

## خواص الکترونی و مغناطیسی لایه نازک ترکیب $Zn_{1-x}Mn_xO$

فریبا ایمانیان<sup>۱</sup>، منوچهر بابائی پور<sup>۲،\*</sup>

<sup>۱</sup>دانشگاه آزاد اسلامی، واحد گیلان غرب، گیلان غرب، ایران

<sup>۲</sup>گروه فیزیک، دانشگاه بو علی سینا، همدان، ایران

<sup>۳</sup>گروه فیزیک، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تاکستان، تاکستان، ایران

### چکیده

در این مقاله خواص الکترونی و مغناطیسی لایه‌نازک اکسید روی خالص و لایه‌نازک آلیاژ  $Zn_{1-x}Mn_xO$  در هر سه ساختار ورتسایت (wurtzite)، بلند روی (zinc blende) و نمک طعام (rock salt) مورد بررسی قرار گرفته است. محاسبات در قالب نظریه تابعی چگالی و با استفاده از کد Wien2k انجام شده است. از روش پتانسیل کامل امواج تخت بهبودیافته خطی (FP-LAPW) برای حل معادلات کوهن-شم و همچنین تقریب شیب تعمیم‌یافته (GGA) برای پتانسیل تبدیلی همبستگی استفاده شده است. چگالی حالت‌های الکترونی نشان می‌دهد که با وارد کردن اتم منگنز، سیستم دارای قطبش اسپینی می‌شود و مقدار این قطبش در ساختارهای مختلف متفاوت است. همچنین مقدار انرژی شکافتگی تبدیلی برای هر سه ساختار مقادیر متفاوتی را دارا می‌باشد. نتایج به دست آمده از این مطالعه با نتایج کارهای دیگران در توافق خوبی می‌باشد.

**کلیدواژگان:** نظریه تابعی چگالی، خواص الکترونی و مغناطیسی، اکسید روی، قطبش اسپینی

### مقدمه

اکسید روی نمونه‌ای بارز از نیم‌رسانای گروه II-VI است که به دلیل گاف نواری مناسب  $3.44 \text{ eV}$  میزبان خوبی برای نیم‌رسانای مغناطیسی رقیق‌شده می‌باشد. در چند دهه اخیر نیم‌رساناهای مغناطیسی رقیق‌شده (DMS) به دلیل خواص فیزیکی منحصر به فرد کاربردهای فراوان در قطعات اسپینترونیکی پیدا کرده‌اند. از طرف دیگر این نیم‌رساناها به دلیل ترکیبی از ویژگی‌های نیم‌رسانائی معمولی و حالت قطبش اسپین الکترون که جایگزین یون‌های گذار فلزی می‌شود، مورد توجه زیادی قرار گرفته‌اند.

نیم‌رساناهای مغناطیسی رقیق‌شده (DMS) مواد نیم‌رسانایی هستند که در آن بخشی از کاتیون‌های میزبان توسط یون‌های مغناطیسی فلزات واسطه جانشین می‌شوند [۱ و ۲]. این عناصر واسطه دارای پوسته  $d$  نیمه پر هستند که باعث ایجاد رفتار فرومغناطیس در سیستم می‌شوند. فاز فرومغناطیس در گذار فلزی یون‌های آلانید شده در اکسید روی هنگامی که یون‌های  $3d$  فلز واسطه جانشین کاتیون میزبان می‌شود به وجود می‌آید، که یک همبستگی قوی اسپینی میان الکترون‌های اوربیتال‌های  $3d$  موضعی یون مغناطیسی و الکترون‌های اوربیتال‌های  $p$  میزبان انجام می‌شود. این عمل منجر به برهمکنش میان اسپین‌های الکترون‌های موضعی  $3d$  و الکترون‌های نوار ظرفیت میزبان و بنابراین یک قطبش مغناطیسی می‌شود. نیم‌رسانای مغناطیسی رقیق‌شده ترکیبی از دو ویژگی مهم نیم‌رسانائی و مغناطیسی است که

