



الحمد لله رب العالمين
والصلاة والسلام على
سيدنا محمد وآله الطيبين
الطاهرين
فلا وربنا



دانشکده فیزیک و مهندسی هسته‌ای

پایان نامه کارشناسی ارشد فیزیک حالت جامد

عنوان

بررسی خواص الکترونی و پایداری نانولوله‌های دو جداره نیتريد بور

نگارنده

بابک مینائی

استاد راهنما

دکتر طیبه مولاروی

بهمن ۱۳۹۵

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

مادر مهربانم؛

که شایکار طبیعت است و تار و پودش را با مهربانی بافته اند هر چه دارم از وجود نازنین او دارم و همیشه مدیون

زحمات بی دریغش، هستم.

همسر عزیزم؛

که کوهر وجودش را گریانه برای بهتر بودن و ماندنم عطا نمود و چون کوهی استوار حامی من در تمام زندگیست.

شکر و قدردانی

پاس فراوان خدای را که مریاری داد که تا ما موزم آنچه را که نمی دانم و می دانم که یاریم خواهد داد تا ما موزانم آنچه را که آموخته ام. اکنون که این پژوهش بیاری از دستان به

سر انجام رسیده است بر خود می دانم، از استاد راهنمای گرانقدرم سرکار خانم دکتر طریقه مولاروی به پاس حمایت ها، راهنمایی ها و زحمات بی شائبه شان در طی انجام این پایان نامه،

پاس گذاری نمایم.

از کلیه اساتید گوه فنیک حالت جلد دانشگاه شاهرود که افتخار نگار دی در محضرشان را داشته ام و دارم، از آقایان پروفسور عشقی، دکتر انصاری ران، دکتر قاضی، دکتر حسامی

پدرود و دکتر انزودی، تقدیر و شکر فراوان را دارم و همچنین از ریاست و مسئول دقت رنیز دانشکده فنیک، آقایان دکتر مهدی مومنی و سید مهدی آقایان شکر و پاس فراوان

دارم. و در پایان، از همه عزیزانی که به نحوی در انجام و پیشرفت این تحقیق نقش بسزایی داشته و ذکر نام آن ها در اینجا مقدور نبوده، کمال شکر و قدردانی را دارم.

بلیک یثانی (بهن ۱۳۹۵)

چکیده

نانولوله‌های نیتريد بور BN به دليل دارا بودن ويژگي‌هاي خاص، نظير پايداري شيميايي و حرارتي بالا و مقاومت در برابر اكسيد شدن کاربردهاي گسترده‌اي در صنايع گوناگون دارند. در اين پژوهش خواص ساختاري، الكتروني و پايداري نانولوله‌هاي دوجداره BN خالص و آلايش‌يافته با اتم C، با استفاده از نظريه تابعي چگالي (DFT) درتقريب شيب تعميم يافته GGA توسط كد محاسباتي SIESTA بررسي شده است. محاسبات روي نانولوله‌هاي دوجداره خالص دسته‌صندلي $(n,n)@(5,5)$ با $(n=7-14)$ و $(n,n)@(6,6)$ با $(n=8-15)$ و زيگزاگ $(n,0)@(6,0)$ با $(n=10-17)$ و $(n,0)@(7,0)$ با $(n=11-18)$ صورت گرفته است. نتايج حاصل از مطالعه پايداري نانولوله‌هاي دوجداره خالص نشان مي‌دهد نانولوله‌هاي دوجداره BN خالص دسته‌صندلي با اختلاف كيراليتها 6، $(n,n)@(n+6,n+6)$ و فاصله درون‌جداري $4/2 \text{ \AA}$ و نانولوله‌هاي زيگزاگ با اختلاف كيراليتها 9، $(n,0)@(n+9)$ و فاصله درون‌جداري $3/6 \text{ \AA}$ از لحاظ پايداري مناسب‌ترين ساختارها هستند. محاسبات ساختار نواري نشان مي‌دهد، تمام نانولوله‌هاي خالص دسته‌صندلي و زيگزاگ نيمه‌رسانا مي‌باشند. گاف نواري نانولوله‌هاي تك‌جداره BN، با افزايش قطر نانولوله‌ها روندی افزایشی دارد و در قطرهای بالاتر، روند تغییرات کندتر می‌شود. همچنین گاف نواری نانولوله‌های دوجداره BN کمتر از گاف نواری تک تک نانولوله‌های تک‌جداره تشکیل دهنده آن می‌باشد. نانولوله‌های دوجداره $(7,7)@(5,5)$ ، $(9,9)@(5,5)$ ، $(10,10)@(5,5)$ از نوع آرمچير و $(10,0)@(6,0)$ ، $(11,0)@(6,0)$ ، $(12,0)@(6,0)$ از نوع زيگزاگ با اتم C آلايش شدند. نتايج حاصل از آلايش بيانگر کاهش فواصل درون جداري نانولوله‌ها نسبت به حالت خالص و نيز تغيير فاز عايق به رسانا مي‌باشد. نتايج حاصل از اين تحقيق مي‌تواند جهت مطالعات تجربی آینده مفيد واقع شود. با توجه به نتايج حاصل از اين پژوهش، نانولوله‌هاي BN براي توليد مواد كامپوزيتي و کاربرد در صنايع الكترونيك پيشنهاده مي‌شود.

كلمات كليدي: نانولوله‌هاي دوجداره BN، نظريه تابعي چگالي (DFT)، كد SIESTA، گاف

نواري، پايداري نانولوله.

لیست مقالات مستخرج

مینایی، بابک؛ مولاروی، طیبه؛ (۱۳۹۵) " بررسی پایداری و خواص الکترونی نانولوله های دو جداره بورون نیتريد آرمچير"، کنفرانس فیزیک ایران، شهریور ۱۳۹۵، دانشگاه شیراز، شیراز.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱.....	فصل اول: مقدمه‌ای بر نیتريد بور (BN)، نانوساختارها، کاربردها و خواص آنها.....
۲.....	۱-۱ مقدمه.....
۲.....	۲-۱ ساختارهای نیتريد بور.....
۴.....	۳-۱ نانوساختارهای نیتريد بور.....
۴.....	۱-۳-۱ نانولوله‌های نیتريد بور.....
۶.....	۴-۱ مروری بر کارهای انجام شده در زمینه خواص الكترونی و پایداری نانولوله‌های BN.....
۱۳.....	فصل دوم: انواع نانولوله‌های تک جداره و چند جداره، ساختار و سنتز آنها.....
۱۴.....	۱-۲ مقدمه.....
۱۴.....	۱-۱-۲ اهمیت نانو فن آوری.....
۱۶.....	۲-۲ تاریخچه نانو فن آوری.....
۱۹.....	۳-۲ دسته‌بندی نانومواد.....
۲۱.....	۴-۲ نانولوله‌ها.....
۲۵.....	فصل سوم: نظریه تابعی چگالی.....
۲۶.....	۱-۳ مقدمه.....
۲۶.....	۲-۳ نظریه تابعی چگالی.....
۲۶.....	۱-۲-۳ سیستم‌های بس ذره‌ای.....
۲۷.....	۲-۲-۳ تقریب بورن - اوپنهایمر.....
۲۸.....	۳-۲-۳ تقریب الكترون مستقل.....
۲۹.....	۴-۲-۳ نظریه‌های هوهنبرگ - کوهن.....

۳۰ ۵-۲-۳ رهیافت کوهن - شم
۳۳ ۶-۲-۳ تابعی‌های تبادلی - همبستگی
۳۵ ۷-۲-۳ روش‌های حل معادلات تک‌ذره‌ای کوهن - شم
۳۶ <i>SIESTA</i> کد ۸-۲-۳
۳۶ ۱-۲-۸-۳ مجموعه پایه جایگزیده اوربیتال اتمی
۳۸ ۲-۸-۲-۳ شبه پتانسیل
۴۱ ۳-۲-۸-۳ انتگرال‌گیری در منطقه بریلوئن
۴۳ فصل چهارم: بررسی پایداری و خواص الکترونی نانولوله‌های دوجداره <i>BN</i>
۴۴ ۱-۴ مقدمه
۴۵ ۲-۴ بهینه‌سازی پارامترها
۴۵ ۱-۲-۴ انرژی قطع
۴۶ ۲-۲-۴ تعیین بردار شبکه بندی و تعداد نقاط <i>K</i> در فضای وارون
۴۶ ۳-۲-۴ بهینه‌سازی و تعیین پارامترهای ورودی نانولوله‌های تک جداره و دو جداره <i>BN</i> خالص
۴۶ ۱-۳-۲-۴ بهینه‌سازی انرژی قطع
۴۹ ۲-۳-۲-۴ بهینه‌سازی بردار شبکه بندی و تعداد نقاط <i>K</i> در فضای وارون
۵۱ ۳-۳-۲-۴ مجموعه پایه ها
۵۱ ۴-۲-۴ بهینه‌سازی پارامترهای ساختاری شبکه
۵۲ ۱-۴-۲-۴ ثابت شبکه
۵۴ ۲-۴-۲-۴ طول پیوند
۵۶ ۳-۴ بررسی پایداری نانولوله‌های دوجداره خالص <i>BN</i>
۵۶ ۱-۳-۴ پایداری نانولوله‌های دوجداره دسته‌سندلی <i>BN</i>

۶۰	۲-۳-۴ پایداری نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ <i>BN</i>
۶۴	۴-۴ بررسی خواص الکترونی نانولوله‌های دوجداره (زیگزاگ و دسته‌صندلی) خالص <i>BN</i>
۶۴	۱-۴-۴ بررسی ساختار نواری.....
۷۵	۲-۴-۴ محاسبه چگالی حالت‌های کلی (<i>DOS</i>) و جزئی (<i>PDOS</i>).....
۸۱	۵-۴ بررسی خواص ساختاری و الکترونی نانولوله‌های <i>BN</i> آرایش یافته با عنصر کربن <i>C</i>
۸۱	۱-۵-۴ پارامترهای ساختاری نانولوله‌های دو جداره دسته‌صندلی <i>BN</i> آرایش یافته با اتم کربن (<i>C</i>).....
۸۲
۸۵	۲-۵-۴ پارامترهای ساختاری نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ <i>BN</i> آرایش یافته با اتم <i>C</i>
۸۸	۳-۵-۴ بررسی خواص الکترونی نانولوله‌های دوجداره دسته‌صندلی <i>BN</i> آرایش یافته با اتم <i>C</i>
۸۸	۱-۳-۵-۴ ساختار نواری نانولوله‌های دوجداره دسته‌صندلی <i>BN</i> آرایش یافته.....
۹۰	۲-۳-۵-۴ چگالی حالت‌های نانولوله‌های دوجداره دسته‌صندلی <i>BN</i> آرایش یافته.....
۹۳	۴-۵-۴ بررسی خواص الکترونی نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ <i>BN</i> آرایش یافته با اتم <i>C</i>
۹۳	۱-۴-۵-۴ ساختار نواری نانولوله‌های دوجداره <i>BN</i> آرایش یافته.....
۹۴	۲-۴-۵-۴ چگالی حالت‌های نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ <i>BN</i> آرایش یافته.....
۹۷	نتیجه‌گیری.....
۱۰۰	پیشنهادات برای آینده.....
۱۰۱	منابع.....

فهرست شکل‌ها

فصل اول

- شکل ۱-۱: الف) ساختار نیتريد بور هگزاگونال ب) گرافيت..... ۳
- شکل ۱-۲: نمایی از الف) نانولوله کربن ب) نانولوله نیتريدبور..... ۵
- شکل ۱-۳: ساختار نواری الف) نانولوله تک‌جداره (۰، ۸) ب) نانولوله تک‌جداره (۰، ۱۶) ج) نانولوله دوجداره (۰، ۱۶)@ (۰، ۸)..... ۷
- شکل ۱-۴: ساختار نواری الف) نانولوله تک‌جداره (۵، ۵) ب) نانولوله تک‌جداره (۱۰، ۱۰) ج) نانولوله دوجداره (۱۰، ۱۰)@ (۵، ۵)..... ۷
- شکل ۱-۵: نانولوله دوجداره BN زیگزاگ (۰، ۱۶)@ (۸، ۰) الف) خالص ب) آلایش اتم F در سطح خارجی لوله داخلی ج) آلایش اتم F در سطح داخلی لوله خارجی د) آلایش اتم F در سطح خارجی لوله خارجی..... ۹
- شکل ۱-۶: طول پیوند بین اتمها در نانولوله دوجداره زیگزاگ (۰، ۱۶)@ (۰، ۸) الف) ساختار خالص لوله داخلی ب) ساختار خالص لوله خارجی ج) ساختار آلایش یافته با اتم F در لوله داخلی د) ساختار آلایش یافته با اتم F در لوله خارجی..... ۱۰
- شکل ۱-۷: الف) ساختار نواری نانولوله دوجداره BN (۱۶، ۰)@ (۸، ۰) الف) خالص ب) آلایش یافته با اتم F در لوله داخلی ج) آلایش یافته با اتم F در لوله خارجی..... ۱۰
- شکل ۱-۸: الف) تغییرات انرژی کل نانولوله های تک‌جداره زیگزاگ BN بر حسب شعاع ب) تغییرات انرژی کل و ج) تغییرات انرژی تشکیل نانولوله های دوجداره زیگزاگ BN با فواصل درون جداري ساختارها..... ۱۱
- شکل ۱-۹: ساختار نواری نانولوله های تک‌جداره و دوجداره BN..... ۱۲

فصل دوم

- شکل ۲-۱: ریچارد فاینمن، پدر علم نانو..... ۱۷
- شکل ۲-۲: انواع نانوساختارها بر حسب تعداد ابعاد آزاد : به ترتیب از چپ به راست: صفر بعدی، یک بعدی، دو بعدی، سه بعدی..... ۲۱
- شکل ۲-۳: نمایی از نانولوله‌های تک جداره و چند جداره..... ۲۲
- شکل ۲-۴: تصویر شماتیک از انواع بردارهای تولید کننده انواع نانو لوله..... ۲۳
- شکل ۲-۵: انواع نانولوله بر اساس جهت لوله شدن صفحه پایه، الف) کایرال ب) زیگزاگ ج) دسته صندلی..... ۲۴

فصل سوم

- شکل ۳-۱: نمایی از شبه تابع موج Φ^{PS} و تابع موج $\varphi(r)$ ۴۱

فصل چهارم

- شکل ۴-۱: نمودار انرژی قطع برحسب انرژی کل الف: نانو لوله دسته صندلی (۵،۵) ب: نانو لوله زیگزاگ (۶،۰)..... ۴۷
- شکل ۴-۲: نمودار انرژی قطع برحسب انرژی کل الف: نانو لوله دوجداره دسته صندلی (۹،۹) @ (۵،۵) ب: نانو لوله دوجداره زیگزاگ (۱۲،۰) @ (۶،۰)..... ۴۸
- شکل ۴-۳: نمودار انرژی قطع برحسب تعداد نقاط k الف: نانو لوله تک جداره دسته صندلی (۵،۵) ب: نانو لوله تک جداره زیگزاگ (۶،۰)..... ۴۹
- شکل ۴-۴: نمودار انرژی قطع برحسب تعداد نقاط k الف: نانو لوله دو جداره دسته صندلی (۹،۹) @ (۵،۵) ب: نانو لوله دو جداره زیگزاگ (۱۲،۰) @ (۶،۰)..... ۵۰
- شکل ۴-۵: نمودار تغییرات ثابت شبکه در راستای محوری بر حسب قطر لوله خارجی در نانو لوله‌های دوجداره خالص بورن نیتريد الف) دسته صندلی ب) زیگزاگ..... ۵۴
- شکل ۴-۶: سلول واحد الف : نانو لوله زیگزاگ (۶،۰) ب) نانو لوله دسته صندلی (۵،۵)..... ۵۵

- شکل ۴-۷: تغییرات طول پیوند B و N بر حسب افزایش قطر نانولوله‌های دوجداره خالص الف: دسته
 صندلی ب: زیگزاگ.....۵۶
- شکل ۴-۸: ساختارهای پایدار و ناپایدار نانولوله‌های دوجداره دسته صندلی BN۵۸
- شکل ۴-۹: تغییرات انرژی تشکیل با تعداد اتمهای نانولوله‌های پایدار دوجداره دسته
 صندلی $(5,5)@ (nn)$ و $(6,6)@ (nn)$۵۹
- شکل ۴-۱۰: تغییرات انرژی پیوندی با تعداد اتمهای نانولوله‌های پایدار دوجداره دسته صندلی BN۶۰
- شکل ۴-۱۱: ساختارهای پایدار و ناپایدار نانولوله‌های دوجداره دسته صندلی BN۶۱
- شکل ۴-۱۲: نمودار تغییرات انرژی تشکیل با تعداد اتمهای نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ BN۶۳
- شکل ۴-۱۳: تغییرات انرژی پیوندی با تعداد اتمهای نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ BN۶۳
- شکل ۴-۱۴: ساختار نواری نانولوله‌های خالص تک جداره دسته صندلی BN۶۵
- شکل ۴-۱۵: ساختار نواری نانولوله‌های خالص تک جداره زیگزاگ BN۶۶
- شکل ۴-۱۶: تغییرات گاف نواری در نانولوله‌های خالص BN بر حسب قطر.....۶۹
- شکل ۴-۱۷: ساختار نواری نانولوله‌های خالص دو جداره دسته صندلی BN۷۰
- شکل ۴-۱۸: ساختار نواری نانولوله‌های خالص دو جداره زیگزاگ BN۷۱
- شکل ۴-۱۹: تغییرات ساختار نواری نانولوله‌ها از تک جداره به دوجداره الف) دسته صندلی $(13,13) @$
 (ب) و (ب) زیگزاگ $(15,0) @ (7,0)$۷۴
- شکل ۴-۲۰: چگالی حالت‌های کلی (DOS) نانولوله‌های تک جداره و دوجداره دسته صندلی
 خالص BN۷۶
- شکل ۴-۲۱: چگالی حالت‌های کلی (DOS) نانولوله‌های تک جداره و دوجداره زیگزاگ خالص BN۷۷
- شکل ۴-۲۲: نمودار چگالی حالت‌های کلی (DOS) نانولوله‌های دوجداره دسته صندلی خالص BN۷۸
- شکل ۴-۲۳: نمودار چگالی حالت‌های کلی (DOS) نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ خالص BN۷۹
- شکل ۴-۲۴: نمودار چگالی حالت‌های جزئی اتم‌های B و N در نانولوله‌های خالص الف: دسته صندلی

- ب: زیگزاگ..... ۸۰
- شکل ۴-۲۵: ساختارهای دوجداره دسته‌صندلی آلایش یافته با اتم کربن در لوله داخلی و خارجی... ۸۳
- شکل ۴-۲۶: طول پیوند تعادلی بین اتمهای C و B در نانولوله‌های دوجداره BN آرمچیر پس از آلایش..... ۸۵
- شکل ۴-۲۷: ساختارهای دوجداره زیگزاگ بهینه شده آلایش یافته با اتم کربن در لوله داخلی و خارجی..... ۸۶
- شکل ۴-۲۸: طول پیوند تعادلی بین اتمهای C و N در نانولوله‌های دوجداره BN زیگزاگ پس از آلایش..... ۸۸
- شکل ۴-۲۹: ساختار نواری نانولوله‌های دوجداره دسته‌صندلی خالص و آلایش یافته..... ۸۹
- شکل ۴-۳۰: نمودار چگالی حالت‌ها در نانولوله‌های دوجداره دسته‌صندلی BN آلایش یافته الف) (آلایش داخلی ب) آلایش خارجی..... ۹۱
- شکل ۴-۳۱: نمودار چگالی حالت‌های جزئی اتم‌های B و N و C در نانولوله‌های آلایش یافته الف: آلایش داخلی ب: آلایش خارجی..... ۹۲
- شکل ۴-۳۲: ساختار نواری نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ خالص و آلایش یافته..... ۹۳
- شکل ۴-۳۳: نمودار چگالی حالت‌ها در نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ BN آلایش یافته الف) آلایش داخلی ب) آلایش خارجی..... ۹۵
- شکل ۴-۳۴: نمودار چگالی حالت‌های جزئی اتم‌های B و N و C در نانولوله‌های آلایش یافته الف: آلایش داخلی ب: آلایش خارجی..... ۹۶

فهرست جداول

فصل چهارم

- جدول ۴-۱: انرژی کل بر حسب انرژی قطع برای نانو لوله خالص تک جداره دسته صندلی (۵،۵) وزیگزاگ (۶،۰)..... ۴۷
- جدول ۴-۲: انرژی کل بر حسب انرژی قطع برای نانو لوله خالص دو جداره دسته صندلی (۹،۹)@ (۵،۵) و زیگزاگ (۰،۱۲)@ (۶،۰)..... ۴۸
- جدول ۴-۳: انرژی کل بر حسب تعداد نقاط k برای نانو لوله خالص تک جداره دسته صندلی (۵،۵) وزیگزاگ (۶،۰)..... ۴۹
- جدول ۴-۴: انرژی کل بر حسب تعداد نقاط k برای نانو لوله خالص دو جداره دسته صندلی (۹،۹)@ (۵،۵) و زیگزاگ (۱۲،۰)@ (۶،۰)..... ۵۰
- جدول ۴-۵: پارامترهای ورودی محاسبات ساختاری و الکترونی برای نانولوله های دوجداره BN ۵۲
- جدول ۴-۶: پارامتر ثابت شبکه در راستای محوری C (طول نانولوله) میانگین قطر لوله داخلی و خارجی، تعداد اتمهای نانولوله های خالص دوجداره دسته صندلی وزیگزاگ..... ۵۳
- جدول ۴-۷: طول پیوند بین B و N در نانولوله های خالص BN بر حسب (\AA)..... ۵۵
- جدول ۴-۸: تعداد اتمها، فواصل درون جداری، انرژی پیوندی و انرژی تشکیل نانولوله های دوجداره خالص آرمچیر BN ۵۹
- جدول ۴-۹: تعداد اتمها، فواصل درون جداری، انرژی پیوندی و انرژی تشکیل نانولوله های دوجداره خالص زیگزاگ..... ۶۲
- جدول ۴-۱۰: گاف نواری نانولوله های خالص دسته صندلی BN و موقعیت تراز فرمی آنها..... ۶۷
- جدول ۴-۱۱: گاف نواری نانولوله های خالص زیگزاگ BN و موقعیت تراز فرمی آنها..... ۶۸
- جدول ۴-۱۲: گاف نواری نانولوله های دوجداره خالص دسته صندلی BN و موقعیت تراز فرمی آنها..... ۷۲
- جدول ۴-۱۳: گاف نواری نانولوله های دوجداره خالص زیگزاگ BN و موقعیت تراز فرمی آنها..... ۷۳
- جدول ۴-۱۴: پارامترهای ورودی جهت محاسبات..... ۸۲

جدول ۴-۱۵: پارامترهای ساختاری بهینه شده نانولوله‌های دوجداره دسته صندلی آلایش یافته BN..... ۸۴

جدول ۴-۱۶: پارامترهای ساختاری بهینه شده نانولوله‌های دوجداره دسته صندلی آلایش یافته BN..... ۸۷

جدول ۴-۱۷: گاف نواری و موقیت ترازفرمی نانولوله‌های دوجداره دسته صندلی آلایش یافته..... ۹۰

جدول ۴-۱۸: گاف نواری و موقیت ترازفرمی نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ آلایش یافته..... ۹۱

فصل ۱

مقدمه‌ای بر نیتريد بور (BN)، نانوساختارها، کاربردها

و خواص آنها

نیتريدبور^۱ یک ترکیب دوتایی شناخته شده گروه III و گروه V جدول تناوبی، با فرمول BN. دارای خواص نوری، الکتریکی، گرمایی و مکانیکی شگفت‌انگیز می‌باشد که از تعداد مساوی اتم نیتروژن و بور بوجود آمده است [۱-۲]. نیتريدبور در طبیعت وجود ندارد و در آزمایشگاه از اسید بوریک یا بور تری اکسید تولید می‌شود. محصول ابتدایی پودر ناپایدار نیتريدبور است که با حرارت دادن در نیتروژن روان در دماهای بالای 1500°C به شکل بلوری تبدیل می‌شود.

۱-۲ ساختارهای نیتريد بور

این ترکیب دارای ساختارهای هگزاگونال^۲ یا شش گوشه (h-BN)، مکعبی^۳ (c-BN) و لوزی رخ^۴ می‌باشد که این ساختارها به سبب آرایش متفاوت اتم‌های نیتروژن و بور ایجاد می‌شود [۳]. نیتريدبور هگزاگونال یک ماده لایه‌ای و دارای ساختار لایه‌ای هگزاگونال می‌باشد که پارامترهای ساختاری آن و گرافیت تقریباً یکسان است [۳]. این ماده همچنین پایدارترین و نرم‌ترین نوع چندشبهه‌ای نیتريدبور است که به دلیل شباهت آن با گرافیت، آن را گرافیت سفید^۵ می‌نامند. در این ترکیب لایه‌های هگزاگونال عموماً به عنوان صفحات اصلی در نظر گرفته می‌شوند که این صفحات از حلقه‌های هگزاگونال ساخته شده‌اند. حلقه‌ها نیز از ایجاد پیوندهای sp^2 میان اتم‌های نیتروژن و بور تشکیل شده‌اند. میان صفحات هگزاگونال نیروهای ضعیف واندروالسی وجود دارد، این نیروها سبب می‌شود تا این لایه‌ها با جهت گیری خاصی بر روی هم قرار بگیرند و ساختار سه‌بعدی تشکیل دهند. نیتريدبور هگزاگونال مقاومت گرمایی و شیمیایی فراوانی از خود نشان می‌دهد و در مقابل تجزیه شدن تا دماهای بالا، 1000°C در هوا 1400°C در خلاء، پایدار است. همچنین نیتريدبور هگزاگونال یکی

¹ Boron nitrid

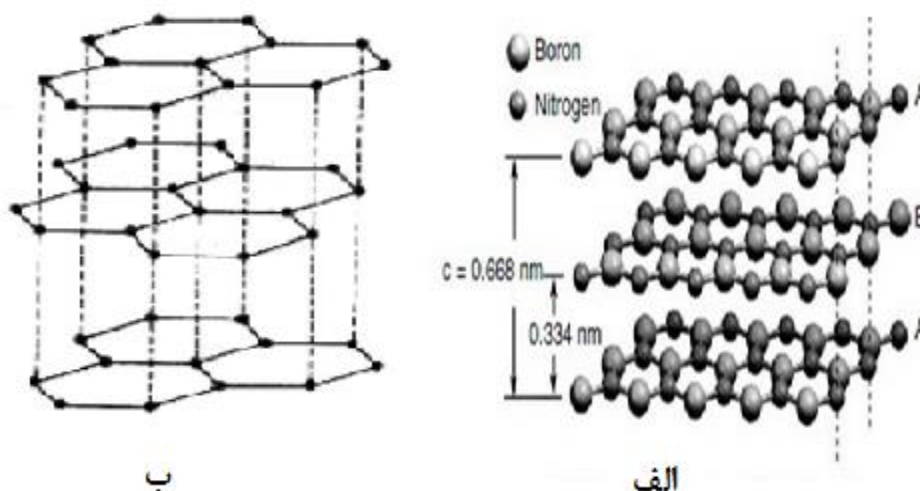
² Hexagonal

³ Cubic

⁴ Rohnbohedral

⁵ White graphit

از ترکیبات شبه فلز^۶ با کاربردهای بالقوه فراوان، مانند روان کننده‌ها، پودرهای فلزکاری^۷ و تقویت فلزات می‌باشد [۴]. در شکل (۱-۱) ساختار نیتريدبور هگزاگونال و گرافیت ترسیم شده، که نشان می‌دهد هر دو ساختار از شبکه‌های شش‌گوشی ساخته شده‌اند [۵]. مطابق با شکل لایه‌های هگزاگونال هم‌دیگر را تحت تاثیر قرار می‌دهند و اتم‌های بور یک لایه به‌طور مستقیم بر روی اتم‌های نیتروژن موجود در لایه کناری قرار می‌گیرند، یعنی در طول محور C اتم‌های بور و نیتروژن به‌صورت یک در میان قرار دارند.



