

الحمد لله
الذي هدانا لهذا
الذي كنا لنهتدي لولا
أن هدانا الله



دانشکده فیزیک

گرایش نانو

پایان نامه کارشناسی ارشد

عنوان

مطالعه پایداری و خواص الکترونی نانولوله‌های دو جداره‌ی سیلیکون

کارباید

نگارش

مهدی مطهری نژاد

اساتید راهنما

دکتر طیبه مولاروی

دکتر سعید حسامی پیلهرود

بهمن ۱۳۹۴

تقدیم به :

پیشگاه مقدس صاحب الزمان، حضرت مهدی (عج)

که وجودش، خیر و رحمت است برای اهل زمین

و ظهورش، موجب عدل و برکت.

اللهم عجل لولیک الفرج - آمین

سپاس و قدردانی:

حمد بی پایان خدای علیم را که دوباره توفیق کسب ذره‌ای دیگر از خزانه علم بی پایانش را عطا فرمود. هرچند که شکر این نعمت را نمی توان به جای آورد اما به امید رضای تو ای صاحب علم، شکر و سپاس.

حال که به لطف پروردگار مهربان این کار به پایان رسیده است، از اساتید راهنمای گرانقدر، سرکارخانم دکتر طیبه مولاروی و جناب آقای دکتر سعید حسامی پیله رود، به پاس حمایت‌ها و هدایت هایشان در طول انجام این پایان‌نامه، تشکر و سپاس ویژه دارم که به تحقیق این عزیزان در عمل، اساتید اخلاق و علم توأمان بودند.

همچنین از اساتید ارجمند، آقایان، دکتر محمد ابراهیم قاضی و دکتر مهدی انصاری‌راد که زحمت مطالعه و داوری این کار را متقبل شدند و نیز نماینده محترم تحصیلات تکمیلی، آقای دکتر مجتبی هاشم زاده کمال امتنان و سپاس را دارم. نیز برخورد لازم می دانم، از تمامی اساتید بزرگوار گروه فیزیک و تمام عزیزانی که در طی این دوره‌ی تحصیلی مرا تشویق و یاری نمودند تشکر و قدردانی نمایم.

مهدی مطهری نژاد - بهمن ۱۳۹۴

تعهد نامه

اینجانب مهدی مطهری نژاد دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته نانو فن آوری دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه: مطالعه پایداری و خواص الکترونی نانولوله‌های دو جداره‌ی سیلیکون کارباید تحت راهنمایی خانم دکتر طیبیه مولاروی و آقای دکتر سعید حسامی پیلهرود 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 می‌باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه شاهرود » و یا « **Shahrood University** » 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 می‌گردد.
- 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 ۱۳۹۴/۱۱/۲۵

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه شاهرود می‌باشد. 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 نمی‌باشد.

چکیده

در میان نانومواد، نانولوله‌ها و بخصوص نانولوله‌های SiC به دلیل دارا بودن خواص جالب الکتریکی، اپتیکی، حرارتی و مقاومت مکانیکی بالا، کاربردهای گسترده‌ای در ابزارهای نانو الکترونیکی داشته و به دلیل پایداری و انعطاف درگاف انرژی، سازگاری آشکاری با میکروالکترونیک سیلیکونی نیز دارند. در این پروژه با استفاده از نظریه تابعی چگالی (DFT) در تقریب شیب تعمیم یافته GGA توسط کد محاسباتی SIESTA، خصوصیات ساختاری و الکترونی نانولوله‌های خالص دوجداره SiC دسته‌صندلی (n,n) @ (۴,۴) (n=۶-۱۴) و (n,n) @ (۵,۵) (n=۷-۱۵) و زیگزاگ $(n,0)$ @ (۵,۰) (n=۱۰-۱۷) و $(n,0)$ @ (۶,۰) (n=۱۱-۱۸) و نیز آرایش یافته با عنصر بور (B) را مورد بررسی قرار داده‌ایم.

نتایج حاصل از مطالعه نانولوله‌های خالص نشان می‌دهد مطلوبترین فاصله درون‌جداری برای پایداری نانولوله‌های دسته‌صندلی ۳/۶ آنگستروم و برای نمونه‌های زیگزاگ ۳/۵ آنگستروم می‌باشد. بررسی ساختار نواری آنها نشان می‌دهد، تمام نانولوله‌های دسته‌صندلی خالص نیم‌رسانا باگاف غیرمستقیم بوده و با افزایش قطر، گاف نواری مانند نانولوله‌های تک‌جداره خالص افزایش می‌یابد. در نوع زیگزاگ، دسته $(n,0)$ @ (۵,۰) همگی رسانا بوده و دسته $(n,0)$ @ (۶,۰) نیم‌رسانا باگاف مستقیم می‌باشند و با افزایش قطر، گاف نیز زیاد می‌شود. همچنین گاف نانولوله‌های دوجداره از نانولوله‌های تک‌جداره آن کمتر و تغییرات گاف در نمونه‌های دسته‌صندلی بیشتر از زیگزاگ می‌باشد. نتایج حاصل از آرایش نانولوله‌های دوجداره دسته‌صندلی و زیگزاگ نشان از تغییر فواصل درون‌جداری آنها نسبت به حالت خالص و نیز کاهش گاف انرژی نواری به صفر و رسانا شدن نانولوله‌های آرایش یافته دارد. نتایج این تحقیق می‌تواند در طراحی قطعات نانومتری مانند سنسورهای کوچک، پیل‌های سوختی، ترانزیستورها، نانو ابزارها، رایانه‌های ملکولی و دیگر قطعات نانو الکترونیکی کاربرد مناسبی داشته باشد.

کلمات کلیدی : نانولوله‌های دوجداره SiC، نظریه تابعی چگالی، کد SIESTA، پایداری نانولوله،

نیم‌رسانای خالص و رسانای آرایش یافته.

لیست مقالات مستخرج

۱ - مطهری نژاد، مهدی؛ مولاروی، طیبه؛ حسامی پیلهرود، سعید، (۱۳۹۴)، "مطالعه پایداری و خواص الکترونی نانولوله‌های دوجداره سیلیکون کارباید زیگزاگ"، اولین کنفرانس ملی فیزیک نانو و فرامواد از شبیه‌سازی تا صنعت، ۲۲ مهرماه ۱۳۹۴، دانشگاه فسا، فسا.

۲ - مطهری نژاد، مهدی؛ مولاروی، طیبه؛ حسامی پیلهرود، سعید، (۱۳۹۴)، "مطالعه پایداری و خواص الکترونی نانولوله‌های دوجداره سیلیکون کارباید دسته‌صندلی"، کنفرانس سیستم‌های بس ذره ای (کپه‌ای و نانومقیاس)، ۲۱ آبان ماه ۱۳۹۴، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، تهران.

۳ - مطهری نژاد، مهدی؛ مولاروی، طیبه؛ حسامی پیلهرود، سعید، (۱۳۹۴)، "بررسی پایداری و خواص الکترونی نانولوله‌های دوجداره دسته‌صندلی سیلیکون کارباید $(n,n)@(4,4)(n=7-11)$ "، کنفرانس فیزیک محاسباتی ایران، ۳۰ دی و ۱ بهمن ۱۳۹۴، دانشگاه شهید رجایی، تهران.

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فصل اول: مروری بر سیلیکون کارباید، خواص الکترونی و پایداری نانولوله‌های آن.....	۱
۱-۱. مقدمه	۲
۲-۱. بررسی ساختارهای سیلیکون کارباید	۳
۳-۱. برخی خواص و کاربردهای سیلیکون کارباید	۵
۴-۱. نانو ساختارهای سیلیکون کارباید	۷
۵-۱. مروری بر خواص الکترونی و پایداری نانولوله‌های SiC	۸
فصل دوم: انواع نانولوله های تک جداره و چند جداره، ساختار و سنتز آنها.....	۱۷
۱-۲. مقدمه	۱۸
۱-۱-۲. اهمیت نانو فن آوری	۱۸
۲-۲. تاریخچه فن آوری نانو	۱۹
۳-۲. دسته‌بندی نانومواد	۲۱
۴-۲. نانولوله‌ها	۲۱
۵-۲. نانولوله‌های غیر کربنی	۲۵
۱-۵-۲. سنتز نانولوله‌های سیلیکون کارباید	۲۵
۲-۵-۲. ساختار نانولوله‌های سیلیکون کارباید	۲۷
فصل سوم: نظریه تابعی چگالی.....	۳۱
۱-۳. مقدمه	۳۲
۲-۳. نظریه تابعی چگالی	۳۳
۱-۲-۳. سیستم‌های بس ذره‌ای	۳۳

۳۴ حل معادله شرودینگر
۳۴ تقریب بورن - اوپنهایمر
۳۶ تقریب الکترون مستقل
۳۷ قضایای هوهنبرگ - کوهن
۳۸ رهیافت کوهن - شم
۴۰ تقریب‌های تابعی تبادلی - همبستگی
۴۰ روش نیمه تجربی
۴۱ روش‌های نظری
۴۳ حل معادلات تک ذره‌ای کوهن - شم
۴۴ کد SIESTA
۴۴ شبه پتانسیل
۴۶ مجموعه پایه
۴۷ تعداد پایه‌ها
۴۸ انتگرال‌گیری در منطقه بریلوئن
۴۹ اهمیت انتگرال‌گیری در ناحیه بریلوئن
۵۱ ناحیه کاهش ناپذیر بریلوئن
۵۲ سلول بندی (مش بندی) مناسب
۵۳ نقاط ویژه K
۵۵ فصل چهارم: بررسی پایداری و خواص الکترونی نانولوله‌های دوجداره SiC
۵۶ مقدمه
۵۷ بهینه‌سازی و محدودیت‌ها
۵۷ بهینه‌سازی و تعیین پارامتر ورودی انرژی قطع

۶۰	۲-۲-۴. بهینه سازی و تعیین تعداد نقاط K در فضای وارون
۶۲	۳-۲-۴. بهینه مجموعه پایه‌ها
۶۲	۴-۲-۴. بهینه‌ی پارامترهای ساختاری شبکه
۶۲	۱-۴-۲-۴. ثابت شبکه
۶۵	۲-۴-۲-۴. طول پیوند
۶۷	۳-۴. بررسی پایداری نانولوله‌های دوجداره خالص (آرمچیر - زیگزگ) SiC
۶۸	۱-۳-۴. پایداری نانولوله‌های دوجداره خالص دسته‌صندلی سیلیکون کارباید
۷۲	۲-۳-۴. پایداری نانولوله‌های دوجداره خالص زیگزگ SiC
۷۵	۴-۴. خواص الکترونی نانولوله‌های دوجداره (زیگزگ و آرمچیر) خالص SiC
۷۵	۱-۴-۴. بررسی ساختار نواری
۸۵	۲-۴-۴. محاسبه چگالی حالت‌های کلی (DOS) و جزئی (PDOS)
۹۱	۵-۴. بررسی خواص ساختاری و الکترونی نانولوله‌های SiC آرایش یافته با اتم بورون (B).....
۹۲	۱-۵-۴. محاسبات نانولوله‌های دو جداره آرمچیر SiC آرایش یافته با اتم بورون (B).....
۹۵	۲-۵-۴. محاسبات نانولوله‌های دو جداره زیگزگ SiC آرایش یافته با اتم بورون (B).....
۹۸	۳-۵-۴. بررسی خواص الکترونی نانولوله‌های دوجداره آرمچیر SiC آرایش یافته.....
۹۸	۴-۵-۴. بررسی چگالی حالات نانولوله‌های دوجداره آرمچیر SiC آرایش یافته.....
۱۰۳	۶-۴. بررسی خواص ساختاری و الکترونی نانولوله‌های SiC کپسوله شده با اتم بورون (B).....
۱۰۴	۱-۶-۴. محاسبات نانولوله‌های SiC کپسوله شده با اتم بورون (B).....
۱۰۵	۲-۶-۴. انرژی پیوندی و خواص الکترونی نانولوله‌های SiC کپسوله شده با اتم بورون (B).....
۱۰۸	نتیجه گیری
۱۱۰	پیشنهادات برای آینده
۱۱۱	منابع

فهرست شکل ها

فصل اول

- شکل ۱-۱: الف) SiC تک کریستال. ب) بلورهای SiC ۲
- شکل ۱-۲: نمایشی از سطح مقطع پلی تایپ 6H-siC ۴
- شکل ۱-۳: سمت راست نانولوله‌های و سمت چپ میکرونولوله‌های SiC ۸
- شکل ۱-۴: ساختارهای بهینه شده تک جداره نوع ۱ ۹
- شکل ۱-۵: نمای مقطعی از نانولوله‌های دوجداره بهینه شده ۱۱
- شکل ۱-۶: ساختارهای نواری نانولوله‌های تک جداره ۱۱
- شکل ۱-۷: الف) تغییرات انرژی کششی بر حسب قطر نانولوله های InN ب) تغییرات گاف نواری بر حسب قطر نانولوله‌های InN و مقایسه با نانولوله‌های کربنی ۱۳
- شکل ۱-۸: چگالی حالات نانولوله‌های تک جداره و دوجداره‌ی دسته‌ی صندلی وزیگراگ ZnO ۱۴
- شکل ۱-۹: تغییرات گاف نواری بر حسب تعداد اتم‌های نانولوله‌های نوع ۱ دوجداره SiC ۱۶

فصل دوم

- شکل ۲-۱: تصویر الف) ایجیما ، ب) اسمالی ، ج) فاینمن ۲۰
- شکل ۲-۲: طبقه‌بندی نانومواد ۲۱
- شکل ۲-۳: نمایشی از نانولوله‌های تک جداره و چند جداره ۲۲
- شکل ۲-۴: تصویر شماتیک بردارهای تولیدکننده انواع نانولوله در یاخته واحد نانولوله (۴،۸) ۲۳
- شکل ۲-۵: انواع نانولوله بر اساس جهت لوله شدن صفحه پایه، نمای بیرونی و درونی، مولفه کایرال و زاویه کایرال آنها ۲۴
- شکل ۲-۶: نمایشی از سه آرایش کربن و سیلیکون در نانوساختارهای SiC ۲۸
- شکل ۲-۷: ساختار نانولوله SiC تک جداره دسته صندلی (۴،۴) با سه آرایش متفاوت ۲۹

فصل سوم

شکل ۳-۱: الف) شبه تابع موج و تابع موج تمام الکترونی (ب) شبه پتانسیل و پتانسیل حقیقی برای $l=3$ ۴۵

شکل ۳-۲: الف) نمایی از مش‌بندی در ناحیه اول بریلوئن، الف) با در نظر گرفتن مبدا Γ و ب) بدون در نظر گرفتن مبدا Γ ۵۳

فصل چهارم

شکل ۴-۱: نمودار انرژی قطع برحسب انرژی کل الف: نانولوله آرمیچر (۴،۴) ب) نانولوله زیگزاگ (۱۳،۰) ۵۹

شکل ۴-۲: نمودار انرژی قطع برحسب انرژی کل نانولوله دوجداره الف) آرمیچر (۸،۸) @ (۴،۴) ب) زیگزاگ (۱۳،۰) @ (۵،۰) ۵۹

شکل ۴-۳: بهینه نقاط K در فضای وارون الف) نانو لوله خالص (۴،۴) ب) نانولوله خالص (۱۳،۰) ۶۰
شکل ۴-۴: بهینه نقاط K در هر راستا در فضای وارون برای نانولوله‌های خالص دوجداره الف) دسته صندلی (۸،۸) @ (۴،۴) و ب) زیگزاگ (۱۳،۰) @ (۵،۰) ۶۱

شکل ۴-۵: نمودار تغییرات ثابت شبکه در راستای محوری بر حسب قطر لوله خارجی در نانولوله‌های دوجداره خالص سیلیکون کارباید الف) دسته‌صندلی ب) زیگزاگ ۶۵

شکل ۴-۶: سلول واحد الف) نانولوله دسته‌صندلی (۹،۹) ب) نانولوله زیگزاگ (۱۲،۰) ۶۵

شکل ۴-۷: روند تغییر طول پیوند Si با C های همسایه‌اش بر حسب قطر در نانولوله‌های خالص الف) دسته‌صندلی ب) زیگزاگ ۶۷

شکل ۴-۸: نمای مقطعی از ساختارهای پایدار و ناپایدار دسته صندلی دوجداره SiC ۶۹

شکل ۴-۹: تغییرات انرژی پیوندی با تعداد اتمهای نانولوله‌های پایدار دوجداره دسته‌صندلی ۷۲

شکل ۴-۱۰: نمای مقطعی از ساختارهای پایدار و ناپایدار دو جداره زیگزاگ SiC ۷۲

شکل ۴-۱۱: تغییرات انرژی تشکیل با فواصل درون جداری نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ SiC.....۷۴

شکل ۴-۱۲: ساختار نواری نانولوله‌های خالص تک جداره دسته‌صندلی SiC.....۷۶

شکل ۴-۱۳: ساختار نواری نانولوله‌های خالص تک جداره زیگزاگ SiC.....۷۶

شکل ۴-۱۴: ساختار نواری نانولوله‌های دوجداره دسته‌صندلی خالص سیلیکون کارباید.....۷۸

شکل ۴-۱۴: ساختار نواری نانولوله‌های دوجداره دسته‌صندلی خالص SiC.....۷۸

شکل ۴-۱۵: ساختار نواری نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ خالص SiC.....۷۹

شکل ۴-۱۶: تغییرات ساختار نواری نانولوله‌ها از تک جداره به دوجداره الف) آرمچیر (۱۵،۱۵) @ (۵،۵) و ب) زیگزاگ (۱۴،۰) @ (۶،۰).....۸۳

شکل ۴-۱۷: نمودار تغییرات گاف نواری بر حسب قطر در نانولوله‌های دوجداره خالص SiC الف) دسته‌صندلی و ب) زیگزاگ.....۸۴

شکل ۴-۱۸: چگالی حالات کلی (DOS) نانولوله‌های تک جداره و دوجداره آرمچیر خالص SiC.....۸۶

شکل ۴-۱۹: چگالی حالات کلی (DOS) نانولوله‌های تک جداره و دوجداره زیگزاگ خالص SiC.....۸۷

شکل ۴-۲۰: نمودار چگالی حالت‌های کلی (DOS) نانولوله‌های دوجداره آرمچیر خالص SiC.....۸۸

شکل ۴-۲۱: نمودار چگالی حالت‌های کلی (DOS) نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ خالص SiC.....۸۹

شکل ۴-۲۲: نمودار چگالی حالت‌های جزئی اتم‌های Si و C در نانولوله‌های خالص الف: دسته‌صندلی ب: زیگزاگ.....۹۰

شکل ۴-۲۳: ساختارهای دوجداره آرمچیر بهینه شده آرایش یافته با در لوله داخلی و خارجی.....۹۳

شکل ۴-۲۴: طول پیوند تعادلی بین اتم‌های B و Si در ساختارهای دوجداره دسته‌صندلی آرایش یافته پس از واهلش.....۹۵

شکل ۴-۲۵: ساختارهای دوجداره زیگزاگ بهینه شده آرایش یافته در لوله داخلی و خارجی.....۹۳

شکل ۴-۲۶: طول پیوند تعادلی بین اتم‌های B و Si در ساختارهای زیگزاگ دوجداره پایدار آرایش یافته با اتم بورون ، پس از واهلش.....۹۸

- شکل ۴-۲۷: ساختار نواری نانولوله‌های دسته‌صندلی خالص و آرایش یافته الف) (۸،۸) @ (۴،۴) ب) (۹،۹) @ (۵،۵) ۹۹
- شکل ۴-۲۸: نمودار چگالی حالت‌های اتم‌های Si و C و B در نانولوله‌های دوجداره دسته‌صندلی آرایش یافته الف) (لوله داخلی ب) لوله خارجی ۱۰۱
- شکل ۴-۲۹: نمودار چگالی حالت‌های جزئی اتم‌های Si و C و B در نانولوله‌های دوجداره دسته‌صندلی آرایش یافته در لوله داخلی ۱۰۲
- شکل ۴-۳۰: نمودار چگالی حالت‌های جزئی اتم‌های Si و C و B در نانولوله‌های دوجداره دسته‌صندلی آرایش یافته در لوله خارجی ۱۰۳
- شکل ۴-۳۱: نانولوله‌های پایدار کپسوله شده پس از واهلش الف) دسته‌صندلی ب) زیگزاگ ۱۰۴
- شکل ۴-۳۲: تغییرات ساختار نواری نانولوله‌های دوجداره SiC از خالص به کپسوله شده الف) دسته‌صندلی و ب) زیگزاگ ۱۰۷

فهرست جداول

فصل اول

- جدول ۱-۱: ساختار کریستالی و نحوه چین لایه‌ها در برخی انواع SiC ۴
- جدول ۲-۱: مقایسه پارامترهای فیزیکی برخی پلی تایپ‌های SiC با نیمرساناها در دمای اتاق ۶
- جدول ۳-۱: پارامترهای محاسباتی نانولوله‌های دوجداره سیلیکون کارباید دسته‌صندلی ۱۰
- جدول ۴-۱: فواصل درون‌جداری و انرژیهای پیوندی انواع نانولوله‌های دوجداره SiC دسته‌صندلی ۱۵
- جدول ۵-۱: گاف نواری نانولوله‌های دوجداره SiC دسته‌صندلی نوع ۱ و ۲ و ۳ ۱۶

فصل دوم

- جدول ۱-۲: انرژی پیوندی اتم‌ها برای نانولوله‌های دسته‌صندلی SiC ۳۰

فصل چهارم

- جدول ۱-۴: انرژی کل بر حسب انرژی قطع برای نانولوله خالص تک‌جداره دسته‌صندلی (۴-۴) و زیگزاگ (۰-۱۳) ۵۸
- جدول ۲-۴: انرژی کل بر حسب انرژی قطع برای نانولوله دو‌جداره خالص آرمیچر (۸،۸) @ (۴،۴) و زیگزاگ (۰،۱۳) @ (۵،۰) ۵۹
- جدول ۳-۴: انرژی کل بر حسب تعداد نقاط K برای دو نانولوله خالص تک‌جداره (۴-۴) و (۰-۱۳) ۶۱
- جدول ۴-۴: انرژی کل محاسبه شده بر حسب نقاط K برای دو نانولوله خالص دو‌جداره الف) آرمچیر (۸،۸) @ (۴،۴) و ب) زیگزاگ (۰،۱۳) @ (۵،۰) ۶۱
- جدول ۵-۴: پارامترهای ورودی محاسبات ساختاری و الکترونی ۶۳
- جدول ۶-۴: پارامتر ثابت شبکه در راستای محور C نانولوله و میانگین قطر لوله داخلی و خارجی و تعداد اتمهای نانولوله‌های خالص دو‌جداره دسته‌صندلی و زیگزاگ بر حسب آنگسترم ۶۴

- جدول ۴-۷: طول پیوند بین Si و C در نانولوله‌های خالص SiC برحسب A° ۶۶
- جدول ۴-۸: تعداد اتم‌ها، فواصل درون‌جداری، انرژی پیوندی و انرژی تشکیل نانولوله‌های دوجداره خالص دسته‌صندلی ۷۰
- جدول ۴-۹: تنوع انرژی‌های پیوندی و تشکیل، با توجه به تعداد اتم‌ها و فاصله درون‌جداری نانولوله‌های دوجداره خالص زیگزاگ ۷۳
- جدول ۴-۱۰: گاف نواری و موقعیت تراز فرمی نانولوله‌های تک‌جداره خالص SiC نسبت به نوارهای انرژی ۷۷
- جدول ۴-۱۱: گاف نواری محاسبه شده نانولوله‌های دوجداره خالص آرمچیر SiC و موقعیت تراز فرمی آنها نسبت به نوارهای انرژی ۸۱
- جدول ۴-۱۲: گاف نواری محاسبه شده نانولوله‌های دوجداره خالص زیگزاگ SiC و موقعیت تراز فرمی آنها نسبت به نوارهای انرژی ۸۲
- جدول ۴-۱۳: پارامترهای ورودی محاسبات ساختاری و الکترونی ۹۲
- جدول ۴-۱۴: پارامترهای محاسباتی نانولوله‌های دوجداره آرمچیر آرایش یافته ۹۴
- جدول ۴-۱۵: پارامترهای محاسباتی نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ آرایش یافته ۹۷
- جدول ۴-۱۶: گاف نواری و موقعیت تراز فرمی نانولوله‌های دوجداره آرمچیر آرایش یافته SiC ۱۰۰
- جدول ۴-۱۷: ثابت شبکه، فواصل درون‌جداری و طول پیوند نانولوله‌های کپسوله شده SiC ۱۰۴
- جدول ۴-۱۸: انرژی پیوندی، گاف نواری و موقعیت تراز فرمی نانولوله‌های دوجداره پایدار SiC کپسوله شده با اتم بورون ۱۰۶

فصل اول

مروری بر سیلیکون کارباید (SiC)،

نانوساختارها، خواص و کاربرد آنها

۱-۱. مقدمه

سیلیکون کارباید یک ترکیب دوتایی است که به گروه نیمرساناها^۱ تعلق دارد و به عنوان یک نیمرسانایی با گاف نواری عریضی شناخته می‌شود. این ماده شامل عناصر گروه IV سیلیکون Si و کربن C با فرمول شیمیایی SiC می‌باشد که در یک بلور با هم پیوند داده‌اند. این ماده اولین بار در سال ۱۸۹۳ به عنوان بخشی کوچک از شهاب سنگی واقع در آریزونا توسط دکتر فردیناند هنری مويسان^۲ کشف شده و در سال ۱۹۰۵ به عنوان سیلیکون کارباید نام‌گذاری گردید [۱]. مطابق شکل (۱-۱) سیلیکون کارباید، یک ماده کریستالی است که در حالت خالص بی رنگ است اما بسته به میزان ناخالصی آهن، از زرد تا سیاه تغییر رنگ می‌دهد [۲]. واحد ساختاری بنیادین SiC یک تتراهدرال^۳ اولیه با پیوند کووالانسی^۴ SiC₄ یا CSi₄ می‌باشد. چهار پیوند که مستقیماً به اتم‌های مجاور چسبیده، ماهیت تقریباً خالص کووالانسی دارند و از اختلاف موجود در الکترونگاتیوی بین اتم‌های سیلیکون و کربن، می‌توان یک مشارکت یونی تقریباً ۱۲ درصدی را تخمین زد [۳].



ب



الف

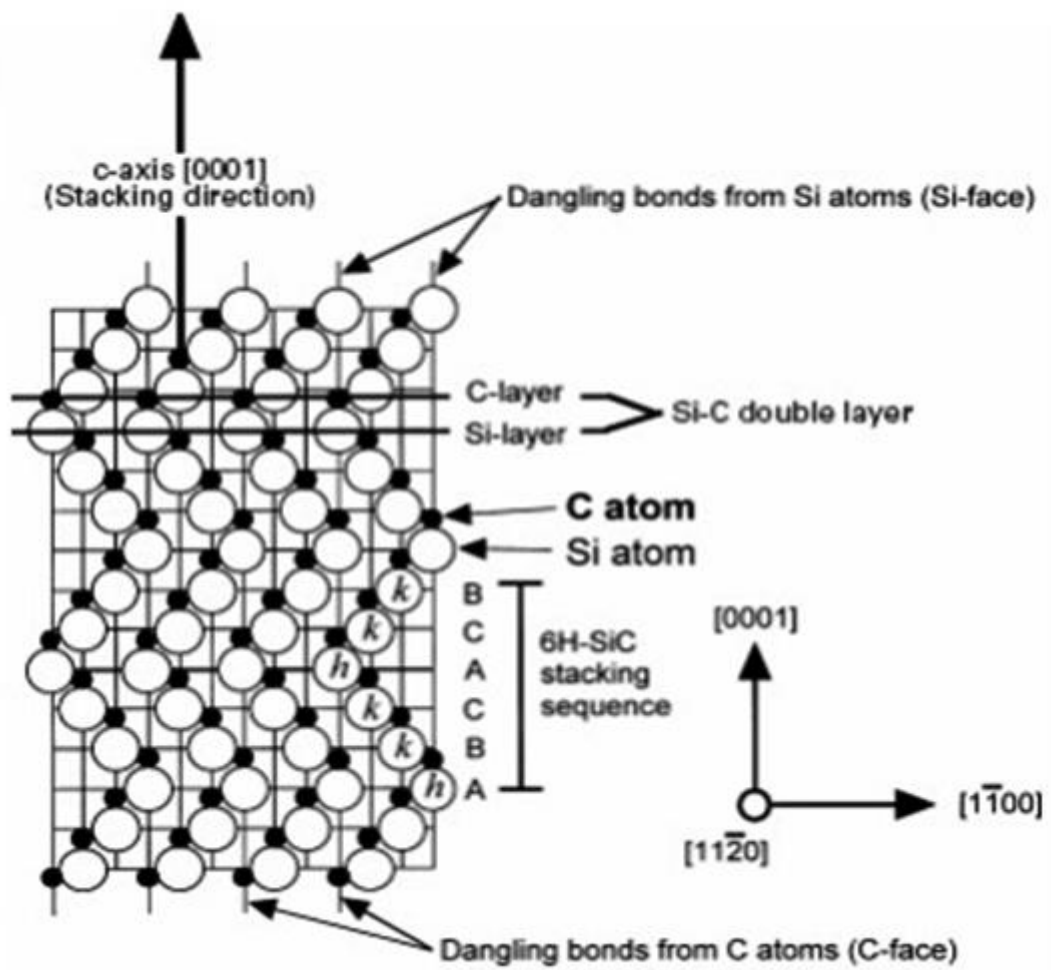
شکل (۱-۱: الف) SiC تک کریستال. (ب) بلورهای SiC.

1. Semiconductors
2. Ferdinand Henri Moissan
3. Tetrahedral
4. Covalent

۱-۲. ساختارهای سیلیکون کارباید

سیلیکون کارباید ساختارهای بلوری متنوعی دارد که به آنها پلی تایپ ها^۱ گفته می شود. پلی تایپ ها گروهی خاص از مواد هستند که آرایش شیمیایی مشابهی دارند اما دنباله‌ی بسته بندی آنها در راستای مسیر بسته بندی که به آن محور C می گویند تغییر می کند [۴]. با توجه به نوع قرارگیری لایه های Si-C روی یکدیگر در راستای C، سه نوع ساختار بلوری با نام ساختار مکعبی، شش ضلعی و لوزی ایجاد می شود. این ساختارها با علائم خاصی توصیف می شوند که شامل عددی که نشانگر تعداد لایه های دوتایی از اتم های Si و C در سلول واحد (تکرار شونده در راستای محور C) به همراه یک علامت جهت تشخیص نوع شبکه براوه^۲ (C : مکعبی^۳ ، H : هگزاگونال^۴ و R : رمبوهدرال^۵) می باشد. ساختار بلور مکعبی SiC که تحت عنوان β -SiC شناخته می شود، تنها یک پلی تایپ بنام 3C-SiC دارد. ساختارهای بلور شش ضلعی (هگزاگونال) و لوزی (رمبوهدرال) مجموعاً به عنوان α -SiC شناخته می شوند که بیش از ۲۰۰ نوع پلی تایپ دارند [۵] مانند پلی تایپ های 2H-SiC 6H-SiC ، ، 15R-SiC و ... که شکل (۱-۲) طرح شماتیکی از ساختار 6H-SiC را نشان می دهد. دنباله دسته بندی هر پلی تایپ را با استفاده از روش پیشنهادی جاگود زینسکی^۶ [۶] و با استفاده از علامت ABC شناخته می شود که A و B و C هر کدام به یک صفحه از لایه های SiC اختصاص دارد، هر چند ممکن است بی نهایت بسته بندی احتمالی وجود داشته باشد اما می توان ساختار بلندترین پلی تایپ ها را به صورت دنباله هایی از یک یا چند واحد دوره های کوچکتر در نظر گرفت، که به عنوان مثال در جدول (۱-۱) نمونه هایی از رایج ترین پلی تایپ های آن گردآوری شده است. سیلیکون کارباید یکی از ترکیبات کمیابی است که پلی تایپ های زیاد و پایداری دارد، اما علی رغم سالها تحقیق، توضیح کاملاً شفافی در پی پیدایش منشا تشکیل بسیاری از پلی تایپ های SiC وجود ندارد.

1. Polytype
2. Bravais lattice
3. cubic
4. Hexagonal
5. Rambohedral
6. Jagodzisky



شکل ۱-۲: نمایی از سطح مقطع پلی تایپ 6H-sic

جدول ۱-۱: ساختار کریستالی و نحوه چین لایه‌ها در برخی انواع sic [۸]

نحوه چین لایه ها	سیستم نمایشی	نوع ساختار
ABCABC.....	$(\beta)3c - sic$	مکعبی
ABAB.....	$(\alpha)2H - sic$	شش گوش
ABACABAC.....	$(\alpha)4H - sic$	شش گوش
ABCACBABCACB.....	$(\alpha)6H - sic$	شش گوش

آلفا سیلیکون کارباید (α -SiC) رایج ترین شکلی است که به آن مواجه هستیم. این فاز در دمای بالاتر از ۱۷۰۰ درجه سلسیوس شکل می‌گیرد و یک ساختار بلوری شش ضلعی شبیه به ورتسایت دارد. فاز بتا سیلیکون کارباید β -SiC ساختاری بلوری خمیده شبیه به الماس (زینک بلند) دارد که در دماهای پایین تر از فاز آلفا شکل می‌گیرد و استفاده کاربردی کمتری دارد. نادرترین پلی تایپ ها رمبوهدرال ها (لوزی) می‌باشند و تنها پلی تایپ 2H-SiC ساختار بلوری خالص دارد و رایج ترین نوع استفاده شده آن در دستگاه های الکترونیکی 3c-SiC و 4 H-SiC و 6H-SiC می‌باشند [۷].

۱-۳. برخی خواص و کاربردهای سیلیکون کارباید

سیلیکون کارباید خام یکی از سخت ترین مواد مناسب برای دستگاه های الکترونیکی می‌باشد که به دلیل گاف نواری عریض، رسانایی حرارتی بالا، سختی مکانیکی و نیز اینرسی در برابر محیطهای خوردنده، توانایی کار در دماهای بالا و محیطهای سخت و خطرناک را به این ماده می‌دهد [۹]. رشد کیفیت بلور SiC خام امکان توسعه و ارتقاء مبدل های خورشیدی مبتنی بر SiC، موتور های صنعتی، یکسوکننده ها و دستگاه های بی سیم را میسر ساخته است [۱۰]. همچنین دمای بالای تصفیه سازی SiC (تقریباً 2700°C) این ماده را برای تحمل حرارت در کوره ها مناسب می‌سازد به طوریکه سیلیکون کارباید در هیچ فشار مشخص شده ای ذوب نمی‌شود و این ماده از لحاظ شیمیایی هم بی اثر است. هم اکنون بیشتر توجه به استفاده از آن به عنوان یک نیمرسانا در صنایع الکترونیک معطوف شده است زیرا هدایت گرمایی بالا و استحکام شکست در میدان الکتریکی آن را به گزینه مطمئن نسبت به Si تبدیل می‌کند [۷]. به دلیل سختی بالای این ماده، از آن در صنعت ماشین سازی مثل ساینده های سنگ، تراشکاری و برش استفاده می‌شود [۱۱]. مقاومت در برابر خوردگی توسط اکثر اسیدها و نیز افزایش استحکام آن در درجه حرارت های بالا و نیز ضرب انبساط حرارتی پایین، آن را جزء مواد مورد استفاده در توربین های گازی مطرح می‌سازد [۱۲]. اولین کاربرد الکتریکی SiC در

1. Zinc blende

دیویدهای نوری درون سیستم های برقی بود [۱۳]. در سال ۱۹۰۷ هنری راند^۱ اولین LED را با اعمال ولتاژ به بلور SiC تولید کرد [۱۴]. از کامپوزیت کربن-کربن تصفیه شده با سیلیکون برای دیسک های ترمز سرامیکی با عملکرد بالا استفاده می شود چرا که می تواند دماهای زیادی را تحمل کند. سیلیکون در کامپوزیت کربن-کربن با گرافیت واکنش می دهد تا به سیلیکون کارباید تقویت شده با فیبر کربن تبدیل شود که از این صفحات در برخی ابرماشینهای کارسخت استفاده می شود. سیلیکون کارباید یک نیم رساناست که می تواند از نوع n به وسیله نیتروژن و فسفر و از نوع p به وسیله آلومینیم، بور، گالیوم یا برلیوم تقویت شود، رسانش فلزی از طریق آلیاژ^۲ با بورون و آلومینیم یا نیتروژن حاصل می شود و خاصیت ابررسانایی SiC در 3C - SiC توسط B و AL و در 6 - SiC توسط B در دمای ۱۰۵ درجه کلوین حاصل شده است، نواحی سیلیکون مهمتر از نواحی کربن برای خاصیت ابررسانایی در سیلیکون کارباید هستند، در حالیکه بور جایگزین کربن می شود، AL نیز جایگزین سیلیکون می شود [۱۵]. برخی ویژگی ها و مشخصه های ساختاری و الکتریکی سه نوع پلی تایپ SiC با نیم رساناهای قدیمی مثل سیلیکون و گالیوم آرسناید^۳ در جدول ۱-۲ جمع آوری شده است [۷].

جدول ۱-۲: مقایسه پارامترهای فیزیکی برخی پلی تایپ های SiC با نیمه رساناها در دمای اتاق

خواص	si	GaAs	3c-sic	4H-sic	6H-sic
گاف نواری (eV)	۱/۱	۱/۴۲	۲/۳	۳/۲	۳
$(k^{-1} * 10^{-6})$ ضریب انبساط حرارتی	۲/۳۵	۵/۹	۴/۷	---	---
چگالی (gr/cm^3)	۲/۳	۵/۳۱	۳/۲۱	۳/۲۱	۳/۲۱
نقطه ذوب ($^{\circ}C$)	۱۴۱۵	۱۲۳۸	۳۸۳۰	$2500 <$	۲۵۰۰
استحکام (Gpa)	۷	۲	۲۱	۱۸	۱۸
هدایت گرمایی ($wcm^{-1}k^{-1}$)	۱/۵	۰/۵	۳-۵	۳-۵	۳-۵

1. Henry Round
2. Doping
3. Gallium Arsenide

۱-۴. نانو ساختارهای سیلیکون کارباید

در دهه های اخیر صنایع تولیدی و پژوهش های علمی با ورود به عرصه فناوری نانو به سمت نانو ساختار های مواد و به دنبال آن کوچک سازی قطعات الکترونیکی سوق پیدا کرده است که در این میان SiC نیز از این قاعده مستثنی نبوده است چرا که خواص نانومواد، به طور شگفت انگیزی با افزایش سطح به حجم، متفاوت از خواص حالت کپه ای^۱ می شود [۱۶]. ویژگی های منحصر بفرد SiC خام به همراه ویژگی های ناشی از اثرات اندازه کوانتومی آن در نانو ساختارهای سیلیکون کارباید مثل نانولوله ها نیز بازتاب شده است و حتی در مواردی به دلیل ماهیت تک بعدی آن ها، ویژگی های الکتریکی، بهتر از حالت خام یا فیلم نازک^۲ می شود [۱۷]. نانو ساختارهای SiC شامل نانولوله ها [۱۸]، نانوسیمها [۱۹]، نانو میله ها [۲۰]، نانوکره های تو خالی [۲۱] و نانوفنرها [۲۲] می باشند که به دلیل انرژی پیوندی بزرگ و گاف نواری عریض، به عنوان عناصر جدید در علم نانو، پتانسیل کاربرد در علوم زیستی، سنسورها و الکترونیک جدید و اپتیک و الکترومکانیک^۳ را دارند [۲۳]، به عنوان نمونه انتشار فتولومینسانس^۴ قابل رؤیت به کمک نانوسوزن های SiC توسط گروه ژانگ و همکارانش گزارش شده است [۲۴]. یکی از شکل های نانو ساختاری SiC، نانولوله های این ماده می باشد (شکل ۱-۳) که از دلایل توجه به این فرم ساختاری، ویژگی های ناشی از فضای خالی آنها، از قبیل انعطاف بیشتر در حضور آلاینش، امکان تزریق مولکول^۵ در این فضا، کاربرد در بیوسنسورها^۶ و نیز امکان ذخیره سازی بهتر هیدروژن از نظر تئوری [۲۵] توسط آنهاست. به دلیل خواص شیمیایی و فیزیکی جالب نانولوله های SiC در صنایع نور و الکترونیک، تلاش های تحقیقاتی و مطالعات نظری و محاسباتی زیادی روی نانولوله های تک جداره و دوجداره سیلیکون کارباید صورت گرفته است. روش های متنوع سنتز نانولوله ها در فصل بعدی گزارش شده است و از آنجا که هدف ما در این پایان نامه بررسی پایداری و خواص

1 Bulk

2 Thin film

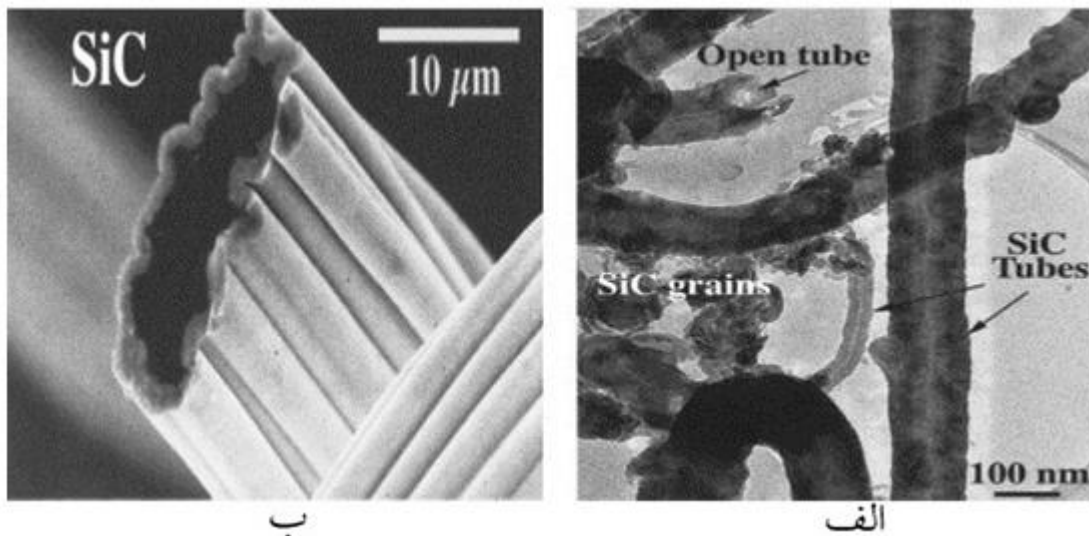
3 Electromechanic

4 Photo- luminescence

5 Molecule injection

6 Biosensor

الکترونی نانولوله های دوجداره SiC می باشد، در ادامه فصل به بررسی تعدادی از مطالعات نظری صورت گرفته در این حوزه پرداخته می شود.



شکل ۱-۳: سمت راست نانولوله های SiC و سمت چپ میکرولوله های SiC [۲۶]

۱-۵. مروری بر خواص الکترونی و پایداری نانولوله های SiC

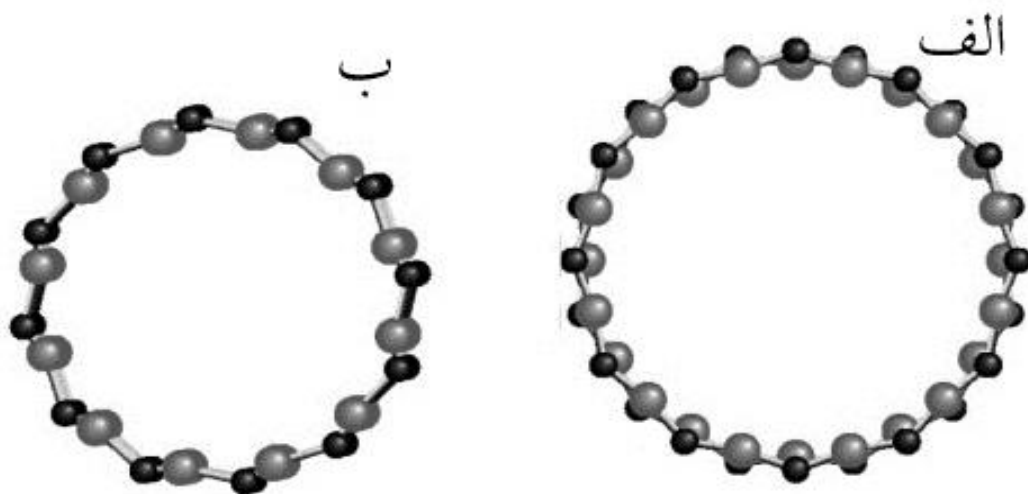
اولین سنتز موفق نانولوله های بورون- نیتريد (BN) در سال ۱۹۹۵ [۲۷] احتمال وجود دیگر ساختار های لوله ای را شدت بخشید تا اینکه برای اولین بار سان و همکارانش در سال ۲۰۰۲ نانولوله های SiC را سنتز نموده و خواص ساختاری آنها را مورد بررسی قرار دادند [۲۸].

در سال ۲۰۰۴، اولین مطالعات محاسباتی روی خواص نانولوله های SiC توسط مادهومنون^۱ و همکارانش توسط رهیافت پیوند دینامیک مولکولی^۲ صورت گرفت. آن ها نانولوله های سیلیکون کارباید تک جداره زیگزاگ و (۱۲,۰) آرمچیر (۶,۶) نوع ۱ و ۲ را مورد بررسی قرار دادند و همانگونه که در شکل ۱-۴ نشان داده شده است به دلیل اختلاف در الکترون گاتیوی اتم های Si و C، پس از بهینه سازی ساختار ها، اتم های Si به سمت داخل و اتم های C به سمت خارج کشیده شده و تشکیل دو استوانه هم مرکز را می دهند و ایجاد یک سطح موج دار برای نانولوله می کنند و اختلاف بین شعاع

1 Madhu Menon

2 Binding Molecular Dynamic

های دو استوانه را شعاع خمش می‌نامند. محاسبات انرژی کل ساختارها نشان می‌دهد که در نوع ۱ نانولوله‌ی SiC (۶,۶) پایدارتر از نانولوله‌ی زیگزاگ (۱۲,۰) می‌باشد که این موضوع مغایر با نانولوله‌های بورون-نیتريد بود که در آن آرایش زیگزاگ پایدارتر از آرایش آرمچیر می‌باشد، اما در نوع ۲، نانولوله‌ی تک جداره زیگزاگ (۱۲,۰) پایدارتر از آرمچیر (۶,۶) می‌باشد که این نتیجه شبیه پایداری نانولوله‌های تک جداره بورون-نیتريد گزارش شده است [۲۹].