\*نویسنده مسئول: babaei@basu.ac.ir

کاربردهای وسیعی در اپتوالکترونیک، وسایل مکانیکی و در الکترونیک برای طراحی حسگرها و پوشش‌های اپتیکی دارد. از ویژگی‌های مهم اکسید روی انرژی بزرگ اکسیژن  $60 \text{ meV}$  است که برای ساخت وسایل اپتیکی که در این محدوده انرژی قرار گرفته‌اند استفاده می‌شود، که در سه ساختار ورتسایت، بلند روی و نمک طعام متبلور می‌شود، که البته تحت شرایط عادی دارای ساختار ورتسایت است، اما در دو فاز دیگر نیز قابل تبلور است. فاز بلند روی در مسیر یک سری فرآیندهای خاص انتخاب می‌شود (به‌عنوان مثال فرآیندهای فیلم نازک مثل: GaAs با زیرلایه بافر ZnS). ذرات خیلی ریز بلند روی با استفاده از تکنیک‌های جدید اُکسایش از پودرهای اکسید روی تولید می‌شود. فاز بلند روی، غالباً به‌عنوان "مکعب اکسید روی" نامیده می‌شود. این نام از دیگر فاز مکعبی ساختار نمک سنگی که تحت فشار بالای حدود  $10 \text{ Gpa}$  در دمای اتاق و یا بالا  $60 \text{ Gpa}$  در  $1200 \text{ K}$  ساخته می‌شود، جدا است. حفظ کردن فاز نمک سنگی تحت شرایط عادی مشکل است و معمولاً در فشار  $2 \text{ Gpa}$  در دمای اتاق به فاز ورتسایت برمی‌گردد. البته حفظ فاز نمک سنگی در فشار بالا تحت شرایط محیطی گاهی اوقات موفق بوده است. گروه فضایی ساختار ورتسایت  $p63mc$  است. برای ورتسایت اکسید روی، چهار اتم در هر سلول واحد شش ضلعی وجود دارد که در آن موقعیت اتم‌های Zn:  $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2})$  و  $(0, 0, 0)$  و موقعیت اتم‌های O به ترتیب  $(0, 0, 0+u)$  و  $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}+u)$  است.  $u$  پارامتر داخلی بدون بعد است و به‌عنوان طول نوار موازی محور  $c$  (طول نوار آنیون-کاتیون یا فاصله نزدیک‌ترین همسایه) توسط پارامتر شبکه  $c$  تقسیم شده است و برابر  $0.375 \text{ nm}$  می‌باشد.

پارامترهای ساختاری برای فاز ورتسایت به صورت  $a = 3.2501 \text{ \AA}$  تا  $3.2475 \text{ \AA}$  و  $c = 5.2075 \text{ \AA}$  تا  $5.2042 \text{ \AA}$  است. این ساختار از دو زیرشبکه hcp تنگ پکیده، تشکیل شده و هم‌آرایی چهار وجهی دارد. ساختار بلند روی (Zincblende) از دو زیرشبکه fcc که در هم فرورفته‌اند تشکیل شده است. پارامترهای شبکه برای این ساختار به صورت  $a=b=c=4.62 \text{ \AA}$  است. گروه فضایی برای فاز بلند روی اکسید روی  $m\bar{3}mF$  است. مکان اتم‌های Zn و O به ترتیب  $(0, 0, 0)$  و  $(\frac{1}{4}, \frac{2}{4}, \frac{1}{4})$  است. تعداد نزدیک‌ترین همسایه‌ها در این ساختار چهار است. موقعیت اتم‌ها برای ساختار rock salt به صورت  $(0, 0, 0)$  Zn و  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  O می‌باشد. گروه فضایی مربوط به این ساختار  $Fm\bar{3}m$  است و پارامترهای شبکه برای این فاز از اکسید روی  $a=b=c=4.28 \text{ \AA}$  می‌باشد [۳ و ۲].

