

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده فیزیک

بررسی خواص ساختاری و مغناطیسی لایه‌های نازک نیم‌فلز CaN روی
Si(001) با استفاده از نظریه‌ی تابعی چگالی

پایان‌نامه کارشناسی ارشد فیزیک، گرایش ماده چگال

مریم ساعتی عصر

استاد راهنما

دکتر سید جواد هاشمی فر



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده فیزیک

پایان‌نامه‌ی کارشناسی ارشد رشته‌ی فیزیک ماده چگال خانم مریم ساعتی عصر
تحت عنوان

بررسی خواص ساختاری و مغناطیسی لایه‌های نازک نیم‌فلز CaN روی Si(001) با
استفاده از نظریه‌ی تابعی چگالی

در تاریخ ۹۳/۷/۱۶ توسط کمیته‌ی تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

دکتر سید جواد هاشمی فر

۱- استاد راهنمای پایان‌نامه

دکتر هادی اکبرزاده

۲- استاد مشاور پایان‌نامه

دکتر اسماعیل عبدالحسینی سارسری

۳- استاد داور

دکتر مجتبی اعلائی

۴- استاد داور

دکتر فرهاد شهبازی

سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده

خدای بزرگ را شاکرم که این دو سال نیز بخوبی به پایان رسید. از خانواده‌ی عزیزم، خواهران و برادرانم و به ویژه پدر و مادرم که هیچ گاه مرا تنها نگذاشتند، بسیار ممنون و سپاسگزارم. از آقای دکتر هاشمی فر که در کمال ادب و تواضع در طی این دو سال همیشه راهنمای من بودند کمال تشکر را دارم. از آقایان دکتر اکبرزاده، دکتر اعلائی و دکتر عبدالحسینی به خاطر مشاوره و داوری این پایان نامه بسیار ممنونم. همچنین از خانم زاهدی فر به خاطر کمک هایشان کمال تشکر را دارم.

کلیه‌ی حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات،
ابتکارات و نوآوری‌های ناشی از تحقیق موضوع
این پایان‌نامه (رساله) متعلق به دانشگاه صنعتی
اصفهان است.

تقدیم بہ:

خانوادہ می عزیزم، مخصوص پدر بزرگوار و مادر مہربانم

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
هشت	فهرست مطالب
۱	چکیده
	فصل اول: مقدمه
۴	۱-۱ مغناطش ناشی از اوربیتال p
۶	۲-۱ ویژگی های CaN
۱۰	۳-۱ اسپینترونیک
	فصل دوم: روش های محاسباتی
۱۳	۱-۲ رهیافت کن - شم و شبه پتانسیل
۱۵	۲-۲ مسیر کمینه ی انرژی
۱۸	۱-۲-۲ روش مختصه ی واکنش
۲۰	۲-۲-۲ روش های زنجیره حالات
۲۰	۳-۲-۲ روش نوار کشسان هموار (PEB)
۲۳	۳-۲ روش نوار کشسان گوشه دار (NEB)
۲۵	۱-۳-۲ گره یا پیچ خوردگی بر روی مسیر
۲۶	۲-۳-۲ تخمین مماس بر مسیر
۲۷	۳-۳-۲ درون یابی بین تصاویر
۲۸	۴-۳-۲ ایده ی تصویر متصاعد
	فصل سوم: محاسبات بلوری
۳۰	۱-۳ بهینه سازی پارامترهای محاسباتی
۳۰	۱-۱-۳ بهینه سازی انرژی جنبشی قطع
۳۱	۲-۱-۳ بهینه سازی تعداد نقاط k
۳۲	۲-۳ بهینه سازی حجم
۳۳	۳-۳ ساختار الکترونی
	فصل چهارم: محاسبات لایه نازک
۳۹	۱-۴ بهینه سازی ضخامت زیر لایه
۴۲	۲-۴ خواص ساختاری و مغناطیسی
	فصل پنجم: محاسبات مسیر گذار
	فصل ششم: خلاصه و نتیجه گیری
۵۴	مراجع

چکیده

مغناطش مرسوم ناشی از اوربیتال نیمه پر d یا f عناصر واسطه و قلیایی خاکی شناخته شده است. بعد از مشاهدهی مغناطش ناشی از اوربیتال p حوزهی جدیدی در علوم مغناطیس گشوده شده است. مغناطش اوربیتال p به دو صورت است: ۱- ناشی از نقایص شبکه، تهی جاهای اتمهای خارجی ۲- ناشی از خود اتمهای سیستم. ما در اینجا بلور CaN را که از نوع دوم است، مورد بررسی قرار می دهیم. رفتار فرومغناطیسی این سیستم، غالباً همراه با خاصیت نیم فلزی است و بنابراین لایه های نازک این سیستم می تواند به عنوان منبع تزریق اسپین به فلزات و نیم رساناها در قطعات اسپینترونیکی مورد استفاده قرار گیرد. در اینجا ما با استفاده از محاسبات ابتدا به ساکن، نظریه ی تابعی چگالی و تقریب $GGA-PBE$ ، خواص مغناطیسی و پیکربندی های مختلف لایه های نازک CaN را روی نیم رسانای سیلیکون مورد بررسی قرار دادیم. پایدارترین حالت غیرمغناطیسی موقعیت Top از پایانه ی نیتروژن و پایدارترین حالت مغناطیسی موقعیت $Hollow$ در پایانه ی کلسیم به دست آمد. با روش NEB به محاسبه ی سد انرژی بین این دو حالت پرداختیم و به یک کمینه ی موضعی بین این دو حالت رسیدیم که موقعیت RS نیتريد کلسیم بر روی سیلیکون می باشد. این کمینه غیرمغناطیسی است. در واقع هیچ سد انرژی فعالسازی بین این دو حالت وجود ندارد، پس لایه نشانی نیتريد کلسیم بر روی سیلیکون غیر مغناطیسی شد.

