





دانشکده فیزیک و مهندسی هسته‌ای  
پایان نامه کارشناسی ارشد فیزیک حالت جامد

عنوان

**مطالعه خواص الکترونی و ساختاری نانولوله‌های دو جداره گالیوم**

**نیتراید**

نگارنده

محمد رضا کیقبادی مقدم

استاد راهنما

دکتر طیبه مولاروی

استاد مشاور

دکتر سعید حسامی پيله رود

بهمن ۹۶

شماره:  
تاریخ:

باسمه تعالی



مدیریت تحصیلات تکمیلی

فرم شماره (۳) صورت جلسه نهایی دفاع از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد

با نام و یاد خداوند متعال، ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد خانم / آقای محمد رضا کتیفادی مقدم با شماره دانشجویی ۹۳۱۲۶۶۴ رشته فیزیک گرایش حالت جامد تحت عنوان بررسی خواص الکترونی و ساختاری نانولوله های دو جداره، گالایوم نینتراید که در تاریخ ۹۶/۱۱/۱۲ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل اعلام می گردد:

قبول (با امتیاز ۱۸ تا ۱۹)  / نمره  / مردود

نوع تحقیق:  نظری  عملی

شماره هیات داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء
۱- استاندارانمای اول	دکتر طریقه مولاوی	استادیار	
۲- استاندارانمای دوم			
۳- استاد مشاور	دکتر سعید حسینی بیله رود	استادیار	
۴- نماینده تحصیلات تکمیلی	دکتر سعیده محرابیان	استادیار	
۵- استاد منتحن اول	دکتر محمد ابراهیم قاسمی	دانشیار	
۶- استاد منتحن دوم	مهدی نصیری راد	استادیار	

نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده:

تاریخ و امضاء و مهر دانشکده:

تعمیرات در صورتی که ممکن است صورت گیرد خواهد بود. حداکثر یکبار دیگر (در مدت مجاز تحصیل) می تواند از پایان نامه خود دفاع نماید (دفاع مجدد نباید زودتر از ۲ ماه برگزار شود).



حاصل این تلاش را با گرم‌ترین و صمیمی‌ترین سپاس‌ها  
تقدیم می‌کنم به

پدر و مادر مهربانم؛

که شاهکار طبیعت است و تار و پودش را با مهربانی  
بافته‌اند، هرچه دارم از وجود نازنین او دارم و همیشه  
مدیون زحمات بی‌دریغش هستم.

همسر عزیزم؛

که گوهر وجودش را کریمانه برای بهتر بودن و ماندنم  
عطانمود و چون کوهی استوار حامی من در تمام  
زندگیست.

به مصداق «من لم يشكر المخلوق لم يشكر الخالق» بسی شایسته است  
از استاد

فرهیخته و فرزانه سرکار خانم دکتر طیبه مولا روی و استاد مشاور  
گرانقدر جناب آقای دکتر سعید حسامی پيله رود

که با کرامتی چون خورشید، سرزمین دل را روشنی بخشیدند و گلشن  
سرای علم و

دانش را با راهنمایی‌های کار ساز و سازنده بارور ساختند؛ تقدیر و تشکر  
نمایم.

(و یزکیهم و یعلمهم الكتاب و الحکمه)

معلمانا مقامت ز عرش برتر باد همیشه توسن اندیشه‌ات مظفر باد

به نکته‌های دلاویز و گفته‌های بلند صحیفه‌های سخن از تو علم پرور باد

از کلیه اساتید گروه فیزیک حالت جامد دانشگاه صنعتی شاهرود که  
افتخار شاگردی در محضرشان را داشته‌ام و دارم، از آقایان  
پروفسور عشقی، دکتر انصاری راد، دکتر قاضی، دکتر حسامی  
پیلرود و دکتر ایزدی‌فر، تقدیر و تشکر فراوان را دارم و همچنین از  
ریاست و مسئول دفتر رئیس دانشکده فیزیک، آقایان دکتر مهدی  
مومنی و سید مهدی آقایان تشکر و سپاس فراوان دارم. و در پایان، از  
همه عزیزانی که به نحوی در انجام و پیشرفت این تحقیق نقش  
بسزایی داشته و ذکر نام آن‌ها در اینجا مقدور نبوده، کمال تشکر و  
قدردانی را دارم.

ارادتمند :  
محمد رضا کیقبادی مقدم  
بهمن ۱۳۹۶

## چکیده

نانولوله‌های گالیوم نیتراید GaN به دلیل دارا بودن ویژگی‌های خاص، نظیر پایداری شیمیایی و حرارتی بالا و مقاومت در برابر اکسید شدن کاربردهای گسترده‌ای در صنایع گوناگون دارند. در این پژوهش خواص ساختاری، الکترونی و پایداری نانولوله‌های دوجداره GaN خالص و آلیایش یافته با Al، با استفاده از نظریه تابعی چگالی (DFT) در تقریب شیب تعمیم یافته GGA توسط کد محاسباتی SIESTA بررسی شده است. محاسبات روی نانولوله‌های دوجداره خالص دسته‌صندلی  $n=(11-18)$  با  $(5,0)@(n,0)$  و زیگزاگ  $n=(8-15)$  با  $(5,5)@(n,n)$  و  $(4,4)@(n,n)$  با  $(n=7-15)$  و  $(6,0)@(n,0)$  با  $(n=12-18)$  صورت گرفته است. نتایج حاصل از مطالعه پایداری نانولوله‌های دوجداره خالص نشان می‌دهد نانولوله‌های دوجداره GaN خالص دسته‌صندلی با اختلاف کایرالیته ۷،  $(n,n)@(n+7,n+7)$  و فاصله درون‌جداره  $4/4 \text{ \AA}$  و نانولوله‌های زیگزاگ با اختلاف کایرالیته ۸،  $(n,0)@(n+8)$  و فاصله درون‌جداره  $4/2 \text{ \AA}$  از لحاظ پایداری مناسب‌ترین ساختارها هستند. محاسبات ساختار نواری نشان می‌دهد، تمام نانولوله‌های خالص دسته‌صندلی و زیگزاگ نیمه‌رسانا می‌باشند. گاف نواری نانولوله‌های تک‌جداره GaN، با افزایش قطر نانولوله‌ها روندی افزایشی دارد و در قطرهای بالاتر، روند تغییرات کندتر می‌شود. همچنین گاف نواری نانولوله‌های دوجداره GaN کمتر از گاف نواری تک‌جداره نانولوله‌های تک‌جداره تشکیل دهنده آن می‌باشد. نانولوله‌های دوجداره  $(4,4)@(9,9)$ ،  $(4,4)@(10,10)$ ،  $(4,4)@(11,11)$  و  $(4,4)@(12,12)$  از نوع آرمچیر و  $(5,0)@(13,0)$ ،  $(5,0)@(14,0)$  و  $(5,0)@(15,0)$  از نوع زیگزاگ با اتم Al آلیایش شدند، که پایدارترین نانولوله بعد از آلیایش با اتم آلومینیوم در دسته دسته‌صندلی ساختار  $(4,4)@(11,11)$  با انرژی تشکیل در حدود  $5/28 \text{ eV}$  و در حالت زیگزاگ نانولوله  $(5,0)@(13,0)$  پایدارترین ساختار می‌باشد با انرژی تشکیل در حدود  $5/43 \text{ eV}$  می‌باشد.

**کلمات کلیدی:** نانولوله‌های دوجداره GaN، نظریه تابعی چگالی (DFT)، کد SIESTA، گاف

نواری، پایداری، انرژی تشکیل.

## لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

کیقبادی مقدم، محمد رضا؛ مولاروی، طیبه؛ (۱۳۹۶) " بررسی پایداری و خواص الکترونی نانولوله های دو جداره گالیوم نیتراید آرمچیر"، سومین کنفرانس فیزیک محاسباتی ایران، بهمن ۱۳۹۶، دانشگاه شهید بهشتی، تهران.

کیقبادی مقدم، محمد رضا؛ مولاروی، طیبه؛ (۱۳۹۶) " بررسی ساختار نواری نانولوله های دو جداره گالیوم نیتراید دسته صندلی"، سومین کنفرانس فیزیک محاسباتی ایران، بهمن ۱۳۹۶، دانشگاه شهید بهشتی، تهران.



## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱.....	فصل اول: مقدمه‌ای بر گالیوم نیتراید (GaN)، نانوساختارها، کاربردها و خواص آنها.....
۲.....	مقدمه.....
۲.....	۱-۱ بررسی ویژگی های عام گروه III-N و کاربردهای آن ها.....
۳.....	۲-۱ گالیوم نیتراید.....
۷.....	۱-۲-۱ نانولوساختارهای گالیوم نیتراید.....
۸.....	۲-۲-۱ نانوله های گالیوم نیتراید.....
۱۱.....	فصل دوم: نظریه تابعی چگالی.....
۱۲.....	۱-۲ مقدمه.....
۱۳.....	۲-۲ نظریه تابعی چگالی.....
۱۳.....	۱-۲-۲ سیستم‌های بس ذره‌ای.....
۱۴.....	۲-۲-۲ تقریب بورن - اوپنهایمر.....
۱۵.....	۳-۲-۲ تقریب الکترون مستقل.....
۱۷.....	۴-۲-۲ نظریه‌های هوهنبرگ - کوهن.....
۱۸.....	۵-۲-۲ رهیافت کوهن - شم.....
۲۰.....	۶-۲-۲ تابعی‌های تبادلی - همبستگی.....
۲۲.....	۷-۲-۲ روش‌های حل معادلات تک‌ذره‌ای کوهن - شم.....
۲۲.....	۸-۲-۲ <i>SIESTA</i> کد.....

۲۵.....	شبه پتانسیل.....
۲۷.....	انتگرال گیری در منطقه بریلوئن.....
۲۹.....	<b>فصل سوم: بررسی پایداری و خواص الکترونی نانولوله‌های دوجداره GaN.....</b>
۳۰.....	۱-۳ مقدمه.....
۳۱.....	۲-۳ بهینه‌سازی پارامترها.....
۳۱.....	۱-۲-۳ بهینه‌سازی و تعیین پارامتر ورودی انرژی قطع.....
۳۴.....	۲-۲-۳ بهینه سازی و تعیین تعداد نقاط $K$ در فضای وارون.....
۳۶.....	۳-۲-۳ مجموعه پایه ها.....
۳۷.....	۳-۳ بهینه سازی پارامترهای ساختاری شبکه.....
۳۸.....	۱-۳-۳ ثابت شبکه.....
۴۰.....	۲-۳-۳ طول پیوند.....
۴۳.....	۴-۳ بررسی پایداری نانولوله‌های دوجداره خالص $GaN$ .....
۴۳.....	۱-۴-۳ پایداری نانولوله‌های دوجداره دسته صندلی $GaN$ .....
۴۷.....	۲-۴-۳ پایداری نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ $GaN$ .....
۵۱.....	۵-۳ بررسی خواص الکترونی نانولوله‌های دوجداره ( زیگزاگ و دسته‌صندلی) خالص $GaN$ .....
۵۱.....	۱-۵-۳ بررسی ساختار نواری.....
۵۹.....	۲-۵-۳ محاسبه چگالی حالت‌های کلی ( $DOS$ ) و جزئی ( $PDOS$ ).....
۶۶.....	۶-۳ بررسی خواص ساختاری و الکترونی نانولوله‌های $GaN$ آرایش یافته با عنصر آلومینیوم $Al$ .....
۶۷.....	۱-۶-۳ پارامترهای ساختاری نانولوله‌های دو جداره دسته صندلی $GaN$ آرایش یافته با اتم آلومینیوم ( $Al$ ).....
۷۰.....	۲-۶-۳ پارامترهای ساختاری نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ $GaN$ آرایش یافته با اتم $Al$ .....

۳-۶-۳	بررسی خواص الکترونی نانولوله‌های دوجداره دسته‌صندلی <i>GaN</i> آرایش یافته با اتم <i>Al</i> ...	۷۳
۱-۳-۶-۳	ساختار نواری نانولوله‌های دوجداره دسته‌صندلی <i>GaN</i> آرایش یافته .....	۷۳
۲-۳-۶-۳	چگالی حالت‌های نانولوله‌های دوجداره دسته‌صندلی <i>GaN</i> آرایش یافته .....	۷۴
۴-۶-۳	بررسی خواص الکترونی نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ <i>GaN</i> آرایش یافته با اتم <i>Al</i> .....	۷۶
۱-۴-۶-۳	ساختار نواری نانولوله‌های دوجداره <i>GaN</i> آرایش یافته .....	۷۶
۲-۴-۶-۳	چگالی حالت‌های نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ <i>GaN</i> آرایش یافته .....	۷۸
۵-۶-۳	بررسی پایداری نانولوله‌های <i>GaN</i> آرایش یافته با اتم آلومینیوم <i>Al</i> .....	۸۰
۳-۶-۵-۱	پایداری نانولوله‌های دوجداره دسته‌صندلی آرایش یافته با اتم آلومینیوم <i>Al</i> .....	۸۰
۳-۶-۵-۲	پایداری نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ آرایش یافته با اتم آلومینیوم .....	۸۲
۸۵	نتیجه‌گیری .....	۸۵
۸۷	پیشنهادات برای آینده .....	۸۷
۸۸	منابع .....	۸۸

# فصل اول

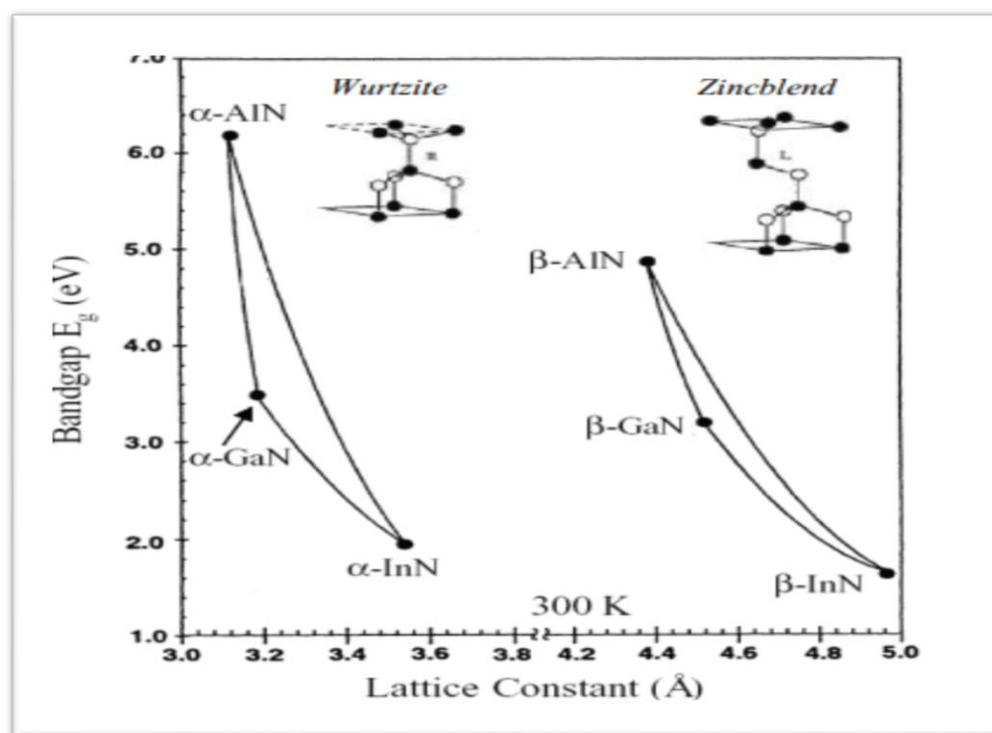
مقدمه‌ای بر گالیوم نیتراید (GaN)، نانوساختارها،  
کاربردها و خواص آن

## مقدمه

گالیوم نیتراید<sup>۱</sup> یک ترکیب دوتایی شناخته شده گروه III و گروه V جدول تناوبی، با فرمول GaN، دارای خواص نوری، الکتریکی، گرمایی و مکانیکی شگفت‌انگیز می‌باشد که از تعداد مساوی اتم نیتروژن و گالیوم بوجود آمده است [۱-۲].

## بررسی ویژگی‌های عام گروه III-N و کاربردهای آن‌ها

ترکیبات دوتایی گروه سه با نیتراید (III-N) از قبیل ایندیوم نیتراید (InN)، گالیوم نیتراید (GaN) و آلومینیوم نیتراید (AlN) به ترتیب، گاف نواری بزرگی با مقادیر ۱/۹، ۳/۴ و ۶/۲ eV در دمای اتاق از خود نشان می‌دهد. (شکل ۱-۱)



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

<sup>۱</sup> Galium nitrid

گاف نواری آلیاژها و ترکیبات دوتایی و سه تایی<sup>۱</sup> گروه III-N، همچون آلومینیوم گالیوم نیتراید (AlGaIn) و ایندیوم گالیوم نیتراید (InGaIn)، با تغییر میزان ترکیب عناصر و غلظت آلیش آن ها، می تواند از ۱/۹ تا ۶/۲ eV تغییر کند [۲-۳]. به عبارت دیگر گروه III-N طیف وسیع و گسترده ای از انرژی گاف های نواری مستقیم را، در ناحیه طیف مرئی تا طول موج های ماوراء بنفش UV<sup>۲</sup> شامل می شود. بنابراین ترکیبات این گروه برای بکارگیری در قطعات اپتوالکتریکی از قبیل ساخت LED ها، لیزرها و آشکارسازهایی<sup>۳</sup> که در ناحیه سبز، آبی یا طول موج های ماورای بنفش فعال هستند بسیار مورد توجه اند [۴]. همچنین کاربردهایی در حوزه الکترونیک توان بالا<sup>۴</sup>، سیستم های میکروموج<sup>۵</sup>، ارتباطات بی سیم<sup>۶</sup> و ماهواره ها نیز دارند. دیگر مساله کاربردی این گروه از ترکیبات شامل سیستم های آشکار ساز و سنسور های بیولوژیکی<sup>۷</sup> و حوزه جدیدی از علم الکترونیک به نام اسپین ترونیک می باشد [۱]. از دیگر مزیت های ترکیبات گروه III-N می توان به پایداری حرارتی و مکانیکی بالا، همچنین ثابت پیزوالکتریکی<sup>۸</sup> بزرگ آنها نیز اشاره کرد [۹]

## ۲-۱ گالیوم نیتراید

گالیوم نیتراید یکی از مهم ترین ترکیبات گروه سه با نیتروژن III-N می باشد که در این گروه نیم رسانایی با گاف نواری پهن قرار می گیرد. این ماده به لحاظ مکانیکی بسیار سخت است و دارای ظرفیت و رسانندگی حرارتی بالایی می باشد. گالیوم نیتراید حداقل در دو شکل ساختاری متفاوت بلوری شش گوشه<sup>۹</sup> و رتسایت<sup>۱۰</sup> و مکعبی زینک - بلند متبلور می شود. در حالت تعادلی به لحاظ ترمودینامیکی

<sup>1</sup> Binary and ternary compound

<sup>2</sup> Ultraviolet

<sup>3</sup> Detector

<sup>4</sup> High power electronics

<sup>5</sup> Microwave systems

<sup>6</sup> Wireless communication

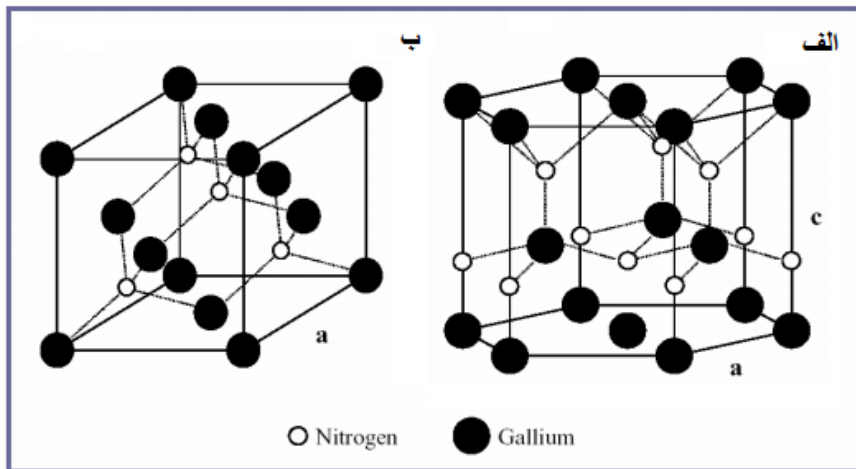
<sup>7</sup> Biological detection and sensors

<sup>8</sup> Piezoelectric

<sup>9</sup> Hexagonal

<sup>10</sup> Wurtzite

فاز پایدار GaN (فاز  $\alpha$ ) ورتسایت و فاز دیگر آن دارای پایداری کمتری<sup>۱</sup> است (فاز  $\beta$ ) و تحت شرایط برآیی رشد خاصی<sup>۲</sup> بر روی زیر لایه<sup>۳</sup> پایدار می گردد، زینک بلند می باشد [۵]. این ماده تحت فشارهای زیاد به حالت سومی که به فاز سنگ نمک طعام (راک-سالت<sup>۴</sup>) معروف است، تغییر شکل می دهد [۶]. دو نوع شبکه ورتسایت و زینک بلند در شکل ۱-۲ نشان داده شده است در هر دو فاز ساختاری GaN یعنی ورتسایت و زینک بلند شاهد یک هماهنگی تتراگونال و چهارتایی<sup>۵</sup> می باشیم به این صورت که هر اتم با چهار اتم متفاوت دیگر در اطرافش، پیوند برقرار کرده است. طبیعت پیوند ها اغلب کووالانسی<sup>۶</sup> می باشد اما به دلیل اختلاف زیادی که بین الکترون خواهی<sup>۷</sup> دو عنصر سازنده ترکیب وجود دارد، پیوند دو عنصر شامل پیوند یونی<sup>۸</sup> نیز می شود. برخی ویژگی ها و مشخصه های ساختاری GaN در فاز ورتسایت در جدول ۱-۱ گردآوری شده است.



شکل ۱-۲: ساختار الف) ورتسایت ب) زینک-بلند گالیم نیتراید

<sup>1</sup> Metastable  
<sup>2</sup> Hetero-epitaxial growth  
<sup>3</sup> Substrates  
<sup>4</sup> Rock salt  
<sup>5</sup> Tetragonal  
<sup>6</sup> Covalent  
<sup>7</sup> Electronegativity  
<sup>8</sup> Ionic bond

جدول ۱-۱: پارامترهای پایه ای ساختار ورتسایت GaN در دمای ۳۰۰K [۱]

$5/59 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	ظریب انبساط حرارتی a	۳/۴۳eV	گاف نواری
$3/17 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	ظریب انبساط حرارتی c	$C_{6V}^4 - P6_3 mc$	گروه تقارنی
$3/189 \text{ \AA}$	ثابت شبکه a	$6/15 \text{ g cm}^{-3}$	چگالی
$5/185 \text{ \AA}$	ثابت شبکه c	$8/9 \times 10^{22}$	تعداد اتم ها در $1 \text{ cm}^{-3}$

یکی از مشکلات مهم و اساسی در حوزه تحقیقاتی GaN، فقدان زیر لایه های مناسب، به لحاظ تطابق شبکه ای و سازگاری حرارتی<sup>۱</sup> می باشد. ثابت شده است که ساختار بلوری گالیوم نیتراید روآراسته و رشد داده شده اغلب تحت تاثیر ماده زیر لایه و جهت گیری آن قرار می گیرد. می توان از یاقوت کبود<sup>۲</sup>، اکسید آلومینیوم ( $Al_2O_3$ )، سیلیکون کارباید (SiC) و سیلیکون (Si) به عنوان بیشترین زیر لایه های مورد استفاده در رشد GaN نام برد [۱،۷]. این ترکیبات به لحاظ تقارن ساختاری نسبت به دیگر ترکیبات، به ساختارهای گروه III-N نزدیک ترند، همچنین این ترکیبات به لحاظ پایداری حرارتی و شیمیایی در دماهای بالا، به منظور رشد GaN مناسب می باشند [۷]. فرآیند رشد ترکیبات گروه-III N از جمله GaN با توجه به نقطه ذوب بالاتر آنها در مقایسه با دیگر نیم رساناها در دماهای بالاتری انجام می پذیرد. از رایج ترین روش های رشد این ترکیبات می توان به روش های تبخیر حرارتی از جمله رسوب گذاری تبخیر شیمیایی آلی فلزی (MOCVD)<sup>۳</sup>، برآرایی فاز تبخیر (VPE)<sup>۴</sup>، برآرایی باریکه مولکولی (MBE)<sup>۵</sup>، رشد تحت فشار زیاد و روش فشردگی تصعیدی (SSM)<sup>۶</sup> اشاره کرد. گالیوم نیتراید اولین بار توسط جانسون و همکارانش در سال ۱۹۲۸ سنتز و در مقاله ای تحت عنوان "گالیک نیتراید یک ترکیب بسیار پایدار است"<sup>۷</sup> منتشر شد [۸]. این ترکیب به دلیل ویژگی هایی از قبیل پایداری مکانیکی، حرارتی و شیمیایی، گاف نواری، استفاده در دماهای بالا و سختی آن به عنوان روکش محافظ<sup>۸</sup>،

<sup>1</sup> Lattice matched and thermally compatible

<sup>2</sup> Sapphire

<sup>3</sup> Metalorganic chemical vapor deposition

<sup>4</sup> Vapor phase epitaxy

<sup>5</sup> Molecular beam epitaxy

<sup>6</sup> Sublimation sandwich method

<sup>7</sup> "Gallic nitride is an exceedingly stable compound "

<sup>8</sup> Protective coating



مورد توجه محققان قرار گرفت. اولین ساختار نواری ورتسایت GaN به روش نظری توسط بلوم<sup>۱</sup> با روش شبه پتانسیل<sup>۲</sup> محاسبه، و گاف نواری مستقیم حدود  $3/5 \text{ eV}$  را پیش بینی کرد. بعد ها بلوم و همکارانش از رهیافت شبه پتانسیل تجربی که با داده های تجربی منطبق شده بود، به منظور اصلاح و ارتقای ساختار نواری بهره برده اند [۹]. آن ها همچنین ساختار نواری زینک-بلند را محاسبه و گاف نواری  $3/5 \text{ eV}$  را پیش بینی کردند [۱۰]. بعد از آن مطالعاتی به صورت تجربی و نظری بر روی دیگر خواص این ترکیب از جمله خواص اپتیکی، الکتریکی، مغناطیسی، مکانیکی، حرارتی و ... انجام گرفت که می توان در مراجع [۱۱-۱۲] یافت.

یکی دیگر از مهم ترین مزایای ترکیبات III-N نسبت به نیمرسانا های دیگر گروه ها، سهولت نسبی در اتصال این ترکیبات به یکدیگر به منظور ساخت قطعات الکترونیکی همچون دیودها و ترانزیستورها می باشد. لذا آرایش و کنترل آن در این ترکیبات اهمیت بسیاری دارد. آرایش نوع n در لایه ی نازک GaN بیشتر به ازای عناصر Ge, Si [۱۳], Se، سولفور [۱۴] و O، با دستیابی به تمرکز حامل هایی تا بیش از  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  مشاهده شده است. آرایش نوع p در لایه نازک GaN با آرایش Mg ایجاد شده است. آرایش نوع n در ترکیبات III-N نسبت به آرایش نوع p بسیار آسان تر است، چرا که ترکیبات III-N، تمایل بیشتری به رسانندگی نوع n را در هنگام رشد بروز می دهند. اخیرا بررسی آرایش GaN با عناصر واسطه فلزی که لایه d نیمه پر دارند، همچون Ni, Co, Fe, Mn, Cr, V, Ti, Sc و عناصر نادر با دماهای کوری بالا که لایه f نیمه پر دارند، همچون Er, Cd و Eu به منظور استفاده در قطعات اسپین ترونیک نیمرسانا مورد توجه قرار گرفته اند [۱۵]. بیشترین کارهای تجربی انجام گرفته بر روی آرایش Mn و Cr به صورت آرایش نوع p صورت گرفته است [۱۶]. GaN به دلیل گاف نواری پهن و پایداری حرارتی، شیمیایی و مکانیکی بالا، همچنین تحرک<sup>۳</sup> و سرعت اشباع<sup>۴</sup>

<sup>1</sup> Bloom

<sup>2</sup> Pseudopotential

<sup>3</sup> Mobility

<sup>4</sup> Saturation velocity

زیاد حامل ها و ولتاژ شکست بسیار بالا<sup>۱</sup>، کاربردهای زیادی در انتشار دهنده های آبی و ماوراء بنفش، آشکار سازها، دیودهای لیزری، ترانزیستورهای اثر میدانی با سرعت بالا، ژنراتورهای قدرت ترموالکتریکی<sup>۲</sup>، قطعات الکترونیکی توان بالا، بدنه ماهواره ها، سلول های خورشیدی، میکروموج های حرارت بالا و ... دارد [۱۷-۱۸]. از آنجا که این ماده در صورت آرایش با عناصر واسطه، در دمای اتاق خاصیت فرومغناطیسی نشان می دهد، کاربردهای فراوانی در قطعات اسپین ترونیکی دارد [۱۶].

### ۱-۲-۱ نانو ساختارهای گالیوم نیتراید (GaN)

با توجه به روند کوچک سازی قطعات الکترونیکی و با ورود به عرصه فناوری نانو در دهه های اخیر، صنایع تولیدی و تحقیقات علمی و دانشگاهی به سمت نانو ساختارهای مواد سوق پیدا کرده است. ترکیبات گروه III-N هم از این قاعده مستثنی نبوده و برای بررسی نانو ساختارهای این ترکیبات، به صورت نظری و تجربی کارهای زیادی انجام شده است. حوزه مقیاسی نانو مواد، نوعاً زیر  $100\text{ nm}$  است که ابعاد تعداد کمی از اتم ها یا مولکول ها می باشد [۲۰-۱۹]. خواص نانو مواد بطور قابل ملاحظه ای متفاوت از خواص آن ها در حالت کپه ای<sup>۳</sup> بوده [۲۱]، در آن ها شاهد خواص منحصر به فردی هستیم که ناشی از محدودیت کوانتومی و اثرات سطحی<sup>۴</sup> می باشد. نانو مواد پتانسیل بسیار بالایی را برای بکار گیری در الکترونیک جدید، قطعات اپتیکی و الکترومکانیکی<sup>۵</sup> و سنسورهای با بهره بالا دارند. در طی دو دهه اخیر نیز علاقه و توجهات زیادی از شکل کپه ای GaN به سمت نانو ساختارهای این ماده سوق پیدا کرده است. هوانگ و همکارانش نانو سیم های تک بلوری GaN نوع n با تحرک حاملی قابل مقایسه یا بیشتر از شکل کپه ای را سنتز کرده اند [۲۲]. دیگر انواع نانو مواد GaN از قبیل نانو لوله ها

---

<sup>1</sup> High breakdown voltage

<sup>2</sup> Thermoelectric power generation

<sup>3</sup> Bulk

<sup>4</sup> Quantum confinement and surface effect

<sup>5</sup> Electromechanics

[۲۳]، نانو میله ها<sup>۱</sup> [۲۴]، نانو کمربندها<sup>۲</sup> [۲۵]، نانو نوارها و نانو ریبون ها<sup>۳</sup> [۲۶-۲۷] سنتز شده اند [۲۹-۲۸]. علاوه بر کارهای نظری و تجربی متنوع بر روی نانو ساختارهای خالص GaN به منظور بررسی خواص آن، بر روی حالت های آرایش یافته این نانو ساختار ها نیز کارهای متنوعی صورت گرفته است [۳۰-۳۱].

### ۲-۲-۱ نانو لوله های GaN

یکی از شکل های نانو ساختاری GaN نانو لوله های این ماده می باشد. یکی از دلایل توجه به این فرم ساختاری از نانو مواد به دلیل ویژگی های ناشی از فضای خالی آن ها، از قبیل انعطاف بیشتر در حضور آرایش، امکان استفاده از آن فضا به منظور تزریق مولکول<sup>۴</sup>، دستیابی به سیستم های پیپاد<sup>۵</sup>، و کاربرد آن ها در بیوسنسورها است. همچنین طبیعت یک بعدی آن باعث مد تراپردی بالستیک در قطعات الکترونیکی می شود. علاوه بر آن اثراتی که به واسطه محدودیت کوانتومی [۳۲] در این ساختارها ایجاد می شود و تاثیر پارامترهای ساختاری این نوع نانو ساختار از قبیل کایرالیته<sup>۶</sup>، چرخش، ضخامت و نسبت سطح به حجم زیاد [۳۳-۳۴] به منظور کاربردهای حسگری و فتوکاتالیستی<sup>۷</sup> [۳۵] مورد توجه قرار گرفته است. بعد از سنتز و تولید موفقیت آمیز نانولوله های بورون-نیتراید و بورون-کربن-نیتراید [۳۶] پیشنهاد این که دیگر ترکیبات نیتراید از جمله GaN، بتواند به فرم نانو لوله سنتز شوند، داده شد. بدین جهت اولین کارهای تجربی در سال ۱۹۹۷ [۳۷] و بعد از آن در سال ۱۹۹۹ به صورت نظری توسط رهیافت نظریه تابعی چگالی<sup>۸</sup> (DFT) بر روی پایداری و مکانیزم شکل گیری نانولوله

<sup>1</sup> Nanorods

<sup>2</sup> Nanobelts

<sup>3</sup> Nanoribbons

<sup>4</sup> Molecule injection

<sup>5</sup> Peapod systems

<sup>6</sup> Chirality

<sup>7</sup> photocatalyst

<sup>8</sup> Density functional theory

های GaN انجام گردید [۳۶]. محاسبات نشان دادند میزان انرژی کرنشی<sup>۱</sup> که نیاز است تا بتوان صفحات گرافیتی<sup>۲</sup> GaN را به فرم نانولوله در آورد، قابل مقایسه با نانولوله های کربنی است و این باعث تقویت بیشتر احتمال شکل گیری نانولوله های GaN شد، تا این که اولین نانو لوله تک بلوری GaN با قطر داخلی ۲۰۰-۳۰۰ nm و ضخامت دیواره ۵-۵۰ nm بواسطه قالب<sup>۳</sup> نانو سیم های ZnO که بر روی بافر<sup>۴</sup> و زیر لایه ای از یاقوت کبود در صفحه (۱۱۰) رشد داده شده بودند، به روش لایه نشانی تبخیر شیمیایی توسط یانگ و همکارانش در سال ۲۰۰۳ سنتز شد [۲۳]. نتایج آن ها به صورت زیر بود:

۱. اکثر نانولوله های سنتز شده فقط از یک طرف باز<sup>۵</sup> هستند، اما تعدادی از نانو لوله ها نیز مشاهده شدند که از دو طرف باز بودند.