### روش محاسبات

محاسبات حاضر با روش پتانسیل کامل امواج تخت بهبودیافته خطی در قالب نظریه تابعی چگالی و با استفاده از کد Wien2k انجام شده است [۴]. همچنین از تقریب شیب تعمیم‌یافته (GGA) برای پتانسیل تبدیلی-همبستگی استفاده شده است [۵]. تعداد K point مورد استفاده در ناحیه اول بریلوئن برابر  $1000$  انتخاب شده است. شعاع کره‌های مافین-تین برای اتم‌های O, Zn, Mn در هر سه ساختار برابر با  $(1/68, 1/89, 1/93)$  (Wz) و  $(1/95, 1/89, 1/81)$  (Zb) انتخاب شده‌اند. پارامتر قطع  $K_{MAX}$  برابر  $7/5$  است که  $R_{MT}$  کوچک‌ترین شعاع اتم و  $K_{MAX}$  بیشینه مقدار بردارهای شبکه وارون در محدوده گسترش سطح موج است. نتایج به‌دست آمده از این کار در توافق خوبی با کارهای دیگران می‌باشد [۶].

## روش FP-LAPW<sup>۱</sup>

در این روش پتانسیلی که بر الکترون وارد می‌شود به صورت کلی و بدون شکل خاصی در نظر گرفته می‌شود. بنابراین در داخل کره مافین تین پتانسیل را می‌توان بر حسب هماهنگ‌های کروی بسط داد و در خارج کره می‌توان پتانسیل را بسط فوریه داد زیرا پتانسیل مانند موج در اطراف هسته تغییرات زیادی دارد و در فواصل دورتر نسبتاً هموار است.

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V(r) Y_{lm} & r \in MT \\ \sum_{G=0}^{G_{\max}} V(G) e^{(G \cdot r)} & r \in l \end{cases} \quad (1)$$

در این روش هامیلتونی با پتانسیل مافین تین نوشته نمی‌شود بلکه با استفاده از پتانسیل کاملی که در بالا اشاره شد نوشته می‌شود و هامیلتونی به صورت زیر نوشته می‌شود.

$$\bar{H}_{MT} = \langle \psi_m | H_{MT} | \psi_n \rangle + \langle \psi_m | H_{NS} | \psi_n \rangle + \langle \psi_m | H_{int} | \psi_n \rangle$$

در رابطه (۲)  $H_{MT}$  سهم کروی هامیلتونی،  $H_{NS}$  سهم غیر کروی و  $H_{int}$  سهم بین جایگاهی هامیلتونی است. با وردش انرژی به دست آمده می‌توان انرژی و تابع موج حالت پایه را به دست آورد.

## تقریب GGA

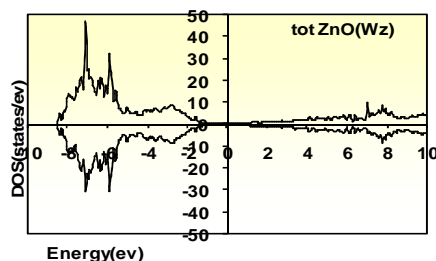
یکی از تقریب‌هایی که برای محاسبه تابعی انرژی تبدیلی-همبستگی کاربرد دارد، تقریب شیب تعمیم یافته است. انرژی تبدیلی-همبستگی در بسیاری از حالت‌ها نه تنها به چگالی موضعی در ناحیه مربوطه، بلکه به چگالی در نواحی مجاور نیز بستگی دارد. بنابراین در این تقریب وابستگی تابعی تبدیلی همبستگی به شیب چگالی نیز لحاظ می‌گردد. در این

تقریب انرژی تبدیلی-همبستگی علاوه بر چگالی الکترونی به گرادیان چگالی نیز وابسته است و از رابطه زیر به دست می‌آید [۴ و ۵]:

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(r)_{xc}(\rho(r)) dr \quad (3)$$

