



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده‌ی فیزیک

گرایش نانوفیزیک

پایان نامه‌ی کارشناسی ارشد

عنوان

مطالعه‌ی خواص ساختاری و مغناطیسی نانولوله‌های سیلیکونی کپسوله شده با

عناصر واسطه

نگارش

محمدرضا فلاح حمیدآبادی

اساتید راهنما

دکتر طیبه مولاروی

دکتر سعید حسامی پیله رود

بهمن ۱۳۹۴

پیوست ۲

حاصل این تلاش را با کرم ترین و صمیمی ترین سپاس ها تقدیم می کنم به

مادر فداکارم:

که شاهکار طبیعت است و تار و پودش را با مهربانی بافته اند، هر چه دارم از وجود نازنین
او دارم و همیشه مدیون زحمات بی دریغش، مستم.

پدر بزرگوارم:

که کوه و جودش را گریه مانده برای بهتر بودن و ماندنم عطا نمود و چون کوهی استوار حامی من در
تمام زندگیت.

همسر مهربانم:

که در تمام مراحل زندگی در کنارم بوده و هست، و حضورش مایه امید و دلگرمی من می باشد.

مشکر و قدردانی

سپاس فراوان خدای را که مرا یاری داد که تا بیا موزم آنچه را که نمی دانم و می دانم که یاریم خواهد داد تا بیا موزانم آنچه را که آموخته ام. اکنون که این پژوهش به یاری این دوستان به سرانجام رسیده است بر خود می دانم، از استاد راهنمای گرامتقدیرم سرکار خانم دکتر طهید مولاروی به پاس حمایت ها، راهنمایی ها و زحمات بی شائبه شان در طی انجام این پایان نامه، سپاس گذاری نمایم و شایسته است که مراتب قدردانی ام را به استاد راهنمای دیگرم جناب آقای دکتر سعید حسامی بپدرود که در طی این تحقیق از مشورت های با ارزش ایشان بهره ی فراوانی بردم، تقدیم کنم. همچنین از اساتید ارجمند؛ آقایان دکتر قاضی و دکتر ایزدی فرد، که زحمت مطالعه و داوری این پایان نامه را پذیرفته اند، سپاسگزارم. از کلیه ی اساتیدی که افتخار شاگردی در محضرشان را داشته ام و دارم، از آقایان پروفور عشقی، دکتر هراتی زاده، دکتر قاضی، دکتر حسامی بپدرود و دکتر ایزدی فرد و خانم دکتر مولاروی تقدیر و مشکر فراوان را دارم.

لازم می دانم از دوستان عزیزم، آقایان مهدی مطهری نژاد، نوذر سلطانی، ادیس الابه کردی، مصطفی شیری، محمد محسنی، حمید موسوی، حمید بوژآبادی، مجتبی محسنی فرد، محمد افضلی، فرشید عنایتی، مصطفی شعبانی و خانم های امیری و زنگنه، به خاطر کمک، همدلی، همراهی و راهنمایی های مفیدشان در طول انجام این پایان نامه و در کلیه ی مراحل این مقطع تحصیلی، کمال مشکر و قدردانی را به جای آورم. و در پایان، از همه عزیزانی که به نحوی در انجام و پیشرفت این تحقیق نقش بسزایی داشته و ذکر نام آن ها در اینجا مقدور نبوده، کمال مشکر و قدردانی را دارم.

محمد رضا فلاح حمید آبادی (بهار ۱۳۹۴)

تعهد نامه

اینجانب محمدرضا فلاح حمید آبادی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته نانو فن آوری دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود

نویسنده پایان نامه: مطالعه‌ی خواص ساختاری و مغناطیسی نانولوله‌های سیلیکونی کپسوله شده با عناصر واسطه

تحت راهنمایی خانم دکتر طیبه مولاروی و آقای دکتر سعید حسامی پبله‌رود متعهد می‌شوم:

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of technology » به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است

تاریخ ۱۳۹۴/۱۱/۲۶

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

* چکیده:

در این پژوهش به دلیل خواص جالب و منحصر به فرد نانو ساختارها، نانولوله‌ها و به خصوص نانولوله‌های سیلیکونی کپسوله شده با فلزات واسطه که دارای کاربردهای متنوعی، در صنایع نانو الکترونیک و اسپینترونیک هستند، به مطالعه‌ی خواص فیزیکی این ساختارها پرداخته شده است. محاسبات بر مبنای رهیافت نظریه‌ی تابعی چگالی DFT توسط کد محاسباتی SIESTA بر اساس تقریب شبه پتانسیل انجام شده است. برای تابعی همبستگی تبادل از تقریب شیب تعمیم یافته‌ی پر دو، برک، ارزنهوف (PBE-GGA) استفاده و مجموعه‌ی پایه، به صورت DZP تعریف شده است.

در ابتدا، خواص ساختاری، الکترونی و پایداری نانولوله‌های سیلیکونی خالص آرمچیر (۳،۳)، (۴،۴)، (۵،۵)، (۶،۶)، (۷،۷)، (۸،۸)، (۹،۹)، (۱۱،۱۱)، (۱۲،۱۲)، (۱۳،۱۳) و زیگزاگ (۳،۰)، (۵،۰)، (۶،۰)، (۷،۰)، (۸،۰)، (۹،۰)، (۱۱،۰)، (۱۲،۰)، (۱۳،۰)، (۱۴،۰)، (۱۵،۰)، (۱۶،۰) مطالعه شده است. نتایج کسب شده نشان می‌دهد، پایداری در هر دو گروه از نانولوله‌های سیلیکونی خالص زیگزاگ و آرمچیر با افزایش کایرالیته n افزایش می‌یابد و به ازای کایرالیته n یکسان نانولوله‌های آرمچیر کمی پایداری از نانولوله‌های زیگزاگ می‌باشند. بررسی‌ها روی ساختار نواری نانولوله‌های خالص نشان می‌دهد نانولوله‌های خالص آرمچیر همواره فلزی‌اند اما نانولوله‌های زیگزاگ خالص در قطرهای کوچک‌تر فلزی‌اند و در قطرهای بزرگ‌تر یک گاف نواری کوچک دارند.

در ادامه به بررسی نانولوله‌های (۴،۴) و (۷،۰) کپسوله شده با اتم‌های مجزای فلزات واسطه و نانولوله‌های (۴،۴) و (۵،۵) کپسوله شده با زنجیره‌ای از اتم‌های فلزات واسطه پرداخته شده است و نتایج نشان می‌دهند که پایداری نانولوله‌ها بعد از کپسوله شدن با اتم‌های فلزی، افزایش قابل توجهی می‌یابد. همچنین پایداری نانولوله‌ها با افزایش عدد اتمی فلزات واسطه‌ی کپسول شده، افزایش می‌یابد. بررسی‌ها روی خواص مغناطیسی ساختارها نشان می‌دهد که نانولوله‌های خالص سیلیکونی، غیر مغناطیسی هستند. اگر فلزات واسطه با فاز آنتی‌فرومغناطیس در نانولوله کپسول شوند تغییرات در اندازه‌ی گشتاور مغناطیسی کل

ناچیز خواهد بود. اما نانولوله‌های کپسوله شده با فلزات واسطه‌ی با فاز فرومغناطیس، خاصیت مغناطیسی از خود نشان می‌دهند و افزایش قابل توجهی در گشتاور مغناطیسی کل مشاهده می‌شود. بررسی‌ها روی ساختار نواری این نانولوله‌ها نیز نشان می‌دهد همه‌ی این ساختارها فلزی هستند. با توجه به نتایج حاصل از این پژوهش، نانولوله‌های سیلیکونی کپسوله شده با عناصر واسطه جهت کاربرد در صنایع نانو الکترونیک و به خصوص اسپینترونیک توصیه می‌شوند. در نهایت نانولوله‌ی کربنی زیگزاگ (۱۱،۰) در حالت‌های خالص و کپسوله شده با عناصر واسطه بررسی و نتایج حاصله با نتایج مربوط به نانولوله‌های سیلیکونی مقایسه شده است.

کلمات کلیدی: کد SIESTA، فلزات واسطه، نظریه‌ی تابعی چگالی، نانو الکترونیک، اسپینترونیک، نانولوله‌ی سیلیکونی، گشتاور مغناطیسی کل.

* مقالات مستخرج از پایان نامه:

۱- فلاح حمیدآبادی، محمدرضا؛ مولاروی، طیبه؛ حسامی پيله رود، سعید، (۱۳۹۴)، " بررسی خواص ساختاری نانولوله‌های زیگزاگ و دسته‌سندلی سیلیکونی"، اولین کنفرانس ملی فیزیک نانو فرامواد، از شبیه‌سازی تا صنعت، ۲۲ مهر ماه ۱۳۹۴، دانشگاه فسا، فسا.

۲- فلاح حمیدآبادی، محمدرضا؛ مولاروی، طیبه؛ حسامی پيله رود، سعید، (۱۳۹۴)، " مطالعه خواص الکترونی و مغناطیسی نانولوله‌ی سیلیکونی (۴،۴) کپسوله شده با اتم‌های Mn و Cr " کنفرانس سیستم‌های بس ذره‌ای (کپه‌ای و نانو مقیاس)، ۲۱ آبان ماه ۱۳۹۴، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، تهران.

۳- فلاح حمیدآبادی، محمدرضا؛ مولاروی، طیبه؛ حسامی پيله رود، سعید، (۱۳۹۴)، " مطالعه خواص الکترونی و مغناطیسی نانولوله‌ی سیلیکونی (۴،۴) کپسوله شده با اتم‌های Ti و Sc "، کنفرانس فیزیک محاسباتی ایران، ۳۰ دی و ۱ بهمن ماه ۱۳۹۴، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی، تهران.

* فهرست مطالب:

فصل اول: مقدمه‌ای بر؛ خواص عمومی عناصر سیلیکون و فلزات واسطه، نانولوله‌های

سیلیکونی خالص و کپسوله شده با فلزات واسطه

- ۱-۱ مقدمه‌ای بر خواص کلی عنصر سیلیکون و فلزات واسطه..... ۲
- ۱-۱-۱ ویژگی‌های عمومی سیلیکون و مقایسه این عنصر با کربن..... ۲
- ۲-۱-۱ ویژگی‌های عمومی فلزات واسطه با اعداد اتمی ۲۱ تا ۲۹..... ۳
- ۲-۱ مقدمه‌ای بر نانولوله‌های سیلیکونی خالص و کپسوله شده با عناصر فلزی واسطه..... ۵
- ۳-۱ پارامترهای ساختاری نانولوله‌های تک جداره..... ۹
- ۴-۱ دسته بندی مواد از نظر مغناطیسی ۱۳
- ۱-۴-۱ مواد دیامغناطیس ۱۴
- ۲-۴-۱ مواد پارامغناطیس ۱۴
- ۳-۴-۱ مواد فرومغناطیس ۱۵
- ۴-۴-۱ مواد آنتی فرومغناطیس..... ۱۵
- ۵-۴-۱ مواد فری مغناطیس..... ۱۶

فصل دوم: مقدمه‌ای بر فناوری نانو، نانو الکترونیک و اسپینترونیک

- ۱-۲ مقدمه..... ۲۰

۲-۲	تعریف فناوری نانو.....	۲۴
۳-۲	نانو مواد.....	۲۵
۴-۲	نانوالکترونیک.....	۲۷
۱-۴-۲	راهبردهایی برای پیشبرد فناوری نانوالکترونیک و کاربردهای آن در صنعت.....	۲۸
۵-۲	اسپینترونیک.....	۳۰

فصل سوم: نظریه‌ی تابعی چگالی (DFT)

۱-۳	مقدمه.....	۳۴
۲-۳	نظریه‌ی تابعی چگالی.....	۳۴
۱-۲-۳	مسئله‌ی بس ذره‌ای.....	۳۴
۲-۲-۳	نظریه‌ی هوهنبرگ - کوهن.....	۳۶
۳-۲-۳	معادلات کوهن - شم.....	۳۷
۴-۲-۳	تابعی‌های تبادلی - همبستگی.....	۳۹
۵-۲-۳	نظریه‌ی تابعی چگالی قطبیده‌ی اسپینی (SDFT).....	۴۰
۳-۳	روش‌های حل معادلات تک ذره‌ای کوهن - شم.....	۴۲
۱-۳-۳	کد SIESTA.....	۴۳
۱-۱-۳-۳	مجموعه‌ی پایه‌ی جایگزیده‌ی اوربیتال اتمی.....	۴۴

- ۴۷.....شبه پتانسیل.....۲-۱-۳-۳
- ۵۰.....نمایش هامیلتونی و ماتریس چگالی در تقریب شبه پتانسیل، در نمایش اوربیتال‌های اتمی.....۳-۱-۳-۳
- ۵۲.....نمونه‌گیری نقاط K در منطقه‌ی بریلوئن.....۴-۱-۳-۳
- ۵۳.....بهینه‌سازی ساختار و محاسبه‌ی نیروهای بین‌اتمی.....۵-۱-۳-۳

فصل چهارم: نتایج؛ بررسی خواص الکترونی و مغناطیسی نانولوله‌های سیلیکونی خالص و

کیسوله شده با اتمهای فلزی واسطه

- ۵۶.....مقدمه.....۱-۴
- ۵۷.....بهینه‌سازی پارامترها.....۲-۴
- ۵۸.....انرژی قطع.....۱-۲-۴
- ۵۹.....بردار شبکه‌بندی و تعداد نقاط K در فضای وارون.....۲-۲-۴
- ۶۰.....تعیین پارامترهای ورودی نانولوله‌های سیلیکونی.....۳-۲-۴
- ۶۰.....انرژی قطع.....۱-۳-۲-۴
- ۶۲.....بردار شبکه‌بندی و تعداد نقاط K در فضای وارون.....۲-۳-۲-۴
- ۶۴.....مجموعه‌ی پایه‌ها.....۳-۳-۲-۴
- ۶۵.....بهینه‌سازی ساختارهای مورد بررسی.....۴-۳-۲-۴
- ۶۵.....بررسی خواص ساختاری و الکترونی نانولوله‌های سیلیکونی خالص (زیگزاگ و آرمچیر).....۳-۴

- ۱-۳-۴ ثابت شبکه و قطر تقریبی نانولوله، طول تقریبی پیوند Si-Si..... ۶۶
- ۲-۳-۴ انرژی کل و انرژی بستگی نانولوله‌های سیلیکونی خالص..... ۶۹
- ۳-۳-۴ خواص الکترونی و چگالی حالت‌های کلی نانولوله‌های سیلیکونی خالص..... ۷۱
- ۴-۴ بررسی خواص ساختاری، مغناطیسی و الکترونی نانولوله‌ی سیلیکونی (۴،۴) کپسوله شده با اتم‌های
مجزای فلزات واسطه..... ۷۵
- ۱-۴-۴ بررسی پارامترهای ساختاری نانولوله‌ی سیلیکونی (۴،۴) کپسوله شده با اتم‌های مجزای فلزات
واسطه..... ۷۶
- ۲-۴-۴ بررسی خواص مغناطیسی و الکترونی نانولوله‌ی سیلیکونی (۴،۴) کپسوله شده با اتم‌های مجزای
فلزات واسطه..... ۷۸
- ۵-۴ بررسی خواص ساختاری، مغناطیسی و الکترونی نانولوله‌ی سیلیکونی (۷،۰) کپسوله شده با اتم‌های
مجزای فلزات واسطه..... ۸۴
- ۱-۵-۴ بررسی پارامترهای ساختاری نانولوله‌ی سیلیکونی (۷،۰) کپسوله شده با اتم‌های مجزای فلزات
واسطه..... ۸۵
- ۲-۵-۴ بررسی خواص مغناطیسی و الکترونی نانولوله‌ی سیلیکونی (۷،۰) کپسوله شده با اتم‌های مجزای
فلزات واسطه..... ۸۷
- ۶-۴ بررسی خواص ساختاری، مغناطیسی و الکترونی نانولوله‌ی سیلیکونی (۴،۴) کپسوله شده با زنجیره‌ی
اتم‌های فلزات واسطه..... ۹۲
- ۷-۴ بررسی خواص ساختاری، مغناطیسی و الکترونی نانولوله‌ی سیلیکونی (۵،۵) کپسوله شده با زنجیره‌ی
اتم‌های فلزات واسطه..... ۹۶

۸-۴ بررسی خواص ساختاری، مغناطیسی و الکترونی نانولوله‌ی کربنی زیگزاگ (۰،۱۱) خالص و کپسوله شده با اتم‌های فلزات واسطه و مقایسه‌ی آن با نانولوله‌های سیلیکونی..... ۱۰۰

۱-۸-۴ بررسی پارامترهای ساختاری نانولوله‌ی کربنی زیگزاگ (۰،۱۱) کپسوله شده با اتم‌های فلزات واسطه..... ۱۰۲

۲-۸-۴ بررسی خواص مغناطیسی و الکترونی نانولوله‌ی کربنی زیگزاگ (۰،۱۱) خالص و کپسوله شده با اتم‌های فلزات واسطه..... ۱۰۳

جمع‌بندی..... ۱۰۹

پیشنهاد برای کارهای آینده..... ۱۱۳

منابع..... ۱۱۴

* فهرست شکل‌ها:

- شکل ۱-۱: بلور سیلیکونی در طبیعت..... ۲
- شکل ۱-۲: بلورهای Ni، Cr و Fe..... ۴
- شکل ۱-۳: تصویر TEM از یک نانولوله‌ی سیلیکونی که باروش‌های تجربی از مونواکسید سیلیکون رشد داده شده است..... ۷
- شکل ۱-۴: (الف) نانولوله‌ی تک جداره (ب) نانولوله‌ی چند جداره..... ۹
- شکل ۱-۵: در این شکل بردارهایی که انواع نانولوله‌های مختلف را تولید می‌کنند، نشان داده شده است. یاخته‌ی واحد نانولوله‌ی (6,3)، شامل مستطیلی با بردارهای \vec{C}_H و \vec{T} ، در شکل موجود است..... ۱۱
- شکل ۱-۶: نانولوله‌های (الف) کایرال (ب) زیگزاگ (ج) آرمچیر..... ۱۲
- شکل ۱-۷: دسته‌بندی عناصر از نظر مغناطیسی..... ۱۳
- شکل ۱-۸: پذیرفتاری مغناطیسی χ و معکوس آن $1/\chi$ بر حسب دما برای یک ماده‌ی پادفرومغناطیس..... ۱۶
- شکل ۱-۹: آرایش اسپین الکترون‌ها در حالت‌های مختلف اسپینی..... ۱۷
- شکل ۱-۲: (الف) نمودار روند توسعه‌ی تعداد ترانزیستورها بر مبنای قانون مور (ب) روند کوچک‌سازی اندازه‌ی ترانزیستورها..... ۲۱
- شکل ۱-۳: روش حل معادله‌ی کوهن-شم با حلقه‌ی خود سازگار..... ۳۸

- شکل ۳-۲: روش حل معادله‌ی کوهن-شم با حلقه‌ی خود سازگار..... ۴۶
- شکل ۳-۳: الف) پتانسیل کامل و شبه پتانسیل ب) شبه تابع موج و تابع موج تمام الکترونی برای پوسته‌ی Si-3s ۴۹
- شکل ۴-۱: نمودار انرژی کل بر حسب تعداد نقاط K، برای نانولوله‌ی آرمچیر (۶،۶)..... ۶۱
- شکل ۴-۲: نمودار انرژی کل بر حسب تعداد نقاط K، برای نانولوله‌ی زیگزاگ (۸،۰)..... ۶۲
- شکل ۴-۳: نمودار انرژی قطع بر حسب انرژی کل برای نانولوله‌ی آرمچیر (۳،۳)..... ۶۳
- شکل ۴-۴: انرژی قطع بر حسب انرژی کل برای نانولوله‌ی زیگزاگ (۵،۰)..... ۶۴
- شکل ۴-۵: تغییرات ثابت شبکه‌ی راستای محوری نانولوله نسبت به قطر آن در نانولوله‌های سیلیکونی خالص..... ۶۸
- شکل ۴-۶: روند تغییرات انرژی کل با افزایش قطر برای نانولوله‌های سیلیکونی الف) آرمچیر ب) زیگزاگ..... ۷۰
- شکل ۴-۷: روند تغییرات انرژی بستگی با افزایش قطر برای نانولوله‌های سیلیکونی الف) آرمچیر ب) زیگزاگ..... ۷۱
- شکل ۴-۸: ساختار نواری نانولوله‌های آرمچیر با کایرالیته‌های $n=۳,۶,۹,۱۲$ ۷۲
- شکل ۴-۹: چگالی حالت‌های کلی نانولوله‌های آرمچیر به ازای کایرالیته‌های $n=۳,۶,۹,۱۲$ ۷۲
- شکل ۴-۱۰: ساختار نواری نانولوله‌های زیگزاگ به ازای کایرالیته‌های کوچک‌تر $n=۳,۶,۹,۱۲$ ۷۲
- شکل ۴-۱۱: ساختار نواری نانولوله‌های زیگزاگ به ازای کایرالیته‌های بزرگ‌تر $n=۱۴,۱۵,۱۶$ ۷۴
- شکل ۴-۱۲: چگالی حالت‌های کلی نانولوله‌های زیگزاگ به ازای کایرالیته‌های کوچک‌تر $n=۳,۶,۹,۱۲$ ۷۴

شکل ۴-۱۳: چگالی حالت‌های کلی نانولوله‌های زیگزاگ به ازای کایرالیته‌های بزرگ‌تر $n=14, 15, 16, \dots, 75$

شکل ۴-۱۴: نانولوله‌ی سیلیکونی (۴،۴) کپسوله شده با اتم‌های مجزای فلزات واسطه..... ۷۶

شکل ۴-۱۵: روند تغییرات انرژی کل برحسب افزایش عدد اتمی فلزات واسطه‌ی کپسول شده در الف)

۸۱..... $X_2\text{-AFM-atom}@ (4,4)_2$ (ب) $X_2\text{-FM-atom}@ (4,4)_2$

شکل ۴-۱۶: روند تغییرات گشتاور مغناطیسی کل برحسب افزایش عدد اتمی فلزات واسطه‌ی کپسول شده در

نانولوله‌های سیلیکونی آرمچیر (۴،۴)..... ۸۱

شکل ۴-۱۷: ساختار نوار ابرسلول‌های الف) $Cr_2\text{-FM-atom}@ (4,4)_2$ (ب)

۸۲..... $Cr_2\text{-AFM-atom}@ (4,4)_2$

شکل ۴-۱۸: چگالی حالت‌های کلی ابرسلول‌های الف) $Cr_2\text{-FM-atom}@ (4,4)_2$ (ب)

۸۲..... $Cr_2\text{-AFM-atom}@ (4,4)_2$

شکل ۴-۱۹: نانولوله‌ی سیلیکونی (۴،۴) کپسوله شده با تک اتم Cr یا Mn..... ۸۳

شکل ۴-۲۰: نانولوله‌ی سیلیکونی (۷،۰) کپسوله شده با اتم‌های مجزای فلزات واسطه..... ۸۴

شکل ۴-۲۱: روند تغییرات انرژی کل برحسب افزایش عدد اتمی فلزات واسطه‌ی کپسول شده در ساختارهای

الف) $X_2\text{-FM-atom}@ (7,0)_2$ (ب) $X_2\text{-AFM-atom}@ (7,0)_2$ ۸۹

شکل ۴-۲۲: روند تغییرات گشتاور مغناطیسی کل برحسب افزایش عدد اتمی فلزات واسطه‌ی کپسول شده در

ساختارهای $X_2\text{-FM-atom}@ (7,0)_2$ ۹۰

شکل ۴-۲۳: ساختار نوار ابرسلول‌های الف) $Mn_2\text{-FM-atom}@ (7,0)_2$ (ب)

۹۰..... $Mn_2\text{-AFM-atom}@ (7,0)_2$

شکل ۴-۲۴: چگالی حالت‌های کلی ابرسلول‌های الف) $Mn_2\text{-FM-atom}@ (7,0)_2$ (ب)

۹۱..... $Mn_2\text{-AFM-atom}@ (7,0)_2$

شکل ۴-۲۵: نانولوله‌ی سیلیکونی (۷،۰) کپسوله شده با تک اتم Cr یا Mn..... ۹۲

شکل ۴-۲۶: نانولوله‌ی سیلیکونی (۴،۴) کپسوله شده با زنجیره‌ی اتم‌های Cr یا Mn..... ۹۲

شکل ۴-۲۷: ساختار نوار ابرسلول‌های الف) $Cr_6\text{-FM-chain}@ (4,4)_4$ (ب)

۹۵..... $Cr_6\text{-AFM-chain}@ (4,4)_4$

شکل ۴-۲۸: چگالی حالت‌های کلی ابرسلول‌های الف) $Cr_6\text{-FM-chain}@ (4,4)_4$ (ب)

۹۵..... $Cr_6\text{-AFM-chain}@ (4,4)_4$

شکل ۴-۲۹: نانولوله‌ی سیلیکونی (۵،۵) کپسوله شده با زنجیره‌ی اتم‌های فلزات واسطه..... ۹۷

شکل ۴-۳۰: روند تغییرات الف) انرژی کل (ب) گشتاور مغناطیسی کل نانولوله‌ی سیلیکونی (۵،۵) کپسوله

شده با زنجیره‌ی اتم‌های فلزات واسطه..... ۹۹

شکل ۴-۳۱: ساختار نوار ابرسلول‌های الف) $Cr_3\text{-FM-chain}@ (5,5)_2$ (ب)

۱۰۰..... $Mn_3\text{-FM-chain}@ (5,5)_2$

شکل ۴-۳۲: چگالی حالت‌های کلی ابرسلول‌های الف) $Cr_3\text{-FM-chain}@ (5,5)_2$ (ب)

۱۰۰..... $Mn_3\text{-FM-chain}@ (5,5)_2$

شکل ۴-۳۳: نانولوله‌ی کربنی (۱۱،۰) خالص و کپسوله شده با عناصر اسطه (Sc,Ti,V,Cr,Mn,Fe,Co,Ni)

۱۰۱.....

شکل ۴-۳۴: روند تغییرات الف) انرژی کل (ب) گشتاور مغناطیسی کل با افزایش عدد اتمی فلزات کپسول شده

در سلول واحد نانولوله‌ی کربنی (۱۱،۰)..... ۱۰۶

شکل ۴-۳۵: ساختار نواری نانولوله‌ی کربنی (۱۱،۰) خالص و کپسوله شده با فلزات

واسطه.....۱۰۷

شکل ۴-۳۶: ساختار نواری نانولوله‌ی کربنی (۱۱،۰) کپسوله شده با تم نیکل در بازه‌ی انرژی (۱،۱-) الکترون-

ولت که خاصیت نیم‌فلزی این ساختار را مشخص می‌کند.....۱۰۸

* فهرست جداول:

- جدول ۱-۱: ویژگی‌های عمومی فلزات واسطه..... ۵
- جدول ۱-۴: انرژی کل بر حسب تعداد نقاط K، برای نانولوله‌ی آرمچیر (۶،۶)..... ۶۱
- جدول ۲-۴: انرژی کل بر حسب تعداد نقاط K، برای نانولوله‌ی زیگزاگ (۸،۰)..... ۶۲
- جدول ۳-۴: انرژی کل بر حسب انرژی قطع برای نانولوله‌ی آرمچیر (۳،۳)..... ۶۳
- جدول ۴-۴: انرژی قطع بر حسب انرژی کل برای نانولوله‌ی زیگزاگ (۵،۰)..... ۶۳
- جدول ۵-۴: پارامترهای ورودی محاسبات، برای نانولوله‌های (آرمچیر-زیگزاگ) سیلیکونی..... ۶۶
- جدول ۶-۴: پارامترهای ساختاری نانولوله‌های زیگزاگ خالص بررسی شده در این پژوهش..... ۶۷
- جدول ۷-۴: پارامترهای ساختاری نانولوله‌های آرمچیر خالص بررسی شده در این پژوهش..... ۶۸
- جدول ۸-۴: انرژی کل و انرژی بستگی برای نانولوله‌های آرمچیر..... ۷۰
- جدول ۹-۴: انرژی کل و انرژی بستگی برای نانولوله‌های زیگزاگ..... ۷۰
- جدول ۱۰-۴: پارامترهای ساختاری نانولوله‌ی سیلیکونی (۴،۴) کپسوله شده با اتم‌های فلزی واسطه‌ی مجزا..... ۷۷
- جدول ۱۱-۴: انرژی کل و پارامترهای مغناطیسی نانولوله‌ی سیلیکونی (۴،۴) کپسوله شده با اتم‌های فلزی واسطه‌ی مجزا..... ۸۰
- جدول ۱۲-۴: پارامترهای ساختاری نانولوله‌ی سیلیکونی (۷،۰) کپسوله شده با اتم‌های فلزی واسطه‌ی مجزا..... ۸۶

جدول ۴-۱۳: انرژی کل و پارامترهای مغناطیسی نانولوله‌ی سیلیکونی (۷،۰) کپسوله شده با اتم‌های فلزی واسطه‌ی مجزا..... ۸۸

جدول ۴-۱۴: پارامترهای ساختاری، مغناطیسی و پایداری نانولوله‌ی سیلیکونی کپسوله شده با زنجیره‌ای از اتم‌های Cr و Mn ۹۴

جدول ۴-۱۵: پارامترهای ساختاری، مغناطیسی و پایداری نانولوله‌ی سیلیکونی (۵،۵) کپسوله شده با زنجیره‌ای از اتم‌های فلزات واسطه..... ۹۹

جدول ۴-۱۶: پارامترهای ساختاری (D قطر تقریبی، c ثابت شبکه، L_{C-C} طول تقریبی پیوند) نانولوله‌ی کربنی (۰،۱۱) خالص و کپسوله شده با اتم‌های فلزی واسطه‌ی..... ۱۰۲

جدول ۴-۱۷: پارامترهای مغناطیسی و پایداری نانولوله‌ی کربنی (۱۱،۰) خالص و کپسوله شده با عناصر واسطه..... ۱۰۶

فصل اول

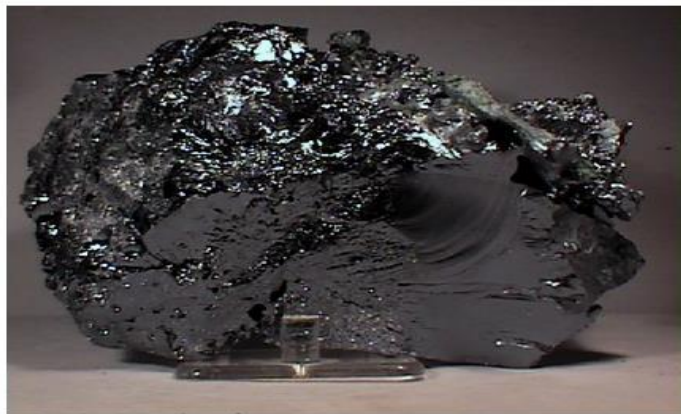
مقدمه ای بر؛ خواص عمومی عناصر سیلیکون و فلزات واسطه، نانولوله های سیلیکونی خالص و

کپسوله شده با فلزات واسطه

۱-۱ مقدمه‌ای بر خواص کلی عنصر سیلیکون و فلزات واسطه

۱-۱-۱ ویژگی‌های عمومی سیلیکون و مقایسه این عنصر با کربن

سیلیکون یکی از عناصر شیمیایی جدول تناوبی است که نماد آن Si و عدد اتمی آن ۱۴ است. سیلیکون یک شبه فلز چهار ظرفیتی می‌باشد و دومین عنصر از نظر فراوانی در پوسته‌ی کره‌ی زمین است که تقریباً ۲۵/۷٪ از وزن آن را به خود اختصاص داده است. این عنصر معمولاً در ترکیبات سیلیکاتی^۱ که حاوی سیلیکون، اکسیژن و فلزات است (مانند خاک رس، ماسه و گرانیت کوارتز)، یافت می‌شود. همچنین سیلیکون ماده‌ی اصلی تشکیل دهنده‌ی موادی مثل شیشه، سیمان، سرامیک و سیلیکونز^۲ (ماده‌ای پلاستیکی است که نام آن معمولاً با سیلیکون اشتباه می‌شود)، می‌باشد. بد نیست بدانیم سیلیکون از واژه‌ی سیلکس^۳ به معنی سنگ چخماق گرفته شده است و برای اولین بار توسط آنتوان لاوازیه^۴ در سال ۱۳۸۷ شناسایی شد. این عنصر در حالت بلوری دارای درخششی خاص با رنگی مایل به خاکستری براق با سایه‌های آبی رنگ است و اکثر اسیدها بجز هیدروفلوریک^۵ بر آن اثر نمی‌گذارند.



شکل ۱-۱ بلور سیلیکونی در طبیعت.

^۱ Silicate

^۲ Silicones

^۳ Silix

^۴ Antoine Lavoisier

^۵ Hydrofluoric

همان طور که اشاره شد سیلیکون مانند کربن چهار ظرفیتی است و معمولاً جانشین خوبی در صنعت برای کربن است [۱]. علی‌رغم شباهت‌های شیمیایی این دو عنصر، سیلیکون در مقایسه با کربن خواص متمایز و جالبی دارد. برای مثال الکترونگاتیوی^۱ کمتری نسبت به کربن دارد، شعاع اتمی کوچک‌تری دارد، معمولاً پیوندهای ضعیف‌تری تشکیل می‌دهد (بجز مواردی که سیلیکون با یک عنصر با الکترونگاتیوی بالا پیوند تشکیل می‌دهد). همچنین ساختارهای سیلیکونی جنبش بیشتر و معمولاً پایداری کمتری نسبت به ساختارهای کربنی دارند [۲-۴].

۲-۱-۱ ویژگی‌های عمومی فلزات واسطه^۲ با اعداد اتمی ۲۱ تا ۲۹

ما در این پژوهش از عناصر واسطه با اعداد اتمی ۲۱ تا ۲۹ استفاده نمودیم (Mn, Cr, V, Ti, Sc) Cu, Ni, Co, Fe). بنابراین بد نیست اندکی در باره‌ی خواص این عناصر بدانیم. این عناصر فلزاتی هستند که اوربیتال d آن‌ها در حال پر شدن است، البته بجز Cu که اوربیتال d کاملاً پر دارد. این فلزات عموماً ترکیبات رنگی دارند، خواص فیزیکی نسبتاً مشابهی دارند، فاز استاندارد آن‌ها جامد است، عدد اکسایش آن‌ها متغیر است و چندان واکنش‌پذیر نیستند. یون‌های کمپلکس^۳ تشکیل می‌دهند و به هنگام حل شدن در آب کمپلکس‌های آبی تشکیل می‌دهند که رنگ این کمپلکس‌ها بسیار متنوع می‌باشد.

فلزات معمولی محلول در آب معمولاً بی‌رنگ هستند بنابراین سوالی که پیش می‌آید این است که چرا فلزات واسطه محلول در آب رنگی هستند؟ اتم هر فلز نور را در طول موج خاصی جذب می‌کند، این کار باعث می‌شود که الکترون‌ها به تراز انرژی خاصی جهش کنند. جهش‌های انرژی ممکن در اتم‌های فلزی معمولی نسبت به نور مرئی بزرگ هستند و چیزی دیده نمی‌شود، به همین دلیل محلول آبی شامل فلزات معمولی بی‌رنگ به نظر می‌آید. اما در این مورد رفتار فلزات واسطه متفاوت است. این

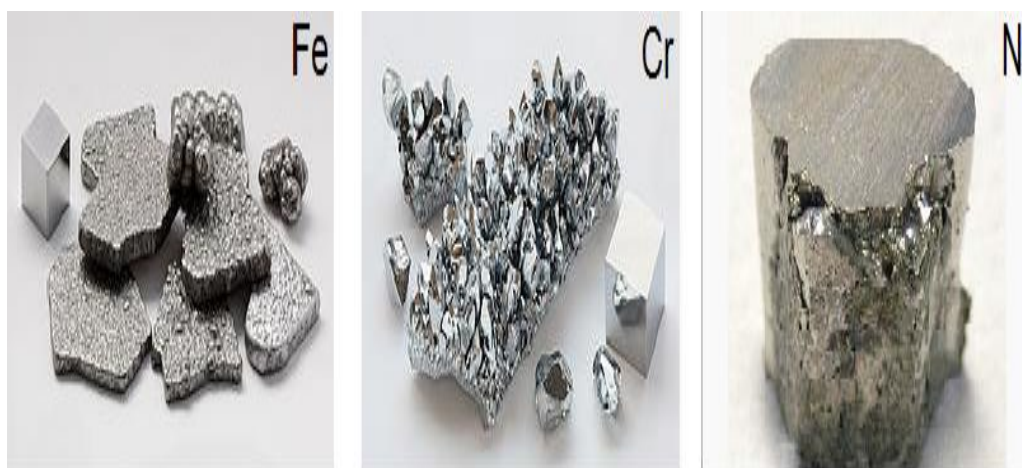
¹ Electronegativity

² Transition Metals

³ Complex

عناصر وقتی در آب حل می‌شوند تراز 3d آن‌ها به دو تراز انرژی که اندکی بالاتر و پایینتر از این تراز هستند شکافته می‌شود. در این صورت الکترون می‌تواند بین دو تراز، با انرژی متناسب با نور مرئی، انتقال پیدا کند که این نور قابل رویت است و این محلول‌ها رنگی دیده می‌شوند.

عناصر واسطه معمولاً به دلیل تشکیل پیوندهای فلزی، نسبتاً بادوام و محکم می‌باشند. این فلزات رسانای خوب گرما و الکتریسیته هستند، چکش‌خور می‌باشند و به راحتی به اشکال مختلف در می‌آیند. شعاع یونی این فلزات در گستره‌ی ۰/۴۶ تا ۰/۷۵ آنگستروم و انرژی یونیزاسیون^۱ آن‌ها در محدوده‌ی ۶/۵۴ تا ۷/۸۹ کیلوژول بر مول (بجز Mn که انرژی یونیزاسیون ۴/۴۳ کیلوژول بر مول دارد) می‌باشد. دمای ذوب و دمای جوش این فلزات در مقایسه با فلزات قلیایی بیشتر است و چگالی بالایی دارند. این عناصر معمولاً درخشان و صیقلی هستند، به طوری که بلورهای Sc، Ti، Co و Ni تقریباً دارای رنگ سفید مایل به نقره‌ای می‌باشند، در حالی که بلورهای V و Cr خاکستری مایل به نقره‌ای رنگ و بلورهای Mn و Fe خاکستری مایل به صورتی رنگ و بلورهای مسی سبز مایل به آبی رنگ هستند [۵-۹]. برای نمونه، بلورهای Ni، Cr و Fe را در شکل ۱-۲ نمایش داده شده و برخی از ویژگی‌های عمومی فلزات واسطه را در جدول ۱-۱ دسته‌بندی شده است.



شکل ۱-۲ بلورهای Ni، Cr و Fe.

¹ Ionization energy

جدول ۱-۱ ویژگی‌های عمومی فلزات واسطه [۱۰۱].

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
عدد اتمی	۲۱	۲۲	۲۳	۲۴	۲۵	۲۶	۲۷	۲۸	۲۹
جرم اتمی (au)	۴۴/۹	۴۷/۸	۵۰/۹	۵۱/۹	۵۴/۹	۵۵/۸	۵۸/۹	۵۸/۶	۶۳/۵
شعاع اتمی (Å)	۲/۰۹	۲/۰۰	۱/۹۲	۱/۸۵	۱/۷۹	۱/۷۲	۱/۶۷	۱/۶۲	۱/۵۷
نقطه ذوب (°C)	۱۵۴۱	۱۶۶۰	۱۹۰۲	۱۸۵۷	۱۲۴۴	۱۲۴۴	۱۴۹۵	۱۴۳۵	۱۰۸۴
نقطه جوش (°C)	۲۸۳۱	۳۲۸۷	۳۴۰۹	۲۶۷۲	۱۹۶۲	۱۹۶۲	۲۸۷۰	۲۷۳۲	۲۵۶۷
الکترونگاتیوی	۱/۳۶	۱/۵۴	۱/۶۳	۱/۶۶	۱/۵۵	۱/۸۳	۱/۸۸	۱/۹۱	۱/۹۰
چگالی (g/cm ³)	۲/۹۹	۱/۵۵	۶/۱۱	۷/۱۹	۷/۴۳	۷/۸۷	۸/۹۰	۸/۹۰	۸/۹۰
گشتاور مغناطیسی اتم آزاد (μ _B)	۱/۰۰۰	۲/۰۶۸	۵/۰۰۰	۶/۰۰۰	۵/۰۰۰	۴/۰۰۰	۳/۰۰۰	۲/۰۰۰	۱/۰۰۰

۲-۱ مقدمه‌ای بر نانولوله‌های سیلیکونی^۱ خالص و کپسوله شده^۲ با عناصر فلزی واسطه

اکثر ساختارهای توده‌ای^۳ سیلیکون معمولاً تمایل به برقراری پیوندهای sp³ دارند [۱۰،۲].

نانوساختارهای سیلیکون نیز مانند ساختارهای توده‌ای بیشتر تمایل به برقراری پیوندهای کوالانسی^۴

¹ Silicon nanotubes

² Encapsulated

³ Bulk structure

⁴ Covalent

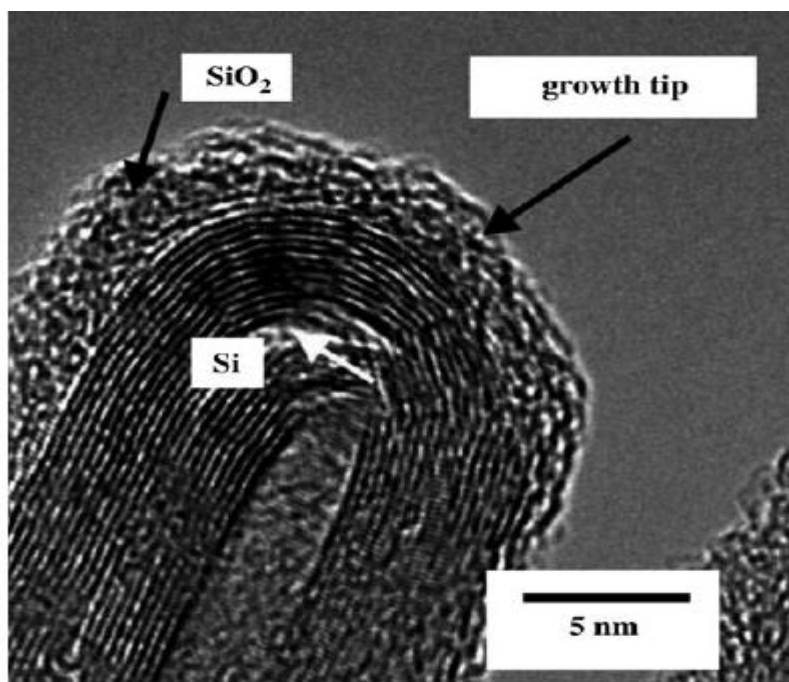
چهارتایی با هیبریداسیون sp^3 ^۱ دارند. در این صورت آیا نانوساختارها و به خصوص نانولوله‌های سیلیکونی می‌توانند پیوندهای سه‌تایی با هیبریداسیون sp^2 داشته باشند؟

این نوع هیبریداسیون مورد توجه محاسبات نظری^۲ و شبیه‌سازی^۳ بسیاری قرار گرفت. سپس مشخص شد هیبریداسیون sp^2 نیز برای نانوساختارها و نانولوله‌های سیلیکونی امکان‌پذیر است. به عنوان مثال آقای گلدبرگ^۴ و همکارانش این نوع هیبریداسیون را در صفحات نانویی با محاسبات نظری و شبیه‌سازی گزارش نمودند. آقای مینگ^۵ و همکارانش این نوع هیبریداسیون را در نانولوله‌های سیلیکونی تک کریستالی گزارش نموده و به بررسی خواص اپتیکی و الکترونی این ساختارها پرداخته‌اند. آقای جرج^۶ و همکارانش نیز این نوع هیبریداسیون را برای نانومواد و نانولوله‌های نانولوله‌های سیلیکونی گزارش نمودند. در این راستا آقای فاگان^۷ و همکارانش به بررسی پایداری و خواص گرمایی نانولوله‌های سیلیکونی با این نوع هیبریداسیون پرداختند. آقای درگان^۸ و همکارانش به بررسی خواص ساختاری و الکترونی نانولوله‌های سیلیکونی با هیبریداسیون sp^2 پرداختند. همچنین آقای ژانگ^۹ و همکارانش با محاسبات نظری و شبیه‌سازی نشان دادند که نانولوله‌ی سیلیکونی بر پایه‌ی هیبریداسیون sp^2 می‌تواند وجود داشته باشد [۱۷-۱۱].

این تلاش‌ها فقط در زمینه نظری و شبیه‌سازی صورت نگرفت، بلکه برخی از گزارشات تجربی نیز نشان دادند که هر دو نوع هیبریداسیون sp^2 و sp^3 در ساختارهای سیلیکونی موجود است [۲۷-۱۹]. برای مثال یانگ^{۱۰} و همکارانش نشان دادند که رشد نانولوله‌های

¹ Hybridization
² Theoretical calculations
³ Simulation
⁴ Goldberg
⁵ Ming
⁶ George
⁷ Fagan
⁸ Durgun
⁹ Zhang
¹⁰ Yang

سیلیکونی با روش انباشت بخار شیمیایی (CVD)^۱ امکان پذیر است. آنها همچنین با میکروسکپ الکترونی عبوری (TEM)^۲ این ساختار را مشخصه‌یابی نموده‌اند و قطر آن را بدست آوردند [۲۹،۲۸]. در این راستا لی و همکارانش بعداً رشد نانولوله‌های سیلیکونی را با روش برآرستی پرتو مولکولی (MBE)^۳ گزارش نمودند [۳۰]. همچنین در ادامه این روند تانگ^۴ و همکارانش با روش رشد گرمایی^۵ توانستند موفقیت‌هایی در زمینه‌ی رشد نانولوله‌های سیلیکونی بدست آورند [۳۱]. این آزمایشات به روش‌های مختلف انجام شد تا اینکه امروزه رشد نانولوله‌هایی با قطر حدوداً ۲ nm گزارش شده است [۳۲]. تصویر TEM از یک نانولوله‌ی سیلیکونی که باروش‌های تجربی از مونوکسید سیلیکون رشد داده شده است، در شکل ۱-۳ نشان داده شده است [۳۳].



شکل ۱-۳ تصویر TEM از یک نانولوله‌ی سیلیکونی که باروش‌های تجربی از مونوکسید سیلیکون رشد داده شده است [۳۳].