۲. ساختار لوله ای مانند نانولوله های GaN سنتز شده به صورت شش گوشه با ساختار ورتسایت بودند که بطور قابل ملاحظه ای ساختار لوله ای آن متفاوت از پیش بینی نظری در سال ۱۹۹۹ بود که پیشنهاد شکل گیری نانولوله های GaN را بصورت ساختار گرافیت مانند پیچانده شده استوانه ای شکل همچون نانو لوله های کربنی را داده بود.

بعداً از سنتز نانولوله GaN در سال ۲۰۰۳ با ساختاری ورتسایت مانند، زو<sup>۶</sup> و همکارانش در سال ۲۰۰۵ [۳۸] با استفاده از روش دینامیک-مولکولی (MD) به بررسی خواص مکانیکی و ساختاری نانولوله های GaN پرداختند. همچنین در سال ۲۰۰۶ این گروه توسط نظریه تابع چگالی باتقریب شیب تعمیم یافته GGA<sup>۸</sup> توسط کد SIESTA<sup>۹</sup> بر روی خواص اپتیکی و الکترونی نانولوله های GaN تک جداره و چند جداره<sup>۱۰</sup> با ساختار لوله ای ورتسایت مانند مطالعه کردند [۳۹]. خواص دیگر نانولوله های GaN از

---

<sup>1</sup> Strain energy

<sup>2</sup> Graphite sheet

<sup>3</sup> Template

<sup>4</sup> Buffer

<sup>5</sup> One end open

<sup>6</sup> Xu

<sup>7</sup> Molecular-dynamics

<sup>8</sup> Generalized gradient approximation

<sup>9</sup> Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms

<sup>10</sup> Single-wall and multi-wall

جمله خواص حرارتی و رسانندگی حرارتی [۴۰-۴۱]، خواص مکانیکی و ساختاری تحت کرنش [۴۳-۴۳]، خواص تراپردی الکترونی [۴۴-۴۵]، خواص الکترونی و ساختار نواری [۲۸-۴۹-۵۰]، خواص الکترونی در حضور آلاینش [۴۷-۴۸] و خواص اپتیکی [۳۹-۴۸] به صورت نظری و محاسباتی مورد مطالعه قرار گرفته اند. در سال های اخیر نانولوله های GaN به روش های متنوع تجربی دیگری نیز سنتز شده اند که تقریباً در اکثر آن ها ساختار نانولوله ها به صورت ورتسایت می باشد [۴۹-۵۰-۲۸]. مطالعات نظری و محاسباتی صورت گرفته بر روی نانولوله های گالیم نیتراید، هم در شکل ساختاری لوله ای مانند همچون نانولوله های کربنی (زیگزاگ، کایرال، آرمچیر)، و هم در شکل ساختاری شش گوش ورتسایت، صورت گرفته است. مدل ساختاری نانولوله GaN بررسی شده در این پایان نامه به شکل اول یعنی به صورت لوله ای، با ساختار زیگزاگ و آرمچیر می باشد. ابتدا توضیحی درباره این مدل ساختاری ارائه خواهد شد و سپس از آن جا که هدف بررسی خواص الکترونی و ساختاری نانو لوله های GaN خالص و آلاینش یافته توسط عنصر آلومینیوم (Al) است، مورد مطالعه نظری صورت گرفته است

# فصل دوم

## نظریه تابعی چگالی (DFT)

به سیستمی که از تعداد زیادی ذره تشکیل شده باشد، مانند مجموعه‌ای از الکترون‌ها و یون‌ها که به شکل‌های مختلف همانند اتم، مولکول و بلور کنار هم جمع شده باشند، سیستم بس ذره‌ای<sup>۱</sup> گویند. در چنین سیستم‌هایی که ممکن است در هر جای آن ۲ تا  $10^{23}$  ذره که هر کدام با سه مختصه فضایی و یا شاید یک مختصه اسپینی توصیف می‌شود. بدیهی است حل معادلات چنین دستگاه‌هایی نا امید کننده یا غیر ممکن باشد. علاوه بر آن از آنجا که در مکانیک کوانتومی، ذرات تمیز ناپذیرند که آیا فرمیون‌اند یا بوزون، پس تلاش ما برای تعیین مکان و درک یک ذره منفرد، کاملاً بیهوده است. مشابه آن در ترمودینامیک که بجای تعیین خط سیر هر مولکول یا اتم منفرد در یک گاز، پارامترهای تعادلی ماکروسکوپی مثل دما، حجم، چگالی و آنتروپی را بررسی می‌کنیم. از طرفی تنها مسائل تک ذره ای و دو ذره‌ای در چهارچوب نظریه‌های مکانیک کلاسیک و کوانتومی، دارای حل تحلیلی دقیق هستند. لذا در حالت کلی باید از نظریه‌ها و تقریب‌های توسعه یافته و روش‌های محاسباتی جدید از جمله نظریه تابعی چگالی که در آن چگالی ذرات یک متغیر اساسی است، کمک گرفت. نظریه تابعی چگالی، ریشه در مدل توماس- فرمی<sup>۲</sup> دارد و بر پایه دو قضیه‌ی هوهنبرگ- کوهن<sup>۳</sup> بنا شده است که با معرفی تابعی جهان شمول انرژی و وردش گیری از آن، یک سیستم بس ذره ای را به صورت تک ذره ای توصیف کرده که منجر به ساده سازی و افزایش سرعت محاسبات می‌شود.

## ۲-۲. نظریه تابعی چگالی

### ۱-۲-۲. سیستم‌های بس ذره‌ای

<sup>1</sup> Many body system

<sup>2</sup> Thomas- Fermi

<sup>3</sup> Hohenberg- Kohn

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

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1-2)$$

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

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

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

$$\hat{H}_e(r, R)\Psi_e = E_e\Psi_e(r, R) \quad (3-2)$$

که عملگر هامیلتونی الکترونی، توسط معادله زیر بیان می‌شود:

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

<sup>۱</sup> Born-Oppenheimer



$\hat{V}_{ext}$  پتانسیلی است که توسط هسته‌ها روی الکترون‌ها عمل می‌کند. توجه شود که برهم‌کنش بین هسته‌ها به‌عنوان یک پارامتر وارد می‌شود. اگر چه تعداد درجات آزادی سیستم توسط تقریب بورن-اوپنهایمر می‌تواند کاهش یابد اما حل مسئله بر هم‌کنشی الکترون-الکترون همچنان مشکل است. بعلاوه تابع موج الکترونی وابسته به مختصات تمام الکترون‌ها است.

## ۲-۲-۲ تقریب بورن-اوپنهایمر

از آنجایی که حل معادله شرودینگر برای سیستم‌های بس ذره‌ای به‌طور همزمان به بررسی دینامیک الکترون‌ها و هسته‌ها می‌پردازد، بسیار سخت و جان‌کاه است، بدین جهت برای سهولت در حل و محاسبه اینگونه مسائل از تقریب بورن-اوپنهایمر استفاده می‌کنیم. این تقریب هرچند دارای اثبات دقیق و مطمئنی نمی‌باشد اما به‌طور چشم‌گیری از حجم محاسبات کاهیده است. اِپهایمر در این تقریب می‌گوید که از آنجایی که جرم هسته نسبت به الکترون چیزی در حدود ۲۰۰۰ برابر سنگین‌تر هستند و در نتیجه خیلی کندتر از الکترون‌ها در حرکت هستند، پس می‌توان حرکت الکترون را از هسته تمیز قائل شد، بدین‌سان او حرکت این دو را از هم جدا کرد. لذا فرض کرد که اتم‌ها در لحظه موقعیت ثابتی نداشته و در صورتی که الکترون‌ها در میدان باری هسته‌ها در حرکت هستند. به این ترتیب تنها با یک مسئله بس‌الکترونی مواجه هستیم. با اعمال تقریب بورن-اوپنهایمر بر روی هامیلتونی (بالا)، به‌دلیل ثابت بودن هسته‌ها، انرژی جنبشی آنها صفر و جمله دوم حذف می‌شود. جمله آخر نیز به یک مقدار ثابت کاهش می‌یابد و لذا عملگر هامیلتونی، با اعمال این تقریب به‌صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N_e} \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right) \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + V_{ext} = T + W + V_{ext}$$

در رابطه بالا جمله اول انرژی جنبشی گاز الکترونی و جمله دوم انرژی پتانسیل ناشی از برهم‌کنش الکترون-الکترون می‌باشد.  $V_{ext}$  هم پتانسیلی است که توسط هسته‌ها روی الکترون‌ها اعمال می‌شود.

هرچند تعداد درجات آزادی سیستم توسط تقریب بورن-اوپنهاইمر می‌تواند کاهش یابد، اما به دلیل اینکه تعداد الکترون‌ها در مقایسه با تعداد هسته‌ها بسیار بیشتر می‌باشد و همچنین تابع موج الکترونی وابسته به مختصات تمام الکترون‌ها است، پس حل مسئله بس‌ذره‌ای برای سیستم‌هایی با بیش از یک الکترون کار دشواری است. در نتیجه برای ساده‌سازی مسئله، فرض می‌شود که هر کدام از الکترون‌ها در یک میدان متوسط ناشی از سایر الکترون‌ها حرکت می‌کنند که با این فرض معادله بس‌الکترونی به یک دسته از معادلات تک‌ذره‌ای تبدیل می‌شود و در نتیجه سیستم ساده‌تر شده و حل آن با سهولت بیشتری امکان پذیر می‌شود.

### ۳-۲-۲ تقریب الکترون مستقل<sup>۱</sup>

یکی از راه‌های مهم برای غلبه بر مشکل ناشی از حضور جمله‌ی همبستگی در هامیلتونی بس‌الکترونی، جایگزینی آن با جمله‌هایی از نوع برهمکنش الکترون با یک پتانسیل خارجی است. در این راهکار فرض می‌شود که هر الکترون با پتانسیل موثر ناشی از بقیه الکترون‌ها برهم‌کنش می‌کند. اولین مدل در چارچوب روش پتانسیل موثر را هارتری<sup>۲</sup> در سال ۱۹۲۰ ارائه داد که در آن برهم‌کنش الکترون-الکترون با معادل آن در الکترومغناطیس کلاسیک که پتانسیل هارتری ( $V_H$ ) نامیده می‌شود، جایگزین شده بود:

$$\hat{H}_e = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_i V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) + \sum_i V_H(\mathbf{r}_i) \quad (۶-۲)$$

$$V_H(\mathbf{r}_i) = \int d^3r \frac{e n(\mathbf{r}')}{r-r'} \quad (۷-۲)$$

که  $n(\mathbf{r})$  چگالی الکترونی است. به وضوح هامیلتونی بدست آمده جداپذیر بوده و به بخش‌های تک الکترونی تقسیم می‌شود به همین دلیل به این تقریب (و همه تقریب‌های مبتنی بر روش پتانسیل موثر)

<sup>۱</sup> Independent electron approximation

<sup>۲</sup> Hartree

تقریب الکترون مستقل (یا غیر برهمکنشی) گفته میشود. دلیل این نامگذاری به خاطر حذف برهمکنش الکترون- الکترون در دستگاه بسالکترونی است. هامیلتونی هارتری با توجه به حذف برهمکنش الکترون- الکترون قادر به تولید تابع موج واقعی دستگاه نیست اما با قبول این فرض که پتانسیل هارتری قسمت اعظم پتانسیل برهمکنش الکترون- الکترون را شامل می شود می توان انتظار داشت که انرژی کل و چگالی الکترونی بدست آمده در تقریب هارتری فاصله کمی با مقادیر واقعی داشته باشند.

هامیلتونی کامل تری که در چارچوب تقریب الکترون مستقل ارائه شده و امروزه مبنای بسیاری از کارهای نظری و محاسباتی می باشد هامیلتونی کوهن- شم است. این هامیلتونی بر پایه نظریه تابعی چگالی و برای توصیف حالت پایه دستگاههای بسالکترونی توسعه پیدا کرده است

## ۲-۲-۴ نظریه هوهنبرگ-کوهن<sup>۱</sup>

هدف اصلی نظریه تابعی چگالی، توصیف یک سیستم برهمکنشی براساس چگالی الکترونی بجای توابع موج بس ذره ای می باشد. نظریه تابعی چگالی بر اساس دو نظریه بنیادی، توسط هوهنبرگ و کوهن پایه ریزی شد.

(۱) نظریه اول بیان می کند که هامیلتونی یک سیستم بس الکترونی، به صورت یکتایی توسط چگالی حالت پایه آن تعیین می شود. بنابراین طبق این قضیه می توان با استفاده از چگالی حالت پایه، هامیلتونی یک سیستم بس الکترونی را تعیین و به دنبال آن توابع موج برای تمامی حالات پایه و برانگیخته را مشخص ساخت. در یک سیستم بس الکترونی چگالی الکترونی فقط به یک مختصه مکان بستگی دارد در صورتی که توابع موج این سیستم به مختصات فضایی تمام الکترون ها وابسته است، لذا این نظریه به ما این امکان را می دهد که در هنگام حل سیستم های بس ذره ای به جای

---

<sup>۱</sup> Hohenberg-Kohn

یافتن توابع موج به دنبال چگالی حالت پایه سیستم باشیم، که دارای پیچیدگی ریاضی کمتری نسبت به توابع موج بس ذره ای می باشد.

مطابق با قضیه دوم، انرژی کل هر سیستم بس الکترونی، نسبت به چگالی حالت پایه آن از یک اصل وردشی تبعیت می کند. به عبارتی برای هر سیستم بس الکترونی یک تابعی انرژی جهان شمول بر حسب چگالی الکترونی می توان بیان کرد که انرژی حالت پایه سیستم، کمینه این تابعی است و چگالی الکترونی که این تابعی انرژی را کمینه می کند، چگالی حالت پایه سیستم است. این تابعی انرژی به صورت زیر است:

$$E[n(\vec{r})] = T[n(\vec{r})] + \int d^3\vec{r} n(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) + E_{in}[n(\vec{r})] \quad (۸-۲)$$

اگر نظریه هوهنبرگ\_کوهن را در مورد انرژی حالت پایه به کار ببریم، انرژی حالت پایه یک تابعی یکتا از چگالی الکترونی خواهد بود

$$\epsilon_0[n] = \langle \Psi_0[n] | T + V_{e-e} + V_{ext} | \Psi_0[n] \rangle \quad (۹-۲)$$

که در روابط بالا جمله اول انرژی جنبشی و جمله دوم برهم کنش الکترون و میدان خارجی و جمله آخر برهم کنش الکترون-الکترون می باشد. در رابطه بالا باید به این نکته توجه کرد که این تابعی، تنها خواص حالت پایه سیستم را مشخص می کند و خواص سیستم در حالت برانگیخته را تعیین نمی کند.

## ۲-۲-۵ رهیافت کوهن-شم<sup>۱</sup>

از آنجایی که نظریه های هوهنبرگ و کوهن، تابع موجی را در اختیار ما نمی گذارند و از سویی این مشکل وجود داشت که هر چگالی الکترونی دلخواهی، با کمینه ساختن تابعی انرژی، نمی تواند چگالی

<sup>۱</sup> Kohn-Sham

الکترونی فیزیکی حالت پایه را به صورت واقعی ارائه دهد لذا، در سال ۱۹۶۵ کوهن و شم به منظور کاربردی کردن نظریه تابعی چگالی، یک سیستم کمکی را برای حل مساله بس الکترونی مطرح کردند [۶۵ م ط] که بر اساس آن با استفاده از تابعی انرژی جنبشی گاز الکترونی غیر برهم کنشی  $T_0$  و انرژی کولنی کلاسیکی بین الکترون  $E_c$ ، یک تابعی جهانی برای انرژی کل که از یک سیستم بس ذره‌ای مستقل به سیستم بس ذره‌ای مستقل دیگر ناورداست را به صورت زیر ارائه کردند:

$$E[n(\mathbf{r})] = T_0[n(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (۱۰-۲)$$

در معادله (بالا)،  $T_0[n(\mathbf{r})]$  تابعی انرژی جنبشی سیستم الکترونی غیر برهم کنشی، بخش دوم انرژی الکترواستاتیکی یا انرژی هارتری<sup>۱</sup> و بخش سوم انرژی خارجی ناشی از هسته‌ها می‌باشند و بخش آخر همه‌ی باقی مانده آنچه که تصحیح کننده انرژی است، که انرژی تبدالی و همبستگی<sup>۲</sup> نامیده می‌شود. با کمینه کردن معادله (بالا) نسبت به چگالی، معادلات تک ذره‌ای کوهن شم برابر است با:

$$\left[ -\frac{\nabla^2}{2} + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \Psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (۱۱-۲)$$

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext} + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (۱۲-۲)$$

توجه شود که توابع موج کوهن-شم  $\Psi_i(\mathbf{r})$ ، هیچ معنی فیزیکی مستقیمی را نمی‌دهند. آن‌ها فقط توابع کمکی<sup>۳</sup> برای محاسبه چگالی الکترونی هستند. چگالی الکترونی می‌تواند به صورت زیر باشد:

<sup>۱</sup> Hartree energy

<sup>۲</sup> Exchange and correlation energy

<sup>۳</sup> Auxiliary functions

به فرض اینکه، معادله شرودینگر (بالا اولی) به صورت خود سازگار<sup>۱</sup> توسط روش تکرار<sup>۲</sup> حل می‌شوند به طوریکه:

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

ب) پتانسیل مؤثر  $V_{eff}(\mathbf{r})$ ، به کمک مورد الف، محاسبه می‌شود.

ج) تابع موج کوهن-شم  $\Psi_i(\mathbf{r})$ ، با حل معادلات کوهن-شم به دست می‌آید

د) چگالی الکترونی  $[n(\mathbf{r})]$ ، از تابع موج محاسبه می‌شود:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (۱۳-۲)$$

ه) چگالی الکترونی محاسبه شده، به عنوان چگالی اولیه برای تکرار این مراحل استفاده می‌شود تا جایی که چگالی الکترونی همگرا شود.

و) چگالی حالت همگرا شده، همان چگالی الکترونی حالت پایه است که برای محاسبه انرژی و سایر خواص الکترونی و ساختاری استفاده می‌شود.

## ۲-۲-۶ تابعی‌های تبادلی - همبستگی<sup>۳</sup>

اگر انرژی تبادلی-همبستگی  $E_{xc}$  به طور دقیق مشخص شود، می‌توان معادلات تک‌ذره‌ای کوهن-شم را به طور دقیق حل نمود و متعاقباً جواب دقیق حالت پایه سیستم اصلی بس‌ذره‌ای، اعم از انرژی حالت پایه و چگالی حالت پایه را به دست آورد. ولی ایراد اساسی این است که در حل معادلات کوهن-شم شکل دقیق و یکنواختی از انرژی تبادلی موجود نیست. پس بنابراین باید از یک نوع تقریب

(۱۴-۲)

<sup>۱</sup> Self-consistence

<sup>۲</sup> Iterative method

<sup>۳</sup> Exchange-Correlation Functionals

استفاده کرد همانند تقریب چگالی موضعی<sup>۱</sup> (LDA) و تقریب گرادیان تعمیم یافته<sup>۲</sup> (GGA) برای تعیین انرژی تبادل همبستگی ایجاد شده است. آسان ترین و معمول ترین تقریب، تقریب چگالی موضعی است، معیار آن تغییر چگالی به صورت موضعی است و از همبستگی بین الکترون ها می کاهد در این صورت می توان کل سیستم برهم کنشی غیرهمگن را مشابه گاز الکترونی همگن با چگالی  $n(\mathbf{r})$  تقریب زد. این تقریب تابعی تبدلی-همبستگی را با حل معین یک گاز الکترونی همگن را به ما می دهد:

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

که در رابطه بالا  $\varepsilon_{xc}^{homo}$  انرژی تبدلی-همبستگی گاز الکترونی همگن برای یک الکترون و  $n(\mathbf{r})$  چگالی الکترونی می باشد. که با استفاده از تقریب چگالی موضعی (LDA) رابطه (بالا) به صورت رابطه پایین نوشته می شود:

$$E_{xc} = \int d^3r n(\mathbf{r}) [\varepsilon_x^{homo}(n(\mathbf{r})) + \varepsilon_c^{homo}(n(\mathbf{r}))] \quad (15-2)$$

ترم تبدلی  $\varepsilon_x^{homo}$  به صورت زیر محاسبه می شود:

$$\varepsilon_x^{homo}(n(\mathbf{r})) = -\frac{3}{4} \left( \frac{6}{\pi} n(\mathbf{r}) \right)^{-\frac{1}{3}} \quad (16-2)$$

محاسبه ترم همبستگی  $\varepsilon_c^{homo}$  نسبت به ترم تبدلی نسبتاً سخت تر است و محاسبه دقیق آن با استفاده از روش مونت کارلوی کوانتومی<sup>۳</sup>، که برای محاسبه سیستم های بس ذره ای است، انجام می شود. اگرچه تقریب LDA برای جامدات کپه ای بسیار خوب کار می کند، اما در صورت تغییر سریع چگالی الکترونی، همانند داخل اتم و مولکول، بهتر است از تابعی دیگری استفاده شود.

<sup>1</sup> Local Density Approximation

<sup>2</sup> Generalized Gradient Approximation

<sup>3</sup> Quantum monte carlo

تقریب پر استفاده دیگری که تقریب تعمیم یافته و بهبود یافته LDA محسوب می شود تقریب GGA<sup>۱</sup> می باشد که معادلات متفاوتی از آن توسعه پیدا کرده است. این تقریب از تقریب LDA پیچیده تر می باشد و در نظریه تابعی چگالی (DFT) بیشترین کاربرد را دارد. دو تابع پر استفاده در تقریب GGA تابع پر دو-ونگ<sup>۲</sup> (PW91) و پر دو-بورگ-انزرفوف (PBE)<sup>۳</sup> می باشد. که معادله انرژی تبادلی-همبستگی از رابطه زیر بدست می آید که علاوه بر چگالی الکترون در هر نقطه تغییرات چگالی در آن نقطه نیز در نظر گرفته شده است.

$$E_{xc}^{GGA} = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(n, |\nabla n|) d^3\mathbf{r} = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{homo} F_{xc}(n, |\nabla n|) d^3\mathbf{r} \quad (17-2)$$

در معادله بالا  $F_{xc}$  تابعی بدون بعد، و برابر است با:

$$F_{xc}(n, |\nabla n|) = F_x(n, |\nabla n|) + F_c(n, |\nabla n|) \quad (18-2)$$

که در این معادلات بدست آوردن انرژی همبستگی  $F_c$  نسبت به انرژی تبادلی  $F_x$  مشکل تر است در صورتی که سهم انرژی همبستگی خیلی کمتر از انرژی تبادلی است.

## ۲-۲-۲ روش های حل معادلات تک ذره ای کوهن - شم

معادلات تک ذره ای کوهن - شم توسط نظریه تابعی چگالی و رهیافتی که کوهن و شم ارائه داده اند، به دست آمدند. حال آنچه برای ما مهم است، شناخت روش های محاسبه این روابط و انتخاب روشی مطابق با خواسته های مسأله می باشد. تنوع زیادی در کدهای ابتدا به ساکن وجود دارد که از روش DFT برای محاسبات ساختار الکترونی مواد استفاده می کنند. برای حل معادلات تک ذره ای سه روش وجود دارد به شرح زیر:

(۱) روش پایه های غیر جایگزیده امواج تخت (pw)، نظیر کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو<sup>۴</sup>.

<sup>2</sup> Generalized Gradient Approximation

<sup>2</sup> Perdew & Wang (pw91)

<sup>3</sup> Perdew, Burke, Enzerhof (PBE)

<sup>4</sup> QUANTUM ESPRESSO



۲) روش پایه‌های جایگزیده، از جمله توابع Gaussian، مانند کد Gaussian روش ترکیب خطی اوربیتال‌های اتمی نظیر کد SIESTA و...

۳) روش هیبریدی و کره‌های اتمی، مانند اوربیتال موفین تین خطی (LMTO)<sup>۱</sup>. این روش تلفیقی از دو روش اول و دوم است که در آن با در نظر گرفتن کره‌های اتمی فرضی (کره موفین-تین) و انتخاب اوربیتال اتمی به عنوان پایه درون کره‌ها و امواج تخت در خارج کره‌ها به حل مساله می‌پردازند، کد محاسباتی WIEN2k بر این روش استوار می‌باشد.

## ۲-۲-۸ کد SIESTA<sup>۲</sup>

علاوه بر آن که SIESTA یک نرم افزار محاسباتی است، یک متد محاسباتی کارآمد برای محاسبه ی ساختار الکتریکی و شبیه سازی دینامیک مولکولی ابتدا به ساکن مولکول ها و جامدات نیز می باشد. این نرم افزار از روش استاندارد تابع چگالی خودسازگار کوهن-شم در تقریب های چگالی جایگزیده (LDA-LSD) یا شیب تعمیم یافته (GGA)، استفاده می کند.

بعضی از کدها برای انواع خاصی از مسائل و مواد بهتر از سایرین عمل می کند. تمایز مهم آن‌ها در روش‌های تمام الکترونی و شبه پتانسیل و نیز در انتخاب نوع توابع پایه جهت بسط امواج کوهن-شم می‌باشد. TBLMTO، WIEN2K، CRYSTAL و FPLO روش‌های تمام الکترونی هستند و توابع موجی تمام الکترونی در هر اتم از 1s رو به بالاست. در حالی که SIESTA به همراه دیگر کد ها جزء روش های شبه پتانسیل می باشند .

مجموعه پایه جایگزیده اوربیتال اتمی

برای محاسبه معادله غیر برهمکنشی کوهن-شم مهم ترین مرحله انتخاب تابع موج می‌باشد. هرچه رفتار الکترون ها با تابع موج پایه مطابقت بیشتری داشته باشد حا آنها دقیق تر خواهد شد. در

(۱۹-۲)

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

<sup>۲</sup> Spanish Initiative for Electronic Simulation with Thousands of Atoms

کد SIESTA، برای حل معادله تک ذره کوهن-شم از روش ترکیب خطی اربیتال اتمی استفاده می کنند، این اربیتال اتمی را به صورت زیر نمایش میدهند در مختصات کروی که دارای المان های شعاعی، و زاویه ای می باشد:

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

در رابطه اخیر  $Y_{l,m}$  یک هماهنگ کروی حقیقی برای تکانه زاویه ای اربیتال  $l$  و عدد کوانتومی مغناطیسی  $m$  و  $R_{n,l}$  یک تابع شعاعی برای اربیتال  $n$  می باشد. ترم شعاعی رابطه بالا به ازای یک شعاع خاص  $r_c$  صفر می شود یعنی  $R_{n,l}(r_c) = 0$ ، به همین دلیل شرط محدود بودن بسط توابع لحاظ می شود. تعداد پایه ها را می توان بر حسب زتای ( $\xi$ ) چند گانه بسط داد که می توان برای هر  $m$  و  $l$ ، تعداد اختیاری از توابع شعاعی بدون گره استفاده کرد که اربیتال های زتای  $\xi$  مرتبه بالاتر گفته می شود. هر اربیتال ( $\xi$ ) به هماهنگ کروی مشابهی مربوط می شود با این تفاوت که توابع شعاعی مختلفی دارند، یعنی به ازای توابع شعاعی ۱ و ۲ و ۳ به ترتیب زتای یگانه یا SZ و زتای دوگانه یا DZ و زتای سه گانه یا TZ هستند .

(۱) اربیتال های زتای یگانه  $^1(SZ)$ :

اربیتال های زتای یگانه ( $SZ$ )، آرایش الکترون های لایه ی ظرفیت را پوشش می دهد که شامل پوسته های باز<sup>۲</sup> و گاه پوسته های بسته مانند لایه  $d$  در عناصر واسطه می شوند. این توابع با حل ترم شعاعی معادله شرودینگر بدست می آید البته با پتانسیل محدود کننده<sup>۳</sup>. پتانسیل محدود کننده توسط پارامترهایی نظیر  $V_0$ ،  $r_{inn}$  و  $r_c$  تعریف می شود. که  $V_0$  میزان نرمی<sup>۴</sup> پتانسیل محدود کننده و  $r_{inn}$  شعاع داخلی است و پارامتر  $r_c$  تعیین کننده ی شعاع محدودیت برای اربیتال های عددی می باشد.

<sup>1</sup> Single zeta

<sup>۲</sup> Open shells

<sup>3</sup> Confinement potential

<sup>4</sup> Softness

## (۲) اوربیتال‌های زتای دوگانه<sup>۱</sup> (DZ):

اوربیتال‌های زتای دوگانه (DZ) به دلیل شکافت مجموعه پایه‌ی Gaussian ساخته می‌شود. علاوه بر این می‌توان برای تغییر شکل ناشی از تشکیل پیوند در مولکول‌ها یا بلورها، توابع پولاریزاسیون<sup>۲</sup> را نیز در نظر گرفت. اوربیتال شکافت، توسط ایجاد یک پایه‌ی اوربیتالی تحلیلی<sup>۳</sup> که به آرامی در شعاع شکافت  $r_{split}$ ، اوربیتال زتای اولیه را منطبق کند، به دست می‌آید. شکل این تابع به صورت زیر است

$$R_l^{2\xi}(r) = \begin{cases} r^l(a_l - b_l r^2) & \text{if } r < r_l^{split} \\ R_l^{1\xi}(r) & \text{if } r \geq r_l^{split} \end{cases} \quad (20-2)$$

که در آن  $a_l$  و  $b_l$  ثابت اعدادی ثابت هستند و از پیوستگی توابع موج و مشتقات آن‌ها در  $r_l^{split}$  حاصل می‌شود. تابع شعاعی دومین زتا  $\xi$ ، یعنی  $R_l^{2\xi}(r)$  در  $r \geq r_l^{split}$  دنباله‌ای مشابه اولین زتا  $\xi$  دارد. شعاع شکافت  $r_l^{split}$ ، توسط پارامتر نرم شکافت<sup>۴</sup> تعیین می‌شود.

## ۲-۸-۱ شبه پتانسیل<sup>۵</sup>

ایده اصلی در شبه پتانسیل، جایگزینی یک مسئله با مسئله دیگر است. کاربرد اولیه در ساختار الکترونی، جایگزینی پتانسیل قوی کولنی هسته و تأثیرات بستگی قوی الکترونیهای مغزی با یک پتانسیل موثر یونی است که روی الکترون‌های ظرفیت عمل می‌کند. شبه پتانسیل در محاسبات اتمی تولید می‌شود و سپس می‌توان از آن برای محاسبه ویژگی‌های الکترون‌های ظرفیت در مولکول‌ها یا جامدات استفاده کرد، چرا که حالت مغزی معمولاً بدون تغییر باقی می‌ماند. بعلاوه این حقیقت که شبه پتانسیل

<sup>۱</sup> Double zeta

<sup>۲</sup> Polarization function

<sup>۳</sup> Analytical orbital

<sup>۴</sup> Split norm parameter

<sup>۵</sup> Pseudopotential

ها یکتا نیستند ، اجازه می دهد تا شکلی از شبه پتانسیل انتخاب شود که محاسبات را آسانتر کند و توجیه ساختار الکترونی نهایی راحت تر شود.

اختراع شبه پتانسیل های «با اندازه پایسته» و «فوق هموار» اجازه می دهند تا محاسبات دقیقی انجام شود . این محاسبات دقیق پایه ی تحقیقات هستند و باعث تکمیل و توسعه ی روش های جدید در ساختارهای الکترونی می شوند.

بسیاری از ایده ها بر مبنای موج تخت راست هنجار (OPW) است، که مسئله ویژه مقداری را به شکل عبارتی مربوط به یک بخش هموار توابع ظرفیت و توابع مغزی یا مغز مانند ، حل می کند. روش OPW از روش پیشرفته محاسبه انرژی کل با استفاده از امواج PAW به دست آمده است . در روش PAW از شبه پتانسیل ها استفاده می شود، اما تمام ویژه توابع مغزی کل حفظ می شوند.