شکل ۱-۴: ساختارهای بهینه شده SiC تک جداره نوع ۱ (الف) زیگزاگ (۱۲,۰) و (ب) آرمچیر (۶,۶) کره‌های تیره و

روشن به ترتیب نشانگر اتم‌های کربن و سیلیکون می‌باشند [۲۹]

ادهیکاری^۱ و همکارانش با استفاده از تقریب خوشه‌ی متناهی نانولوله‌های SiC دسته‌بندی دوجداره را به کمک نظریه تابعی چگالی (DFT) و تابع تبدیلی هارتری فوک (HF) در مجموعه پایه تمام الکترونی توسط کد محاسباتی GAUSSIAN مورد بررسی قرار دادند. این گروه هر دو انتهای لوله‌ها را با اتم‌های هیدروژن اشباع نمودند تا اثر نانولوله‌های نامحدود را شبیه‌سازی نمایند [۳۰]. بعد از واهلش ساختارها، همانگونه که در جدول ۱-۳ برخی ویژگی‌های ساختاری گزارش شده است، نتایج این جدول، نشان می‌دهد که انرژی پیوندی هر اتم (E_b) از ساختارهای دوجداره مورد بررسی، نه تنها به تعداد اتم‌ها، بلکه به مزدوج نانولوله‌ی تک جداره نیز بستگی دارد و انرژی تشکیل (ΔE) زمانی بیشینه خواهد شد که فاصله درون جداره حدود ۳/۵ آنگسترم باشد.

¹ Adhikari

جدول ۱-۳: پارامترهای محاسباتی نانولوله‌های دوجداره سیلیکون کارباید دسته‌بندی [۳۰]

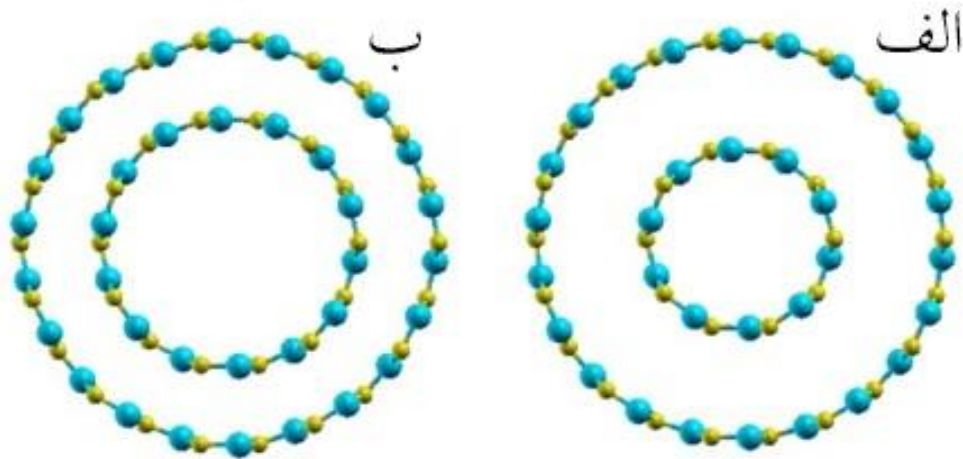
E _g (eV)	ΔE(eV)	E _b (eV)	فاصله درون جداره (Å ⁰)	تعداد اتم	نانو لوله دو جداره
1.56	1.28	5.02	2.67	312	(5,5) @ (8,8)
1.97	1.08	5.06	3.57	336	(5,5) @ (9,9)
3.27	4.46	5.04	4.26	360	(5,5) @ (10,10)
3.23	4.23	5.04	5.15	384	(5,5) @ (11,11)
3.30	-0.06	5.03	6.02	408	(5,5) @ (12,12)

مطابق جدول ۱-۳، به طور خاص نانولوله دوجداره (۹,۹)@(۵,۵) پایدارترین ساختار در این دسته‌ی مورد بررسی می‌باشد که انرژی پیوندی هر اتم آن ۵/۰۶ eV بوده و گاف نواری ۱/۹۷ eV را دارا می‌باشد و نیز با افزایش قطر لوله‌ها مقدار E_g روند افزایشی دارد اما E_b‌ها اختلاف چندانی ندارند.

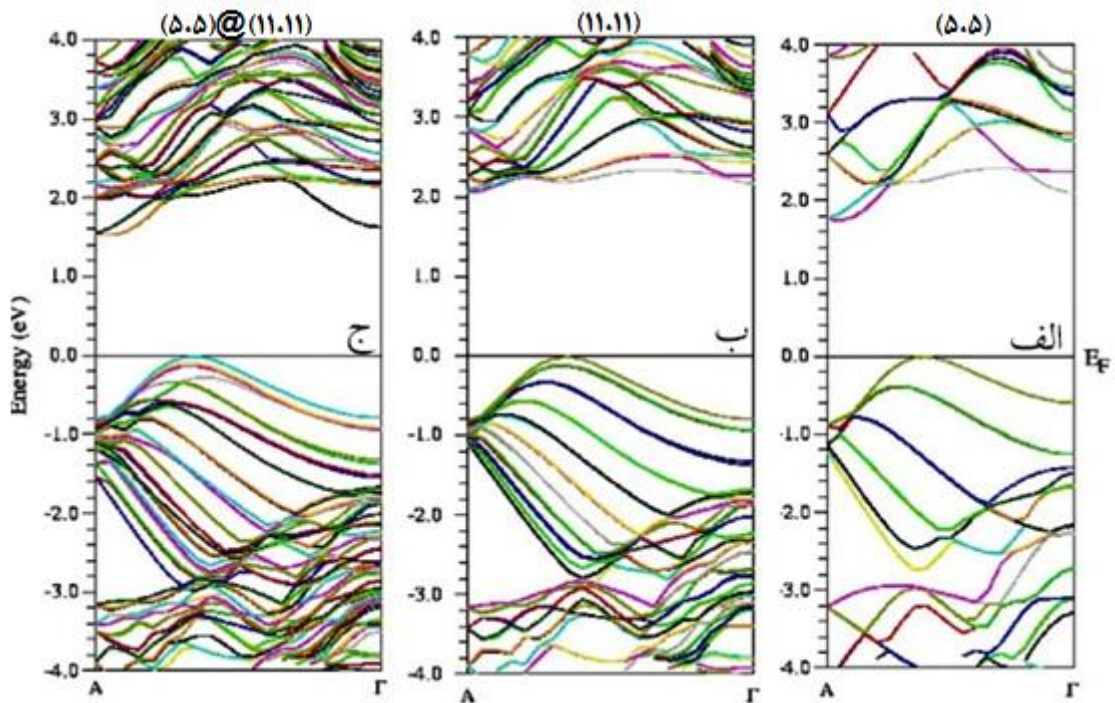
رادچیگل^۱ و همکارانش در سال ۲۰۰۸ دسته نانولوله‌های آرمچیر (۶,۶) و زیگزگ (۸,۰) نوع یک را به لحاظ ساختاری و الکترونی توسط رهیافت DFT بر اساس پایه‌های امواج تخت^۲ با تقریب چگالی موضعی LDA در کد محاسباتی WIEN2K مورد مطالعه قرار دادند به طوری‌که هر لوله در یک بسته‌ی شش‌تایی با لوله مجاورش ارتباط داشت. نتایج این گروه حاکی از آن است که پایداری نانولوله‌ی SiC تک جداره در یک بسته بیشتر از پایداری در حالت انفرادی می‌باشد. ساختار نواری به دست آمده نشان می‌دهد که نانولوله‌ی (۸,۰) یک نیم‌رسانای نوع مستقیم و نانولوله‌ی (۶,۶) یک نیم‌رسانای غیر مستقیم می‌باشد و گاف نواری هر یک به ترتیب ۰/۹۵ eV و ۱/۷۸ eV محاسبه شده است [۳۱]. در تحقیق دیگری توسط همین گروه در سال ۲۰۰۹ نانولوله‌های (۱۱,۱۱)@(n,n) (۸-۵) (n = نوع ۱ مورد بررسی قرار گرفت که ساختارهای بهینه شده پس از واهلش، برای دو حالت n=

1 Radd Chegel
2 Plane- Wave basis

و $n=7$ در شکل ۱-۵ و نیز ساختار نواری نانولوله‌های تک جداره (۵,۵) و (۱۱,۱۱) و دوجداره (۱۱,۱۱)@ (۵,۵) در شکل ۱-۶ نشان داده شده است [۳۲].



شکل ۱-۵: نمای مقطعی از نانولوله‌های دوجداره بهینه شده الف) (۱۱,۱۱)@ (۵,۵) ب) (۱۱,۱۱)@ (۷,۷) [۳۲].



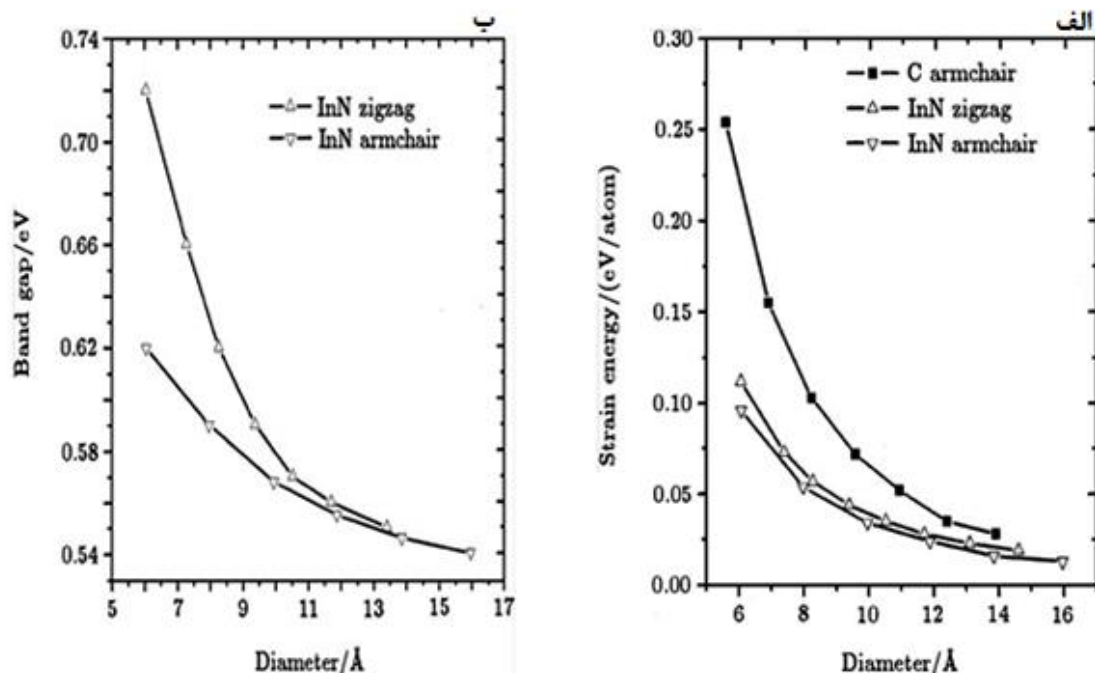
شکل ۱-۶: ساختارهای نواری نانولوله‌های تک جداره الف) (۵,۵) ب) (۱۱,۱۱) و ج) (۱۱,۱۱)@ (۵,۵) [۳۲].

نتایج این پژوهش نشان می‌دهد که طول پیوند Si-C پس از بهینه سازی، حدود ۱/۷۹ آنگستروم می‌باشد و نیز با محاسبه انرژی تشکیل نانولوله ها (ΔE) مشخص شد که لوله داخلی (۶,۶) ایده آل ترین نانولوله برای نانولوله خارجی (۱۱,۱۱) به لحاظ پایداری می‌باشد به طوریکه (ΔE) آن حدوداً ۰/۰۱- الکترون ولت به ازای هر اتم به دست آمده است و فاصله درون جدایی آن ۴/۳ آنگستروم محاسبه شده است. محاسبات ساختاری این دسته از نانولوله ها نشان داد که تمام SWSiCNT های دسته‌صندلی، نیمرساناهایی با گاف غیر مستقیم بوده و گاف محاسبه شده برای نانولوله‌های (۵,۵) و (۶,۶) و (۱۱,۱۱) به ترتیب برابر با ۱/۷۵ و ۱/۸۷ و ۲/۰۶ eV بدست آمده است، که نشان می‌دهد با افزایش قطر نانولوله‌ها، مقدار گاف انرژی نیز افزایش یافته است، اما با ترکیب لوله های تک جداره و تشکیل نانولوله‌های دوجداره، مقدار گاف نواری، کاهش یافته است به طوریکه برای حالت دوجداره (۱۱,۱۱) @ (۵,۵) و (۱۱,۱۱) @ (۷,۷) به ترتیب ۱/۵۵ eV و ۱/۷۹ eV محاسبه شده است.

چون لی جان^۱ در سال ۲۰۰۶ پایداری و خواص الکترونی نانولوله‌های تک جداره ایندیم- نیتريد (InN) را بر مبنای تئوری تابعی چگالی (DFT) و با استفاده از روش امواج تخت (VASP) با تقریب GGA و تابع تبدالی- همبستگی (PW91)^۲ مورد مطالعه قرار داد.

نتایج کار او همانگونه که در شکل ۱-۷ قسمت الف آمده است نشان می‌دهد که انرژی های کششی هر اتم هنگام لوله کردن صفحات گرافینی جهت شکل‌گیری نانولوله ها، با افزایش قطر لوله‌ها کاهش یافته و تفاوت در مقدار آنها در مقایسه با نانولوله‌های کربنی خیلی کوچک است که این موضوع موافق با گزارش های قبلی روی نانولوله‌های کربنی می‌باشد [۳۳] و نیز نانولوله‌های ایندیم- نیتريد دسته‌صندلی ، نیمرساناهایی با گاف غیرمستقیم‌اند درحالیکه نوع زیگزاگ آنها دارای ساختار نواری مستقیم می‌باشند و همانگونه که در شکل ۱-۷ قسمت ب مشاهده می‌شود، با افزایش قطر لوله‌ها ، گاف نواری کاهش می‌یابد که مطابق با گزارش‌های مشابه با نانولوله‌های SiC و GaN می‌باشد [۳۴].

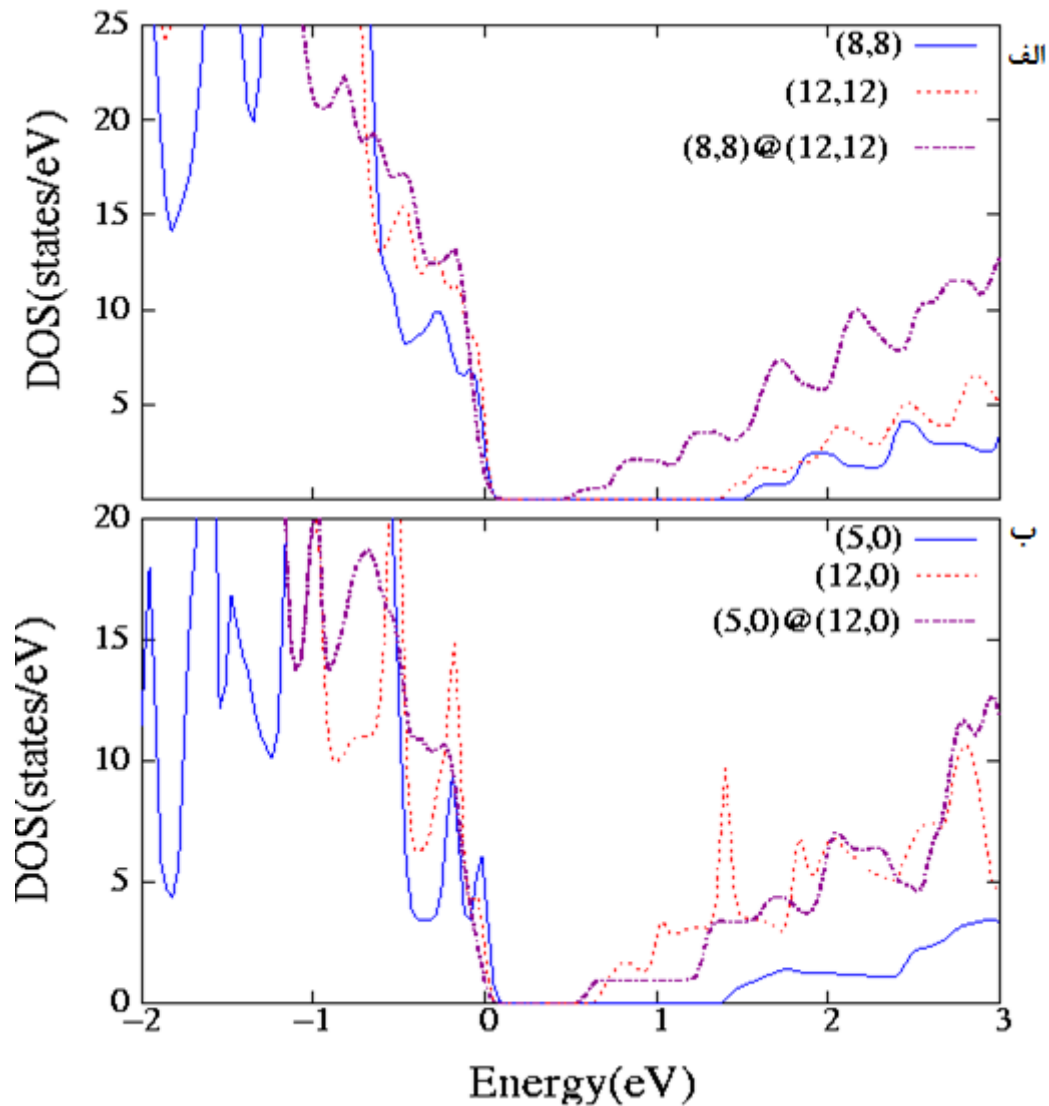
1 Chen Li-Juan
2 Perdew- Wang



شکل ۱-۷: الف) تغییرات انرژی کششی بر حسب قطر نانولوله‌های InN ب) تغییرات گاف نواری بر حسب قطر نانو لوله‌های InN و مقایسه با نانولوله‌های کربنی. [۳۴]

در سال ۲۰۱۲ نانولوله‌های دوجداره دسته‌بندی و زیگزاگ اکسید روی^۱ (ZnO) توسط الهی^۲ و گروه کاری او، بر مبنای رهیافت DFT با تقریب GGA در کد محاسباتی WIEN2K مورد مطالعه قرار گرفته است [۳۵]. نتایج این پژوهش همانگونه که در شکل ۱-۸ برای نانولوله دوجداره دسته‌بندی (۱۲,۱۲)@ (۸,۸) و (۱۲,۰)@ (۵,۰) اکسید روی آمده است، نشان می‌دهد که تک‌تک نانو لوله‌های داخلی و خارجی، نیم‌رسانا بوده و تزویج آن‌ها که ساختار دوجداره را تشکیل می‌دهد نیز نیم‌رسانا باقی می‌ماند اما گاف نواری آنها از تک‌جداره به دوجداره کاهش می‌یابد که این نتیجه درباره نانولوله‌های زیگزاگ مورد بررسی در این تحقیق، نیز صدق می‌کند و از طرفی گاف نواری ساختارهای دوجداره کمتر از گاف نواری تک‌تک نانولوله‌های تک‌جداره تشکیل‌دهنده آن است که در مورد نانولوله‌های SiC نیز همین‌گونه گزارش شده است.

1 Zinc oxide
2 Elahi



شکل ۸-۱: چگالی حالت های نانولوله های تک جداره و دوجداره ی (الف) دسته صندلی ب) زیگزاگ اکسید روی [۳۵]

در سال ۲۰۱۱ به کمک نظریه تابعی چگالی، درکد محاسباتی GAUSSIAN [۳۶]، در مجموعه پایه تمام الکترونی، پایداری و خواص الکترونی نانولوله های دوجداره سیلیکون کارباید نوع ۱ و ۲ و ۳ توسط گروه ادهیکاری مورد بررسی قرار گرفته است [۳۷]. نتایج این پژوهش مطابق جدول ۱ - ۴ حاکی از آن است که نانولوله های نوع ۱ نسبت به نوع ۲ و ۳ انرژی های پیوندی بالاتری دارند که این خاصیت را می توان به تقارن کلی نانولوله های نوع ۱ نسبت داد که تنها پیوندهای Si - C دارند که قویتر از پیوندهای Si - Si می باشد و این موضوع نانولوله های نوع ۲ و ۳ را ناپایدارتر و ضعیف تر می سازد.

جدول ۱-۴: فواصل درون‌جداری و انرژی‌های پیوندی انواع نانولوله‌های دوجداره SiC دسته‌بندی [۳۷]

نانولوله دوجداره دسته‌بندی	فواصل درون‌جداری (Å)			انرژی‌های پیوندی (eV)		
	نوع ۱	نوع ۲	نوع ۳	نوع ۱	نوع ۲	نوع ۳
(3, 3)@(6, 6)	Collapsed	Collapsed	Collapsed	5.0731	4.8675	4.8242
(3, 3)@(7, 7)	3.3756	Collapsed	Collapsed	5.0162	4.8802	4.8385
(3, 3)@(8, 8)	4.2578	Collapsed	4.2971	5.0063	4.8448	4.7366
(3, 3)@(9, 9)	5.1339	5.2907	5.1659	5.0058	4.7357	4.7376
(3, 3)@(10, 10)	6.0429	6.2325	6.0562	5.0101	4.7470	4.7436
(3, 3)@(11, 11)	6.8553	7.1381	6.9072	5.0167	4.7512	4.7503
(4, 4)@(7, 7)	Collapsed	Collapsed	Collapsed	5.0749	4.8770	4.8495
(4, 4)@(8, 8)	3.4525	Collapsed	Collapsed	5.0307	4.9150	4.8226
(4, 4)@(9, 9)	4.2985	Collapsed	4.2566	5.0317	4.8596	4.7627
(4, 4)@(10, 10)	5.1555	5.3494	5.1804	5.0262	4.7432	4.7601
(4, 4)@(11, 11)	5.9742	6.2492	6.0284	5.0289	4.7462	4.7638
(4, 4)@(12, 12)	6.8525	7.1381	6.8897	5.0325	4.7492	4.7680
(5, 5)@(10, 10)	4.2635	Collapsed	4.2207	5.0458	4.8901	4.7794
(5, 5)@(11, 11)	5.1592	5.3176	5.1687	5.0459	4.7485	4.7748
(5, 5)@(12, 12)	6.0223	6.1885	6.0360	5.0382	4.7527	4.7766

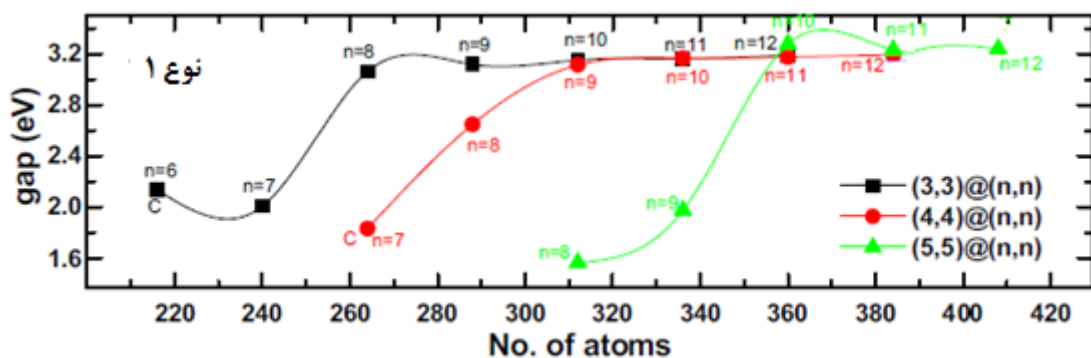
همچنین جدول بالا نشان می‌دهد که نانولوله‌های نوع ۲ و ۳ انرژی‌های پیوندی تقریباً برابری دارند و نیز نانولوله‌های نوع ۱ در فواصل درون‌جداری حدود ۳/۵ آنگستروم پایدارند و در کمتر از آن به سمت ناپایداری و فروپاشی^۱ میل کرده‌اند. برای نوع ۲ و ۳ این عدد بزرگتر می‌باشد و این یعنی نانولوله‌های دوجداره دسته‌بندی نوع ۱ که مورد بررسی در این پایان‌نامه نیز می‌باشند، شکل لوله‌ای هم‌محور خود را در فواصل درون‌جداری کوچکتر حفظ می‌کنند. این موضوع در نانولوله‌های نوع ۲ کاملاً مشهود است که در فواصل درون‌جداری کمتر از ۵/۳ آنگستروم به سمت ناپایداری رفته‌اند و در نوع ۳ این عدد به ۴/۳ آنگستروم می‌رسد که بیانگر بزرگتر بودن فواصل درون‌جداری در نانولوله‌های دو جداره دسته‌بندی نوع ۲ نسبت به نوع ۱ و ۳ می‌باشد. نتایج حاصل از محاسبه گاف نواری نانولوله‌های دوجداره دسته‌بندی در این پژوهش در جدول ۱-۵ و شکل ۱-۱۰ آمده است که نشان از تنوع گاف نواری DWNT‌های دو جداره دسته‌بندی با توجه به تعداد اتم‌های آن داشته و گاف نواری تمام نانولوله‌های نوع ۱ بزرگتر از نوع ۲ و ۳ می‌باشد که در تمام ساختارها، با افزایش قطر نانولوله‌ها، گاف

¹ Collapsed

نواری، افزایش می‌یابد. شکل ۱-۱۰ نیز نشان می‌دهد که در قطرهای بالا گاف نواری تقریباً ثابت شده و در قطرهای پایین به دلیل نزدیک‌تر بودن اتم‌های دوجداره و افزایش برهم‌کنش و هیبریداسین بین آنها تغییرات بیشتری صورت می‌گیرد.

جدول ۱-۵: گاف نواری نانولوله‌های دوجداره SiC دسته‌بندی نوع ۱ و ۲ و ۳ [۳۷]

نانولوله‌های دوجداره دسته‌بندی	گاف نواری انرژی (eV)		
	نوع ۱	نوع ۲	نوع ۳
(3, 3)@(6, 6)	2.1366	0.4814	0.6090
(3, 3)@(7, 7)	2.0060	0.4087	0.7429
(3, 3)@(8, 8)	3.0624	0.3380	0.8054
(3, 3)@(9, 9)	3.1182	0.7717	0.7886
(3, 3)@(10, 10)	3.1527	0.9782	0.7869
(3, 3)@(11, 11)	3.1647	0.9755	0.7831
(4, 4)@(7, 7)	1.8305	0.4073	0.6139
(4, 4)@(8, 8)	2.6482	0.6027	0.8246
(4, 4)@(9, 9)	3.1152	0.4367	0.6278
(4, 4)@(10, 10)	3.1682	0.9475	0.7826
(4, 4)@(11, 11)	3.1758	0.9771	0.7981
(4, 4)@(12, 12)	3.1941	0.9782	0.7940
(5, 5)@(10, 10)	3.2787	0.6688	0.6152
(5, 5)@(11, 11)	3.2335	0.5211	0.7927
(5, 5)@(12, 12)	3.3099	0.6158	0.8114



شکل ۱-۹: تغییرات گاف نواری برحسب تعداد اتم‌های نانولوله‌های نوع ۱ دوجداره SiC [۳۷]

فصل دوم

انواع نانولوله‌های تک جداره و چندجداره،

ساختار و سنتز آنها

نانو کلمه‌ای یونانی است به معنای کوچک و برای تعیین مقدار یک میلیاردم یک کمیت استفاده می‌شود. چون یک اتم تقریباً ده نانومتر است، این اصطلاح عموماً روی ذرات اتمی و مولکولی به کار می‌رود. موضوع اصلی این علم، مهار دستگاه‌ها یا موادی در ابعاد کمتر از یک میکرومتر است که معمولاً در محدوده ۱ تا ۱۰۰ نانومتر می‌باشند. با پیشرفت و گسترشی که علم و فن‌آوری نانو طی چند سال اخیر داشته است انتظار می‌رود که به زودی تمامی زمینه‌های علوم را تحت تاثیر خود قرار دهد. در واقع نانو تکنولوژی فهم و به کارگیری خواص جدیدی از مواد است که اثرات فیزیکی نوینی عمدتاً متأثر از غلبه خواص کوانتومی بر خواص کلاسیکی از خود نشان می‌دهند. فن‌آوری نانو که گاه به آن فن‌آوری ساخت مولکولی نیز گفته می‌شود، شاخه‌ای از مهندسی است که با طراحی و ساخت مدارات الکترونیکی و ادوات مکانیکی بسیار کوچک (در ابعاد مولکولی) سر و کار دارد که در حقیقت، یک فن‌آوری جدید نیست، بلکه یک مقیاس جدید در فن‌آوری‌ها و رویکردی تازه در تمام رشته‌ها اعم از مهندسی، شیمی، پزشکی، برق، فیزیک کاربردی، زیست‌شناسی و ... می‌باشد و این توانایی را به بشر می‌دهد، که بتواند دخالت خود را در ساختار مواد گسترش دهد و در ابعاد بسیار ریز، به ساخت و طراحی اقدام نماید.

۲-۱-۱. اهمیت نانو فن‌آوری^۱

به طراحی، تعیین ویژگی‌ها، تولید و کاربرد مواد و سیستم‌هایی با کنترل شکل و اندازه در مقیاس نانو، نانو فن‌آوری گفته می‌شود [۳۸]. خصوصیات مواد در اندازه‌های نانومتری دچار تغییراتی می‌شود که خود را در ویژگی‌های ماکروسکوپیک ماده مانند رنگ، خواص مغناطیسی، دمای ذوب و ... نشان می‌دهد. توسعه در زمینه نانو فن‌آوری به ما امکان می‌دهد که تولیدات نانو ابعادی ساخت بشر را داخل سلول‌های زنده قرار دهیم. همچنین سیستم‌های ماکروسکوپیک ساخته شده از نانوساختارها می‌توانند چگالی بیشتری نسبت به مواد ساخته شده از میکروساختارها داشته باشند. با استفاده از

1 Nanotechnology

برهم کنش نانوساختارها، در ابزارهای الکترونیکی، مانند مدارهای کوچکتر و سریعتر، کارایی پیشرفته تر با مصرف برق بسیار کمتر، مفاهیم جدیدی پدید می‌آید. از آنجا که نانوتکنولوژی امکان دستکاری مواد در حوزه اتم‌ها را به ما می‌دهد، لذا می‌توان موادی سبکتر، محکم‌تر، ارزان‌تر، تمیزتر و با دقت ابعادی بالاتر را ساخت. امروزه استفاده از این فن‌آوری در کلیه علوم پزشکی، پتروشیمی، علوم مواد، صنایع دفاعی، الکترونیک، کامپیوترهای کوانتومی و غیره باعث شده که تحقیقات در زمینه نانو به عنوان یک چالش اصلی علمی و صنعتی پیش روی جهانیان باشد.

۲-۲. تاریخچه فن‌آوری نانو

صد ها سال پیش بشر از برخی روش‌های این فن‌آوری در بهبود فرآیندها و ساخت اجسام با کیفیت بهره‌جسته است، اما به دلیل نبود شرایط پیشرفت امروزی مثل میکروسکوپ اتمی و غیره نتوانسته حوزه مشخصی برای آن تعیین کند. با گذشت زمان، نخستین بار در ۲۹ دسامبر سال ۱۹۵۹ ریچارد فاینمن^۱ (شکل ۱-۲) برنده جایزه نوبل در نطق مشهورش تحت عنوان "آن پایین فضای بسیاری وجود دارد" ایده فن‌آوری نانو را مطرح ساخت و این گونه تشریح نمود که: می‌توان قواعد جاری حاکم بر طبیعت را به ابعاد بسیار ریز نیز تعمیم داد و سازه‌هایی را به صورت اتم یا مولکول ساخت. تحقیقات و اکتشافاتی که در زمینه‌ی تولید نانو ذرات از دهه هشتاد میلادی به بعد انجام شده، ادعاهای وی را تایید می‌کنند. در سال ۱۹۷۴ واژه‌ی فن‌آوری نانو اولین بار توسط نوریو تاینگوچی استاد دانشگاه علوم توکیو مطرح گردید. در سال ۱۹۷۷ تعریف وسیع تری توسط دکتر درکستر (نویسنده کتاب موتور خلقت) در انستیتوی فن‌آوری ماساچوست ارائه شد. در اوایل دهه‌ی ۱۹۸۰ با اختراع میکروسکوپ تونلی روبشی، فن‌آوری نانو آغاز به کارکرد تا اینکه در سال ۱۹۸۵ ریچارد اسمالی^۲ (شکل ۱-۲) ساختار باکی بال را به کمک لیزر ساخت. یادآوری می‌شود که کربن خالص در ساختارهای گوناگون ظاهر می‌شود که عبارتند از: ساختار الماس گونه^۳، گرافن، گرافیت، کروی شکل

1 Richard P. Feynman

2 Richard E. Smalley

3 Diamond

یا همان باکی بال یا فولرین، به صورت نانو لوله تک جداره SWNT و چند جداره MWNT و به صورت رشته ای و دسته ای از نانولوله ها در کنار هم [۳۹].

در سال ۱۹۹۱ سومیوایجیما^۱ (شکل ۱-۲) در مؤسسه NEG ژاپن نانولوله چند جداره را کشف کرد و آغازگر انقلاب فن آوری نانو شد [۴۰]. در سال ۱۹۹۳ اولین نقاط کوانتومی با کیفیت بالا تولید شد و با همکاری دو مؤسسه IBM و NEC نانولوله تک جداره ساخته شد. در سال ۱۹۹۶ و بعد از ساخت میکروسکوپ نیروی اتمی، اولین کنفرانس اروپایی فن آوری نانو برگزار شد. در پاسخ به نیازی که در زمینه ی لزوم کاربرد این فن آوری در آینده احساس می شد در سال ۱۹۹۸ شورای ملی علوم و فن آوری آمریکا، گروه کاری ویژه ای به نام دانش نانو، مهندسی و فن آوری نانو^۲ یا به اختصار IWGN را بنیان نهاد. در سال ۲۰۰۴ جهان به تکنولوژی نانو الیاف در نساجی رسید و اینک در سراسر جهان بیشتر از هزاران شرکت فعال در این عرصه مشغول به فعالیت هستند. این تکنولوژی توانایی تولید مواد و ابزارهایی جدید با در دست گرفتن کنترل ملکولی و اتمی را دارا می باشد، لذا به تعبیری دقیق تر می توان گفت که نانو تکنولوژی، فن آوری جدیدی است که تمام دنیا را فراگرفته است و شاید بتوان گفت که بخشی از آینده نیست، بلکه همه آینده است.



شکل ۱-۲: تصویر الف) ایجیما، ب) اسمالی، ج) فاینمن.

1. Iijima Sumiuo
2. Intergency working group on Nano science, Engineerind

۲-۳. دسته‌بندی نانو مواد

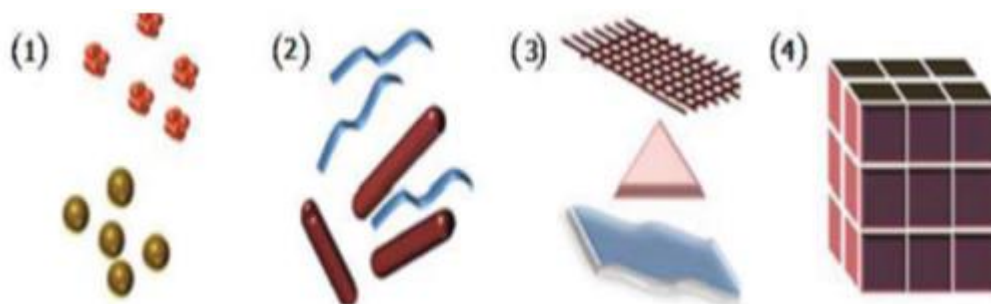
برای اینکه به فهم و درک درستی از نانو مواد برسیم، آنها را بر طبق ابعاد، مطابق شکل ۲-۱ به چهار دسته تقسیم بندی می‌کنیم [۴۱].

۱- صفر بعدی: نانوذرات

۲- یک بعدی: نانوسیمها، نانولوله‌ها و نانومیلها

۳- دو بعدی: نانورسطح‌ها و نانوفیلم‌ها

۴- سه بعدی: نانوریستال‌ها و نانوکامپوزیت‌ها

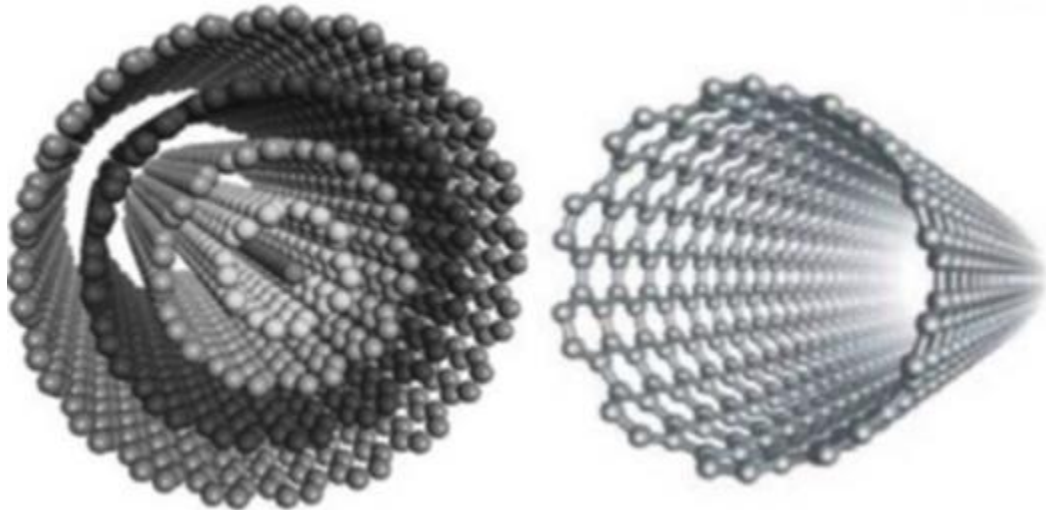


شکل ۲-۲: طبقه‌بندی نانو مواد: به ترتیب از چپ به راست: صفر بعدی، یک بعدی، دو بعدی، سه بعدی.

۲-۴. نانولوله‌ها

نانولوله‌ها به نانو ساختارهایی اطلاق می‌شود که در یک بعد خارج از مقیاس نانو هستند و قطر آن‌ها تا حدود ۱۰۰ نانومتر می‌باشد. صرف‌نظر از استحکام کششی بالا، نانولوله‌ها خواص الکتریکی مختلفی از خود نشان می‌دهند. ویژگی‌های ناشی از فضای خالی درون آن‌ها، از دلایل توجه به این فرم ساختاری از نانو مواد شده است. لفظ نانولوله در حالت عادی در مورد نانولوله‌های کربنی به کار می‌رود اما در سال‌های اخیر اشکال دیگر نانولوله همچون نانولوله‌های نیتريد- بور و گالیوم- نیتريد و سیلیکون- کارباید و ... نیز ساخته شده‌اند. ساختار مولکولی نانولوله‌ها به طبیعت پیوند های تشکیل

شده بین اتم ها و نوع آن ها وابسته است و در حالت کلی می توان آن ها را به صورت صفحات گرافیتی دانست که به دور یک استوانه پیچیده شده باشند. مطابق شکل (۲-۳) اگر تنها یک صفحه را دور استوانه چرخش دهیم شکل حاصل نانولوله تک جداره خواهد بود و اگر صفحات بیشتر شوند نانولوله دو یا چند جداره تشکیل می شود.



شکل ۲-۳: نمایی از نانولوله های تک جداره و چند جداره.

مطابق شکل (۲-۴)، در صفحه گرافنی، اتم O را به عنوان مبدا انتخاب و صفحه را می پیچانیم تا یکی از اتم های صفحه روی اتم مبدا منطبق گردد. بردار حرکت روی صفحه را که به صورت $C_h = n a_1 + m a_2$ تعریف می شود، بردار کایرال می نامیم که طول آن برابر محیط نانولوله می باشد که نانولوله ها با بردارهای کایرال متفاوت، دارای خواص متفاوت فیزیکی نظیر هدایت الکتریکی^۱، استقامت مکانیکی^۲ و خواص نوری متفاوت می باشد [۴۲] که در آن n و m اعداد صحیح بوده $m \leq n$ می باشد و هر یک مشخص کننده ی مؤلفه های بردار پایه در راستای دو جهت شبکه شش گوشه گرافن می باشند.

-
1. The electrical conductivity
 2. strength

دو بردار $\vec{a}_1 = a(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2})$ و $\vec{a}_2 = a(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2})$ بردارهای پایه اند و a ثابت شبکه می‌باشد. اندازه بردار کایرال (L) و قطر نانولوله (d) از روابط زیر به دست می‌آیند:

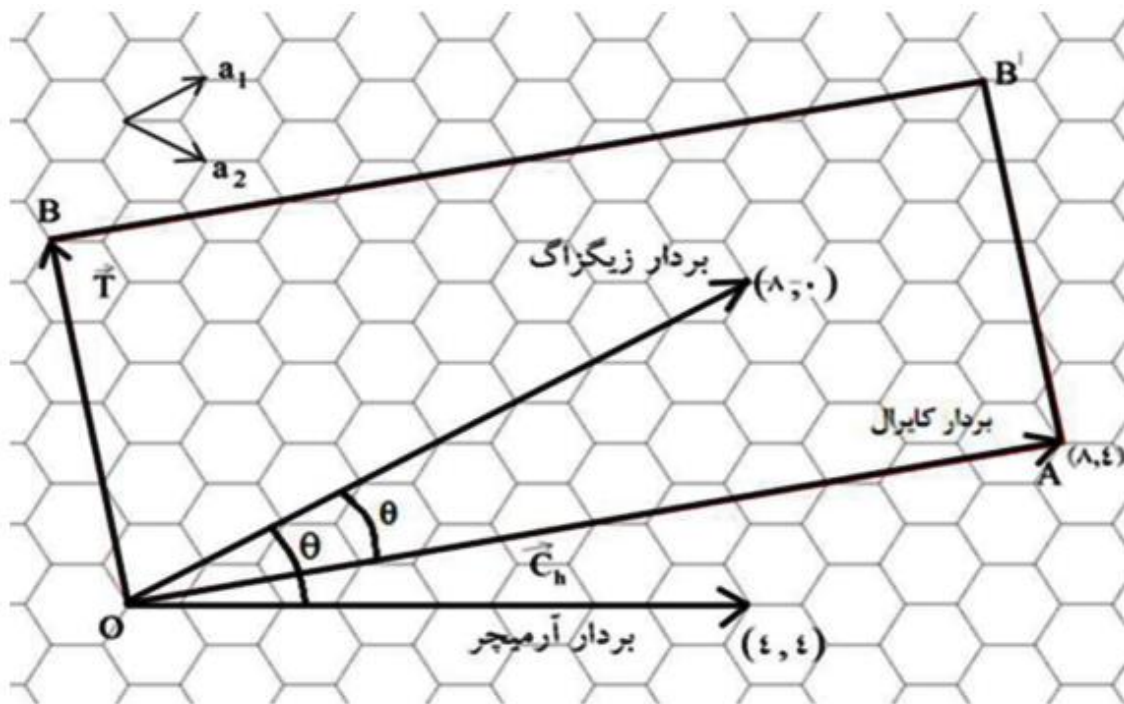
$$L = |\vec{c}_n| = a(n^2 + m^2 + nm)^{\frac{1}{2}} \quad (1-2)$$

$$d = \frac{L}{\pi} \quad (2-2)$$

زاویه کایرال، به صورت زاویه بین محور زیگزاگ و بردار کایرال تعریف و با نماد θ نشان داده می‌شود

$$\cos \theta = \frac{2n + m}{2\sqrt{(n^2 + m^2 + mn)}} \quad (3-2)$$

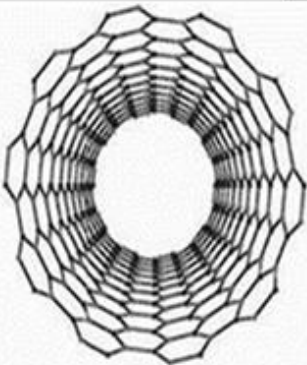
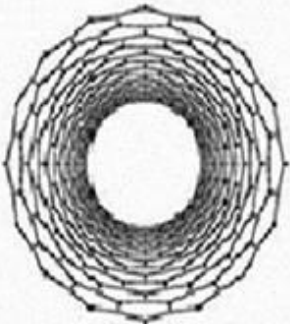
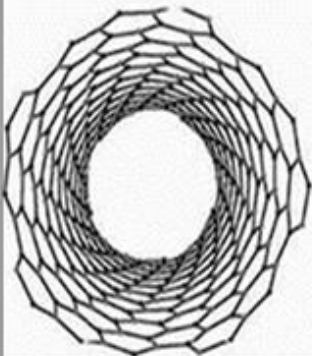
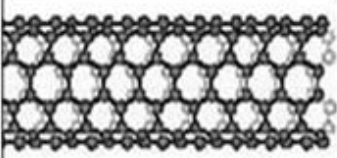
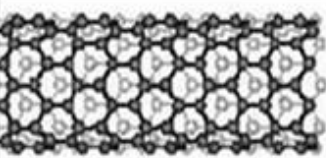
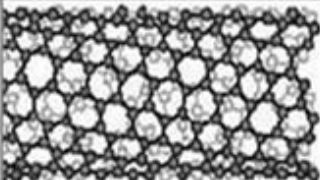
مقدار این زاویه در گستره بین ۰ تا ۳۰ درجه قرار می‌گیرد که بردار زیگزاگ کمترین زاویه یعنی صفر را دارد و بردار آرمیچر بیشترین زاویه را اتخاذ می‌کند.



شکل ۲-۴: تصویر شماتیک بردارهای تولیدکننده انواع نانولوله در یاخته واحد یک نانولوله (۸،۴) را نشان می‌دهد

(مستطیلی با ابعاد T و C_h)

بردار انتقال \vec{T} نیز همان بردار پایه شبکه یک بعدی نانولوله است بطوریکه اگر در جهت محور نانولوله از هر نقطه‌ای به اندازه بردار انتقال جلو یا عقب برویم به موقعیت هندسی مشابه خواهیم رسید. سه گونه مختلف نانولوله را می‌توان بر حسب نحوه انتخاب بردار کایرال تولید کرد. اگر در بردار کایرال مقدار $n = m$ باشد نانولوله را آرمچیر^۱ (دسته صندلی) می‌نامند و اگر $m = 0$ باشد نانولوله زیگراگ^۲ است و در بقیه حالات نانولوله را کایرال^۳ یا ناتقارن می‌نامند که شکل (۲-۵) این دسته بندی را نشان می‌دهد.