شکل ۱-۱: الف) ساختار نیتريد بور هگزاگونال ب) گرافیت [۵].

نیتريدبور مکعبی یکی دیگر از گونه‌های ساختاری نیتريدبور می‌باشد، که با ذوب کردن نیتريدبور هگزاگونال در دماهای بالا و فشار ۵ Gpa تولید می‌شود. نیتريدبور مکعبی شبیه به الماس است با این تفاوت که می‌توان آن را برخلاف الماس، با ذوب کردن یا سوزاندن تولید نمود. در نتیجه این ساختار به‌طور گسترده در کاربردهای مکانیکی استفاده می‌شود. همچنین سختی آن از الماس کمتر است و به عنوان دومین ماده سخت، بعد از الماس شناخته می‌شود ولی پایداری شیمیایی و گرمایی آن بیشتر از الماس است [۳].

⁶ Metalloid

⁷ Metallurgy

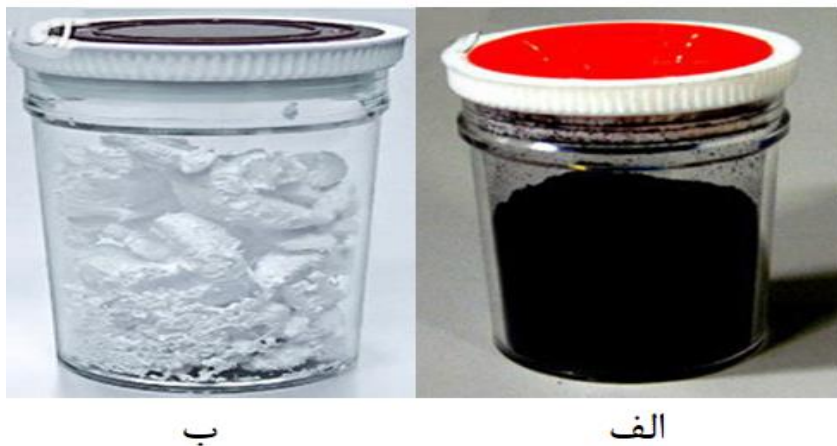
۱-۳ نانوساختارهای نیتريد بور

نانوساختارها خواص فیزیکی و شیمیایی متفاوتی نسبت به حالت توده ماده دارند [۶]. این خواص شدیداً به اندازه و شکل آنها بستگی دارد. در تحقیق و مطالعه بر روی نانوساختارها، آن دسته از خواص که در حالت توده‌ای آنها وجود ندارد مورد توجه قرار می‌گیرد، برخی از این خواص شامل خواص الکترونی، مغناطیسی، اپتیکی و ... می‌باشد. استفاده از خواص مواد در مقیاس نانو دارای فوایدی است که موجب تحولات اساسی در زندگی انسان می‌شود. حوزه مقیاسی نانومواد، نوعاً زیر 100 nm است که ابعاد تعداد کمی از اتم‌ها و مولکول‌ها می‌باشد [۷-۸]. لذا با توجه به روند کوچک سازی قطعات در حوزه‌های گوناگون علم، تحقیقات و پژوهش‌های علمی به سمت علم نانو و همچنین ساختارهایی در ابعاد نانو سوق پیدا کرده است. ترکیبات گروه III-V که شامل BN نیز می‌شوند از این قاعده مستثنی نیستند و در سال‌های اخیر با توجه به خصوصیات ساختارهای BN، به انجام بررسی و تحقیقاتی در مورد این ساختارها پرداخته شده است. نانوذره‌ها، نانوسیم‌ها، نانولوله‌ها، نانومیله‌ها و نانوکوره‌های توخالی از جمله نانوساختارهای BN می‌باشند که به دلیل ویژگی‌های متعدد، مانند گاف نواری زیاد، پایداری شیمیایی و حرارتی بالا، پتانسیل کاربردی زیادی در فناوری نانو دارند.

۱-۳-۱ نانولوله‌های نیتريد بور

در دنیای علمی و صنعتی جدید تغییرات سطحی به یک فرایند اساسی و مهم تبدیل شده است. یکی از تولیدات علم نانو، نانولوله‌ها می‌باشند که با خواص مکانیکی، اپتیکی و الکتریکی برجسته در مصارف الکترونیکی و صنعتی با بیشترین توجه روبه‌رو شده‌اند. با کشف نانولوله‌های کربنی در سال ۱۹۹۱ [۹]، افق جدیدی برای محققان و دانشمندان در زمینه‌های مختلف علم گشوده شد. نانولوله‌های کربنی به دلیل ویژگی‌های مکانیکی، الکتریکی و گرمایی مورد توجه محققان قرار گرفته‌اند، اما به دلیل اینکه نانولوله‌های کربنی بسته به تغییر قطر و کایرالیته، خواص بسیار متفاوتی از خود نشان می‌-

دهند [۱۰] و کنترل شرایط سنتز و تولید این نانولوله‌ها بسیار سخت می‌باشد، لذا نانولوله‌ای که خواص آن مستقل از تغییرات کایرالیته باشد می‌تواند جایگزین مناسبی برای نانولوله‌های کربنی باشد. مطالعات قبلی حاکی از آن است که کنترل شرایط سنتز و تولید نانولوله‌های نیتريد بور نسبت به نانولوله‌های کربنی راحت‌تر می‌باشد. همچنین نانولوله‌های نیتريد بور وابستگی چندانی به تغییرات کایرالیته از خود نشان نمی‌دهند. پس نانولوله‌های نیتريد بور می‌توانند جایگزین مناسبی برای نانولوله‌های کربنی باشند. برای اولین نانولوله‌های نیتريد بور از طریق محاسبات نظری پیش‌بینی شدند [۱۱-۱۲]. سنتز موفقیت‌آمیز این نانولوله‌ها در سال ۱۹۹۵ گزارش شده است [۱۳]. در شکل (۱-۲) نمایی از نانولوله‌های نیتريد بور در مقایسه با نانولوله‌های کربن نشان داده شده است که در آن نانولوله BN به رنگ سفید و نانولوله C به رنگ سیاه دیده می‌شود [۲].



شکل ۱-۲: نمایی از الف: نانولوله کربن ب: نانولوله نیتريد بور [۲].

برای تولید و سنتز نانولوله‌های نیتريد بور روش‌های گوناگونی وجود دارد که از جمله آنها می‌توان به روش تخلیه قوس الکتریکی، روش تبخیر لیزری، روش واکنش‌های جانشینی، روش رسوب بخار شیمیایی و روش آسیای گلوله‌ای اشاره کرد. مطالعات نظری زیادی بر روی نانولوله‌های نیتريد بور انجام شده است [۱۴-۱۵]. محاسبات نشان می‌دهد نانولوله‌ی نیتريد بور ساختاری با گاف انرژی در حدود $5/\text{eV}$ می‌باشد [۱۶]. همچنین تمامی نانولوله‌های نیتريد بور نیمه‌رسانا می‌باشند [۱۲-۱۷] و مقاومت

شیمیایی و حرارتی بالایی دارند. به عنوان نمونه نانولوله‌های نیتريدبور در برابر اکسیداسیون در دمای بالا دارای مقاومت زیادی هستند و به همین دلیل برای تولید مواد کامپوزیتی گزینه مناسبی می‌باشند [۱۸]. برخی از نانولوله‌های نیتريد بور که دارای ساختارهای نانوکریستالی کامل هستند، می‌توانند تا دمای 900°C نیز مقاومت گرمایی داشته باشند [۱۹-۲۱].

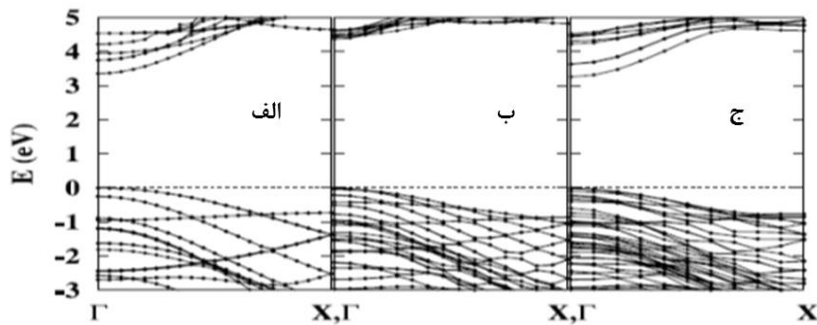
۴-۱ مروری بر کارهای انجام شده در زمینه خواص الکترونی و پایداری نانولوله‌های BN

در این قسمت به بررسی برخی از کارهای انجام شده بر روی نانولوله‌های نیتريدبور می‌پردازیم: در سال ۲۰۰۵ سئونگ هون ژي^۸ و همکارانش بر مبنای تئوری تابعی چگالی DFT و بر اساس پایه‌های امواج تخت^۹ با تقریب چگالی موضعی LDA، به مطالعه خواص ساختاری و الکترونی نانولوله‌های دوجداره نیتريد بور پرداختند [۲۲]. آنها دو دسته از نانولوله‌های دوجداره دسته‌صندلی $(10,10)@ (5,5)$ و زیگزاگ $(16,0)@ (8,0)$ را مورد بررسی قرار دادند. آنها نانولوله‌های تک‌جداره بهینه شده را درون یکدیگر به صورت هم‌محور قرار دادند و نانولوله دوجداره را تشکیل دادند. نتایج آنها نشان می‌دهد که در ساختار نانولوله دسته‌صندلی $(10,10)$ طول پیوندهای عمودی بین اتمهای بور و نیتروژن B-N در حدود 0.25 \AA بیشتر از طول پیوندهای مورب آنها می‌باشد. در نانولوله زیگزاگ $(16,0)$ این اختلاف اندک و در حدود 0.60 \AA می‌باشد. آنها همچنین با بدست آوردن انرژی کل نانولوله‌های تک‌جداره و دوجداره، به محاسبه انرژی تشکیل نانولوله‌ها پرداختند که این مقدار را برای ساختار زیگزاگ $(16,0)@ (8,0)$ در حدود 0.8 eV و برای ساختار دسته‌صندلی $(10,10)@ (5,5)$ در حدود 0.1 eV به‌دست آوردند. این محاسبات به‌طور مشخص نشان می‌دهد که میزان انرژی تشکیل لازم برای ایجاد نانولوله‌های دوجداره BN زیگزاگ بیشتر از این مقدار برای ایجاد نانولوله‌های دوجداره BN دسته‌صندلی می‌باشد. آنها همچنین در بررسی خواص الکترونی به محاسبه گاف نواری نانولوله‌های BN پرداختند. در محاسبات آنها گاف نواری برای نانولوله‌های تک

⁸ Seung-Hoon Jhi

⁹ Plane- Wave basis

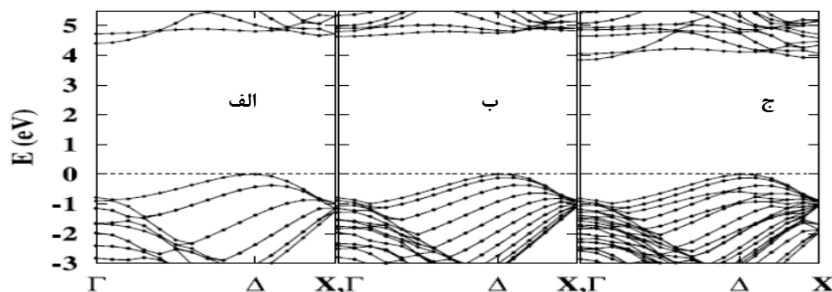
جداره (۰،۸) و (۱۶،۰) و نانولوله دوجداره (۱۶،۰)@(۸،۰) به ترتیب برابر $3/4 \text{ eV}$ ، $4/3 \text{ eV}$ و 4 eV به دست آمد. ساختار نواری این ساختارها در شکل (۳-۱) رسم شده است. مطابق با شکل میزان گاف نواری در ساختار دوجداره زیگزاگ (۱۶،۰)@(۰،۸) از گاف نواری ساختارهای تک جداره تشکیل دهنده آن کمتر است.



شکل ۳-۱: ساختار نواری (الف) نانولوله تک جداره (۸،۰) (ب) نانولوله تک جداره (۱۶،۰) (ج) نانولوله دوجداره

$$[۲۲] (۱۶،۰)@(۸،۰)$$

آنها همچنین میزان گاف نواری برای نانولوله‌های تک جداره دسته‌صندلی (۵،۵) و (۱۰،۱۰) و نانولوله دوجداره (۱۰،۱۰)@(۵،۵) را به ترتیب برابر $4/4 \text{ eV}$ ، $4/6 \text{ eV}$ و 4 eV محاسبه نمودند. با بررسی ساختار نواری نانولوله‌های تک جداره و دوجداره BN دسته‌صندلی در شکل (۴-۱) مشاهده می‌شود که همانند نانولوله‌های زیگزاگ، گاف نواری نانولوله‌های دوجداره از گاف نواری نانولوله‌های تک جداره سازنده آنها کمتر می‌باشد.



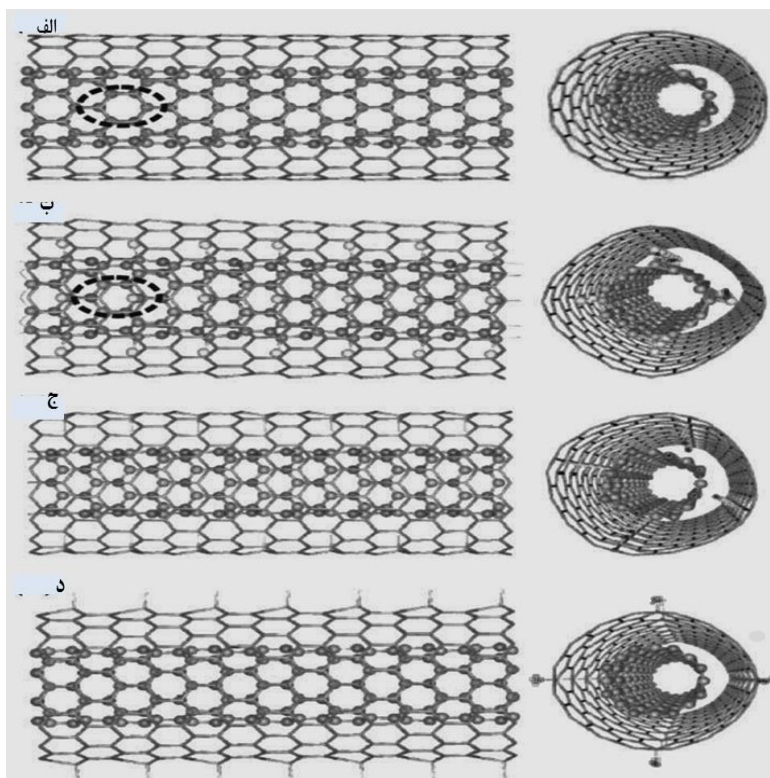
شکل ۴-۱: ساختار نواری (a) نانولوله تک جداره (۵،۵) (b) نانولوله تک جداره (۱۰،۱۰) (c) نانولوله دوجداره

$$[۲۲] (۱۰،۱۰)@(۵،۵)$$

در تحقیق دیگری در سال ۲۰۰۷ خواص الکترونی و ساختاری نانولوله‌های دوجداره نیتريد بور خالص و آلایش یافته با اتم فلورین^{۱۰} مورد بررسی قرار گرفت [۲۳]. محاسبات آنها بر مبنای رهیافت نظریه تابعی چگالی DFT انجام شده است. آنها در محاسبات خود از تقریب شیب تعمیم یافته GGA و تابعی پردو-برگ-ارنزرهوف^{۱۱} PBE استفاده کردند. آنها ابتدا به بررسی خواص ساختاری نانولوله دوجداره زیگزاگ BN (۱۶،۰)@(۸،۰) پرداختند و سپس اتم F را در این نانولوله به منظور کشف کردن مکانیزم ناخالص‌سازی آلایش دادند. در شکل (۱-۵) چهار ساختار از نانولوله دوجداره BN نشان داده شده است. آنها مطابق با قسمت (ب) شکل (۱-۵)، اتم F در سطح بیرونی نانولوله داخلی (۸،۰) آلایش دادند. همچنین در قسمت‌های (ج) و (د)، به ترتیب ۴ اتم F در سطح داخلی نانولوله بیرونی (۱۶،۰) و ۴ اتم F در سطح خارجی نانولوله بیرونی (۱۶،۰) آلایش دادند. طبق محاسبات آنها انرژی پیوندی برای قسمت (ب) میزان $1/33 \text{ eV}$ ، همچنین این میزان برای قسمت‌های (ج) و (د) به ترتیب برابر $0/47 \text{ eV}$ و $2/17 \text{ eV}$ بدست آمد. همان‌طور که در شکل قابل مشاهده است، تغییر شکل و ساختار بر اثر آلایش اتم F در سطح خارجی نانولوله داخلی (۸،۰) نسبت به آلایش اتم F در سطح خارجی نانولوله بیرونی (۱۶،۰)، بیشتر می‌باشد. به عبارتی تغییرات ساختاری بواسطه آلایش در نانولوله داخلی بسیار مشخص‌تر از زمانی است که آلایش در نانولوله خارجی انجام می‌شود.

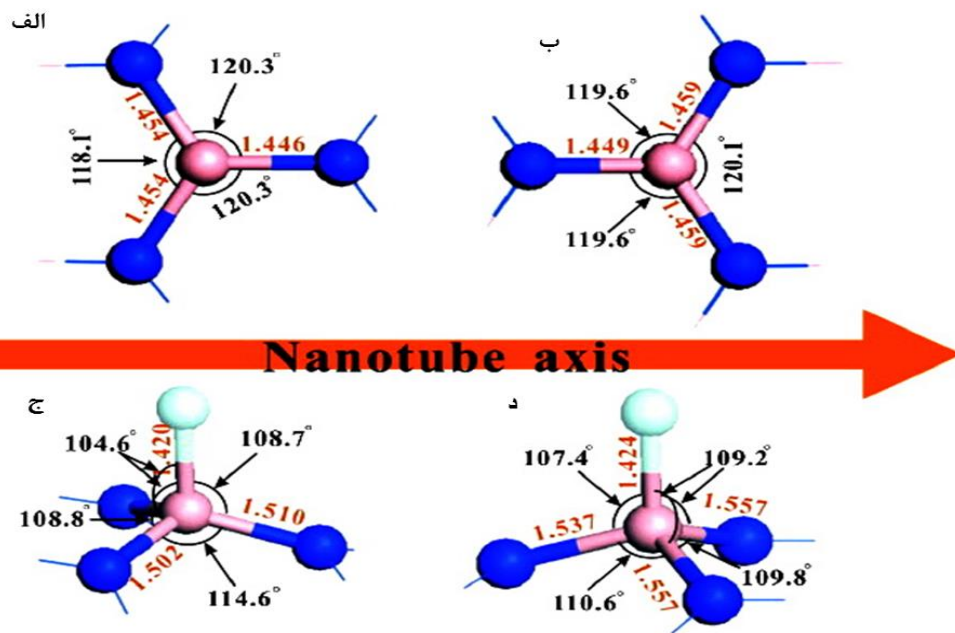
¹⁰ Fluorine

¹¹ Perdew-Burke-Ernzerhof



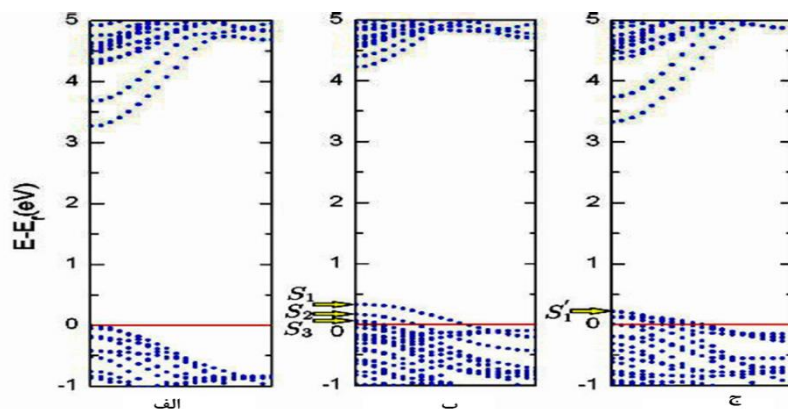
شکل ۱-۵: نانولوله دوجداره BN زیگزاگ (۱۶،۰)@(۸،۰) (الف) خالص (ب) آلایش اتم F در سطح خارجی لوله داخلی (ج) آلایش اتم F در سطح داخلی لوله خارجی (د) آلایش اتم F در سطح خارجی لوله خارجی [۲۳].

آنها همچنین در محاسباتشان به این نتیجه رسیدند که در تمام ساختارهای آلایش یافته، اتم F تمایل به ماندن بر روی اتم B نسبت به مکان های دیگر دارد. در شکل (۱-۵) طول پیوند بین اتمهای نانولوله نشان داده شده است. مطابق شکل (۱-۶) آنها نشان دادند که طول پیوند بین اتمهای بورون و نیتروژن B-N در نانولوله های دوجداره آلایش یافته با اتم F، نسبت به حالت خالص آنها افزایش یافته است. همچنین طول پیوند بین اتم بورون و فلوئور B-F در نانولوله های دوجداره BN آلایش یافته، هنگامی که آلایش در سطح خارجی لوله داخلی اتفاق می افتد را برابر $1/420 \text{ \AA}$ محاسبه نمودند، و این میزان را زمانی که آلایش در سطح خارجی لوله بیرونی انجام شد برابر $1/424 \text{ \AA}$ محاسبه نمودند.



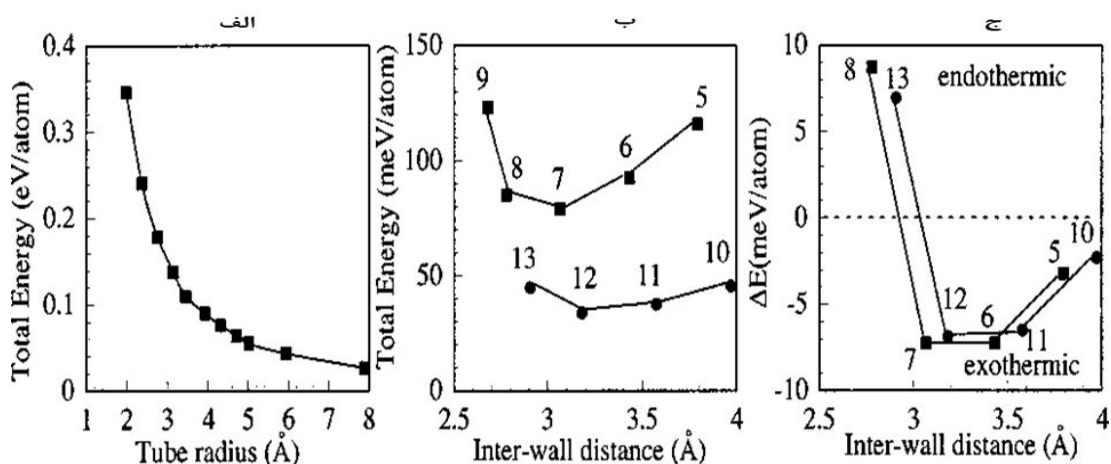
شکل ۱-۶: طول پیوند بین اتمها در نانولوله دوجداره زیگزاگ $(16,0)@ (8,0)$ (الف) ساختار خالص لوله داخلی (ب) ساختار خالص لوله خارجی (ج) ساختار آرایش یافته با اتم F در لوله داخلی (د) ساختار آرایش یافته با اتم F در لوله خارجی [۲۳].

در شکل (۱-۷) ساختار نواری نانولوله‌های خالص و آرایش یافته نیتريدبور با اتم F نشان داده شده است. در بررسی خواص الکترونی آنها به این نتیجه رسیدند که نانولوله دوجداره BN خالص که در ابتدا نیمه‌رسانا بود، با آرایش هم در سطح خارجی لوله داخلی و هم در هم در سطح خارجی لوله بیرونی با قطع شدن تراز فرمی، تبدیل به رسانای جریان الکتریکی می‌شود.



شکل ۱-۷: ساختار نواری نانولوله دوجداره $(16,0)@ (8,0)$ BN (الف) خالص (ب) آرایش یافته با اتم F در لوله داخلی (ج) آرایش یافته با اتم F در لوله خارجی [۲۳].

