

مطالعه نظری خواص ساختاری و الکترونی خوشه های کوچک گالیم نیتريد

 $(n=1-10) Ga_nN_n$ و ایزومرهایشانحیدرعلی شفیعی گل^{۱*}، اعظم مرادی

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۴/۰۹/۳۰

تاریخ تصحیح: ۹۴/۰۹/۰۸

تاریخ دریافت: ۹۴/۰۶/۲۹

چکیده

در این مطالعه، خواص ساختاری و الکترونی خوشه های $(n=1-10) Ga_nN_n$ با استفاده از فرمول بندی تابعی چگالی (DFT) و به روش PAW در بسته نرم افزاری VASP مورد بررسی قرار می گیرند. نتایج حاصل از محاسبات نشان می دهد که در ساختارهای پایدارتر خوشه های کوچک، اتم های N تمایل بیشتری به تشکیل پیوند هایی بصورت واحدهای سازنده N_2 و یون آزید N_3^- دارند، در حالی که در خوشه بزرگتر، ساختارهای سه بعدی قفس مانند با پیوندهای Ga-N بیشتر ظاهر می شوند. یک افزایش سریع در انرژی بستگی بر اتم از $n=1$ به $n=2$ به دلیل گذار ساختار از حالت یک بعدی به دو بعدی و افزایش همپوشی های میان اوربیتال های N و Ga، جهت رسیدن به پایداری بیشتر است. این تغییرات برای ایزومرهای اول خوشه های $n > 3$ روندی تقریباً خطی را دنبال می کنند. پرند چگالی بار نشان می دهد که اگر چه پیوند Ga-N دارای خصلت یونی است ولی بطور خیلی جزئی نیز رفتار کووالانسی از خود نشان می دهد. همچنین پایین ترین ترازهای انرژی مربوط به اوربیتال های N-s، ترازهای میانی یک حالت هیبریدی از Ga-s و N-p و ترازهای نزدیک به تراز فرمی مربوط به Ga-p و N-p هستند.

واژگان کلیدی: تابعی چگالی، خوشه، ایزومر اول، انرژی بستگی، ترازهای انرژی.

۱- مقدمه

نیم رساناهای نیتريد III-N نظیر GaN، توجه دانشمندان را در دو بعد نظری و تجربی بخود جلب کرده است. این توجه به دلیل خواص الکترونی منحصر بفردشان مثل گاف نواری پهن و ثابت های دی الکتریک کوچک بوده که کاربردشان را در قطعات اپتیکی طول موج های آبی و ماورای بنفش و الکترونیک دماهای بالا فراهم کرده است. همچنین خواص مکانیکی جالب و شگفت انگیز آنها از قبیل نقطه ذوب بالا، سختی و مدول حجمی بزرگ، آنها را برای پوشش های محافظ مفید ساخته است [۵-۱].

* نویسنده مسئول: استادیار فیزیک ماده چگال، گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران. shafiei@phys.usb.ac.ir

کاهش اندازه ی مواد GaN تا حد نانو، سبب بروز خواص فیزیکی و شیمیایی کاملاً متفاوت در مقایسه با حالت حجمی شده، به گونه ای که زمینه ی ایجاد مسیرهای جدید برای تولید قطعات در کاربردهای نانو تکنولوژی را فراهم آورده است. بروز چنین

خواصی به دلیل افزایش نسبت سطح به حجم نانو ذرات در مقایسه با حالت حجمی شان است. از این رو، مطالعه خواص ساختاری و الکترونی خوشه های GaN می تواند نقش کلیدی در توجیه و تحلیل خواص فیزیکی نانو ذرات GaN ایفا کند [۶]، که در این مقاله به بررسی خوشه های کوچک GaN_n ($n=1-10$) پرداخته شده است.

۲- روش محاسبات

هدف ما در این تحقیق، مطالعه خواص ساختاری و الکترونی خوشه های GaN_n ($n=1-10$) به روش تابعی چگالی^۱ (DFT) و (PAW)^۲ می باشد [۷-۸]. روش تابعی چگالی نظریه ای مهم و پایه ای برای بسیاری از سیستم های بس ذره ای است که به همراه نگرش کوهن-شم منجر به توصیف تک ذره ای از سیستم های بس ذره ای می شود و تاثیر بسزایی در ساده سازی محاسبات دارد [۹]. بهینه سازی ساختارها در بسته نرم افزاری VASP^۳ [۱۰-۱۱] و به کمک روش CG^۴ [۱۲] و تقریب گرادیان تعمیم یافته (GGA) بر پایه تابعی PBE^۵ برای انرژی تبادل-همبستگی (Exc)، انجام شده است.

خوشه ها در مرکز ابر سلول مکعبی با حجم 8.000 \AA^3 قرار داده می شوند تا با اعمال واهلش بر روی ساختارها، اندازه هر مؤلفه ی نیروی وارد بر هر اتم به کمتر از $0.01 \frac{\text{eV}}{\text{A}}$ و همچنین دقت در محاسبه ی انرژی کل ساختارها نیز به 10^{-4} eV افزایش یابد. همچنین برای اجرای محاسبات، توابع موج با انرژی قطع 400 eV بر حسب امواج تخت بسط داده می شوند و آرایش های الکترونی $s^2 p^3$ $s^2 p^1$ برای الکترون های ظرفیت اتم های Ga و N در محاسبات به کار می روند.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- خواص ساختاری خوشه های GaN_n ($n=1-10$)

برای هر یک از خوشه های GaN، ساختارهای مربوط به پایین ترین انرژی به همراه تعدادی از ایزومرهای با انرژی بالاتر در شکل های ۱-۹ نشان داده شده است که در آنها اتم های Ga و N به ترتیب با رنگهای بنفش و آبی مشخص شده اند. در هر یک از شکل-

^۱Density Function Theory

^۲Projector Augmented-Wave method

^۳Viena Ab-initio Simulation Package

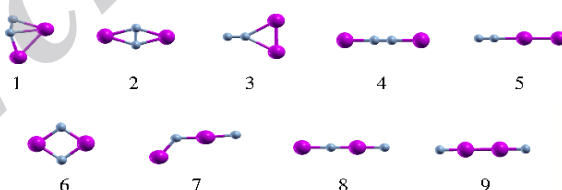
^۴Conjugate Gradient

^۵Perdew, Burke, and Emzerhof

ها، ساختار حالت پایه^۱ (یا پایدارترین^۲ یا ایزومر اول^۳) در گوشه‌ی بالای سمت چپ (با برجسب ۱) قرار دارد و با افزایش مقدار عددی برجسب ایزومرها در هر یک از شکل‌ها، پایداری ایزومر نسبت به حالت پایه‌اش کاهش می‌یابد. پیوند بین اتم‌ها برای فواصل کمتر از $3/03 \text{ \AA}$ برای Ga-Ga، $2/35 \text{ \AA}$ برای Ga-N و $1/34 \text{ \AA}$ برای N-N در شکل‌ها به نمایش گذاشته شده است.