## نتایج

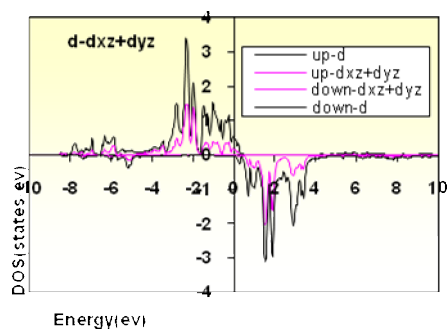
هدف این مطالعه بررسی اثرات ناخالصی مغناطیسی منگنز بر روی خواص مغناطیسی لایه‌نازک اکسید روی و وابستگی قطبش اسپینی به لایه‌نازک در ساختارهای مختلف است. با ایجاد ابر سلول اکسید روی و استفاده از دستور xsuperCell لایه‌نازک اکسید روی ساخته شد، ضخامت لایه‌ها  $10 \text{ \AA}$  است. در لایه‌نازک به علت وجود اثرات سطحی (هر اتم در سطح دو همسایه خود را از دست می‌دهد) در راستای رشد لایه‌نازک بر آن نیرو وارد می‌شود. به همین دلیل ابتدا با واهلش نیروها در راستای C سیستم را به پایدارترین حالت خود رسانده و سپس خواص لایه را مورد بررسی قرار می‌دهیم. با به کار بردن تقریب GGA و همچنین استفاده از تقریب انگل و سکو، شکل الف که مربوط به منحنی چگالی حالت‌های<sup>۲</sup> ساختار WZ است، گاف انرژی برای این ساختار برابر  $1.31 \text{ eV}$  است.



شکل الف. منحنی چگالی حالت‌های کلی و جزئی (DOS) بر حسب انرژی برای اسپین‌های بالا و پایین ساختار ورتسایت فیلم نازک اکسید روی خالص.

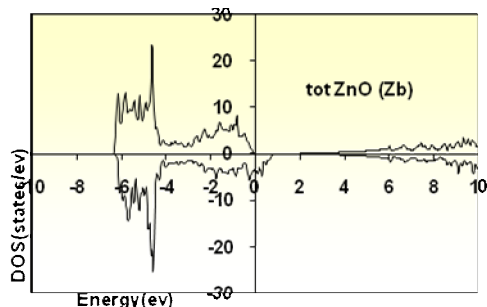
<sup>۲</sup>Density of states

<sup>۱</sup> Full Potential Linear Augmented Plane Wave



شکل ۱. منحنی مربوط به اوربیتال  $dxz+dyz$  و  $d$  اکسید روی آلاینده شده با منگنز.

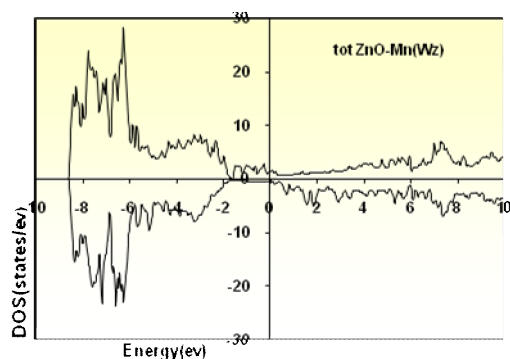
در فاز Zb اکسید روی خالص، شکل ۲ الف چگالی حالت‌های با اسپین بالا روی سطح فرمی صفر است در صورتی که چگالی حالت‌های الکترونی با اسپین پایین غیر صفر است بنابراین لایه نازک اکسید روی در این فاز خاصیت نیم فلزی دارد.



شکل ۲ الف. منحنی چگالی حالت‌های کلی و جزئی (DOS) برحسب انرژی برای اسپین‌های بالا و پایین ساختار بلند روی لایه نازک اکسید روی خالص.

با آلاینیدن یک اتم منگنز به جای یکی از اتم‌های Zn، شکل ۲ ب، منگنز با نزدیک‌ترین همسایگان اتم اکسیژن پیوند برقرار می‌کند. در اثر میدان چهار وجهی که اطراف اکسیژن تشکیل می‌شود وقتی که اوربیتال‌ها در راستای لیگاند باشند به خاطر دافعه موجود بین الکترون‌های فلز و الکترون‌های لیگاند سطح انرژی آن بالا می‌رود و اوربیتال  $d$  به اوربیتال‌های پیوندی  $e_g(dz^2, dx^2 - dy^2)$  و  $t_2(d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})$  شکافته می‌شود که اوربیتال‌های  $t_2$  در انرژی بالاتر و اوربیتال‌های  $e_g$  در انرژی پایین‌تری قرار دارند.