کلمات کلیدی: مغناطش ناشی از اوربیتال p ، CaN ، نیم فلز، NEB

فصل اول

مقدمه

در دو دهه‌ی گذشته، توسعه‌ی سریع مغناطوالکترونیک (اسپینترونیک) جستجوی مواد فرومغناطیس را که برای تزریق اسپین در یک نیم‌رسانا مناسب هستند، شدت بخشیده است [۱]. یکی از محتمل‌ترین مواد، فرومغناطیس‌های نیم فلز^۱ است یعنی ترکیباتی که تنها در یک کانال اسپینی گاف در تراز فرمی دارد در حالی که در کانال اسپینی دیگر فلز است و این منجر به حمل قطبش اسپینی صددرصد در تراز فرمی می‌شود [۲]. چندین کلاس مختلف از این مواد به طور نظری بر پایه‌ی محاسبات ابتدا به ساکن پیش بینی شده‌اند. از جمله فرومغناطیس‌های نیم فلز، ترکیبات نیم هویسلر^۲ $MiMnSb$ و $PtMnSb$ هستند که توسط دی گروت^۳ و همکارانش در سال ۱۹۸۳ معرفی شدند [۳]. بیشتر فرومغناطیس‌های نیم فلزی به طور نظری پیشگویی می‌شوند و البته برخی از آنها به طور تجربی تایید شده‌اند. علاوه بر ترکیبات نیم هویسلر، رفتار فرومغناطیس نیم فلز در ترکیبات هویسلر کامل^۴ نظیر Co_2MnGe و Co_2MnSi نیز وجود دارد [۴]. هم‌چنین در برخی اکسیدهای فلزی مثل CrO_2 [۵] و Fe_3O_4 [۶]، ترکیبات پروسکایت^۵ مثل $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ [۷] و Sr_2FeMoO_6 [۸]، نیم‌رساناهای

^۱ Half - Metal

^۲ Half-Heusler

^۳de Groot

^۴ Full-Heusler

^۵ Perovskite

مغناطیسی رقیق رقیق شده^۱ [۹, ۱۰] و در مواد مقاومت مغناطیسی خیلی بزرگ^۱ [۱۱] نیز رفتار نیم فلزی مشاهده شده است. در بین فرومغناطیس های نیم فلز، فاز بلوری با ساختار بلندروی (ZB)^۲ به علت ساختار شبکه‌ی سازگار آن با نیم رساناهای مرسوم مورد استفاده در صنعت به طور ویژه جالب است [۱۲]. یک ویژگی جالب فرومغناطیس های نیم فلز با ساختار ZB این است که نه تنها شامل سیستم های با الکترون 3d نظیر CrAs [۱۳, ۱۴] است، بلکه موادی مانند CaAs [۱۵] که تنها با الکترون های p رفتار فرومغناطیس نشان می دهد، را نیز در بر می گیرد. در CrAs با ساختار ZB حالت های p ظرفیت به طور کامل پر هستند و ممان مغناطیسی اساسا توسط الکترون های 3d ی Cr به وجود می آید. به طور متفاوت در CaAs با ساختار ZB که فاقد هر گونه اتم فلز واسطه است، حالت های p ی آنیون به طور جزئی پر هستند و ممان مغناطیسی اساسا از قطبش اسپینی حالت های p ی آنیون سرچشمه می گیرد [۱۵-۱۷]. مطالعات قبلی روی فرومغناطیس های الکترون p بیش تر روی ساختار ZB متمرکز هستند و گزارش های کمی روی ساختارهای NiAs و نمک سنگی (RS)^۳ وجود دارد [۱۸].

کارهای زیادی برای توسعه ی فرومغناطیس های نیم فلز جدید انجام گرفته است به ویژه مورد قابل توجهی توسط آکیناگا^۴ و دیگران صورت پذیرفته است [۱۹]. این گروه ابتدا پیشگویی کردند که CrAs در ساختار ZB یک نیم فلز می باشد سپس آن را در لایه های نازک رشد دادند و یافتند که یک دمای کوری بالای ۴۸۰ کلوین دارد. این کار مطالعات متمرکزی را روی پنیکتایدها^۵ و کالکوژناید های^۶ دوتایی برانگیخت [۱۴, ۲۰-۲۴]. مطالعات انجام شده نشان می دهد که بیش تر آن ها فرومغناطیس نیم فلز هستند، یعنی الکترون های اسپین اکثریت (up) فلزی هستند و یک گاف انرژی اطراف تراز فرمی برای الکترون های اسپین اقلیت (down) وجود دارد. به علاوه ترکیبات Mn-IV نظیر MnC [۲۵]، MnSi و MnGe [۱۴, ۲۶] نیز در ساختار ZB و نزدیک ثابت های شبکه ی تعادلی در مجموعه ی فرومغناطیس های نیم فلز هستند و البته رفتار نیم فلزی MnC متفاوت است. در این سیستم الکترون های اقلیت فلزی هستند و یک گاف انرژی در نوارهای اسپینی اکثریت وجود دارد. پنیکتایدها و کالکوژناید های نیم فلز که در بالا اشاره شده و نیز ترکیبات نیم فلز گروه Mn-IV، همه بر پایه ی فلز واسطه هستند و نیم فلزی آن ها از تقارن ZB و هیبریداسیون قوی p-d و شکافتگی پیوندی - ضد پیوندی نشات می گیرد [۱۴, ۲۲, ۲۴].