کوچکی شعاع کووالانسی اتم N ($0/7 \text{ \AA}$) در مقایسه با سایر اتم‌های هم‌گروهش سبب شده است که حالت حجمی GaN دارای ثابت شبکه کوچک و انرژی بستگی بالای $2/2 \text{ eV}$ باشد. اتم‌های Ga و N در ساختار ورتسایت (پایدارترین ساختار GaN) و زینک-بلند، دارای ساختار چهار وجهی هستند، یعنی هر اتم Ga به چهار اتم N و هر اتم N نیز به چهار اتم Ga اتصال دارد. مطالعه‌ی ساختارهای واهلش یافته نشان می‌دهد که اتم‌های N و Ga تمایلی به تشکیل ساختار چهار وجهی ندارند و به همین دلیل زوایای پیوندیشان نیز با زوایای ساختار چهار وجهی متفاوت است.

کوچکترین خوشه Ga_nN_n مولکول خطی GaN است که طول پیوند آن $Ga-Ga (2/69) < Ga-N (1/80) < N-N (1/12)$ انگستروم و انرژی بستگی بر اتم آن نیز $E_{BN_2} (8/30) < E_{BGaN} (2/47) < E_{BGa_2} (0/80)$ الکترون ولت بر اتم است. نتایج ارائه شده فوق دلالت بر خصلت کووالانسی پیوند N-N دارد که از مشخصه‌های ساختارهای هم‌هسته‌ی غیر فلزی است. انرژی بستگی بالای دوتایی GaN نسبت به Ga_2 و مقدار کم آن نسبت به N_2 از یک طرف، و کوتاهتر بودن پیوند Ga-N نسبت به Ga-Ga و بلندتر بودن آن نسبت به پیوند N-N از طرف دیگر، می‌توانند دلایلی برای خصلت یونی خوشه دوتایی GaN باشند. بدین ترتیب می‌توان استنباط کرد که N سبب افزایش پایداری اتم‌های Ga می‌گردد.



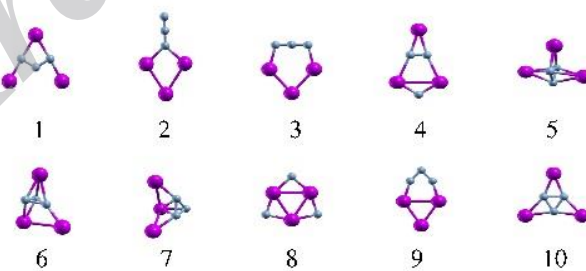
شکل ۱. پایدارترین ۹ ساختار اول خوشه‌ی Ga_2N_2

^۱The ground state structure

^۲The most stable structure

^۳The first isomer

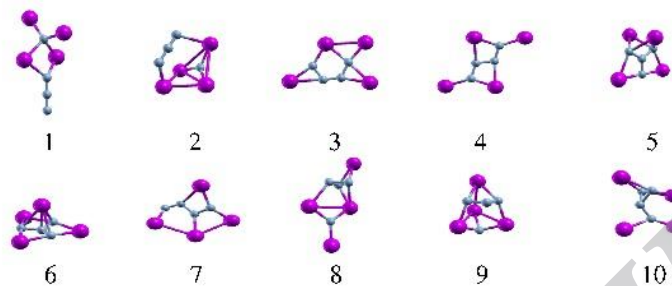
پایدارترین ساختار پیش بینی شده در محاسبات DFT برای Ga_2N_2 (شکل ۱)، ساختار دو بعدی است که در آن هر سه نوع پیوند $N-N$ ، $Ga-Ga$ و $Ga-N$ مشاهده می‌شود. در حالی که جدایی اتم‌های $N-N$ این ساختار، یک افزایش جزئی 0.1 \AA را نسبت به خوشه N_2 دو تایی نشان می‌دهد، سه پیوند $Ga-N$ (از بالا به پایین ساختار)، دارای افزایشی برابر 0.49 \AA ، 0.53 \AA و 0.29 \AA می‌باشند. علاوه بر این، افزایشی برابر 0.3 \AA برای پیوند $Ga-Ga$ نسبت به حالت دو تایی بدست آمده است. دلیل این افزایش‌ها را می‌توان در افزایش عدد هم‌آرایی اتم‌های N و Ga جستجو کرد که سبب کاهش برهمکنش اتم‌های مجاور در مقایسه با حالت دو تایی شده است. ماکزیمم عدد هم‌آرایی که برای اتم‌های N و Ga ایزومر اول مشاهده شده، ۳ می‌باشد. همچنین از مقایسه ایزومرهای خوشه‌ای $n=2$ ، چنین استنباط می‌گردد که پایداری ایزومرها ارتباط مستقیمی با پیوند اتم‌های N دارد. برهمکنش قوی اتم‌های نیتروژن با یکدیگر سبب شده است که ایزومرهای دارای واحدهای N_2 و N_3 ، پایداری بیشتری را در مقایسه با سایر ساختارها از خود نشان دهند. ساختار پیش بینی شده برای دومین ایزومر Ga_2N_2 ، یک ساختار لوزی شکل دو بعدی است که پیوندهای $Ga-N$ و $N-N$ به ترتیب دارای طول 2.18 \AA و 1.25 \AA هستند؛ کاهش عدد هم‌آرایی Ga نسبت به ایزومر اول و نهایتاً افزایش برهمکنش $Ga-N$ ، مهمترین عامل کاهش طول پیوند $Ga-N$ و افزایش طول پیوند $N-N$ است. زوایای $N-Ga-N$ و $Ga-N-N$ به ترتیب برابر $33/4^\circ$ و $146/5^\circ$ می‌باشند که نسبت به کوچکترین زوایای متناظرشان در ایزومر اول به اندازه‌ی 4° و $72/8^\circ$ بزرگتراند. با افزایش بر چسب ایزومرها، پایداری ساختارها کاهش می‌یابد و ساختارهای دو بعدی به خطی تغییر می‌کنند. در دو ایزومر ۴ و ۵، واحدهای N_2 دیده می‌شوند که طول پیوند $N-N$ در ایزومر ۵ (1.14 \AA) نزدیکتر به حالت دو تایی N_2 (1.12 \AA) در مقایسه با ایزومر ۴ (1.19 \AA) است. ماکزیمم طول پیوند $Ga-N$ و $Ga-Ga$ در میان ایزومرهای خطی (۴، ۵، ۸، ۹) مربوط به ایزومر ۵، با مقادیر 2.3 \AA و 2.5 \AA است.