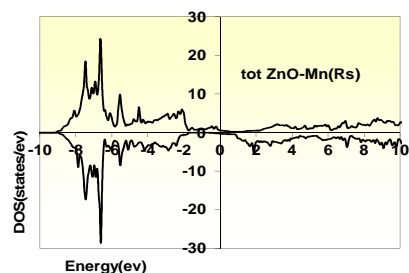
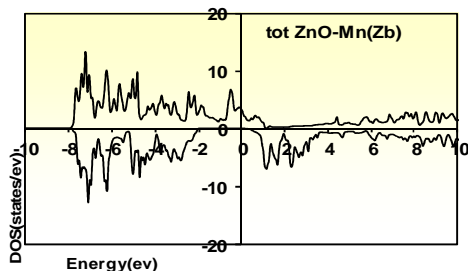
اکسید روی در ساختار Wz، فاقد خاصیت مغناطیسی است. قرار دادن یک اتم Mn به جای یکی از اتم‌های Zn، باعث ایجاد برهمکنش بین اوربیتال‌های هیبریدی  $3d$  منگنز با اوربیتال‌های  $2p$  اکسیژن می‌شود و با توجه به شکل اب همان‌طور که مشاهده می‌شود تقارن چگالی الکترون‌های با اسپین‌های بالا و پایین از بین می‌رود و در نتیجه باعث ایجاد خاصیت فرومغناطیسی در این ابر سلول می‌شود.



شکل ۳ اب. منحنی چگالی حالت‌های کلی و جزئی (DOS) برحسب انرژی برای اسپین‌های بالا و پایین ساختار ورتسایت فیلم نازک اکسید روی آلاینده شده با منگنز.

با وارد کردن ناخالصی تقریباً ۴٪ از منگنز در سطح، انرژی مربوط به اوربیتال‌های  $3d$  تغییر می‌کند حالت‌های الکترونی با اسپین‌های بالا تقریباً پر و حالت‌های الکترونی با اسپین پایین تقریباً خالی می‌شود این اختلاف در تعداد الکترون‌های با اسپین‌های بالا و پایین گشتاور مغناطیسی خودبه‌خودی را به وجود می‌آورد و اختلاف در انرژی الکترون‌های اوربیتال  $d$  با اسپین بالا و پایین باعث ایجاد شکافتگی تبدالی می‌شود. شکافتگی تبدالی مربوط به اوربیتال  $d$  در این فاز از فیلم نازک اکسید روی  $۳/۸۴$  eV می‌باشد. همان‌طور که از شکل ۱ اب مشخص است بیشترین سهم خاصیت فرومغناطیسی مربوط به اوربیتال هیبریدی  $dxz+dyz$  می‌باشد.

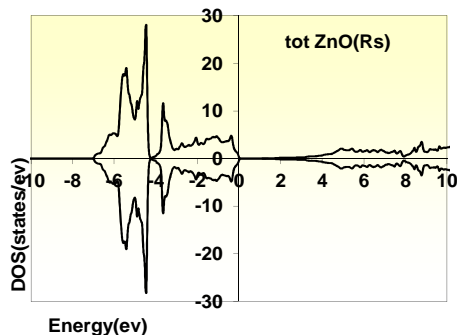
بنابراین می‌توان گفت این ساختار خاصیت نیم‌رسانائی دارد و گاف انرژی مربوط به این ساختار  $3.16 \text{ eV}$  می‌باشد.



شکل ۲. منحنی چگالی حالت‌های کلی و جزئی (DOS) بر حسب انرژی برای اسپین‌های بالا و پایین ساختار بلند روی لایه نازک اکسید آلانیده شده با منگنز.

شکل ۳ الف. منحنی چگالی حالت‌های کلی و جزئی (DOS) بر حسب انرژی برای اسپین‌های بالا و پایین ساختار rock salt فیلم نازک اکسید روی خالص.

با آلانیدن منگنز به این ساختار طبق (شکل ۳ ب) ساختار خاصیت نیم‌فلزی پیدا می‌کند.

