The Structural and Electronic Properties of the Hydrogenated Zigzag GaN Nanoribbons Using Density Functional Theory

Shahdokht Sohrabi Sani*[1], Samira Pouladi[2]

Received: 2018.12.25
Accepted: 2020.01.25

Abstract
The structural and electronic properties of the hydrogenated zigzag GaN nanoribbons with different widths 19.2, 24.85, 30.49 and 36.14 Å corresponding to numbers of the zigzag chain, 3, 5, 7, 9, have been studied. Density functional theory with full potential augmented plane wave approach and the generalized gradient approximation (GGA) are used for exchange-correlation functional. The curves of total and partial density of states and electronic density of the nanoribbons were drawn. These computations show that all of the nanoribbons have semiconducting behavior. Values of energy gap of the nanoribbons are 2.687 eV, 2.304 eV, 2.107 eV and 2.008 eV for the ribbons with 3, 5, 7 and 9 width, respectively. With increasing the width of the nanoribbons, the band gap is decreased. Also, these nanoribbons do not have magnetic property. In addition, in narrower ribbon, the partial density of states shows that the edge atoms have more constitution than that of inner atoms in density of states.

Keywords: *Density Functional Theory, Nanoribbon, GaN, Electronic Properties, Density of States*.

[1] Assistant Professor, Department of Physics, Razi University, Kermanshah, Iran. (Corresponding Author). Email: sh.sohrabi@razi.ac.ir
[2] Msc Student of Physics, Razi University, Kermanshah, Iran. Email: samirapouladi84@gmail.com

دوفصلنامهٔ علمی فیزیک کاربردی ایران، دانشگاه الزهرا
سال هشتم، پیاپی ۱۵، پاییز و زمستان ۱۳۹۷

خواص ساختاری و الکترونی نانونوارهای گالیوم نیترید لبه زیگزاگ هیدروژنه با استفاده از نظریهٔ تابعی چگالی[1]

شاهدخت سهرابی ثانی*[2]، سمیرا پولادی[3]

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۱۰/۰۴
تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۱۱/۰۵

چکیده

در این پژوهش خواص ساختاری و الکترونی نانونوارهای گالیوم نیترید لبه زیگزاگ هیدروژنه با عرض‌های ۱۹,۲، ۲۴,۸۵، ۳۰,۴۹ و ۳۶,۱۴ آنگستروم که متناظر هستند با شماره‌های زنجیرهٔ زیگزاگ ۳، ۵، ۷ و ۹ با استفاده از اصول اولیه و روش نظریهٔ تابعی چگالی بررسی شده است. این بررسی‌ها با استفاده از امواج تختِ تقویت‌شدهٔ خطی با پتانسیل کامل FP-LAPW و کاربرد تقریب شیبِ تعمیم‌یافته برای پتانسیل تبادل‌همبستگی صورت گرفته است. چگالی حالت‌های کل و چگالی حالت‌های جزئی و چگالی ابر الکترونی رسم شده است. این محاسبات نشان می‌دهند که همهٔ نانونوارهای مطالعه‌شده نیم‌رسانا هستند و نانونوارِ دارای عرض ۳ شکاف انرژی ۲,۶۸۷ الکترون ولت، عرض ۵ شکاف انرژی ۲,۳۰۴ الکترون ولت، عرض‌های ۷ و ۹ به ترتیب شکاف انرژی ۲,۱۰۷ و ۲,۰۰۸ الکترون ولت دارند و با افزایش عرض نوار، شکاف نواری کاهش

---

[1] DOI: 10.22051/jap.2020.23718.1109

[2] استادیار گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران (نویسنده مسئول)؛
sh.sohrabi@razi.ac.ir
[3] دانشجوی کارشناسی ارشد رشته فیزیک، دانشگاه رازی، کرمانشاه،ایران؛ samirapouladi84@gmail.com

می‌یابد. همچنین، نتایج نشان می‌دهند نانونوارهای گالیوم نیترید لبه زیگزاگ هیدروژنه با عرض‌های ۳، ۵، ۷ و ۹ غیرمغناطیسی هستند. چگالی حالت‌های جزئی نشان می‌دهد که در نانونوارهای باریک‌تر، اتم‌های واقع در لبه نسبت به اتم‌های میانی سهم بیشتری در چگالی حالت‌ها دارند.

واژگان کلیدی: *نظریهٔ تابعی چگالی، نانونوار، گالیوم نیترید، خواص الکترونی، چگالی حالت‌ها.*

۱. مقدمه

در سال‌های اخیر، نانو ساختارهای مختلف لانه زنبوری شبه گرافینی [۱ـ۳] از قبیل MoS_2[۴] و ZnO[۵] و SiC[۶] به طور گسترده‌ای سنتز شده‌اند و پژوهش‌هایی از لحاظ نظری و تجربی بر روی آن‌ها انجام شده است. از میان این مواد، نیم‌رساناهای گروه‌های V-III موادی را برای کاربردهای متنوع، لیزرهای نیم‌رسانا، دیودهای نورگسیل آبی و فرابنفش، وسایل الکترونی با قدرت و درجهٔ حرارت عالی، آشکارسازهای نوری را نوید می‌دهند [۷ـ۱۰].

از طرفی، مواد گالیوم نیترید از انبوهه تا نانو به دلیل عملکردشان در اپتیک، الکترونیک، فوتوالکترونیک توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند [۱۱]. نیم‌رساناهای گروه سوم نیترید، مانند GaN، به طور گسترده‌ای در دیودهای نورگسیل و دیودهای لیزری دمای اتاق و ترانزیستورهای اثر میدانی به کار می‌روند [۱۲، ۱۳]. اغلب به روش آلیاژ کردن یا تزریق ناخالصی به این گروه از مواد، سعی می‌شود که اندازهٔ شکاف انرژی آن‌ها طراحی یا مهندسی شود. اما موادی که اندازه‌شان در حدود نانومتر است، مانند نانونوارها، قابلیت مطلوبی برای مهندسی شکاف انرژی دارند که توسط تغییر اندازه یا تغییر ساختار هندسی نانونوار انجام می‌شود. به این ترتیب کوچک‌سازی ابعاد قطعات الکترونی فراهم می‌شود و در نتیجه، می‌توان این نانوساختارها را جایگزین مناسبی برای مواد انبوهه کرد.

