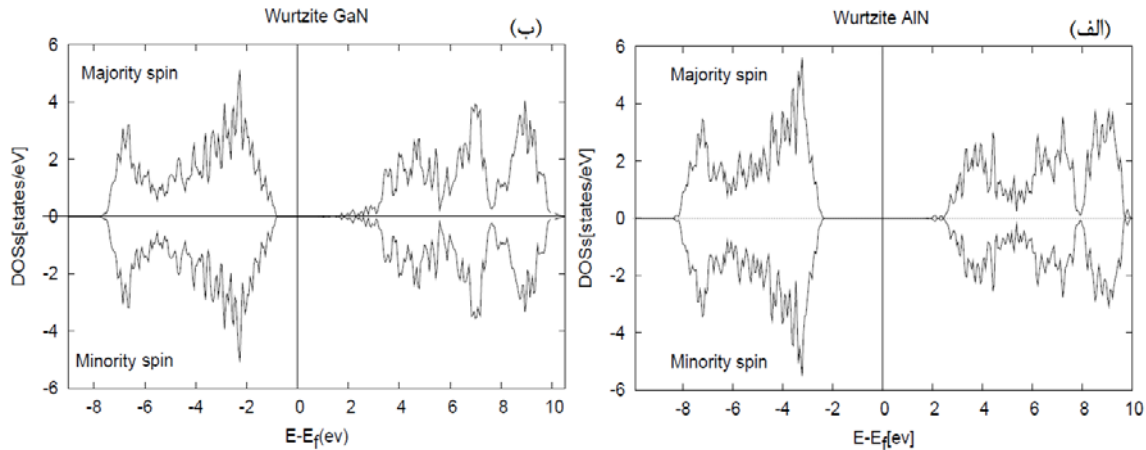
به وضوح مشخص است که دو نیمرسانای مزبور دارای گاف نواری مستقیم در امتداد نقطه Γ می باشد که اندازه آن برای AlN و GaN به ترتیب در حدود $4/2\text{ eV}$ و $2/02\text{ eV}$ بدست آمده است. دلیل اختلاف زیاد گاف نواری با مقادیر تجربی ($6/16\text{ eV}$ و $3/4\text{ eV}$) [۳۷]، به نوع تقریب بکار رفته در جمله تبدالی - همبستگی مربوط می شود [۷۳]، اما مقادیر بدست آمده در مقایسه با دیگر مقادیر تئوری که از روش شبه پتانسیل بدست آمده است کاملاً همخوانی دارد [۷۴-۷۶].

۴-۲-۴ محاسبه چگالی حالات (DOSs)^۱

یکی دیگر از کمیت های محاسبه شده در این تحقیق چگالی حالات جزئی و کلی برای دو نیمرسانای مورد نظر در حالت خالص و آرایش یافته با عناصر واسطه می باشد. منظور از چگالی حالات یک سیستم تعداد حالت های الکترونی در دسترس در واحد حجم در واحد انرژی است که در اطراف یک انرژی می تواند وجود داشته باشد [۷۷]. یک DOS بالا در یک نوار انرژی به معنی بالا بودن تعداد حالات برای اشغال شدن است. هرگاه با یک DOS صفر مواجه شویم بدین معنا است که هیچ حالتی در نوار انرژی مورد نظر برای اشغال وجود ندارد. معمولاً مقدار گاف نواری را نیز می توان از نمودار چگالی حالات بدست آورد.

مطابق با شکل (۴-۸-الف) در نمونه بدون آرایش AlN مقدار گاف ایجاد شده بین نوار ظرفیت و نوار رسانش در حدود $4/29\text{ eV}$ می باشد و به طور مشابه از (شکل ۴-۸-ب) مقدار گاف برای GaN در حدود $2/02\text{ eV}$ می باشد که با مقایسه با مقادیری که از روی ساختار نواری بدست آوردیم برابر است. انرژی فرمی به عنوان نقطه مرجع انرژی در نظر گرفته شده است که در شکل به صورت خط عمودی بین نوار ظرفیت و نوار رسانش مشخص شده است.

^۱ . Density of States (DOSs)



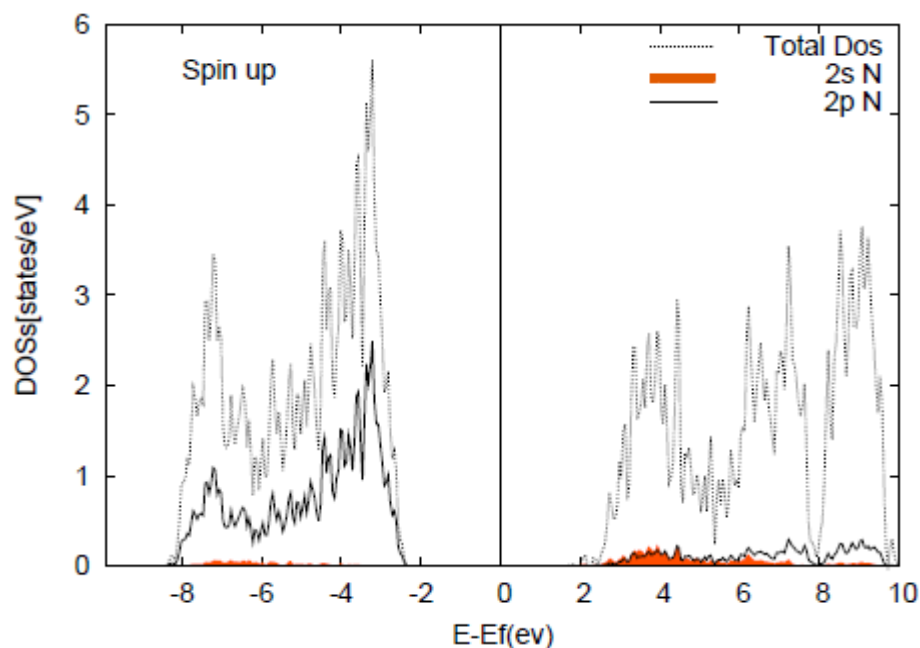
شکل (۴ - ۸): چگالی حالات کلی برای الف) AlN و ب) GaN.

همانطور که از شکل (۴ - ۸) مشخص است در نمونه‌های بدون آرایش، هیچ قطبش اسپینی در گاف نواری مشاهده نمی‌شود و چگالی حالات مربوط به اسپین بالا (اسپین اکثریت^۱) و اسپین پایین (اسپین اقلیت^۲) با هم برابر بوده و مواد مورد نظر هیچ خصلت مغناطیسی از خود نشان نمی‌دهند. همانطور که مشاهده می‌شود، شکل کلی چگالی حالات برای هر دو ماده شبیه به هم است که ممکن است به دلیل یکی بودن ساختار بلوری دو نیمرسانا باشد ولی در مقدار گاف نواری با یکدیگر اختلاف دارند. همچنین چگالی حالات نوار ظرفیت در GaN به تراز فرمی نزدیکتر می‌باشد. اندازه گاف بین نوار ظرفیت و تراز فرمی به ترتیب برای AlN و GaN برابر $2/31$ eV و $0/69$ eV می‌باشد.

در شکل (۴ - ۹) و (۴ - ۱۰) چگالی حالات مربوط به حالت های با اسپین بالا برای نیمرسانای AlN، به همراه چگالی حالات جزئی اسپین بالای اتم های N و Al رسم و با هم مقایسه شده است. چگالی حالات کلی از جمع چگالی حالات جزئی اتم های تشکیل دهنده ترکیب بوجود می‌آید. همانگونه که از شکل (۴ - ۹) مشاهده می‌شود چگالی حالات مربوط به اوربیتال $2s$ اتم N در مقایسه با اوربیتال $2p$ آن در محدوده‌ی انرژی 8 eV تا 10 eV ناچیز است که این موضوع به جایگزیدگی الکترون های اوربیتال $2s$ اتم N اشاره دارد. در واقع می‌توان گفت که این اوربیتال در نوارهای انرژی پایین تری از نوار ظرفیت قرار گرفته اند. چگالی حالات مربوط به اوربیتال $2p$ اتم N هم در نوار

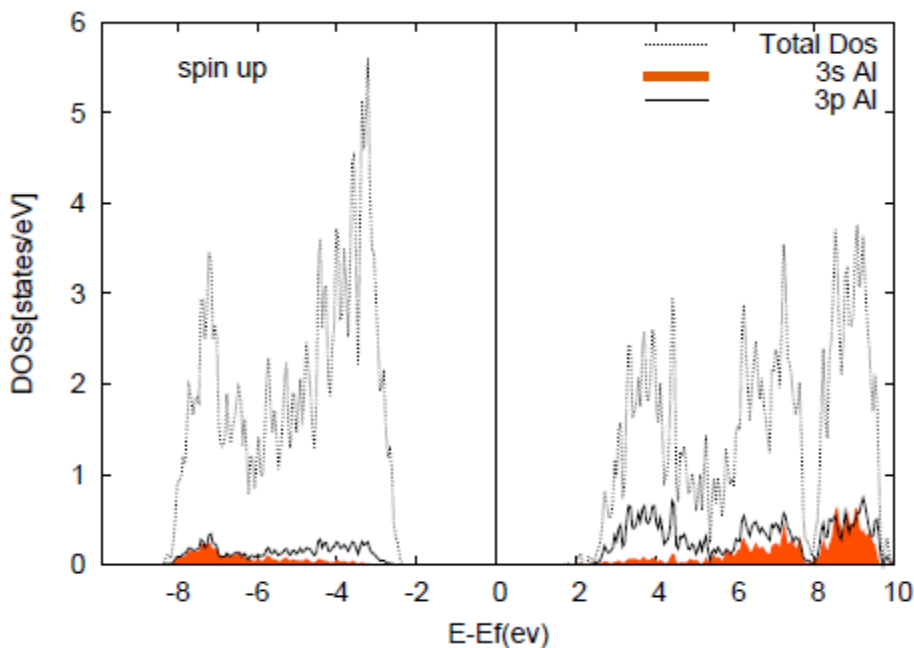
^۱ . Majority spin
^۲ . Minority spin

ظرفیت و هم در نوار رسانش دارای مقدار غیر صفر می باشد در حالی که این اوربیتال بیشتر در محدوده انرژی نوار ظرفیت قرار گرفته اند. بنابراین می توان گفت که عمده رفتار الکترونی نوار ظرفیت مربوط به الکترون های اوربیتال $2p$ اتم N می باشد.



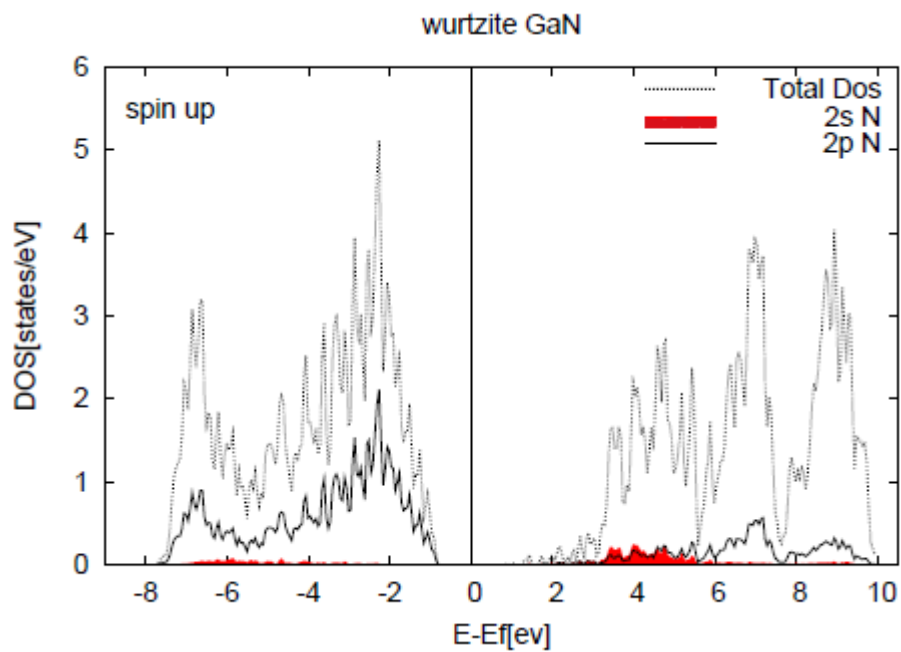
شکل (۴ - ۹): چگالی حالات کلی و جزئی با اسپین بالا مربوط به AlN و اتم N

در مقایسه با این رفتار و با توجه به شکل (۴ - ۱۰)، چگالی حالات مربوط به اوربیتال های $3s$ و $3p$ اتم Al هم در نوار ظرفیت و هم در نوار رسانش قرار دارند که شباهت رفتار الکترون های این اوربیتال ها را به الکترون های تقریباً آزاد نشان می دهد و با توجه به چگالی حالات قابل ملاحظه ای که در نوار رسانش دارند می توان خواص ترابرد نیمرسانای AlN را بیشتر به الکترون های اوربیتال $3s$ و $3p$ اتم Al نسبت داد.