^۱ Diluted Magnetic Semiconductors

^۲ Zinc-Blende

^۳ Rock Salt

^۴ Akinaga

^۵ Pnictides

^۶ Chalcogenides

۱-۱ مغناطش ناشی از اوربیتال p

اخیرا پیشنهاد شده است که قطبش اسپینی ممکن است در جامداتی که شامل فلز واسطه یا اتم‌های نادر خاکی نیستند، نیز وجود داشته باشد [۲۷]. فرومغناطیس‌های نیم‌فلزی فاقد فلزهای واسطه ابتدا در سال ۲۰۰۴ توسط گشی^۱ و همکارانش گزارش شد [۲۸]. آن‌ها پیشگویی کردند که پنیکتایدهای کلسیم (CaSb, CaAs, CaP) در ساختار ZB فرومغناطیس‌های نیم‌فلز هستند. این ترکیبات شامل اتم‌های فلز واسطه نیستند و بنابراین سازوکار فرومغناطیس در این مواد متفاوت از برهم کنش تبدلی دوگانه^۲ و تبدلی p-d که در ترکیبات 3d مغناطیسی مهم هستند، می‌باشد. اینجا نقش اساسی به وسیله‌ی قطبش اسپینی حالت‌های p بازی می‌شود. سپس کوزاکیب^۳ و دیگران [۱۵] ساختار نواری ZB-CaAs را با استفاده از یک محاسبه‌ی ابتدا به ساکن بررسی کردند و یافتند که نوار ظرفیت به طور عجیبی هموار است. نشان داده شده است که هیبریداسیون حالت‌های p As با حالت‌های d اشغال نشده‌ی کلسیم برای تشکیل یک نوار هموار، ضروری است. برای تایید پایداری فرومغناطیس CaAs در برابر اعوجاج شبکه، در سال ۲۰۰۵ گشی و دیگران [۸] ساختارهای واپیچیده‌ی چهارگوشی را مطالعه کردند و دو ساختار انرژی کمینه یافتند که فرومغناطیس در یک ساختار کمینه قرار می‌گرفت.

چندین گروه ترکیبات دیگر II-V را بررسی کردند [۱۶, ۱۷, ۲۹]. سیبرر^۴ و دیگران [۱۶] به طور سیستماتیکی ترکیبات II-V به جز Bi را مطالعه کردند و یافتند که MgN و MY (M=Ca, Sr, Ba Y=N, P, As, Sb) همگی فرومغناطیس نیم‌فلز هستند. ضمناً آن‌ها اشاره کردند که رفتار فرومغناطیس نیم‌فلز در ترکیبات I-V نیز وجود دارند. آن‌ها دمای کوری ZB - CaAs را در تقریب میدان میانگین^۵ مقدار ۶۸۰ کلوین تخمین زدند، که به طور قابل توجهی بیش تر از دمای اتاق است، این ویژگی CaAs را یک نیم‌فلز مناسب برای استفاده در اسپینترونیک می‌سازد. بعداً یائو^۶ و دیگران [۱۷, ۲۹] ترکیبات II-Bi را با محاسبات ابتدا به ساکن بررسی کردند و نشان دادند که بلورهای SrBi, CaBi و CaBi در ساختار ZB همگی فرومغناطیس‌های نیم‌فلز هستند و در مورد منشأ و پایداری رفتار نیم‌فلزی بحث کردند. وولینسکا^۷ و دیگران [۲۹] آنالیز پنیکتایدهای کلسیم در ساختار NiAs را انجام دادند. آن‌ها دریافتند که در ساختار NiAs تنها CaN فرومغناطیس و هم‌چنین نیم‌فلز است. گشی و دیگران طور سیستماتیکی

^۱ Geshi

^۲ Double exchange

^۳ Kusakabe

^۴ Sieberer

^۵ Mean-Field approximation

^۶ Yao

^۷ Volnianska

CaN و SrN را دوباره بررسی کردند [۳۰]. محاسبات ابتدا به ساکن آن‌ها نشان می‌دهد که برای هر دو بلور فاز RS پایدارترین ساختار در بین چهار ساختار بررسی شده (NaCl, ZB, CsCl, ^۱wz) است و اینکه این چهار فاز برای CaN و SrN همگی فرومغناطیس نیم‌فلز هستند. گائو^۲ و یائو در سال ۲۰۰۷ با استفاده از محاسبات ابتدا به ساکن، ویژگی‌های ساختاری و مغناطیسی SrC و BaC را در چهار فاز مختلف (RS, CsCl, ZB, NiAs) بررسی کردند [۱۲]. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که هر دو ترکیب در همه‌ی فازها به جز ساختار CsCl رفتار نیم‌فلزی نشان می‌دهند، در حالی که در بین آن‌ها ساختار RS بیش‌ترین پایداری را دارد. هم‌چنین گائو و دیگران بررسی کردند که CaSi و CaGe در ساختار ZB فرومغناطیس نیم‌فلز هستند و یک ممان مغناطیسی ۲ مگنتون بوهر بر واحد فرمولی دارند [۸]. آنالیز چگالی حالت‌ها و ممان مغناطیسی نشان می‌دهد که اساساً مغناطیس آن‌ها از قطبش اسپینی حالت‌های p آنیون و هیبریداسیون ضعیف بین حالت‌های p آنیون و حالت‌های d کلسیم که اشغال نشده هستند، ناشی می‌شود.

غیر از بلورهای دوتایی یونی، فرومغناطیس مبتنی بر اوربیتال p در سیستم‌های دیگری نیز مشاهده شده است. مشاهده‌ی نظم فرومغناطیس در CaB_6 [۳۱, ۳۲] نخستین بار به عنوان یک ویژگی ذاتی گاز الکترون آزاد توضیح داده شده است [۳۳]. رفتار مغناطیسی CaB_6 و نیز HfO_2 [۲۷] به حضور نقایص شبکه [۳۲] یا خود اتم‌های سیستم [۳۴] نسبت داده می‌شود. موریواکا^۳ و دیگران پیشنهاد کردند که نظم فرومغناطیس $(\text{Ca}, \text{La})\text{B}_6$ از تهی‌جا‌های کلسیم نتیجه می‌شود. در حقیقت تهی‌جاها و دیگر نقایص در عایق‌ها نوعاً ترازهای عمیق را در گاف نواری به وجود می‌آورند. در بعضی حالت‌ها، که برهم‌کنش تبدلی اسپین - اسپین قوی است، الکترون‌های سیستم پیکربندی با اسپین بزرگ را ترجیح می‌دهند، یعنی اسپین آن‌ها در توافق با قاعده‌ی هوند موازی مرتب می‌شوند. حالت پایه‌ی اسپین بزرگ^۴ هم‌چنین برای تهی‌جا‌های طبیعی Ga در GaP مشاهده شده است [۳۵]. نتیجه‌ی یکسانی ممکن است برای تهی‌جا‌ی کلسیم در CaO رخ دهد که حالت اسپین بزرگ بر طبق محاسبات الفیمو^۵ و دیگران فرض شده است [۳۶]. اخیراً کیموچی^۶ و دیگران اکسیدهای II-VI را بررسی کردند. بر طبق محاسبات آن‌ها ترکیبات CaO, SrO و MgO شامل درصد کمی از کربن، به علت قطبش اسپینی حامل‌ها در نوار ناخالصی تحریک شده‌ی کربن، فرومغناطیس هستند. هم‌چنین مطالعات متمرکزی به بررسی مغناطیس در مواد زیستی بدون اتم‌های فلز