¹ Chemical Vapor Deposition
² Transmission Electron Microscopy
³ Molecular Beam Epitaxy
⁴ Tang
⁵ Hydrothermal

همان طور که اشاره شد نانو ساختارهای سیلیکونی چندان پایداری بالایی ندارند، لذا تلاش‌هایی برای پایداری بیشتر این ساختارها صورت پذیرفت. برای مثال هیورا^۱ و همکارانش با روش‌های نظری دریافتند که می‌توان با اتم‌های کپسول شده در خوشه‌های سیلیکونی پایداری این ساختارها را افزایش داد. همچنین کومار و کاوازوه^۲ تحقیقاتی روی کپسول شدن اتم‌های فلزی Fe، Mn، Co و Ni در خوشه‌های سیلیکونی انجام دادند و تاثیر تراز d این فلزات واسطه را در خواص فیزیکی ساختار بررسی نمودند و نشان دادند این ساختارها می‌توانند خواص مغناطیسی از خود بروز دهند. آندریوتیس^۳ و همکارانش در کارهای دانشگاهی خود گزارشاتی در مورد اتم‌های فلزی واسطه‌ی کپسول شده در خوشه‌های سیلیکونی ارائه نمودند. آن‌ها توانستند با استفاده از روش دینامیک مولکولی زنجیره‌ای از اتم‌های نیکل را در نانو خوشه‌ها و نانولوله‌های سیلیکونی کپسول کنند و به این ساختارها پایداری خوبی ببخشند [۳۴،۳۵]. فروداکس^۴ و همکارانش با روش‌های شبیه‌سازی بر پایه‌ی نظریه‌ی تابعی چگالی توانستند خوشه‌های سیلیکونی کپسوله شده با آهن را مورد بررسی قرار دهند و مشاهده کردند این خوشه‌ها بعد از کپسوله شدن با اتم‌های آهن خاصیت مغناطیسی از خود نشان می‌دهند و پایداری بیشتری می‌شوند [۱۰۴]. جانگ^۵ و همکارانش به بررسی نانولوله‌های سیلیکونی کپسوله شده با عناصر واسطه‌ی Fe، Co و Ni پرداختند و خواص الکترونی، ساختاری، مغناطیسی و پایداری این نانولوله‌ها را مورد مطالعه قرار دادند [۱۰۵]. هلتمن^۶ و همکارانش با روش‌های شبیه‌سازی مبتنی بر نظریه‌ی تابعی چگالی به بررسی نانوسیم‌ها و نانولوله‌های متشکل از خوشه‌های سیلیکونی پرداخته‌اند و اتم‌های Ti، V، Fe، Co، Ni و Cu را در این ساختارها کپسول نمودند و خواص فیزیکی این

¹ Hiura

² Kumar and Kavazoe

³ Anderiotis

⁴ Froudakis

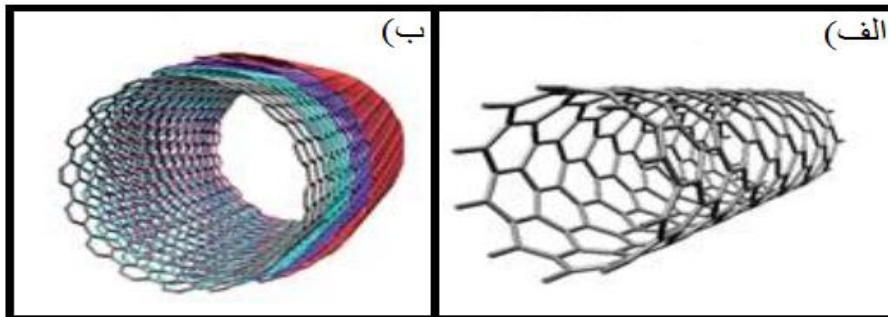
⁵ Jang

⁶ Hultman

ساختارها را مورد مطالعه قرار دادند [۱۰۶]. بنابراین تحقیقات روی این ساختارها به دلیل خواص جالبی که دارند رو به افزایش است. البته این تحقیقات فقط در زمینه نظری نبوده و آزمایشات تجربی نیز در این زمینه صورت پذیرفته است [۳۶-۴۰].

۳-۱ پارامترهای ساختاری نانولوله‌های تک جداره

نانولوله‌های تک جداره را می‌توان به صورت صفحات گرافیکی دانست که به دور یک استوانه پیچیده شده باشند. همانطور که در شکل ۴-۱ نشان داده شده است اگر تنها یک صفحه گرافیت را به دور استوانه بپیچانیم شکل حاصل یک نانولوله تک جداره خواهد بود و اگر چندین صفحه گرافیت را به دور استوانه بپیچانیم نانولوله چندجداره خواهیم داشت.



شکل ۴-۱ الف) نانولوله تک جداره ب) نانولوله چند جداره.

اتم O را در شکل ۵-۱ در نظر بگیرید. از این اتم به وسیله بردار \vec{C}_h که به صورت زیر تعریف می‌شود، به اتم A می‌رسیم.

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (1-1)$$

که در رابطه‌ی بالا $\vec{a}_1 = a(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2})$ و $\vec{a}_2 = a(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2})$ بردارهای پایه‌اند و a ثابت می‌باشد. حال اگر

محوری را عمود بر بردار \vec{C}_h از نقطه‌ی A رسم کنیم و همین کار را در نقطه O انجام دهیم و صفحه‌ی گرافیت را روی این خط‌ها ببریم، شکل حاصل به صورت یک مستطیل با طولی برابر $|\vec{C}_h|$ خواهد شد (شکل ۱-۵). اگر با این مستطیل یک استوانه درست کنیم یک نانولوله‌ی تک جداره خواهیم داشت. محیط این نانولوله دقیقاً برابر بردار \vec{C}_h است. چون نانولوله را می‌توان به وسیله‌ی بردار \vec{C}_h تولید کرد. زین پس بدین بردار نام ویژه‌ای اختصاص می‌دهیم و آن را با نام بردار کایرال^۱ می‌شناسیم. این بردار به وسیله‌ی دو مولفه‌ی (n,m) مشخص می‌شود. بنابراین نانولوله‌ها را می‌توان بر اساس همین جفت اعداد طبیعی (n,m) نام گذاری یا معرفی نمود. سه گونه‌ی مختلف نانولوله را می‌توان بر اساس نحوه‌ی انتخاب بردار کایرال تولید کرد. اگر در بردار کایرال \vec{C}_h مقدار $n = m$ باشد نانولوله‌ی حاصل را آرمچیر^۲، و اگر داشته باشیم $m = 0$ نانولوله‌ی حاصله را زیگزاگ^۳، در بقیه‌ی حالت‌ها نانولوله را کایرال می‌نامیم. در شکل ۱-۵ بردارهای زیگزاگ و آرمچیر نشان داده شده‌اند. اندازه‌س بردار کایرال $|\vec{C}_h|$ و قطر نانولوله d از روابط زیر بدست می‌آیند:

$$|\vec{C}_h| = a \sqrt{n^2 + m^2 + nm} \quad (۲-۱)$$

$$d = \left(\frac{1}{\pi}\right) |\vec{C}_h| \quad (۳-۱)$$

زاویه‌ی بین بردار کایرال و محور زیگزاگ، زاویه کایرال تعریف می‌شود. در شکل ۱-۵ این زاویه را با θ نمایش داده شده است. با دقت بیشتر در شکل ۱-۵ می‌توان به رابطه‌ی زیر رسید:

$$\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1 = |\vec{C}_h| |\vec{a}_1| \cos \theta \quad (۴-۱)$$

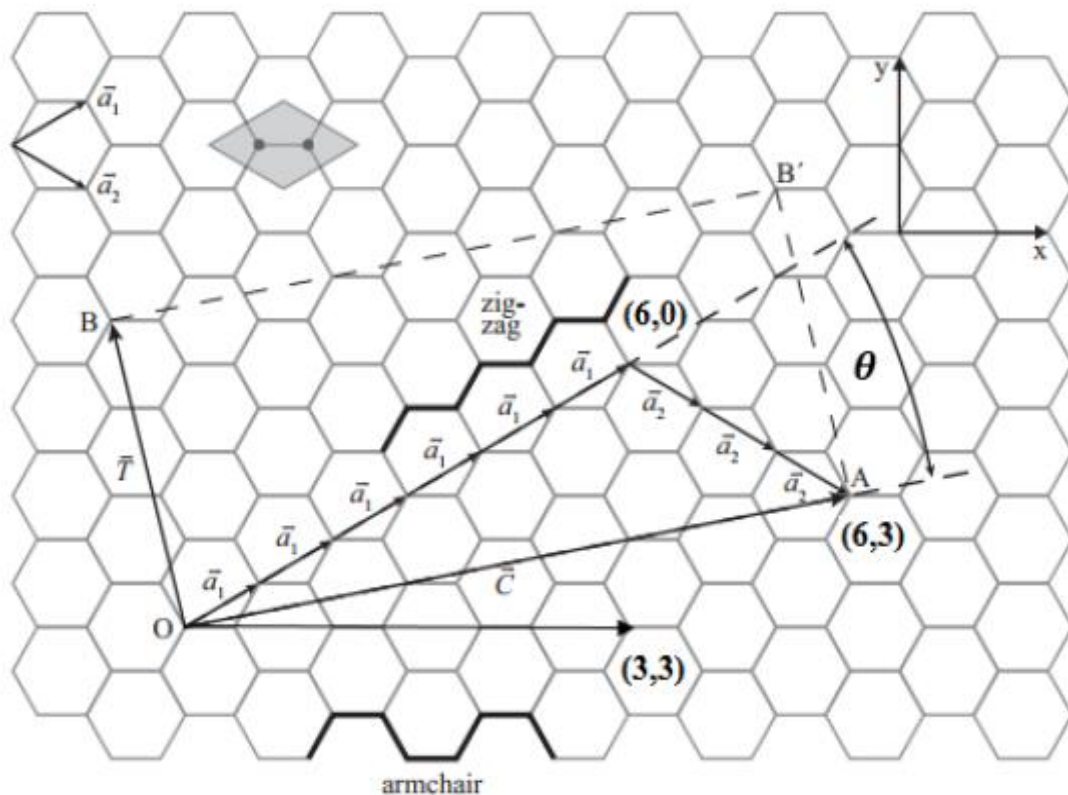
با توجه به رابطه‌ی ۱-۲ و تعریف مختصات بردار پایه‌ی \vec{a}_1 ، می‌توان θ را بر حسب اعداد مشخصه‌ی (n,m) بدین صورت تعریف نمود:

¹ Chairal
² Armchair
³ Zigzag

$$\cos \theta = (2n + m) / (2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}) \quad (5-1)$$

$$\theta \in [0^\circ, 30^\circ] \quad (6-1)$$

بیشترین زاویه (یعنی سی درجه) را بردار آرمچیر، و کمترین زاویه (یعنی صفر درجه) را بردار زیگزاگ می‌تواند دارا باشد.



شکل ۵-۱ در این شکل بردارهایی که انواع نانولوله‌های مختلف را تولید می‌کند، نشان داده شده است. یاخته واحد نانولوله‌ی (۳،۶)، شامل مستطیلی با بردارهای \vec{T} و \vec{C}_h ، در شکل موجود است.

اگر در جهت محور نانولوله شروع به حرکت کنیم بعد از پیمودن مسافت \vec{T} به وضعیت مشابه هندسی خواهیم رسید. در واقع بردار انتقالی \vec{T} همان بردار پایه‌ی شبکه‌ی یک بعدی نانولوله می‌باشد. این بردار را به لحاظ هندسی به این صورت تصور کنید که از نقطه‌ی O نشان داده شده در شکل ۵-۱ عمود بر بردار کایرال \vec{C}_h به اولین اتمی که از نوع اتم O باشد برداری رسم می‌کنیم، این بردار همان

بردار انتقال \vec{T} است. در واقع در طول نانولوله اگر از هر نقطه به اندازه‌ی بردار انتقال جلو یا عقب برویم به موقعیت هندسی یکسان خواهیم رسید. اما این بردار را می‌توان به صورت جبری بر حسب اعداد مشخصه‌ی (n,m) نیز بیان کرد. مولفه‌های این بردار را می‌توان بر حسب بردارهای پایه‌ی شبکه‌ی گرافیت به صورت زیر نوشت:

$$\vec{T} = t_1 \vec{a}_1 + t_2 \vec{a}_2 \quad (7-1)$$

شرط عمود بودن بردار بر بردار کایرال به صورت زیر، اعداد t_1 و t_2 را به ما می‌دهد:

$$(t_1 \vec{a}_1 + t_2 \vec{a}_2) \cdot (n \vec{a}_1 + m \vec{a}_2) = 0 \quad (8-1)$$

واضح است که انتخاب اعداد زیر شرط ۲-۸ را برآورده می‌کند:

$$t_1 = n + 2m \quad (9-1)$$

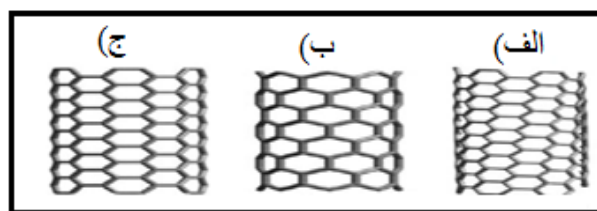
$$t_2 = -(2n + m) \quad (10-1)$$

با انتخاب این اعداد ما برداری موازی بردار انتقال خواهیم داشت. اگر دو عدد را بر بزرگترین شمارنده‌ی مشترکشان تقسیم کنیم آنگاه بردار انتقال به صورتی که در ۷-۱ آمده است می‌آید.

$$t_1 = \frac{1}{p} (n+2m) \quad (11-1)$$

$$t_2 = \frac{-1}{p} (2n+m) \quad (12-1)$$

P بزرگترین شمارنده مشترک $n+2m$ ، $2n+m$ است. در شکل ۶-۱ سه گونه متفاوت از نانولوله‌های لوله‌ای شکل تک‌جداره را نشان دادیم.



شکل ۶-۱ نانولوله‌های الف) کایرال ب) زیگزاگ ج) آرمچیر

۴-۱ دسته بندی مواد از نظر مغناطیسی

همه‌ی مواد بسته به نوع رفتار مغناطیسی که در دمای اتاق از خود بروز می‌دهند، در زمره‌ی یکی از پنج دسته‌ی فرومغناطیس، دیامغناطیس، پارامغناطیس، آنتی‌فرومغناطیس، فری‌مغناطیس قرار می‌گیرند. دسته بندی مواد از نظر خواص مغناطیسی مهم است و مشخص می‌کند هر عنصر با توجه به خاصیت مغناطیسی‌اش در چه حوزه‌ای کاربرد دارد. بر مبنای جدول نشان داده شده در شکل ۱-۷ و دسته بندی که از نظر مغناطیسی صورت گرفته بیشتر عناصر جدول تناوبی دیامغناطیس و پارامغناطیس می‌باشند.

عناصر دیامغناطیس و پارامغناطیس به عناصر غیر مغناطیسی معمولاً منسوب می‌باشند. در صورتی که فرومغناطیس‌ها در رده‌ی مواد مغناطیسی قرار می‌گیرند. یکی دیگر از انواع مواد غیر مغناطیسی مشاهده شده در عناصر خالص در دمای اتاق، آنتی‌فرومغناطیس‌ها می‌باشند. در نهایت دسته‌ی آخر، مواد فری‌مغناطیس می‌باشند. اگرچه این مورد در هیچ عنصر خالص دیده نشده است، ولی می‌توان آن را در ترکیباتی از قبیل اکسیدهای مخلوط موسوم به فریت‌ها مشاهده نمود. در ادامه در خصوص این پنج دسته از مواد توضیحات بیشتری ارائه خواهد شد [۴۱].

1		Ferromagnetic																3															
H																		He															
3		Paramagnetic										Diamagnetic										10											
Li Be																						B C N O F Ne											
11 12																						13 14 15 16 17 18											
Na Mg																						Al Si P S Cl Ar											
19 20		21		22		23		24		25		26		27		28		29		30		31		32		33		34		35		36	
K Ca		Sc		Ti		V		Cr		Mn		Fe		Co		Ni		Cu		Zn		Ga		Ge		As		Se		Br		Kr	
37 38		39		40		41		42		43		44		45		46		47		48		49		50		51		52		53		54	
Rb Sr		Y		Zr		Nb		Mo		Tc		Ru		Rh		Pd		Ag		Cd		In		Sn		Sb		Te		I		Xe	
55 56		57		72		73		74		75		76		77		78		79		80		81		82		83		84		85		86	
Cs Ba		La		Hf		Ta		W		Re		Os		Ir		Pt		Au		Hg		Tl		Pb		Bi		Po		At		Rn	
87 88		89																															
Fr Ra		Ac																															

58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu

شکل ۱-۷ دسته‌بندی عناصر از نظر مغناطیسی.

۱-۴-۱ مواد دیامغناطیس^۱

در مورد مواد دیامغناطیس، هر اتم که دربردارنده‌ی الکترون‌ها در ماده می‌باشد، دارای هیچ گشتاور مغناطیسی خالص نمی‌باشد، از این رو گشتاور مغناطیسی مواد دیامغناطیس صفر است، که تئوری آن‌ها توسط لانژوین ارائه شده است. گازهای تک اتمی نادر نظیر He، Ne که دارای ساختار الکترونی با پوسته‌ی بسته می‌باشند، در گروه مواد دیامغناطیس قرار دارند. گازهای دو اتمی نظیر H₂، N₂ نیز در گروه مواد دیامغناطیس طبقه بندی می‌شوند و همچنین جامدهای یونی مثل NaCl و ابررساناها دیامغناطیس می‌باشند. به این دلیل که فرایند تشکیل مولکولی منجر به تشکیل پوسته‌های الکترونی بسته می‌شود، از این رو هیچ گشتاور مغناطیسی در واحد مولکول وجود ندارد. تشکیل پوسته‌های بسته الکترونی در جامدات با پیوند یونی و مواد با پیوند کوالانسی نیز منجر به مواد دیامغناطیس می‌شود [۴۱].

۱-۴-۲ مواد پارامغناطیس^۲

مواد پارامغناطیس دربردارنده‌ی اتم‌هایی می‌باشند که هر کدام گشتاور مغناطیسی^۳ برابر دارند. تصادفی بودن جهت گشتاورهای اسپینی و مداری سبب می‌شود آن‌ها اثرات یکدیگر را خنثی کنند. در نتیجه مجموع گشتاورهای اسپینی و مداری الکترون‌ها برابر با صفر می‌شود، بنابراین مغناطیدگی مربوط به نمونه‌ی پارامغناطیس صفر می‌باشد. با اعمال میدان مغناطیسی، تمام گشتاورها میل به نظم در راستای میدان دارند اما اغتشاشات گرمایی^۴ سیستم، توزیع کاتوره‌ای را در گشتاورها ایجاد می‌کند، بر اثر این دو عامل، نمونه‌ی دارای پذیرفتاری مثبت و کوچک می‌شود [۴۱]. پذیرفتاری جرمی مواد پارامغناطیس، با رابطه‌ی زیر بیان می‌شود:

$$\chi_m = C/(T-\theta) \quad (۱۳-۱)$$

^۱ Diamagnetic

^۲ Paramagnetic

^۳ Magnetic moment

^۴ Thermal agitation

این رابطه قانون کوری-ویس نامیده می‌شود و C ثابت کوری در واحد گرم (gr) می‌باشد. اگر برای ماده‌ای θ در رابطه‌ی بالا برابر با صفر باشد، اصطلاحاً گفته می‌شود که ماده از قانون کوری^۱ تبعیت می‌کند [۴۱].

۱-۴-۳ مواد فرومغناطیس^۲

مواد فرومغناطیس گشتاور مغناطیسی خود به خودی دارند، یعنی حتی در میدان مغناطیسی صفر، دارای گشتاور مغناطیسی می‌باشند. وجود گشتاور خود به خودی بیانگر آن است که گشتاورهای مغناطیسی اسپین الکترون‌ها به گونه‌ی منظمی آرایش یافته‌اند. در مواد فرومغناطیس در دماهای کاملاً پایین‌تر از دمای کوری (T_C)، گشتاور مغناطیسی اتم‌ها، اساساً موازی‌اند [۴۲]. ممکن است گشتاور مغناطیسی کل، بسیار کمتر از گشتاور اشیاعی باشد و برای اشیاع نمونه لازم باشد که میدان مغناطیسی خارجی اعمال گردد. فرومغناطیس، در دماهای بالاتر از T_C تبدیل به پارامغناطیس می‌شود و پذیرفتاری جرمی آن از قانون کوری-ویس تبعیت می‌کند. در دماهای پایین‌تر از T_C یک میدان مولکولی قوی روی ماده اثر می‌کند، همان‌طور که در دماهای بالاتر از T_C ، این میدان وجود دارد. از این رو، در نبود میدان اعمالی، جسم می‌تواند به حالت اشیاع برسد که در این حالت جسم را، خود مغناطیده^۳ می‌نامند [۴۱].

۱-۴-۴ مواد آنتی‌فرومغناطیس^۴

مواد آنتی‌فرومغناطیس در همه‌ی دماها دارای پذیرفتاری کوچک و مثبت می‌باشند. تغییرات پذیرفتاری این مواد بر حسب دما در شکل ۱-۸ نمایش داده شده است. بیشینه‌ی پذیرفتاری در دمای نیل^۵ T_N می‌باشد. بالای دمای T_N ، ماده خاصیت پارامغناطیسی و پایین‌تر از آن دما، خاصیت

¹ Curie Weiss law

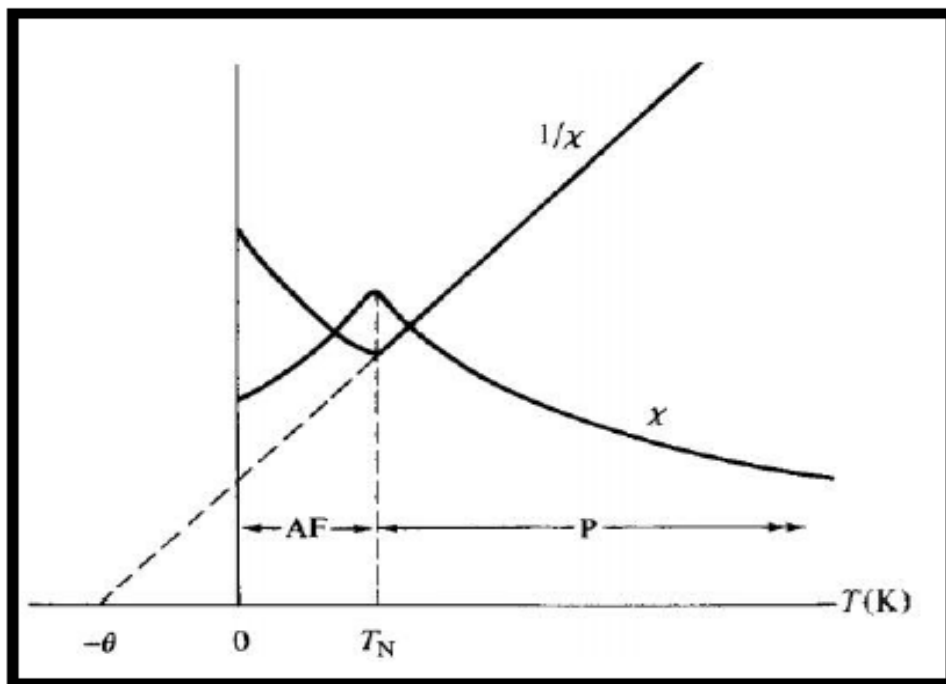
² Ferromagnetic

³ Self-saturating

⁴ Antiferromagnetic

⁵ Neel temperature

آنتی فرومغناطیسی دارد. پایین تر از دمای T_N و در غیاب میدان اعمالی، گشتاورها تمایل دارند که به صورت پادموازی نسبت به یکدیگر قرار گیرند. در دمای صفر کلوین و در غیاب میدان اعمالی، دو زیر شبکه‌ی مستقل در این ماده، به طور خودبه‌خودی و به صورت اشباع، مغناطیده می‌گردند. گشتاور مغناطیسی مواد آنتی فرومغناطیس صفر است و تنها در حضور میدان اعمالی قوی، می‌تواند گشتاور غیرصفر داشته باشد [۴۱].



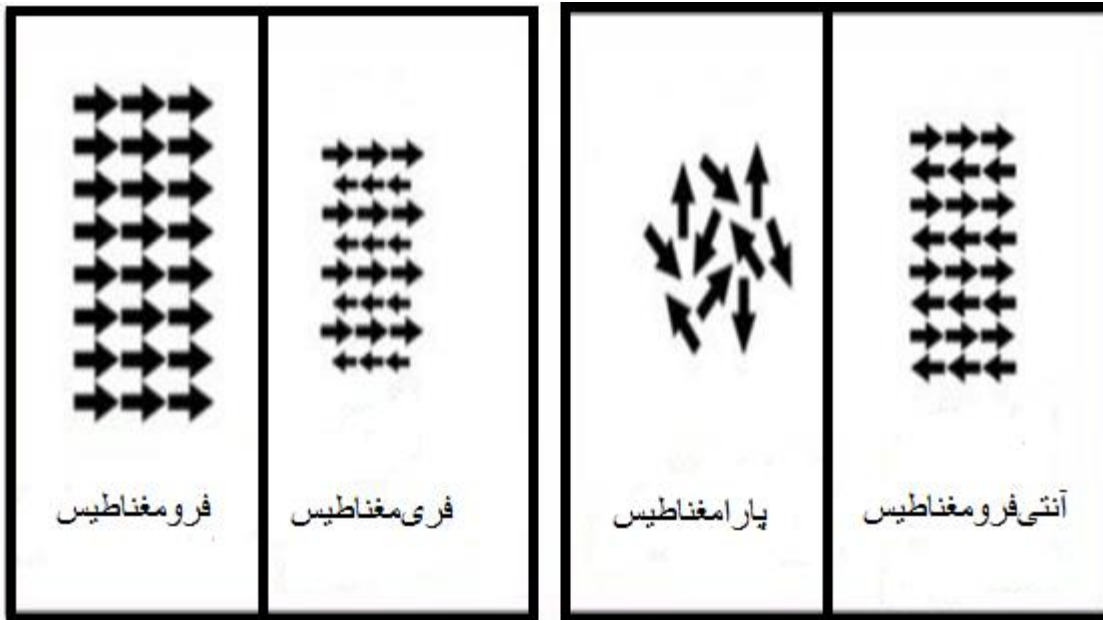
شکل ۸-۱ پذیرفتاری مغناطیسی χ و معکوس آن $1/\chi$ بر حسب دما برای یک ماده‌ی پادفرومغناطیس [۴۲].

۵-۴-۱ مواد فری مغناطیس^۱

مواد فری مغناطیس، گروه دیگری از مواد می‌باشند که از نظر آرایش گشتاورها، مشابه مواد آنتی فرومغناطیس بوده، ولی در این مواد، اندازه گشتاورهای دو زیر شبکه با هم برابر نمی‌باشد. از این رو مواد فری مغناطیس، مشابه مواد فرومغناطیس دارای گشتاور مغناطیسی غیر صفر هستند [۴۱].

^۱ Ferrimagnetic

آرایش‌های منظم اسپین الکترون‌ها در شکل ۹-۱ نشان داده شده است.



شکل ۹-۱ آرایش اسپین الکترون‌ها در حالت‌های مختلف اسپینی.

فصل دوم

مقدمه ای بر فناوری نانو، نانو الکترونیک و اسپینترونیک

در سه دهه‌ی اخیر پیشرفت فناوری الکترونیک و رایانه مبتنی بر توسعه‌ی هر چه سریع‌تر و قدرتمندتر ابزار و وسایل مورد نیاز در این صنعت، قرار گرفته است. اما میزان این پیشرفت و نیز سرعت و کارایی این وسایل، به فرآیند کوچک سازی اجزاء و مدارات در قطعات الکترونیکی بستگی دارد. مدارهای مجتمع (IC)^۱ امروزی شامل میلیون‌ها ترانزیستور و قطعه‌ی الکترونیکی مرتبط به هم می‌باشند. این ترانزیستورها به کمک مفهوم حضور یا غیاب بار الکتریکی، داده‌ها را به صورت بیت‌های صفر و یک ذخیره می‌کنند.

در واقع رشد میکروالکترونیک در قانون مور^۲ خلاصه می‌شود. مور یک رشد نمایی در تعداد ترانزیستورها بر IC، مشاهده کرد و پیش‌بینی کرد این روند در آینده نیز ادامه خواهد داشت [۴۳]. بنابراین بر اساس این قانون در هر ۱۸ ماه تعداد ترانزیستورها بر IC دو برابر می‌شود و در نتیجه پردازش اطلاعات نیز به همان نسبت افزایش می‌یابد. در شکل ۱-۹ نمودار قانون مور و همچنین روند کوچک سازی اندازه‌ی ترانزیستورها نشان داده شده است.

به اعتقاد کارشناسان، میکروالکترونیک بر پایه‌ی سیلیکون به دلیل رفتارهای فیزیکی حاکم بر قطعات CMOS^۳ و ایجاد محدودیت‌هایی که برای فناوری‌های ساخت وجود دارد، نخواهد توانست روند پیش‌بینی شده توسط مور را برای مدت طولانی ادامه دهد [۴۴-۴۷]. کوچک سازی عناصر مدارها تا حد نانومتری بر پایه‌ی فناوری سیلیکون مشکلاتی از قبیل ظرفیت خازنی محل جفت شدن^۴ اجزاء، اتلاف گرمایی و آلاینده‌ی یکنواخت سیلیکون در این ابعاد را به همراه خواهد داشت. با حل این مشکلات باز هم فرآیند کوچک سازی مدارهای مجتمع در ابعاد نانو در تضاد با قوانین پایه‌ای فیزیک است.

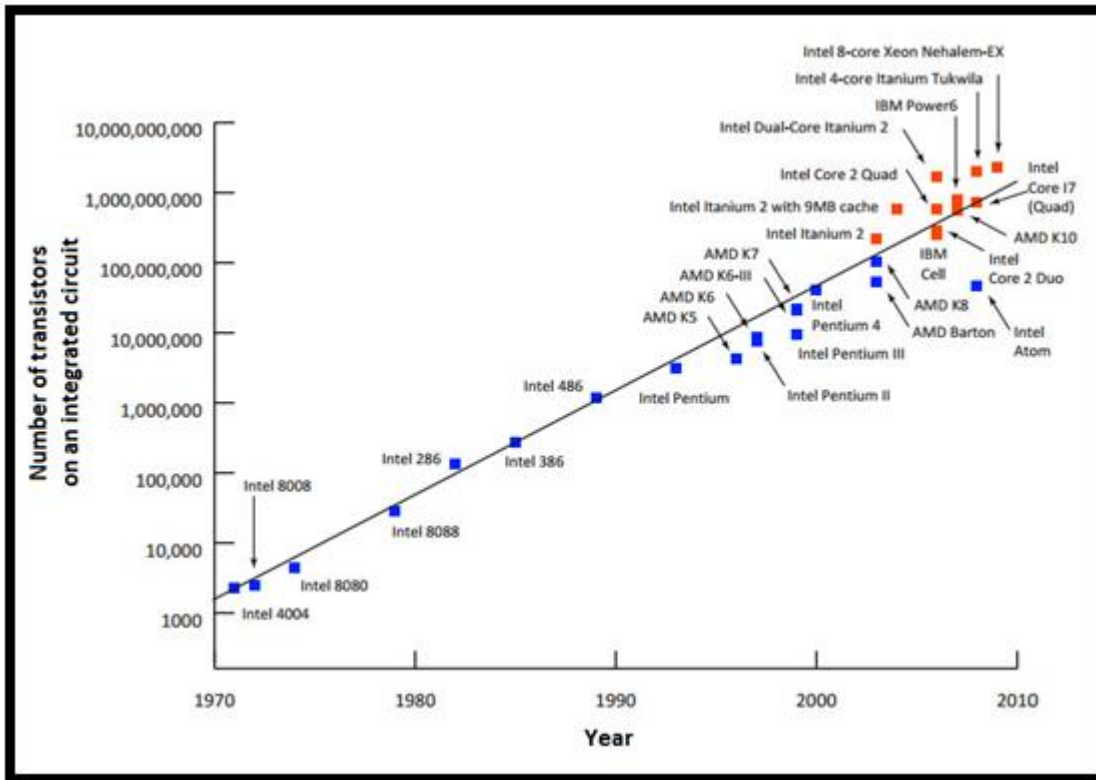
¹ Integrated Circuit

² Moores' Law

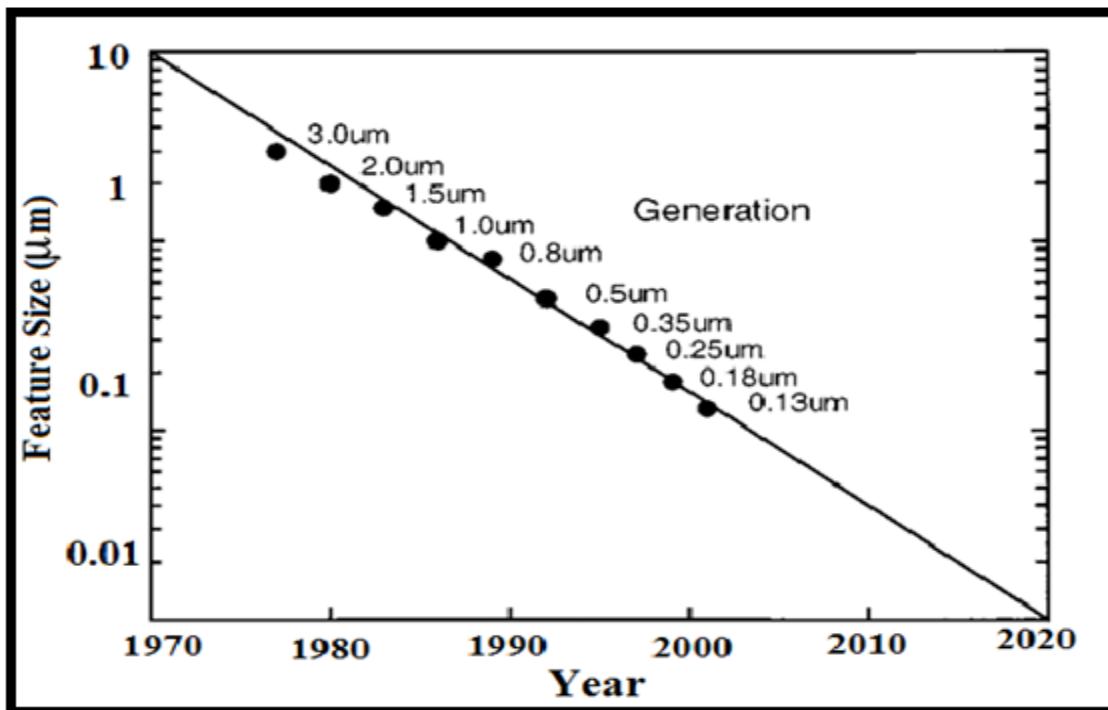
³ Complementary Metal-Oxide Semiconductor

⁴ Coupling

(الف)



(ب)



شکل ۱-۲ (الف) نمودار روند توسعه‌ی تعداد ترازیستورها بر مبنای قانون مور (ب) روند کوچک‌سازی اندازه‌ی ترازیستورها [۴۸].

در قطعات الکترونیکی سیلیکونی بلوری^۱ الکترون‌ها می‌توانند در داخل نوارهای مجاز انرژی سیلیکون حرکت کنند و با اعمال یک ولتاژ خارجی الکترون‌ها انرژی کسب کرده و در داخل قطعه حرکت می‌کنند. اما با کاهش ابعاد قطعه سیلیکونی در مقیاس نانو به علت محدودیت‌های کوانتومی طیف انرژی دیگر به صورت ترازهای انرژی پیوسته ظاهر نخواهد شد و ترازهای انرژی کوانتیده می‌شود. در این وضعیت برای ادامه‌ی روند کوچک‌سازی مدارهای مجتمع، باید فناوری حالت جامد مرسوم قبلی، با نسلی جدید از قطعات الکترونیکی بر پایه اثرات کوانتومی جایگزین شود. این قطعات به دو دسته تقسیم می‌شوند:

۱- قطعات نانوالکترونیک مبتنی بر اثرات کوانتومی

۲- قطعات بر پایه الکترونیک مولکولی

دسته اول همان قطعات قدیمی هستند که کوچک‌تر شده و سرعت پردازش اطلاعات در آن‌ها بالا رفته است. در این فناوری قوانین حاکم بر قطعات، قوانین مکانیک کوانتوم است. اما مواد به کار رفته در ساخت مدارهای مجتمع تغییر نمی‌کند. قطعات تونل‌زنی تشدید^۲ و ترانزیستورهای تک‌الکترونی از جمله قطعات نانوالکترونیک هستند که تمامی این قطعات شامل تعداد معینی از اتم‌ها هستند که الکترون‌ها در آن محدودند. کوچک‌سازی عناصر مدارها تا حد نانومتری پژوهشگران را به سمت ساخت دسته‌ی دیگری از قطعات نانوالکترونیک در اندازه‌ی مولکولی رهنمون کرد [۴۹]. واژه‌ی الکترونیک مولکولی برای اولین بار در سال ۱۹۸۰ میلادی به طور جدی به کار گرفته شد. با وجود این تا زمانی که نانوفناوری ظهور نکرده بود و ساختمان مولکولی دستگاه‌ها با قدرت تفکیک اتمی شناخته نشده بودند، نیازی به الکترونیک مولکولی احساس نمی‌شد. اما با ظهور دانش جدید، الکترونیک مولکولی به‌عنوان یکی از شاخه‌های جدید دانش نانوفناوری شناخته شد. این واژه گاهی برای تعریف یک دسته‌ی جدیدی از دستگاه‌هایی با قدرت تفکیک مولکولی نظیر میکروسکوپ تونلی روبشی

¹ Crystal

² Resonant Tunneling Devices

(STM)^۱ به کار برده می‌شود. اگر مسیر پیشرفت به سمت کوچک سازی ادامه یابد در این صورت به ترکیباتی می‌رسیم که اندازه‌ای در حدود ۱nm دارند. در این روند کوچک سازی ما به یک فاز جدید از الکترونیک و شیمی می‌رسیم که اصطلاحاً الکترونیک مولکولی نامیده می‌شود.

در راستای کوچک‌سازی قطعات الکترونیکی و افزایش سرعت پردازش داده‌ها پژوهشگران به ویژگی دیگر الکترون یعنی اسپین روی آوردند [۵۱،۵۰]. اسپین یک پدیده کوانتومی است که بسته به جهت میدان مغناطیسی می‌تواند در جهت بالا یا پایین قرار گیرد و بر این اساس می‌توان آن را به منطق صفر و یک مربوط کرد. در دستگاه‌های اسپینترونیک^۲، اسپین الکترون به خوبی بار الکترون می‌تواند برای ذخیره، پردازش و انتقال اطلاعات استفاده شود [۵۳،۵۲] و برخلاف حالت‌های بار الکترون که به آسانی توسط پراکندگی‌ها یا برخورد با آلاینده‌ها، ناکاملی‌ها و سایر الکترون‌ها از بین می‌رود، طول همدوسی بلند و زمان واهلش طولانی اسپین باعث باقی ماندن آن برای مدت طولانی در یک حالت می‌شود، برتری دیگر اسپین نسبت به بار الکترونیکی این است که اسپین الکترون را می‌توان به آسانی به وسیله میدان مغناطیسی خارجی کنترل کرد که از این ویژگی برای طراحی و ساخت دستگاه‌های اسپینترونیک استفاده می‌شود [۶۰-۵۴]. مزیت‌های استفاده از وسایل اسپینترونیک به قرار زیر است:

۱- وسایل اسپینترونیک این توانایی را دارند که قانون مور را برای ۵۰ تا ۱۰۰ سال آینده ادامه دهند.

۲- این وسایل سبک، سریع و مصرف انرژی پایینی دارند.

۳- رایانه‌های کوانتومی با استفاده از اسپین می‌توانند تحقق یابند.

۴- سرعت انتقال داده‌ها در وسایل مبتنی بر پایه‌ی مقاومت مغناطیسی بزرگ امروزی، بالاتر از مقدار

پنج پنتا بیت می‌رسد.

^۱ Scanning Tunneling Microscopy

^۲ Spintronics

۵- وسایل مبتنی بر پایه‌ی اسپینترونیک می‌توانند پردازش و ذخیره‌ی داده‌ها را به‌طور هم‌زمان انجام دهند.

۶- هم‌اکنون یک بیت با استفاده از ۱۰۱۸ اتم کد گذاری می‌شود، که در اسپینترونیک این عدد به رقم ۱۰۰۰ کاهش یافته است.

بنابراین بسیاری از کشورها و دولت‌ها در حال تأمین بودجه‌ی لازم برای میان برنامه‌هایی با هدف تضمین مشارکت فعال در توسعه‌ی آینده‌ی نانوفناوری، می‌باشند. در بین طرح‌های پژوهشی با هدف توسعه‌ی نانوفناوری، رشته‌ی اسپینترونیک یعنی الکترونی اسپینی نقش مهمی را ایفا می‌کند.

۲-۲ تعریف فناوری نانو

به دلیل جدید بودن حوزه‌ی علوم و فناوری نانو (نانو به معنی یک میلیاردیم)، تعریف دقیق و روشنی که همه بر آن اتفاق نظر داشته باشند، وجود ندارد. با این وجود، نیاز به تعیین حدود و مبنای هر علمی، ما را به تعریف آن وامی‌دارد. با کمک تعیین حدود و مبنای شاید بتوان علم نانو را این‌گونه توصیف کرد که "توسعه‌ی تحقیقات و فناوری در سطوح اتمی، مولکولی و ماکرومولکولی با طول تقریبی ۱ تا ۱۰۰ نانومتر، برای فراهم آوردن شناخت درست از پدیده‌ها و مواد در مقیاس نانو و برای ساخت و استفاده از ساختارها، قطعات و سیستم‌هایی که به خاطر اندازه‌ی کوچک و یا متوسط خود دارای خواص و عملکردهای جدیدی هستند، همگی چشم‌انداز جدیدی را در دنیای علم معرفی می‌کند که پژوهشگران آن را فناوری نانو نامیده‌اند" [۶۱]. فناوری نانو که به طور عمده از مباحث فیزیک، شیمی، علوم زیستی و مهندسی بهره می‌گیرد، عرصه جدیدی در علم است که تعاریف گوناگونی از آن وجود دارد، اما سه مشخصه زیر در تعریف آن‌ها اهمیت ویژه‌ای دارند:

۱- محدوده‌ی ساختارهای نانو از یک تا صد نانومتر است.

۲- ساختارهای نانو به شکل حساب شده‌ای طراحی شده‌اند.

۳- ساختارهای نانو می‌توانند ترکیب شده و ساختارهای بزرگتری را به وجود آورند.

در محدوده مطالعاتی نیز می‌توان فناوری نانو را به سه دسته تقسیم کرد. اگرچه روش‌های تحقیقاتی در آن‌ها با یکدیگر متفاوت است، اما به طور کامل با یکدیگر مرتبط هستند و پیشرفت در یکی از شاخه‌ها می‌تواند در شاخه‌های دیگر نیز کاملاً تاثیر گذار باشد. این سه شاخه عبارتند از:

۱- فناوری نانو مرطوب: در این شاخه سیستم‌های زنده‌ی موجود در محیط‌های آبی مورد مطالعه و تحقیق قرار می‌گیرند. در این شاخه ساختمان مواد ژنتیکی، غشاءها و سایر ترکیبات سلولی در مقیاس نانومتر از موضوعات مورد علاقه پژوهشگران هستند. پژوهشگران موفق شده‌اند ساختارهای زیستی فراوانی تولید کنند که نحوه‌ی عملکرد آن‌ها در مقیاس نانویی کنترل می‌شود. این شاخه در برگرفته‌ی علوم پزشکی، دارویی و به طور کلی علوم و روش‌های مرتبط با زیست فناوری است.

۲- فناوری نانو خشک: در این شاخه، علوم پایه (شیمی و فیزیک) نقش مهمی ایفا می‌کنند. مطالعه چگونگی تشکیل ساختارهای کربنی، سیلیکونی و مواد غیر آلی و فلزی از اهداف این شاخه است. نکته‌ی قابل توجه این است که الکترون‌های آزاد که در فناوری مرطوب موجب انتقال مواد و ایجاد واکنش‌ها می‌شدند، در فناوری خشک خصوصیات فیزیکی ماده را پدید می‌آورند. در فناوری نانو خشک چگونگی کاربرد نانو مواد در علوم دیگر مورد توجه است.

۳- فناوری نانو محاسباتی: در این شاخه از رایانه‌ها برای شبیه سازی فرآیند و واکنش‌های اتم‌ها و مولکول‌ها استفاده می‌شود. شناختی که به وسیله محاسبه بدست می‌آید، باعث می‌شود که زمان مورد نیاز برای پیشرفت‌های فناوری نانو خشک کاهش یابد و تاثیر مهمی در فناوری نانو مرطوب نیز خواهد داشت.

۳-۲ نانو مواد^۱

^۱ Nanomaterial

به هر ماده‌ای که حداقل یکی از ابعاد آن در مقیاس نانو باشد، نانو ماده گفته می‌شود. دو ویژگی مهم که نانو مواد را از دیگر گروه‌ها ممتاز می‌سازد، عبارتند از: نسبت سطح به حجم و تاثیرات کوانتومی. این عوامل می‌توانند باعث ایجاد تغییرات یا به وجود آمدن خواص ویژه‌ای مانند تاثیر در واکنش‌ها، مقاومت مکانیکی و مشخصه‌های ویژه‌ی الکتریکی در نانو مواد شوند.

همان‌طور که اندازه‌ی مواد کاسته می‌شود، تعداد بیشتری از اتم‌ها در سطح قرار می‌گیرند، در نتیجه نانو مواد در مقایسه با ذرات بزرگتر، دارای سطح بزرگتری در واحد جرم هستند. با توجه به ازدیاد سطح در این مواد، تماس ماده با سایر عناصر بیشتر و موجب افزایش واکنش با آن‌ها می‌شود. این عمل منجر به تغییرات عمده در شرایط مکانیکی و الکتریکی این مواد خواهد شد. برای مثال سطوح بین ذرات بلورها در بیشتر فلزات باعث تحمل فشارهای مکانیکی بر آن می‌شود. اگر این فلزات در مقیاس نانو ساخته شوند، با توجه به زیاد شدن سطح بین بلورها، مقاومت مکانیکی آن به شدت افزایش می‌یابد. برای شناخت و مطالعه نانو مواد دسته بندی آن‌ها بر اساس مشخصات فیزیکی یا ریخت شناسی بسیار اثر بخش خواهد بود. نانو مواد را می‌توان از نظر ساختار هندسی به سه دسته اصلی تقسیم کرد:

۱- اولین دسته گروه نانو لایه‌ها^۱ در یک بعد، در اندازه‌های نانو هستند و در دو بعد دیگر توسعه می‌یابند مانند فیلم‌های نازک و پوشش‌ها (برخی از قطعات رایانه جزو این گروه هستند).

۲- گروه بعدی شامل موادی می‌باشند که دارای دو بعد در اندازه نانو هستند و تنها در یک بعد دیگر گسترش می‌یابند و شامل نانولوله‌ها^۲ و نانوسیم‌ها^۳ می‌شوند.

۳- گروه مواد سه بعدی در نانو شامل نانو ذرات^۴، نقطه‌های کوانتومی (ذرات کوچک مواد نیمه‌هادی) و نظایر آن‌ها می‌شوند که در هر سه بعد در اندازه‌های نانو باقی می‌مانند.

¹ Nanolayer

² Nanotube

³ Nanowire

⁴ Nanoparticles

۲-۴ نانو الکترونیک

نانوالکترونیک شاخه‌ای از فناوری نانو است که از تاثیر نانوفناوری بر دانش و صنعت الکترونیک ایجاد شده است. تاریخچه این دانش به حدود ۵۰ سال قبل و از زمان تلاش برای کوچک‌تر کردن هر چه بیش‌تر ترانزیستورها برمی‌گردد. نانو الکترونیک از نظر ساخت وسایل الکتریکی کوچک‌تر، سریع‌تر و کم مصرف‌تر نقش بسیار مهمی در تکنولوژی جهانی دارد. افزایش میزان ذخیره‌ی اطلاعات، محاسبه‌گرهای رایانه‌ای کوچک‌تر، طراحی مدارهای منطقی، نانوسیم‌ها و ... از زمینه‌های کاربرد نانو الکترونیک هستند.