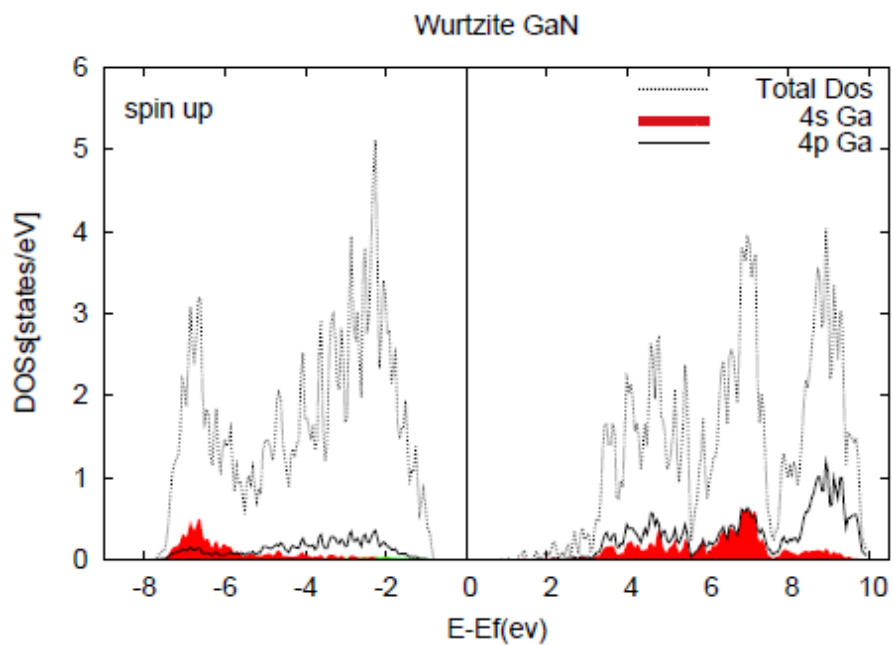


شکل (۴ - ۱۰): چگالی حالات کلی و جزئی با اسپین بالا مربوط AlN و اتم Al.

در مورد نیمرسانای GaN و با توجه به شکل (۴ - ۱۱)، چگالی حالات مربوط به اوربیتال $2s$ اتم N چه در نوار رسانش و چه در نوار ظرفیت تقریباً صفر بوده و می توان نتیجه گرفت که این حالت در ناحیه مغزی (محدوده‌ی انرژی پایین تر از -10 eV) توزیع شده است. چگالی حالات مربوط به اوربیتال $2p$ اتم N در نوار ظرفیت در مقایسه با نوار رسانش بیشتر است. در شکل (۴ - ۱۲) چگالی حالات جزئی اوربیتال های $4s$ و $4p$ اتم Ga و چگالی حالات کلی GaN نشان داده شده است. چگالی حالات مربوط به این دو اوربیتال در نوار رسانش نسبت به نوار ظرفیت بیشتر است. در مورد GaN نوار رسانش مخلوطی از اوربیتال های $4s$ و $4p$ اتم Ga و $2p$ و $2s$ اتم N می باشد در حالی که نوار ظرفیت بیشتر مربوط به اوربیتال $2p$ اتم N و مقدار جزئی اوربیتال $4p$ اتم Ga است که در این مورد نیز می توانیم رفتار الکترونیهای ظرفیت را بیشتر به الکترونیهای اوربیتال $2p$ اتم N نسبت دهیم.



شکل (۴ - ۱۱): چگالی حالات کلی و جزئی با اسپین بالا مربوط به GaN و اتم N.



شکل (۴ - ۱۲): چگالی حالات کلی و جزئی اسپین بالا مربوط به GaN و اتم Ga.

نتیجه گیری

بعد از بهینه سازی پارامترهای ضروری برای انجام محاسبات، با انجام محاسبات خودسازگار و غیر خودسازگار پارامتر تعادلی شبکه، ساختار نواری و چگالی حالات کلی و جزئی برای دو نیمرسانای خالص GaN و AlN بدست آمد. مقادیر ثابت شبکه بدست آمده از محاسبات این مطالعه در مقایسه با مقادیر تجربی گزارش شده در توافق بسیار خوبی است. با انجام محاسبات ساختار نواری مشخص شد که دو نیمرسانای مذکور دارای گاف نواری مستقیم بوده و با محاسبه چگالی حالات که چگونگی توزیع حالات الکترون ها را در نوار ظرفیت و نوار رسانش نشان می دهد، هیچ قطبش اسپینی در گاف نواری مشاهده نگردید. بنابراین نمونه‌های بدون آلایش مواد مورد نظر، دارای خاصیت مغناطیسی نمی باشند و از نظر اسپینی کاملاً خنثی هستند. به عبارت دیگر چگالی حالات اسپین بالا (اکثریت) و اسپین پایین (اقلیت) یکسان هستند.

فصل پنجم

بررسی خواص ساختاری و مغناطیسی نیمرساناهای مغناطیسی رقیق شده

۱-۵ بهینه سازی محاسبات به منظور بررسی خواص DMS ها

۱-۱-۵ بهینه سازی پارامترهای ورودی

۲-۱-۵ انتخاب جایگاه مناسب برای آرایش مواد مغناطیسی

۳-۱-۵ بهینه سازی پارامترهای شبکه در نمونه های آرایش یافته

۱-۳-۱-۵ بررسی ثابت های شبکه $AlN:TM$

۲-۳-۱-۵ بررسی ثابت های شبکه $GaN:TM$

۲-۵ شکل گیری اوربیتال d اتم های ناخالصی در نیمرسانای میزبان در اثر میدان بلوری

۳-۵ خواص مغناطیسی و چگالی حالات نیمرساناهای آرایش یافته

۱-۳-۵ بررسی خواص مغناطیسی نیمرساناهای $AlN:TM$

۱-۱-۳-۵ بررسی فاز پایدار حالت پایه $AlN:TM$

۲-۱-۳-۵ بررسی چگالی حالات و رفتار مغناطیسی $AlN:TM$

۲-۳-۵ بررسی خواص مغناطیسی نیمرساناهای $GaN:TM$

۱-۱-۳-۵ بررسی فاز پایدار حالت پایه $GaN:TM$

۲-۱-۳-۵ بررسی چگالی حالات و رفتار مغناطیسی $GaN:TM$

۵-۱ بهینه سازی محاسبات به منظور بررسی خواص DMS ها

مقدمه

در فصل قبل دو نیمرسانای خالص GaN و AlN مورد بررسی قرار گرفتند. همان گونه که در فصل اول بیان شد، به دلیل گاف نواری پهن، این دو نیمرسانا به عنوان ماده میزبان مناسب جهت آلاینش با عناصر مغناطیسی انتخاب شده اند. در این فصل اثر آلاینش عناصر مغناطیسی Cr، Mn و Fe با درصد های متفاوت روی این دو نیمرسانا مورد بررسی قرار خواهد گرفت. در ابتدا پارامترهای لازم برای انجام محاسبات، بهینه شده و ثابت های شبکه در حالت آلاینش یافته بدست می آیند. نکته اساسی قبل از شروع محاسبات انتخاب جایگاه مناسب برای جانشینی اتم های مغناطیسی در ساختار نیمرسانای میزبان می باشد.

۵-۱-۱ بهینه سازی پارامترهای ورودی

در انجام محاسبات خود سازگار و غیر خود سازگار به منظور بررسی خواص مغناطیسی نیمرساناهای آلاینش یافته، مقدار انرژی قطع تغییر چندانی نمی کند اما به منظور افزایش دقت محاسبات، مقادیر انرژی قطع برای AlN و GaN به ترتیب تا ۴۵ Ry و ۴۰ Ry افزایش داده شده است. پارامتر بعدی در انجام محاسبات، انتخاب تعداد نقاط k در منطقه اول بریلوئن برای مش بندی این ناحیه می باشد. با توجه به درصد آلاینش مورد نظر، تعداد نقاط k در این منطقه کاهش می یابد. علت این موضوع افزایش اندازه بردارهای پایه شبکه قراردادی در فضای واقعی نسبت به حالت بدون آلاینش می باشد که این امر باعث کوچکتر شدن منطقه اول بریلوئن در فضای وارون و متعاقب آن کاهش تعداد نقاط k برای مش بندی این ناحیه است. به عنوان نمونه با ۶/۱۲۵٪ آلاینش، تعداد نقاط k در هر راستا از ۸ به ۴ کاهش می یابد.

۵-۱-۲ انتخاب جایگاه مناسب برای آرایش مواد مغناطیسی

گام بعدی پس از آماده سازی فایل ورودی و انتخاب پارامترهای مورد نیاز برای انجام محاسبات، انتخاب جایگاه مناسب برای جانشینی عناصر مغناطیسی مورد نظر در نیمرسانای میزبان می باشد. برای این کار محاسبات خودسازگار در حالت هایی که اتم های مغناطیسی به جای اتم های تشکیل دهنده ماده میزبان قرار میگیرد، انجام شده و انرژی آنها مقایسه شده است. در تمامی محاسبات صورت گرفته در مورد ترکیبات AlN و GaN اتم های مغناطیسی تمایل به جانشینی کاتیون نیمرساناهای مذکور دارند (Al یا Ga). با مقایسه انرژی کل سیستم (درجه همگرایی از مرتبه 10^{-8} Ry در نظر گرفته شده است) در دو جایگاه مذکور انرژی سیستم در موقعیتی که اتم های مغناطیسی به جای اتم Al و Ga می نشینند پایین تر می باشد. مقادیر انرژی کل سیستم در جدول (۵-۱) نشان داده شده است. نکته قابل توجه در انجام محاسبات هنگامی که بعضی از عناصر مغناطیسی در جایگاه اتم N قرار می گیرند این است که انرژی سیستم برای این حالت تا مقدار مورد نظر همگرا نمی شود که این موضوع عدم پایداری سیستم در حالتی که عناصر مغناطیسی در محل N قرار می گیرد را نشان می دهد. با توجه به نتایج بدست آمده، تمام محاسبات انجام شده در این تحقیق با جانشین کردن عناصر مغناطیسی به جای اتم Al و Ga در نیمرسانای AlN و GaN صورت گرفته است.

جدول (۵-۱): مقادیر انرژی کل سیستم و ممان مغناطیسی کل به ازای یک اتم مغناطیسی در جایگاههای ممکن

AIN:TM	ممان مغناطیسی کل $\mu_B / cell$	فاز فرومغناطیس (Ry)	فاز آنتی فرومغناطیس (Ry)	فاز پارامغناطیس (Ry)
Cr _{Al}	۳/۰۰	-۱۳۶۵/۱۱۹۷۰۰۵۱	-۱۳۶۵/۱۱۸۸۱۱۵۶	-۱۳۶۴/۹۶۳۱۳۴۳۷
Cr _N	۳/۰۰	-۱۳۴۷/۸۷۶۹۷۷۹۳	-۱۳۴۷/۸۶۲۹۹۴۰۱	-----
Mn _{Al}	۴/۰۰	-۱۴۳۴/۶۵۹۵۲۲۲۱	-۱۴۳۴/۶۵۸۸۶۲۶۶	-۱۴۳۴/۴۷۳۵۱۶۷۰
Mn _N	۴/۰۰	-۱۴۲۰/۰۱۸۷۲۶	-۱۴۲۰/۰۰۰۳۷۸	-----
GaN:TM				
Cr _{Ga}	۲/۹۸	-۶۳۲۴/۳۴۷۶۵۲۴۱	-۶۳۲۴/۳۴۵۵۵۳۱۵	-۶۳۲۴/۱۹۲۲۹۳۹۳
Cr _N	-----	-----	-----	-----
Mn _{Ga}	۴/۰۰	-۶۳۹۳/۸۶۲۳۲۷۰۲	-۶۳۹۳/۸۶۰۳۵۷۶۹	-۶۳۹۳/۶۶۳۵۶۴۲۶
Mn _N	-----	-----	-----	-----

۵-۱-۳ بهینه سازی پارامترهای شبکه در نمونه های آلایش یافته

اولین کمیت فیزیکی که بعد از تنظیم پارامترهای ورودی جهت انجام محاسبات بررسی می شود، ثابت شبکه و چگونگی تغییرات آن در اثر نفوذ عناصر مغناطیسی در ماده میزبان می باشد. برای پی بردن به چگونگی تغییرات ثابت شبکه، یک سلول واحد چهار اتمی با ساختار ورتسایت در نظر گرفته شده که در آن یک اتم مغناطیسی به جای کاتیون ماده میزبان (Al یا Ga) قرار میگیرد. در بررسی های انجام گرفته مشخص شد که پارامتر تاثیر گذار بر ثابت شبکه، می تواند اندازه شعاع یونی عناصر مغناطیسی نسبت به کاتیون های تشکیل دهنده نیمرسانا باشد. در جدول (۵ - ۲) بعضی از مشخصات اتم های شرکت کننده در ترکیبات نیمرساناهای AlN و GaN و همچنین اتم های ناخالصی ارائه شده است. لازم به ذکر است که نمادهای LS^1 و HS^2 ، که در جدول (۵ - ۲) آمده است، بترتیب به معنای حالت کمترین اسپین و بیشترین اسپین می باشد. تمامی اتم های معرفی شده در این جدول با ظرفیت $+3$ و همچنین اتم N به عنوان آنیون در ترکیب نیمرساناهای مورد نظر شرکت می کنند [۷۸].