انواع نانولوله	دسته صندلی	زیگراگ	کایرال (ناتقارن)
تصویر از درون			
تصویر از بیرون			
مولفه ی کایرال	$m=n \neq 0$	$m \neq 0, n=0$	$m \neq n$
زاویه ی کایرال	30°	0	$0 < \theta < 30^\circ$

شکل ۲-۵: انواع نانو لوله بر اساس جهت لوله شدن صفحه پایه، نمای بیرونی و درونی، مولفه کایرال و زاویه کایرال آنها

-
- 1 Armchair
 - 2 Zigzag
 - 3 Chiral

۲-۵. نانو لوله‌های غیر کربنی

پس از کشف نانولوله‌های کربنی توسط ایجیما تلاش‌های گسترده‌ای برای سنتز انواع متفاوتی از نانولوله‌ها انجام شد که بیشتر آنها از جنس اکسیدهای فلزی، عناصر معدنی و فلزات واسطه بودند. در این میان نیتريد های گروه III مثل BN و ALN و GaN با روش‌های متفاوتی تجزیه و ترکیب شده اند [۴۳]. همچنین سنتز نانولوله‌هایی دیگر مثل نیکل کلرید (NiCl)، منگنز اکسید (MgO) و سیلیکونی (Si) گزارش شده است [۴۴]. به عنوان مثال نانولوله‌های نیتريد بور^۱ در اواسط دهه ۹۰ میلادی کشف شد که خواص بسیار مشابهی با نانولوله‌های کربنی دارند و دارای خواص با ارزشی از جمله گاف نواری عریض (۵/۵ eV) [۴۵]، مقاومت حرارتی بالای این ماده در مقابل اکسیژن ($>900^{\circ}\text{C}$) و پیزوالکتریک^۲ بودن [۴۶] می‌باشند. نیاز مبرم به موادی که حتی در شرایط غیر ایده‌آل هم استفاده شود، منجر به جستجو در مورد جایگزینی بهتری برای نانولوله‌های کربنی شد که در این میان نانولوله‌های سیلیکون کارباید (SiC) به دلیل خواص شیمیایی و فیزیکی جالب از جمله گاف نواری عریض، رسانش گرمایی بالا، مقاومت در برابر اشعه به همراه ویژگی‌هایی که به دلیل اثر کوانتومی دارد، توجه صنایع الکترونیک دماهای بالا را به خود جلب نموده است [۴۷].

۲-۵-۱. سنتز نانو لوله‌های سیلیکون کارباید

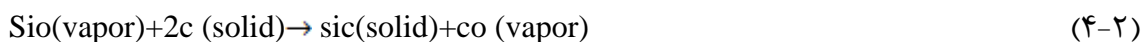
ساختارهای سیلیکونی با عدد کوردیناسیون کم، نظیر ساختار گرافیتی ناپایدارند و نانولوله‌های سیلیکونی نیز به دلیل پیوند ضعیف Si-Si ناپایدارند ولی برخلاف آن پیوند C-C و Si-C قوی‌تر از پیوند Si-Si می‌باشد. به جز کربن، عناصر گروه چهار، اختلاف انرژی قابل توجهی بین پیوند sp^2 با sp^3 دارند که در نانولوله‌های SiC نیز با جانشینی اتم‌های Si در مکان اتم‌های کربن در نانولوله‌های کربنی و ایجاد یک نانولوله سیلیکون کارباید پایدارتر، این اختلاف انرژی تا حدود ۱/۲۵ eV در پیوندهای Si-C گزارش شده است [۴۸] که این موضوع، فهم فاز گرافینی SiC را بسیار دشوار می‌سازد

1 Boron nitride nanotubes(BNNTS)

2 Piezoelectric

اما علی‌رغم این موضوع، نانولوله‌های SiC با موفقیت کامل در تحقیقات گروه‌های مختلف مورد سنتز قرار گرفته است [۴۹].

نانو ساختارهای سیلیکون کارباید در اثر واکنش سیلیکون منوکسید (SiO) با نانولوله‌های چند جداره کربنی (MWCNT) در دماهای بالای ۱۵۰۰ - ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد، در کوره‌های داغ تحت شرایط خلا یا در حضور گاز آرگون، در زمان‌های متفاوت جهت حصول محصولات بهینه سنتز شده اند [۵۰]. دماهای بالا اجازه‌ی تصعید پودر SiO و در نتیجه واکنش بین بخار SiO و CNT برای تشکیل نانو ساختارهای SiC را فراهم می‌سازد، رابطه (۲-۴).



سان و همکارانش^۱ واکنشی را بین MWCNT های رشد کرده روی ماده سیلیکونی و پودر SiC گزارش کرده‌اند که منجر به تولید نانولوله‌ها و نانوسیم‌های SiC فاز α شده است [۵۱]. تاگوچی و همکارانش^۲ واکنشی را در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد، به مدت ۱۰۰ ساعت اجرا کردند تا بتوانند نانولوله‌های SiC را تولید کنند [۵۲]. محققان دیگر نیز به این روش، تجزیه و ترکیب نانو ساختارهای SiC را گزارش کرده‌اند [۵۰]. روش دیگر سنتز، نشت بخار شیمیایی (CVD) است که نسبت به روش‌های قبلی پیچیده‌تر است اما امکان کنترل واکنش در جهت ته‌نشینی ماده با خلوص بالاتر و صرفه‌جویی اقتصادی را فراهم می‌کند [۵۳]. ژئو^۳ و لایی^۴ [۵۵] به این روش موفق به تولید نانولوله‌های SiC شده‌اند. در روشی به غیر از روش‌های کوره داغ و CVD، لو و همکارانش^۵ از واکنش بین سیلیکون تتراکلرید و کربن تتراکلرید در حضور فلز سدیم به عنوان کاتالیزور کاهنده در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد مطابق رابطه (۲-۵)، نانولوله‌های SiC فاز β را با قطر و طول‌های مختلف سنتز کرده‌اند.

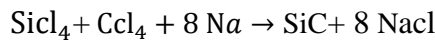
1 Sun et al

2 Taguchi et al

3 Zhou

4 Lai

5 Lu et al



(۵-۲)

روش‌های دیگری نظیر حرارت القایی^۱ در فرکانس بالا^۲ و واکنش شیمیایی مستقیم ترکیبات آلی حاوی سیلیکون [۵۶] نیز منجر به تولید نانوساختارهای SiC می‌شوند اما کمتر مورد استفاده قرار می‌گیرند زیرا فرایندهای آن پیچیده و به ترکیبات شیمیایی و کنترل فرایند بیشتری نیاز دارند.

۲-۵-۲ ساختار نانولوله‌های سیلیکون کارباید

برخی نتایج آزمایشگاهی در مورد سنتز نانولوله‌های سیلیکون کارباید نشان دهنده‌ی احتمال چند جداره بودن SiCNT ها می‌باشد. SiCNT های تک جداره هنوز به صورت آزمایشگاهی مشاهده نشده اند [۳۸]. بنابراین پایداری SiCNT های چند جداره هنوز پاسخ کاملی ندارد و مطالعات بسیار کمی نیز در مقایسه با SiCNT های تک جداره وجود دارد که عمدتاً به دلیل پیچیده بودن MWNT^۴ ها در مقایسه با SWNT^۵ هاست. اولین گام منطقی در راستای بررسی MWNT ها، مطالعه نانولوله‌های دو جداره (DWNT^۶) است که با اضافه کردن یک نانولوله به درون نانولوله دیگر به وجود می‌آیند. دو SWNT هم محور (n₂, m₂) و (n₁, m₁) تشکیل یک DWNT (n₂, m₂) @ (n₁, m₁) را می‌دهد که (n₁, m₁) نشان دهنده لوله داخلی و (n₂, m₂) نشان دهنده لوله خارجی می‌باشد و بسته به نوع پیچش صفحه گرافنی آن، که ابتدای فصل توضیح داده شد، سه نوع متفاوت دسته‌بندی (آرمچیر)، زیگزآگ و کایرال تک جداره یا دوجداره داریم. اگر در بردار کایرال مقدار n = m باشد نانولوله را دسته‌بندی (آرمچیر) می‌نامند.

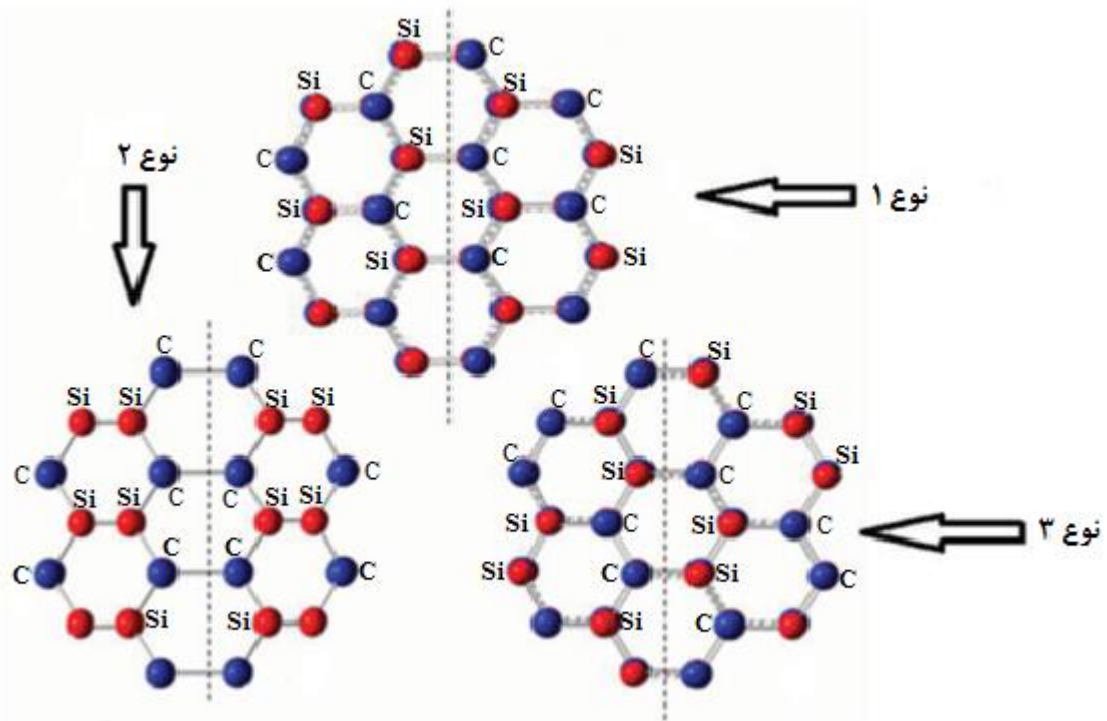
-
- 1 Induction heating
 - 2 High Frequency
 - 3 Nanotubes, silicon carbide
 - 4 Multi-walled nanotubes
 - 5 Single-walled nanotubes
 - 6 Double-wall nanotubes

اگر $m = 0$ باشد نانولوله زیگراگ است و در بقیه حالات نانولوله، کایرال (نا متقارن) است. ساختارهای SiC با توجه به آرایش اتمی صفحات گرافنی، در سه نوع متفاوت شکل می گیرند.

الف) نوع ۱: در این پیکربندی اتم‌های Si و C به صورت متقارن در کنار هم قرار دارند به طوری که، هر اتم سیلیکون در مجاورت خود سه اتم کربن دارد و برعکس، در این صورت نسبت Si به C یک به یک می باشد. شکل‌های (۲-۶) و (۲-۷).

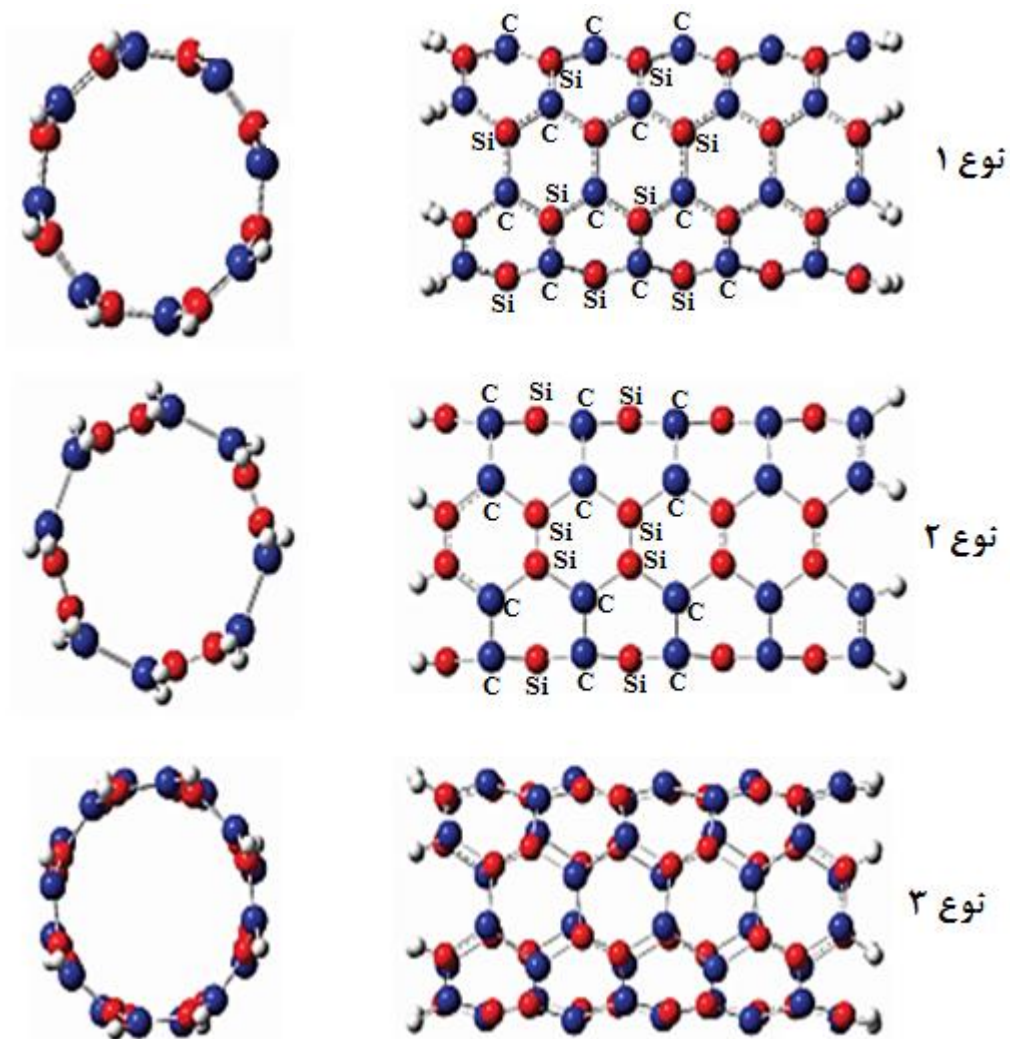
ب) نوع ۲: در این پیکربندی هر اتم سیلیکون در مجاورت خود دو اتم کربن و یک اتم سیلیکون دارد و هر اتم کربن در مجاورت خود یک اتم کربن و دو اتم سیلیکون دارد. شکل‌های (۲-۶) و (۲-۷).

ج) نوع ۳: در این پیکربندی تعداد اتم‌های Si و C با هم برابر است به طوری که هر اتم سیلیکون در مجاورت خود دو اتم C و یک اتم Si دارد و هر اتم کربن نیز در مجاورت خود یک کربن و دو اتم سیلیکون دارد. شکل‌های (۲-۶) و (۲-۷).



شکل ۲-۶: نمایی از سه آرایش کربن و سیلیکون در نانو ساختارهای SiC. اتم های سیلیکون به رنگ آبی و اتم های

کربن به رنگ قرمزاند. [۵۸]



شکل ۲-۷: ساختارهای نانولوله SiC تک جداره دسته صندلی (۴،۴) با سه آرایش متفاوت کربن و سیلیکون

مطابق شکل ۲-۷ در نوع ۱ اتم های سیلیکون و کربن به طور متناوب در کنار هم قرار گرفته اند بدون آنکه دو سیلیکون یا دو کربن در کنار هم باشند. در نوع ۲ و ۳ نزدیک ترین همسایه به اتم سیلیکون، دوتا اتم کربن و یک اتم سیلیکون دیگر است و برعکس. تفاوت بین آرایش ۲ و ۳ در موقعیت فضایی اتم های Si و C نهفته است. این نانولوله ها با ترتیب های مختلف دارای ویژگی های متفاوتی از لحاظ ساختاری، الکترونی، پایداری، اوربیتالی و انرژی پیوندی بین اتم ها می باشند که به عنوان نمونه

در جدول (۱-۲) تغییرات انرژی پیوندی بین اتم‌ها برای سه نوع نانولوله سیلیکون کارباید دسته صندلی تک جداره نشان داده است.

جدول ۱-۲: انرژی پیوندی^۱ اتم‌ها برای نانولوله های دسته صندلی SiC [۵۸]

نانولوله	انرژی پیوند بین اتمها (eV)		
	نوع ۳	نوع ۲	نوع ۱
(۶،۶)	۴/۵۸۹	۴/۴۱۱	۴/۳۹۹
(۷،۷)	۴/۶۰۷	۴/۴۲۵	۴/۴۱۶
(۸،۸)	۴/۶۲۸	۴/۴۴۳	۴/۴۲۷
(۹،۹)	۴/۶۳۴	۴/۴۴۸	۴/۴۳۵
(۱۱،۱۱)	۴/۶۳۸	۴/۴۵۱	۴/۴۴۴

نتایج جدول (۱-۲) نشان می‌دهد که نانولوله‌های دسته صندلی نوع ۱ نسبت به نوع ۲ و ۳ که تقریباً هم انرژی‌اند، پایدارتراند که منطبق بر نتایج سایر تحقیقات نظری^۲ انجام شده در [۴۵] و [۳۷] و [۵۹] می‌باشد و این امر می‌تواند به دلیل تقارن کامل در ساختار نوع ۱ و قوی‌تر بودن پیوند Si-C نسبت به پیوند Si-Si و C-C باشد که در نوع ۱ نسبت به دو نوع دیگر بیشتر است و با افزایش قطر نانولوله‌ها و افزایش تعداد اتم‌ها تقویت می‌شود.

در این پایان‌نامه، نانولوله‌های دوجداره سیلیکون کارباید (DWNTSiC) نوع یک را به لحاظ ساختار الکترونی^۳ و پایداری^۴ مورد بررسی قرار داده‌ایم.

1 Binding Energy
2 Theorization Theoretical
3 Electronic structure
4 Stability

فصل سوم

نظریه تابعی چگالی

برای محاسبه خواص مواد بر اساس توصیف الکترونی و اتمی، به یک چهارچوب نظری نیاز داریم تا آنها را در قالب مناسبی نشان دهیم. نظریه تابعی چگالی^۱ چنین چهارچوبی را فراهم کرده است. استفاده از این نظریه در فیزیک ماده چگال و علوم محاسباتی نانو در پیشگویی مواد جدید و برآورد خواص آنها بسیار تاثیرگذار بوده است.

هدف اصلی DFT، معرفی تعداد پارامترهای مورد نیاز برای توصیف سیستم های چند ذره ای^۲ است. در چنین سیستم هایی که ممکن است در هر جای آن ۲ تا 10^{23} ذره که هر کدام با سه مختصه فضایی و یا شاید یک مختصه اسپینی توصیف می شود. بدیهی است حل معادلات چنین دستگاه هایی نا امید کننده یا غیر ممکن باشد. علاوه بر آن از آنجا که در مکانیک کوانتومی، ذرات تمیز ناپذیرند که آیا فرمیون اند یا بوزون، پس تلاش ما برای تعیین مکان و درک یک ذره منفرد، کاملاً بیهوده است. مشابه آن در ترمودینامیک که بجای تعیین خط سیر هر مولکول یا اتم منفرد در یک گاز، پارامترهای تعادلی ماکروسکوپی مثل دما، حجم، چگالی و آنتروپی را بررسی می کنیم. از طرفی تنها مسائل تک ذره ای و دو ذره ای در چهارچوب نظریه های مکانیک کلاسیک و کوانتومی، دارای حل تحلیلی دقیق هستند. لذا در حالت کلی باید از نظریه ها و تقریب های توسعه یافته و روش های محاسباتی جدید از جمله نظریه تابعی چگالی که در آن چگالی ذرات یک متغیر اساسی است، کمک گرفت. نظریه تابعی چگالی، ریشه در مدل توماس- فرمی^۳ دارد و بر پایه دو قضیه ی هوهنبرگ- کوهن^۴ بنا شده است که با معرفی تابعی جهان شمول انرژی و وردش گیری از آن، یک سیستم بس ذره ای را به صورت تک ذره ای توصیف کرده که منجر به ساده سازی و افزایش سرعت محاسبات می شود.

1 Density functional theory

2 Many body system

3 Thomas- Fermi

4 Hohenberg- Kohn

۳-۲. نظریه تابعی چگالی

۳-۲-۱. سیستم‌های بس ذره‌ای

یک سیستم بس ذره‌ای از تعداد زیادی (بیش از سه ذره) ذره‌ی برهم کنش کننده تشکیل شده است. چنین سیستمی می‌تواند یک اتم، مولکول، انبوهه یا مجموعه‌ای از اتم‌ها، مولکول‌ها، گازها، مایعات یا یک بلور باشد. برای توصیف یک سیستم برهم‌کنشی متشکل از n الکترون و N هسته، اولین گام نوشتن هامیلتونی^۱ سیستم است.

$$H \Psi(x_1, x_2, \dots, x_n) = E \Psi(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (1-3)$$

که Ψ تابع موج^۲ الکترونی در حالت پایه و E ویژه مقادیر انرژی می‌باشد و عملگرهای هامیلتونی سیستم عبارت است از

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

در معادله (۲-۳) الکترون‌ها با جرم m و بار e در مکان \mathbf{r}_i و هسته‌ها با جرم M و بار Z_I در مکان \mathbf{R}_I قرار دارند و \hbar ثابت پلانک^۳ می‌باشد. جملات از سمت راست به چپ به ترتیب انرژی‌های جنبشی الکترون‌ها، انرژی جنبشی هسته‌ها، برهم‌کنش‌های بین الکترون-الکترون، برهم‌کنش‌های بین الکترون-هسته و هسته-هسته می‌باشند. در این هامیلتونی از آثار نسبیتی^۴ و میدان‌های خارجی نظیر میدان الکتریکی^۵ و مغناطیسی نیز صرف نظر شده است.

1 Hamiltoni
2 Wave function
3 Planck constant
4 Relativity
5 Electric field

۳-۲-۲. حل معادله شرودینگر

معادله (۲-۳) فقط برای اتم هیدروژن (غیر واقعی)، در صورتی که به هسته‌ی آن مانند یک بار نقطه‌ای نگریسته شود، به طور تحلیلی قابل حل است و برای اتم‌های دیگر با تقریب، جواب‌های قابل قبولی را ارائه می‌دهد. دو رهیافت عمده برای حل مساله‌ی سیستم‌های بس ذره‌ای وجود دارد. نخست آنکه تابع موج دستگاه بس ذره‌ای را با حل معادله شرودینگر مربوط به آن، با در نظر گرفتن تقریب‌های لازم محاسبه کرده و سپس مقادیر انتظاری عملگرهای مورد نظر را محاسبه نمود.

رهیافت دوم استفاده از نظریه تابعی چگالی است. در این روش انرژی کل سیستم به صورت تابعی از چگالی بار الکترونی نوشته می‌شود و سپس با کمینه کردن آن، چگالی حالت پایه به دست می‌آید. در سیستم‌هایی که حالت پایه‌ی ناتبهگن دارند، مقدار انتظاری هر عملگر در حالت پایه را می‌توان به صورت تابعی یکتا از چگالی نمایش داد. بدین ترتیب می‌توان، کلیه‌ی خواص حالت پایه دستگاه را ارزیابی کرد اما حل سیستم‌های N ذره‌ای بسیار پیچیده و دشوار است لذا برای ساده سازی مسئله به تقریب‌هایی متوسل می‌شویم که شناخته شده ترین آن تقریب بورن و اوپنهایمر^۱ است.

۳-۲-۳. تقریب بورن - اوپنهایمر

این تقریب بر اساس این واقعیت شکل گرفته است که جرم هسته‌ها بسیار از جرم الکترون‌ها بزرگتر بوده (حدود ۲۰۰۰ برابر) و در نتیجه سرعت نوعی الکترون‌ها نسبت به هسته‌ها (یون‌ها) خیلی بیشتر است بنابراین، هسته‌ها نسبت به الکترون‌ها از نظر تحول زمانی در حال سکون محسوب شده و قابل جداسازی هستند. لذا فرض می‌شود که هسته‌ها جایگاه ثابتی دارند در حالیکه الکترون‌ها در میدان هسته‌های باردار حرکت می‌کنند. لذا تنها جمله کوچک در معادله (۲-۳) ضریب $\frac{1}{M_I}$ مربوط به جمله دوم است که می‌توان آن را به صورت یک جمله اختلالی در نظر گرفت و کل هامیلتونی را بر حسب آن بسط داد. در اولین گام آن را صفر در نظر می‌گیریم (جرم یون‌ها را نسبت

1 Born- Oppenheimer

به جرم الکترون‌ها بی نهایت گرفته و از حرکت آن‌ها صرف نظر می‌کنیم) لذا هامیلتونی \hat{H} به هامیلتونی بس الکترونی تبدیل خواهد شد. که در آن صورت \vec{R}_1 به پارامتر تبدیل شده و یون‌ها کاملاً ساکن‌اند. از طرفی طبق این تقریب، در $T=0$ هنگام بررسی یون‌ها، الکترون‌ها در حالت پایه قرار دارند و حالت کوانتومی خود را حفظ می‌کنند حتی با حرکت یون‌ها و حرکت الکترون‌ها، کماکان در حالت پایه خود باقی می‌مانند هر چند مقدار انرژی حالت پایه ممکن است تغییر کند.

تقریب بورن-اوپنهایمر به لحاظ نظری دارای اثبات دقیقی نیست اما تاثیر بسزایی در کاهش حجم محاسبات دارد [۶۰] که با اعمال آن تابع موج کلی به صورت دو بخش الکترونی و هسته ای نوشته می‌شود که در آن تابع موج الکترونی به صورت پارامتر به مکان هسته ها بستگی پیدا می‌کند و فقط جملاتی که الکترون‌ها در آن سهم دارند باقی می‌مانند و هسته‌ها فقط از طریق یک پتانسیل خارجی وارد عمل می‌شوند و در نتیجه عملگر هامیلتونی الکترونی، با اعمال این تقریب به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\hat{H}_e = \sum_{i=1}^{N_e} -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \hat{V}_{ext} \quad (3-3)$$

که در آن جمله اول و دوم به ترتیب انرژی جنبشی الکترون‌ها و برهم کنش دافعه بین الکترون هاست و \hat{V}_{ext} پتانسیلی است که توسط هسته‌ها روی الکترون‌ها عمل می‌کند که به عنوان یک پارامتر وارد می‌شود. هر چند با اعمال تقریب بورن اوپنهایمر، تعداد درجات آزادی سیستم کاهش می‌یابد و هامیلتونی بس ذره ای به هامیلتونی بس الکترونی کاهش می‌یابد اما چون تعداد الکترون‌ها به طور قابل توجهی بیشتر از تعداد هسته‌هاست و علاوه بر آن تابع موج الکترونی به مختصات الکترون‌ها بستگی دارد، حل مساله برهم کنش الکترون-الکترون را نیز مشکل می‌سازد که در واقع منشا این پیچیدگی جمله دوم رابطه (۳-۳) یعنی برهم کنش الکترون-الکترون است که در صورت حذف آن هامیلتونی فوق به صورت جمع هامیلتونی های تک الکترونی نوشته شده و با این ساده سازی حل سیستم N الکترونی به حل سیستم N سیستم تک الکترونی کاهش می‌یابد. اما از آنجا که برهم

کنش جفت الکترون- الکترون منشا پیدایش پدیده های فیزیکی مهمی نظیر گذار فاز فلز- عایق، سیستم های فرمیونی سنگین^۱، ابررسانایی دمای بالا، اثر کوانتومی هال^۲، نوسانات کوانتومی^۳ و ... می شود، لذا با حفظ اثرات فیزیکی بیان شده تقریب های دیگری در قالب نظریه تابعی چگال بیان شده که در آن ها چگالی الکترونی به عنوان متغیر اصلی جایگزین تابع موج شده و پیامد آن، کاهش قابل توجهی از درجات آزادی سیستم است و در نتیجه، سیستم ساده تر شده و محاسبه خواص آن با سهولت بیشتری امکان پذیر می شود.

۳-۲-۴. تقریب الکترون مستقل^۴

در این تقریب فرض می شود که هر الکترون با پتانسیل مؤثر ناشی از بقیه الکترون های دیگر برهم کنش می کند که اولین مدل این تقریب توسط هارتری^۵ در سال ۱۹۲۸ ارائه شده است که در آن برهم کنش الکترون- الکترون با معادل آن در الکترومغناطیس کلاسیک، که پتانسیل هارتری نام دارد جایگزین می شود

$$\hat{H}_e = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_i V_{\text{ext}}(r_i) + \sum_i V_H(r_i) \quad (۴-۳)$$

$$V_H(r_i) = \int d^3r \frac{e n(\vec{r})}{r-\vec{r}} \quad (۵-۳)$$

که در آن $n(\vec{r})$ چگالی الکترونی می باشد و جمله دوم هامیلتونی، برهم کنش الکترون- یون می باشد که یون ها به عنوان یک عامل خارجی در نظر گرفته شده است. پس هامیلتونی به بخش های تک الکترونی تقسیم می شود به همین دلیل به آن، تقریب الکترون مستقل گویند. هامیلتونی هارتری، بر هم کنش الکترون- الکترون را حذف می کند لذا قادر به تولید تابع موج واقعی سیستم نیست اما چون قسمت اعظم بر هم کنش الکترون- الکترون را شامل می شود پس می توان انتظار داشت که انرژی کل

1 Heavy fermion systems
 2 Hall quantum effect
 3 Quantum fluctuations
 4 Independent electron approximation
 5 Hartree

و چگالی الکترونی حاصل از آن، با مقادیر واقعی اختلاف کمی داشته باشد. امروزه، هامیلتونی کامل تری که در چارچوب تقریب الکترون مستقل ارائه شده و مبنای بسیاری از کارهای نظری و محاسباتی است، هامیلتونی کوهن-شم است [۶۱].

۳-۲-۵. قضایای هوهنبرگ - کوهن^۱

در سال ۱۹۶۴ هوهنبرگ و کوهن دو قضیه بنیادی را مطرح کردند که نظریه تابعی چگالی بر اساس آن پایه ریزی شد [۶۲-۶۳]. قضیه اول ثابت کرد که چگالی الکترونی حالت پایه یک سیستم، ارتباط یک به یک با تابع موج حالت پایه آن سیستم دارد و این یعنی انرژی حالت پایه یک سیستم بر هم کنشی از الکترون ها، تابعی یکتا^۲ از چگالی بار الکترونی است. ارزش اصلی قضیه اول در این است که ما به جای یافتن توابع موج سیستم بس ذره ای، چگالی الکترونی حالت پایه ی سیستم را بیابیم که به مراتب ساده تر است و همه ی خواص حالت پایه سیستم را می توان از توزیع الکترون ها به دست آورد. از جمله مزایای این روش، این است که، اولاً بر خلاف تابع موج، چگالی بار کمیتی قابل مشاهده است و صحت محاسبات را می توان در مقایسه با نتایج پراش X و ... تایید یا رد کرد. ثانیاً چگالی، تابع مکان و شامل سه مؤلفه است در حالی که تابع موج هر الکترون دارای $3N$ مؤلفه است که مانع تجسم آن در فضای حقیقی سه بعدی می شود.

از قضیه دوم هوهنبرگ-کوهن 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 و این یعنی یک تابع انرژی جهان شمول^۴ برای هر سیستم بس الکترونی بر حسب چگالی الکترونی وجود دارد که کمینه ی مطلق آن، به انرژی حالت پایه سیستم مربوط است و چگالی الکترونی که تابعی انرژی را کمینه می کند، همان چگالی حالت پایه سیستم است [۶۴].

1 Hohenberg- Kohn theorems

2 Unique functional

3 Variational principle

4 Universal functional energy

بنابراین مقدار چشم داشتی هامیلتونی در معادله (۳-۲) را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = E[n(\mathbf{r})] \quad (۳-۶)$$

که در آن $E[n(\mathbf{r})]$ تابعی انرژی کل سیستم است و $n(\mathbf{r})$ چگالی الکترونی است. اگر تعداد الکترون ها را بدانیم و شکل تابعی انرژی مشخص باشد، می‌توان توسط اصل وردشی چگالی الکترونی را تا جایی تغییر داد که تابعی انرژی کمینه شود.

$$\left. \frac{E[n(\mathbf{r})]}{\delta n} \right|_{n=n_0} = 0 \quad (۳-۷)$$

و از معادله (۳-۷) چگالی حالت پایه $n_0(\mathbf{r})$ و انرژی $E_0(\mathbf{r})$ شناخته خواهد شد که رابطه بین آن ها را می‌توان نوشت:

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = E[n_0(\mathbf{r})] \quad (۳-۸)$$

۳-۲-۶. رهیافت کوهن - شم

نظریه‌های هوهنبرگ و کوهن، تابع موجی را در اختیار ما نمی‌گذارند و از طرفی این مشکل وجود داشت که هر چگالی الکترونی دلخواهی، با کمینه ساختن تابعی انرژی، نمی‌تواند چگالی الکترونی فیزیکی حالت پایه را به صورت واقعی ارائه دهد لذا، در سال ۱۹۶۵ کوهن و شم به منظور کاربردی کردن نظریه تابعی چگالی، یک سیستم کمکی را برای حل مساله بس الکترونی مطرح کردند [۶۵] که بر اساس آن با استفاده از تابعی انرژی جنبشی گاز الکترونی غیر برهم کنشی T_0 و انرژی کولنی کلاسیکی بین الکترون E_c ، یک تابعی جهانی برای انرژی کل که از یک سیستم بس ذره‌ای مستقل به سیستم بس ذره‌ای مستقل دیگر ناورداست را به صورت زیر ارائه کردند:

$$E[n(\mathbf{r})] = T_0[n(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}^{\prime})}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}^{\prime}|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}^{\prime} + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})] \quad (۳-۹)$$

در معادله (۹-۳) ، $T_0[n(\mathbf{r})]$ انرژی جنبشی سیستم الکترونی غیر بر هم کنشی، جمله دوم انرژی الکتروستاتیکی یا انرژی هارتری و جمله سوم انرژی خارجی ناشی از هسته‌ها می‌باشند و جمله $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ انرژی تبادلی-همبستگی^۱ نامیده می‌شود که تصحیح انرژی ناشی از تفاوت انرژی جنبشی گاز الکترونی غیر بر هم کنشی با سیستم بر هم کنشی واقعی (T) و نیز بخش غیر کلاسیکی انرژی بر هم کنشی الکترون-الکترون است.

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] = (T[n(\mathbf{r})] - T_0[n(\mathbf{r})] + E_{ee}[n(\mathbf{r})] - E_c[n(\mathbf{r})]) \quad (۱۰-۳)$$

با کمینه کردن معادله (۹-۳) نسبت به چگالی، معادلات تک ذره ای کوهن-شم به دست می‌آید.

$$\left[-\frac{\nabla_i^2}{2} + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \Psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (۱۱-۳)$$

که در آن $V_{eff}(\mathbf{r})$ پتانسیل مؤثر^۲ است که برای درک بهتر آن از تقریب هارتری کمک می‌گیریم، که در آن تابع موج سیستم بس ذره ای به صورت حاصل ضرب توابع موج تک ذره‌ای در نظر گرفته شده و فرض می‌شود که هر الکترون تحت اثر پتانسیل مؤثر ناشی از سایر الکترون‌ها و هسته‌هاست و با توجه به این فرض، معادله شرودینگر (۱۱-۳) به صورت خود سازگار^۳ توسط روش تکرار^۴ حل می‌شوند به طوریکه:

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

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

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

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

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (۱۲-۳)$$

1 Exchange and correlation energy

2 Effect pot

3 Self- consistence

4 Zterative method

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

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

۳-۲-۷. تقریب‌های تابعی تبادل - همبستگی

یک مساله باقیمانده قبل از آنکه بتوانیم انرژی حالت پایه سیستم چند ذره‌ای در حال برهم کنش را که توسط معادلات کوهن-شم به سیستم الکترونی تک ذره‌ای تبدیل شده، محاسبه کنیم ناشناخته بودن انرژی همبستگی - تبادل $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ می‌باشد که حتی با مشخص شدن $n(\mathbf{r})$ نیز روش دقیقی برای یافتن آن هنوز ارائه نشده است. اما روش‌های متفاوتی برای تقریب زدن آن به کار می‌رود که عبارتند از:

۳-۲-۷-۱. روش نیمه تجربی

در این روش ابتدا یک حدس منطقی به صورت پارامتری زده می‌شود و سپس با داده‌های تجربی برآزش داده می‌شود. تابعی‌های حدسی ارائه شده برای اتم‌ها و مولکول‌ها عبارتند از (توابع دوگانه تبادل سه پارامتری بک^۱ و همبستگی لی-یانگ-پار^۲) BLYP و B3LYP که توصیف دقیق این تقریب در مراجع [۶۶] و [۶۷] ارائه شده است، بررسی‌های انجام شده روی نیمه هادی‌ها^۳ نشان داده است که توابع دوگانه به ویژه B3LYP یکی از مؤثرترین توابع با هزینه پایین در محاسبه ویژگی‌های الکترونیکی و ساختاری نیمرساناها است.

1 Beckes three- parameter exchange
2 Lee- Yang- Parr correlation
3 Semiconductors

موسکات و همکارانش^۱ [۶۸] به کمک این تابع، گاف نواری اکسیدهای یونی و نیمه یونی، سولفیدها و اکسیدهای فلزی را محاسبه نمودند. باسکلیچر [۶۹] انرژی‌های نقطه‌ی صفر و انرژی‌های اتمی و مولکولی اولین و دومین ردیف از سطوح مختلف را به این روش محاسبه نمود. تامیک و همکارانش^۲ [۷۰] نشان دادند که تابع B3LYP توافق بسیار خوبی با گاف نواری به دست آمده در آزمایشات دارد.

۲-۷-۲-۳. روش‌های نظری

در این روش با استفاده از به کار بردن قیده‌های دقیق و مشخص، اجزاء بیشتری را به چگالی الکترونی می‌افزائیم تا با بهبود روش‌های تقریبی به هدف خود یعنی محاسبه خواص مواد برسیم. تقریب‌های عمده این روش عبارتند از:

الف) تقریب چگالی موضعی^۳ (LDA)

وجود برهم‌کنش‌های غیر موضعی در انرژی تبادلی-همبستگی، علت عدم موفقیت در یافتن شکل این تابعی به شمار می‌رود. تقریب ساده LDA که معیار آن تغییر آرام چگالی به صورت موضعی است از همبستگی بین الکترون‌ها می‌کاهد [۷۱] و در این حالت می‌توان کل سیستم برهم‌کنشی و غیر همگن را مشابه گاز الکترونی همگن اما برهم‌کنشی با چگالی $n(r)$ تقریب زد، لذا تنها کافی است، انرژی همبستگی-تبادلی گاز الکترونی همگن، دقیق محاسبه شود سپس تابع تبادلی-همبستگی LDA به صورت معادله (۳-۱۳) نوشته می‌شود

$$E_{xc}^{LDA}[n(r)] \approx \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{homo}(n(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (۳-۱۳)$$

که ε_{xc}^{homo} ، انرژی همبستگی-تبادلی چگالی گاز الکترونی همگن با چگالی الکترونی $n(r)$ می‌باشد که وابستگی نسبتاً دقیق $\varepsilon_{xc}(n(r))$ به چگالی، برای گاز الکترونی همگن با استفاده از روش مونته

1 Muscate et al

2 Tomic et al

3 Local density approximation

کارلو کوانتومی^۱ به دست می‌آید [۷۲]. این تقریب در سال ۱۹۶۵ توسط کوهن-شم ارائه شده است [۷۳]. اگر چه تقریب LDA برای جامدات کپه‌ای خوب نتیجه می‌دهد اما به ازای چگالی‌های متغییر و پر سرعت انتظار خطا داریم [۷۴].

(ب) تقریب شیب تعمیم یافته (GGA)

نسخه تعمیم یافته و بهبود یافته LDA، تقریب GGA می‌باشد زیرا در این تقریب، انرژی تبادلی-همبستگی، علاوه بر چگالی الکترونی، در هر نقطه به تغییرات چگالی در آن نقطه نیز وابسته است. به این ترتیب رابطه (۳-۱۳) به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$E_{xc}^{GGA} = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r}), |\nabla n(\mathbf{r})|) d\mathbf{r} = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{homo} F_{xc}(n, |\nabla n|) d\mathbf{r} \quad (۳-۱۴)$$

که در رابطه (۳-۱۴) عبارت F_{xc} یک تابع بدون بعد است و به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$F_{xc}(n, |\nabla n|) = F_x(n, |\nabla n|) + F_c(n, |\nabla n|) \quad (۳-۱۵)$$

که F_x سهم انرژی همبستگی و F_c سهم انرژی تبادلی است که برای محاسبه آن‌ها تابعی‌های متفاوتی ارائه شده است که دو تا از پر استفاده‌ترین آن‌ها در این تقریب، تابعی پردو-ونگ^۳ (pwl) [۷۵] و پردو-بورگ-ارنرزهوف^۴ (PBE) [۷۶] می‌باشد.

در این پایان‌نامه از دومین تابعی این تقریب در محاسبات بهره گرفته شده است.

1 Quantum monte carlo
 2 Generalized gradient approximation
 3 Perdew- Wang
 4 Perdew- Burke- Ernzerhof

۳-۲-۸. حل معادلات تک ذره‌ای کوهن - شم

برای حل روابط کوهن- شم باید تابع موج $\Psi_i(\mathbf{r})$ را در مجموعه‌های پایه‌ی $\Psi_i(\mathbf{r})$ بسط داد تا رابطه زیر به دست آید:

$$\Psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^J C_j^i \Psi_j(\mathbf{r}) \quad (۱۶-۳)$$

که در رابطه فوق C_j^i مجموعه ضرایب بسط است. مجموعه اندیس‌های اوربیتال‌های اتمی (Imn) در اندیس j خلاصه شده‌اند. از آنجا که تابع موج کوهن- شم یک فضا با بعد نامحدود است بنابراین $\Psi_i(\mathbf{r})$ را نمی‌توان دقیقاً توصیف کرد. با جایگذاری رابطه (۱۶-۳) در رابطه (۱۳-۳) داریم:

$$\sum_{j=1}^J C_j^i \left[-\frac{\nabla_j^2}{2} + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \varphi_j(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^J C_j^i \varepsilon_i \varphi_j(\mathbf{r}) \quad (۱۷-۳)$$

و با ضرایب معادله (۱۷-۳) در مزدوج تابع پایه $\varphi_k^*(\mathbf{r})$ و انتگرال‌گیری روی کل فضای حقیقی داریم:

$$\sum_{j=1}^J C_j^i \int \varphi_k^*(\mathbf{r}) \left[-\frac{\nabla_j^2}{2} + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \varphi_j(\mathbf{r}) dr = \sum_{j=1}^J C_j^i \varepsilon_i \int \varphi_k^*(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}) dr \quad (۱۸-۳)$$

که در آن عبارات دارای، انتگرال سمت چپ همان هامیلتونی کوهن- شم و $H_{k,j}$ سمت راست همان ماتریس همپوشانی $S_{k,j}$ می‌باشند. برای یافتن ماتریس چگالی بار^۱ $n(\mathbf{r})$ ، تابع موج تک ذره‌ای کوهن- شم $\Psi_i(\mathbf{r})$ را بر حسب اوربیتال‌های اتمی پایه بسط داده و با قرار دادن در رابطه (۱۲-۳) ماتریس چگالی $n_{k,j}$ به صورت زیر به دست می‌آید:

$$n_{k,j} = \sum_i n_i \Psi_{k,i}^* \Psi_{j,i} \quad (۱۹-۳)$$

برای به دست آوردن نتایج دقیق و کاهش زمان محاسبات، انتخاب یک پایه مناسب برای بسط توابع موج ضروری است، مجموعه پایه‌هایی که برای سیستم‌های دوره‌ای به کار گرفته می‌شود متفاوت‌اند که هر کدام مزایا و معایب خاص خود را دارند [۷۷].

¹ Charge density matrix

از آنجا که کد محاسباتی استفاده شده در این پایان نامه SIESTA می‌باشد و توابع مورد استفاده در این کد بر حسب امواج تخت^۱ بر مبنای ترکیب خطی اوربیتال‌های اتمی^۲ جایگزیده به عنوان مجموعه‌ی پایه جهت بسط، استفاده می‌شود، لذا توصیف مختصری از SIESIA ارائه می‌شود.

۳-۲-۹. کد SIESTA

SIESTA یک روش محاسباتی و یک کد کامپیوتری است که مسائل مربوط به نظریه تابعی چگالی را حل می‌کند، مسائلی که معمولاً به ویژگی‌های حالت پایه‌ی هر سیستم مرتبط است. این کد همانند سایر کدهای DFT مانند ABINIT ، VASP ، FPLO ، CRYSTAL ، WIEN2K ، TBLMTO و PWSCF به تابع موج الکترون دسترسی ندارد و با چگالی الکترون سروکار دارد. بعضی از کدها برای انواع خاصی از مسائل و مواد بهتر از سایرین عمل می‌کند. تمایز مهم آن‌ها در روش‌های تمام الکترونی^۳ و شبه پتانسیل و نیز در انتخاب نوع توابع پایه جهت بسط امواج کوهن-شم می‌باشد. FPLO ، CRYSTAL ، WIEN2K ، TBLMTO روش‌های تمام الکترونی هستند و توابع موجی تمام الکترونی در هر اتم از ۱۵ رو به بالاست. در حالی که SIESTA به همراه دیگر کدها جزء روش‌های شبه پتانسیل می‌باشند [۷۸-۸۲].

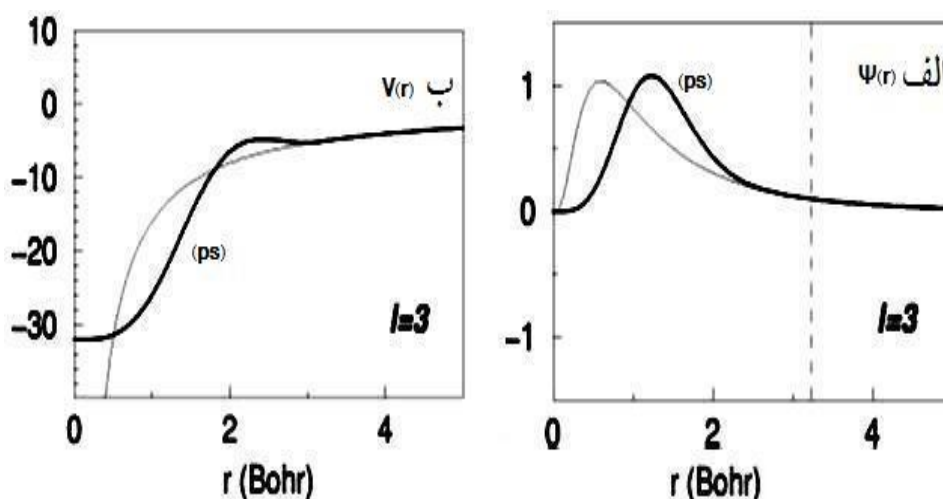
۳-۲-۹-۱. شبه پتانسیل

اگر بتوانیم میزان محاسبات ناشی از الکترون‌های به شدت مقید در اتم‌ها را کاهش دهیم حل معادله‌ی کوهن-شم آسان تر خواهد شد. الکترون‌های مغزی^۴ نقش مهمی در تعریف پیوندهای شیمیایی و یا سایر ویژگی‌های فیزیکی متغیر بازی نمی‌کنند چرا که این ویژگی‌ها به وسیله‌ی الکترون‌های ظرفیت توصیف می‌شوند. پتانسیل کولنی قدرتمند و پیوند قوی الکترون‌های مغزی در اتم‌ها که دارای توابع موج با تعداد زیادی گره هستند به سرعت تغییر می‌کنند بنابراین برای توصیف آن‌ها باید

1 Plane wave (PW)
2 Atomic orbitals
3 Full electron
4 Core electrons

از تعداد زیادی تابع پایه استفاده کرد. یکی از رویکردهای کاهش تعداد توابع پایه، شبه پتانسیل است. که برای ایجاد آن الکترون‌های مغزی را از محاسبات حذف نموده و پتانسیل ناشی از هسته و الکترون های مغزی را با شبه پتانسیل V_{pp} جایگزین می‌کنیم و از چگالی بار نزدیک هسته به دلیل عدم اثر آن در توصیف خواص الکترونی ساختارها صرف‌نظر می‌کنیم. در شبه اتم‌هایی که هسته و الکترون‌های مغزی آن توسط شبه پتانسیل جایگزین شود، توابع شبه موج با توابع موج اتمی در نزدیک هسته متفاوت‌اند اما در خواص دور از اتم (ناحیه پیوندی) یکسان هستند.