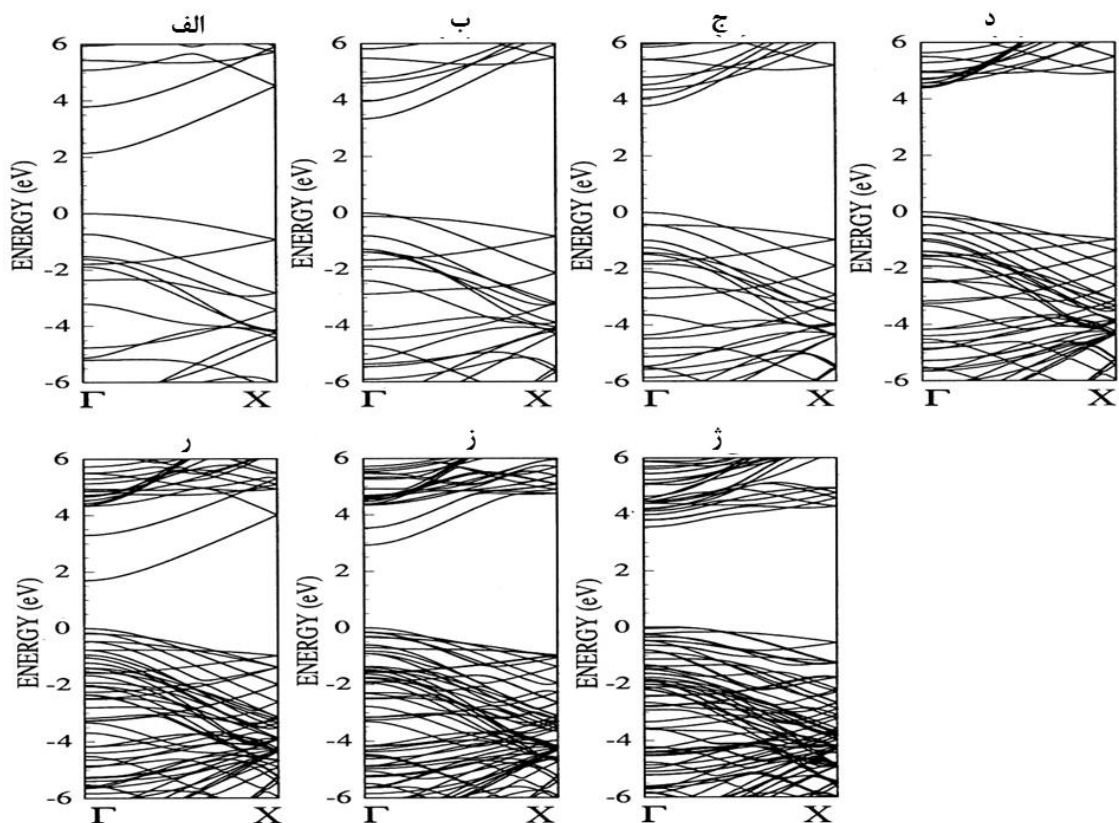
در تحقیق دیگری که توسط آتسوشی اوشی یاما^{۱۲} و همکارانش در سال ۲۰۰۲ انجام گرفت [۲۴]، ساختار الکترونی و اثرات فواصل درون جداری نانولوله‌های دوجداره نیتريدبور با استفاده از نظریه تابعی چگالی (DFT) با تقریب چگالی موضعی LDA مورد بررسی قرار گرفت. آنها محاسباتشان را بر روی نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ $(n,0)@(15,0)$ با $(n=5-9)$ و $(m,0)@(20,0)$ با $(m=10-13)$ انجام دادند. طبق محاسبات آنها، نانولوله‌های دوجداره $(7,0)@(15,0)$ و $(12,0)@(20,0)$ با اختلاف کایرالیت ۸ نسبت به سایر نانولوله‌ها پایدارترین حالت بودند. شکل (۸-۱) تغییرات انرژی تشکیل و انرژی کل با افزایش فاصله درون جداری برای نانولوله‌های دوجداره و همچنین تغییرات انرژی کل با افزایش قطر برای نانولوله‌های تک‌جداره را نشان می‌دهد. مطابق با شکل (الف-۱-۸) انرژی کل نانولوله‌های تک‌جداره با افزایش قطر کاهش می‌یابند. همچنین مطابق با شکل (ب-۱-۸) کمترین میزان انرژی کل به ازای نانولوله‌هایی با فاصله درون جداری در حدود 3Å می‌باشد. مطابق با شکل (ج-۱-۸) انرژی تشکیل نانولوله‌ها دوجداره با کاهش فاصله درون جداری ابتدا کاهش و سپس افزایش می‌یابد، بطوریکه ساختارهای $(7,0)@(15,0)$ و $(12,0)@(20,0)$ که پایدارترین ساختار هستند، دارای کمترین انرژی تشکیل نسبت به سایر ساختارها می‌باشند.



شکل ۸-۱: (الف) تغییرات انرژی کل نانولوله‌های تک‌جداره زیگزاگ BN بر حسب شعاع (ب) تغییرات انرژی کل و (ج) تغییرات انرژی تشکیل نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ BN با فواصل درون جداری ساختارها (نانولوله‌های $(m,0)@(15,0)$ و $(m,0)@(20,0)$ به ترتیب با مربع و دایره‌های توپر نشانه‌گذاری شده‌اند) [۲۴].

¹² Atsushi Oshiyama

در شکل (۹-۱) ساختار نواری نانولوله‌های تک‌جداره و دوجداره زیگزاگ نیتريدبور نشان داده شده است. مطابق با شکل تمامی ساختارهای تک‌جداره و دوجداره زیگزاگ نیتريدبور، نیمه‌رسانا با گاف نواری مستقیم می‌باشند. گاف نواری نانولوله‌های تک‌جداره (۵،۰)، (۷،۰)، (۹،۰) و (۱۵،۰) به ترتیب برابر $2/4 \text{ eV}$ ، $3/4 \text{ eV}$ ، $3/8 \text{ eV}$ ، $4/4 \text{ eV}$ محاسبه شد که حاکی از آن است که گاف نواری نانولوله‌های تک‌جداره با افزایش قطر افزایش می‌یابند. آنها گاف نواری نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ (۱۵،۰)@ (۵،۰)، (۱۵،۰)@ (۷،۰) و (۱۵،۰)@ (۰،۹) را به ترتیب برابر $1/7 \text{ eV}$ ، $2/9 \text{ eV}$ و $3/6 \text{ eV}$ محاسبه نمودند. طبق نتایج بدست آمده گاف نواری نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ نیتريدبور از گاف نواری نانولوله‌های تک‌جداره سازنده آنها کمتر می‌باشد.



شکل (۹-۱): ساختار نواری نانولوله‌های تک‌جداره و دوجداره BN، (الف) (۵،۰)، (ب) (۷،۰)، (ج) (۹،۰) (د) (۱۵،۰)، (ر) (۱۵،۰)@ (۵،۰)، (ز) (۱۵،۰)@ (۷،۰)، (ژ) (۱۵،۰)@ (۰،۹) [۲۴].

فصل دوم

انواع نانولوله‌های تک جداره و چندجداره،

ساختار و سنتز آنها

تا به امروز تعریف‌های مختلفی از علم نانو^{۱۳} ارائه شده است. یکی از تعریف‌های علم نانو که به صورت مختصر ما را با جهان نانو آشنا می‌کند بدین گونه است: علم نانو مطالعه پدیده‌ها و دستکاری مواد در مقیاس‌هایی در ابعاد اتمی، مولکولی و ماکرومولکولی است که منجر به تغییر شدید خواص مواد (نسبت به مواد در ابعاد بزرگ) می‌شود. همیشه در تمامی زمان‌ها، وقتی مطلبی فرای دانش و درک مردم آن زمان مطرح می‌شد در برابر مخالفت‌ها و انتقادات شدیدی قرار می‌گرفت ولی پس از گذشت زمان، همگان با پیشرفت‌های فوق العاده در آن زمینه مواجه می‌شدند و حتی این پیشرفت را موجبات فراهم آمدن آسایش بیشتر خود می‌دیدند و حالا در عصر ما بحث نانوتکنولوژی مطرح شده است، موضوعی که در تمامی ابعاد زندگی بشر و رشته‌های مختلف علمی ارتباط مستقیم و موثر خواهد داشت. به طور کلی، فناوری نانو، گسترش، تولید و استفاده از ابزار و موادی است که ابعادشان در حدود ۱۰۰ تا ۱۰ نانومتر می‌باشد. نانوتکنولوژی چنان رویکرد و نگرش، به تکنولوژی را دگرگون ساخته که در صورت تحقق و رسیدن به مقصدی که ترسیم شده است، شاید بزرگترین جهش انسان برای صعود به قله‌های رفیع علم خواهد بود. اکنون جهان متوجه این رویکرد متحول کننده شده و متخصصین و دانشمندان در نقاط مختلف این کره خاکی دست به پژوهش و مطالعات وسیعی در این زمینه زده‌اند و طبق گفته برخی از آنان پیشرفت‌های صورت گرفته و روند روبه رشد نانو، بیش از حد انتظار و پیش‌بینی شده است.

۱-۱-۲ اهمیت نانو فناوری^{۱۴}

نانوفناوری به معنی کنار هم قرار دادن اتمها یا مولکول‌ها و تشکیل مواد، ابزار و وسایلی با دقتی در حد اتم می‌باشد که به طراحی، تولید و کاربرد مواد و سیستم‌هایی با کنترل شکل و اندازه در

¹³ Nanoscience

¹⁴ Nanotechnology

مقیاس نانو و استفاده از خواصی است که در این سطوح ظاهر می شوند، می‌پردازد [۲۵]. یک نانومتر برابر با یک میلیاردم (10^{-9}) متر می‌باشد. این اندازه ۱۸۰۰۰ بار کوچکتر از قطر یک تار موی انسان است. به طور میانگین ۳ تا ۶ اتم در کنار یکدیگر طولی معادل یک نانومتر را می‌سازند که این خود به نوع اتم بستگی دارد. بنابراین فناوری نانو یک رویکرد جدید در تمام علوم می‌باشد. اکنون جهان در آستانه ورود به انقلاب نانو تکنولوژی با فن آوری ذره‌ای قرار دارد که آغازیست برای نوآوریهای بی‌شمار در آینده، به گفته کارشناسان، این تکنولوژی نوین در آینده ای نزدیک با تاثیر بر بسیاری از بخشهای اقتصادی، وضع موجود را بکلی دگرگون خواهد کرد. با کمک این تکنولوژی تولید اشیاء با خصوصیات جدید، توسط ذره هایی که اندازه هر کدام از آنها یک میلیون از میلیمتر بیشتر نیست امکان پذیر می شود؛ با کمک این تکنولوژی آنچه در گذشته ای نزدیک غیر ممکن بود، تحقق پیدا خواهد کرد.

ماهیت فرارشته‌ای علوم و فناوری نانو به عنوان توانمندی تولید مواد، ابزارها و دستگاه های جدید با دقت اتم و مولکول، موجب تعریف کاربردهای بسیاری زیادی در عرصه‌های مختلف علمی و صنعتی شده است. برای نانو تکنولوژی کاربردهای بسیاری را در حوزه‌های دارو و غذا و بهداشت، درمان بیماریها، محیط‌زیست، انرژی، الکترونیک، کامپیوتر و اطلاعات، ساخت و تولید مواد، هوافضا، بیوتکنولوژی، کشاورزی، امنیت ملی و دفاع بر شمرده‌اند. به همین دلیل بر تمام فناوری‌ها تاثیر گذاشته و دیر یا زود باید شاهد محصولات آنها بود. به عنوان نمونه در بخش پزشکی و بهداشت، یک زمینه کاری بسیار مهم، سیستم توزیع دارو در داخل بدن می‌باشد. مصرف دارو در حال حاضر به صورت حجمی است در حالی که سلولهای خاصی از بدن نیازمند آن می‌باشند. در روش جدید دارو با وسایل تزریق متفاوت با امروزه، به صورت مستقیم به سمت سلول‌های مشخص جهت‌گیری شده و دارو به محل نیاز تحویل داده می‌شود. با همین مکانیزم، بیماری‌های بزرگ و کوچک در آغاز شکل‌گیری قابل تشخیص و درمان خواهند بود. یا در بخش مواد، پروژه‌هایی در دست کار می‌باشد که موادی با وزن بسیار کم و خواص بسیار مناسب تولید شوند. کاربرد این مواد در ساختمان، خودرو، هواپیما و بسیاری

از ملزومات زندگی انسانها دیده خواهد شد. بنابراین عرصه بسیار وسیع نانو تکنولوژی که زندگی انسانها را نیز در بر خواهد گرفت، خود القاء کننده این نتیجه خواهد بود که نمی توان به روی آن چشم بست.

در حوزه علم نانو، با تغییر بر خی از خواص فیزیکی و شیمیایی روبه رو می شویم که دو مورد مهم از آنها عبارتند از: افزایش نسبت مساحت سطحی به حجم و همچنین ورود دستگاه به قلمرو اثرات کوانتومی. افزایش سطح، واکنش پذیری نانومواد را به شدت افزایش می دهد و عاملی کلیدی در کارکرد کاتالیزورها و ساختارهایی همچون الکترودها^{۱۵} می باشد. به عنوان مثال با استفاده از این خاصیت می توان کارایی کاتالیزورهای شیمیایی را به نحو مؤثری بهبود بخشید و یا در تولید نانوکامپوزیت ها^{۱۶} با استفاده از این مواد، پیوندهای شیمیایی مستحکم تری بین ماده زمینه و ذرات برقرار کرده و استحکام آن را به شدت افزایش داد. امروزه استفاده از فن آوری نانو در کلیه علوم پزشکی، پتروشیمی، الکترونیک، علوم مواد، صنایع دفاعی، صنایع اتومبیل سازی و هوانوردی، کامپیوترهای کوانتومی و غیره کاربرد وسیعی دارد.

۲-۲ تاریخچه نانوفن آوری

۲۹ دسامبر سال ۱۹۵۹ نخستین رجوع به دنیای نانو بود؛ در این سال فیزیک دان بسیار معروف آمریکایی یعنی آقای ریچارد فیلیپس فاینمن^{۱۷} (شکل ۲-۱) که برنده جایزه نوبل نیز شده بود در انیستیتوی تکنولوژی کالیفرنیا اصول اولیه نانو را پایه گذاری کرد و او اولین فردی بود که دیدگاههایی در خصوص امکانات دنیای نانو پیدا کرد. او دیدگاه خود را با کلامی ساده و بدون اینکه از قبل مطلبی را در این خصوص تهیه کرده باشد این چنین بیان کرد: " آن پایین فضای بسیار بزرگی وجود دارد" فاینمن اولین کسی بود که نموداری از یک مسیر را در دنیای نانو ترسیم کرد و این راهی مستقیم به داخل دنیای اتم ها و مولکولها بود. به نظر او رسیدن به این موضوع امکان پذیر بود که بتوان در اطراف

¹⁵ Electrode

¹⁶ Nano composite

¹⁷ Richard P. Feynman

اتمها بطور معلق و شناور درآمد و آنها را بگونه ای آرایش داد که سازه‌ای که از این آرایش بوجود می‌آید اندازه ای کمتر از ده هزارم میلیمتر داشته باشد. او همچنین این اعتقاد را داشت که می‌توان قواعد جاری حاکم بر طبیعت را به ابعاد بسیار ریز نیز تعمیم داد و سازه هایی را به صورت اتم یا مولکول ساخت. 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. تا قبل از سال ۱۹۸۰ میلادی حتی قویترین و مجهزترین میکروسکوپ‌های الکترونی نیز تصویری گنگ و نامشخص از اتمها را نشان می‌دادند و بنابراین لمس آنها و احیانا اعمال هرگونه تغییری بر روی آنها غیر ممکن بود. اما در آن سال میکروسکوپ اسکن تونلی^{۱۸} توسط " گردبنینک " و " هاینریش روهر " در لابراتوارهای مرکزی " ای بی ام " زوریخ اختراع شد، در این میکروسکوپ‌ها از نوکهای فوق العاده ظریف و کوچک با عرض حدود یک میلیاردم متر استفاده می‌شد تا بتواند راه خود را به سمت سطوح مختلف پیدا کند و در همان از حسگرهای پیشرفته استفاده کرده و این اجازه به اتمها داده شود که اطراف آنها به میل خود بچرخند. نخستین باری که محققین موفق شدند چنین مجموعه ای را انجام دهند سال ۱۹۸۹ بود و آن هم تفکیک کردن ۱۵ اتم «زنون» بود.



شکل ۱-۲: ریچارد فاینمن، پدر علم نانو

¹⁸ Scanning Tunneling Microscope

در سال ۱۹۹۱ سومیوایجیما^{۱۹} در مؤسسه NEC ژاپن نانولوله چند جداره را کشف کرد و آغازگر انقلاب فن‌آوری نانو شد [۲۶]. 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 فن‌آوری نانو برگزار شد. در پاسخ به نیازی که در زمینه‌ی لزوم کاربرد این فن‌آوری در آینده احساس می‌شد در سال ۱۹۹۸ شورای ملی علوم و فن‌آوری آمریکا، گروه کاری ویژه‌ای به نام دانش نانو، مهندسی و فن‌آوری نانو^{۲۰} یا به اختصار IWGN را بنیان نهاد. فناوری نانو در محدوده مطالعاتی را می‌توان به سه دسته تقسیم کرد که این سه شاخه عبارتند از:

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

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

۳- فناوری نانوی محاسباتی: در این شاخه از رایانه‌ها برای شبیه‌سازی فرآیند و واکنش‌های اتم‌ها و مولکول‌ها استفاده می‌شود. شناختی که به وسیله محاسبه به دست می‌آید، باعث می‌شود که زمان پیشرفت فناوری نانوی خشک کاهش یابد و تاثیر مهمی در فناوری نانوی مرطوب نیز خواهد داشت.

¹⁹ Iijima Sumiuo

²⁰ Intergency working group on Nano science, Engineerind

۲-۳ دسته‌بندی نانو مواد^{۲۱}

موادی که در سطح نانو در این فناوری به کار می‌رود، را نانومواد می‌گویند. ماده‌ی نانوساختار، به هر ماده‌ای که حداقل یکی از ابعاد آن در مقیاس نانومتری (زیر ۱۰۰ نانومتر) باشد اطلاق می‌شود. برای شناخت و مطالعه نانو مواد دسته بندی آن‌ها بر اساس مشخصات فیزیکی، بسیار حائز اهمیت می‌باشد. نانو مواد را می‌توان از نظر ساختار هندسی به چهار دسته اصلی تقسیم کرد [۲۷]:

۱- نانومواد صفر بعدی (0D): موادی که در هر سه بعد دارای اندازه‌ی نانومتری می‌باشند و هیچ بعد آزادی ندارند. بر اساس برخی دسته‌بندی‌ها به این دسته از نانوساختارها، نانوذرات^{۲۲} نیز گفته می‌شود. عوامل تاثیرگذار بر خواص نانوذرات، اندازه و جنس ذرات هستند. نانوذرات کاربردهای مختلفی در صنایع مختلف مانند اتومبیل (ضد خش کردن بدنه، ضد بخار کردن شیشه‌ها، لاستیک‌های مقاوم و...)، پزشکی (ساخت داروهای جدید، تشخیص علائم بیماریها)، تصفیه آب و فاضلاب، الکترونیک، صنایع نظامی و... دارند. نانوذرات می‌توانند بسته به کاربردشان در اشکال مختلف مانند کروی، بیضوی، مکعبی، منشوری، ستونی و... ساخته شوند. نانوذرات ممکن است از یک جزء تشکیل شده باشند یا اینکه ترکیبی از چند جزء (ماده) باشند. همچنین نانوذرات می‌توانند به صورت خالص و یا ترکیبی از چند ماده مختلف باشند.

۲- نانومواد تک بعدی (1D): نانومواد تک بعدی دارای دو بعد در مقیاس نانو و یک بعد آزاد می‌باشند. نانوسیم‌ها^{۲۳}، نانومیله‌ها، نانولوله‌ها^{۲۴}، نانوالیاف ها همگی جز مواد نانوساختار تک بعدی می‌باشند. عوامل تاثیرگذار روی خواص نانوساختارهای تک بعدی، جنس و نسبت طول به قطر (L/d) آنها می‌باشند. مهمترین ویژگی نانوساختارهای تک بعدی فلزی هدایت الکتریکی آنها در راستای محور سیم است. نانوسیم‌ها کاربردهای زیادی در بخش‌های مختلف مانند ساخت

²¹ Nanomaterial

²² Nanoparticles

²³ Nanowire

²⁴ Nanotube

رایانه‌های بسیار کوچک با سرعت بسیار بالا، ساخت لیزرهای بسیار کوچک، تشخیص بیماری-ها، حافظه‌های مغناطیسی و ... دارند. نانوسیم‌ها نیز می‌توانند به صورت خالص و یا ترکیبی از چند نوع ماده مختلف باشند.

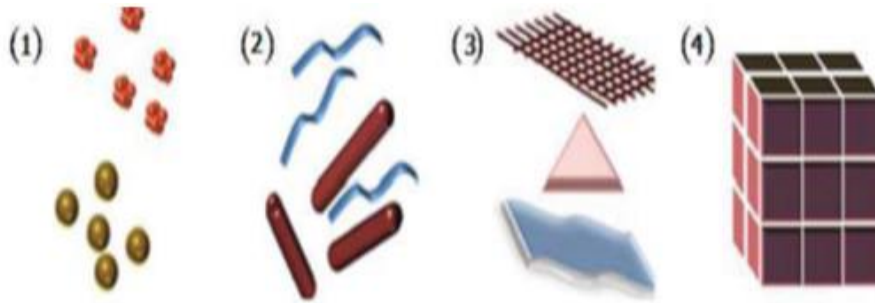
۳- نانومواد دو بعدی (2D) : این مواد دارای دو بعد آزاد و یک بعد در مقیاس نانو می‌باشند. مواد با یک بعد در مقیاس نانو عمدتاً شامل لایه‌های نازک^{۲۵} یا پوشش‌های سطحی می‌باشد. عوامل تاثیرگذار در خواص نانوپوشش‌ها، جنس و ضخامت آنها می‌باشد. برای مثال سلفون‌های ننگه دارنده مواد غذایی یک نوع پوشش هستند. حال اگر ضخامت آنها در ابعاد نانو باشد، به آنها نانوپوشش گفته می‌شود. نانوپوشش‌ها لایه‌هایی با ضخامت 1 تا 100 نانومتر هستند که به صورت پوشش روی مواد دیگر قرار می‌گیرند و باعث تغییر خواص و ویژگی‌های آنها می‌شوند. لایه‌های نازک نیز می‌توانند به صورت خالص و یا ترکیبی از چند ماده مختلف باشند.

۴- نانومواد سه بعدی (3D): یعنی هر سه بعد آنها در مقیاس آزاد است. همانطور که مشاهده می‌کنید این تعریف با تعریف مواد نانوساختار در تناقض است، زیرا هیچ یک از سه بعد آن در مقیاس نانو نیست. این دسته شامل نانوکامپوزیت‌ها^{۲۶} (مواد مرکبی که شامل چند ماده است) و مواد حجیم نانوساختار (یا مواد توده‌ای نانوساختار) می‌باشد. مواد حجیم نانوساختار موادی هستند که اندازه واحدهای سازنده مجزای آنها حداقل در یک بعد کمتر از 100 نانومتر باشد. بعضی مواد یک سری خواص را ندارند، برای مثال پلاستیک خاصیت رسانایی الکتریکی ندارد. اما اگر ماده‌ای همانند ذرات فازی که خاصیت رسانایی دارند را به آن اضافه کنیم، ماده مخلوط تولید شده می‌تواند خاصیت رسانایی داشته باشد. به این مواد کامپوزیت یا ماده مرکب گفته می‌شود. ماده مرکب ممکن است از بیش از دو ماده تشکیل شده باشد که هر یک از مواد اضافه شده می‌تواند قابلیت تقویت یکی از خواص را داشته باشد. در صورتی که حداقل یکی از اجزای کامپوزیت نانوساختار باشد، به آن نانوکامپوزیت می‌گوییم. به عنوان مثال می‌توان رسانایی

²⁵ Thin Films

²⁶ Nano composite

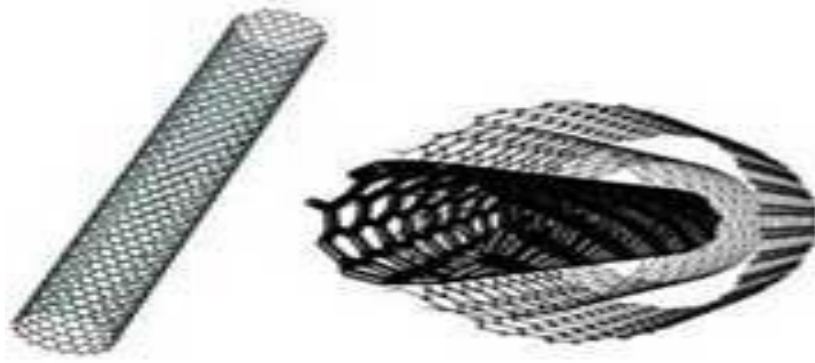
پلیمرها را با استفاده از نانولوله‌های کربنی افزایش داد.



شکل ۲-۲: انواع نانو ساختارها بر حسب تعداد ابعاد آزاد : 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. صرف نظر از استحکام کششی بالا، نانولوله‌ها خواص الکتریکی مختلفی از خود نشان می‌دهند. استحکام کششی ۱۰۰ برابر فولاد، رسانایی حرارتی و رسانایی الکتریکی بسیار بالا، توانایی حمل جریانی بالاتر از مس، ممان مغناطیسی بسیار بزرگ و قابلیت گسیل و جذب نور از ویژگی‌های برجسته نانولوله‌ها است. 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 نیتريدبور BN، گالیوم نیترايد GaN، سیلیکون کارباید SiC و ... نیز ساخته شده‌اند. نانولوله‌ها را به‌طور کلی می‌توان به صورت صفحات گرافیتی در نظر گرفت که به دور یک استوانه پیچیده شده باشند. با توجه به شکل (۲-۲) اگر تنها یک صفحه گرافیت را حول محور یک استوانه بچرخانیم شکل حاصل به صورت یک نانولوله‌ی تک‌جداره، و اگر چندین صفحه گرافیت را حول محور استوانه بچرخانیم یک نانولوله‌ی چندجداره خواهیم داشت.