همان‌طور که در قسمت ابتدایی فصل اشاره شد در سال ۱۹۵۶ گوردون مور بنیان‌گذار اینتل تحلیلی ارائه کرد که بر طبق آن هر ۱۸ ماه تعداد ترانزیستورهای به کار رفته در ریزپردازنده‌های اینتل دو برابر می‌شود که نصف شدن ابعاد گیت ترانزیستورها با شرط ثابت بودن اندازه‌ی تراشه‌ی سیلیکونی در آن می‌تواند نتیجه‌ی این قوانین باشد. این قاعده به قانون مور موسوم شد. این نصف شدن در واقع پیام آور ابعاد اقتصادی بود، یعنی هر چه گیت کوچک‌تر می‌شد ترانزیستور می‌توانست سریع‌تر سوئیچ کند و در نتیجه انرژی کمتری مصرف می‌شد و تعداد بیشتری ترانزیستور در یک تراشه‌ی سیلیکون جای می‌گرفت. افزایش تعداد ترانزیستورها و بازدهی آنها، هزینه را کاهش می‌دهد بنابراین مقرون به صرفه این بود که هر ترانزیستور تا حد امکان کوچک‌تر شود، اما این کوچک‌سازی بالاخره در نقطه‌ای متوقف می‌شد.

بنابراین برای ادامه رشد صنعت الکترونیک باید به فکر فناوری‌های جایگزین بود، فناوری که مشکلات گذشته را حل کرده و توجیه اقتصادی داشته باشد و این بار نانو تکنولوژی بود که توانست به کمک الکترونیک بیاید و فناوری الکترونیک مولکولی یا همان نانو الکترونیک بنا نهاده شد. نانو تکنولوژی یک رشته وابسته به ابزار است، ابزارهایی که به مرور در حال بهتر شدن است. نانو تکنولوژی و شاخه‌های کاربردی آن مانند نانو الکترونیک در واقع تولید کارآمد دستگاه‌ها و سیستم‌ها با کنترل

ماده در مقیاس طولی نانو و بهره‌برداری از خواص و پدیده‌های نوظهوری می‌باشد که در این مقیاس توسعه یافته است. صنعت الکترونیک امروزی مبتنی بر سیلیکون است سن این صنعت به حدود ۵۰ سال می‌رسد و اکنون به مرحله‌ای رسیده است که از لحاظ تکنولوژیکی، صنعتی و تجاری به بلوغ رسیده است. در مقابل این فناوری، الکترونیک مولکولی قرار دارد که در مراحل کاملاً ابتدایی است و قرار است این فناوری به عنوان آینده و نسل بعدی صنعت الکترونیک سیلیکونی مطرح شود.

۲-۴-۱ راهبردهایی برای پیشبرد فناوری نانوالکترونیک و کاربردهای آن در صنعت

راهبردهای پیشبرد فناوری نانوالکترونیک را می‌توان به سه مرحله تقسیم نمود

مرحله اول: توجیه کاربرد این محصولات و ایجاد اطمینان در مصرف‌کنندگان می‌تواند به عنوان

بهترین حامی اقتصادی در این مرحله باشد.

مرحله دوم: تولیدات اولیه‌ی الکترونیک مولکولی (نانوالکترونیک) باید مکملی برای فناوری سیلیکون باشند و اینگونه نباشد که انقلابی را از همان آغاز و ابتدا شروع کرده و این ادوات و فناوری‌های جدید تافته جدا بافته باشند و هیچ ربطی به فناوری سیلیکونی نداشته باشند. به دلیل این که فناوری سیلیکونی یک صنعت جا افتاده است، اگر نانوالکترونیک را بتوان مکملی برای فناوری سیلیکونی به کار برد شاهد پیشرفت قابل ملاحظه‌ای در این فناوری نوپا بوده و جای‌گزین مناسبی برای نسل آینده‌ی محصولات الکترونیکی در نظر گرفته شده است.

مرحله سوم: مبحث کاملاً جدیدی است که اصلاً در دسترس فناوری سیلیکون نیست و

نانوالکترونیک می‌تواند بعد از طی مراحل اول و دوم به آن بپردازد. می‌توان گفت کاربردهایی وجود دارد که از دسترس فناوری سیلیکون، آن هم به خاطر جامد و کریستالی بودن ذاتی‌اش دور بوده و برای الکترونیک مولکولی قابل دستیابی است. وقتی که نانوالکترونیک جا افتاد و وارد بازار محصولات الکترونیک شد آنگاه می‌توان نسل جدیدی از محصولات را بدست آورد که شامل پردازندهایی هزار

مرتب‌ه سریع‌تر از نوع امروزی باشند. اگر این مرحله با موفقیت طی شود حدوداً یک دهه طول خواهد کشید تا نسل جدید محصولات الکترونیکی مبتنی بر الکترونیک مولکولی یا الکترونیک در ابعاد نانومتر (نانوالکترونیک) ظهور یابد.

الکترونیک مولکولی که مولترونیک نیز نامیده می‌شود، شاخه‌ای از نانوالکترونیک است که در آن به مطالعه و بررسی کاربرد گروه‌های کوچک مولکول در ابعاد نانو و حتی مولکول منفرد، در مدار الکترونیکی پرداخته می‌شود. ساخت مدارهای الکترونیکی با استفاده از تک مولکول، افق ایدئال نانوالکترونیک می‌باشد. مفهوم الکترونیک مولکولی بر اساس این واقعیت می‌باشد که کنترل خواص ماده را می‌توان از طریق ترازهای مولکولی انجام داد [۶۲]. الکترونیک مولکولی ابزار قدرتمندی برای عبور از حدود پیش‌بینی شده قانون مور برای مدارهای مجتمع سیلیکونی را فراهم می‌سازد. فعالیت‌های پژوهشی در این علم اساساً در دو بخش انجام می‌شود. در یک بخش از ویژگی‌های مجموعه‌های مولکولی برای کاهش اندازه‌ی قطعات الکترونیک استفاده می‌شود در حالی که بخش دیگر تمرکز بر کاربرد تک مولکول‌ها می‌باشد [۶۳، ۶۴]. به دنبال فرآیند کوچک سازی اجزاء و مدارات الکترونیکی، علاوه بر سرعت پردازش، توان مصرفی نیز کاهش می‌یابد در نتیجه پژوهشگران کوشش کرده‌اند کوچک‌ترین واحد دارای ساختار قابل تصور را برای کاربردهای الکترونیکی بیابند. به منظور دسترسی به ابعاد کوچکتر، باید فناوری جدید برای ساخت مواد توسعه یابد، یعنی باید از مولکول‌هایی به اندازه‌ی ۰/۱ تا چندین نانومتر استفاده شود (مولکول‌های آلی، نانو لوله‌ها و مولکول‌های DNA) [۶۵]. استفاده از الکترونیک مولکولی به دلیل کوچک کردن ابزارهای الکترونیکی، کاهش هزینه و بهره‌وری اقتصادی، آسانی در خود سامانی، کاهش توان مصرفی، افزایش سرعت پردازش، دریاچه‌ی جدیدی را به سمت استفاده از مولکول‌های واحد، چند مولکول‌ها و پلیمرهایی می‌گشاید که به دلیل داشتن سیستم‌های همیوگ بستر مناسبی را برای پژوهش و بررسی خواص الکترونیکی این ساختارها فراهم کرده است.

با استفاده از این فناوری می‌توان ظرفیت ذخیره‌سازی اطلاعات را در حد ۱۰۰۰ برابر یا بیشتر افزایش داد، که این نهایتاً به ساخت ابزارهای ابرمحاسباتی به کوچکی یک ساعت مچی منتهی می‌شود. ظرفیت نهایی ذخیره اطلاعات به حدود یک ترابیت در هر اینچ مربع رسیده، و این امر موجب ذخیره سازی ۵۰ عدد DVD یا بیشتر در یک دیسک سخت با ابعاد یک کارت اعتباری می‌شود. ساخت تراشه‌ها در اندازه‌های فوق‌العاده کوچک به‌عنوان مثال در اندازه‌های ۳۲ تا ۹۰ نانومتر، تولید دیسک‌های نوری ۱۰۰ گیگابایتی در اندازه‌های کوچک نیز از دیگر محصولات آن می‌باشد.

نانولوله‌ها یکی از بهترین ساختارها برای ساخت سامانه‌های مختلف در فناوری نانو خصوصاً در ابزارهای مختلف الکترونیک مولکولی می‌باشند. نانولوله‌های مختلف را می‌توان با توجه به ساختارشان به دو دسته‌ی هادی و نیمه‌هادی تقسیم بندی کرد. نانولوله‌های هادی رامی‌توان در ساخت ترانزیستورهای تک الکترونی تونلی و نیمه‌هادی‌ها را می‌توان در ساخت دیودهای مختلف (دیود سد شاتکی، دیودهای پیوند PN، ...) و ترانزیستورهای میدان موثر^۱ FET مورد استفاده قرار داد [۶۶]. نام فناوری رایج امروز در ساخت ترانزیستورها، MOSFET^۲ می‌باشد که بر پایه استفاده از سیلیکون است. کوچکتر شدن ابعاد ترانزیستورها در MOSFET دارای مشکلاتی است که از جمله آن نشتی‌های جریان متفاوتی است که ایجاد می‌شود. یکی از روش‌های حل این مشکل ساخت ترانزیستورها با استفاده از نانوساختارها و به خصوص نانولوله‌ها می‌باشد.

۲-۵ اسپینترونیک

اسپینترونیک یک تحول انقلابی در سطح الکترونیک جدید و نوین بر اساس درجه‌ی آزادی اسپین حامل‌ها (الکترون - حفره) به اضافه‌ی بار الکتریکی آن‌ها یا حتی به جای بار الکتریکی (موج اسپینی)^۳ است. مضاف بر بار الکتریکی، یک الکترون دارای تکانه‌ی زاویه‌ای ذاتی است که اسپین نامیده می‌شود

^۱ Field Effect Transistor

^۲ Metal-Oxide Semiconductor Field Effect Transistor

^۳ Spin waves

و گشتاور مغناطیسی مستقیماً به آن مربوط می‌شود. اسپین یک کمیت کاملاً کوانتومی است که به الکترون درجه‌ی آزادی اضافه‌ای برای برهم‌کنش با میدان مغناطیسی می‌دهد. بنابراین اضافه کردن درجه‌ی آزادی اسپینی به الکترونیک نیم‌رساناهای معمولی که بر پایه‌ی بار الکتریکی عمل می‌کنند، قابلیت و عملکرد بیشتری می‌دهد. در سال ۱۹۹۲، اشترن^۱ و گرلاخ^۲ با طرح آزمایشی تجربی شواهد تجربی وجود اسپین و طبیعت کوانتیده بودن اسپین الکترون ($S_z = \pm \frac{\hbar}{2}$) را نشان دادند [۶۷]. کوانتیده بودن اسپین الکترون آزاد نشان دهنده‌ی این بود که الکترون فقط می‌تواند دارای دو وضعیت اسپینی بالا و پایین باشد. این وضعیت ذاتی دودویی، پیشنهاد این که اسپین می‌تواند به عنوان پایه‌ی واحد، در ذخیره‌سازی و پردازش اطلاعات کوانتومی مورد استفاده قرار بگیرد را تقویت کرد. یک ویژگی مهم اسپین به خصوص در نیم‌رساناهایی با برهم‌کنش اسپین - مدار ضعیف، همچنین موادی که دارای اسپین هسته‌ی صفر می‌باشند؛ بر هم‌کنش ضعیف آن با محیط و دیگر اسپین‌ها است. پارامترهای بسیار مهم در حوزه‌ی ترابرد اسپین و محاسبات کوانتومی، زمان هم‌دوسی^۳ (T_2) و واهلش^۴ (T_1) می‌باشند که در صورت برهم‌کنش ضعیف اسپین با محیط اطراف، بزرگ خواهند بود.

این ویژگی‌ها امکانات قابل توجهی را به قطعات اسپینترونیکی نسبت به الکترونیکی (که بر اساس بار الکتریکی عمل می‌کنند) برای نوعی خاص از محاسبات می‌دهد. برای به کار گرفتن موفقیت آمیز اسپین حامل‌ها در تکنولوژی نیم‌رسانای فعلی، باید برای حل یک سری مسائل و مشکلات فنی همچون تزریق بهینه‌ی اسپین، ترابرد اسپین، کنترل و دست‌کاری^۵ اسپین و در نهایت آشکارسازی جریان قطبیده‌ی اسپینی چاره‌ای اندیشید [۶۸].

هدف اسپینترونیکی فهم و درک برهم‌کنش اسپین و محیط حالت جامد اطرافش به منظور ساخت و طراحی قطعات مفید بر اساس این درک و دانش بدست آمده می‌باشد [۶۹]. از دیدگاهی

¹ Stern

² Gerlach

³ Coherence time

⁴ Relaxation time

⁵ Manipulation

اساسی تر، اسپینترونیکی، شامل بررسی ترابرد اسپین مانند دینامیک و واهلش آن در مواد حالت جامد که به لحاظ تکنولوژیکی پیشرفته و پربازدهاند؛ می باشد. اساسی ترین و مهم ترین روند برای عملکرد قطعات اسپینترونیکی شامل مراحل زیر می باشد:

۱- بارگذاری (کد گذاری) اطلاعات کوانتومی در اسپین الکترون به عنوان یک جهت گیری اسپینی خاص در پایانه ی فرستنده^۱.

۲- انتقال و ترابرد اسپین ها در همان جهت گیری اسپینی اولیه ی خودشان برای یک بازه ی طولی و زمانی مشخص، بدون از دست دادن حالت و فازشان توسط الکترون های متحرک.

۳- آشکارسازی حالت های منتقل شده و اطلاعات تغییر نکرده^۲ در پایانه ی دریافت کننده ی^۳ اطلاعات.

از مزایای قطعات اسپینترونیکی نسبت به قطعات الکترونیکی می توان به موارد زیر اشاره نمود :

۱- سرعت پردازش و عملکرد بالا : به دلیل این که ذخیره سازی و پردازش اطلاعات در قطعات اسپین ترونیکی تواما انجام می پذیرد و حافظه و عملیات منطقی روی یک تراشه ی واحد قرار می گیرد.

۲- مصرف انرژی فوق العاده پایین با بهره بالا : انرژی لازم برای چرخش اسپین حامل بار و جهت گیری آن به مراتب نسبت به تغییر جهت حرکت خود حامل بار به میزان قابل توجهی کمتر می باشد [۷۰].

۳- ذخیره کننده های بر مبنای اسپین حامل بار در گروه حافظه های غیر فرار^۴ قرار می گیرند در حالی که بر مبنای بار الکتریکی؛ با قطع ولتاژ اطلاعات از بین می رود.

۴- طول عمر اسپینی (مانند طول همدوسی و طول واهلش) خصوصا در نیمرساناها نسبت به فلزات بالاست. و اسپین ها همدوسی خود را در زمان ها و فواصل طولانی حفظ می کنند [۷۱،۷۲].

¹ Sender terminal

² Undisturbed information

³ Receiver terminal

⁴ Non- volatile memory

فصل سوم

نظریه‌ی تابعی چگالی (DFT)

نظریه‌های مکانیک کلاسیک و کوانتومی دو نظریه‌ی اصلی مورد استفاده برای توصیف اکثر قریب به اتفاق سیستم‌های فیزیکی هستند اما محدودیت اصلی‌شان این است که تنها مسائل تک ذره‌ای و دو ذره‌ای در این چارچوب‌ها دارای حل تحلیلی دقیق هستند و برای بررسی سیستم‌هایی با بیش از دو ذره در حالت کلی باید دست به دامان نظریه‌ها و تقریب‌های توسعه یافته و روش‌های محاسباتی شد. راهکارهای متعدد و مختلفی برای توصیف محاسباتی سیستم‌های بس ذره‌ای^۱ توسعه پیدا کرده است که هر یک بسته به اهداف مسائل و خواص مورد مطالعه از تقریب‌ها و مدل‌های نظری مختلفی استفاده می‌کنند. یکی از نظریه‌های مهم برای بسیاری از محاسبات سیستم‌های بس ذره‌ای نظیر مولکول‌ها و بلورها، نظریه‌ی تابعی چگالی است. استفاده از این نظریه به همراه رهیافت کوهن - شم^۲ منجر به یک توصیف تک‌ذره‌ای از سیستم‌های بس ذره‌ای می‌شود که تأثیر بسزایی در ساده سازی محاسبات آن‌ها دارد و به همین دلیل امروزه مبنای اکثر محاسبات کوانتومی بلورها که جزء مسائل اساسی فیزیک ماده چگال هستند به شمار می‌رود. در این فصل ابتدا مروری کوتاه بر مفاهیم اولیه‌ی نظریه‌ی تابعی چگالی داریم و سپس با معرفی رهیافت کوهن - شم هامیلتونی تک ذره‌ای مربوطه استخراج می‌کنیم.

۳-۲ نظریه‌ی تابعی چگالی

۳-۲-۱ مسئله‌ی بس ذره‌ای

مسائل بس ذره‌ای به بررسی مجموعه‌ای از اتم‌ها و مولکول‌ها که جامدات، گازها، مایعات و غیره را شکل می‌دهند و تشکیل شده از الکترون‌ها و هسته‌ها می‌باشند، می‌پردازند. توسط مکانیک کوانتومی می‌توان یک سیستم بر هم کنشی از الکترون‌ها و هسته‌ها را توسط معادله‌ی شرودینگر توصیف کرد:

¹ Many body

² Kohn-Sham

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1-3)$$

که E ویژه مقدار انرژی می باشد و عملگر هامیلتونی بس ذره ای به صورت زیر می باشد:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N_e} \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right) \nabla_i^2 + \sum_{I=1}^{N_{nuc}} \left(-\frac{\hbar^2}{2M}\right) \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \quad (2-3)$$

در معادله (۲-۳) بخش اول و دوم انرژی های جنبشی الکترون ها و هسته ها و سه بخش بعدی به ترتیب بر هم کنش های بین الکترون-الکترون، الکترون-هسته، و هسته-هسته می باشند. \hbar ثابت پلانک، m و M به ترتیب جرم های 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 می باشند. حل معادله ی شرودینگر بس ذره ای بسیار پیچیده است. برای ساده سازی مسئله از تقریب بورن اوپنهایمر^۱ استفاده شده است، که بیان می کند هسته ها بسیار سنگین تر از الکترون ها هستند و بسیار کندتر از الکترون ها حرکت می کنند. در نتیجه می توان حرکت هسته ها و الکترون ها را جدا کرد. فرض بر این است که موقعیت اتم ها ثابت شده اند در حالی که الکترون ها در زمینه ی میدان باری هسته ها حرکت می کنند. تابع موج کلی می تواند به دو قسمت تابع موج الکترونی و یونی جدا سازی شود. در نتیجه معادله شرودینگر برای قسمت الکترونی به صورت زیر نوشته می شود:

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

که عملگر هامیلتونی الکترونی، توسط معادله زیر بیان می شود:

$$\hat{H}_e = \sum_{i=1}^{N_e} \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right) \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \hat{V}_{ext} \quad (4-3)$$

\hat{V}_{ext} پتانسیلی است که توسط هسته ها روی الکترون ها عمل می کند. توجه شود که برهم کنش بین هسته ها به عنوان یک پارامتر وارد می شود. اگر چه تعداد درجات آزادی سیستم توسط تقریب

¹ Born-Oppenheimer

بورن- اوپنهایمر می تواند کاهش یابد اما حل مسئله بر هم کنشی الکترون-الکترون همچنان مشکل است. بعلاوه تابع موج الکترونی وابسته به مختصات تمام الکترون ها است.

۳-۲-۲ نظریه هوهنبرگ-کوهن^۱

هدف اصلی نظریه ی تابعی چگالی، توصیف یک سیستم برهم کنشی بر اساس چگالی الکترونی بجای توابع موج بس ذره ای می باشد. نظریه ی تابعی چگالی بر اساس دو نظریه ی بنیادی، توسط هوهنبرگ و کوهن پایه ریزی شد [۷۳]. نظریه ی اول بیان می کند که انرژی حالت پایه یک سیستم بر هم کنشی از الکترون ها، تابعی یکتا^۲ از چگالی بار الکترونی است. نظریه اول هوهنبرگ-کوهن فقط اثباتی است بر وجود تابعی از چگالی الکترونی، اگرچه شکل درست تابعی ناشناخته است. از نظریه ی دوم هوهنبرگ-کوهن این مطلب اثبات می شود که انرژی کل هر سیستم بس الکترونی نسبت به چگالی حالت پایه ی آن، از یک اصل وردشی^۳ تبعیت می کند. بر طبق این نظریه مقدار چشم داشتی هامیلتونی در معادله ی ۳-۴ می تواند به صورت زیر بیان شود:

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = E[n(\mathbf{r})] \quad (۵-۳)$$

که $E[n(\mathbf{r})]$ تابعی انرژی کل است و $n(\mathbf{r})$ چگالی الکترونی است. اگر شکل تابعی انرژی مشخص باشد، می توان چگالی الکترونی را تا جایی که تابعی انرژی توسط اصل وردشی کمینه شود تغییر داد:

$$\left. \frac{\delta E[n(\mathbf{r})]}{\delta n} \right|_{n=n_0} = 0 \quad (۶-۳)$$

از معادله ی ۳-۶ چگالی الکترونی که به کمینه انرژی مربوط می شود، چگالی حالت پایه $n_0(\mathbf{r})$ می باشد. بر طبق نظریه اول، انرژی حالت پایه می تواند به صورت زیر بیان شود:

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = E[n_0(\mathbf{r})] \quad (۷-۳)$$

¹ Hohenberg-Kohn

² Unique functional

³ Variational principle

۳-۲-۳ معادلات کوهن-شم^۱

راه حلی برای کاهش مسئله‌ی بس ذره‌ای حقیقی، به یک مسئله‌ی تک الکترونی، توسط کوهن و شم مطرح شد [۷۴]. الکترون‌های برهم‌کنشی، جایگزین الکترون‌های غیر برهم‌کنشی شد، که تحت یک پتانسیل موثر^۲ حرکت می‌کنند. انرژی تابعی کل در معادله‌ی ۳-۵ می‌تواند به صورت زیر نوشته شود:

$$E[n(\mathbf{r})] = T_0[n(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (۸-۳)$$

در معادله‌ی ۳-۸، $T_0[n(\mathbf{r})]$ تابعی انرژی جنبشی سیستم الکترونی غیر برهم‌کنشی، بخش دوم انرژی الکترواستاتیکی یا انرژی هارتری^۳ و بخش سوم انرژی خارجی ناشی از هسته‌ها می‌باشند و بخش آخر همه‌ی باقی مانده آنچه که تصحیح کننده انرژی است، که انرژی تبادل و همبستگی^۴ نامیده می‌شود. با کمینه کردن معادله‌ی ۳-۸ نسبت به چگالی، معادلات تک ذره‌ای کوهن شم برابر است با:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \Psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (۹-۳)$$

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext} + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (۱۰-۳)$$

توجه شود که توابع موج کوهن-شم $\Psi_i(\mathbf{r})$ ، هیچ معنی فیزیکی مستقیمی را نمی‌دهند. آن‌ها فقط توابع کمکی^۵ برای محاسبه چگالی الکترونی هستند. چگالی الکترونی می‌تواند به صورت زیر باشد:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (۱۱-۳)$$

به منظور یافتن چگالی الکترونی حالت پایه، باید معادلات کوهن - شم به صورت خود سازگار

^۱Kohn-Sham

^۲Effective potential

^۳Hartree energy

^۴Exchange and correlation energy

^۵Auxiliary functions

توسط روش تکرار^۱ بر طبق الگوریتم شکل ۱-۳ حل شوند.

۱- یک حدس اولیه‌ی چگالی الکترونی $n(\mathbf{r})$ ، تعریف می‌شود.

۲- پتانسیل مؤثر، $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ ، توسط چگالی الکترونی حدس زده شده، محاسبه می‌شود.

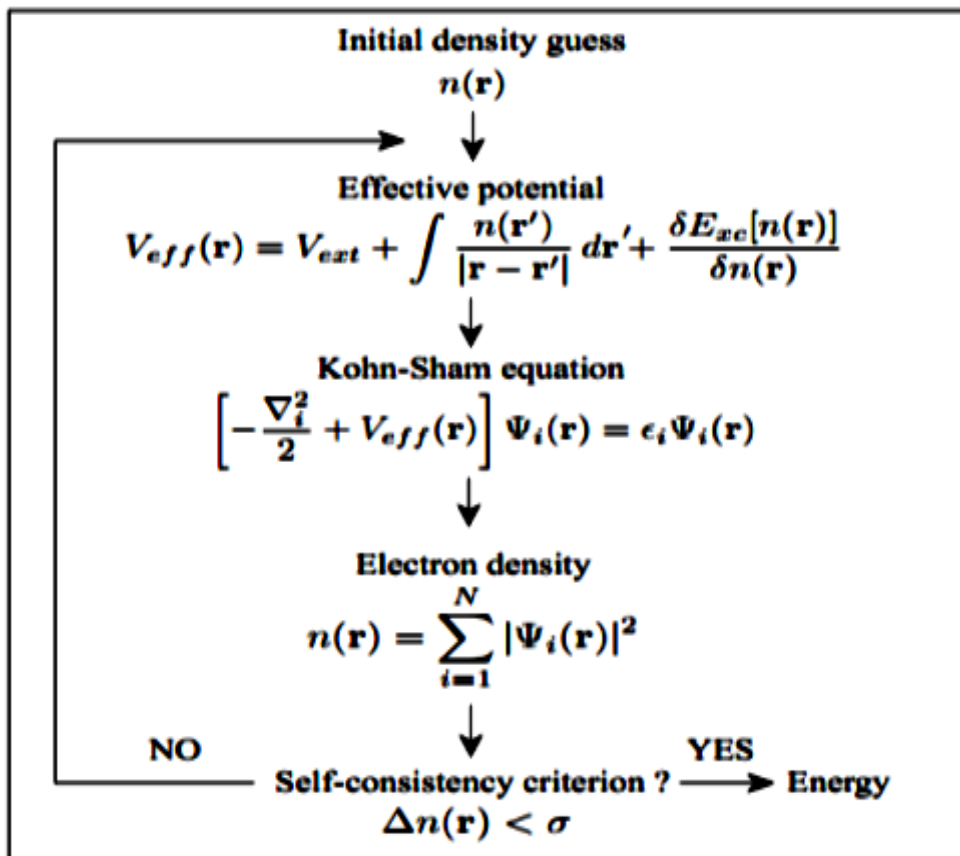
۳- معادلات کوهن - شم به منظور بدست آوردن تابع موج کوهن - شم، $\Psi_i(\mathbf{r})$ ، حل می‌شود.

۴- چگالی الکترونی با استفاده از تابع موج کوهن - شم محاسبه می‌شود.

۵- چگالی الکترونی محاسبه شده، به عنوان چگالی اولیه برای مرحله بعد مورد استفاده قرار می‌گیرد.

تا جایی که چگالی الکترونی همگرا شود، سپس چگالی الکترونی حالت پایه را بدست آورده و برای

محاسبه انرژی، نیروها، تنش‌ها و غیره مورد استفاده قرار می‌گیرد.



شکل ۱-۳ روش حل معادله‌ی کوهن-شم با حلقه خود سازگار.

¹ Iterative method

۳-۲-۴ تابعی‌های تبادلی-همبستگی^۱

رویکرد کوهن-شم نشان داد که چطور مسئله بس‌ذره‌ای را به یک مسئله تک الکترونی موثر تبدیل کنیم. البته نیاز است که تابعی تبادلی همبستگی، $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ مشخص و تعیین شود. متأسفانه، شکل دقیق تابعی همبستگی-تبادلی به سادگی شناخته شده نیست؛ بنابراین باید از تقریب استفاده نمود.

ساده‌ترین تقریب، تقریب چگالی موضعی (LDA) نامیده می‌شود. تقریب چگالی موضعی برای پتانسیل تبادلی-همبستگی توسط کوهن-شم در سال ۱۹۶۵ ارائه شد، که از انرژی تبادلی-همبستگی گاز الکترونی همگن بدست می‌آید. تابعی تبادلی-همبستگی LDA به صورت زیر است:

$$E_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})] \approx \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{homo}(n(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (۱۲-۳)$$

که ε_{xc}^{homo} انرژی همبستگی-تبادلی چگالی گاز الکترونی همگن، با چگالی الکترونی $n(\mathbf{r})$ می‌باشد. بنابراین تنها اطلاعاتی که نیاز می‌باشد، انرژی تبادلی-همبستگی گاز الکترونی است که محاسبه‌ی دقیق آن امکان پذیر است. به دلیل آن که تابعی، از چگالی الکترونی یکنواخت موضعی بدست می‌آید انتظار خطا برای مسائلی می‌رود که چگالی‌های آن‌ها به سرعت تغییر می‌کند [۷۵]. اگرچه تقریب LDA برای جامدات کپه‌ای بسیار خوب کار می‌کند، اما در صورت تغییر سریع چگالی الکترونی، همانند داخل اتم و مولکول، بهتر است از تابعی دیگری استفاده شود.

تقریب پر استفاده‌ی دیگری که نسخه‌ی تعمیم یافته و بهبود یافته‌ی LDA محسوب می‌شود تقریب GGA^۲ می‌باشد که فرمول بندی‌های متفاوتی از آن توسعه پیدا کرده است. تلاش‌های زیادی برای پیدا کردن تابعی خوب و مناسب از این تقریب انجام گرفته است. دو تا از پر استفاده‌ترین تابعی‌های این تقریب، تابعی پردو-ونگ (PW91) [۷۶] و پردو-برگ-ارنزهوف (PBE) [۷۷] می‌باشد. در این پایان نامه از دومین تابعی این تقریب بهره گرفته شده است. در تقریب GGA، انرژی تبادلی-

¹ Exchange-Correlation Functionals

² Local Density Approximation

³ Generalized Gradient Approximation

همبستگی علاوه بر چگالی الکترونی در هر نقطه، به تغییرات چگالی در آن نقطه نیز وابسته است، و برابر است با:

$$E_{xc}^{GGA} = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r}), |\nabla n(\mathbf{r})|) d\mathbf{r} = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{homo} F_{xc}(n, |\nabla n|) d\mathbf{r} \quad (۱۳-۳)$$

که در این رابطه عبارت F_{xc} یک تابعی بدون بعد است که به صورت زیر نوشته می شود:

$$F_{xc}(n, |\nabla n|) = F_x(n, |\nabla n|) + F_c(n, |\nabla n|) \quad (۱۴-۳)$$

محاسبه F_c مشکل تر از F_x می باشد اگر چه نقش آن در عبارت بالا کمتر است، سهم انرژی همبستگی در مقایسه با انرژی تبادلی بسیار ناچیز است. برای محاسبه F_c تابعی های مختلفی پیشنهاد شده است. تنها نام تابعی های مربوط به F_x ذکر می شود که در بالا دو تا از مهم ترین تابعی های این تقریب ذکر شد و این به دلیل اهمیت بیشتر F_x نسبت به F_c می باشد [۷۷]. برای سیستم های قطبیده ی اسپینی، چگالی انرژی تبادلی-همبستگی در این تقریب به صورت زیر می باشد:

$$\varepsilon_{xc}^{\pm}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{xc}^{\pm}(n^+(\mathbf{r}), n^-(\mathbf{r}), |\nabla n^+(\mathbf{r})|, |\nabla n^-(\mathbf{r})|) \quad (۱۵-۳)$$

۳-۲-۵ نظریه ی تابعی چگالی اسپینی^۱ (SDFT)

متغیرهای اساسی در نظریه ی تابعی چگالی اسپینی خطی، چگالی الکترونی و چگالی مغناطیسی می باشند که به صورت زیر تعریف می شوند. چگالی الکترونی کل :

$$n(\mathbf{r}) = n^+(\mathbf{r}) + n^-(\mathbf{r}) \quad (۱۶-۳)$$

و چگالی مغناطیسی برابر با تفاوت دو چگالی اسپینی است :

$$m(\mathbf{r}) = n^+(\mathbf{r}) - n^-(\mathbf{r}) \quad (۱۷-۳)$$

^۱ Spin density functional theory

چگالی‌های مجزای حامل‌های الکترونی اکثریت $n^+(\mathbf{r})$ و اقلیت $n^-(\mathbf{r})$ [۷۸ و ۷۹] برابرند با:

$$n^\pm(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N^\pm} \psi_i^{\pm*}(\mathbf{r}) \psi_i^\pm(\mathbf{r}) \quad (۱۸-۳)$$

که \pm جهت اسپین را مشخص می‌کند. +، مربوط به حامل‌های اکثریت یا اسپین‌های بالا است و -، مربوط به حامل‌های اقلیت یا اسپین پایین است. N^\pm تعداد الکترون‌های با اسپین بالا و پایین را مشخص می‌کند که مجموع آن‌ها برابر با تعداد کل الکترون‌ها $N_e = N_+ + N_-$ است و $\psi_i^\pm(\mathbf{r})$ توابع موج تک ذره‌ای مربوط به حامل‌های اکثریت و اقلیت می‌باشند که از حل معادلات کوهن - شم زیر بدست می‌آیند:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{eff}^\pm(\mathbf{r})\right] \psi_i^\pm(\mathbf{r}) = \varepsilon_i^\pm \psi_i^\pm(\mathbf{r}) \quad (۱۹-۳)$$

که پتانسیل موثر به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$V_{eff}^\pm(\mathbf{r}) = V_{ext}^\pm(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}^\pm(\mathbf{r}) \quad (۲۰-۳)$$

در اینجا $V_H(\mathbf{r}) = \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$ به چگالی کل $n(\mathbf{r})$ بستگی دارد. پتانسیل خارجی $V_{ext}^\pm(\mathbf{r})$ که ناشی از پتانسیل الکترون - یون و میدان خارجی است، در حالت کلی برای اسپین بالا و پایین متفاوت است زیرا در حضور میدان مغناطیسی خارجی H ، پتانسیل خارجی $V_{ext}^\pm(\mathbf{r})$ شامل جمله $(\pm \mu_B H)$ می‌باشد که مقادیر متفاوتی برای اسپین اکثریت و اقلیت دارد. پتانسیل تبدالی - همبستگی $V_{xc}^\pm(\mathbf{r})$ ، به صورت مشتق انرژی تبدالی - همبستگی مطابق رابطه‌ی زیر تعریف می‌شود:

$$V_{xc}^\pm = \frac{\delta_{xc}[n^+(\mathbf{r}), n^-(\mathbf{r})]}{\delta n^\pm(\mathbf{r})} \quad (۲۱-۳)$$

که برای دو جهت اسپینی متفاوت، حتی در غیاب میدان مغناطیسی خارجی، مقادیر متفاوتی دارد.

۳-۳ روش‌های حل معادلات تک ذره‌ای کوهن-شم

تنوع زیادی در کدهای ابتدا به ساکن وجود دارد که از روش DFT برای محاسبه ساختار الکترونی مواد استفاده می‌کنند [۸۰-۸۲]. تفاوت اساسی بین کدها و روش‌های مختلف، عموماً مربوط به مجموعه‌ی پایه‌ای است که توابع موج کوهن-شم بر اساس آن بسط داده می‌شوند، همچنین تقریب‌های به کار گرفته شده در آن‌ها که معمولاً یک موازنه بین دقت و سرعت در این کدها وجود دارد. مجموعه‌ی پایه‌هایی که برای بسط تابع موج کوهن-شم $\psi_i(\mathbf{r})$ به کار می‌روند، دارای سه گروه عمده می‌باشند:

۱- روش پایه‌های غیرجایگزیده امواج تخت (PW): کدهایی نظیر VASP و QUANTUM ESPRESSO و غیره بر این مبنا می‌باشند.

۲- روش پایه‌های جایگزیده: از جمله توابع Gaussian، مانند کد Gaussian و اوربیتال‌های اتمی نظیر کد SIESTA و

۳- روش هیبریدی و ترکیبی کره‌های اتمی، نظیر اوربیتال مافین-تین خطی (LMTO)^۱ که در آن با در نظر گرفتن کره‌های اتمی فرضی (کره مافین-تین)، همچنین شعاع مافین-تین و انتخاب اوربیتال اتمی به‌عنوان پایه درون کره‌ها و امواج تخت در خارج کره‌ها به حل مسئله می‌پردازد. این روش تلفیقی از دو روش بالا است که از دو نوع پایه استفاده می‌کند. کد محاسباتی WIEN2k بر این روش استوار می‌باشد.

برای به دست آوردن نتایج دقیق، انتخاب یک پایه مناسب ضروری است. همان‌طور که در بالا ذکر شد یکی از مجموعه‌های پایه‌ی انتخابی ممکن، امواج تخت می‌باشد. برای سیستم‌های دوره‌ای، مجموعه‌های پایه‌ی امواج تخت انتخابی طبیعی به نظر می‌رسد. اما انتخاب هر پایه، معایب و مزایای خاص خود را دارد [۸۳].

¹ Linearized Muffin-Tin Orbitals

مزایای استفاده از پایه‌های امواج تخت :

۱- عدم حضور خطای برهم‌نهی مجموعه‌ی پایه (BSSE)^۱

۲- توانایی کنترل دقت آن با افزایش تعداد امواج

۳- به کارگیری ساده آن و از آنجا که بلور یک سیستم تناوبی در نظر گرفته می‌شود و قضیه بلاخ برای آن استفاده می‌گردد لذا موج تخت کاملاً با شرایط مسئله سازگار است و دارای بهره‌ی بالایی برای استفاده از الگوریتم تبدیل فوریه‌ی سریع^۲ می‌باشد.

۴- وقتی از قضیه هلمن - فاینمن^۳ برای محاسبه‌ی نیرو بر یون‌ها استفاده می‌شود، اگر موج تخت به کار برده باشیم نیروی پولای^۴ [۸۴] ظاهر نخواهد شد.

استفاده از امواج تخت به عنوان پایه برای بسط تابع موج کوهن - شم، معایبی هم دارد که از مهمترین آن‌ها می‌توان به ۱- حجم زیاد محاسبات، برای توصیف و بسط تابع موج الکترون‌های مقید و نزدیک به هسته. (چون توابع موج آن‌ها جایگزیده است، به تعداد بسیار زیادی موج تخت برای ساختن آن‌ها نیاز است) و ۲- به دلیل این که امواج تخت در مرکز هسته قرار ندارند، گستردگی و انتشار آن آن در تمام فضا و در کل یاخته، حتی اگر چگالی باری وجود نداشته باشد، اشاره کرد.

۳-۳-۱ کد SIESTA^۵

کد سیستا بر مبنای روش دوم، یعنی بسط تابع موج کوهن-شم بر مبنای ترکیب خطی از اوربیتال‌های جایگزیده‌ی اتمی (LCAO) به‌عنوان پایه، و تقریب شبه پتانسیل برای توصیف الکترون‌های مغزی و هسته می‌باشد. در این قسمت توصیف مختصری از SIESTA ارائه می‌شود و توصیفی دقیق‌تر را می‌توان در مراجع [۸۷-۸۵] یافت.

¹ Basis Set Superposition Error

² Fast Fourier Transform

³ Hellmann-Feynman theorem

⁴ Pulay force

⁵ Spanish Initiative for Electronic Simulation with Thousands of Atoms

۳-۱-۱-۳-۳ پایه‌ی جایگزیده‌ی اوربیتال اتمی

در کد SIESTA، برای حل معادله‌ی کوهن-شم، از ترکیب خطی اوربیتال‌های اتمی عددی جایگزیده به عنوان مجموعه‌ی پایه به منظور بسط، استفاده می‌شود. این اوربیتال‌های اتمی می‌توانند به صورت حاصل ضربی از یک تابع شعاعی در یک هماهنگ‌گروی نوشته شوند:

$$\phi_{lmn}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (۲۲-۳)$$

که $R_{n,l}$ یک تابع شعاعی برای اوربیتال n و $Y_{l,m}$ یک هماهنگ‌گروی حقیقی برای تکانه زاویه‌ای اوربیتالی l و عدد کوانتومی مغناطیسی m می‌باشد. تابع شعاعی فراتر از یک شعاع خاص r_c صفر می‌شود یعنی $R_{n,l}(r_c) = 0$. بر خلاف امواج تخت، دقت نتایج برای یک سیستم داده شده بر مبنای اوربیتال‌های اتمی، وابسته به اندازه و شکل پایه‌هاست. اندازه‌ی تعداد پایه‌ها بر مبنای زتای (ξ) چندگانه می‌باشد که می‌توان برای هر m و l ، تعداد اختیاری از توابع شعاعی بدون گره استفاده کرد که اوربیتال‌های زتای ξ مرتبه بالاتر گفته می‌شود [۸۷]. هر اوربیتال زتا ξ ، مربوط به هماهنگ‌های گروی مشابه و مشترک با توابع شعاعی متفاوت می‌باشد. در اینجا به معرفی مجموعه‌ی اندازه‌ی پایه‌های متفاوت که در SIESTA موجود می‌باشد پرداخته می‌شود:

۱- اوربیتال‌های زتای یگانه ^۱(SZ):

مجموعه پایه‌ی زتای یگانه (SZ)، آرایش الکترون‌های لایه‌ی ظرفیت را پوشش می‌دهد که محتوی همه‌ی پوسته‌های باز و در بعضی مواقع پوسته‌های بسته با انرژی بالا می‌باشد. این توابع پایه توسط حل معادله‌ی شعاعی شرودینگر برای اتم، با پتانسیل محدود کننده^۲ بدست می‌آید. پتانسیل محدود کننده توسط پارامترهایی نظیر V_0 ، r_{inn} و r_c تعریف می‌شود. در اینجا V_0 میزان نرمی^۳ پتانسیل محدود کننده را تعیین می‌کند. پارامتر r_c تعیین کننده‌ی شعاع محدودیت برای اوربیتال‌های

^۱ Single zeta

^۲ Confinement potential

^۳ Softness

عددی می باشد. شعاع محدود کننده r_c به عنوان موقعیت اولین گرهی تابع موج با انرژی $E_{nl} + \Delta E_{nl}$ در نظر گرفته شده است که E_{nl} ، انرژی مربوط به ویژه حالت شبه اتمی^۱ و ΔE_{nl} ، انرژی برانگیختگی اوربیتال شبه اتمی به دلیل محدودیت آن در یک بازه‌ی محدود می باشد. مضاف بر آن، r_{inn} شعاع داخلی است که پتانسیل محدود کننده نرم آغاز می شود.

۲- اوربیتال های زتای دوگانه^۲ (DZ)

اوربیتال های زتای دوگانه (DZ) با توجه به ادامه‌ی روند شکافت مجموعه‌ی پایه‌ی Gaussian ساخته می شود. اوربیتال شکافت، توسط ساختن یک پایه‌ی اوربیتالی تحلیلی^۳ که به آرامی در شعاع r_{split} ، اوربیتال زتای اولیه را منطبق کند، بدست می آید. شکل تابع استفاده شده برای اوربیتال شکافت:

$$R_l^{2\xi}(r) = \begin{cases} r^l(a_l - b_l r^2) & \text{if } r < r_l^{split} \\ R_l^{1\xi}(r) & \text{if } r \geq r_l^{split} \end{cases} \quad (23-3)$$

ثابت های a_l و b_l با استفاده از پیوستگی توابع موج و مشتقات آن‌ها در r_l^{split} تعیین می شوند. تابع شعاعی دومین زتا ξ ، یعنی $R_l^{2\xi}(r)$ در $r \geq r_l^{split}$ دنباله‌ای مشابه اولین زتا ξ دارد. شعاع شکافت r_l^{split} ، توسط پارامتر نرم شکافت^۴ تعیین می شود. این پارامتر، شعاع انطباق (r_m) یک اوربیتال تحلیلی که اوربیتال زتای اولی را به پایه‌ی زتای دوگانه می شکافت، پیدا می کند. شعاع انطباق r_m ، با مشخص شدن اینکه روند شکافت اوربیتال نسبت به روند اوربیتال زتای اولی باید دارای مقدار split-norm باشد، تعیین می شود. مقدار معتبر split-norm در بازه‌ی بین ۰ تا ۱ (به غیر از شامل شدن خود ۰ و ۱) قرار دارد. r_c ، شعاع محدود کننده‌ی اوربیتال زتای اولی و r_m ، شعاع محدود کننده‌ی اوربیتال زتای دومی می باشد. مقدار r_c ، توسط انرژی برانگیختگی و مقدار r_m توسط پارامتر (Split-Norm) کنترل و تعیین می شود.

¹ Pseudo-atomic eigenstate

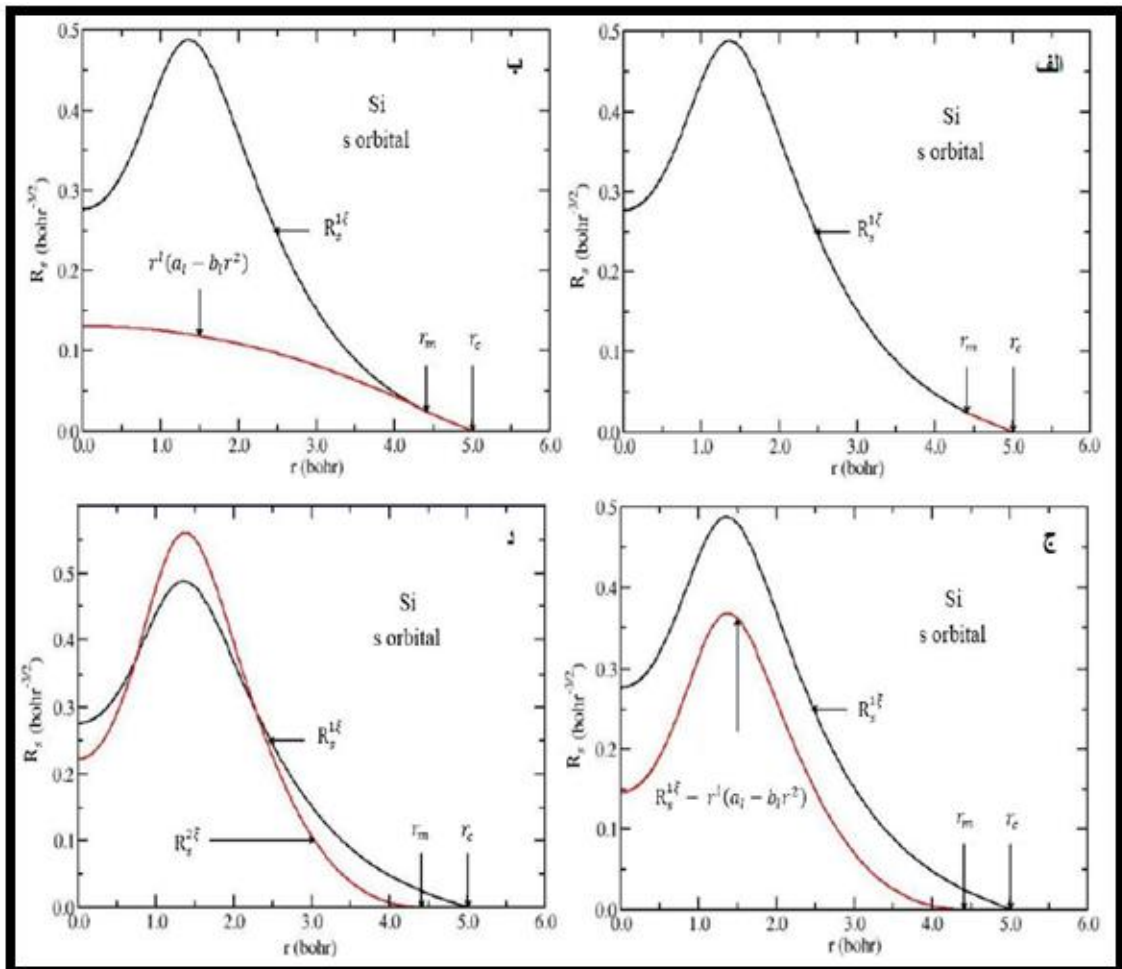
² Double zeta

³ Analytical orbital

⁴ Split norm parameter

۳- اوربیتال های قطبیده^۱

اوربیتال های قطبیده دارای تکانه‌ی زاویه‌ای بیشتری نسبت به اوربیتال های ظرفیت می‌باشند. این دسته از اوربیتال ها با اختلال اوربیتال های زتای یگانه توسط میدان الکتریکی تولید می‌شوند. و $l+1$ مولفه‌ی اوربیتال اختلالی از آن حاصل می‌شود. اوربیتال های قطبیده به این صورت که اوربیتال های p می‌توانند برای قطبیده کردن اوربیتال های s، و اوربیتال های d برای قطبیده کردن اوربیتال های p، مورد استفاده قرار بگیرند. در شکل ۳-۲، مراحل تشکیل اوربیتال های زتا نشان داده شده است.