جدول (۵ - ۲): بعضی از مشخصات اتم های تشکیل دهنده ترکیبات مورد مطالعه [۷۸].

نماد اتمی	آرایش الکترونی	شعاع یونی X^{+2} (pm)	شعاع یونی X^{+3} (pm)
$_{13}Al$	$[Ne]3s^2, 3p^1$	----	۵۳/۵
$_{24}Cr$	$[Ar]3d^5, 4s^1$	۷۳ LS, ۸۰ HS	۶۱/۵
$_{25}Mn$	$[Ar]3d^5, 4s^2$	۶۷	۵۸ LS, ۶۴/۵ HS
$_{26}Fe$	$[Ar]3d^6, 4s^2$	۶۱ LS, ۷۸ HS	۵۵ LS, ۶۴/۵ HS
$_{31}Ga$	$[Ar]3d^{10}, 4s^2, 4p^1$	----	۶۲

¹ . High Spin (HS)

² . Low Spin (LS)

۵-۱-۳-۱ بررسی ثابت های شبکه $AIN:TM'$

با توجه به داده‌های ارائه شده در جدول (۵-۲) و (۵-۳)، روند تغییرات ثابت شبکه، به اندازه شعاع یونی اتم های موجود در ترکیب وابستگی مستقیم دارد. برای مثال همانگونه که از جدول (۵-۲) مشخص است، شعاع یونی اتم های فلزات واسطه (TM) در نیمرسانای مغناطیسی رقیق شده $AIN:TM$ ، نسبت به شعاع یونی کاتیون نیمرسانای میزبان (Al) بیشتر می باشد و بنابراین همانطور که انتظار می رود ثابت شبکه نیمرسانای آلیش یافته $AIN:TM$ در مقایسه با نیمرسانای خالص AIN افزایش می یابد. مقادیر ثابت های شبکه محاسبه شده a و c برای نیمرسانای خالص AIN به ترتیب $3/122 \text{ \AA}$ و $4/998 \text{ \AA}$ می باشد. با توجه به جدول (۵-۳) بیشترین ثابت شبکه‌ی مشاهده شده برای حالتی است که اتم ناخالصی فلز Mn است. با توجه به بیشترین شعاع یونی که این اتم در بین سه اتم ناخالصی دارد (با این فرض که Mn در ترکیب مورد نظر با بیشترین اسپین شرکت کند)، این مطلب به نظر منطقی می باشد.

جدول (۵-۳): مقادیر ثابت شبکه محاسبه شده بعد از آلیش اتم مغناطیسی در نیمرسانای میزبان.

	$AIN:TM$			$GaN:TM$		
	$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	c/a	$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	c/a
<i>Chromium (Cr)</i>	3/168	5/021	1/585	3/207	5/228	1/630
<i>Manganese (Mn)</i>	3/189	5/039	1/580	3/238	5/27	1/628
<i>Iron (Fe)</i>	3/165	5/020	1/588	3/207	5/231	1/631

با توجه به مطالب بیان شده در فصل اول، افزایش در ثابت شبکه برای نمونه‌هایی از قبیل $AIN:Cr$ که به طور تجربی بررسی شده اند نیز مشاهده شده است. این موضوع به این نکته مهم اشاره دارد که اتم واسطه Cr در درصد های ناخالصی کمتر از ۱۵٪ (حد مجاز غلظت برای حلالیت این ماده در AIN) ترجیح می دهد به جای کاتیون نیمرسانای میزبان قرار گیرد و احتمال این که این فلز در

^۱. Transition metal

درصد ذکر شده در محل های درون شبکه‌ای (بین جایگاهی) قرار گیرد کم است [۷۹]. به عبارت دیگر در بررسی های تجربی، افزایش یا کاهش ثابت شبکه ملاکی است که تعیین می کند یون ناخالصی به صورت جانشینی^۱ یا درون شبکه‌ای در نیمرسانای میزبان قرار می گیرد. همچنین در تحقیقات نظری صورت گرفته روی بعضی از ترکیبات AIN:TM افزایش ثابت شبکه گزارش شده است [۸۰].

۵-۱-۳-۲ بررسی ثابت های شبکه GaN:TM

ثابت های شبکه برای نیمرسانای مغناطیسی GaN:TM در جدول (۵-۳) گردآوری شده است. بر خلاف DMS هایی که ماده میزبان آن AIN است، ثابت های شبکه برای DMS های بر پایه GaN نسبت به نمونه‌ی بدون آلیاژ آن، به جز در مورد Mn، کاهش یافته است. مقادیر ثابت های شبکه محاسبه شده برای GaN خالص، $a=3/217 \text{ \AA}$ و $c=5/238 \text{ \AA}$ می باشند. علت کاهش ثابت شبکه در نمونه های آلیاژ یافته با Cr و Fe می تواند به کمتر بودن شعاع یونی اتم مغناطیسی جانشین شده در ترکیب نسبت به اتم Ga باشد. در حالی که ثابت شبکه برای آلیاژ Mn که شعاع یونی بزرگتری نسبت به Ga دارد افزایش یافته است. افزایش ثابت شبکه در تحقیقاتی که به صورت تجربی روی لایه های GaAs:Mn انجام گرفته است نیز مشاهده شده است [۸۱].

۵-۲ شکل گیری اوربیتال d اتم های ناخالصی در نیمرسانای میزبان

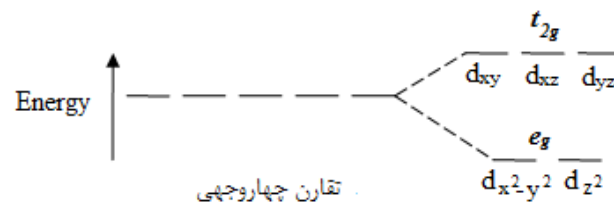
اوربیتال d در اثر برهمکنش میدان بلوری^۲ (برهمکنش الکتروستاتیکی بین اوربیتال اتمی d و اوربیتال p لیگاند^۳ های اطراف یون مغناطیسی به دلیل تقارن شبکه بلوری) در یک شبکه با تقارن چهار وجهی به دو دسته اوربیتال e_g و t_{2g} شکافته می شوند [۸۲]. در اثر این برهمکنش و با توجه به تقارن چهاروجهی شبکه بلوری، اوربیتال های e_g از نظر انرژی پایین تر می آیند و هیچ همپوشانی با لیگاندهای اطراف خود نخواهند داشت؛ در حالی که اوربیتال های t_{2g} با لیگاندهای اطراف همپوشانی

^۱ . Substitution

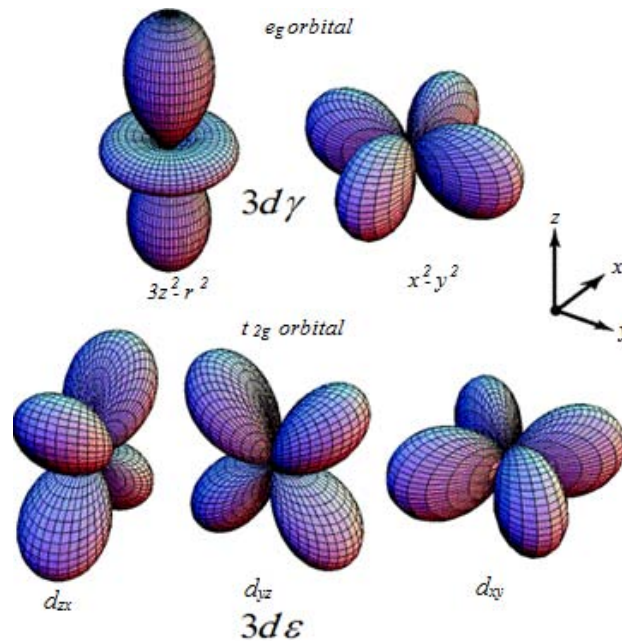
^۲ . Crystal-field

^۳ . Ligand

کرده و انرژی این اوربیتال ها افزایش می یابد. در شکل (۵ - ۱) به طور شماتیک موقعیت این اوربیتال ها، در اثر شکافتگی میدان بلوری، نسبت به هم نشان داده شده است. در شکل (۵ - ۲) شکل فضایی این اوربیتال ها نشان داده شده است [۸۲]. سه اوربیتال $3d\epsilon$ در امتداد نیمساز محورهای اصلی گسترش یافته اند در حالی که دو اوربیتال $3d\gamma$ در امتداد محورهای اصلی توزیع شده اند. به عبارت دیگر در نیمرساناهای GaN و AlN که دارای ساختار ورتسایت می باشند و تقارن در این ساختار چهاروجهی است، اوربیتال های سه تایی $3d\epsilon$ اتم های ناخالصی با اوربیتال p اتم N هیبرید^۱ می شوند و سطح انرژی آنها تغییر می کند در حالی که اوربیتال های $3d\gamma$ بدون اینکه برهمکنشی با اوربیتال لیگاندهای اطراف داشته باشند سطح انرژی آنها بدون تغییر باقی می ماند [۸۲، ۸۳].

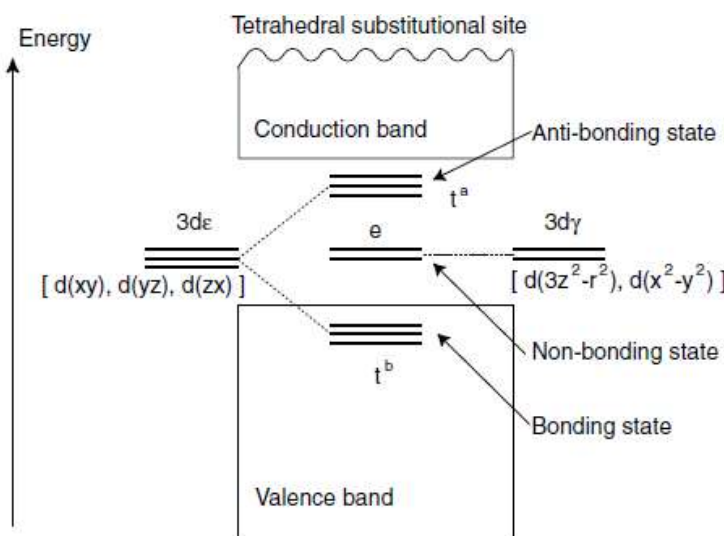


شکل (۵ - ۱): شکافتگی اوربیتال d در اثر میدان بلوری در یک شبکه با تقارن چهاروجهی.



شکل (۵ - ۲): شکل گیری شماتیک اوربیتال $3d$ فلزات واسطه‌ی آلیس یافته در ترکیبات گروه III-N در حالتی که توابع موج در یک تقارن چهاروجهی (T_d) تقسیم بندی شده اند [۸۲].

^۱ . Hybrid



شکل (۵-۳): موقعیت اوربیتال های $3d\epsilon$ اتم ناخالصی ($d_{(xy)}$, $d_{(yz)}$, $d_{(zx)}$) و اوربیتال های $3d\gamma$ در نوار ظرفیت و گاف نواری نیمرسانای میزبان [۸۳].

با توجه به مطالب بالا و شکل (۵-۳) اوربیتال های سه تایی $3d\epsilon$ در اثر هیبرید شدن با اوربیتال های p اتم N به دو حالت پیوندی^۱ (t^b) و آنتی پیوندی^۲ (t^a) تقسیم می شوند. حالت پیوندی در نوار ظرفیت و حالت آنتی پیوندی در نزدیک نوار رسانش قرار گرفته است. اوربیتال های دوتایی $3d\gamma$ نیز بدون اینکه با اوربیتال لیگاندهای اطراف خود هیبرید کنند، سطح انرژی آنها ثابت مانده و در میان گاف نواری قرار می گیرند. به این حالت ها، حالت های غیرپیوندی^۳ می گویند [۸۳].

^۱. Bonding state
^۲. Anti-bonding state
^۳. Non-bonding state

۵-۳ خواص مغناطیسی و چگالی حالات نیمرساناهای آلایش یافته

مقدمه

همانگونه که در فصل قبل نیز اشاره شد، چگالی حالات مفهوم پر اهمیتی است که خواص فیزیکی مهمی مثل جذب نوری، خواص ترابرد و خواص مغناطیسی را توصیف می کند [۷۷]. بسیاری از خواص مغناطیسی مورد نظر که در این پایان نامه مورد بررسی قرار گرفته است مثل رفتار مغناطیسی سیستم، مقدار شکافتگی میدان بلوری، گاف نیم - فلزی^۱ و گاف چرخش اسپینی^۲، که در ادامه بطور کامل توضیح داده می شود، از بررسی چگالی حالات کلی و جزئی محاسبه شده بدست می آید. با توجه به شکل (۴ - ۸) مشخص است که در نیمرساناهای خالص GaN و AlN در گاف نواری و در سطح فرمی هیچ حالتی برای اشغال شدن وجود ندارد. به عبارت دیگر اسپین اکثریت و اقلیت دارای چگالی حالات یکسان بوده و ماده از نظر اسپینی جهت گیری خاصی را نخواهد داشت. اما با آلایش درصد کمی (۰.۳٪) از یک فلز واسطه در نیمرساناهای ذکر شده، ترازهای انرژی در گاف نواری و مخصوصاً در نزدیکی تراز فرمی ظاهر می شود. ترازهای انرژی ظاهر شده در گاف نواری و تراز فرمی مربوط به اوربیتال d فلزات واسطه می باشد که در اثر هیبرید شدن با اوربیتال p اتم N بوجود می آیند و این ترازها همان حالت های قطبیده اسپینی هستند که باعث ایجاد رفتار مغناطیسی در نیمرسانای میزبان می شود.