شکل ۲-۳: نمایی از نانو لوله‌های تک جداره و چند جداره.

در شکل (۲-۴)، اتم O را به عنوان مبدا انتخاب و از این اتم به وسیله بردار کایرال c_h به اتم A می‌رسانیم

رسانیم

$$c_h = n_{a1} + m_{a2} \quad (۱-۲)$$

در رابطه بالا $\vec{a}_1 = a(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2})$ و $\vec{a}_2 = a(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2})$ بردارهای شبکه و a ثابت شبکه می‌باشد. اگر

از اتم O محوری عمود بر بردار کایرال رسم کنیم و انتهای محور را نقطه B بنامیم، و همچنین این کار را در نقطه A نیز انجام دهیم و انتهای محور را نقطه B' بنامیم و سپس نقاط B و B' را به هم متصل کنیم، شکل حاصل یک مستطیل با طولی برابر بردار کایرال می‌باشد (شکل ۲-۴). حال اگر این مستطیل را به صورت یک استوانه در بیاوریم یک نانولوله تک جداره خواهیم داشت که محیط آن برابر طول بردار کایرال می‌باشد. نانولوله‌ها با بردارهای کایرال متفاوت، دارای خواص فیزیکی متفاوت، نظیر هدایت الکتریکی^{۲۷}، استقامت مکانیکی و خواص نوری متفاوت می‌باشند [۲۸]. بردار کایرال به وسیله دو مولفه (n, m) مشخص می‌شود، که در آن n و m اعداد صحیح بوده و نانولوله‌ها را بر اساس همین اعداد نام‌گذاری می‌کنند. بر اساس انتخاب بردار کایرال متفاوت سه نوع نانولوله مختلف می‌توان ایجاد کرد. که عبارت‌اند از: نانولوله دسته‌سندلی^{۲۸} که در بردار کایرال این نمونه مقدار $n=m$ می‌باشد.

²⁷ The electrical conductivity

²⁸ Armchair

دسته بعدی نانولوله زیگزاگ^{۲۹} می‌باشد، که در آنها مقدار $m=0$ است. در سایر حالات نانولوله را کایرال^{۳۰} یا نامتقارن می‌نامند. در شکل (۲-۴) و (۲-۵) به ترتیب این سه نوع بردار و نانولوله‌های حاصل از آنها نشان داده شده است. با استفاده از روابط زیر اندازه بردار کایرال $|\vec{C}_h|$ و قطر نانولوله (d) به دست می‌آیند:

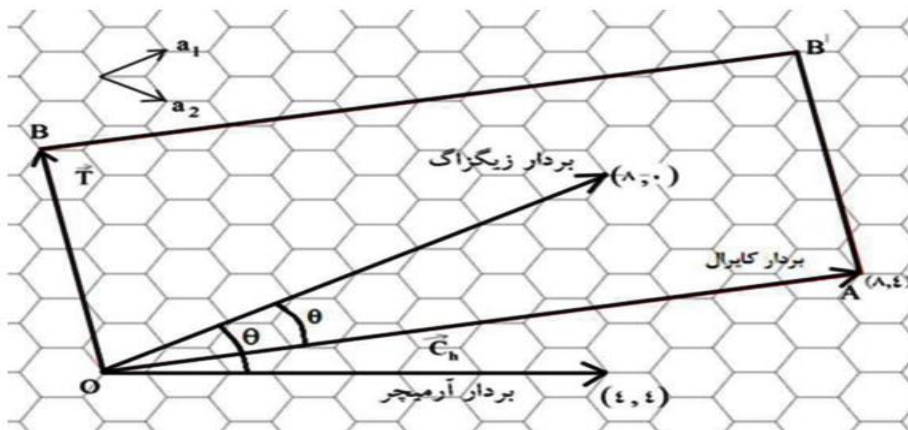
$$|\vec{C}_h| = a(n^2 + m^2 + nm)^{\frac{1}{2}} \quad (۲-۲)$$

$$d = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} \quad (۳-۲)$$

زاویه کایرال، به صورت زاویه بین محور زیگزاگ و بردار کایرال تعریف می‌شود، که در شکل (۲-۴) با نماد θ نشان داده شده است.

$$\cos\theta = \frac{2n+m}{2\sqrt{n^2+m^2+nm}} \quad (۴-۲)$$

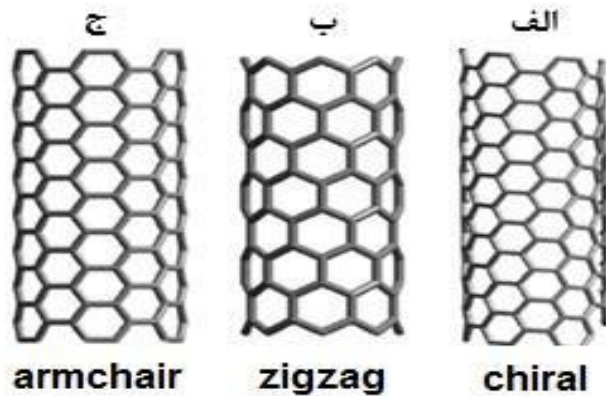
مقدار زاویه کایرال بین ۰ تا ۳۰ درجه قرار دارد که این مقدار برای بردار زیگزاگ برابر صفر و برای بردار دسته‌سندلی بیشترین میزان می‌باشد.



شکل ۲-۴: تصویر شماتیک از انواع بردارهای تولید کننده انواع نانو لوله

²⁹ Zigzag

³⁰ Chiral



شکل ۲-۵: انواع نانو لوله بر اساس جهت لوله شدن صفحه پایه، الف) کایرال ب) زیگزآگ ج) دسته صندلی.
 بردار انتقال \vec{T} نیز همان بردار پایه شبکه یک بعدی نانولوله است، بطوریکه اگر در جهت محور نانولوله به اندازه بردار انتقال حرکت کنیم به موقعیت هندسی مشابه خواهیم رسید. بردار انتقال بر حسب بردارهای پایه \vec{a}_1 و \vec{a}_2 به صورت زیر نوشته می شود.

$$\vec{T} = t_1 \vec{a}_1 + t_2 \vec{a}_2 \quad (۵-۲)$$

برای به دست آوردن اعداد t_1 و t_2 از شرط عمود بودن بردار انتقال بر بردار کایرال استفاده می کنیم
 لذا داریم:

$$(t_1 \vec{a}_1 + t_2 \vec{a}_2) \cdot (n \vec{a}_1 + m \vec{a}_2) = 0 \quad (۶-۲)$$

با حل معادله بالا به رابطه های زیر برای مقادیر t_1 و t_2 می رسیم:

$$t_1 = n + 2m \quad (۷-۲)$$

$$t_2 = -(2n + m) \quad (۸-۲)$$

با محاسبه اعداد بالا و جایگذاری در رابطه (۵-۲) برداری موازی بردار انتقال خواهیم داشت.

فصل سوم

نظریه تابعی چگالی (DFT)

به سیستمی که از تعداد زیادی ذره تشکیل شده باشد، مانند مجموعه‌ای از الکترون‌ها و یون‌ها که به شکل‌های مختلف همانند اتم، مولکول و بلور کنار هم جمع شده باشند، سیستم بس‌ذره‌ای^{۳۱} گویند. مسأله‌های تک‌ذره‌ای و دودره‌ای، در چارچوب نظریه‌های مکانیک کلاسیک و کوانتوم دارای حل دقیق تحلیلی هستند اما برای سیستم‌هایی با بیش از دو ذره باید از مدل‌ها و تقریب‌ها استفاده کرد. روش‌ها و راهکارهای متعدد و متنوع بسیاری برای سیستم‌های بس‌ذره‌ای توسعه پیدا کرده است. در بین روش‌ها و نظریه‌های مختلف که به محاسبات سیستم‌های بس‌ذره‌ای می‌پردازند و از مقوله‌ی علم بس-ذره‌ای هستند، نظریه‌ی تابعی چگالی (DFT)^{۳۲} یکی از متداول‌ترین روش‌ها می‌باشد. که این نظریه امروزه مبنای اکثر محاسبات کوانتومی بلورها به‌شمار می‌رود. نظریه تابعی چگالی به همراه رهیافت کوهن-شم^{۳۳} توصیفی تک‌ذره‌ای از سیستم‌های بس‌ذره‌ای به ما می‌دهد [۲۹] که منجر به ساده‌سازی و افزایش سرعت محاسبات می‌شود.

۳-۲ نظریه تابعی چگالی

۳-۲-۱ سیستم بس‌ذره‌ای

مسأله بس‌ذره‌ای به بررسی مجموعه‌ای از اتم‌ها، مولکول‌ها، گازها، جامدات، مایعات و... که از الکترون‌ها و هسته‌ها تشکیل شده‌اند می‌پردازد. یک سیستم بس‌ذره‌ای از تعداد زیادی ذره برهم‌کنش کننده تشکیل شده است، که می‌تواند شامل یک اتم، مولکول یا مجموعه‌ای از اتم‌ها و مولکول‌ها و یا یک بلور باشد. برای بررسی سیستم‌های بس‌ذره‌ای، بر مبنای اصول اولیه مکانیک کوانتومی، اولین گام نوشتن هامیلتونی سیستم توسط معادله شرودینگر است.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (۱-۳)$$

³¹ Many body system

³² Density Functional Theory (DFT)

³³ Kohn - Shame scheme

که E ویژه مقدار انرژی و \hat{H} عملگر هامیلتونی سیستم بس ذره‌ای، به صورت زیر است:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N_e} \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right) \nabla_i^2 + \sum_{I=1}^{N_{nuc}} \left(-\frac{\hbar^2}{2M}\right) \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|r_i - R_I|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} \quad (2-3)$$

در معادله (۲-۳) به ترتیب از چپ به راست، بخش اول و دوم انرژی جنبشی الکترون‌ها و هسته‌ها و سه بخش آخر به ترتیب، برهم‌کنش بین الکترون - الکترون، الکترون - هسته و هسته - هسته می‌باشد. همچنین m و M جرم‌های الکترون و هسته، \hbar ثابت پلانک^{۳۴}، e بار الکترون، Z_I عدد اتمی I امین الکترون و R_I موقعیت I امین هسته می‌باشند. در این هامیلتونی میدان‌های خارجی نظیر میدان الکتریکی و مغناطیسی صفر در نظر گرفته شده است و همچنین آثار نسبیتی وارد نشده است [۲۹-۳۰].

۲-۲-۳ تقریب بورن - اوپنهایمر^{۳۵}

حل معادله شرودینگر بس ذره‌ای به این دلیل که به‌طور همزمان، به بررسی دینامیک الکترون‌ها و هسته‌ها می‌پردازد، بسیار پیچیده است. لذا برای ساده سازی مسأله از برخی تقریب‌ها که تقریب بورن-اوپنهایمر یکی از شناخته شده‌ترین آنهاست استفاده می‌کنیم. تقریب بورن-اوپنهایمر به لحاظ نظری دارای اثبات دقیقی نمی‌باشد اما در کاهش حجم محاسبات سهم بسزائی دارد [۳۱]. این تقریب بیان می‌کند که جرم هسته‌ها بسیار سنگین تر از جرم الکترون‌ها (حدود ۲۰۰۰ برابر) می‌باشد و در نتیجه هسته‌ها بسیار کندتر از الکترون‌ها حرکت می‌کنند. به همین دلیل می‌توان حرکت هسته‌ها را از الکترون‌ها جدا کرد. لذا فرض می‌شود که اتم‌ها به‌طور لحظه‌ای موقعیت ثابتی دارند در صورتی که الکترون‌ها در میدان باری هسته‌ها حرکت می‌کنند. به این ترتیب تنها با یک مسئله بس الکترونی مواجه هستیم. با اعمال تقریب بورن-اوپنهایمر بر روی هامیلتونی (۲-۳)، به دلیل ثابت بودن هسته‌ها،

³⁴ Planck constant

³⁵ Born - Openheimer approximation (adiabatic)

انرژی جنبشی آنها صفر و جمله دوم حذف می‌شود. جمله آخر نیز به یک مقدار ثابت کاهش می‌یابد و لذا عملگر هامیلتونی، با اعمال این تقریب به صورت زیر نوشته می‌شود.

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

در رابطه بالا جملات اول و دوم به ترتیب انرژی جنبشی گاز الکترونی و انرژی پتانسیل ناشی از برهم‌کنش الکترون-الکترون می‌باشد. V_{ext} هم پتانسیلی است که توسط هسته‌ها روی الکترون‌ها اعمال می‌شود. اگرچه تعداد درجات آزادی سیستم توسط تقریب بورن-اپنهایمر می‌تواند کاهش یابد، اما به دلیل اینکه تعداد الکترون‌ها در مقایسه با تعداد هسته‌ها بسیار بیشتر می‌باشد و همچنین تابع موج الکترونی وابسته به مختصات تمام الکترون‌ها است، لذا حل مسئله بس‌ذره‌ای برای سیستم‌هایی با بیش از یک الکترون کار دشواری است. بنابراین برای ساده‌سازی مسئله، فرض می‌شود که هرکدام از الکترون‌ها در یک میدان متوسط ناشی از سایر الکترون‌ها حرکت می‌کنند که با این فرض معادله بس-الکترونی به یک دسته از معادلات تک‌ذره‌ای تبدیل می‌شود و در نتیجه سیستم ساده‌تر شده و حل آن با سهولت بیشتری امکان پذیر می‌شود.

۳-۲-۳ تقریب الکترون مستقل^{۳۶}

یکی از روش‌های مهم برای حل مشکل ناشی از برهم‌کنش بین الکترون-الکترون در هامیلتونی بس‌الکترونی، جایگزینی جملات ناشی از این همبستگی با جمله‌هایی که در آنها، برهم‌کنش الکترون با یک پتانسیل خارجی وصف می‌شود، می‌باشد. در تقریب الکترون مستقل فرض می‌شود که هر الکترون با پتانسیل موثر ناشی از سایر الکترون‌ها برهم‌کنش می‌کند. در سال ۱۹۲۸ هارتری^{۳۷} اولین مدل در چارچوب پتانسیل موثر را ارائه داد، که در آن به جای برهم‌کنش الکترون-الکترون از معادل آن

³⁶ Independent electron approximation

³⁷ Hartree

در الکترومغناطیس کلاسیک، که به پتانسیل هارتری معروف است، استفاده می‌شود، که به صورت زیر است:

$$\hat{H} = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(\vec{r}_i) + \sum_i V_H(\vec{r}_i) \quad (4-3)$$

$$V_H(\vec{r}_i) = \int d^3\vec{r} \frac{e n(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r}_i|} \quad (5-3)$$

در رابطه (۴-۳) جمله اول انرژی جنبشی الکترون‌ها، جمله دوم برهم‌کنش الکترون-یون (یون‌ها به-عنوان یک عامل خارجی در نظر گرفته شده‌اند) و جمله سوم هم پتانسیل هارتری می‌باشد که جایگزین برهم‌کنش الکترون-الکترون شده است. همچنین در رابطه (۵-۳) چگالی الکترونی می‌باشد. هامیلتونی به دست آمده در رابطه بالا تفکیک‌پذیر است و به بخش‌های تک‌الکترونی تفکیک می‌شود، به همین علت این تقریب را تقریب الکترون مستقل می‌گویند. پتانسیل هارتری بخش عمده-ای از برهم‌کنش الکترون-الکترون را شامل می‌شود، به همین دلیل می‌توان انتظار داشت که نتایج به دست آمده (انرژی کل، چگالی الکترونی) در تقریب الکترون مستقل اختلاف کمی با مقادیر واقعی داشته باشد. اما با این وجود، به دلیل حذف برهم‌کنش الکترون-الکترون، تابع موج واقعی سیستم قادر به تولید شدن نمی‌باشد. هامیلتونی دیگری که هم در چارچوب الکترون مستقل ارائه شده و هم از هامیلتونی هارتری کامل‌تر است، هامیلتونی کوهن-شم می‌باشد که امروزه مبنای بسیاری از کارهای نظری و محاسباتی شده است [۲۹].

۳-۲-۴ نظریه‌های هوهنبرگ-کوهن^{۳۸}

نظریه تابعی چگالی که هدف اصلی آن توصیف یک سیستم برهم‌کنشی بر اساس چگالی الکترونی به جای توابع موج بس‌ذره‌ای می‌باشد، بر اساس دو قضیه بنیادی توسط هوهنبرگ و کوهن، پایه‌ریزی شد [۳۲]. قضیه اول بیان می‌کند که هامیلتونی یک سیستم بس‌الکترونی، به صورت یکتایی توسط

³⁸ Hohenberg- Kohn theories

چگالی حالت پایه آن تعیین می‌شود. بنابراین طبق این قضیه می‌توان با استفاده از چگالی حالت پایه، هامیلتونی یک سیستم بس‌الکترونی را تعیین و به دنبال آن توابع موج برای تمامی حالات پایه و برانگیخته را مشخص ساخت. در یک سیستم بس‌الکترونی چگالی الکترونی فقط به یک مختصه مکان بستگی دارد در صورتی که توابع موج این سیستم به مختصات فضایی تمام الکترون‌ها وابسته است، لذا این قضیه به ما این امکان را می‌دهد که در هنگام حل سیستم های بس‌ذره‌ای به جای یافتن توابع موج به دنبال چگالی حالت پایه سیستم باشیم، که دارای پیچیدگی ریاضی کمتری نسبت به توابع موج بس‌ذره‌ای می‌باشد. مطابق با قضیه دوم، انرژی کل هر سیستم بس‌الکترونی، نسبت به چگالی حالت پایه آن از یک اصل وردشی تبعیت می‌کند. به عبارتی برای هر سیستم بس‌الکترونی یک تابعی انرژی جهان شمول بر حسب چگالی الکترونی می‌توان بیان کرد که انرژی حالت پایه سیستم، کمینه این تابعی است و چگالی الکترونی که این تابعی انرژی را کمینه می‌کند، چگالی حالت پایه سیستم است [۳۳]. این تابعی انرژی به صورت زیر است [۲۹]:

$$E[n(\vec{r})] = T[n(\vec{r})] + \int d^3\vec{r} n(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) + E_{in}[n(\vec{r})] \quad (۶-۳)$$

که در رابطه بالا جمله اول انرژی جنبشی و جمله دوم برهم‌کنش الکترون و میدان خارجی و جمله آخر برهم‌کنش الکترون-الکترون می‌باشد. در رابطه بالا باید به این نکته توجه کرد که این تابعی، تنها خواص حالت پایه سیستم را مشخص می‌کند و خواص سیستم در حالت برانگیخته را تعیین نمی‌کند.

۳-۲-۵ رهیافت کوهن-شم^{۳۹}

در سال ۱۹۶۵ راه‌حلی برای کاهش مسئله بس‌ذره‌ای حقیقی به یک مسئله تک‌الکترونی توسط کوهن و شم مطرح شد. در واقع آنها یک شیوه عملی برای بکارگیری تابعی چگالی ارائه دادند [۳۴]. آنها برای حل مسئله بس‌الکترونی یک سیستم کمکی در نظر گرفتند، که چگالی حالت پایه آن با چگالی حالت پایه سیستم اصلی برابر، ولی تابع موج آن متفاوت از تابع موج سیستم اصلی است. به

³⁹ Kohn-Sham

نحوی که در آن برهم کنش الکترون-الکترون صفر (غیربرهم کنشی) است. با توجه به این که هر دو سیستم دارای چگالی حالت‌های پایه یکسان می‌باشند، لذا با حل هامیلتونی سیستم کمکی، چگالی حالت پایه سیستم اصلی نیز تعیین شده و متعاقب آن، طبق نظریه تابعی چگالی کلیه خواص سیستم نیز مشخص می‌شود. چگالی دستگاه کمکی (سیستم غیر برهم کنشی) به صورت زیر است:

$$n(r) = \sum |\phi_i(r)|^2 \quad (7-3)$$

در رابطه بالا $\phi_i(r)$ توابع موج تک‌ذره‌ای هستند که از معادله شرودینگر پیروی می‌کنند. در این سیستم غیربرهم کنشی هامیلتونی تک‌ذره‌ای به صورت زیر است:

$$\hat{H}_{ks}\phi_i = \left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}_i)\right)\phi_i = (T_s + V_{eff})\phi_i = \varepsilon_i\phi_i \quad (8-3)$$

در رابطه بالا T_s انرژی جنبشی سیستم الکترونی غیربرهم کنشی است. تابعی انرژی کل حالت پایه سیستم برهم کنشی $H[n]=E[n]$ را به شکل زیر می‌نویسیم:

$$E[n] = T[n] + V_{ee}[n] + V_{ext}[n] \quad (9-3)$$

در رابطه بالا پتانسیل موثر V_{eff} از دو بخش پتانسیل خارجی ناشی از اثرات هسته‌ها V_{ext} و پتانسیل ناشی از اثرات الکترون‌های دیگر V_{ee} تشکیل شده است. همچنین V_{ee} را می‌توان به دو بخش کلاسیک هارتری و بخش کوانتومی تقسیم کرد. پس داریم:

$$\begin{aligned} E[n] &= T[n] + (V_{ee}[n] - V_H[n]) + V_H[n] + \int n(\vec{r})V_{ext}d\vec{r} \quad (10-3) \\ &= T[n] + T_s[n] - T_s[n] + (V_{ee}[n] - V_H[n]) + V_H[n] + \int n(\vec{r})V_{ext}d\vec{r} \end{aligned}$$

با تعریف انرژی تبادلی-همبستگی⁴⁰ که تصحیح کننده انرژی و به صورت زیر است:

$$E_{xc}[n] = T[n] - T_s[n] + (V_{ee}[n] - V_H[n]) \quad (11-3)$$

⁴⁰ Exchange – Correlation Energy

معادله (۱۰-۳) به صورت زیر نتیجه می شود:

$$E[n] = T_s[n] + V_H[n] + \int n(\vec{r})V_{ext}d\vec{r} + E_{xc}[n] \quad (۱۲-۳)$$

در رابطه بالا $V_H[n]$ انرژی هارتزی^{۴۱} و به شکل زیر است:

$$V_H[n] = \frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \quad (۱۳-۳)$$

با جایگذاری $V_H[n]$ در رابطه (۱۲-۳) داریم:

$$E[n] = T_s[n] + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \int n(\vec{r})V_{ext}d\vec{r} + E_{xc}[n] \quad (۱۴-۳)$$

با کمینه کردن معادله (۱۴-۳) نسبت به چگالی، معادلات تک ذره ای کوهن-شم به دست می آید:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}_i) \right] \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (۱۵-۳)$$

اکنون به فرمول بندی قضیه کوهن-شم می پردازیم. چگالی حالت یک سیستم N الکترونی به-

صورت زیر است:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (۱۶-۳)$$

که در آن توابع موج تک ذره ای $\phi_i(\mathbf{r})$ ، توابع موج واقعی الکترونی نیستند و تنها شبه ذرات فرضی

را توصیف می کنند که چگالی این شبه ذرات با چگالی الکترونی واقعی برابر است.

عملگر هارتزی V_H ، به چگالی $n(\mathbf{r})$ که خود به ϕ_i وابسته است، بستگی دارد و این یعنی ما با یک

مسئله خودسازگار روبه رو هستیم. برای به دست آوردن ϕ_i باید هامیلتونی را داشته باشیم و این در

حالی است که هامیلتونی خود به ϕ_i بستگی دارد. با استفاده از یک شیوه تکرار شونده، ابتدا چگالی

اولیه n حدس زده می شود و با استفاده از آن هامیلتونی کوهن-شم H_{ks1} ساخته می شود. سپس ویژه

مقادیر آن به صورت مجموعه ای از ϕ_1 ها به دست می آید که از آنها برای پیدا کردن چگالی جدید n_1

⁴¹ Hartree energy

استفاده می‌شود. سپس از n_1 هامیلتونی کوهن-شم بعدی ساخته می‌شود، که از آن نیز ϕ_2 نتیجه می‌شود. این روند تا همگرا شدن سیستم ادامه می‌یابد. پس از همگرایی سیستم ϕ_f حاصل می‌شود که H_{ksf} را تولید می‌کند، و نتیجه این هامیلتونی به صورت ϕ_f تکرار می‌شود. لذا این چگالی نهایی همان چگالی الکترونی حالت پایه است که برای محاسبه انرژی و سایر خواص ساختاری و الکترونی از آن استفاده می‌شود.