شکل ۳-۲ مراحل تشکیل اوربیتال های زتا، برای پوسته‌ی Si-3s (الف) زتای یگانه (ب،ج،د) زتای دوگانه [۹۵].

¹ Polarized orbitals

۳-۳-۱-۲ شبه پتانسیل^۱

پتانسیل کولنی قوی و الکترون‌های مغزی^۲ به شدت مقید در اتم‌ها، باعث تغییراتی بسیار سریع در توابع موج با تعداد زیادی گره می‌شوند. در نتیجه به تعداد زیادی توابع پایه، برای توصیف و ساخت آن‌ها (توابع موج الکترون‌های مغزی) نیاز داریم. رهیافتی برای کاهش تعداد توابع پایه، شبه پتانسیل می‌باشد. برای کاهش تعداد حالت‌ها در محاسبات، می‌توان الکترون‌های یک اتم را به الکترون‌های مغزی و ظرفیت تقسیم نمود. الکترون‌های ظرفیت، الکترون‌هایی هستند که پوسته‌های خارجی اتم را اشغال می‌کنند و مسئول پیوندهای شیمیایی می‌باشند. بنابراین خواص الکترونی این حالت‌ها به میزان زیادی به محیط شیمیایی آن‌ها بستگی دارد. از طرف دیگر الکترون‌های مغزی الکترون‌هایی هستند که پوسته‌های داخلی اتم و نزدیک به هسته را اشغال می‌کنند. این الکترون‌ها در پیوندهای شیمیایی مشارکت ندارند و خواص الکترونی آن‌ها به میزان جزئی از محیط شیمیایی اطراف تاثیر می‌پذیرد. بنابراین فرض می‌شود پتانسیل حاصل از الکترون‌های مغزی مستقل از محیط است. در نتیجه می‌توان الکترون‌های مغزی را از محاسبات حذف نمود و تنها الکترون‌های ظرفیت را در نظر گرفت. تنها اثری که الکترون‌های مغزی دارند، استتار پتانسیل هسته می‌باشد. پس می‌توان پتانسیل ناشی از الکترون‌های مغزی و هسته را با یک پتانسیل موثر جایگزین کرد. این پتانسیل موثر در محل هسته، تکیه است اما از آنجا که خواص الکترونی مولکول‌ها و جامدات توسط چگالی بار در ناحیه پیوند تعیین می‌شود، نیاز به توصیف دقیق چگالی بار در نزدیکی هسته وجود ندارد. بنابراین می‌توان پتانسیل موثر را با شبه پتانسیل V_{pp} ، جایگزین کرد تا از تکینگی در هسته جلوگیری شود و در فواصل دورتر از هسته، پتانسیل صحیح را ایجاد کند. در نتیجه توابع شبه موج با توابع موج اتمی در نزدیک هسته متفاوت‌اند اما در ناحیه پیوندی، در فواصل دور از هسته یکسان می‌باشند. به اتمی که اثرات هسته و الکترون‌های مغزی آن توسط شبه پتانسیل جایگزین شود، شبه اتم گفته می‌شود. در

¹ Pseudopotential

² Core electrons

SIESTA شبه پتانسیل‌های ترولیر-مارتین^۱ استفاده می‌شود [۸۸،۸۹]. پتانسیل اتمی تک ذره‌ای موثر که روی الکترون‌های ظرفیت اثر می‌کند، با جمع پتانسیل موثر حاصل از هسته و الکترون‌های مغزی (شبه پتانسیل) به اضافه پتانسیل‌های حاصل از الکترون‌های ظرفیت (پتانسیل هارتری و پتانسیل همبستگی-تبادلی) دیگر برابر است. به دلیل این که $V_{ion,l}^{PP}(\mathbf{r})$ (شبه پتانسیل مربوط به هسته و الکترون‌های مغزی)، شبه موضعی می‌باشد، یعنی این پتانسیل غیر از \mathbf{r} به عدد کوانتومی l نیز بستگی دارد، بنابراین می‌توان شبه پتانسیل شبه موضعی را به دو قسمت بلندبرد مستقل از l ، $V_{ion}^{local}(\mathbf{r})$ و کوتاه برد وابسته به l ، $V_l^{nonlocal}(\mathbf{r})$ تقسیم کرد:

$$V_{ion,l}^{PP}(\mathbf{r}) = V_{ion}^{local}(\mathbf{r}) + V_l^{nonlocal}(\mathbf{r}) \quad (۲۴-۳)$$

عملگر شبه پتانسیل یونی با فرمول‌بندی ترولیر-مارتین به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\hat{V}_l^{PP}(\mathbf{r}) = V_{ion}^{local}(\mathbf{r}) + \sum_l V_l^{nonlocal}(\mathbf{r}) \hat{p}_l \quad (۲۵-۳)$$

که \hat{p}_l یک تصویرکننده روی مولفه l تابع موج است. قسمت وابسته به l ، به شکل کاملاً غیر موضعی \hat{V}^{KB} که توسط کلینمن-بای‌لندر (KB)^۲ ارائه شده، تقریب زده می‌شود [۷۶،۸۵،۹۰]. نتیجه این است که عملگر شبه پتانسیل برد محدود دارد و به شکل زیر در می‌آید:

$$\hat{V}_{ion}^{PP}(\mathbf{r}) = V_{ion}^{local}(\mathbf{r}) + \hat{V}^{KB} \quad (۲۶-۳)$$

شبه پتانسیل‌ها باید دارای ویژگی‌های زیر باشند: (۱) ویژه مقادیر توابع موج تمام الکترونی برای آرایش مرجع اتمی انتخابی در تطابق با توابع موج شبه اتمی باشد. (۲) تابع موج تمام الکترونی و شبه تابع موج و نیز پتانسیل تمام الکترونی و شبه پتانسیل در خارج از ناحیه مغزی و شعاع مغزی، $r \geq r_c$ بر هم منطبق باشند. (۳) مقدار بار درون ناحیه مغزی $r < r_c$ ، که با تابع موج تمام الکترونی و شبه تابع موج محاسبه می‌شود، یکسان باشد (شرایط پایستگی بار).

^۱ Troullier-Martins pseudopotentials

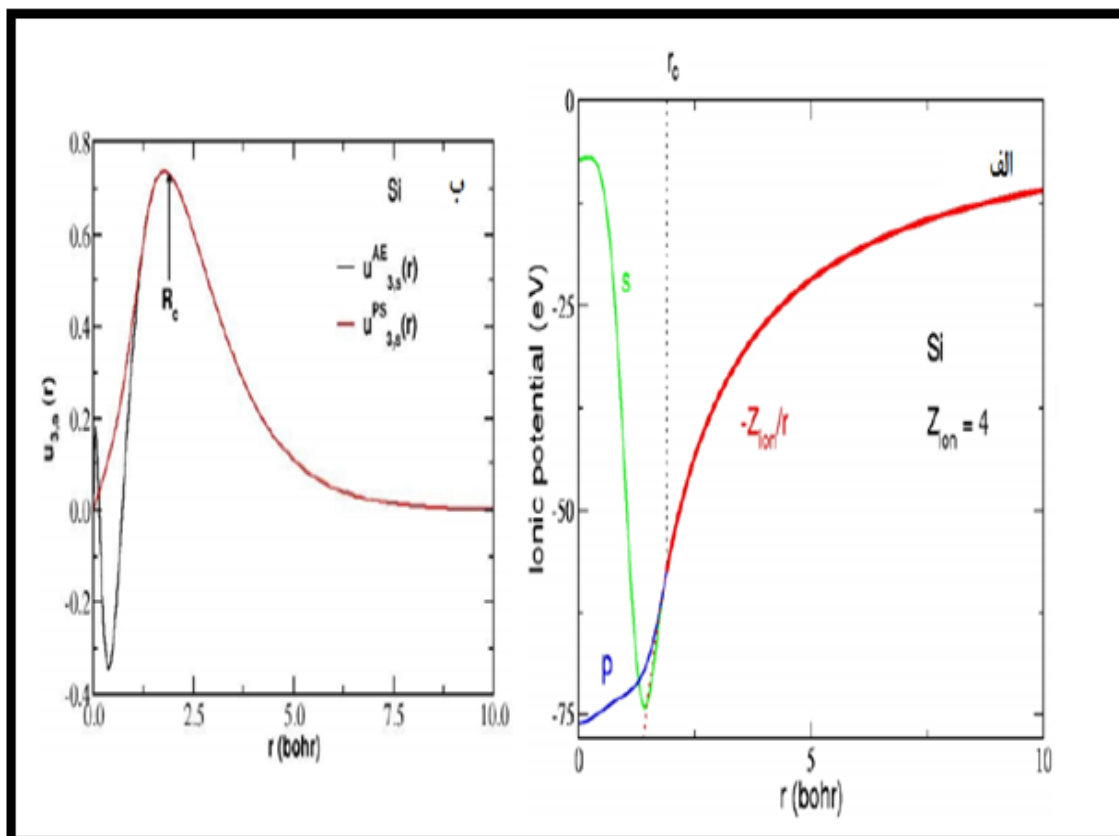
^۲ Kleinman-Bylander

$$\int_0^{r_c} r^2 |\psi_l^{ae}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = \int_0^{r_c} r^2 |\psi_l^{ps}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \quad (27-3)$$

(۴) پراش امواج در اثر وجود ناحیه مغزی برای پتانسیل کامل و شبه پتانسیل یکسان باشد. برای این منظور باید تغییر فاز امواج ناشی از پتانسیل کامل و شبه پتانسیل یکسان باشد. از آنجا که تغییر فاز در اثر وجود سد پتانسیل به مشتق لگاریتمی تابع موج وابسته است، لذا لازم است مشتق لگاریتمی تابع موج تمام الکترونی و شبه تابع موج در r_c برابر باشند که r_c شعاع ناحیه مغزی می‌باشد.

$$\frac{d}{dr} \ln \psi_l^{ps}(\mathbf{r})|_{r=r_c} = \frac{d}{dr} \ln \psi_l^{ae}(\mathbf{r})|_{r=r_c} \quad (28-3)$$

در شکل ۳-۳ شبه تابع موج و تابع موج تمام الکترونی برای پوسته‌ی $3s + 3p$ ، همچنین پتانسیل کامل و شبه پتانسیل برای این پوسته نمایش داده شده است.



شکل ۳-۳ الف) پتانسیل کامل و شبه پتانسیل ب) شبه تابع موج و تابع موج تمام الکترونی برای پوسته‌ی $3s + 3p$ [۹۵].

۳-۱-۳-۳ نمایش هامیلتونی و ماتریس چگالی در تقریب شبه پتانسیل، در نمایش

اوربیتال‌های اتمی

برای یک مجموعه‌ی شبه اتم، عملگر هامیلتونی تک ذره‌ای کوهن - شم در حضور تقریب شبه پتانسیل به صورت زیر در می‌آید:

$$\hat{H} = \hat{T} + \sum_I \hat{V}_I^{PP}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \quad (۲۹-۳)$$

در معادله بالا بخش اول \hat{T} عملگر انرژی جنبشی، بخش دوم $\sum_I \hat{V}_I^{PP}(\mathbf{r})$ عملگر شبه پتانسیل (توصیف کننده برهم‌کنش الکترون‌های لایه‌ی ظرفیت با بار یونی ناشی از هسته و الکترون‌های مغزی) می‌باشد، که جایگزین V_{ex} پتانسیل خارجی (بیانگر برهم‌کنش الکترون‌ها و هسته) شده است. بخش سوم پتانسیل هارتری $V_H(\mathbf{r}) = \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$ (توصیف کننده برهم‌کنش با الکترون‌های لایه‌ی ظرفیت) و بخش آخر $V_{XC}(\mathbf{r})$ ، پتانسیل همبستگی - تبادل می‌باشد. با توجه به اینکه شبه پتانسیل شبه موضعی به دو قسمت موضعی و غیر موضعی تقسیم شده بود با جایگذاری آن‌ها در رابطه‌ی بالا، به رابطه‌ی کلی زیر می‌رسیم:

$$\hat{H} = \hat{T} + \sum_I V_I^{local}(\mathbf{r}) + \sum_I \hat{V}_I^{KB}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \quad (۳۰-۳)$$

که در آن $V_I^{local}(\mathbf{r})$ و $\hat{V}_I^{KB}(\mathbf{r})$ به ترتیب قسمت موضعی و غیر موضعی (KB) [۹۱] شبه پتانسیل اتم I می‌باشد. حال که هامیلتونی کلی، با در نظر گرفتن شبه پتانسیل بدست آمد، نمایش ماتریسی آن را در پایه‌های جایگزیده‌ی اتمی نشان داده شده است. با توجه به بسط تابع موج کوهن - شم ψ_i ، در پایه‌های اوربیتال‌های اتمی φ_i داریم:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^J \varphi_j^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^J C_j^i \varphi_j(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^J \psi_{j,i}(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}) \quad (۳۱-۳)$$

که C_j^i ، مجموعه‌ی ضرائب بسط می‌باشند. مجموعه‌ی اندیس‌های $\{Imn\}$ اوربیتال‌های

اتمی در اندیس J خلاصه شده اند. به دلیل اینکه فضای تابع موج کوهن - شم، یک فضایی با بعد نامحدود می باشد. لذا J باید نامحدود باشد، اگر چه همیشه از مجموعه پایه های محدود استفاده می شود بنابراین $\psi_i(r)$ با دقت بالا توصیف نمی شود. با جای گذاری معادله ی ۳-۳۱ در $\hat{H}\psi_i(r) = E_i\psi_i(r)$ داریم:

$$\sum_{j=1}^J C_j^i \hat{H} \varphi_j(r) = \sum_{j=1}^J C_j^i \varepsilon_j \varphi_j(r) \quad (32-3)$$

از ضرب معادله ی ۳-۳۲ در تابع پایه ی همیوگ $\varphi_k^*(r)$ و انتگرال گیری روی کل فضای حقیقی داریم:

$$\sum_{i=1}^J C_j^i \int \varphi_k^*(r) \hat{H} \varphi_i(r) dr = \sum_{i=1}^J C_j^i \varepsilon_i \int \varphi_k^*(r) \varphi_i(r) dr \quad (33-3)$$

که در آن ماتریس همپوشانی S_{kj} و ماتریس هامیلتونی کوهن - شم H_{kj} به صورت زیر تعریف می شود:

$$S_{kj} = \int \varphi_k^*(r) \varphi_j(r) dr \quad (34-3)$$

$$H_{kj} = \int \varphi_k^*(r) \hat{H} \varphi_j(r) dr \quad (35-3)$$

با حل معادله ی ۳-۳۳ کوهن - شم به فرم ماتریسی، J ویژه مقدار و J مجموعه ویژه تابع خواهیم داشت. برای بدست آوردن نمایش ماتریسی چگالی بار $n(r)$ با توجه به معادله $n(r) = \sum_{i=1}^{occupied} n_i |\psi_i(r)|^2$ و بسط تابع موج تک ذره ای کوهن - شم $\psi_i(r)$ بر حسب اوربیتال های پایه ای اتمی داریم:

$$\psi_i(r) = \sum_{j=1}^J C_j^i \varphi_j(r) = \sum_{j=1}^J \psi_{j,i} \varphi_j(r) \quad (36-3)$$

$$\psi_i^*(r) = \sum_{k=1}^k C_k^{i*} \varphi_k^*(r) = \sum_{k=1}^k \psi_{k,i}^* \varphi_k^*(r) \quad (37-3)$$

$$n(r) = \sum_i n_i \psi_i^*(r) \psi_i(r) \quad (38-3)$$

با قرار دادن سه معادله بالا داریم :

$$n(r) = \sum_i n_i \sum_{k=1}^K \psi_{k,i}^*(r) \varphi_k^*(r) \sum_{j=1}^J \psi_{j,i}(r) \varphi_j(r) = \sum_{k,j} n_{k,j} \varphi_k^*(r) \varphi_j(r) \quad (39-3)$$

که ماتریس چگالی $n_{k,j}$ ، به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$n_{k,j} = \sum_i n_i \psi_{k,i}^*(r) \psi_{j,i}(r) \quad (40-3)$$

۳-۳-۱-۴ نمونه گیری نقاط K در منطقه‌ی بریلوئن^۱

به منظور حل معادله‌ی دیفرانسیلی کوهن - شم یک مسئله‌ای که باید تعیین و مشخص گردد، شرایط مرزی (BCs)^۲ سیستم مورد بررسی می‌باشد. کد SIESTA به منظور شبیه‌سازی یک ابرسلول، با تکرار یک سلول واحد در سه راستا و سه بعد، از شرایط مرزی دوره‌ای بهره می‌گیرد. این سیستم برای سیستم‌های نامحدود و دوره‌ای مانند بلورهای کپه‌ای مناسب است اما می‌توان برای توصیف سیستم‌های دارای محدودیت از قبیل ملکول‌ها، سطوح و ساختارهای یک‌بعدی مانند نانوسیم‌ها که در یک سلول واحد به اندازه‌ی کافی بزرگ قرار داده شده‌اند و خلاء مناسب در راستاهای محدودیت به منظور جلوگیری از برهم‌کنش در آن راستاها در نظر گرفته شده است. بنابراین باید شرایط مرزی مناسب را اعمال کرد و آن‌ها را در راستاهای آزادی به صورت دوره‌ای به منظور ساخت ابرسلول تکرار کرد. به دلیل اینکه ابرسلول ساختاری دوره‌ای دارد، می‌بایست از قضیه بلاخ [۹۲]، که به صورت حاصل ضرب یک قسمت موجی شکل در یک قسمت دوره‌ای سلول بدست می‌آید، به منظور توصیف تابع موج کوهن - شم بهره برد:

$$\psi_k^n(\mathbf{r}) = u_k^n(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (41-3)$$

¹ Brillouin zone

² Boundary conditions

که $u_{\mathbf{k}}^n(\mathbf{r})$ در هر ابرسلول مشابه است. \mathbf{k} بردار موج در منطقه‌ی اول بریلوئن و n شاخص گسسته‌ی نواری می‌باشد. این قضیه نشان می‌دهد که امکان تصویر کردن معادله‌ی کوهن - شم به فضای معکوس و حل معادله به ازای مقادیر \mathbf{k} به صورت مستقل وجود دارد. تابع انتگرالی $f(\mathbf{r})$ در فضای منطقه‌ی بریلوئن، می‌تواند به صورت زیر نوشته شود:

$$f(\mathbf{r}) = \frac{V_{cell}}{(2\pi)^3} \int_{BZ} F(\mathbf{k}) d\mathbf{k} = \sum_j w_j F(k_j) \quad (42-3)$$

که $F(\mathbf{k})$ تبدیل فوریه $f(\mathbf{r})$ ، w_j شاخص وزنی و V_{cell} حجم سلول بسیط^۱ در فضای حقیقی، که ساختار ویگنر - سایتز^۲ نامیده می‌شود، می‌باشند. در کد SIESTA از روش منخارست - پک^۳ [۹۳] برای نمونه‌گیری در فضای بریلوئن استفاده می‌شود و انتگرال با جمع روی تعداد کمی از نقاط \mathbf{k} با شاخص وزنی w_j تقریب زده می‌شود. هر چند ابرسلول در فضای حقیقی بزرگتر باشد، فضای معکوس (منطقه بریلوئن) متناسب با آن، طبق رابطه‌ی معکوسی که با هم دارند کوچک‌تر می‌شود. در نتیجه به تعداد نقاط کم‌تری نیاز داریم و می‌توان تنها به بررسی توابع موج در نقطه‌ی Γ اکتفا کرد.

۳-۱-۵ بهینه‌سازی ساختار و محاسبه‌ی نیروهای بین اتمی

بهینه‌سازی ساختار به منظور تعیین پایدارترین حالت ساختار، قبل از محاسبه‌ی خواص آن انجام می‌پذیرد. توسط قضیه‌ی هلمن - فاینمن [۸۳] می‌توان نیروی وارد به هسته‌ها و یونها را که در موقعیت R_I قرار گرفته‌اند، محاسبه کرد:

$$F_I = - \frac{\partial \varepsilon}{\partial R_I} \quad (43-3)$$

می‌توان انرژی کل سیستم ε ، را به صورت زیر نوشت:

$$\varepsilon = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (44-3)$$

¹ Primitive cell

² Wigner-Seitz

³ Monkhorst-Pack

Ψ بیانگر تابع موج کوهن - شم که فرض می‌شود بهنجار است، بدین صورت که $\langle \psi | \psi \rangle = 1$. از محاسبه‌ی نیرویی که به یون‌ها وارد می‌شود، آن‌ها از یک موقعیت به موقعیت دیگر، آن‌قدر جابه‌جا می‌شوند که انرژی کل را کمینه کنند. توابع موج کوهن - شم به دلیل مختصات و موقعیت جدید یونی، ناشی از نیرویی که بر یون‌ها وارد می‌شود، تغییر می‌کنند. با قرار دادن معادله‌ی ۳-۴۴ در معادله‌ی نیرو (رابطه‌ی ۳-۴۳) داریم:

$$F_I = - \left\langle \psi \left| \frac{\partial \hat{H}}{\partial R_I} \right| \psi \right\rangle - \left\langle \frac{\partial \psi}{\partial R_I} \left| \hat{H} \right| \psi \right\rangle - \left\langle \psi \left| \hat{H} \left| \frac{\partial \psi}{\partial R_I} \right. \right. \right\rangle \quad (۳-۴۶)$$

$$= - \left\langle \psi \left| \frac{\partial \hat{H}}{\partial R_I} \right| \psi \right\rangle - \varepsilon \left(\frac{\partial \langle \psi | \psi \rangle}{\partial R_I} \right) = - \left\langle \psi \left| \frac{\partial \hat{H}}{\partial R_I} \right| \psi \right\rangle$$

معادله‌ی ۳-۴۵ اگر مجموعه‌ی پایه‌ها وابسته به موقعیت اتمی باشند، معتبر نخواهد بود. خطای ایجاد شده ناشی از مشتق مجموعه‌ی پایه‌ها نسبت به موقعیت و مکان یونی می‌باشد که نیروی پولای نامیده می‌شود. نیروی پولای برای مجموعه‌ی پایه‌های امواج تخت صفر می‌باشد چون توابع موج آن‌ها وابسته به موقعیت یونی نمی‌باشند، بنابراین به دلیل اینکه توابع موج مجموعه‌ی پایه‌های جایگزیده، مانند اوربیتال‌های اتمی وابسته به موقعیت اتمی و یونی می‌باشد، لذا تصحیح پولای نیاز است.

فصل چهارم

نتایج؛ بررسی خواص الکترونی و مغناطیسی نانولوله های سیلیکونی خالص و کپسوله شده با اتمهای

فلزی واسطه

با ورود صنعت میکروالکترونیک به عرصه‌ی نانو تحولات شگرفی در این صنعت رخ داد. مواد در این مقیاس خواص منحصر به فردی پیدا می‌کنند. با توجه به روند کوچک سازی قطعات الکترونیکی در صنعت، توجهات به سمت ساختارهای ابعاد پایین به عنوان اجزای سازنده‌ی قطعات الکترونیکی سوق پیدا کرده است. ساختارهای یک‌بعدی و شبه یک‌بعدی همانند نانوسیم‌ها و نانولوله‌ها، به دلیل خواص جالبی که دارند، کاندیدای مناسبی برای استفاده در صنعت الکترونیک پر سرعت می‌باشند. نانولوله‌ها یکی از بهترین ساختارها برای ساخت سامانه‌های مختلف در فناوری نانو خصوصا در ابزارهای مختلف الکترونیک مولکولی می‌باشند. نانولوله‌های مختلف را می‌توان با توجه به ساختارشان به دو دسته‌ی هادی و نیمه‌هادی تقسیم بندی کرد. نانولوله‌های هادی را می‌توان در ساخت ترانزیستورهای تک الکترونی تونلی و نیمه‌هادی‌ها را می‌توان در ساخت دیودهای مختلف (دیود سد شاتکی، دیودهای پیوند PN، ...) و ترانزیستورهای میدان موثر FET¹ مورد استفاده قرار داد. خواص و کاربردهای یک نانولوله را می‌توان با روش‌های مختلف تغییر داد و یا کنترل کرد. برای مثال آلایش یک نانولوله به عناصر مختلف با ظرفیت‌های متفاوت، جذب عناصر مختلف بر سطح نانولوله، گذاردن دو نانولوله درهم، تزریق اتم‌ها و زنجیره‌های فلزی درون نانولوله و ... از جمله کارهایی هست که در این مورد صورت گرفته است [۹۴]. در زمینه‌ی کپسول شدن اتم‌ها و زنجیره‌های فلزی در نانولوله‌های کربنی تحقیقات گسترده‌تری صورت گرفته و خواص مختلفی از آن بررسی شده است درحالی‌که این تحقیقات در مورد نانولوله‌های سیلیکونی کمتر صورت پذیرفته است. در این پژوهش ما می‌خواهیم ساختاری شامل یک زنجیره‌ی فلزی عناصر واسطه یا چند اتم مجزا از فلزات واسطه‌ی تزریق شده داخل نانولوله‌های سیلیکونی را بررسی کنیم. امروزه موادی با پایه‌ی سیلیکون اهمیت تکنولوژیکی بسیار زیادی در صنعت نانو الکترونیک دارند. بنابراین ما می‌خواهیم با الگو برداری از تحقیقات مشابهی که روی نانولوله‌های کربنی و سایر نانولوله‌ها صورت گرفته، به بررسی سیستمی شامل اتم‌ها و

¹ Field Effect Transistor

زنجیره‌های اتمی از عناصر واسطه‌ای $Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu$ کپسول شده در نانولوله‌های سیلیکونی جهت استفاده در صنایع نانو الکترونیک و اسپینترونیک پردازیم. دو عنصر C و Si اگرچه هم ظرفیت هستند اما رفتارشان در تشکیل پیوندهای شیمیایی کاملاً متفاوت است. برای مثال اکثر فازهای حجمی¹ عنصر Si تمایل به تشکیل پیوندهای sp^3 دارند، در حالی که C تمایل به تشکیل پیوند sp^2 دارد. لذا باید دید شبکه‌های Si با ترکیب و کپسول شدن اتم‌های فلزی در آن چگونه به پایداری می‌رسند و آیا خواص الکتریکی و مغناطیسی جالبی از خود بروز می‌دهند؟ همین تفاوت‌های جالب این دو عنصر بوده که برخی از آزمایشات و تحقیقات اخیر را به سمت نانولوله‌های سیلیکونی سوق داده است. فضای خالی نانولوله‌ها نسبت به نانوسیم‌ها به آنها انعطاف‌پذیری بیشتری در حضور آلاینش می‌دهد. در این پژوهش به بررسی خواص ساختاری، الکترونی و مغناطیسی نانولوله‌های سیلیکونی خالص و کپسوله شده با عناصر واسطه‌ای $Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu$ می‌پردازیم. محاسبات در چارچوب نظریه‌ی تابعی چگالی، با کمک کد محاسباتی SIESTA انجام می‌پذیرد که بر پایه‌ی بسط تابع موج بر حسب ترکیب خطی اوربیتال‌های اتمی و تقریب شبه پتانسیل استوار است. برای تابعی همبستگی - تبادل از تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) پردو، برک، انزروهوف (PBE) استفاده می‌شود.

۲-۴ بهینه‌سازی پارامترها

ابتدا قبل از ورود به بحث در مورد محاسبات انجام شده و نتایج، به معرفی تعدادی از پارامترها می‌پردازیم که به منظور افزایش دقت و کاهش خطا در امر محاسبات و افزایش سرعت همگرایی، می‌بایست آن پارامترها را بهینه کرد. این پارامترها شامل انرژی قطع^۲ و بردار شبکه‌بندی (که تعداد نقاط در فضای وارون را مشخص می‌کند) می‌باشند که در این جا مختصر توضیحی می‌دهیم.

¹ Bulk

² Cutoff energy

۴-۲-۱ انرژی قطع

انرژی قطع به دو صورت می‌باشد: (۱) به منظور محدود کردن بسط جملات امواج تخت در کدهای محاسباتی نظیر VASP و Quantum ESPRESSO توابع موج تک ذره‌ای کوهن شم بر حسب امواج پایه‌ی تخت بسط داده می‌شوند. به دلیل اینکه جملات بسط برای امواج تخت با انرژی بالا $(\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2)$ به تدریج کاهش می‌یابند، می‌توان این جملات موج تخت را به ازای بردار موج‌هایی که انرژی آن‌ها از مقدار حدی انرژی قطع بیشتر می‌شود، صفر در نظر گرفت و تنها جملاتی را نگه داشت که انرژی جنبشی آن‌ها طبق رابطه‌ی ۴-۱ از انرژی قطع پایین‌تر است. با این کار تعداد توابع پایه‌ی تخت در بسط محدود می‌شود و حجم محاسبات کاهش می‌یابد.

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{K} + \vec{G}|^2 \leq E_{cut} \quad (۱-۴)$$

۲- برای محاسبه‌ی بسیاری از کمیت‌های فیزیکی مانند چگالی بار، پتانسیل و انرژی در ساختارهای متناوب و دوره‌ای، همچنین تبدیل فوریه‌ی کمیت‌های فیزیکی از فضای وارون به حقیقی و بالعکس، نیاز به محاسبه‌ی انتگرال‌گیری‌هایی در این فضاها می‌باشیم. به منظور محاسبه‌ی این انتگرال‌ها، ما این فضاها را شبکه‌بندی می‌کنیم. در فضای حقیقی اگر فاصله‌ی بین این نقاط در فضای شبکه‌بندی شده را با Δx نمایش دهیم، رابطه‌ی آن با انرژی قطع به صورت زیر است:

$$k_c = \frac{\pi}{\Delta x} \longrightarrow E_{cut} = \frac{\hbar^2 k_c^2}{2m_e} \longrightarrow \text{if } m, \hbar = 1 \longrightarrow \Delta x = \frac{\pi}{\sqrt{2 E_{cut}}} \quad (۲-۴)$$

که در آن k_c بردار موج تخت قطع و E_{cut} انرژی قطع می‌باشد. هرچه مقدار انرژی قطع بیشتر شود، در شبکه‌ی حقیقی فاصله‌ی نقاط کم‌تر و تعداد آن‌ها بیش‌تر می‌شود. در نتیجه تعداد بیشتری از آن‌ها در انتگرال‌گیری مشارکت می‌کنند و این باعث افزایش دقت انتگرال‌گیری در شبکه‌ی حقیقی می‌شود. کد SIESTA به دلیل اینکه بر اساس بسط تابع موج بر حسب اوربیتال‌های اتمی می‌باشد، انرژی قطع تعریف شده برای آن، مورد دوم می‌باشد.

۴-۲-۲ بردار شبکه‌بندی و تعداد نقاط K در فضای وارون

در یک جامد تناوبی نامحدود، تعداد اتم‌ها و در نتیجه تعداد الکترون‌ها بسیار زیاد است. از آنجا که توابع موج تک‌ذره‌ای روی همه‌ی جامد گسترده‌اند، باید برای محاسبه‌ی کمیت‌هایی مثل چگالی بار $n(\vec{r})$ در نقطه‌ی \vec{r} ، تعداد زیادی توابع موج که به صورت محدود در فضا گسترده شده‌اند، محاسبه شوند. با استفاده از قضیه‌ی بلوخ (معادله‌ی ۴-۳)، می‌توانیم مساله‌ی محاسبه $N_e \sim 10^{23}$ تعداد تابع موج تک‌ذره‌ای $\psi_i(\vec{r})$ را به مساله‌ی $\psi_{nk}(\vec{r})$ در منطقه‌ی اول بریلوئن و به ازای تعداد محدودی نوار کاهش دهیم.

$$\psi_n(\vec{k}, \vec{r} + \vec{R}) = \psi_n(\vec{k}, \vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \quad (۴-۳)$$

از آن‌جا که توابع موج مربوط به نقاط \vec{k} که نزدیک هم هستند بسیار مشابه‌اند، می‌توان انتگرال‌گیری (که در بخش انرژی قطع توضیح داده شد) روی همه‌ی نقاط \mathbf{k} را با جمع روی مجموعه‌ی ناپیوسته‌ای از نقاط \mathbf{k} تقریب زد. اگرچه اصولاً باید توابع موج به ازای تمام نقاط \mathbf{k} در منطقه‌ی اول بریلوئن را بدانیم، اما در عمل کافی است توابع موج در تعداد محدودی از این نقاط را داشته باشیم. برای انتگرال‌گیری روی این نقاط، باید فضای وارون را شبکه‌بندی کنیم. روشی که در کد SIESTA از آن بهره می‌بریم روش منخارست پک^۱ می‌باشد [۹۵]. شبکه‌بندی در راستاهای آزادی و دوره‌ای ساختار انجام می‌پذیرد که در حالت کلی به صورت $N \times M \times K$ می‌باشد. این پارامترها اعداد صحیح ($N, M, K \neq 0$) به منظور شبکه‌بندی فضای وارون در راستاهای مختلف می‌باشند.

برای سیستم‌هایی با سه درجه‌ی آزادی مثل سیستم‌های کپه‌ای که بردارهای شبکه‌ی یکسان ($\vec{a} = \vec{b} = \vec{c}$) دارند به صورت $(N \times N \times N)$ ، برای شبکه‌های دوبعدی مثل گرافن‌ها با دو درجه‌ی آزادی در راستای \vec{a} ، \vec{b} و درجه‌ی محدودیت در راستای \vec{c} به صورت $(N \times N \times 1)$ ، برای ساختارهای یک بعدی و شبه یک بعدی همانند نانولوله‌ها، نانوسیم‌ها و نانوریون‌ها با یک درجه‌ی آزادی در

¹ Monkhorst-pack

راستای \vec{c} به صورت $(1 \times 1 \times N)$ و برای ساختارهایی با سه درجه‌ی محدودیت در سه راستای \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} همانند مولکول‌ها به صورت $1 \times 1 \times 1$ انجام می‌پذیرد که این نقطه Γ در منطقه‌ی بریلوئن می‌باشد. هرچه سلول و ساختار مورد بررسی ما ابعاد بزرگ‌تری در فضای حقیقی داشته باشد، فضای وارون آن (منطقه بریلوئن) متناسباً ابعاد کوچک‌تری خواهد داشت و بالعکس. بنابراین هرچه فضای وارون کوچک‌تر شود به تعداد مش‌بندی و نقاط k کم‌تری در منطقه بریلوئن نیازمندیم.

۴-۲-۳ تعیین پارامترهای ورودی نانولوله‌های سیلیکونی

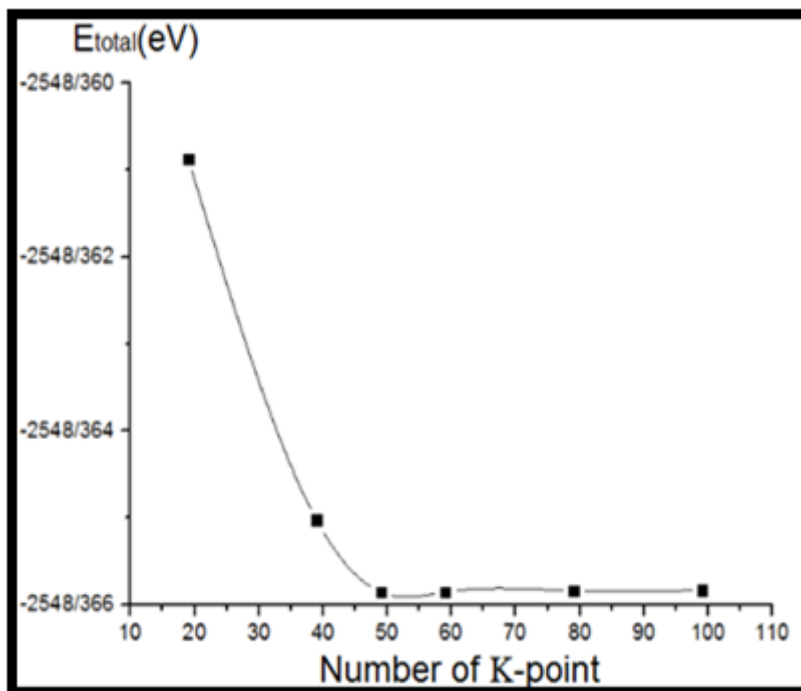
۴-۲-۳-۱ بردار شبکه‌بندی و تعداد نقاط K در فضای وارون

یکی از پارامترهایی که می‌بایست به جهت سرعت همگرایی و دقت نتایج، بهینه شود تعداد نقاط و بردار مش‌بندی در فضای وارون K می‌باشد. همان طور که در بخش ۴-۲-۲ توضیح داده شد این مش‌بندی در کد محاسباتی SIESTA توسط روش منخارست-پک و در راستای آزادی و دوره‌ای ساختار انجام می‌گیرد و با بزرگ‌تر شدن ساختار در فضای حقیقی، به دلیل کوچک‌تر شدن فضای وارون به تعداد مش‌بندی و نقاط کمتری در این فضا نیاز است. از آن جا که ساختار مورد نظر نانولوله می‌باشد و یک‌بعدی است، شرایط مرزی به این صورت اعمال شده است که از سه راستای a ، b و c فقط در دو راستای a و b به اندازه‌ی کافی خلاء منظور شده است تا از برهم‌کنش در این راستاها جلوگیری شود. ابتدا تمامی پارامترها و هم چنین خود انرژی قطع را تا حد امکان با مقادیر بالا انتخاب نموده و در فایل وارد کردیم. سپس با در نظر گرفتن راستای c مقدار N را در $(1 \times 1 \times N)$ برای هر مرحله تغییر دادیم. البته با توجه به کثرت ساختارهای مورد نظر، بررسی مقدار بهینه شده‌ی این پارامتر به ازای همه‌ی ساختارها امکان پذیر نبود. لذا با توجه به بررسی دو گروه از نانولوله‌های زیگزاگ $(n,0)$ و آرمچیر (n,n) خالص سیلیکونی، پارامتر K مناسب به ازای یک نانولوله‌ی زیگزاگ خالص $(8,0)$ و یک نانولوله‌ی آرمچیر خالص $(6,6)$ تعیین و برای سایر محاسبات از آن استفاده شد.

با توجه به جدول و نمودار ۴-۱، تغییرات انرژی کل بر حسب تعداد نقاط K فضای وارون برای نانولوله‌ی (۶،۶) از مقدار ۴۹ به بعد روندی یکنواخت دارد، لذا این مقدار و مقادیر بعد از آن برای این ساختار بهینه است. بنابراین بردار نقاط K بهینه‌ی فضای وارون تمامی نانولوله‌های آرمچیر این پژوهش را برابر $1 \times 1 \times 50$ انتخاب می‌نماییم. همچنین با توجه به جدول و شکل ۴-۲ تغییرات انرژی کل بر حسب تعداد نقاط K فضای وارون نانولوله (۸،۰) از مقدار ۲۹ به بعد روندی یکنواخت دارد، لذا بردار نقاط K بهینه‌ی فضای وارون تمامی نانولوله‌های زیگزاگ این پژوهش را برابر $1 \times 1 \times 30$ انتخاب می‌نماییم.

جدول ۴-۱ انرژی کل بر حسب تعداد نقاط K ، برای نانولوله‌ی آرمچیر (۶،۶).

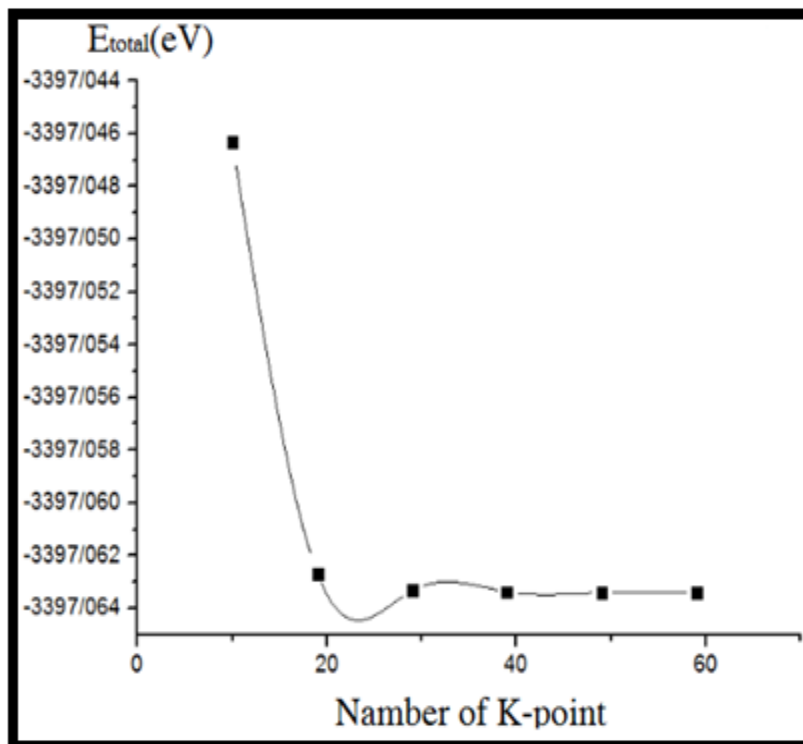
K-point	۱۹	۳۹	۴۹	۵۹	۷۹	۹۹
انرژی کل (eV)	-۲۵۴۸/۳۶۰۸	-۲۵۴۸/۳۶۵۰	-۲۵۴۸/۳۶۵۸	-۲۵۴۸/۳۶۵۸	-۲۵۴۸/۳۶۵۸	-۲۵۴۸/۳۶۵۸



شکل ۴-۱ نمودار انرژی کل بر حسب تعداد نقاط K ، برای نانولوله‌ی آرمچیر (۶،۶).

جدول ۲-۴ انرژی کل بر حسب تعداد نقاط K ، برای نانولوله‌ی زیگزاگ (۸،۰).

K-point	۱۰	۱۹	۲۹	۳۹	۴۹	۵۹
انرژی کل (eV)	-۳۳۷۹/۰۴۶۳	-۳۳۷۹/۰۶۲۷	-۳۳۹۷/۰۶۳۳	-۳۳۹۷/۰۶۳۳	-۳۳۹۷/۰۶۳۳	-۳۳۹۷/۰۶۳۳



شکل ۲-۴ نمودار انرژی کل بر حسب تعداد نقاط K ، برای نانولوله‌ی زیگزاگ (۸،۰).

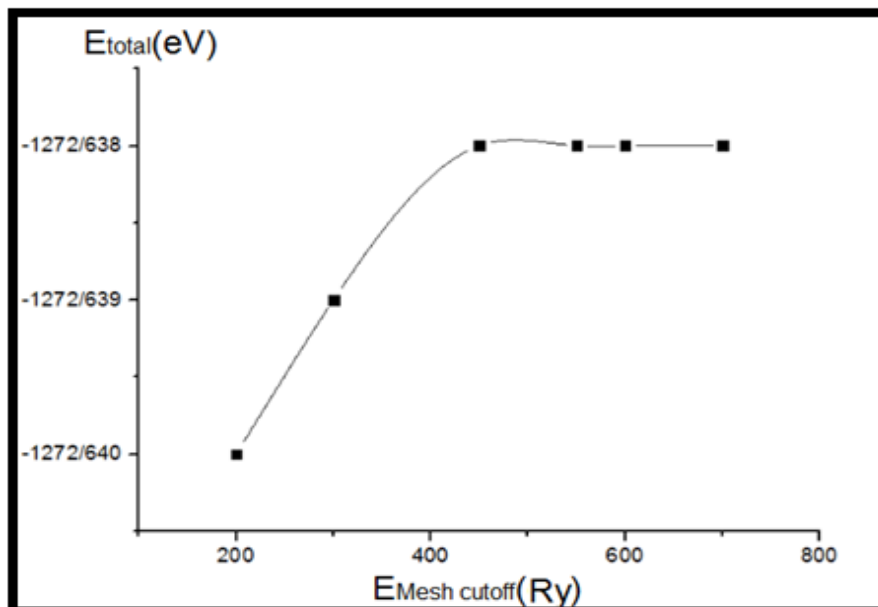
۲-۳-۲-۴ انرژی قطع

با توجه به آن چه که در بخش ۲-۴-۱ اشاره شد، یکی دیگر از پارامترهای ورودی که انتخاب درست آن باعث افزایش سرعت همگرایی و کاهش خطا در امر محاسبات می‌شود، تعیین میزان انرژی قطع مناسب می‌باشد. با توجه به کثرت ساختارهای مورد نظر، بررسی مقدار بهینه شده‌ی این پارامتر به ازای هر ساختار امکان پذیر نبود. لذا با توجه به بررسی دو گروه از نانولوله‌های زیگزاگ $(n,0)$ و

آرمچیر (n,n) خالص سیلیکونی، پارامتر انرژی قطع مناسب به ازای یک نانولوله‌ی زیگزاگ خالص (۵,۰) و یک نانولوله‌ی آرمچیر خالص (۳,۳) تعیین و برای تمام محاسبات دیگر از آن بهره برده شد. برای بدست آوردن مقدار بهینه و مناسب این پارامتر، تمام پارامترها به غیر از انرژی قطع، در فایل ورودی دقیق و بالا انتخاب شد تا اطمینان حاصل شود که آن پارامترها خود باعث بروز خطا نگردند. سپس با توجه به پارامتر بهینه شده‌ی K برای دو گروه، انرژی قطع را در هر مرحله تغییر داده و انرژی کل را به ازای انرژی قطع‌های متفاوت، بررسی نمودیم. نتیجه به ازای دو گروه، در جدول‌های ۳-۴ و ۴-۴ و شکل‌های ۳-۴ و ۴-۴ گزارش شده است.

جدول ۳-۴ انرژی کل بر حسب انرژی قطع برای نانولوله‌ی آرمچیر (۳,۳).