^۱ Wurtzite

^۲ Gao

^۳ Moriwaka

^۴ High-spin ground state

^۵ Elfimov

^۶ Kenmochi

واسطه اختصاص دارد [۳۷-۴۷]. چندین کار از مشاهده‌ی فرومغناطیس در پلیمرهای بر پایه‌ی C_{60} [۳۷-۳۹]، مواد بر پایه‌ی گرافیت [۴۰-۴۲] و مدل‌های نظری فراهم شده برای این اثرها گزارش شده است [۴۳-۴۶]. فرومغناطیس در این سیستم‌ها ضعیف است و دمای کوری نوعی از ۱۵ کلوین تجاوز نمی‌کند.

۲-۱ ویژگی‌های CaN

اوربیتال‌های ظرفیت برای کلسیم $3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^0$ و برای نیتروژن $2s^2, 2p^3$ هستند. قطبش اسپینی CaN در ساختار ZB غیرصفر است و در ساختارهای RS و NiAs نیز سیستم حالت فرومغناطیس را ترجیح می‌دهد. برای فهم ویژگی‌های مغناطیسی، با تغییر ثابت شبکه بلوری در یک گستره‌ی وسیع، فرآیند تشکیل بلور نیتريد کلسیم را از حالت اتم‌های آزاد تا یک جامد متراکم دنبال می‌کنیم [۱۸]. انرژی کل محاسبه شده و ممان مغناطیسی CaN در ساختارهای ZB و RS در شکل ۱-۱ نشان داده شده است. سه محدوده‌ی ثابت شبکه به وسیله‌ی ویژگی‌های مغناطیسی از هم تفکیک می‌شود که ممان مغناطیسی هریاخته‌ی واحد سه، یک و صفر مگنتون بوهر است و به ترتیب با عناوین A و B و C مشخص می‌شوند. ابتدا از ثابت‌های شبکه‌ی بزرگ شروع می‌کنیم.