^۱ . Half-metallic gap
^۲ . Spin-flip gap

۵-۳-۱ بررسی خواص مغناطیسی نیمرساناهای AIN:TM

۵-۳-۱-۱ فاز پایدار حالت پایه AIN:TM

با محاسبه مقادیر انرژی کل سیستم و مقایسه آنها با هم، فاز پایدار سیستم تعیین می شود. مقادیر انرژی حالت پایه سیستم در سه فاز فرومغناطیس، آنتی فرومغناطیس و پارامغناطیس برای هر سه عنصر ناخالصی محاسبه و در جدول (۴-۵) ارائه شده است. در جدول (۵-۵) مقایسه این مقادیر و اختلاف انرژی حالت های مختلف مغناطیسی به منظور تشخیص فاز پایدار حالت پایه سیستم ارائه شده است. قابل ذکر است که مقدار همگرایی انرژی سیستم از مرتبه 10^{-8} Ry در نظر گرفته شده است. همان طور که مشخص است، فاز پایدار حالت پایه AIN آرایش یافته با Cr و Mn در غلظت های مورد مطالعه فرومغناطیس می باشد [۸۰، ۸۴]. علاوه بر این، حالت آنتی فرومغناطیس در دو ترکیب ذکر شده پایدارتر از حالت پارامغناطیس می باشد. در مورد AIN:Fe در مقایسه با سه فاز پارامغناطیس، فرومغناطیس و آنتی فرومغناطیس، فاز پایدار حالت پایه سیستم آنتی فرومغناطیس می باشد [۸۵] و حالت فرومغناطیس از حالت پارامغناطیس دارای انرژی پایین تری است. اختلاف انرژی زیاد بین حالات فرومغناطیس و آنتی فرومغناطیس با حالت پارامغناطیس به این نکته دلالت دارد که حالت پایه سیستم نمی تواند پارامغناطیس باشد و در این ترکیبات دو فاز فرومغناطیس و آنتی فرومغناطیس هستند که برای تعیین حالت پایه سیستم در رقابت می باشند.

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

AIN:TM	فاز فرومغناطیس (Ry)	فاز آنتی فرومغناطیس (Ry)	فاز پارامغناطیس (Ry)	δ_{FM-AM} (mRy)	ممان مغناطیسی کل ($\mu_B/cell$)
Cr	-۱۳۶۵/۱۱۹۷۰۰۵۱	-۱۳۶۵/۱۱۸۸۱۱۵۶	-۱۳۶۴/۹۶۳۱۳۴۳۷	-۰/۸۹	۳/۰۰
Mn	-۱۴۳۴/۶۵۹۵۲۲۲۱	-۱۴۳۴/۶۵۸۸۶۲۶۶	-۱۴۳۴/۴۷۳۵۱۶۷۰	-۰/۶۶	۴/۰۰
Fe	-۱۵۲۳/۸۷۳۹۵۴۳۹	-۱۵۲۳/۸۷۴۱۰۲۷۸	-۱۵۲۳/۶۵۷۲۰۱۰۵	+۰/۱۵	۰/۰

جدول (۵ - ۵): مقایسه انرژی حالات پایه AIN:TM در حالت های مغناطیسی متفاوت.

(mRy)	AIN:Cr	AIN:Mn	AIN:Fe
δ_{FM-AFM}	-۰/۸۹	-۰/۶۶	+۰/۱۵
δ_{FM-PM}	-۱۵۶/۵۶	-۱۸۶/۰۰	-۲۱۶/۷۵
δ_{AFM-PM}	-۱۵۵/۶۷	-۱۸۵/۳۴	-۲۱۶/۹۰

توضیح چگونگی نظم مغناطیسی سیستم هنوز یکی از بحث برانگیزترین مباحث علمی در زمینه اسپینترونیک می باشد. زیرا پارامترهای زیادی مثل برهمکنش حامل های القائی^۱، هیبرید $d - p$ پرش الکترون^۲ از حالت های اسپین بالا به حالت خالی اسپین پایین و ... می تواند بر چگونگی نظم مغناطیسی حالت پایه سیستم مؤثر باشد [۸۶]. با این حال نظم مغناطیسی حالت پایه توسط جفت شدگی ممان های مغناطیسی مربوط به یونهای مغناطیسی تعیین می شود، که این جفت شدگی ها اساساً مربوط به برهمکنش تبدالی^۳ بین ممان های مغناطیسی در ماده می باشد. در مورد فلزات واسطه برهمکنش تبدالی، مربوط به همپوشانی مستقیم اوربیتال d است، اما با توجه به جایگزیدگی این اوربیتال ها و گستردگی فضایی کوچک آنها، معمولاً برهمکنش تبدالی این عناصر به طور مستقیم انجام نمی شود بلکه توسط یک محیط واسط مانند الکترون های رسانش یا یون های غیر مغناطیسی انجام میگیرد. به عبارت دیگر برهمکنش غالب برای فلزات واسطه از نوع برهمکنش تبدالی غیرمستقیم^۴ می باشد، که جفت شدگی ممان های مغناطیسی در ترکیبات ذکر شده توسط یون غیر مغناطیسی (N) امکان پذیر می شود [۸۲]. مکانیزم تبدالی که در چنین ترکیباتی اتفاق می افتد به عنوان یک ابرتبادل شناخته می شود و به صورت یک برهمکنش تبدالی غیرمستقیم توسط یک یون واسط غیرمغناطیسی که بین دو یون مغناطیسی غیرهمسایه قرار گرفته است، تعریف می شود.

^۱. Carrere-induce interaction

^۲. Hopping electron

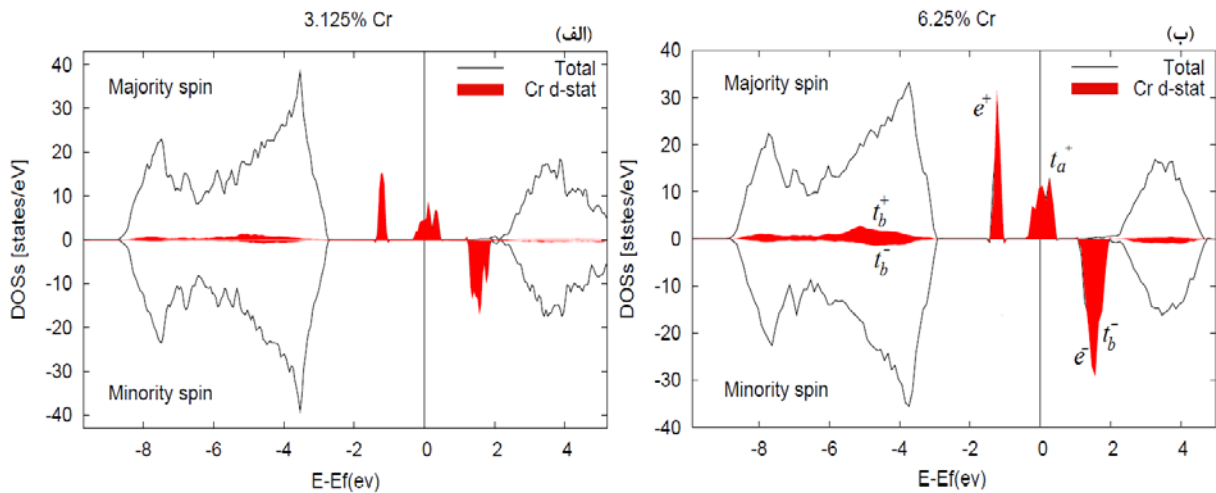
^۳. Exchange interaction

^۴. Indirect-Exchange interaction

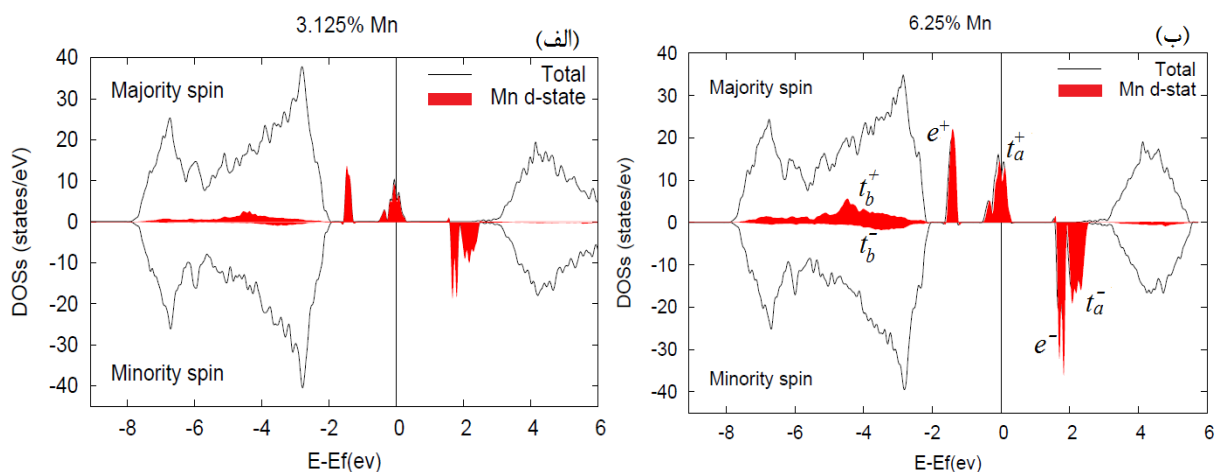
با توجه به اینکه حالت پایه AIN آلایش یافته با Cr و Mn در غلظت های مورد مطالعه فرومغناطیس می باشد به نظر می رسد که مکانیزم برهمکنش تبدالی در این مواد از نوع ابر تبدالی فرومغناطیس است و نظم آنتی فرومغناطیس برای AIN:Fe توسط مکانیزم ابرتبدالی آنتی فرومغناطیس تعیین می شود. معمولاً در جامدات یونی که برهمکنش تبدالی مستقیم اتفاق نمی افتد و نظم مغناطیسی نیز مشاهده می شود، برهمکنش غیرمستقیم ابرتبدالی رخ می دهد [۸۷]. به عبارت دیگر برهمکنش های ابرتبدالی فرومغناطیس و آنتی فرومغناطیس هستند که نظم حالت پایه سیستم در ترکیبات AIN:TM را تعیین می کنند.

۵-۳-۱-۲ بررسی چگالی حالات و رفتار مغناطیسی AIN:TM

مقایسه شکل های (۴-۵)، (۵-۵) و (۴-۸) نشان می دهد که تغییر قابل توجه نسبت به نمونه بدون آلایش، ایجاد حالات قطبیده اسپینی در گاف نواری AIN خالص می باشد که اساساً می تواند ناشی از اوربیتال d اتم ناخالصی Cr و Mn باشد که در اثر هیبرید شدن این اوربیتال با اوربیتال p آنیون نیمرسانای AIN ایجاد می شود. مطابق با این شکل، حالت های با اسپین بالا زیر سطح فرمی (e^+) و یا نزدیک به سطح فرمی (t_a^+) قرار دارند. حالت e^+ ، حالت غیر پیوندی و حالت t_a^+ حالت آنتی پیوندی را تشکیل می دهد (علامت مثبت، حالات با اسپین بالا را نشان می دهد). حالت های بالاتر از انرژی فرمی، حالت های کاملاً خالی را تشکیل می دهند. چگالی حالات مربوط به نمونه های آلایش یافته در این پایان نامه با چگالی حالاتی که توسط دیگران محاسبه شده است، در توافق می باشد [۸۰].



شکل (۴ - ۵): چگالی حالات مربوط به AlN:Cr (الف): برای درصد آلیش ۳/۱۲۵٪ و (ب): ۶/۲۵٪ اتم Cr .



شکل (۵ - ۵): چگالی حالات مربوط به AlN:Mn (الف): ۳/۱۲۵٪ اتم ناخالصی و (ب): ۶/۲۵٪ آلیش Mn .