انرژی قطع (Ry)	۲۰۰	۳۰۰	۴۵۰	۵۵۰	۶۰۰	۷۰۰
انرژی کل (eV)	-۱۲۷۲/۶۴۰۱	-۱۲۷۲/۶۳۹۳	-۱۲۷۲/۶۳۸۷	-۱۲۷۲/۶۳۸۷	-۱۲۷۲/۶۳۸۷	-۱۲۷۲/۶۳۸۷

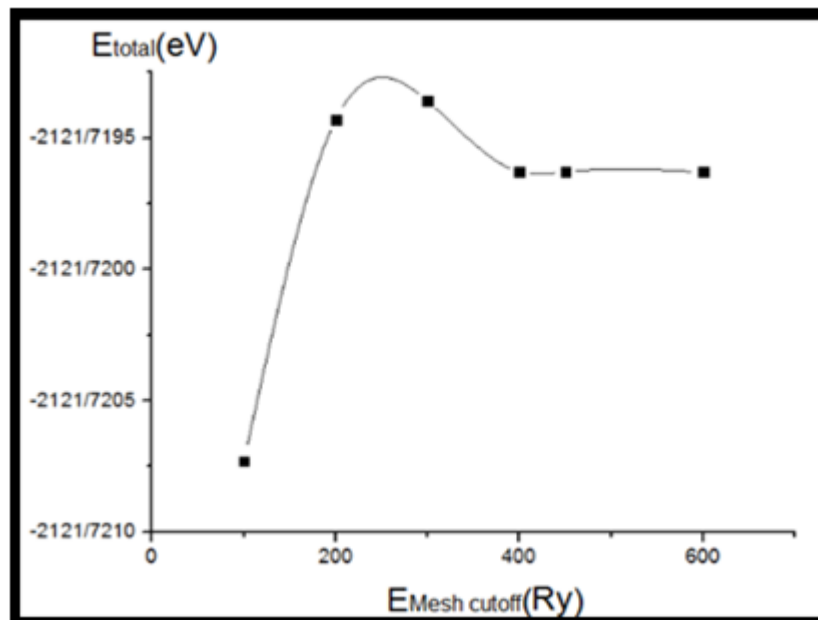


شکل ۳-۴ نمودار انرژی قطع بر حسب انرژی کل برای نانولوله‌ی آرمچیر (۳,۳).

با توجه به جدول و نمودار ۳-۴ تغییرات انرژی کل بر حسب انرژی قطع برای نانولوله‌ی (۳،۳) از 450 Ry روندی یکنواخت دارد، لذا این مقدار برای تمامی نانولوله‌های آرمچیر این پژوهش به عنوان انرژی قطع بهینه انتخاب شده است.

جدول ۴-۴ انرژی قطع بر حسب انرژی کل برای نانولوله‌ی زیگزاگ (۵،۰).

انرژی قطع (Ry)	۱۰۰	۲۰۰	۳۰۰	۴۰۰	۴۵۰	۶۰۰
انرژی کل (eV)	-۲۱۲۱/۷۲۰۷	-۲۱۲۱/۷۱۹۴	-۲۱۲۱/۷۱۹۳	-۲۱۲۱/۷۱۹۶	-۲۱۲۱/۷۱۹۶	-۲۱۲۱/۷۱۹۶



شکل ۴-۴ انرژی قطع بر حسب انرژی کل برای نانولوله‌ی زیگزاگ (۵،۰).

با توجه به جدول و نمودار ۴-۴ تغییرات انرژی کل بر حسب انرژی قطع برای نانولوله‌ی (۵،۰) از 400 Ry روندی یکنواخت دارد، لذا این مقدار برای تمامی نانولوله‌های زیگزاگ این پژوهش به عنوان انرژی قطع بهینه انتخاب شده است.

۴-۲-۳ مجموعه‌ی پایه‌ها

یکی دیگر از کمیت‌هایی که به افزایش دقت محاسبات کمک می‌کند انتخاب یک پایه‌ی مناسب به ازای اوربیتال‌های اتم‌های تشکیل دهنده‌ی ساختار مورد بررسی می‌باشد. همان‌طور که در فصل سوم با جزئیات بیشتر بیان شد، کد محاسباتی SIESTA توابع موج تک ذره‌ای کوهن-شم را برحسب ترکیب خطی از پایه‌های اوربیتال‌های اتمی بسط می‌دهد. اوربیتال‌های اتمی را می‌توان به صورت حاصل ضرب تابع شعاعی در هماهنگ‌های کروی در نظر گرفت. دقت محاسبات وابسته به شکل و اندازه‌ی این پایه‌هاست. قسمت شعاعی توسط پارامتری به اسم r_c محدود می‌شود یعنی مقدار آن خارج از این شعاع صفر می‌شود. پایه‌های اتمی می‌توانند توسط تعدادی از پایه‌های چندگانه زتا ξ بسط داده شوند. هر اوربیتال زتا مربوط می‌شود به هماهنگ‌های کروی (وابسته به دو عدد کوانتومی (m, l)) مشترک با تابع شعاعی متفاوت، بدین صورت که زتای یگانه، دوگانه، سه‌گانه برای یک، دو و سه تابع شعاعی این اوربیتال‌ها را می‌توان با شامل کردن اوربیتال‌های پایه‌ی قطبیده غنی‌تر کرد. در نظر گرفتن اوربیتال‌های قطبیده به منظور در نظر گرفتن تغییر شکلی است که به علت ایجاد پیوند رخ می‌دهد. حالت زتای دوگانه قطبیده (DZP) عموماً جوابی با کیفیت بالا با هزینه محاسباتی کم فراهم می‌کند. لذا در تمامی محاسبات از این پایه به ازای اوربیتال‌های اتمی، بهره برده شده است.

۴-۲-۳-۴ بهینه سازی ساختارهای مورد بررسی

بعد از بهینه سازی پارامترهای مورد نیاز برای انجام محاسبات، اولین عملی که باید قبل از بررسی خواص الکترونی، مغناطیسی و ساختاری انجام بگیرد، بهینه‌سازی ساختار و موقعیت اتم‌ها می‌باشد. در این قسمت توسط رهیافت دینامیک مولکولی (MD) به مطالعه دینامیک یونی و نیروهای بین اتمی پرداخته می‌شود. روش‌های دینامیک مولکولی متفاوتی برای این امر وجود دارد، ولی در محاسبات از روش شیب همیوگ (CG)^۱ بهره برده شد که توسط آن موقعیت و جایگاه‌های اتمی دائماً تغییر می‌کنند و در وضعیت‌های متفاوت نیروی بین آن‌ها توسط روش هلمن-فاینمن تا زمانی که انرژی کل ساختار و سیستم به ازای موقعیت اتم‌ها و یون‌ها، کمینه شود ادامه می‌یابد. دقت نیروی بین اتمی و

¹ Conjugate Gradients

بیشینه‌ی تغییرات آن، به‌عنوان 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 جدول ۴-۵ مهم‌ترین پارامترهای ورودی در نظر گرفته شده برای محاسبات نانولوله‌های خالص و یا آلایش یافته‌ی آرمچیر (۳،۳)، (۴،۴)، (۵،۵)، (۶،۶)، (۷،۷)، (۸،۸)، (۹،۹)، (۱۱،۱۱)، (۱۲،۱۲)، (۱۳،۱۳) و زیگزاگ (۳،۰)، (۵،۰)، (۶،۰)، (۷،۰)، (۸،۰)، (۹،۰)، (۱۱،۰)، (۱۲،۰)، (۱۳،۰)، (۱۴،۰)، (۱۵،۰)، (۱۶،۰) آورده شده‌اند.

جدول ۴-۵ پارامترهای ورودی محاسبات، برای نانولوله‌های (آرمچیر-زیگزاگ) سیلیکونی.

مجموعه پایه‌ها	همگرایی نیرو	روش دینامیک مولکولی (MD)	همگرایی چگالی بار	انرژی قطع (آرمچیر)	انرژی قطع (زیگزاگ)	بردار شبکه‌بندی فضای k (آرمچیر)	بردار شبکه‌بندی فضای k (زیگزاگ)	تابعی همبستگی-تبادلی	تقریب کد
۲ گانه قطبیده (DZP)	≤ 0.005 $\frac{eV}{\text{\AA}}$	شیب همیوگ (CG)	10^{-5}	۴۵۰ Ry	۴۰۰ Ry	$1 \times 1 \times 50$	$1 \times 1 \times 30$	GGA(PBE)	شبه پتانسیل

۴-۳ بررسی خواص ساختاری و الکترونی نانولوله‌های سیلیکونی خالص (زیگزاگ و آرمچیر)

۴-۳-۱ ثابت شبکه و قطر تقریبی نانولوله، طول تقریبی پیوند Si-Si

برای نانولوله‌های زیگزاگ و آرمچیر سیلیکونی بررسی شده در این پژوهش، به دلیل داشتن ساختار یک‌بعدی، در دو راستای غیر دوره‌ای a و b حدود ۱۰ آنگستروم خلاء داده شده و راستای محوری نانولوله‌ها (c) راستای دوره‌ای در نظر گرفته شده است. از آنجا که در دو راستا خلاء در نظر گرفته شد، تنها پارامتر c شبکه قابل بررسی می‌باشد. نانولوله‌های زیگزاگ (n,۰) نسبت به آرمچیر (n,n) با n یکسان، دارای قطر کوچک‌تر با طول محوری c بزرگتر می‌باشند. قطر تقریبی و ثابت شبکه و طول تقریبی پیوند Si-Si برای کلیه‌ی ساختارها، در جدول‌های ۴-۶ و ۴-۷ دسته بندی شده است.

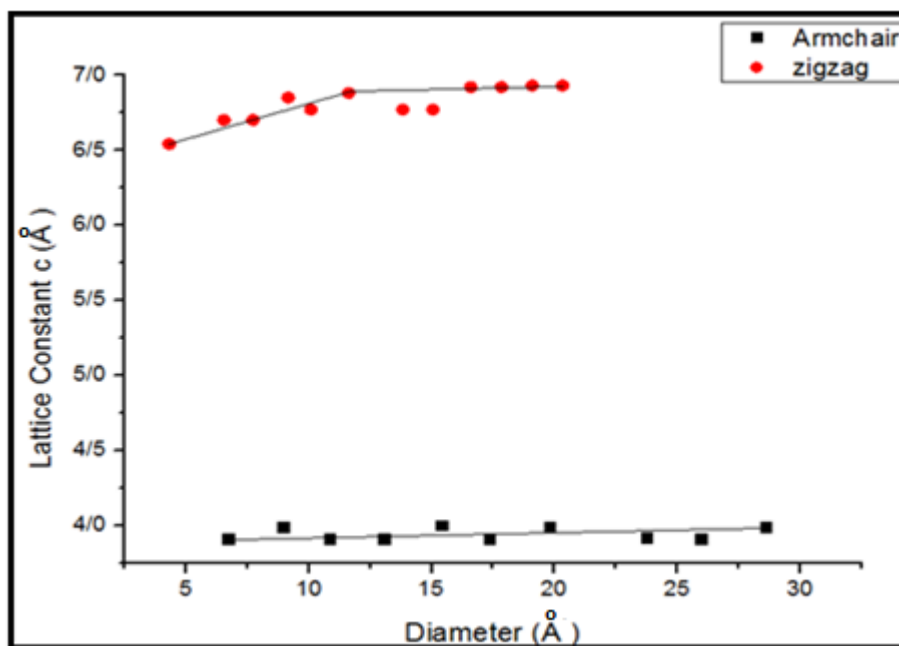
با توجه به جدول‌ها به طور کل می‌توان طول تقریبی پیوند را برای نانولوله‌های سیلیکونی خالص حدود ۲/۲۹ آنگستروم گزارش نمود، که نتایج ما با نتایج گزارش شده توسط سایرین توافق خوبی دارد، برای مثال آقای رحیم‌نژاد و همکارانش همین مقدار را گزارش نمودند [۹۶]، البته تفاوت جزئی در نتایج می‌تواند به دلیل اختلاف طول پیوند انتخابی اولیه یا ناشی از تفاوت کدها و پارامترهای محاسباتی باشد. همچنین تغییرات ثابت شبکه‌ی محوری بر حسب قطر در شکل ۴-۵ رسم شده است که با توجه به آن تغییرات ثابت شبکه‌ی راستای C نسبت به قطر، برای نانولوله‌های آرمچیر روند نسبتاً ثابتی دارد اما برای نانولوله‌های زیگزاگ ابتدا تا حدود ۶/۸ آنگستروم روند صعودی و بعد از آن روند نسبتاً ثابتی می‌یابد.

جدول ۴-۶ پارامترهای ساختاری نانولوله‌های زیگزاگ خالص بررسی شده در این پژوهش.

طول تقریبی پیوند (\AA)	ثابت شبکه (\AA)	قطر تقریبی (\AA)	تعداد اتم‌های سلول واحد	زیگزاگ ($n,0$)
۲/۳۲	۶/۵۴	۴/۳۱	۱۲	(۳,۰)
۲/۲۸	۶/۷۰	۶/۵۴	۲۰	(۵,۰)
۲/۲۷	۶/۷۰	۷/۷۲	۲۴	(۶,۰)
۲/۳۱	۶/۸۵	۹/۱۶	۲۸	(۷,۰)
۲/۲۶	۶/۷۷	۱۰/۰۸	۳۲	(۸,۰)
۲/۳۱	۶/۸۸	۱۱/۶۲	۳۶	(۹,۰)
۲/۲۷	۶/۷۷	۱۳/۸۳	۴۴	(۱۱,۰)
۲/۲۶	۶/۷۷	۱۵/۰۵	۴۸	(۱۲,۰)
۲/۳۰	۶/۹۲	۱۶/۶۰	۵۲	(۱۳,۰)
۲/۳۰	۶/۹۲	۱۷/۸۵	۵۶	(۱۴,۰)
۲/۳۰	۶/۹۳	۱۹/۱۰	۶۰	(۱۵,۰)
۲/۳۰	۶/۹۳	۲۰/۳۴	۶۴	(۱۶,۰)

جدول ۴-۷ پارامترهای ساختاری نانولوله‌های آرمچیر خالص بررسی شده در این پژوهش.

آرمچیر (n,n)	تعداد اتم‌های سلول واحد	قطر تقریبی (Å)	ثابت شبکه (Å)	طول تقریبی پیوند (Å)
(۳,۳)	۱۲	۶/۷۰	۳/۹۱	۲/۲۸
(۴,۴)	۱۶	۸/۹۵	۳/۹۹	۲/۳۱
(۵,۵)	۲۰	۱۰/۸۵	۳/۹۱	۲/۲۶
(۶,۶)	۲۴	۱۳/۰۵	۳/۹۱	۲/۲۷
(۷,۷)	۲۸	۱۵/۴۱	۴/۰۰	۲/۳۰
(۸,۸)	۳۲	۱۷/۳۵	۳/۹۱	۲/۲۶
(۹,۹)	۳۶	۱۹/۸۱	۳/۹۹	۲/۳۰
(۱۱,۱۱)	۴۴	۲۳/۷۵	۳/۹۲	۲/۲۷
(۱۲,۱۲)	۴۸	۲۵/۹۸	۳/۹۱	۲/۲۶
(۱۳,۱۳)	۵۲	۲۸/۶۰	۳/۹۹	۲/۳۰



شکل ۴-۵ تغییرات ثابت شبکه‌ی راستای محوری نانولوله نسبت به قطر آن در نانولوله‌های سیلیکونی خالص.

۳-۲ انرژی کل و انرژی بستگی^۱ نانولوله‌های سیلیکونی خالص

در این قسمت به بحث در مورد پایداری ساختارهای خالص می‌پردازیم. مهم‌ترین پارامتر پایداری یک ساختار انرژی کل آن است که این پارامتر برای هر سیستم هرچه منفی‌تر باشد آن سیستم پایدارتر است. انرژی کل نانولوله‌های سیلیکونی خالص آرمچیر و زیگزاگ را در جدول‌های ۴-۸ و ۴-۹ دسته‌بندی نمودیم. با توجه به داده‌های موجود در این جدول‌ها در می‌یابیم که برای هر گروه از نانولوله‌های زیگزاگ یا آرمچیر با افزایش قطر یا کایرالیته n ، انرژی کل منفی‌تر می‌شود که نشان دهنده‌ی پایداری بیشتر نانولوله‌های با قطر بزرگ‌تر (کایرالیته n بیشتر) است. همچنین طبق محاسبات و نتایج موجود در جدول‌ها، اگر بخواهیم پایداری یک نانولوله از گروه زیگزاگ و یک نانولوله از گروه آرمچیر را با هم بسنجیم، می‌توان گفت هر کدام که کایرالیته n بیشتری دارد پایدارتر است. البته به ازای n یکسان نانولوله‌های آرمچیر کمی پایدارتر از نانولوله‌های زیگزاگ هستند. در این مورد نیز نتایج ما با نتایج گزارش شده توسط سایرین در تطابق است برای مثال آقای ژانگ و همکارانش همین نتیجه را گزارش نمودند [۹۷]. دلیل پایداری بیشتر نانولوله‌های آرمچیر، هم پوشانی بهتر اوربیتال p و نوار غیر جایگزیده‌ی π می‌باشد. بعد از بحث روی انرژی کل به سراغ انرژی بستگی ساختارها می‌رویم، انرژی بستگی هر نانولوله به ازای هر اتم (E_b) را با استفاده از رابطه‌ی زیر محاسبه می‌کنیم [۹۸]:

$$E_b = (N_0 E_T\{Si\} - E_T\{SiNT\}) / N_0 \quad (4-4)$$

که در آن $E_T\{SiNT\}$ انرژی کل نانولوله‌ی خالص، $E_T\{Si\}$ انرژی یک تک اتم سیلیکون در حالت آزاد و N_0 تعداد کل اتم‌های موجود در سلول واحد نانولوله می‌باشد. طبق نتایج گزارش شده در جدول‌های ۴-۸ و ۴-۹، انرژی بستگی نیز اندکی با افزایش قطر یا کایرالیته n نانولوله افزایش می‌یابد. به طور کل می‌توان برای نانولوله‌های سیلیکونی انرژی بستگی را در حدود $4/5$ eV در نظر گرفت. لازم به ذکر است که این مقدار توسط آقای درگان و همکارانش 4 eV گزارش شده است [۹۸].

¹ Binding Energy

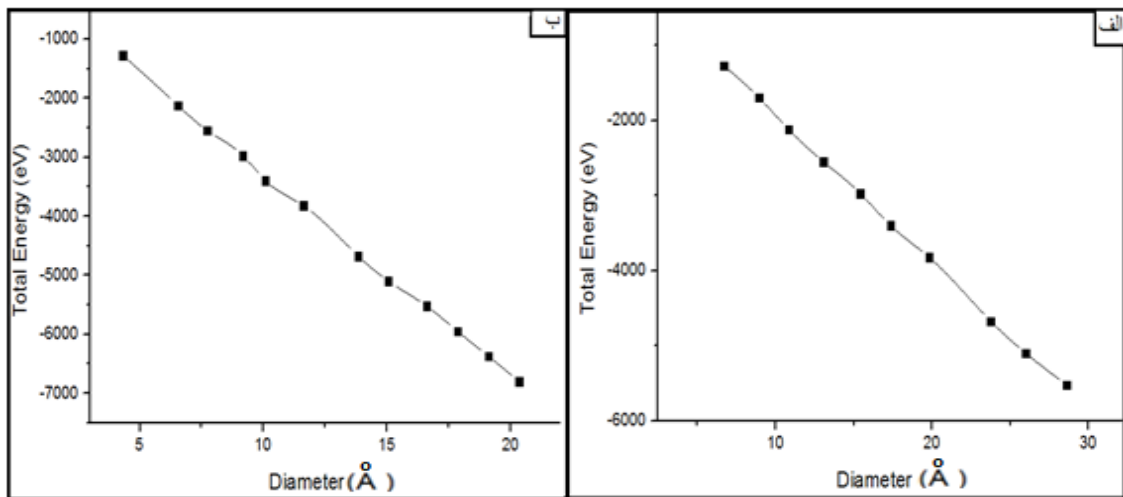
جدول ۴-۸ انرژی کل و انرژی بستگی برای نانولوله‌های آرمچیر.

	(۳،۳)	(۴،۴)	(۵،۵)	(۶،۶)	(۷،۷)	(۸،۸)	(۹،۹)	(۱۱،۱۱)	(۱۲،۱۲)	(۱۳،۱۳)
$E_T(\text{eV})$	-۱۲۷۲/۶۳	-۱۶۹۸/۸۳	-۲۱۲۳/۲۳	-۲۵۴۸/۳۶	-۲۹۷۲/۹۷	-۳۳۹۸/۴۶	-۳۸۲۲/۸۷	-۴۶۷۳/۴۱	-۵۰۹۸/۳۷	-۵۵۲۲/۴۸
$E_b(\text{eV})$	۴/۴۰	۴/۵۱	۴/۵۱	۴/۵۳	۴/۵۳	۴/۵۴	۴/۵۴	۴/۵۵	۴/۵۶	۴/۵۵

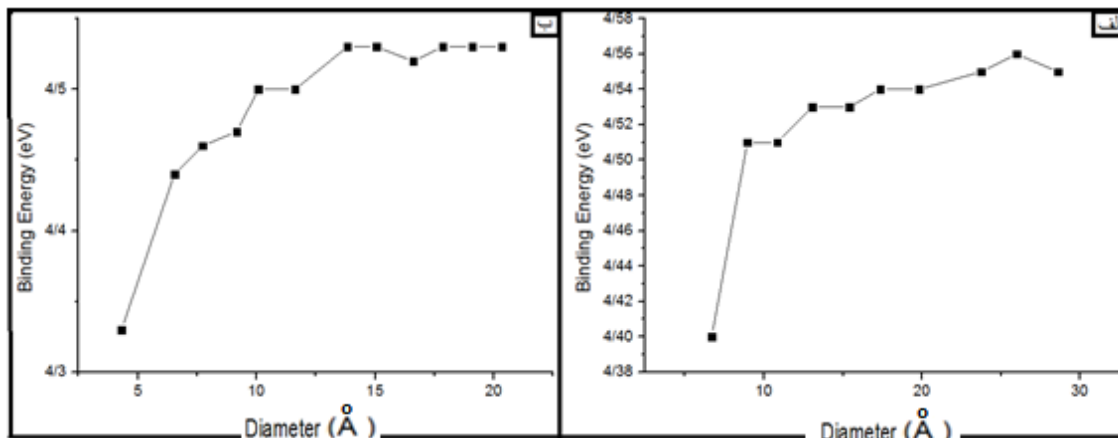
جدول ۴-۹ انرژی کل و انرژی بستگی برای نانولوله‌های زیگزاگ.

	(۳،۰)	(۵،۰)	(۶،۰)	(۷،۰)	(۸،۰)	(۹،۰)	(۱۱،۰)	(۱۲،۰)	(۱۳،۰)	(۱۴،۰)	(۱۵،۰)	(۱۶،۰)
$E_T(\text{eV})$	-۱۲۷۱/۷۸	-۲۱۲۱/۷۶	-۲۵۴۶/۸۴	-۲۹۷۱/۴	-۳۳۹۷/۰۶	-۳۸۲۱/۶	-۴۶۷۲/۲۶	-۵۰۹۷/۳۱	-۵۵۲۱/۴۷	-۵۹۴۶/۴۲	-۶۳۷۱/۳۴	-۶۷۹۶/۲۹
$E_b(\text{eV})$	۴/۳۳	۴/۴۴	۴/۴۶	۴/۴۷	۴/۵۰	۴/۵۰	۴/۵۳	۴/۵۳	۴/۵۲	۴/۵۳	۴/۵۳	۴/۵۳

در ادامه به بررسی روند تغییرات انرژی کل و انرژی بستگی نسبت به قطر می‌پردازیم. با توجه به نمودارهای شکل ۴-۶ در می‌یابیم که انرژی کل برای هر دو گروه از نانولوله‌های زیگزاگ و آرمچیر با افزایش قطر به طور نسبتاً خطی منفی‌تر می‌شود. همچنین با توجه به نمودارهای شکل ۴-۷ متوجه می‌شویم که انرژی بستگی برای هر دو گروه با افزایش قطر در ابتدا روند صعودی بیشتری دارد و در ادامه روند ثابت‌تری پیدا می‌کند.



شکل ۴-۶ روند تغییرات انرژی کل با افزایش قطر برای نانولوله‌های سیلکونی (الف) آرمچیر (ب) زیگزاگ.

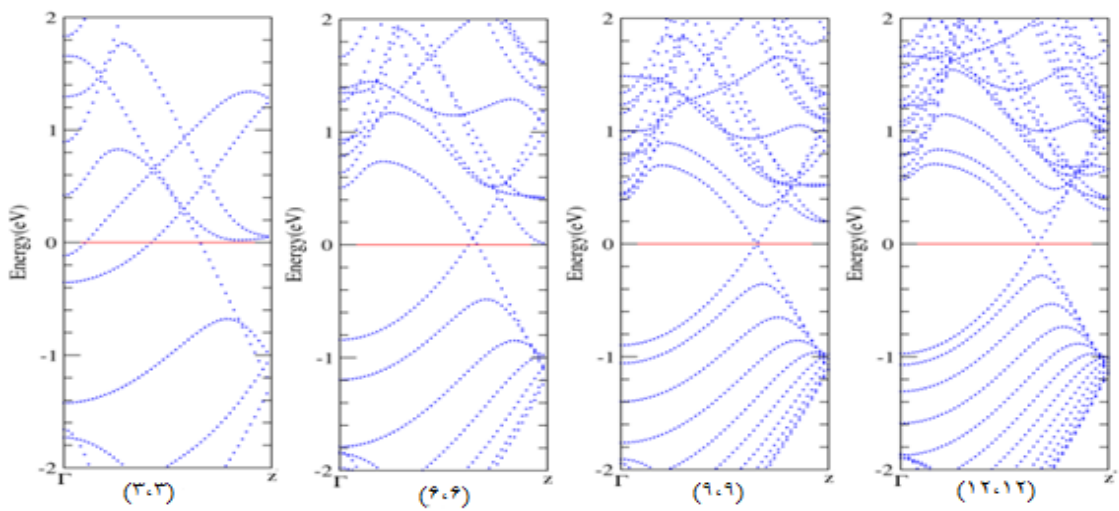


شکل ۴-۷ روند تغییرات انرژی بستگی با افزایش قطر برای نانولوله‌های سیلیکونی (الف) آرمچیر (ب) زیگزاگ.

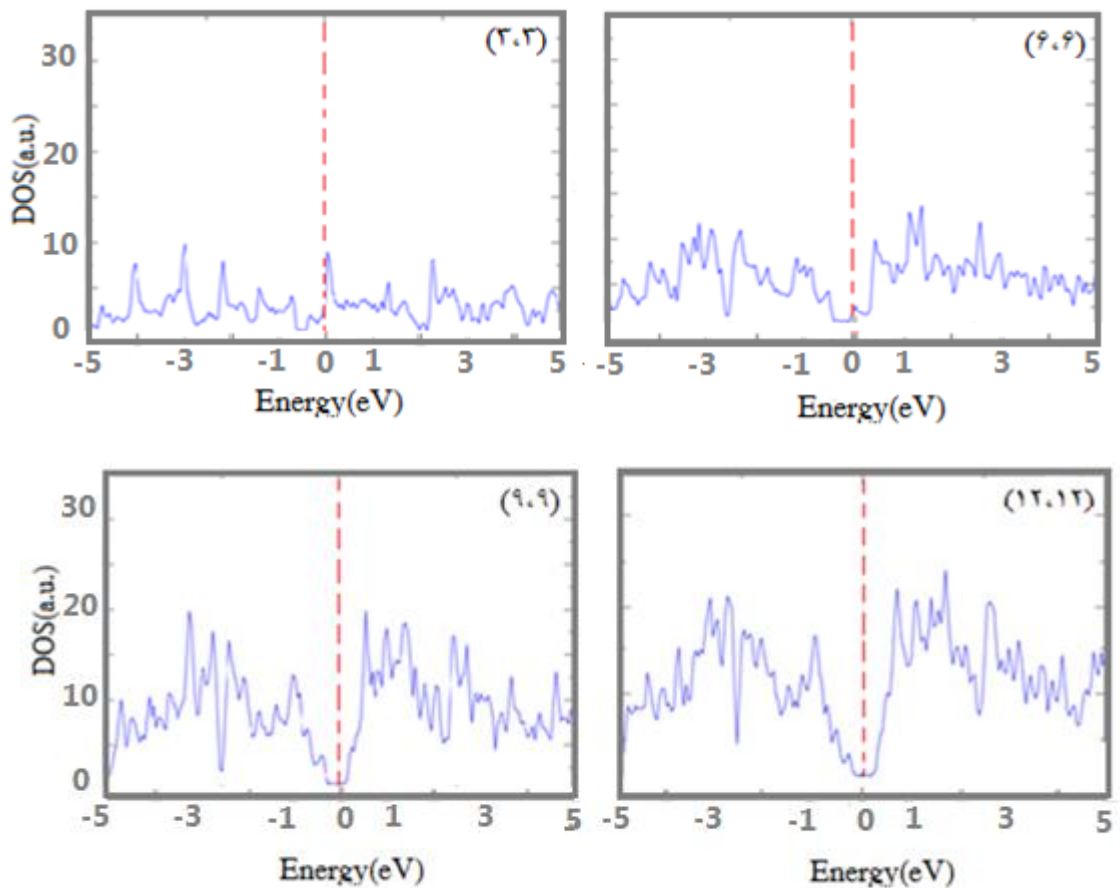
۳-۳-۴ خواص الکترونی و چگالی حالت‌های کلی نانولوله‌های سیلیکونی خالص

در این قسمت ابتدا به بررسی ساختار نواری کلیه‌ی نانولوله‌های سیلیکونی خالص می‌پردازیم و سپس چگالی حالت‌های کلی را برای برخی از این ساختارها بررسی می‌کنیم. لازم به ذکر است ساختار نواری می‌تواند اطلاعات مهمی در اختیار ما قرار دهد. برای مثال اطلاعات مهمی در مورد فلزی یا غیر فلزی بودن ساختار، مغناطیسی یا غیر مغناطیسی بودن ساختار و ... در اختیار ما قرار می‌دهد. منظور از چگالی حالت‌های یک ساختار، تعداد حالت‌های الکترونی در دسترس در واحد حجم در واحد انرژی در اطراف یک انرژی خاص می‌باشد. چگالی حالت بالا به معنی زیاد بودن تعداد حالت‌ها برای اشغال شدن در یک نوار انرژی می‌باشد (و برعکس). چگالی حالت صفر بدین معنی است که حالتی برای اشغال شدن در آن نوار وجود ندارد.

در ادامه ساختار نواری نانولوله‌های ذکر شده را بررسی می‌کنیم. بر طبق محاسبات ما در کلیه‌ی ساختارهای آرمچیر بررسی شده به ازای کایرالیته‌ی n برابر با ۳، ۴، ۵، ۶، ۷، ۸، ۹، ۱۱، ۱۲، ۱۳ نوارهای رسانش و ظرفیت خط فرمی و همچنین یکدیگر را قطع می‌کنند که خاصیت فلزی را نتیجه می‌دهد و گاهی مشاهده نمی‌شود [۹۹]. برای نمونه، ساختار نواری نانولوله‌های (۳،۳)، (۶،۶)، (۹،۹) و (۱۲،۱۲) را در شکل ۴-۸ آورده‌ایم. همچنین نمودار چگالی حالت‌های این نانولوله‌ها در شکل ۴-۹ آمده است.



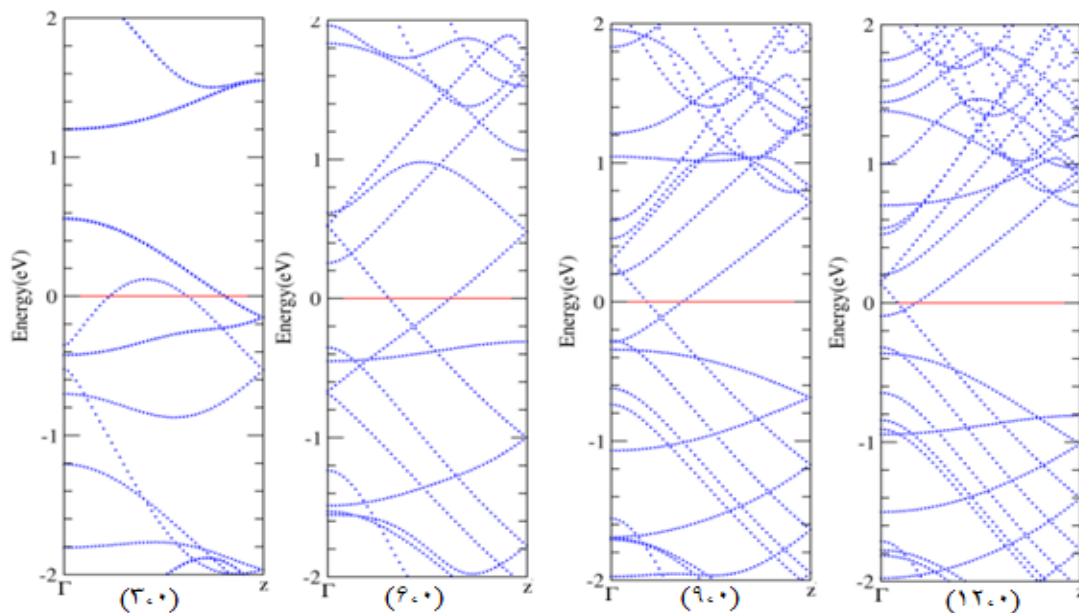
شکل ۴-۸ ساختار نواری نانولوله‌های آرمچیر با کیرالیتی‌های $n=3,6,9,12$



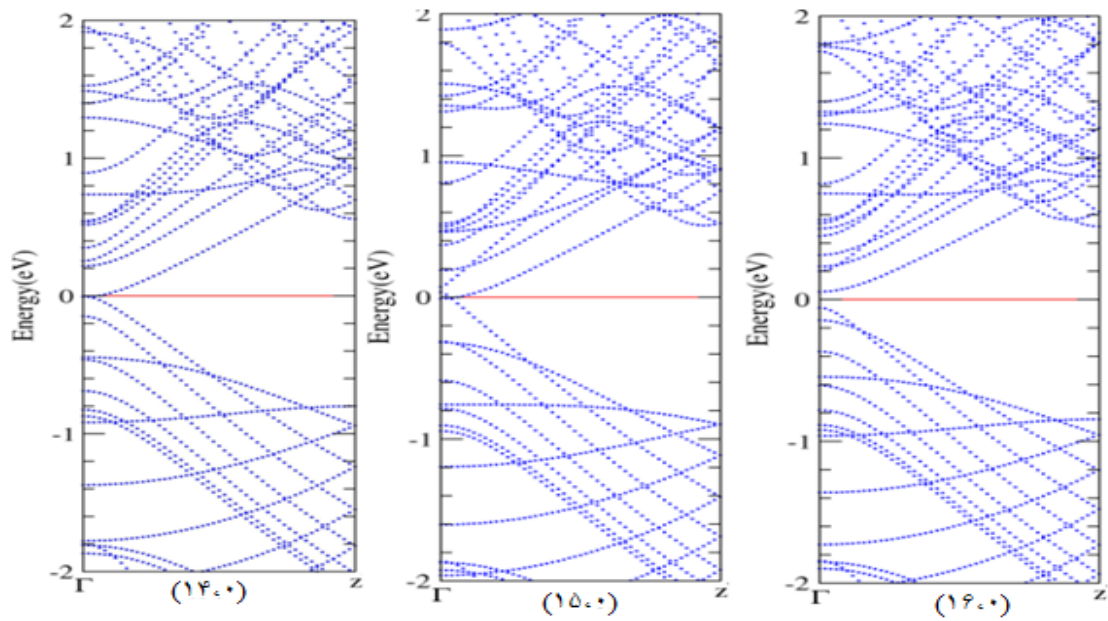
شکل ۴-۹ چگالی حالت‌های کلی نانولوله‌های آرمچیر به ازای کیرالیتی‌های $n=3,6,9,12$

طبق بررسی‌های ما، ساختارهای نواری نانولوله‌های زیگزگ سیلیکونی به ازای کیرالیتی‌های

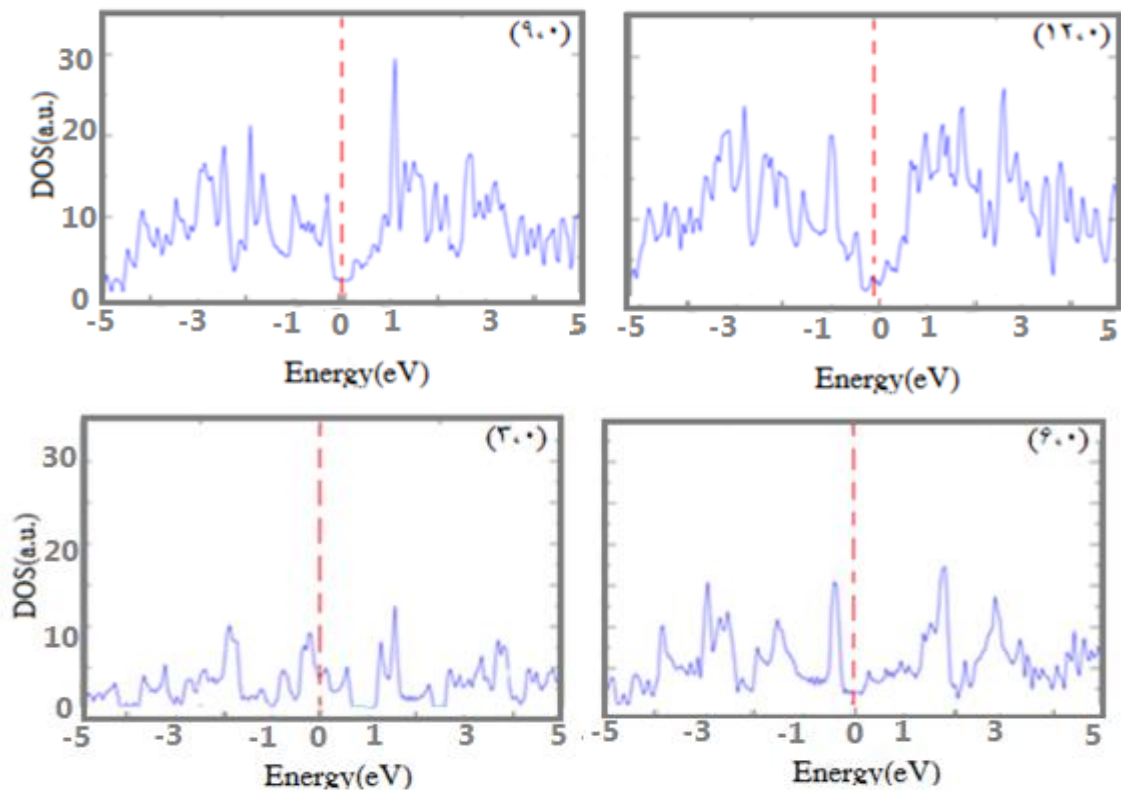
شکل ۴-۱۰ برای نمونه ساختار نواری نانولوله‌های سیلیکونی زیگزاگ با کایرالیته‌های n برابر با ۳، ۵، ۶، ۷، ۹، ۱۱، ۱۲، ۱۳ مانند ساختارهای سیلیکونی آرمچیر خاصیت فلزی را نتیجه دادند، که در شکل ۴-۱۰ برای نمونه ساختار نواری نانولوله‌های سیلیکونی زیگزاگ با کایرالیته‌های n برابر با ۳، ۶، ۹، ۱۲ آمده است. اما مورد جالبی که در تمامی نانولوله‌های سیلیکونی زیگزاگ، مشاهده شد این بود که با افزایش قطر یا کایرالیته n ، محل تقاطع نوارهای رسانش و ظرفیت در راستای افق به ترتیب به سمت Γ جابجا می‌شود. لذا پیشبینی می‌کنیم اگر این افزایش قطر ادامه یابد یک گاف کوچک شروع به باز شدن می‌نماید. بنابراین به بررسی ساختار نواری نانولوله‌های با قطر بزرگتر (با کایرالیته‌های n برابر با ۱۴، ۱۵، ۱۶) پرداختیم و مشاهده کردیم که در نانولوله‌ی زیگزاگ (۱۶، ۰) یک گاف کوچک حدود ۰/۱ eV شروع به باز شدن نمود. در شکل ۴-۱۱ ساختار نواری نانولوله‌های زیگزاگ با کایرالیته‌های n برابر با ۱۴، ۱۵، ۱۶ آمده است. چگالی حالت‌های کلی این ساختارها در شکل‌های ۴-۱۲ و ۴-۱۳ رسم شده است.



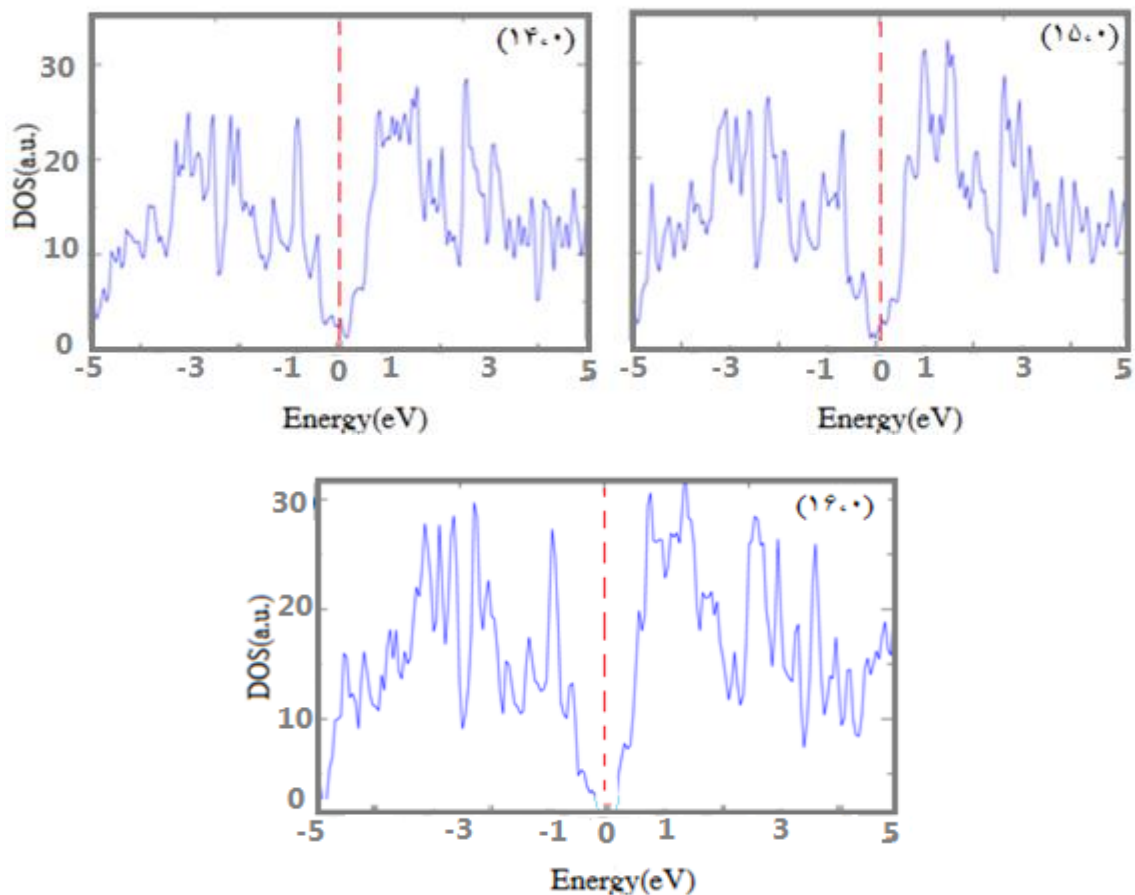
شکل ۴-۱۰ ساختار نواری نانولوله‌های زیگزاگ به ازای کایرالیته‌های کوچک‌تر $n = ۳، ۶، ۹، ۱۲$



شکل ۴-۱۱ ساختار نواری نانولوله‌های زیگزاگ به ازای کایرالیته‌های بزرگ‌تر $n=14, 15, 16$.



شکل ۴-۱۲ چگالی حالت‌های کلی نانولوله‌های زیگزاگ به ازای کایرالیته‌های کوچک‌تر $n=3, 6, 9, 12$.



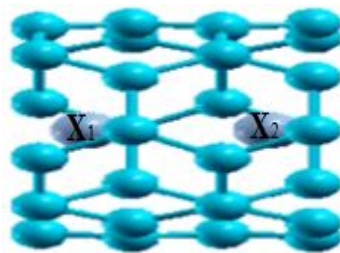
شکل ۴-۱۳ چگالی حالت‌های کلی نانولوله‌های زیگزاگ به ازای کایرالیته‌های بزرگ‌تر $n=14, 15, 16$

۴-۴ بررسی خواص ساختاری، مغناطیسی و الکترونی نانولوله‌ی سیلیکونی (۴،۴) کپسوله شده با اتم‌های مجزای فلزات واسطه

قبل از شروع بحث، لازم است به معرفی نمادهایی که در این قسمت و مباحث بعدی به کار می‌بریم، بپردازیم. نماد $X_{N-AFM-atom}@ (n,m)_M$ یا نماد $X_{N-FM-atom}@ (n,m)_M$ بیان‌گر ابرسلولی است که از M بار تکرار سلول واحد نانولوله‌ی سیلیکونی (n,m) ایجاد شده و در آن N اتم واسطه‌ی مجزا از جنس X ($Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu$) در حالت فرومغناطیس یا آنتی‌فرومغناطیس کپسول شده است. توضیح ساختارهایی که با نمادهای $X_{N-AFM-chain}@ (n,m)_M$ و $X_{N-FM-chain}@ (n,m)_M$ معرفی می‌شوند، کاملاً مشابه دو نماد قبلی است فقط درون ابرسلول به جای اتم‌های مجزا، زنجیره‌ای

از اتم‌های فلزی واسطه کپسول شده است. در نهایت نماد $(n,m)\text{SiNT}$ بیان‌گر سلول واحد یا ابرسلول نانولوله‌ی سیلیکونی خالص (n,m) است.

در این قسمت محاسبات ما روی ابرسلول 34 اتمی مطابق با شکل $4-14$ می‌باشد. این ابرسلول دارای ثابت شبکه‌ی اولیه‌ی C برابر با $7/97$ آنگستروم است و از دو سلول واحد نانولوله‌ی سیلیکونی $(4,4)$ تشکیل شده است (دو سلول واحد مجموعاً 32 اتم دارند) که در آن دو اتم از یک نوع فلز واسطه $(\text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu})$ کپسول می‌کنیم. اتم‌های فلزی کپسول شده را یک بار با فاز فرومغناطیس و بار دیگر با فاز پادفرومغناطیس روی راستای محوری C نانولوله و در مرکز سلول‌های واحد نانولوله قرار می‌دهیم، به طوری که فاصله‌ی دو اتم قبل از بهینه کردن ساختار $3/98$ آنگستروم است. لازم به ذکر است اتم‌های فلزی کپسول شده را درون نانولوله طوری قرار می‌دهیم که مجزا باشند و با هم و با سایر اتم‌های همسایه پیوند برقرار نکنند.



شکل $4-14$ نانولوله‌ی سیلیکونی $(4,4)$ کپسوله شده با اتم‌های مجزای فلزات واسطه.