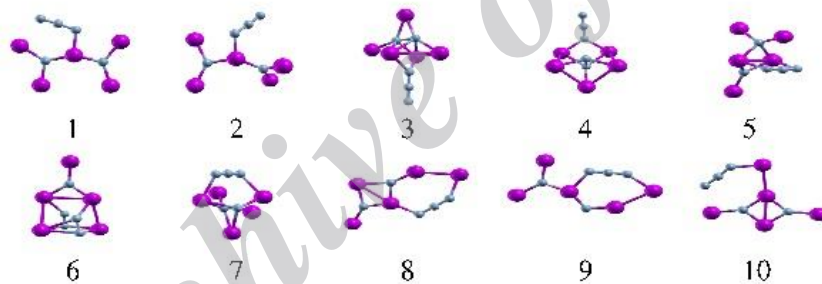
شکل ۲. پایدارترین ۱۰ ساختار اول خوشه‌ی Ga_2N_2

همانطور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود ساختار حالت پایه ی Ga_2N_2 ، بصورت یک مثلث متساوی الساقین (دو بعدی) پیش بینی شده که دو اتم N بر روی دو ساق آن قرار دارند. در این ساختار، واحد N_2 وجود دارد که طول پیوند $N-N$ آن در مقایسه

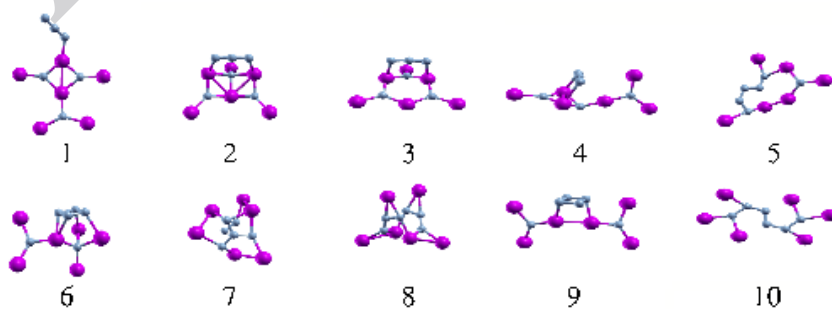
با واحد N_2 ایزومر اول $n=2$ ، به اندازه 0.13 \AA افزایش یافته است. واحدهای N_2 و N_3 در سایر ایزومرهای خوشه‌ی Ga_2N_3 نیز ظاهر شده‌اند.



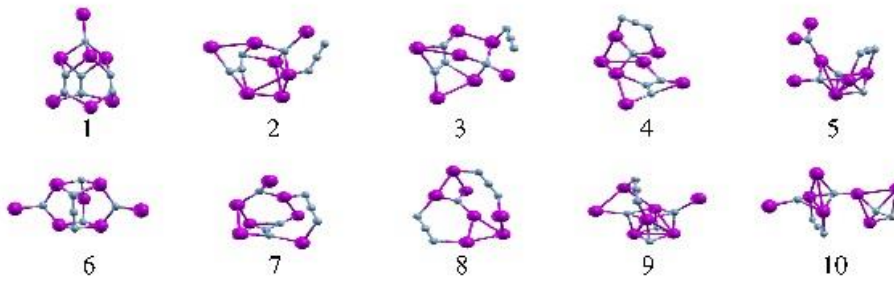
شکل ۳. پایدارترین ۱۰ ساختار اول خوشه‌ی Ga_2N_4



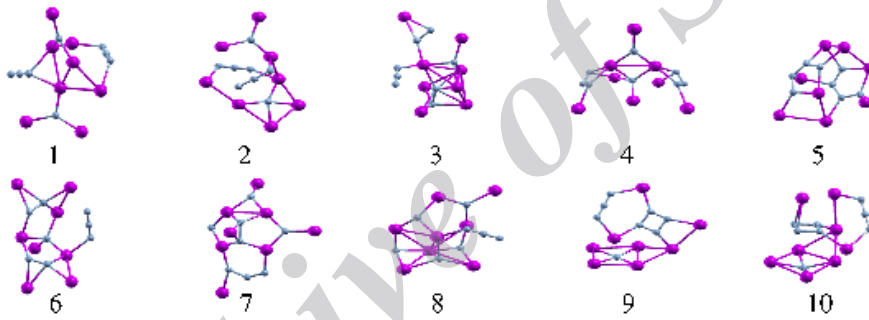
شکل ۴. پایدارترین ۱۰ ساختار اول خوشه‌ی Ga_3N_5



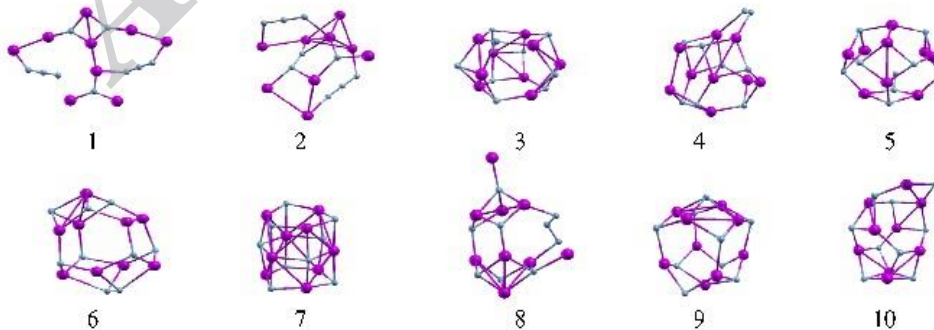
شکل ۵. پایدارترین ۱۰ ساختار اول خوشه‌ی Ga_4N_6