۳-۲-۶ تابعی‌های تبادلی-همبستگی^{۴۲}

اگر انرژی تبادلی-همبستگی E_{xc} به‌طور دقیق مشخص شود، می‌توان معادلات تک‌ذره‌ای کوهن-شم را به‌طور دقیق حل نمود و متعاقباً جواب دقیق حالت پایه سیستم اصلی بس‌ذره‌ای، اعم از انرژی حالت پایه و چگالی حالت پایه را به‌دست آورد. مشکل اساسی در حل معادلات تک‌ذره‌ای کوهن-شم این است، که شکل دقیق انرژی تبادلی شناخته شده نیست، لذا باید از تقریب استفاده نمود. برای نمونه، تقریب‌هایی از قبیل تقریب چگالی موضعی^{۴۳} (LDA) و تقریب گرادیان تعمیم یافته^{۴۴} (GGA) [۳۵] برای تعیین انرژی تبادلی همبستگی توسعه یافته است. ساده‌ترین تقریب، که تقریب چگالی موضعی نامیده می‌شود، معیار آن تغییر چگالی به‌صورت موضعی است و از همبستگی بین الکترون‌ها می‌کاهد [۳۶] در این صورت می‌توان کل سیستم برهم‌کنشی غیرهمگن را مشابه گاز الکترونی همگن با چگالی $n(r)$ تقریب زد. این تقریب تابعی تبادلی-همبستگی را با حل دقیق یک گاز الکترونی همگن به‌صورت زیر به ما می‌دهد:

$$E_{xc}^{LDA}[n(r)] \approx \int n(r) \varepsilon_{xc}^{homo}(n(r)) d^3r \quad (۱۷-۳)$$

⁴² Exchange-Correlation Functionals

⁴³ Local Density Approximation

⁴⁴ Generalized Gradient Approximation

که در رابطه اخیر ϵ_{xc}^{homo} انرژی تبادل همبستگی گاز الکترونی همگن به‌ازای یک الکترون و $n(\mathbf{r})$ چگالی الکترونی می‌باشد. با استفاده از تقریب LDA رابطه (۳-۱۷) به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$E_{xc} = \int d^3r n(\mathbf{r}) [\epsilon_x^{homo}(n(\mathbf{r})) + \epsilon_c^{homo}(n(\mathbf{r}))] \quad (۳-۱۸)$$

بخش تبدلی ϵ_x^{homo} به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$\epsilon_x^{homo}(n(\mathbf{r})) = -\frac{3}{4} \left(\frac{6}{\pi} n(\mathbf{r}) \right)^{-\frac{1}{3}} \quad (۳-۱۹)$$

محاسبه بخش همبستگی ϵ_c^{homo} نسبت به بخش تبدلی قدری سخت‌تر است و محاسبه دقیق آن با استفاده از روش مونت کارلوی کوانتومی^{۴۵}، که روشی دقیق برای سیستم‌های بس‌ذره‌ای است، انجام می‌شود [۳۷]. اگرچه تقریب LDA برای جامدات کپه‌ای خوب کار می‌کند اما در صورت تغییر سریع چگالی الکترونی، همانند داخل اتم و مولکول انتظار خطا داریم و بهتر است از تقریب دیگری استفاده شود [۳۸]. تقریب کاربردی دیگری که به صورت یک نسخه بهبود یافته از تقریب LDA محسوب می‌شود تقریب گرادیان تعمیم یافته GGA می‌باشد. این تقریب از تقریب LDA پیچیده تر می‌باشد و در نظریه تابعی چگالی بیشترین کاربرد را دارد. دو تابعی پر استفاده در این تقریب، تابعی پردو-ونگ^{۴۶} (PW91) [۳۹] و پردو-بورگ-انزروهوف (PBE)^{۴۷} [۴۰-۴۱] می‌باشد. در تقریب GGA علاوه بر چگالی الکترونی در هر نقطه، تغییرات چگالی در آن نقطه نیز در نظر گرفته می‌شود. به این ترتیب رابطه انرژی تبدلی - همبستگی برابر است با:

$$E_{xc}^{GGA} = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(n, |\nabla n|) d^3\mathbf{r} = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{homo} F_{xc}(n, |\nabla n|) d^3\mathbf{r} \quad (۳-۲۰)$$

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

$$F_{xc}(n, |\nabla n|) = F_x(n, |\nabla n|) + F_c(n, |\nabla n|) \quad (۳-۲۱)$$

⁴⁵ Quantum monte carlo

⁴⁶ Perdew & Wang (pw91)

⁴⁷ Perdew, Burke, Enzerhof (PBE)

در رابطه بالا با اینکه سهم انرژی همبستگی F_c در مقایسه با انرژی تبادل F_x بسیار ناچیز است اما به دست آوردن آن مشکل تر از سهم انرژی تبادل است.

۷-۲-۳ روش‌های حل معادلات تک‌ذره‌ای کوهن - شم

معادلات تک‌ذره‌ای کوهن - شم توسط نظریه تابعی چگالی و رهیافتی که کوهن و شم ارائه داده‌اند، به دست آمدند. حال آنچه برای ما اهمیت دارد، شناخت روش‌های حل این معادلات و انتخاب روشی است که مطابق با خواسته‌های مسأله ما باشد. تنوع زیادی در کدهای ابتدا به ساکن وجود دارد که از روش DFT برای محاسبات ساختار الکترونی مواد استفاده می‌کنند [۴۲-۴۳-۴۴]. برای حل معادلات تک‌ذره‌ای سه روش عمده وجود دارد، که بسته به انتخاب توابع پایه‌ای که برای بسط تابع موج $\psi_i(r)$ به کار گرفته می‌شوند، متفاوت است و هر یک از این روش‌ها خصوصیات خاص خود را دارند [۲۹].

- ۱- روش پایه‌های غیرجایگزیده امواج تخت (pw)، نظیر کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو^{۴۸}.
- ۲- روش پایه‌های جایگزیده، مانند روش ترکیب خطی اوربیتال‌های اتمی نظیر کد SIESTA و...
- ۳- روش کره‌های اتمی، مانند اوربیتال موفین - تین خطی (LMTO)^{۴۹}. این روش تلفیقی از دو روش اول و دوم است که در آن با در نظر گرفتن کره‌های اتمی فرضی (کره موفین-تین) و انتخاب اوربیتال اتمی به عنوان پایه درون کره‌ها و امواج تخت در خارج کره‌ها به حل مسأله می‌پردازند.

از آنجا که کد محاسباتی استفاده شده در این پایان نامه SIESTA می‌باشد و توابع مورد استفاده در این کد بر مبنای ترکیب خطی اوربیتال‌های اتمی^{۵۰} جایگزیده به عنوان مجموعه‌ی پایه جهت بسط، استفاده می‌شود، لذا توصیف مختصری از SIESTA ارائه می‌شود.

⁴⁸ QUANTUM ESPRESSO

⁴⁹ Linearized Muffin-Tin Orbitals

⁵⁰ Atomic orbitals

SIESTA یک روش محاسباتی و یک کد کامپیوتری است که مسائل مربوط به نظریه تابعی چگالی را با استفاده از بسط تابع موج کوهن-شم بر مبنای ترکیب خطی از اوربیتال‌های جایگزیده‌ی اتمی (LCAO) به‌عنوان پایه، و تقریب شبه پتانسیل برای توصیف الکترون‌های مغزی^{۵۱} و هسته حل می‌کند [۴۲-۴۵]، مسائلی که معمولاً به ویژگی‌های حالت پایه‌ی هر سیستم مرتبط است. این کد همانند سایر کدهای DFT مانند ABINIT، CRYSTA، WIEN2K و... با چگالی الکترون سروکار دارد.

۳-۲-۸-۱ مجموعه پایه جایگزیده اوربیتال اتمی

برای حل دقیق معادله شرودینگر سیستم‌های غیربرهم‌کنشی (کوهن-شم) اساسی‌ترین گام انتخاب پایه مناسب جهت بسط تابع موج می‌باشد. هرچه توابع پایه با رفتار واقعی الکترون‌ها سازگاری بیشتری داشته باشند نتایج محاسبات دقیق‌تر خواهد بود. در کد SIESTA، برای حل معادله‌ی تک-ذره‌ای کوهن-شم، از روش ترکیب خطی اوربیتال‌های اتمی عددی جایگزیده به‌عنوان مجموعه پایه به منظور بسط، استفاده می‌شود. این اوربیتال‌های اتمی به صورت ترکیبی از یک تابع شعاعی و یک هماهنگ‌کروی نوشته می‌شوند:

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

در رابطه اخیر $Y_{l,m}$ یک هماهنگ‌کروی حقیقی برای تکانه زاویه‌ای اوربیتالی l و عدد کوانتومی مغناطیسی m و $R_{n,l}$ یک تابع شعاعی برای اوربیتال n می‌باشد. تابع شعاعی فراتر از یک شعاع خاص r_c صفر می‌شود یعنی $R_{n,l}(r_c) = 0$ ، به همین دلیل شرط محدود بودن بسط توابع

⁵¹ Core electrons

لحاظ می‌شود. تعداد پایه‌ها را می‌توان بر مبنای زتای (ξ) چند گانه بسط داد که می‌توان برای هر l و m ، تعداد اختیاری از توابع شعاعی بدون گره استفاده کرد که اوربیتال‌های زتای ξ مرتبه بالاتر گفته می‌شود [۴۲]. اوربیتال‌های زتا ξ ، مربوط به هماهنگ‌های کروی مشابه با توابع شعاعی متفاوت می‌باشند که زتای یگانه یا SZ، زتای دوگانه یا DZ و زتای سه گانه یا TZ به ترتیب برای توابع شعاعی ۱، ۲ و ۳ به کار می‌روند [۴۶]. در زیر به معرفی مجموعه اندازه پایه‌های متفاوت که در SIESTA موجود می‌باشد پرداخته می‌شود:

۱- اوربیتال‌های زتای یگانه ξ^2 (SZ):

اوربیتال‌های زتای یگانه (SZ)، آرایش الکترون‌های لایه‌ی ظرفیت را پوشش می‌دهد که شامل پوسته‌های باز و در بعضی مواقع پوسته‌های بسته با انرژی بالا مانند لایه d در عناصر واسطه می‌باشد. این توابع پایه توسط حل معادله‌ی شعاعی شرودینگر برای اتم، با پتانسیل محدود کننده ξ^3 بدست می‌آید. پتانسیل محدود کننده توسط پارامترهایی نظیر V_0 ، r_{inn} و r_c تعریف می‌شود. در اینجا V_0 میزان نرمی ξ^4 پتانسیل محدود کننده و r_{inn} شعاع داخلی است که پتانسیل محدود کننده نرم آغاز می‌شود. پارامتر r_c تعیین کننده‌ی شعاع محدودیت برای اوربیتال‌های عددی می‌باشد. شعاع محدود کننده r_c ، به عنوان موقعیت اولین گره‌ی تابع موج با انرژی $E_{nl} + \Delta E_{nl}$ در نظر گرفته شده است که E_{nl} ، انرژی مربوط به شبه ویژه حالت اتمی ξ^5 و ΔE_{nl} ، انرژی برانگیختگی اوربیتال شبه اتمی به دلیل محدودیت آن در یک بازه‌ی محدود می‌باشد.

۲- اوربیتال‌های زتای دوگانه ξ^6 (DZ):

اوربیتال‌های زتای دوگانه (DZ) به دلیل شکافت مجموعه پایه‌ی Gaussian ساخته می‌شود. اوربیتال

⁵² Single zeta

⁵³ Confinement potential

⁵⁴ Softness

⁵⁵ Pseudo-atomic eigenstate

⁵⁶ Double zeta

شکافت، توسط ساختن یک پایه‌ی اوربیتالی تحلیلی^{۵۷} که به آرامی در شعاع شکافت r_{split} ، اوربیتال زتای اولیه را منطبق کند، به دست می‌آید. شکل تابع استفاده شده برای اوربیتال شکافت:

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

ثابت های a_l و b_l با استفاده از پیوستگی توابع موج و مشتقات آن‌ها در r_l^{split} تعیین می‌شوند. تابع شعاعی دومین زتا ξ ، یعنی $R_l^{2\xi}(r)$ در $r \geq r_l^{split}$ دنباله‌ای مشابه اولین زتا ξ دارد. شعاع شکافت r_l^{split} ، توسط پارامتر نرم شکافت^{۵۸} تعیین می‌شود. این پارامتر، شعاع انطباق (r_m) یک اوربیتال تحلیلی که اوربیتال زتای اولی را به پایه‌ی زتای دوگانه می‌شکافت، پیدا می‌کند. شعاع انطباق r_m ، با مشخص شدن اینکه روند شکافت اوربیتال نسبت به روند اوربیتال زتای اولی باید دارای مقدار split-norm باشد، تعیین می‌شود. مقدار معتبر split-norm در بازه‌ی بین ۰ تا ۱ (به غیر از شامل شدن خود ۰ و ۱) قرار دارد. r_c ، شعاع محدود کننده‌ی اوربیتال زتای اولی و r_m ، شعاع محدود کننده‌ی اوربیتال زتای دومی می‌باشد. مقدار r_c ، توسط انرژی برانگیختگی و مقدار r_m توسط پارامتر (Split-Norm) کنترل و تعیین می‌شود.

۳-۲-۸-۲ شبه پتانسیل

وجود الکترون‌های مغزی^{۵۹} و پتانسیل کولنی قوی در اتم‌ها باعث ایجاد تغییراتی در توابع موج می‌شود که در نتیجه برای توصیف آنها به تعداد زیادی توابع پایه نیاز داریم لذا با استفاده از رهیافت شبه پتانسیل تعداد توابع پایه کاهش می‌یابد. برای کاهش تعداد حالت‌ها در محاسبات و همچنین

⁵⁷ Analytical orbital

⁵⁸ Split norm parameter

⁵⁹ Core electrons

افزایش سرعت حل معادلات کوهن-شم، می‌توان الکترون‌های یک اتم را به الکترون‌های مغزی و ظرفیت تقسیم نمود. الکترون‌های مغزی الکترون‌هایی هستند که پوسته‌های داخلی اتم و نزدیک به هسته را اشغال می‌کنند و الکترون‌های ظرفیت، الکترون‌هایی هستند که پوسته‌های خارجی اتم را اشغال می‌کنند و مسئول پیوندهای شیمیایی می‌باشند، در صورتی که الکترون‌های مغزی نقش مهمی در تعریف پیوندهای شیمیایی ندارند و خواص الکترونی آن‌ها به میزان جزئی از محیط شیمیایی اطراف تاثیر می‌پذیرد. به همین دلیل می‌توان تنها الکترون‌های ظرفیت را در نظر گرفت و در محاسبات از الکترون‌های مغزی صرف‌نظر کرد. تنها اثری که الکترون‌های مغزی دارند، استتار پتانسیل هسته می‌باشد، پس می‌توان پتانسیل ناشی از الکترون‌های مغزی و هسته را با شبه پتانسیل V_{pp} جایگزین کرد و از چگالی بار نزدیک هسته به دلیل عدم اثر آن در توصیف خواص الکترونی ساختارها صرف‌نظر کرد. در نتیجه شبه پتانسیل‌ها به گونه‌ای هستند که در آنها از وجود الکترون‌های مغزی صرف‌نظر می‌شود و همچنین از نواسانات سریع تابع موج الکترون‌های ظرفیت که به تعداد توابع پایه زیادی نیاز دارد، جلوگیری می‌کند. به اتمی که هسته والکترون‌های مغزی آن توسط شبه پتانسیل جایگزین شود، شبه اتم گفته می‌شود 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 [۳۵]. در انتخاب شبه-پتانسیل باید به این نکته توجه کرد که شبه پتانسیل‌های بکار رفته در اتم‌های یک ترکیب دارای تقریب یکسانی در جمله تبدلی همبستگی باشند و همچنین خواص فیزیکی محاسبه شده با استفاده از این شبه پتانسیل‌ها با خواص تجربی منطبق باشند. در کد محاسباتی SIESTA معمولاً از شبه

پتانسیل‌های ترولیر- مارتین^{۶۰} [۴۷-۴۸] استفاده می‌شود. شبه پتانسیل‌های دقیق و هموار از ویژگی‌های زیر تبعیت می‌کنند:

۱- تابع موج و شبه تابع موج و نیز پتانسیل و شبه پتانسیل در خارج ناحیه مغزی $r \geq R_c$ باید بر هم منطبق باشند.

۲- مقدار بار درون ناحیه مغزی $r < R_c$ ، که با تابع موج و شبه تابع موج محاسبه می‌شود یکسان باشد یعنی شرط پایستگی بار برقرار باشد:

$$\int_0^{R_c} r^2 |\psi_1^{ae}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = \int_0^{R_c} r^2 |\psi_1^{ps}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \quad (۲۴-۳)$$

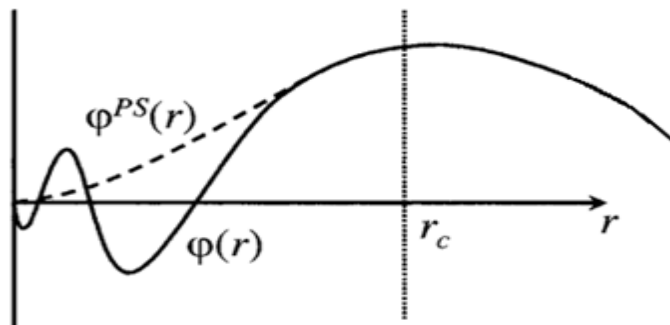
۳- پراش امواج در اثر وجود ناحیه مغزی برای پتانسیل و شبه پتانسیل یکسان باشد. لذا باید مشتق لگاریتمی توابع موج تمام الکترونی و شبه تابع موج در $r \geq R_c$ یکی باشند تا تغییر فاز ناشی از پتانسیل حقیقی و شبه پتانسیل یکسان باشد، یعنی شبه پتانسیل خواص مربوط به پراکندگی را درست پیش بینی نماید:

$$\frac{d}{dr} \ln \psi_1^{ps}(\mathbf{r})|_{r=R_c} = \frac{d}{dr} \ln \psi_1^{ae}(\mathbf{r})|_{r=R_c} \quad (۲۵-۳)$$

۴- ویژه مقادیر انرژی توابع موج الکترونی در تطابق با توابع موج شبه اتمی باشند. در نهایت در بررسی ویژگی یک شبه پتانسیل مناسب باید به این دو نکته توجه کنیم که شبه پتانسیل (۱) کم عمق (هموار) باشد تا حجم محاسبات کاهش یابد. (۲) انتقال پذیر باشد یعنی در محیط‌های گوناگون کاربرد داشته باشد. از عوامل موثری که در انتقال پذیری یک شبه پتانسیل موثر می‌باشد، انتخاب شعاع مغزی R_c مناسب است، که معمولاً در حوالی بیرونی‌ترین بیشینه تابع موج اصلی انتخاب می‌شود [۲۹]. هرچه R_c بزرگتر باشد به دلیل استفاده از شبه پتانسیل در فضای بیشتر، حجم محاسبات کمتر و لیکن دقت آن نیز کمتر خواهد شد. اما هرچه R_c کوچکتر انتخاب شود شبه پتانسیل

⁶⁰ Troullier- Martins

دقیق تر و احتمال انتقال پذیری بیشتر خواهد بود. در شکل (۱-۳) نمایشی از نحوه انتخاب شعاع مغزی مناسب نشان داده شده است، که مطابق با آن شعاع مغزی در حوالی بیرونی‌ترین بیشینه تابع موج اصلی انتخاب شده است.



شکل (۱-۳): نمایشی از شبه تابع موج $\varphi^{PS}(r)$ و تابع موج $\varphi(r)$ [۴۹].

یکی از روشهای آزمون میزان انتقال پذیری شبه پتانسیل این است که نتایج حاصل از آن را با نتایج حاصل از پتانسیل واقعی اتم با هم مقایسه کنیم. روش دیگر این است که میزان انطباق پذیری مشتق لگاریتمی تابع موج و شبه تابع موج را در محدوده ویژه مقادیر انرژی الکترون‌ها با هم مقایسه کنیم. این میزان معیاری از مرغوبیت شبه پتانسیل می‌باشد [۵۰].

۳-۲-۳-۸-۳ انتگرال‌گیری در منطقه بریلوئن^{۶۱}

برای حل معادله کوهن - شم، شرایط مرزی^{۶۲} سیستم مورد بررسی باید تعیین گردد. کد محاسباتی SIESTA در هنگام شبیه سازی یک ابرسلول یا بلور، سلول واحد آن را در سه بعد و با استفاده از شرایط مرزی دوره‌ای تکرار می‌دهد. برای توصیف سیستم‌هایی که دارای محدودیت می‌باشند، همچون سطوح و ساختارهای یک بعدی مثل نانولوله‌ها و نانوسیم‌ها، 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. از آنجا که ساختارها دوره‌ای

⁶¹ Brillouin zone momentum

⁶² Boundary conditions

است، می‌توان توابع موج کوهن-شم تک ذره ای را طبق قضیه بلاخ [۵۱] به صورت حاصل ضرب بخش موجی در یک بخش دوره‌ای سلول است به صورت معادله زیر نوشت:

$$\Psi_{\mathbf{k}}^n(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}^n(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (26-3)$$

که \mathbf{k} بردار موج در منطقه اول بریلوئن (BZ) و n شاخص گسسته نواری 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:

$$f(\mathbf{r}) = \frac{V_{\text{cell}}}{(2\pi)^3} \int F(\mathbf{K})d\mathbf{K} = \sum_j w_j F(\mathbf{k}_j) \quad (27-3)$$

که $F(\mathbf{K})$ تبدیل فوریه $f(\mathbf{r})$ و V_{cell} حجم سلول بسیط^{۶۳} در فضای حقیقی (ساختار ویگنر-سایتز)^{۶۴} و w_j شاخص وزنی می‌باشند. در کد SIESTA از روش منخارست-پک^{۶۵} برای نمونه‌گیری در فضای بریلوئن استفاده می‌شود و انتگرال با جمع روی تعداد نقاط \mathbf{K} با شاخص وزنی w_j تقریب زده می‌شود هر چه ابرسلول در فضای حقیقی بزرگتر باشد، فضای معکوس (منطقه بریلوئن) طبق رابطه عکسی که با هم دارند کوچکتر می‌شود و لذا به تعداد نقاط کمتری نیاز داریم.

⁶³ Primitive cell

⁶⁴ Wigner-Seitz

⁶⁵ Monkhorst-Pack

فصل چهارم

نتایج:

بررسی پایداری و خواص الکترونی نانولوله‌های

دوجداره

نیتريد بور يك تركيب شناخته شده گروه III-V با خواص شيميائي، نوري، الكتريكي، گرمائي و مكانيكي شگفت انگيز است. سيستم نيتريد بور از لحاظ ساختاري شبیه سيستم کربني خالص است. نانولوله‌های نيتريد بور توجهات ویژه‌ای را، نسبت به نانولوله‌های کربني (CNTs) در کاربردهای نانوالکترونیک و اپتوالکترونیک به خود جلب کرده اند [۱]. تحقیقات نشان داده است که نانولوله‌های کربني بسته به قطر لوله و کایرالیته می توانند بعنوان رسانا یا نیمه رسانا عمل کنند [۱۰] در مقایسه با نانولوله‌های کربني، تمامی نانولوله‌های نيتريد بور نارسانا می باشند. به دليل خواص نانولوله‌های نيتريدبور، مانند؛ خواص مكانيكي ویژه، پایداری شيميائي، پایداری گرمائي، خواص الكتريكي و مهمتر از همه زیست سازگاری بالا، به تازگی مجامع علمی توجه بیشتری به این نانولوله ها نسبت به نانولوله های کربني نشان می دهند. در تحقیقات زیادی ثابت شده است که این نوع نانولوله ها دارای زیست سازگاری بالا و توانایی بر هم کنش با مولکو لهای آلی از جمله پروتئين ها و DNA است. علاوه بر این مشخص شده که نانولوله‌های نيتريدبور برای سلول سمی نبوده و آسیبی به DNA وارد نمی کند. این ویژگی‌ها آنها را به به نانوحامل‌هایی مناسب برای کاربردهای پزشکی و جایگزینی برای نانولوله‌های کربني تبدیل کرده است. باتوجه به مطالبی که بیان گردید، ما در این فصل قصد داریم خواص الکترونی و پایداری نانولوله‌های دوجداره خالص (دسته صندلی و زیگزاگ) BN را بررسی کنیم. محاسبات ما در چارچوب نظریه ی تابع چگالی، با کد SIESTA [۴۲] که بر پایه ی بسط تابع موج بر حسب تركيب خطی اوربیتال های اتمی و تقریب محاسباتی شبه پتانسیل استوار است، انجام گرفته است. برای تابع همبستگی - تبادلی از تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) [۳۵] پر دو-برک- انزروهوف (PBE) [۴۱،۴۰] استفاده کرده ایم.

۲-۴ بهینه سازی پارامترها

در محاسبات DFT تغییرات انرژی کل نسبت به دو پارامتر انرژی قطع و بردار شبکه بندی (تعداد نقاط در فضای وارون) بررسی می شود که افزایش انرژی قطع و تعداد نقاط مورد استفاده، افزایش زمان اجرا و حافظه مورد نیاز را در پی خواهد داشت، به همین دلیل به منظور کاهش در زمان محاسبات، افزایش دقت و سرعت همگرایی با بهینه سازی این پارامترها کمترین مقدار را برای داشتن یک نتیجه درست همراه با سرعت بالای محاسبات در نظر می گیریم و به دلیل محدودیت زمانی تمام محاسبات مراحل بعد را با همین مقدار انرژی قطع و تعداد نقاط ادامه می دهیم که قبل از بررسی کارها و نتایج حاصل شده، لازم است که به معرفی این پارامترها بپردازیم.

۱-۲-۴ انرژی قطع

در برخی از کدهای محاسباتی نظیر Quantum ESPRESSO به منظور کاهش دادن بسط جملات امواج تخت، توابع موج بر حسب امواج پایه تخت بسط داده می شوند. می توان دسته ای از جملات بسط امواج تخت را به ازای بردار موجهایی که انرژی آنها از یک مقدار که اصطلاحاً انرژی قطع نام دارد بیشتر شود را صفر در نظر گرفت، که با این کار تعداد توابع پایه تخت در بسط امواج تخت کم می شود و حجم محاسبات کاهش می یابد. برای محاسبه ی بسیاری از کمیت های فیزیکی مانند چگالی بار، پتانسیل و انرژی در ساختارهای متناوب، همچنین تبدیل فوریه ی کمیت های فیزیکی از فضای حقیقی به وارون و بلعکس نیازمند به محاسبه ی برخی انتگرال گیری ها در این فضاها می باشیم که به منظور محاسبه ی این انتگرال ها، ما این فضاها را شبکه بندی می کنیم. در فضای حقیقی اگر فاصله ی بین این نقاط در فضای شبکه بندی شده را با Δx نمایش دهیم، رابطه آن با انرژی قطع به صورت زیر است:

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

در رابطه بالا E_{cut} انرژی قطع و k_c بردار موج تخت قطع می‌باشد. مقدار انرژی قطع با فاصله نقاط در فضای حقیقی رابطه عکس و با تعداد نقاط رابطه مستقیم دارد یعنی هرچه مقدار انرژی قطع بیشتر شود، در شبکه‌ی حقیقی فاصله‌ی نقاط کمتر، و تعداد آن‌ها بیشتر می‌شود. در نتیجه با بالا بودن انرژی قطع تعداد بیشتری از نقاط در انتگرال‌گیری مشارکت می‌کنند و این باعث افزایش دقت انتگرال‌گیری در شبکه‌ی حقیقی می‌شود.

۴-۲-۲ تعیین بردار شبکه بندی و تعداد نقاط K در فضای وارون

تعیین بردار شبکه بندی و تعداد نقاط K در فضای وارون، به منظور کاهش خطا و افزایش سرعت محاسبات انجام می‌پذیرد. روشی که در کد SIESTA بدین منظور از آن بهره می‌بریم روش منخارست پک [۵۲]^{۶۶} می‌باشد که بر مبنای این روش، شبکه‌بندی در راستاهای آزادی و دوره‌ای ساختار انجام می‌پذیرد که در حالت کلی به صورت $N \times M \times K$ می‌باشد. از آنجا که ساختارهای مورد بررسی نانو لوله‌های تک بعدی می‌باشند، شرایط مرزی اعمال شده به گونه‌ای است که فقط در راستای محور لوله‌ها رفتار دوره‌ای در نظر گرفته می‌شود و مش‌بندی در راستای C به صورت $1 \times 1 \times N$ انتخاب می‌شود و در دو راستای دیگر به جهت جلوگیری از برهم کنش‌ها به اندازه کافی خلاء منظور شده است.