4-4-1 بررسی پارامترهای ساختاری نانولوله‌ی سیلیکونی آرمچیر $(4,4)$ کپسوله شده با

اتم‌های مجزای فلزات واسطه

در این قسمت به بررسی پارامترهای ساختاری نانولوله‌ی سیلیکونی $(4,4)$ کپسوله شده با فلزات واسطه پرداخته شده است. بعد از بهینه‌سازی ساختارها نتایج در جدول $4-10$ دسته بندی شده است. ستون‌های جدول $4-10$ به ترتیب شامل قطر تقریبی ساختارها (D) ، ثابت شبکه‌ی C ، طول تقریبی پیوند $(L_{\text{Si-Si}})$ و فاصله‌ی دو اتم کپسول شده (d_{x-x}) می‌باشند. با توجه به جدول $4-7$ قطر تقریبی و

طول پیوند L_{Si-Si} ساختار $(4,4)SiNT$ به ترتیب $۸/۹۵$ و $۲/۳۱$ آنگستروم بدست آمده است که

مقایسه‌ی آن‌ها با پارامترهای ساختارهای موجود در جدول ۴-۱۰ اطلاعات مفیدی به ما می‌دهد.

جدول ۴-۱۰ پارامترهای ساختاری (D قطر تقریبی، c ثابت شبکه، L_{Si-Si} طول تقریبی پیوند و d_{x-x} فاصله‌ی دو اتم فلزی) نانولوله‌ی سیلیکونی $(۴,۴)$ کپسوله شده با اتم‌های فلزی واسطه‌ی مجزا.

	D (Å)	c (Å)	L_{Si-Si} (Å)	d_{x-x} (Å)
$Sc_2-FM-atom@ (4,4)_2$	۸/۸۲	۸/۰۲	۲/۲۹	۴/۰۰
$Sc_2-AFM-atom@ (4,4)_2$	۸/۶۸	۷/۸۴	۲/۲۶	۳/۹۳
$Ti_2-FM-atom@ (4,4)_2$	۸/۶۴	۷/۸۸	۲/۲۶	۳/۹۳
$Ti_2-AFM-atom@ (4,4)_2$	۸/۶۷	۷/۸۵	۲/۲۶	۳/۹۲
$V_2-FM-atom@ (4,4)_2$	۸/۶۵	۷/۸۵	۲/۲۶	۳/۹۳
$V_2-AFM-atom@ (4,4)_2$	۸/۶۷	۷/۸۴	۲/۲۵	۳/۹۲
$Cr_2-FM-atom@ (4,4)_2$	۸/۷۱	۷/۸۲	۲/۲۶	۳/۹۲
$Cr_2-AFM-atom@ (4,4)_2$	۸/۷۱	۷/۸۳	۲/۲۶	۳/۹۱
$Mn_2-FM-atom@ (4,4)_2$	۸/۷۱	۷/۸۲	۲/۲۶	۳/۹۱
$Mn_2-AFM-atom@ (4,4)_2$	۸/۷۰	۷/۸۲	۲/۲۶	۳/۹۰
$Fe_2-FM-atom@ (4,4)_2$	۸/۷۱	۷/۸۲	۲/۲۶	۳/۹۰
$Fe_2-AFM-atom@ (4,4)_2$	۸/۷۱	۷/۸۱	۲/۲۶	۳/۹۰
$Co_2-FM-atom@ (4,4)_2$	۸/۷۰	۷/۸۱	۲/۲۵	۳/۹۰
$Co_2-AFM-atom@ (4,4)_2$	۸/۹۲	۷/۹۴	۲/۳۰	۳/۹۷
$Ni_2-FM-atom@ (4,4)_2$	۸/۷۱	۷/۸۳	۲/۲۶	۳/۹۱
$Ni_2-AFM-atom@ (4,4)_2$	۸/۷۱	۷/۸۲	۲/۲۶	۳/۹۱
$Cu_2-FM-atom@ (4,4)_2$	۸/۷۰	۷/۸۲	۲/۲۶	۳/۹۱
$Cu_2-AFM-atom@ (4,4)_2$	۸/۷۰	۷/۸۱	۲/۲۵	۳/۹۱

بر اساس داده‌های موجود در جدول در می‌یابیم پارامترهای D و L_{Si-Si} بعد از کپسول شدن کلیه‌ی اتم‌های فلزی در ساختار با هر دو فاز فرومغناطیس و آنتی‌فرومغناطیس نسبت به حالت خالص کاهش می‌یابند. اگر چه میزان کاهش ناچیز است اما نشان می‌دهد که برهم‌کنش‌ها ساختار را اندکی به انقباض در راستای قطری سوق داده است [۱۰۰]. همچنین d_{x-x} و C بعد از بهینه‌سازی ساختار نسبت به حالت اولیه برای تمامی ساختارها بجز $SC_{2-FM-atom}@ (4,4)_2$ کاهش یافته‌اند که این بیان‌گر انبساط این ساختار و انقباض سایر ساختارها در راستای محوری می‌باشد.

۴-۴-۲ بررسی خواص مغناطیسی و الکترونی نانولوله‌ی سیلیکونی آرمچیر (۴،۴) کپسوله شده با اتم‌های مجزای فلزات واسطه

در این قسمت به بررسی خواص مغناطیسی، الکترونی و پایداری نانولوله‌ی سیلیکونی (۴،۴) کپسوله شده با فلزات واسطه پرداخته شده است. بعد از بهینه‌سازی ساختارها نتایج در جدول ۴-۱۱ دسته‌بندی شده‌اند. یکی از ستون‌های جدول شامل پارامتر E_T (انرژی کل ساختار) می‌باشد، می‌دانیم انرژی کل هر چه منفی‌تر باشد ساختار پایدارتر است. طبق جدول ۴-۸ برای نانولوله‌ی خالص (۴،۴)، پارامتر E_T برابر $1698/83 \text{ eV}$ می‌باشد. با مقایسه‌ی این مقدار و داده‌های موجود در جدول ۴-۱۱ در می‌یابیم با کپسول شدن فلزات واسطه در نانولوله‌ی سیلیکونی (۴،۴) پایداری سیستم به مقدار قابل توجهی افزایش می‌یابد و می‌توان گفت یکی از بهترین راهکارها برای افزایش پایداری نانو ساختارهای سیلیکونی همین روش کپسول کردن است. همچنین هرچه عدد اتمی فلز واسطه‌ی کپسول شده افزایش یابد E_T منفی‌تر می‌شود و پایداری ابرسلول افزایش می‌یابد. روند تغییرات E_T با افزایش عدد اتمی برای ساختارهای $X_{2-AFM-atom}@ (4,4)_2$ و $X_{2-FM-atom}@ (4,4)_2$ در شکل ۴-۱۵ نشان داده شده است. به ازای یک اتم فلزی خاص معمولاً E_T برای ساختارهایی که اتم‌های فلزی کپسول شده‌ی آن در فاز فرومغناطیس می‌باشند نزدیک به E_T فاز آنتی‌فرومغناطیس می‌باشد و با توجه به جدول ۴-۱۱ در مواردی ابرسلول شامل اتم‌های فلزی کپسول شده با فاز فرومغناطیس اندکی پایدارتر

است (برای مثال $(4,4)_2@SC_2\text{-FM-atom}$)، و در مواردی ساختار شامل اتم‌های فلزی کپسول شده با فاز آنتی‌فرومغناطیس اندکی پایدارتر است (برای مثال $(4,4)_2@V_2\text{-AFM-atom}$).

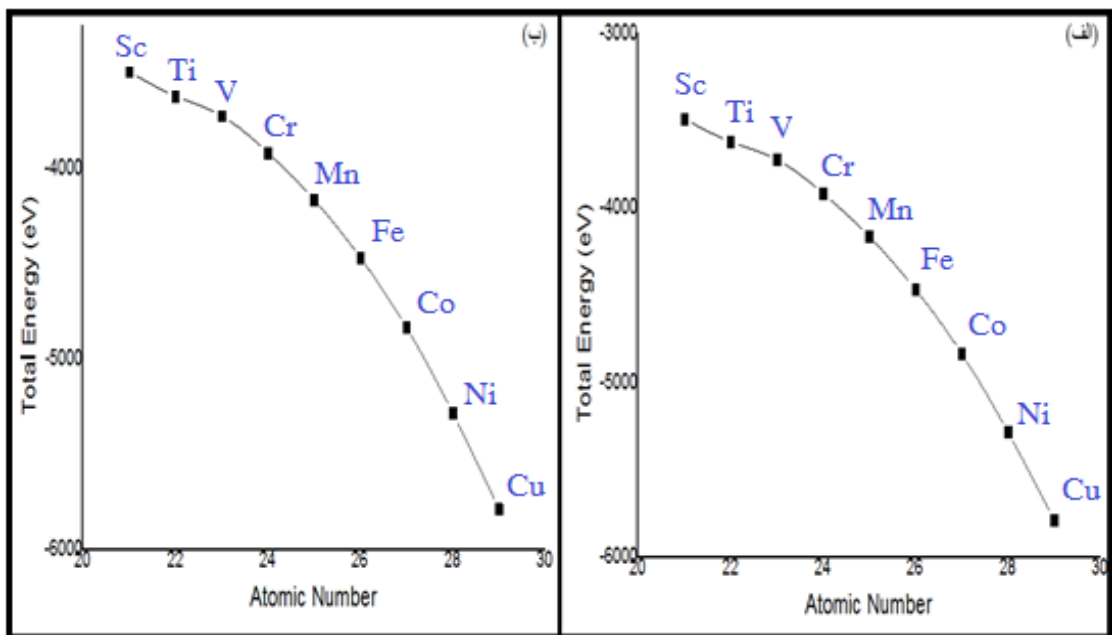
ستون بعدی جدول ۴-۱۱ شامل پارامتر TMM^۱ (گشتاور مغناطیسی کل ساختار) است. طبق محاسبات ما گشتاور مغناطیسی کل ساختار $(4,4)\text{SiNT}$ برابر $0.00073 \mu_B$ می‌باشد که تقریباً نزدیک به صفر است و با توجه به آن می‌توان گفت نانولوله‌ی خالص (۴،۴) غیر مغناطیسی است. با توجه به جدول ۴-۱۱ مقدار TMM برای ساختارهایی که اتم‌های فلزی کپسول‌شده در آن‌ها با فاز فرومغناطیس می‌باشند، نسبت به ساختار خالص افزایش قابل توجهی می‌یابد. پس به طور کل با کپسول شدن فلزات واسطه با فاز فرومغناطیس در $(4,4)\text{SiNT}$ ساختار خاصیت مغناطیسی پیدا می‌کند. با توجه به جدول ۴-۱۱ با افزایش عدد اتمی فلزات واسطه‌ی کپسول شده با فاز فرومغناطیس در ابر سلول سیلیکونی قدر مطلق TMM ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد که روند تغییرات آن در شکل ۴-۱۶ آمده است. در این حالت بیش‌ترین مقدار TMM برای $(4,4)_2@Cr_2\text{-FM-atom}$ و کم‌ترین مقدار TMM برای ساختار $(4,4)_2@Cu_2\text{-FM-atom}$ است. قدر مطلق TMM برای کلیه‌ی ساختارهای $(4,4)_2@X_2\text{-AFM-atom}$ ناچیز و یا نزدیک به صفر است و حتی در ساختارهایی که دو اتم Cr یا دو اتم Mn با فاز آنتی‌فرومغناطیس کپسول شده‌اند مقدار TMM کاملاً صفر می‌شود. بنابراین به طور کل ساختارهای $(4,4)_2@X_2\text{-AFM-atom}$ غیر مغناطیسی هستند. طبق داده‌های موجود در جدول ۴-۱۱ کپسول شدن فلزات واسطه با فاز آنتی‌فرومغناطیس در نانولوله‌ی سیلیکونی (۴،۴) ممکن است در مواردی منجر به اندکی افزایش و یا کاهش در گشتاور مغناطیسی کل نانولوله گردد و معمولاً تاثیر قابل توجهی روی خواص مغناطیسی ساختار خالص ندارد. طبق بررسی‌های انجام شده روی ساختارهای نواری، همه‌ی ابرسلول‌های ذکر شده خاصیت فلزی دارند. ساختار نواری اسپین بالا و پایین نانولوله‌های غیر مغناطیسی متقارن و ساختار نواری اسپین بالا و پایین نانولوله‌های مغناطیسی

¹ Total Magnetic Moment

نامتقارن است. برای نمونه ساختار نواری و چگالی حالت‌های کلی نانولوله‌های کپسوله شده با اتم‌های کرم، در شکل‌های ۴-۱۷ و ۴-۱۸ آمده است.

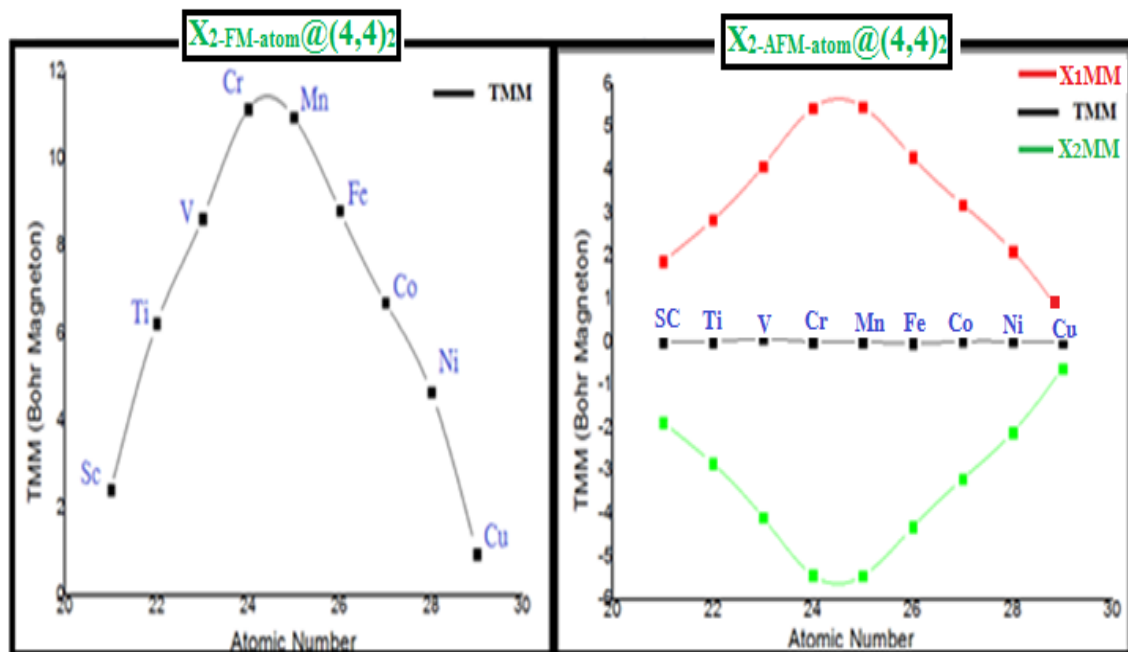
جدول ۴-۱۱ انرژی کل (E_T) و پارامترهای مغناطیسی (TMM گشتاور مغناطیسی کل ساختار، XMM گشتاور تک اتم فلزی کپسوله شده) نانولوله‌ی سیلیکونی (۴،۴) کپسوله شده با اتم‌های فلزی واسطه‌ی مجزا.

	E_T (eV)	TMM (μ_B)	$X_{1MM}(\mu_B)$	$X_{2MM}(\mu_B)$
$Sc_2\text{-FM-atom}@ (4,4)_2$	-۳۴۹۰/۵۲	۲/۴۲۱۲	۱/۲۴۰	۱/۲۵۹
$Sc_2\text{-AFM-atom}@ (4,4)_2$	-۳۴۹۰/۲۵	۰/۰۰۰۸۴	۱/۸۷۶	-۱/۸۷۷
$Ti_2\text{-FM-atom}@ (4,4)_2$	-۳۶۲۰/۳۸	۶/۲۱۸۹۸	۳/۱۰۰	۳/۱۰۰
$Ti_2\text{-AFM-atom}@ (4,4)_2$	-۳۶۱۹/۲۰	-۰/۰۰۰۴۲	۲/۸۳۶	-۲/۸۳۶
$V_2\text{-FM-atom}@ (4,4)_2$	-۳۷۲۳/۲۴	۸/۶۲۷۲۲	۴/۳۶۱	۴/۲۹۴
$V_2\text{-AFM-atom}@ (4,4)_2$	-۳۷۲۳/۵۵	۰/۰۷۰۶۷	۴/۰۸۳	-۴/۰۸۵
$Cr_2\text{-FM-atom}@ (4,4)_2$	-۳۹۱۶/۵۸	۱۱/۱۳۱۵۳	۵/۵۵۲	۵/۵۵۲
$Cr_2\text{-AFM-atom}@ (4,4)_2$	-۳۹۱۶/۳۰	۰/۰۰۰۰۰	۵/۴۳۰	-۵/۴۳۰
$Mn_2\text{-FM-atom}@ (4,4)_2$	-۴۱۶۲/۹۰	۱۰/۹۴۲۹۲	۵/۴۶۶	۵/۴۶۶
$Mn_2\text{-AFM-atom}@ (4,4)_2$	-۴۱۶۲/۹۲	۰/۰۰۰۰۰	۵/۴۶۶	-۵/۴۴۶
$Fe_2\text{-FM-atom}@ (4,4)_2$	-۴۴۶۵/۹۵	۸/۸۱۰۹۹	۴/۳۷۱	۴/۳۷۱
$Fe_2\text{-AFM-atom}@ (4,4)_2$	-۴۴۶۶/۱۵	-۰/۰۳۸۳۶	۴/۲۸۹	-۴/۳۱۴
$Co_2\text{-FM-atom}@ (4,4)_2$	-۴۸۳۲/۰۶	۶/۷۰۷۲۰	۳/۳۰۴	۳/۲۷۸
$Co_2\text{-AFM-atom}@ (4,4)_2$	-۴۸۳۲/۱۰	۰/۰۰۴۵۲	۳/۱۹۲	-۳/۱۸۹
$Ni_2\text{-FM-atom}@ (4,4)_2$	-۵۲۸۲/۴۳	۴/۶۴۸۶۹	۲/۲۴۱	۲/۲۴۱
$Ni_2\text{-AFM-atom}@ (4,4)_2$	-۵۲۸۲/۳۵	۰/۰۰۵۲۲	۲/۱۱۰	-۲/۱۰۷
$Cu_2\text{-FM-atom}@ (4,4)_2$	-۵۷۸۴/۷۳	۰/۹۴۵۴۴	۰/۴۷۸	۰/۴۷۸
$Cu_2\text{-AFM-atom}@ (4,4)_2$	-۵۷۸۴/۶۵	-۰/۰۰۰۳۳	۰/۶۲۴	-۰/۶۲۴

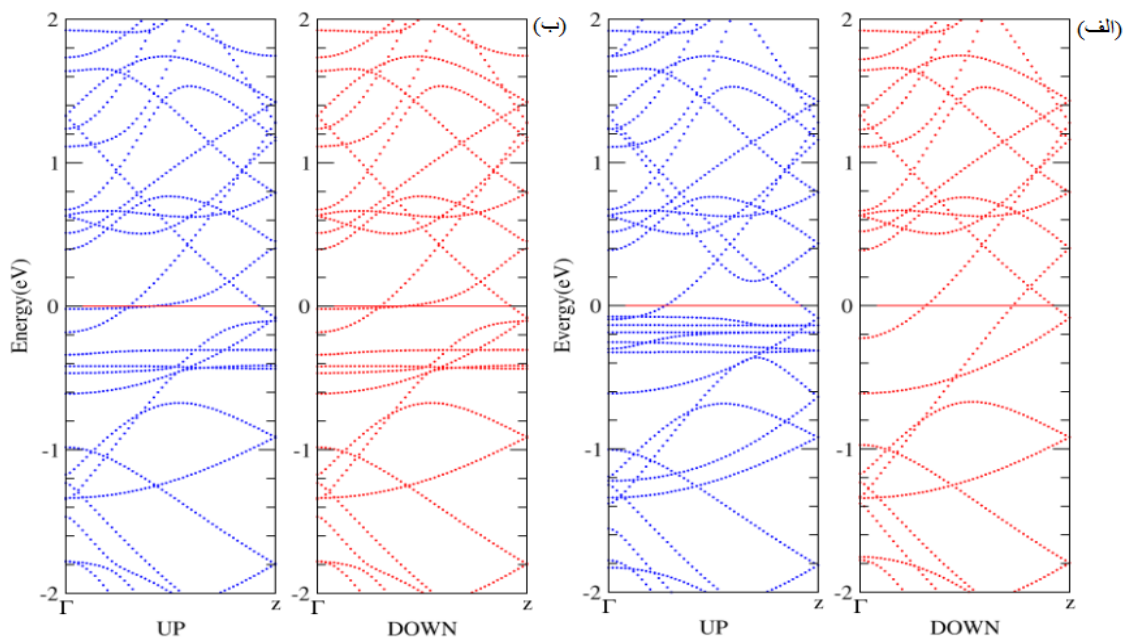


شکل ۴-۱۵ روند تغییرات انرژی کل برحسب افزایش عدد اتمی فلزات واسطه‌ای کپسول شده در ساختارهای

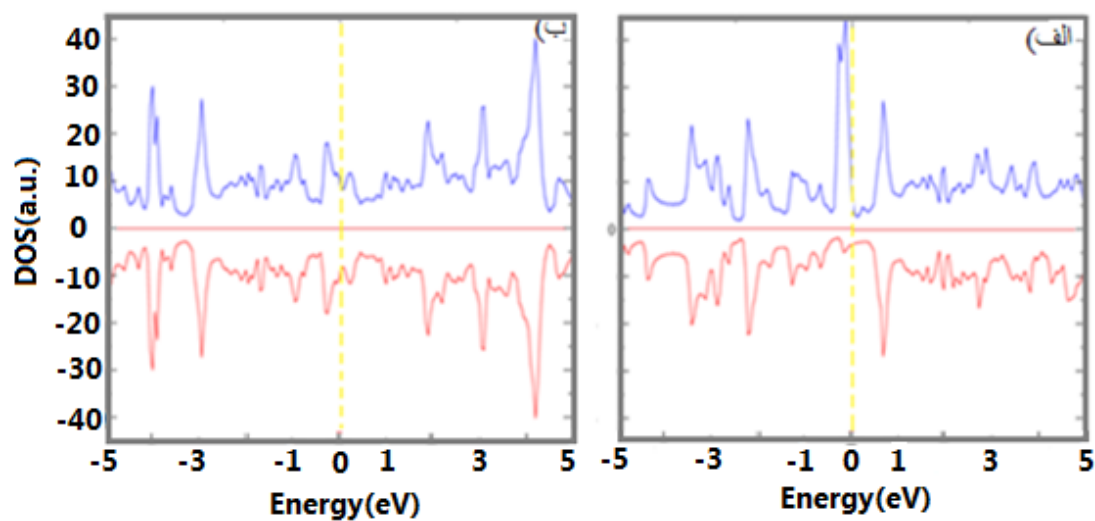
الف) $X_2\text{-FM-atom}@ (4,4)_2$ ب) $X_2\text{-AFM-atom}@ (4,4)_2$.



شکل ۴-۱۶ روند تغییرات گشتاور مغناطیسی کل برحسب افزایش عدد اتمی فلزات واسطه‌ای کپسول شده در نانولوله‌های سیلیکونی آرمچیر (۴،۴).



شکل ۴-۱۷ ساختار نواری ابرسلول‌های الف) $\text{Cr}_2\text{-FM-atom}@ (4,4)_2$ ب) $\text{Cr}_2\text{-AFM-atom}@ (4,4)_2$.



شکل ۴-۱۸ چگالی حالت‌های کلی ابرسلول‌های الف) $\text{Cr}_2\text{-FM-atom}@ (4,4)_2$ ب) $\text{Cr}_2\text{-AFM-atom}@ (4,4)_2$.

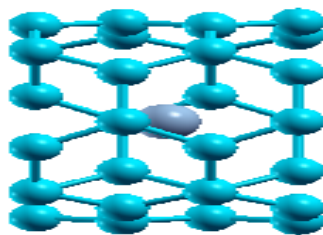
در نهایت به دو ستون آخر جدول ۴-۱۱ می‌پردازیم که شامل پارامترهای $X_1\text{MM}$ (گشتاور مغناطیسی تک اتم فلزی اول یا سمت چپی کپسول شده) و $X_2\text{MM}$ (گشتاور مغناطیسی تک اتم فلزی دوم یا سمت راستی کپسول شده) می‌باشند. در فصل اول و در جدول ۱-۱ گشتاور مغناطیسی تک اتم آزاد فلزات واسطه آمده است. با مقایسه‌ی مقادیر موجود در جدول ۱-۱ و قدرمطلق مقادیر

X_1MM و X_2MM در جدول ۴-۱۱ مشاهده می‌شود تنها برای اتم‌های Cr، V و Cu بعد از کپسول شدن در ابرسلول (با هر دو فاز فرومغناطیس و آنتی‌فرومغناطیس) قدرمطلق گشتاور مغناطیسی تک اتم کپسول شده نسبت به گشتاور مغناطیسی تک اتم آزاد کاهش یافته است و برای سایر فلزات واسطه در این مورد افزایش مشاهده شده است. لازم به ذکر است برای یک ساختار خاص قدرمطلق مجموع گشتاورهای مغناطیسی اتم‌های سیلیکون ابر سلول از رابطه‌ی زیر بدست می‌آید:

$$(5-4) \quad (TMM - X_1MM - X_2MM) = (\text{مجموع گشتاورهای مغناطیسی اتم‌های سیلیکون ابر سلول})$$

پس با توجه به رابطه‌ی فوق و داده‌های موجود در جدول ۴-۱۱ برای تمامی ساختارها قدر مطلق مجموع گشتاورهای مغناطیسی اتم‌های سیلیکون ابر سلول ناچیز است.

در نهایت برای دانستن این که تعداد اتم‌های فلزی واسطه‌ی کپسول شده در ابر سلول چه تاثیری روی پایداری و خواص مغناطیسی ابرسلول (۴،۴) دارد، به بررسی نانولوله‌های سیلیکونی آلایش یافته‌ی $Cr_{1-atom}@ (4,4)_2$ و $Mn_{1-atom}@ (4,4)_2$ (مطابق با شکل ۴-۱۹) می‌پردازیم.



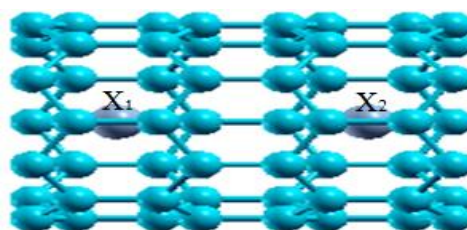
شکل ۴-۱۹ نانولوله‌ی سیلیکونی (۴،۴) کپسوله شده با تک اتم Cr یا Mn.

لازم به ذکر است در ساختار شکل ۴-۱۹ تک اتم فلزی کپسول شده در مرکز راستای محوری C نانولوله قرار دارد. در بررسی‌های ما مقدار TMM (گشتاور مغناطیسی کل ابرسلول) برای ساختارهای $Cr_{1-atom}@ (4,4)_2$ و $Mn_{1-atom}@ (4,4)_2$ به ترتیب برابر با ۵/۲۹۶۹۸ و ۵/۲۲۶۹۵ مگنتون بوهر بدست آمده است که این مقادیر تقریباً نصف مقادیر TMM (گشتاور مغناطیسی کل ابرسلول) برای

ساختارهای $\text{Cr}_2\text{-FM-atom}@ (4,4)_2$ و $\text{Mn}_2\text{-FM-atom}@ (4,4)_2$ می‌باشند. پس با کاهش تعداد فلزات واسطه‌ی کپسول شده با فاز فرومغناطیس گشتاور مغناطیسی نانولوله کاهش می‌یابد. همچنین با محاسبه‌ی انرژی کل این ساختارهای درمی‌یابیم وقتی تعداد اتم‌های فلزی کپسول شده در ابرسلول کاهش یابد پایداری ساختار نیز کاهش می‌یابد (انرژی کل E_T برای ساختارهای $\text{Cr}_1\text{-atom}@ (4,4)_2$ و $\text{Mn}_1\text{-atom}@ (4,4)_2$ به ترتیب $-3655/65$ و $-3778/99$ الکترون ولت بدست آمده است).

۴-۵ بررسی خواص ساختاری، مغناطیسی و الکترونی نانولوله‌ی سیلیکونی زیگزاگ (۷,۰) کپسوله شده با اتم‌های مجزای فلزات واسطه

در این قسمت محاسبات ما روی ابرسلول ۵۸ اتمی مطابق با شکل ۴-۲۰ می‌باشد. این ابر سلول دارای ثابت شبکه‌ی اولیه‌ی C برابر با $13/8$ آنگستروم است و از دو سلول واحد نانولوله‌ی سیلیکونی (۷,۰) تشکیل شده است (دو سلول واحد مجموعاً ۵۶ اتم دارند) که در آن دو اتم از یک نوع فلز واسطه (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) کپسول می‌کنیم. اتم‌های فلزی کپسول شده را یک بار با فاز فرومغناطیس و بار دیگر با فاز پادفرومغناطیس روی راستای محوری C نانولوله و در مرکز سلول‌های واحد نانولوله قرار می‌دهیم، به طوری که فاصله دو اتم قبل از بهینه نمودن ساختار $6/90$ آنگستروم باشد. لازم به ذکر است اتم‌های فلزی کپسول شده را درون نانولوله طوری قرار می‌دهیم که مجزا باشند و با هم و با سایر اتم‌های همسایه پیوند برقرار نکنند.



شکل ۴-۲۰ نانولوله‌ی سیلیکونی (۷,۰) کپسوله شده با اتم‌های مجزای فلزات واسطه.

۴-۵-۱ بررسی پارامترهای ساختاری نانولوله‌ی سیلیکونی زیگزاگ (۷,۰) کپسوله شده با

اتم‌های مجزای فلزات واسطه

در این قسمت به بررسی پارامترهای ساختاری نانولوله‌ی سیلیکونی (۷,۰) کپسوله شده با فلزات واسطه پرداخته شده است. بعد از بهینه‌سازی ساختارها نتایج در جدول ۴-۱۲ دسته‌بندی شده است. با توجه به جدول ۴-۶ قطر تقریبی و طول تقریبی پیوند L_{Si-Si} ساختار (7,0)SiNT به ترتیب ۹/۱۲ و ۲/۳۱ آنگستروم بدست آمده است که مقایسه‌ی آن‌ها با پارامترهای ساختاری نانولوله‌های موجود در جدول ۴-۱۲، اطلاعات مفیدی به ما می‌دهد.

بر اساس داده‌های موجود در جدول ۴-۱۲ در می‌یابیم پارامترهای D (قطر تقریبی نانولوله) و L_{Si-Si} (طول تقریبی پیوند) بعد از کپسول شدن کلیه‌ی اتم‌های فلزی در ساختار با هر دو فاز فرومغناطیس و آنتی‌فرومغناطیس نسبت به حالت خالص کاهش می‌یابند. اگر چه میزان کاهش ناچیز است اما نشان می‌دهد که برهم‌کنش‌ها ساختار را اندکی به سمت انقباض در راستای قطری سوق داده است. همچنین پارامترهای C و d_{x-x} بعد از بهینه‌سازی ساختارها نسبت به حالت اولیه برای همه‌ی ساختارها کاهش یافته‌اند که این هم می‌تواند انقباض نانولوله‌ی سیلیکونی را بعد از کپسول شدن اتم‌های فلزی واسطه، در راستای محوری تایید کند.

دو نانولوله‌ی (۴,۴) و (۷,۰) تقریباً هم قطر هستند (قطر تقریبی این نانولوله‌ها تقریباً ۹ آنگستروم است). با توجه به اطلاعات موجود در جدول‌های ۴-۱۰ و ۴-۱۲ مشاهده می‌شود اگر چه بعد از کپسول شدن فلزات واسطه در ساختارها طول پیوند و سایر پارامترهای ساختاری کاهش می‌یابند اما میزان این کاهش در نانولوله‌ی (۴,۴) بیش‌تر از نانولوله‌ی (۷,۰) است. بررسی‌ها روی پایداری و انرژی کل این دو نانولوله در قسمت‌های قبل مشخص نمود که پایداری نانولوله‌ی (۴,۴) کم‌تر است که احتمالاً این می‌تواند دلیل تاثیرپذیری و انقباض بیش‌تر نانولوله‌ی (۴,۴) در اثر کپسول شدن اتم‌های فلزات واسطه در آن باشد.

جدول ۴-۱۲ پارامترهای ساختاری (D قطر تقریبی، c ثابت شبکه، L_{Si-Si} طول تقریبی پیوند و d_{x-x} فاصله‌ی دو اتم فلزی) نانولوله‌ی سیلیکونی (۷,۰) کپسوله شده با اتم‌های فلزی واسطه‌ی مجزا.

	D (Å)	c (Å)	L_{Si-Si} (Å)	d_{x-x} (Å)
Sc₂-FM-atom @ (7,0)₂	۹/۰۷	۱۳/۷۴	۲/۲۹	۶/۸۶
Sc₂-AFM-atom @ (7,0)₂	۹/۰۶	۱۳/۷۴	۲/۳۰	۶/۸۷
Ti₂-FM-atom @ (7,0)₂	۹/۰۴	۱۳/۷۷	۲/۳۰	۶/۸۸
Ti₂-AFM-atom @ (7,0)₂	۹/۰۴	۱۳/۷۷	۲/۳۰	۶/۸۸
V₂-FM-atom @ (7,0)₂	۹/۰۷	۱۳/۷۵	۲/۲۹	۶/۸۷
V₂-AFM-atom @ (7,0)₂	۹/۰۸	۱۳/۷۴	۲/۲۹	۶/۸۶
Cr₂-FM-atom @ (7,0)₂	۹/۰۸	۱۳/۷۴	۲/۳۰	۶/۸۷
Cr₂-AFM-atom @ (7,0)₂	۹/۰۸	۱۳/۷۴	۲/۳۰	۶/۸۷
Mn₂-FM-atom @ (7,0)₂	۹/۰۷	۱۳/۷۴	۲/۲۹	۶/۸۶
Mn₂-AFM-atom @ (7,0)₂	۹/۰۷	۱۳/۷۴	۲/۲۹	۶/۸۶
Fe₂-FM-atom @ (7,0)₂	۹/۰۷	۱۳/۷۴	۲/۲۹	۶/۸۷
Fe₂-AFM-atom @ (7,0)₂	۹/۱۰	۱۳/۷۹	۲/۲۹	۶/۸۹
Co₂-FM-atom @ (7,0)₂	۹/۰۶	۱۳/۷۷	۲/۲۹	۶/۸۸
Co₂-AFM-atom @ (7,0)₂	۹/۰۹	۱۳/۷۲	۲/۳۰	۶/۸۹
Ni₂-FM-atom @ (7,0)₂	۹/۰۸	۱۳/۷۶	۲/۳۰	۶/۸۸
Ni₂-AFM-atom @ (7,0)₂	۹/۰۹	۱۳/۷۲	۲/۳۰	۶/۸۶

۴-۵-۲ بررسی خواص مغناطیسی و الکترونی نانولوله‌ی سیلیکونی زیگزاگ (۷,۰) کپسوله شده با اتم‌های مجزای فلزات واسطه

در این قسمت به بررسی خواص مغناطیسی، الکترونی و پایداری نانولوله‌ی سیلیکونی (۷,۰) کپسوله شده با فلزات واسطه پرداخته شده است. بعد از بهینه‌سازی ساختارها نتایج در جدول ۴-۱۳ دسته‌بندی شده است. طبق جدول ۴-۹ برای نانولوله‌ی خالص (۷,۰)، پارامتر E_T برابر $2971/41 \text{ eV}$ می‌باشد. با مقایسه‌ی این مقدار و داده‌های موجود در جدول ۴-۱۳ درمی‌یابیم با کپسول شدن فلزات واسطه در نانولوله‌ی سیلیکونی (۷,۰) پایداری سیستم به مقدار قابل توجهی افزایش می‌یابد. همچنین هرچه عدد اتمی فلز واسطه‌ی کپسول شده افزایش یابد E_T منفی‌تر می‌شود و پایداری ابرسلول افزایش می‌یابد. در شکل ۴-۲۱ روند تغییرات E_T با افزایش عدد اتمی فلزات واسطه‌ی کپسول شده برای ساختارهای $X_2\text{-AFM-atom}@ (7,0)_2$ و $X_2\text{-FM-atom}@ (7,0)_2$ نشان داده شده است. به ازای یک اتم فلزی خاص معمولاً، E_T برای ساختارهایی که اتم‌های فلزی کپسول شده‌ی آن با فاز فرومغناطیس می‌باشند نزدیک به E_T فاز آنتی‌فرومغناطیس می‌باشد. با توجه به جدول ۴-۱۳ در مواردی ابرسلول شامل فلزات کپسول شده با فاز فرومغناطیس اندکی پایدارتر است و همچنین در مواردی ساختار شامل فلزات کپسول شده با فاز آنتی‌فرومغناطیس اندکی پایدارتر است.

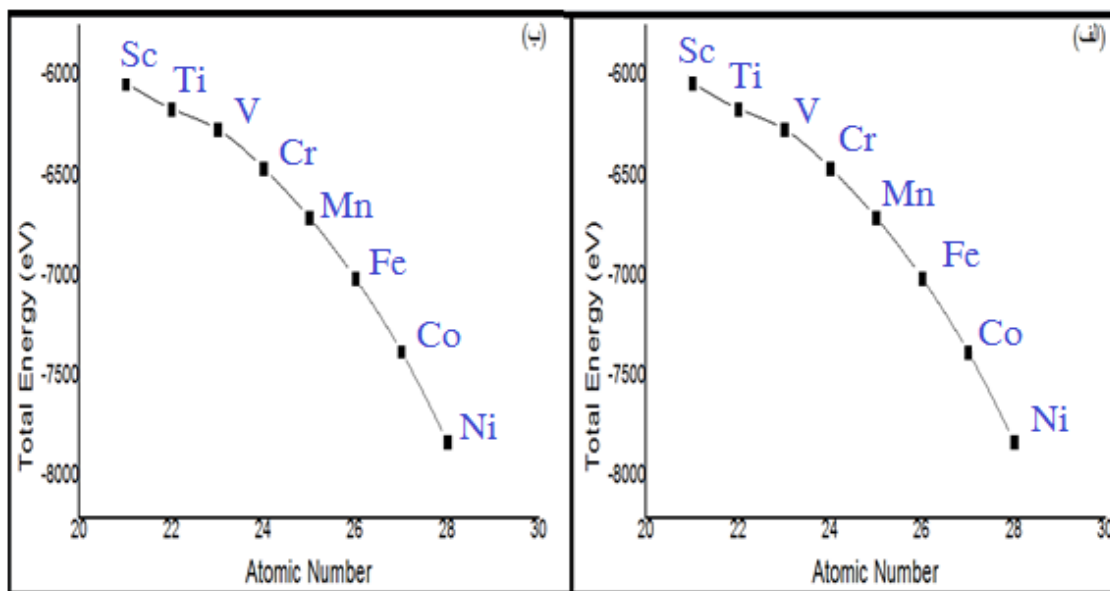
طبق محاسبات ما گشتاور مغناطیسی کل ساختار $(7,0)\text{SiNT}$ برابر $0.0503 \mu_B$ می‌باشد که تقریباً نزدیک به صفر است و با توجه به آن می‌توان گفت نانولوله‌ی خالص (۷,۰) غیر مغناطیسی است. با توجه به جدول ۴-۱۳ مقدار TMM برای ساختارهایی که اتم‌های فلزی کپسول شده در آن‌ها با فاز فرومغناطیس می‌باشند، نسبت به ساختار خالص افزایش قابل توجهی می‌یابد. پس به طور کل با کپسول شدن فلزات واسطه با فاز فرومغناطیس در $(7,0)\text{SiNT}$ ساختار خاصیت مغناطیسی پیدا می‌کند. با توجه به جدول ۴-۱۳ با افزایش عدد اتمی فلزات واسطه‌ی کپسول شده با فاز فرومغناطیس

در ابر سلول سیلیکونی قدر مطلق TMM ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد که روند تغییرات آن در شکل ۴-۲۲ آمده است.

جدول ۴-۱۳ انرژی کل (E_T) و پارامترهای مغناطیسی (TMM گشتاور مغناطیسی کل ساختار، XMM گشتاور تک اتم فلزی کپسوله شده) نانولوله‌ی سیلیکونی (۷,۰) کپسوله شده با اتم‌های فلزی واسطه‌ی مجزا.

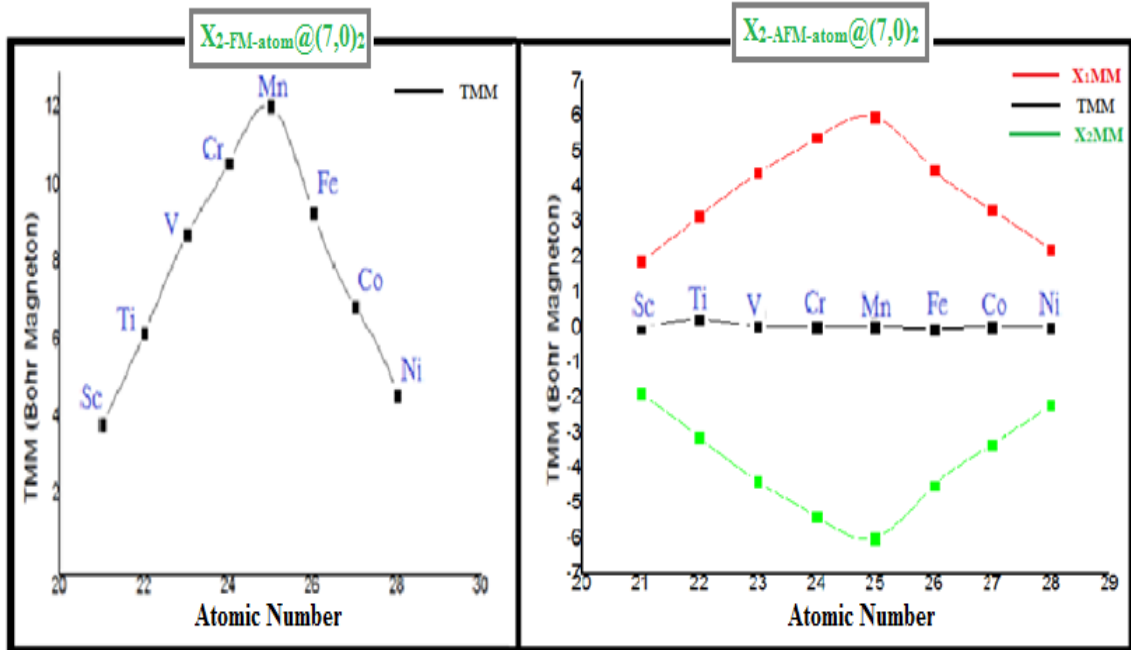
	E_T (eV)	TMM (μ_B)	$X_1MM(\mu_B)$	$X_2MM(\mu_B)$
Sc₂-FM-atom@(4,4)₂	-۶۰۳۷/۴۶	۳/۸۰۲۷۳	۱/۸۷۶	۱/۹۵۹
Sc₂-AFM-atom@(4,4)₂	-۶۰۳۷/۷۱	-۰/۰۲۷۴۵	۱/۸۸۲	-۱/۸۸۵
Ti₂-FM-atom@(4,4)₂	-۶۱۶۶/۹۹	۶/۱۷۲۲۴	۳/۱۳۲	۳/۱۳۲
Ti₂-AFM-atom@(4,4)₂	-۶۱۶۶/۹۸	۰/۱۹۷۵۱	۳/۱۶۳	-۳/۰۳۸
V₂-FM-atom@(4,4)₂	-۶۲۶۹/۱۹	۸/۷۰۹۴۰	۴/۴۸۹	۴/۳۹۰
V₂-AFM-atom@(4,4)₂	-۶۲۶۹/۴۱	۰/۰۰۹۱۸	۴/۳۹۳	-۴/۳۹۲
Cr₂-FM-atom@(4,4)₂	-۶۴۶۲/۷۱	۱۰/۵۵۹۸۸	۵/۳۹۶	۵/۳۹۶
Cr₂-AFM-atom@(4,4)₂	-۶۴۶۲/۷۱	۰/۰۰۰۰۸	۵/۳۹۷	-۵/۳۹۷
Mn₂-FM-atom@(4,4)₂	-۶۷۰۹/۵۴	۱۲/۰۱۸۶۰	۵/۹۹۳	۵/۹۹۳
Mn₂-AFM-atom@(4,4)₂	-۶۷۰۹/۵۲	۰/۰۰۰۰۰	۵/۹۹۳	-۵/۹۹۳
Fe₂-FM-atom@(4,4)₂	-۷۰۱۱/۶۷	۹/۲۶۳۱۲	۵/۱۱۱	۴/۲۲۷
Fe₂-AFM-atom@(4,4)₂	-۷۰۱۲/۷۰	-۰/۰۳۱۳۳	۴/۴۷۵	-۴/۴۹۷
Co₂-FM-atom@(4,4)₂	-۷۳۷۸/۷۸	۶/۸۴۰۲۹	۳/۳۳۳	۳/۳۳۳
Co₂-AFM-atom@(4,4)₂	-۷۳۷۸/۰۹	-۰/۰۰۱۱۸	۳/۳۱۹	-۳/۳۲۱
Ni₂-FM-atom@(4,4)₂	-۷۸۲۸/۵۸	۴/۵۵۰۹۶	۲/۲۱۱	۲/۲۱۱
Ni₂-AFM-atom@(4,4)₂	-۷۸۲۷/۷۳	-۰/۰۰۲۹۲	۲/۲۱۳	-۲/۲۱۰

بین ساختارهای $X_2\text{-FM-atom}@ (7,0)_2$ بیشترین مقدار گشتاور مغناطیسی کل، برای ساختار $\text{Mn}_2\text{-FM-atom}@ (7,0)_2$ بدست آمده است. قدر مطلق TMM به طور کل، برای همه‌ی ابرسلول‌های $X_2\text{-AFM-atom}@ (7,0)_2$ ناچیز و یا نزدیک به صفر است و حتی در ساختاری که دو اتم Mn با فاز آنتی‌فررومغناطیس کپسول شده‌اند مقدار TMM کاملاً صفر می‌شود. بنابراین به طور کل ساختارهای $X_2\text{-AFM-atom}@ (7,0)_2$ غیر مغناطیسی هستند. طبق داده‌های موجود در جدول ۴-۱۳ کپسول شدن فلزات واسطه با فاز آنتی‌فررومغناطیس در نانولوله‌ی سیلیکونی (۷،۰) ممکن است در مواردی منجر به اندکی افزایش و یا کاهش در گشتاور مغناطیسی کل نانولوله گردد که میزان این تغییرات قابل توجه نیست. طبق بررسی‌های انجام شده روی ساختارهای نواری، همه‌ی ابرسلول‌های ذکر شده خاصیت فلزی دارند. ساختار نواری اسپین بالا و پایین نانولوله‌های غیر مغناطیسی متقارن و ساختار نواری اسپین بالا و پایین نانولوله‌های مغناطیسی نامتقارن است. برای نمونه، ساختار نواری و چگالی حالت‌های کلی نانولوله‌های کپسوله شده با اتم‌های Mn، در شکل‌های ۴-۲۳ و ۴-۲۴ نشان داده شده است.