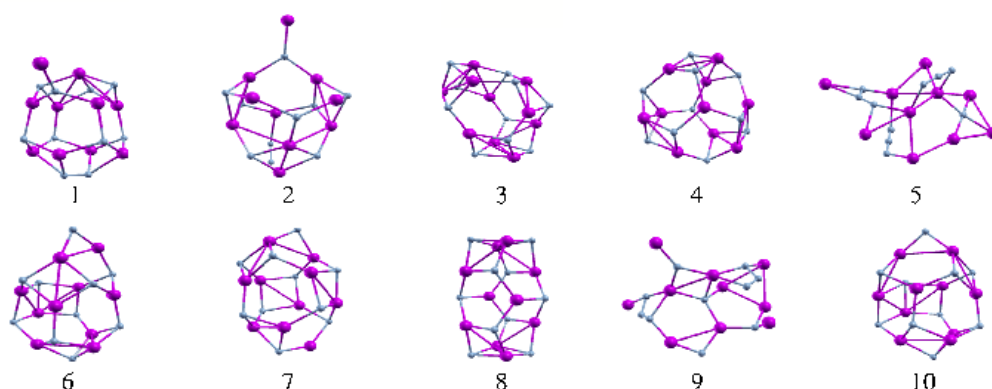
شکل ۶ پایدارترین ۱۰ ساختار اول خوشه‌ی Ga_7N_7



شکل ۷ پایدارترین ۱۰ ساختار اول خوشه‌ی Ga_6N_8



شکل ۸ پایدارترین ۱۰ ساختار اول خوشه‌ی Ga_4N_9

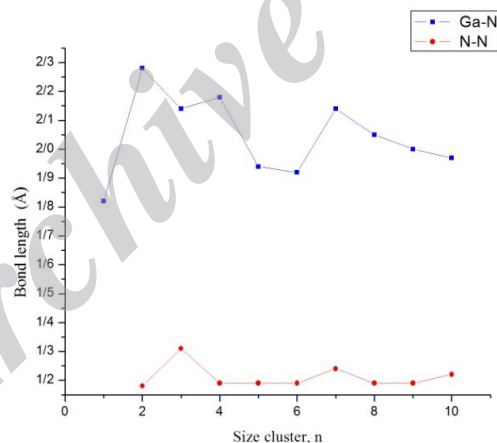
شکل ۹. پایدارترین ۱۰ ساختار اول خوشه‌ی $Ga_{10}N_{10}$.

با افزایش واحد سازنده خوشه‌ها (GaN) و آزادی عمل بیشتر اتم‌ها برای برهمکنش بایکدیگر، ساختارهای سه بعدی و تعداد ایزومر بیشتری ظاهر می‌شوند که در شکل‌های ۹-۳ فقط همان ۱۰ ایزومر اول خوشه‌های بزرگتر نیز نشان داده شده است. اگر چه تناسب عنصری از اتم‌های Ga و N در ساختارهای حالت پایه مشاهده نمی‌شود، با این وجود چنین آرایشی را در ایزومرهای خیلی ناپایدار خوشه‌های $n=3,9$ از قبیل ایزومر ۱۰ قابل مشاهده است. می‌توان علت آن را در پایداری خوشه‌ها با حضور واحدهای N_2 و N_3 جستجو کرد که انرژی بستگی بر اتم آنها $5/93$ و $4/52$ الکترون ولت بر اتم در مقایسه با Ga-N بیشتر است. در این ساختارها، پیوند Ga-N به دو فرم ۱- پیوندهای آویزان (انتهایی) Ga-N و ۲- پیوندهای میانی دیده می‌شوند. پیوندهای آویزان Ga-N در واقع کوتاهترین پیوندها در خوشه‌های گالیم نیتريداند که طولشان نزدیک به حالت‌های دو اتمی ($1/80 \text{ \AA}$) و حجمی ($1/95 \text{ \AA}$) است، در حالی که طول پیوندهای میانی Ga-N با توجه به نوع و تعداد پیوندهای هر یک از اتم‌های N و Ga در بازه‌ی بزرگتر قرار می‌گیرند که بطور نمونه در جدول ۱ برای چند ایزومر $n=3$ ارائه شده است.

جدول ۱. اندازه‌ی طول پیوند Ga-N در حالت آویزان و میانی برای چند ایزومر خوشه‌ی Ga_3N_3 .

شماره ایزومر	۱	۱۱	۱۲	۱۴	۱۵
پیوند نوع یک Ga-N	۲/۰۳	۱/۷۴	۱/۸۱	۱/۷۹	۱/۷۸
شماره‌ی ایزومر	۱	۳	۵	۷	۱۰
پیوند نوع دو Ga-N	۲/۲۴	۲/۱۶	۲/۲۷	۲/۳۰	۲/۱۴

پارامتر مهم دیگری که در خواص ساختاری و الکترونی نانوساختارها می‌تواند نقش مهمی ایفا کند، طول پیوند اتم‌های شرکت کننده است. در شکل ۱۰ متوسط طول پیوند Ga-N و N-N بر حسب اندازه خوشه برای ایزومرهای اول نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌گردد یک روند کاهشی همراه با نوسانات شدید برای پیوند Ga-N خوشه‌های $n \geq 2$ وجود دارد. کوتاهترین پیوند مربوط به دوتایی GaN به مقدار $1/82 \text{ \AA}$ است که در مقایسه با حالت حجمی ($1/94 \text{ \AA}$) کمتر است. ماکزیمم طول پیوند Ga-N مربوط به ایزومر اول خوشه Ga_2N_2 است که ناشی از افزایش همزمان عدد هم آرابی اتم‌های Ga و N به ماکزیمم مقدار آن برای این خوشه است؛ این افزایش در عدد هم آرابی باعث می‌شود که اوربیتال‌های Ga و N با تعداد بیشتری از اوربیتال‌های اتم‌های مجاور همپوشی داشته باشند، که در نتیجه با کاهش سهم همپوشی هر یک از آنها، طول پیوندها نیز افزایش می‌یابد. تغییرات طول پیوند از خوشه $n=2$ تا $n=6$ روندی کاهشی را دنبال می‌کند که ناشی از ظهور ساختارهای تقریباً دو بعدی و عدد هم آرابی کوچکشان است؛ دلیل عدم تبعیت ساختار خوشه Ga_4N_4 در این روند کاهشی را می‌توان در ساختار سه بعدی در میان این ۵ ساختار یافت. همانطور که در نمودار مشاهده می‌گردد افزایش ناگهانی در متوسط طول پیوند خوشه‌های $\text{Ga}_5\text{N}_5 \rightarrow \text{Ga}_6\text{N}_6$ رخ می‌دهد که می‌توان به ظاهر شدن ساختار سه بعدی در خوشه‌های $n \geq 7$ نسبت داد که منجر به افزایش عدد هم آرابی برای اتم‌های Ga و N و افزایش طول پیوند می‌شود.