به وسیلهٔ نانولوله‌های کربنی، هوانگ و همکاران، نانوسیم‌های گالیوم نیترید نوع n را که دارای الکترون‌هایی با تحرک‌پذیری بیشتر یا مقایسه‌پذیر با ترانزیستورهای اثر میدانی بود، سنتز کردند [۱۴]. در سال ۲۰۰۳، با روش‌های ریخته‌گری هم‌بافتهٔ تک‌بلور، نانولوله‌های گالیوم نیترید با موفقیت سنتز شدند [۱۵]. لی و همکاران [۱۶] محاسبات اصول اولیه را انجام دادند و متوجه شدند که نانولولهٔ گالیوم نیترید زیگزاگ یک شکاف مستقیم دارد، در حالی که نانولولهٔ گالیوم نیترید کُرسی دارای یک شکاف غیر مستقیم است. علاوه بر این، صرف نظر از اینکه نانولولهٔ گالیوم نیترید زیگزاگ باشد یا کرسی، شکاف‌های نواری با افزایش قطر لوله، افزایش می‌یابد که این

تغییرات شکاف با آنچه راجع به نانولوله‌های کربنی است، متفاوت می‌باشد [۱۷]. در طی پژوهشی که ژنگ و همکاران [۱۸] انجام داده‌اند معلوم شده است که شکاف‌های انرژی نانونوارهای AlN به پهنای نوار و تهی‌جاهای Al بستگی دارد که این ویژگی موجب ایجاد گشتاور مغناطیسی بسیار چشمگیری می‌شود. پژوهشگران دیگری [۱۹ـ۲۱] مطالعاتی بر روی اثرات سطح و ساختار لبهٔ نانونوارهای GaN کرسی انجام داده‌اند و خواص الکترونی و مغناطیسی آن‌ها را مطالعه کرده‌اند. بر طبق این پژوهش‌ها ساختارهای مذکور نیم‌رساناهایی هستند که با افزایش عرض، شکاف نواری کاهش می‌یابد. همچنین در پژوهشی [۲۲] نانونوار زیگزاگ GaN با تعداد زنجیره‌های ۱۶ ونانونوار کرسی GaN با تعداد خطوط دایمر ۲۸ مطالعه و نشان داده شد که این نانونوار کرسی یک نیم‌رسانای شکاف مستقیم (در نقطهٔ Γ) با اندازهٔ شکاف انرژی ۲٫۱۵۵ eV است. در حالی که، نانونوار زیگزاگ مذکور یک شکاف نواری غیر مستقیم در حدود ۲٫۰۴۰ eV دارد. در برخی مطالعات، محققان نشان داده‌اند [۲۳ـ۲۵] که تحت شرایط خاصی نانونوارهای GaN خاصیت نیم‌فلزی از خود نشان می‌دهند. همچنین، در پژوهشی دیگر [۲۶] نانونوار گالیوم نیترید زیگزاگ با تعداد زنجیره‌های ۸، به روش نظریهٔ تابعی چگالی بررسی و معلوم شد که اگر این نوار هیدروژنه نباشد یعنی اتم‌های هیدروژن از لبهٔ نوار حذف شوند، نانونوار مذکور یک نیم‌رسانای مغناطیسی با شکاف نواری ۰٫۰۵ eV خواهد بود.

در مقالهٔ حاضر، ساختارهای نانونوار گالیوم نیترید زیگزاگ هیدروژنه با عرض‌های ۳، ۵، ۷ و ۹ که شامل اتم‌های گالیوم، نیتروژن و هیدروژن است با به کار گیری کد WEIN2K [۲۷] و با استفاده از محاسبات اصول اولیه در قالب نظریهٔ تابعی چگالی تحت تقریب شیبِ تعمیم‌یافته (GGA) [۲۸] شبیه سازی و مطالعه شده‌اند. سپس خواص الکترونی آن‌ها شامل چگالی حالت‌های کل، چگالی حالت‌های جزئی و چگالی ابر الکترونی بررسی شده است. ضمن اینکه در ابتدا گالیوم نیترید انبوهه نیز به همین روش شبیه‌سازی و بررسی شده است.

۲. روش محاسبات

به منظور محاسبهٔ خواص الکتریکی نانونوارهای گالیوم نیترید هیدروژنه با عرض‌های ۳، ۵، ۷ و ۹ با استفاده از رهیافت نظریهٔ تابعی چگالی از چگالی الکترونی دستگاه بس‌ذره‌ای استفاده می‌شود. محاسبات از طریق امواج تخت تقویت‌شدهٔ خطی با پتانسیل کامل صورت گرفته است. برای تابعی انرژی تبادل‌ـهمبستگی از تقریب شیبِ تعمیم‌یافته بهره جسته‌ایم.

ابعاد ابریاخته برای تمام ساختارها $b = 25.3$ Å و $c = 10$ Å در نظر گرفته شده است و مقدار a برای گالیوم نیترید زیگزاگ هیدروژنه با عرض ۳، گالیوم نیترید زیگزاگ هیدروژنه با عرض ۵، گالیوم نیترید زیگزاگ هیدروژنه با عرض ۷ و گالیوم نیترید زیگزاگ هیدروژنه با عرض ۹ به ترتیب 19.2Å، 85.24 Å، 30.49 Å و 14.36 Å در نظر گرفته شده است. در اتم گالیوم، الکترون‌های $Ar\ 3d^{10}$ به عنوان الکترون‌های مغزه و الکترون‌های $4s^2\ 4p^1$ به عنوان الکترون‌های ظرفیت و برای اتم نیتروژن الکترون‌های $1s^2$ به عنوان الکترون‌های مغزه و الکترون‌های $2s^2\ 2p^3$ به عنوان الکترون‌های ظرفیت در نظر گرفته شده‌اند. انرژی جداسازی الکترون‌های مغزه و ظرفیت ۸ Ry– است. عرض نانونوارگالیوم نیترید زیگزاگ با شمارهٔ زنجیره‌های N_Z درسراسر عرض نوار تعریف می‌شود. بنابراین، نانونوار گالیوم نیترید زیگزاگ با N_Z زنجیره به صورت N_Z-ZGaNNR نوشته می‌شود.

هریک از چهار نانونوار مذکور با استفاده از برنامه‌های بهینه‌سازی که در کد مزبور وجود دارند، بررسی شدند و ساختار بهینه برای هریک از نانونوارها به دست آمد. بر طبق این محاسبات، طول پیوند *Ga-N* برابر ۱٫۸۸ Å به دست آمد. لبه‌های نوارها در پیوند با اتم هیدروژن قرار داده شد تا پایداری نوارها حاصل شود. مخصوصاً در نوارهای با لبهٔ زیگزاگ که انرژی تشکیل پیوند در لبه‌ها زیاد است [۲۹] وجود اتم‌های هیدروژن سبب پایداری سیستم می‌شود. همچنین، با استفاده از رابطهٔ

$$E_{binding} = \frac{E_{total} - n_{Ga}E_{Ga} - n_N E_N - n_H E_H}{n_{Ga} + n_N + n_H}$$

انرژی پیوندی، $E_{binding}$، برای هر یک از نانونوارها تعیین و پایداری آن‌ها محرز شد. در هر چهار نانونوار مقدار $E_{binding} < 0$ به دست آمد که نشان‌دهندهٔ پایداری سیستم‌هاست. در رابطهٔ بالا، نمادهای E_{total} انرژی کل نانونوار، n_{Ga}، n_N و n_H به ترتیب تعداد اتم‌های گالیوم، تعداد اتم‌های نیتروژن و تعداد اتم‌های هیدروژن در یاختهٔ واحد و E_{Ga}، E_N و E_H به ترتیب انرژی کل یک اتم گالیوم، انرژی کل یک اتم نیتروژن و انرژی کل یک اتم هیدروژن منزوی را نشان می‌دهند.