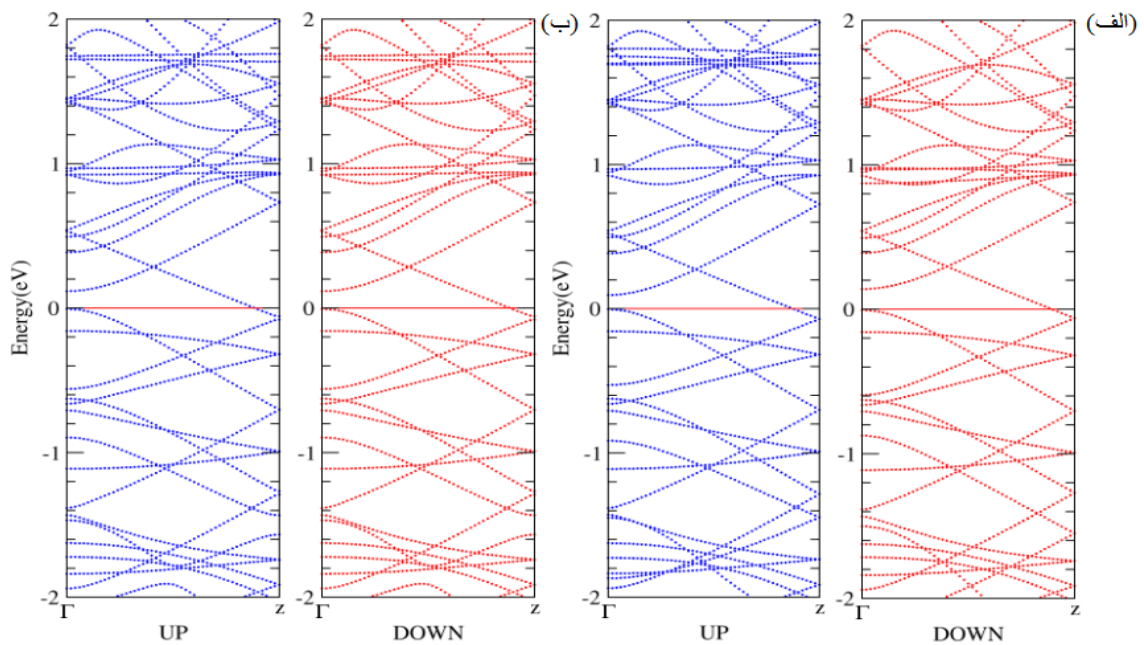


شکل ۴-۲۱ روند تغییرات انرژی کل برحسب افزایش عدد اتمی فلزات واسطه‌ی کپسول شده در ساختارهای

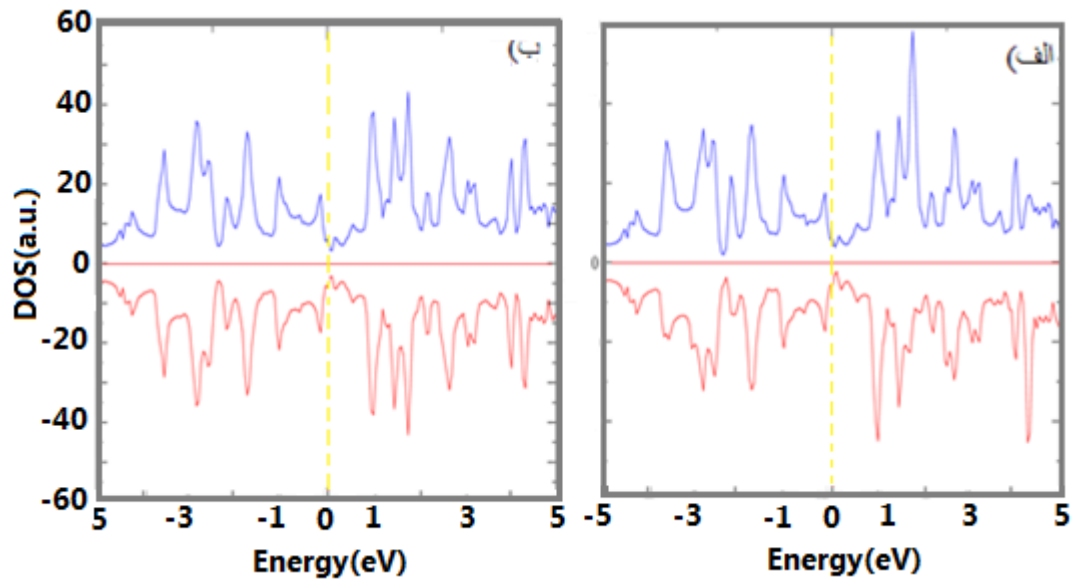
الف) $X_2\text{-FM-atom}@ (7,0)_2$ ب) $X_2\text{-AFM-atom}@ (7,0)_2$.



شکل ۴-۲۲ روند تغییرات گشتاور مغناطیسی کل بر حسب افزایش عدد اتمی فلزات واسطه‌ای کپسول شده در نانولوله‌های سیلیکونی زیگزاگ (۷،۰).



شکل ۴-۲۳ ساختار نواری ابرسلول‌های الف) $Mn_2-FM-atom@(7,0)_2$ ب) $Mn_2-AFM-atom@(7,0)_2$.

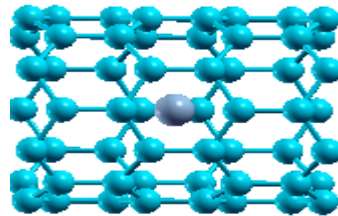


شکل ۴-۲۴ چگالی حالت‌های کلی ساختارهای الف) $\text{Mn}_2\text{-FM-atom}@ (7,0)_2$ ب) $\text{Mn}_2\text{-AFM-atom}@ (7,0)_2$.

دو ستون آخر جدول ۴-۱۳ شامل پارامترهای $X_1\text{MM}$ و $X_2\text{MM}$ می‌باشد. در فصل اول و در جدول ۱-۱ گشتاور مغناطیسی تک اتم آزاد فلزات واسطه آمده است. با مقایسه مقادیر موجود در جدول ۱-۱ و قدرمطلق مقادیر $X_1\text{MM}$ و $X_2\text{MM}$ در جدول ۴-۱۳ مشاهده شد، تنها برای اتم‌های Cr و V بعد از کپسول شدن در ابرسلول (با هر دو فاز فرومغناطیس و آنتی‌فرومغناطیس) قدرمطلق گشتاور مغناطیسی تک اتم کپسول شده نسبت به گشتاور مغناطیسی تک اتم آزاد کاهش یافته است، برای سایر فلزات واسطه در این مورد افزایش مشاهده شده است. با توجه به داده‌های موجود در جدول ۴-۱۳ و رابطه‌ی ۴-۵ نتیجه شد برای تمامی نانولوله‌های سیلیکونی $(7,0)$ آلاینده شده، قدرمطلق مجموع گشتاورهای مغناطیسی اتم‌های سیلیکون ناچیز است.

در نهایت برای دانستن این که تعداد اتم‌های فلزی واسطه‌ی کپسول شده در ابر سلول نانولوله‌ی سیلیکونی $(7,0)$ چه تاثیری روی پایداری و خواص مغناطیسی ساختار دارد. نانولوله‌های سیلیکونی $\text{Cr}_1\text{-atom}@ (7,0)_2$ و $\text{Mn}_1\text{-atom}@ (7,0)_2$ (مطابق با شکل ۴-۲۵) را مورد بررسی قرار می‌دهیم. لازم به ذکر است در ساختار شکل ۴-۲۵ تک اتم فلزی کپسول شده در مرکز راستای محوری C نانولوله قرار دارد. در محاسبات ما مقدار TMM برای $\text{Cr}_1\text{-atom}@ (7,0)_2$ و $\text{Mn}_1\text{-atom}@ (7,0)_2$ به ترتیب $5/22695$ و

۶/۰۰۴۸۴ مگنتون بوهر بدست آمده است که این مقادیر تقریباً نصف مقادیر TMM برای ساختارهای $\text{Cr}_2\text{-FM-atom}@ (7,0)_2$ و $\text{Mn}_2\text{-FM-atom}@ (7,0)_2$ می‌باشند. پس با کاهش تعداد فلزات واسطه‌ی کپسول شده با فاز فرومغناطیس، خاصیت مغناطیسی نانولوله کاهش می‌یابد. همچنین با بررسی انرژی کل این ساختارها در می‌یابیم وقتی تعداد اتم‌های فلزی کپسول شده در ابرسلول کاهش یابد پایداری ساختار نیز کاهش می‌یابد (انرژی کل E_T برای ساختارهای $\text{Cr}_1\text{-atom}@ (7,0)_2$ و $\text{Mn}_1\text{-atom}@ (7,0)_2$ به ترتیب $6202/81$ و $6326/26$ الکترون ولت بدست آمده است).

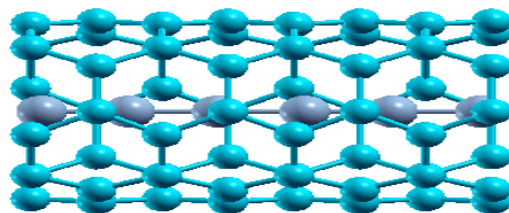


شکل ۴-۲۵ نانولوله‌ی سیلیکونی (۷،۰) کپسوله شده با تک اتم Cr یا Mn.

۴-۶ بررسی خواص ساختاری، مغناطیسی و الکترونی نانولوله‌ی سیلیکونی آرمچیر (۴،۴)

کپسوله شده با زنجیره‌ی اتم‌های فلزات واسطه

در این قسمت محاسبات ما روی ابر سلول ۷۰ اتمی مطابق با شکل ۴-۲۶ می‌باشد. این ابر سلول دارای ثابت شبکه‌ی اولیه‌ی C برابر با $15/93$ آنگستروم است و از ۴ سلول واحد نانولوله‌ی سیلیکونی (۴،۴) تشکیل شده است (۴ سلول واحد مجموعاً ۶۴ اتم دارند) که در آن یک زنجیره‌ی ۶ اتمی از فلزات واسطه‌ی Cr و Mn کپسول می‌کنیم.



شکل ۴-۲۶ نانولوله‌ی سیلیکونی (۴،۴) کپسوله شده با زنجیره‌ی اتم‌های Cr یا Mn.

لازم به ذکر است زنجیره‌ی فلزی کپسول شده را یک بار با فاز فرومغناطیس و بار دیگر با فاز پادفرومغناطیس روی راستای محوری C نانولوله قرار می‌دهیم، به طوری که طول تقریبی پیوند اتم‌های زنجیره قبل از بهینه کردن ساختار حدوداً $2/68$ آنگستروم باشد.

ابتدا به بررسی خواص ساختاری نانولوله‌ی سیلیکونی (4,4) کپسوله شده با زنجیره‌ی فلزات واسطه می‌پردازیم. بعد از بهینه‌سازی ساختارها نتایج در جدول 4-14 دسته‌بندی نمودیم. پارامترهای موجود در ستون‌های جدول 4-14 قبلاً معرفی شده است فقط پارامتر L_{x-x} در جدول همان متوسط طول پیوند بین اتم‌های زنجیره است. با توجه به جدول 4-7 قطر تقریبی و طول تقریبی پیوند L_{Si-Si} ساختار (4,4)SiNT به ترتیب $8/95$ و $2/31$ آنگستروم بدست آمده است که مقایسه‌ی آن‌ها با پارامترهای ساختارهای موجود در جدول 4-14 اطلاعات مفیدی به ما می‌دهد. بر اساس داده‌های موجود در جدول مشخص می‌شود که پارامترهای D و L_{Si-Si} بعد از کپسول شدن زنجیره با هر دو فاز فرومغناطیس و آنتی‌فرومغناطیس در ساختار نسبت به حالت خالص کاهش می‌یابند. اگر چه میزان کاهش ناچیز است اما نشان می‌دهد که برهم‌کنش‌ها ساختار را اندکی به انقباض در راستای قطری سوق داده است. اما پارامترهای L_{x-x} و C بعد از بهینه‌سازی ساختار نسبت به حالت اولیه برای تمامی ساختارها افزایش یافته‌اند که این بیان‌گر انبساط این ساختارها در راستای محوری نانولوله می‌باشد. ساختارهای بررسی شده در بخش‌های 4-5 و 4-6 که شامل ابرسلول‌های کپسوله شده با اتم‌های مجزای فلزات واسطه می‌باشند معمولاً در هر دو راستای محوری و قطری دچار انقباض شده بودند، اما ساختارهای مورد بررسی در این بخش در راستای محوری انبساط و در راستای قطری انقباض یافتند.

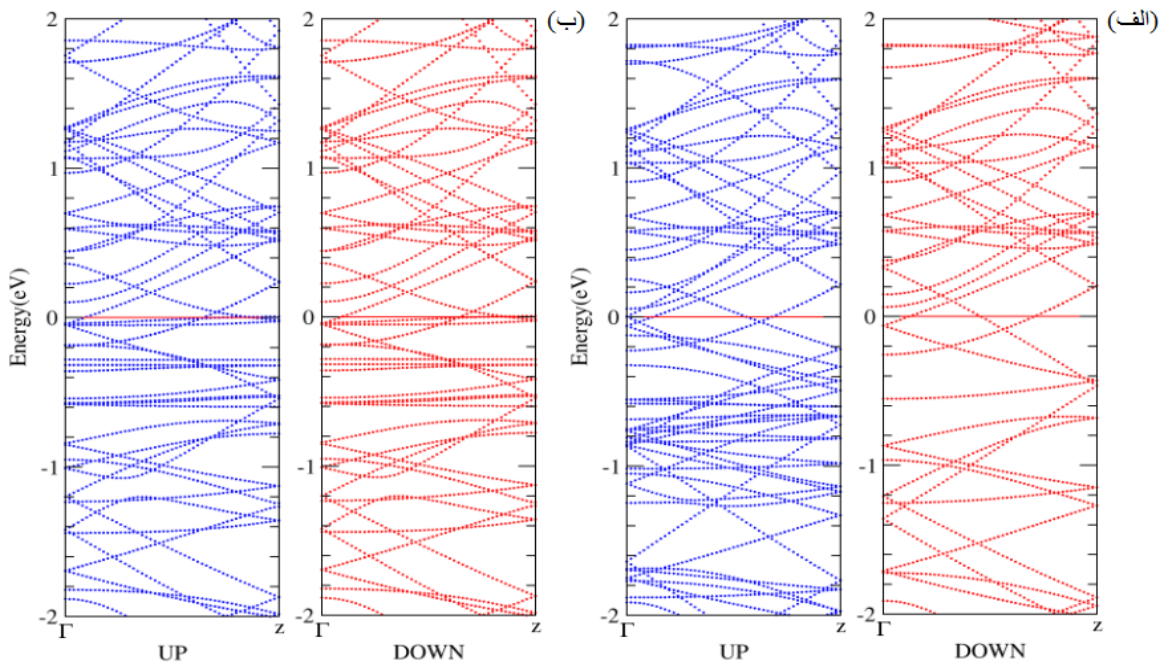
در ادامه به بررسی خواص مغناطیسی و پایداری ساختارهای کپسوله شده با زنجیره‌های Cr و Mn می‌پردازیم. بعد از انجام محاسبات نتایج بدست آمده را در دو ستون آخر جدول 4-14 دسته‌بندی شده است. از محاسبات قبلی می‌دانیم E_T برای ساختار (4,4)SiNT برابر $1698/83$ eV- است. با مقایسه‌ی این مقدار و داده‌های جدول 4-14 نتیجه می‌شود اگر در نانولوله‌ی سیلیکونی خالص زنجیره‌ای از اتم‌های Cr یا Mn (با هر دو فاز فرومغناطیس و آنتی‌فرومغناطیس) کپسول شود، پایداری

نانولوله‌های سیلیکونی افزایش قابل توجهی می‌یابد. در بخش‌های ۴-۵ و ۴-۶ دیدیم پایداری ابر سلول‌های آلاییده، با افزایش عدد اتمی اتم‌های مجزای فلزات واسطه افزایش می‌یابد در این جا نیز ابر سلول‌هایی که با زنجیره‌های Mn کپسوله شده‌اند پایدارترند.

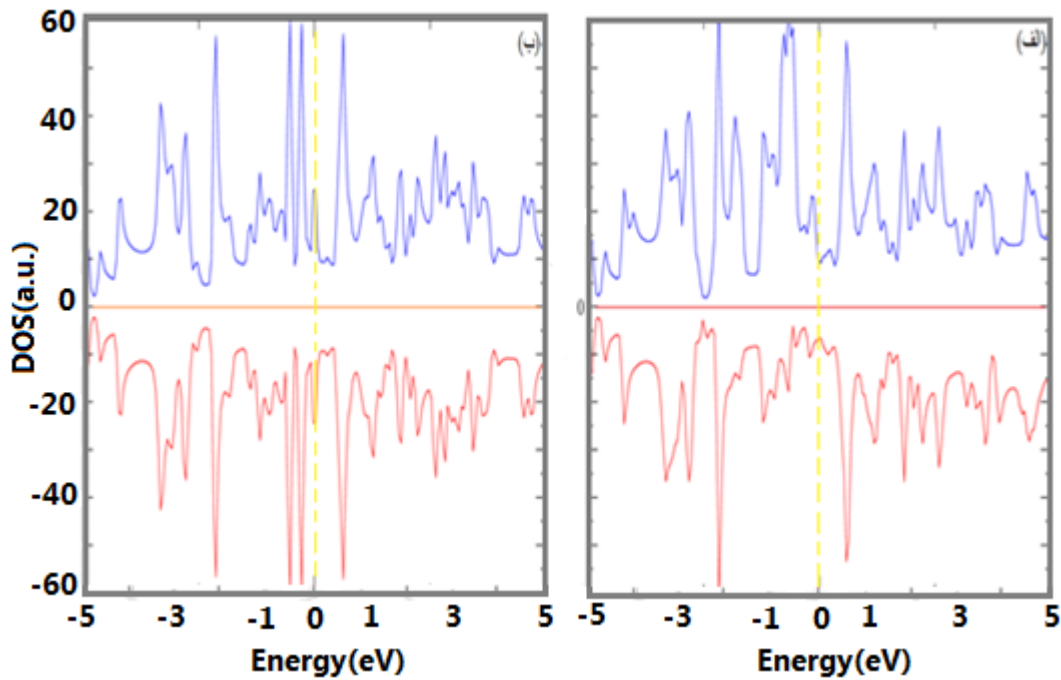
از بررسی‌های پیشین مقدار TMM برای نانولوله‌ی سیلیکونی خالص (۴،۴) برابر $0.00073 \mu_B$ بدست آمد. با توجه به داده‌های جدول ۴-۱۴ مشاهده می‌شود اگر زنجیره‌ی کپسول شده با فاز آنتی‌فررومغناطیس باشد، گشتاور مغناطیسی کل ساختار آلاییده حتی از ساختار خالص هم کم‌تر می‌شود. به طوری که گشتاور مغناطیسی کل برای ساختار $Cr_6-FM-chain @ (4,4)_4$ کاملاً صفر می‌شود. اما اگر زنجیره‌ی کپسول شده با فاز فررومغناطیس باشد، گشتاور مغناطیسی کل ساختار آلاییده نسبت به ساختار خالص به شدت افزایش می‌یابد و ساختار دارای خاصیت مغناطیسی می‌شود. دلیل این افزایش شدید این است که وقتی اتم‌های فلزی به صورت زنجیره در ابرسلول کپسول می‌شوند تعداد زیادی اتم فلزی در یک ابرسلول جا می‌گیرند که اگر فاز زنجیره فررومغناطیس باشد مقدار TMM را افزایش می‌دهد. لازم به ذکر است بررسی‌ها روی ساختار نواری این ابرسلول‌ها نشان می‌دهد که تمامی این ساختارها خاصیت فلزی دارند و ابرسلول‌های مغناطیسی ساختار نواری اسپین بالا و پایین نامتقارن دارند. اما ابرسلول‌های غیر مغناطیسی ساختار نواری اسپین بالا و پایین متقارن دارند. برای نمونه ساختار نواری و چگالی حالت‌های کلی نانولوله‌های کپسوله شده با زنجیره‌های فررومغناطیس و آنتی‌فررومغناطیس کروم، در شکل‌های ۴-۲۷ و ۴-۲۸ نمایش داده شده است.

جدول ۴-۱۴ پارامترهای ساختاری، مغناطیسی و پایداری نانولوله‌ی سیلیکونی کپسوله شده با زنجیره‌ای از اتم‌های Cr و Mn.

	D(A ^o)	c(Å)	L _{Si-Si} (A ^o)	L _{x-x} (Å)	E _T (eV)	TMM (μ _B)
Cr₆-FM-chain @ (4,4)₄	۸/۸۳	۱۶/۱۷	۲/۳۰	۲/۶۹	-۸۳۵۳/۱۵	۳۳/۸۱۸۸۶۰
Cr₆-AFM-chain @ (4,4)₄	۸/۸۳	۱۶/۱۰	۲/۳۰	۲/۶۸	-۸۳۵۳/۱۱	۰/۰۰۰۰۲۰
Mn₆-FM-chain @ (4,4)₄	۸/۷۸	۱۶/۲۵	۲/۳۰	۲/۷۱	-۹۰۹۳/۴۴	۳۱/۱۲۰۹۶۰
Mn₆-AFM-chain @ (4,4)₄	۸/۷۸	۱۶/۲۵	۲/۳۰	۲/۷۰	-۹۰۹۳/۹۱	۰/۰۰۰۰۰۰



شکل ۴-۲۷ ساختار نواری ابرسلول‌های (الف) $\text{Cr}_6\text{-FM-chain}@ (4,4)_4$ (ب) $\text{Cr}_6\text{-AFM-chain}@ (4,4)_4$.



شکل ۴-۲۸ چگالی حالت‌های کلی ابرسلول‌های (الف) $\text{Cr}_6\text{-FM-chain}@ (4,4)_4$ (ب) $\text{Cr}_6\text{-AFM-chain}@ (4,4)_4$.

۷-۴ بررسی خواص ساختاری، مغناطیسی و الکترونی نانولوله‌ی سیلیکونی آرمچیر (۵،۵)

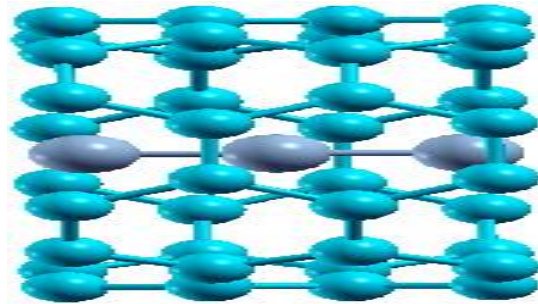
کپسوله شده با زنجیره‌ی اتم‌های فلزات واسطه

در بخش‌های پیشین دریافتیم به ازای یک نوع اتم فلزی خاص، پایداری نانولوله‌های کپسوله شده با اتم‌های فلزی فرومغناطیس و آنتی‌فرومغناطیس تقریباً یکسان است (چه اتم‌های فلزی به صورت مجزا کپسول شوند، چه اتم‌های فلزی به صورت زنجیره کپسول شوند). از طرفی نانولوله‌های کپسوله شده با اتم‌های فلزی فرومغناطیس دارای گشتاور مغناطیسی کل قابل توجه و متعاقباً دارای خاصیت مغناطیسی هستند اما نانولوله‌های کپسوله شده با اتم‌های فلزی آنتی‌فرومغناطیس گشتاور مغناطیسی کل ناچیزی دارند (در مواردی حتی گشتاور مغناطیسی کل صفر دارند) و غیر مغناطیسی هستند. از آن‌جا که معمولاً کپسول کردن فلزات واسطه در نانولوله‌های سیلیکونی به منظور افزایش خواص مغناطیسی و پایداری این ساختارها می‌باشد لذا استفاده از فلزات واسطه با فاز فرومغناطیس می‌تواند مهم‌تر باشد.

از سوی دیگر در بحث کپسول شدن یک زنجیره از فلزات واسطه در نانولوله‌ی سیلیکونی، برای اینکه نتایج ما قابل گزارش برای نانولوله‌ی نامحدود باشد، گاهی اوقات مجبوریم زنجیره‌ای با تعداد اتم‌های فرد انتخاب کنیم، حال اگر بخواهیم زنجیره کاملاً با فاز آنتی‌فرومغناطیس باشد باید طول زنجیره را دو برابر کنیم تا تعداد اتم‌های آن زوج بشود. در این صورت ناچاریم طول ابرسلول مورد بررسی را دو برابر کنیم که این امر موجب طولانی شدن زمان محاسبات می‌شود.

با توجه به دلایل ذکر شده، در این بخش فقط نانولوله‌ی سیلیکونی (۵،۵) کپسوله شده با زنجیره‌ای فرومغناطیس از فلزات واسطه را مورد بررسی قرار می‌دهیم. لازم به ذکر است محاسبات ما روی ابر سلول ۴۳ اتمی مطابق با شکل ۴-۲۹ می‌باشد. این ابر سلول دارای ثابت شبکه‌ی اولیه‌ی C برابر با ۱۰/۸۵ آنگستروم است و از ۲ سلول واحد نانولوله‌ی سیلیکونی (۵،۵) تشکیل شده است (۲ سلول واحد مجموعاً ۴۰ اتم دارند) که در آن یک زنجیره‌ی ۳ اتمی از فلزات واسطه

(V,Cr,Mn,Fe,Co,Ni) کپسول می‌کنیم. زنجیره‌ی فلزی کپسول شده را فقط با فاز فرومغناطیس روی راستای محوری C نانولوله قرار می‌دهیم، به طوری که طول تقریبی پیوند اتم‌های زنجیره قبل از بهینه کردن ساختار ۲/۶۸ آنگستروم باشد.



شکل ۴-۲۹ نانولوله‌ی سیلیکونی (۵،۵) کپسوله شده با زنجیره‌ی اتم‌های فلزات واسطه.

ابتدا به بررسی خواص ساختاری نانولوله‌ی سیلیکونی (۵،۵) کپسوله شده با زنجیره‌ی فلزات واسطه می‌پردازیم. بعد از بهینه‌سازی ساختارها نتایج در جدول ۴-۱۵ گزارش شده است. با توجه به جدول ۴-۷ قطر تقریبی و طول پیوند L_{Si-Si} ساختار $(5,5)SiNT$ به ترتیب $10/85$ و $2/26$ آنگستروم بدست آمده است که مقایسه‌ی آن‌ها با پارامترهای ساختارهای موجود در جدول ۴-۱۵ اطلاعات مفیدی به ما می‌دهد. بر اساس داده‌های موجود در جدول ۴-۱۵ در می‌یابیم پارامترهای D و L_{Si-Si} بعد از کپسول شدن زنجیره در ساختار نسبت به حالت خالص افزایش می‌یابند. اگر چه میزان افزایش ناچیز است اما نشان می‌دهد که برهم‌کنش‌ها ساختار را اندکی به انبساط در راستای قطری سوق داده است. پارامتر C بعد از بهینه‌سازی ساختار نسبت به حالت اولیه برای تمامی ساختارها بجز $Ni_3-FM-chain@ (5,5)_2$ افزایش یافته است که این بیان‌گر انقباض ابرسلول کپسوله شده با زنجیره‌ی اتم Ni و انبساط سایر ساختارها در راستای محوری نانولوله می‌باشد.

لازم به ذکر است برای کلیه‌ی ساختارهای بررسی شده در این پژوهش پارامتر اصلی تعیین رخداد انبساط یا انقباض راستای محوری تغییر پارامتر C است و معمولاً و نه الزاماً همیشه L_{x-x} یا

d_{x-x} به طور هماهنگ با C تغییر می کند (به خصوص در نانولوله‌های سیلیکونی با قطر کوچک‌تر). همچنین پارامتر اصلی تعیین رخداد انبساط یا انقباض راستای قطری پارامتر D است و به طور کل و نه الزاما همیشه L_{Si-Si} به طور هماهنگ با D تغییر می کند (به خصوص در نانولوله‌های سیلیکونی با قطر کوچک‌تر). برای مثال در ساختاری که نسبت به حالت اولیه‌اش با افزایش D و L_{Si-Si} و کاهش C مواجه شده است، کاهش L_{Si-Si} به معنی کاهش تک تک پیوندهای سیلیکونی موجود در ساختار نیست، زیرا در صورت بروز این اتفاق هرگز نانولوله در راستای محوری انبساط نمی‌یافت. لذا وقتی نانولوله‌ای دچار انبساط در راستای محوری می‌شود حتما پیوندهایی در جهت‌های خاصی افزایش یافته‌اند که انبساط رخ داده است و کاهش L_{Si-Si} فقط به معنی کاهش متوسط طول تمامی پیوندهای موجود در ساختار، بعد از کپسوله شدن با فلزات واسطه است.

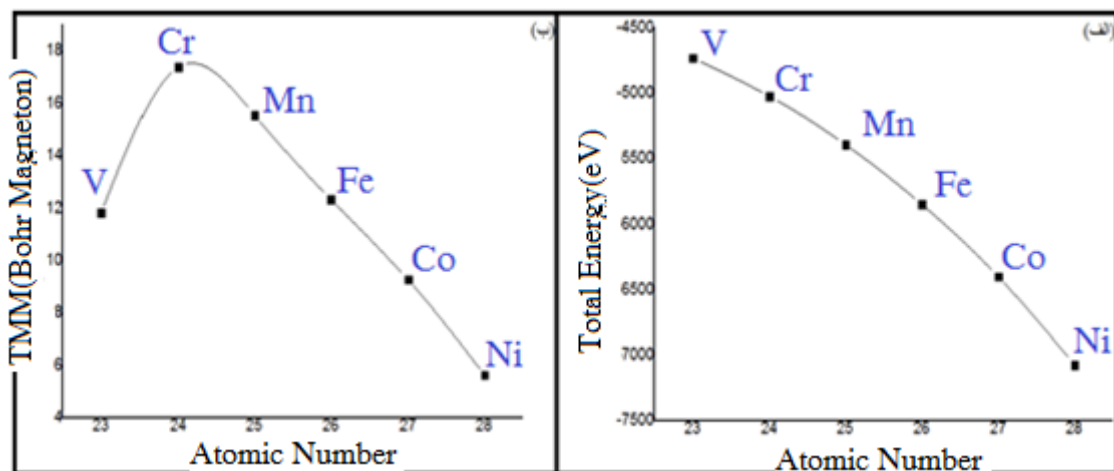
در ادامه به بررسی خواص مغناطیسی و پایداری نانولوله‌ی سیلیکونی (۵،۵) کپسوله شده با زنجیره‌های فلزات می‌پردازیم. بعد از انجام محاسبات نتایج بدست آمده برای ساختارها را در دو ستون آخر جدول ۴-۱۵ دسته‌بندی نمودیم. از محاسبات قبلی می‌دانیم انرژی کل E_T برای نانولوله‌ی خالص (5,5)SiNT برابر $2123/24 \text{ eV}$ است. با مقایسه‌ی این مقدار و داده‌های جدول ۴-۱۵ در می‌یابیم اگر در نانولوله‌ی سیلیکونی خالص زنجیره‌ای از اتم‌های فلزات واسطه کپسول شود، پایداری نانولوله‌های سیلیکونی افزایش قابل توجهی می‌یابد. در بخش‌های ۴-۵ و ۴-۶ دیدیم پایداری ابرسلول‌های آلاییده، با افزایش عدد اتمی مجزای فلزات واسطه افزایش می‌یابد در اینجا نیز ابرسلول‌هایی که با زنجیره‌های فلزات واسطه با اعداد اتمی بالاتر کپسوله شده‌اند پایدارترند. روند تغییرات انرژی کل با افزایش اعداد اتمی در شکل ۴-۳۰ نشان داده شده است.

از بررسی‌های پیشین مقدار TMM برای نانولوله‌ی سیلیکونی خالص (۵،۵) برابر $0.00037 \mu_B$ بدست آمد. با توجه به داده‌های جدول ۴-۱۵ مشاهده کردیم کپسول شدن زنجیره‌های فلزی منجر به افزایش قابل توجه گشتاور مغناطیسی کل ابرسلول شده است و بیش‌ترین گشتاور مغناطیسی زمانی که اتم‌های کرم را کپسول می‌کنیم بدست آمده است. روند تغییرات TMM با افزایش عدد اتمی فلزات

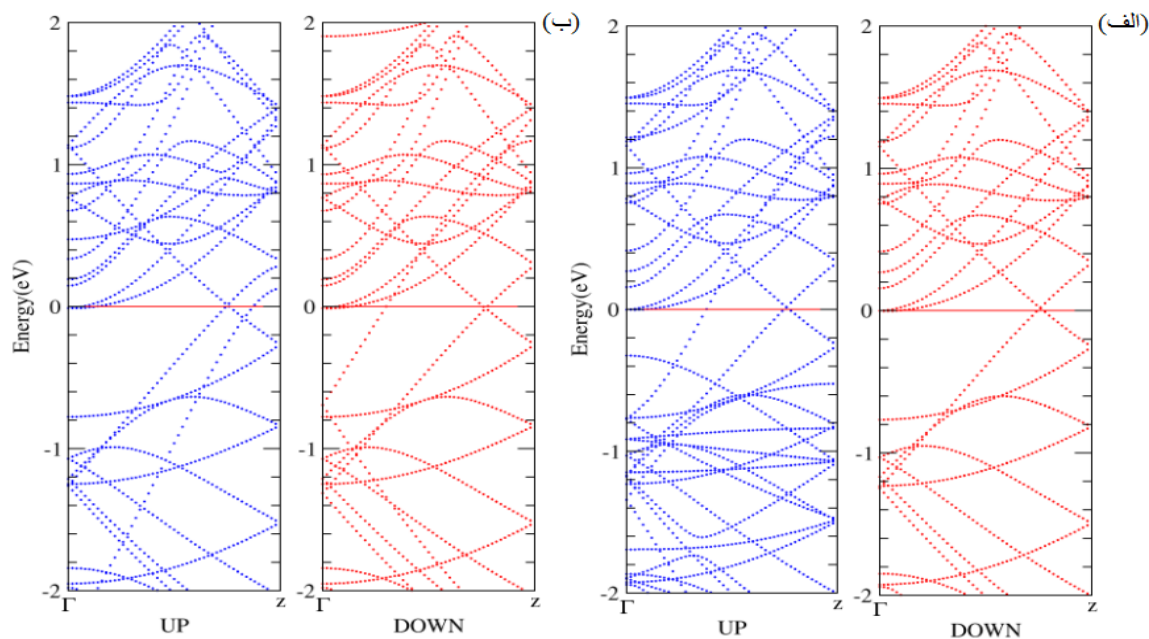
واسطه‌ی کپسول شده در شکل ۴-۳۰ آمده است. لازم به ذکر است بررسی‌ها روی ساختار نواری این ابرسلول‌ها نشان می‌دهد که تمامی این ساختارها خاصیت فلزی دارند، مغناطیسی هستند و ساختار نواری اسپین بالا و پایین نامتقارن دارند. برای نمونه ساختار نواری و چگالی حالت‌های کلی نانولوله‌های کپسوله شده با زنجیره‌های Mn و Cr، در شکل‌های ۴-۳۱ و ۴-۳۲ آمده است.

جدول ۴-۱۵ پارامترهای ساختاری، مغناطیسی و پایداری نانولوله‌ی سیلیکونی (۵،۵) کپسوله شده با زنجیره‌ای از اتم‌های فلزات واسطه.

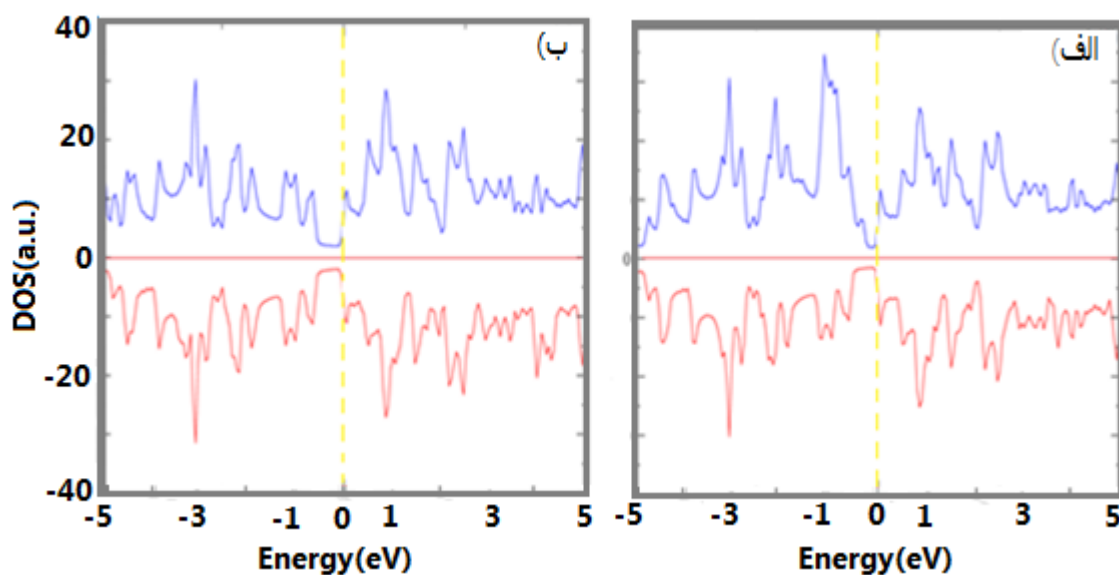
	D(Å)	C(Å)	L _{Si-Si} (Å)	L _{x-x} (Å)	E _T (eV)	TMM (μ _B)
V ₃ -FM-chain@(5,5) ₂	۱۰/۹۹	۸/۰۰	۲/۳۰	۲/۶۷	-۴۷۳۴/۳۲	۱۱/۸۲۵۴۵
Cr ₃ -FM-chain@(5,5) ₂	۱۱/۰۰	۸/۰۳	۲/۳۰	۲/۶۷	-۵۰۲۴/۶۰	۱۷/۳۷۶۴۴
Mn ₃ -FM-chain@(5,5) ₂	۱۰/۹۷	۸/۰۵	۲/۳۰	۲/۶۸	-۵۳۹۴/۳۹	۱۵/۵۳۶۹
Fe ₃ -FM-chain@(5,5) ₂	۱۰/۹۹	۸/۰۱	۲/۳۰	۲/۶۷	-۵۸۵۰/۵۳	۱۲/۳۲۴۴۲
Co ₃ -FM-chain@(5,5) ₂	۱۱/۰۲	۷/۹۹	۲/۳۰	۲/۶۷	-۶۴۰۱/۲۵	۹/۲۷۹۲۲
Ni ₃ -FM-chain@(5,5) ₂	۱۱/۰۵	۷/۹۶	۲/۳۰	۲/۶۵	-۷۰۷۴/۶۴	۵/۶۹۶۳۰



شکل ۴-۳۰ روند تغییرات الف) انرژی کل ب) گشتاور مغناطیسی کل نانولوله‌ی سیلیکونی (۵،۵) کپسول شده با زنجیره‌ای از اتم‌های فلزات واسطه.



شکل ۳۱-۴ ساختار نواری ابرسلول‌های (الف) $\text{Cr}_3\text{-FM-chain}@ (5,5)_2$ (ب) $\text{Mn}_3\text{-FM-chain}@ (5,5)_2$.

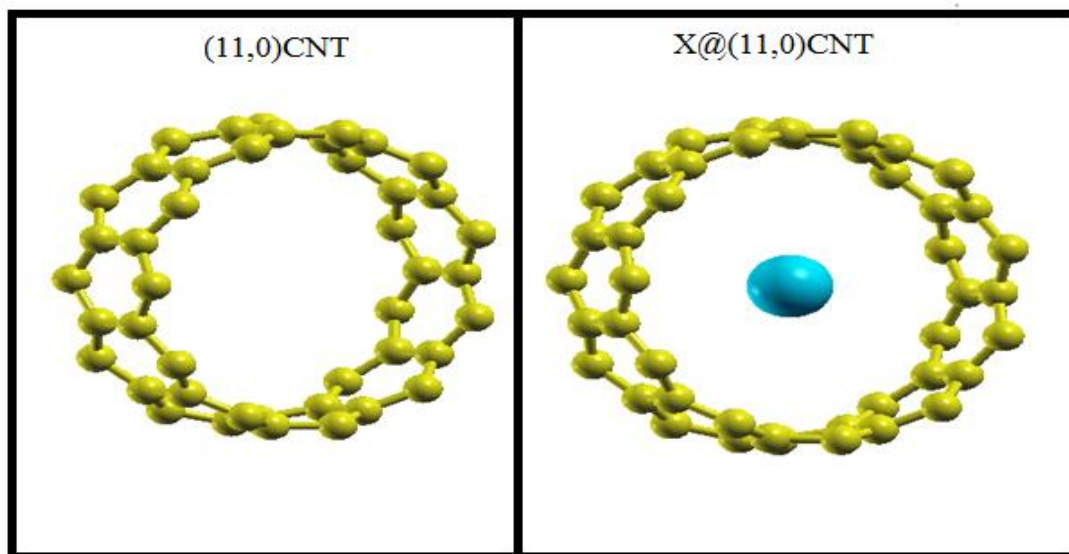


شکل ۳۲-۴ چگالی حالت‌های کلی ابرسلول‌های (الف) $\text{Cr}_3\text{-FM-chain}@ (5,5)_2$ (ب) $\text{Mn}_3\text{-FM-chain}@ (5,5)_2$.

۴-۸ بررسی خواص ساختاری، مغناطیسی و الکترونی نانولوله‌ی کربنی زیگزاگ (۱۱,۰)

خالص و کپسوله شده با اتم‌های فلزات واسطه و مقایسه‌ی آن با نانولوله‌های سیلیکونی

در مورد شباهت‌ها و تفاوت‌های دو عنصر سیلیکون و کربن، همچنین ساختارهای سیلیکونی و کربنی در فصل‌ها و قسمت‌های قبلی بحث شده است. بنابراین مقایسه‌ی نانولوله‌های سیلیکونی و کربنی خالص و کپسوله شده با عناصر واسطه می‌تواند جالب باشد و اطلاعات مفیدی در اختیار ما قرار دهد. در این قسمت به مطالعه‌ی خواص فیزیکی نانولوله‌ی کربنی (۱۱،۰) خالص و کپسوله شده با عناصر واسطه پرداخته شده و نتایج حاصله را با نتایج کتب شده برای نانولوله‌های سیلیکونی مقایسه مقایسه شده است. محاسبات و بررسی‌ها روی سلول واحد این نانولوله در حالت‌های خالص و کپسوله شده با عناصر واسطه (Sc,Ti,V,Cr,Mn,Fe,Co,Ni) مطابق با شکل ۴-۳۳ انجام شده و اتم فلزی کپسول شده در سلول واحد درست در مرکز آن قرار داده شده است. تمامی ساختارهای بررسی شده در این پژوهش دوره‌ای می‌باشند لذا سلول واحد نانولوله‌ی کربنی (۱۱،۰) کپسوله شده با عناصر واسطه قابل مقایسه با ابرسلول‌های سیلیکونی کپسوله شده با اتم‌های فلزی مجزای فرومغناطیس می‌باشد.



شکل ۴-۳۳ نانولوله‌ی کربنی (۱۱،۰) خالص و کپسوله شده با عناصر واسطه (Sc,Ti,V,Cr,Mn,Fe,Co,Ni).

در این قسمت نیز از نمادهایی استفاده شده است که قبل از شروع بحث باید معرفی شوند. نماد (11,0)CNT بیانگر سلول واحد نانولوله‌ی کربنی (۱۱,۰) است و X@(11,0)CNT سلول واحد این نانولوله را توصیف می‌کند که با یک نوع اتم از جنس X (Sc,Ti,V,Cr,Mn,Fe,Co,Ni=) کپسوله شده است. پارامترهای E_T , $E_g(\text{Up})$, $E_g(\text{Down})$, D , C و L_{C-C} به ترتیب معرف انرژی کل، انرژی گاف الکترون‌های اسپین بالا، انرژی گاف الکترون‌های اسپین پایین، قطر تقریبی، ثابت شبکه راستای محوری و طول تقریبی پیوند C-C می‌باشند.

۴-۸-۱ بررسی پارامترهای ساختاری نانولوله‌ی کربنی زیگزاگ (۱۱,۰) کپسوله شده با اتم‌های فلزات واسطه

در این قسمت به بررسی پارامترهای ساختاری نانولوله‌ی کربنی (۱۱,۰) خالص و کپسوله شده با فلزات واسطه پرداخته شده است. بعد از بهینه‌سازی ساختارها پارامترهای D , C و L_{C-C} که به ترتیب معرف قطر تقریبی، ثابت شبکه راستای محوری و طول تقریبی پیوند C-C می‌باشند، برای همه‌ی سلول‌های واحد محاسبه شده و نتایج در جدول ۴-۱۶ دسته بندی شده است.

جدول ۴-۱۶ پارامترهای ساختاری (D قطر تقریبی، C ثابت شبکه، L_{C-C} طول تقریبی پیوند) نانولوله‌ی کربنی (۱۱,۰) خالص و کپسوله شده با اتم‌های فلزی واسطه‌ی.

	$D(\text{\AA})$	$C(\text{\AA})$	$L_{C-C}(\text{\AA})$
(11,0)CNT	۸/۸۵۴	۴/۳۲۹	۱/۴۴
Sc@(11,0)CNT	۸/۸۴۷	۴/۳۳۲	۱/۴۴
Ti@(11,0)CNT	۸/۸۴۸	۴/۳۳۱	۱/۴۴
V@(11,0)CNT	۸/۸۴۸	۴/۳۳۰	۱/۴۴
Cr@(11,0)CNT	۸/۸۵۳	۴/۳۲۹	۱/۴۴
Mn@(11,0)CNT	۸/۸۵۰	۴/۳۲۸	۱/۴۴
Fe@(11,0)CNT	۸/۸۵۱	۴/۳۲۸	۱/۴۴
Co@(11,0)CNT	۸/۸۵۱	۴/۳۲۸	۱/۴۴
Ni@(11,0)CNT	۸/۸۵۱	۴/۳۲۸	۱/۴۴

با توجه به داده‌های موجود در جدول طول تقریبی پیوند برای نانولوله‌ی کربنی (۱۱،۰) در حالت‌های خالص و کپسوله شده با عناصر واسطه، حدوداً ۱/۴۴ آنگستروم بدست آمد. که نشان می‌دهد بعد از کپسول شدن عناصر واسطه در نانولوله‌ی کربنی (۱۱،۰) تقریباً تغییری در طول پیوند متوسط C-C ایجاد نمی‌شود، در صورتی که معمولاً طول تقریبی پیوند Si-Si در نانولوله‌های سیلیکونی بعد از کپسوله شدن این نانولوله‌ها با عناصر واسطه دچار کاهش می‌شود. با مقایسه‌ی قطر تقریبی (11,0)CNT با قطرهای ساختارهای X@(11,0)CNT موجود در جدول ۴-۱۶ نتیجه می‌شود انقباض (11,0)CNT در راستای قطری بسیار ناچیز است و با توجه به نتایج موجود در قسمت‌های قبل انقباضاتی از این دست در نانولوله‌های سیلیکونی شدیدتر بوده است. مقادیر موجود در جدول ۴-۱۶ برای پارامتر ثابت شبکه‌ی راستای محوری نشان می‌دهد ساختارهای X@(11,0)CNT به ازای اتم‌های کپسول شده‌ی Sc، Ti و V در راستای محوری نانولوله نسبت به حالت خالص انبساطی بسیار ناچیز و به ازای اتم‌های کپسول شده‌ی Mn، Fe، Co و Ni انقباضی بسیار ناچیز می‌یابند. در این مورد هنگامی که کروم در نانولوله‌ی کربنی (۱۱،۰) کپسول شد تقریباً تغییری در راستای محوری نانولوله مشاهده نشد. البته تغییرات در راستای محوری برای نانولوله‌های سیلیکونی معمولاً شدیدتر بدست آمده است. با توجه این توضیحات نتیجه می‌شود کپسول شدن فلزات واسطه روی پارامترهای ساختاری نانولوله‌های کربنی تأثیرات کم‌تر و روی پارامترهای ساختاری نانولوله‌های سیلیکونی تأثیرات بیش‌تری می‌گذارد که این می‌تواند به دلیل پایداری بالاتر ساختارها و نانولوله‌های کربنی باشد البته پایداری نانولوله‌ی کربنی زیگزاگ (۱۱،۰) خالص و کپسوله شده با اتم‌های فلزات واسطه در قسمت بعدی بیش‌تر مورد بحث قرار خواهد گرفت و پایداری این نانولوله با نانولوله‌ی سیلیکونی مقایسه خواهد شد.