۴-۲-۳ بهینه سازی و تعیین پارامترهای ورودی نانولوله‌های تک جداره و دو جداره BN خالص

۴-۳-۲-۱ بهینه‌سازی انرژی قطع

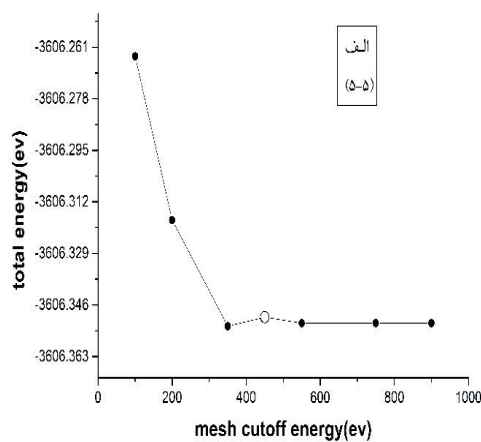
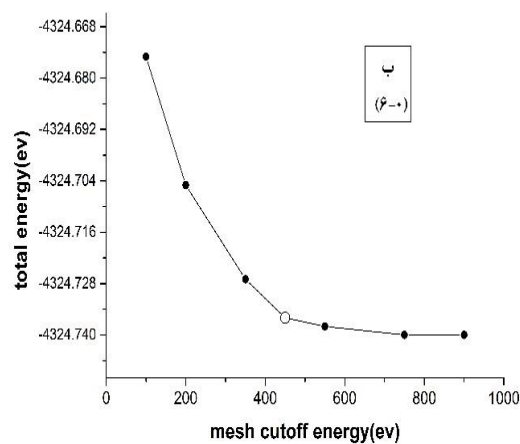
بدلیل تعداد زیاد ساختارها، بررسی مقدار بهینه شده‌ی پارامتر انرژی قطع به ازای هر ساختار امکان پذیر نبود لذا با بررسی دو گروه از نانولوله‌های دوجداره دسته صندلی $(m,m)@ (n,n)$ و زیگزاک

⁶⁶ Monkhorst-Pack

$(m,0)@(n,0)$ ، پارامتر انرژی قطع مناسب را به ازای یک نانولوله‌ی تک‌جداره دسته‌بندی خالص $(5,5)$ و دوجداره $(9,9)@(5,5)$ و نیز یک نانولوله زیگزاگ خالص تک‌جداره $(6,0)$ و دوجداره زیگزاگ $(12,0)@(6,0)$ تعیین نموده و برای محاسبات دیگر ساختارها از آن استفاده شده است. برای بدست آوردن مقدار بهینه و مناسب این پارامتر، تمام پارامترها به غیر از انرژی قطع، در فایل ورودی دقیق و بالا انتخاب شد تا اطمینان حاصل شود که آن پارامترها خود باعث بروز خطا نگردند، سپس انرژی قطع را در هر مرحله تغییر داده، تا انرژی کل ساختار به ازای انرژی‌های قطع متفاوت همگرا شود نتایج به دست آمده برای نانولوله‌های تک‌جداره خالص در جدول و شکل ۴ - ۱ و برای نانولوله‌های دو جداره در جدول و شکل ۴ - ۲ گزارش شده است.

جدول ۴ - ۱: انرژی کل بر حسب انرژی قطع برای نانولوله خالص تک‌جداره دسته‌بندی $(5,5)$ و زیگزاگ $(6,0)$

انرژی قطع (Ry)	۱۰۰	۲۰۰	۳۵۰	۴۵۰	۵۵۰	۷۵۰
انرژی کل (eV) $(5,5)$	-۳۶۰۶/۲۶۴	-۳۶۰۶/۳۱۸	-۳۶۰۶/۳۵۳	-۳۶۰۶/۳۵۰	-۳۶۰۶/۳۵۲	-۳۶۰۶/۳۵۲
انرژی کل (eV) $(6,0)$	-۴۳۲۴/۶۷۵	-۴۳۲۴/۷۰۵	-۴۳۲۴/۷۲۷	-۴۳۲۴/۷۳۶	-۴۳۲۴/۷۳۸	-۴۳۲۴/۷۴۰

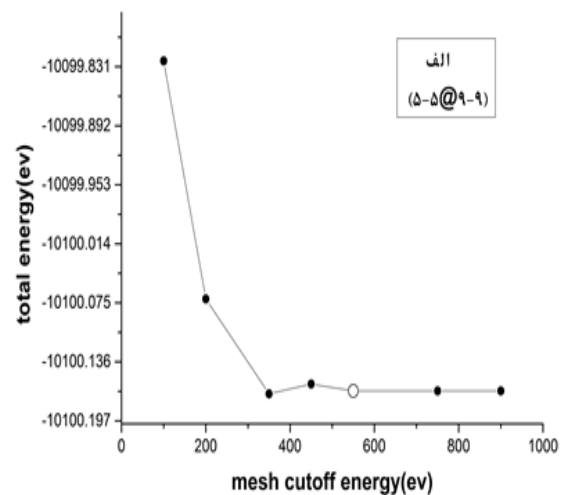
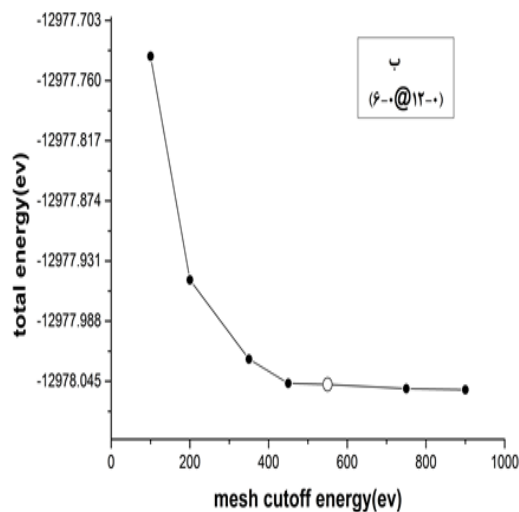


شکل ۴ - ۱: نمودار انرژی قطع بر حسب انرژی کل الف: نانولوله دسته‌بندی $(5,5)$ ب: نانولوله زیگزاگ $(6,0)$

با توجه به جدول و نمودار (۴-۱) تغییرات انرژی کل بر حسب انرژی قطع به ازای هر دو نانولوله‌ی تک جداره دسته‌ی صندلی و زیگزاگ BN از مقدار ۴۵۰ Ry به بعد روند تقریباً یکنواختی داشته و تغییرات زیادی برای انرژی قطع اتفاق نمی‌افتد، لذا به منظور دقت بیشتر در محاسبات مقدار ۵۵۰ Ry به عنوان پارامتر بهینه برای انرژی قطع نانولوله‌های تک جداره BN در تمام روند محاسبات انتخاب گردید.

جدول ۴-۲: انرژی کل بر حسب انرژی قطع برای نانولوله خالص دوجداره دسته‌ی صندلی (۹.۹)@ (۵.۵) و زیگزاگ (۱۲.۰)@ (۶.۰)

انرژی قطع (Ry)	۱۰۰	۲۰۰	۳۵۰	۴۵۰	۵۵۰	۸۲۵/۱۰۰۹۹
انرژی کل eV (۹.۹)@ (۵.۵)	-۱۰۰۹۹/۸۲۵	-۱۰۱۰۰/۰۷۱	-۱۰۱۰۰/۱۶۹	-۱۰۱۰۰/۱۵۹	-۱۰۱۰۰/۱۶۶	-۱۰۱۰۰/۱۶۶
انرژی کل eV (۱۲.۰)@ (۶.۰)	-۱۲۹۷۷/۷۳۷	-۱۲۹۷۷/۹۴۹	-۱۲۹۷۸/۰۲۴	-۱۲۹۷۸/۰۴۷	-۱۲۹۷۸/۰۴۸	-۱۲۹۷۸/۰۵۲



شکل ۴-۲: نمودار انرژی قطع بر حسب انرژی کل الف: نانولوله دوجداره دسته‌ی صندلی (۹.۹)@ (۵.۵) ب: نانولوله دوجداره زیگزاگ (۱۲.۰)@ (۶.۰)

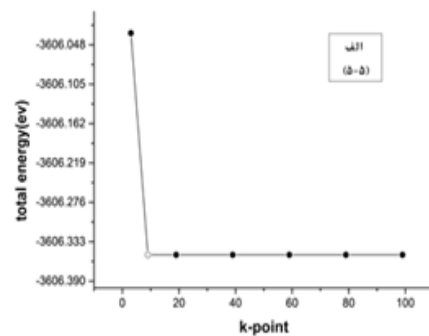
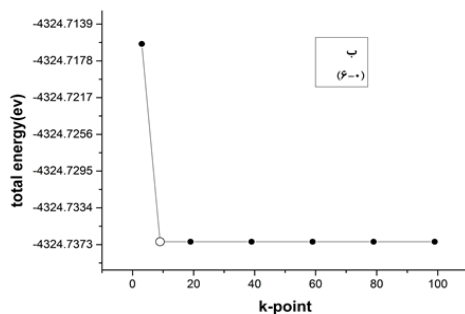
با توجه به جدول ۴-۲ و روند تغییرات نمودار در شکل ۴-۲، تغییرات انرژی کل بر حسب انرژی قطع به‌ازای هر دو نانولوله‌ی دوجداره دسته‌سندلی و زیگزاگ BN از مقدار $55 \cdot Ry$ به بعد روند تقریباً یکنواختی داشته و تغییرات زیاد انرژی اتفاق نمی‌افتد، لذا این مقدار به عنوان پارامتر بهینه برای انرژی قطع نانولوله‌های دو جداره BN در تمام روند محاسبات انتخاب گردید.

۴-۲-۲-۲ بهینه‌سازی بردار شبکه بندی و تعداد نقاط K در فضای وارون

گام بعدی پس از بهینه‌سازی انرژی قطع بهینه کردن تعداد نقاط و بردار مش بندی در فضای وارون K می‌باشد. در این مرحله همانند روش بهینه‌سازی انرژی قطع، ابتدا مقدار تمامی پارامترها از جمله پارامتر انرژی قطع بهینه شده را در فایل ورودی وارد نموده و با تغییر تعداد نقاط k در هر مرحله و ثبت انرژی کل به ازای k های متفاوت، مقدار بهینه این پارامتر را بدست می‌آوریم.

جدول ۴-۳: انرژی کل بر حسب تعداد نقاط k برای نانولوله خالص تک جداره دسته‌سندلی (۵،۵) و زیگزاگ (۰،۶)

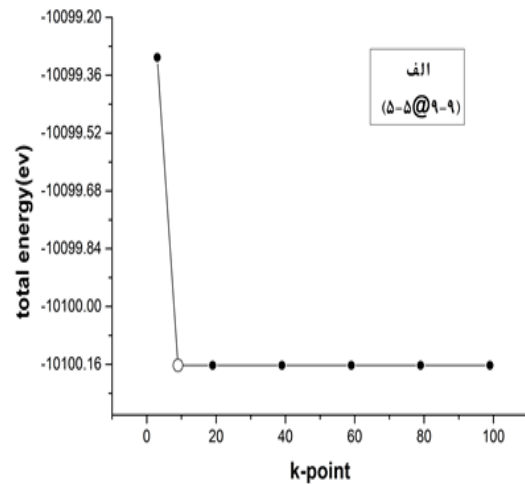
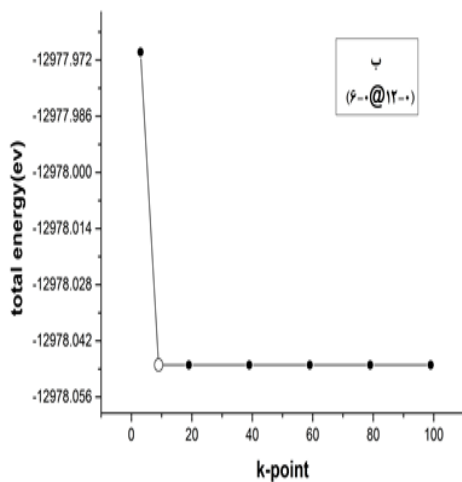
تعداد نقاط K	۳	۹	۱۹	۳۹	۵۹	۷۹	۹۹
انرژی کل eV (۵،۵)	-۳۶۰۶/۰۳۱	-۳۶۰۶/۳۵۲	-۳۶۰۶/۳۵۲	-۳۶۰۶/۳۵۲	-۳۶۰۶/۳۵۲	-۳۶۰۶/۳۵۲	-۳۶۰۶/۳۵۲
انرژی کل eV (۰،۶)	-۴۳۲۴/۷۱۶	-۴۳۲۴/۷۳۷	-۴۳۲۴/۷۳۷	-۴۳۲۴/۷۳۷	-۴۳۲۴/۷۳۷	-۴۳۲۴/۷۳۷	-۴۳۲۴/۷۳۷



شکل ۴-۳: نمودار انرژی کل بر حسب تعداد نقاط k الف: نانولوله تک‌جداره دسته‌سندلی (۵،۵) ب: نانولوله تک‌جداره (۰،۶)

جدول ۴-۴: انرژی کل بر حسب تعداد نقاط k برای نانو لوله خالص دوجداره دسته صندلی $(۹,۹)@ (۵,۵)$ و زیگزاگ $(۱۲,۰)@ (۶,۰)$

تعداد نقاط K	۳	۹	۱۹	۳۹	۵۹	۷۹	۹۹
انرژی کل (eV) $(۹,۹)@ (۵,۵)$	-۱۰۰۹۹/۳۱۱	-۱۰۱۰۰/۱۶۳	-۱۰۱۰۰/۱۶۳	-۱۰۱۰۰/۱۶۳	-۱۰۱۰۰/۱۶۳	-۱۰۱۰۰/۱۶۳	-۱۰۱۰۰/۱۶۳
انرژی کل (eV) $(۱۲,۰)@ (۶,۰)$	-۱۲۹۷۷/۹۷۰	-۱۲۹۷۸/۰۴۸	-۱۲۹۷۸/۰۴۸	-۱۲۹۷۸/۰۴۸	-۱۲۹۷۸/۰۴۸	-۱۲۹۷۸/۰۴۸	-۱۲۹۷۸/۰۴۸



شکل ۴-۴: نمودار انرژی کل بر حسب تعداد نقاط k الف: نانولوله دوجداره دسته صندلی $(۹,۹)@ (۵,۵)$ ب: نانولوله دوجداره زیگزاگ $(۱۲,۰)@ (۶,۰)$

با توجه به جدول و نمودار شکل ۴-۳، تغییرات انرژی کل بر حسب تعداد نقاط K برای نانولوله تک جداره‌ی خالص دسته صندلی $(۵,۵)$ و زیگزاگ $(۶,۰)$ از حدود ۹ به بعد یکنواخت و بدون تغییر است و همچنین با توجه به جدول و نمودار شکل ۴-۴، تغییرات انرژی کل بر حسب k برای نانولوله دوجداره دسته صندلی $(۹,۹)@ (۵,۵)$ و نانو لوله دوجداره زیگزاگ $(۱۲,۰)@ (۶,۰)$ از حدود ۹ به بعد یکنواخت و بدون تغییر است. لذا برای انجام محاسبات دقیق و حداقل خطای محاسبات مقدار ۳۹ به عنوان مقدار بهینه تعداد نقاط k برای هر دو نانولوله تک جداره و دوجداره در نظر گرفته می شود و به دلیل محدودیت زمانی و کثرت ساختارها، این مقادیر بهینه شده برای سایر ساختارها در محاسبات استفاده شده است.

۴-۲-۳-۳ مجموعه پایه ها

با انتخاب یک پایه مناسب به ازای اوربیتال‌های اتم‌های تشکیل دهنده ساختار می‌توان تا حد زیادی در زمان انجام محاسبات صرفه‌جویی کرد و نتایج را با دقت بیشتری محاسبه کرد. اوربیتال‌های اتم را می‌توان به صورت حاصل ضرب یک تابع شعاعی در هماهنگ‌های کروی در نظر گرفت. کد محاسباتی SIESTA توابع موج تک‌ذره‌ای کوهن-شم را بر حسب ترکیب خطی از پایه‌های اوربیتال‌های اتمی بسط می‌دهد که این پایه‌ها توسط تعدادی از پایه‌های چندگانه زتا بسط داده می‌شوند. پایه‌های زتا به سه بخش زتای یگانه، دوگانه و سه‌گانه برای یک، دو و سه تابع شعاعی متفاوت با هماهنگ‌های کروی مشترک تقسیم می‌شوند [۴۶] که در انجام محاسبات از حالت زتای دوگانه قطبیده (DZP) ^{۶۷} که در آن هم زمان انجام محاسبات کم و هم نتایج با دقت بیشتری بدست می‌آید، استفاده شده است.

۴-۲-۴ بهینه سازی پارامترهای ساختاری شبکه

قبل از پرداختن به خواص الکترونی ساختارها، باید ساختار و موقعیت اتم‌ها را بهینه کرد. در این قسمت توسط رهیافت دینامیک مولکولی (MD) که در آن به مطالعه نیروی بین اتم و دینامیک یونی پرداخته می‌شود و به روش شیب همیوگ (CG) ^{۶۸}، موقعیت و محل قرارگیری اتم‌ها دائماً تغییر می‌کنند. با استفاده از روش هلمن-فاینمن نیروی بین اتم‌ها تا زمانی که انرژی کل ساختار به ازای مکان قرارگیری اتم‌ها به کمترین مقدار خود برسد، تغییر می‌کند. دقت نیروی بین اتمی و بیشینه‌ی تغییرات آن، به عنوان پارامتر ورودی تعریف می‌شود. در جدول (۴-۵) پارامترهای ورودی در نظر گرفته شده برای محاسبات نانولوله‌های خالص دوجداره (دسته‌صندلی و زیگزاگ) آورده شده است.

⁶⁷ Double zeta polarize

⁶⁸ Conjugate Gradients

جدول ۴-۵: پارامترهای ورودی محاسبات ساختاری و الکترونی برای نانولوله‌های دوجداره BN

$2s^2 2p^3$	آرایش لایه ظرفیت اتم N	$2s^2$	آرایش لایه ظرفیت اتم B $2p^1$
۵۵۰RY	انرژی قطع	شیب همیوگ (CG)	روش دینامیک مولکولی (MD)
$\leq 0.004 \text{ eV/\AA}$	همگرایی نیرو	شبه پتانسیل	تقریب کد
(DZP)	مجموعه پایه ها	GGA (PBE)	تابعی همبستگی - تبادل

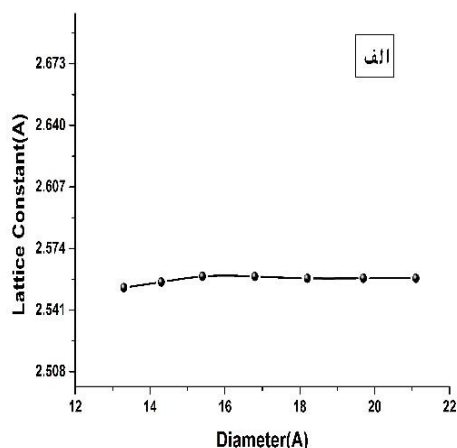
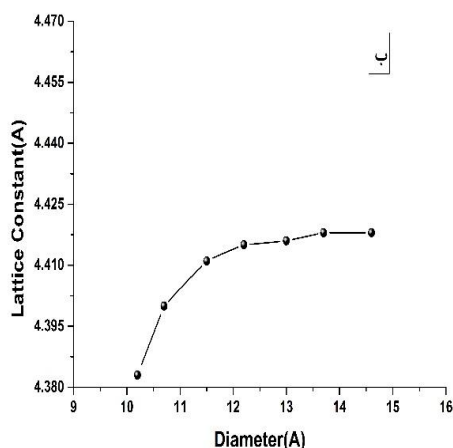
۴-۲-۱-۴ ثابت شبکه

سیستم مورد بررسی ما نانولوله های زیگزاگ و دسته صندلی BN دارای ساختار یک بعدی می باشند، لذا برای تمام نانولوله‌های بررسی شده، در دو راستای a و b حدود ۱۰ آنگستروم خلاء داده شده و راستای محوری نانولوله c راستای دوره ای در نظر گرفته شد. از آنجا که در دو راستا خلاء در نظر گرفته شد، تنها پارامتر شبکه که قابل بررسی می‌باشد، پارامتر محوری شبکه c می‌باشد. در نهایت برای واهلش ساختارها از روش شیب همیوگ تا جایی که نیروهای بین اتمی هلمن-فاینمن کمتر از 0.004 eV/\AA شوند، بهره برده شده است. مجموعه نانولوله‌های مورد بررسی بر مبنای پارامترهای جدول ۴-۵، شامل ۷ نانولوله‌ی دوجداره آرمچیر BN $(n,n)@(6,6)$ با $n=9-15$ و نیز ۷ نانولوله‌ی دوجداره زیگزاگ $(n,0)@(6,0)$ با $n=12-18$ می باشد. 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 با افزایش قطر نانولوله‌ها پارامتر شبکه c به مقداری ثابت نزدیک شده و تغییرات آن بسیار کم می شود به صورتی که از یک قطر مشخص به بعد تقریباً ثابت می‌شود. با توجه به بزرگتر بودن قطر نانولوله های دسته صندلی نسبت به زیگزاگ، تغییرات پارامتر شبکه تقریباً ثابت و حدود $2/55$ آنگستروم می‌باشد. اما برای نوع زیگزاگ تغییرات بیشتر، و بعد از قطر معینی، ثابت و به حدود $4/41$ آنگستروم همگرا می

شود. با توجه به جدول ۴-۶ مشاهده می‌شود که در هر دو نانولوله‌ی دسته‌ی صندلی 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، به طوری که برای دسته‌ی صندلی می‌توان میانگین قطر لوله داخلی را $8/3$ آنگسترم و برای نانولوله‌های زیگزاگ تقریباً 5 آنگسترم در نظر گرفت اما قطر لوله‌های خارجی با افزایش تعداد اتم‌ها در هر دو نوع زیگزاگ و دسته‌ی صندلی، روند افزایشی دارند به طوری که اختلاف کوچک‌ترین و بزرگ‌ترین قطر لوله‌های خارجی برای نانولوله‌های دسته‌ی صندلی حدود 8 \AA و برای نانولوله‌های زیگزاگ حدود 4 \AA می‌باشد که نشان می‌دهد در نانولوله‌های زیگزاگ تغییرات قطر لوله‌های خارجی کمتر از نانولوله‌های دسته‌ی صندلی می‌باشد.

جدول ۴-۶: پارامتر ثابت شبکه در راستای محوری C (طول نانولوله)، میانگین قطر لوله داخلی و خارجی، تعداد اتمهای نانولوله‌های خالص دوجداره دسته‌ی صندلی و زیگزاگ

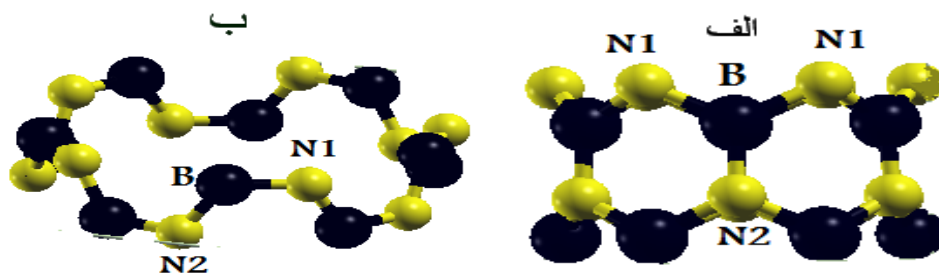
پارامتر C (\AA)	میانگین قطر لوله ی خارجی (\AA)	میانگین قطر لوله داخلی (\AA)	تعداد اتم در سلول واحد	نانو لوله‌های دوجداره دسته صندلی
۲/۵۵۳	۱۳/۳۰۴	۸/۱۳۱	۶۰	(۹.۹) @ (۶.۶)
۲/۵۵۶	۱۴/۳۹۳	۸/۳۲۱	۶۴	(۱۰.۱۰) @ (۶.۶)
۲/۵۵۹	۱۵/۴۵۴	۸/۳۹۹	۶۸	(۱۱.۱۱) @ (۶.۶)
۲/۵۵۹	۱۶/۸۴۴	۸/۴۴۰	۷۲	(۱۲.۱۲) @ (۶.۶)
۲/۵۵۸	۱۸/۲۷۲	۸/۳۹۳	۷۶	(۱۳.۱۳) @ (۶.۶)
۲/۵۵۸	۱۹/۷۳۲	۸/۳۹۱	۸۰	(۱۴.۱۴) @ (۶.۶)
۲/۵۵۸	۲۱/۱۱۰	۸/۳۹۱	۸۴	(۱۵.۱۵) @ (۶.۶)
پارامتر C (\AA)	میانگین قطر لوله ی خارجی (\AA)	میانگین قطر لوله داخلی (\AA)	تعداد اتم در سلول واحد	نانو لوله‌های دوجداره زیگزاگ
۴/۳۸۳	۱۰/۲۳۴	۴/۸۷۵	۷۲	(۱۲.۰) @ (۶.۰)
۴/۴۰۰	۱۰/۷۳۹	۴/۹۵۶	۷۶	(۱۳.۰) @ (۶.۰)
۴/۴۱۱	۱۱/۵۱۰	۴/۹۹۷	۸۰	(۱۴.۰) @ (۶.۰)
۴/۴۱۵	۱۲/۳۰۱	۵/۰۰۸	۸۴	(۱۵.۰) @ (۶.۰)
۴/۴۱۶	۱۳/۰۴۶	۵/۰۱۸	۸۸	(۱۶.۰) @ (۶.۰)
۴/۴۱۸	۱۳/۷۹۹	۵/۰۱۵	۹۲	(۱۷.۰) @ (۶.۰)
۴/۴۱۸	۱۴/۶۸۹	۵/۰۰۸	۹۶	(۱۸.۰) @ (۶.۰)



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

۴-۲-۲-۴ طول پیوند

در این قسمت قصد داریم طول پیوند تعادلی بین B و N (B-N) را برای نانولوله‌های (دسته صندلی و زیگزاگ) BN ارائه دهیم. در شکل (۴-۶ الف) ساختار سلول واحد (۶،۰) از یک نانولوله زیگزاگ و (۴-۶ ب) ساختار سلول واحد (۵،۵) از یک نانولوله دسته صندلی، مشاهده می‌شود که مطابق با آن، در نوع زیگزاگ هر اتم بورن (B) با سه اتم نیتروژن (N) و در نوع دسته صندلی (دسته صندلی) هر اتم بورن (B) با دو اتم نیتروژن (N) در اطراف خود پیوند برقرار کرده است که نتایج بدست آمده نشان می‌دهد [۲۳، ۵۳]، در نمونه‌ی زیگزاگ، هر اتم بورن (B) با دو اتم نیتروژن (N) اطراف خود طول پیوند مشابه (N1) و با دیگری (N2) طول پیوند متفاوت برقرار می‌کند اما در نمونه دسته صندلی طول پیوند بین بورن و نیتروژن‌های همسایه‌اش متفاوت می‌باشد.