برای محاسبه شبه پتانسیل‌ها، دستورالعمل‌های مختلفی ارائه شده است [۷۳]. در محاسبات SIESTA معمولاً از شبه پتانسیل‌های ترولیر- مارتین^۱ [۸۴] و [۸۵] استفاده می‌شود. شبه پتانسیل‌های مربوط به هسته و الکترون‌های مغزی، موضعی می‌باشند یعنی به غیر از r به عدد کوانتومی l نیز وابستگی دارند بنابراین تصویر شبه پتانسیل‌ها روی مؤلفه‌ی L تابع موج به صورت غیر موضعی است و توسط کلینمن- بای لندر^۲ ارائه شده است [۸۶]. شکل (۱-۳) شبه تابع موج و تابع موج تمام الکترونی و نیز شبه پتانسیل و پتانسیل کامل برای $l=3$ در فاصله $r_c = 3.2 \text{ Bohr}$ از مرکز یون نمایش داده است.



شکل ۱-۳: الف) شبه تابع موج و تابع موج تمام الکترونی ب) شبه پتانسیل و پتانسیل حقیقی برای $l=3$

1 Troullier- Martins
2 Kleinman- Bylander

شبه پتانسیل های دقیق و هموار ویژگی های زیر را برآورده می سازند:

- ۱- ویژه مقادیر انرژی توابع موج تمام الکترونی در تطابق با توابع موج شبه اتمی باشند
- ۲- تابع موج و شبه تابع موج و نیز پتانسیل و شبه پتانسیل در $r \geq r_c$ (شعاع مغزی و خارج از آن) بر هم منطبق باشند
- ۳- شرط پایستگی بار در ناحیه مغزی $r < r_c$ ، به ازای توابع موج تمام الکترونی و شبه توابع موج برقرار باشد

$$\int_0^{r_c} r^2 |\psi_1^{ae}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = \int_0^{r_c} r^2 |\psi_1^{ps}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \quad (20-3)$$

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

$$\frac{d}{dr} \ln \psi_1^{ps}(\mathbf{r})|_{r=r_c} = \frac{d}{dr} \ln \psi_1^{ae}(\mathbf{r})|_{r=r_c} \quad (21-3)$$

۳-۲-۹-۲. مجموعه پایه

انتخاب یک پایه مناسب برای به دست آوردن نتایج دقیق الزامی است. رایج ترین آن ها در سیستم های دوره ای و متناوب، امواج تخت است که هم یک انتخاب طبیعی است و هم مزایای متعددی نیز دارد از جمله، عدم وجود خطای بر هم نهی مجموعه ی پایه^۱، دقت بالا با افزایش تعداد امواج، سازگاری با شرایط سیستم تناوبی و به کارگیری ساده آن ها، از طرفی امواج تخت در مرکز هسته واقع نشده اند بلکه در سرتاسر فضا پخش شده اند و در کل سلول بدون حضور هیچ باری تکثیر می شوند بنابراین استفاده از مجموعه پایه ی امواج تخت برای محاسبات شبکه ای ساختار الکترونی در یک سیستم دوره ای بزرگ، حجم محاسبات را شدیداً افزایش می دهد بنابراین مدل بستگی قوی^۲ که

1 Basis set superposition Error

2 Strongly correlated model

اوربیتال‌های اتمی را به عنوان توابع پایه جایگزیده (LCAO) در نظر می‌گیرد انتخاب مناسبی است. اساس کار در SIESTA این است که توابع پایه می‌توانند به هر شکلی باشند، اما باید یک بسط شعاعی محدود و متناهی داشته باشند. پس اوربیتال‌های اتمی به صورت ترکیبی از توابع شعاعی و یک هماهنگ‌گروی نوشته می‌شود:

$$\phi_{lmn}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (22-3)$$

که $R_{n,l}$ یک تابع شعاعی برای اوربیتال n و $Y_{l,m}$ یک هماهنگ‌گروی حقیقی برای تکانه زاویه ای اوربیتالی l و عدد کوانتومی مغناطیسی m می‌باشد. از طرفی چون تابع شعاعی در فراتر از شعاع خاص r_c صفر می‌شود پس شرط محدود بودن بسط توابع لحاظ می‌شود.

۳-۹-۲-۳. تعداد پایه‌ها

دقت نتایج در یک سیستم علاوه بر شکل، به تعداد پایه‌ها نیز وابسته است. تعداد پایه‌ها را می‌توان با استفاده از مجموعه‌ی پایه چندگانه زتا (ζ) بسط داد. هر اوربیتال ζ به هماهنگ‌گروی مشابهی مربوط می‌شود با این تفاوت که توابع شعاعی مختلفی دارند، یعنی به ازای توابع شعاعی ۱ و ۲ و ۳ به ترتیب زتای یگانه یا SZ و زتای دوگانه یا DZ و زتای سه گانه یا TZ هستند [۸۷].

اوربیتال‌های زتای یگانه^۱، آرایش الکترون‌های لایه ظرفیت را پوشش می‌دهند که شامل پوسته‌های باز^۲ و گاه پوسته‌های بسته مانند لایه d در عناصر واسطه می‌شوند. و اوربیتال‌های ζ دوگانه^۳، به دلیل شکافت مجموعه‌ی پایه‌ی Gaussian ساخته می‌شوند. علاوه بر این می‌توان برای تغییر شکل ناشی از تشکیل پیوند در مولکول‌ها یا بلورها، توابع پولاریزاسیون^۴ را نیز در نظر گرفت. تابع پولاریزاسیون یک تکانه زاویه ای^۵ دارند که یک واحد بالاتر از حداکثر فضای اشغال شده در اتم می‌باشد یعنی از اوربیتال

1 Single zeta
2 Open shells
3 Double shells
4 Polarization function
5 Angular mo

های p می‌توان برای قطبی کردن اوربیتال‌های s و از اوربیتال‌های d می‌توان برای قطبی کردن اوربیتال‌های p استفاده نمود. اضافه کردن توابع پولاریزاسیون در پایه را با P نمایش می‌دهند. مثلاً DZP یعنی توابع پولاریزاسیون (ξ) دوگانه که معمولاً در محاسبات ساختاری سیستم‌ها نتایج با کیفیت‌تری را می‌دهد.

۳-۲-۹-۴. انتگرال‌گیری در منطقه بریلوئن^۱

کد SIESTA به جهت شبیه‌سازی یک ابرسلول، سلول واحد آن را در سه بعد و با استفاده از شرایط مرزی دوره‌ای تکرار می‌دهد. در ساختارهای یک بعدی مثل نانولوله‌ها، خلا مناسب در راستاهای محدودیت به جهت جلوگیری از برهم‌کنش در آن راستاها در نظر گرفته و فقط در راستای آزادی، به صورت دوره‌ای با اعمال شرایط مرزی مناسب، ابر سلول ساخته می‌شود. ویژگی SIESTA این است که به دلیل محدود بودن توابع پایه و صفر شدن رابطه بین آن‌ها از یک فاصله مشخص به بعد، افزایش اندازه سلول چیزی را تغییر نمی‌دهد یعنی SIESTA اجازه‌ی عمل روی سیستم‌های دوره‌ای سه بعدی (بلورها)، سیستم‌های دوره‌ای دو بعدی (صفحات) و نیز یک بعدی (زنجیرها) و صفر بعدی (خوشه‌ها یا مولکول‌ها) را می‌دهد و تمایز بین آن‌ها را به صورت خودکار انجام می‌دهد. از آنجا که ساختارها دوره‌ای است، می‌توان توابع موج کوهن-شم تک ذره‌ای را طبق قضیه بلاخ [۸۵] به صورت ترکیبی از بخش موجی و بخش دوره‌ای سلول به صورت معادله زیر نوشت:

$$\psi_{\vec{k}}^n(\mathbf{r}) = u_{\vec{k}}^n(\mathbf{r})e^{i\vec{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (۳-۲۳)$$

که k بردار موج در منطقه بریلوئن (BZ) و n نوار گسسته می‌باشد که عملاً کوچک است چون تعداد نوارهای پر، محدود است. به ازای مقادیر مجاز \vec{k} ، تابع انتگرال $f(\mathbf{r})$ در فضای منطقه بریلوئن به صورت زیر نوشته می‌شود:

¹ Brillouin zone mentum

$$f(r) = \frac{V_{cell}}{(2\pi)^3} \int F(K) dK = \sum_j w_j F(k_j) \quad (24-3)$$

که $F(K)$ تبدیل فوریه و V_{cell} حجم سلول بسیط در فضای حقیقی است.

۳-۲-۱۰. اهمیت انتگرال گیری در ناحیه بریلوئن

در نظریه تابعی چگالی استخراج خواص یک سیستم منوط به حل خود سازگار معادلات کوهن شم است. برای حل این معادلات ما معمولاً با انتگرال‌هایی از نوع $\int F(K) dK$ روبرو می‌شویم که $F(K)$ یک تابع تناوبی با دوره تناوب مساوی بردار انتقال شبکه است یعنی $F(K) = F(K + G)$. برای محاسبه این گونه انتگرال‌ها نکاتی را بایستی رعایت کرد که در دقت و سرعت محاسبات بسیار مهم است و در ادامه به آن‌ها خواهیم پرداخت. لیکن قبل از آن معادله کوهن شم و نحوه پیدایش توابع تناوبی $F(K)$ را مرور می‌کنیم.

معادله تک ذره کوهن شم به صورت زیر است:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{eff}(r) - \epsilon_i \right] \Psi_i(r) = 0 \quad (25-3)$$

که $i=1, \dots, N$ و N تعداد کل الکترون‌ها است که پتانسیل مؤثر به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$V_{eff}(r) = V(r)^{ion} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r') dr'}{|r-r'|} + \frac{\delta E_{xc}[p]}{\delta \rho(r)} \quad (26-3)$$

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(r)|^2 \quad (27-3)$$

که ρ ، چگالی کل الکترون‌های سیستم می‌باشد.

با اعمال قضیه بلوخ^۱ که ناشی از تناوبی بودن بلور است اندیس i به دو اندیس n (شماره نوار) و k (بردار موج در ناحیه اول بریلوئن) تبدیل می‌شود یعنی:

$$i \rightarrow n, k$$

چگالی ابر الکترونی $\rho(r)$ با رابطه زیر مشخص خواهد شد:

$$\rho(r) = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int \rho_k(r) dk \quad (28-3)$$

Ω : حجم یاخته بسیط^۲ است و با توجه به رابطه (۲۷-۳) می‌توان نوشت:

$$\rho_k(r) = \sum_n^{occ} |\Psi_{n,k}(r)|^2 \quad (29-3)$$

بنابراین ملاحظه می‌شود که $\rho(r)$ از یک طرف یک کمیت محوری است و پتانسیل هارتری V_H و پتانسیل تبادلی همبستگی V_{xc} هر دو به این کمیت بستگی دارند و از طرف دیگر برای محاسبه این کمیت نیاز به محاسبه انتگرال از یک تابع تناوبی در ناحیه اول بریلوئن داریم.

برای آن که اهمیت انتگرال گیری در ناحیه اول بریلوئن روشن‌تر شود از زاویه دیگری به این موضوع می‌نگریم. می‌دانیم در یک بلور تعداد نقاط شبکه (تعداد سلول‌های واحد) مساوی تعداد نقاط K در ناحیه اول بریلوئن است. لذا اگر بخواهیم میانگین یک کمیت را به ازاء هر سلول واحد در فضای معمولی (فضای r) محاسبه کنیم (فرضاً میانگین انرژی به ازاء هر یاخته بسیط) بایستی از آن کمیت به ازاء یک K مجاز میانگین گیری کنیم. فرضاً یک کمیت نظیر $f(k)$ را در نظر بگیرید میانگین آن به ازاء هر سلول واحد عبارت است از:

$$\bar{f} = \frac{1}{N_k} \sum_k f(k) \rightarrow \frac{1}{N_k} \sum_k \rho_k(r) \quad (30-3)$$

N_k تعداد کل K ها در ناحیه اول بریلوئن است. حال می‌توان رابطه اخیر را به صورت انتگرال زیر

نیز نوشت:

1 Bloch theorem
2 Primitive cell

$$\bar{f} = \frac{1}{\Omega_{BZ}} \int f(k) dk = \frac{\Omega_{cell}}{(2\pi)^d} \int f(k) dk \quad (3-31)$$

که Ω_{BZ} حجم ناحیه اول بریلوئن است و به این ترتیب دیده می‌شود که ما برای محاسبه بسیاری از خواص بلور با انتگرال‌هایی در ناحیه اول بریلوئن سر و کار داریم. در ادامه به نکاتی برای محاسبه این گونه انتگرال‌ها بایستی رعایت شود می‌پردازیم. برای محاسبه این گونه انتگرال‌ها سه نکته بایستی رعایت شوند که عبارتند از:

۱- انتگرال‌گیری در ناحیه کاهش ناپذیر بریلوئن^۱

۲- سلول بندی (مش بندی) مناسب فضای فوریه

۳- انتخاب مناسب نقاط ویژه k ^۲

حال به توضیح هر یک می‌پردازیم:

۳-۲-۱۰-۱. ناحیه کاهش ناپذیر بریلوئن

تقارن موجود در بلور موجب آن می‌شود که به جای انتگرال‌گیری در کل ناحیه اول بریلوئن ما فقط در بخش کوچکی از این ناحیه انتگرال بگیریم. به عبارت دیگر IBZ بخشی از ناحیه اول بریلوئن است که حاوی تمامی اطلاعات سیستم است. بدیهی است که هر چه تقارن بلور بیشتر باشد IBZ بخش کوچکتری از BZ را در بر می‌گیرد فرضاً در یک بلور مکعبی ساده داریم:

$$\frac{IBZ}{BZ} = \frac{1}{48} \quad (3-32)$$

چرا IBZ حاوی تمامی اطلاعات موجود در BZ است؟

برای پاسخ به این سؤال یک عملگر تقارنی بلور نظیر R را در نظر می‌گیریم. R عملگری است که با اعمال آن بلور به حالت اولیه بر می‌گردد.

این عملگر با هامیلتونی \hat{H} بلور طبق رابطه زیر مرتبط است:

1 Irreducible Brillioan zone (IBZ)

2 Kpoint sampling

$$R\hat{H} = \hat{H}R \rightarrow |R, \hat{H}| = 0 \quad (33-3)$$

$$\text{If } H\Psi_1 = \Psi_1 E_1 \quad (34-3)$$

$$\rightarrow R(H\Psi_1) = R(\Psi_1 E_1) \rightarrow H(R\Psi_1) = E_1(R\Psi_1) \quad (35-3)$$

بنابراین $R\Psi_1$ نیز ویژه تابع مربوط به هامیلتونی \hat{H} با همان ویژه مقدار E_1 است. این بدان معناست که اگر اطلاعات نقطه ۱ در ناحیه اول، یعنی E_1 و Ψ_1 را داشته باشیم اطلاعات نقطه ۲ یعنی $R\Psi_1$ و E_1 نیز معلوم هستند. بنابراین نتیجه آن می شود که:

$$\sum_{BZ} f(k) = \sum_{BZ} w(k)f(k) \quad (36-3)$$

که w تابع وزن است و جمع (انتگرال گیری) فقط به روی ناحیه کاهش ناپذیر بریلوئن انجام می گیرد لیکن برای هر نقطه لازم است وزن مناسبی در نظر گرفته می شود.

۳-۲-۱۰-۲. سلول بندی (مش بندی) مناسب

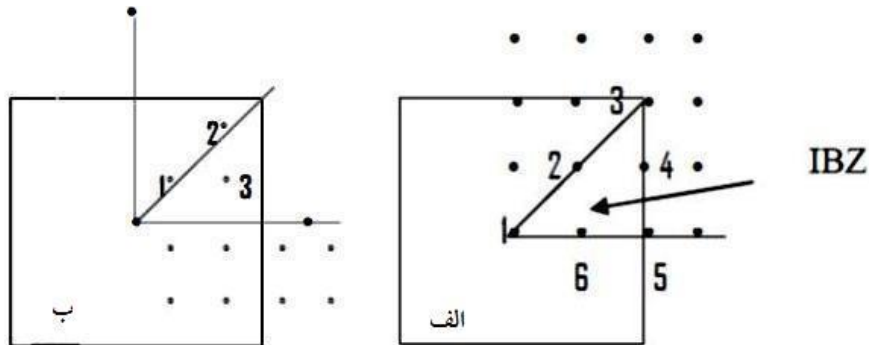
برای محاسبه عددی یک انتگرال در عمل آن را به جمع SUM تبدیل می کنیم و می نویسیم:

$$\int \dots dk \rightarrow \sum_{IBZ}$$

و برای محاسبه \sum در ناحیه اول بریلوئن و یا بخش کاهش یافته آن را به یاخته های کوچک و مساوی تقسیم بندی می کنیم و حاصل عبارت مربوطه را در درون هر یک از این یاخته ها محاسبه می کنیم.

نکته ای که بایستی در این مرحله رعایت شود آن است که مش بندی مناسب باید به گونه ای انتخاب شود که نقطه مبدا یعنی $\Gamma(G=0)$ جزء نقاط انتخابی نباشد. این کار باعث می شود که به تعداد نقاط کمتری نیاز باشد. در شکل ۳-۲ دو مش بندی با توزیع یکسان را با هم مقایسه می کنیم که تنها

تفاوت آن‌ها در آن است که در یک حالت نقطه Γ نیز جزء نقاط K انتخابی است، شکل (۲-۳) الف و در حالت دوم شکل (۲-۳) ب چنین نیست.



شکل ۳-۲: الف) نمایشی از مش بندی در ناحیه اول بریلوئن، الف) با در نظر گرفتن مبدأ Γ و ب) بدون در نظر گرفتن مبدأ Γ .

مطابق قسمت الف در شکل (۲-۳) فقط ۶ نقطه غیر معادل درون IBZ داریم. لذا تعداد K ها در ناحیه IBZ مساوی ۶ است. در قسمت ب، همین مش بندی را به کار می‌گیریم لیکن آن را قدری انتقال می‌دهیم به گونه‌ای که مبدأ Γ جزء نقاط K انتخابی نباشد. در این حالت تنها سه نقطه غیر معادل درون IBZ داریم و به این ترتیب حجم محاسبات کاهش می‌یابد. بنابراین اگر سلول بندی به گونه‌ای انجام گیرد که مبدأ فضای k (نقطه Γ) را شامل نشود حجم محاسبات کمتر خواهد شد.

۳-۲-۱۰-۳. نقاط ویژه K

گفتیم که برای استخراج بسیاری از خواص بلور نظیر چگالی و انرژی نیاز به محاسبه انتگرال توابع

تناوبی نظیر $f(k) = f(k + G)$ در سرتاسر ناحیه اول بریلوئن داریم که به صورت زیر است:

$$\bar{f} = \frac{1}{\Omega_{BZ}} \int f(k) dk = \frac{\Omega_{cell}}{(2\pi)^d} \int f(k) dk = \frac{1}{N_k} \sum_k f(k) \quad (3-37)$$

که Ω_{BZ} : حجم یاخته بسیط در فضای k و N_k : تعداد نقاط و Ω_{cell} : حجم یاخته بسیط در فضای r و d : تعداد ابعاد بلور و \bar{f} : میانگین f به ازاء هر K و یا معادل آن میانگین f به ازاء هر یاخته بسیط در فضای معمولی است.

واقعیت آن است که می‌توان انتگرال اخیر را به جای آن که در کل BZ محاسبه نماییم تنها به اِزاء چند k خاص محاسبه و با تقریب خوبی همان \bar{f} را به دست آوریم. ذیلاً با مثالی موضوع را توضیح می‌دهیم. فرض کنید هدف محاسبه انتگرال زیر باشد:

$$I_1 = \int_0^{2\pi} dk \sin(k) = \cos k = \cos(2\pi) - \cos(0) = 1 - 1 = 0 \quad (38-3)$$

بنابراین با محاسبه دقیق جواب این انتگرال $I_1 = 0$ حاصل می‌شود.

حال می‌توان همین جواب $I_1 = 0$ را به طریق دیگری نیز به دست آورد و آن این است که مقدار انتگراند (عبارت زیر علامت انتگرال) را به اِزاء یک K میانگین $k = \pi$ محاسبه نماییم:

$$f_1(k) = \sin(k) \rightarrow \sin(k = \pi) = 0 \quad (39-3)$$

این قاعده در حالت کلی نیز درست است و ما می‌توانیم انتگرال عبارت‌های تناوبی را به جای محاسبه دقیق در فضای K ، تنها با انتخاب چند K خاص، با تقریب خوبی محاسبه نماییم. در کد SIESTA انتخاب نقاط از روش منخارست- پک¹ [۸۸] برای نمونه‌گیری در فضای بریلوئن استفاده می‌شود و انتگرال روی تعداد کمی نقاط k با شاخص وزنی W تقریب زده می‌شود. شبکه بندی در این روش در حالت کلی به صورت $N \times M \times K$ می‌باشد که پارامترها عدد صحیح و $N, M, K \neq 0$ می‌باشند و به منظور شبکه بندی فضای وارون در راستاهای مختلف به کار می‌روند. برای ساختارهای یک بعدی مثل نانولوله‌ها با یک درجه آزادی در راستای \vec{c} و محدودیت در دو راستای دیگر به صورت $1 \times 1 \times N$ و برای ساختارهایی با سه درجه محدودیت در سه راستای \vec{a} و \vec{b} و \vec{c} مانند مولکول‌ها به صورت $1 \times 1 \times 1$ انجام می‌شود که همان نقطه Γ در منطقه بریلوئن می‌باشد. بنابراین هر چه سلول و ساختار مورد بررسی، ابعاد بزرگتری در فضای حقیقی داشته باشد، فضای وارون آن (منطقه بریلوئن) ابعاد کوچکتری خواهد داشت و بالعکس. بنابراین با کوچکتر شدن فضای وارون به تعداد مش بندی و نقاط K کمتری در منطقه بریلوئن نیازمندیم.

1 Monkhorst- Pack

فصل چهارم

نتایج :

بررسی پایداری و خواص الکترونی نانولوله‌های

دوجداره SiC

با توجه به روند کوچک‌سازی قطعات الکترونیکی در صنعت نیم‌رساناها، توجهات به سمت ساختارهای نانو ابعاد، به دلیل تغییر در خصوصیات فیزیکی آنها، به عنوان اجزای سازنده قطعات الکترونیکی سوق پیدا کرده است که در این میان، ساختارهای یک بعدی و شبه یک‌بعدی همچون نانو لوله‌ها، گزینه مناسبی در این صنعت می‌باشند. از آنجا که سیلیکون کار باید (SiC) یکی از مهم‌ترین نیم‌رساناهای ترکیبی با خواص منحصر به فردی از قبیل گاف نواری پهن، رسانایی حرارتی بالا، سختی مکانیکی و مقاوم در برابر محیط‌های خورنده می‌باشد، توانایی کار در محیط‌های دمای بالا، سخت و خطرناک را دارد. ویژگی‌های ناشی از اثرات اندازه کوانتومی آن در نانولوله‌های سیلیکون کار باید، آن را به عنوان یک عنصر جدید در علم نانو با پتانسیل کاربردی بالا در الکترونیک مدرن، اپتیک، الکترون مکانیک و سنسورها معرفی کرده است. از دیگر دلایل توجه به نانو ساختارهای تک بعدی سیلیکون کار باید، واکنش پذیری بیشتر در سطح خارجی، نسبت به نانولوله‌های کربنی است که موجب تسهیل در تنظیم جداره‌های جانبی و نیز پایداری زیاد در دمای بالا و انعطاف بیشتر در حضور آلاینش و از همه مهم‌تر، ویژگی‌های ناشی از فضای خالی نانولوله‌های آن می‌باشد که این انعطاف را مضاعف ساخت و از آنها به عنوان سیستم‌های پیپاد، به منظور تزریق مولکولی، مواد شیمیایی نظیر داروها و امکان ذخیره‌سازی بهتر هیدروژن نسبت به CNTها می‌توان نام برد. نانولوله‌های SiC با موفقیت سنتز و پایداری و خواص ساختاری و الکترونی آنها به شیوه‌های متنوع بررسی شده است. ما در این فصل قصد داریم پایداری و خواص الکترونی نانولوله‌های دوجداره خالص SiC نوع یک (آرمچیر و زیگزاگ) و نیز نانولوله‌های دوجداره آلاینش یافته با اتم بورون (B) را بررسی نماییم. محاسبات ما بر مبنای نظریه تابعی چگالی با کد محاسباتی SIESTA بر پایه تقریب شبه پتانسیل و تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) برای تابع تبدالی - همبستگی پردو - برک - انزروهوف (PBE) صورت گرفته است.

۴-۲. بهینه‌سازی و محدودیت‌ها

به منظور افزایش دقت و صحت در نتایج به همراه کاهش زمان محاسبات افزایش سرعت برخی پارامترها باید بهینه شوند. اولین گام انتخاب شبه پتانسیل مناسب برای انجام محاسبات می‌باشد که از مهم‌ترین مراحل انجام کار است و باید توجه داشت که شبه پتانسیل‌های به کار رفته برای اتم‌های یک ساختار دارای تأثیر یکسانی در جمله تبدالی - همبستگی باشند تا ساختار نواری محاسبه شده با مبانی تجربی همخوانی خوبی داشته باشند. گام دوم در انجام محاسبات مطالعه هم‌گرایی انرژی قطع و بردار شبکه بندی (تعداد نقاط در فضای وارون) می‌باشد زیرا در محاسبات DFT، تغییرات انرژی کل نسبت به این دو پارامتر بررسی می‌شود. افزایش انرژی قطع و تعداد نقاط مورد استفاده، افزایش زمان اجرا و حافظه مورد نیاز را در پی خواهد داشت، به همین دلیل با بهینه‌سازی داده‌ها (مطالعه همگرایی داده‌ها) کمترین مقدار را برای داشتن یک نتیجه صحیح توأم با سرعت بالای اجرا در نظر می‌گیریم و به دلیل محدودیت زمانی، تمام محاسبات مراحل بعد را با همین مقدار انرژی قطع و تعداد نقاط در فضای وارون ادامه می‌دهیم.

۴-۲-۱. بهینه‌سازی و تعیین پارامتر ورودی انرژی قطع

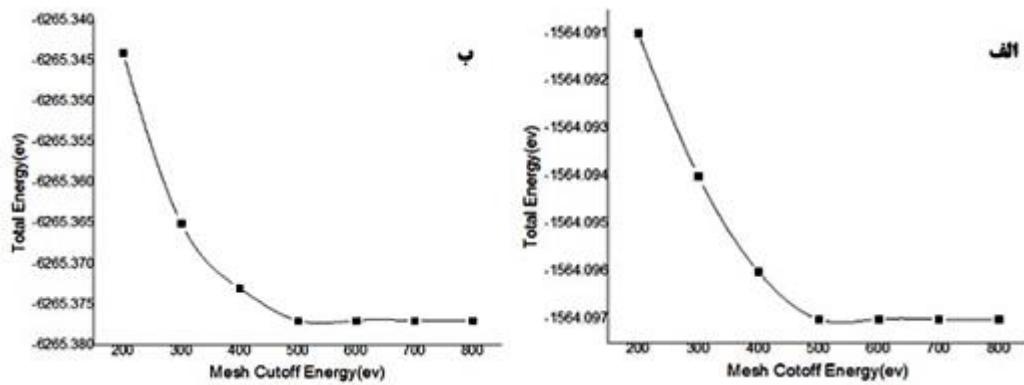
بهینه کردن انرژی قطع برای محدود کردن ضرایب بسط امواج تخت می‌باشد و در کد SIESTA بسط تابع موج بر حسب ترکیب خطی اوربیتال‌های اتمی می‌باشد. برای محاسبه انرژی در ساختارهای دوره‌ای نظیر نانولوله‌ها و نیز تبدیل فوریه کمیت‌های فیزیکی از فضای حقیقی به وارون و بالعکس نیاز به محاسبه انتگرال‌هایی در این فضاها هستیم. به منظور دقت انتگرال‌گیری، فضاها را شبکه بندی می‌کنیم اگر فاصله نقاط شبکه بندی شده در فضای حقیقی Δx فرض شود داریم:

$$K_c = \frac{\pi}{\Delta x} \rightarrow E_{cut} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \rightarrow \text{if } m, h = 1 \rightarrow \frac{\pi}{\sqrt{2E_{cut}}} \quad (4-1)$$

که در آن K_c بردار موج تخت قطع و E_{cut} انرژی قطع می‌باشد که هر چه مقدار آن بزرگ‌تر باشد، در شبکه حقیقی تعداد آنها بیشتر شده و فاصله آن‌ها کمتر می‌شود. (اما در فضای وارون تعداد آنها کمتر می‌شود) و این یعنی مشارکت نقاط بیشتر در انتگرال که موجب افزایش دقت در شبکه حقیقی و کاهش زمان محاسبات (سرعت بالای محاسبات) در فضای وارون و در نهایت تعیین انرژی قطع مناسب می‌شود. با توجه به کثرت ساختارهای مورد مطالعه، بررسی تمام ساختارها امکان‌پذیر نبود. لذا با توجه به بررسی انجام گرفته روی دو گروه از نانولوله‌های دوجداره دسته‌صندلی $(m,m)@(n,n)$ و زیگزاک $(n,0) @ (m,0)$ ، پارامتر انرژی قطع مناسب را به ازای یک نانولوله‌ی دسته‌صندلی خالص تک جداره $(4,4)$ و دوجداره $(8,8) @ (4,4)$ و نیز یک نانولوله زیگزاک خالص تک جداره $(13,0)$ و دو جداره زیگزاک $(13,0) @ (5,0)$ تعیین نموده و برای محاسبات دیگر ساختارها اعم از خالص و ناخالص از آن استفاده شده است. برای این منظور تمام پارامترها به غیر از انرژی قطع، در فایل ورودی دقیق و بالا انتخاب شد تا امکان بروز خطا به حداقل کاهش یابد. سپس انرژی قطع را در هر مرحله تغییر داده تا انرژی کل ساختار به ازای انرژی‌های قطع متفاوت همگرا شود. نتایج به‌دست آمده برای نانولوله‌های تک جداره خالص در جدول و شکل ۴-۱ و برای نانولوله‌های دو جداره در جدول و شکل ۴-۲ گزارش شده است. نتایج حاصل از جداول و نمودارهای ۴-۱ و ۴-۲ نشان می‌دهد که انرژی کل تمامی نانو لوله‌های مورد بررسی دسته‌صندلی و زیگزاک (تک جداره و دو جداره) سیلیکون کارباید، تقریباً از مقدار $Ry = 500$ به بعد روند ثابتی داشته و تغییرات زیاد انرژی اتفاق نیفتاده است، لذا این مقدار به عنوان پارامتر بهینه انرژی قطع انتخاب و محاسبات بر مبنای آن صورت گرفته است.

جدول ۴-۱: انرژی کل بر حسب انرژی قطع برای نانو لوله خالص تک جداره آرمچیر $(4,4)$ و زیگزاک $(13,0)$

انرژی قطع (Ry)	۲۰۰	۳۰۰	۴۰۰	۵۰۰	۶۰۰	۷۰۰	۸۰۰
انرژی کل (eV) $(4,4)$	-۱۵۶۴/۰۹۱	-۱۵۶۴/۰۹۴	-۱۵۶۴/۰۹۶	-۱۵۶۴/۰۹۷	-۱۵۶۴/۰۹۷	-۱۵۶۴/۰۹۷	-۱۵۶۴/۰۹۷
انرژی کل (eV) $(13,0)$	-۶۲۶۵/۳۴۴	-۶۲۶۵/۳۶۵	-۶۲۶۵/۳۷۳	-۶۲۶۵/۳۷۶	-۶۲۶۵/۳۷۷	-۶۲۶۵/۳۷۷	-۶۲۶۵/۳۷۷

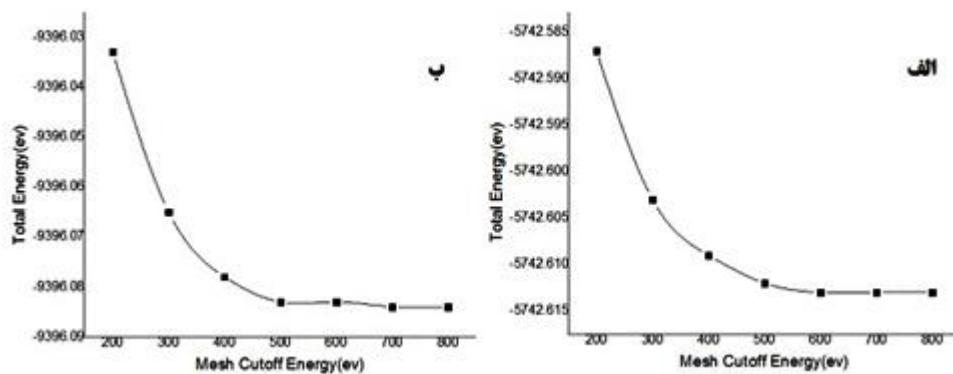


شکل ۴-۱: نمودار انرژی کل برحسب انرژی قطع الف: نانو لوله آرمچیر (۴-۴) (ب) نانو لوله زیگزاگ (۰-۱۳)

جدول ۴-۲: انرژی کل بر حسب انرژی قطع برای نانو لوله دو جداره خالص آرمچیر (۸،۸) @ (۴،۴)

و زیگزاگ (۱۳،۰) @ (۵،۰)

انرژی قطع (RY)	۲۰۰	۳۰۰	۴۰۰	۵۰۰	۶۰۰	۷۰۰	۸۰۰
انرژی کل (eV) (۴،۴)@ (۸،۸)	-۵۷۴۲/۵۸۷	-۵۷۴۲/۶۰۳	۵۷۴۲/۶۰۹	-۵۷۴۲/۶۱۲	-۵۷۴۲/۶۱۲	-۵۷۴۲/۶۱۳	-۵۷۴۲/۶۱۳
انرژی کل (eV) (۵،۰)@ (۱۳،۰)	-۹۳۹۶/۰۳۳	-۹۳۹۶/۰۶۵	-۹۳۹۶/۰۷۸	-۹۳۹۶/۰۸۳	-۹۳۹۶/۰۸۳	-۹۳۹۶/۰۸۴	-۹۳۹۶/۰۸۴

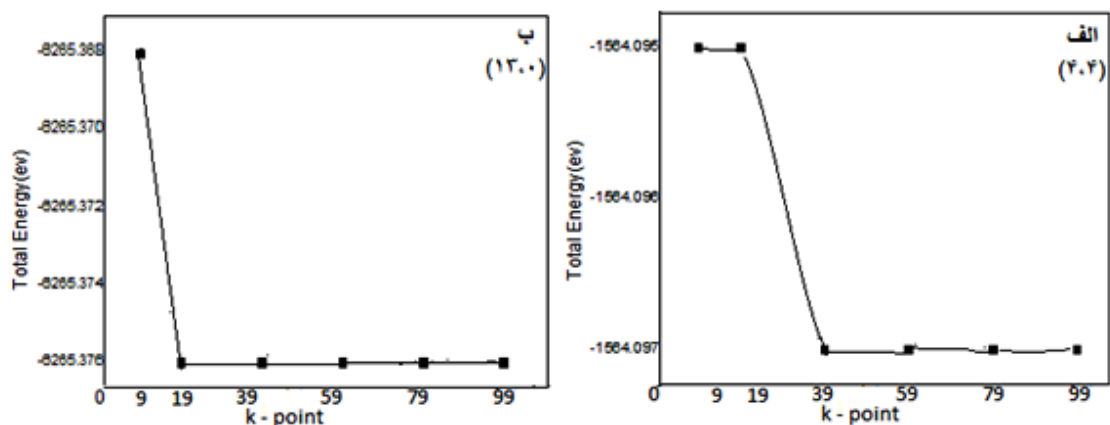


شکل ۴-۲: نمودار انرژی کل برحسب انرژی قطع نانولوله دوجداره

الف) آرمچیر (۸،۸) @ (۴،۴) (ب) زیگزاگ (۱۳،۰) @ (۰،۵)

۴-۲-۲. بهینه سازی و تعیین تعداد نقاط K در فضای وارون

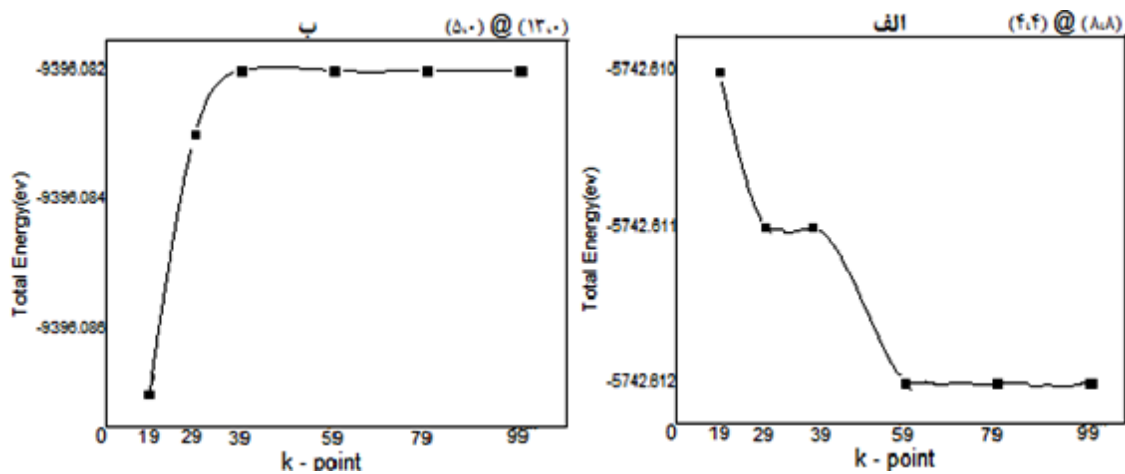
از دیگر پارامترهای ورودی که به جهت افزایش سرعت هم‌گرایی و کاهش خطا در محاسبات بهینه می‌شود، تعداد نقاط و بردارمش بندی در فضای وارون K می‌باشد که در کد محاسباتی SIESTA توسط روش منخارست‌پک و در راستای آزادی دوره‌ای ساختارها صورت می‌گیرد و از آنجا که ساختارهای مورد بررسی نانولوله‌های تک بعدی می‌باشند، شرایط مرزی اعمال شده به گونه‌ای است که فقط در راستای محور لوله‌ها رفتار دوره‌ای در نظر گرفته می‌شود و مش بندی در راستای C به صورت $1 \times 1 \times N$ انتخاب می‌شود و در دو راستای a و b به جهت جلوگیری از برهم کنش‌ها به اندازه کافی خلاء منظور شده است. در این مرحله نیز مشابه بهینه‌سازی انرژی قطع، ابتدا مقدار تمامی پارامترها از جمله پارامتر انرژی قطع بهینه شده را در فایل ورودی وارد نموده و با تغییر مقدار N در هر مرحله و ثبت انرژی کل به ازای Nهای متفاوت پس از انجام محاسبات، مطابق آنچه که در جدول ۴-۳ و شکل ۴-۴ گزارش شده است، مقدار بهینه شده‌ی این پارامتر به عنوان نمونه برای دو نانولوله تک‌جداره دسته‌سندلی (۴-۴) و (۱۳-۰) و نیز دو نانولوله دوجداره خالص دسته‌سندلی (۸،۸)@ (۴،۴) و زیگزاگ (۱۳،۰)@ (۵،۰) که محاسبات بهینه‌سازی انرژی قطع نیز روی آن‌ها صورت گرفته بود، به دست آمده است.



شکل ۴-۳: بهینه انرژی کل برحسب نقاط K در فضای وارون الف) نانولوله خالص (۴،۴) ب) نانولوله خالص (۱۳،۰)

جدول ۴-۳: انرژی کل بر حسب تعداد نقاط K برای دو نانولوله خالص تک جدار (۴،۴) و (۱۳،۰)

تعداد نقاط k	۹	۱۹	۳۹	۵۹	۷۹	۹۹
انرژی کل (eV) (۴،۴)	-۱۵۶۴/۰۹۵	-۱۵۶۴/۰۹۵	-۱۵۶۴/۰۹۷	-۱۵۶۴/۰۹۷	-۱۵۶۴/۰۹۷	-۱۵۶۴/۰۹۷
انرژی کل (eV) (۱۳،۰)	-۶۲۶۵/۳۶۸	-۶۲۶۵/۳۷۶	-۶۲۶۵/۳۷۶	-۶۲۶۵/۳۷۶	-۶۲۶۵/۳۷۶	-۶۲۶۵/۳۷۶



شکل ۴-۴: بهینه انرژی کل بر حسب نقاط K در فضای وارون برای نانولوله‌های خالص دوجداره

(الف) آرمچیر (۸،۸) @ (۴،۴) و (ب) زیگزاگ (۱۳،۰) @ (۵،۰)

جدول ۴-۴: انرژی کل محاسبه شده بر حسب نقاط K برای دو نانولوله خالص دوجداره

(الف) آرمچیر (۸،۸) @ (۴،۴) و (ب) زیگزاگ (۱۳،۰) @ (۵،۰)

تعداد نقاط k	۱۹	۲۹	۳۹	۵۹	۷۹	۹۹
انرژی کل (eV) (۴،۴)@ (۸،۸)	-۵۷۴۲/۶۱۰	-۵۷۴۲/۶۱۱	-۵۷۴۲/۶۱۱	-۵۷۴۲/۶۱۲	-۵۷۴۲/۶۱۲	-۵۷۴۲/۶۱۲
انرژی کل (eV) (۵،۰)@ (۱۳،۰)	-۹۳۹۶/۰۸۷	-۹۳۹۶/۰۸۳	-۹۳۹۶/۰۸۲	-۹۳۹۶/۰۸۲	-۹۳۹۶/۰۸۲	-۹۳۹۶/۰۸۲

با توجه به جدول و نمودار شکل ۴-۳، تغییرات انرژی کل بر حسب تعداد نقاط K برای نانولوله تک جداره ی خالص آرمچیر (۴،۴) از مقدار ۳۹ به بعد و برای نانولوله تک جداره زیگزاگ (۱۳،۰) از مقدار ۱۹ به بعد، تقریباً ثابت شده است و نیز با توجه به جدول و نمودار شکل ۴-۴، مقدار بهینه K برای نانولوله دوجداره خالص دسته صندلی (۸،۸)@(۴،۴) مقدار ۵۹ و برای نانولوله دو جداره خالص زیگزاگ (۱۳،۰)@(۵،۰) مقدار ۳۹ به دست آمده است که به دلیل محدودیت زمانی و کثرت ساختارها، همین مقادیر بهینه شده برای تمام محاسبات ساختارهای خالص و آرایش یافته استفاده شده است.

۴-۲-۳. بهینه مجموعه پایه‌ها

یکی دیگر از کمیت‌هایی که انتخاب مناسب آن موجب افزایش دقت در محاسبات و صحت در نتایج می شود انتخاب یک پایه مناسب به ازای اوربیتال‌های اتم‌های تشکیل دهنده‌ی ساختار مورد بررسی می‌باشد. کد SIESTA توابع موج تک ذره‌ای کوهن - شم را بر حسب ترکیب خطی از پایه‌های اوربیتال‌های اتمی بسط می‌دهد. اوربیتال‌های اتمی به صورت حاصل ضرب تابع شعاعی در هماهنگ‌های کروی در نظر گرفته می‌شوند که قسمت شعاعی آنها توسط پارامتر I_c محدود می‌شود یعنی مقدار آن خارج از این شعاع صفر است. همچنین پایه‌های اتمی توسط تعدادی از اوربیتال‌های زتا بسط داده می‌شود. برای انجام محاسبات نیز در این پایان‌نامه از حالت زتای دوگانه (DZ) اوربیتال‌های اتمی بهره برده شده است.

۴-۲-۴. بهینه‌ی پارامترهای ساختاری شبکه

۴-۲-۴-۱. ثابت شبکه

بعد از بهینه‌سازی پارامترهای ورودی برای انجام محاسبات، اولین گام قبل از پرداختن به خواص الکترونی، بهینه‌سازی ساختار و موقعیت اتم‌ها می‌باشد. در این قسمت توسط رهیافت دینامیک مولکولی (MD) به روش شیب همیوغ (CG) موقعیت و جایگاه‌های اتمی دائماً تغییر می‌کنند تا در

وضعیت‌های متفاوت، نیروی بین آنها توسط روش هلمن - فاینمن تا زمانی که انرژی کل ساختار به ازای موقعیت اتم‌ها و یون‌ها، کمینه شود، تغییر کند. در این صورت به جایگاه‌های اتمی، ثابت‌های شبکه تعادلی و نیز طول پیوندهای اتمی مناسب به منظور بررسی خواص الکترونی می‌رسیم. از آنجا که سیستم مورد بررسی دارای محدودیت ابعادی در راستاهای a و b می‌باشد لذا تنها پارامتر محوری نانولوله‌ها (C)، راستای دوره‌ای در نظر گرفته شده است. واهلش ساختارها از روش شیب همیوگ تا جایی که نیروهای بین اتمی کمتر از $0.004 \text{ eV/\text{Ang}}$ شوند با فعال شدن گزینه تغییر پارامترهای شبکه در فایل ورودی صورت گرفته است. در جدول (۴-۵) مهم‌ترین پارامترهای ورودی در نظر گرفته شده برای محاسبات نانو لوله‌های خالص دوجداره (دسته صندلی و زیگزاگ) آورده شده است.