برای محاسبه شبه پتانسیل ها، دستورالعمل های مختلفی ارائه شده است. در محاسبات SIESTA معمولاً از شبه پتانسیل های ترولیر- مارتین<sup>۱</sup> استفاده می شود. شبه پتانسیل های مربوط به هسته و الکترون های مغزی، موضعی می باشند یعنی به غیر از  $r$  به عدد کوانتومی  $l$  نیز وابستگی دارند بنابراین تصویر شبه پتانسیل ها روی مؤلفه ی  $L$  تابع موج به صورت غیر موضعی است و توسط کلینمن- بای لندر<sup>۲</sup> ارائه شده است. شبه پتانسیل های دقیق و هموار دارای ویژگی های زیر می باشد:

۱- ویژه مقادیر انرژی توابع موج تمام الکترونی در تطابق با توابع موج شبه اتمی باشند

۲- تابع موج و شبه تابع موج و نیز پتانسیل و شبه پتانسیل در  $r \geq r_c$  (شعاع مغزی و خارج از آن) بر هم منطبق باشند

۳- شرط پایستگی بار در ناحیه مغزی  $r < r_c$  ، به ازای توابع موج تمام الکترونی و شبه توابع موج برقرار باشد

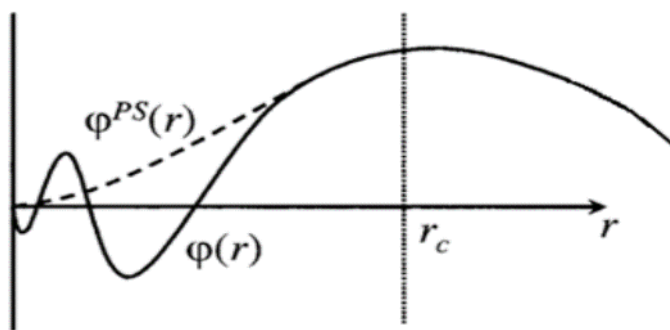
<sup>1</sup> Troullier- Martins

<sup>2</sup> Kleinman- Bylander

$$\int_0^{r_c} r^2 |\psi_1^{ae}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = \int_0^{r_c} r^2 |\psi_1^{ps}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \quad (21-2)$$

۴- مشتق لگاریتمی توابع موج تمام الکترونی و شبه تابع موج در  $r \geq r_c$  یکی باشند تا تغییر فاز ناشی از پتانسیل حقیقی و شبه پتانسیل یکسان باشد، یعنی شبه پتانسیل خواص مربوط به پراکندگی را درست پیش بینی نماید

$$\frac{d}{dr} \ln |\psi_1^{ps}(\mathbf{r})|_{r=r_c} = \frac{d}{dr} \ln |\psi_1^{ae}(\mathbf{r})|_{r=r_c} \quad (22-2)$$



شکل : نمایی از شبه تابع موج  $\varphi^{ps}(r)$  و تابع موج  $\varphi(r)$  [۴۹ ب].

## ۲-۲-۸-۲ انتگرال گیری در منطقه بریلوئن<sup>۱</sup>

در نظریه تابعی چگالی استخراج خواص یک سیستم منوط به حل خودسازگار معادلات کوهن شم است. برای حل این معادلات ما معمولاً باید شرایط مرزی<sup>۲</sup> سیستم مورد بررسی قرار دهیم. کد SIESTA به جهت شبیه سازی یک ابرسلول، سلول واحد آن را در سه بعد و با استفاده از شرایط مرزی دوره‌ای تکرار می‌دهد. برای سیستم‌هایی که دارای یک محدودیت هستند نظیر نانولوله‌ها و نانوسیم‌ها، خلا مناسب در راستاهای محدودیت برای جهت جلوگیری از برهم‌کنش در آن راستاها در نظر گرفته و فقط در راستای آزادی، به صورت دوره‌ای با اعمال شرایط مرزی مناسب، ابر سلول ساخته می‌شود. از آنجایی

<sup>1</sup> Brillouin zone momentum

<sup>2</sup> Boundary conditions

که ابر سلول ها دوره ای و از تکرار سلول یاخته تشکیل می شود می شود معادلات کوهن شم را طبق قظیه بلاخ به این شکل نوشت:

$$\Psi_{\mathbf{k}}^n(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}^n(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (23-2)$$

که  $\mathbf{k}$  بردار موج در منطقه اول بریلوئن (BZ) و  $n$  تعداد نوارهای گسسته می باشد که تعداد نوارهای پر را نشان می دهد. به ازای مقادیری که  $\vec{k}$  مجاز است آن را قبول کند تابع انتگرال ما در فضای منطقه ای بریلوئن به صورت زیر نوشته می شود:

$$f(\mathbf{r}) = \frac{V_{\text{cell}}}{(2\pi)^3} \int F(\mathbf{K})d\mathbf{K} = \sum_j w_j F(\mathbf{k}_j) \quad (24-2)$$

که در آن  $F(\mathbf{K})$  تبدیل فوریه  $f(\mathbf{r})$  و  $V_{\text{cell}}$  حجم سلول بسیط<sup>۱</sup> در فضای حقیقی (ساختار ویگنر – سایتز)<sup>۲</sup> و  $w_j$  شاخص وزنی هستند. در کد SIESTA از روش منخارست-پک<sup>۳</sup> برای نمونه گیری در فضای بریلوئن استفاده می شود و انتگرال با جمع روی تعداد نقاط  $\mathbf{K}$  با شاخص وزنی  $w_j$  تقریب زده .

---

<sup>1</sup> Primitive cell

<sup>2</sup> Wigner-Seitz

<sup>3</sup> Monkhorst-Pack



# فصل سوم

نتایج:

بررسی پایداری و خواص الکترونی نانولوله‌های

دوجداره GaN



### ۳-۱ مقدمه:

گالیوم نیتراید یکی از مهمترین ترکیبات گروه III-N می باشد که در گروه نیمرساناهایی با گاف نواری پهن قرار می گیرد. این ترکیب به دلیل ویژگی هایی از قبیل پایداری مکانیکی، حرارتی و شیمیایی خوب، گاف نواری بالا، دمای کوری بالا، سختی بالا به عنوان روکش محافظ و ... مورد توجه محققان قرار گرفته است.

با توجه به روند کوچک سازی قطعات الکترونیکی در صنعت نیمرساناها، توجهات به سمت ساختارهای ابعاد پایین به عنوان اجزای سازنده قطعات الکترونیکی سوق پیدا کرده است. ساختارهای یک بعدی و شبه یک بعدی همچون نانوسیم ها و نانو لوله ها، به دلیل مد تراپردی بالستیک می توانند کاندیدای خوبی در صنعت الکترونیک پر سرعت قرار بگیرند. از جمله کاربردهای این نانو ساختار می توان در طراحی قطعات نانو متری در زمینه فناوری الکترونیک و مکانیک مانند حسگرهای کوچک، دستگاههای نوری و الکتریکی، کاتالیست ها، پیل های سوختی، انتقال دهنده های دارویی، رایانه های ملکولی، ترانزیستورها و ساخت بیو راکتورها و بویژه ساخت نانو انبرکها برای جابجایی نانو موادی از قبیل DNA با استفاده از نانو لوله ها و زیست حسگرهای نوری برای شناسایی اهداف درمانی داخل بافت های بدن و ... را نام برد. با توجه به مطالبی که بیان گردید، ما در این فصل قصد داریم خواص الکترونی و پایداری نانو لوله های دوجداره خالص GaN (آرمچیر و زیگزاگ) را بررسی کنیم. محاسبات ما در چارچوب نظریه تابع چگالی، با کد محاسباتی SIESTA که بر پایه بسط تابع موج بر حسب ترکیب خطی اوربیتال های اتمی و تقریب شبه پتانسیل استوار است، انجام گرفته است. برای تابع همبستگی - تبادلی از تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) پر دو، برک، انزروهوف (PBE) استفاده شده است.

### ۲-۳ بهینه سازی پارامترها:

به منظور افزایش دقت و صحت در نتایج به همراه کاهش زمان محاسبات و افزایش سرعت، برخی پارامترها باید بهینه شوند. اولین گام انتخاب شبه پتانسیل مناسب برای انجام محاسبات می باشد که از مهم ترین مراحل انجام کار است و باید توجه داشت که شبه پتانسیل های به کار رفته برای اتم های یک ساختار دارای تأثیر یکسانی در جمله تبدیلی - همبستگی باشند تا ساختار نواری محاسبه شده با مبانی تجربی همخوانی خوبی داشته باشند. گام دوم در انجام محاسبات مطالعه هم گرایی انرژی قطع و بردار شبکه بندی (تعداد نقاط در فضای وارون) می باشد زیرا در محاسبات DFT، تغییرات انرژی کل نسبت به این دو پارامتر بررسی می شود. افزایش انرژی قطع و تعداد نقاط مورد استفاده، افزایش زمان اجرا و حافظه مورد نیاز را در پی خواهد داشت، به همین دلیل با بهینه سازی داده ها (مطالعه هم گرایی داده ها) کمترین مقدار را برای داشتن یک نتیجه صحیح توأم با سرعت بالای اجرا در نظر می گیریم و به دلیل محدودیت زمانی، تمام محاسبات مراحل بعد را با همین مقدار انرژی قطع و تعداد نقاط در فضای وارون ادامه می دهیم.

### ۱-۲-۳ بهینه سازی و تعیین پارامتر ورودی انرژی قطع

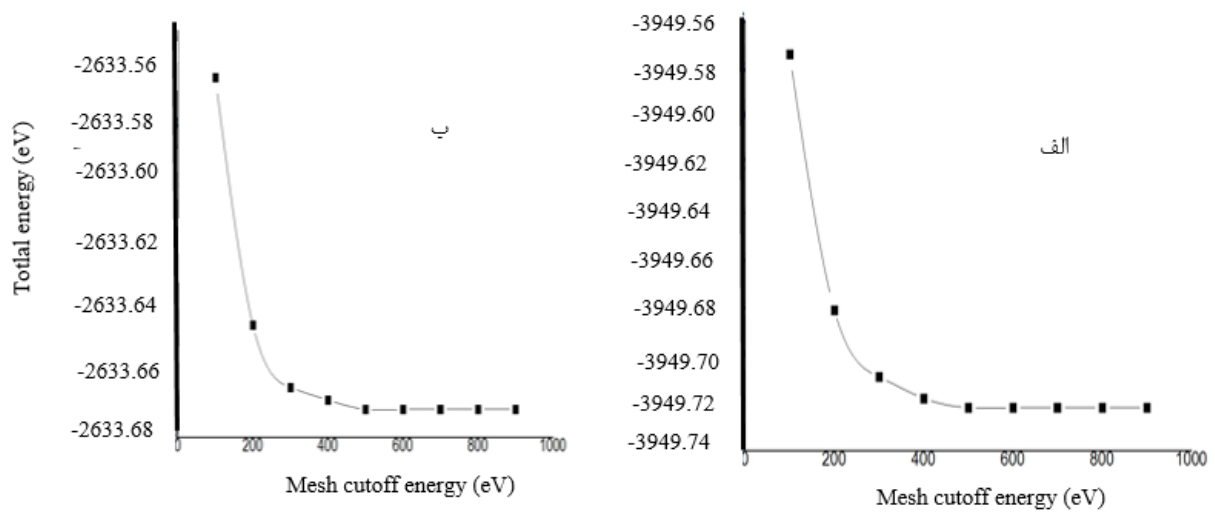
بهینه کردن انرژی قطع برای محدود کردن ضرایب بسط امواج تخت می باشد و در کد SIESTA بسط تابع موج بر حسب ترکیب خطی اوربیتال های اتمی می باشد. برای محاسبه انرژی در ساختارهای دوره ای نظیر نانولوله ها و نیز تبدیل فوریه کمیت های فیزیکی از فضای حقیقی به وارون و بالعکس نیاز به محاسبه انتگرال هایی در این فضاها هستیم. به منظور دقت انتگرال گیری، فضاها را شبکه بندی می کنیم اگر فاصله نقاط شبکه بندی شده در فضای حقیقی  $\Delta x$  فرض شود داریم:

$$K_c = \frac{\pi}{\Delta x} \rightarrow E_{cut} = \frac{h^2 k^2}{2m_e} \rightarrow \text{if } m, h = 1 \rightarrow K_c = \frac{\pi}{\sqrt{2E_{cut}}} \quad (1-3)$$

که در آن  $K_c$  بردار موج تخت قطع و  $E_{cut}$  انرژی قطع می‌باشد. هر چه مقدار  $E_{cut}$  بیشتر باشد در شبکه حقیقی بزرگتر بوده و بلعکس در شبکه وارون کمتر است. که این سبب افزایش دقت و کاهش زمان محاسبات می‌گردد. با توجه به ازدیاد نانو ساختارهای مورد مطالعه، بررسی تمام ساختارها امکان پذیر نبوده لذا با توجه به تحقیق های انجام گرفته روی دو گروه از نانو لوله های دو جداره دسته صندلی و زیگزاگ پارامتر انرژی قطع مناسب را به ازای یک نانولوله ی دسته صندلی خالص تک جداره (۴،۴) و دو جداره (۸،۸)@ (۴،۴) و نیز یک نانولوله زیگزاگ خالص تک جداره (۶،۰) و دو جداره زیگزاگ (۱۲،۰)@ (۶،۰) تعیین نموده و برای محاسبات دیگر ساختارها اعم از خالص و ناخالص از آن ها استفاده شده است. گالیوم نیتراید تقریباً از مقدار  $500 \text{ Ry}$  به بعد تغییرات نامحسوسی داشته و تغییرات زیاد انرژی اتفاق نیفتاده است، لذا این مقدار به عنوان پارامتر بهینه انرژی قطع انتخاب و محاسبات بر مبنای آن صورت گرفته است.

جدول ۳-۱: انرژی کل بر حسب انرژی قطع برای نانو لوله خالص تک جداره آرمچیر (۴،۴) و زیگزاگ (۶،۰)

انرژی قطع (Ry)	۱۰۰	۲۰۰	۳۰۰	۴۰۰	۵۰۰	۶۰۰	۷۰۰	۸۰۰	۹۰۰
انرژی کل (۴،۴) eV	-۲۶۳۳،۵۶۵	-۲۶۳۳،۶۴۴	-۲۶۳۳،۶۶۴	-۲۶۳۳،۶۶۸	-۲۶۳۳،۶۷۱	-۲۶۳۳،۶۷۱	-۲۶۳۳،۶۷۱	-۲۶۳۳،۶۷۱	-۲۶۳۳،۶۷۱
انرژی کل (۶،۰) eV	-۳۹۴۹،۵۷۴	-۳۹۴۹،۶۸۱	-۳۹۴۹،۷۰۹	-۳۹۴۹،۷۱۸	-۳۹۴۹،۷۲۲	-۳۹۴۹،۷۲۲	-۳۹۴۹،۷۲۲	-۳۹۴۹،۷۲۲	-۳۹۴۹،۷۲۲

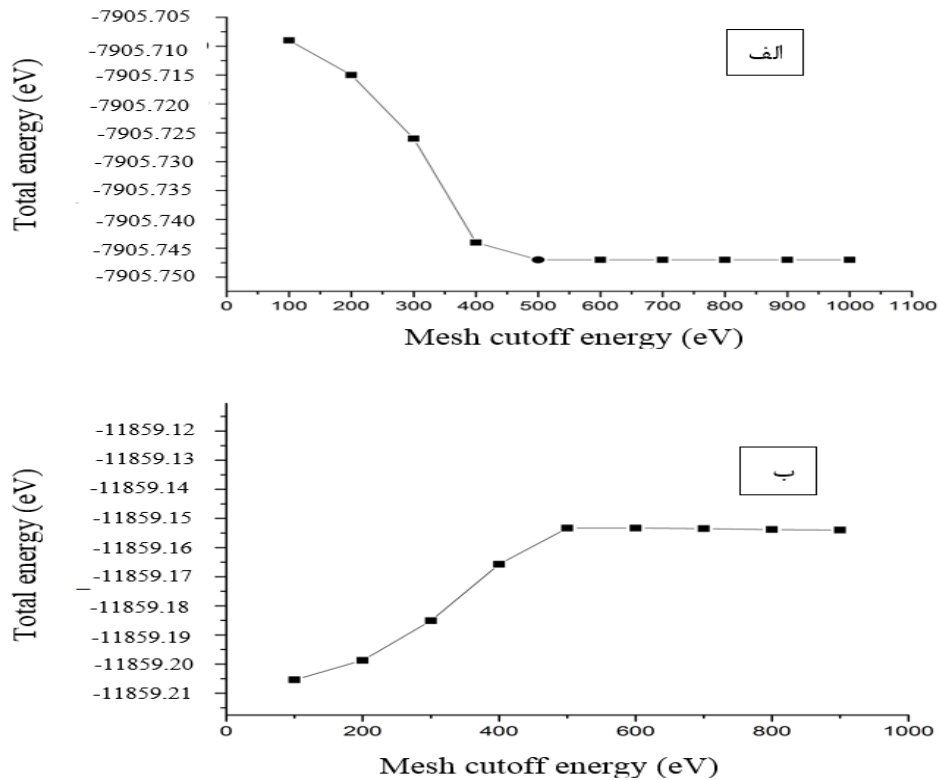


شکل ۳- ۱: نمودار انرژی قطع بر حسب انرژی کل الف: نانو لوله زیگزاگ (۶،۰) ب: نانو لوله آرمچیر (۴،۴)

با توجه به جدول و نمودار (۱-۳) تغییرات انرژی کل بر حسب انرژی قطع به ازای هر دو نانولوله ی تک جداره دسته صندلی و زیگزاگ GaN از مقدار ۵۰۰ Ry به بعد روند نسبتاً یکنواختی داشته است. لذا به منظور انجام محاسبات این مقدار را به عنوان پارامتر بهینه برای انرژی قطع نانو لوله های تک جداره GaN در تمام روند محاسبات انتخاب گردید.

جدول ۳- ۲: انرژی کل بر حسب انرژی قطع برای نانولوله خالص دوجداره دسته صندلی (۸،۸)@(۴،۴) و زیگزاگ (۱۲،۰)@(۶،۰)

انرژی قطع (Ry)	۱۰۰	۲۰۰	۳۰۰	۴۰۰	۵۰۰	۶۰۰	۷۰۰	۸۰۰	۹۰۰
انرژی کل (۸،۸)@(۴،۴) (eV)	-۷۹۰۵،۷۰۹۲	-۷۹۰۵،۷۱۵۶	-۷۹۰۵،۷۲۶۰	-۷۹۰۵،۷۴۷۴	-۷۹۰۵،۷۴۷۴	-۷۹۰۵،۷۴۷۵	۷۹۰۵،۷۴۷۶	-۷۹۰۵،۷۴۷۹	-۷۹۰۵،۷۴۷۹
انرژی کل (۱۲،۰)@(۶،۰) (eV)	-۱۱۸۵۹،۲۰۵۴	-۱۱۸۵۹،۱۹۸۷	-۱۱۸۵۹،۱۸۵۱	۱۱۸۵۹،۱۶۵۷	-۱۱۸۵۹،۱۵۳۳	-۱۱۸۵۹،۱۵۳۳	-۱۱۸۵۹،۱۵۳۵	-۱۱۸۵۹،۱۵۳۸	-۱۱۸۵۹،۱۵۴۰



شکل ۳ - ۲: نمودار انرژی قطعی برحسب انرژی کل الف: نانولوله دوجداره دسته صندلی (۸,۸)@ (۴,۴) ب: نانولوله دوجداره زیگزاگ (۱۲,۰)@ (۶,۰)

### ۳-۲-۲ بهینه سازی و تعیین تعداد نقاط K در فضای وارون

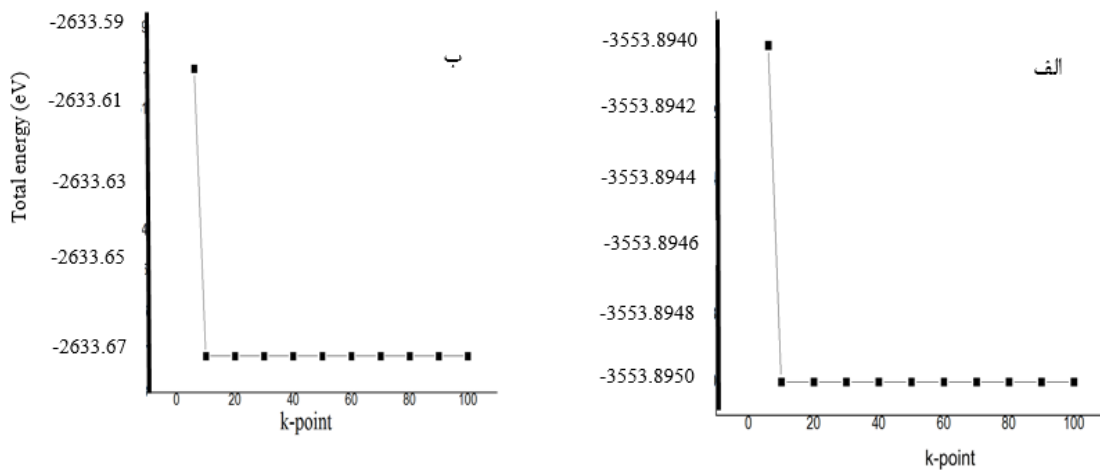
از دیگر پارامترهای ورودی که به جهت افزایش سرعت هم‌گرایی و کاهش خطا در محاسبات بهینه می‌شود، تعداد نقاط و بردارمش بندی در فضای وارون K می‌باشد که در کد محاسباتی SIESTA توسط روش منخارست‌پک [۵۶] و در راستای آزادی دوره‌ای ساختارها صورت می‌گیرد و از آنجا که ساختارهای مورد بررسی نانولوله‌های تک بعدی می‌باشند، شرایط مرزی اعمال شده به گونه‌ای است که فقط در راستای محور لوله‌ها رفتار دوره‌ای در نظر گرفته می‌شود و مش بندی در راستای C به صورت  $1 \times 1 \times N$  انتخاب می‌شود و در دو راستای a و b به جهت جلوگیری از برهم کنش‌ها به اندازه کافی خلاء منظور شده است.

در این مرحله نیز مشابه بهینه‌سازی انرژی قطعی، ابتدا مقدار تمامی پارامترها از جمله پارامتر انرژی قطعی بهینه شده را در فایل ورودی وارد نموده و با تغییر مقدار N در هر مرحله و ثبت انرژی کل به ازای

Nهای متفاوت پس از انجام محاسبات، مطابق آنچه که در جداول و شکل‌های ۳-۳ و ۴-۳ گزارش شده است، مقدار بهینه شده‌ی این پارامتر به عنوان نمونه برای دو نانو لوله تک‌جداره دسته‌صندلی (۴-۴) و (۶-۰) و نیز دو نانولوله دوجداره خالص دسته‌صندلی (۸,۸)@(۴,۴) و زیگزاگ (۱۲,۰)@(۶,۰) که محاسبات بهینه‌سازی انرژی قطع نیز روی آن‌ها صورت گرفته بود، به دست آمده است.

جدول ۳-۳: انرژی کل بر حسب تعداد نقاط k برای نانو لوله خالص تک‌جداره دسته‌صندلی (۴,۴) و زیگزاگ (۶,۰)

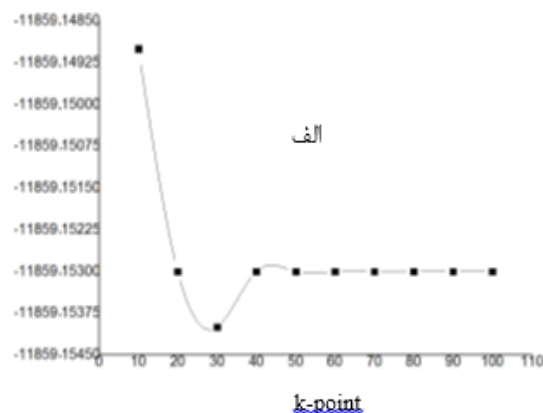
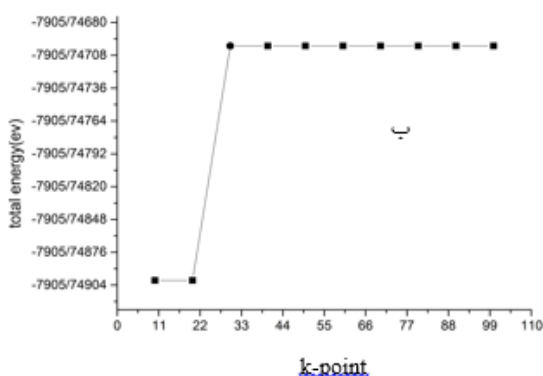
تعداد نقاط k	۶	۱۰	۲۰	۳۰	۴۰	۵۰	۶۰	۷۰	۸۰	۹۰	۱۰۰
انرژی کل (eV) (۴,۴)	-۲۶۳۳,۶۰	-۲۶۳۳,۶۷۱	-۲۶۳۳,۶۷۱	-۲۶۳۳,۶۷۱	-۲۶۳۳,۶۷۱	-۲۶۳۳,۶۷۱	-۲۶۳۳,۶۷۱	-۲۶۳۳,۶۷۱	-۲۶۳۳,۶۷۱	-۲۶۳۳,۶۷۱	-۲۶۳۳,۶۷۱
انرژی کل (eV) (۶,۰)	-۳۹۵۳,۸۹۴	-۳۹۵۳,۸۹۵	-۳۹۵۳,۸۹۵	-۳۹۵۳,۸۹۵	-۳۹۵۳,۸۹۵	-۳۹۵۳,۸۹۵	-۳۹۵۳,۸۹۵	-۳۹۵۳,۸۹۵	-۳۹۵۳,۸۹۵	-۳۹۵۳,۸۹۵	-۳۹۵۳,۸۹۵



شکل ۳-۳: نمودار انرژی قطع بر حسب تعداد نقاط K الف: نانو لوله تک‌جداره زیگزاگ (۶,۰) ب: نانو لوله تک‌جداره دسته‌صندلی (۴,۴)

جدول ۳-۴: انرژی کل بر حسب تعداد نقاط k برای نانو لوله خالص دوجداره دسته‌صندلی (۸,۸)@(۴,۴) و زیگزاگ (۱۲,۰)@(۶,۰)

تعداد نقاط k	۱۰	۲۰	۳۰	۴۰	۵۰	۶۰	۷۰	۸۰	۹۰	۱۰۰
انرژی کل (eV) (۴,۴)@(۸,۸)	-۷۹۰۵,۷۴۹	-۷۹۰۵,۷۴۹	-۷۹۰۵,۷۴۷	-۷۹۰۵,۷۴۷	-۷۹۰۵,۷۴۷	-۷۹۰۵,۷۴۷	-۷۹۰۵,۷۴۷	-۷۹۰۵,۷۴۷	-۷۹۰۵,۷۴۷	-۷۹۰۵,۷۴۷
انرژی کل (eV) (۶,۰)@(۱۲,۰)	-۱۱۸۵۹,۱۴۹۲	-۱۱۸۵۹,۱۵۳۲	۱۱۸۵۹,۱۵۴ -۹	-۱۱۸۵۹,۱۵۳۲	-۱۱۸۵۹,۱۵۳۲	-۱۱۸۵۹,۱۵۳۲	-۱۱۸۵۹,۱۵۳۲	-۱۱۸۵۹,۱۵۳۲	-۱۱۸۵۹,۱۵۳۲	۱۱۸۵۹,۱۵۳ -۲



شکل ۳-۴: نمودار انرژی کل بر حسب تعداد نقاط K الف: نانولوله دوجداره دسته صندلی  $(4,4)@ (8,8)$  ب: نانولوله دوجداره زیگزاگ  $(4,4)@ (12,0)$

با توجه به نمودار و جدول ۳-۳، تغییرات انرژی کل بر حسب تعداد نقاط K (K-point) برای نانولوله تک‌جداره‌ی خالص دسته صندلی  $(4,4)$  و زیگزاگ  $(6,0)$  از حدود ۴۰ به بعد یکنواخت و بدون تغییر است و همچنین با توجه به جدول و نمودار شکل ۴-۴، تغییرات انرژی کل بر حسب k برای نانولوله دوجداره دسته صندلی  $(4,4)@ (8,8)$  و نانولوله دوجداره زیگزاگ  $(4,4)@ (12,0)$  از حدود ۴۰ به بعد یکنواخت و بدون تغییر است. لذا برای انجام محاسبات دقیق و حداقل خطای محاسبات مقدار ۵۰ به عنوان مقدار بهینه تعداد نقاط k برای هر دونا نانولوله تک‌جداره و دوجداره در نظر گرفته می‌شود و به دلیل محدودیت زمانی و ازدیاد ساختارها، این مقادیر بهینه شده برای سایر ساختارها در محاسبات استفاده شده است.

### ۳-۲-۳ مجموعه پایه‌ها

یکی دیگر از کمیت‌هایی که انتخاب مناسب آن موجب افزایش دقت در محاسبات و صحت در نتایج می‌شود انتخاب یک پایه مناسب به ازای اوربیتال‌های اتم‌های تشکیل دهنده‌ی ساختار مورد بررسی می‌باشد. کد SIESTA توابع موج تک ذره‌ای کوهن - شم را بر حسب ترکیب خطی از پایه‌های

اوربیتال‌های اتمی بسط می‌دهد. اوربیتال‌های اتمی به صورت حاصل ضرب تابع شعاعی در هماهنگ‌های کروی در نظر گرفته می‌شوند که قسمت شعاعی آنها توسط پارامتر  $r_c$  محدود می‌شود یعنی مقدار آن خارج از این شعاع صفر است [۵۷]. همچنین پایه‌های اتمی توسط تعدادی از اوربیتال‌های زتا بسط داده می‌شود. برای انجام محاسبات نیز در این پایان‌نامه از حالت زتای دوگانه (DZP)<sup>۱</sup> اوربیتال‌های اتمی بهره برده شده است.

### ۳-۳ بهینه سازی پارامترهای ساختاری شبکه

بعد از بهینه‌سازی پارامترهای ورودی برای انجام محاسبات، اولین گام قبل از پرداختن به خواص الکترونی، بهینه‌سازی ساختار و موقعیت اتم‌ها می‌باشد. در این قسمت توسط رهیافت دینامیک مولکولی (MD) به روش شیب همیوگ (CG)<sup>۲</sup> موقعیت و جایگاه‌های اتمی دائماً تغییر می‌کنند تا در وضعیت‌های متفاوت، نیروی بین آنها توسط روش هلمن - فاینمن تا زمانی که انرژی کل ساختار به ازای موقعیت اتم‌ها و یون‌ها، کمینه شود، تغییر کند. دقت نیروی بین اتمی و بیشینه‌ی تغییرات آن، به عنوان پارامتر ورودی تعریف می‌شود. با بهینه کردن ساختار می‌توان به جایگاه‌های اتمی، ثابت‌های شبکه‌ی تعادلی و همچنین طول پیوندهای اتمی، به منظور بررسی خواص الکترونی دست یافت. در این صورت به

جایگاه‌های اتمی، ثابت‌های شبکه تعادلی و نیز طول پیوندهای اتمی مناسب به منظور بررسی خواص الکترونی می‌رسیم. از آنجا که سیستم مورد بررسی دارای محدودیت ابعادی در راستاهای  $a$  و  $b$  می‌باشد لذا تنها پارامتر محوری نانولوله‌ها (C)، راستای دوره‌ای در نظر گرفته شده است. در جدول (۳-۵) مهم‌ترین پارامترهای ورودی در نظر گرفته شده برای محاسبات نانو لوله‌های خالص دوجداره (دسته صندلی و زیگزاگ) آورده شده است.