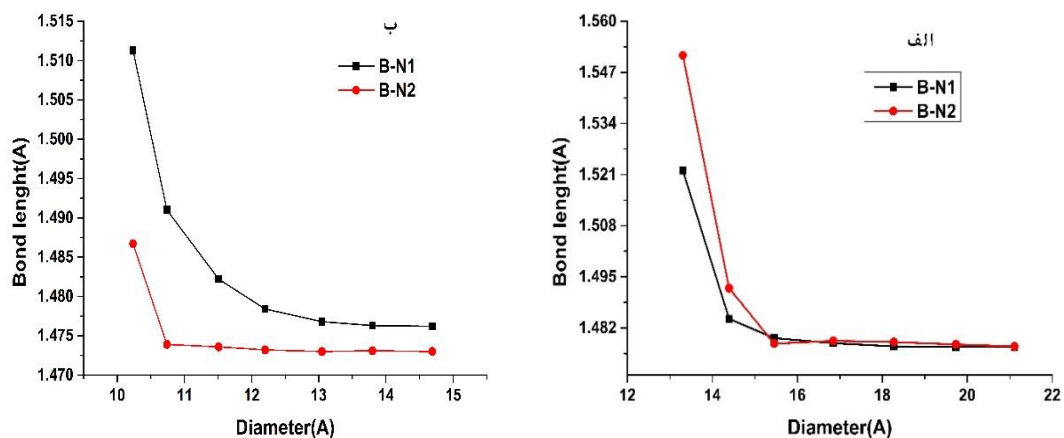
شکل ۴-۶: سلول واحد الف : نانو لوله زیگزاگ (۶،۰) ب) نانو لوله دسته صندلی (۵،۵)

در جدول ۴-۷ پارامتر طول پیوند تعادلی بین بورون و نیتروژن (B-N) برای لوله‌ی خارجی نانولوله‌های دو جداره BN (زیگزاگ و دسته صندلی) محاسبه و گزارش شده است. طول پیوند بین B و N در هر دو نوع دسته صندلی و زیگزاگ با افزایش قطر لوله‌ها روند کاهشی را نشان می‌دهد. که این روند کاهش در قطرهای بزرگ‌تر با شدت کمتری نسبت به قطرهای کوچکتر اتفاق می‌افتد.

جدول ۴-۷: طول پیوند بین B و N در نانولوله‌های خالص BN برحسب (Å)

نانو لوله خالص دو جداره دسته صندلی	طول پیوند (Å)		نانولوله خالص دو جداره زیگزاگ	طول پیوند (Å)	
	B-N ₂	B-N ₁		B-N ₂	B-N ₁
(۶،۶)@(۹،۹)	۱/۵۲۲۴	۱/۵۵۱۳	(۶،۰)@(۱۲،۰)	۱/۵۱۱۳	۱/۴۸۶۷
(۶،۶)@(۱۰،۱۰)	۱/۴۸۴۳	۱/۴۹۲۱	(۶،۰)@(۱۳،۰)	۱/۴۹۱۰	۱/۴۷۳۹
(۶،۶)@(۱۱،۱۱)	۱/۴۷۹۴	۱/۴۷۸۰	(۶،۰)@(۱۴،۰)	۱/۴۸۲۲	۱/۴۷۳۶
(۶،۶)@(۱۲،۱۲)	۱/۴۷۸۱	۱/۴۷۸۷	(۶،۰)@(۱۵،۰)	۱/۴۷۸۴	۱/۴۷۳۲
(۶،۶)@(۱۳،۱۳)	۱/۴۷۷۳	۱/۴۷۸۴	(۶،۰)@(۱۶،۰)	۱/۴۷۶۸	۱/۴۷۳۰
(۶،۶)@(۱۴،۱۴)	۱/۴۷۷۲	۱/۴۷۷۸	(۶،۰)@(۱۷،۰)	۱/۴۷۶۳	۱/۴۷۳۱
(۶،۶)@(۱۵،۱۵)	۱/۴۷۷۱	۱/۴۷۷۳	(۶،۰)@(۱۸،۰)	۱/۴۷۶۲	۱/۴۷۳۰

در شکل ۴-۷ نمودار تغییرات طول پیوند بین B و N در نانولوله‌ها به ازای تغییر قطر آنها رسم شده است که مطابق آن، با افزایش قطر نانولوله‌ها در هر دو نمونه دسته صندلی و زیگزاگ شاهد کاهش طول پیوند B-N می‌باشیم. در قطرهای کوچکتر روند کاهش با افزایش قطر، به خصوص برای نانولوله های زیگزاگ بیشتر، و در قطرهای بزرگتر، این روند کاهش بسیار کوچک اتفاق می‌افتد می‌توان طول پیوند تعادلی را برای هر دو نانولوله به طور میانگین حدود 1.47 \AA در نظر گرفت. که در تطابق خوبی با سایر مقالات می‌باشد [۲۳، ۵۳].



شکل ۴-۷: تغییرات طول پیوند B و N بر حسب افزایش قطر نانولوله‌های دوجداره خالص الف: دسته صندلی ب: زیگزاگ

۳-۴ بررسی پایداری نانولوله‌های دوجداره خالص BN

۱-۳-۴ پایداری نانولوله‌های دوجداره دسته صندلی BN

در این قسمت پایداری نانولوله‌های دوجداره خالص دسته صندلی BN بررسی شده است. پایداری در ساختار نانولوله‌های دوجداره، به دلیل تفاوت تعداد اتم‌های لوله داخلی با لوله خارجی و نیز تفاوت در الکترونگاتیوی اتم‌های B و N 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 نانولوله‌های دو جداره نیز متفاوت هستند، یکسان نمی‌باشد. برای آنکه یک نانولوله‌ی دوجداره پایدارترین ساختار باشد باید ضمن حفظ شکل لوله‌ای هم محور خود، دارای انرژی تشکیل (ΔE) کوچک و انرژی پیوندی (E_b) بزرگتر نسبت به سایر ساختارها باشد. انرژی تشکیل طبق رابطه (۲-۴) محاسبه می‌شود [۵۴،۵۵].

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

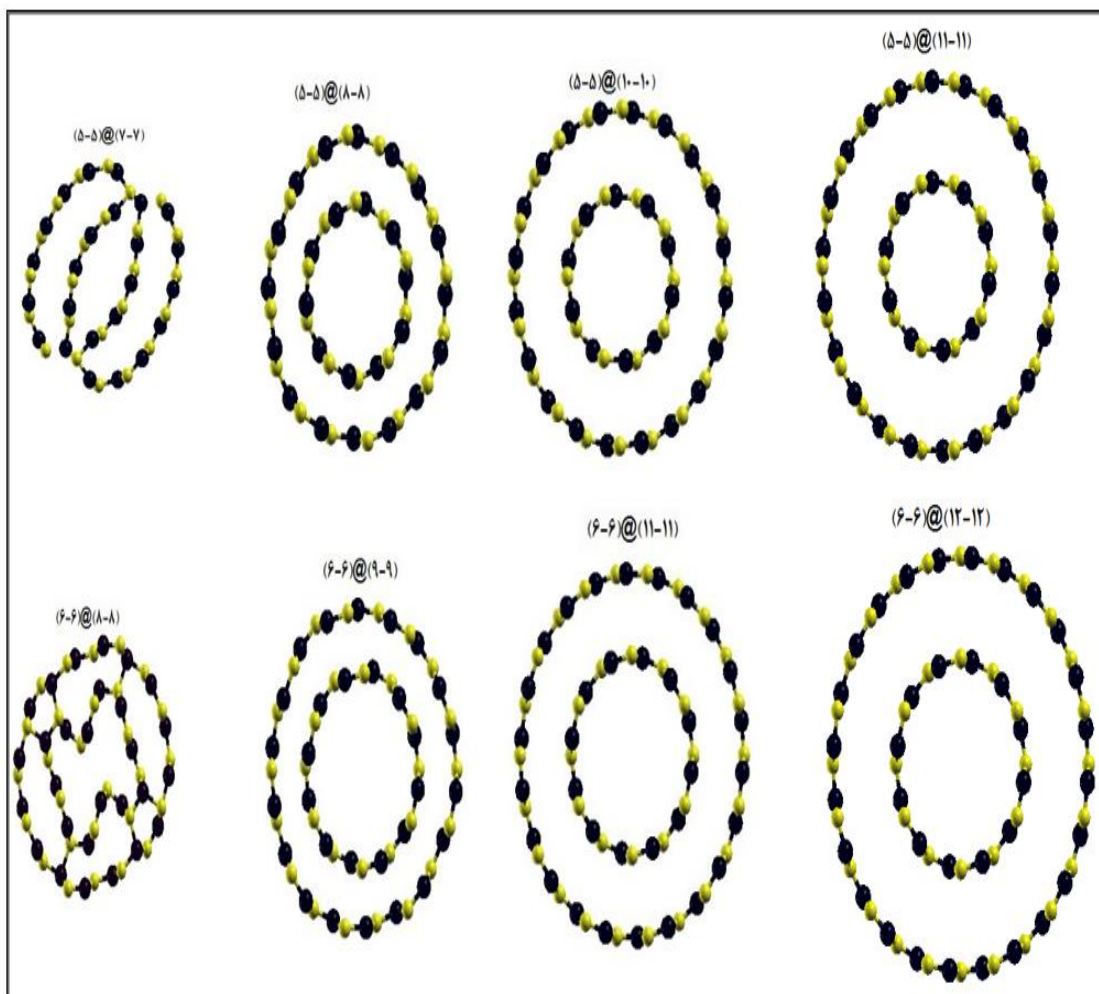
در رابطه بالا $E(n,n)$ ، انرژی کل لوله داخلی و $E(m,m)$ ، انرژی کل لوله خارجی و $E[(m,m) @ (n,n)]$ انرژی کل نانولوله دوجداره یعنی مزدوج لوله داخلی و خارجی می‌باشد. همچنین انرژی پیوندی ساختار به ازای هر اتم طبق رابطه (۳-۴) بدست می‌آید [۵۵].

$$E = [aE(B) + bE(N) - E(BN)] / (a+b) \quad (3-4)$$

که در آن a و b به ترتیب تعداد اتم‌های B و N ، $E(B)$ و $E(N)$ ، به ترتیب انرژی کل اتم B و انرژی کل اتم N و $E(BN)$ انرژی کل نانولوله دوجداره پس از بهینه‌سازی می‌باشد.

نانولوله‌های مورد بررسی در این بخش، نانولوله‌های دوجداره خالص دسته‌بندی $(n,n)@(5,5)$ که $n=7-14$ و $(n,n)@(6,6)$ با $n=8-15$ می‌باشند. در شکل ۴-۸ پایداری و ناپایداری برخی از ساختارهای نانولوله‌های دوجداره دسته‌بندی خالص BN نشان داده شده است، همچنین تغییرات انرژی تشکیل و انرژی پیوندی این ساختارها با توجه به فاصله درون جداره و تعداد اتم‌های آنها در جدول ۴-۸ نشان داده شده است. با توجه به شکل و نتایج جدول ۴-۸ مشاهده می‌شود که ساختارهای $(7,7)@(5,5)$ و $(8,8)@(6,6)$ از هم فروپاشیده و لوله‌های داخلی و خارجی با هم پیوند برقرار کرده‌اند و ساختارهای $(8,8)@(5,5)$ ، $(9,9)@(5,5)$ ، $(9,9)@(6,6)$ و $(10,10)@(6,6)$ به دلیل عدم حفظ شکل لوله‌ای هم‌محور خود ناپایدار مانده‌اند. دیگر ساختارها با حفظ شکل و عدم فروپاشی پایدار

مانده‌اند و به این دلیل که انرژی تشکیل کم و انرژی پیوندی بزرگ ساختار معیاری از پایداری نانولوله‌ها است، و از آنجا که ساختارهای $(11,11)@(\delta,\delta)$ و $(12,12)@(\delta,\delta)$ کمترین انرژی تشکیل را به ترتیب با مقادیر -0.53eV و -0.59eV و همچنین بیشترین انرژی پیوندی را به ترتیب با مقادیر $8/993\text{eV}$ و $9/005\text{eV}$ دارا می‌باشند، پس نتیجه می‌گیریم که نانولوله‌های دوجداره خالص دسته صندلی BN با اختلاف کایرالیته ۶، $(n+6, n+6)@(n, n)$ از لحاظ پایداری مناسب‌ترین ساختارها هستند، که هر دو ساختار فاصله درون‌جداره در حدود $4/2\text{\AA}$ دارند، که در نهایت نتیجه می‌گیریم مطلوب‌ترین فاصله درون‌جداره برای ساختارهای دوجداره دسته صندلی $4/2\text{\AA}$ می‌باشد که نتایج این بخش با مطالعات قبلی [۵۴] تطابق خوبی دارد.



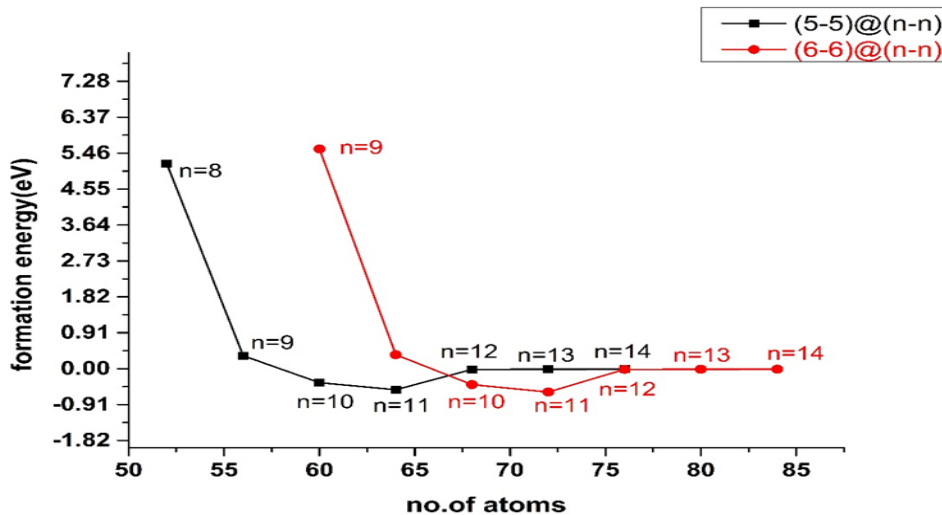
شکل ۴-۸: ساختارهای پایدار و ناپایدار نانولوله‌های دوجداره دسته صندلی BN

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

دوجداره خالص آرمچیر BN

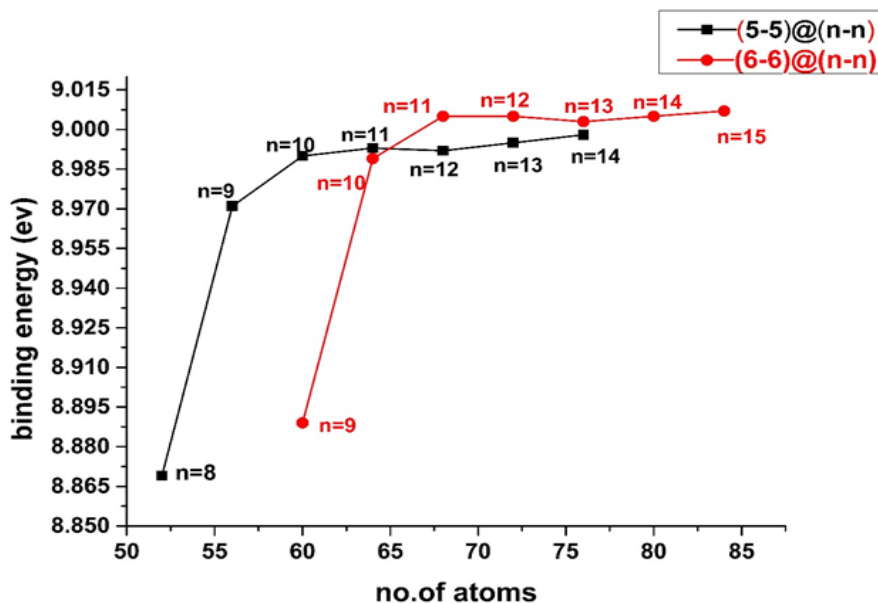
نانو لوله خالص (m.m)@(n.n)	تعداد اتم	وضعیت	فاصله درون جداری (Å)	انرژی پیوندی (eV)	انرژی تشکیل (eV)
(۵.۵)@(۷.۷)	۴۸	ناپایدار	-	-	-
(۵.۵)@(۸.۸)	۵۲	ناپایدار	۲/۷۱۷	۸/۸۶۹	۵/۱۹۰
(۵.۵)@(۹.۹)	۵۶	ناپایدار	۳/۰۴۹	۸/۹۷۱	۰/۳۲۶
(۵.۵)@(۱۰.۱۰)	۶۰	پایدار	۳/۵۸۸	۸/۹۹۰	-۰/۳۵۴
(۵.۵)@(۱۱.۱۱)	۶۴	پایدارترین	۴/۲۳۸	۸/۹۹۳	-۰/۵۳۳
(۵.۵)@(۱۲.۱۲)	۶۸	پایدار	۴/۹۸۷	۸/۹۹۲	-۰/۰۱۹
(۵.۵)@(۱۳.۱۳)	۷۲	پایدار	۵/۶۲۳	۸/۹۹۵	-۰/۰۱۶
(۵.۵)@(۱۴.۱۴)	۷۶	پایدار	۶/۳۶۹	۸/۹۹۸	-۰/۰۱۳
(۶.۶)@(۸.۸)	۵۶	ناپایدار	-	-	-
(۶.۶)@(۹.۹)	۶۰	ناپایدار	۲/۴۷۸	۸/۸۹۹	۵/۵۶۵
(۶.۶)@(۱۰.۱۰)	۶۴	ناپایدار	۳/۰۷۵	۸/۹۸۹	۰/۳۵۲
(۶.۶)@(۱۱.۱۱)	۶۸	پایدار	۳/۵۵۰	۹/۰۰۵	-۰/۴۰۴
(۶.۶)@(۱۲.۱۲)	۷۲	پایدارترین	۴/۲۲۷	۹/۰۰۵	-۰/۵۹۱
(۶.۶)@(۱۳.۱۳)	۷۶	پایدار	۴/۸۹۸	۹/۰۰۳	-۰/۰۱۸
(۶.۶)@(۱۴.۱۴)	۸۰	پایدار	۵/۶۲۵	۹/۰۰۵	-۰/۰۱۶
(۶.۶)@(۱۵.۱۵)	۸۴	پایدار	۶/۴۰۷	۹/۰۰۷	-۰/۰۱۲

همچنین نتایج شکل ۴-۹ روند کاهش انرژی تشکیل ساختارها با افزایش تعداد اتمها و همچنین افزایش فواصل درون جداری ساختارها تا قبل از رسیدن به پایدارترین حالت را نشان می دهد.



شکل ۴-۹: تغییرات انرژی تشکیل با تعداد اتمهای نانولوله‌های پایدار دوجداره دسته صندلی (۵.۵)@(n.n) و (۶.۶)@(n.n)

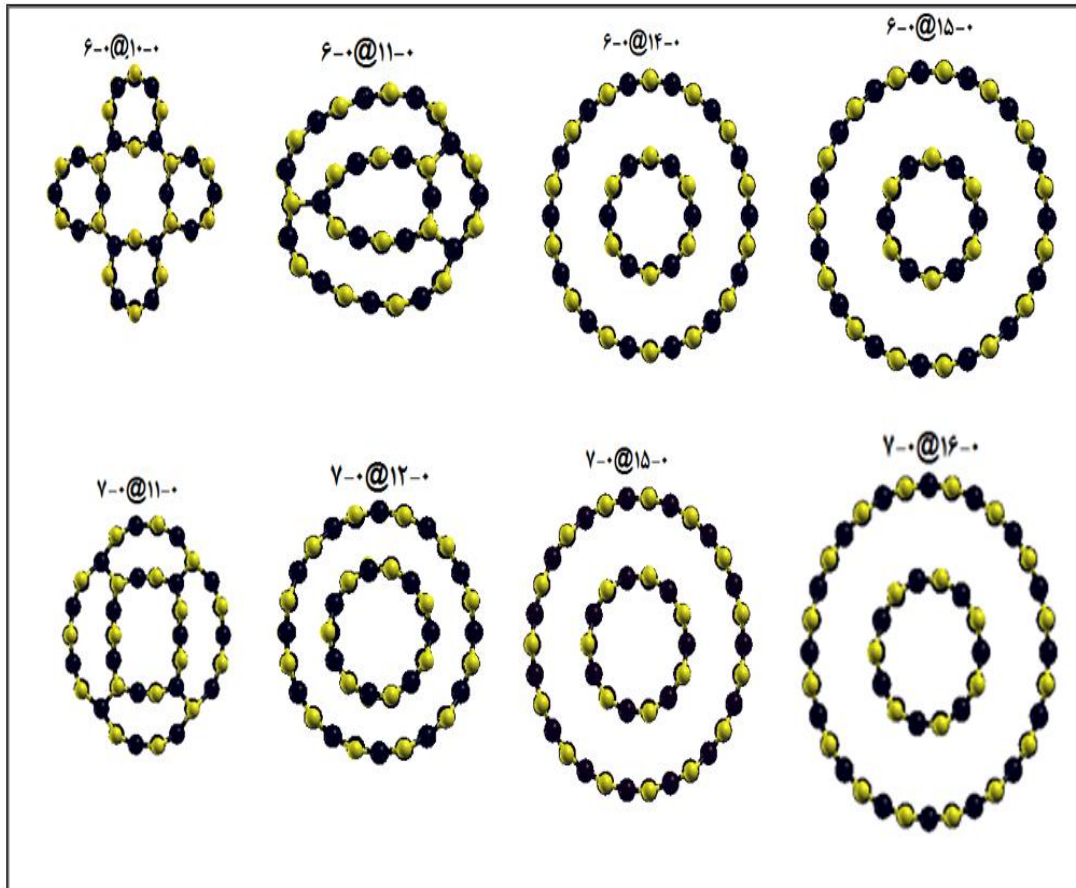
شکل ۴-۱۰ تغییرات انرژی پیوندی با تعداد اتمهای نانولوله‌های دوجداره خالص دسته‌سندلی BN را نشان می‌دهد که از آن می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش قطرلوله خارجی که همگام با افزایش تعداد اتمهای هر ساختار می‌باشد، انرژی پیوندی روند افزایشی داشته که این روند در قطرهای کوچکتر با شدت بیشتری افزایش می‌یابد و در قطرهای بزرگتر شدت تغییرات کمتر است.



شکل ۴-۱۰: تغییرات انرژی پیوندی با تعداد اتمهای نانولوله‌های پایدار دوجداره دسته‌سندلی BN

۴-۳-۲ پایداری نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ BN

در این قسمت به بررسی پایداری نانولوله‌های دوجداره خالص زیگزاگ نیتريدبور $(n,0)@(n,0)$ با ۱۷-۱۰ و $(7,0)@(n,0)$ با $n=11-18$ پرداخته شده است. مطابق با شکل ۴-۱۱ نانولوله‌های دوجداره $(6,0)@(10,0)$ ، $(6,0)@(11,0)$ و $(7,0)@(11,0)$ بعد از بهینه‌سازی فروپاشیده شده و ناپایدارند، اما دیگر ساختارها پایدار مانده‌اند.



شکل ۴-۱۱: ساختارهای پایدار و ناپایدار نانولوله‌های دوجداره دسته صندلی BN

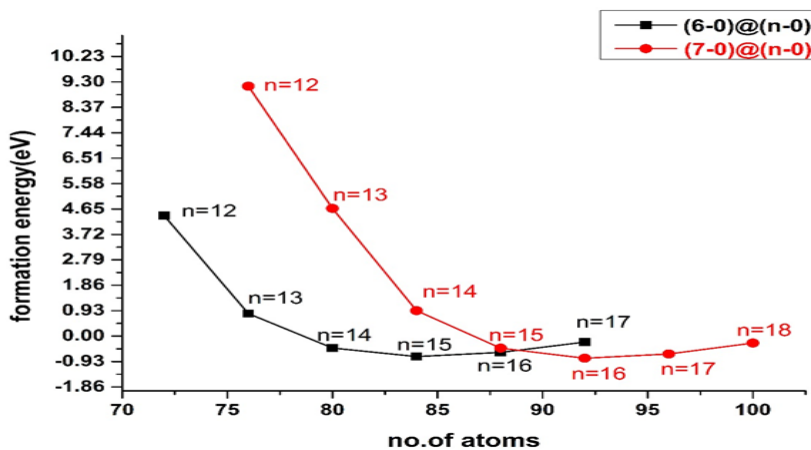
با توجه به شکل ۴-۱۱ از میان نانولوله‌های دوجداره خالص زیگزاگ BN، از دسته $(n,0)@(6,0)$ ، ساختار $(15,0)@(6,0)$ و از دسته $(n,0)@(7,0)$ ، ساختار $(16,0)@(7,0)$ ، بیشترین پایداری را دارد که نشان می‌دهد در ساختار نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ BN، ساختارهایی که اختلاف کایرالیته نانولوله‌ی خارجی و داخلی آنها برابر ۹، $(m-n=9)$ است پایداری‌ترین ساختارها هستند [۵۴]. جدول ۴-۹ تغییرات انرژی‌های تشکیل و پیوندی و وضعیت پایداری ساختارهای نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ را با توجه به تعداد اتمها و فواصل درون جداری ساختارها نشان می‌دهد.