شکل ۱۰. متوسط طول پیوند Ga-N و N-N در ایزومرهای اول خوشه‌های Ga_nN_n ($n=1-10$) بر حسب اندازه خوشه.

با افزایش اندازه‌ی خوشه به حالت‌های بالاتر از $n=3$:

۱- ساختارهای ایزومرهای با انرژی پایین‌تر به سمت ساختارهای سه بعدی میل می‌کنند.

۲- ساختارهای حالت پایه بدست آمده برای خوشه‌های $2 \leq n \leq 6$ به جز حالت پایه خوشه $n=5$ دارای ساختارهای مسطح دو بعدی و یا با انحراف جزئی از این وضعیت هستند، در حالی که حالت‌های پایه خوشه‌های $7 \leq n \leq 10$ به جز $n=9$ ساختارهای سه بعدی دارند.

۳- اتم‌های نیتروژن تمایل بیشتری به برقراری پیوند با یکدیگر دارند تا با اتم‌های Ga (یعنی Ga-N). چنین ویژگی در ساختارهای پایدارتر به شکل واحدهای سازنده N_2 و N_3 ظاهر می‌شوند که می‌توان دلیل آنرا به آرایش الکترونی نیمه‌پر اوربیتال $N-p$ و شعاع اتمی کوچک N نسبت داد. در حالت حجمی نیز، شعاع کووالانسی کوچک N (0.7 \AA) از یک طرف موجب کاهش پارامترهای شبکه ($4/5 \text{ \AA}$ برای GaN) برای نیتریدها و از طرف دیگر موجب افزایش انرژی‌های بستگی ($2/2 \text{ eV}$ برای GaN) می‌گردد. این روند برای سایر خوشه‌ها نیز مشاهده می‌گردد.

۴- تمایل اتم‌های نیتروژن، بیشتر به حضور در نواحی داخلی خوشه‌ها بوده، با این وجود پیوندهای آویزان در بعضی ساختارها نیز شرکت دارند.

۵- در ساختارهای ایزومری خوشه‌ی $n=2$ ، ایزومر اول دارای ساختار دو بعدی است که در گذار از حالت یک بعدی GaN به حالت دو بعدی، عدد هم‌آرایی اتم‌های آن به منظور رسیدن به پایداری بیشتر افزایش یافته است؛ همچنین بالاترین عدد هم‌آرایی که برای اتم‌های Ga و N در این ایزومر دیده می‌شود برابر ۳ است. با افزایش عدد ایزومر (کاهش پایداری آن)، ساختارها از حالت دو بعدی به یک بعدی تغییر شکل می‌دهند.

۶- با افزایش اندازه خوشه (مقدار عددی n)، عدد هم‌آرایی اتم‌های شرکت کننده در ایزومرهای اول خوشه‌ها افزایش می‌یابد که ماکزیمم آن برای N و Ga به ترتیب ۴ و ۵ است، اما در ایزومرهای بالاتر بعضی از خوشه‌ها به ترتیب به مقادیر ۷ و ۸ نیز می‌رسد. با این وجود، ساختارهای چهار وجهی که در حالت حجمی GaN وجود دارد، برای اتم‌های N و Ga در خوشه‌ها دیده نمی‌شود. این موضوع بیانگر آن است که در مقیاس نانو، رفتار اتم‌ها کاملاً با حالت حجمی متفاوت بوده، که همین عامل می‌تواند سبب بروز خواص فیزیکی و شیمیایی کاملاً متفاوت در مقیاسه با حالت حجمی گردد.

۷- با افزایش اندازه خوشه، ساختارهای حلقوی با آرایش تناسب عنصری به سمت انرژی‌های کمتر میل می‌کنند. بطور مثال ایزومرهای با برجسب (۶) از خوشه‌های Ga_4N_4 ، (۸) از Ga_4N_3 و ایزومر (۱۲) که در اینجا نشان داده نشده) از Ga_4N_4 دارای ساختار حلقوی هستند.

۸- هر یک از اتم‌های Ga و N در حالت حجمی (زینک بلند و ورتسایت) دارای مختصات چهاروجهی می‌باشند که به دلیل شعاع کم اتم N و تمایل به همپوشی قوی اوربیتال‌های N-p با یکدیگر، این وضعیت در خوشه‌های Ga_nN_n بروز نمی‌کند.

۹- با افزایش اندازه‌ی خوشه، تمایل به برقراری پیوندهای Ga-Ga و N-N نیز وجود دارد.

۱۰- با افزایش اندازه‌ی خوشه، ساختارهای سه بعدی و قفس مانند ظاهر می‌شوند. همچنین با افزایش اندازه خوشه، تمایل اتم‌های N به پیوند و برهمکنش با اتم‌های Ga افزایش می‌یابد که می‌توان آن را بر اساس آرایش الکترونی اتم‌های N و نظریه دافعه جفت الکترون لایه‌ی ظرفیت توجیه کرد. بر طبق فرض اولیه‌ی بکار رفته در محاسبات، اتم N دارای ۵ الکترون ظرفیت بوده که ۳ تای آنها می‌توانند در پیوند‌های Ga-N سهیم شده و ۲ الکترون دیگر بصورت جفت الکترون تنها بر روی N باقی می‌مانند که می‌توانند در پیوند‌ها شرکت کنند. از این رو خوشه‌ها در آرایش‌هایی به پایداری می‌رسند که برهمکنش دافعه بین جفت الکترون تنه‌ای اتم‌های N وجود دارد.

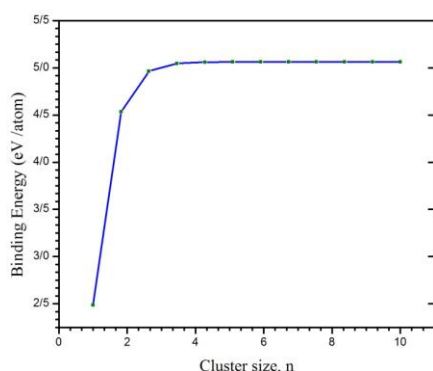
۱۱- همان‌طور که در شکل‌ها دیده می‌شود، ایزومرهای اول خوشه‌های Ga_2N_2 و Ga_3N_3 دارای ساختارهای دو بعدی هستند، گذار از حالت دو بعدی به سه بعدی برای ایزومرهای اول خوشه‌های GaN از $Ga_4N_4 \rightarrow Ga_5N_5$ اتفاق می‌افتد، در حالی که این وضعیت برای ایزومرهای با پایداری کمتر خوشه‌ها از $Ga_6N_6 \rightarrow Ga_7N_7$ رخ می‌دهد.