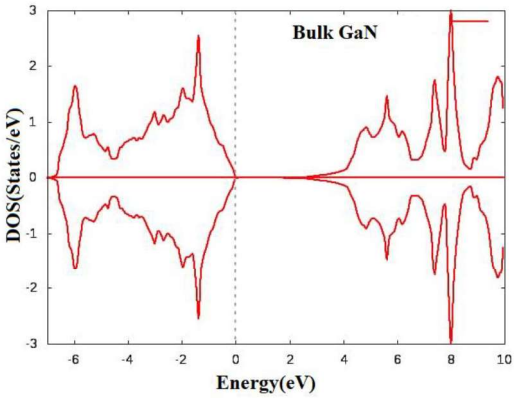
در این محاسبات، $R_{MT}K_{max=}$ ۷ در نظر گرفته شد که حاصل ضرب شعاع کرهٔ موفین‌تین در بردار موج قطع برای بسط تابع موج بر حسب امواج تخت در ناحیهٔ بین جایگاهی است. بردار موج قطع برای بسط پتانسیل و چگالی بار در ناحیهٔ بین جایگاهی G_{max}=۱۴ و همگرایی روی چگالی بار با دقت 10^{-4} انتخاب شده است.

۳. نتایج

۳ـ۱ گالیوم نیترید انبوهه

گالیوم نیترید نیم‌رسانایی با شکاف مستقیم در نقطهٔ Γ است. این ماده درحالت انبوهه بیش از یک ساختار بلوری دارد از جمله زینک‌بِلند مکعبی و ورتزیت و سنگ نمکی. در این مطالعه از ساختار ورتزیت با ۴ اتم در یاختهٔ واحد شش‌گوشی استفاده می‌شود. زیرا ساختار ورتزیت پایدارتر از دو شکل دیگر آن است. پارامترهای شبکه a و c به ترتیب برابر ۲٫۳Å و ۵٫۲Å انتخاب شدند [۳۰]. محل اتم‌های گالیوم در یاخته (۰، ۲٫۳، ۱٫۳) و (۱٫۲، ۱٫۳، ۲٫۳) و نیز محل اتم‌های نیتروژن عبارت است از (۷٫۸، ۱٫۳، ۲٫۳) و (۳٫۸، ۲٫۳، ۱٫۳).

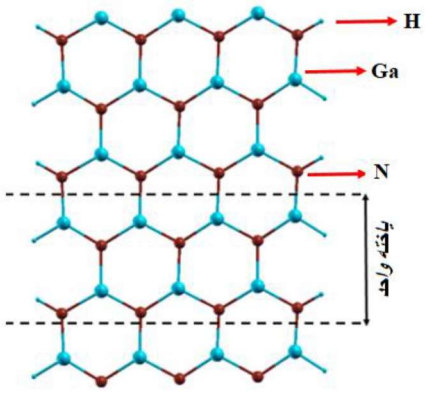
شکل ۱ نمودار چگالی حالت‌ها را برای گالیوم نیترید انبوهه نشان می‌دهد. از شکل دیده می‌شود که این ماده یک نیم‌رسانا با اندازهٔ شکاف انرژی حدود ۳٫۲ eV است و چگالی حالت‌های آن برای اسپین بالا و پایین برابر است. در نتیجه، گالیم نیترید انبوهه فاقد خاصیت مغناطیسی است.



شکل ۱ نمودار چگالی حالت‌های گالیوم نیترید انبوهه.

۳ـ۲ ساختار نانونوار گالیوم نیترید زیگزاگ هیدروژنه

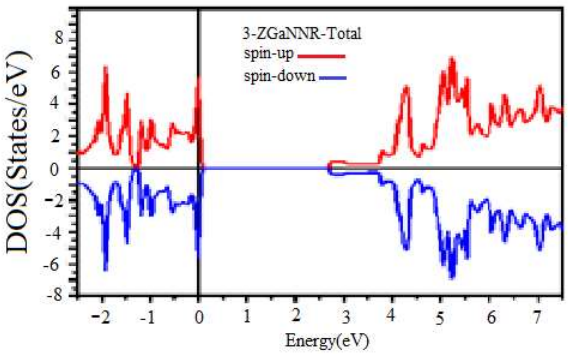
برای نمونه، شکل ۲ ساختار هندسی نانونوار گالیوم نیترید زیگزاگ هیدروژنه را با عرض۷ نشان می‌دهد. با توجه به اینکه پیوندها در لبهٔ نانونوار ناقص هستند، خواص ساختار متأثر از این پیوندها خواهد بود، لذا به منظور جلوگیری از لوله‌ای شدن نوار، این پیوندهای ناقص در لبه با اتم هیدروژن کامل می‌شوند و به این ترتیب پایداری نانونوار حفظ می‌شود. کره‌های بزرگ و متوسط و کوچک به ترتیب اتم‌های گالیوم و نیتروژن و هیدروژن را نشان می‌دهند.



شکل۲ ساختار نانونوار گالیوم نیترید زیگزاگ هیدروژنه با عرض ۷، کره‌های بزرگ و متوسط و کوچک به ترتیب اتم‌های گالیوم و نیتروژن و هیدروژن را نشان می‌دهند.

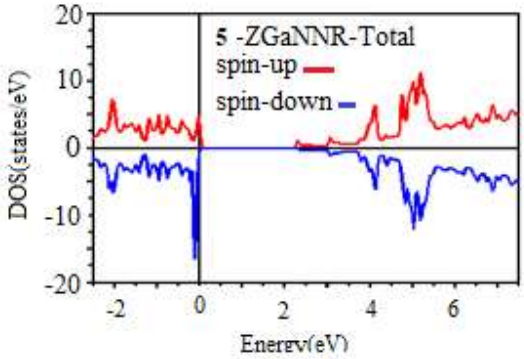
۳ـ۳ چگالی حالت‌های کل

توزیع الکترون‌ها در طیف انرژی توسط چگالی حالت‌ها تعیین می‌شود. برای بررسی خواص الکتریکی نانونوارهای گالیوم نیترید زیگزاگ هیدروژنه با عرض‌های ۳، ۵، ۷ و ۹ مطابق شکل‌های زیر، نمودار چگالی حالت‌های کل رسم شده است.