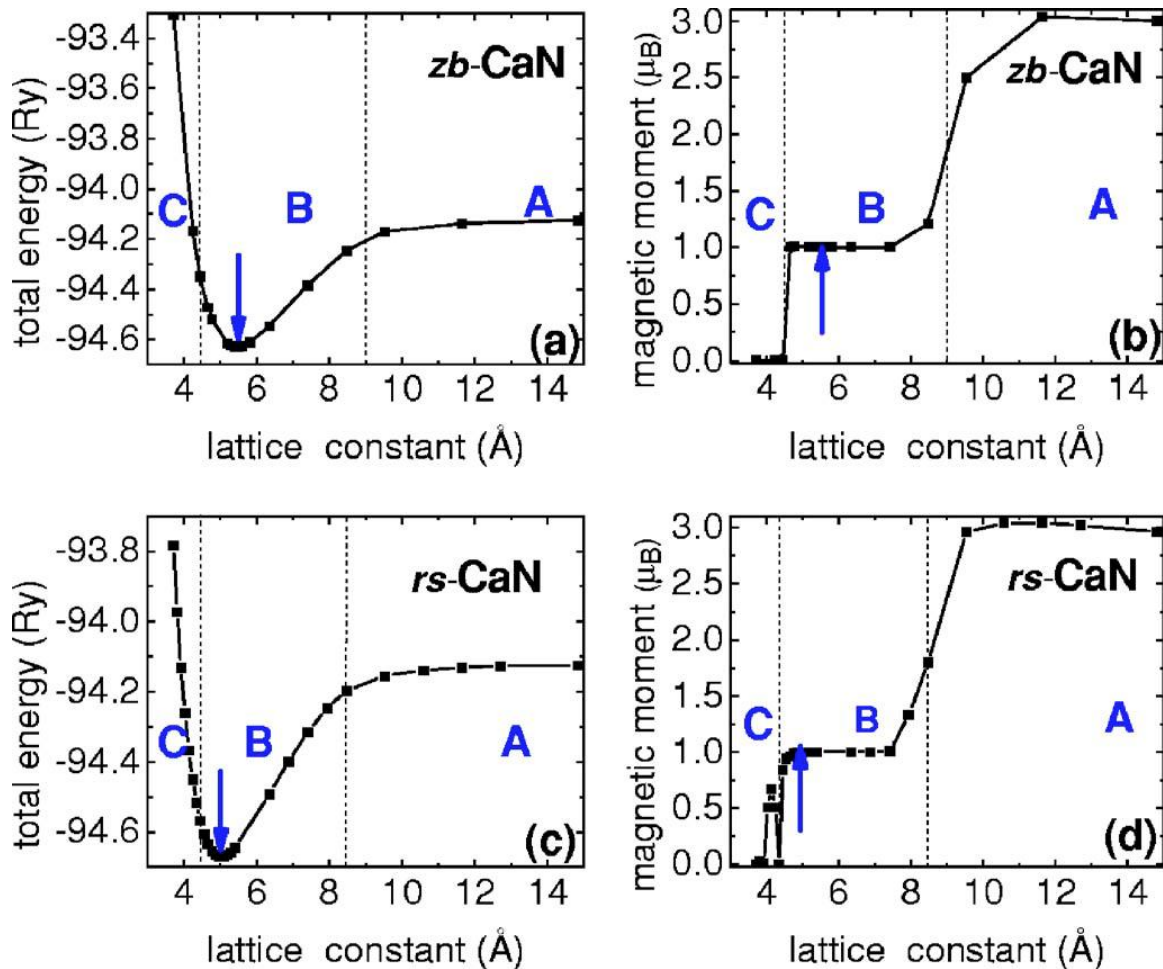
محدوده A: اتم‌های تقریباً آزاد

زمانی که ثابت شبکه خیلی بزرگ است حدود 10\AA و بزرگ تر، اتم‌ها عملاً آزاد هستند و برهم کنش موثری با هم ندارند. در نتیجه ویژگی‌های سیستم مانند انرژی کل یا ترازهای انرژی متناظر با یک برهم کنش ویژگی‌های اتمی هستند. ممان مغناطیسی هریاخته واحد سه مگنتون بوهر است به خاطر این واقعیت که ممان مغناطیسی اتم آزاد کلسیم صفر می‌شود، در حالی که ممان اتم آزاد نیتروژن سه مگنتون بوهر است، زیرا سه الکترون ظرفیت در اوربیتال p دارد که طبق قاعده‌ی هوند اسپین موازی دارند.

محدوده B: بلور CaN در اطراف حالت تعادل

با کاهش ثابت شبکه، اتم‌ها شروع به برهمکنش و تشکیل پیوند می‌کنند. این امر، منجر به کاهش انرژی کل و افت ممان مغناطیسی از سه به یک مگنتون بوهر می‌شود. به عبارت دیگر هیبرید شدگی بین اتم‌ها منجر به افزایش پهن شدگی نوارها و لذا افزایش هم پوشانی نوارهای اسپین بالا و پایین می‌شود. در نتیجه این هم پوشانی، یک الکترون از کانال اکثریت به اقلیت منتقل شده و ممان کل به یک کاهش می‌یابد. شکل ۱-۱ نشان می‌دهد که شروع تشکیل پیوندها (به وسیله‌ی کاهش انرژی کل نشان داده شده) همراه با افت مغناطیسی است که تقریباً در 9\AA برای CaN - ZB و تقریباً $8/5\text{\AA}$ برای CaN - RS رخ می‌دهد. ممان مغناطیسی در محدوده

این علت است که افزایش پهن شدگی نوارها در این محدوده کم تر از شکافتگی اسپینی سیستم است و لذا افزایش پهن شدگی منجر به هم پوشانی بیش تر ترازهای اسپین بالا و پایین نمی شود و در نتیجه ممان ثابت می ماند.



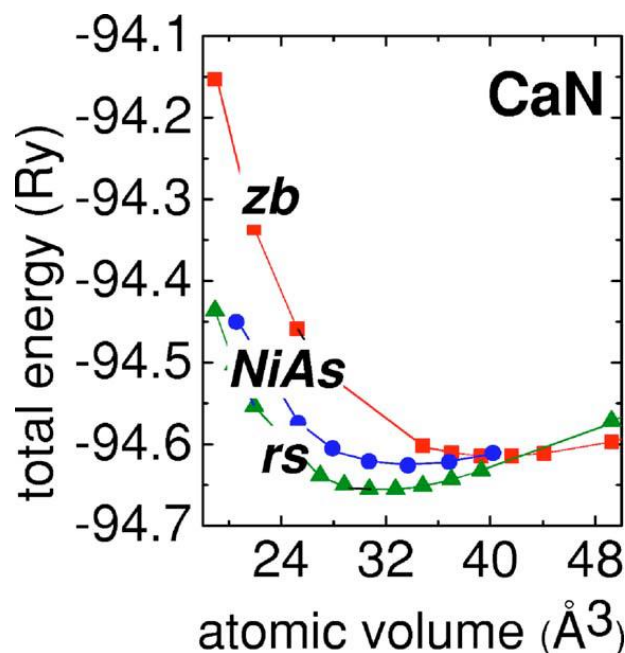
شکل ۱-۱- انرژی کل و ممان مغناطیسی کل برای هر یاخته واحد بر حسب ثابت شبکه‌ی CaN-ZB[a,b] و CaN-RS[c,d]. پیکان‌ها ثابت‌های شبکه‌ی تعادلی را نشان می‌دهد [۱۸].

این نکته حائز اهمیت است که ترکیب طبیعی کلسیم و نیتروژن یعنی Ca_3N_2 عایقی با گاف نواری محاسبه شده‌ی حدود نیم الکترون ولت است. عایق بودن این ترکیب از این حقیقت ناشی می‌شود که پوسته‌های ظرفیت سیستم پر شده و بسته هستند و در هر یاخته واحد تعداد الکترون‌ها زوج می‌باشد، در نتیجه حفره‌های آزاد وجود ندارد و قطبش اسپینی صفر است.

محدوده C: بلور CaN در فشار بالا

در اینجا گذار فرومغناطیس به حالت غیرمغناطیسی را بررسی می‌کنیم، یعنی ناپایداری قطبش اسپینی که در ثابت‌های شبکه‌ی خیلی فشرده رخ می‌دهد. ناپدید شدن مغناطیس با تغییرات شدید ساختار نواری همراه نیست و کاهش ثابت شبکه یک کاهش رو به جلو شکافتگی اسپینی و نیز افزایش پهنای نوارهای ظرفیت را موجب می‌شود. در این محدوده افزایش زیاد پهنای نوارهای ظرفیت بر شکافتگی اسپینی غلبه کرده و منجر به هم پوشانی زیاد نوارهای اسپین اقلیت و اکثریت و در نهایت از بین رفتن قطبیدگی اسپینی در سیستم می‌شود.