جدول ۴-۵: پارامترهای ورودی محاسبات ساختاری و الکترونی

آرایش لایه ظرفیت اتم sp^2	$3s^2 3p^2$	روش دینامیک مولکولی (MD)	شیب همیوگ (CG)
آرایش لایه ظرفیت اتم C	$2s^2 2p^2$	انرژی قطع	500 RY
تقریب کد	شبه پتانسیل	همگرایی نیرو	$< 0.004 \text{ eV/\text{A}}$
تابعی همبستگی - تبدالی	GGA (PBE)	مجموعه پایه ها	دوگانه قطبیده (DZP)

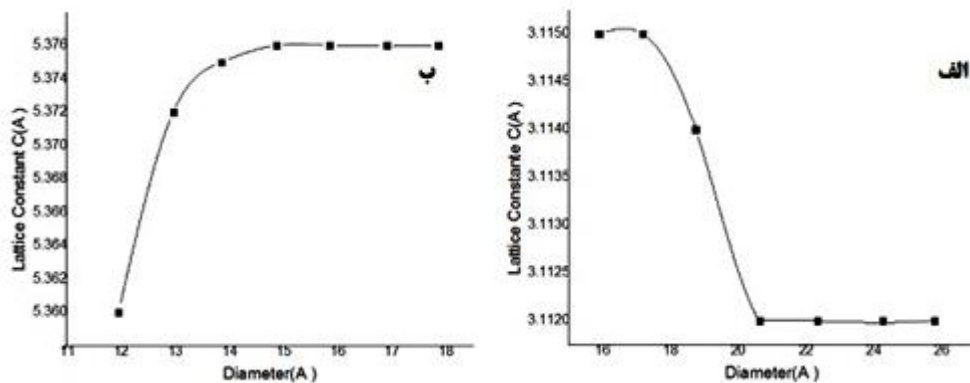
بر مبنای پارامترهای جدول ۴-۵ نانولوله‌های دوجداره دسته صندلی $(n,n)@(\Delta, \Delta)$ با $n = 9-15$ و نیز نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ $(n,0)@(\Delta, 0)$ با $n = 12-18$ مورد بررسی قرار گرفتند. پارامترهای شبکه‌ی C و نیز میانگین قطر لوله‌های داخلی و خارجی نانولوله‌های دسته‌صندلی و زیگزاگ در جدول ۴-۶ گزارش شده است و نمودار تغییرات ثابت شبکه در راستای محوری بر حسب قطر لوله‌های خارجی برای هر دو نوع دسته‌صندلی و زیگزاگ در شکل ۴-۵ آمده است. همان طور که مشاهده می‌شود پارامتر شبکه در نانولوله‌های دسته‌صندلی در حدود $3/112$ آنگسترم و در نانولوله‌های زیگزاگ در حدود $5/375$ آنگسترم همگرا می‌باشند و در هر دو نوع زیگزاگ و دسته‌صندلی، در قطرهای بزرگتر، شاهد تغییرات کمتر در مقدار پارامتر C می‌باشیم، به طوری که از یک قطر معین به بعد روند تغییرات تقریباً ثابت شده است. با توجه به جدول ۴-۶ مشاهده می‌شود که قطر لوله‌های داخلی

دسته صندلی و زیگزاگ تغییرات زیادی ندارند به طوری که برای دسته‌صندلی می‌توان میانگین قطر لوله داخلی را ۸/۵ انگسترم و برای نانولوله‌های زیگزاگ تقریباً ۵/۱ انگسترم در نظر گرفت اما قطر لوله‌های خارجی با افزایش تعداد اتم‌ها در هر دو نوع زیگزاگ و دسته صندلی، روند افزایشی دارند به طوری که اختلاف کوچک‌ترین و بزرگ‌ترین قطر لوله‌های خارجی برای نانولوله‌های دسته صندلی حدود ۱۰ انگسترم و برای نانولوله‌های زیگزاگ حدود ۶ انگسترم می‌باشد که نشان می‌دهد در نانولوله‌های زیگزاگ تغییرات قطر لوله‌های خارجی کمتر از نانولوله‌های دسته‌صندلی می‌باشد اما در هر دو نانولوله‌ی دسته‌صندلی و زیگزاگ با افزایش تعداد اتم‌ها و بزرگ شدن ساختارها به لحاظ ابعادی، قطر لوله‌های داخلی تقریباً ثابت مانده اما لوله‌های خارجی افزایش قطر مشهودی را داشته‌اند .

جدول ۴-۶: پارامتر ثابت شبکه در راستای محور C نانو لوله ، میانگین قطر لوله داخلی و خارجی ،

تعداد اتمهای نانولوله‌های خالص دوجداره دسته صندلی و زیگزاگ برحسب انگسترم

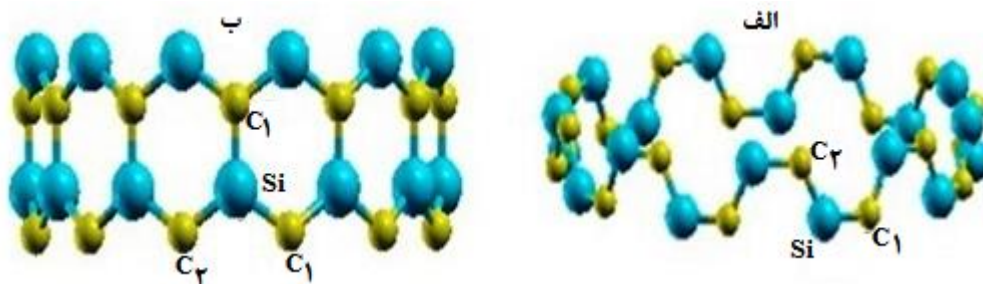
پارامتر C (A^0)	میانگین قطر لوله ی خارجی(A^0)	میانگین قطر لوله داخلی(A^0)	تعداد اتم در سلول واحد	نانو لوله ی دوجداره دسته صندلی
۳/۱۱۵۰	۱۵/۹۰۰	۸/۶۰۹	۵۶	(۹.۹) @ (۵.۵)
۳/۱۱۵۳	۱۷/۱۸۶	۸/۸۱۷	۶۰	(۱۰.۱۰) @ (۵.۵)
۳/۱۱۴۶	۱۸/۷۸۴	۸/۶۲۸	۶۴	(۱۱.۱۱) @ (۵.۵)
۳/۱۱۲۰	۲۰/۶۲۰	۸/۵۴۱	۶۸	(۱۲.۱۲) @ (۵.۵)
۳/۱۱۲۱	۲۲/۳۳۷	۸/۵۵۷	۷۲	(۱۳.۱۳) @ (۵.۵)
۳/۱۱۲۴	۲۴/ ۲۵۸	۸/۷۴۱	۷۶	(۱۴.۱۴) @ (۵.۵)
۳/۱۱۲۷	۲۵/۷۸۱	۸/۵۵۵	۸۰	(۱۵.۱۵) @ (۵.۵)
پارامتر C (A^0)	میانگین قطر لوله ی خارجی(A^0)	میانگین قطر لوله داخلی(A^0)	تعداد اتم در سلول واحد	نانو لوله ی دوجداره زیگزاگ
۵/۳۶۰۰	۱۱/۹۵۵	۴/۹۳۱	۶۸	(۱۲.۰) @ (۵.۰)
۵/۳۷۲۷	۱۲/۹۶۴	۵/۱۲۱	۷۲	(۱۳.۰) @ (۵.۰)
۵/۳۷۵۶	۱۳/۸۵۹	۵/۱۱۲	۷۶	(۱۴.۰) @ (۵.۰)
۵/۳۷۶۰	۱۴/۸۶۵	۵/۱۵۰	۸۰	(۱۵.۰) @ (۵.۰)
۵/۳۷۶۰	۱۵/۸۵۹	۵/۰۹۳	۸۴	(۱۶.۰) @ (۵.۰)
۵/۳۷۶۲	۱۶/۹۰۷	۵/۲۳۲	۸۸	(۱۷.۰) @ (۵.۰)
۵/۳۷۶۱	۱۷/۸۵۰	۵/۱۹۴	۹۲	(۱۸.۰) @ (۵.۰)



شکل ۴-۵: نمودار تغییرات ثابت شبکه در راستای محوری بر حسب قطر لوله خارجی در نانو لوله‌های دوجداره خالص سیلیکون کارباید الف) دسته صندلی ب) زیگزاگ

۲-۴-۲-۴. طول پیوند

نانولوله‌های مورد بررسی در این پایان‌نامه نوع ۱ می‌باشند و تقارن ساختاری دارند لذا مطابق شکل (۴-۶ الف) ساختار سلول واحد (۹،۹) از یک نانولوله دسته‌صندلی و (۴-۶ ب) ساختار سلول واحد (۱۲،۰) از یک نانولوله زیگزاگ، مشاهده می‌شود که مطابق با آن، در نوع زیگزاگ هراتم سیلیکون با سه اتم کربن و در نوع آرمچیر (دسته صندلی) هراتم سیلیکون (Si) با دو اتم کربن (C) در اطراف خود پیوند برقرار کرده است که محاسبات نشان می‌دهد، در نمونه‌ی زیگزاگ، هراتم سیلیکون (Si) با دو اتم کربن اطراف خود طول پیوند مشابه (C₁) و با دیگری (C₂) طول پیوند متفاوت برقرار می‌کند اما در نمونه دسته‌صندلی طول پیوند بین سیلیکون و کربن‌های همسایه‌اش متفاوت می‌باشد.

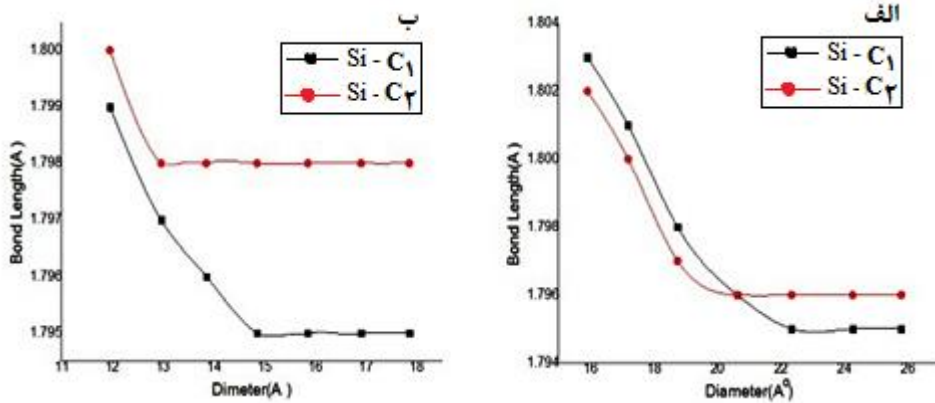


شکل ۴-۶: سلول واحد الف: نانو لوله دسته صندلی (۹،۹) ب) نانو لوله زیگزاگ (۱۲،۰)

جدول ۴-۷: طول پیوند بین Si و C در نانولوله‌های خالص SiC بر حسب A°

نانو لوله خالص آرمچیر	طول پیوند (A°)		نانو لوله خالص زیگزاگ	طول پیوند (A°)	
	si- C ₁	si- C ₂		si- C ₁	si- C ₂
(۹،۹)	۱/۸۰۳۰	۱/۸۰۲۰	(۱۲،۰)	۱/۷۹۹۰	۱/۸۰۰۱
(۱۰،۱۰)	۱/۸۰۱۰	۱/۸۰۰۰	(۱۳،۰)	۱/۷۹۷۲	۱/۷۹۸۴
(۱۱،۱۱)	۱/۷۹۸۹	۱/۷۹۷۰	(۱۴،۰)	۱/۷۹۶۰	۱/۷۹۸۱
(۱۲،۱۲)	۱/۷۹۶۴	۱/۷۹۶۳	(۱۵،۰)	۱/۷۹۵۹	۱/۷۹۸۰
(۱۳،۱۳)	۱/۷۹۵۹	۱/۷۹۶۱	(۱۶،۰)	۱/۷۹۵۷	۱/۷۹۸۱
(۱۴،۱۴)	۱/۷۹۵۸	۱/۷۹۶۱	(۱۷،۰)	۱/۷۹۵۷	۱/۷۹۸۴
(۱۵،۱۵)	۱/۷۹۵۱	۱/۷۹۶۲	(۱۸،۰)	۱/۷۹۵۲	۱/۷۹۸۴

پارامتر طول پیوند تعادلی بین سیلیکون و کربن (Si - C) برای سلول واحد لوله‌ی بیرونی نانو لوله‌های دو جداره سیلیکون‌کارباید (زیگزاگ و دسته‌صندلی) را محاسبه نموده و نتایج این کار در جدول ۴-۷ گردآوری شده است. طول پیوند بین Si و C در هر دو نوع زیگزاگ و دسته‌صندلی با افزایش قطر لوله‌ها روند کاهش را نشان می‌دهد. تغییرات طول پیوند بین سیلیکون و دوکربن همسایه‌اش (Si - 2C) در نانولوله‌های دسته‌صندلی از حدود ۱/۸۰ آنگسترم در قطرهای پایین تا ۱/۷۹ آنگسترم در قطرهای بالا متغیر است. این روند در نانولوله‌های زیگزاگ نیز تقریباً به همین شکل مشاهده شده است اما بازه تغییرات مطابق جدول (۴-۷) برای نانولوله‌های دسته‌صندلی بزرگ‌تر است. در شکل ۴-۷ نمودار تغییرات طول پیوند بین Si و C در نانولوله‌ها به ازای تغییر قطر آنها رسم شده است که مطابق آن، با افزایش قطر نانولوله‌ها در هر دو نمونه دسته‌صندلی و زیگزاگ شاهد کاهش طول پیوند Si - C می‌باشیم. در قطرهای کوچک‌تر روند کاهش با افزایش قطر بیشتر است و در قطرهای متوسطه و بالا روند کاهش کمتری اتفاق افتاده است. می‌توان طول پیوند تعادلی را برای هر دو نانولوله به طور میانگین حدود ۱/۷۹ آنگسترم در نظر گرفت که در تطابق با نتایج [۳۲] می‌باشد.



شکل ۴-۷: روند تغییر طول پیوند Si و C های همسایه‌اش بر حسب قطر در نانولوله‌های خالص (الف) دسته‌صندلی (ب) زیگزاگ

۳-۴. بررسی پایداری^۱ نانولوله‌های دوجداره خالص SiC (دسته‌صندلی – زیگزاگ)

همان‌گونه که در فصل ۲ اشاره شده است، نانولوله‌های سیلیکون‌کارباید، با لوله کردن صفحات گرافنی SiC بدست می‌آیند که نوع ۱ آنها شبکه‌ای شش ضلعی متشکل از اتم‌های متغیر Si و C هستند به طوری که هر یک از اتم‌های Si در نزدیک‌ترین همسایگی خود تنها اتم‌های C را دارد و برعکس. به این صفحه گرافتی SiC نوع یک گفته می‌شود که در آن نسبت Si به C یک به یک می‌باشد و با توجه به قوی‌تر بودن پیوند Si-C نسبت به Si-Si و C-C چون این نوع صفحات تنها پیوندهای Si - C دارند لذا این صفحات گرافنی نسبت به نوع ۲ و ۳ پایدارتر می‌باشند و این اثر، در فرم لوله‌های آنها نیز مشاهده شده است که این خاصیت را می‌توان به تقارن کلی نانولوله‌های نوع ۱ نسبت داد چرا که ساختارهای متقارن، انرژی‌های پیوندی^۲ بالاتر را ترجیح می‌دهند [۳۷]. اما در ساختارهای لوله‌ای دوجداره به دلیل تفاوت تعداد اتم‌های لوله داخلی با لوله خارجی و نیز تفاوت در الکترونگاتیوی اتم‌های Si و C که باعث ایجاد یک سطح موجدار در محیط لوله‌ها می‌شوند و نیز اثر پیوندی بین اتم‌های لوله خارجی و داخلی که در قطرهای کوچک و بزرگ و در فواصل درون جداری

^۱ Stability

^۲ Binding Energy

نانولوله‌های دو جداره نیز متفاوت می باشند ، لذا پایداری تمام ساختارهای دو جداره یکسان نمی باشد. برای آنکه یک DWNT ایده آل ترین نانولوله‌ی دوجداره به لحاظ پایداری ساختار محسوب شود، باید ضمن حفظ شکل لوله‌ای هم محور خود، دارای انرژی پیوندی به ازای هر اتم (E_b) و نیز انرژی تشکیل^۱ (ΔE)، مثبت و بزرگ‌تر نسبت به دیگر ساختارها باشد. انرژی پیوندی اتم‌ها با توجه به رابطه (۱-۴) محاسبه می‌شود [۳۰] و [۳۷].

$$E_b = [aE(\text{Si}) + bE(\text{C}) - E(\text{SiC})] / (a+b) \quad (1-4)$$

که در این رابطه a و b به ترتیب تعداد اتم‌های Si و C و $E(\text{SiC})$ انرژی کل نانولوله دوجداره پس از بهینه‌سازی می‌باشد و نیز انرژی تشکیل هر ساختار از رابطه (۲-۴) به دست می‌آید [۳۰] و [۳۷].

$$\Delta E = E(m,m) + E(n,n) - E[(m,m) @ (n,n)] \quad (2-4)$$

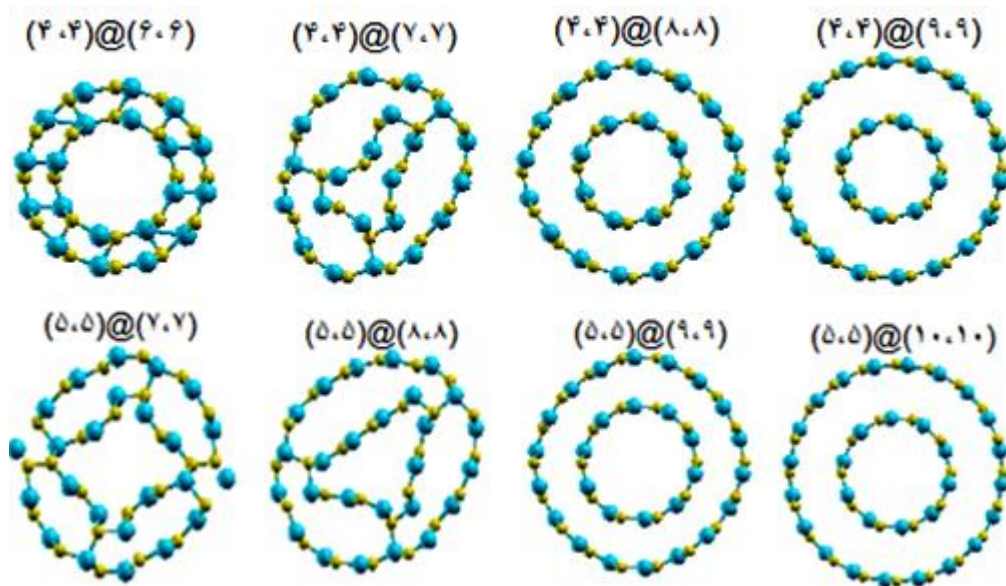
که جملات اول و دوم از سمت چپ به ترتیب انرژی کل نانولوله‌های تک جداره داخلی و خارجی و جمله سوم یعنی $E[(m,m) @ (n,n)]$ انرژی کل مزدوج آنها یعنی DWNT می باشد که بعد از واهلش ساختارها بدست می آیند. طبق تعریف ما انرژی پیوندی و انرژی تشکیل باید مثبت و بزرگ‌تر باشد تا یک DWNT، پایدارترین نانولوله دوجداره محسوب شود.

۴-۳-۱. پایداری نانولوله‌های دوجداره خالص دسته صندلی SiC

در این قسمت نانولوله‌های دوجداره‌ی خالص دسته‌صندلی $(n,n)@(4,4)$ با $n=6-14$ و $(n,n)@(5,5)$ با $n=7-15$ (۱۸ ساختار دوجداره) بررسی شد. جدول ۴-۸ نوع انرژی‌های پیوندی و انرژی تشکیل را با توجه به تعداد اتم‌ها و فاصله درون‌جداره ساختارها نشان می‌دهد. مشخص است که انرژی‌های پیوندی تفاوت چندانی ندارند و در هر دو دسته مورد بررسی با افزایش تعداد اتم‌ها، ابتدا روند کاهشی و سپس روند افزایش جزئی را نشان می‌دهند. در دسته $(n,n)@(4,4)$ محدوده انرژی‌های پیوندی از 5.84 eV تا 5.86 eV می‌باشد و در دسته $(n,n)@(5,5)$ این فاصله از 5.85 eV تا 5.87 eV را

^۱ Formation Energy

نشان می‌دهد که بازه‌ی تغییرات در هر دو دسته‌ی حدود 0.2eV می‌باشد. بیشینه انرژی پیوندی در دو ساختار $(4,4)@(8,8)$ و $(4,4)@(9,9)$ به دست آمده که به ترتیب عبارتند از 5.86 eV و 5.87 eV که نشان از پایداری این دو ساختار نسبت به دیگر ساختارها می‌باشد که در هر دو ساختار فاصله درون‌جداری محاسبه شده حدود $3/65$ آنگسترم می‌باشد، مطابق جدول ۴-۸ و شکل ۴-۸، به ازای فواصل درون‌جداری کمتر از حدود $3/6\text{ \AA}$ ، نانولوله‌های دوجداره آرمچیر فرم لوله‌ای هم‌محور خود را از دست می‌دهند به طوری که یا پیوند بین اتم‌ها از هم گسیخته می‌شود و یا به دلیل نزدیک‌تر شدن لوله‌های داخلی و خارجی، بین اتم‌های آنها پیونددهی صورت گرفته و نانولوله‌ها به درون فروپاشی می‌کنند که این ساختارها به دلیل تغییر شکلی که داشته‌اند دیگر DWNT نیستند [۳۰]، شکل ۴-۸ ناپایداری نانولوله‌های دوجداره $(4,4)@(6,6)$ و $(4,4)@(7,7)$ و $(5,5)@(7,7)$ و $(5,5)@(8,8)$ که فواصل درون‌جداری آنها کمتر از $3/6\text{ \AA}$ و نیز پایداری نانولوله‌های دوجداره $(4,4)@(8,8)$ و $(4,4)@(9,9)$ و $(5,5)@(9,9)$ و $(5,5)@(10,10)$ که فواصل درون‌جداری آنها $3/6\text{ \AA}$ و بزرگتر از آن می‌باشد را نشان می‌دهد. نتایج این بخش تطابق با نتایج [۳۷] و جدول ۱-۴ فصل اول نیز دارد.



شکل ۴-۸: نمای مقطعی از ساختارهای پایدار و ناپایدار دسته‌سندلی دوجداره SiC

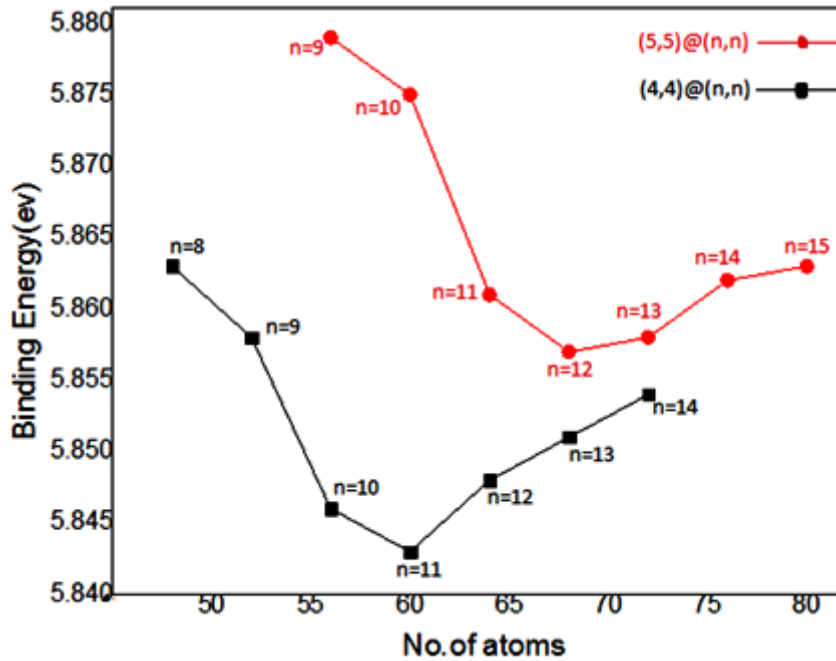
جدول ۴-۸: تعداد اتم‌ها، فواصل درون جداری، انرژی پیوندی و انرژی تشکیل نانولوله‌های دوجداره خالص دسته‌صندلی

انرژی تشکیل (eV)	انرژی پیوندی (eV)	فاصله درون جداری (A^0)	وضعیت	تعداد اتم	نانو لوله خالص (m,m)@(n,n)
-	-	-	ناپایدار	۴۰	(۴,۴)@(۶,۶)
-	-	-	ناپایدار	۴۴	(۴,۴)@(۷,۷)
۱/۸۷۵۶	۵/۸۶۳	۳/۶۵۱	پایدارترین	۴۸	(۴,۴)@(۸,۸)
۱/۳۷۶۹	۵/۸۵۸	۴/۲۶۵	پایدار	۵۲	(۴,۴)@(۹,۹)
۰/۵۳۸۱	۵/۸۴۶	۵/۰۷۱۴	پایدار	۵۶	(۴,۴)@(۱۰,۱۰)
۰/۰۰۰۸	۵/۸۴۳	۶/۱۰۷	پایدار	۶۰	(۴,۴)@(۱۱,۱۱)
-۰/۰۰۱۳	۵/۸۴۸	۶/۸۹۱	پایدار	۶۴	(۴,۴)@(۱۲,۱۲)
-۰/۰۰۱۸	۵/۸۵۱	۷/۸۵۴	پایدار	۶۸	(۴,۴)@(۱۳,۱۳)
-۰/۰۰۱۶	۵/۸۵۴	۸/۷۰۹	پایدار	۷۲	(۴,۴)@(۱۴,۱۴)
-	-	-	ناپایدار	۴۸	(۵,۵)@(۷,۷)
-	-	-	ناپایدار	۵۲	(۵,۵)@(۸,۸)
۱/۹۸۸۵	۵/۸۷۹	۳/۶۴۶	پایدارترین	۵۶	(۵,۵)@(۹,۹)
۱/۶۹۶۷	۵/۸۷۶	۴/۱۸۴	پایدار	۶۰	(۵,۵)@(۱۰,۱۰)
۱/۵۰۶۷	۵/۸۶۱	۵/۰۷۸	پایدار	۶۴	(۵,۵)@(۱۱,۱۱)
۰/۰۰۲۴	۵/۸۵۷	۶/۰۳۹	پایدار	۶۸	(۵,۵)@(۱۲,۱۲)
-۰/۰۰۴۰	۵/۸۵۸	۶/۸۹۰	پایدار	۷۲	(۵,۵)@(۱۳,۱۳)
-۰/۰۰۴۳	۵/۸۶۲	۷/۷۵۸	پایدار	۷۶	(۵,۵)@(۱۴,۱۴)
-۰/۰۰۴۶	۵/۸۶۳	۸/۶۱۳	پایدار	۸۰	(۵,۵)@(۱۵,۱۵)

نتایج جدول ۴-۸ نشان دهنده تنوع انرژی تشکیل ساختارها با توجه به فاصله درون‌جداری آنها است و از آنجا که انرژی تشکیل معیاری از پایداری نانولوله‌ها است، ساختارهای (۴,۴)@(۸,۸) و (۵,۵)@(۹,۹) بالاترین انرژی تشکیل را دارند که مقدار آنها به ترتیب $1/875 \text{ \AA}$ و $1/988 \text{ \AA}$ می‌باشد که این یعنی نانولوله خارجی (۸,۸) ایده‌آل‌ترین مزدوج به لحاظ پایداری برای دسته (۴,۴) و نیز نانو لوله خارجی (۹,۹) ایده‌آل‌ترین مزدوج برای دسته (۵,۵) می‌باشند که هر دو ساختار فاصله درون‌جداری حدود $3/6 \text{ \AA}$ را دارند، پس نتیجه می‌گیریم مطلوب‌ترین فاصله درون‌جداری برای ساختارهای

دوجداره دسته‌سندلی $3/6 \text{ \AA}$ می‌باشد که با نتایج [۳۰] (جدول ۱-۳) نیز تطابق خوبی دارد. همچنین با بزرگ شدن لوله خارجی در هر دو دسته مورد بررسی ابتدا انرژی تشکیل روند کاهشی را نشان می‌دهد اما به ازای لوله‌های خارجی ضخیم‌تر از (۱۱،۱۱) در دسته (۴،۴) و نیز (۱۲،۱۲) در دسته (۵،۵) ساختارهای دوجداره باعث ائتلاف انرژی می‌شوند چرا که انرژی تشکیل آنها منفی می‌شود که این یعنی DWNT ها در مقایسه با SWNT ها از نظر انرژی در رتبه پایین‌تری قرار دارند. با این حال نتایج نشان می‌دهد نانولوله‌هایی که قطر لوله خارجی آنها بزرگ‌تر است، ساختار لوله‌ای هم محور خود را بهتر حفظ می‌کنند چرا که در قطرهای کوچک فاصله درون‌جداری کوچک‌تر می‌شود و به دلیل واکنش درون‌لایه‌ای بین لوله داخلی و خارجی که نه تنها متأثر از نیروی واندروالس، بلکه حوزه‌ی کولنی را نیز دربر می‌گیرد و منجر به ناپایداری و فروپاشی^۱ ساختار دوجداره می‌شود. بررسی این دو دسته از نانولوله‌های دوجداره آرمچیر نشان می‌دهد که وقتی $3 \leq (n-m)$ باشد، ساختارها ناپایدارند که این در تطابق با [۳۷] (جدول ۱-۴) می‌باشد و به ازای $(n-m) \geq 4$ ساختارها پایدار و در $(n-m) = 4$ پایدارترین ساختارها که همان $(8,8)@(4,4)$ و $(9,9)@(5,5)$ می‌باشند به دست می‌آید. چرا که همانند انرژی پیوندی، انرژی تشکیل این دو ساختار نیز بیشینه مقدار را دارند که خود تأکیدی بر پایداری آنها می‌باشد. شکل ۴-۹ تغییرات انرژی پیوندی با تعداد اتمهای نانولوله‌های دوجداره خالص دسته سندلی را نشان می‌دهد که از آن می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش قطر لوله خارجی که همگام با افزایش تعداد اتمهای هر ساختار می‌باشد، ابتدا انرژی پیوندی کاهش می‌یابد و سپس الگوی افزایشی را نشان می‌دهد. کمینه انرژی پیوندی محاسبه شده برای ساختارها در دسته $(n,n)@(4,4)$ در $n=11$ یعنی مزدوج بیرونی (۱۱،۱۱) که تعداد اتمهای ساختار دوجداره آن ۶۰ می‌باشد حاصل شده است، در حالیکه برای دسته $(n,n)@(5,5)$ در مزدوج بیرونی (۱۲،۱۲) با $n=12$ که تعداد اتمهای ساختار دو جداره آن ۶۸ می‌باشد حاصل شده است و با توجه به نتایج جدول ۴-۸ اختلاف انرژی پیوندی پایدارترین ساختار (بیشینه انرژی پیوندی) با انرژی پیوندی مینیمم حدود $0.2eV$ می‌باشد.

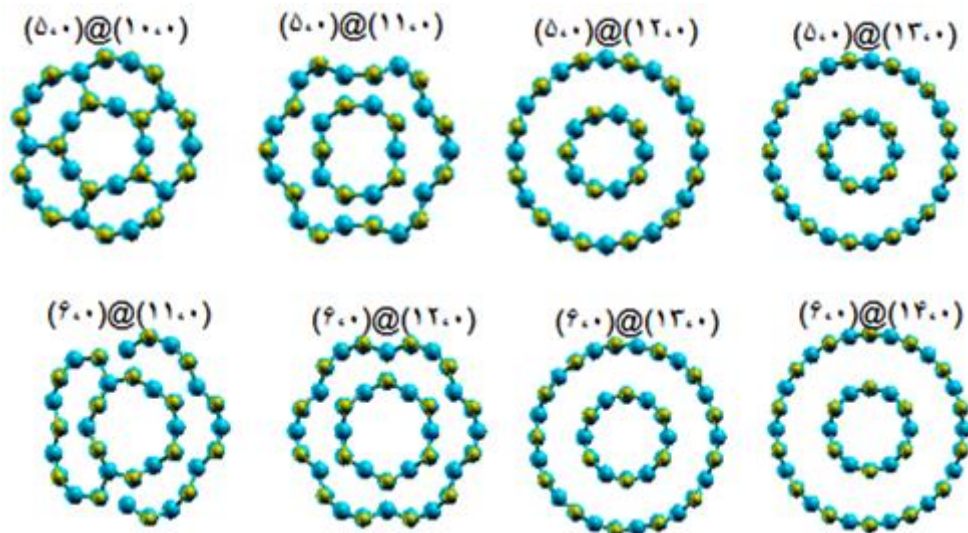
^۱Collapsed



شکل ۴-۹: تغییرات انرژی پیوندی با تعداد اتمهای نانولوله‌های پایدار دوجداره دسته‌بندی

۴-۳-۲. پایداری نانولوله‌های دوجداره خالص زیگزاگ SiC

در این قسمت نیز دو دسته نانولوله دوجداره زیگزاگ $(5,0)@(n,0)$ با $n=10-17$ و $(6,0)@(n,0)$ با $n=11-18$ (جمعاً به تعداد ۱۶ ساختار دوجداره) مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۴-۱۰ ساختارهای پایدار و ناپایدار را برای هر دو دسته به وضوح نشان می‌دهد.



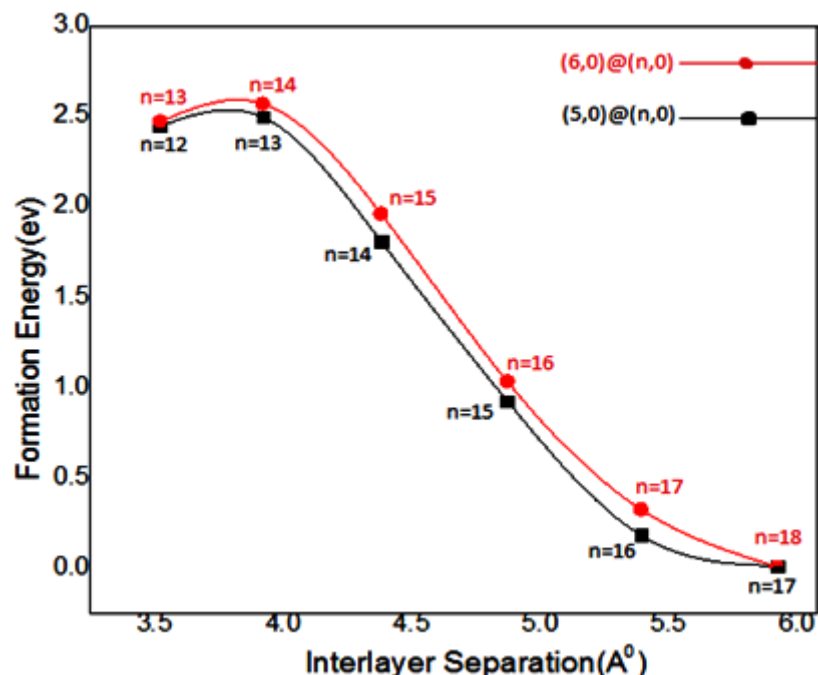
شکل ۴-۱۰: نمای مقطعی از ساختارهای پایدار و ناپایدار دو جداره زیگزاگ SiC

مطابق شکل ۴-۱۰ نانولوله‌های دوجداره $(۵,۰)@(۱۰,۰)$ و $(۱۱,۰)@(۶,۰)$ فروپاشیده و نانولوله‌های دوجداره $(۵,۰)@(۱۱,۰)$ و $(۶,۰)@(۱۲,۰)$ ناپایدار، اما دیگر ساختارها پایدار مانده‌اند که نشان می‌دهد، در نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ به ازای $۶ \leq (n-m)$ ساختارها ناپایدار می‌شوند و با توجه به جدول ۴-۹ که تنوع انرژی‌های پیوندی و تشکیل و فاصله درون‌جداری ساختارها را نشان می‌دهد، می‌توان گفت که به ازای فواصل درون‌جداری کمتر از $3/5 \text{ \AA}$ ساختارها به سمت ناپایداری و فروپاشی میل می‌کنند. همچنین محاسبات ما نشان می‌دهد به ازای $(n-m) \geq 7$ ، نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ شکل لوله‌ای همه محور خود را کاملاً حفظ نموده‌اند و DWNT پایدار باقی می‌مانند.

جدول ۴-۹: تنوع انرژی‌های پیوندی و تشکیل، با توجه به تعداد اتم‌ها و فاصله درون‌جداری نانو لوله‌های دوجداره خالص زیگزاگ

نانو لوله خالص $(m, 0)@(n, 0)$	تعداد اتم	وضعیت	فاصله درون جداری (A^0)	انرژی پیوندی (eV)	انرژی تشکیل (eV)
$(5,0)@(10,0)$	۶۰	ناپایدار	-	-	-
$(5,0)@(11,0)$	۶۴	ناپایدار	-	-	-
$(5,0)@(12,0)$	۶۸	پایدار	۳/۵۱۱	۵/۸۱۶	۲/۴۴۲۵
$(5,0)@(13,0)$	۷۲	پایدارترین	۳/۹۲۱	۵/۸۱۸	۲/۴۹۳۳
$(5,0)@(14,0)$	۷۶	پایدار	۴/۳۷۳	۵/۸۱۶	۱/۸۰۷۷
$(5,0)@(15,0)$	۸۰	پایدار	۴/۸۵۷	۵/۸۱۱	۰/۹۲۵۱
$(5,0)@(16,0)$	۸۴	پایدار	۵/۳۸۳	۵/۸۰۷	۰/۱۸۲۷
$(5,0)@(17,0)$	۸۸	پایدار	۵/۹۳۰	۵/۸۱۴	۰/۰۱۳۶
$(6,0)@(11,0)$	۶۸	ناپایدار	-	-	-
$(6,0)@(12,0)$	۷۲	ناپایدار	-	-	-
$(6,0)@(13,0)$	۷۶	پایدار	۳/۵۳۲	۵/۸۳۶	۲/۴۶۷۹
$(6,0)@(14,0)$	۸۰	پایدارترین	۳/۹۲۰	۵/۸۴۲	۲/۵۶۷۴
$(6,0)@(15,0)$	۸۴	پایدار	۴/۳۹۵	۵/۸۳۹	۱/۹۵۹۵
$(6,0)@(16,0)$	۸۸	پایدار	۴/۸۸۶	۵/۸۳۳	۱/۰۳۳۶
$(6,0)@(17,0)$	۹۲	پایدار	۵/۳۹۲	۵/۸۲۸	۰/۳۲۶۱
$(6,0)@(18,0)$	۹۶	پایدار	۵/۹۱۴	۵/۸۲۹	۰/۰۰۸۹

طبق جدول ۴-۹، مشخص است که انرژی‌های پیوندی تفاوت چندانی ندارند اما الگوی نوسانی را نشان می‌دهند. همچنین پایدارترین ساختارها در دسته $(5,0)@(n,0)$ که دارای بیشترین انرژی پیوندی و انرژی تشکیل می‌باشد نانولوله دوجداره $(13,0)@(5,0)$ است که انرژی پیوندی هر اتم آن $5/81 \text{ eV}$ و انرژی تشکیل آن حدود $2/5 \text{ eV}$ می‌باشد و این یعنی نانولوله خارجی $(13,0)$ مطلوب‌ترین مزدوج برای نانولوله داخلی $(5,0)$ است که آن را در حالت پایدار دوجداره با فاصله درون‌جداره حدود $3/9 \text{ \AA}$ حفظ می‌کند. در دسته $(6,0)@(n,0)$ پایدارترین ساختار $(6,0)@(14,0)$ می‌باشد و فاصله درون‌جداره، $3/9 \text{ \AA}$ مطلوب‌ترین فاصله جهت پایدارترین ساختارهای زیگزاگ است. می‌توان نتیجه گرفت که به ازای $n-m = 8$ در هر دو دسته زیگزاگ مورد بررسی، پایدارترین حالت به دست می‌آید. نتایج جدول ۴-۹ بیانگر آن است که با بزرگ شدن قطر نانولوله‌ها، انرژی تشکیل ساختارها روند کاهشی دارد اما انرژی‌های پیوندی تغییرات محسوس را نشان نمی‌دهند و نیز مرز پایداری و ناپایداری ساختارهای دوجداره فاصله درون‌جداره $3/5 \text{ \AA}$ زیگزاگ می‌باشد. شکل ۴-۱۱ نمودار تغییرات انرژی تشکیل ساختارهای دوجداره زیگزاگ را با فواصل درون‌جداره آنها نشان می‌دهد.



شکل ۴-۱۱: تغییرات انرژی تشکیل با فواصل درون‌جداره نانولوله‌های $@$ پایدار دوجداره زیگزاگ SiC

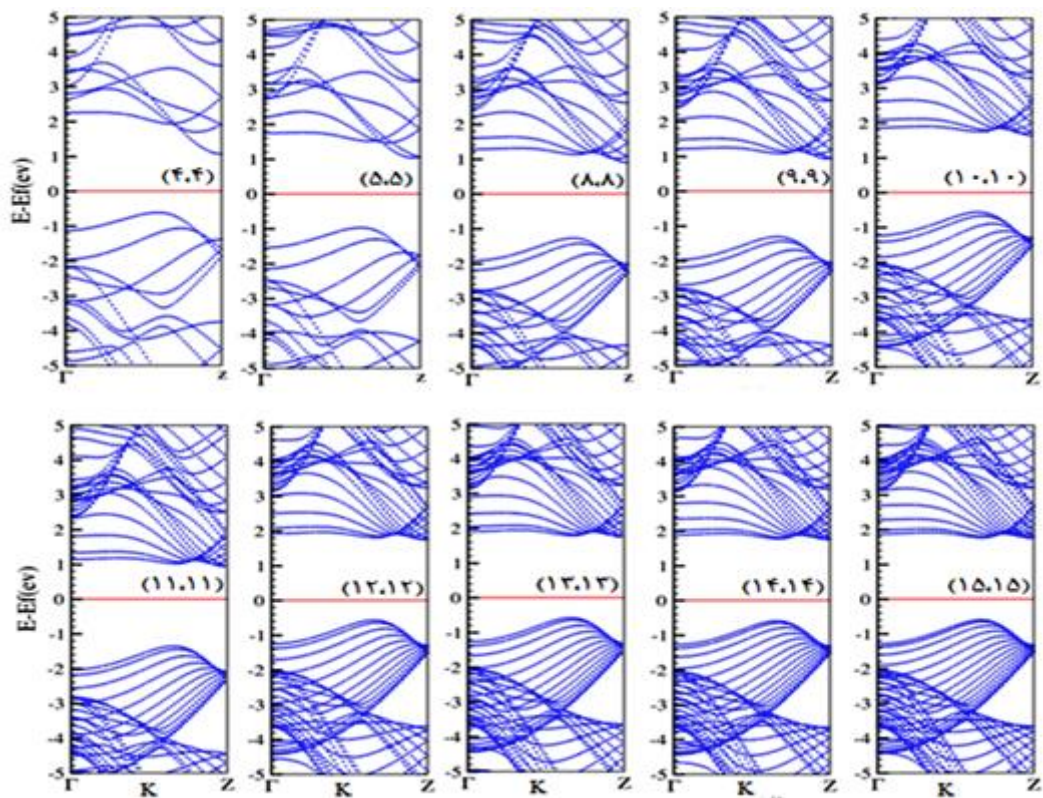
مطابق شکل ۴-۱۱ واضح است که مطلوبترین فاصله درون‌جداری که به ازای آن، ساختارهای دوجداره زیگزاگ، بیشینه انرژی پیوندی را دارند در هر دو دسته‌ی مورد بررسی حدود 2.92 \AA را نشان می‌دهد و به ازای فواصل درون‌جداری بزرگتر از این عدد، انرژیهای تشکیل روند کاهشی دارند بطوریکه اختلاف بین بالاترین و پایین‌ترین انرژی تشکیل در ساختارهای دوجداره زیگزاگ که مورد بررسی قرار گرفته اند حدود 2.5 eV می‌باشد، این اختلاف در فواصل درون‌جداری حدود 2 \AA می‌باشد. بررسی‌های کلی صورت گرفته روی دو نوع ساختار دوجداره دسته‌صندلی و زیگزاگ نشان می‌دهد که انرژی‌های پیوندی و تشکیل، نه تنها به تعداد اتم‌ها، بلکه به مزدوج نانولوله‌های تک‌جداره نیز بستگی دارد.

۴-۴. خواص الکترونی نانولوله‌های دوجداره (زیگزاگ و دسته‌صندلی) خالص SiC

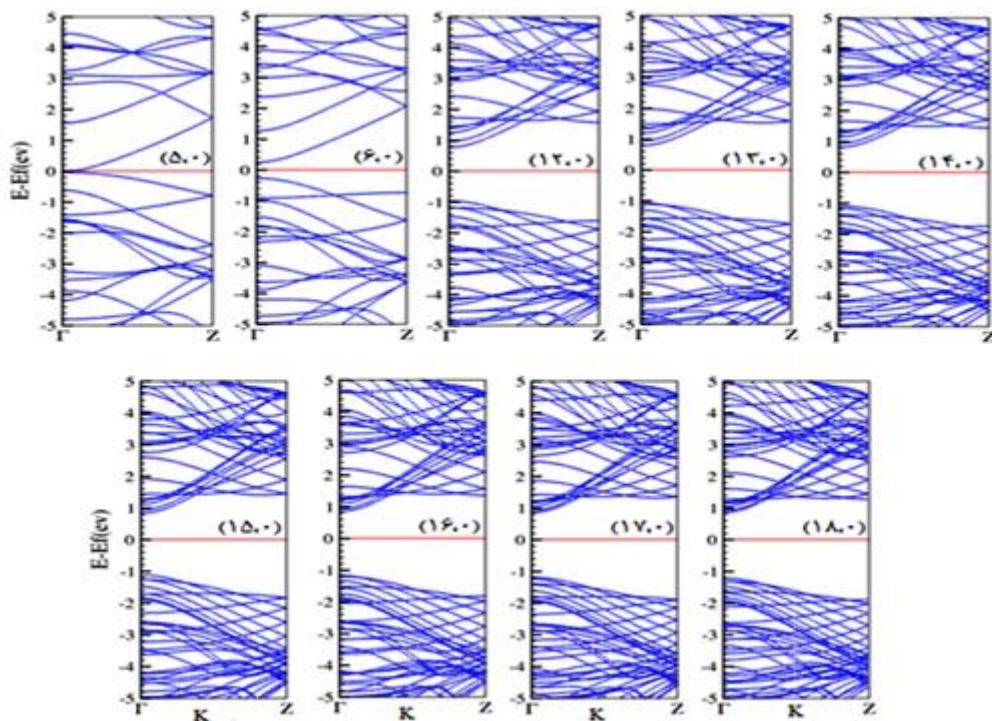
پس از بهینه‌سازی ساختارها و تعیین نانولوله‌های پایدار، با قرار دادن پارامترهای ساختاری بهینه شده از جمله موقعیت‌های اتمی و ثابت‌های شبکه بهینه شده، به مطالعه خواص فیزیکی مثل خاصیت الکترونی نانولوله‌های پایدار که شامل ساختار الکترونی و چگالی حالت‌ها می‌باشد، پرداخته می‌شود.