<sup>۱</sup> Double zeta polarize

<sup>۲</sup> Conjugate Gradients



جدول ۳-۵: پارامترهای ورودی محاسبات ساختاری و الکترونی برای نانولوله‌های دوجداره

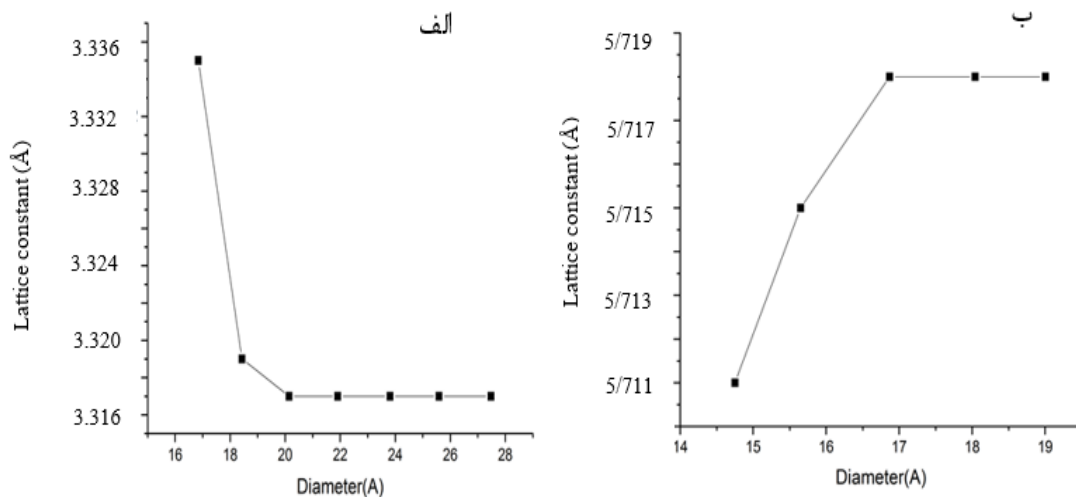
آرایش لایه ظرفیت اتم Ga	$3d^{10}4s^2 4p^1$	آرایش لایه ظرفیت اتم N	$2s^2 2p^3$
روش دینامیک مولکولی (MD)	شیب همیوگ (CG)	انرژی قطع	۵۰۰ RY
تقریب کد	شبه پتانسیل	همگرایی نیرو	$< 0.01 \text{ eV/\AA}$
تابعی همبستگی-تبادلی	GGA (PBE)	مجموعه پایه ها	دو گانه قطبیده (DZP)

### ۳-۳-۱ ثابت شبکه

در کد محاسباتی sisesta یک سیستم تناوبی توسط تخصیص یک سلول واحد با سه بردار شبکه و تعیین مکان اتم‌ها در داخل این سلول تعیین می‌شود. اگر سیستم مورد نظر دارای محدودیت، می‌توان شرایط مرزی مناسب را اعمال کرد، و از برهم کنش اتم‌ها در راستاها صرف نظر کرد. سیستم مورد بررسی ما نانولوله‌های زیگزاگ و دسته‌صندلی GaN دارای ساختار یک بعدی می‌باشند، لذا برای تمام نانولوله‌های بررسی شده، در دو راستای غیر دوره‌ای  $a$ ،  $b$  حدود ۱۰ آنگستروم خلاء داده شده و راستای محوری نانولوله  $c$  راستای دوره‌ای در نظر گرفته شد. از آنجا که در دو راستا خلاء در نظر گرفته شد، تنها پارامتر شبکه که قابل بررسی می‌باشد، پارامتر محوری شبکه  $c$  می‌باشد. در نهایت برای واهلش ساختارها از روش شیب همیوگ تا جایی که نیروهای بین اتمی هلمن-فاینمن کمتر از  $0.005 \text{ eV/\AA}$  شوند، بهره‌برده شد.

پارامترهای شبکه  $C$  و نیز میانگین قطر لوله‌های داخلی و خارجی نانولوله‌های دسته‌صندلی و زیگزاگ در جدول ۳-۶ گزارش شده است و نمودار تغییرات ثابت شبکه در راستای محوری بر حسب قطر لوله‌های خارجی برای هر دو نوع دسته‌صندلی و زیگزاگ در شکل ۳-۵ آمده است. همان طور که مشاهده می‌شود با افزایش قطر نانولوله‌ها پارامتر شبکه  $C$  روند ثابت‌تری به خود می‌گیرد و تغییرات

آن بسیار کم می شود به صورتی که از یک قطر مشخص به بعد تقریباً ثابت می شود. با توجه به بزرگتر بودن قطر نانولوله های آرمچیر نسبت به زیگزاگ، تغییرات پارامتر شبکه تقریباً ثابت و حدود... آنگستروم می باشد. اما برای نوع زیگزاگ تغییرات بیشتر، و بعد از قطر معینی، ثابت و به حدود ۵/۷۱ آنگستروم همگرا می شود. با توجه به جدول ۳-۶ مشاهده می شود که در هر دو نانولوله ی آرمچیر و زیگزاگ با افزایش تعداد اتمها و بزرگ شدن ساختارها به لحاظ ابعادی، قطر لوله های داخلی تقریباً ثابت مانده اما لوله های خارجی افزایش قطر مشهودی را داشته اند، به طوری که برای آرمچیر می توان میانگین قطر لوله داخلی را ۹/۱ آنگسترم و برای نانولوله های زیگزاگ تقریباً ۶/۲ آنگسترم در نظر گرفت اما قطر لوله های خارجی با افزایش تعداد اتمها در هر دو نوع زیگزاگ و دسته صندلی، روند افزایشی دارند به طوری که اختلاف کوچک ترین و بزرگ ترین قطر لوله های خارجی برای نانولوله های دسته صندلی حدود ۱۰ آنگسترم و برای نانولوله های زیگزاگ حدود ۵ آنگسترم می باشد که نشان می دهد در نانولوله های زیگزاگ تغییرات قطر لوله های خارجی کمتر از نانولوله های دسته صندلی می باشد.



شکل ۳-۵: نمودار تغییرات ثابت شبکه در راستای محوری بر حسب قطر لوله خارجی در نانو لوله های دوجداره خالص گالیم نیتريد الف) دسته صندلی ب) زیگزاگ

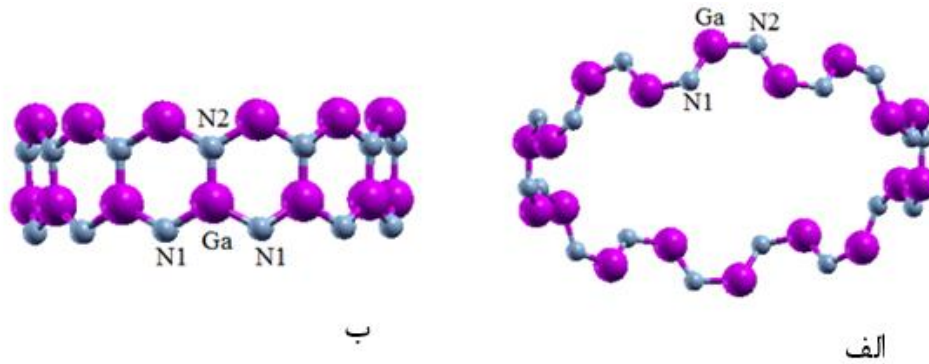
### ۳-۳-۲ طول پیوند

نانو لوله های مورد بحث ما نانو لوله های GaN است که در این قسمت ما بر آنیم که طول پیوند تعادلی بین Ga و N (Ga-N) را برای نانو لوله های (آرمچیر و زیگزاگ) GaN ارائه دهیم.

در شکل ( الف ) ساختار سلول واحد (۹،۹) از یک نانولوله دسته‌صندلی و در شکل ۴-۶ ب ساختار سلول واحد (۱۲،۰) از یک نانولوله زیگزاگ، مشاهده می‌شود که مطابق با آن، در نوع زیگزاگ هر اتم گالیم (Ga) با سه اتم نیتروژن (N) و در نوع دسته‌صندلی هر اتم گالیم (Ga) با دو اتم نیتروژن (N) در اطراف خود پیوند برقرار کرده است [۵۸،۵۹]. در نمونه‌ی زیگزاگ، هر اتم گالیم (Ga) با دو اتم نیتروژن (N) اطراف خود طول پیوند داده است.

جدول ۳-۶: پارامتر ثابت شبکه در راستای محوری C (طول نانولوله)، میانگین قطر لوله داخلی و خارجی ، تعداد اتمهای نانولوله‌های خالص دوجداره دسته‌سندلی و زیگزاگ

پارامتر C (Å)	فاصله درون جدار (Å)	میانگین قطر لوله ی خارجی (Å)	میانگین قطر لوله داخلی (Å)	تعداد اتم در سلول واحد	نانو لوله ی دوجداره دسته‌سندلی
۳/۳۳۵	-	۱۶/۸۴	۹/۸۶	۵۶	(۹،۹)@(۵،۵)
۳/۳۱۹	۴/۸۵	۱۸/۴۳	۹/۲۴	۶۰	(۱۰،۱۰)@(۵،۵)
۳/۳۱۷	۵/۷۸	۲۰/۱۴	۹/۱۶	۶۴	(۱۱،۱۱)@(۵،۵)
۳/۳۱۷	۶/۴۸	۲۱/۹۱	۹/۱۵	۶۸	(۱۲،۱۲)@(۵،۵)
۳/۳۱۷	۷/۵۸	۲۱/۸۱	۹/۱۵	۷۲	(۱۳،۱۳)@(۵،۵)
۳/۳۱۶	۸/۴۵	۲۵/۵۹	۹/۱۵	۷۶	(۱۴،۱۴)@(۵،۵)
۳/۳۱۶	۹/۳۷	۲۷/۴۸	۹/۱۵	۸۰	(۱۵،۱۵)@(۵،۵)
پارامتر C (Å)	فاصله درون جدار (Å)	میانگین قطر لوله ی خارجی (Å)	میانگین قطر لوله داخلی (Å)	تعداد اتم در سلول واحد	نانو لوله ی دوجداره زیگزاگ
۵/۵۳۹	-	۱۳/۱۷۶	۳/۳۸۳	۷۲	(۱۲،۰)@(۶،۰)
۵/۴۴۷	-	۱۳/۹۷۰	۷/۴۵۶	۷۶	(۱۳،۰)@(۶،۰)
۵/۷۱۰	۴/۲۱۰	۱۴/۷۵۰	۶/۳۲۹	۸۰	(۱۴،۰)@(۶،۰)
۵/۷۱۵	۴/۷۵۵	۱۵/۶۵۰	۶/۳۱۸	۸۴	(۱۵،۰)@(۶،۰)
۵/۷۱۸	۵/۲۸۹	۱۶/۸۶۹	۶/۲۹۱	۸۸	(۱۶،۰)@(۶،۰)
۵/۷۱۸	۵/۸۳۱	۱۸/۰۴۲	۶/۲۶۰	۹۲	(۱۷،۰)@(۶،۰)
۵/۷۱۸	۶/۳۷۶	۱۹/۰۰۴	۶/۲۵۰	۹۶	(۱۸،۰)@(۶،۰)



شکل ۳-۶: سلول واحد الف) نانو لوله دسته‌سندلی (۹،۹)، ب: نانو لوله زیگزاگ (۱۲،۰)

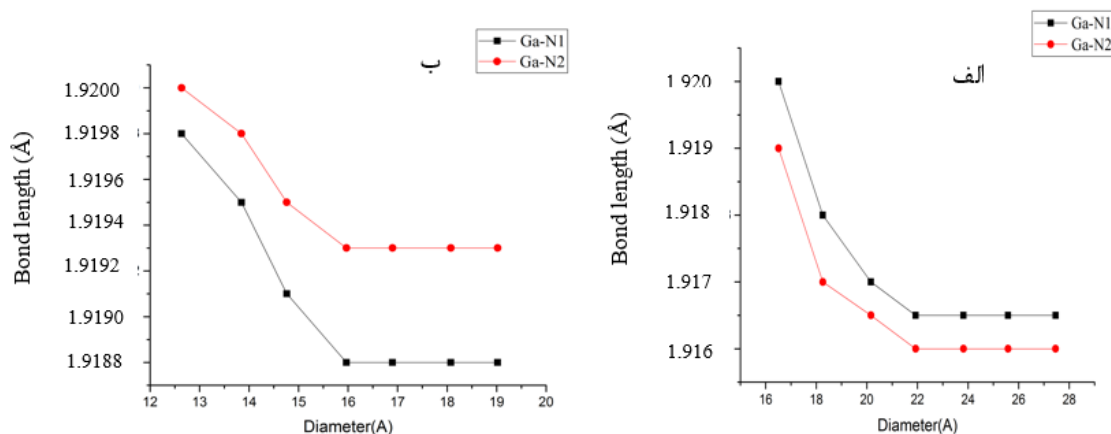
در جدول ۳-۷ طول پیوند تعادلی بین گالیم و نیتروژن (Ga-N) برای نانولوله‌های خالص دسته‌سندلی و زیگزاگ محاسبه و گزارش شده است.

جدول ۳-۷: طول پیوند بین Ga و N در نانولوله‌های خالص GaN برحسب (Å)

نانو لوله خالص ارمچیر	طول پیوند (Å)		نانو لوله خالص زیگزاگ	طول پیوند (Å)	
	Ga-N <sub>2</sub>	Ga-N <sub>1</sub>		Ga-N <sub>2</sub>	Ga-N <sub>1</sub>
(۹،۹)	۱/۹۲۰	۱/۹۱۹۰	(۱۲،۰)	۱/۹۱۹۸	۱/۹۲۰۰
(۱۰،۱۰)	۱/۹۱۸	۱/۹۱۷۰	(۱۳،۰)	۱/۹۱۹۵	۱/۹۱۹۸
(۱۱،۱۱)	۱/۹۱۷	۱/۹۱۶۰	(۱۴،۰)	۱/۹۱۹۱	۱/۹۱۹۵
(۱۲،۱۲)	۱/۹۱۶	۱/۹۱۶۰	(۱۵،۰)	۱/۹۱۸۸	۱/۹۱۹۳
(۱۳،۱۳)	۱/۹۱۶۵	۱/۹۱۶۰	(۱۶،۰)	۱/۹۱۸۸	۱/۹۱۹۳
(۱۴،۱۴)	۱/۱۹۱۶۵	۱/۹۱۶۰	(۱۷،۰)	۱/۹۱۸۸	۱/۹۱۹۳
(۱۵،۱۵)	۱/۹۱۶۵	۱/۹۱۶۰	(۱۸،۰)	۱/۹۱۸۸	۱/۹۱۹۳

در شکل ۳-۷ نمودار تغییرات طول پیوند بین Ga و N در نانولوله‌ها به ازای تغییر قطر آنها رسم شده است که مطابق آن، با افزایش قطر نانولوله‌ها در هر دو نمونه دسته‌سندلی و زیگزاگ شاهد کاهش طول پیوند Ga-N می‌باشیم. در قطرهای کوچکتر روند کاهش با افزایش قطر، به خصوص برای نانولوله‌های زیگزاگ بیشتر، و در قطرهای بزرگتر، این روند کاهش بسیار کوچک اتفاق می‌افتد می‌توان

طول پیوند تعادلی را برای هردو نانولوله به طور میانگین حدود  $1/91 \text{ \AA}$  در نظر گرفت. که در تطابق خوبی با سایر مقالات می باشد [۵۸،۵۹].



شکل ۳-۷: تغییرات طول پیوند Ga و N بر حسب افزایش قطر نانولوله‌های تک جداره خالص الف: دسته صندلی ب:

زیگزاگ

### ۴-۳ بررسی پایداری نانولوله‌های دوجداره خالص GaN

#### ۱-۴-۳ پایداری نانولوله‌های دوجداره دسته صندلی GaN

در این قسمت نانولوله‌های دوجداره‌ی خالص دسته صندلی  $(n,n)@(4,4)$  با  $n=7-14$  و  $(n,n)@(5,5)$  با  $n=8-15$  (۱۶ ساختار دوجداره) بررسی شده است.

در ساختار نانولوله‌های دوجداره به دلیل متفاوت بودن تعداد اتم‌های نانو لوله داخلی با نانو لوله خارجی و نیز اختلاف در الکترونگاتیوی اتم‌های Ga و N که باعث ایجاد یک سطح غیر مسطح (موجدار) در محیط نانو لوله‌ها می شوند و نیز اثر پیوندی بین اتم‌های نانو لوله خارجی و داخلی که در قطرهای کوچک و بزرگ و در فواصل درون جداری نانولوله‌های دو جداره نیز دارای اختلاف می باشند، پایداری تمام ساختارهای دو جداره یکسان نمی باشد. برای انتخاب یک نانو لوله ایده آل دوجداره از حیث پایداری ساختار، باید ضمن حفظ شکل نانو لوله (داخلی و خارجی)، دارای انرژی پیوندی بیشتر و نیز انرژی

تشکیل ( $\Delta E$ ) کمتر نسبت به دیگر ساختارها باشد. انرژی پیوندی اتم‌ها با توجه به رابطه زیر محاسبه می‌شود.

$$E_b = [aE(\text{Ga}) + bE(\text{N}) - E(\text{GaN})] / (a+b) \quad (2-3)$$

که در این رابطه  $a$  و  $b$  به ترتیب تعداد اتم‌های  $\text{Ga}$  و  $\text{N}$  و  $E(\text{GaN})$  انرژی کل نانولوله دوجداره پس از بهینه‌سازی می‌باشد و نیز انرژی تشکیل هر ساختار از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$(\Delta E) = E[(m,m) @ (n,n)] - E(m,m) - E(n,n) \quad (3-3)$$

که جملات اول و دوم از سمت راست به ترتیب انرژی کل نانولوله‌های تک جداره داخلی و خارجی و جمله  $E[(m,m) @ (n,n)]$  انرژی کل مزدوج آنها یعنی  $(\text{DWNT})$  می‌باشد که بعد از واهلش ساختارها بدست می‌آیند.

طبق تعریف ما انرژی پیوندی باید مثبت و بزرگ‌تر باشد و انرژی تشکیل منفی و کمتر باشد تا یک  $\text{DWNT}$  پایدارترین نانولوله دوجداره محسوب شود. نانولوله‌های مورد بررسی در این بخش، نانولوله‌های دوجداره خالص آرمچیر  $(n,n) @ (n,n)$  که  $n = 7-14$  و  $(n,n) @ (n,n)$  با  $n = 8-15$  می‌باشند. در شکل ۳-۸ ساختارهای پایدار و ناپایدار نانولوله‌های دوجداره آرمچیر خالص  $\text{GaN}$  نشان داده شده است. که ساختارهای  $(8,8) @ (8,8)$  و  $(9,9) @ (9,9)$  به دلیل عدم حفظ شکل لوله‌ای خود ناپایدار و فروپاشیده شده است. و دیگر ساختارها با حفظ شکل لوله‌ای خود و عدم واپاشی پایدار مانده اند. در نانو لوله‌های  $(8,8) @ (8,8)$  و  $(7,7) @ (7,7)$  و  $(8,8) @ (8,8)$  و  $(9,9) @ (9,9)$  ناپایدارند و فروپاشیده شده اند. در حالیکه دیگر ساختارها پایدار می‌باشند که در میان آنها نانولوله‌های

این ساختارها هستند که با نتایج تطابق خوبی دارد [۶۰].

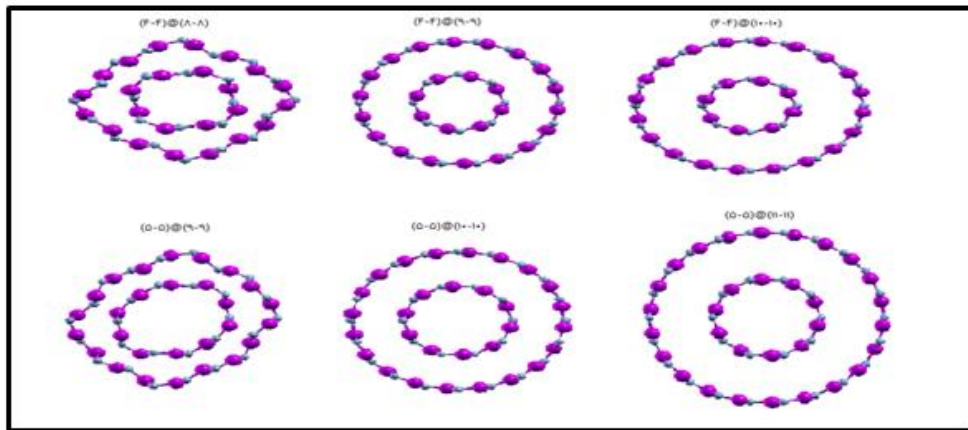
جدول ۳-۸: ساختارهای پایدار و ناپایدار نانولوله‌های دوجداره دسته صندلی GaN

انرژی تشکیل (eV)	انرژی پیوندی (eV)	فاصله درون جداره (Å)	وضعیت	تعداد اتم	نانو لوله خالص (m,m)@(n,n)
-	-	-	نا پایدار	۴۴	(۴,۴)@(۷,۷)
-	-	-	نا پایدار	۴۸	(۴,۴)@(۸,۸)
-۰/۴۶۴	۶/۱۶۸	۴/۵۴۶۶	پایدار	۵۲	(۴,۴)@(۹,۹)
-۰/۰۴۶۰	۶/۲۰۵	۵/۶۰۱۴	پایدار	۵۶	(۴,۴)@(۱۰,۱۰)
-۸/۷۰۱	۶/۲۴۳	۶/۴۶۲۴	پایدارترین	۶۰	(۴,۴)@(۱۱,۱۱)
-۱/۷۸۲	۶/۲۴۱	۷/۴۵۹۳	پایدار	۶۴	(۴,۴)@(۱۲,۱۲)
-۱/۸۵۳	۶/۲۴۴	۸/۳۰۷۰	پایدار	۶۸	(۴,۴)@(۱۳,۱۳)
-۱/۶۱۰	۶/۲۴۲	۹/۲۱۴۹	پایدار	۷۲	(۴,۴)@(۱۴,۱۴)
-۰/۰۰۹	۶/۲۲۲	۱۰/۱۴۶۴	پایدار	۷۶	(۴,۴)@(۱۵,۱۵)
-	-	-	نا پایدار	۵۲	(۵,۵)@(۸,۸)
-	-	-	نا پایدار	۵۶	(۵,۵)@(۹,۹)
-۰/۴۷۱	۶/۲۲۴	۱/۵۸۲۳	پایدار	۶۰	(۵,۵)@(۱۰,۱۰)
-۳/۹۰۳	۶/۲۴۵	۵/۵۲۹۲	پایدار	۶۴	(۵,۵)@(۱۱,۱۱)
-۶/۹۵۵	۶/۳۵۱	۶/۳۶۵۳	پایدارترین	۶۸	(۵,۵)@(۱۲,۱۲)
-۱/۱۰۷	۶/۲۴	۷/۵۳۷۳	پایدار	۷۲	(۵,۵)@(۱۳,۱۳)
-۱/۰۰۱	۵/۲۴۵	۸/۴۶۵۳	پایدار	۷۶	(۵,۵)@(۱۴,۱۴)
-۰/۰۱۸	۶/۲۴۳	۹/۲۷۶۰	پایدار	۸۰	(۵,۵)@(۱۵,۱۵)

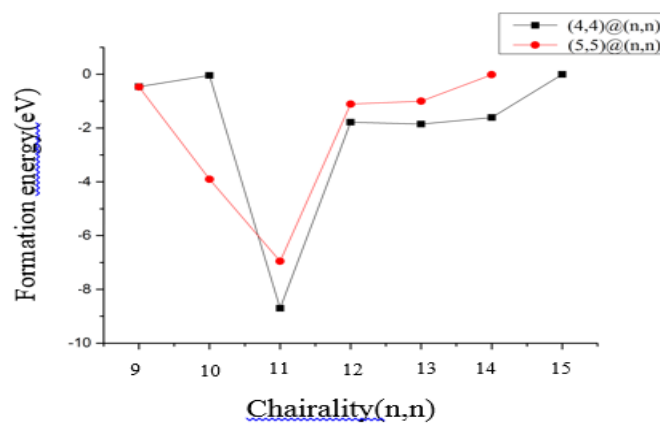
تغییرات انرژی تشکیل و انرژی پیوندی این ساختارها با توجه به فاصله درون جداره نانولوله‌ها و تعداد اتمهای آنها در جدول ۳-۸ گزارش شده است. به این دلیل که انرژی تشکیل معیاری از پایداری نانولوله‌هاست، و از آنجا که ساختارهای (۴,۴)@(۱۱,۱۱) و (۵,۵)@(۱۲,۱۲) کمترین انرژی تشکیل را به ترتیب با مقادیر  $8.701 \text{ \AA}$  و  $6.955 \text{ \AA}$  - دارا می‌باشند، پس نتیجه می‌گیریم که نانو لوله‌های



دو جداره خالص آرمچیر GaN با اختلاف کایرالیته ۷،  $(n,n)@(n+7,n+7)$  از لحاظ پایداری مناسب-ترین ساختارها هستند، که هر دو ساختار فاصله درون جداره در حدود  $4/5 \text{ \AA}$  دارند، که در نهایت نتیجه می گیریم مطلوب ترین فاصله درون جداره برای ساختارهای دوجداره آرمچیر تقریباً  $6/4 \text{ \AA}$  می باشد که با نتایج و مطالعات قبلی [۶۰] نیز تطابق خوبی دارد.

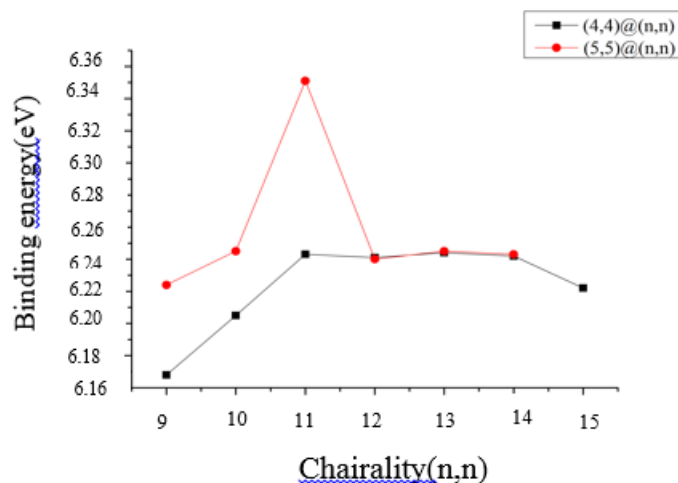


شکل ۳-۹: ساختارهای پایدار و ناپایدار نانولوله های دوجداره زیگزاگ GaN



شکل ۳-۹: تغییرات انرژی تشکیل با تعداد اتمهای نانولوله های دوجداره دسته صندلی  $(4,4)@(n,n)$  و  $(5,5)@(n,n)$

شکل ۳-۱۰: تغییرات انرژی پیوندی با تعداد اتمهای نانولوله های دوجداره خالص دسته صندلی GaN را نشان می دهد که از آن می توان نتیجه گرفت که با افزایش قطر لوله خارجی که همگام با افزایش تعداد اتمهای هر ساختار می باشد، انرژی پیوندی ابتدا روند افزایشی و سپس روند کاهشی را دارد.



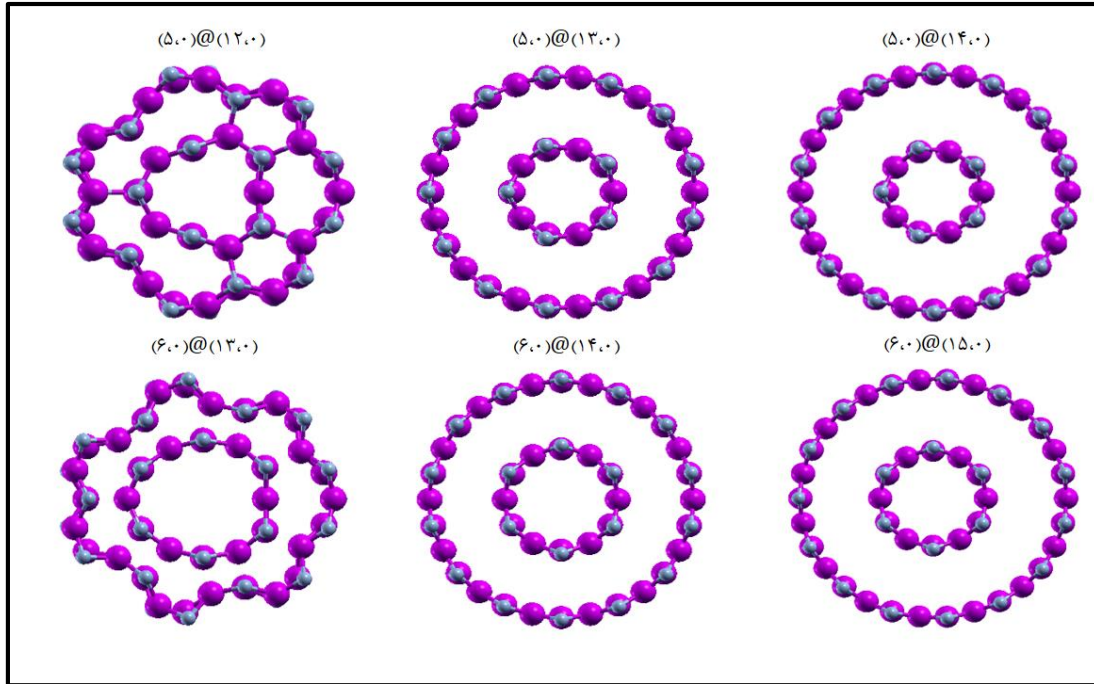
شکل ۳-۱۰: تغییرات انرژی پیوندی با تعداد اتمهای نانولوله‌های پایدار دوجداره دسته صندلی GaN

### ۳-۴-۲ پایداری نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ GaN

در این قسمت پایداری دو دسته نانولوله دوجداره خالص زیگزاگ  $(n,0)@(5,0)$  با  $n=10-18$  و  $(n,0)@(6,0)$  با  $n=12-18$  مورد بررسی قرار گرفته است. شکل ۳-۱۱ ساختارهای پایدار و ناپایدار را برای این دو دسته نانولوله دوجداره زیگزاگ نشان می‌دهد.

مطابق شکل ۳-۱۱ نانولوله‌های دوجداره  $(n,0)@(12,0)$  و  $(n,0)@(13,0)$  از حالت لوله‌ای خارج شده و ناپایدار هستند، اما دیگر ساختارها پایدار هستند. در نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ  $(n,0)@(m,0)$  به ازای  $n-m \leq 7$  ساختارها ناپایدار می‌شوند. پایدارترین نانولوله‌های دو جداره زیگزاگ با اختلاف کایرالیته  $n-m=8$  می‌باشند. با توجه به جدول ۳-۹ که تنوع انرژی‌های پیوندی و تشکیل و فاصله درون‌جداری ساختارها را نشان می‌دهد، می‌توان گفت که به ازای فواصل درون‌جداری کمتر از  $4/2 \text{ \AA}$  ساختارها به سمت ناپایداری و فروپاشی میل می‌کنند. هم‌چنین محاسبات ما نشان می‌دهد

به ازای  $(n-m) \geq 8$ ، نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ شکل لوله‌ای همه محور خود را کاملاً حفظ نموده‌اند و نانولوله دوجداره پایدار باقی می‌ماند.

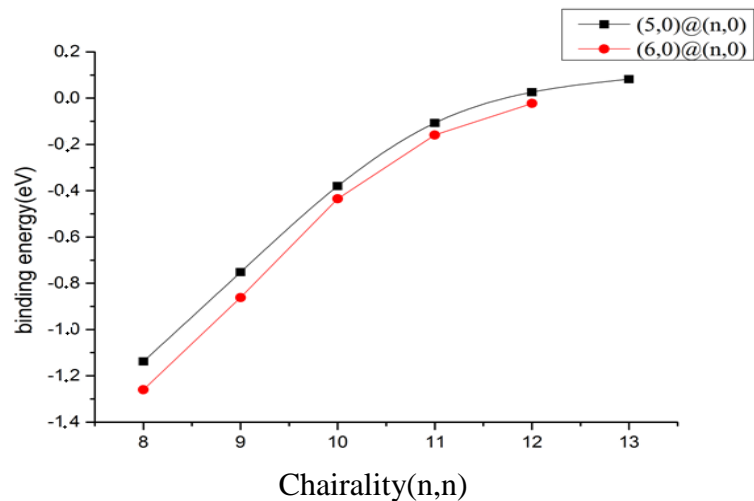


شکل ۳-۱۱: نمای مقطعی ساختارهای پایدار و ناپایدار نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ GaN

نتایج جدول ۳-۹، نشان می‌دهد که انرژی‌های پیوندی ساختارها تفاوت چندانی ندارند، و پایدارترین ساختار در دسته  $(5,0)@(n,0)$  که دارای کمترین انرژی تشکیل می‌باشد نانولوله دوجداره  $(5,0)@(13,0)$  است که انرژی تشکیل آن حدود  $1,138 \text{ eV}$  و انرژی پیوندی اتمهای آن حدود  $6,230 \text{ eV}$  است که این یعنی نانولوله خارجی  $(13,0)$  بهترین مزدوج برای نانولوله داخلی  $(5,0)$  است. همچنین در دسته  $(6,0)@(n,0)$  پایدارترین ساختار  $(6,0)@(14,0)$  با انرژی پیوندی حدود  $6,243 \text{ eV}$  و انرژی تشکیل حدود  $1,260 \text{ eV}$  است. در هر دو ساختار فاصله درون جداره حدود  $4/2 \text{ \AA}$  است که مطلوب ترین فاصله جهت پایدارترین ساختارهای زیگزاگ می‌باشد [۶۰]. شکل ۳-۱۲ نمودار تغییرات انرژی تشکیل با تعداد اتمها را نشان می‌دهد.