نمودارهای چگالی حالات کلی و جزئی بدست آمده نشان می دهند که حالت غیر پیوندی e^+ زیر سطح فرمی قرار دارد و توسط دو الکترون کاملاً پر می شود. همچنین حالت آنتی پیوندی t_a^+ در تراز فرمی قرار دارد و توسط یک یا دو الکترون تا اندازه ای پر می شوند؛ درحالی که حالت های t_a^- و e^- بالاتر از انرژی فرمی قرار گرفته و در نتیجه کاملاً خالی می باشند. به چنین رفتاری که در آن یک نوع اسپین (اسپین بالا) در تراز فرمی به طور کامل و یا جزئی پر بوده و قطبش اسپینی برای آن ۱۰۰٪ است و اسپین با جهت مخالف (اسپین پایین) به طور کامل خالی است و توسط یک گاف از هم جدا

شده اند، رفتار نیم - فلزی^۱ می گویند [۸۰,۸۸]. به عبارت دیگر دو نیمرسانای آلیش یافته AlN:Cr و AlN:Mn برای الکترون های با اسپین بالا و الکترون های با اسپین پایین به ترتیب رفتار رسانایی و نیمرسانایی از خود نشان می دهد. این رفتار نشان می دهد که رسانش الکترون های با اسپین بالا به راحتی انجام می گیرد در حالی که برای الکترون های با اسپین پایین اینگونه نیست. بنابراین رسانش در مواد مغناطیسی ناشی از دو نوع الکترون با اسپین بالا یا پایین است که از این رفتار برای ایجاد یک جریان قطبیده اسپینی در صنایع اسپینترونیک استفاده می شود [۸۰,۸۹]. کمیت مهم دیگری که از چگالی حالات سیستم بدست می آید، میزان پایداری حالت نیم - فلزی است که گاف نیم - فلزی نامیده می شود و به صورت کمینه انرژی لازم برای وارونی اسپین یک الکترون در تراز فرمی تعریف می شود [۸۰,۹۰]. اندازه گاف نواری بین بیشینه نوار ظرفیت E_V و کمینه نوار هدایت E_C ، با تراز فرمی میزان پایداری رفتار نیم - فلزی ترکیبات ذکر شده را مشخص می کند [۹۱,۹۲]. به عبارت دیگر کمینه دو مقدار $E_F - E_V$ و $E_C - E_F$ ، گاف نیم - فلزی ترکیبات مورد نظر را تعیین می کند [۹۱]. مقادیر این گاف برای ترکیبات مورد نظر محاسبه و در جدول (۵ - ۶) ارائه شده است. این گاف مشخص کننده میزان تمایل الکترون ها برای چرخش اسپینی در تراز فرمی است و هر چه مقدار آن کوچکتر باشد احتمال بروز چرخش اسپینی بیشتر می باشد و انتقال الکترون از حالت با اسپین پایین به حالت با اسپین بالا با سهولت بیشتری اتفاق می افتد. برای نمونه مقدار گاف نیم - فلزی برای AlN:Cr برای آلیش ۳/۱۲۵٪ و ۶/۲۵٪ به ترتیب $1/23 \text{ eV}$ و $1/06 \text{ eV}$ می باشد. مقدار گاف نیم - فلزی با افزایش غلظت کاهش می یابد و این موضوع احتمال بروز چرخش اسپینی و در نتیجه پایداری رفتار نیم - فلزی را در نمونه با غلظت ۶/۲۵٪ افزایش می دهد. مقادیر گاف نیم - فلزی بدست آمده از محاسبات دیگران برای AlN:Cr و AlN:Mn با غلظت ۱۲/۵٪ به ترتیب برابر با $1/02 \text{ eV}$ و $1/29 \text{ eV}$ می باشد که با توجه به درصدهای مورد مطالعه در این پایان نامه، این پارامتر در توافق بسیار خوبی با این مقادیر است [۸۰].

^۱ . Half-metallic

جدول (۵ - ۶): بعضی از پارامترهای محاسبه شده از چگالی حالات ترکیبات AIN:TM.

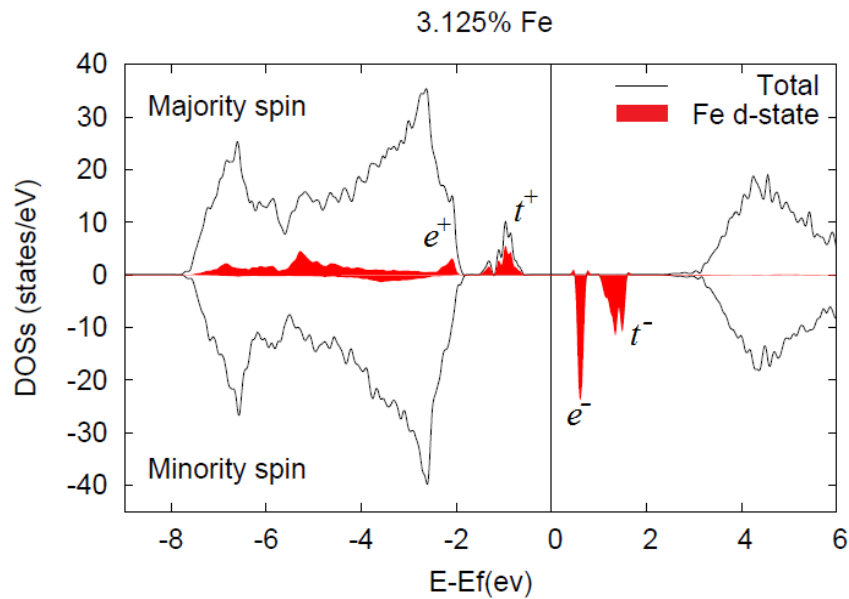
AIN:TM	$E_F - E_v$ (eV)	$E_c - E_F$ (eV)	$\epsilon_{t_{rg}} - \epsilon_g$ (eV)	گاف اسپینی اقلیت (eV)
AIN:Cr (۰.۳/۱۲۵)	۲/۶۸	۱/۲۳	۱/۲۹	۳/۹۱
AIN:Cr (۰.۶/۲۵)	۲/۹۳	۱/۰۶	۱/۲۵	۳/۹۹
AIN:Mn (۰.۳/۱۲۵)	۱/۹۱	۱/۴۸	۱/۴۱	۳/۴۹
AIN:Mn (۰.۶/۲۵)	۱/۹۸	۱/۴۷	۱/۴۲	۳/۵۹
AIN:Fe (FM) (۰.۳/۱۲۵)	۱/۷۹	۰/۳۱	۱/۱۲	۲/۲۸
AIN:Fe (AFM) (۰.۶/۲۵)	۰/۰	۰/۹۶	۱/۱۴	۱/۰۵

اندازه گاف نواری بین قله نوار ظرفیت و انتهای نوار رسانش اسپین اقلیت به عنوان گاف اسپینی اقلیت تعریف می شود [۸۰, ۹۳]. مقادیر این پارامتر برای ترکیبات مورد مطالعه، محاسبه و در جدول (۵ - ۶) مشخص شده است. برای تشکیل یک فرومغناطیس نیم - فلز واقعی وجود یک گاف اسپینی اقلیت لازم است اما وجود این گاف برای رفتار نیم - فلزی به تنهایی کافی نمی باشد و علاوه بر آن باید تراز فرمی در این گاف وجود داشته باشد و همچنین گاف نیم - فلزی نیز مخالف صفر باشد [۸۰, ۹۱]. در مقایسه با کارهای انجام شده توسط دیگران، مقدار گاف اسپینی اقلیت برای AIN:Cr و AIN:Mn با ۱۲/۵٪ آرایش بترتیب در حدود eV ۳/۸ و eV ۳/۲ بدست آمده که با مقادیر بدست آمده از محاسبات ما همخوانی خوبی دارد [۸۰].

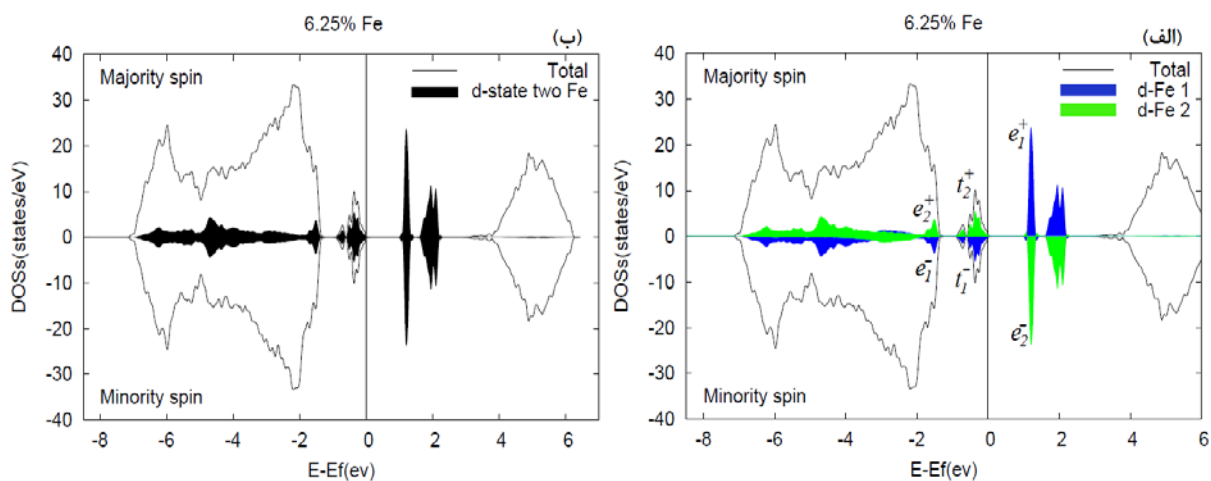
پارامتر مهم دیگری که از محاسبات چگالی حالات قابل حصول است مقدار شکافتگی در اثر میدان بلوری است که به صورت اختلاف انرژی بین حالت های e_g و t_{rg} بیان می شود. مقدار این کمیت به صورت اختلاف انرژی بین مرکز انرژی حالت غیر پیوندی (e^+) و آنتی پیوندی (t_a^+) تخمین زده می شود [۹۳]. با توجه به جدول (۵ - ۶) مقدار این کمیت با افزایش درصد ناخالصی برای AIN:Cr از eV ۱/۲۹ به eV ۱/۲۵ کاهش می یابد. با افزایش یک الکترون اوربیتال d این مقادیر برای AIN:Mn به ترتیب با افزایش حدود eV ۰/۱۲ و eV ۰/۱۷ مواجه می شود [۹۳, ۹۴].

در مورد AlN:Cr و AlN:Mn با افزایش غلظت اتم ناخالصی از $3/125\%$ به $6/25\%$ نظم مغناطیسی سیستم تغییر نمی کند و فقط چگالی حالات سیستم و بعضی از پارامترهای ارائه شده در جدول (۵ - ۶) مثل گاف نیم - فلزی و اسپینی اقلیت تغییر می کند. با افزایش الکترون اوربیتال d یک گذار فاز از حالت فرومغناطیس به آنتی فرومغناطیس مشاهده می شود.

نیمرسانای مغناطیسی رقیق AlN:Fe رفتار کاملاً متفاوتی با دو ترکیب AlN:Cr و AlN:Mn دارد به طوری که حالت پایه این ماده همانگونه که از شکل چگالی حالات (شکل ۵ - ۶) و قطبش اسپینی خالص ایجاد شده در تراز فرمی، برای درصد آلایش $3/125\%$ فرومغناطیس می باشد. این در حالی است که با افزایش غلظت اتم Fe به $6/25\%$ ، چگالی حالات اسپین اقلیت (t_1^-) در انرژی های پایین تر از تراز فرمی ظاهر می شود و در نتیجه قطبش اسپینی در این ناحیه صفر شده و نظم فرومغناطیس به آنتی فرومغناطیس تغییر می کند (شکل ۵ - ۷). به عبارت دیگر می توان گفت با افزایش میزان ناخالصی، جفت شدگی آنتی فرومغناطیس در ترکیب AlN:Fe افزایش می یابد و مقدار ممان مغناطیسی کل را کاهش می دهد. مشابه چنین وابستگی نظم سیستم به غلظت در مطالعات تجربی برای ترکیباتی مثل GaAs:Mn و GaN:Mn نیز مشاهده شده است [۱۴, ۱۶]. به عبارت دیگر با افزایش غلظت از $3/125\%$ به $6/25\%$ در انرژی پایین تر از تراز فرمی چگالی حالات با اسپین بالا و پایین با هم وجود دارند و در نتیجه قطبش اسپینی خالص نخواهیم داشت. تفاوت عمده دیگری که از مقایسه چگالی حالات AlN:Fe با دو ترکیب AlN:Cr و AlN:Mn دیده می شود، مربوط به حالات غیر پیوندی e^+ است که با نوار ظرفیت مخلوط شده و لذا گاف بین این حالت و نوار رسانش که برای دو ترکیب AlN:Cr و AlN:Mn غیر صفر بود، در مورد AlN:Fe صفر بدست می آید.



شکل (۵-۶): چگالی حالات مربوط AIN:Fe برای ۳/۱۲۵٪ آرایش Fe در فاز فرو مغناطیس.



شکل (۵-۷): الف) چگالی حالات مربوط به AIN:Fe برای ۶/۲۵٪ ناخالصی Fe و چگالی حالات جزئی دو اتم Fe و

ب) چگالی حالات کلی فاز آنتی فرومغناطیس AIN:Fe.

در شکل (۵-۷) چگالی حالات فاز آنتی فرومغناطیس برای ترکیب AIN:Fe نشان داده شده است. از این شکل مشخص است که چگالی حالات کل اسپین اکثریت و اقلیت در هر ناحیه از انرژی یکسان بوده و در نتیجه جهت گیری اسپینی خالص در ماده روی نمی دهد. همانگونه که از شکل

(۵ - ۷ - الف) مشاهده می شود در انرژی های پایین تر از تراز فرمی چگالی حالات برای یک اتم Fe (Fe 2) فقط به صورت اسپین بالا وجود دارد در حالی که برای اتم Fe دیگر (Fe 1) در همین ناحیه ی انرژی، چگالی حالات منفی است و در نتیجه قطبش اسپین صفر خواهد بود.