۴-۴-۱. بررسی ساختار نواری

پس از انجام محاسبات خودسازگار در مسیر مناسب انتگرال‌گیری در فضای وارون در ناحیه کاهش ناپذیری بریلوئن، انرژی فرمی به منظور محاسبه نوارهای انرژی به دست می‌آید. با بررسی ساختار نواری می‌توان مقدار گاف نواری (مستقیم یا غیرمستقیم) و روند تغییرات آن را که بسیاری از خواص فیزیکی هر ساختار را می‌دهد، به دست آورد. ساختارهای نواری محاسبه شده برای نانولوله‌های تک‌جداره خالص پایدار دسته‌صندلی در شکل ۴-۱۲ و برای نانولوله‌های تک‌جداره خالص پایدار زیگزاگ در شکل ۴-۱۳ رسم شده‌اند. مطابق شکل ۴-۱۲ نانولوله‌های تک‌جداره دسته‌صندلی SiC همگی نیم‌رسانا بوده و دارای گاف نواری غیرمستقیم می‌باشند و گاف نواری آنها با افزایش قطر نانولوله‌ها روند افزایشی دارد که در قطرهای بالاتر، روند تغییرات کندتر می‌شود.



شکل ۴-۱۲. ساختار نواری نانولوله های خالص تک جداره دسته‌صندلی SiC



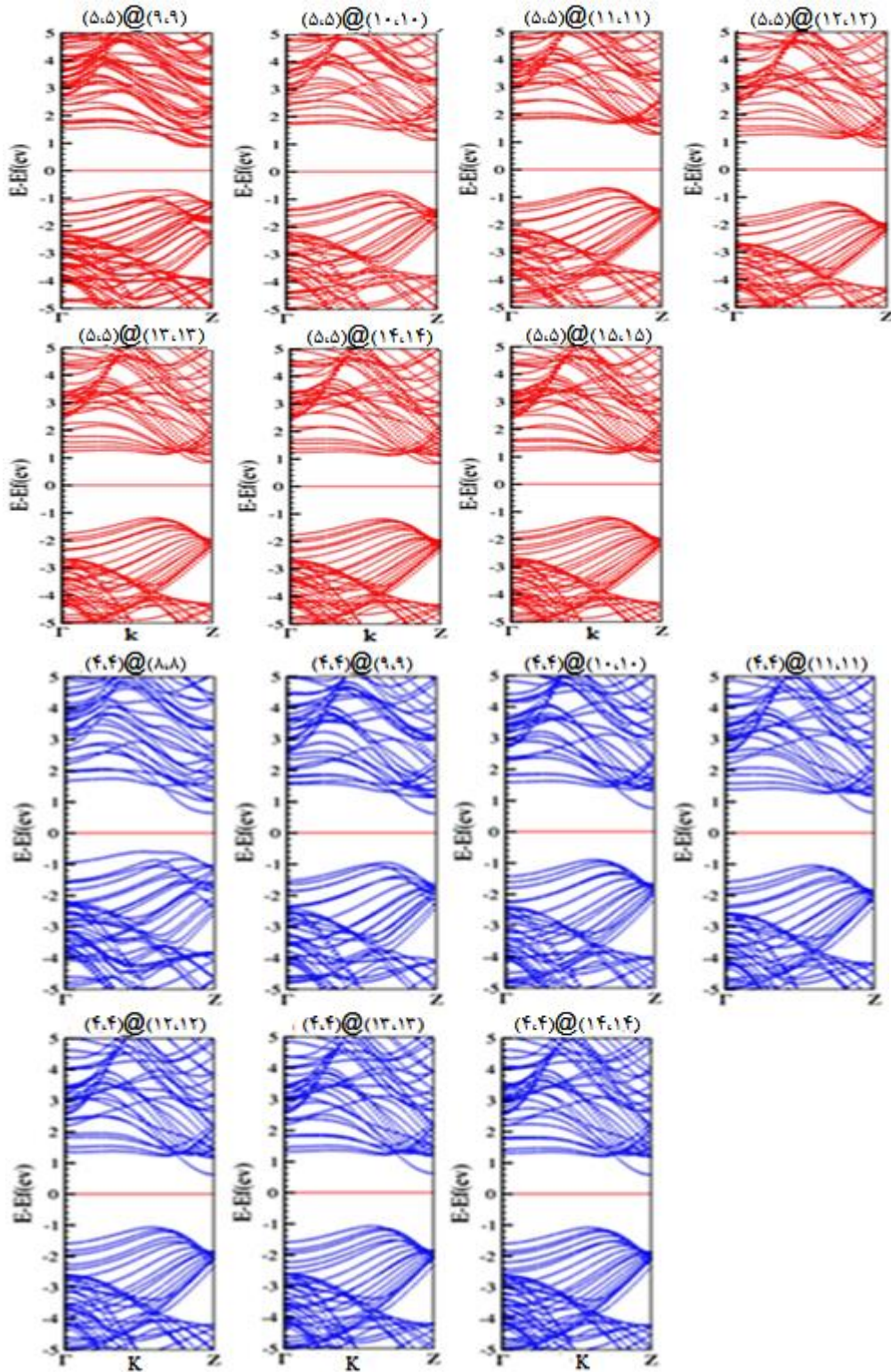
شکل ۴-۱۳. ساختار نواری نانولوله‌های خالص تک جداره زیگزاگ SiC

مطابق شکل ۴-۱۳ نانولوله‌های تک‌جداره زیگزاگ نیز همگی نیم‌رسانا بوده و دارای گاف نواری مستقیم می‌باشند به غیر از ساختار (۵،۰) که در آن به دلیل قطع نوارهای رسانش و ظرفیت، گافی مشاهده نمی‌شود و حالت فلزی (رسانا) را نتیجه می‌دهد. در نانولوله‌های تک‌جداره زیگزاگ نیز، با افزایش قطر گاف نواری افزایش یافته است که در قطرهای کوچک این افزایش شیب بالاتری دارد. جدول ۴-۱۰ تغییرات گاف نواری و موقعیت تراز فرمی نانولوله‌های تک‌جداره خالص را نشان می‌دهد که مطابق آن، گاف نواری نانولوله‌های تک‌جداره دسته‌بندی بزرگتر از گاف نواری زیگزاگ است و نیز نانولوله‌های دسته‌بندی در قطرهای میانی دارای گاف نوع n می‌باشند و در قطرهای بالاتر به سمت انرژی‌های منفی‌تر انتقال یافته و رفتار نوع p را می‌دهد ولی تمام نانولوله‌های زیگزاگ به غیر از ساختار (۵،۰) دارای گاف مستقیم نوع n می‌باشند.

جدول ۴-۱۰: گاف نواری و موقعیت تراز فرمی نانولوله‌های تک‌جداره خالص SiC نسبت به نوارهای انرژی

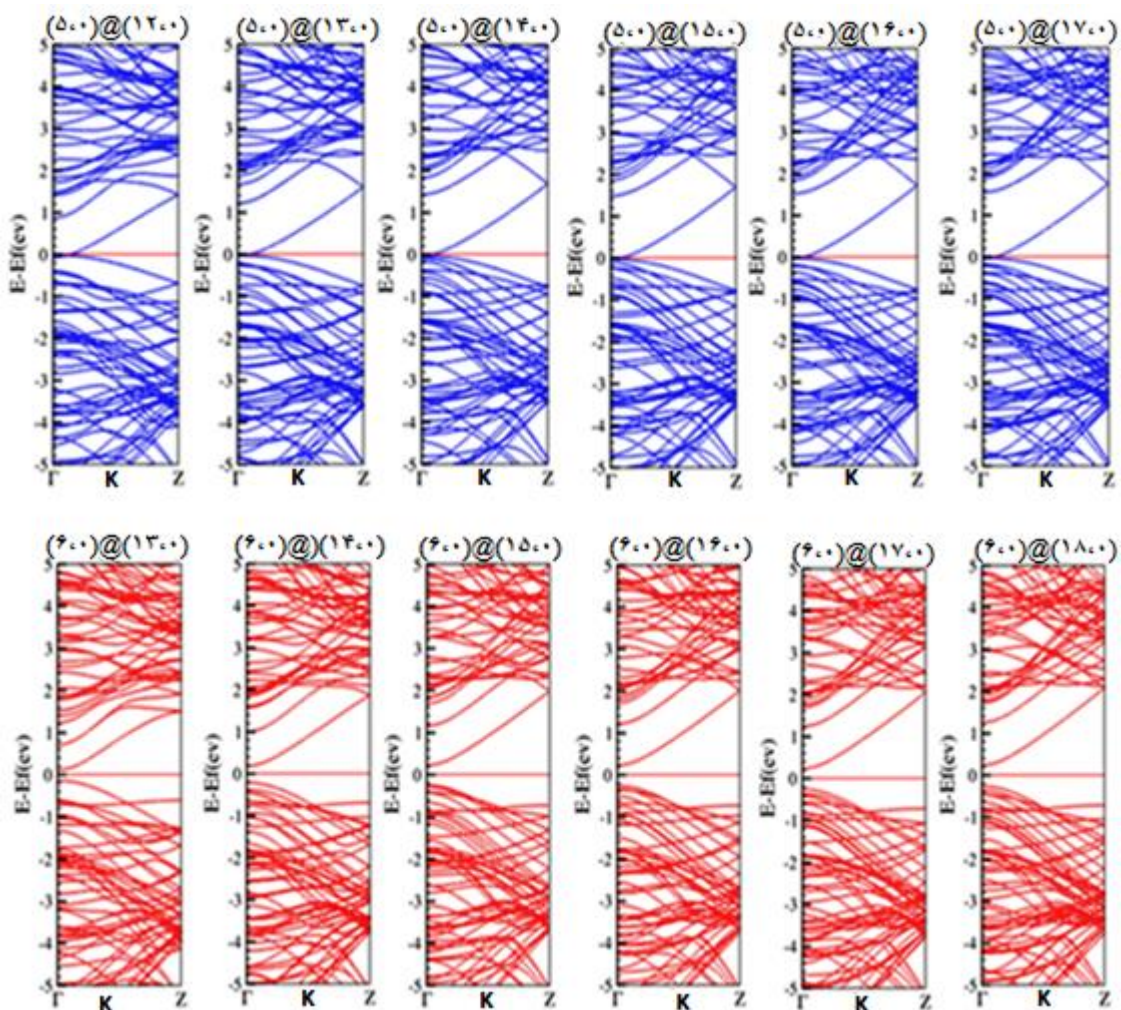
گاف نواری (eV)	موقعیت تراز فرمی (eV)	گاف نواری (eV)	موقعیت تراز فرمی (eV)	گاف نواری (eV)	موقعیت تراز فرمی (eV)
صفر	-۴/۵۰۱۴	۱/۶۶۵ غیرمستقیم - p	(۵،۰)	۱/۶۶۵ غیرمستقیم - p	(۴،۴)
۰/۵۱۰	-۴/۳۰۷۹	۲/۰۲۱ غیرمستقیم - p	(۶،۰)	۲/۰۲۱ غیرمستقیم - p	(۵،۵)
۱/۷۷۵	-۳/۷۲۰۸	۲/۱۶۱ غیرمستقیم - n	(۱۲،۰)	۲/۱۶۱ غیرمستقیم - n	(۸،۸)
۱/۸۴۵	-۳/۶۶۲۵	۲/۲۲۳ غیرمستقیم - n	(۱۳،۰)	۲/۲۲۳ غیرمستقیم - n	(۹،۹)
۱/۸۸۴	-۳/۶۱۸۰	۲/۱۹۵ غیرمستقیم - p	(۱۴،۰)	۲/۱۹۵ غیرمستقیم - p	(۱۰،۱۰)
۱/۹۴۴	-۳/۵۸۴۴	۲/۲۷۳ غیرمستقیم - n	(۱۵،۰)	۲/۲۷۳ غیرمستقیم - n	(۱۱،۱۱)
۱/۹۹۵	-۳/۵۵۸۰	۲/۲۸۰ غیرمستقیم - p	(۱۶،۰)	۲/۲۸۰ غیرمستقیم - p	(۱۲،۱۲)
۲/۰۴۱	-۳/۵۲۱۰	۲/۳۱۰ غیرمستقیم - p	(۱۷،۰)	۲/۳۱۰ غیرمستقیم - p	(۱۳،۱۳)
۲/۰۸۰۰	-۳/۴۹۲۴	۲/۳۴۱ غیرمستقیم - p	(۱۸،۰)	۲/۳۴۱ غیرمستقیم - p	(۱۴،۱۴)

شکل ۴-۱۴ ساختار نواری نانوله‌های دوجداره دسته‌صندلی خالص را نشان می‌دهد.



شکل ۴-۱۴: ساختار نواری نانو لوله های دوجداره دسته صندلی خالص SiC

مطابق شکل ۴-۱۴ تمام نانولوله‌های مذکور نیم‌رسانا بوده و گاف نواری غیرمستقیم دارند و با افزایش قطر، به دلیل دورتر شدن اتم‌های لوله داخلی و خارجی و کاهش برهمکنش‌ها گاف نواری نیز افزایش می‌یابد، روند افزایش گاف در قطرهای پایین با شیب بیشتری صورت گرفته و در قطرهای بالاتر تقریباً ثابت مانده است. شکل ۴-۱۵ ساختار نواری نانولوله‌های دوجداره خالص زیگزاگ SiC را نشان می‌دهد که بر اساس آن، تمام نانو لوله‌های دوجداره زیگزاگ $(n,0)@(n,0)$ رسانا هستند و نیز تمام نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ $(n,0)@(6,0)$ نیم‌رسانا با گاف نواری مستقیم بوده و مانند نانولوله‌های دسته‌صندلی دوجداره، با افزایش قطر، گاف نواری در ساختارهای $(n,0)@(6,0)$ نیز روند رشد ملایم را دارد.



شکل ۴-۱۵: ساختار نواری نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ خالص SiC

از مشاهده و مقایسه ساختارهای نواری بین نانولوله‌های تک جداره (شکل ۴-۱۳) با ساختارهای نواری نانولوله‌های دوجداره (شکل های ۴-۱۴ و ۴-۵) نتیجه می‌گیریم که، در هر دو نوع ساختار آرمچیر و زیگزاگ، مقدار گاف نواری نانولوله‌های دوجداره کمتر از گاف نواری تک تک نانولوله‌های تک جداره داخلی و خارجی خود می‌باشند. این روند به‌طور کلی معتبر است که از SWNT به DWNT ها مقدار گاف نواری کوچک‌تر می‌شود به طوری که در نانولوله‌های تک و دو جداره بور - نیتريد نیز این روند مشاهده شده است [۸۹] و نتایج به‌دست آمده در این بخش با داده‌های گزارش شده در [۳۰] و [۳۲] و [۳۷] تطابق دارد. در تمام نمودارهای ساختار نواری سطح انرژی صفر بیانگر موقعیت تراز فرمی می‌باشد که با خط افقی مستقیم نشان داده شده است. در نیمرساناهای ذاتی که چگالی الکترون‌ها و حفره‌ها با هم برابرند، تراز فرمی در وسط گاف نواری بین نوار ظرفیت و نوار رسانش قرار دارد. اما در ساختارهای نواری بررسی شده، مشاهده شد که در یک سری فواصل درون جداره، نوارهای ظرفیت نزدیک تراز فرمی بوده که چگالی حفره‌ها را افزایش داده و نیمرسانای نوع p را می‌دهد و در برخی دیگر از فواصل درون جداره، نوارهای رسانش به سطح تراز فرمی نزدیک‌تر است که چگالی الکترون‌ها بیشتر از حفره‌ها شده و نیمرسانای نوع n را می‌دهد که این می‌تواند ناشی از اثر قطر و انحنای نانولوله‌ها و اثر آن در هیبریداسیون اوربیتالی باشد [۹۰].

در دو جدول ۴-۱۱ و ۴-۱۲ موقعیت تراز فرمی و نیز اختلاف سطح انرژی کمینه نوار رسانش نسبت به تراز فرمی ($E_C - E_F$) و بیشینه نوار ظرفیت نسبت به تراز فرمی ($E_F - E_V$) و اندازه گاف نواری محاسبه شده و نوع آن (مستقیم یا غیرمستقیم) برای نانولوله‌های دوجداره دسته‌صندلی و زیگزاگ گزارش شده است که با توجه به آن شاهد تغییرات سطح انرژی تراز فرمی در نانولوله‌های دوجداره می‌باشیم جدول ۴-۱۱ نشان می‌دهد که تراز فرمی در نانولوله‌های دسته‌صندلی در قطرهای کوچک منفی‌تراست و در قطرهای بزرگ به نوار رسانش نزدیک‌تر شده و در نتیجه رفتار نیمرسانا نوع n میشود. تغییرات انرژی فرمی در هر دو دسته دسته‌صندلی مورد بررسی، حدود 0.5 eV را نشان می‌دهد. واحدهای انرژی در محاسبات و جدول‌ها برحسب الکترون - ولت (eV) می‌باشند.

جدول ۴-۱۱: گاف نواری محاسبه شده نانولوله‌های دوجداره خالص دسته صندلی SiC و موقعیت تراز فرمی آنها

نسبت به نوارهای انرژی

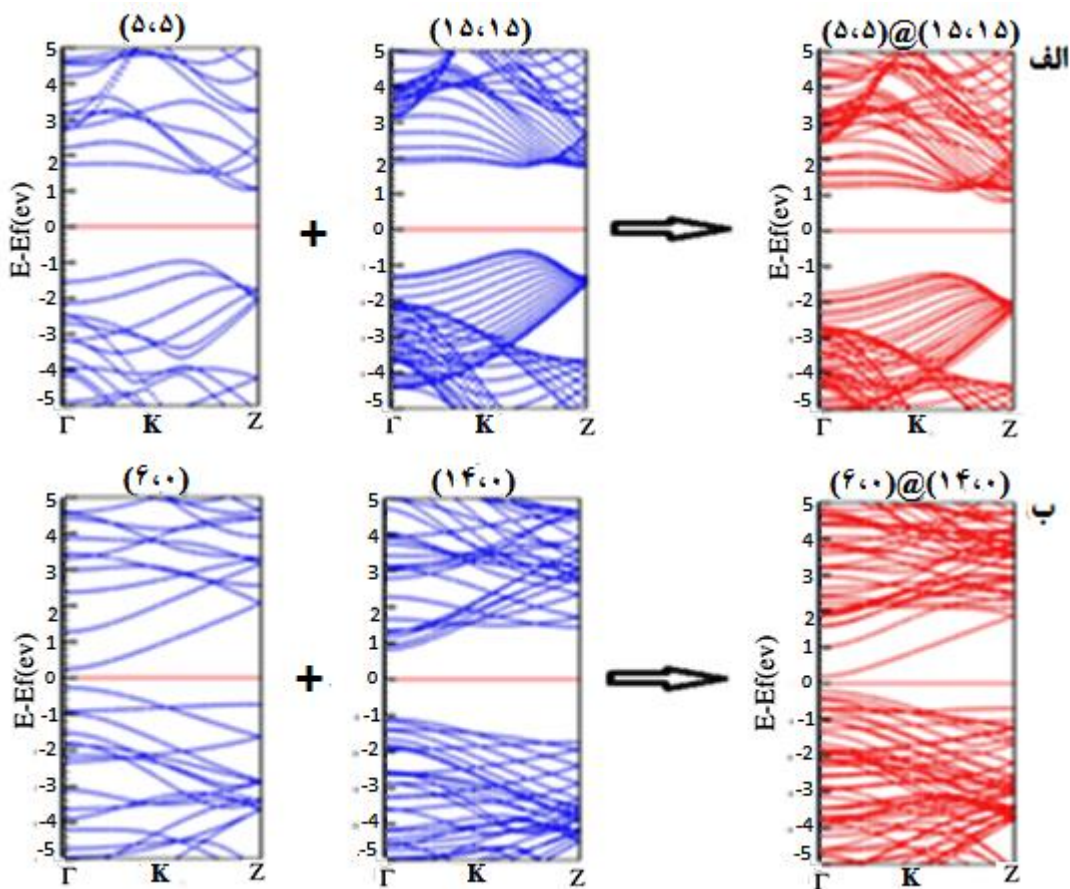
گاف نواری (eV)	$E_F - E_V$ (eV)	$E_C - E_F$ (eV)	موقعیت تراز فرمی (eV)	نانولوله دوجداره دسته صندلی
۱/۲۲۳ غیرمستقیم - n	۰/۶۲۲	۰/۶۰۱	-۴/۰۲۵۳	(۴.۴)@(۸.۸)
۱/۵۵۴ غیرمستقیم - n	۰/۹۴۲	۰/۶۱۲	-۳/۷۵۶۰	(۴.۴)@(۹.۹)
۱/۶۴۰ غیرمستقیم - n	۰/۹۰۵	۰/۷۳۵	-۳/۷۹۶۴	(۴.۴)@(۱۰.۱۰)
۱/۶۸۱ غیرمستقیم - n	۱/۰۴۲	۰/۶۳۹	-۳/۶۳۴۶	(۴.۴)@(۱۱.۱۱)
۱/۶۸۴ غیرمستقیم - n	۱/۰۷۳	۰/۶۱۱	-۳/۵۹۴۵	(۴.۴)@(۱۲.۱۲)
۱/۶۹۱ غیرمستقیم - n	۱/۰۸۲	۰/۶۰۹	-۳/۵۸۶۹	(۴.۴)@(۱۳.۱۳)
۱/۶۸۹ غیرمستقیم - n	۱/۰۹۲	۰/۵۹۷	-۳/۵۷۴۲	(۴.۴)@(۱۴.۱۴)
گاف نواری (eV)	$E_F - E_V$ (eV)	$E_C - E_F$ (eV)	موقعیت تراز فرمی (eV)	نانولوله دوجداره دسته صندلی
۱/۵۶۱ غیرمستقیم - p	۰/۷۰۸	۰/۸۵۳	-۳/۹۴۷۲	(۵.۵)@(۹.۹)
۱/۸۴۳ غیرمستقیم - p	۰/۶۹۵	۱/۱۴۸	-۴/۰۰۷۹	(۵.۵)@(۱۰.۱۰)
۱/۹۴۸ غیرمستقیم - p	۰/۶۸۰	۱/۲۶۸	-۴/۰۵۵۶	(۵.۵)@(۱۱.۱۱)
۲/۰۱۴ غیرمستقیم - n	۱/۱۸۱	۰/۸۳۳	-۳/۵۱۸۷	(۵.۵)@(۱۲.۱۲)
۲/۰۰۸ غیرمستقیم - n	۱/۱۷۷	۰/۸۳۱	-۳/۵۱۳۸	(۵.۵)@(۱۳.۱۳)
۲/۰۰۱ غیرمستقیم - n	۱/۱۷۷	۰/۸۲۴	-۳/۵۰۴۵	(۵.۵)@(۱۴.۱۴)
۲/۰۱۲ غیرمستقیم - n	۱/۱۹۵	۰/۸۱۷	-۳/۴۹۳۶	(۵.۵)@(۱۵.۱۵)

جدول ۴-۱۲ نیز حاکی از تغییرات بسیار کم انرژی فرمی در نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ مورد بررسی دارد که حدود 0.2 eV می‌باشد. از آنجا که مطابق جدول ۴-۱۰، نانولوله داخلی $(5,0)$ دارای گاف نواری صفر بوده و رسانا می‌باشد، تمام ساختارهای دوجداره‌ی مرکب از آن در دسته $(n,0)@ (5,0)$ بدلیل تلاقی نوارهای انرژی همگی رسانا شده‌اند اما در دسته $(n,0)@ (6,0)$ اینگونه نبوده و تراز فرمی به نوار رسانش نزدیکتر بوده و همگی ساختارهای دوجداره، نیمرسانای نوع n هستند.

جدول ۴-۱۲: گاف نواری محاسبه شده نانولوله‌های دوجداره خالص زیگزاگ SiC و موقیت تراز فرمی آنها نسبت به نوارهای انرژی

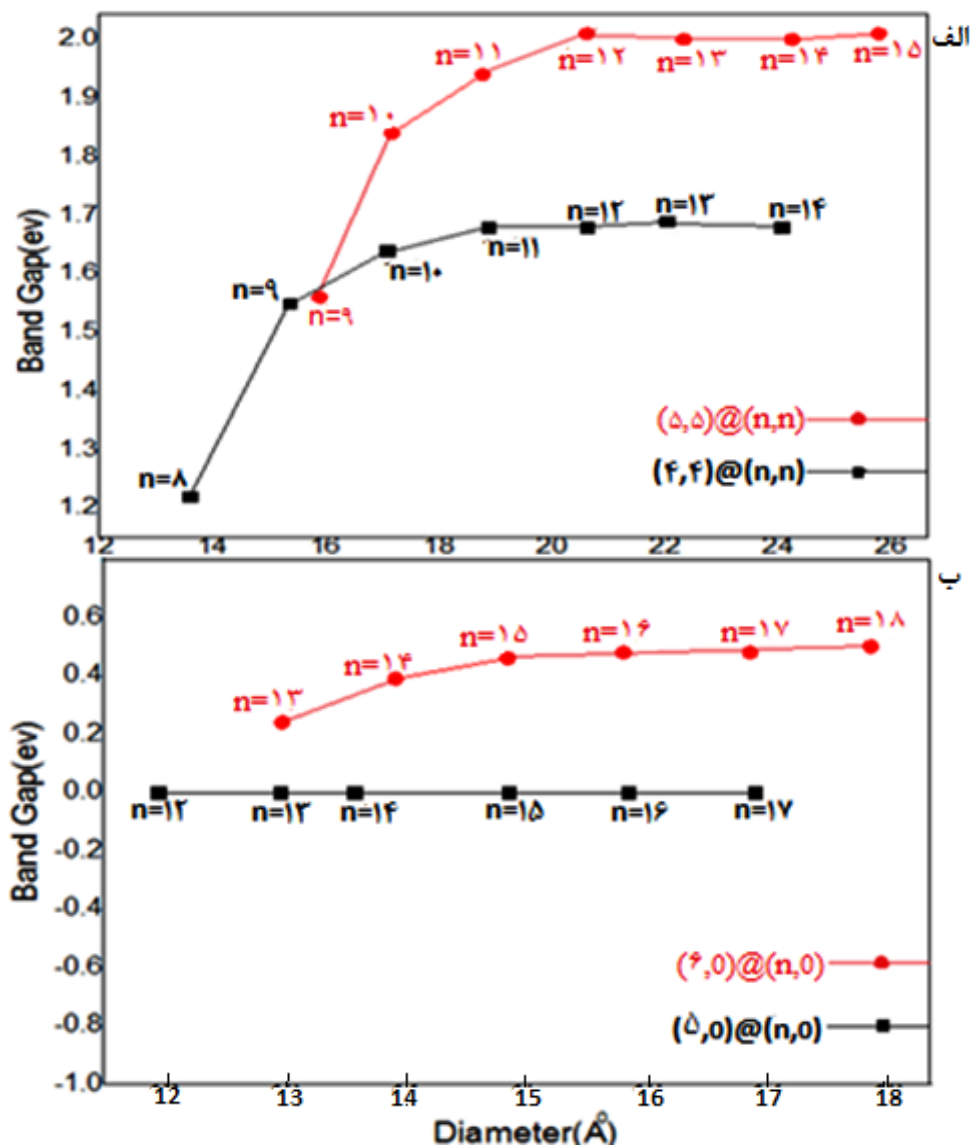
گاف نواری (ev)	$E_F - E_V$ (ev)	$E_C - E_F$ (ev)	موقعیت تراز فرمی (ev)	نانولوله دوجداره زیگزاگ
صفر	صفر	صفر	-۴/۳۶۷۴	$(5,0)@ (12,0)$
صفر	صفر	صفر	-۴/۵۷۱۹	$(5,0)@ (13,0)$
صفر	صفر	صفر	-۴/۶۵۸۹	$(5,0)@ (14,0)$
صفر	صفر	صفر	-۴/۶۲۸۷	$(5,0)@ (15,0)$
صفر	صفر	صفر	-۴/۵۶۸۵	$(5,0)@ (16,0)$
صفر	صفر	صفر	-۴/۵۶۳۶	$(5,0)@ (17,0)$
گاف نواری (ev)	$E_F - E_V$ (ev)	$E_C - E_F$ (ev)	موقعیت تراز فرمی (ev)	نانولوله دوجداره زیگزاگ
۰/۲۴۹ مستقیم - n	۰/۱۷۰	۰/۰۷۹	-۴/۲۳۹۷	$(6,0)@ (13,0)$
۰/۳۹۳ مستقیم - n	۰/۲۴۲	۰/۱۵۱	-۴/۳۹۶۴	$(6,0)@ (14,0)$
۰/۴۶۳ مستقیم - n	۰/۲۸۱	۰/۱۸۲	-۴/۴۶۳۳	$(6,0)@ (15,0)$
۰/۴۸۶ مستقیم - n	۰/۲۸۹	۰/۱۹۷	-۴/۴۳۹۱	$(6,0)@ (16,0)$
۰/۴۸۷ مستقیم - n	۰/۲۸۷	۰/۲۰۰	-۴/۳۸۰۳	$(6,0)@ (17,0)$
۰/۵۰۴ مستقیم - n	۰/۲۸۹	۰/۲۱۵	-۴/۳۶۶۶	$(6,0)@ (18,0)$

همانگونه که اشاره شد، گاف نواری ساختارهای دوجداره کمتر از نانولوله‌های تک جداره آن می‌باشد. به عنوان نمونه گاف نواری محاسبه شده برای دو نانولوله تک جداره دسته‌صندلی (۵،۵) و (۹،۹) به ترتیب $2/0.2\text{eV}$ و $2/22\text{eV}$ می‌باشد که خود نشان از افزایش گاف نواری با افزایش قطر لوله‌ها است از طرفی گاف نواری مزدوج آنها یعنی نانولوله دوجداره $(9,9)@(5,5)$ برابر با $1/56\text{eV}$ می‌باشد که حاکی از باریک‌تر شدن گاف نواری پس از ترکیب آنها است. این رویه در دیگر ساختارهای دسته‌صندلی و زیگزاگ نیز همین‌گونه مشاهده شد. در شکل ۴-۱۶ به عنوان نمونه تغییرات ساختار (گاف) نواری دو نوع نانولوله دوجداره، $(15,15)@(5,5)$ (دسته‌صندلی) و $(14,0)@(6,0)$ (زیگزاگ) به تفکیک لوله های داخلی و خارجی و سپس مزدوج آنها نشان داده شده است که بیانگر تطابق محاسبات ما با نتایج [۳۰] و [۳۲] و [۳۷] نیز می‌باشد که به تفصیل در جداول ۱-۳ و ۱-۵ آمده است.



شکل ۴-۱۶: تغییرات ساختار نواری نانولوله‌ها از تک جداره به دوجداره الف) دسته‌صندلی $(15,15)@(5,5)$ و ب) زیگزاگ $(14,0)@(6,0)$

روند تغییرات گاف نواری برحسب افزایش قطر در نانولوله‌های دوجداره خالص SiC برای در شکل ۴-۱۷ رسم شده است که با توجه به نمودار الف آن، در نانولوله‌های دسته صندلی، با افزایش قطر، به دلیل دورتر شدن اتم‌های لوله داخلی و خارجی و کاهش برهمکنش‌ها، گاف نواری روند افزایشی دارد که در قطرهای پایین تر بیشتر از قطرهای بالا می باشد. همچنین نمودار ب نیز همین فرم تغییر را با شیب ملایم‌تر برای ساختارهای زیگزاگ $(n,0)@(\delta,0)$ نشان می‌دهد. به طور کلی روند تغییرات گاف نواری در نانولوله‌های زیگزاگ نسبت به دسته صندلی کمتر است.

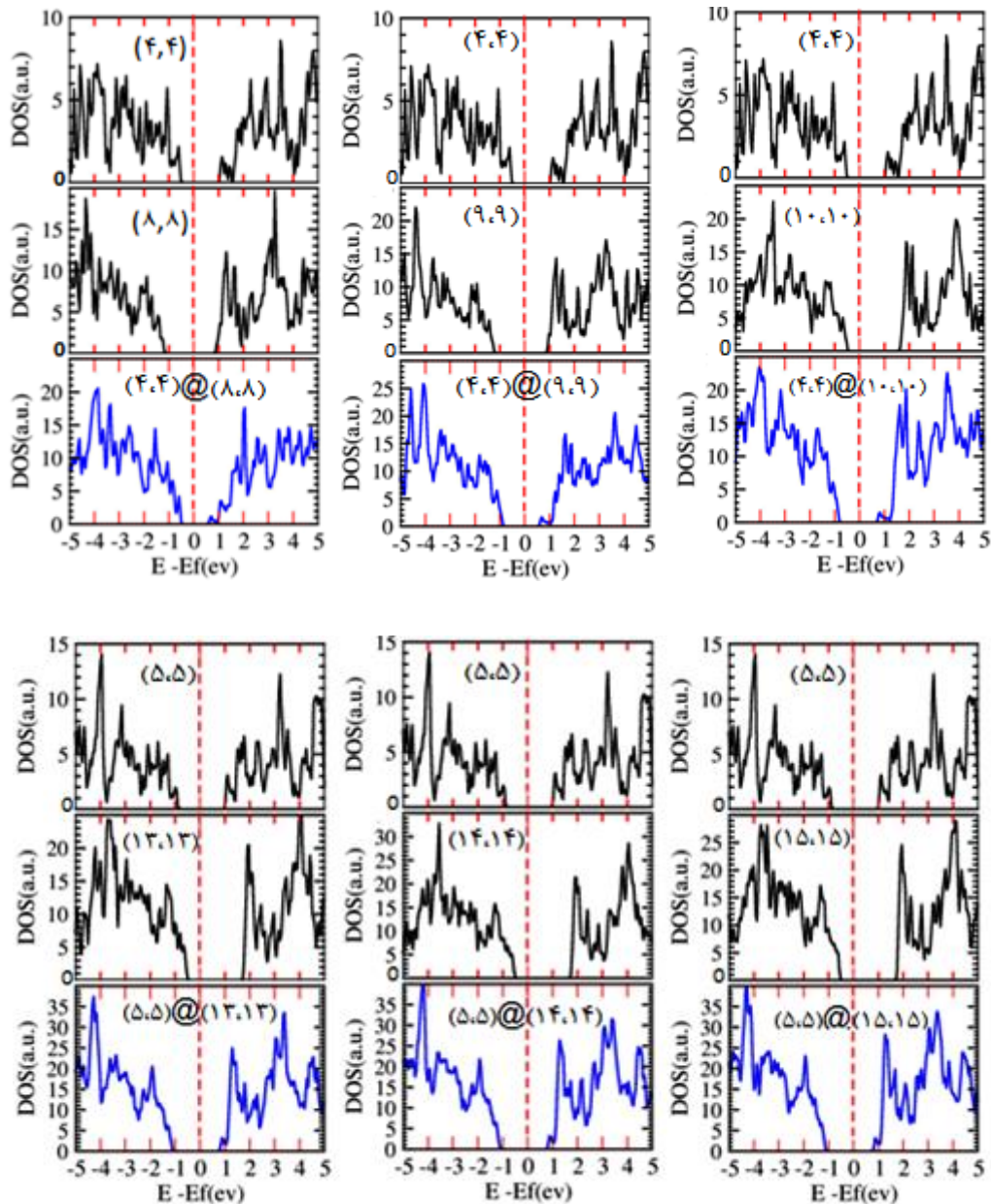


شکل ۴-۱۷: نمودار تغییرات گاف نواری برحسب قطر در نانولوله‌های دوجداره خالص SiC (الف) آرمچیر و (ب) زیگزاگ

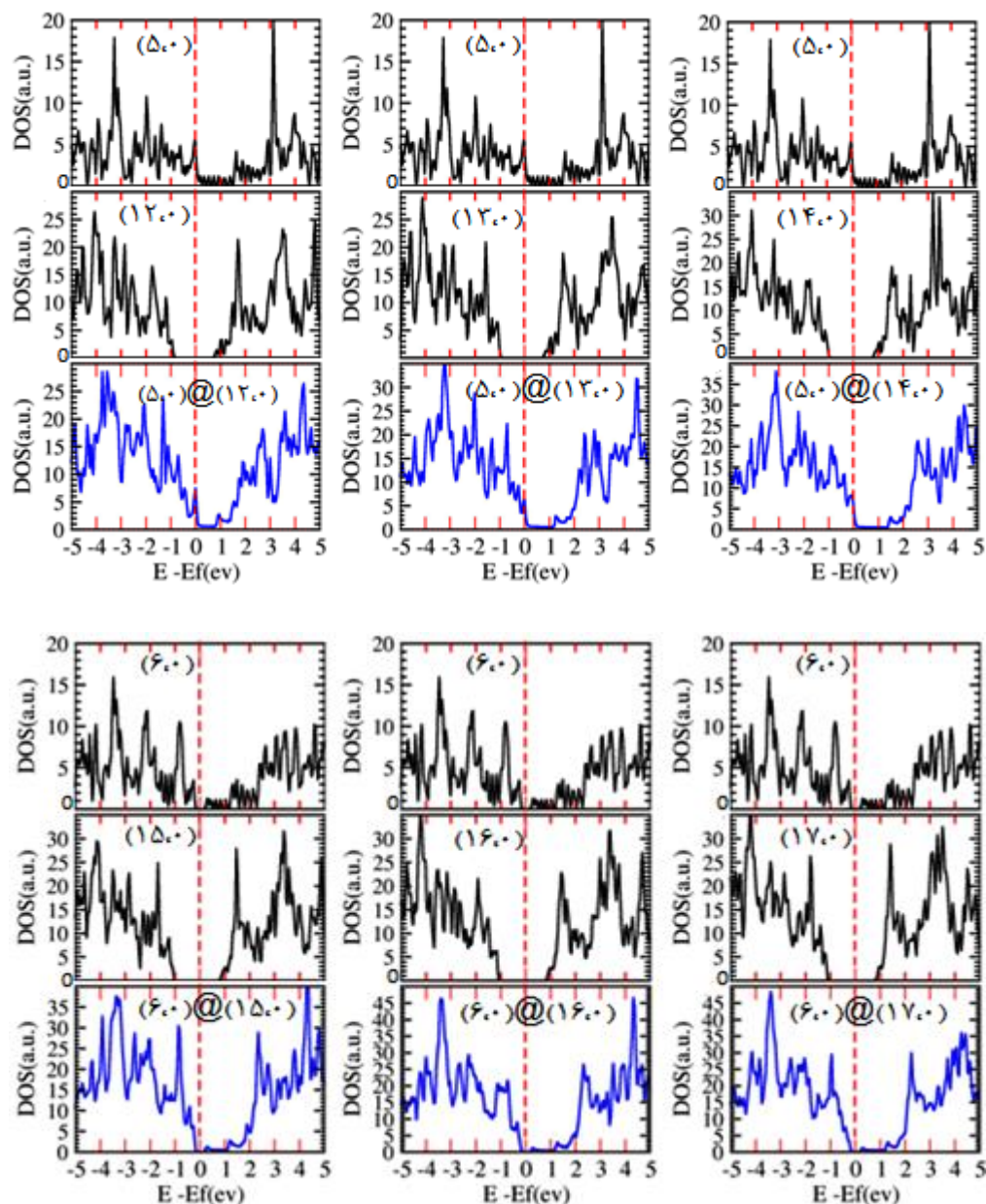
۴-۲. محاسبه چگالی حالت‌های کلی (DOS) و جزئی (PDOS)

چگالی حالت‌های کلی یک سیستم، تعداد حالات الکترونی در دسترس در واحد حجم در واحد انرژی را می‌دهد که با استفاده از آن، چگونگی توزیع حالات الکترونها در نوار ظرفیت و رسانش مشخص می‌شود. یک DOS بالا در یک نوار انرژی به معنی بالا بودن تعداد حالات برای اشغال شدن است و اگر با DOS صفر مواجه شویم، بدین معناست که هیچ حالتی در نوار انرژی مورد نظر برای اشغال وجود ندارد. در فلزات (رساناها) چگالی حالات برای ترازهای مجاز در نوار رسانش به طور جزئی پراست ولی در نیمه فلزات به طور جزئی خالی است و با چگالی حالت ترازهای بالاتر همپوشانی دارند. در عایقها و نیمرساناها، چگالی حالت‌های مجاز نوار ظرفیت و رسانش با انرژی گاف از هم جدا شده‌اند و تفاوت بین عایق و نیمرسانا در گاف انرژی آنهاست به طوریکه گاف انرژی نیمرساناها کوچکتر از عایقهاست. چگالی حالتها در اطراف تراز فرمی اهمیت ویژه‌ای دارد چرا که بسیاری از خواص ساختار از جمله رسانش الکتریکی به آنها وابسته است. چگالی حالت‌های غیر صفر زیر تراز فرمی مربوط به نوار ظرفیت می‌باشند که در دمای صفر مطلق کاملاً پر و اشغال شده‌اند و چگالی حالت‌های غیر صفر بالای تراز فرمی مربوط به نوار رسانش می‌باشند که در دمای صفر مطلق ($T = 0$) کاملاً خالی و اشغال نشده می‌باشند. موقعیت تراز فرمی در همه نمودارها دارای سطح انرژی صفر می‌باشد که با خط چین عمودی نشان داده شده است و بازه‌ی انرژی برای رسم چگالی حالت‌ها بین -5eV و $+5\text{eV}$ در نظر گرفته شده است. چگالی حالت‌های کلی یک ترکیب، مجموعی از چگالی حالت‌های جزئی اتم‌های تشکیل دهنده‌ی آن، و چگالی حالت‌های کلی یک اتم، مجموع چگالی حالت‌های جزئی اوربیتال‌های اتمی آن اتم می‌باشد. از روی تحلیل و مقایسه چگالی حالت‌های مذکور می‌توان به نقش و میزان سهم هراتم و اوربیتال‌های آن در شکل‌گیری نوارهای انرژی (ظرفیت و رسانش) پی برد. در شکل ۴-۱۸ چگالی حالت‌های کلی شش ساختار از نانولوله‌های دوجداره آرمچیر خالص SiC و نیز در شکل ۴-۱۹ چگالی حالت‌های کلی شش ساختار از نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ خالص SiC هر کدام به تفکیک لوله‌های تک جداره‌ی تشکیل دهنده‌ی آنها رسم شده است. بر اساس نمودارهای ۴-۱۸ و ۴-۱۹، مشاهده می‌

شود که گاف نواری نانولوله‌های تک جداره با افزایش قطر آنها، افزایش یافته است و گاف نواری ترکیب آنها یعنی نانولوله دوجداره، از گاف نواری تک تک آنها کوچکتر است که این منطبق بر نتایج [۳۵] و نیز محاسبات ما در بخش ۴-۴-۱ می باشد.

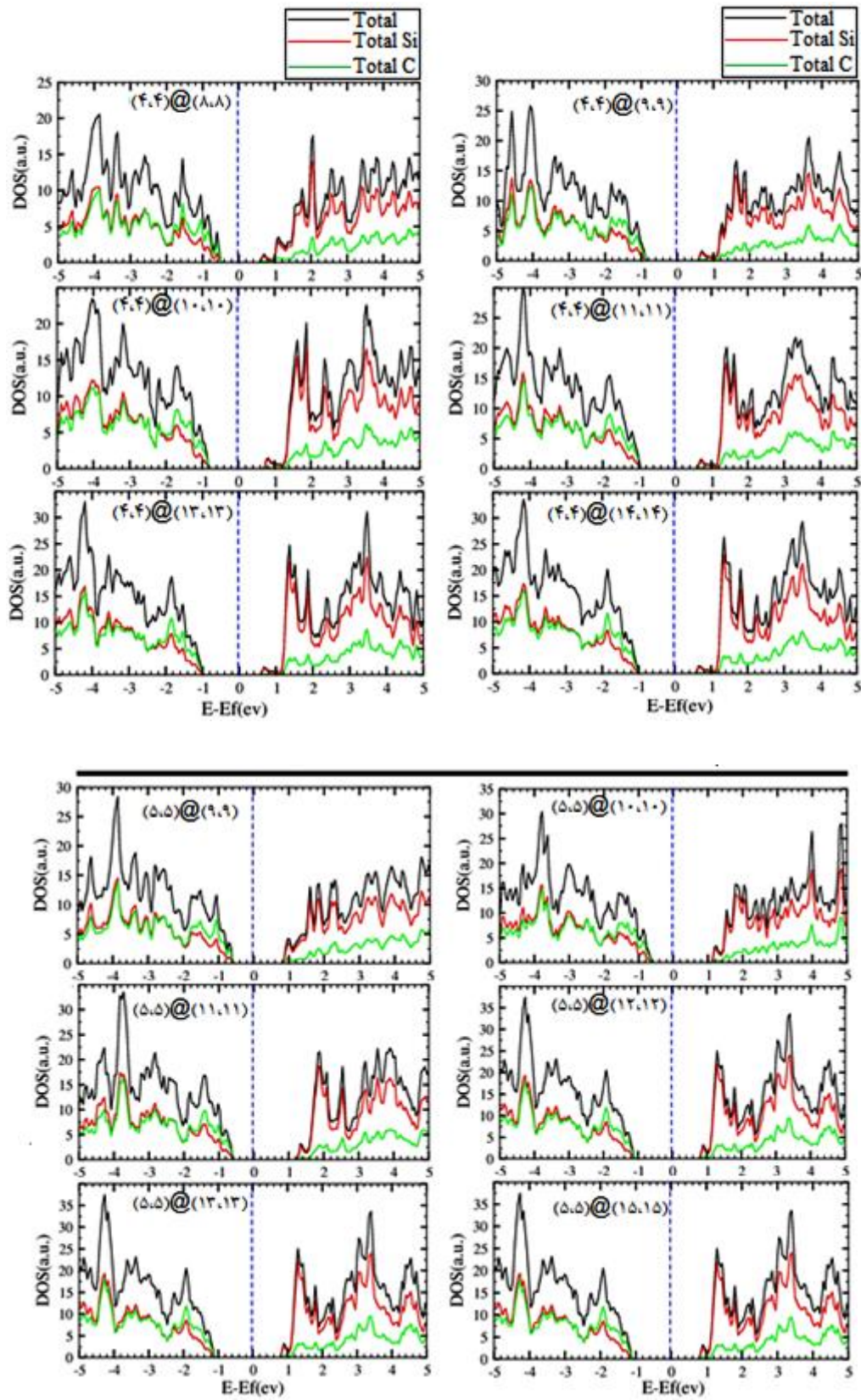


شکل ۴-۱۸: چگالی های حالت های کلی (DOS) نانولوله‌های تک جداره و دوجداره دسته صندلی خالص SiC

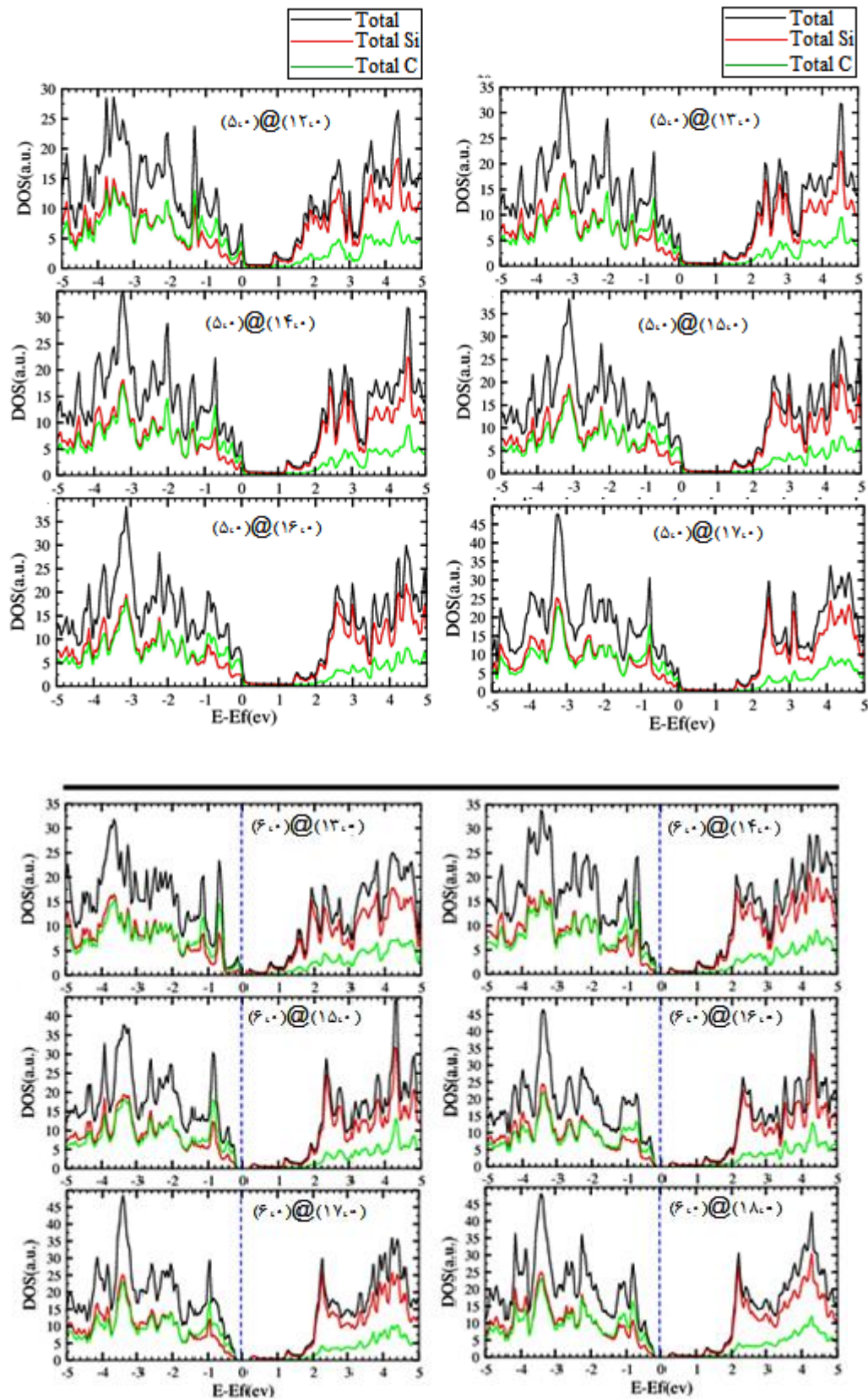


شکل ۴-۱۹: چگالی حالت‌های کلی (DOS) نانو لوله های تک جداره و دوجداره زیگزاگ خالص SiC

در دو شکل ۴-۲۰ و ۴-۲۱ چگالی حالت‌های تفکیکی هر یک از اتم‌های Si و C در نوارهای ظرفیت و رسانش برای نانولوله‌های دوجداره رسم شده است. شکل ۴-۲۰ نشان می‌دهد در نانولوله‌های دوجداره دسته‌صندلی، درنوار رسانش سهم اتم‌های Si به شدت بیشتر از اتم‌های C می‌باشد و در نوار ظرفیت تا -2 eV زیر سطح انرژی فرمی سهم چگالی اتم‌های کربن افزایش یافته و از بازه -2 eV تا -3 eV سهم هر دو اتم Si و C تقریباً برابر شده است و از -3 eV به پایین سهم اتم‌های Si روند افزایشی دارد.