نیتريد کلسیم در ساختارهای گوناگونی بررسی شده است. همان طور که گفته شد، حالت پایه‌ی طبیعی آن فاز Zn_3P_2 می‌باشد که یک شبکه‌ی تتراگونال با چهل اتم دریاخته واحد بوده و مغناطیسی نیست. انرژی کل محاسبه شده بر حسب حجم بر واحد اتم برای فازهای RS, NiAs و ZB بلور نیتريد کلسیم در شکل ۱-۲ ارائه شده است. ارائه کردن انرژی کل نیتريد کلسیم در ساختار Zn_3P_2 در این شکل به خاطر استوکیومتری متفاوت آن مناسب نیست.

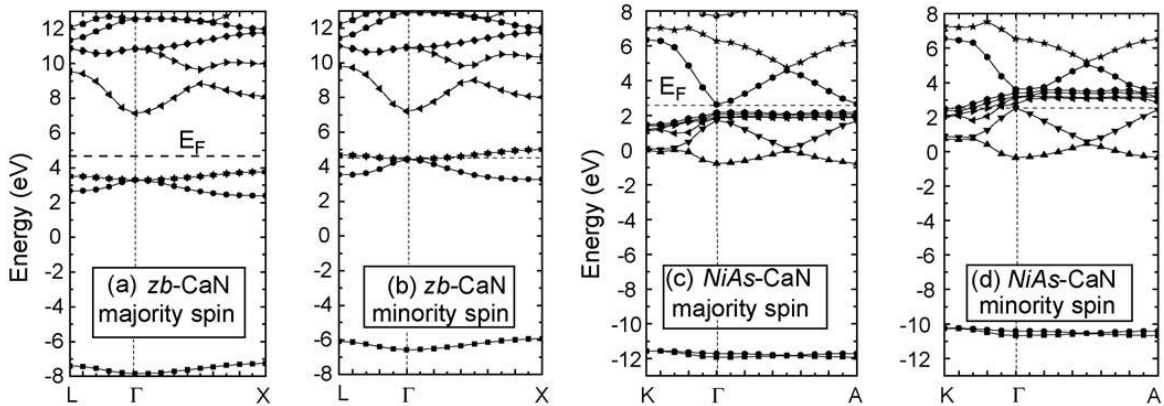


شکل ۱-۲- انرژی کل (بر واحد اتم) به عنوان تابعی از حجم اتمی برای سه ساختار مختلف نیتريد کلسیم [۱۸].

این شکل نشان می‌دهد که پایدارترین فاز RS است در حالی که فاز ZB به اندازه‌ی $0/75 \frac{eV}{atom}$ ، انرژی بالاتری دارد. یکی از عوامل پایداری یک سیستم، انرژی همدوسی آن است که هر چه مقدار کم‌تری داشته باشد، سیستم پایدارتر است. با توجه به انرژی همدوسی، فاز Zn_3P_2 که انرژی همدوسی آن مقدار $-7/63 eV$ می‌باشد [۱۸] نسبت به فاز RS با انرژی همدوسی $-7/48 eV$ ، پایدارتر می‌باشد. علاوه بر انرژی همدوسی عامل دیگر پایداری یک ترکیب، گرمای تشکیل آن است که هر چه کم‌تر باشد، سیستم پایدارتر است. با توجه به اینکه گرمای تشکیل

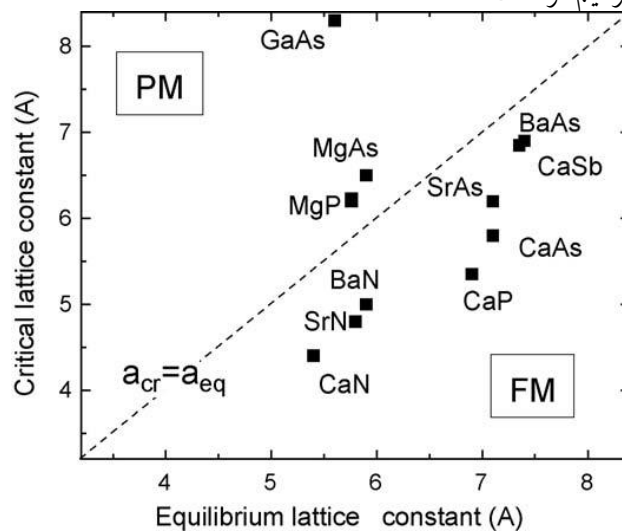
فاز Zn_3P_2 مقدار $1/55eV$ می باشد در مقایسه با مقدار $0/78eV$ که برای فاز RS به دست آمده است، نتیجه می گیریم که ساختار Zn_3P_2 پایدارتر است.

ساختار نواری محاسبه شده ی فاز ZB نیتريد کلسیم در ثابت شبکه ی تعادلی $a_{eq} = 5/4\text{\AA}$ در شکل ۳-۱ نمودارهای (a,b) و هم چنین ساختار نواری فاز NiAs در نمودارهای (c,d) نشان داده شده است [۲۹].



شکل ۳-۱ باندهای انرژی نیتريد کلسیم در هر دو ساختار [a,b] ZB و [c,d] NiAs نشان داده شده است. خط تیره انرژی فرمی را نشان می دهد [۲۹].

نیتريد کلسیم، هفت الکترون ظرفیت دارد و بنابراین عایق نیست و فلزی با یک حفره ی آزاد در هر یاخته واحد می باشد. هم چنین قطبش اسپینی حفره ها صفر نمی شود پس این ترکیب نیم فلز است. با توجه به شکل ۳-۱ نیتريد کلسیم در ساختار NiAs نیز نیم فلز است.



شکل ۴-۱ ثابت های شبکه ی بحرانی (a_{crit}) و تعادلی (a_{eq}) برای ترکیبات II-V در ساختار ZB نشان داده شده است. ثابت شبکه ی بحرانی، ثابت شبکه ای است که قبل از آن، سیستم غیر مغناطیسی است و بعد از آن مغناطیسی می شود. فاز فرومغناطیس زمانی پایدارتر است که $a_{crit} < a_{eq}$ باشد، یعنی بخشی از نمودار که زیر خط تیره است. خط تیره $a_{crit} = a_{eq}$ را نشان می دهد [۲۹].