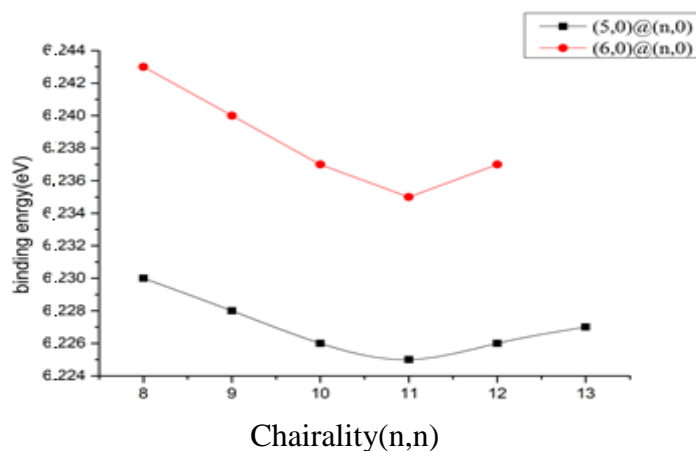
جدول ۳-۹: ساختارهای پایدار و ناپایدار نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ GaN

نانو لوله خالص دوجداره زیگزاگ (m.o.)@(n.o.)	تعداد اتم	وضعیت	فاصله دردن جداری (Å)	انرژی پیوندی (eV)	انرژی تشکیل (eV)
(۵.۰)@(۱۱.۰)	۶۴	ناپایدار	-	-	-
(۵.۰)@(۱۲.۰)	۶۸	ناپایدار	-	-	-
(۵.۰)@(۱۳.۰)	۷۲	پایدارترین	۴/۲۰۷۱	۶/۲۳۰	-۱/۱۳۸۶
(۵.۰)@(۱۴.۰)	۷۶	پایدار	۴/۷۶۷۱	۶/۲۲۸	-۰/۷۵۲۴
(۵.۰)@(۱۵.۰)	۸۰	پایدار	۵/۲۸۶۲	۶/۲۲۶	-۰/۳۸۰۹
(۵.۰)@(۱۶.۰)	۸۴	پایدار	۵/۸۲۶۵	۶/۲۲۵	-۰/۱۰۷۳
(۵.۰)@(۱۷.۰)	۸۸	پایدار	۶/۴۱۵۲	۶/۲۲۶	-۰/۲۶۲۲
(۵.۰)@(۱۸.۰)	۹۲	پایدار	۶/۸۹۴۶	۶/۲۲۷	۰/۰۸۲۷
(۶.۰)@(۱۲.۰)	۷۲	ناپایدار	-	-	-
(۶.۰)@(۱۳.۰)	۷۶	ناپایدار	-	-	-
(۶.۰)@(۱۴.۰)	۸۰	پایدارترین	۴/۲۶۰۲	۶/۲۴۳	-۱/۲۶۰۱
(۶.۰)@(۱۵.۰)	۸۴	پایدار	۵/۲۸۹۳	۶/۲۴۰	-۰/۸۶۲۵
(۶.۰)@(۱۶.۰)	۸۸	پایدار	۵/۸۲۶۵	۶/۲۳۷	-۰/۴۳۵۹
(۶.۰)@(۱۷.۰)	۹۲	پایدار	۵/۸۳۱۸	۶/۲۳۵	-۰/۱۵۹۶
(۶.۰)@(۱۸.۰)	۹۶	پایدار	۶/۳۷۶۳	۶/۲۳۷	-۰/۰۲۳۱



شکل ۳-۱۲: نمودار تغییرات انرژی تشکیل با تعداد اتمهای نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ خالص GaN

با توجه به شکل ۳-۱۲ مشخص است ساختارهای دوجداره زیگزاگ  $(5,0)@(13,0)$  و  $(6,0)@(14,0)$  کمترین انرژی تشکیل را دارند که فاصله درون جداره در هر دو دسته مورد بررسی حدود  $4.26 \text{ \AA}$  را نشان می‌دهد و به ازای فواصل درون جداره بزرگتر از این عدد، انرژی‌های تشکیل روند افزایشی دارند. شکل ۳-۱۳ نمودار تغییرات انرژی پیوندی با تعداد اتمها را نشان می‌دهد.



شکل ۳-۱۳: تغییرات انرژی پیوندی با تعداد اتمهای نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ GaN

شکل ۳-۱۳ نشان می‌دهد که بیشینه انرژی پیوندی برای دسته  $(n,0)@(\delta,0)$  به ازای کایرالیته  $n=13$  و برای دسته  $(n,0)@(\epsilon,0)$  به ازای کایرالیته با  $n=14$  اتفاق می‌افتد که پایدارترین ساختارها در بین نانولوله‌های مورد بررسی هستند. بطور کلی بررسی‌های صورت گرفته بر روی نانولوله‌های دوجداره دسته صندلی و زیگزاگ گالیوم نیتراید نشان می‌دهد که تغییرات انرژی تشکیل و پیوندی ساختارها، به تعداد اتم‌ها و همچنین به فواصل درون جداری هر ساختار بستگی دارد. مقایسه نانولوله‌های زیگزاگ و دسته صندلی نشان می‌دهد که ساختارهای دسته صندلی به دلیل دارا بودن انرژی تشکیل کمتر نسبت به نوع زیگزاگ، پایدارتر تشکیل می‌باشند [۶۰].

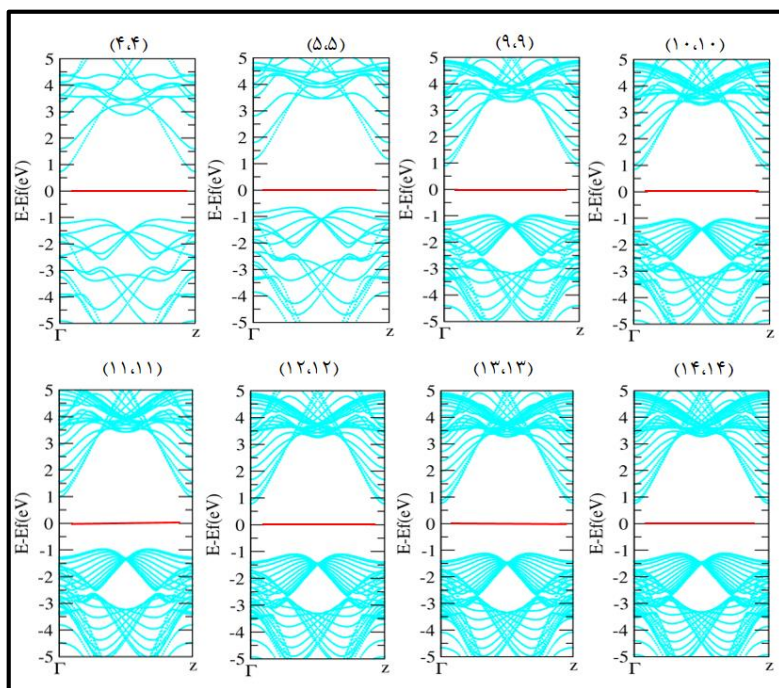
### ۳-۵ بررسی خواص الکترونی نانولوله‌های دوجداره (زیگزاگ و دسته صندلی) خالص GaN

بعد از بدست آوردن ساختارهای بهینه و پایدار، با قرار دادن مؤلفه‌های ساختاری بهینه شده شامل ثابت‌های شبکه و موقعیت اتمی این ساختارها به بررسی خواص فیزیکی، همچون خاصیت الکترونی ساختارها می‌پردازیم. در این بخش به مطالعه ساختار نواری و چگالی حالت‌های کلی و جزئی می‌پردازیم.

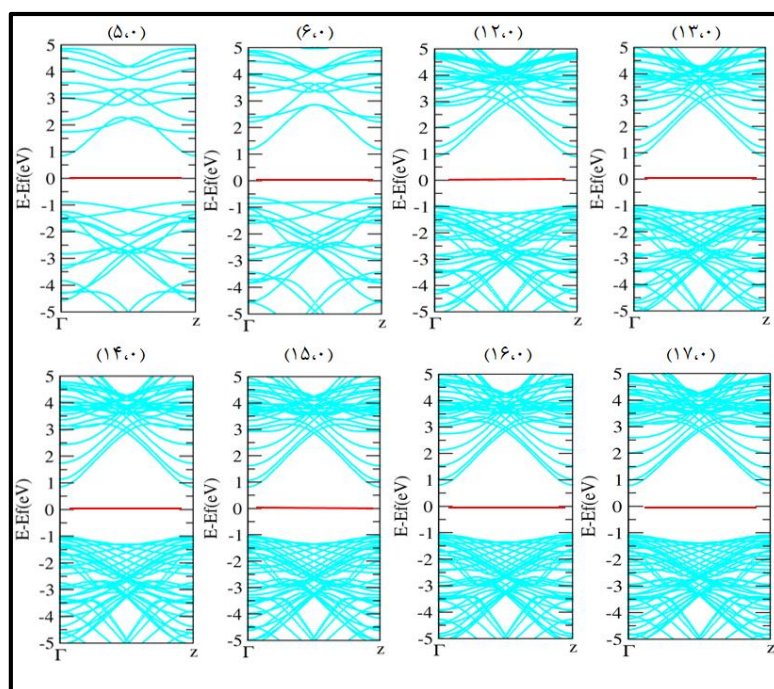
#### ۳-۵-۱ بررسی ساختار نواری

با بررسی ساختار نواری می‌توان از مقدار گاف نواری مستقیم یا غیرمستقیم و روند تغییرات آن که بسیاری از خواص فیزیکی هر ساختار را نشان می‌دهد، اطلاعاتی به دست آورد. در این قسمت به بررسی ساختار نواری نانولوله‌های تک جداره و دو جداره GaN خالص پرداخته می‌شود. در شکل ۳-۱۴ ساختار نواری برای نانولوله‌های تک جداره خالص دسته صندلی و همچنین در شکل ۳-۱۵ ساختار نواری برای نانولوله‌های تک جداره خالص زیگزاگ رسم شده است.

مطابق شکل ۳-۱۴ نانولوله‌های تک جداره دسته صندلی GaN همگی نیمه‌رسانا بوده و ساختارهای این گروه از نانولوله‌های دسته صندلی دارای گاف نواری غیرمستقیم می‌باشند و گاف نواری آنها با افزایش قطر نانولوله‌ها روندی افزایشی دارد که در قطرهای بالاتر، روند تغییرات کندتر می‌شود.



شکل ۳-۱۴: ساختار نواری نانولوله های خالص تک جداره دسته صندلی GaN



شکل ۳-۱۵: ساختار نواری نانولوله های خالص تک جداره زیگزاگ GaN

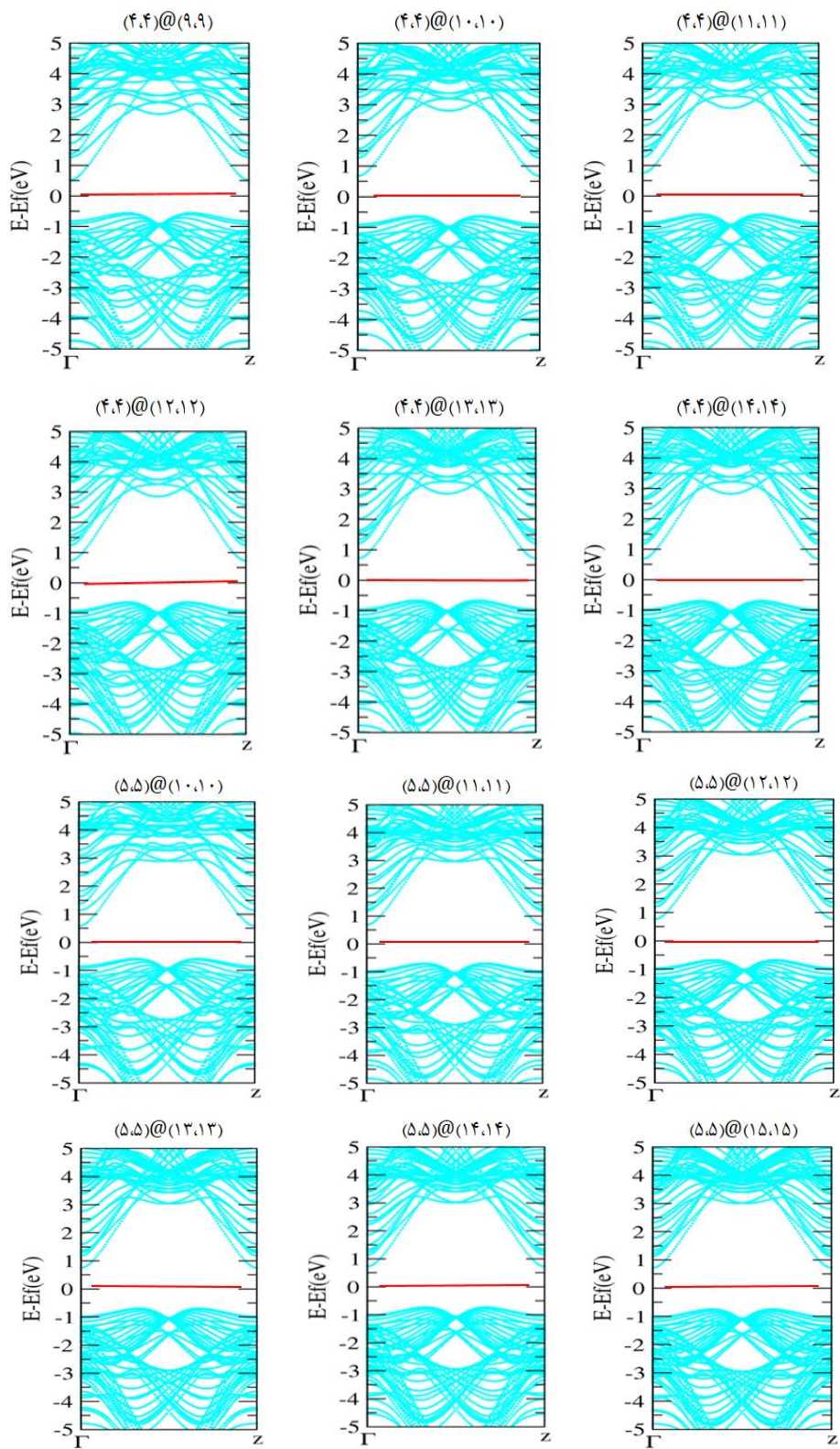
مطابق شکل ۳-۱۵ تمامی ساختارهای نانولوله های تک جداره زیگزاگ خالص GaN نیمه رسانا بوده و دارای گاف نواری مستقیم می باشند. جدول ۳-۱۱ تغییرات گاف نواری و موقعیت تراز فرمی نانولوله های تک جداره خالص را نشان می دهد که مطابق آن، گاف نواری نانولوله های تک جداره دسته صندلی بزرگتر از گاف نواری زیگزاگ است.

ساختار نواری برای نانولوله های دوجداره دسته صندلی خالص GaN در شکل ۳-۱۶ و برای نانولوله های دوجداره زیگزاگ در شکل ۳-۱۷ رسم شده اند. مطابق شکل ۳-۱۶ تمامی نانولوله های دوجداره دسته صندلی GaN نیمه رسانا بوده دارای گاف نواری غیرمستقیم می باشد ی باشند.

جدول ۳-۱۱: گاف نواری نانولوله های خالص تک جداره آرمچیر و زیگزاگ GaN و موقعیت تراز فرمی آنها

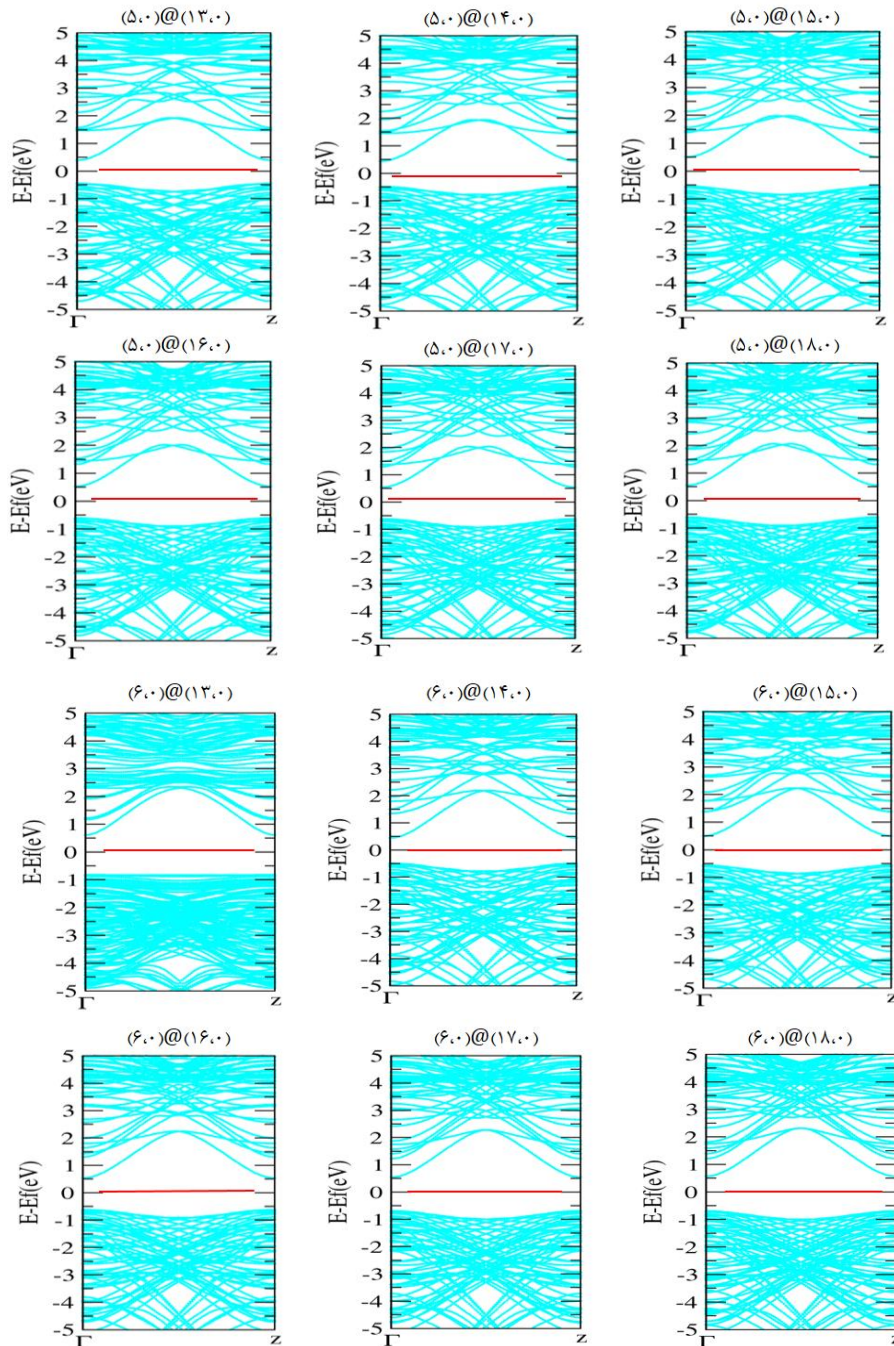
نوع گاف نواری	گاف نواری (eV)	موقعیت تراز فرمی (eV)	نانولوله تک جداره زیگزاگ	نوع گاف نواری	گاف نواری (eV)	موقعیت تراز فرمی (eV)	نانولوله تک جداره آرمچیر
مستقیم	۱/۷۰۴	-۴/۴۲۹	(۵،۰)	غیر مستقیم	۱/۸۵۲	-۴/۲۰۴	(۴،۴)
مستقیم	۱/۸۱۵	-۴/۶۸۷	(۶،۰)	غیر مستقیم	۱/۸۳۸	-۴/۵۸۷	(۵،۵)
مستقیم	۱/۸۶۰	-۴/۴۸۰	(۷،۰)	غیر مستقیم	۱/۸۸۲	-۴/۳۵۴	(۷،۷)
مستقیم	۱/۸۶۰	-۴/۲۲۵	(۱۲،۰)	غیر مستقیم	۱/۸۶۰	-۴/۱۸۷	(۹،۹)
مستقیم	۱/۸۶۰	-۴/۱۸۹	(۱۳،۰)	غیر مستقیم	۱/۸۸۲	-۴/۱۱۶	(۱۰،۱۰)
مستقیم	۱/۸۶۰	-۴/۱۵۸	(۱۴،۰)	غیر مستقیم	۱/۹۹۴	-۴/۳۰۸	(۱۱،۱۱)
مستقیم	۱/۸۸۳	-۴/۱۱۹	(۱۵،۰)	غیر مستقیم	۱/۹۰۴	-۴/۰۲۶	(۱۲،۱۲)
مستقیم	۱/۸۶۰	-۴/۰۹۵	(۱۶،۰)	غیر مستقیم	۱/۸۸۳	-۳/۹۹۶	(۱۳،۱۳)
مستقیم	۱/۸۳۸	-۴/۰۶۴	(۱۷،۰)	غیر مستقیم	۱/۸۶۰	-۳/۹۹۳	(۱۴،۱۴)
مستقیم	۱/۸۳۸	-۴/۰۴۰	(۱۸،۰)	غیر مستقیم	۱/۸۶۰	-۳/۹۷۱	(۱۵،۱۵)





شکل ۳-۱۶: ساختار نواری نانولوله های خالص دو جداره دسته صندلی GaN

شکل ۳-۱۷ ساختار نواری نانولوله های دوجداره زیگزاگ GaN را نشان می دهد که بر اساس آن تمامی ساختارها دارای گاف نواری مستقیم می باشند که با افزایش قطر گاف نواری هم روندی افزایشی دارد که این روند تغییرات در قطرهای بالاتر با شیب کمتری اتفاق می افتد.

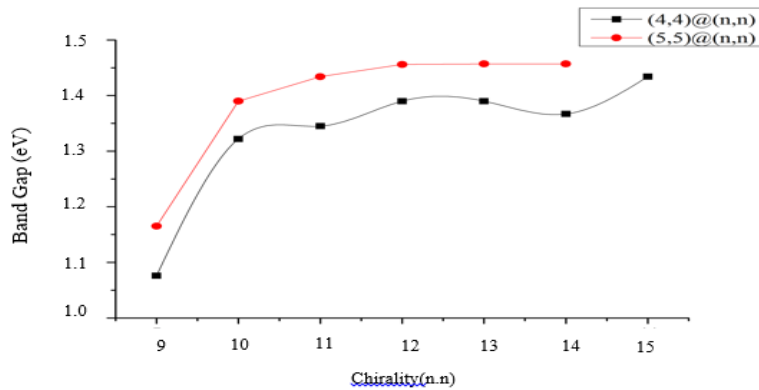


شکل ۴-۱۷: ساختار نواری نانولوله های خالص دو جداره زیگزاگ GaN

اندازه گاف نواری برای نانولوله های دوجداره دسته صندلی و زیگزاگ محاسبه و به ترتیب در جدول - های ۱۲-۳ و ۱۳-۳ گزارش شده است. جدول ۱۲-۳ نشان می دهد که تغییرات گاف نواری برای نانولوله- های دوجداره خالص دسته صندلی دسته  $(n,n)@ (4,4)$  گاف نواری در حدود  $1/3 \text{ eV}$  و برای ساختارهای  $(n,n)@ (5,5)$  در حدود  $1/4 \text{ eV}$  می باشد که تمامی ساختارها نیمه رسانا هستند، همچنین در این نانولوله ها برای ساختارهایی با قطرهای بزرگ تغییرات گاف نواری تقریباً مستقل از افزایش قطر می باشد.

جدول ۱۲-۳: گاف نواری نانولوله های دوجداره خالص دسته صندلی GaN و موقعیت تراز فرمی آنها

نوع گاف نواری	گاف نواری (eV)	موقعیت تراز فرمی (eV)	نانولوله دوجداره دسته صندلی
غیرمستقیم	۱/۰۷۶	-۴/۶۰۶۴	$(9,9)@ (4,4)$
غیرمستقیم	۱/۳۲۲	-۴/۵۲	$(10,10)@ (4,4)$
غیرمستقیم	۱/۳۴۵	-۴/۵۲۴	$(11,11)@ (4,4)$
غیرمستقیم	۱/۳۹	-۴/۴۷۳	$(12,12)@ (4,4)$
غیرمستقیم	۱/۳۹	-۴/۴۴۳	$(13,13)@ (4,4)$
غیرمستقیم	۱/۳۶۷	-۴/۴۰۶۲	$(14,14)@ (4,4)$
غیرمستقیم	۱/۴۳۴	-۴/۳۸۵	$(15,15)@ (4,4)$
نوع گاف نواری	گاف نواری (eV)	موقعیت تراز فرمی (eV)	نانولوله دوجداره دسته صندلی
غیرمستقیم	۱/۱۶۵	-۴/۵۷۲	$(10,10)@ (5,5)$
غیرمستقیم	۱/۳۹	-۴/۴۲۶	$(11,11)@ (5,5)$
غیرمستقیم	۱/۴۳۴	-۴/۴۳۶	$(12,12)@ (5,5)$
غیرمستقیم	۱/۴۵۶	-۴/۴۰۷	$(13,13)@ (5,5)$
غیرمستقیم	۱/۴۵۷	-۴/۳۶۵	$(14,14)@ (5,5)$
غیرمستقیم	۱/۴۵۷	-۴/۳۴۵	$(15,15)@ (5,5)$

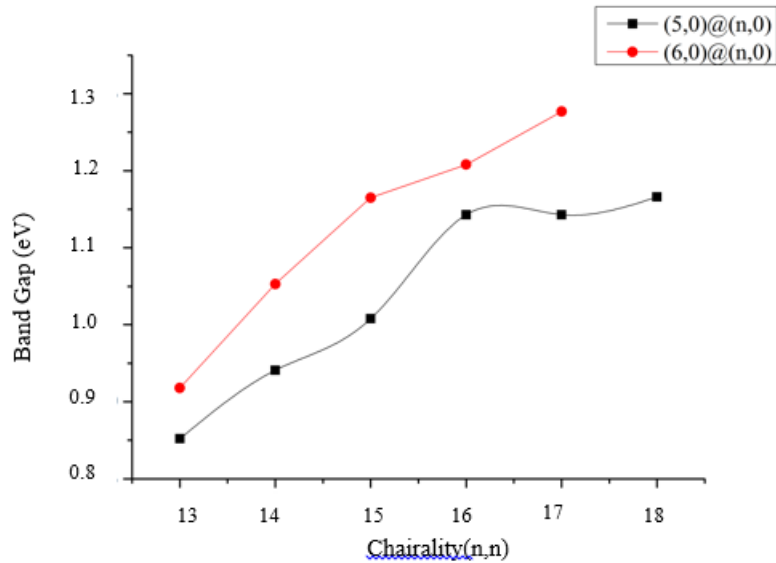


شکل ۳-۱۸: نمودار تغییرات گاف نواری برحسب کایلاریته نانولوله‌های دوجداره دسته صندلی خالص GaN

جدول ۳-۱۳ حاکی از آن است که تغییرات گاف نواری نانولوله‌های دوجداره‌ی زیگزاگ GaN برای ساختارهای  $(n,0)@(5,0)$  و  $(n,0)@(6,0)$  در حدود  $1\text{ eV}$  می‌باشد و تمامی ساختارها دارای گاف نواری مستقیم می‌باشند. همچنین در این ساختارها همانند نانولوله‌های دسته صندلی تغییرات گاف نواری در قطرهای بزرگ تقریباً مستقل از افزایش قطر می‌باشد.

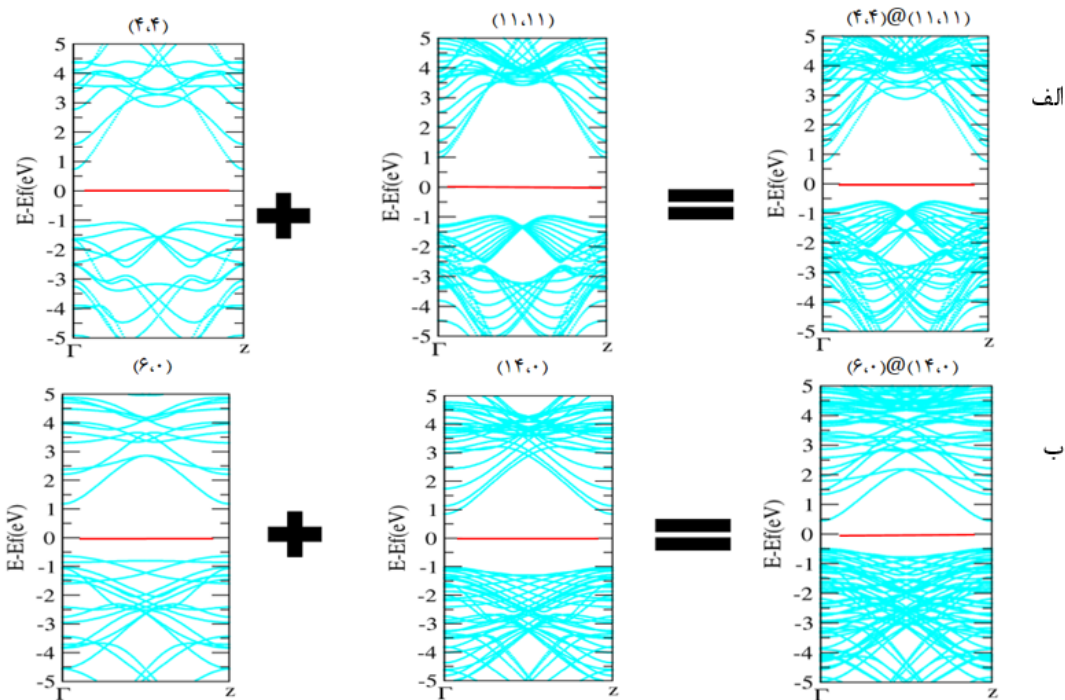
جدول ۳-۱۳: گاف نواری نانولوله‌های دوجداره خالص زیگزاگ GaN و موقعیت تراز فرمی آنها

نوع گاف نواری	گاف نواری (eV)	موقعیت تراز فرمی (eV)	نانولوله
مستقیم	۰/۸۵۲	-۴/۷۸۸	$(13,0)@(5,0)$
مستقیم	۰/۹۴۱	-۴/۷۰۶	$(14,0)@(5,0)$
مستقیم	۱/۰۰۸	-۴/۶۳۳	$(15,0)@(5,0)$
مستقیم	۱/۱۴۳	-۴/۵۶۷	$(16,0)@(5,0)$
مستقیم	۱/۱۴۳	-۴/۵۲۹	$(17,0)@(5,0)$
نوع گاف نواری	گاف نواری (eV)	موقعیت تراز فرمی (eV)	نانولوله
مستقیم	۰/۹۱۸	-۴/۷۱۳	$(14,0)@(6,0)$
مستقیم	۱/۰۵۳	-۴/۶۱۹	$(15,0)@(6,0)$
مستقیم	۱/۱۶۵	-۴/۵۵۱	$(16,0)@(6,0)$
مستقیم	۱/۲۰۸	-۴/۴۶	$(17,0)@(6,0)$
مستقیم	۱/۲۷۷	-۴/۴۴۳	$(18,0)@(6,0)$



شکل ۳-۱۹: نمودار تغییرات گاف نواری برحسب کایلاریته نانولوله‌های دوجداره زیگزگ خالص GaN

در نانولوله‌های خالص GaN گاف نواری برای ساختارهای دوجداره کمتر از هر یک از ساختارهای تک‌جداره تشکیل دهنده آن می‌باشد. شکل ۳-۲۰ تغییرات گاف نواری نانولوله‌ها برای ساختارهای (۱۱،۱۱)@(۴،۴) و (۱۴،۰)@(۶،۰) را به عنوان یک نمونه از نانولوله‌های دوجداره دسته‌بندی و زیگزگ GaN با تفکیک نانولوله‌های تک‌جداره سازنده‌ی آنها نشان می‌دهد، گاف نواری محاسبه شده برای ساختارهای تک‌جداره دسته‌بندی (۴،۴) و (۱۱،۱۱) به ترتیب برابر  $1/852 \text{ eV}$  و  $1/994 \text{ eV}$  می‌باشد که حاکی از افزایش گاف نواری نانولوله‌ها با افزایش قطر آنها است، همچنین گاف نواری محاسبه شده برای مزدوج آنها یعنی نانولوله دوجداره (۱۱،۱۱)@(۴،۴) برابر  $1/345 \text{ eV}$  می‌باشد که نشان می‌دهد گاف نواری با ترکیب دو ساختار تک‌جداره کاهش می‌یابد که ناشی از برهمکنش‌های درون-جداری نانولوله‌های دوجداره می‌باشد. در واقع ساختار نواری نانولوله‌های دوجداره ترکیب نوارهای انرژی ساختارهای تک‌جداره تشکیل دهنده آنها می‌باشد. نتایج بدست آمده از این بخش با نتایج حاصل از مقالات قبلی تطابق خوبی دارد [۶۱،۶۲].