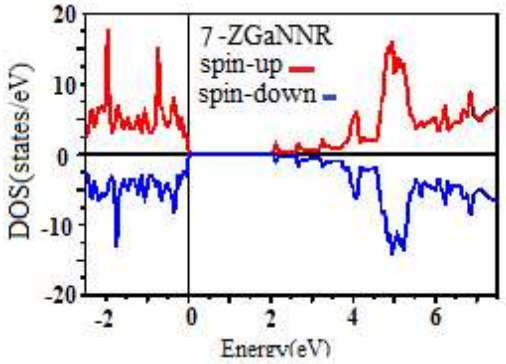
شکل۳ نمودار چگالی حالت‌های کل اسپین بالا و اسپین پایین نانونوار گالیوم نیترید لبه زیگزاگ هیدروژنه با عرض۳

همان طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود نانونوار گالیوم نیترید زیگزاگ هیدروژنه۳، دارای خاصیت نیم‌رسانایی با شکافی حدود ۲٫۶۷۸ eV و گشتاور مغناطیسی صفر است.



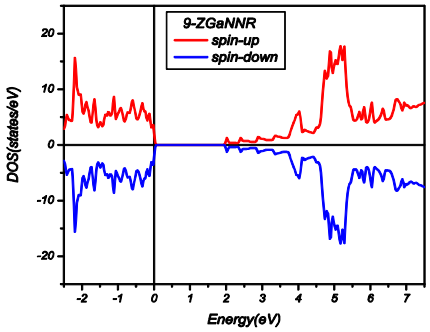
شکل۴ نمودار چگالی حالت‌های کل اسپین بالا و اسپین پایین نانونوار گالیوم نیترید لبه زیگزاگ هیدروژنه با عرض۵.

چگالی حالت‌های کل نانونوار گالیوم نیترید زیگزاگ هیدروژنهٔ ۵ در شکل ۴ نشان‌دهندهٔ این است که ماده دارای خاصیت نیم‌رسانایی با شکاف ۲,۳۰۴ eV است. گشتاور مغناطیسی کل برابر ۰,۰۰۰۸۶- است که این گشتاور ناچیز سبب به وجود آمدن هیچ خاصیت مغناطیسی در ماده نمی‌شود.



شکل۵ نمودار چگالی حالت‌های کل اسپین بالا و اسپین پایین نانونوار گالیوم نیترید لبه زیگزاگ هیدروژنه با عرض۷

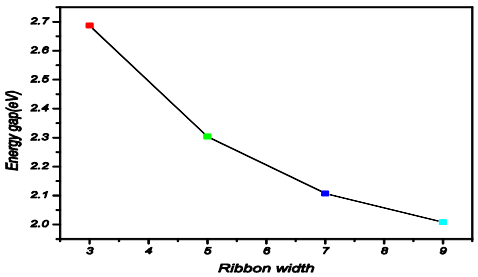
با توجه به نمودار شکل ۵ نانونوار گالیوم نیترید زیگزاگ هیدروژنهٔ ۷، نیم‌رسانا با شکاف برابر eV ۲,۱۰۷ و گشتاور مغناطیسی کل برابر۰,۰۰۰۶۷- است که مقدار آن ناچیز بوده و این ماده نیز غیر مغناطیسی است.



شکل۶ نمودار چگالی حالت‌های کل اسپین بالا و اسپین پایین نانونوار گالیوم نیترید لبه زیگزاگ هیدروژنه با عرض ۹.

نتایج چگالی حالت‌های کل نانونوار گالیوم نیترید زیگزاگ هیدروژنهٔ ۹ در شکل ۶ نشان‌دهندهٔ نیم‌رسانا بودن ماده است و شکاف آن برابر ۲٫۰۰۸ eV است. همچنین، گشتاور مغناطیسی سیستم صفر و ماده فاقد خاصیت مغناطیسی است.

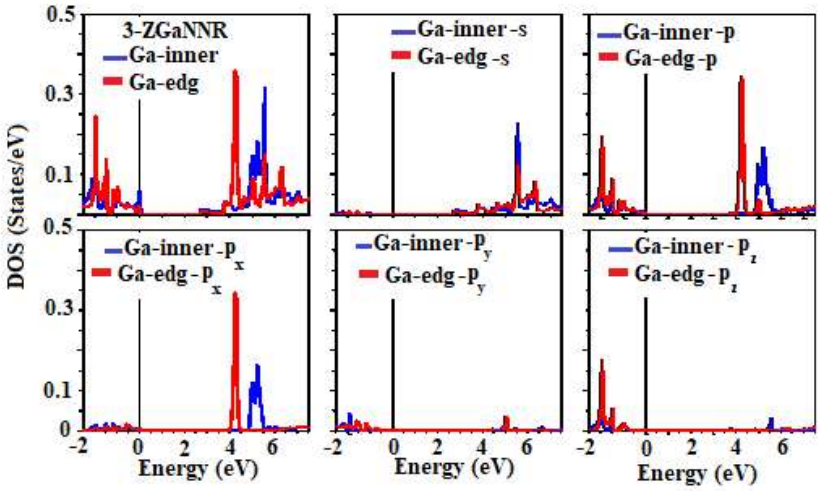
از مقایسهٔ نمودارهای چگالی حالت‌های کل می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش عرض نوار، شکاف نواری کاهش می‌یابد و تمام ساختارها نیم‌رسانا و غیر مغناطیسی هستند. منحنی تغییرات شکاف نواری بر حسب عرض نوار در شکل ۷ دیده می‌شود. با توجه به نتایج به‌دست‌آمده می‌توان علت تغییر شکاف انرژی را در شکل‌های ۳، ۴، ۵، ۶، ۷، در اربیتال‌های اتم‌های لبهٔ نانونوار دانست. زیرا مشاهده می‌شود هرچه نانونوار باریک‌تر باشد، تغییر شکاف در آن بیشتر است. چون نسبت اتم‌های سطحی به اتم‌های حجمی یا میانی در ساختارهای نانومقیاس بسیار بزرگ‌تر از مواد انبوهه است، اربیتال‌های اتم‌های لبهٔ نوار با هم‌پوشانی ابر الکترونی با سایر اربیتال‌ها در بستن شکاف انرژی، هر چند نه کامل، نقش دارند و این ویژگی سبب کاهش شکاف انرژی می‌شود. شرح کامل‌تر آن در بررسی چگالی حالت‌های جزئی (بخش ۳ـ۴) ارائه می‌شود.



شکل۷ تغییرات شکاف نواری بر حسب تابعی از عرض نوار برای نانونوارهای گالیوم نیترید زیگزاگ هیدروژنه با عرض‌های ۳، ۵، ۷، ۹.