با توجه به افزایش الکترون های اوربیتال d از Cr^{+3} به Fe^{+3} ، می توان مقایسه ی دیگری برای نظم مغناطیسی سیستم در ترکیبات AlN:TM برای درصد ثابت ۶/۲۵٪ انجام داد. با افزایش الکترون اوربیتال d به نظر می رسد یک گذار فاز از حالت فرومغناطیس به آنتی فرومغناطیس رخ می دهد. در واقع می توان چنین تصور کرد که با افزایش الکترون های اوربیتال d جفت شدگی فرومغناطیس بین اتم های مغناطیسی کاهش می یابد و برهمکنش غالب تبادل بین یون های Fe^{+3} ، مربوط به برهمکنش ابرتبادل آنتی فرومغناطیس است. با مقایسه چگالی حالات ترکیبات AlN:TM (شکل های (۵ - ۴ - ب)، (۵ - ۵ - ب) و (۵ - ۷ - ب) مشاهده می شود، که برای دو ترکیب AlN:Cr و AlN:Mn در تراز فرمی قطبش اسپینی ۱۰۰٪ است و همانگونه که قبلاً بحث شد، در این ترکیبات می توان رفتار نیم - فلزی را انتظار داشت. در حالی که برای AlN:Fe در انرژی های پایین تر از تراز فرمی حالت های با اسپین بالا و پایین پر می باشند. به عبارت دیگر قطبش اسپینی خالصی در سطح فرمی بوجود نمی آید و به علاوه گاف نیم - فلزی برای این ماده نیز صفر می باشد. با توجه به تعریف رفتار نیم - فلزی و لازم بودن قطبش اسپینی ۱۰۰٪ در تراز فرمی و همچنین غیر صفر بودن گاف نیم - فلزی، واضح است که در نیمرسانای رقیق AlN:Fe رفتار نیم - فلزی رخ نمی دهد. همچنین از مقدار ممان مغناطیسی کل که برای آرایش Fe صفر بدست آمد، می توان گفت که حالت کلی سیستم مربوط به نظم آنتی فرومغناطیس است.

مقادیر ممان مغناطیسی کل به ازای یک اتم ناخالصی در شبکه برای ترکیبات مختلف محاسبه و در جدول (۴ - ۵) جمع آوری شده است. مقدار ممان مغناطیسی برای آرایش Cr و Mn با افزایش یک الکترون اوربیتال d افزایش می یابد. از مقادیر ممان مغناطیسی به خوبی مشخص است که هر سه

(چهار) الکترون اوربیتال d یون Cr^{+3} (Mn^{+3}) در ممان مغناطیسی کل سهم دارند. مقدار این پارامتر برای آلایش Fe و با توجه به نظم حالت پایه آنتی فرومغناطیس، صفر بدست آمده است که این موضوع بیانگر عدم قطبش اسپینی برای ترکیب AIN:Fe می باشد [۸۰, ۹۳].

۵-۳-۲ بررسی خواص مغناطیسی نیمرساناهای GaN:TM

۵-۳-۱-۲-۱ بررسی فاز پایدار حالت پایه GaN:TM

با توجه به نتایج ارائه شده در جدول (۵-۷) و (۵-۸) و مقایسه انرژی های بدست آمده در حالات مغناطیسی مختلف، فاز پایدار سیستم برای دو نیمرسانای GaN:Cr و GaN:Mn به ازای ۳/۲۵٪ و ۶/۱۲۵٪ آلایش، فرومغناطیس می باشد. در حالی که برای حالت پایه GaN:Fe، برای ۳/۲۵٪ آلایش، حالت پایه فرومغناطیس و با افزایش غلظت به ۶/۲۵٪، فاز پایدار ترکیب مورد نظر آنتی فرومغناطیس است [۹۵].

جدول (۵-۷): انرژی سیستم در حالت های مغناطیسی مختلف و ممان مغناطیس کل سیستم به ازای یک اتم ناخالصی برای GaN:TM.

GaN:TM	فاز فرومغناطیس (Ry)	فاز آنتی فرومغناطیس (Ry)	فاز پارامغناطیس (Ry)	δ_{FM-AFM} (mRy)	ممان مغناطیسی کل ($\mu_B/cell$)
Cr	-۶۳۲۴/۳۴۷۶۵۲۴۱	-۶۳۲۴/۳۴۵۵۵۳۱۵	-۶۳۲۴/۱۹۲۲۹۳۹۳	-۲/۰۹	۲/۹۸
Mn	-۶۳۹۳/۸۶۲۳۲۷۰۲	-۶۳۹۳/۸۶۰۳۵۷۶۹	-۶۳۹۳/۶۶۳۵۶۴۲۶	-۱/۹۶	۴/۰۰
Fe	-۶۴۸۳/۰۶۹۷۵۰۴۱	-۶۴۸۳/۰۶۹۹۳۹۹۰	-۶۴۸۲/۸۳۶۳۱۹۲۱	+۰/۲۰	۰/۰

جدول (۵-۸): مقایسه انرژی حالات پایه AIN:TM در حالت های مغناطیسی متفاوت.

(mRy)	GaN:Cr	GaN:Mn	GaN:Fe
δ_{FM-AFM}	-۲/۰۹	-۱/۹۶	+۰/۲۰
δ_{FM-PM}	-۱۵۵/۳۵	-۱۹۸/۷۶	-۲۳۳/۴۳
δ_{AFM-PM}	-۱۳۳/۲۵	-۱۹۶/۷۹	-۲۳۳/۶۲

با مقایسه اختلاف انرژی بین حالات مغناطیسی مختلف، واضح است که نظم حالت پایه سیستم را حالت های فرومغناطیس و آنتی فرومغناطیس تعیین می کنند و فاز پارامغناطیس در هر سه ترکیب ذکر شده در جدول (۵ - ۸) با توجه به اختلاف انرژی که با دو فاز دیگر دارد نمی تواند حالت سیستم را تحت تاثیر قرار دهد.

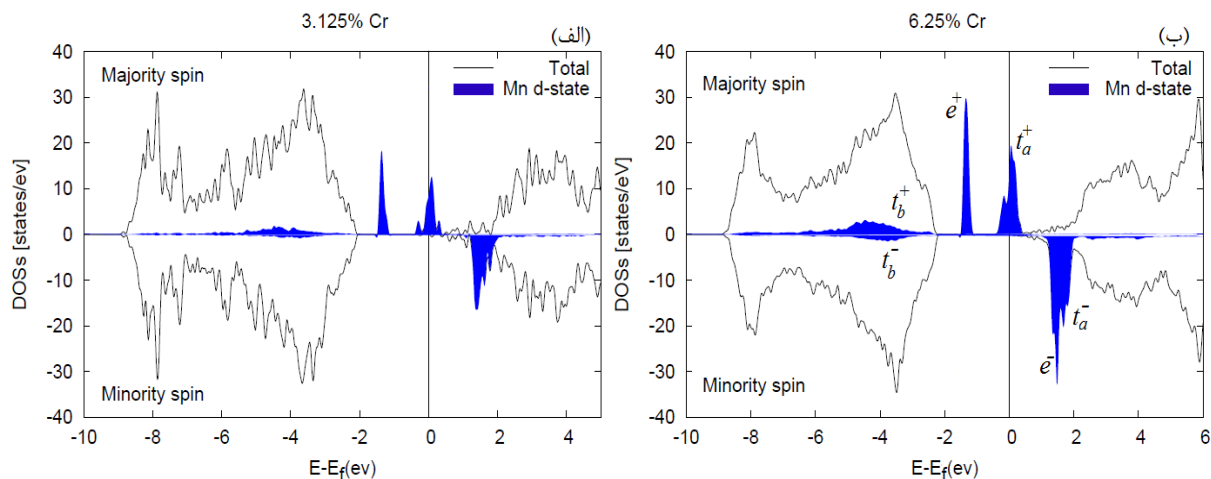
از مقادیر ممان مغناطیسی ارائه شده در جدول (۷ - ۵)، با توجه به ظرفیت یکسان اتم های ناخالصی در GaN با اتم Ga، می توان نتیجه گرفت که هر الکترون اوربیتال d در ممان مغناطیسی کل به اندازه یک μ_B سهم دارند. بنابراین با افزایش یک الکترون اوربیتال d برای Mn^{+3} ، ممان مغناطیسی به اندازه یک μ_B از Cr^{+3} بیشتر می شود. علاوه بر این برای آرایش Fe^{+3} که نظم سیستم را آنتی فرومغناطیسی انتخاب می کند اندازه ممان مغناطیسی همانگونه که انتظار داریم، صفر بدست آمده است [۹۶].

۵-۳-۲ بررسی چگالی حالات و رفتار مغناطیسی GaN:TM

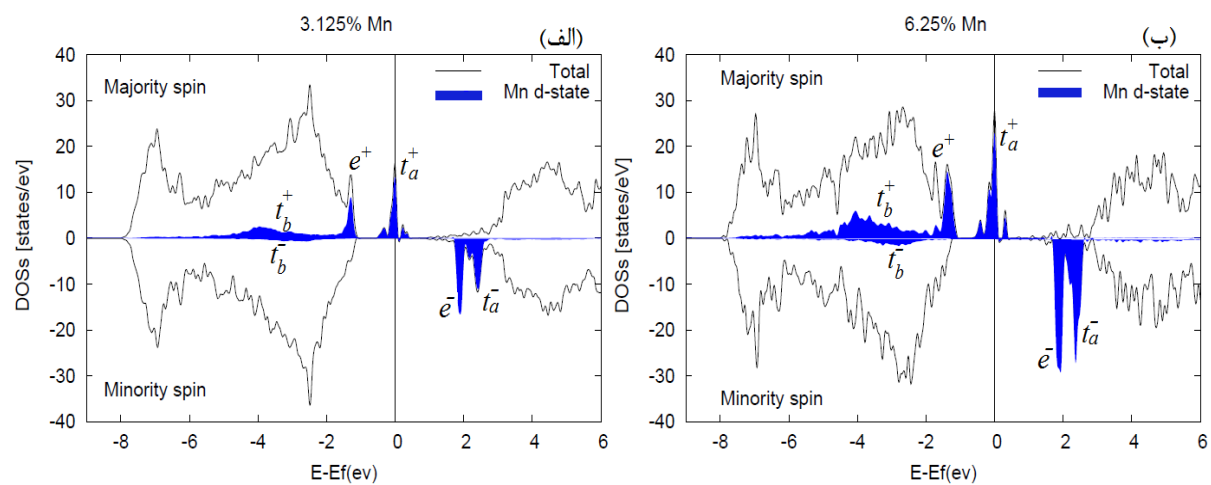
همانگونه که از شکل چگالی حالات (۵ - ۸) و (۵ - ۹) مشخص است در نیمرسانای GaN آرایش یافته با عناصر مغناطیسی، همانند ترکیبات AlN:TM، ترازهای انرژی در گاف و نزدیکی تراز فرمی این ترکیبات ظاهر می شوند. این ترازها همان حالات قطبیده اسپینی می باشند که در اثر هیبرید شدن اوربیتال d عناصر واسطه با اوربیتال p اتم N بوجود می آیند. با توجه به شکل های (۵ - ۸) و (۵ - ۹) با افزایش الکترون اوربیتال d حالت های غیر پیوندی e^+ و آنتی پیوندی t_a^+ به سمت نوار ظرفیت می روند؛ بطوری که گاف انرژی بین نوار ظرفیت و حالت e^+ برای آرایش Cr، 0.59 eV می باشد در حالی که این مقدار برای آرایش Mn صفر است و حالت غیر پیوندی e^+ با نوار ظرفیت مخلوط می شود. شکل کلی چگالی حالات حاصل از محاسبات انجام شده در این پایان نامه با نتایج بدست آمده توسط دیگران که از روش های متفاوتی استفاده کرده اند، در توافق بسیار خوبی است [۹۵-۹۷].

با افزایش غلظت اتم مغناطیسی از ۳/۱۲۵٪ به ۶/۲۵٪ نظم مغناطیسی سیستم برای ترکیبات

GaN:Mn و GaN:Cr تغییری نمی کند.



شکل (۵ - ۸): چگالی حالات مربوط به GaN:Cr. الف) برای ۳/۱۲۵٪ ناخالصی و ب) برای ۶/۲۵٪ ناخالصی.



شکل (۵ - ۹): چگالی حالات مربوط به GaN:Mn. الف) برای ۳/۱۲۵٪ ناخالصی و ب) برای ۶/۲۵٪ ناخالصی.

همانند ترکیبات AIN:Mn و AIN:Cr، در دو نیمرسانای GaN:Cr و GaN:Mn نیز رفتار نیم - فلزی مشاهده می شود. تنها تفاوت مشاهده شده در ترکیبات اخیر نسبت به ترکیبات AIN:Cr و AIN:Mn کاهش مقدار گاف نیم - فلزی است که می تواند بیانگر این نکته باشد که پایداری حالت نیم - فلزی در ترکیبات بر پایه نیمرسانای GaN کمتر بوده و در نتیجه چرخش اسپینی در تراز فرمی

راحت تر اتفاق می افتد. مقدار شکافتگی میدان بلوری، گاف نیم - فلزی و گاف اسپین اقلیت برای ترکیبات GaN:TM در جدول (۵ - ۹) ذکر شده است.