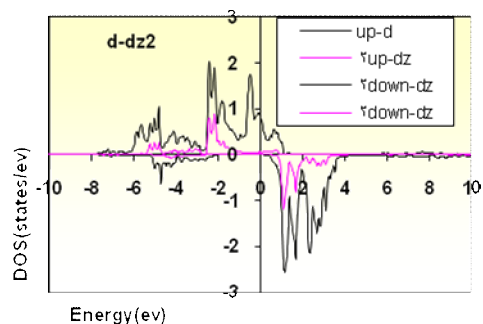


شکل ۳ ب. منحنی چگالی حالت‌های کلی و جزئی (DOS) بر حسب انرژی برای اسپین‌های بالا و پایین ساختار rock salt فیلم نازک اکسید روی آلانیده شده با منگنز.

این خاصیت به دلیل هیبرید شدن اوربیتال  $3d$  اتم منگنز با اوربیتال  $2p$  اکسیژن است چگونگی این هیبریداسیون با تقارن موجود در هر ساختار ارتباط مستقیم دارد. شکافتگی تبدلی در این فاز با توجه به اختلاف انرژی بین الکترون‌های با اوربیتال‌های بالا و پایین برابر  $3.97 \text{ eV}$  است (شکل ۳ پ) بیشترین سهم خاصیت فرومغناطیسی مربوط به اوربیتال هیبریدی  $dxz+dyz$  می‌باشد.

چگالی حالت‌های الکترونی یون‌های منگنز با اسپین پایین نزدیک به نوار رسانش اکسید روی میزبان قرار دارند. اگر همسایه یون منگنز گشتاور مغناطیسی موازی داشته باشد الکترون‌ها در اوربیتال‌های بخشی پر  $3d$  منگنز می‌توانند از یک یون به یون دیگر جهش پیدا کنند و حالت پایه فرومغناطیسی تثبیت شود. شکافتگی تبدلی مربوط به اوربیتال  $d$  در این حالت برابر  $3.53 \text{ eV}$  است که بیشترین سهم خاصیت فرومغناطیسی در این حالت مربوط به اوربیتال هیبریدی  $dz^2$  می‌باشد (شکل ۲ پ).

در فاز rock salt (شکل ۳ الف) در این فاز از لایه نازک اکسید روی بدون آلانیدن منگنز، چگالی حالت‌های الکترونی با اسپین‌های بالا و پایین کاملاً مشابه هستند و اطراف سطح فرمی گاف انرژی تشکیل داده‌اند.

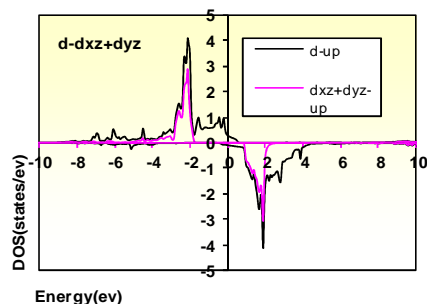


شکل ۲ پ. منحنی مربوط به اوربیتال‌های هیبریدی  $d$  و  $dz^2$ .

ساختارهای مختلف، یقیناً مقدار گشتاور مغناطیسی اتم‌ها نیز متفاوت خواهد بود. با توجه به گشتاور مغناطیسی بالای منگنز، اغلب منگنز به‌عنوان گذار فلزی ناخالصی آلائیده شده برای به‌دست آوردن نیمه-هادی فرومغناطیسی استفاده می‌شود. گشتاور مغناطیسی اتم منگنز  $5 \mu_B$  می‌باشد که با توجه به ایجاد پیوندها گشتاور مغناطیسی نسبت به منگنز منزوی کاهش می‌یابد. با توجه به جدول ۱ گشتاور مغناطیسی در فاز Zb بیشتر از فازهای Wz و Rs است بنابراین بیشترین خاصیت فرومغناطیسی مربوط به فاز Zb می‌باشد.