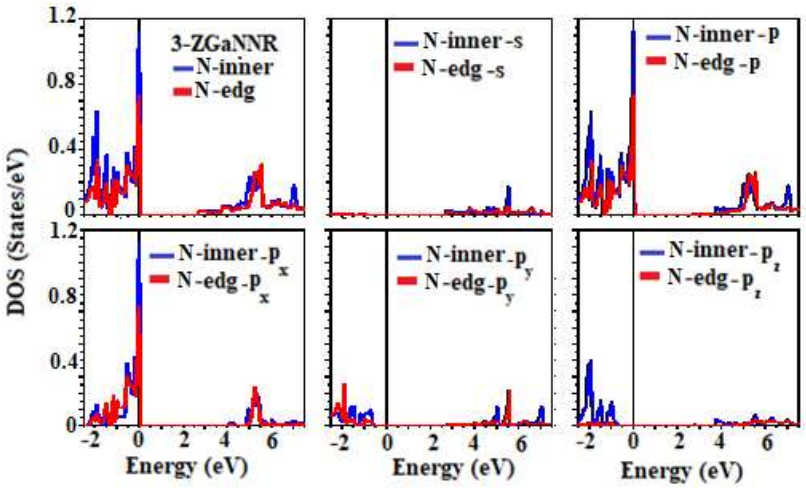
۳ـ۴ چگالی حالت‌های جزئی

برای اینکه نحوهٔ مشارکت اربیتال‌های مختلف را بررسی کنیم، نمودار چگالی حالت‌های جزئی اربیتال‌های مختلف را برای نانونوارهای گالیوم نیترید زیگزاگ هیدروژنه با عرض‌های ۳، ۵، ۷، ۹ رسم می‌کنیم.



شکل ۸ نمودار چگالی حالت‌های جزئی اتم گالیوم در مرکز و لبهٔ نانونوار گالیوم نیترید لبه زیگزاگ هیدروژنه با عرض ۳.

در شکل ۸، چگالی حالت‌های اتم‌های گالیوم در جایگاه‌های مختلف نانونوار با پهنای ۳ دیده می‌شود. دو اتم گالیوم یکی در لبه و دیگری در مرکز نانونوار در نظر گرفته شده‌اند. با بررسی چگالی حالت‌های اربیتال‌های جزئی مربوط به هریک از این دو اتم ، می‌توان گفت که شکاف ایجادشده مربوط به اربیتال p است.همان طور که در نمودار دیده می‌شود چگالی حالت‌های الکترونی برای اتم گالیوم واقع در لبه، در نوار رسانش بیشتر از نوار ظرفیت است در این راستا سهم چگالی حالت‌های الکترونی اربیتال p بیشتر از اربیتال s است و با مقایسهٔ دو اتم گالیوم واقع در لبه و مرکز نانونوار مشاهده می‌شود رسانندگی اتم گالیوم واقع در لبه بیشتر از گالیوم در مرکز نانونوار است. این رفتار نشان دهندهٔ اثر ساختار لبه‌های نانونوار است که در خواص الکترونی آن مؤثر است.



شکل ۹ نمودار چگالی حالت‌های جزئی اتم نیتروژن در مرکز و لبهٔ نانونوار گالیوم نیترید لبه زیگزاگ هیدروژنه با عرض ۳.

شکل ۹ چگالی حالت‌های جزئی اتم نیتروژن واقع در لبه و واقع در مرکز نانو نوار۳-ZGaNNR را نشان می‌دهد. با بررسی چگالی حالت‌های اربیتال‌های جزئی مربوط به هریک از این دو اتم مشاهده می‌شود چگالی حالت‌های الکترونی برای هر دو اتم نیتروژن واقع در لبه و مرکز نانونوار، در نوار ظرفیت بیشتر از نوار رسانش است و اربیتالی که بیشترین تأثیر را در اتم نیتروژن دارد اربیتال p است. با بررسی زیر اربیتال‌های p_y، p_x، p_z مشاهده می‌شود سهم چگالی حالت‌های الکترونی زیر اربیتال p_x در نوار ظرفیت بیشتر است. با مقایسهٔ نیتروژن در لبه و مرکز نانونوار مشاهده می‌شود قلهٔ بزرگی در نزدیک تراز فرمی نیتروژن مرکزی معادل ۱٫۱ ste/eV مشاهده می‌شود و همچنین مقایسهٔ اتم گالیوم و نیتروژن نشان می‌دهد نقش اتم نیتروژن در نوار ظرفیت برجسته‌تر از اتم گالیوم است.

به علت مشابهت نمودارهای چگالی حالت‌های جزئی نانونوارهای گالیوم نیترید لبه زیگزاگ هیدروژنه با عرض‌های ۵ و ۷ با عرض ۳ و همچنین به منظور جلوگیری از تکرار شکل‌ها، نمودار چگالی حالت‌های جزئی نانونوارهای گالیوم نیترید لبه زیگزاگ هیدروژنه با عرض‌های۵ و ۷ نشان داده نشده‌اند. اما به توضیحات مربوط به نمودارها در زیر اشاره می‌شود.

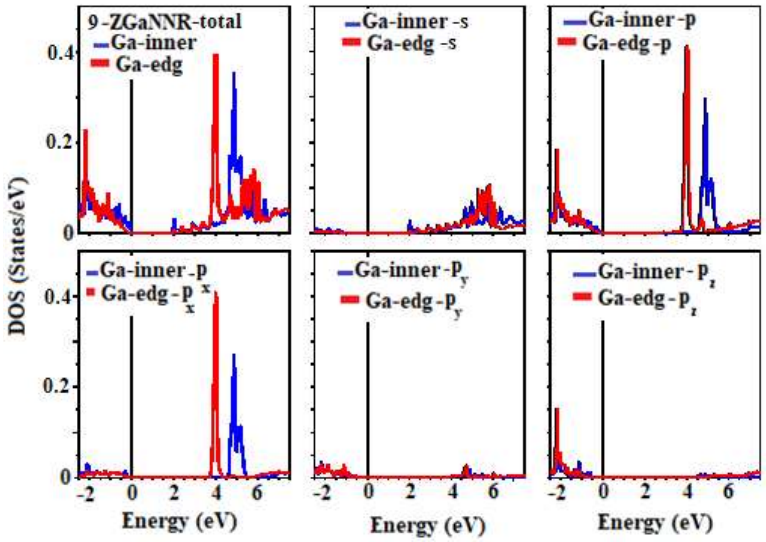
چگالی حالت‌های جزئی اتم‌های گالیوم واقع در لبه و اتم گالیوم واقع در مرکز نانونوار با عرض ۵، نشان می‌دهد چگالی حالت‌های الکترونی اتم‌های گالیوم در لبه و مرکز نانونوار، در نوار رسانش بیشتر از نوار ظرفیت است البته چگالی حالت‌های الکترونی گالیوم لبه در نوار رسانش بیشتر از گالیوم مرکز است. با توجه به نمودار اربیتال‌های جزئی p، s مشاهده می‌شود سهم اربیتال p

در نوار رسانش بیشتر از اربیتال s است. با بررسی زیر اربیتال‌های p_z، p_y، p_x سهم اربیتال p در نوار رسانش عمدتاً ناشی از زیر اربیتال p_x است. اربیتال p_x اربیتال غیرپیوندی است و می‌تواند سهم زیادی در رسانش الکترون داشته باشد.