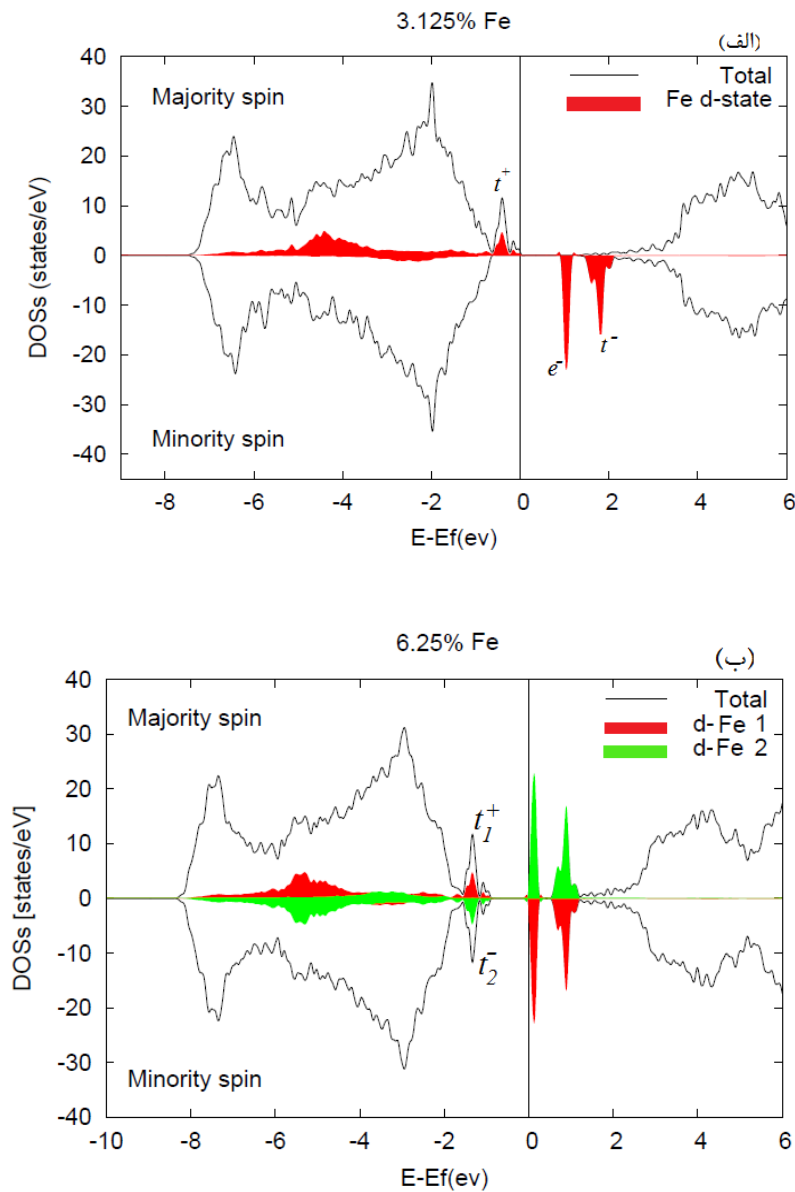
جدول (۵ - ۹): بعضی از پارامترهای محاسبه شده از چگالی حالات ترکیبات GaN:TM

	$E_F - E_V$ (eV)	$E_C - E_F$ (eV)	$\epsilon_{L_{2g}} - \epsilon_g$ (eV)	گاف اسپینی اقلیت (eV)
GaN:Cr (/۳/۱۲۵)	۱/۹۳	۰/۵۵	۱/۲۹	۲/۴۹
GaN:Cr (/۶/۲۵)	۲/۱۹	۰/۵۶	۱/۳	۲/۷۵
GaN:Mn (/۳/۱۲۵)	۰/۹۸۱	۰/۹۳	۱/۰۶	۱/۹۲
GaN:Mn (/۶/۱۲۵)	۱/۰۷	۱/۲۶	۱/۱۷	۲/۳۳
GaN:Fe (FM) (/۳/۱۲۵)	۰/۰	۰/۸۰	-----	۱/۶۱
GaN:Fe (AFM) (/۶/۲۵)	۰/۸۹	۰/۰	-----	۰/۷۷

با توجه به نتایج گزارش شده در جدول (۵ - ۹) برای ترکیب GaN:Fe، پارامتر ضروری برای ایجاد رفتار نیم - فلزی در این ماده، یعنی گاف نیم - فلزی، $E_C - E_F$ ، صفر است که می تواند به این معنی باشد که رفتار نیم - فلزی در این ماده ناپایدار است. اگرچه گاف اسپینی اقلیت در این ماده غیر صفر است اما با توجه به گاف نیم - فلزی صفر در این ترکیب، نمی توان رفتار نیم - فلزی را برای این ماده انتظار داشت.

در شکل (۵ - ۱۰) به ترتیب چگالی حالات مربوط به فاز فرومغناطیس به ازای ۳/۱۲۵٪ و فاز آنتی فرومغناطیس به ازای ۶/۲۵٪ آرایش Fe نشان داده شده است. از شکل (۵ - ۱۰ - الف) به وضوح دیده می شود که قطبش اسپینی در تراز فرمی وجود ندارد. اما در انرژی زیر تراز فرمی فقط حالات با اسپین بالا وجود دارد و می توان در این ترکیب نظم فرومغناطیس انتظار داشت. در مطالعات تجربی انجام گرفته روی این ترکیب نیز، نظم پارامغناطیس و فرومغناطیس گزارش شده است [۹۸]. با توجه به شکل (۵ - ۱۰ - ب) برای ۶/۲۵٪ آرایش، چگالی حالات اسپین اکثریت و اسپین اقلیت در هر محدوده انرژی، با هم برابر بوده و در نتیجه قطبش اسپینی در گاف نواری نیمرسانای میزبان بوجود نمی آید. در ناحیه انرژی پایین تر از انرژی فرمی چگالی حالات مربوط به اتم (Fe 1) ناشی از اسپین

بالا است (t_1^+)، در حالی که برای اتم (Fe 2) در همین ناحیه از انرژی، چگالی حالات با اسپین پایین (t_2^-) وجود دارد. بنابراین از برابری چگالی حالات اسپین بالا و پایین در این ناحیه از انرژی، انتظار داریم ممان مغناطیسی کل صفر باشد. با توجه به افزایش غلظت و عدم قطبش اسپینی در ترکیب GaN:Fe، می توان گفت که افزایش غلظت باعث افزایش جفت شدگی آنتی فرومغناطیس می شود.



شکل (۵ - ۱۰): الف) چگالی حالات فاز فرومغناطیس GaN:Fe به ازای ۳/۱۲۵٪ آلیش Fe و ب) فاز آنٹی فرومغناطیس GaN:Fe به همراه چگالی حالات جزئی اوربیتال d دو اتم Fe در این فاز.

نتیجه گیری

نیاز به استفاده همزمان از خواص اپتوالکترونی و مغناطیسی مواد باعث شده است تا با آرایش درصد کمی از یک فلز واسطه به درون یک نیمرسانای مناسب، بتوان این مواد را در صنایع اپتوالکترونیک و اسپینترونیک مورد استفاده قرار داد. لذا در این پایان نامه، با استفاده از بستر ارزشمند نظریه تابعی چگالی و روش شبه پتانسیل موج تخت به بررسی خواص ساختاری و مغناطیسی DMS های بر پایه نیمرساناهای گاف نواری پهن پرداخته شده است. با بررسی های انجام گرفته روی نیمرساناهای مغناطیسی رقیق با گاف نواری پهن GaN:TM و AlN:TM ($\text{TM} = \text{Cr, Mn, Fe}$) مشخص شد که نظم مغناطیسی برای آرایش Cr و Mn در درصدهای زیر ۶/۲۵٪ حالت فرومغناطیس دارد. خواص نیم - فلزی مشاهده شده برای آرایش این دو یون مغناطیسی، احتمال استفاده این ماده را در ایجاد جریان قطبیده اسپینی و فیلترینگ نوع خاصی از اسپین، افزایش می دهد. پایداری رفتار نیم - فلزی در نیمرسانای گاف نواری پهن AlN نسبت به GaN ، با توجه به اندازه گاف نیم - فلزی بدست آمده برای آنها، بالاتر بوده و لذا به نظر می رسد که نیمرسانای AlN کاندیدای مناسب تری برای ایجاد جریان های مغناطیسه باشد. بازای آرایش ۳/۱۲۵٪ اتم Fe، نظم مشاهده شده در نیمرسانای میزبان فرومغناطیس بوده در حالی که به ازای ۶/۲۵٪ آرایش، نظم مشاهده شده، حالت آنتی فرومغناطیس را نشان داد و رفتار نیم - فلزی در این ماده به واسطه گاف اسپینی صفر، مشاهده نشد.

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

پیوست

پیوست الف:

نمونه یک فایل ورودی برای انجام محاسبات خودسازگار:

ا) &control

- i) Calculation= 'scf '
- ii) Restart_mod= 'from_scratch '
- iii) pseudo_dir= '/home/ebi/espresso-4.1.1/pseudo/ ',
- iv) prefix= 'AlN ',
- v) outdir= '/home/ebi/tmp/ ',

/

ب) &system

- i) ibrav= 4,
- ii) celldm(1)= 5.90 , celldm(3)= 1.6009,
- iii) nat= 4,
- iv) ntyp= 2,
- v) ecutwfc= 45,

/

ج) &electrons

- i) conv_thr = 1.D -8

/

د) ATOMIC_SPECIES

```
Al 26.9815 Al.pbe-n-van.UPF
N 14.00674 N.pbe-van_ak.UPF
```

ه) ATOMIC_POSITIONS

```
Al 0.0 0.0 0.0
Al 0.0 0.577 0.8005
N 0.0 0.0 0.6099
N 0.0 0.577 1.4104
```

و) K_POINTS automatic

```
8 8 8 0 0 0
```

مراجع

- [۱] A.Treatise, (2008), “*SEMICONDUCTORS AND SEMIMETALS*” Elsevier Inc. USA, pp 209.
- [۲] سید جواد هاشمی فرد، (شهریور ۱۳۸۵) "بررسی ابتدا به ساکن اثرات سطحی بر خواص الکترونی، مغناطیسی و نیم فلزی $\text{Co}_2\text{MnSi}(\cdot\cdot\cdot)$. خواص مغناطیسی و برهمکنش های فوق ریز در آلیاژهای رقیق کروم"، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی اصفهان.
- [۳] S.J.Pearnton, C.R. Abernathy and F.Ren, (2006) “*Gallium Nitride Processing for Electronics, Sensors and Spintronics*” Springer, USA, pp 261-263.
- [۴] S.A.Wolf, et al, (Nov.2001) “*Spintronics: A Spin-Based Electronics Vision for the Future*”, Science, Vol.294, pp. 1488-1495, 16.
- [۵] I.Zutić, J.Fabian, and S.Das Sarma, (2004) “*Spintronics: Fundamentals and applications*”, Rev. Mod. Phys., Vol. 76, No. 2, pp. 323-410.
- [۶] S J.Pearnton, C.R.Abernathy, G.T.Thaler, R.M.Frazier, et.al. (2004), J. Phys.: Condens. Matter 16R209–R245.
- [۷] S.G.Yang, A.B.Pakhomov, S.T.Hung and C.Y.Wong (2002), Appl. Phys. Lett. 81, 2418
- [۸] D.Kumar, J.Antifakos, M.G.Blamire and Z.H.Barber (2004), Appl. Phys. Lett. 84, 5004
- [۹] S.Y.Wu, H.X.Liu, L.Gu, R.K.Singh, L.Budd, M.Schilfgaarde, M.R.MaCartney, D.J.Smith and N.Newman (2003), Appl. Phys. Lett. 82, 3047
- [۱۰] H.X.Liu, S.Y.Wu, R.K.Singh, L.Gu, D.J.Smith, N.Newman, N.R.Dilley, L.Montes and M.B.Simmonds (2004), Appl. Phys. Lett. 85, 4076
- [۱۱] R.Frazier, G.Thaler, J.Leifer, J.Hite, B.Gila, C.R.Abernathy and S.J.Pearnton, (2005), Appl. Phys. Lett. 86, 052101
- [۱۲] R.Frazier, J.Stapleton, G.Thaler, C.R.Abernathy, S.J.Pearnton, R.Rairigh, J.Kelly, A.F.Hebard, M.L.Nakarmi, K.B.Nam, J.Y.Lin, H.X.Jiang, J.M.Zavada and R.G.Wilson (2003), J. Appl. Phys. 94, 1592
- [۱۳] J.Zhang, S.H.Liou and D.J.Sellmyer, (2005), J. Phys.: Condens. Matter 17, 3137–3142
- [۱۴] S.J.Potashnik, K.C.Ku, R.F.Wang, M.B.Stone, N.Samarth,et.al. (2003), J. Appl. Phys. 93, 6784
- [۱۵] S.B.Ogale, R.J.Choudhary, et.al. (2003), Phys. Rev. Lett. 91, 077205
- [۱۶] G.Thaler, R.Frazier, B.Gila, J.Stapleton, M.Davidson, C.R.Abernathy, S.J.Pearnton and C.Segre, (2004), Appl. Phys. Lett. 84, 1314
- [۱۷] M.L.Reed, M.K.Ritums, H.H.Stadelmaier, M.J.Reed, C.A.Parker, S.M.Bedair, N.A.El-Masry, (2001), Mater Lett 51, 500