۲-۳- خواص الکترونی خوشه‌های Ga_nN_n

یکی از ویژگی‌های الکترونی نانو ساختارها (نانوخوشه‌ها)، سیر تدریجی حالت‌های مولکولی به حالت‌های حجمی است، وقتی اندازه نانو ساختار افزایش می‌یابد. با افزایش اندازه خوشه‌ها می‌توان بازه وسیعی از خواص فیزیکی و شیمیایی را مشاهده کرد. بطور مثال در یک بلور می‌توان نوارهای انرژی را مشاهده کرد که از ترازهای شبه پیوسته تشکیل شده‌اند در حالی که خوشه‌های کوچک، رفتاری مشابه مولکول‌ها را از خود نشان می‌دهند. با افزایش اندازه خوشه، ترازهای گسسته به سمت حالت حدی‌شان یعنی شبه نوار نزدیک می‌شوند. در این سیر تدریجی، خواص فیزیکی نظیر انرژی بستگی، گاف نواری HOMO-LUMO و نحوه‌ی توزیع چگالی بار تغییر می‌کند [۸]. انرژی بستگی بر اتم، E_b ، برای پایدارترین ساختارهای Ga_nN_n به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$E_b = \frac{E_{Cluster} - (n_{Ga} E_{Ga} + n_N E_N)}{n_{Ga} + n_N} \quad (1)$$

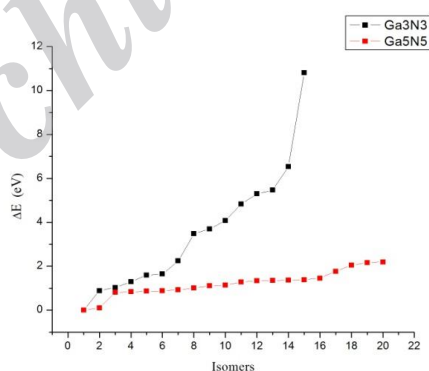
که در آن E_{Ga} و E_N انرژی‌های اتم‌های Ga و N و n_{Ga} و n_N نیز به ترتیب تعداد اتم‌های Ga و N در ساختار خوشه هستند. در شکل ۱۱ انرژی بستگی مربوط به ایزومرهای اول خوشه‌های رسم شده است.



شکل ۱۱. انرژی بستگی ($eV/atom$) ایزومرهای اول خوشه‌های Ga_nN_n ($n=1-10$).

همانطور که مشاهده می‌گردد، یک روند افزایشی سریع از $n=1$ به $n=2$ وجود دارد که دلیل آنرا می‌توان به گذار ساختار از حالت یک بعدی به دو بعدی و افزایش همپوشی‌های میان اوربیتال‌های N و Ga ، جهت رسیدن به پایداری بیشتر نسبت داد. برای خوشه‌های بزرگتر این تغییرات کم و تقریباً خطی می‌باشد.

پایداری نسبی ایزومرهای مختلف یک خوشه نسبت به ایزومر اول را می‌توان با مقایسه اختلاف انرژی کل ایزومرها نسبت به ایزومر اول مطالعه نمود. به طور نمونه در شکل ۱۲ نمودار اختلاف انرژی ایزومرهای مختلف مربوط به خوشه‌های Ga_3N_3 و Ga_5N_5 نسبت به ایزومر اول (حالت پایه) هر یک ارائه شده است.

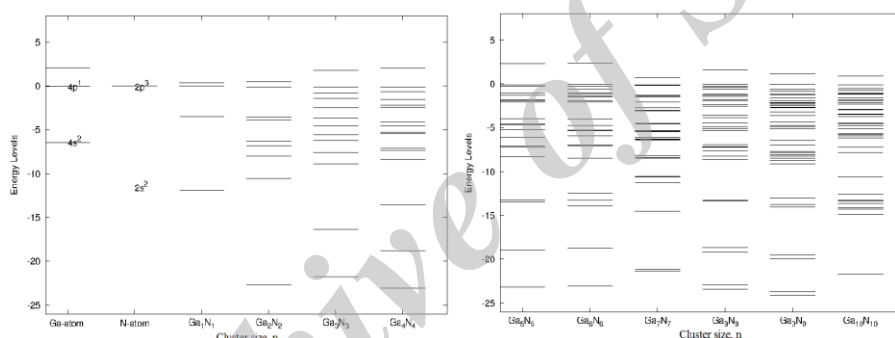


شکل ۱۲. منحنی اختلاف انرژی ایزومرهای مختلف خوشه‌های Ga_3N_3 و Ga_5N_5 نسبت به ایزومر اول آن‌ها.

همانطوری که در شکل دیده می‌شود با افزایش شماره‌ی ایزومر برای هر خوشه، اختلاف انرژی نیز افزایش یافته و ایزومر در حالت ناپایدارتری قرار می‌گیرد. این روند افزایش برای ایزومرهای $n=5$ نسبت به $n=3$ کم و آرام است. دلیل این موضوع را

می‌توان در تعداد کمینه‌های موضعی نزدیک به کمینه هدف دانست که با افزایش اندازه‌ی خوشه این تعداد افزایش می‌یابد و به همین دلیل روند اختلاف در انرژی کند می‌گردد. می‌توان انتظار داشت که این شیب برای خوشه‌های بزرگتر نیز کمتر باشد.

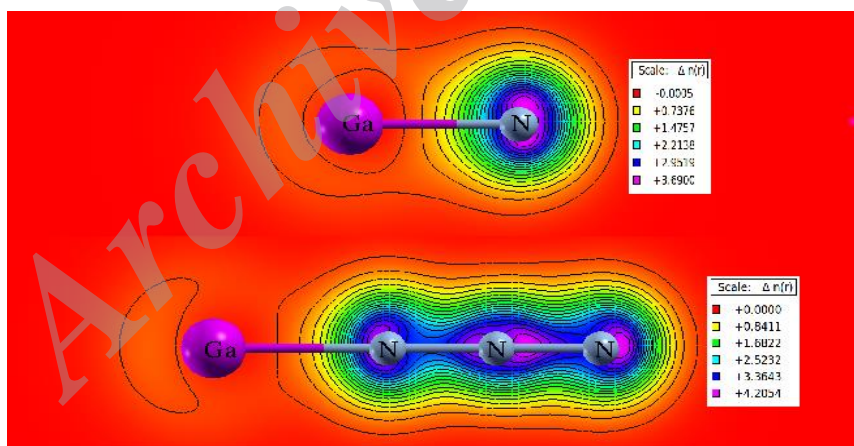
نتایج به دست آمده از حل معادلات کوهن-شم نشان می‌دهد ترازهای انرژی اتمی مربوط به یک اتم تنها می‌تواند به تعداد زیادی ترازهای انرژی نزدیک به هم برای خوشه‌ها شکافته شود. گاف انرژی بین بالاترین تراز اشغال شده (HOMO) و پایین‌ترین تراز اشغال نشده (LUMO) نقش مهمی در توصیف خواص فیزیکی و شیمیایی مواد دارد. به عبارت دیگر گاف HOMO-LUMO معیاری برای واکنش پذیری و فعالیت شیمیایی خوشه‌ها یا نانوذرات محسوب می‌شود. شکل ۱۳ طیف انرژی کوهن-شم را برای اتم‌های Ga, N و ساختارهای با پایین‌ترین انرژی خوشه‌های Ga_nN_n را نشان می‌دهد.