با توجه به نمودار چگالی حالت‌های جزئی اتم‌های نیتروژن در لبه و مرکز 5-ZGaNNR، می‌توان مشاهده کرد اربیتالی که بیشترین تأثیر را در اتم‌های نیتروژن دارد اربیتال p است و سهم اربیتال p در نوار ظرفیت عمدتاً ناشی از زیر اربیتال p_x است. همچنین، شکاف ایجادشده مربوط به اربیتال p است. با مقایسهٔ دو اتم گالیوم و نیتروژن باز هم مشاهده می‌شود چگالی حالت‌های الکترونی در نوار ظرفیت برای اتم نیتروژن بیشتر از اتم گالیوم است.

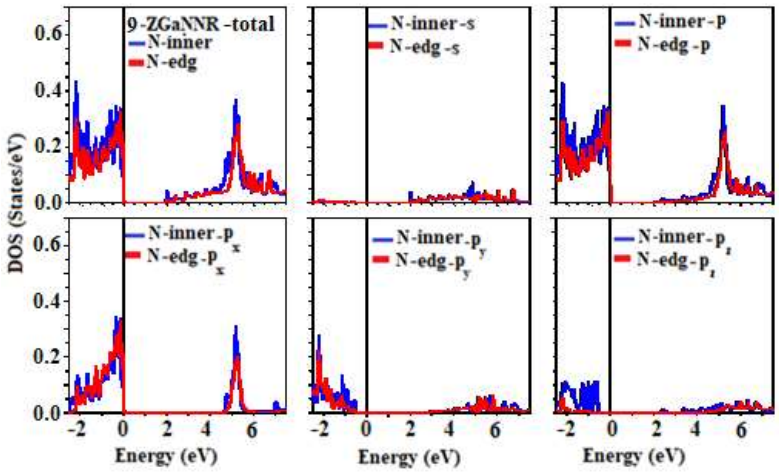
با توجه به چگالی حالت‌های جزئی مربوط به ساختار نانونوارگالیوم نیترید زیگزاگ ۷ مربوط به اتم‌های گالیوم در لبه و مرکز نانونوار مشاهده می‌شود مشابه ساختارهای قبلی سهم چگالی حالت‌ها در نوار رسانش بیشتر از نوار ظرفیت است. با مقایسهٔ اربیتال‌های جزئی s، p در نوار رسانش مشاهده می‌شود سهم اربیتال p بیشتر از اربیتال s است.

نمودار چگالی حالت‌های جزئی اتم‌های نیتروژن لبه و مرکز نشان می‌دهد که چگالی حالت-های الکترونی در نوار ظرفیت برای هر دو اتم نیتروژن لبه و مرکز بیشتر از نوار رسانش است. مشارکت اربیتال p عمدتاً در نوار ظرفیت است در این راستا سهم زیر اربیتال p_x بیشتر از دو زیر اربیتال p_z و p_y و نقش اتم نیتروژن در نوار ظرفیت برجسته‌تر از اتم گالیوم است.



شکل ۱۰ نمودار چگالی حالت‌های جزئی اتم گالیوم در مرکز و لبهٔ نانونوار گالیوم نیترید لبه زیگزاگ هیدروژنه با عرض ۹.

با توجه به نتایج مربوط به ناتونوار عرض ۹ نمودار شکل ۱۰، مشابه ساختارهای قبلی، سهم چگالی حالت‌های گالیوم لبه در نوار رسانش بیشتر از نوار ظرفیت است و اربیتال p اتم گالیوم لبه عمدتاً در نوار رسانش مشارکت می‌کند. بررسی زیر اربیتال‌های p_z، p_y، p_x نشان می‌دهد مشارکت اربیتال p در نوار رسانش عمدتاً ناشی از زیر اربیتال p_x است.

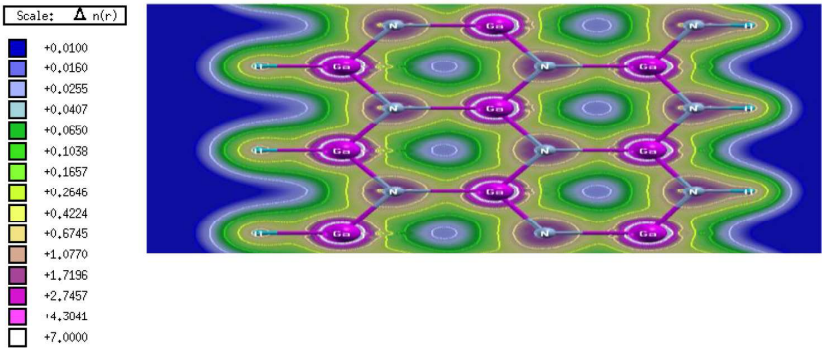


شکل ۱۱ نمودار چگالی حالت‌های جزئی اتم نیتروژن در مرکز و لبهٔ نانونوار گالیوم نیترید لبه زیگزاگ هیدروژنه با عرض ۹.

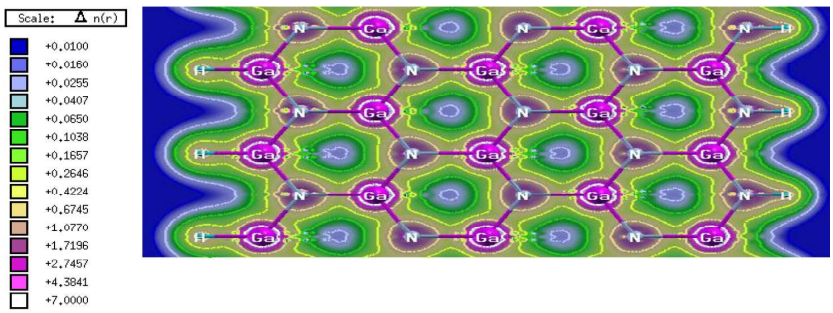
شکل ۱۱ مربوط به نانونوار عرض ۹ می‌باشد، نشان می‌دهد بین چگالی حالت‌های دو اتم نیتروژن لبه و مرکز تفاوت چندانی وجود ندارد و اربیتالی که بیشترین تأثیر روی اتم نیتروژن دارد اربیتال p است و مشارکت عمده آن در نوار ظرفیت است. بررسی زیر اربیتال‌های p_z، p_y، p_x نشان می‌دهد سهم چگالی حالت‌های الکترونی زیر اربیتال p_x در نوار ظرفیت بیشتر است. بررسی نمودار چگالی حالت‌های جزئی دو اتم گالیوم و نیتروژن نشان می‌دهد که اتم نیتروژن در نوار ظرفیت نقش برجسته‌تری در مقایسه با اتم گالیوم دارد. به طور کلی این بخش از مقاله نشان می‌دهد که هر چه عرض نوار بیشتر می‌شود، اتم‌های واقع در لبه و اتم‌های واقع در مرکز نانونوار، سهم تقریباً یکسانی در چگالی حالت‌ها پیدا می‌کنند. در نوارهای باریک‌تر سهم اتم‌های لبه در چگالی حالت‌ها به مراتب بیشتر از اتم‌های مرکزی است. همچنین، عمدهٔ چگالی حالت‌های نوار ظرفیت مربوط به اتم‌های نیتروژن و دربارهٔ نوار رسانش مربوط به اتم‌های گالیوم است. از بین اربیتال‌های ظرفیت، اربیتال p در چگالی حالت‌ها مشارکت عمده دارد.