شکل ۳-۲۰: تغییرات ساختار نواری نانولوله‌ها از تک جداره به دوجداره (الف) دسته‌صندلی  $(11,11) @ (4,4)$  و (ب) زیگزاگ

$(6,0) @ (14,0)$

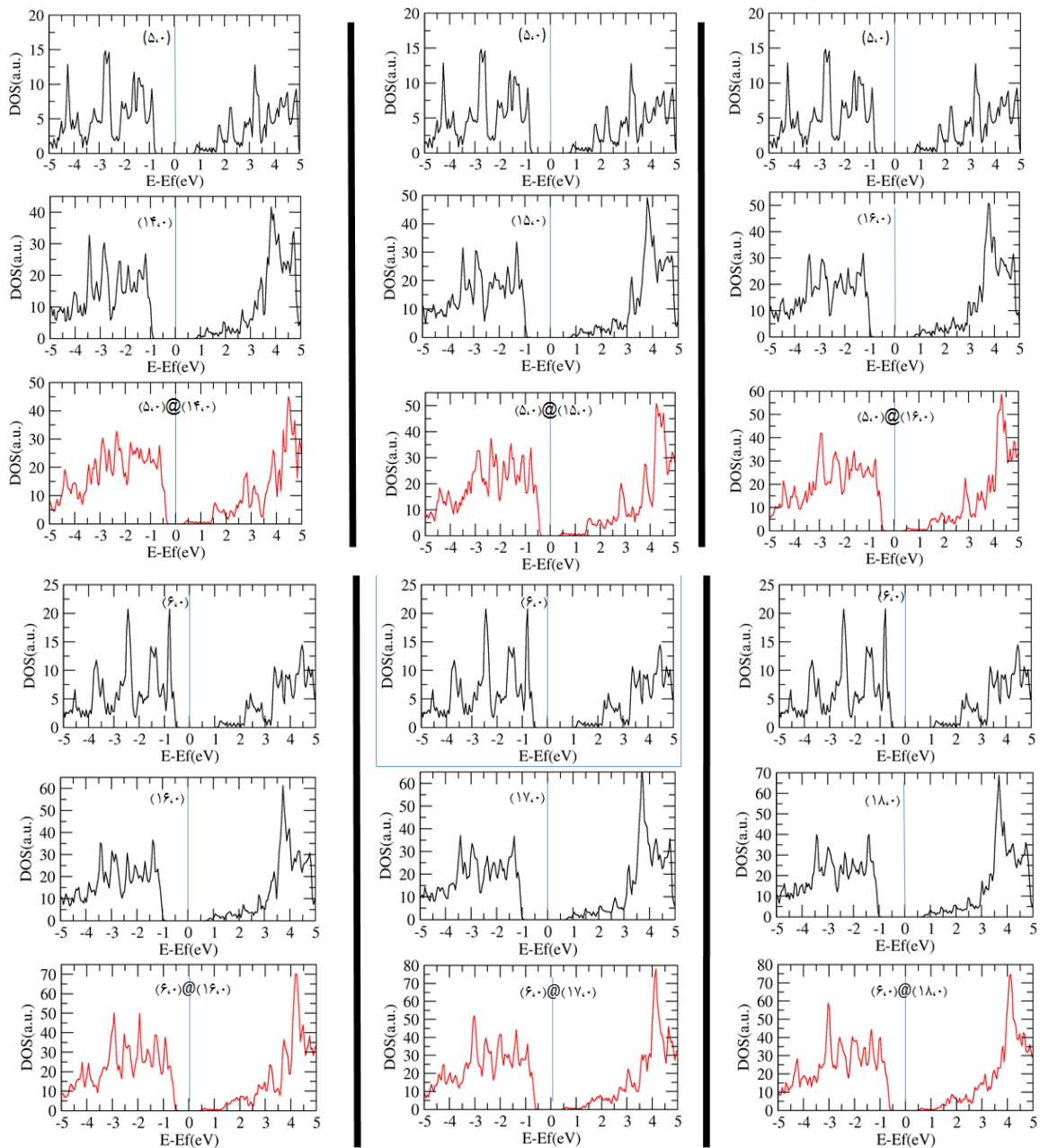
### ۳-۵-۲ محاسبه چگالی حالت‌های کلی (DOS) و جزئی (PDOS)

چگالی حالت‌های کلی یک سیستم، تعداد حالات الکترونی در دسترس در واحد حجم در واحد انرژی را می‌دهد که با استفاده از آن، چگونگی توزیع حالات الکترونها در نوار ظرفیت و رسانش مشخص می‌شود. یک DOS بالا در یک نوار انرژی به معنی بالا بودن تعداد حالات برای اشغال شدن است و اگر با DOS صفر مواجه شویم، بدین معناست که هیچ حالتی در نوار انرژی مورد نظر برای اشغال وجود ندارد. در فلزات (رساناها) چگالی حالت برای ترازهای مجاز در نوار رسانش به طور جزئی پر است ولی در نیمه فلزات به طور جزئی خالی است و با چگالی حالت ترازهای بالاتر همپوشانی دارند. در عایقها و نیمرساناها، چگالی حالت‌های مجاز نوار ظرفیت و رسانش با انرژی گاف از هم جدا شده‌اند و تفاوت بین عایق و نیمرسانا در گاف انرژی آنهاست به طوریکه گاف انرژی نیمرساناها کوچکتر از عایقهاست. چگالی حالتها در اطراف تراز فرمی اهمیت ویژه‌ای دارد چرا که بسیاری از خواص ساختار از جمله رسانش

الکتريکی به آنها وابسته است. چگالی حالتهاي غيرصفر زیرتراز فرمی مربوط به نوار ظرفیت می باشند که در دمای صفرمطلق كاملا پر و اشغال شده اند و چگالی حالتهاي غيرصفر بالای تراز فرمی مربوط به نوار رسانش می باشند که در دمای صفرمطلق ( $T = 0$ ) كاملا خالی و اشغال نشده می باشند. موقعیت تراز فرمی در همه نمودارها دارای سطح انرژی صفر می باشد که با خط چین عمودی نشان داده شده است و بازه‌ی انرژی برای رسم چگالی حالتها بين  $-5\text{eV}$  و  $+5\text{eV}$  در نظر گرفته شده است. با بررسی چگالی حالتهاي کلی اتمها و مقایسه آن با چگالی حالت کلی ترکیب می توان به نقش اتمها در شکل گیری نوارهاي انرژی (نوار ظرفیت و رسانش) پی برد و همچنین از روی چگالی حالتهاي جزئی اتمها می توان سهم اوربیتالی آنها در شکل گیری نوارهاي انرژی اتمها را مشخص نمود. بسیاری از خواص ساختار از جمله رسانش الکتريکی به چگالی حالتهاي اطراف تراز فرمی وابسته اند. در شکل ۳-۲۱ و ۳-۲۲ به بررسی چگالی حالتهاي کلی شش ساختار از نانولوله‌هاي دوجداره خالص دسته صندلی و شش ساختار از نانولوله‌هاي دوجداره خالص زیگزاگ GaN پرداخته شده است. همانطور که در نمودارها مشاهده می شود با افزایش قطر نانولوله‌هاي تک جداره گاف نواری آنها نیز افزایش می یابد و گاف نواری نانولوله‌ی دوجداره مرکب از آنها از گاف نواری تک تک آنها کوچکتر است [۶۱].





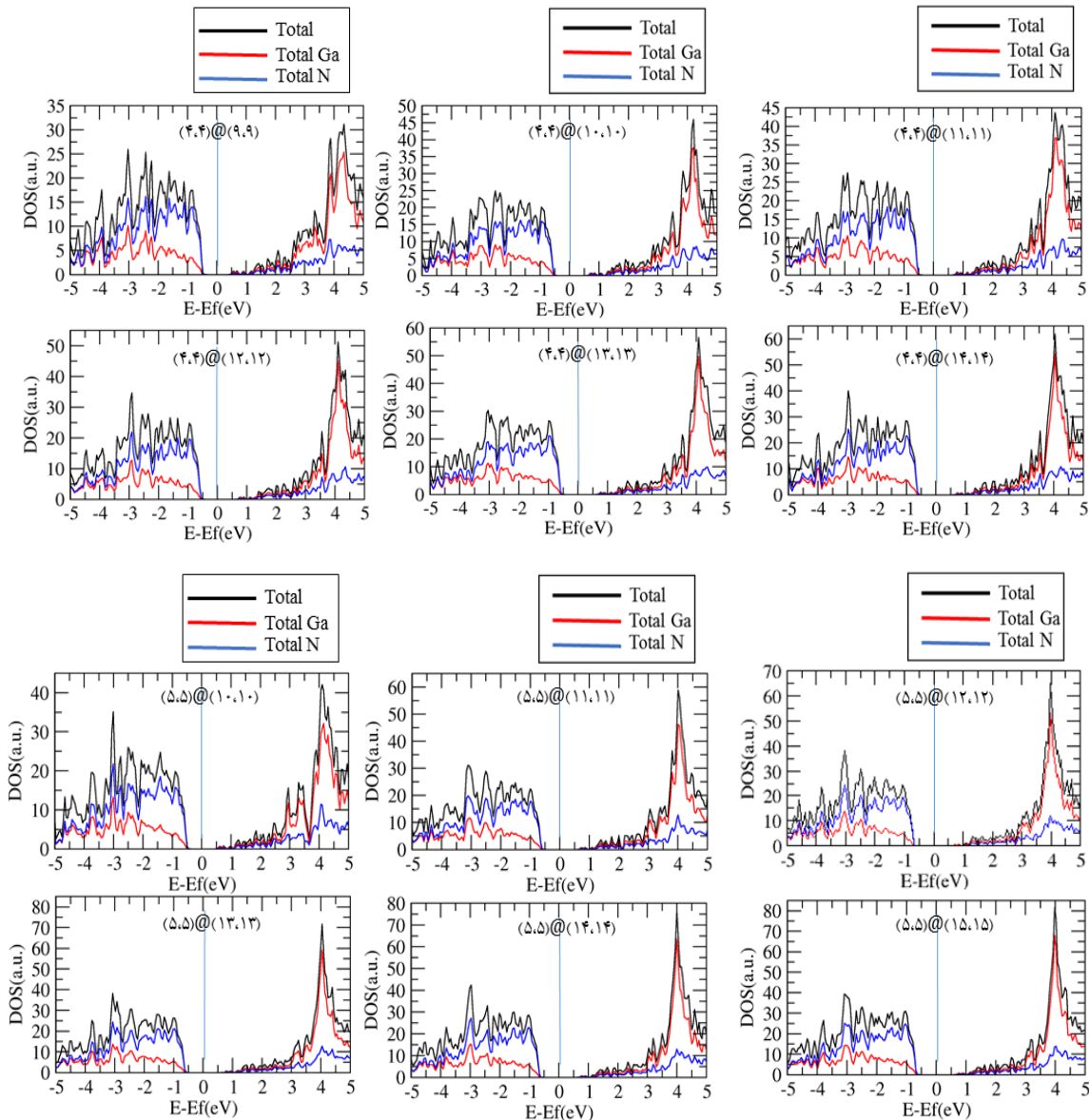


شکل ۳-۲۲: چگالی حالت های کلی (DOS) نانولوله های تک جداره و دوجداره زیگزاگ خالص GaN

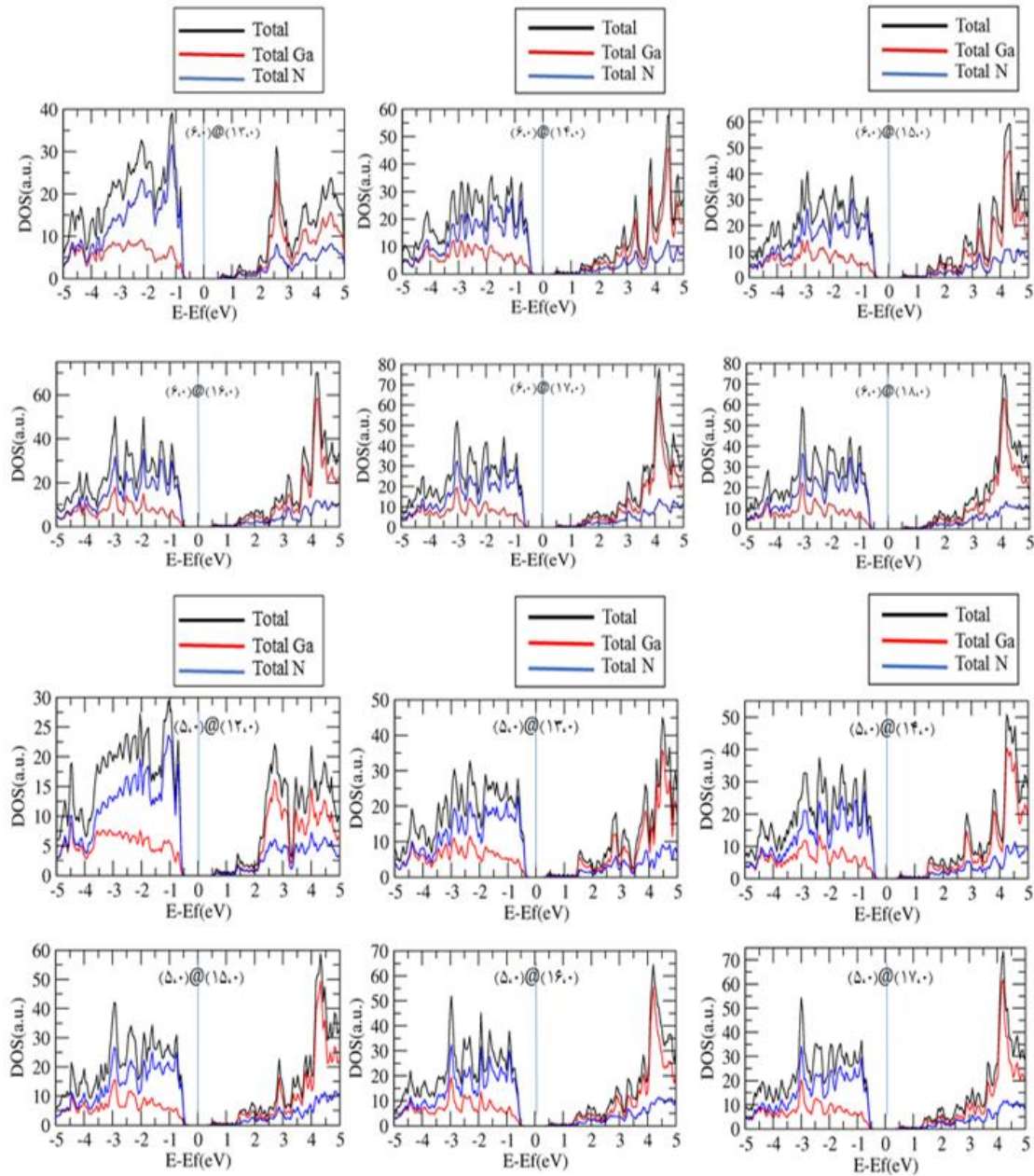
با استفاده از چگالی کلی هر اتم در یک ترکیب می توان فهمید که هر یک از اتم ها به چه اندازه در شکل گیری نوارهای انرژی سهیم هستند. در دو شکل ۳-۲۳ و ۳-۲۴ چگالی حالت های تفکیکی برای

هر یک از اتم‌های Ga و N در نوارهای ظرفیت و رسانش برای نانولوله‌های دوجداره GaN نشان داده شده است و چگالی حالت‌های ایجاد شده در دو نوار ناشی از هیبریداسیون داخلی بین اتم‌های Ga و N است.

هرچند هر دو نوع اتم در دو نوار، سهمی خاص در ایجاد چگالی حالات دارند اما مطابق با نمودارها، برای تمامی ساختارهای دسته‌سندلی و زیگزاگ در نوار رسانش سهم اتم Ga در ایجاد چگالی حالت‌های کلی بیشتر از اتم N است و در نقطه مقابل، سهم اتم N در شکل‌گیری نوار ظرفیت بیشتر از اتم Ga می‌باشد.



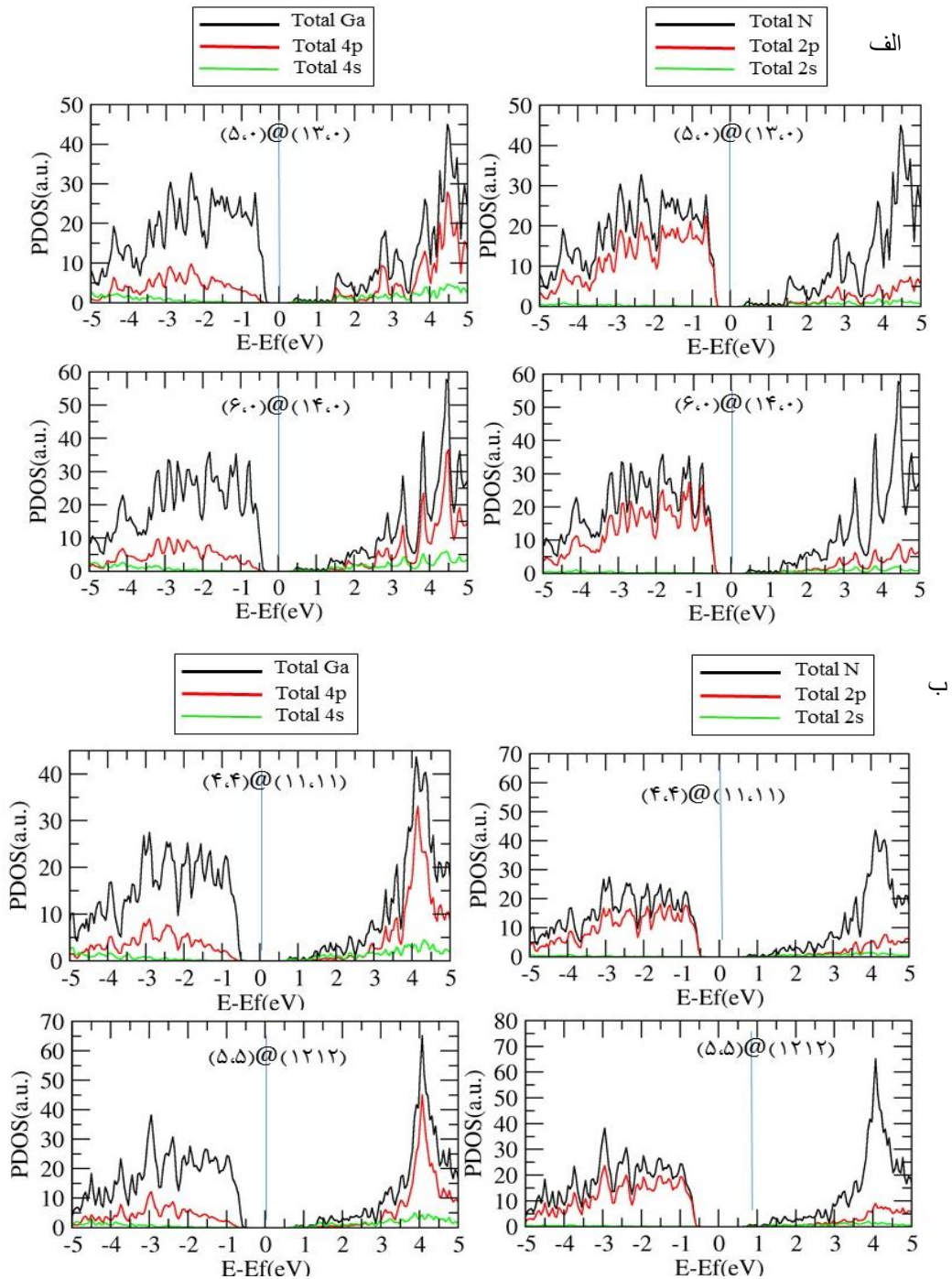
شکل ۳-۲۳: نمودار چگالی حالت‌های کلی (DOS) نانولوله‌های دوجداره‌ی دسته‌ی صندلی خالص GaN



شکل ۳-۲۴: نمودار چگالی حالت‌های کلی (DOS) نانولوله‌های دوجداره‌ی زیگزگ خالص GaN

برای مشخص‌تر شدن سهم اوربیتالی هر یک از اتم‌ها در شکل‌گیری چگالی حالات ایجاد شده در نوارها نیاز به رسم چگالی حالت‌های جزئی آنها داریم. در شکل ۳-۲۵ چگالی حالات جزئی برای دو اتم Ga و N رسم شده است، که قسمت الف مربوط به نانولوله‌های خالص  $(5,0)@(13,0)$  و

(۴,۴)@(۱۱,۱۱) از نوع زیگزاگ و قسمت ب مربوط به نانولوله‌های خالص (۶,۰)@(۱۳,۰) و (۵,۵)@(۱۲,۱۲) از نوع دسته‌صندلی می‌باشد.



شکل ۳-۲۵: نمودار چگالی حالت‌های جزئی اتم‌های Ga و N در نانولوله‌های خالص الف: زیگزاگ، ب: دسته‌صندلی

صندلی

همان‌طور که در نمودارها مشاهده می‌شود، بیشترین سهم در چگالی حالت‌ها در نوار ظرفیت مربوط به اوربیتال ۲p اتم N و سپس اوربیتال ۴p اتم Ga و اندکی اوربیتال‌های ۲s اتم N و ۴s اتم Ga و در نوار رسانش بیشترین سهم در چگالی حالت‌ها مربوط به اوربیتال ۴p اتم Ga و ۲p اتم N می‌باشد. به طور کلی حالت‌های اطراف تراز فرمی در هر دو نوار ناشی از هیبریداسیون اوربیتالی بین Ga-۴p و N-۲p می‌باشند. مطابق با شکل نقش اوربیتال‌های ۴s اتم Ga و ۲s اتم N در هر دو نوار، بسیار اندک می‌باشد و می‌توان نتیجه گرفت که این حالت‌ها در ناحیه مغزی توزیع شده‌اند.

### ۳-۶ بررسی خواص ساختاری و الکترونی نانولوله‌های GaN آلایش یافته با اتم آلومینیوم Al

کنترل و تغییر خواص شیمیایی یا فیزیکی در کاربرد نانولوله‌ها دارای اهمیت بسیاری می‌باشد. بدین منظور ناخالص سازی نانولوله‌ها با عناصر شیمیایی، شیوه‌ای آسان و کاربردی در این موضوع می‌باشد. در این میان ناخالص سازی (آلایش) با عناصر الکترون دهنده یا پذیرنده می‌تواند، خصوصیات فیزیکی جالبی برای ما ایجاد کند. همچنین جذب شیمیایی اتم فلئور (F) روی نانولوله‌های SiC تک جداره توسط نظریه تابعی چگالی (DFT) با استفاده از تقریب GGA بررسی شده است [۶۲]. ناخالص سازی به عنوان راهی برای رفع نقوص ساختاری، شیمیایی یا فیزیکی به جهت کاربردی‌تر کردن نانوساختارها در نظر گرفته شده است. ما نیز قصد داریم در این بخش با آلایش نانولوله‌های دوجداره‌ی خالص دسته‌سندلی و زیگزاک گالیوم نیتراید (GaN) تغییرات شکل ظاهری نانولوله‌ها به لحاظ حفظ فرم لوله‌های هم‌محور خود و پایداری و خواص الکترونی آنها را مورد بررسی قرار می‌دهیم. نانولوله‌های مورد بررسی در این قسمت در هر دو نوع نانو لوله‌های دسته‌سندلی و زیگزاک به جهت مقایسه بهتر، دارای شرایط مشابه در حالت خالص می‌باشند و در تمام آنها جایگزینی یک اتم آلومینیوم (Al) در جایگاه اتم گالیوم (Ga) با شرایط مشابه اتمی یک بار در لوله داخلی و بار دیگر در لوله بیرونی هر یک از نانولوله‌های دوجداره صورت گرفته است. به جهت افزایش دقت محاسباتی نمونه‌های مورد بررسی در این بخش، پارامترهای ورودی مناسب را مطابق با جدول ۳-۱۴ تعیین نموده‌ایم.

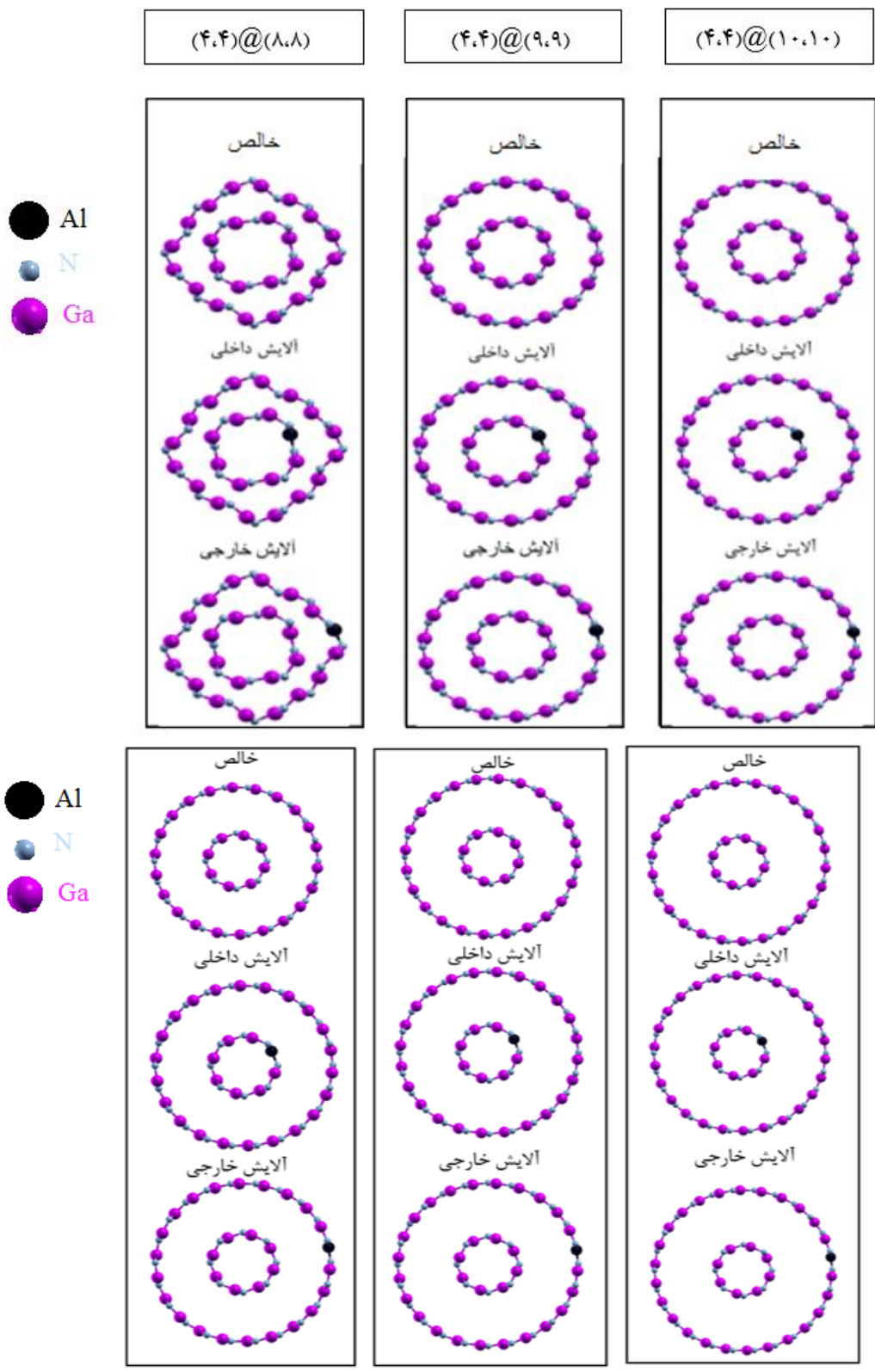
جدول ۳-۱۴: پارامترهای ورودی جهت محاسبات

تقریب کد	شبه پتانسیل	همگرایی نیرو	$<0.04 \text{ eV/\AA}$
تابعی همبستگی - تبدالی	GGA(PBE)	مجموعه پایه ها	دوگانه قطبیده (DZP)
روش دینامیک مولکولی (MD)	شیب همیوگ (CG)	آرایش لایه ظرفیت Ga $4s^2$	$4p^1$
انرژی قطع	500 RY	آرایش لایه ظرفیت اتم N	$2s^2 2p^3$
بردار شبکه بندی فضای K	$1 \times 1 \times 39$	آرایش لایه ظرفیت اتم Al	$3s^2 3p^3$

### ۳-۶-۱ پارامترهای ساختاری نانولوله‌های دو جداره دسته‌صندلی GaN آرایش یافته با اتم

#### آلومینیوم (Al)

برای بررسی تغییرات ناشی از آرایش نانولوله‌ی GaN با اتم آلومینیوم، در این بخش پنج ساختار دو جداره دسته‌صندلی  $(4,4)@ (9,9)$ ،  $(4,4)@ (10,10)$ ،  $(4,4)@ (11,11)$ ،  $(4,4)@ (12,12)$  و  $(4,4)@ (13,13)$  از گروه  $(4,4)@ (n,n)$  مورد آرایش با اتم Al قرار گرفته‌اند. شکل ۳-۲۶ نمایی شماتیک از ساختارهای مورد بررسی را نشان می‌دهد.



شکل ۳-۲۵: نانولوله‌های دوجداره دسته‌سندلی بهینه شده آرایش یافته با اتم آلومینیوم در جداره داخلی و خارجی

برای تعیین پارامترهای ساختاری انجام شده، محاسبات در این قسمت روی یک سلول واحد از نانولوله‌های دوجداره آلایش یافته  $(۹,۹)@ (۴,۴)$  شامل ۵۲ اتم (۲۶ اتم Ga و ۲۶ اتم N) با غلظت ۳/۸۴ درصد و نانولوله  $(۱۰,۱۰)@ (۴,۴)$  شامل ۵۶ اتم (۲۸ اتم Ga و ۲۸ اتم N) با غلظت ۳/۵۷ درصد و نانولوله  $(۱۱,۱۱)@ (۴,۴)$  شامل ۶۰ اتم (۳۰ اتم Ga و ۳۰ اتم N) با غلظت ۳/۳۳ درصد و نانولوله  $(۱۲,۱۲)@ (۴,۴)$  شامل ۶۴ اتم (۳۲ اتم Ga و ۳۲ اتم N) با غلظت ۳/۱۲ درصد و همچنین ساختار  $(۱۳,۱۳)@ (۴,۴)$  شامل ۶۸ اتم (۳۴ اتم Ga و ۳۴ اتم N) با غلظت ۲/۹۴ درصد انجام گرفته است. نتایج حاصل از محاسبات در جدول ۳-۱۵ جمع آوری شده‌اند.

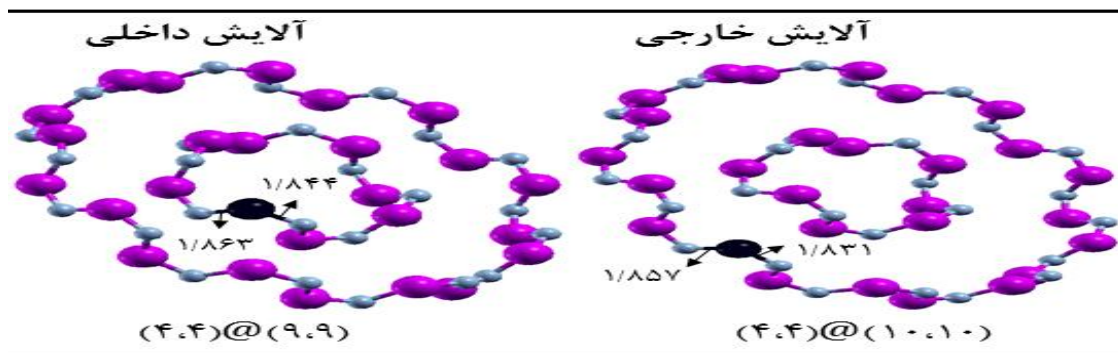
جدول ۳-۱۵: پارامترهای ساختاری بهینه شده نانولوله‌های دوجداره دسته‌بندی آلایش یافته GaN

نانولوله دوجداره دسته‌بندی	تعداد اتم	درصد آلایش	ثابت شبکه C (Å)			فاصله درون‌جداره (Å)		
			خالص	آلایش داخلی	آلایش خارجی	خالص	آلایش داخلی	آلایش خارجی
$(۹,۹)@ (۴,۴)$	۵۲	۳/۸۴	۳/۳۱۸	۳/۳۱۰	۳/۳۱۴	۴/۶۸۴	۴/۶۸۸	۴/۶۰۲
$(۱۰,۱۰)@ (۴,۴)$	۵۶	۳/۵۷	۳/۳۱۲	۳/۳۱۲	۳/۳۱۱	۵/۶۰۴	۵/۶۱۶	۵/۵۶۴
$(۱۱,۱۱)@ (۴,۴)$	۶۰	۳/۳۳	۳/۳۱۲	۳/۳۱۲	۳/۳۱۱	۶/۵۳۵	۶/۵۵۲	۶/۵۱۴
$(۱۲,۱۲)@ (۴,۴)$	۶۴	۳/۱۲	۳/۳۱۲	۳/۳۱۱	۳/۳۱۱	۷/۴۵۹	۷/۴۸۷	۷/۴۴۵
$(۱۳,۱۳)@ (۴,۴)$	۶۸	۲/۹۴	۳/۳۱۲	۳/۳۱۲	۳/۳۱۱	۸/۳۸۱	۸/۴۰۷	۸/۳۶۹

نتایج جدول ۳-۱۵ نشان می‌دهد پارامتر ثابت شبکه نانولوله‌ها در حالت آلایش یافته هم برای آلایش داخلی و هم برای آلایش خارجی روند کاهشی محسوسی نسبت به حالت خالص دارد به طوری که بیشینه کاهش در نانولوله  $(۹,۹) @ (۴,۴)$  و به مقدار  $۰/۰۰۴ \text{ \AA}$  می‌باشد اما آلایش در لوله‌های خارجی منجر به کاهش فواصل درون‌جداره نسبت به حالت خالص شده است. فاصله درون‌جداره ساختارها با ایجاد آلایش درون لوله داخلی نسبت به حالت خالص نانولوله، افزایش پیدا کرده است و این با نتایج حاصله از مقاله [۶۳] مطابقت دارد. بیشترین میزان افزایش فاصله درون‌جداره برای ساختار  $(۱۳,۱۳)@ (۴,۴)$  در حدود  $۸/۴۰۷ \text{ \AA}$  و به هنگام آلایش در لوله داخلی می‌باشد.