- [١٨] M.L.Reed, N.A.El-Masry M.K.Ritums, H.H.Stadelmaier, M.J.Reed, C.A.Parker, S.M.Bedair, (2001), Appl Phys Lett 79, 3473
- [١٩] N.Theodoropoulou, A.F.Hebard, M.E.Overberg, C.R.Abernathy, S.J.Pearnton, S.G.Chu, R.G.Wilson (2001), Appl Phys Lett 78, 3475
- [٢٠] M.E.Overberg, C.R.Abernathy, S.J.Pearnton, N.A.Theodoropoulou, K.T.McCarthy, A.F.Hebard, (2001), Appl Phys Lett 79, 1312
- [٢١] S.Sonoda, S.Shimizu, T.Sasaki, Y.Yamamoto, H.Hori (2002), J Cryst Growth 237–239: 1358
- [٢٢] G.T.Thaler, M.E.Overberg, B.Gila, R.Frazier, C.R.Abernathy, S.J.Pearnton, J.S.Lee, S.Y.Lee, Y.D.Park, Z.G.Khim, J.Kim, F.Ren, (2002), Appl Phys Lett 80, 3964
- [٢٣] M.E.Overberg, C.R.Abernathy, S.J.Pearnton, N.A.Theodoropoulou, K.T.McCarthy, and A.F.Hebard, (2001) Appl. Phys. Lett. 79, 1312.
- [٢٤] G.T.Thaler, M.E.Overberg, et.al, (2002), Appl. Phys. Lett. 80, 3964
- [٢٥] S.E.Christensen, I.Gorczyca, (1994) Phys. Rev. B 50, 4397
- [٢٦] S.J.Pearnton, C.R.Abernathy and F.Ren, (2006) “*Gallium Nitride Processing for Electronics, Sensors and Spintronics*” Springer, USA, pp 287-291.
- [٢٧] E.Ruiz and S.Alvarez. (1994), Phys. Rev. B. 49, 7515.
- [٢٨] G.R.Kline and K.M.Lakin. (1983), Appl. Phys. Lett. 43, 750.
- [٢٩] A.R.Zanatta, (2009), J. Phys. D: Appl. Phys. 42, 025109
- [٣٠] A.AlShaikhi and G.P.Srivastava, (2008), J. Phys. D: Appl. Phys.41, 185407
- [٣١] D.Kumar, J.Antifakos, M.G.Blamire and Z.H.Barber. (2004). Appl. Phys. Lett. 84, 5004
- [٣٢] A.F.Hebard, R.P.Rairigh, J.G.Kelly, S.J.Pearnton, C.R.Abernathy, S.N.G.Chu and R.G.Wilson, (2004) J. Phys.D: Appl.Phys. 37, 511–517
- [٣٣] R.W.G. Wyckoff. (1963 &1964), “*Crystal Structures*”, Vols. 1 &2, Wiley, New York.
- [٣٤] G.Grosso. (2003) “*Solid State Physics*” Academic Press, second printing, pp 53
- [٣٥] H.Schulz and K.H.Thiemann. (1977), Solid State Commun. 23, 815.
- [٣٦] A.F.Wright and J.S.Nelson. (1995), Phys. Rev. B. 51, 7866.
- [٣٧] J.I.Pankove and T.Moustakas. (1998) “*SEMICONDUCTORS AND SEMIMETALS*” Academic Press, v 50, 173-175.
- [٣٨] K.Kondo, A.Sawaoka, K.Sato, M.Ando. (1981), AIP Conf.Proc. 78, 325

- [۳۹] S.Uehara, T.Masamoto, A.Onodera, O.Shimomura, K.Takemura. (1997), J. Phys. Chem. Solids, 58, 2093
- [۴۰] Dreizler R.M., Gross E.K.U. (1990), “*Density functional theory*” Springer, Germany, 147-148
- [۴۱] http://en.wikipedia.org/wiki/Gallium_nitride
- [۴۲] J.M.Hayes, (May 2002), “*Raman Scattering in GaN, AlN and AlGaIn: Basic Material Properties, Processing and Devices*” H.H. Wills Physics Laboratory University of Bristol.
- [۴۳] M.Meneghini, G.Meneghesso, N.Trivellin, L.Trevisanello, K.Orita, M.Yuri, E.Zanoni, (2008), IEEE Xplore, 424
- [۴۴] A.F.Wright and J.S.Nelson, (1995), Phys. Rev. 51, 7866
- [۴۵] B.Rezaei, A.Asgari, M.Kalafi, (2006), Physica B 371, 107–111
- [۴۶] R.Quay, (2008), “*Gallium Nitride Electronics*”, Springer, Berlin Heidelberg, Germany
- [۴۷] H.Xia, Q.Xia, A.L.Ruoff, (1993), Phys. Rev. B 47, 12925.
- [۴۸] H.Iwanaga, A.Kunishige, S.Takeuchi, (2000), J. Mater. Sci. 35, 2451
- [۴۹] R.C.Powell, N.E.Lee, Y.W.Kim, J.E.Greene, (1993), J. Appl. Phys. 73, 189.
- [۵۰] H.P.Maruska, Tietjen, J.J. (1969), Appl. Phys. Lett, 15, 327
- [۵۱] B.Monemar, (1974), Phys. Rev. B, 10, 676
- [۵۲] B.K.Meyer, D.Volm, A.Graber, H.C.Alt, , T.Detchprohm, H.Amano, I.Akasaki, (1995), Solid State Commun. 95, 597
- [۵۳] cd-rom
- [۵۴] R.M.Martin, (2004), “*Electronic structure: basic theory and practical methods*”, Cambridge university press, Cambridge (UK).
- [۵۵] R.M.Dreizler, and E.K.U.Gross, (1990) “*Density Functional Theory*”, Springer Verlag, Berlin.
- [۵۶] سید جواد هاشمی فرد، (۱۲-۱۴ آذر ۱۳۸۷) “*آشنایی با مطالعات مغناطیسی در چارچوب نظریه تابعی چگالی*”، مدرسه پاییزه‌ی نظریه تابعی چگالی، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی اصفهان.
- [۵۷] R.G.Parr and W.Yang, (1989), “*DENSITY-FUNCTIONAL THEORY OF ATOMS AND MOLECULES*”, Oxford University Press. New York Clarendon Press. Oxford.
- [۵۸] K.Y.Phoa, V.Subramanian, (2008), “*Nanoscale organic electronics: Experimental and theoretical studies on alkyl thiophene and rotaxane*”, Electrical Engineering and Computer Sciences University of California at Berkeley.pp, 20-24
- [۵۹] G.R.Stewart, (1984), “*Heavy – fermion system*“, Rev. Mod. Phys. 56:755-787.

- [۶۰] J.P.Perdew, K.Burke, M.Ernzerhof, (1996), Phys. Rev. Lett. 77, 3865.
- [۶۱] D. M. Ceperley and B. J. Alder, (1980), Phys. Rev. Lett. 45, 566.
- [۶۲] J.P.Perdew and A.Zunger, (1981), Phys. Rev. B 23, 5048.
- [۶۳] S.Blundell, (2001), “*Magnetism in Condensed Matter*”, Oxford University Press, pp 10-14
- [۶۴] J.Kübler, (2000), “*Theory of Itinerant Electron Magnetism*”, Oxford University Press
- [۶۵] D.J.Singh, (2006), “*Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW Method*”, 2th Edit, Springer, USA
- [۶۶] H.J.Monkhorst, J.D. Pack, (1976), Phys. Rev B 13, 5188.
- [۶۷] D.R.Hamann, M.Schluter, and C.Chiang, (1979), Phys. Rev. B, 43, 1494-1497
- [۶۸] هادی اکبرزاده، (۱۳-۱۵ اسفند ۱۳۸۳)، “کارگاه مقدماتی محاسبه ساختار الکترونی و کاربرد آن در علم مواد”، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی اصفهان.
- [۶۹] <http://www.pwscf.org>
- [۷۰] H.Schulz, K.H.Thiemann, (1977), Solid State Commun. 28, 815
- [۷۱] P.E. Van Camp, V.E. Van Doren, J.T.Devreese, (1992), Solid State Commun. 47, 13353
- [۷۲] N.E.Christensen, I.Gorczyca, (1993), Phys. Rev. B 47 4307
- [۷۳] R.M.Dreizler, E.K.U.Gross. (1990), “*Density functional theory*”, Springer, 147-148
- [۷۴] N.E.Christensen, I.Gorczyca, (1994), Phys. Rev. B, 50, 4397
- [۷۵] P.Rinke, M.Winkelnkemper, A.Qteish, D.Bimberg, J.Neugebauer, and M.Scheffler, (2008), Phys. Rev B 77, 075202
- [۷۶] X.Y.Cui, J.E.Medvedeva, B.Delley, A.J.Freeman, and C.Stampfl, (2008), Phys. Rev. B 78, 245317
- [۷۷] J.Singh, (1995) “*Semiconductor optoelectronics - physics and technology*”, McGraw, USA, 69-75
- [۷۸] http://en.wikipedia.org/wiki/Ionic_radius
- [۷۹] Jun Zhang, S H Liou and D J Sellmyer, (2005), J. Phys.: Condens. Matter 17, 3137–3142
- [۸۰] Li,Jie Shi and Bang,Gui Liu. (2007), Phys. Rev. B 76, 115201
- [۸۱] T.Jungwirth, J.Sinova, et.al, (2006), Rev. Mod. Phys. 78, 809
- [۸۲] Stephan, Blundell, (2001), “*Magnetism in Condensed Matter*”, Oxford University Press Inc, New York, pp 45-50

- [٨٣] K Sato and H.K.Yoshida, (2002), *Semicond. Sci. Technol.* 17, 367–376
- [٨٤] J.Singh, (1995), “*Semiconductor optoelectronics - physics and technology*”, McGraw-hill, Inc, New York,pp 68-75
- [٨٥] J.Kaczkowski and A.Jeziarski, (2009), *ACTA PHYSICA POLONICA A*, 115, 275
- [٨٦] W. Mac and A. Twardowski, (1996), *Phys. Rev. B* 54, 5528
- [٨٧] X.Y.Cui, J. E. Medvedeva, B. Delley, A. J. Freeman, and C. Stampfl, (2007),*Phys. Rev. B* 75, 155205.
- [٨٨] F.Jaroslav, A.Matos-Abiague, Ch.Ertler, P.Stano, IgorZ.utic,” *SEMICONDUCTOR SPINTRONICS*”, Institute for Theoretical Physics, University of Regensburg, 93040 Regensburg, Germany.
- [٨٩] B.G.Liu, (2005), *Lecture Notes in Physics* (Springer, Berlin,), Vol.676, p. 267–291.
- [٩٠] E.Dagotto, (2002), “*Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance*”, Springer, USA. pp 38-40
- [٩١] M.Zhang, H.Hu, G.Liu, Z.Liu, Y.Cui, and G.Wu, (2004), *Journal of Low Temperature Physics*, Vol. 135, 267-277
- [٩٢] Y.Suk Kim, Y.C.Chung, S.C.Yi, (2006) *Materials Science and Engineering B* 126, 194–١٩٤
- [٩٣] W.H.Xie, Y.Q.Xu, and B.G.Liu, (2003), *Phys. Rev. Lett.*91.037204
- [٩٤] R.De Paiva, and R.A.Nogueira, (Dec 2004), *J. Appl. Phys.*, Vol. 96, 6565-6568
- [٩٥] Y.H.Chang and C.H.Park, (2007), *Phys. Rev. B* 76, 125211.
- [٩٦] B.Sanyal, O.Bengone, and S.Mirbt, (2003), *Phys. Rev. B* 68, 205210.
- [٩٧] B.S.Kang, H.K.Lee, K.Sup.Kim and H.J.Kang, (2009),*Phys. Scr.* 79, 025701
- [٩٨] A.Bonanni, M.Kiecana, et.al, (2007), *Phys. Rev. B* 75, 125210

Abstract

Density functional theory provides a suitable tool to study properties of wide range materials with various attributes. Using the Kohn-Sham single particle equations is one of the most important procedures to making the theory applicable. In the first chapter of this thesis, we review the spintronic and their applications in brief. The general and physical properties of the studied materials are mentioned in the second chapter. Chapter three is devoted to density functional theory and its usage in studying the non-magnetic systems. Then we generalized the density functional theory for magnetic systems, and the Kohn-Sham single particle equations would be obtained. In chapter 4 and 5 we investigated the magnetic, electronic and structural properties of the materials and compared them with other results. In this study, the wide band gap semiconductors (GaN, AlN) were chosen which doped by different percentage of magnetic atoms such as Cr, Mn and Fe.

We used the PWscf code for our calculations in this work which that explained in chapter 4.

Keywords: spintronic, diluted magnetic semiconductors (DMSs), density functional theory, magnetic properties, half-metallic ferromagnetic, half-metallic behavior.



Shahrood University of Technology
Physics Faculty
Solid state group

Master of Science Thesis

**Study of transition metals doping on electronic and magnetic
properties semiconductors of III-V component**

Ebrahim Mansouri

Supervisors:

Dr. Morteza Izadifard

Dr. Mohammad Ebrahim Ghazi

July 2010