شکل ۱۳. طیف کوهن-شم برای ترازهای انرژی اتم‌های Ga, N و خوشه‌های Ga_nN_n ($n=1-10$).

همانطور که در شکل مشاهده می‌شود تراز N-s در سطح پایین‌تری نسبت به تراز Ga-s قرار دارد، لذا انتظار می‌رود که پایین‌ترین ترازهای انرژی در خوشه‌های GaN مربوط به ترازهای N-s بوده، و ترازهای میانی نیز یک حالت هیبریدی از N-p و Ga-s باشند. برای ترازهای نزدیک به تراز فرمی، اوربیتال‌های Ga-p و N-p نقش اساسی را ایفا می‌کنند. با افزایش اندازه‌ی خوشه، تعداد ترازهای انرژی هر خوشه افزایش می‌یابد و پایین‌ترین ترازها به سمت انرژی‌های پایین‌تر و ترازهای میانی به سمت انرژی‌های بالاتر میل می‌کنند. همچنین از طیف‌های رسم شده چنین استنباط می‌شود که ترازهای LUMO برای خوشه‌های کوچکتر به سمت بالا و برای خوشه‌های بزرگتر به سمت پایین حرکت می‌کنند، در حالی که حرکت ترازهای HOMO، نوسانی و به سمت پایین است. همانطور که دیده می‌شود گاف HOMO-LUMO برای خوشه‌های $n < 7$ یک روند افزایشی و برای خوشه‌های بزرگتر، یک روند کاهشی با تغییرات جزئی را نشان می‌دهد. این روند تغییرات بیانگر آن است که با دور شدن (نزدیک شدن) ترازهای HOMO و LUMO از یکدیگر، تمایل به واکنش پذیری خوشه کاهش (افزایش) می‌یابد.

از مقایسه‌ی الکترونگاتیوی اتم نیتروژن (۳/۰۴) با گالیم (۱/۸) می‌توان استنباط کرد که پیوند Ga-N قطبی بوده و این پیوند در خوشه‌های Ga_nN_n نیز دارای مشخصه‌ی یونی باشد. برای بررسی بیشتر این موضوع چگالی بار کل GaN و GaN_3 در شکل ۱۴ نشان داده شده است. مشاهده‌ی توزیع بار دوتایی GaN نشان می‌دهد، که بیشترین توزیع بار حول اتم N متمرکز شده و اتم Ga سهمی جزئی در آن دارد. بدین ترتیب با توجه به تفاوت الکترونگاتیوی اتم‌های N و Ga و تمرکز زیاد بار بر روی اتم N در مقایسه با Ga، می‌توان استدلال کرد که در برهمکنش اتم‌های N و Ga در GaN ، انتقال بار از Ga به N صورت می‌گیرد که حاصل آن رفتار یونی برای خوشه GaN است. از طرف دیگر پربند چگالی بار در اطراف اتم ها، حضور بسیار جزئی خصلت کووالانسی را در پیوند نشان می‌دهد. نکته قابل ملاحظه‌ی دیگری که می‌بایست در خوشه‌های Ga_nN_n مورد توجه قرار داد ظهور واحدهای N_2 و N_3 هستند که با اتم Ga پیوند دارند. در برهمکنش N_3 با یک اتم فلزی مانند Ga (N_3^- و Ga^+)، یون N_3^- (که آزید^۱ نامیده می‌شود) به صورت یک آنیون خطی $N^- = N^+ = N^-$ ظاهر می‌شود [13-14] (این آزیدها در کیسه‌های هوای اتومبیل کاربرد دارند). با توجه به شکل ۱۴ برای مولکول GaN_3 ، برهمکنش Ga با N_3 نشان می‌دهد که همانند خوشه دوتایی GaN ، تمرکز اصلی بار بر روی اتم‌های N (نسبت به اتم Ga) بوده که در مقایسه با حالت دوتایی بیشتر است و می‌تواند بیانگر انتقال بار بیشتر از Ga به N و خصلت یونی بیشتر پیوند در مقایسه با حالت دوتایی باشد، از طرف دیگر پربند چگالی بار، خصلت کووالانسی پیوند بین اتم‌های نیتروژن تأیید می‌کند.