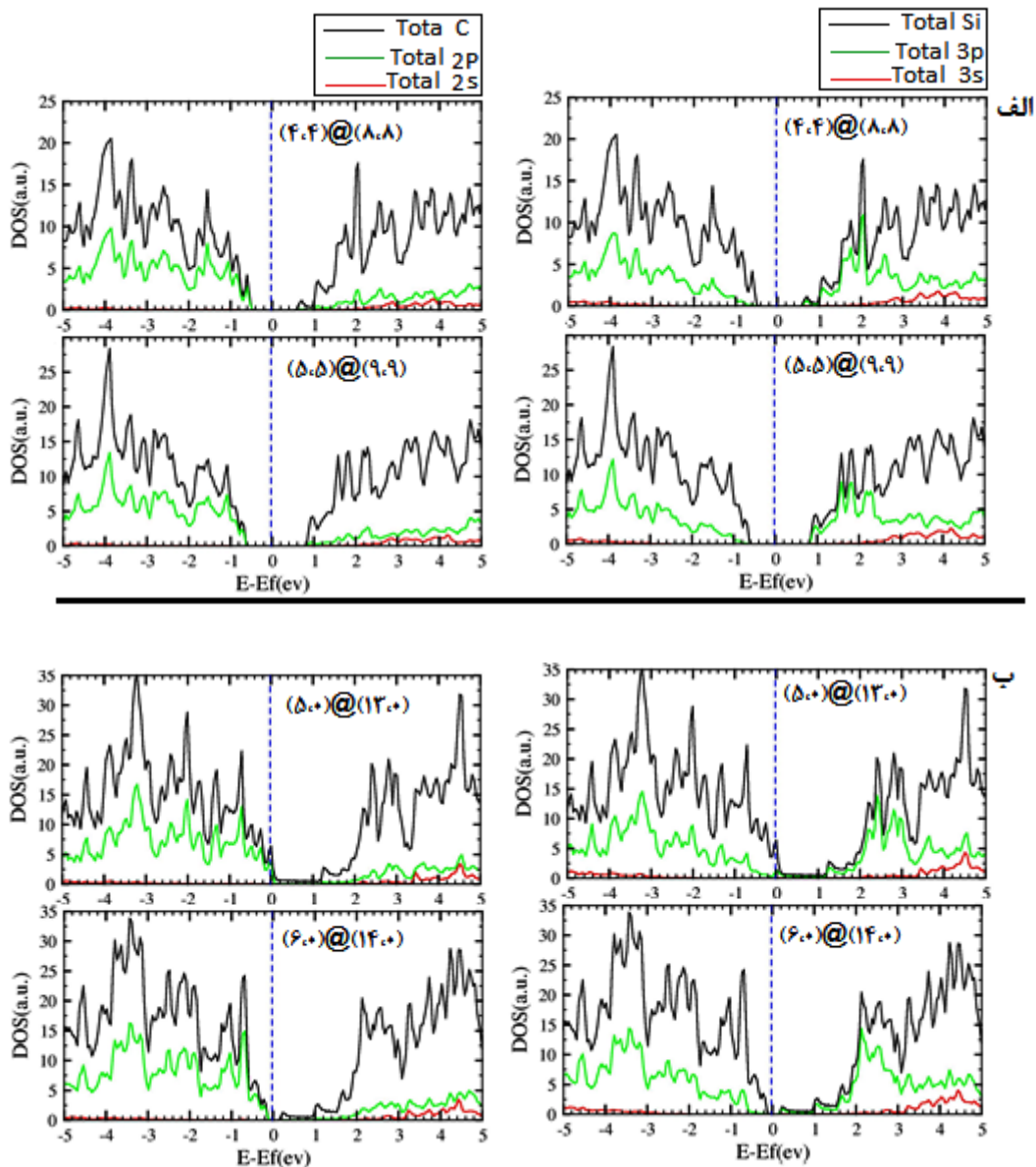


شکل ۴-۲۰: نمودار چگالی حالت‌های کلی (DOS) نانولوله‌های دوجداره‌ی دسته‌صندلی خالص SiC



شکل ۴-۲۱: نمودار چگالی حالت‌های کلی (DOS) نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ خالص SiC

برای مشخص تر شدن سهم اوربیتالی تک تک اتمها در شکل گیری چگالی حالت های ایجاد شده در نوارها، چگالی حالت های جزئی آنها را در شکل ۴-۲۲ رسم نموده ایم.



شکل ۴-۲۲: نمودار چگالی حالت های جزئی اتم های C و Si در نانولوله های خالص الف: آرمچیر ب: زیگزاگ

قسمت الف شکل ۴-۲۲ مربوط به دو نانولوله دسته بندی $(4,4)@(8,8)$ و $(5,5)@(9,9)$ و قسمت ب شکل مربوط به دو نانولوله زیگزاگ $(5,0)@(13,0)$ و $(6,0)@(14,0)$ می باشد که همگی پایدارترین ساختارهای دوجداره خالص بوده اند. نتیجه این شکل حاکی از بالا بودن سهم اوربیتالهای ۳ p اتم Si و

۲p اتم C در هر دو نوار ظرفیت و رسانش در نمونه‌های دسته‌صندلی دارد که نشان از هیبریداسیون اوربیتالی بین $3p$ - Si و $2p$ - C اطراف تراز فرمی در هر دو نوار است. نقش اوربیتالهای $3s$ - Si و $2s$ - C بسیار اندک است و می‌توان نتیجه گرفت که این حالتها در ناحیه مغزی توزیع شده‌اند. همین روند در قسمت ب برای ساختارهای زیگزاگ مشاهده می‌شود، حتی در نانولوله $(13,0)@ (5,0)$ که یک ساختار فلزی می‌باشد سهم اوربیتالها شبیه ساختارهای نیم‌رسانا مشاهده می‌شود.

۴-۵. بررسی خواص ساختاری و الکترونی نانولوله‌های SiC آلایش یافته با عنصر بورون (B)

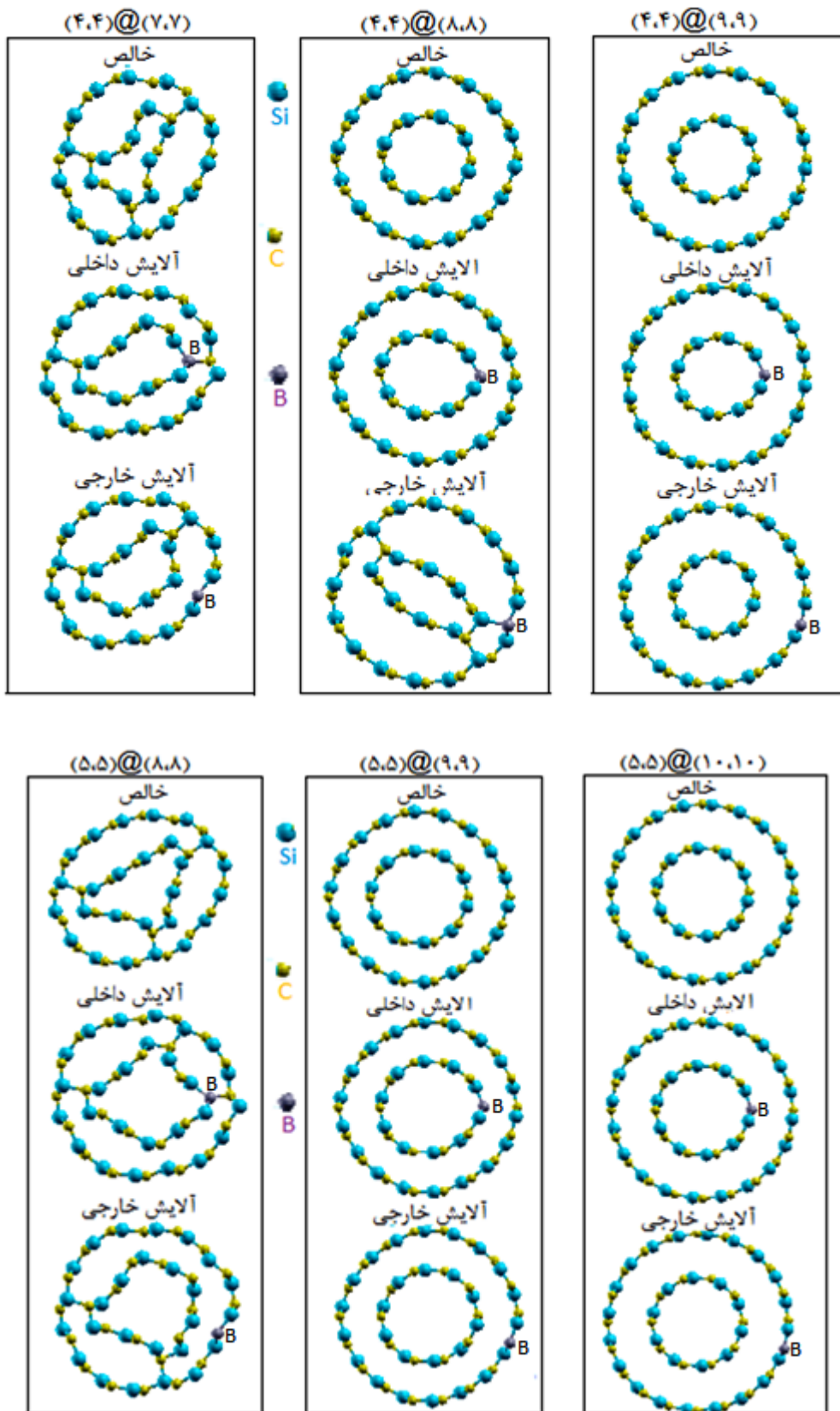
کنترل و تغییر خواص شیمیایی یا فیزیکی در کاربرد نانولوله‌ها حائز اهمیت است. بدین منظور آلایش نانوساختارها با عناصر شیمیایی، شیوه‌ای آسان و عملی در این راستا می‌باشد. در این میان آلایش با عناصر الکترون دهنده یا پذیرنده می‌تواند، خصوصیات فیزیکی متنوعی را ایجاد کند. با استفاده از تقریب GGA در کد محاسباتی SIESTA آلایش نانولوله‌های کربنی دوجداره توسط اتم بورون (B) و نیتروژن (N) صورت گرفته [۹۱] و نیز جذب شیمیایی اتم فلئوئور (F) روی نانولوله‌های SiC تک جداره توسط نظریه تابعی چگالی (DFT) با استفاده از تقریب GGA بررسی شده است [۹۲]. ناخالص‌سازی به عنوان راهی برای اصلاحات ساختاری، شیمیایی یا فیزیکی به جهت کاربردی‌تر کردن نانوساختارها مد نظر می‌باشد. ما نیز قصد داریم در این بخش با آلایش نانولوله‌های دوجداره‌ی خالص دسته‌صندلی و زیگزاگ سیلیکون کارباید (SiC) تغییرات شکل ظاهری نانولوله‌ها به لحاظ حفظ فرم لوله‌های هم محور خود و پایداری و خواص الکترونی آنها را مورد بررسی قرار می‌دهیم. نانولوله‌های مورد بررسی در این قسمت در هر دو نوع دسته‌صندلی و زیگزاگ به جهت مقایسه بهتر، دارای شرایط مشابه در حالت خالص می‌باشند و در تمام آنها جایگزینی یک اتم بورون (B) در جایگاه اتم کربن (C) با شرایط مشابه اتمی (شماره مکان جایگزینی) یک بار در لوله داخلی و بار دیگر در لوله بیرونی هر یک از نانولوله‌های دوجداره صورت گرفته است. به جهت افزایش دقت محاسباتی نمونه‌های مورد بررسی در این بخش، پارامترهای ورودی مناسب را مطابق با جدول ۴ - ۱۳ تعیین نموده‌ایم.

جدول ۴-۱۳: پارامترهای ورودی محاسبات ساختاری و الکترونی

شیب همیوگ (CG)	روش دینامیک مولکولی (MD)	$3s^2 3p^2$	آرایش لایه ظرفیت اتم Si
۵۰۰ RY	انرژی قطع	$2s^2 2p^2$	آرایش لایه ظرفیت اتم C
$1 \times 1 \times 100$	بردار شبکه بندی فضای K	$2s^2 2p^1$	آرایش لایه ظرفیت اتم B
$< 0.004 \text{ eV/\AA}$	همگرایی نیرو	شبه پتانسیل	تقریب کد
دوگانه قطبیده (DZP)	مجموعه پایه ها	GGA(PBE)	تابعی همبستگی - تبدالی

۴-۵-۱. محاسبات نانولوله‌های دو جداره دسته‌سندلی SiC آرایش یافته با اتم بورون (B)

در این بخش سه ساختار دوجداره $(7,7) @ (4,4)$ و $(8,8) @ (4,4)$ و $(9,9) @ (4,4)$ از دسته $(n,n) @ (4,4)$ و سه ساختار $(8,8) @ (5,5)$ و $(9,9) @ (5,5)$ و $(10,10) @ (5,5)$ از دسته $(n,n) @ (5,5)$ مورد آرایش قرار گرفته است. شکل ۴-۲۳ ساختارهای بهینه شده آرایش یافته با اتم بور در لوله داخلی و خارجی به همراه ساختار بهینه شده خالص نانولوله‌های دوجداره آرمچیر به جهت مقایسه بهتر نشان داده شده است که مطابق با آن نانولوله‌های دو جداره $(7,7) @ (4,4)$ و $(8,8) @ (5,5)$ با $n - m = 3$ که در حالت خالص نیز هر دو ناپایدار بوده‌اند، پس از آرایش داخلی و خارجی، نیز بدلیل تعامل درون جداره و عدم حفظ فرم لوله‌ای هم محور خود با بد شکلی غیرقابل چشم پوشی، ناپایدار باقی مانده‌اند. نانولوله‌ی دوجداره $(8,8) @ (4,4)$ نیز به هنگام آرایش در لوله خارجی آن با تشکیل پیوندهای درون جداره میل به ناپایداری داشته است و آرایش در لوله داخلی آن نیز با کمی دقت نشان از کشیدگی اندک لوله داخلی به سمت لوله خارجی از محل جایگاه اتم میهمان بورون دارد که حاکی از تعامل مثبت اتم بور با اتم سیلیکون می‌باشد. دیگر ساختارهای دوجداره آرمچیر آرایش یافته مطابق شکل ۴-۲۳ به لحاظ شکل ظاهری پایدار مانده‌اند. لازم به ذکر است که آرایش در نانولوله‌های دوجداره آرمچیر با قطر بزرگتر، نشان از پایداری ساختارها داشت.



شکل ۴-۲۳: ساختارهای دوجداره آرمچیر بهینه شده آرایش یافته با اتم بورون در لوله داخلی و خارجی

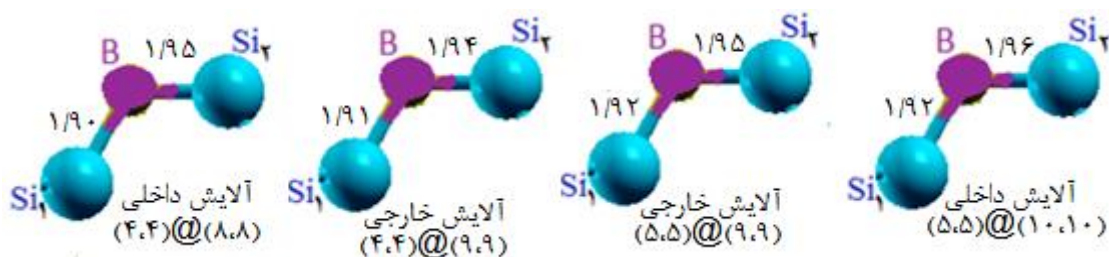
محاسبات پارامتری انجام شده در این قسمت، روی یک سلول واحد از نانولوله‌های دوجداره آلایش یافته (۸،۸) @ (۴،۴) شامل ۴۸ اتم Si (۲۴ اتم C) که ورود یک اتم جایگزیده بورون در مکان یک اتم کربن منجر به ناخالصی با غلظت ۴/۲ درصد و نانولوله (۹،۹) @ (۴،۴) با ۵۲ اتم (۲۶ اتم Si و ۲۶ اتم C) با آلایش ۳/۸ درصد و نانولوله (۹،۹) @ (۵،۵) با ۵۶ اتم (۲۸ اتم Si و ۲۸ اتم C) و آلایش ۳/۶ درصد و نیز نانولوله (۱۰،۱۰) @ (۵،۵) با ۶۰ اتم (۳۰ اتم Si و ۳۰ اتم C) و آلایش ۳/۳ درصد، انجام گرفته و نتایج حاصل در جدول ۴-۱۴ گردآوری شده است.

جدول ۴-۱۴: پارامترهای محاسباتی نانولوله های دوجداره دسته‌صندلی آلایش یافته

نانولوله دوجداره آرمچیر	درصد آلایش	فاصله درون جداری (A^0)			پارامتر C (A^0)		
		خالص	آلایش داخلی	آلایش خارجی	خالص	آلایش داخلی	آلایش خارجی
(۴،۴)@(۸،۸)	۴/۲	۳/۹۲۱	۳/۸۲۷	۳/۹۵۷	۵/۳۷۲	۵/۳۸۷	۵/۳۸۲
(۴،۴)@(۹،۹)	۳/۸	۳/۹۲۰	۳/۸۹۲	۳/۹۸۱	۵/۳۷۷	۵/۳۸۹	۵/۳۸۷
(۵،۵)@(۹،۹)	۳/۶	۳/۶۴۶	۳/۴۲۳	۳/۷۰۲	۳/۱۱۵	۳/۱۱۹	۳/۱۱۷
(۵،۵)@(۱۰،۱۰)	۳/۳	۴/۱۸۴	۳/۲۰۷	۴/۳۵۸	۳/۱۱۵	۳/۱۱۷	۳/۱۱۶

نتایج جدول ۴-۱۴ نشان می‌دهد که آلایش در لوله‌های داخلی موجب کاهش شدید فواصل درون جداری نسبت به حالت خالص شده است که میزان کاهش در ساختارهای با قطر بزرگتر، بیشتر است به طوری که بیشینه‌ی کاهش در نانولوله (۱۰،۱۰) @ (۵،۵) و به مقدار 0.98 \AA می‌باشد اما آلایش در لوله‌های خارجی منجر به افزایش فواصل درون جداری نسبت به حالت خالص شده است. پارامتر ثابت شبکه (C) نیز با آلایش لوله‌های داخلی رشد محسوسی نسبت به حالت خالص دارد که با بزرگتر شدن قطر لوله‌های خارجی این رشد کمتر به نظر می‌رسد. با آلایش لوله‌های خارجی مقدار پارامتر C نیز روند افزایشی اندکی داشته است که این افزایش نسبت به آلایش لوله‌های داخلی کمتر

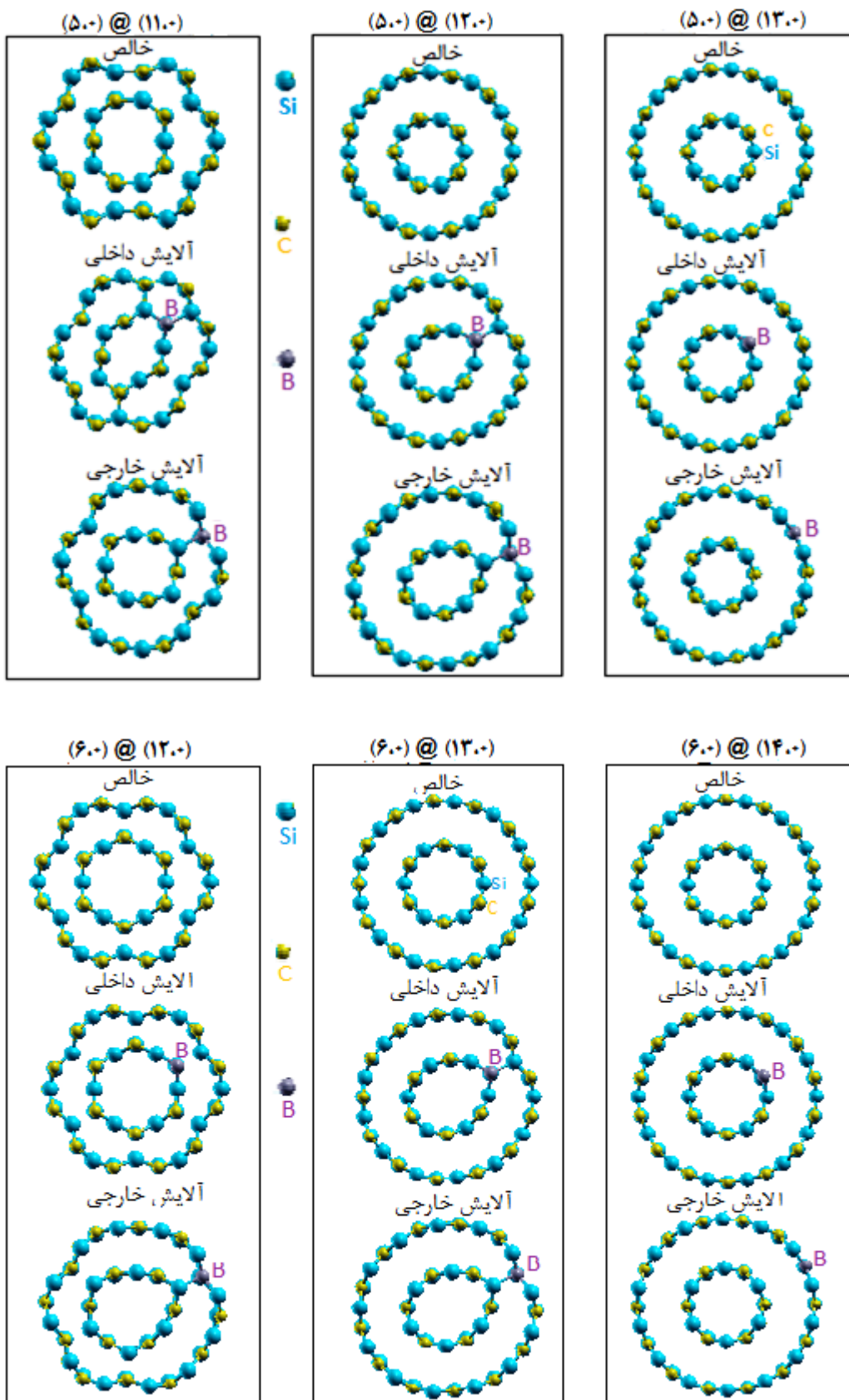
است، بیشترین رشد پارامتر C مربوط به ساختار (۸،۸) @ (۴،۴) و به هنگام آرایش لوله داخلی است. در شکل ۴-۲۴ طول پیوند تعادلی بین اتم‌های B و Si اطراف آن در برخی ساختارهای دوجداره آرمچیر پایدار پس از واهلش، نشان داده شده است که مطابق با آن و با توجه به شکل ۴-۶ که در ساختارهای آرمچیر هراتم کربن با دو اتم سیلیکون مجاور خود پیوند برقرار می‌کند و برعکس، در این حالت هر اتم بورون (B) جایگزین با اتم کربن با دو اتم Si مجاور خود پیوندهای تقریباً هم طولی را صورت داده و محاسبات نشان می‌دهد، طول پیوند تعادلی Si - B در ساختارهای پایدار آرایش یافته حدود $1/9 \text{ \AA}$ می‌باشد که در مقایسه با طول پیوند تعادلی Si - C در ساختارهای پایدار خالص که حدود $1/79 \text{ \AA}$ بود تغییر محسوسی را نشان نمی‌دهد. نیز محاسبات نشان می‌دهد که طول پیوند اتم بور با یکی از همسایه‌های Si خود کمی بزرگتر از طول پیوند با دیگر همسایه Si است.



شکل ۴-۲۴: طول پیوند تعادلی بین اتمهای B و Si در ساختارهای دوجداره آرمچیر آرایش یافته پس از واهلش

۴-۵-۲. محاسبات نانولوله‌های دو جداره زیگزاگ SiC آرایش یافته با اتم بورون (B)

در این بخش سه ساختار دوجداره $(5,0)@(11,0)$ و $(5,0)@(12,0)$ و $(5,0)@(13,0)$ از دسته $(n,0)@(n,0)$ و سه ساختار $(6,0)@(12,0)$ و $(6,0)@(13,0)$ و $(6,0)@(14,0)$ از دسته $(n,0)@(n,0)$ مورد آرایش قرار گرفته است. ساختارهای زیگزاگ بهینه شده آرایش یافته با اتم بورون در لوله‌های داخلی و خارجی به همراه ساختار خالص آنها در شکل ۴-۲۵ نشان داده شده است.

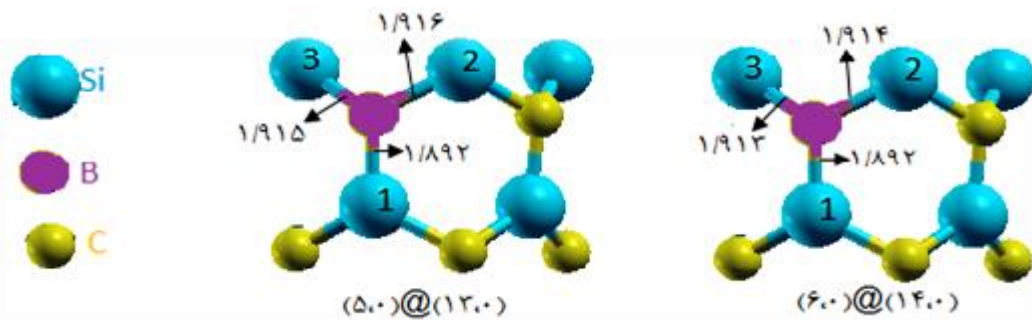


شکل ۴-۲۵: ساختارهای دوجداره زیگزاگ بهینه شده آرایش یافته با اتم بورون در لوله داخلی و خارجی

در تمام حالت‌ها یک سلول واحد از نانولوله‌های دوجداره خالص فوق که در ابتدای این فصل مورد بررسی قرار گرفته‌اند، آرایش شده‌اند. با جایگزینی یک اتم B در مکان یک اتم C (یک بار در لوله داخلی و بار دیگر در لوله خارجی) مورد آرایش قرار گرفته‌اند. مطابق با نتایج شکل ۴-۲۵، نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ $(11,0) @ (5,0)$ و $(12,0) @ (6,0)$ با $n - m = 6$ که در حالت خالص هر دو ناپایدارند، پس از آرایش نیز، با عدم حفظ فرم لوله‌ای هم محور خود و با بدشکلی ظاهری، ناپایدار باقی مانده‌اند. نانولوله‌های $(12,0) @ (5,0)$ و $(13,0) @ (6,0)$ که در حالت خالص پایدارند با آرایش در لوله‌های داخلی و خارجی، بدلیل پیوند اتم B با اتم Si مقابل خود در لوله مجاور، موجب کشیدگی لوله‌ی داخلی به سمت خارج و فرورفتگی در سطح لوله خارجی شده است که این امر میل به ناپایداری و تغییر شکل را برای آنها رقم می‌زند. نانولوله‌های دوجداره $(13,0) @ (5,0)$ و $(14,0) @ (6,0)$ در مقابل ورود اتم میهمان بورون، تمایلی به اثرپذیری ظاهری از خود نشان نداده و فرم لوله‌ای هم محور خود را، حفظ نموده‌اند. محاسبات پارامتری انجام شده در این قسمت، روی نانولوله‌های دوجداره آرایش یافته زیگزاگ $(13,0) @ (5,0)$ شامل ۷۲ اتم ۳۶ اتم Si و ۳۶ اتم C با غلظت آرایش $2/8$ درصد و نانولوله $(14,0) @ (6,0)$ شامل ۸۰ اتم ۴۰ اتم Si و ۴۰ اتم C با غلظت آرایش $2/5$ درصد، انجام شده و نتایج در جدول ۴-۱۵ و شکل ۴-۲۵ آمده است.

جدول ۴-۱۵: پارامترهای محاسباتی نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ آرایش یافته

نانولوله دوجداره زیگزاگ	درصد آرایش	فاصله درون جداره (A^0)			پارامتر C (A^0)		
		خالص	آرایش داخلی	آرایش خارجی	خالص	آرایش داخلی	آرایش خارجی
$(5,0) @ (13,0)$	۲/۸	۳/۹۲۱	۳/۸۲۷	۳/۹۵۷	۵/۳۷۲	۵/۳۸۷	۵/۳۸۲
$(6,0) @ (14,0)$	۲/۵	۳/۹۲۰	۳/۸۹۲	۳/۹۸۱	۵/۳۷۷	۵/۳۸۹	۵/۳۸۷

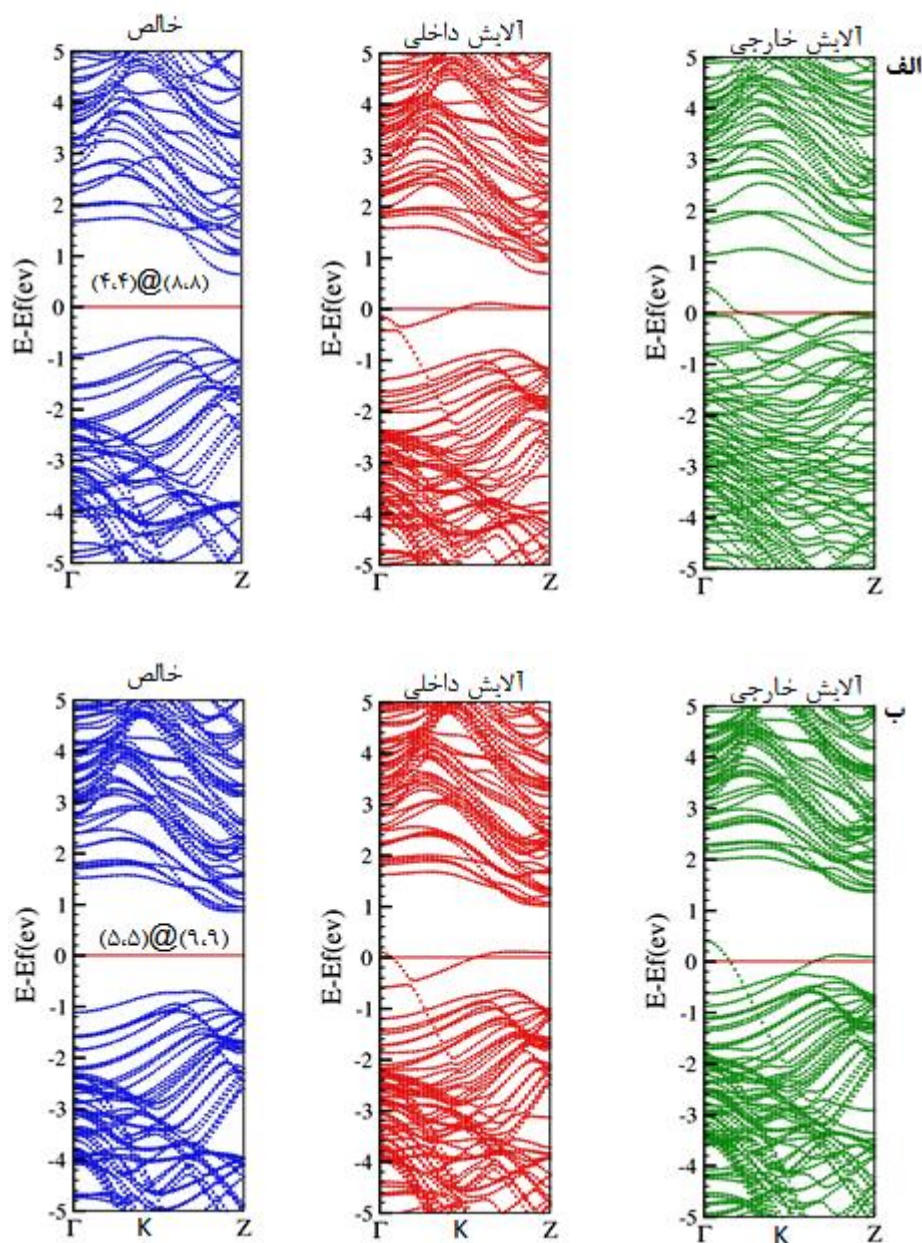


شکل ۴-۲۶: طول پیوند تعادلی بین اتمهای B و Si در ساختارهای زیگزاگ دوجداره ی آلایش یافته ، پس از واهلش

مطابق شکل ۴-۲۶ که نمایی از نانولوله‌های آلایش یافته $(5,0) @ (13,0)$ و $(6,0) @ (14,0)$ را نشان می‌دهد، هر اتم بور با سه اتم سیلیکون اطراف خود، پس از واهلش ساختاری، پیوند برقرار کرده است که طول پیوندها با دو تا از سیلیکون‌های همسایه (سیلیکون ۲ و ۳) تقریباً برابر و مقدار آن حدود $1/891$ آنگسترم و طول پیوند با سیلیکون دیگر (سیلیکون ۱) کمتر از آنها یعنی حدود $1/891$ آنگسترم می‌باشد. از آنجا که اتم بور شعاع اتمی بزرگتری از اتم کربن دارد، لذا طول پیوند B-Si در نمونه‌های ناخالص دسته‌صندلی و زیگزاگ بزرگتر از طول پیوند C-Si در نانولوله‌های خالص آنها می‌باشد. نتایج بدست آمده در این قسمت کاملاً مطابق با نتایج پژوهش [۹۲] می‌باشد.

۴-۵-۳. بررسی خواص الکترونی نانولوله‌های دوجداره دسته‌صندلی SiC آلایش یافته

در این بخش به بررسی خواص الکترونی، شامل ساختار نواری و چگالی حالت‌ها پرداخته شده است. ساختار نواری نانولوله‌های دسته‌صندلی آلایش یافته به همراه ساختار نواری خالص آنها به جهت مقایسه بهتر در شکل ۴-۱۶ رسم شده است که نشان می‌دهد در تمام نانولوله‌های دوجداره دسته‌صندلی پس از ناخالص‌سازی نوارهایی در میان نوار ظرفیت و رسانش ایجاد شده که سطح تراز فرمی را قطع نموده لذا ساختارها از وضعیت نیم‌رسانا در حالت خالص، به رسانا (فلزی) تغییر حالت داده‌اند که این تغییر در خاصیت فیزیکی به لحاظ کاربردی جالب توجه می‌باشد.



شکل ۴-۲۷: ساختار نواری نانولوله های آرمچیر خالص و آلایش یافته (الف) $(8,8) @ (4,4)$ (ب) $(9,9) @ (5,5)$

تغییرات گاف نواری و موقعیت تراز انرژی فرمی آنها در جدول ۴-۱۶ گردآوری شده است که نشان می دهد، تمام آلایش های صورت گرفته (داخلی و خارجی) منجر به انتقال تراز انرژی فرمی به سمت انرژی های پایین تر (نزدیک به نوار ظرفیت) شده است به جز آلایش در لوله داخلی ساختار $(8,8) @ (4,4)$ که تراز فرمی را نسبت به حالت خالص به سمت انرژی های بالاتر (نزدیک نوار رسانش) انتقال داده است که بالاترین تراز فرمی در بین آلایش های ساختارهای دوجداره می باشد در حالی که پایین ترین

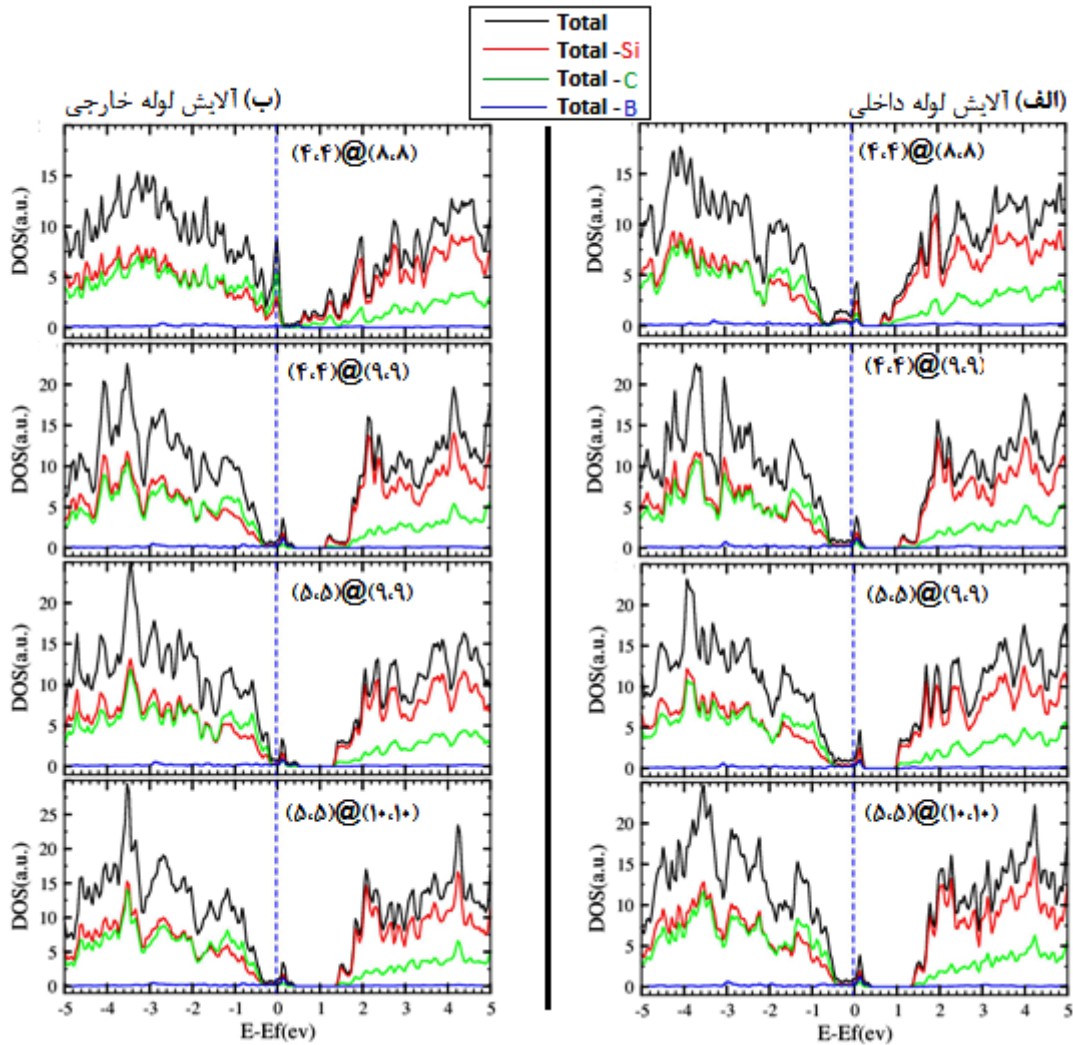
موقعیت تراز فرمی هنگام آرایش درلوله خارجی ساختار (۹،۹) @ (۵،۵) مشاهده شد.

جدول ۴-۱۶: گاف نواری و موقعیت تراز فرمی نانولوله‌های دوجداره دسته‌صندلی آرایش یافته SiC

نانو لوله دوجداره آرمیچر	درصد آرایش	موقعیت تراز فرمی (ev)			گاف نواری (ev)		
		خالص	آرایش داخلی	آرایش خارجی	خالص	آرایش داخلی	آرایش خارجی
(۴،۴)@(۸،۸)	۴/۲	-۴/۰۲۵۳	-۳/۸۸۳۹	-۴/۴۰۹۳	۱/۲۲۳	۰/۰۰	۰/۰۰
(۴،۴)@(۹،۹)	۳/۸	-۳/۷۵۶۰	-۴/۱۶۶۵	-۴/۲۹۹۴	۱/۵۵۴	۰/۰۰	۰/۰۰
(۵،۵)@(۹،۹)	۳/۶	-۳/۶۴۷۲	-۴/۰۵۱۰	-۴/۴۳۳۱	۱/۵۶۱	۰/۰۰	۰/۰۰
(۵،۵)@(۱۰،۱۰)	۳/۳	-۴/۰۰۷۹	-۴/۲۴۵۰	-۴/۲۹۸۷	۱/۸۴۳	۰/۰۰	۰/۰۰

۴-۵-۴. بررسی چگالی حالت های نانولوله‌های دوجداره دسته‌صندلی SiC آرایش یافته

چگالی حالت های تفکیکی هریک از اتمهای Si و C و B در نوارهای ظرفیت و رسانش برای نانولوله های دوجداره دسته‌صندلی آرایش یافته (۴،۴)@(۸،۸) و (۵،۵)@(۹،۹) در شکل ۴-۲۸ رسم شده است. قسمت الف شکل ۴-۲۸ که مربوط به آرایش درلوله‌های داخلی ساختارهای دوجداره می‌باشد نشان می‌دهد که در نوار رسانش، سهم اتمهای Si بسیار بیشتر از اتمهای C و B می‌باشد و با افزایش قطر لوله‌ی خارجی سهم اتمهای Si بیشتر می‌شود، اما در نوارهای ظرفیت سهم اتمهای Si و C تقریباً برابر است. همچنین شکل ۴-۲۸ حاکی از سهم بسیار اندک اتم بورون در شکل‌گیری چگالی حالت دارد، این یعنی چگالی حالت کل ایجاد شده در نوار رسانش و ظرفیت، ناشی از هیبریداسیون اوربیتالی بین اتمهای سیلیکون و کربن بوده و اتم بورون میهمان به عنوان یک اتم ناخالص، موجب تغییر شکل حالت‌های انرژی نزدیک تراز انرژی فرمی و کشیدگی آنها از سمت نوار ظرفیت به سمت رسانش و در نهایت تغییر ماهیت ساختار از نیمرسانا به رسانا شده است.