### نتیجه‌گیری

همان‌طور که مشاهده شد قطبش اسپینی و گشتاور مغناطیسی برای اکسید روی آلائیده شده با اتم منگنز به ساختار لایه‌نازک ترکیب ارتباط دارد. با آلائیدن منگنز به لایه‌نازک اکسید روی ساختار بلند روی قطبش اسپینی ۱۰۰٪ می‌شود. هرچه مقدار هیبریداسیون بین اتم منگنز با اتم‌های همسایه بیشتر باشد گشتاور مغناطیسی سیستم کاهش می‌یابد. جهت‌دار بودن پیوندها، سبب یکسان نبودن مقدار همپوشانی اوربیتال‌ها و به طبع تفاوت در میدان بلوری و شکافتگی تبدلی بین حالت‌های اسپین بالا و اسپین پایین می‌شود. از مقایسه گشتاور مغناطیسی مربوط به هر سه ساختار، بلند روی آلائیده شده با منگنز، گشتاور مغناطیسی بیشتری نسبت به دو ساختار دیگر دارد، بنابراین خاصیت فرومغناطیسی مربوط به این ساختار بیشتر است.



شکل ۳. منحنی مربوط به اوربیتال‌های هیبریدی d و dxz+dyz.

یکی از کمیت‌های مهم در بررسی خواص الکترونی مواد فرومغناطیسی، قطبش اسپینی آن‌ها می‌باشد که به‌صورت زیر تعریف می‌شود:

$$P = \left( \frac{D^{\uparrow} - D^{\downarrow}}{D^{\uparrow} + D^{\downarrow}} \right)_{E_F} \quad (4)$$

که در این جا  $D^{\uparrow}$  و  $D^{\downarrow}$  چگالی حالت‌های الکترونی با اسپین بالا و پایین در سطح فرمی می‌باشند. خاصیت نیم‌فلزی دارای قطبش اسپینی ۱۰۰٪ است و برای خاصیت فلزی قطبش اسپینی برابر ۶۹٪ به‌دست آمد.

گشتاور مغناطیسی هر اتم در حالت منزوی دارای بیشترین مقدار خود می‌باشد، درحالی‌که در لایه‌نازک با ایجاد پیوند با اتم‌های دیگر و هیبرید شدن اوربیتال‌های آن نسبت به مقدار آن در اتم منزوی کاهش می‌یابد. بسته به مقدار هیبریداسیون مقدار گشتاور مغناطیسی آن نیز کاهش می‌یابد. برای اتم‌های منگنز موجود در ترکیب اکسید روی، به‌علت جهت‌دار بودن پیوندهای آن و تفاوت در شدت پیوند در

جدول ۱. مقادیر مغناطیسی جزئی برای اتم منگنز (MMI)، گشتاور مغناطیسی کل ساختار، (MMTOT) و انرژی فرمی، برای ساختار اکسید روی آلانیده شده با منگنز.

Zno doped Mn	Energy(Ry)	Fermi(Ry)	MMTOT( $\mu_B$ )	MMI( $\mu_B$ )
Wurtzite doped Mn	-۳۲۲۵۹/۵۵	۰/۳۰۳	۴/۶۷	۳/۳۱
Zinc Blend doped Mn	-۱۲۵۷۱/۸۰	۰/۰۹۷	۷/۹۹	۴/۲۰
Ruck salt doped Mn	۱۷۴۳۸/۹۵	۰/۲۶۴	۴/۹۷	۳/۹۱

## مراجع

- [1] S.K. Kamilla and S. Basu, New semiconductor materials for magnetoelectronics at room temperature, *Bulletin of Material Science* 25 (2002)541–543.
- [2] S. Von Molnar, D. Read, , Magneto transport in magnetic compound semiconductors and metals, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 13 (2002) 242–245.
- [3] S. Adachi, Properties of Semiconductor Alloys: Group-IV, III-V and II-IV Semiconductors, John Wiley & Sons, Ltd, Gunma University, Gunma, Japan, (2009).
- [4] P. Blaha, K. Schwarz, G. H. Madsen, D. K. Vasnicka, J. Luitz, WIEN2K, An augmented plane wave + local orbitals program for calculating crystal properties, karlhein z schwarz, techn, Universitate Wien, Austria (2001).
- [5] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Physical Review Letters* 77 (1996) 3865-3868.
- [6] J.X. Zhang, Z. Li , J. Shi ,Y.F. Lu , D.J. Sellmyer, Structure and magnetic properties of Mn-doped ZnO thin films, *Condensed Matter* 19 (2007).