۳ـ۵ چگالی ابر الکترونی

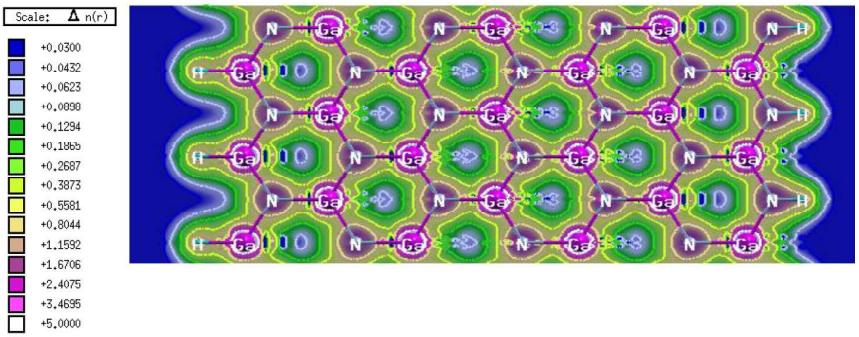
چگالی ابر الکترونی، نحوهٔ توزیع بار در اطراف اتم را نشان می‌دهد. مطابق شکل‌های ۱۲، ۱۳، ۱۴ و ۱۵ نواحی با رنگ سفید دارای بیشترین چگالی الکترونی و نواحی با رنگ آبی دارای کمترین میزان چگالی الکترونی است. بنابراین چگالی الکترونی اطراف اتم گالیوم بیشتر از چگالی الکترونی اطراف اتم نیتروژن است. توزیع ابر الکترونی در اطراف اتم‌های Ga و N و نیز در راستای خط واصل آن‌ها (راستای پیوندهای Ga-N) نشان‌دهندهٔ چگونگی تشکیل پیوند و نوع پیوند است. از شکل‌ها دیده می‌شود که پیوندهای Ga-N در شبکهٔ لانه زنبوری از نوع یونی-کووالانسی است. این پدیده را می‌توان با استفاده از مفهوم الکترونگاتیوی توضیح داد. با توجه به اینکه الکترونگاتیوی اتم گالیوم در مقیاس پائولینگ برابر ۱٫۸ و در مورد نیتروژن برابر ۳ است، الکترونگاتیوی بالاتر نیتروژن سبب می‌شود که انتقال ابر الکترونی از اتم گالیوم به سمت اتم نیتروژن رخ دهد و پیوندی از نوع تقریباً یونی یعنی یونی-کووالانسی تشکیل شود.



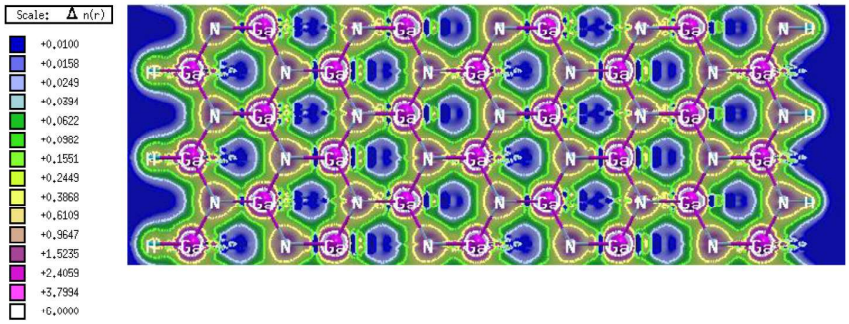
شکل ۱۲ توزیع چگالی الکترونی نانونوار گالیوم نیترید لبه زیگزاگ هیدروژنه با عرض ۳.



شکل ۱۳ توزیع چگالی الکترونی نانونوار گالیوم نیترید لبه زیگزاگ هیدروژنه با عرض ۵.



شکل ۱۴ توزیع چگالی الکترونی نانونوار گالیوم نیترید لبه زیگزاگ هیدروژنه با عرض ۷.



شکل ۱۵ توزیع چگالی الکترونی نانونوار گالیوم نیترید لبه زیگزاگ هیدروژنه با عرض ۹.

۴. نتیجه‌گیری

در این پژوهش نیم‌رسانای گالیوم نیترید در حالت انبوهه و در حالت نانونوار با عرض‌های ۳، ۵، ۷ و ۹ زنجیرهٔ زیگزاگ به روش نظریهٔ تابعی چگالی و با کد WIEN2K شبیه‌سازی و خواص الکترونی و نحوهٔ توزیع بار الکترونی اتم‌ها بررسی شد.

طول پیوند بهینهٔ Ga-N محاسبه و برابر ۱٫۸۹۲ Å به دست آمد. همچنین، چگالی حالت‌های الکترونی برای نانونوارها ترسیم شد و مقدار شکاف انرژی نانونوارهای ۳، ۵، ۷ و ۹ به ترتیب برابر ۲٫۶۸۷ eV، ۲٫۳۰۴ eV، ۲٫۱۰۷ eV و ۲٫۰۰۸ eV و در حالت انبوهه مقدار شکاف نواری برابر ۳٫۰۱ eV به دست آمد. می‌بینیم که اندازهٔ شکاف انرژی انبوهه متفاوت با حالت نانوساختاری است. دلیل آنْ اثرات سطح و محدودیت کوانتومی در نانونوارهاست. همچنین، دیدیم که با افزایش پهنای نوار، شکاف انرژی آن کاهش می‌یابد. زیرا در نوارهای پهن‌تر اثرات محدودیت کوانتومی تخفیف می‌یابد.

با هدف تعیین اثر هیدروژن بر خواص نانونوار، در این پژوهش، نانونوارها با حضور اتم‌های هیدروژن در لبه‌ها بررسی شدند. در مقام مقایسهٔ حضور هیدروژن در هر دو لبه یا حذف هیدروژن از لبهٔ Ga که دیگران انجام داده‌اند و در متن به آن اشاره شد، مقدارشکاف انرژی در دومی شدیداً کاهش یافته است که علت آن در پیوندهای آویختهٔ لبهٔ نوار و محدودیت کوانتومی بیشتردر نوارهای باریک‌تر است.

همچنین مشخص شد که نوارهای ظرفیت نزدیک سطح فرمی عمدتاً با مشارکت اربیتال‌های p_z مربوط به اتم نیتروژن ایجاد می‌شوند که به وسیلهٔ هیبریداسیون sp^2 و p_z بین اتم‌های گالیوم و نیتروژن صورت می‌گیرد.