در شکل زیر طول پیوند تعادلی بین اتم‌های Al و Ga اطراف آن در برخی ساختارهای دوجداره دسته صندلی پایدار پس از واهلش، نشان داده شده است که مطابق با آن و با توجه به شکل زیر که در ساختارهای دسته صندلی هراتم نیتروژن با دو اتم گالیوم مجاور خود پیوند برقرار می‌کند و برعکس، در این حالت هر اتم آلومینیوم (Al) جایگزین با اتم گالیوم با دو اتم N مجاور خود پیوندهای تقریباً هم طولی را صورت داده و محاسبات نشان می‌دهد، طول پیوند تعادلی Ga - N در ساختارهای پایدار آرایش یافته حدود  $1/8 \text{ \AA}$  می‌باشد که در مقایسه با طول پیوند تعادلی Ga-N در ساختارهای پایدار خالص که حدود  $1/79 \text{ \AA}$  بود تغییر محسوسی را نشان نمی‌دهد که مطابق با نتایج [۵۸] می‌باشد. در ساختارهای خالص هر اتم N با دو اتم Ga اطراف خود پیوند برقرار می‌کند اما در ساختار آرایش یافته اتم Al جایگزین اتم Ga شده است. مطابق با شکل طول پیوند تعادلی Al-N1 در حدود  $1/86 \text{ \AA}$  که این میزان برای Al-N2 برابر  $1/84 \text{ \AA}$  می‌باشد که این روند در سایر ساختارها، هم برای



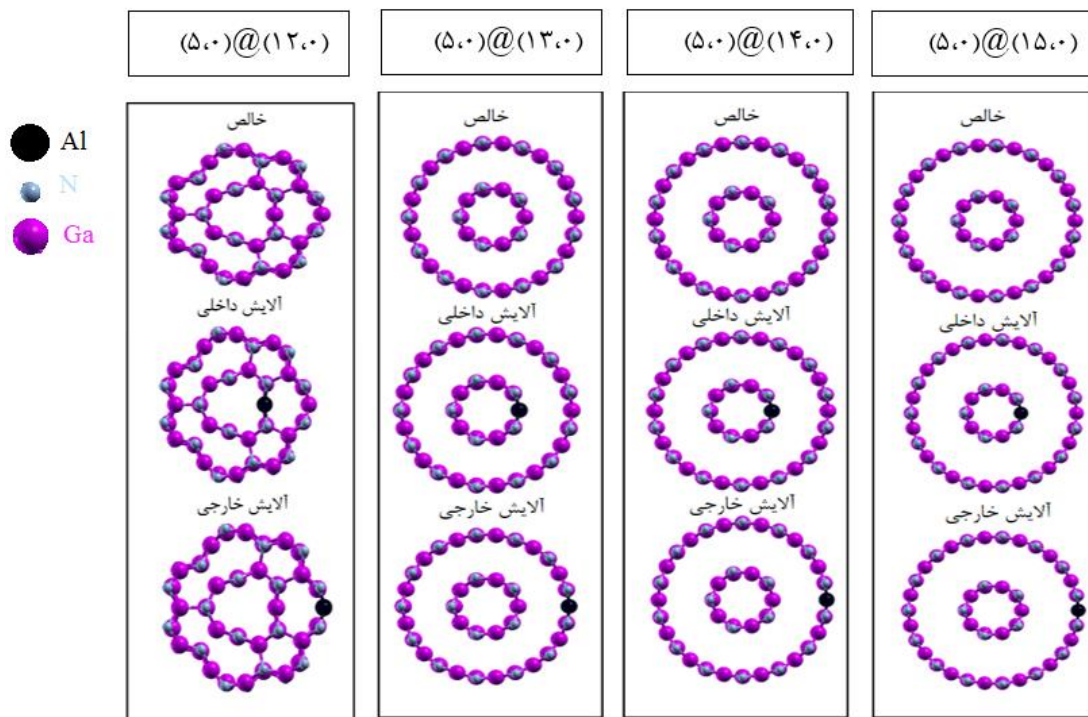
آرایش در لوله داخلی و هم برای آرایش در لوله خارجی نیز تکرار شده است.

شکل ۳-۲۷: طول پیوند تعادلی بین اتم‌های N و Al در نانولوله‌های دوجداره GaN دسته صندلی پس از آرایش

### ۳-۶-۲ پارامترهای ساختاری نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ GaN آرایش یافته با اتم Al

برای نانولوله‌های زیگزاگ چهار ساختار دو جداره  $(5,0)@(12,0)$ ،  $(5,0)@(13,0)$ ،  $(5,0)@(14,0)$  و  $(5,0)@(15,0)$  از دسته  $(5,0)@(n,0)$  مورد آرایش با اتم Al قرار گرفته است. مطابق با شکل ۳-۲۷ ساختار دوجداره  $(5,0)@(12,0)$ ، که در حالت خالص ناپایدار بود پس از آرایش

با اتم آلومینیوم نیز ناپایدار ماندند و لوله‌های داخلی و خارجی نانولوله از شکل لوله‌ای خود را حفظ نکرد. دیگر ساختارهای دوجداره بدون ایجاد پیوند لوله داخلی و خارجی و حفظ شکل لوله‌ای خود، پایدار ماندند. همچنین بررسی سایر ساختارها با قطرهای بزرگتر نشان از پایداری آنها داشت.

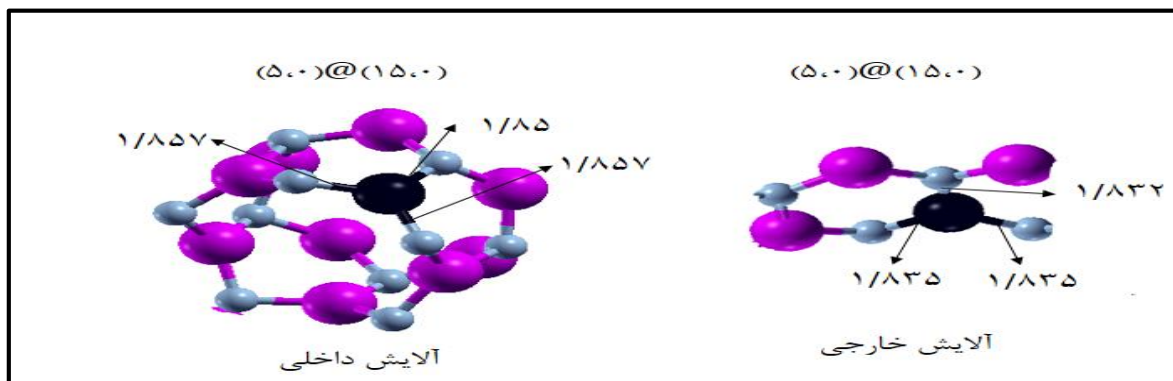


شکل ۳-۲۸: نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ بهینه شده آرایش یافته با اتم آلومینیوم در لوله داخلی و خارجی

برای تعیین پارامترهای ساختاری، محاسبات بر روی نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ GaN آرایش یافته با اتم آلومینیوم Al,  $(5,0)@(12,0)$  شامل ۶۸ اتم (۳۴ اتم Ga و ۳۴ اتم N) با غلظت آرایش ۲/۹۴ درصد و نانولوله  $(5,0)@(13,0)$  شامل ۷۲ اتم (۳۶ اتم Ga و ۳۶ اتم N) با غلظت آرایش ۲/۷۷ درصد و نانولوله  $(5,0)@(14,0)$  شامل ۷۶ اتم (۳۸ اتم Ga و ۳۸ اتم N) با غلظت آرایش ۲/۶۳ درصد و همچنین ساختار  $(5,0)@(15,0)$  شامل ۸۰ اتم (۴۰ اتم Ga و ۴۰ اتم N) با غلظت آرایش ۲/۵ انجام شده و نتایج در جدول ۳-۱۶ گردآوری شده است.

جدول ۳-۱۶: پارامترهای ساختاری بهینه شده نانولوله‌های دوجداره دسته صندلی آرایش یافته GaN

نانولوله دوجداره زیگزاگ	تعداد اتم	درصد آرایش	ثابت شبکه C (Å)			فاصله درون جداری (Å)		
			خالص	آرایش داخلی	آرایش خارجی	خالص	آرایش داخلی	آرایش خارجی
(۵,۰)@(۱۲,۰)	۶۸	۲/۹۴	-	-	-	-	-	-
(۵,۰)@(۱۳,۰)	۷۲	۲/۷۷	۵/۶۹۹	۵/۶۹۲	۵/۶۹۰	۴/۲۰۷	۴/۲۳۲	۴/۲۱۲
(۵,۰)@(۱۴,۰)	۷۶	۲/۶۳	۵/۷۰۳	۵/۷۰۱	۵/۶۹۶	۴/۷۴۶	۴/۷۹۶	۴/۷۵۳
(۵,۰)@(۱۵,۰)	۸۰	۲/۵	۵/۷۰۹	۵/۷۰۳	۵/۶۹۸	۵/۲۸۵	۵/۳۰۹	۵/۲۹۵



شکل ۳-۲۹: طول پیوند تعادلی بین اتم‌های Al و N در نانولوله‌های دوجداره GaN زیگزاگ پس از آرایش

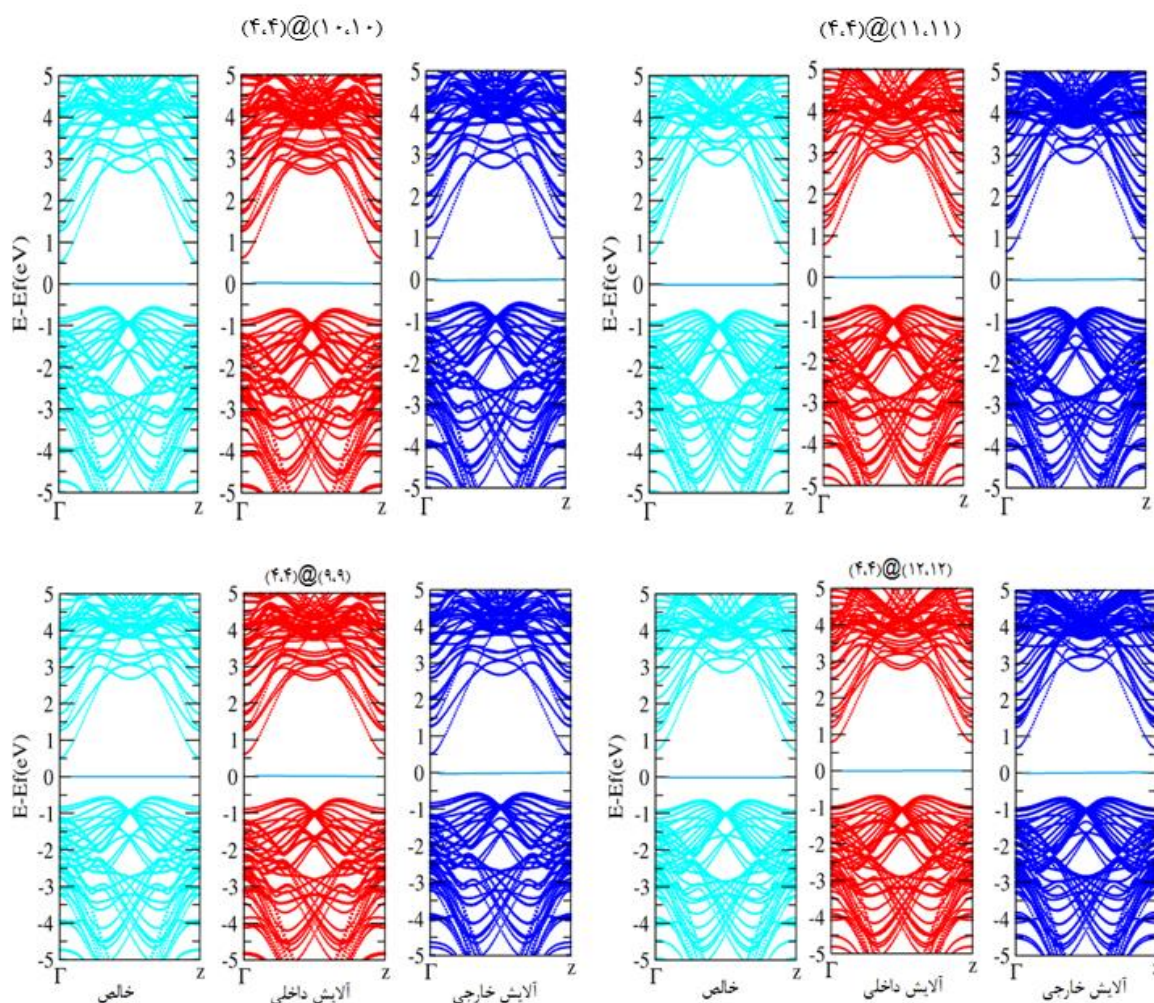
شکل ۳-۲۹ طول پیوند تعادلی بین اتم‌های Ga و N اطرافش را در نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ GaN پس از آرایش نشان می‌دهد. با توجه به شکل هر اتم Al با سه اتم N اطراف خود پیوند برقرار کرده است که طول پیوند  $N_1 - Al$  و  $N_2 - Al$  تقریباً یکسان و طول پیوند  $N_3 - Al$  کمتر از آنها می‌باشد. مقایسه ساختارهای آرایش یافته با ساختارهای خالص نشان می‌دهد که طول پیوند تعادلی در ساختارهای آرایش یافته، هم در جدار داخلی و هم در جدار خارجی نسبت به حالت خالص اندکی کاهش یافته است.

### ۳-۶-۳ بررسی خواص الکترونی نانولوله‌های دوجداره دسته صندلی GaN آلایش یافته با اتم

Al

#### ۱-۳-۶-۳ ساختار نواری نانولوله‌های دوجداره دسته صندلی GaN آلایش یافته

در این بخش ساختار نواری نانولوله‌های دوجداره دسته صندلی GaN آلایش یافته با اتم Al بررسی شده است. در شکل ۳-۳۰ ساختار نواری دو نانولوله خالص،  $(4,4)@(9,9)$ ،  $(4,4)@(10,10)$ ،  $(4,4)@(11,11)$ ،  $(4,4)@(12,12)$  از دسته  $(4,4)@(n,n)$  به همراه ساختار آلایش یافته در لوله داخلی و خارجی آنها رسم شده است. مطابق با شکل ساختارهای خالص که در ابتدا نیمه‌رسانا هستند پس از آلایش نیز نیمه رسانا باقی می‌مانند.



شکل ۳-۳۰: ساختار نواری نانولوله‌های دوجداره دسته صندلی خالص و آلایش یافته با اتم Al

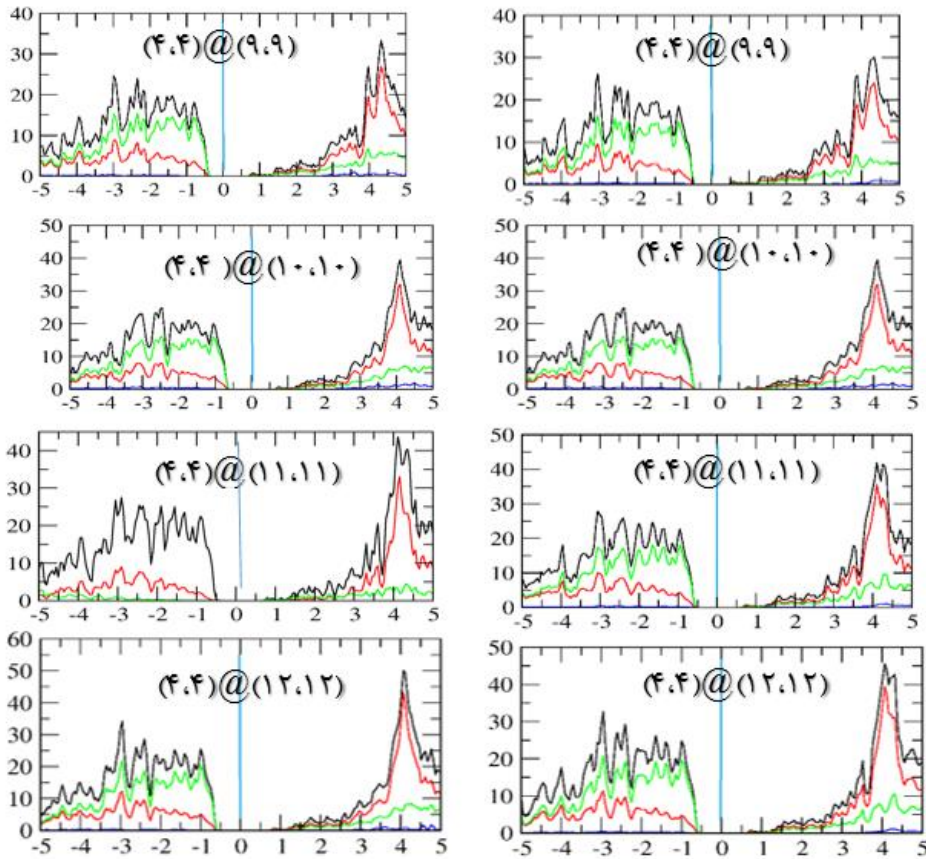
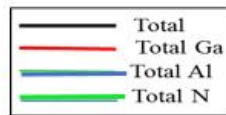
در جدول ۳-۱۷ موقعیت تراز فرمی و تغییرات گاف نواری نانولوله‌های دوجداره دسته صندلی GaN خالص و آلایش یافته با اتم Al گردآوری شده است.

جدول ۳-۱۷: گاف نواری و موقعیت تراز فرمی نانولوله‌های دوجداره دسته صندلی آلایش یافته

نانولوله دوجداره دسته صندلی	موقعیت تراز فرمی (eV)			گاف نواری (eV)		
	خالص	آلایش داخلی	آلایش خارجی	خالص	آلایش داخلی	آلایش خارجی
(۹.۹)@(۴.۴)	-۴.۶۰۶	-۴/۵۵۷	-۴/۶۰۴	۱,۰۷۶	۱/۱۱۵	۱/۰۴۵
(۱۰.۱۰)@(۴.۴)	-۴.۵۲۰	-۴/۴۴۰	-۴/۴۱۹	۱,۳۲۲	۱/۳۸۹	۱/۳۶۰
(۱۱.۱۱)@(۴.۴)	-۴.۵۷۲	-۴/۴۵۳	-۴/۴۷۱	۱,۱۶۵	۱/۲۳۰	۱/۲۵۵
(۱۲.۱۲)@(۴.۴)	-۴.۴۲۶	-۴/۴۳۱	-۴/۴۳۳	۱,۳۹۰	۱/۴۲۹	۱/۳۲۵

### ۳-۶-۳ چگالی حالت های نانولوله‌های دوجداره دسته صندلی GaN آلایش یافته

در شکل ۳-۳۱ چگالی حالت های تفکیکی اتم های Al, N و Ga در نانولوله های دوجداره دسته صندلی آلایش یافته، هم در لوله داخلی و هم در لوله خارجی، برای ساختارهای (۹.۹)@(۴.۴)، (۱۰.۱۰)@(۴.۴)، (۱۰.۱۰)@(۵.۵) و (۱۱.۱۱)@(۵.۵) رسم شده است. قسمت الف شکل ۳-۳۱ مربوط به آلایش در لوله خارجی ساختارها می باشد. که نشان می دهد در نوار رسانش، سهم اتم های Ga بیشتر از اتم های N و Al، و در نوار ظرفیت سهم اتم های N بیشتر از اتم های Ga و Al می باشد. در قسمت ب که مربوط به آلایش در لوله داخلی ساختارها است این روند نیز تکرار شده و نشان می دهد سهم اتمهای Ga در نوار رسانش و اتم های N در نوار ظرفیت بیشتر از سایر اتم ها می باشد. چگالی حالت های کل ساختارها، ناشی از هیبریداسیون اوربیتالی بین اتم های Ga و N می باشد و سهم اتم Al به عنوان یک اتم میهمان در شکل گیری چگالی حالت ها بسیار اندک بوده.



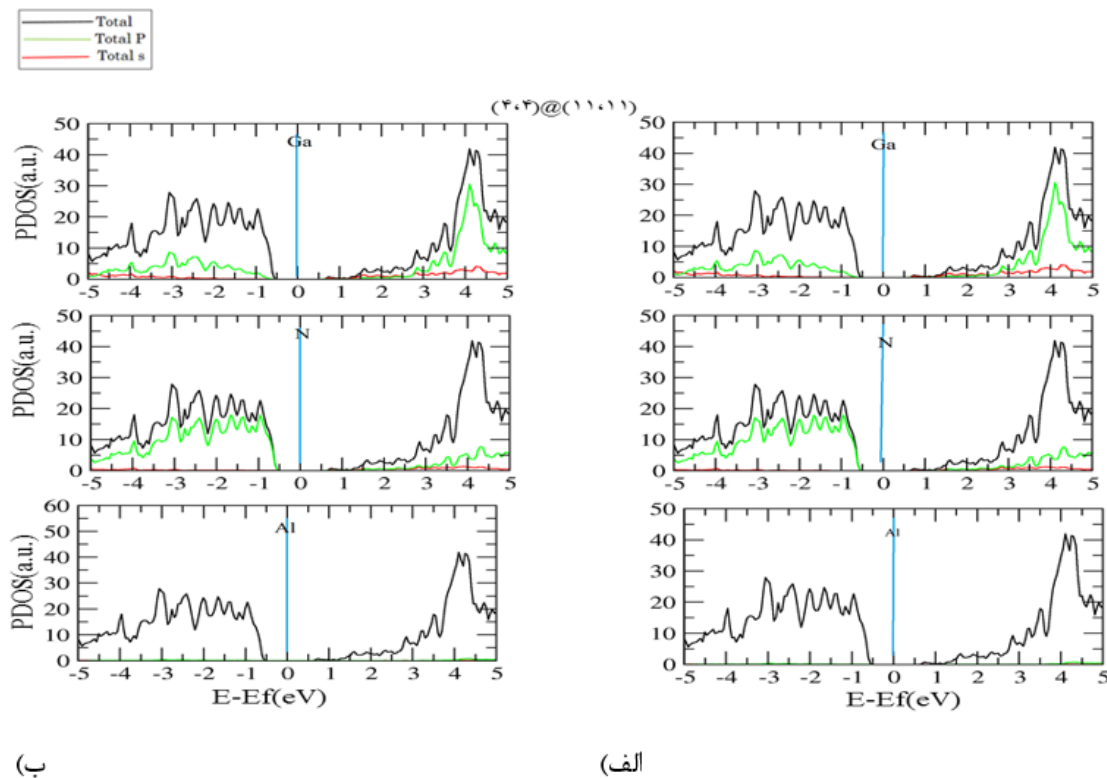
(ب)

(الف)

شکل ۳-۳۱: نمودار چگالی حالتها در نانولوله‌های دوجداره دسته صندلی GaN آرایش یافته الف) آرایش خارجی ب) آرایش داخلی

در شکل‌های ۳-۳۲ چگالی حالت‌های جزئی اوربیتالی اتم‌های Ga، N و Al در نانولوله‌های دوجداره دسته صندلی آرایش یافته  $(4,4)@(11,11)$  رسم شده است. قسمت الف مربوط به آرایش خارجی و قسمت ب مربوط به آرایش داخلی ساختارها می‌باشد که نشان می‌دهد، هم برای آرایش در لوله داخلی و هم آرایش در لوله خارجی بیشترین سهم در شکل گیری چگالی حالت‌ها در نوار ظرفیت، مربوط به اوربیتال 2p اتم N و سپس 4p اتم Ga می‌باشد. اوربیتال‌های 4s اتم Ga و 2s اتم N سهم اندکی در شکل گیری چگالی حالت‌ها در نوار ظرفیت دارند که سهم اتم Ga از اتم N بیشتر می‌باشد. مطابق

شکل، اوربیتال‌های اتم Al در تشکیل چگالی حالت های نوار ظرفیت نقش بسیار اندکی ایفا می‌کند بطوریکه فقط اوربیتال 3p اتم Al تا حدی قابل محاسبه در چگالی حالت ها می‌باشد و اوربیتال 2s اتم Al نقش قابل محاسبه‌ای ندارد. مطابق با شکل، بیشترین سهم در تشکیل چگالی حالت های جزئی در نوار رسانش مربوط به اوربیتال های 4p اتم Ga و سپس 2p اتم N می‌باشد و اوربیتال های 3s و 3p اتم Al در شکل گیری چگالی حالت های جزئی در نوار رسانش نقشی ندارند .



۳-۳: نمودار چگالی حالت‌های جزئی اتم‌های Ga و N و Al در نانولوله‌های آلایش یافته (۹،۹)@(۴،۴) الف: آلایش خارجی ب: آلایش داخلی

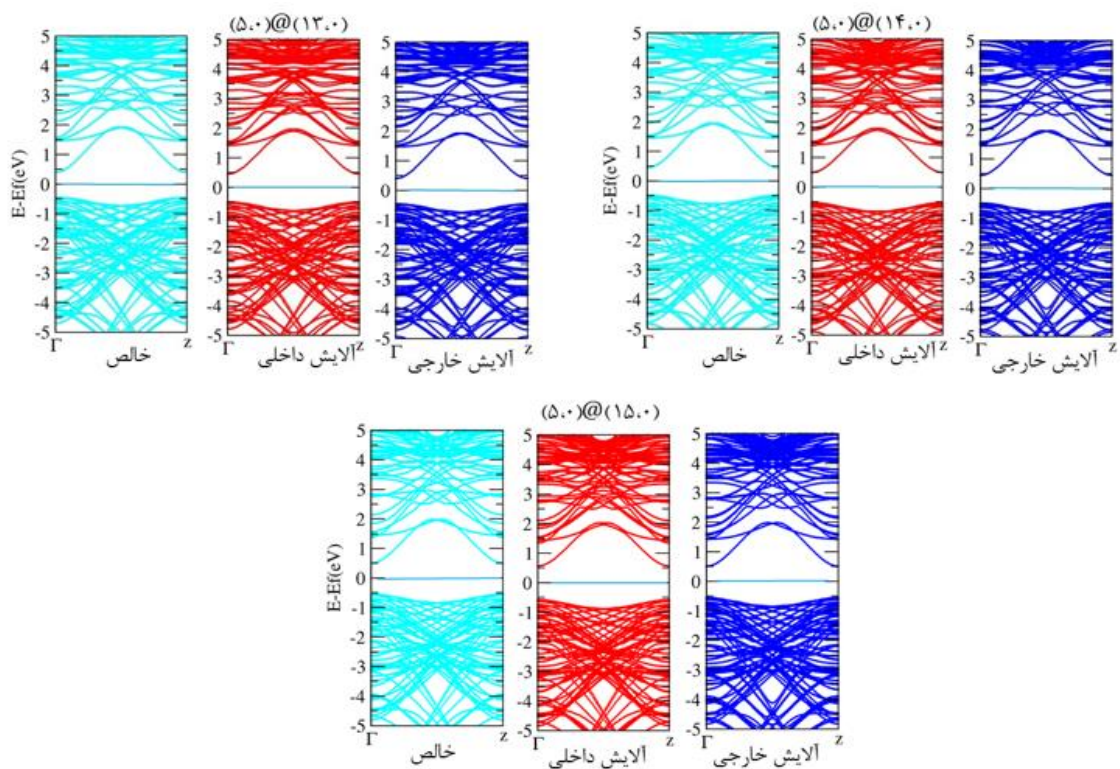
۳-۶-۴ بررسی خواص الکترونی نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ GaN آلایش یافته با اتم Al

۳-۶-۴-۱ ساختار نواری نانولوله‌های دوجداره GaN آلایش یافته

در این قسمت خواص الکترونی نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ GaN آلایش یافته با اتم Al بررسی شده است. در شکل ۳-۳۳ ساختار نواری نانولوله‌های خالص به همراه نانولوله‌های آلایش یافته رسم شده است. مطابق با شکل ساختارهای خالص که در ابتدا نیمه رسانا هستند پس از آلایش نیز همین خاصیت را حفظ می‌کنند.

در جدول ۳-۱۸ موقعیت تراز فرمی و تغییرات گاف نواری نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ خالص و آلایش یافته GaN گردآوری شده است که نشان می‌دهد نانولوله‌های ما پس از آلایش در جداره داخلی و خارجی تاثیری در رسانایی آن نداشته و فقط گاف نواری را تغییر داده است.

شکل ۳-۳۳: ساختار نواری نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ خالص و آلایش یافته

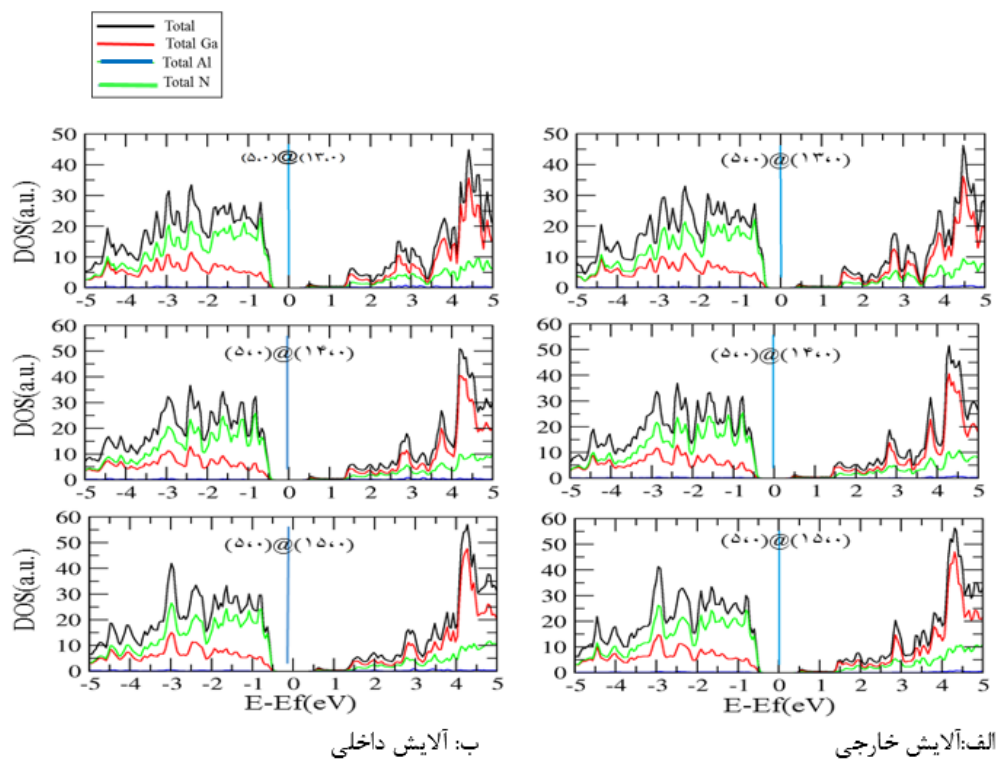




جدول ۳-۱۸: گاف نواری و موقیعت تراز فرمی نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ آلایش یافته

نانولوله دوجداره دسته صندلی	موقیعت تراز فرمی (eV)			گاف نواری (eV)		
	خالص	آلایش داخلی	آلایش خارجی	خالص	آلایش داخلی	آلایش خارجی
(۵۰)@(۱۲۰)	-۴/۷۸۸	-۴/۴۷۷	-۴/۶۰۵	-	-	-
(۵۰)@(۱۳۰)	-۴/۶۳۳	-۴/۷۳۶	-۴/۷۸۸	۰/۸۵۲	۰/۸۷۱	۰/۸۳۴
(۵۰)@(۱۴۰)	-۴/۷۰۶	-۴/۶۶۰	-۴/۷۰۴	۰/۹۴۱	۱/۰۰۸	۰/۹۷۵
(۵۰)@(۱۵۰)	-۴/۶۳۳	-۴/۵۹۷	-۴/۶۲۶	۱/۰۰۸	۱/۰۰۸	۱/۰۷۵
(۵۰)@(۱۶۰)	-۴/۵۶۷	-۴/۴۵۲	-۴/۵۷۱	۱/۰۰۸	۱/۰۸۵	۱/۰۷۱
(۵۰)@(۱۷۰)	-۴/۵۲۹	-۴/۴۱۲	-۴/۵۳۲	۱/۰۸۶	۱/۰۹۱	۱/۰۸۳

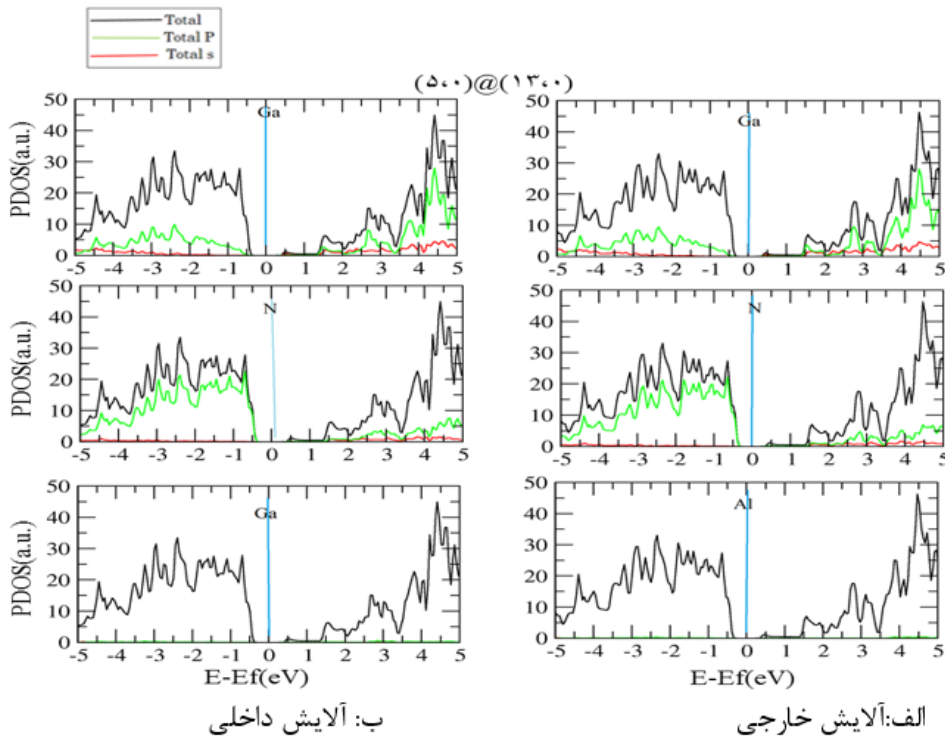
### ۲-۳-۶-۴ چگالی حالت‌های نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ GaN آلایش یافته



شکل ۳-۳۴: نمودار چگالی حالت‌ها در نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ GaN آلایش یافته (الف) آلایش خارجی (ب) آلایش داخلی

در شکل ۳-۳۴ چگالی حالت‌های تفکیکی اتم‌های N، Ga و Al در نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ آرایش یافته، هم در لوله داخلی و هم در لوله خارجی، برای ساختارهای (۱۳،۰)@ (۵،۰) رسم شده است. مطابق با قسمت الف شکل ۳-۳۳ که مربوط به آرایش در لوله خارجی ساختارها می‌باشد، در نوار رسانش سهم اتم‌های Ga در شکل‌گیری چگالی حالت‌ها بیشتر از اتم‌های N و Al، و در نوار ظرفیت سهم اتم‌های N بیشتر از اتم‌های Ga و Al می‌باشد. همچنین این روند در قسمت ب که مربوط به آرایش در جداره خارجی ساختارها است نیز تکرار شده و نشان می‌دهد سهم اتم‌های Ga در نوار رسانش و اتم‌های N در نوار ظرفیت بیشتر از سایر اتم‌ها می‌باشد. اتم‌های Ga و N در شکل‌گیری چگالی حالت‌های کل ساختارها، بیشترین سهم را دارند و سهم اتم Al بسیار اندک است.