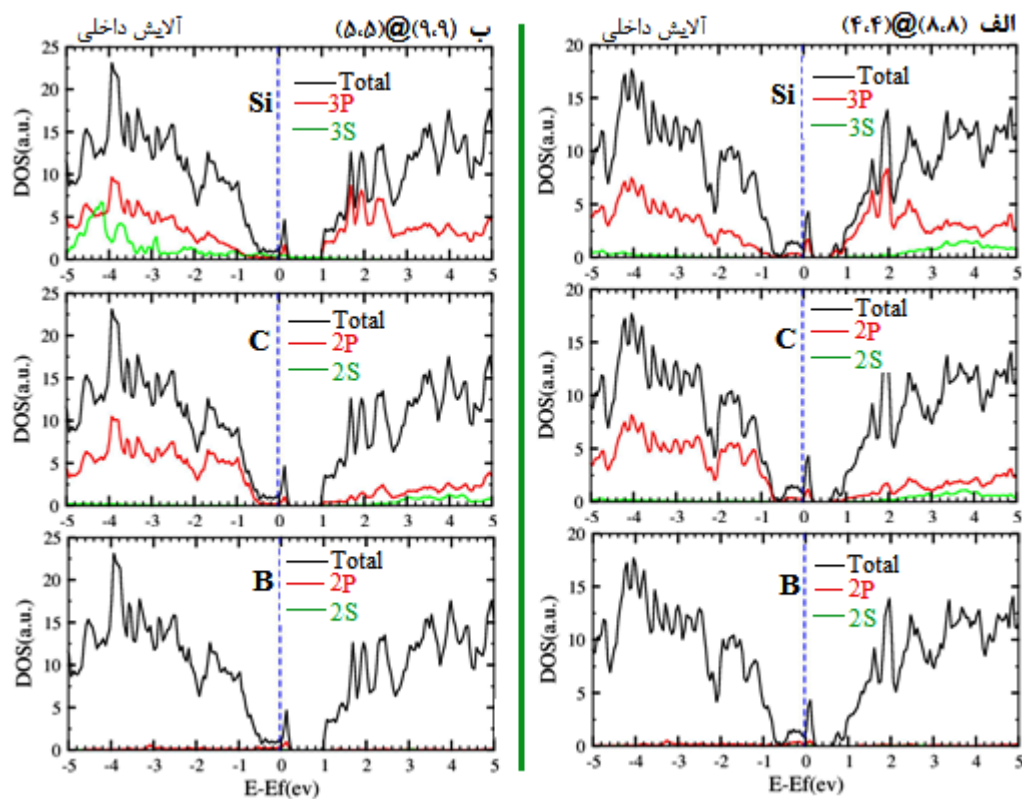


شکل ۴-۲۸: نمودار چگالی حالت های اتم های Si و C و B در نانولوله های دوجداره دسته صندلی SiC

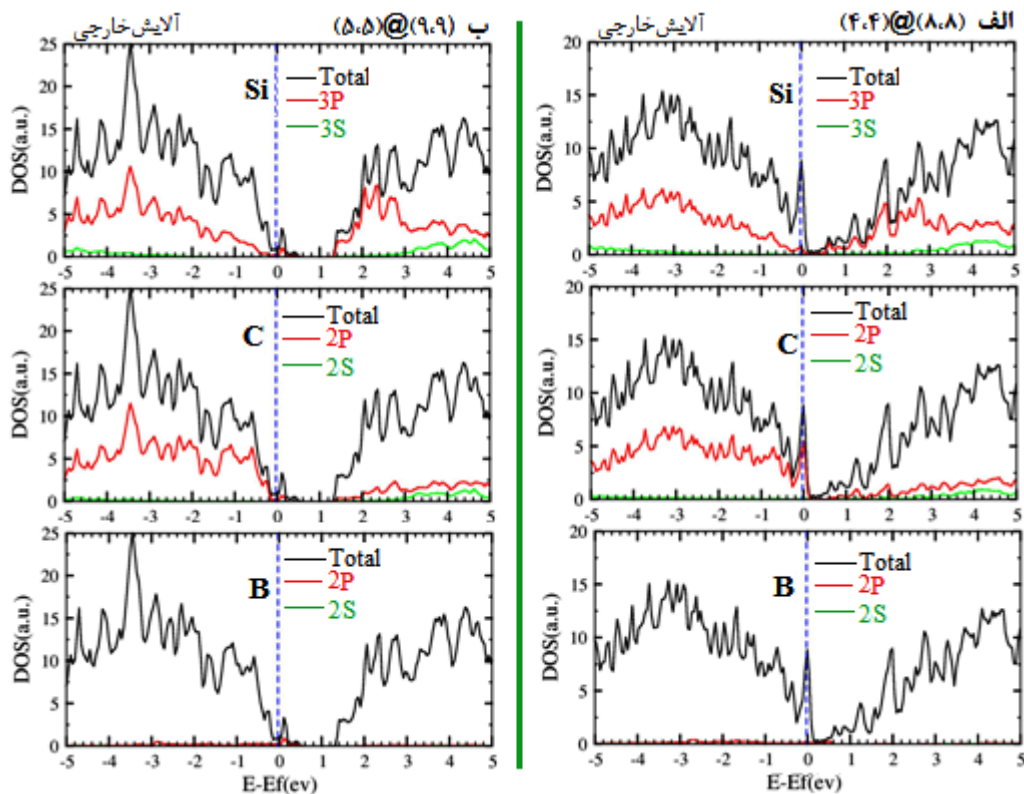
آرایش یافته الف) لوله داخلی ب) لوله خارجی

در شکل های ۴-۲۹ و ۴-۳۰ چگالی حالت های جزئی آنها را رسم نموده ایم. شکل ۴-۲۹ مربوط به آرایش لوله داخلی دو نانولوله دوجداره دسته صندلی آرایش یافته $(4,4)@(8,8)$ و $(4,4)@(9,9)$ و $(5,5)@(9,9)$ می باشد که مطابق با آن اوربیتال های ۳p اتم سیلیکون در هر دو نوار ظرفیت و رسانش به یک میزان نقش ایفا کرده و سهم آنها در چگالی حالت کلی از سهم اوربیتال ۳s بالاتر می باشد. اما در نانولوله $(4,4)@(8,8)$ سهم اوربیتال ۳s در نوار رسانش اندکی بیشتر از نوار ظرفیت نشان می دهد که این رویه در ساختار $(4,4)@(9,9)$ معکوس می باشد. همچنین اوربیتال های ۲p اتم کربن نقش بیشتری

نسبت به اوربیتال 2s دارند و سهم آنها در نوار رسانش بیشتر از نوار ظرفیت می باشد بطوریکه در نوار ظرفیت سهم آنها بسیار اندک است. مطابق شکل، اوربیتال های اتم بورون در تشکیل چگالی حالات در هر دو نوار رسانش و ظرفیت نقش بسیار اندکی ایفا می کنند بطوریکه فقط اوربیتال 2p اتم بورون تا حدی قابل محاسبه در چگالی حالات می باشند و اوربیتال 2s اتم بورون نقش قابل محاسبه ای ندارد. در شکل ۴-۳۰ که چگالی حالات های جزئی همین دو ساختار برای آرایش در لوله های خارجی آنها رسم شده نیز تقریباً همین روند در نوارهای ظرفیت و رسانش دیده می شود با این تفاوت که، در قسمت ب که مربوط به ساختار (۹،۹) @ (۵،۵) می باشد، سهم اوربیتال 3s اتم سیلیکون در نوار ظرفیت، نسبت به آرایش لوله ای داخلی کاهش یافته اما در نوار رسانش، افزایش را نشان می دهد. از این دو شکل نتیجه می گیریم، مشابه نانولوله های خالص، هیبریداسیون بین اوربیتال 3p اتم Si و 2p اتم C در اطراف تراز انرژی فرمی موجب شکل گیری چگالی حالات های کلی می شود.



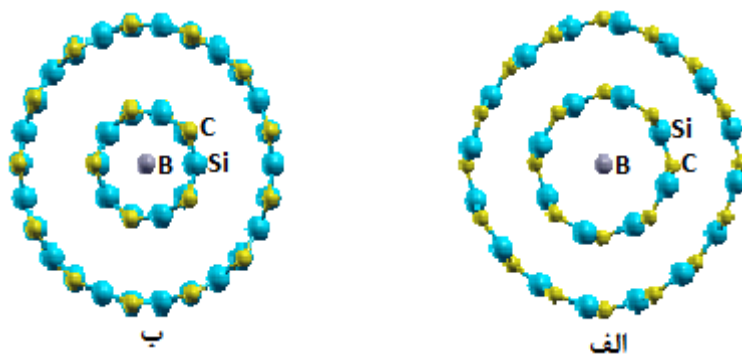
شکل ۴-۲۹: نمودار چگالی حالات های جزئی اتم های Si و C و B در نانولوله های آرایش یافته در لوله داخلی



شکل ۴-۳: نمودار چگالی حالت‌های جزئی اتم‌های Si و C و B در نانولوله‌های آلیش یافته در لوله خارجی

۴-۶. بررسی خواص ساختاری و الکترونی نانولوله‌های SiC کپسوله شده با عنصر بورون (B)

تاکنون گزارشی از بررسی خواص الکترونی و ساختاری نانولوله‌های دوجداره SiC کپسوله شده با اتم بورون (B) ارائه نشده است. در این قسمت قصد داریم که نتایج اولیه‌ای را از این مطالعه ارائه کنیم. به این منظور نانولوله‌های دوجداره خالص و پایدار دسته‌صندلی و زیگزگ مورد بررسی در ابتدای این فصل را با قرار دادن یک اتم بورون در مرکز محوری آنها کپسوله نموده و پس از واهلش ساختارها بر مبنای پارامترهای ورودی محاسبات ساختاری و الکترونی جدول ۴-۱۳، مشاهده شد که تمام نانولوله‌های دوجداره پایدار پس از کپسوله شدن با اتم بورون نیز شکل لوله‌ای هم‌محور خود را حفظ نموده و هیچ برهمکنش پیوندی بین اتم‌های لوله‌های داخلی و خارجی که حاکی از میل به ناپایداری باشد مشاهده نشد و به عنوان نمونه دو ساختار کپسوله شده دسته‌صندلی $(8,8)@ (4,4)$ و زیگزگ $(13,0)@ (5,0)$ که پس از بهینه‌سازی پایدار مانده‌اند در شکل ۴-۳۱ آمده است.



شکل ۴ - ۳۱: نانولوله‌های پایدار کپسوله شده پس از واهلش الف) دسته‌سندلی $(۸,۸)@ (۴,۴)$ و

ب) زیگزاگ $(۱۳,۰)@ (۵,۰)$

۴ - ۶ - ۱. محاسبات نانولوله‌های دو جداره SiC کپسوله شده با اتم بورون (B)

محاسبات انجام شده در این بخش روی یک سلول واحد از نانولوله‌های دو جداره کپسوله شده دسته‌سندلی $(۸,۸)@ (۴,۴)$ و $(۹,۹)@ (۵,۵)$ و زیگزاگ $(۱۳,۰)@ (۵,۰)$ و $(۱۴,۰)@ (۶,۰)$ که همگی پایدارترین نانولوله‌های دو جداره در حالت خالص می‌باشند صورت گرفته است تا مقایسه‌ای بهتر بین حالات خالص و کپسوله شده‌ی ساختارها انجام شود. پارامترهای ثابت شبکه، فاصله درون‌جداری و طول پیوند تعادلی نانولوله‌های کپسوله شده را محاسبه نموده و نتایج حاصل، ضمن مقایسه با حالت خالص هر ساختار در جدول ۴ - ۱۷ گردآوری شده است که مطابق با آن، در هر دو نوع دسته‌سندلی و زیگزاگ ثابت‌های شبکه نسبت به حالت خالص کاهش اندکی یافته است. فواصل درون‌جداری نیز نسبت به حالت خالص خود کاهش زیادی داشته‌اند که نشان از نزدیک‌تر شدن لوله‌های داخلی و خارجی به یکدیگر پس از کپسوله کردن آن‌ها با اتم بورون می‌باشد و این امر موجب کاهش حجم فضای خالی بین لوله‌ها که یکی از فاکتورهای مؤثر در اهمیت نانولوله‌های دو جداره به لحاظ فضای خالی درون‌جداری، جهت تزریق و ذخیره آب، دارو، هیدروژن و در این فضا می‌باشد. در ادامه طول پیوند تعادلی بین اتم‌های Si و C در نانولوله‌های کپسوله شده محاسبه شد که در هر دو نوع دسته‌سندلی و زیگزاگ تغییرات محسوسی نسبت به حالت خالص مشاهده نشد و طول پیوندهای

بدست آمده مشابه نتایج جدول ۴ - ۷ می باشد لذا محدوده‌ی طول پیوند محاسبه شده نیز برای هر ساختار مورد بررسی در جدول ۴ - ۱۷ آمده است که نشان می‌دهد در این پارامتر نیز مشابه حالت خالص، هر اتم Si با دو اتم C همسایه‌اش طول پیوند متفاوتی دارد اما به طور تقریب می‌توان طول پیوند میانگین Si - C را حدود ۱/۷۹ آنگستروم در نظر گرفت.

جدول ۴ - ۱۷: ثابت شبکه، فواصل درون‌جداری و طول پیوند تعادلی نانولوله‌های دوجداره پایدار SiC کپسوله شده

نانو لوله‌های دوجداره	فواصل درون‌جداری (A^0)		ثابت شبکه C (A^0)		حدود طول پیوند تعادلی کپسوله شده (A^0)
	خالص	کپسوله شده	خالص	کپسوله شده	
(۴.۴) @ (۸.۸)	۳/۶۵۱	۳/۴۷۲	۳/۱۱۵۳	۳/۱۱۲۹	۱/۷۹۵ - ۱/۸۰۳
(۵.۵) @ (۹.۹)	۳/۶۴۶	۳/۵۴۴	۳/۱۱۵۰	۳/۱۱۱۸	۱/۷۹۵ - ۱/۸۰۲
(۵.۰) @ (۱۳.۰)	۳/۹۲۱	۳/۶۵۱	۵/۳۷۲۷	۵/۳۷۰۳	۱/۷۹۵ - ۱/۸۲۰
(۶.۰) @ (۱۴.۰)	۳/۹۲۰	۳/۸۶۲	۵/۳۷۷۲	۵/۳۸۲۸	۱/۷۹۴ - ۱/۸۱۲

۴ - ۶ - ۲. انرژی پیوندی و خواص الکترونی نانولوله‌های دوجداره پایدار SiC کپسوله شده

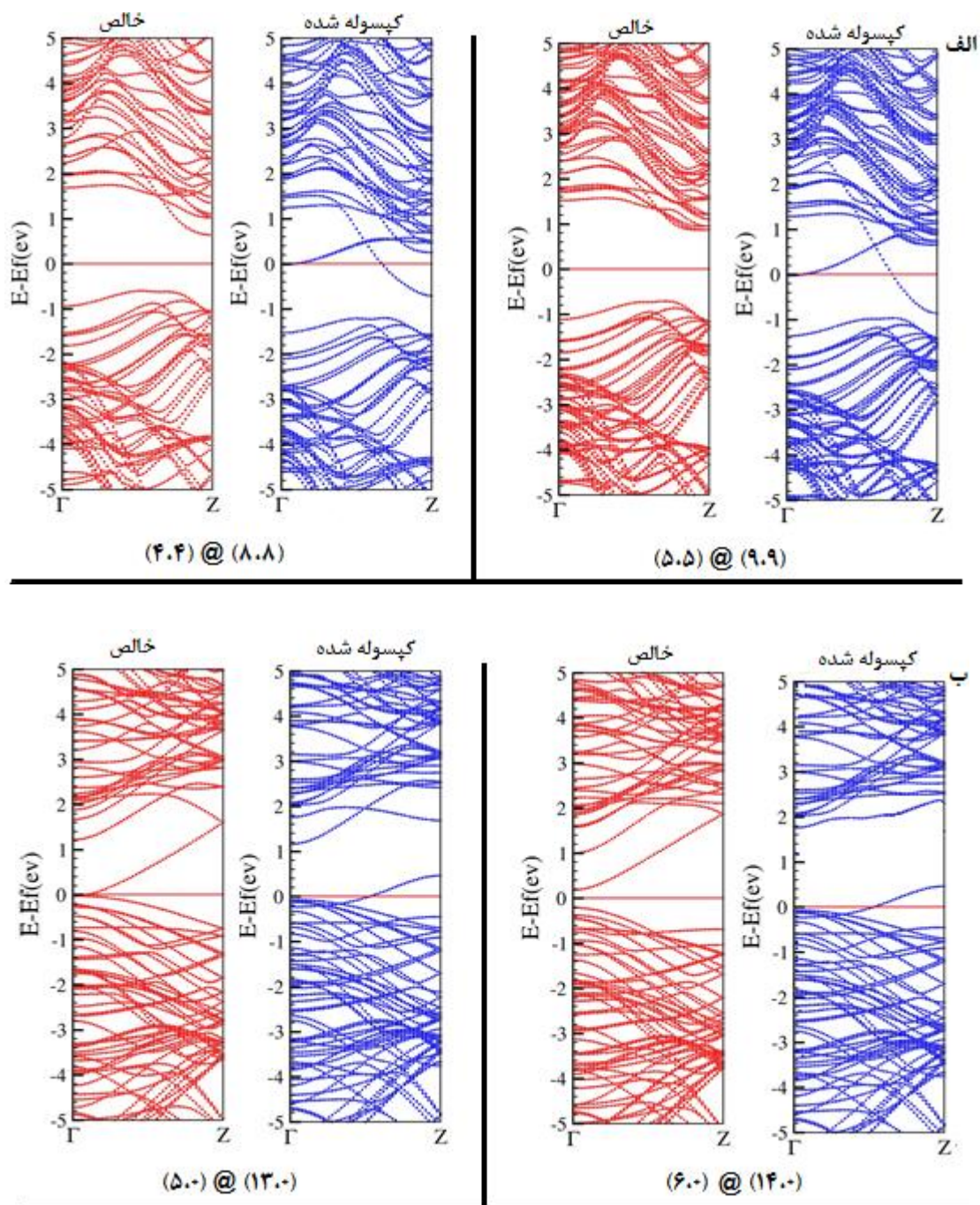
با اتم بورون (B)

در این بخش سه پارامتر انرژی پیوندی، موقعیت تراز فرمی و گاف نواری ساختارها مورد بررسی قرار گرفته است و نتایج حاصل در جدول ۴ - ۱۸ گردآوری شده است. محاسبات انرژی‌های پیوندی نشان می‌دهد که پس از کپسوله شدن نانولوله‌ها، انرژی‌های پیوندی اتم‌ها نسبت به حالت خالص به شدت کاهش یافته است اما این کاهش که خود معیاری از میزان پایداری ساختارهای لوله‌ای می‌باشد، نتوانسته است فرم لوله‌ای هم‌محور آنها را تغییر دهد و یا منجر به گسسته شدن پیوندها شود بلکه این موضوع نشان می‌دهد که کپسوله کردن نانولوله‌های دوجداره SiC با یک اتم بورون در مرکز آنها، علاوه بر کاهش فواصل درون‌جداری، موجب کاهش پایداری لوله‌های دوجداره هم‌محور نیز می‌شود.

جدول ۴ - ۱۸: انرژی پیوندی، گاف نواری و موقعیت تراز فرمی نانولوله‌های دوجداره پایدار SiC کپسوله شده

نانو لوله‌های دوجداره	موقعیت تراز فرمی (eV)		گاف نواری (eV)		انرژی پیوندی (eV)	
	خالص	کپسوله شده	خالص	کپسوله شده	خالص	کپسوله شده
(۴.۴) @ (۸.۸)	- ۴/۰۲۵۳	- ۳/۵۴۰	۱/۲۲۳	۰/۰۰۰	۵/۸۶۳	۵/۶۷۹
(۵.۵) @ (۹.۹)	- ۳/۶۴۷	- ۳/۷۱۱	۱/۵۶۱	۰/۰۰۰	۵/۸۷۹	۵/۷۱۳
(۵.۰) @ (۱۳.۰)	- ۴/۵۷۱	- ۴/۷۱۲	۰/۰۰۰	۰/۰۰۰	۵/۸۱۸	۵/۶۹۵
(۶.۰) @ (۱۴.۰)	- ۴/۳۹۶	- ۴/۸۹۶	۰/۳۹۳	۰/۰۰۰	۵/۸۴۲	۵/۸۴۲

مطابق جدول ۴ - ۱۸ تغییرات گاف نواری نانولوله‌های کپسوله شده نسبت به حالت خالص آنها نشان از یک نتیجه بسیار جالب در خواص الکترونی نانولوله‌های دوجداره می‌دهد و آن صفر شدن مقدار گاف نواری و به طبع آن رسانا شدن ساختارها می‌باشد که در حالت خاص نیمرسانا بوده‌اند. به جهت تقویت صحت این موضوع محاسبات ساختار نواری این نانولوله‌ها در شکل ۴ - ۳۲ نیز آمده است که نشان می‌دهد پس از کپسوله شدن با اتم بورون (B)، نوارهایی در بین دو ناحیه ظرفیت و رسانش ظاهر شده و سطح تراز فرمی را قطع نموده‌اند لذا با قرار گرفتن یک اتم بورون در مرکز نانولوله‌ها، ساختارها از وضعیت نیمرسانا در حالت خالص به وضعیت رسانا (فلزی) تغییر حالت داده‌اند که این یک نتیجه قابل توجه به لحاظ کاربردی در صنعت الکترونیک نانولوله‌های سیلیکون‌کارباید (SiC) می‌باشد. این نتیجه مشابه نتایج بخش ۴ - ۵ - ۳ می‌باشد که نانولوله‌ها پس از آرایش با اتم بورون نیز به حالت فلزی تغییر ماهیت داده بودند. همچنین جدول ۴ - ۱۸ نشان می‌دهد که پس از کپسوله شدن نانولوله‌ها، تراز فرمی آنها نسبت به حالت خالص به سمت انرژی‌های پایین‌تر (نزدیک به نوار ظرفیت) انتقال یافته است به جز ساختار (۴.۴)@ (۸.۸) که تراز فرمی آن پس از کپسوله شدن به سمت انرژی‌های بالاتر (نزدیک به نوار رسانش) انتقال داده شده است.



شکل ۴ - ۳۲: تغییرات ساختار نواری نانولوله‌های دوجداره SiC از خالص به کپسوله شده با اتم بورون

الف) دسته صندلی ب) زیگزاگ

نتیجه گیری

در این پژوهش پایداری و خواص الکترونی نانولوله‌های خالص و آرایش یافته دوجداره SiC نوع ۱ مورد بررسی قرار گرفت. ابتدا به منظور افزایش دقت و صحت در نتایج و کاهش زمان محاسبات پارامترهایی نظیر انرژی قطع و تعداد نقاط k در فضای وارون، بهینه سازی شد. نانولوله‌های خالص آرمچیر (n,n) @ ($4,4$) با $n=6-14$ و (n,n) @ ($5,5$) با $n=7-15$ و زیگزاگ ($n,0$) @ ($5,0$) با $n=10-17$ و ($n,0$) @ ($6,0$) با $n=11-18$ براساس پارامترهای بهینه ورودی مورد واهلش قرار گرفتند. پس از محاسبه انرژی پیوندی و انرژی تشکیل برای آنها، مشخص شد که در نمونه‌های آرمچیر به ازای فواصل درون جداره $3/6$ آنگسترم و در زیگزاگ به ازای $3/5$ آنگسترم به بالا، ساختارها با حفظ فرم لوله‌ای هم محور خود پایدار باقی می‌مانند و در کمتر از این فواصل، به سمت ناپایداری و فروپاشی میل می‌کنند. انرژی‌های پیوندی محاسبه شده برای هر دو نوع آرمچیر و زیگزاگ تفاوت چندانی نداشته اما انرژی‌های تشکیل ساختارها، با افزایش قطر روند کاهشی را نشان می‌دهند. پایدارترین ساختارها در نمونه‌های آرمچیر ($8,8$)@($4,4$) و ($9,9$)@($5,5$) و در نمونه‌های زیگزاگ، ($12,0$)@($5,0$) و ($13,0$)@($6,0$) بدست آمده اند. محاسبات الکترونی و نیز براساس ساختار نواری و چگالی حالت‌های بدست آمده نشان می‌دهد که، تمام نانولوله‌های تک جداره خالص آرمچیر و زیگزاگ به جز نانولوله ($5,0$) نیم‌رسانا می‌باشند و نیز تمام نانولوله‌های دوجداره آرمچیر نیز نیم‌رسانا باگاف نواری غیرمستقیم می‌باشند که با افزایش قطر مقدار گاف آنها افزایش می‌یابد. در نمونه‌های زیگزاگ نانولوله‌های ($n,0$) @ ($5,0$) همگی رسانا بوده و نانولوله‌های ($n,0$) @ ($6,0$) همگی نیم‌رسانا باگاف مستقیم می‌باشند که با افزایش قطر مقدارگاف آنها نیز افزایش می‌یابد. در تمام ساختارهای مورد بررسی، گاف نواری نانولوله‌های دوجداره کمتر از گاف تک‌تک نانولوله‌های تک جداره تشکیل دهنده آن می‌باشد که این نتیجه هم برای نمونه دسته‌بندی و هم زیگزاگ، صادق می‌باشد که درستی این مطلب در نمودارهای ساختار نواری و چگالی حالت‌ها نیز مشهود است. همچنین تغییرات گاف نواری با تغییر قطر نانولوله‌ها ی دسته‌بندی نسبت به زیگزاگ بیشتر می‌باشد.

در ادامه، خواص ساختاری و الکترونی نانولوله‌های دوجداره آرایش یافته با اتم بورون، در نانولوله‌های دسته‌صندلی (۸،۸) @ (۴،۴) با غلظت ۴/۲ درصد و (۹،۹) @ (۴،۴) با غلظت ۳/۸ درصد و (۹،۹) @ (۵،۵) با غلظت ۳/۶ درصد و (۱۰،۱۰) @ (۵،۵) با غلظت ۳/۳ درصد مورد بررسی الکترونی قرار گرفت که در تمام موارد یک اتم بورون یک بار در لوله داخلی و بار دیگر در لوله خارجی هر ساختار جایگزین یک اتم کربن شده و نتایج نشان می‌دهد، فواصل درون‌جداری نانولوله‌ها نسبت به حالت خالص آنها، به هنگام آرایش در لوله داخلی کاهش و با آرایش در لوله خارجی افزایش یافته است. این روند تغییرات در نمونه‌های زیگزاگ آرایش یافته (۱۳،۰) @ (۵،۰) با غلظت ۲/۸ درصد و (۱۴،۰) @ (۶،۰) با غلظت ۲/۵ درصد نیز مشاهده شد. محاسبات الکترونی ساختارهای آرایش یافته دسته‌صندلی نشان می‌دهد که نانولوله‌های دوجداره دسته‌صندلی که در حالت خالص نیم‌رسانا بوده‌اند، بعد از آرایش در لوله داخلی و هم خارجی، رسانا شده و گاف نواری آنها به صفر می‌رسد. تمام آرایش‌های صورت گرفته (داخلی و خارجی) منجر به انتقال تراز انرژی فرمی به سمت انرژی‌های پایین‌تر (نزدیک به نوار ظرفیت) شده است به جز آرایش در لوله داخلی ساختار (۸،۸) @ (۴،۴) که تراز فرمی را نسبت به حالت خالص به سمت انرژی‌های بالاتر (نزدیک نوار رسانش) انتقال داده است که بالاترین تراز فرمی در بین ساختارهای آرایش یافته دوجداره می‌باشد در حالی که پایین‌ترین موقعیت تراز فرمی هنگام آرایش در لوله خارجی ساختار (۹،۹) @ (۵،۵) مشاهده شد. در ادامه به بررسی خواص ساختاری و الکترونی نانولوله‌های SiC کپسوله شده با عنصر بورون (B) پرداخته شد. به این منظور نانولوله‌های دوجداره خالص و پایدار دسته‌صندلی و زیگزاگ مورد بررسی در ابتدای این فصل را با قرار دادن یک اتم بورون در مرکز محوری آنها کپسوله نموده و پس از واهلش ساختارها مشاهده شد که تمام نانولوله‌های خالص پایدار پس از کپسوله شدن با اتم بورون، شکل لوله‌ای هم‌محور خود را حفظ نموده و هیچ برهمکنش پیوندی بین اتم‌های لوله‌های داخلی و خارجی که حاکی از میل به ناپایداری باشد مشاهده نشد اما در هر دو نوع دسته‌صندلی و زیگزاگ ثابت‌های شبکه نسبت به حالت خالص کاهش اندکی یافته و فواصل درون‌جداری نیز نسبت به حالت خالص خود کاهش زیادی داشته‌اند که نشان از

نزدیک تر شدن لوله‌های داخلی و خارجی به یکدیگر پس از کپسوله کردن آن‌ها با اتم بورون می‌باشد. پس از کپسوله شدن نانولوله‌ها، انرژی‌های پیوندی اتم‌ها نسبت به حالت خالص به شدت کاهش یافته است و ساختارها از وضعیت نیم‌رسانا در حالت خالص به وضعیت رسانا (فلزی) تغییر حالت داده‌اند که این یک نتیجه قابل توجه به لحاظ کاربردی در صنعت الکترونیک نانولوله‌های سیلیکون‌کارباید (SiC) می‌باشد. در دهه‌های اخیر صنایع تولیدی و پژوهش‌های علمی با ورود به عرصه فن‌آوری نانو به سمت نانو ساختارهای مواد و به دنبال آن کوچک‌سازی قطعات الکترونیکی سوق پیدا کرده است که در این میان سیلیکون‌کارباید (SiC) نیز از این قاعده مستثنی نبوده است. با توجه به ویژگی‌های منحصر بفرد SiC خام به همراه ویژگی‌های ناشی از اثرات اندازه کوانتومی آن در نانو ساختارهای سیلیکون‌کارباید مثل نانولوله‌های آن، خواص به دست آمده می‌تواند کاربرد بالایی در حوزه‌های الکترونیک جدید و صنایع وابسته به آن برای سیلیکون‌کارباید به عنوان یک ماده پراهمیت ایجاد نماید.

پیشنهادات برای آینده

- ۱- بررسی خواص ساختاری و الکترونی نانولوله‌های SiC، یک و دوجداره نوع ۲ و ۳.
- ۲- بررسی خواص اپتیکی و تراپردی نانولوله‌های دوجداره SiC خالص و آرایش یافته.
- ۳- مطالعه پایداری و خواص الکترونی و مغناطیسی نانولوله‌های خالص و آرایش یافته اکسیدهای فلزی مانند اکسیدروی (ZnO) و اکسید منگنز (MgO).
- ۴- بررسی نانولوله‌های دوجداره کپسوله شده با عناصر فلزی و واسطه و مقایسه تغییرات خواص فیزیکی با نمونه‌های خالص آنها.
- ۵- مطالعه پایداری و خواص الکترونی و مغناطیسی نانولوله‌های دوجداره SiC با لوله خارجی ثابت و لوله داخلی با قطر متغیر.

- [1] Silicon carbide, URL <http://www.silicon carbide - Wikipedia ,the free encyclopedia>.
- [2] H. Gary Lynn, (1995) " Properties of silicon carbide ", IET. p. 19. 170–180. ISBN 0-85296-870-1.
- [3] W. E. Kingery, H.K. Boern, D.R. Uhlmann , (1979) " Introduction to Ceramics ", (John Wilcy and Sons).
- [4] R. C. Glass, D. Henshall , V. F. Tsvetkov, and C. H. Carter, (1997) " SiC-seeded crystal growth ", vol. 22, pp 30-35.
- [5] F. Bechstedt, P. Kackell, A. Zywietz, K. Karch, B. Adolph, K. Tenelsen, and J. Furthmuller, (1997) " Polytypism and properties of silicon carbide ", Physica Status Solidi B – Basic Reserch , vol. 202, pp 35-62.
- [6] H. Jagodzinski , (1949) " Acta Crystallog ", vol.2, pp 201-207.
- [7] P. G. Neudeck, (2001) " Silicon carbide Electronic Devices ", in Encyclopedia of Materials: Science and Technology, K. H. Jurgen Buschow, Ed. Amsterdam , New York: Elsevier, pp 8508-8519.
- [8] M. A. Hepworth, (1990) "Procesing , Properties and applications of structural Silicon Carbide " in British Ceramic Proceeding , No.46, pp 113-127.
- [9] N. Keller, C. Pham - Huu, G. Ehret, V. Keller, and M. J. Ledoux,(2003) " Synthesis and characterisation of medium surface area silicon carbide nanotubes ", vol.41, pp 2131-2139.
- [10] Sumitomo electric device innovations at www.cree.com/products/wireless.asp.
- [11] B. Narottam, (2005) " Handbook of ceramic composites ", Springer. p. 312. ISBN 1-4020-8133-2.
- [12] M. Mehregany, C. A. Zorman, N. Rajan, and C. H. Wu, (1998) "Silicon carbide MEMS for harsh environments " , Proceeding of the Ieee , vol. 86 , pp 1594-1610.
- [13] W. Jerry. (2005) " The electronics handbook " , CRC Press. p. 1108. ISBN 0 - 8493 -1889 - 0.
- [14] P. D. Rock, A. Naman, P. H. Holloway, S. S. Sun, and R. T. Tuenge , (1995) " Materials Used in Electroluminescent Displays " , <http://www.distec.com/Electro.htm>.
- [15] T. Muranaka, Y. Kikuchi, T. Yoshizawa, N. Shirakawa and J. Akimitsu, (2008) "Superconductivity in carrier – doped silicon carbide " , Sci. Technol. Adv. Mater. 9 (4): 044204.
- [16] C. N. R. Rao, A. Müller, A. K. Cheetham, (2004) " The Chemistry of Nano - materials,Synthesis,Properties and Application",Vol.1, Wiley -Vch,Germany.
- [17] H. K. Seong, H. J. Choi, S. K. Lee, J. I. Lee, and D. J. Choi, (2004) "Optical and electrical transport properties in silicon carbide nanowires", Applied physics

Lett, vol. 85, pp. 1256-1258.

[18] M. N. Huda, L. Kleinman, and A.K. Ray, (2007) " Silicon-carbide nanostructures to nanotubes", *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 4(4), 739-744

[19] R. Ruruli, (2005) " Electronic and structural properties of silicon carbide nanowires", *phys. Rev. B*. 71, pp 205405

[20] H. Dai, E. W. Wong, Y. Z. Lu, S. Fan, and C. M. Lieber, (1995) *Nature (London)* 375, 767.

[21] G. Shen, D. Chen, K. Tang, Y. Qian, and S. Zhang, (2003) " Optical Properties and Electronic Structure of SiC nanowires ", *Chem. Phys. Lett.* 375,177

[22] D. Zhang, A. Alkhateeb, H. Han, H. Mahmood, D. N. McIlroy, and M. Grant Norton, (2003) *Nano Lett.* 3 , 983 .

[23] M. Zhao, Y. Xia, F. Li, R.Q. Zhang, S.T. Lee, (2005) " Strain energy and electronic structures of silicon carbide nanotubes : density functional calculations " *Physical Review B*, 71(8), 085312.

[24] Y. Zhang, M. Nishitani-Gamo, C. Xiao, and T. Ando, (2002) " Synthesis and photoluminescence of needle-shaped 3C-SiC " *J. Appl. phys.* 91, 6066.

[25] G. Mpourmpakis, G. E. Froudakis, G. P. Lithoxoos ,(2006) " SiC nanotubes : A novel material for hydrogen storage " *Nano Lett.* 6, pp 1581 -1583 .

[26] C. Pham – Huu, N. Keller, G. Ehret, M. J. Ledoux, (2001) " The first preparation of silicon carbide nanotubes by shape memory synthesis and their catalytic potential", *Journal of Catalysis* , 200 , pp 400-410.

[27] N.G. Chopra, R.J. Luyken, K. Cherry, V.H. Crespi, M.L. Cohen, S.G. Louie, and A. Zettl, (1995) " Boron Nitride Nanotubes", *Vol. 269*, pp 966 - 967

[28] X.H. Sun, C.P. Li, N.B. Wong, C.S. Lee, S.T. Lee, B.K. Teo, (2002) " Formation of silicon carbide nanotubes and nanowires via reaction of silicon with carbon nanotubes", *Chem. Soc.* 124, pp 14464-14471

[29] M. Menon, E. Richter, A. Mavrandonakis, G. Froudakis, A.N. Andriotis, (2004) "Structure and stability of SiC nanotubes", *Phys. Review*, B, 69, PP 115322.

[30] K. Adhikari , A.K. Ray, (2011) " On the existence and stability of double - walled armchair silicon carbide nanotubes", *Sol. State comm*, 151, pp 430- 435.

[31] C. Li -Juan, (2006) " Stability and electronic structure of InN ", *Chin. Phys. Soc.* 15, pp 0798 .

[32] R. Moradian, S. Behzad, R. Chegel, (2009) "Ab initio density functional theory investigation of structural and electronic properties of double-walled silicon carbide nanotubes", *Phys. E*, 42, PP 172 – 175.

[33] C. Li- Juan, (2006) "Stability and electronic of InN nanotubes from first-principles study ", *Vol. 15*, pp 1009 -1963.

[34] R. Moradian, S. Behzad, R. Chegel, (2009) " Ab initio density functional theory investigation of structural and electronic properties of silicon carbide nanotube bundles", bundles", Phys. B, 403, PP 3623 - 3626.

[35] Sh. Valedbagi, A. Fatehalian , S. M. Elahi,(2012) " Ab Initio Density Functional Theory Investigation of Structural and Electronic Properties of Double- Wall Zinc Oxide Nanotubes ", Global Journal of Science Frontier Research , 12(6-A).

[36] LA. Curtiss, K. Redfern , PC, Pople JA, (1997) "Assessment of Gaussian-2 and density functional theories for the computation of enthalpies of formation", The Journal of Chemical Physics, 106 (3), PP 1063-79.

[37] K. Adhikari, A.K. Ray, (2011) " Cluster modeling of three types of double-walled armchair silicon carbide nanotubes " Phys. J. D,64 , pp 353 – 363.

[38] <http://www.nanodic.com>.

[39] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Smalley, (1985) " C60 Buckminsterfullerene ", Nature, 318, pp 162-163.

[40] S. Iijima, T. Ichihashi, (1993) "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter" Nature, 363, pp 603 – 605.

[41] M. F. Ashby, J.S.G. Ferreira - Paulo L. D. Schodek, (2009) " Nanomaterials, nanotechnologies and design ", An introduction for engineers and architects, Amsterdam, Boston, Butterworth-Heinemann.

[42] R. Stephanie, C. Thomsen, J. Maultzsch ,(2004) "Carbon Nanotubes Basic Concepts and Physical properties, Wiley-Vch, weinheim .

[43] J. Cumings and A. Zettl, (2000) " Mass-production of boron nitride double-wall nanotubes and nanococoons ", Chem. Phys. Lett. 316, pp 212 – 216.

[44] J. Sha, J. Niu, X. Ma, J. Xu, X. Zhang, Q. Yang, and D. Yang, (2002) " Do all wurtzite nanotubes prefer faceted ones? ", Weinheim, Ger, 14, pp 1219.

[۴۵] ا. کرباسی زاده ، (۱۳۸۹) . پایان نامه کارشناسی ارشد، " پایداری محوری پوسته استوانه ای کامپوزیتی تقویت شده توسط نانو لوله ها ی نیتريد بور با در نظر گرفتن اثر انباشتگی"، دانشکده مهندسی مکانیک ، دانشگاه کاشان.

[46] N. Sai, E. J. Mele, (2003) " Microscopic theory for nanotube piezoelectricity ", Phys, Rev, B. 68, PP 241405.

[47] P. Marsi, (2002) , ChemNanoMat Journal , Surf. Sci. Rep. 48, 1.

[48] Y. Miyamoto, B. D. Yu, (2002) " First-principles study: size-dependent optical properties for semiconducting silicon carbide nanotubes ", Appl. Phys. Lett. 80, PP 586 – 588 .

[49] A. Huczko, M. Bystrzejewski, H. Lange, A. Fabianowska, S. Cudzilo, A. Panas, M. S. Cudzilo, A. Panas, M. Szala, (2005) " Combustion synthesis as a novel method for production of 1-D SiC nanostructures", J. Phys. Chem. B. 109, PP 16244 – 16251.

[50] Y. H. Gao, Y. Bando, K. Kurashima, and T. Sato, (2002) " SiC nanorods prepared from SiO and activated carbon" , vol. 37, pp. 2023-2029.

[51] X.H. Sun, C.P. Li, W.K. Wong, N.B. Wong, C.S. Lee, S.T. Lee, B.T. Teo, J. Am, (2002) " First - principles study: size-dependent optical properties for semiconducting silicon carbide nanotubes", J. Am. Chem. Soc. 124, pp 14464 -14471.

[52] T. Taguchi, N. Igawa, H. Yamamoto, S. Shamoto, and S. Jitsukawa,(2005) "Preparation and characterization of single-phase SiC nanotubes and C-SiC coaxial Nanotubes ", Phys, E, Vol.28, pp 431 – 438 .

[53] M. J. Madou, (2002) " Fundamentals of Microfabrication: The Science of Miniaturization, Second Edition", CRC Press LLC, ISBN 9780849308260.

[54] X. T. Zhou, N. Wang, H. L. Lai, H. Y. Peng, I. Bello, N. B. Wong, C. S. Lee, S. T. Lee, (1999) " beta-SiC nanorods synthesized by hot filament chemical vapor Deposition ", Appl. Phys. Lett, Vol.74, pp. 3942 – 3944.

[55] H. L. Lai, N. B. Wong, X. T. Zhou, H. Y. Peng, F. C. K. Au, N. Wang, I. Bello, C. S. Lee, S. T. Lee, and X. Duan, (2000) "Straight beta-SiC nanorods synthesized by using C-Si-SiO₂ ", Appl. Phys. Lett, Vol.76, pp.294 – 296.

[56] W. M. Zhou, B. Yang, Z. X. Yang, F. Zhu, L. J. Yan, and Y. F. Zhang,(2006) "Largescale synthesis and characterization of SiC nanowires by high-frequency induction heating ",Appl.Sci, Vol.252, pp 5143 -5148.

[۵۸] م. پودینه، (۱۳۹۲). پایان نامه کارشناسی ارشد ، " بررسی نظری تجمع ملکولهای هیدروژن سولفید در نانو لوله های سیلیکون کارباید"، دانشکده شیمی ، دانشگاه سیستان و بلوچستان.

[59] V. V. Pokropivnyi, P.M. Silenko, (2006) "Silicon carbide nanotubes and nanotubular fibers: structure, and classification", Exp Chem, 42,3.

[۶۰] سید جواد هاشمی فرد، (۱۲- ۱۴ آذر ۸۷) " آشنایی با مطالعات مغناطیسی در چارچوب نظریه تابعی چگالی " مدرسه ی پاییزه ی نظریه ی تابعی چگالی، دانشکده فیزیک ، دانشگاه صنعتی اصفهان.

[61] G.R. Stewart, (1984), "Heavy – fermion system", Rev. Mod. Phys. 56:755-787.

[62] P. Hohenberg and W. Kohn, (1964) "Inhomogeneous Electron Gas", Phys. Rev. B, 136, pp 864.

[63] P. Hohenberg, W. Kohn, (1964) "Inhomogeneous Electron Gas", Phys.Rev.63.

[64]R.G. Parr, W. Yang, (1989), "Density - Functional theory of atoms and molecules" Oxford University Press. New York Clarendon Press. Oxford.

- [65] W. Kohn, L. J. Sham, (1965) " Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects", Phys.Rev. 140.
- [66] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, (1988) " Development of the Colle-Salvetti correlation energy formula into a functional of the electron density", Phys. Rev. B. 37,pp 785.
- [67] F.D. Proft, P. Geerlings, (1997) "Calculation of Ionization Energies, Electron Affinities, Electronegativities and Hardnesses using Density Functional Methods", J. Chem. Phys. 106, pp 3270.
- [68] J. Muscat, A. Wander, N.M. Harrison, (2001) " Optical response of extended systems from time-dependent Hartree-Fock and time-dependent density-functional theory", Chem. Phys. Lett. 34 ,pp 397.
- [70] S. Tomic, N.M. Harrison, (2010) Electronic structure of III-V's semiconductors from B3LYP and PBE", AIP Conf. Proc. 1199, pp 65-66.
- [71] W. Kohn and L.J. Sham,(1965)" Self - Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects", Phys. Rev. 140,A. 1133.
- [72] D. M. Ceperley, B. J. Alder, (1980) " Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method", Phys. Rev.Lett. 45.
- [73] W. Kohn and L. J. Sham, (1965) "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects", Phys. Rev, 140, pp 1133.
- [74] D. S. Sholl and J. A. Steckel., (2009) "Density Functional Theory: A Practical Introduction", John Wiley & Sons, Inc., USA
- [75] J. P. Perdew and Y. Wang, (1992) "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy", Phys. Rev. B, 45, pp13244.
- [76] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, (1997) "Generalized Gradient Approximation Made Simple", Phys. Rev. Lett, 77, pp 3865.
- [77] R.M.Martin., (2004), "Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods Cambridge university press", Cambridge (UK).
- [78] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejon, and D. Sanchez-Portal, (2002) "The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation", J. Phys : Condens. Matter, 14, pp 2745.
- [79] X. Gonze, I. M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G. M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, et al, (2002) "First-principles computation of material properties: the ABINIT software project", Comput. Mat. Science, 25, pp 478.
- [80] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz.Wienzk, URL <http://www.wien2k.at>.
- [81] Gaussian, URL <http://www.gaussian.com>.
- [82] Vienna ab-initio simulation package, URL <http://cms.mpi.llnivia.ac.at/vasp>.

- [83] C. Fiolhais, F. Nogueira, and M. Marques, (2003) "A Primer in Density Functional Theory", (New York), ISSN 0075-8450. ISBN 3-540-03082-2.
- [84] N. Troullier and J. Martins, (1991) "Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations", Phys. Rev. B, 43, pp 1993.
- [85] N. Troullier and J. Martins, (1991) "Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations: Operators for fast iterative diagonalization", Phys. Rev. B, 43, pp 8861.
- [86] L. Kleinman and D. Bylander, (1982) "Efficacious Form for Model Pseudopotentials", Phys. Rev. Lett, 48, pp 1425.
- [87] C. Kittel., (2005), "Introduction to Solid State Physics", 8th edition. John Wiley & Sons, Ltd.,
- [88] H. J. Monkhorst and D. J. Pack, (1976) "Special Points for Brillouin Zone Integrations", Phys. Rev. B, 13, pp 5188.
- [89] Jhi, S. H., Roundy, D. J., Louie, S. G., & Cohen, M. L. (2005) "Formation and electronic properties of double-walled boron nitride nanotubes", solide state communications. 134(6), pp 397-402.
- [90] Y. Guo, X. Yan, Y. Yang, (2009) "First-principles study of narrow single-walled GaN nanotubes", Phys. Lett. A, 373, pp 367.
- [91] WJ. Lima, DL.Azevedo, S. Guerini, (2010) " B and N-doped double walled carbon nanotube: a theoretical study", Cent. Eur. J. of Physics, 8, pp 811-8.
- [92] R. Moradian, S.Behzad, R. Chegel, (2010) " Structural and electronic properties of boron-doped double-walled silicon carbide nanotubes", Phys. Lett. A, 375(2):174-9.

Abstract

Among nanomaterials, nanotubes and especially SiC nanotubes have various functions in Nano electronic devices due to their electrical, optical, thermal properties and high mechanical resistance; they are also compatible with microelectronic silicon due to stability and feasibility in energy gap. In this study, we have used density function theory (DFT) to GGA generalized gradient by SIESTA code in order to examine structural and electronic properties of pure double-walled SiC nanotubes including armchair (4,4) @ (n,n) (n=6-14) and (5,5) @ (n,n) (n=7-15) and zigzag (5,0) @ (n,0) (n=10-17) and (6,0) @ (n,n) (n=11-18) and also doped with boron (B).

The results show that the most desired inter-wall space for stability of armchair and zigzag nanotubes are 3.6 and 3.5 Å, respectively. Studying the band structure shows that all pure armchair nanotubes are semiconductor with indirect gap, so that the band gap will increase by diameter like single-walled nanotubes. In zigzag, (5,0) @ (n,0) is conductor and (6,0) @ (n,0) is semiconductor with direct gap that will increase with diameter. The calculations indicate the lower gap for double-walled against single-walled nanotubes, and the gap variation in armchair samples is more than zigzag ones.

The results acquired from doping of double-walled armchair zigzag nanotubes indicating their inter-wall space variations compared to special case and decreasing energy gap to zero and finally conductivity of doped nanotubes. The results of this study could be proper candidates for designing Nano-scaled devices such as small sensors, fuel cells, transistors, Nano-tools, molecular computers and other Nano electronic instruments.

Keywords: double-walled SiC nanotubes, density function theory, SIESTA code, nanotube stability, pure semiconductor and doped conductor.



Shahrood University of technology

Faculty of Physic

**Study of stability and electronic properties of double-walled silicon
carbide nanotubes**

By

Motaharinejad , Mehdi

Supervisors

Dr. Tayebah Movlarooy

And

Dr. HessamiPilehrood , Saeid

February 2016