۴-۸-۲ بررسی خواص مغناطیسی و الکترونی نانولوله‌ی کربنی زیگزاگ (۱۱،۰) خالص

وکپسوله شده با اتم‌های فلزات واسطه

در این قسمت به بررسی خواص مغناطیسی، الکترونی و پایداری نانولوله‌ی کربنی زیگزاگ (۱۱،۰) خالص و کپسوله شده با عناصر واسطه پرداخته شده است. بعد از بهینه‌سازی ساختارها نتایج در جدول ۴-۱۷ دسته‌بندی شده است. یکی از ستون‌های این جدول شامل پارامتر E_T (انرژی کل ساختار) می‌باشد. مقایسه‌ی انرژی کل ساختار (11,0)CNT با انرژی‌های کل ساختارهای (11,0)CNT X@ نشان می‌دهد پایداری نانولوله‌ی کربنی زیگزاگ (۱۱،۰) بعد از کپسول شدن عناصر واسطه در آن افزایش می‌یابد. البته میزان این افزایش پایداری در نانولوله‌های سیلیکونی بررسی شده در این پژوهش خیلی بیشتر بوده است. با توجه به داده‌های موجود در جدول ۴-۱۷ نتیجه می‌شود هرچه عدد اتمی فلزات واسطه‌ی کپسول شده در نانولوله‌ی کربنی بیش‌تر باشد انرژی کل منفی‌تر و ساختار پایدارتر می‌شود. روند تغییرات انرژی کل با افزایش عدد اتمی در شکل ۴-۳۴ نشان داده شده است. با توجه به این نمودار مشخص می‌شود روند تغییرات انرژی کل با افزایش عدد اتمی فلزات کپسول شده برای نانولوله‌های سیلیکونی و کربنی مشابه است.

دو ستون دیگر جدول ۴-۱۷ شامل پارامترهای $E_g(\text{Down})$ (انرژی گاف الکترون‌های اسپین پایین) و $E_g(\text{Up})$ (انرژی گاف الکترون‌های اسپین بالا) است. با توجه به مقادیر موجود در جدول (11,0)CNT یک نیم‌رسانا است و ساختار نواری این سلول واحد در شکل ۴-۳۵ نشان داده شده است که نیم‌رسانا بودن این ساختار را نشان می‌دهد. ساختارهای نواری سلول‌های (11,0)CNT X@ به ازای اتم‌های Sc، Ti، V، Cr، Mn و Fe در شکل ۴-۳۵ نشان می‌دهد این ساختارها فلزی اند. مقادیر انرژی‌های گاف موجود در جدول ۴-۱۷ برای (11,0)CNT Co@ و ساختار نواری این سلول واحد که در شکل ۴-۳۵ نشان داده شده است مشخص می‌کند این ساختار نیم‌رسانا است و عدم تقارن ساختار نواری اسپین بالا و پایین نشان دهنده‌ی خاصیت مغناطیسی این ساختار است. البته در این ساختار گاف‌ها نسبت به گاف‌های ساختار خالص کاهش یافته‌اند. داده‌های موجود در جدول برای ساختار (11,0)CNT Ni@ خاصیت نیم‌فلزی را نتیجه می‌دهند. خاصیت نیم‌فلزی این سلول واحد در شکل ۴-۳۵ و به طور واضح‌تر در ساختار نواری رسم شده شکل ۴-۳۶ قابل مشاهده است. مواد نیم‌فلز

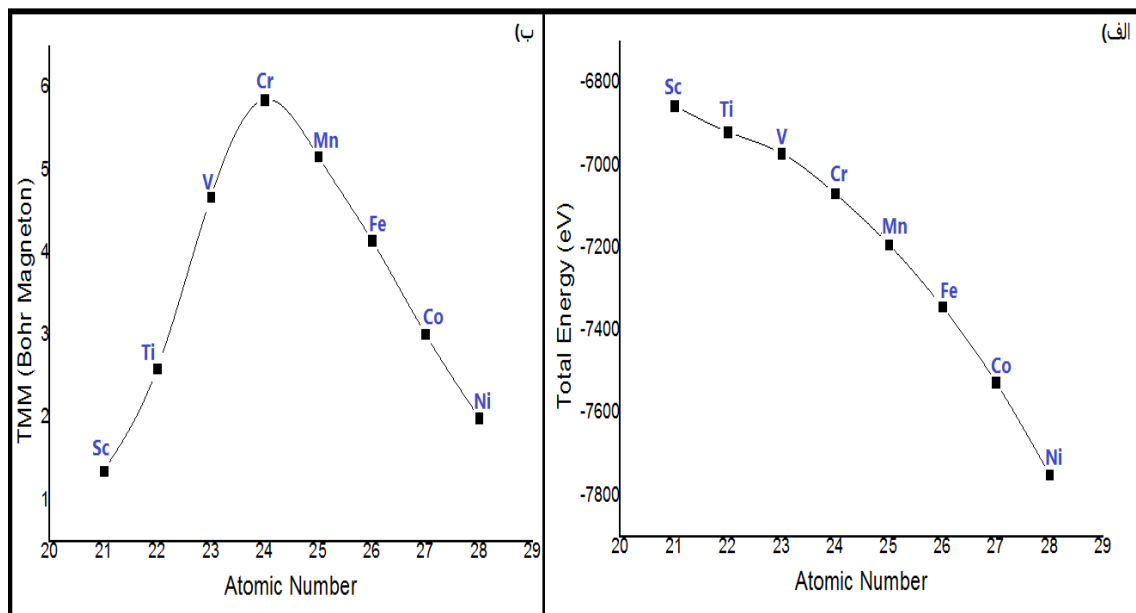
بهترین کاندیدا برای استفاده در صنعت اسپینترونیک هستند اما هنوز به صورت عملی موفق به استفاده‌ی این مواد در ابزارهای اسپینترونیکی نشده‌اند. در مقابل برای نانولوله‌های سیلیکونی به ازای قطرهای یا حتی کایرالیته‌های مشابه در هر دو حالت خالص و کپسوله شده با عناصر واسطه خاصیت فلزی مشاهده شده است.

ستون بعدی جدول ۴-۱۷ شامل پارامتر TMM (گشتاور مغناطیسی کل ساختار) است. ساختار CNT(11,0) همانند نانولوله‌های سیلیکونی خالص گشتاور مغناطیسی کل ناچیز و نزدیک به صفر دارد و خاصیت مغناطیسی از خود نشان نمی‌دهد. با کپسول شدن فلزات واسطه در نانولوله‌ی کربنی گشتاور مغناطیسی کل افزایش قابل توجهی می‌یابد که این مورد برای نانولوله‌های سیلیکونی هم مشاهده شده است. روند تغییرات گشتاور مغناطیسی کل با افزایش عدد اتمی عناصر واسطه‌ی کپسول شده در نانولوله در شکل ۴-۳۴ نشان داده شده است که تقریباً روند مشابهی با نانولوله‌ی سیلیکونی دارد. همان طور که در شکل قابل مشاهده است گشتاور مغناطیسی کل در ابتدا با افزایش عدد اتمی عناصر واسطه‌ی کپسول شده در ساختار تا اتم‌های Cr و Mn افزایش می‌یابد و در ادامه با افزایش عدد اتمی عناصر واسطه‌ی کپسول شده در ساختار دچار کاهش می‌شود طوری که بیشینه‌ی گشتاور مغناطیسی کل مربوط به ساختار Cr@(11,0)CNT می‌باشد.

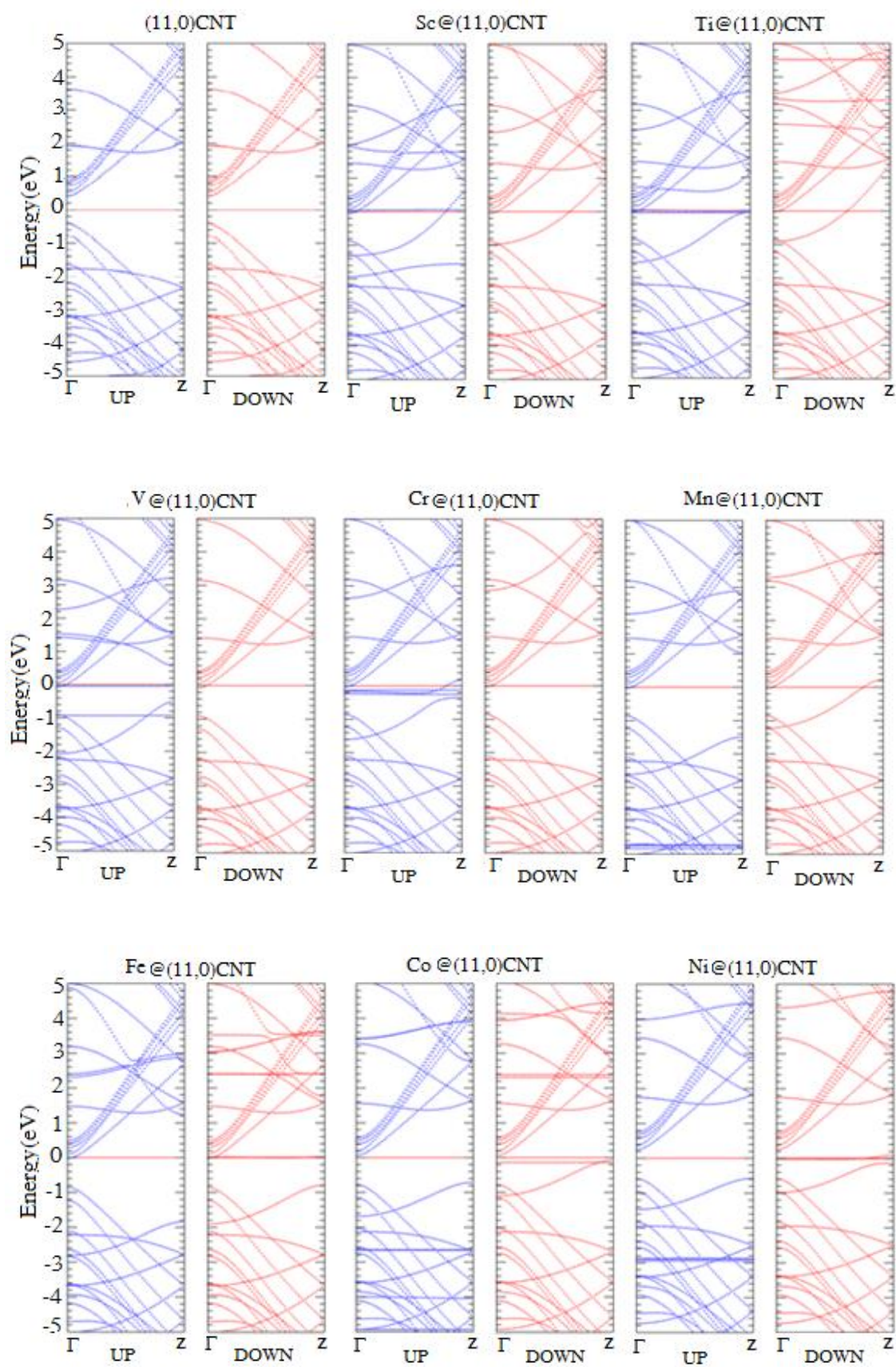
در نهایت به ستون آخر جدول ۴-۱۷ می‌پردازیم که شامل پارامتر X_1MM (گشتاور مغناطیسی تک اتم کپسول شده در سلول واحد نانولوله‌ی کربنی زیگزاگ (11,0)) است. در فصل اول و در جدول ۱-۱ گشتاور مغناطیسی تک اتم آزاد فلزات واسطه آمده است. با مقایسه‌ی مقادیر موجود در جدول ۱-۱ و قدر مطلق مقادیر گشتاور مغناطیسی تک اتم کپسول شده در سلول واحد نانولوله‌ی کربنی زیگزاگ (11,0) موجود در جدول ۴-۱۷ مشخص می‌شود اتم‌های Cr و V بعد از کپسول شدن در نانولوله گشتاور مغناطیسی آن‌ها کاهش می‌یابد. در این مورد برای اتم‌های Sc, Ti, Mn, Fe, Co و Ni افزایش گشتاور مغناطیسی نسبت به حالت آزاد این اتم‌ها مشاهده شده است. این روند تغییرات گشتاور مغناطیسی تک اتم‌ها در نانولوله‌های سیلیکونی نیز به طور مشابه مشاهده شده است.

جدول ۴-۱۷ پارامترهای مغناطیسی و پایداری نانولوله‌ی کربنی (۱۱,۰) خالص و کپسوله شده با عناصر واسطه.

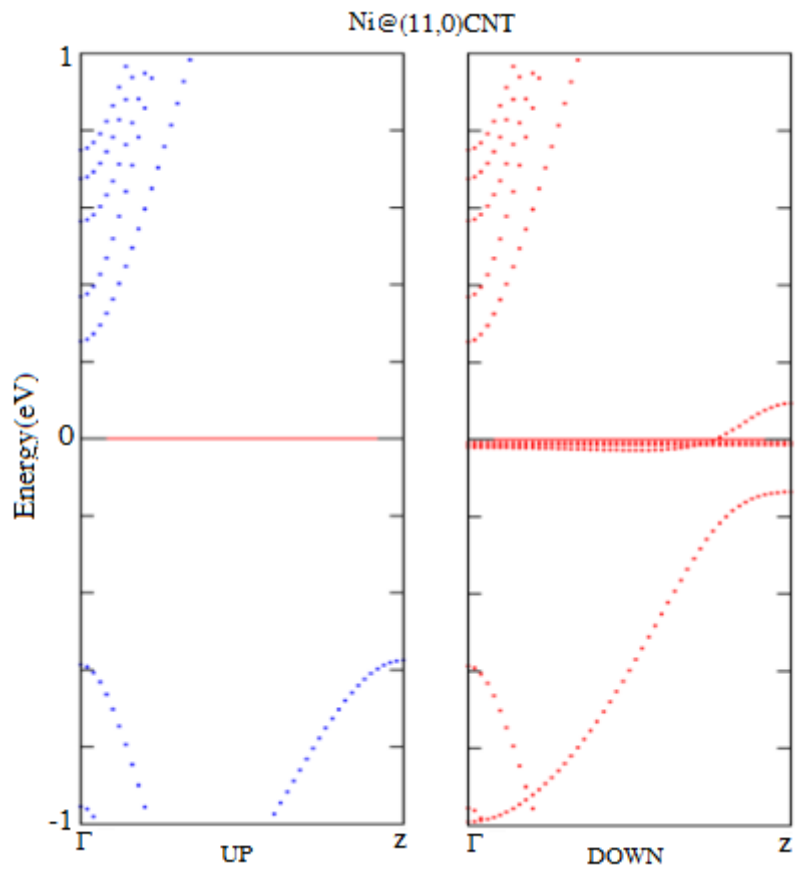
	E_T (eV)	$E_g(\text{Up})$ (eV)	$E_g(\text{Down})$ (eV)	TMM (μ_B)	X_{1MM} (μ_B)
(11,0)CNT	-۶۸۰۹/۱۹۱	۰/۸۵	۰/۸۵	-۰/۰۰۰۱۱۳	-----
Sc@(11,0)CNT	-۶۸۵۴/۷۵۰	.	.	۱/۳۵۴۸۵۵	۱/۳۵۲
Ti@(11,0)CNT	-۶۹۱۹/۱۷۶	.	.	۲/۵۹۳۹۸۹	۲/۵۸۷
V@(11,0)CNT	-۶۹۷۱/۲۳۹	.	.	۴/۶۷۶۲۱۹	۴/۶۸۰
Cr@(11,0)CNT	-۷۰۶۸/۳۵۱	.	.	۵/۸۵۳۵۶۴	۵/۸۳۷
Mn@(11,0)CNT	-۷۱۹۱/۵۱۱	.	.	۵/۱۶۶۰۰۶	۵/۱۷۱
Fe@(11,0)CNT	-۷۳۴۲/۶۲۵	.	.	۴/۱۵۰۱۷۴	۴/۱۵۵
Co@(11,0)CNT	-۷۵۲۶/۴۱۳	۰/۸۱	۰/۷۲	۳/۰۱۲۲۹۴	۳/۰۱۵
Ni@(11,0)CNT	-۷۷۴۹/۳۵۱	۰/۸۲	.	۱/۹۹۹۹۹۹	۲/۰۰۱



شکل ۴-۳۴ روند تغییرات (الف) انرژی کل (ب) گشتاور مغناطیسی کل با افزایش عدد اتمی فلزات کپسول شده در سلول واحد نانولوله‌ی کربنی (۱۱,۰).



شکل ۴-۳۵ ساختار نواری نانولوله‌ی کربنی (۱۱،۰) خالص و کپسوله شده با فلزات واسطه.



شکل ۴-۳۶ ساختار نواری نانولوله‌ی کربنی (۱۱،۰) کپسوله شده با اتم نیکل در بازه‌ی انرژی (۱،۱-) الکترون-ولت که خاصیت نیم‌فلزی این ساختار را مشخص می‌کند.

* جمع بندی:

در این پژوهش خواص فیزیکی نانولوله‌های سیلیکونی خالص و کپسوله شده با عناصر واسطه، بر مبنای رهیافت نظریه‌ی تابع چگالی DFT توسط کد محاسباتی SIESTA بر اساس تقریب شبه پتانسیل بررسی شده است. برای تابعی همبستگی تبادلی از تقریب شیب تعمیم یافته پردو، برک، ارزنهوف (PBE-GGA) استفاده شده است. مجموعه‌ی پایه را به صورت DZP تعریف نموده‌ایم و بعد از بهینه سازی پارامترها انرژی قطع را به جهت مش بندی فضای حقیقی برای نانولوله‌های آرمچیر 450 Ry و برای نانولوله‌های زیگزاگ 400 Ry و بردار نقاط K را جهت مش بندی منطقه‌ی اول بریلوئن برای نمونه‌های آرمچیر $1 \times 1 \times 50$ و برای نمونه‌های زیگزاگ $1 \times 1 \times 30$ بدست آوردیم.

ابتدا خواص ساختاری، الکترونی و پایداری نانولوله‌های سیلیکونی خالص آرمچیر $(3,3)$ ، $(4,4)$ ، $(5,5)$ ، $(6,6)$ ، $(7,7)$ ، $(8,8)$ ، $(9,9)$ ، $(11,11)$ ، $(12,12)$ ، $(13,13)$ و زیگزاگ $(3,0)$ ، $(5,0)$ ، $(6,0)$ ، $(7,0)$ ، $(8,0)$ ، $(9,0)$ ، $(11,0)$ ، $(12,0)$ ، $(13,0)$ ، $(14,0)$ ، $(15,0)$ ، $(16,0)$ مطالعه شده است. سپس خواص مغناطیسی، ساختاری، الکترونی و پایداری نانولوله‌های کپسوله شده‌ی $(4,4)$ ، $(5,5)$ و $(7,0)$ مورد بررسی قرار گرفته است. در نهایت نانولوله‌ی کربنی زیگزاگ $(11,0)$ در حالت‌های خالص و کپسوله شده با عناصر واسطه بررسی و نتایج حاصله با نتایج مربوط به نانولوله‌های سیلیکونی مقایسه شده است که نتایج بدست آمده به قرار زیر می‌باشند:

✳ پایداری هر دو گروه نانولوله‌های سیلیکونی خالص زیگزاگ و آرمچیر با افزایش کایرالیته n افزایش می‌یابد و به ازای کایرالیته n یکسان پایداری نانولوله‌های دو گروه تقریباً یکسان است اما نانولوله‌های آرمچیر کمی پایدارتر از نانولوله‌های زیگزاگ می‌باشند. نانولوله‌های سیلیکونی خالص دارای طول پیوندی در حدود $2/29$ آنگستروم می‌باشند و دارای خاصیت مغناطیسی نیستند.

✳ انرژی بستگی هر دو گروه نانولوله‌های زیگزاگ و آرمچیر با افزایش قطر یا کایرالیته n نانولوله اندکی افزایش می‌یابد. به طور کل می‌توان برای نانولوله‌های سیلیکونی خالص انرژی بستگی را در

حدود $4/5 \text{ eV}$ در نظر گرفت.

✿ بررسی‌های ما روی ساختار نواری نانولوله‌های سیلیکونی خالص آرمچیر نشان داد که تمامی این نانولوله‌ها خاصیت فلزی دارند.

✿ تحقیقات ما روی ساختار نواری نانولوله‌های سیلیکونی خالص زیگزاگ با قطرهای کوچک‌تر نشان داد که این نانولوله‌ها حالت فلزی دارند و در تمامی این نانولوله‌ها با افزایش قطر یا کایرالیته n ، محل تقاطع نوارهای رسانش و ظرفیت در راستای افق به ترتیب به سمت Γ جابجا می‌شود. لذا پیشبینی نموده‌ایم نانولوله‌های با قطر بزرگ‌تر دارای یک گاف نواری کوچک باشند که در بررسی ساختار نواری نانولوله‌ی (۱۶،۰) یک گاف نواری کوچک مشاهده شد.

✿ نانولوله‌ی (۴،۴) بعد از کپسوله شدن با دو اتم مجزا (با هر دو فاز فرومغناطیس و آنتی‌فرومغناطیس) از فلزات واسطه‌ی Cu ، Ni ، Co ، Fe ، Mn ، Cr ، V ، Ti و هم در راستای قطری و هم در راستای محوری نانولوله دچار انقباض می‌شود. این نانولوله بعد از کپسوله شدن با دو اتم Sc با فاز آنتی‌فرومغناطیس نیز در هر دو راستای ذکر شده دچار انقباض می‌شود اما اگر دو اتم Sc با فاز فرومغناطیس در نانولوله‌ی (۴،۴) کپسول شوند، نانولوله در راستای قطری انقباض می‌یابد، ولی در راستای محوری منبسط می‌شود. این نانولوله همچنین بعد از کپسوله شدن با زنجیره‌ای از فلزات واسطه‌ی Cr و Mn (با هر دو فاز فرومغناطیس و آنتی‌فرومغناطیس) در راستای قطری منقبض می‌شود ولی در راستای محوری منبسط می‌شود.

✿ نانولوله‌ی (۷،۰) بعد از کپسوله شدن با دو اتم مجزا (با هر دو فاز فرومغناطیس و آنتی‌فرومغناطیس) از فلزات واسطه‌ی Ni ، Co ، Fe ، Mn ، Cr ، V ، Ti ، Sc و هم در راستای قطری و هم در راستای محوری نانولوله دچار انقباض می‌شود.

✿ نانولوله‌ی (۵،۵) بعد از کپسوله شدن با زنجیره‌ای از فلزات واسطه‌ی Ni و Co ، Fe ، Mn ، Cr ، V

فاز فرومغناطیس) در راستای قطری منبسط می‌شود. در راستای محوری نیز برای کلیه‌ی این اتم‌ها بجز Ni انبساط مشاهده شد اما هنگامی که زنجیره‌ی Ni در نانولوله کپسول می‌شود نانولوله را در راستای محوری کمی منقبض می‌کند.

* پایداری نانولوله‌های (۴،۴) و (۷،۰) کپسوله شده با اتم‌های مجزای فلزات واسطه و نانولوله‌های (۴،۴) و (۵،۵) کپسوله شده با زنجیره‌ای از اتم‌های فلزات واسطه بعد از کپسوله شدن با اتم‌های فلزی، افزایش قابل توجهی می‌یابد و در تمامی موارد پایداری نانولوله با افزایش عدد اتمی فلزات واسطه‌ی کپسول شده افزایش می‌یابد. اگر تعداد اتم‌های واسطه‌ی کپسول شده در ابرسلول کاهش یابد پایداری نیز کاهش می‌یابد. بررسی‌ها روی ساختار نواری این نانولوله‌ها خاصیت فلزی را برای همه نتیجه داد.

* محاسبات ما روی خواص مغناطیسی نانولوله‌های (۴،۴) و (۰،۷) کپسوله شده با اتم‌های مجزای فلزات واسطه و نانولوله‌های (۴،۴) و (۵،۵) کپسوله شده با زنجیره‌ای از اتم‌های فلزات واسطه نشان داد: ۱- اگر فلزات واسطه با فاز آنتی‌فرومغناطیس در نانولوله کپسول شوند تغییرات در اندازه‌ی گشتاور مغناطیسی ناچیز خواهد بود و این ابرسلول‌ها مانند ساختارهای خالص خاصیت مغناطیسی ندارند. ۲- اگر نانولوله‌ها با فلزات واسطه با فاز فرومغناطیس کپسوله شوند افزایش قابل توجهی در گشتاور مغناطیسی کل ایجاد می‌شود و این ساختارها خاصیت مغناطیسی از خود نشان می‌دهند. ۳- اگر نانولوله‌ی کپسوله شده از گروه زیگزاگ باشد بیش‌ترین مقدار گشتاور مغناطیسی کل به ازای اتم‌های Mn حاصل می‌شود اما اگر نانولوله‌ی کپسوله شده از گروه آرمچیر باشد بیش‌ترین مقدار گشتاور مغناطیسی کل به ازای اتم‌های Cr حاصل می‌شود ۴- اگر تعداد اتم‌های واسطه‌ی کپسول شده با فاز فرومغناطیس در ابرسلول کاهش یابد گشتاور مغناطیسی کل نیز کاهش می‌یابد. ۵- قدر مطلق مجموع گشتاورهای مغناطیسی کل اتم‌های سیلیکون موجود در یک ساختار ناچیز است.

* در نانولوله‌ی (۴،۴) کپسوله شده با اتم‌های مجزای فلزات واسطه برای اتم‌های V، Cr و Cu بعد از کپسول شدن در ابرسلول (با هر دو فاز فرومغناطیس و آنتی‌فرومغناطیس) قدرمطلق گشتاور

مغناطیسی تک اتم کپسول شده نسبت به گشتاور مغناطیسی تک اتم آزاد کاهش یافته است و برای Ni، Co، Fe، Mn، Ti، Sc در این مورد افزایش مشاهده شده است.

✳ در نانولوله‌ی (۷،۰) کپسوله شده با اتم‌های مجزای فلزات واسطه برای اتم‌های Cr و V بعد از کپسول شدن در ابرسلول (با هر دو فاز فرومغناطیس و آنتی‌فرومغناطیس) قدرمطلق گشتاور مغناطیسی تک اتم کپسول شده نسبت به گشتاور مغناطیسی تک اتم آزاد کاهش یافته است و برای Ni، Co، Fe، Mn، Ti، Sc در این مورد افزایش مشاهده شده است.

✳ بعد از کپسول شدن عناصر واسطه در نانولوله‌ی کربنی (۱۱،۰) تقریباً تغییری در طول پیوند متوسط C-C ایجاد نمی‌شود، در صورتی که معمولاً طول تقریبی پیوند Si-Si در نانولوله‌های سیلیکونی بعد از کپسوله شدن این نانولوله‌ها با عناصر واسطه دچار کاهش می‌شود. همچنین تغییرات مشاهده شده در ثابت شبکه و قطر نانولوله‌ی کربنی نسبت به نانولوله‌ی سیلیکونی در اثر کپسوله شدن با عناصر واسطه کمتر می‌باشد.

✳ بررسی‌ها روی خواص مغناطیسی نانولوله‌ی کربنی (۱۱،۰) خالص نشان داد این نانولوله همانند نانولوله‌ی سیلیکونی خالص خاصیت مغناطیسی از خود نشان نمی‌دهد اما بعد از کپسوله شدن با عناصر واسطه افزایش گشتاور مغناطیسی کل این ساختار قابل توجه است.

✳ بررسی‌ها روی ساختار نواری نانولوله‌ی کربنی (۱۱،۰) خالص نشان داد این ساختار نیم‌رسانا است. بعد از کپسول شدن اتم Co ساختار همچنان نیم‌رسانا است ولی گاف نواری آن کوچک‌تر می‌شود. بعد از کپسول شدن اتم‌های Sc، Ti، V، Cr، Mn و Fe ساختار خاصیت فلزی پیدا می‌کند اما با کپسول شدن اتم Ni ساختار نیم‌فلز می‌شود. در این موارد معمولاً نانولوله‌های سیلیکونی خاصیت فلزی از خود نشان می‌دهند.

*پیشنهادات برای آینده:

* استفاده از تقریب LDA و مقایسه‌ی نتایج حاصله با نتایج بدست آمده در این پژوهش.

* استفاده از کدهای محاسباتی دیگر (مانند کد QUANTUM ESPRESSO ، WIEN2k و ...)

مقایسه‌ی نتایج حاصله با نتایج بدست آمده در این پژوهش.

* مطالعه‌ی خواص اسپینترونیکی نانولوله‌های سیلیکونی کپسوله شده با فلزات واسطه جهت کاربرد در

صنعت اسپینترونیکی.

* بررسی خواص تراپردی، مکانیکی و سایر خواص فیزیکی نانولوله‌های سیلیکونی خالص و کپسوله

شده با فلزات واسطه و تحقیق در مورد کاربردهای آنها در صنعت.

- [1] Zhang. "Why silicon nanotubes stably exist in armchair structure?." Chemical physics letters, (2003).
- [2] Khan, and Broughton. "Relaxation of icosahedral-cage silicon clusters via tight-binding molecular dynamics." Physical Review, (1991).
- [3] Menon, Madhu, and Subbaswamy. "Structure of Si 60. Cage versus network structures." Chemical physics letters,(1994).
- [4] Teo, and Boon. "Theoretical calculations of structures and properties of one-dimensional silicon-based nanomaterials: particularities and peculiarities of silicon and silicon-containing nanowires and nanotubes." Coordination Chemistry Reviews (2009).
- [5] Silberberg, and Martin Stuart. Principles of general chemistry. New York: McGraw-Hill Higher Education,(2007).
- [6] Lister, Ted, and Renshaw. Understanding chemistry for advanced level. Nelson Thornes, (2000).
- [7] Sokal, Karol, and Sokal. "Earthing the human organism influences bioelectrical processes." The Journal of Alternative and Complementary Medicine, (2012).
- [8] Tro, and Nivaldo. Chemistry in focus: A molecular view of our world. Cengage Learning, (2012).
- [9] Treptow, and Richard. "Carbon footprint calculations: an application of chemical principles." Journal of Chemical Education, (2010).
- [10] Groot. "New class of materials: half-metallic ferromagnets." Physical Review Letters, (1983).
- [11] Goldberger, Joshua, Fan, and Yang. "Inorganic nanotubes: a novel platform for nanofluidics." Accounts of chemical research, (2006).
- [12] Ni, and Ming. "First-principles study of hydrogen-passivated single-crystalline silicon nanotubes: electronic and optical properties." Nanotechnology, (2007).
- [13] Lithoxoos, George, Samios, and Carissan. "Investigation of silicon model nanotubes as potential candidate nanomaterials for efficient hydrogen storage: a combined ab initio/grand canonical Monte Carlo simulation study." The Journal of Physical Chemistry,(2008).
- [14] Fagan. "Stability investigation and thermal behavior of a hypothetical silicon nanotube." Journal of Molecular Structure, (2001).

- [15] Zhang. "Why silicon nanotubes stably exist in armchair structure?." *Chemical physics letters*, (2003).
- [16] Durgun, Engin, Sefaattin, and Ciraci. "Silicon and III-V compound nanotubes: structural and electronic properties." *Physical Review*, (2005).
- [17] Zhang, Min, ZhongMin, and GuanHua. "Structure-dependent optical properties of single-walled silicon nanotubes." *Physical Chemistry Chemical Physics*, (2012).
- [18] Xie, and Ming. "Growth of p-type Si nanotubes by catalytic plasma treatments." *Nanotechnology* (2008).
- [19] Sha, and Jian. "Silicon nanotubes." *Advanced Materials*, (2002).
- [20] Jeong, and Seung. "Synthesis of silicon nanotubes on porous alumina using molecular beam epitaxy." *Advanced Materials*, (2003).
- [21] Hu, and Junqing. "Synthesis of crystalline silicon tubular nanostructures with ZnS nanowires as removable templates." *Angewandte Chemie International Edition*, (2004).
- [22] Tang. "Self-assembled silicon nanotubes under supercritically hydrothermal conditions." *Physical review letters*, (2005).
- [23] Mu, and Cheng. "Controlling growth and field emission properties of silicon nanotube arrays by multistep template replication and chemical vapor deposition." *Applied Physics Letters*, (2005).
- [24] Qiu. "From Si nanotubes to nanowires: Synthesis, characterization, and self-assembly." *Journal of crystal growth*, (2005).
- [25] Yamada, Susumu, and Fujiki. "Experimental evidence for nanostructural tube formation of silicon atoms." *Japanese journal of applied physics*, (2006).
- [26] Ishai, Ben, and Patolsky. "Shape-and dimension-controlled single-crystalline silicon and SiGe nanotubes: toward nanofluidic FET devices." *Journal of the American Chemical Society*, (2009).
- [27] Crescenzi, et al. "Experimental imaging of silicon nanotubes." *Applied Physics Letters*, (2005).
- [28] Sha, and Jian. "Silicon nanotubes." *Advanced Materials*, (2002).
- [29] Schmidt, Oliver, and Eberl. "Nanotechnology: Thin solid films roll up into nanotubes." *Nature*,(2001).
- [30] Jeong, and Seung. "Synthesis of silicon nanotubes on porous alumina using molecular beam epitaxy." *Advanced Materials*, (2003).
- [31] Chen. "Self-Assembled Silicon Nanotubes Grown from Silicon Monoxide." *Advanced Materials*, (2005).
- [32] Verma, Veena, Dharamvir, and Jindal. "Structure and elastic moduli of silicon nanotubes." *Journal of Nano Research*, (2008).

- [33] Tang. "Self-assembled silicon nanotubes under supercritically hydrothermal conditions." *Physical review letters*, (2005).
- [34] Menon, Madhu, Antonis, Andriotis, and George. "Structure and stability of Ni-encapsulated Si nanotube." *Nano Letters*, (2002).
- [35] Andriotis, and Antonis. "Stabilization of Si-based cage clusters and nanotubes by encapsulation of transition metal atoms." *New Journal of Physics*, (2002).
- [36] Hiura, Hidefumi, Miyazaki, and Kanayama. "Formation of metal-encapsulating Si cage clusters." *Physical review letters*, (2001).
- [37] Ohara. "Geometric and electronic structures of terbium-silicon mixed clusters ($TbSi_n$; $6 \leq n \leq 16$)." *The Journal of Physical Chemistry*, (2002).
- [38] Ohara, and Michiaki. "Geometric and electronic structures of metal (M)-doped silicon clusters (M= Ti, Hf, Mo and W)." *Chemical physics letters*, (2003).
- [39] Koyasu, and Kiichirou. "Selective Formation of MSi_{16} (M= Sc, Ti, and V)." *Journal of the American Chemical Society*, (2005).
- [40] Jaeger, and Duncan. "Photodissociation of metal-silicon clusters: encapsulated versus surface-bound metal." *The Journal of Physical Chemistry*, (2006).
- [41] Lewis, Laura, and Félix. "Perspectives on permanent magnetic materials for energy conversion and power generation." *Metallurgical and Materials Transactions*, (2013).
- [۴۲] چارلز کیتل، (۱۳۸۸)، "آشنایی با فیزیکی حالت جامد"، ویراست هشتم، ترجمه اعظم پور قاضی، مهدی صفا اصفهانی، جمشید عمیقان؛ چاپ اول، مرکز نشر دانشگاهی.
- [43] Moore, and Gordon. "Cramming More Components Onto Integrated Circuits, Electronics." *Science*, (1965).
- [44] Yildiz, Beytullah, and Geoffrey. "Measuring overhead for distributed web service handler." *Proceedings of 3rd IEEE International Conference on Computer Science and Information Technology*, (2010).
- [45] Wong, and Philip. "Nanoscale cmos." *Proceedings of the IEEE*, (1999).
- [46] Powell, and James. "The quantum limit to Moore's law." *Proceedings of the IEEE*, (2008).
- [47] Thompson, Scott, and Parthasarathy. "Moore's law: the future of Si microelectronics." *materials today*, (2006).
- [48] Bohr, Mark. "Nanotechnology goals and challenges for electronic applications." *Nanotechnology, IEEE Transactions on*, (2002).
- [49] Cuniberti, Fagas, and Richter. "Introducing Molecular Electronic.", Berlin Heidelberg:Springer-Verlag, (2005).

- [50] Fabian, Ertler, Stano, and Zutic. "Semiconductor Spintronic.", *Acta Phys. Slov.*, (2007).
- [51] Wolf. "Spintronics: a spin-based electronics vision for the future." *Science*, (2001).
- [52] Prinz, and Gary. "Magnetoelectronics." *Science*, (1998).
- [53] Žutić, Igor, Jaroslav, and Sarma. "Spintronics: Fundamentals and applications." *Reviews of modern physics*, (2004).
- [54] Wang, and Nakamura. "A Spin-Valve memory cell.", *Journal of Magnetism and Materials*, (1996).
- [55] Wang, and Jian. "Fabrication of pseudo-spin-valves and 100 nm sized periodic elements for magnetic memory application." *Materials Science and Engineering*, (2000).
- [56] Sugahara, Satoshi, and Tanaka. "A novel spin transistor based on spin-filtering in ferromagnetic barriers: a spin-filter transistor." *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, (2004).
- [57] Hsieh. "Magneto-current study in a silicon base spin valve transistor." *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, (2006).
- [58] White, and Robert. "Giant magnetoresistance materials and their potential as read head sensors." *Magnetics, IEEE Transactions on*, (1994).
- [59] Park, Jaeshin, and Hyun. "An impurity spin in one-dimensional antisymmetric spin filter." *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, (2007).
- [60] Saffarzadeh. "Spin-filter magnetoresistance in magnetic barrier junctions." *Journal of magnetism and magnetic materials*, (2004).
- [61] www.nano.ir
- [62] Petty, and Michael. "Molecular electronics: from principles to practice. " Vol. 23. John Wiley & Sons, (2007).
- [63] Petty. "Semiconductor and Molecular-Assembly Nanowires 145 MR Bryce, D. Bloor: Introduction to Molecular Electronic Devices." *Science*, (1995).
- [64] Tour, and James. "Recent advances in molecular scale electronics." *Annals of the New York Academy of Sciences*, (1998).
- [65] Mulliken, and Robert. "Quantum-mechanical methods and the electronic spectra and structure of molecules." *Chemical reviews*, (1947).
- [66] Cui. "Investigation on preparation of multiwalled carbon nanotubes by DC arc discharge under N₂ atmosphere." *Carbon*, (2004).
- [67] Mott. "The electrical conductivity of transition metals." *Proceedings of the Royal*

Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. Vol. 153. No. 880. The Royal Society, (1936).

- [68] Wolf. "Spintronics: a spin-based electronics vision for the future." *Science*, (2001).
- [69] Žutić, Igor, Jaroslav Fabian, and Sarma. "Spintronics: Fundamentals and applications." *Reviews of modern physics*. (2004).
- [70] Naber, Faez, and Van Der Wiel. "Organic spintronics." *Journal of Physics D: Applied Physics*, (2007).
- [71] Kikkawa, and Awschalom. "Resonant spin amplification in n-type GaAs." *Physical Review Letters*, (1998).
- [72] Kikkawa, and Awschalom. "Lateral drag of spin coherence in gallium arsenide." *Nature*, (1999).
- [73] Hohenberg, Pierre, and Kohn. "Inhomogeneous electron gas." *Physical review*, (1964).
- [74] Kohn, Walter, and Sham. "Self-consistent equations including exchange and correlation effects." *Physical review*, (1965).
- [75] Sholl, David, and Janice. "Density functional theory: a practical introduction. " *John Wiley & Sons*, (2011).
- [76] Perdew, John, and Wang. "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy." *Physical Review*, (1992).
- [77] Perdew, John, Burke, and Ernzerhof. "Generalized gradient approximation made simple." *Physical review letters*, (1996).
- [78] Barth, and Hedin. "A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i." *Journal of Physics C: Solid State Physics*, (1972).
- [79] Sutmann, and Godehard. "Molecular dynamics-vision and reality." *Computational Nanoscience: Do It Yourself*. Eds. J. Grotendorst, S. Blügel, and A. Muramatsu. NIC-series, (2006).
- [80] Soler, and José. "The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation." *Journal of Physics: Condensed Matter*, (2002).
- [81] Gonze, and Xavier. "First-principles computation of material properties: the ABINIT software project." *Computational Materials Science*, (2002).
- [82] Turbomole, URL <http://www.turbomole.com>.
- [83] Martin, and Richard. " Electronic structure: basic theory and practical methods. " *Cambridge university press*, (2004).
- [84] Francis, and Payne. "Finite basis set corrections to total energy pseudopotential calculations." *Journal of Physics: Condensed Matter*, (1990).
- [85] Ordejon, Drabold, Grumbach, and Martin. " Local atomic orbital" *Phys. Rev. B*,

(1997).

[86] Ordejón. "Order-N tight-binding methods for electronic-structure and molecular dynamics." Computational materials science, (1998).

[87] Soler, and José. "The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation." Journal of Physics: Condensed Matter, (2002).

[88] Kleinman, Leonard, and Bylander. "Efficacious form for model pseudopotentials." Physical Review Letters, (1982).

[89] Troullier, Norman, and Martins. "Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations." Physical review (1991).

[90] Ordejón, Pablo, Artacho, and Soler. "Self-consistent order-N density-functional calculations for very large systems." Physical Review B, (1996).

[91] Soler. "The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation." Journal of Physics: Condensed Matter, (2002).

[92] Kittel, and Charles. Introduction to solid state physics. Wiley, (2005).

[93] Monkhorst, Hendrik, and Pack. "Special points for Brillouin-zone integrations." Physical Review B, (1976).

[94] Andriotis, and Antonis. "Stabilization of Si-based cage clusters and nanotubes by encapsulation of transition metal atoms." New Journal of Physics, (2002).

[۹۵] م. شعبانی، پایان نامه کارشناسی ارشد، "بررسی خواص الکترونی و مغناطیسی نانولوله‌های گالیوم نیتراید آلاییده با عناصر واسطه توسط رهیافت نظریه تابعی چگالی"، دانشگاه صنعتی شاهرود-دانشکده فیزیک، (۱۳۹۳).

[96] Rahimnejad, and Mirzaei. "Computational studies of planar, tubular and conical forms of silicon nanostructures." International Journal of Nano Dimension (2011).

[97] Zhang. "Why silicon nanotubes stably exist in armchair structure?." Chemical physics letters (2003).

[98] Durgun, Engin, Sefaattin, and Ciraci. "Silicon and III-V compound nanotubes: structural and electronic properties." Physical Review B, (2005).

[99] Yang, Xiaobao, and Ni. "Electronic properties of single-walled silicon nanotubes compared to carbon nanotubes." Physical Review B, (2005).

[100] Zhang, Chuan, and Shen. "A novel endohedral silicon nanotube." Chemical Physics Letters, (2009).

[101] <http://www.wikipedia.org>

[۱۰۲] ف. عنایتی، (۱۳۹۴). پایان نامه کارشناسی ارشد، "مطالعه خواص تراپردی الیگو تیوفن‌ها به کمک محاسبات اولیه"، دانشگاه صنعتی شاهرود-دانشکده فیزیک.

[۱۰۳] ر. فتحی، (۱۳۹۴). پایان نامه کارشناسی ارشد، "بررسی خواص الکترونی و مغناطیسی

نانولوله‌های گالیوم آرسناید (GaAs) آلییده با عناصر واسطه توسط رهیافت نظریه تابعی چگالی (DFT)، دانشگاه صنعتی شاهرود-دانشکده‌ی فیزیک.

[104] Mpourmpakis, and Giannis "Fe encapsulation by silicon clusters: Ab initio electronic structure calculations." *Physical Review B*, (2003).

[105] Jang, Chulsu, and Lee. "Magnetic properties of transition metal atoms doped in silicon nanotubes with hexagonal prism structure." *Magnetics, IEEE Transactions on*, (2005).

[106] Gueorguiev, Kostov, Stafström, and Hultman. "Nano-wire formation by self-assembly of silicon-metal cage-like molecules." *Chemical Physics Letters*, (2008).

Abstract

In this research because of the unique and interesting properties of nanostructures, nanotubes and especially silicon nanotubes palled by transition metals and their applications, in nanoelectronic and spintronic industry, the physical of these structures is investigated. The calculations are done based on density functional theory (DFT) approach using SIESTA code with the pseudo-potential approximation. The generalized gradient approximation for the exchange correlation function of the Prado, Burke, Arznerhof (PBE-GGA) is used. We have defined the Basic set to form of DZP (Doubl Zeta Polarize).

At first the structural, electronic and stability properties of pristin armchairs silicon nanotubes (3,3), (4,4), (5,5), (6,6), (7,7), (8,8), (9,9), (11,11), (12,12), (13,13) and zigzag silicon nanotubes (3,0), (5,0), (6,0), (7,0) , (8,0), (9,0), (11,0), (12,0), (13,0), (14,0) (15,0) (16,0) are studied. Results revealed the Stability of both zigzag and armchair silicon nanotubes increases with increasing chirality. For the same chirality, the armchair nanotubes are slightly more stable than zigzag nanotubes. Studies on the band structure of pristin nanotubes showed that the armchair pristin nanotubes are metallic while zigzag nanotubes with smaller diameters are metallic whereas with larger diameters have a small band gap.

In continue the (4,4) and (7,0) silicon nanotubes palled by Separate atoms of transition metals and (4,4) and (5,5) silicon nanotubes palled by a chain of transition metal atoms have been investigated. As a result, the stability of palled structures by metal atoms, have been increased. Also the stability of nanotubes increases by increasing the atomic number of transition metals. Studies on magnetic properties of structures showed that pristin silicon nanotubes are non magnetic material. If the transition metals in antiferromagnetic phase are encapsulated in silicon nanotubes, will be negligible changes in the amount of the magnetic moment. But palled nanotubes by transition metals in ferromagnetic phase show a significant increase in the total magnetic moment. Analysis of the band structure of these nanotubes also resulted the metallic properties. The silicon nanotubes palled by transition metals are suggested for the spintronic and electronic applications. Finally (11,0) zigzag carbon nanotube in pristin state and in palled state by transition metals studied then the results were compared to silicon nanotubes.

Key words: SIESTA code, Transition metals, Density Functional Theory (DFT), Nano-electronic, Spintronics, Silicon Nanotubes, Total Magnetic Moment.



Shahrood University of technology

Faculty of Physic

**Study of structural and magnetic properties of transition metals
encapsulated inside Silicon Nanotubes**

By

Mohammadreza Fallah Hamidabadi

Supervisors

Dr. Tayebah Movlarooy

Dr. Saied Hesami Pilehrood

February 2016