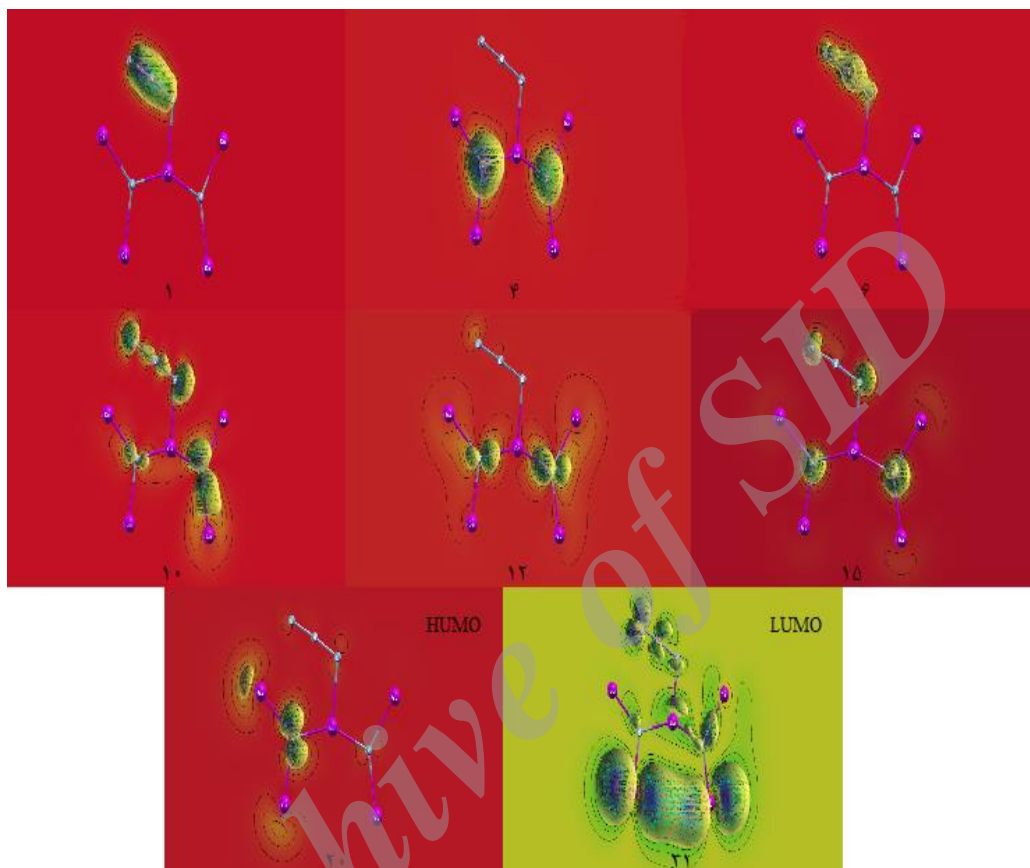


شکل ۱۴. چگالی بار جزئی خوشه‌های GaN و GaN_3 .

طبیعت پیوند در یک خوشه را می‌توان با آنالیز توزیع چگالی بار بر روی اتم‌های خوشه مورد بحث و بررسی قرار داد. در شکل ۱۵، چگالی بار جزئی برای تعدادی از ترازهای حالت پایه Ga_5N_5 ، از جمله ترازهای HOMO (بالاترین تراز اشغال شده) و LUMO

^۱ Azide

(پایین ترین تراز اشغال نشده)، نشان داده شده است. اعداد نشان داده شده در زیر هر یک از ساختارها در شکل، متناظر با شماره تراز است. نتایج حاصل از محاسبات، حاکی از آن است که پایین ترین اوربیتالها، مربوط به اوربیتال های s واحد سازنده N_3 (قسمت بالایی ساختار) می باشد که با نتایج طیف کوهن-شم سازگاری دارد.



شکل ۱۵. توزیع چگالی بار جزئی برای تعدادی از ترازهای ساختار حالت پایه Ga_3N_3 .

با افزایش شماره تراز $(N \geq 9)$ ، همپوشی میان اوربیتال های $Ga-s$ و $N-p$ رخ می دهد که در شکل نیز قابل مشاهده است. بیشترین سهم چگالی بار در ترازهای نزدیک به HOMO و LUMO مربوط به اوربیتال های $Ga-p$ و $N-p$ است. در حالی که برای ترازهای پایین تر از HOMO $(N \leq 20)$ ، همپوشی اوربیتال های $Ga-p$ (و یا $N-p$) با یکدیگر اتفاق نمی افتد، در حالت LUMO $(N=21)$ ، همپوشی قوی میان اوربیتال های p هر نوع از آنها رخ می دهد.

۴- نتیجه گیری

محاسبات در بسته نرم افزاری VASP و در چارچوب فرمول‌بندی تابعی چگالی به منظور یافتن پایدارترین ساختارها برای خوشه‌های Ga_nN_n ($n=1-10$) انجام شده است. مطالعه بر روی پایدارترین ساختارها نشان می‌دهد که در خوشه‌های کوچک، تمایل اتم‌های نیتروژن در برقراری پیوند با یکدیگر در مقایسه با اتم‌های گالیم بیشتر است ولی با افزایش اندازه ی خوشه، ساختارهای سه بعدی قفس مانند ظاهر می‌شوند که پیوند های Ga-N بیشتر به چشم می‌خورد. چنین ویژگی در ساختارهای پایدارتر به صورت واحدهای سازنده N_2 و N_3 ظاهر می‌شوند. در برهمکنش N_3 با یک اتم فلزی مانند Ga (N_3^- و Ga^+)، یون N_3^- (که آزید نامیده می‌شود) به صورت یک آنیون خطی $N^- = N^+ = N^-$ ظاهر می‌شود. همچنین با افزایش اندازه ی خوشه، تعداد کمینه‌های موضعی (ایزومرها) نزدیک به کمینه هدف (حالت پایه) افزایش می‌یابد که یافتن حالت پایه را مشکلتر می‌سازد. بررسی‌های مربوط به طیف انرژی کوهن-شم نشان می‌دهند که پایین‌ترین ترازهای انرژی ایزومرهای اول خوشه‌های GaN مربوط به اوربیتال های $N-s$ ، ترازهای میانی مربوط به حالت های هیبریدی از اوربیتال های $Ga-s$ و $N-p$ و ترازهای نزدیک به تراز فرمی مربوط به $Ga-p$ و $N-p$ هستند.

۵- مراجع

- [1] H.P. Maruska, J.J. Tietjen, *Appl. Phys. Lett.* **15** (1969) 327.
- [2] T. Lei, M. Fanciulli, R.J. Molnar, T.D. Moustakas, R.J. Graham, J. Scanlon, *Appl. Phys. Lett.* **95** (1991) 944.
- [3] P.E. Van Camp, V.E. Van Doren, J.T. Deverse, *Phys. Rev. B* **44**(1991) 9056.
- [4] A. Rubio, J.L. Corkill, M.L. Cohen, E.L. Shirley, S.G. Louie, *Phys. Rev. B* **48** (1993) 11810.
- [5] A.F. Wright, J.S. Nelson, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 2159.
- [6] S. J. Pearton (Ed.), Gordon and Breach, New York, (1997).
- [7] P. E. Blochl, *Phys. Rev. B* **50**, Dec (1994) 17953-17979.
- [8] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev B*, **136** (1964) 864.
- [9] A. D. Becke, *phys. Rev. A* **38**(1998) 3098-3100.
- [10] G. Kresse and J. Furthmuller, *phys. Rev. B* **54**, (1996) 11169.
- [11] <http://www.vasp.at>.
- [12] M. P. Teter, M.C. Payne and D. C. Allan, *Phys. Rev. B*, **40** (1989) 12255.
- [13] S. Bräse, C. Gil, K. Knepper and V. Zimmermann, *Angew. Chem. Int.Ed.* **44** (2005) 5188-5240.
- [14] H.C. Kolb, M.G. Finn and K.B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **40** (2001) 2004-2021.