با توجه به شکل ۱-۴ در نیتريد کلسيم فشرده زمانیکه $a < 4/5\text{\AA}$ است، قطبش اسپيني صفر می شود. این نکته مهم است که اوربیتال های p آنيون حدود هشتاد درصد و اوربیتال های d کلسيم حدود ده درصد در ایجاد حالت های قطبیده ی این ترکیب سهم دارند. لایه های فرومغناطيس نیم فلز نیتريد کلسيم روی نیم رساناهای III-V و یا II-VI می تواند عاملی جذاب برای تزریق اسپين در اسپينترونیک باشد.

۱-۳ اسپينترونیک

نیمه ی اول قرن بیستم را، می توان مبدا میکرو الکترونیک نامید. در طول پنجاه سال جهان شاهد انقلابی بر پایه ی منطق دیجیتالی الکترون بود. در بیش تر وسایل الکترونیکی از جمله ترانزیستور اولیه تا ریزپردازنده های خیلی قوی در رایانه ها، مدارهایی به کار برده می شود که داده ها به صورت رقم های دوتایی یا بیت ها نمایش داده می شوند. صفر و یک ها با وجود یا عدم وجود بار الکتريکی نمایش داده می شوند. به علاوه ارتباط بین وسایل میکروالکترونیک به وسیله ی جریان های دوتایی از بارهای الکتريکی رخ می دهد. محققان برای بالا بردن کارایی وسایل (برای مثال انجام پردازش و ذخیره ی داده روی تراشه ای یکسان) به بکار انداختن ویژگی ذاتی دیگر الکترون یعنی اسپين، علاقه مند هستند. اسپين یک پدیده ی کوانتومی محض است و رفتاری مشابه سوزن قطب نما دارد که در حضور یک میدان مغناطيسي به هر یک از جهت های up موازی با میدان یا down خلاف جهت میدان می توانند اشاره کنند. بنابراین اسپين، در واقع نوع جدیدی از منطق دوتایی صفر و یک ها را فراهم می سازد. هم چنین حرکت اسپين شبیه جریان بار می تواند اطلاعات را در بین وسایل حمل کند. از جمله برتری اسپين نسبت به بار این است که می تواند به وسیله ی میدان های مغناطيسي خارجی به سادگی کنترل شود. ویژگی دقیق دیگر اسپين زمان واهلش طولانی آن است، یعنی زمانی که لازم است تا اسپين تغییر جهت دهد طولانی است [۴۸]. به وسیله ی این ویژگی می توان اطلاعات بیش تری را در بازه ی زمانی طولانی تری نسبت به بار الکتريکی که این زمان در آن کوتاه تر است، انتقال داد. این ویژگی ها ایجاد وسایلی را ممکن می سازد که از نظر ابعادی بسیار کوچک تر، از نظر الکتريکی کم مصرف و بسیار قدرتمندتر نسبت به سیستم های موجود بر پایه بار الکترون هستند.

در جهان دیجیتالی تقاضاها برای سرعت پردازش بالاتر، اتلاف انرژی کم تر و وسیله ی ذخیره سازی متراکم تر اجتناب ناپذیر بوده است [۴۹]. اخیراً دو کلاس سیستم های مواد بکار انداخته شده برای استفاده در نسل دوم وسایل اسپينترونیک برای کامل کردن مواد مغناطيسي با نیم رساناها وجود دارد: ۱- نیم رساناهای مغناطيسي رقیق شده (DMS) نظیر $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{Se}$, $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ و امثال آن و ۲- مواد نیم رسانای مغناطيسي هیبریدی^۱)

^۱ Hybrid Magnetic-Semiconductor

HMS نظیر Fe/GaAs , Co/Si , $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GaAs}$, CoMnGa/GaAs و امثال آن. ساختارهای HMS مزیت‌هایی چون دماهای کوری بالا، ویژگی‌های مغناطیسی بخوبی کنترل شده و ادغام آسان با تکنولوژی‌های مغناطیسی جاری را دارند. در حالی که یک چالش بزرگ برای DMSها بهبود کیفیت و افزایش دمای کوری آنها است. کاربردهای عملی اسپینترونیک نیازمند غلبه بر سه چالش عمده می‌باشد: ۱- سازوکاری برای تزریق حامل‌های قطبیده‌ی اسپینی در نیم‌رسانا ۲- ابزاری برای بکارگیری و انتقال اسپین ۳- سازوکاری برای آشکارسازی قطبش اسپینی [۴۹]. تزریق اسپین الکتریکی اولین بار به طور تجربی توسط کلارک^۱ و فهر^۲ در ۱۹۶۳ اثبات شد [۵۰]. ارونو^۳ و پیکوس^۴ تزریق اسپین الکتریکی از فرومغناطیس‌ها در مواد غیرمغناطیسی، نیم‌رساناها و ابررساناها را برای اولین بار مطالعه کردند [۵۱]. این ایده نیز مورد توجه است که تزریق اسپین در حضور سد انرژی که دارای ارتفاع مناسبی در مرز مشترک فرومغناطیس / نیم‌رسانا باشد موثر خواهد بود.