بررسی نمودارهای چگالی الکترونی نشان داد که پیوندهای Ga-N در نانونوارها از نوع تقریباً یونی یعنی یونی-کووالانسی است و انتقال ابر الکترونی از Ga به سمت N صورت می‌گیرد.

منابع

[1] Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S. V., Grigorieva I. V., FirsovA. A., "Electric field effect in atomically thin carbon films", *Science*, **306**, 666–669, 2004.

[2] Geim A. K., Novoselov K. S., "The rise of graphene", *Nat. Mater*, **6**, 183–191, 2007.

[3] Novoselov K. S., Jiang Z., Zhang Y., Morozov S. V., Stormer H. L., Zeitler U., .Maan J. C., Boebinger G. S., Kim P., Geim A. K., "Room temperature quantum hall effect in graphene", *Science*, **315**, 1379, 2007.

[4] Ataca C., ahin H. S., Aktürk E., Ciraci S., "Mechanical and electronic properties of MoS nanoribbons and their defects", *J. Phys. Chem. C,* **115**, 3934, 2011.

[5] Wan Q., Xiong Zh., Dai J., Rao J., Jiang F., "First-principles study of Ag-based p-type doping difficulty in ZnO", *Opt. Mater*, **30**, 817– 821, 2008.

[6] Sun L., Li Y., Li Z., Li Q., Zhou Z., Chen Z., Yang J., Hou J. G., "Electronic structures of SiC nanoribbons", *J. Chem. Phys*,**129**, 174114–174117, 2008.

[7] Vurgaftman I., Meyer J. R., Ram-Mohan L. R., "Band parameters for III–V compound semiconductors and their alloys", *J. Appl. Phys*, **899**, 5815–5880, 2001.

[8] Ponce F. A., Bour D. P., "Nitride-based semiconductors for blue and green light- emitting devices", *Nature,* **386,** 351–359, 1997.

[9] Liao J., Sa B., Zhou J., Ahuja R., Sun Zh., "Design of high-efficiency visible-light photocatalysts for water splitting: MoS2/AlN(GaN) heterostructures", *J. Phys. Chem. C*, **118,** 17594–17599, 2014.

[10] Mei Y. F., Thurmer D. J., Deneke C., Kiravittaya S., Chen Y.F., Dadgar A., Bertram F., Bastek B., Krost A., Christen J., Reindl T., Stoffel M., Coric E., Schmidt O. G., "Fabrication, self-assembly, and properties of ultrathin AlN/GaN porous crystalline nanomembranes: tubes, spirals, and curved sheets", ACS Nano, **3**, 1663–11668, 2009.

[11] Morkoc H., Strite S., Gao G. B., Lin M.E., Sverdlov B., Burns M., "Large band-gap, SiC, III-V nitride, and II-VI ZnSe-based semiconductor device technology", *J. Appl. Phys*, **76** (3), 1363-1398, 1994.
[12] Vurgafman I., Meyer J. R., Ram-Mohan L. R., "Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys", *J. Appl. Phys*, **89** 5815, 2001.
[13] Ponce F. A., Bour D. P., "Nitride- based semiconductors for blue and green light emitting devices", *Nature*, **368** 351-359, 1997.
[14] Huang Y., Duan X., Cui Y., Lieber C.M., "Gallium Nitride Nanowire Nano devices", *Nano Lett*, **2** (2), 101-104, 2002.
[15] Goldberger J., R. He R., Zhang Y., *et al*., "Single-crystal gallium nitride nanotubes", *Nature*, **422**, 599-602, 2003.
[16] Lee S.M., Lee Y. H., Hwang Y. G., *et al*. "Stability and electronic structure of GaN nanotubes from density- functional calculations", *Phys Rev B*, **60**, 7788-7791, 1999.
[17] Mintmire J. W., Dunglap B. I., White C. T., "Are fullerene tubules metallic?" *Phys Rev Lett*, **68**, 631-634,1992.
[18] Zheng F., Zhang J., Zhang Y., Ji V., "First-principles study of the perfect and vacancy defect AlN nanoribbon", *Physica B*, **405**, 3775-3781, 2010.
[19] Du A. J., Zhu Z.H., Chen Y., Lu G. Q., Smit S. C., "First principle studies of zigzag AlN nanoribbon", *Chem. Phys. Lett*, **469,** 2009.
[20] Tang Q., Cui Y., Li Y., Zhon Z., Chen Z., "How do surface and edge effect alter the electronic properties of GaN nanoribbons?", *J. Phys. Chem. C*, **115**, 1724, 2011.
[21] Li H., Dai J., Zhang S., Zhou J., Zhang L., Chu W., Chen D., Zhao H., Yang J., Wu Z., "Electronic structures and Magnetic properties of GaN Sheets and Nanoribbons", *J. Phys. Chem. C*, **114**, 11390, 2010.
[22] Chen Q., Song R., Chen Ch., Chen X., "Tunable band gap of AlN, GaN nanoribbons and AlN/GaN nanoribbon heterojunctions:A first- principle study", *Solid State Communication*, **172**, 24-28, 2013.
[23] Wu Q., Hu Z., Wang X.Z., Chen Y., "Synthesis and Optical Characterization of Aluminum Nitride Nanobelts", *J. Phys. Chem. B*, **107**, 9726-9729, 2003.
[24] Xie T., Lin Y., Wu G.S., Yuan X. Y., Jiang Z., Ye C.H., Meng G.W., Zhang L.D., "AlN serrated nanoribbons synthesized by chloride assisted vapor-solid route", *Inorg. Chem. Commun*, **7**, 545, 2004.
[25] Xiang X., Cao C., Huang F., Lv R., Zhu H., "Synthesis and Characterization of Crystalline gallium nitride nanoribbon rings", *J. Cryst. Growth*, **263**, 25-29, 2004.
[26] Wu M., Wu X., Pie Y., Zeng X., "Inorganic nanoribbons with unpassivatede zigzag edge: Half metallicity and edge reconstruction", *Nano Res*, **42**, 233-239, 2011.
[27] Blaha P., Schwars K., Madsen G., Kvasnicka D., Luitz J., "WIEN2K, in: An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties", Vienna University of Technology Inst. Of Physical and Theoretical Chemistry, 2011.
[28] Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M., "Generalized Gradieent Approximation Made Simple", Phys. Rev, let.,**77**, 3865, 1996.
[29] Jiang D., Sumpter B.G., Dai S., "Unique chemical reactivity of a graphene nanoribbon's zigzag edge", *J. Chem. Phys*, **126**, 134701, 2007.
[30] Stamp C. and Van de Walle C.G., "Density Functional calculation for III-V Nitrides Using the local Density Approximation and the Generalized Gradient Approximation", *J. Phys. B*, **59**, 5521-5535, 1999.