در شکل ۳-۳۵ چگالی حالت‌های جزئی اتم‌های Ga، N و Al در نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ آرایش یافته (۱۳،۰)@ (۵،۰) رسم شده است. مطابق با شکل (۳-۳۵) هم برای آرایش در لوله داخلی و هم لوله خارجی، مجموع اوربیتال‌های ۴p اتم Ga و ۲p اتم N به ترتیب بیشترین سهم را در شکل‌گیری چگالی حالت‌ها در نوار رسانش دارند و سهم اوربیتال‌های ۴s اتم Ga و ۲s اتم N بسیار کم است. اوربیتال‌های اتم آلومینیوم سهم ناچیزی در شکل‌گیری چگالی حالت‌ها هم در نوار ظرفیت و هم در نوار رسانش ایفا می‌کنند.



شکل ۳-۳۵: نمودار چگالی حالت‌های جزئی اتم‌های Ga و N و Al در نانولوله‌های آرایش یافته الف: آرایش داخلی ب: آرایش خارجی

### خارجی

## ۳-۶-۵ بررسی پایداری نانولوله های GaN آرایش یافته با اتم آلومینیوم Al

### ۳-۶-۵-۱ پایداری نانولوله های دوجداره دسته صندلی آرایش یافته با اتم آلومینیوم Al

در این قسمت نانولوله‌های دوجداره‌ی آرایش یافته دسته صندلی  $(n,n)@(4,4)$  با  $n=9-12$  و  $(n,n)@(5,5)$  با  $n=13-17$  (۱۶ ساختار دوجداره) بررسی شده است.

در ساختار نانولوله‌های دوجداره به دلیل متفاوت بودن تعداد اتم‌های نانو لوله داخلی با نانو لوله خارجی و نیز اختلاف در الکترونگاتیوی اتم‌های Ga، N و Al که باعث ایجاد یک سطح غیر مسطح (موجدار) در محیط نانو لوله‌ها می‌شوند و پایداری تمام ساختارهای دو جداره یکسان نمی‌باشد. برای انتخاب یک

نانو لوله ایده آل دوجداره از حیث پایداری ساختار، باید ضمن حفظ شکل نانو لوله (داخلی و خارجی)، انرژی تشکیل ( $\Delta E$ ) کمتر نسبت به دیگر ساختارها باشد.

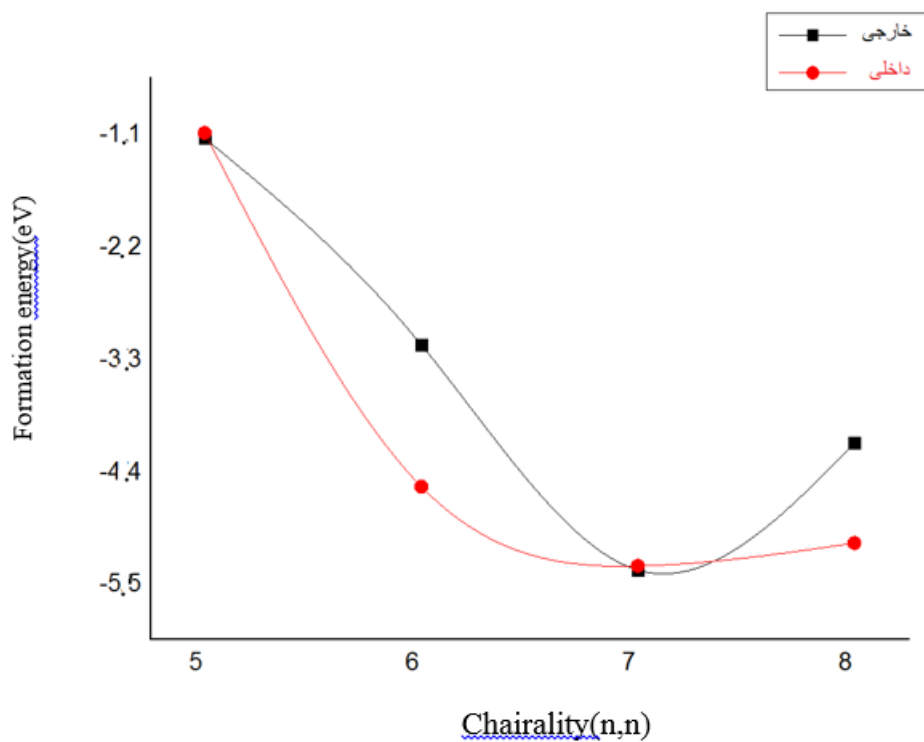
$$\Delta E = E(\text{doped DWNT}) - E(\text{pure DWNT}) - E(\text{Al}) + E(\text{Ga})$$

طبق تعریف ما انرژی تشکیل باید منفی و کوچکتر باشد تا یک DWNT، پایدارترین نانولوله دوجداره محسوب شود. نانولوله های مورد بررسی در این بخش، نانولوله های دوجداره خالص آرمچیر ( $n-$ )  $(n)@(4,4)$  که  $n=9-12$  و  $(n-n)@(5,5)$  با  $n=13-17$  می باشند.

جدول ۳-۱۹: ساختارهای پایدار و ناپایدار نانولوله های دوجداره زیگزاگ GaN

نانو لوله	تعداد اتم	فاصله درون جداره	انرژی تشکیل (eV)		وضعیت
			آلایش داخلی	آلایش خارجی	
$(9,9)@(4,4)$	۵۲	۴/۵	-۱/۰۹۵	-۱/۰۴۳	پایدار
$(10,10)@(4,4)$	۵۶	۵/۶	-۳/۱۱۸	-۴/۵۰۴	پایدار
$(11,11)@(4,4)$	۶۰	۶/۴	-۵/۳۲۱	-۵/۲۸۱	پایدارترین
$(12,12)@(4,4)$	۶۴	۷/۴	-۴/۰۷۸	-۵/۰۵۶	پایدار

پس نتیجه میگیریم که نانو لوله های دو جداره آلایش یافته دسته صندلی GaN با اختلاف کایرالیته ۷ از لحاظ پایداری مناسب ترین ساختارها هستند که تفاوت محسوسی با حالت خالص نداشته و مطلوب ترین فاصله درون جداره همانند حالت خالص  $6/4 \text{ \AA}$  است.



شکل ۳-۳۶: نمودار تغییرات انرژی تشکیل بر حسب اختلاف کایرالیته نانولوله‌های دوجداره GaN آلایش یافته با  $Al_m$

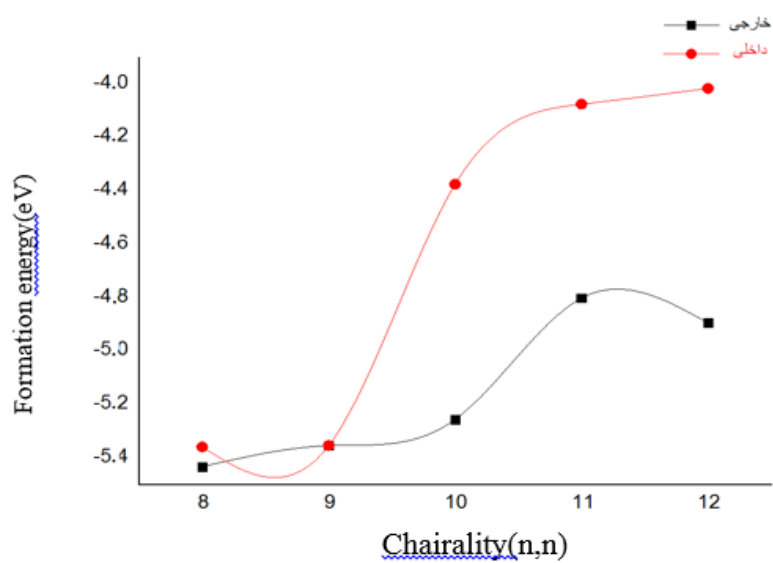
### ۳-۶-۵-۱ پایداری نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ آلایش یافته با $Al_m$ آلومینیوم

در این قسمت پایداری نانولوله‌های دوجداره آلایش یافته زیگزاگ را مورد بررسی قرار می‌دهیم. پایدارترین نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ با اختلاف کایرالیته  $n-m=8$  می‌باشند.

نانو لوله	تعداد اتم	فاصله درون جداری (Å)	انرژی تشکیل (eV)		وضعیت
			آلایش داخلی	آلایش خارجی	
(۵,۰)@(۱۳,۰)	۷۲	۴/۲	-۵/۳۵۸	-۵/۴۳۲	پایدارترین
(۵,۰)@(۱۴,۰)	۷۶	۴/۷	-۵/۳۵۳	-۵/۳۵۳	پایدار
(۵,۰)@(۱۵,۰)	۸۰	۵/۲	-۴/۳۷۵	-۵/۲۵۵	پایدار
(۵,۰)@(۱۶,۰)	۸۴	۵/۸	-۴/۰۷۵	-۴/۸۰۱	پایدار
(۵,۰)@(۱۷,۰)	۸۸	۶/۴	-۴/۰۱۶	-۴/۸۹۴	پایدار

جدول ۳-۲۰: ساختارهای پایدار و ناپایدار نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ GaN

با توجه به جدول بالا نتیجه میگیریم که نانو لوله های دو جداره آلایش یافته زیگزاگ GaN با اختلاف کایرالیته ۸ از لحاظ پایداری مناسب ترین ساختارها هستند که تفاوت محسوسی با حالت خالص نداشته و مطلوب ترین فاصله درون جداري همانند حالت خالص  $4/2 \text{ \AA}$  است.



شکل ۳- ۳۷: نمودار تغییرات انرژی تشکیل بر حسب اختلاف کایرالیته نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ GaN آرایش

یافته GaN با  $Al_{10}$

## نتیجه گیری

در این پژوهش پایداری و خواص الکترونی نانولوله‌های دوجداره خالص و آلایش یافته GaN مورد بررسی قرار گرفت. در ابتدا پارامترهای انرژی قطع و تعداد نقاط  $k$  در فضای وارون، به منظور افزایش دقت و صحت نتایج و کاهش زمان محاسبات، بهینه سازی شد. پس از بهینه سازی پارامترهای ورودی، برای تعیین میزان پایداری و پایدارترین ساختار، نانولوله‌های دوجداره  $(n,n)@ (4,4)$  با  $n=7-15$  و  $(n,n)$   $(5,5)@$  با  $n=8-15$  از گروه دسته صندلی و همچنین نانولوله‌های دوجداره  $(n,0)@ (5,0)$  با  $n=11-18$  و  $(n,0)@ (6,0)$  با  $n=12-18$  از گروه زیگزاگ مورد واهلش قرار گرفتند. با محاسبه انرژی تشکیل و انرژی پیوندی ساختارها مشاهده شد، که برای نانولوله‌های دسته‌صندلی پایدارترین حالت به ازای فاصله درون‌جداری  $6/3 \text{ \AA}$  و انرژی تشکیل  $8/701 \text{ eV}$  و انرژی پیوندی  $6/24 \text{ eV}$  و برای نانولوله‌های زیگزاگ به ازای فاصله درون‌جداری  $4/2 \text{ \AA}$  و انرژی تشکیل  $1/13 \text{ eV}$  و انرژی پیوندی  $6/2 \text{ eV}$  ایجاد شد و ساختارهایی با فاصله درون‌جداری کمتر از این مقدار به سمت فروپاشی و ناپایداری میل کردند. پایدارترین ساختارها که بیشترین انرژی پیوندی و کمترین انرژی تشکیل را داشتند، در گروه دسته صندلی  $(11,11)@ (4,4)$  و  $(12,12)@ (5,5)$  و در گروه زیگزاگ  $(13,0)@ (5,0)$  و  $(14,0)@ (6,0)$  بودند. مطالعه خواص الکترونی ساختارها نشان داد که تمامی نانولوله‌های تک‌جداره و دوجداره دسته صندلی و زیگزاگ GaN همگی نیمه رسانا بوده و تمام نانولوله‌های تک‌جداره دسته صندلی و دوجداره آن دارای گاف نواری غیر مستقیم می باشد. گاف نواری آنها با افزایش قطر نانولوله‌ها روند افزایشی دارد که در قطرهای بالاتر، روند تغییرات کندتر می‌شود. در تمام ساختارهای مورد بررسی هم برای نمونه دسته‌صندلی و هم زیگزاگ، گاف نواری نانولوله‌های دوجداره کمتر از گاف تک‌تک نانولوله‌های تک‌جداره تشکیل دهنده آن می‌باشد. با بررسی چگالی حالت‌های کلی شش ساختار از نانولوله‌های دوجداره خالص دسته صندلی و شش ساختار از نانولوله‌های دوجداره خالص زیگزاگ GaN نشان داده شد که برای تمامی ساختارهای دسته صندلی و زیگزاگ در نوار رسانش سهم اتم Ga در



ایجاد چگالی حالت‌های کلی بیشتر از اتم N است و در نقطه مقابل، سهم اتم N در شکل‌گیری نوار ظرفیت بیشتر از اتم Ga می‌باشد. در ادامه با بررسی تغییرات ناشی از آرایش نانولوله‌ی GaN با اتم کربن آلومینیوم، سه ساختار دوجداره دسته‌بندی  $(8,8)@ (4,4)$ ،  $(9,9)@ (4,4)$  و  $(10,10)@ (4,4)$  از دسته  $(n-n)@ (4-4)$  و سه ساختار  $(8,8)@ (5,5)$ ،  $(10,10)@ (5,5)$  و  $(11,11)@ (5,5)$  از دسته  $(n,n)@ (5,5)$  مورد آرایش قرار گرفتند. ساختارهای آرایش یافته‌ی  $(8,8)@ (4,4)$  و  $(9,9)@ (5,5)$  با اختلاف کایرالیته  $n-m=4$  که در حالت خالص ناپایدار بودند پس از جایگزین کردن اتم کربن به جای اتم بورون و ایجاد ناخالصی هم در لوله‌ی داخلی و هم در لوله‌ی خارجی نیز ناپایدار ماندند. دیگر ساختارهای مورد بررسی با حفظ شکل لوله‌ای هم محور خود هم در حالت خالص و هم در حالت آرایش یافته، پایداری خود را حفظ نمودند و برای نانولوله‌های زیگزاگ سه ساختار دو جداره  $(13,0)@ (5,0)$ ،  $(14,0)@ (5,0)$  و  $(15,0)@ (5,0)$  از دسته  $(n,0)@ (5,0)$  و سه ساختار  $(13,0)@ (6,0)$ ،  $(14,0)@ (6,0)$  و  $(15,0)@ (6,0)$  از دسته  $(n,0)@ (6,0)$  مورد آرایش قرار گرفتند که ساختار  $(13,0)@ (6,0)$  که در حالت خالص ناپایدار بودند پس از آرایش با اتم کربن نیز ناپایدار ماندند دیگر ساختارها بدون پیوند لوله‌های داخلی و خارجی و حفظ شکل لوله‌ای خود پایدار ماندند. در ادامه با انجام محاسبات پارامتری بر روی یک سلول واحد از نانولوله‌های دوجداره آرایش یافته  $(9,9)@ (4,4)$  با غلظت  $3/84$  درصد، نانولوله  $(10,10)@ (4,4)$  با غلظت  $3/57$  درصد و نانولوله  $(10,10)@ (5,5)$  با غلظت  $3/33$  درصد و همچنین ساختار  $(11,11)@ (5,5)$  با غلظت  $3/12$  درصد، که در تمامی ساختارها یک اتم Al یک بار در لوله داخلی و بار دیگر در لوله خارجی به جای یک اتم Ga جایگزین شده است، نتایج حاکی از آن می‌باشد که پارامتر ثابت شبکه نانولوله‌ها در حالت آرایش یافته هم برای آرایش داخلی و هم برای آرایش خارجی روند افزایشی محسوسی نسبت به حالت خالص دارد و فاصله درون جداری ساختارها با ایجاد آرایش درون لوله داخلی نسبت به حالت نانولوله خالص، کاهش پیدا کرده است که این روند کاهش فاصله درون جداری برای زمانیکه آرایش درون لوله‌ی خارجی ایجاد می‌شود نیز اتفاق افتاده است.

## پیشنهادات برای آینده

- ۱- مطالعه پایداری و خواص الکترونی نانولوله‌های دوجداره GaN با لوله خارجی ثابت و لوله داخلی با قطر متغیر.
- ۲- بررسی خواص اپتیکی و تراپردی نانولوله‌های GaN خالص و آرایش یافته با عناصر واسطه مغناطیسی.
- ۳- مطالعه پایداری و خواص الکترونی نانوسیم‌های GaN خالص و آرایش یافته.
- ۴- مطالعه و پایداری نانو لوله های کایرال و آرایش این نانو ساختارها با عناصر واسطه
- ۵- مطالعه و بررسی خواص اسپینی و الکترونی نانو کمپوزیت های GaN

## منابع

- [1] J. Khanderi., (2005), PhD. thesis, “Group-III Nitrides: Contribution to precursor chemistry, MOCVD, nanostructures and multiscale simulation studies”, Ruhr-University Bochum, Germany
- [2] O. Ambacher, (1998) “Growth and applications of Group III-nitrides”, J. Phys. D: Appl. Phys, 31-pp 2653.
- [3] S. Nakamura, (1997) “blue laser diode: GaN based light emitters and lasers”, MRS Bull, 2, pp 29.
- [4] H. Morkoc, S. Strite, G.B. Gao, M.E. Lin, B. Sverdlov, M. Burns, (1994) “Large-band-gap SiC, III-V nitride, and II-VI ZnSe-based semiconductor device technologies”, J Appl Phys, 76, pp1363.
- [5] R. Quay. (2008), “Gallium Nitride Electronics”, Vol. 96, Springer, Berlin Heidelberg, Germany.
- [6] H. Xia, Q. Xia, A. L. Ruoff, (1993) “High-pressure structure of gallium nitride: Wurtzite-to-rocksalt phase transition”, Phys. Rev. B, 47, pp 12925.
- [7] P. Kung and M. Razegui, (2000) “III-Nitride wide bandgap semiconductors: a survey of the current status and future trends of the material and device technology”, Opto-electronics review, 8, pp 201.
- [8] W. C. Johnson, J. B. Parsons, and M. C. Crew, (1932) “Nitrogen compounds of gallium III-nitride”, J. Phys. Chem, 36, pp 2561.
- [9] S. Bloom, (1971) “Band structures of GaN and AlN”, J. Phys. Chem. Solids, 32, pp 2027.

- [10] S. Bloom, G. Harbeke, E. Meier, and I. B. Ortenburger, (1974) "Band Structure and Reflectivity of GaN", *Phys. Status Solidi B*, 66, pp 161.
- [11] Z. C. Feng, (2006), "III-Nitride Semicouductor Materials", World Scientific, Singapore.
- [12] S. J. Pearton, C. R. Abernathy and F. Ren, (2006) "Gallium Nitride Processing for Electronics, Sensors and Spintronics", Springer, London.
- [13] X. Zhang, P. Kung, A. Saxler, D. Walker and M. Razeghi, (1996) "Observation of room temperature surface-emitting stimulated emission from GaN: Ge by optical pumping", *J. Appl. Phys* 80, pp 6544.
- [14] A. Saxler, P. Kung, X. Zhang, D. Walker, S. M. Ahoujja, W. C. Mitchel, H. R. Vydyanath, and M. Razeghi, (1997) "GaN doped with sulfur", *Materials Science Forum*, 258, pp 1161.
- [15] C. Liu, F. Yun, H. Morkoc, (2005) "Ferromagnetism of ZnO and GaN: a review", *J. Mat. Sci: Materials in Electronics*, 16, pp 555.
- [16] Y.S. Park, (2001) "Wide bandgap III-Nitride semiconductors: opportunities for future optoelectronics", *Opto-Electronics Review*, 9, pp 117.
- [17] Y. Choi, M. Michan, J. L. Johnson, A. Kashefian Naieni, A. Ural, (2012) "Field-emission properties of individual GaN nanowires grown by chemical vapor deposition", *J. Appl. Phys*, 111, pp 044308.
- [18] B. N. Pantha., (2001), M. Sc. thesis, "Epitaxial growth of III-Nitride nanostructures and applications for visible emitters and energy generation", Tribhuvan University
- [19] Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, H. Yan, (2003), "One-Dimensional Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Applications", *Adv. Mater*, 15, pp 353.
- [20] K. J. Klaubunde. (2001), "Nanoscale Materials in Chemistry", Wiley Interscience, USA.
- [21] C. N. R. Rao, A. Müller, A. K. Cheetham. (2004), "The Chemistry of Nanomaterials, Synthesis, Properties and Application", Vol. 1, Wiley-VCH, Germany.
- [22] Y. Huang, X. Duan, Y. Cui, C. M. Lieber, (2002) "Gallium Nitride Nanowire Nanodevices", *Nano Lett*, 2, pp 101.
- [23] J. Goldberger, R. He, Y. Zhang, S. Lee, H. Yan, H. J. Choi, P. Yang, (2003) "Single-crystal gallium nitride nanotubes", *Nature*, 422, pp 599.
- [24] K. Bao, L. Shi, X Liu and et all, (2010) "Synthesis of GaN Nanorods by a Solid-State Reaction", Hindawi Publishing: *Journal of Nanomaterials*, 2010, pp 1.
- [25] S. Y. Bae, H. W. Seo, J. Park, H. Yang, S. A. Song, (2002) "Synthesis and structure of gallium nitride nanobelts", *Chem. Phys. Lett*, 365, pp 525.

- [26] L. Yang, Z. Zhang, R. Huang, G. Zhang, X. An, (2004) "Synthesis of Single Crystalline GaN Nanoribbons on Sapphire (0001) Substrates", *Solid State Commun*, 130, pp 769.
- [27] X. Xiang, C. B. Cao, F. L. Huang, R. T. Lv, H. S. Zhu, (2004) "Synthesis and characterization of crystalline gallium nitride nanoribbon rings", *J. Cryst. Growth*, 263, pp 25.
- [28] H. Li, J. Dai, J. Li, S. Zhang et al, (2010), "Electronic Structures and Magnetic Properties of GaN Sheets and Nanoribbons", *J. Phys. Chem*, 114, pp 11390.
- [29] B. Liu, Y. Bando, C. Tang, G. Shen, D. Golberg and F. Xu, (2006) "Wurtzite-type faceted single-crystalline nanotubes", *Appl. Phys. Lett*, 88, pp 093120.
- [30] Y.P. Song, P.W. Wang, X.H. Zhang, D. P. Yu, (2005) "Ferromagnetic GaMnN nanowires with  $T_c$  above room temperature", *Physica B*, 368, pp 16.
- [31] Q. Wang, Q. Sun, P. Jena, (2005) "Ferromagnetism in Mn doped GaN Nanowires", *Phys. Rev. Lett*, 95, pp 167202.
- [32] L. W. Yin, Y. Bando, Y. C. Zhu, M. S. Li, C. C. Tang, D. Golberg, (2005), "Single-crystalline AlN nanotubes with carbon-layer coatings on the outer and inner surfaces via a multiwalled-carbon-nanotube-template-induced route", *Adv. Mater*, 17, pp 213
- [33] V. H. Crespi, M. L. Cohen, and A. Rubio, (1997) "In Situ Band Gap Engineering of Carbon Nanotubes", *Phys. Rev. Lett*, 79, pp 2093
- [34] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, (1992) "Electronic structure of chiral graphene tubules", *Appl. Phys. Lett*, 60, pp 2204.
- [35] H. S. Jung, Y. J. Hong, Y. Li, J. Cho, Y. J. Kim and G. C. Yi, (2008) "Photocatalysis Using GaN Nanowires", *ACS Nano*, 2, pp 637.
- [36] S. M. Lee, Y. H. Lee, Y. G. Hwang, (1999) "Stability and electronic structure of GaN nanotubes from density-functional calculations", *Phys. Rev. B*, 60, pp 7788.
- [37] Z. Liliental-Weber, Y. Chen, S. Ruvimov, and J. Washburn, (1997) "Formation Mechanism of Nanotubes in GaN", *Phys. Rev. Lett*, 79, pp 2835.
- [38] B. Xu, A. J. Lu, B. C. Pan, and Q. X. Yu, (2005) "Atomic structures and mechanical properties of single-crystal GaN nanotubes", *Phys. Rev. B*, 71, pp 125434.
- [39] B. Xu and B. C. Pan, (2006) "Size-dependent electronic and optical properties of GaN nanotubes studied using LDA calculations", *Phys. Rev. B*, 74, pp 245402.
- [40] Z. Wang, F. Gao, X. Zu, and W. J. Weber. (1971), "One-Dimensional Nanostructures", Vol. 3, Ch.5, Springer, USA.
- [41] G. Zhou and L. Li, (2012) "Phonon thermal conductivity of GaN nanotubes", *J. Appl. Phys*, 112, pp 014317.

- [42] L.B. Shi, H. K. Yuan, (2012) "A study on structure and electronic properties of single-wall GaN nanotubes", *Adv. Mat. Res*, 347, pp 3489.
- [43] J. W. Kang, H. J. Hwang, K. O. Song, W. Y. Choi and K. R. Byun, (2003) "Structures, Nanomechanics, and Disintegration of Single-Walled GaN Nanotubes: Atomistic Simulations", *J. of the Korean Physical Society*, 43, pp 372.
- [44] U.S. Sharma, R. Shah, C. Pathak and M. Sharma, (2012) "Structural and transport properties of SWGaNTs: Theoretical study", *Inter. J. Theo & App Sci*, 4, pp 185.
- [45] B. Chandrasekara, K. A. Narayanankutty, (2012) "Gallium Nitride Nanotube and its Application as Transistors", *Inter. J. of Computer Applications*, 47, pp 888.
- [46] Y. Guo, X. Yan, Y. Yang, (2009) "First-principles study of narrow single-walled GaN nanotubes", *Phys. Lett. A*, 373, pp 367.
- [47] S. Hao, G. Zhou, J. Wu, W. Duan, and B. L. Gu, (2004) "Spin-polarized electron emitter: Mn-doped GaN nanotubes and their arrays", *Phys. Rev. B*, 69, pp 113403.
- [48] M. Yanga, J.J Shi, M. Zhang, (2013) "Electronic structures and optical properties of GaN nanotubes with MgGa– ON co-doping", *Materials Chemistry and Physics*, 138 pp 225.
- [49] C. Hemmingsson, G. Pozina, S. Khromov and B. Monemar, (2011) "Growth of GaN nanotubes by halide vapor phase epitaxy", *Nanotechnology*, 22 pp 085602.
- [50] M. C. Lu, Y. L. Chueh, L. J. Chen, (2005) "Synthesis and Formation Mechanism of Gallium Nitride Nanotubular Structure", *Electrochemical and Solid-State Letters*, 8, pp 153.
- [51] Stability and electronic structure of GaN nanotubes from density-functional calculations (1999) Seung Mi Lee, Yong Gyoo Hwang, Dirk Porezag, Thomas Frauenheim
- [52] S. Sawada and N. Hamada, *Solid State Commun.* 83, 917 1992.
- [53] S. M. Lee et al., *J. Korean Phys. Soc.* 34, S253 ~1999
- [54] Doping Induced Structural Stability and Electronic Properties of GaN Nanotubes A. Srivastava, M. Irfan Khan, N. Tyagi, P. Swaroop Khare. 4 August 2013;
- [55] Computational study of Cr substituted single-walled GaN Nanotubes. S. Shankar Sharma, r. Shah; Nano Materials Lab, Rustamji Institute of Technology, BSF Tekanpur, Gwalior,
- [56] P. D. Rock, A. Naman, P. H. Holloway, S. S. Sun, and R. T. Tuenge , (1995) " Materials Used in Electroluminescent Displays " , <http://www.distec.com/Electro.htm>.
- [57] Kittel, C., *Introduction to Solid State Physics*. University of Pennsylvania Law Review, 2005. 154(3): p. 477.

[58] Liu, H., et al., Structural and electronic properties of fluorinated double-walled boron nitride nanotubes: Effect of interwall interaction. *Physical Review B*, 2007. 75(12): p. 125410.

[59] Jhi, S.-H., et al., Formation and electronic properties of double-walled boron nitride nanotubes. *Solid state communications*, 2005. 134(6): p. 397-402.

[60] Aydin, M., Dependence of geometric and spectroscopic properties of double-walled Gallium nitride nanotubes on interwall distance. *Nanomaterials and Nanotechnology*, 2014. 4(Godište 2014): p. 4-28.

[61] Jhi, S.-H., et al., Formation and electronic properties of double-walled boron nitride nanotubes. *Solid state communications*, 2005. 134(6): p. 397-402.

[62] Jhi, S.-H., et al., Formation and electronic properties of double-walled Gallium nitride nanotubes. *Solid state communications*, 2005. 134(6): p. 397-402.

[63] Jhi, S.-H., et al., Formation and electronic properties of double-walled boron nitride nanotubes. *Solid state communications*, 2005. 134(6): p. 397-402.

## Abstract

Gallium nitride GaN nanotubes have a wide range of applications due to their specific properties, such as high chemical and thermal stability and oxidation resistance. In this study, the structural, electron and stability properties of pure and doped GaN double-walled nanotubes with Al atom are investigated using the density functional theory (DFT) in the generalized gradient approximation (GGA) by SIESTA computational code. The calculations have been done on armchair (4,4)@(n,n) and (5,5)@(n,n) with (n=7-15) and zigzag (5,0)@(n,0) and (6,0)@(n,0) with (n=11-18) pure double-walled GaN nanotubes. The results of the stability study of pure double-walled nanotubes shows that the armchair pure double walled GaN nanotubes with difference chirality 7, (n,n)@(n+7,n+7) and inter-wall space 6.4 Å and the zigzag nanotubes with difference chirality 8, (n,0)@(n+8,0) and inter-wall space 4.2 Å are the most stable structures. Studying the band structure shows that all pure armchair and zigzag nanotubes are semiconductor. Band gap of the single-walled GaN nanotubes have increasing trend with increasing the diameter of the nanotubes and the process of change is slower in the higher diameters. Also the band gap of double-wall GaN nanotubes are less than its constituent single-walled nanotubes.

**Keywords:** double-walled GaN nanotubes, density functional theory (DFT), SIESTA code, bond length, nanotube stability- formation energy





Faculty of Physics and Nuclear Engineering  
M.Sc. Thesis in Solid State Physics

**Study of stability and electronic properties of double-walled Gallium-nitride nanotubes**

By

**Keyghobadi moghaddam , Mohamad reza**

Supervisors

**Dr. Tayebah Movlarooy**

Advisor

**Dr. HessamiPilehrood , Saeid**

February 2017