پدیده‌های واهلش و ترابرد اسپین نه تنها به عنوان سوال‌های بنیادی فیزیکی بلکه هم‌چنین به خاطر ارزش کاربردی آنها در تکنولوژی الکترونیکی مهم هستند. مهمترین پدیده‌ی کاربردی در اسپینترونیک، مقاومت مغناطیسی بزرگ^۵ (GMR) می‌باشد که در سیستم‌های شامل لایه‌های متناوب فرومغناطیس و لایه‌های فلزی غیرمغناطیسی رخ می‌دهد. محققان و توسعه دهندگان فناوری اسپینترونیک به طور رایج دو روش متفاوت را پیش می‌گیرند. روش اول، کامل کردن و توسعه‌ی GMR بر پایه‌ی تکنولوژی موجود است، یعنی تولید مواد مغناطیسی جدید با قطبش اسپینی بیشتر یا بهبود وسایل موجود برای فراهم کردن فیلترینگ اسپینی بهتر. تلاش دوم که بنیادی تر است، روی یافتن راه‌های جدید برای تولید و استفاده‌ی جریان‌های قطبیده‌ی اسپینی متمرکز است که به طور فعالانه دینامیک اسپینی را کنترل می‌کند. هدف، چگونگی حرکت اسپین در نیم‌رساناها و جستجوی راه‌هایی است که نیم‌رساناها بتوانند به عنوان قطبنده‌ی اسپینی و دریچه‌ی اسپینی عمل کنند. اگر وسایل اسپینترونیک را بتوان از نیم‌رساناها ساخت، آن گاه زمینه برای ایجاد وسایل چند منظوره فراهم می‌شود. شاید حتی، وسایل بر پایه‌ی نیم‌رساناها می‌توانست به طور ساده‌تری با تکنولوژی نیم‌رسانای سنتی کامل شود. اگر چه نیم‌رساناها برتری‌های آشکاری برای استفاده در کاربردهای اسپینترونیکی جدید را پیشنهاد می‌کنند، ولی همچنان سوالات اساسی زیادی مربوط به ترکیب نیم‌رساناها با مواد دیگر برای تولید تکنولوژی اسپینترونیک بی پاسخ باقی می‌ماند.

^۱ Clark

^۲ Feher

^۳ Aronov

^۴ Pikus

^۵ Giant magnetoresistive

امید آن است که با فهمیدن رفتار اسپین الکترون در مواد اساسا بتوان مطالب جدیدی درباره‌ی فیزیک حالت جامد دانست که به تولید نوبنی از وسایل الکترونیکی بر پایه‌ی جریان اسپین علاوه بر جریان بار منجر شود. در حقیقت رویای اسپینترونیک اتحاد یکپارچه‌ی بین الکترونیک، اپتوالکترونیک، مغناطوالکترونیک روی یک وسیله‌ی منحصربفرد است تا به آن خاصیتی چند منظوره داده شود که این موضوع می‌تواند بیش از آنچه که با وسایل میکروالکترونیک امروزه انجام می‌گیرد، در بر داشته باشد [۴۸].

پس به طور خلاصه می‌توان گفت که اسپینترونیک یا الکترونیک اسپینی، مطالعه‌ی فعالسازی، کنترل و بکارگیری درجات آزادی اسپینی در سیستم‌های حالت جامد را در بر می‌گیرد که در حافظه‌های سریع غیر فرار، پردازش اطلاعات با سرعت بالا، صرفه‌جویی در مصرف انرژی، امکان مترام سازی بیش تر دستگاه بکار می‌رود. اسپینترونیک همه‌ی اثرهای مغناطوالکترونیک که بر پایه‌ی قطبش اسپینی الکترون‌ها، حفره‌ها یا جریان‌ها در نیم‌رسانا هستند، شامل می‌شود. تولید قطبش اسپینی معمولا به معنای تولید یک جمعیت غیرتعادلی اسپینی است که می‌تواند به چند روش به دست آید. از موضوعات اساسی در اسپینترونیک انتقال، ذخیره و شناسایی اطلاعات اسپینی داخل یک نیم‌رسانا یا تزریق اسپین است. در تزریق اسپین الکترونیکی یک الکترون مغناطیسی به نمونه متصل می‌شود. زمانی که جریان الکترون‌های اسپین قطبیده از الکترون به سمت نمونه جریان می‌یابد، اسپین غیرتعادلی روی نمونه انباشته می‌شود. از جمله‌ی کاربردها، تزریق، بکارگیری و بازیابی اسپین در مرز مشترک اتصال فرومغناطیس / نیم‌رسانا می‌باشد که در آن جریان قطبیده‌ی اسپینی از فرومغناطیس به نیم‌رسانا منتقل می‌شود. از جمله فرومغناطیس‌های جدید نیمه‌فلزات هستند که این مواد دارای قطبش اسپینی صددرصد در تراز فرمی هستند و این اهمیت لایه‌های نازک نیم‌فلز روی نیم‌رسانا را نشان می‌دهد [۲، ۵۲، ۵۳]

در نهایت ما با چالش‌های بنیادی تولید و اندازه‌گیری اسپین، فهمیدن بهتر حمل اسپین در مرز مشترک به خصوص در مرز مشترک فرومغناطیس / نیم‌رسانا و توضیح انواع خطاها در سیستم‌های محاسباتی بر پایه‌ی اسپین مواجه می‌شویم. رسیدگی به این‌ها نیازمند این است که ابزارهای تجربی جدید را توسعه دهیم و به طور قابل توجه ای فهم نظری مان را از کوانتوم اسپینی، یادگیری فرآیند چگونگی کنترل فعالانه و اداره کردن اسپین‌ها در ساختارهای بسیار کوچک را گسترش دهیم. اگر بتوانیم این کار را انجام دهیم، نتیجه یک جهان کاملا جدیدی از تکنولوژی اسپینی با امکانات و فرصت‌های جدید خواهد بود [۴۸].

فصل دوم

روش‌های محاسباتی

از جمله روش‌های محاسباتی که در این پایان نامه مورد استفاده قرار گرفته است، می‌توان به رهیافت کن - شم ، روش شبه پتانسیل و روش NEB اشاره کرد، که دو روش اول بطور مختصر و روش NEB بطور تفصیلی مورد بررسی قرار گرفته است.

۱-۲ رهیافت کن - شم و شبه پتانسیل

امروزه رهیافت کن - شم از نظریه‌ی تابعی چگالی به عنوان روشی اساسی جهت محاسبات ساختار الکترونی جامدات مطرح می‌باشد. با حل دسته معادلات تک ذره‌ی کن - شم که بر پایه‌ی این نظریه استخراج شده است، می‌توان خواص الکترونی دستگاه را در حالت پایه محاسبه کرد و به این ترتیب به محاسبه‌ی دیگر پارامترهای فیزیکی پرداخت. این معادلات (در واحدهای اتمی) به صورت

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{ext}}(r) + V_{\text{H}}(r) + V_{\text{xc}}\right) \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad 1-2$$