جدول ۴-۹: تعداد اتم‌ها، فواصل درون جداری، انرژی پیوندی و انرژی تشکیل نانولوله‌های

دوجداره خالص زیگزاگ BN

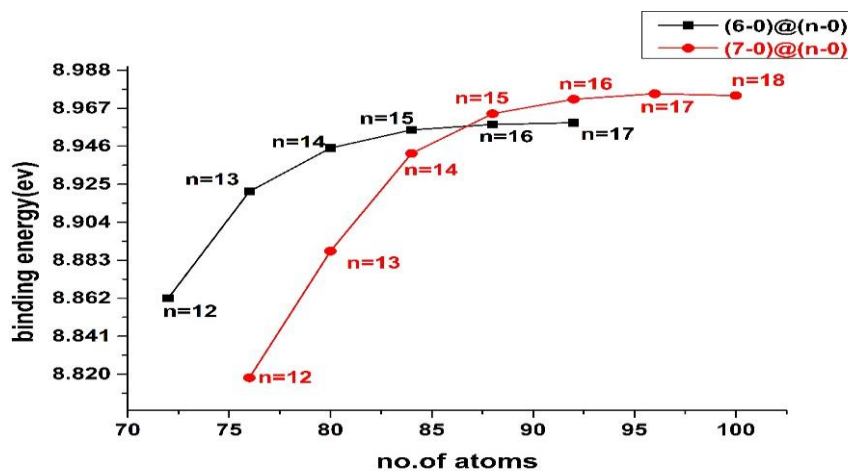
انرژی تشکیل (eV)	انرژی پیوندی (eV)	فاصله درون جداری (Å)	وضعیت	تعداد اتم	نانو لوله خالص (n, ۰)@(m, ۰)
-	-	-	ناپایدار	۶۴	(۶-۰)@(۱۰-۰)
-	-	-	ناپایدار	۶۸	(۶-۰)@(۱۱-۰)
۴/۴۱۱	۸/۸۶۲	۲/۵۷۹	پایدار	۷۲	(۶-۰)@(۱۲-۰)
۰/۸۲۴	۸/۹۲۱	۲/۹۳۳	پایدار	۷۶	(۶-۰)@(۱۳-۰)
-۰/۴۳۵	۸/۹۴۵	۳/۲۳۸	پایدار	۸۰	(۶-۰)@(۱۴-۰)
-۰/۷۴۸	۸/۹۵۵	۳/۶۲۴	پایدارترین	۸۴	(۶-۰)@(۱۵-۰)
-۰/۵۹۷	۸/۹۵۸	۴/۰۰۷	پایدار	۸۸	(۶-۰)@(۱۶-۰)
-۰/۲۱۹	۸/۹۵۸	۴/۴۲۷	پایدار	۹۲	(۶-۰)@(۱۷-۰)
-	-	-	ناپایدار	۷۲	(۷-۰)@(۱۱-۰)
۹/۱۴۵	۸/۸۱۸	۲/۶۳۲	پایدار	۷۶	(۷-۰)@(۱۲-۰)
۴/۶۷۳	۸/۸۸۸	۲/۶۸۳	پایدار	۸۰	(۷-۰)@(۱۳-۰)
۰/۹۳۰	۸/۹۴۲	۲/۹۲۳	پایدار	۸۴	(۷-۰)@(۱۴-۰)
-۰/۴۴۱	۸/۹۶۴	۳/۲۸۹	پایدار	۸۸	(۷-۰)@(۱۵-۰)
-۰/۸۱۰	۸/۹۷۲	۳/۶۲۰	پایدارترین	۹۲	(۷-۰)@(۱۶-۰)
-۰/۶۵۳	۸/۹۷۵	۴/۰۰۶	پایدار	۹۶	(۷-۰)@(۱۷-۰)
-۰/۲۵۲	۸/۹۷۴	۴/۴۳۰	پایدار	۱۰۰	(۷-۰)@(۱۸-۰)

نتایج جدول ۴-۹، نشان می‌دهد که انرژی‌های پیوندی ساختارها تفاوت چندانی ندارند، و پایدارترین ساختارها در دسته $(۶,۰)@(n,۰)$ که دارای کمترین انرژی تشکیل می‌باشد نانولوله‌ی دوجداره $(۶,۰)@(۱۵,۰)$ است که انرژی تشکیل آن حدود $۰/۷$ eV و انرژی پیوندی اتمهای آن حدود $۸/۹$ eV است که این یعنی نانولوله خارجی $(۱۵,۰)$ بهترین مزدوج برای نانولوله‌ی داخلی $(۶,۰)$ است. همچنین در ساختار $(۷,۰)@(n,۰)$ پایدارترین ساختار $(۷,۰)@(۱۶,۰)$ با انرژی پیوندی حدود $۸/۹$ eV و انرژی تشکیل حدود $۰/۸$ eV است. در هر دو ساختار فاصله درون جداری حدود \AA $۳/۶$ است که مطلوب ترین فاصله جهت پایدارترین ساختارهای زیگزاگ می‌باشد [۵۴]. شکل ۴-۱۲ نمودار تغییرات انرژی تشکیل با تعداد اتمها را نشان می‌دهد.



شکل ۴-۱۲: نمودار تغییرات انرژی تشکیل با تعداد اتمهای نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ خالص BN

مطابق شکل ۴-۱۲ واضح است که، ساختارهای دوجداره زیگزاگ $(۷,۰)@(۱۵,۰)$ و $(۶,۰)@(۱۶,۰)$ به ترتیب با تعداد ۸۴ و ۹۲ اتم، کمترین انرژی تشکیل را دارند که فاصله درون جداری در هر دو دسته‌ی مورد بررسی حدود $۳/۶ \text{ \AA}$ را نشان می‌دهد و به ازای فواصل درون جداری بزرگتر از این عدد، انرژی‌های تشکیل روند افزایشی دارند. شکل ۴-۱۳ نمودار تغییرات انرژی پیوندی با تعداد اتمها را نشان می‌دهد. که همانند نانولوله‌های دسته‌ی صندلی برای نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ تغییرات انرژی پیوندی با افزایش تعداد اتمها و فواصل درون جداری، روند افزایشی داشته که این روند برای ساختارهای کوچکتر بیشتر و برای ساختارهای بزرگتر روند افزایش با شدت کمتری اتفاق می‌افتد.



شکل ۴-۱۳: تغییرات انرژی پیوندی با تعداد اتمهای نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ BN

شکل ۴-۱۳ نشان می‌دهد که بیشینه انرژی پیوندی برای دسته $(n,0)@ (6,0)$ به ازای ساختاری با $n=15$ و برای دسته $(n,0)@ (7,0)$ به ازای ساختاری با $n=16$ اتفاق می‌افتد که پایدارترین ساختارها در بین نانولوله‌های مورد بررسی هستند. بطور کلی بررسی‌های صورت گرفته بر روی نانولوله‌های دوجداره دسته‌صندلی و زیگزاگ نیتريدبور نشان می‌دهد که تغییرات انرژی تشکیل و پیوندی ساختارها، به تعداد اتم‌ها و همچنین به فواصل درون جداری هر ساختار بستگی دارد. مقایسه نانولوله‌های زیگزاگ و دسته‌صندلی نشان می‌دهد که ساختارهای زیگزاگ به دلیل دارا بودن انرژی تشکیل کمتر نسبت به نوع دسته‌صندلی، آسان‌تر تشکیل می‌شوند [۵۴]. همچنین محاسبات نشان می‌دهد که نانولوله‌های دسته‌صندلی دارای انرژی پیوندی بیشتری نسبت به نوع زیگزاگ می‌باشند.

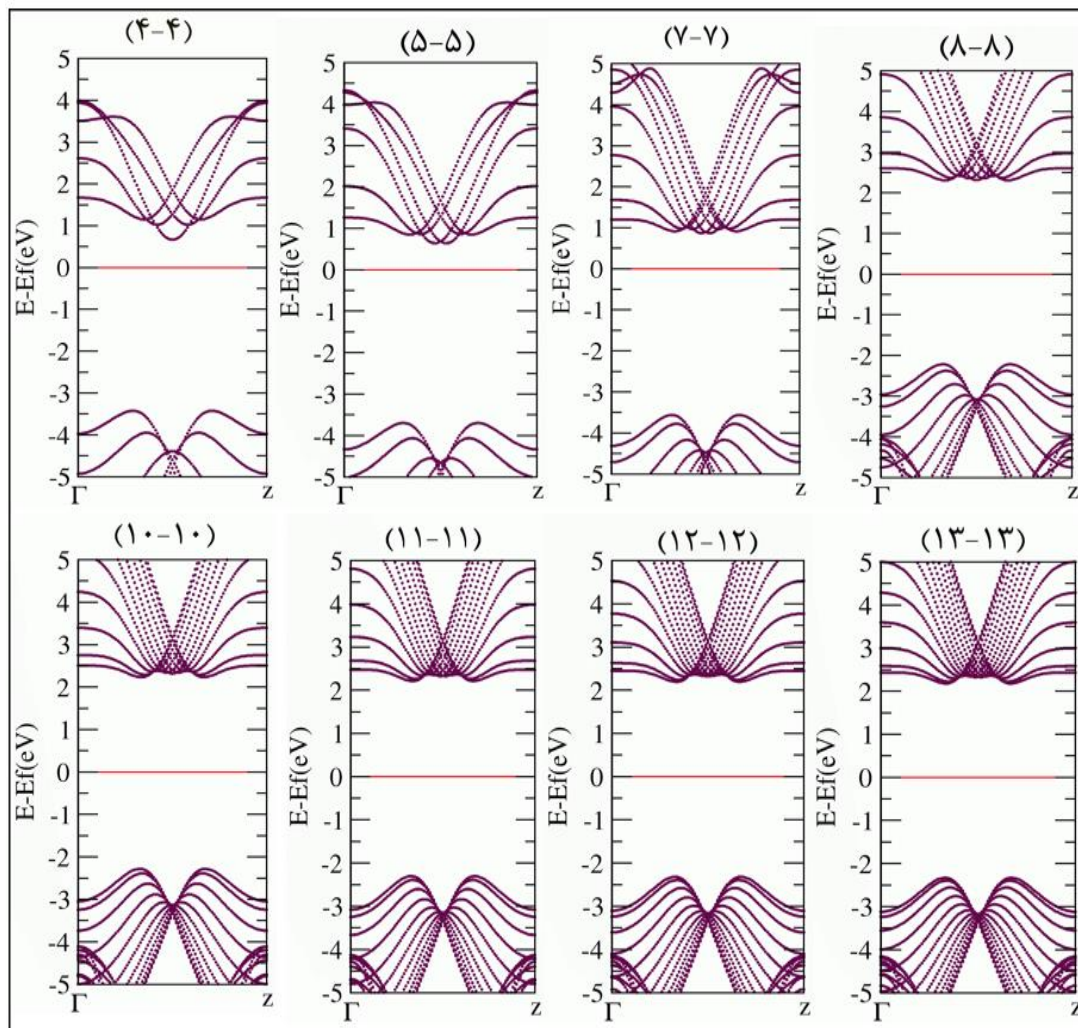
۴-۴ بررسی خواص الکترونی نانولوله‌های دوجداره (زیگزاگ و دسته‌صندلی) خالص BN

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

۴-۴-۱ بررسی ساختار نواری

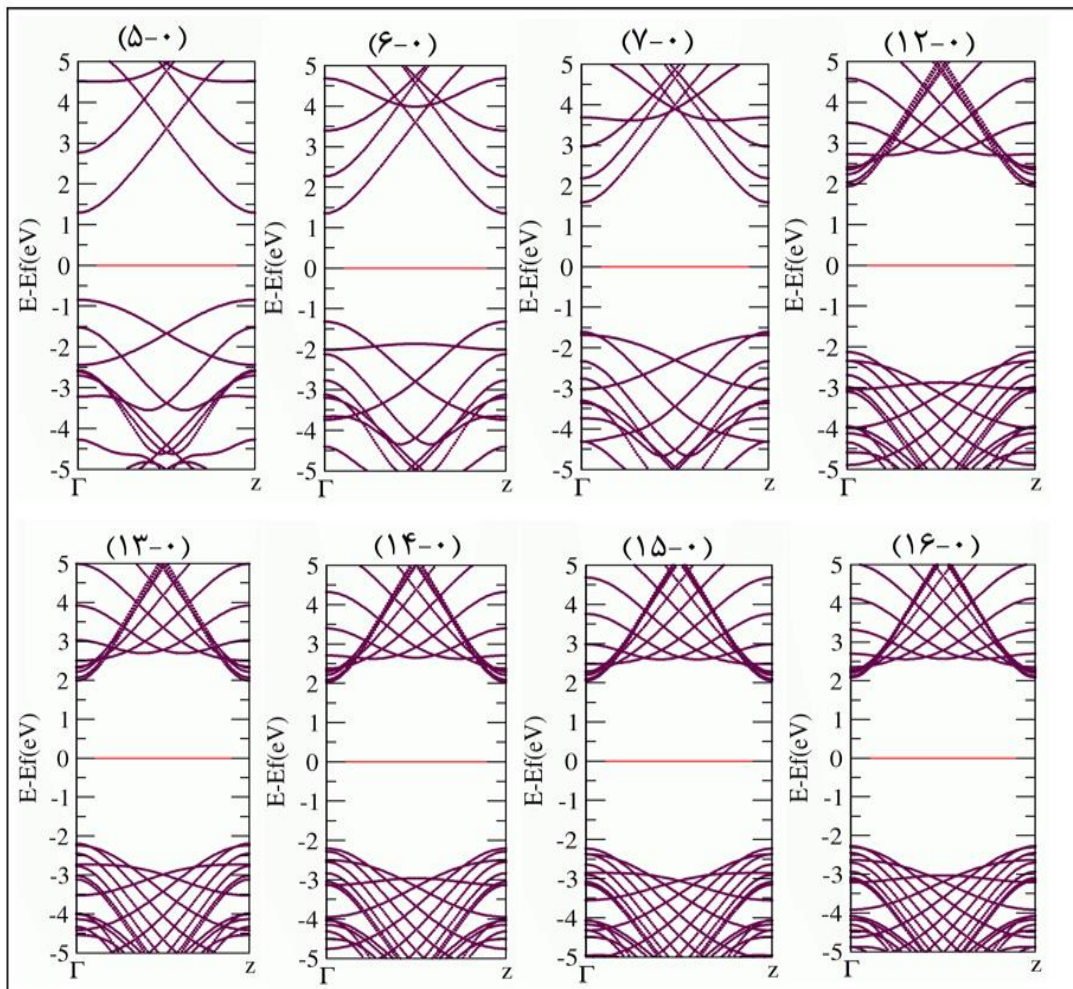
با بررسی ساختار نواری می‌توان از مقدار گاف نواری مستقیم یا غیرمستقیم و روند تغییرات آن که بسیاری از خواص فیزیکی هر ساختار را نشان می‌دهد، اطلاعاتی به دست آورد. در این قسمت به بررسی ساختار نواری نانولوله‌های تک جداره و دو جداره BN خالص می‌پردازیم. در شکل ۴-۱۴ ساختار نواری برای نانولوله‌های تک جداره خالص دسته‌صندلی و همچنین در شکل ۴-۱۵ ساختار

نواری برای نانولوله‌های تک جداره خالص زیگزاگ رسم شده است. در نمودارهای مربوط به ساختار نواری هنگامی که تراز فرمی به نوار رسانش نزدیکتر باشد نشان دهنده‌ی این است که نیمه رسانا نوع n و چگالی الکترون‌ها بیشتر از حفره‌ها می‌باشد، همچنین زمانی که تراز فرمی به نوار ظرفیت نزدیکتر باشد نشان دهنده‌ی این است که نیمه رسانا نوع p و چگالی حفره‌ها بیشتر از چگالی الکترون‌ها می‌باشد، که این رفتارها می‌تواند به دلیل اثر قطر و انحنای نانولوله و همچنین تاثیر آن در هیبریداسیون اوربیتالی باشد [۵۶]. همچنین در نیمه‌رساناهای ذاتی تراز فرمی در وسط گاف نواری بین نوار ظرفیت و رسانش قرار می‌گیرد و چگالی الکترون‌ها و حفره‌ها با هم برابر است.



شکل ۴-۱۴. ساختار نواری نانولوله‌های خالص تک جداره دسته‌صندلی BN

مطابق شکل ۴-۱۴ نانولوله‌های تک جداره دسته‌سندلی BN همگی نیمه‌رسانا بوده و ساختارهای (۴،۴)، (۵،۵) و (۷،۷) دارای گاف نواری غیرمستقیم و سایر ساختارها دارای گاف نواری مستقیم می‌باشند و گاف نواری آنها با افزایش قطر نانولوله‌ها روندی افزایشی دارد که در قطرهای بالاتر، روند تغییرات کندتر می‌شود.



شکل ۴-۱۵. ساختار نواری نانولوله‌های خالص تک جداره زیگزاگ BN

مطابق شکل ۴-۱۵ تمامی ساختارهای نانولوله‌های تک جداره زیگزاگ خالص BN نیمه رسانا بوده و دارای گاف نواری مستقیم می‌باشند که در ساختارهای (۵،۰) و (۶،۰) نوار ظرفیت نزدیک به تراز فرمی می‌باشد و شاهد رفتار نوع p می‌باشیم که حاکی از آن است که در این نوع از نیمه رساناها

(نوع p) چگالی حفره ها از چگالی الکترونها بیشتر است و در سایر ساختارها که نوع n می باشند، چگالی الکترون ها از چگالی حفره ها بیشتر است. با پیدا کردن اختلاف انرژی بیشینه نوار ظرفیت نسبت به تراز فرمی ($E_F - E_V$) و کمینه نوار رسانش نسبت به تراز فرمی ($E_C - E_V$)، اندازه گاف نواری و نوع آن (مستقیم یا غیر مستقیم)، برای نانولوله های دسته صندلی و زیگزاگ محاسبه و در جدول های (۱۰-۴) و (۱۱-۴) گزارش شده اند که مطابق با آن نانولوله های زیگزاگ تغییرات گاف نواری بیشتری را در مقایسه با نانولوله های دسته صندلی از خود نشان می دهند. تغییرات گاف نواری برای نانولوله های دسته صندلی بررسی شده در حدود 0.5 eV و برای دسته زیگزاگ در حدود $2/2 \text{ eV}$ می باشد که نشان می دهد تغییرات گاف نواری برای نانولوله های زیگزاگ نسبت به دسته صندلی بیشتر است.

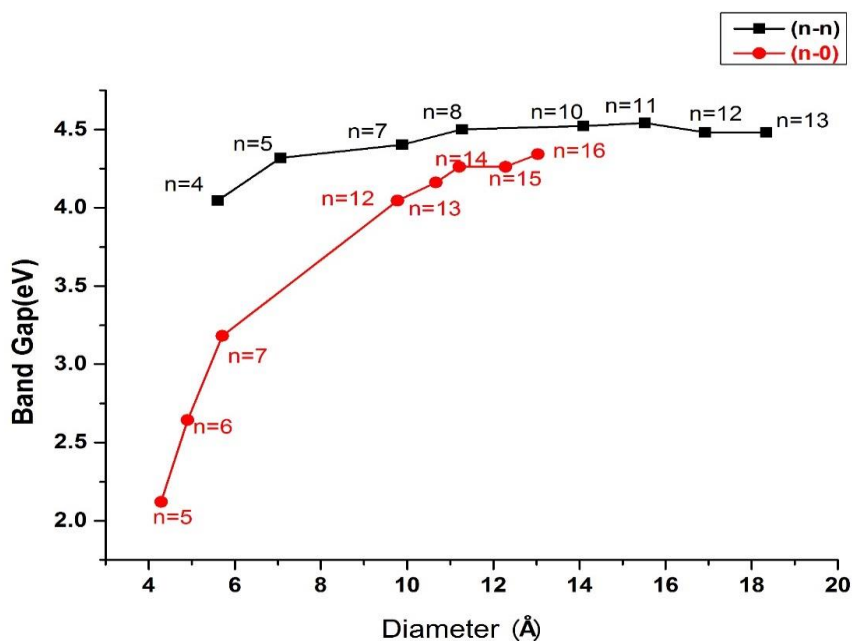
جدول ۱۰-۴: گاف نواری نانولوله های خالص تک جداره دسته صندلی BN و موقعیت تراز فرمی آنها

گاف نواری (eV)	$E_F - E_V$ (eV)	$E_C - E_F$ (eV)	موقعیت تراز فرمی (eV)	نانولوله
۴/۰۴۶ غیر مستقیم (n-type)	۳/۴۱۵۸	۰/۶۳۰۲	-۲/۸۴۷۴	(۴.۴)
۴/۳۱۷۷ غیر مستقیم (n-type)	۳/۷۲۲۵	۰/۵۹۵۲	-۲/۶۵۵۸	(۵.۵)
۴/۴۰۲۵ غیر مستقیم (n-type)	۳/۵۶۸۷	۰/۸۳۳۸	-۲/۱۳۶۳	(۷.۷)
۴/۵۰۱۷ مستقیم (p-type)	۲/۲۲۰۸	۲/۲۸۰۹	-۴/۲۴۷۰	(۸.۸)
۴/۵۲۱۷ مستقیم (n-type)	۲/۳۰۰۹	۲/۲۲۰۸	-۴/۲۱۴۶	(۱۰.۱۰)
۴/۵۴۱۷ مستقیم (n-type)	۲/۳۲۰۹	۲/۲۲۰۸	-۴/۲۰۴۷	(۱۱.۱۱)
۴/۴۸۱۷ مستقیم (n-type)	۲/۳۲۰۹	۲/۱۶۰۸	-۴/۱۹۷۳	(۱۲.۱۲)
۴/۴۸۱۷ مستقیم (n-type)	۲/۳۴۰۹	۲/۱۴۰۸	-۴/۱۹۱۳	(۱۳.۱۳)

جدول ۴-۱: گاف نواری نانولوله های خالص تک جداره زیگزاگ BN و موقعیت تراز فرمی آنها

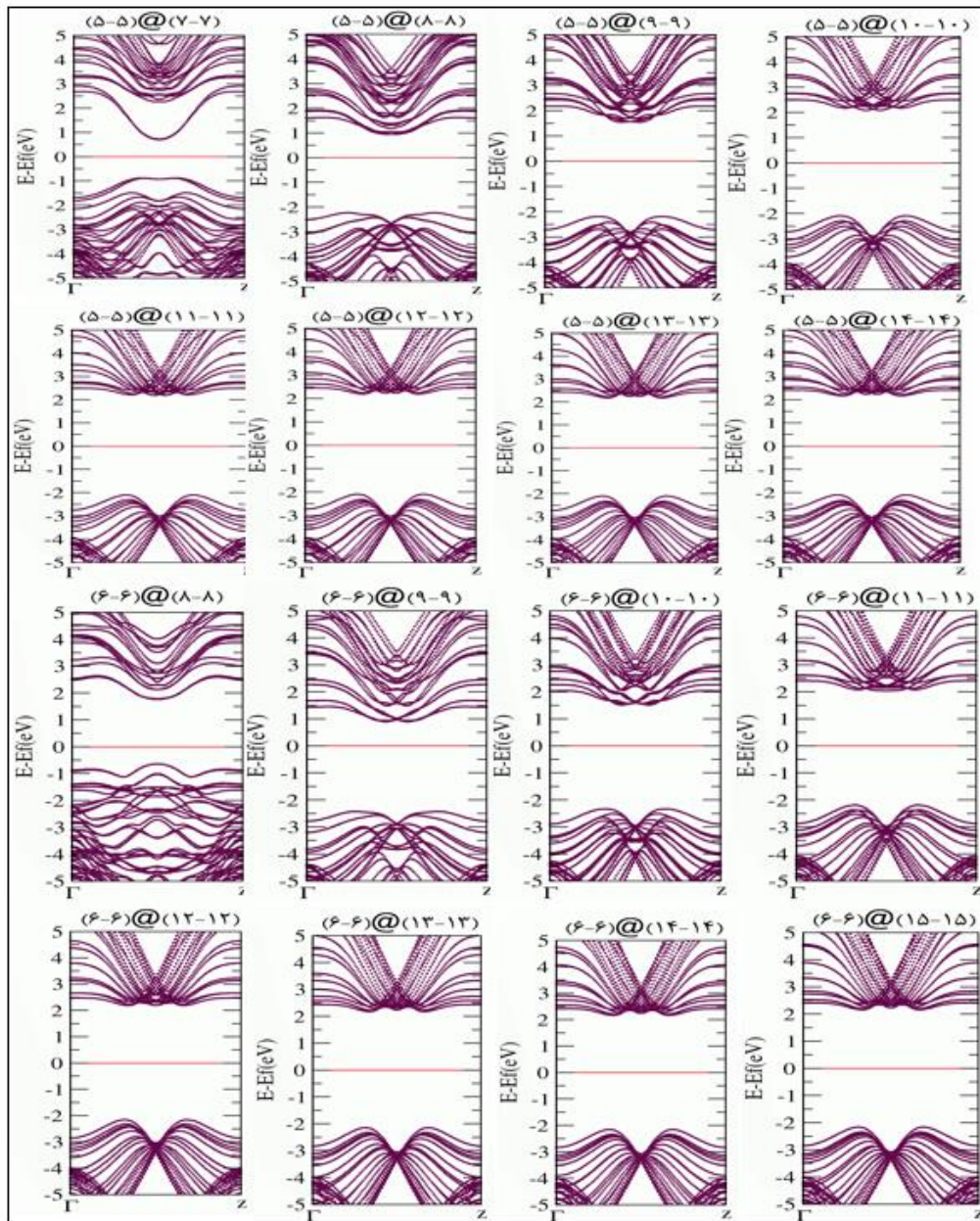
گاف نواری (eV)	$E_F - E_V$ (eV)	$E_C - E_F$ (eV)	موقعیت تراز فرمی (eV)	نانولوله
۲/۱۲۰۸ مستقیم (p-type)	-۰/۸۶۰۳	۱/۲۶۰۵	-۵/۳۰۷۴	(۵۰۰)
۲/۶۴۴۱ مستقیم (p-type)	۱/۳۱۳۵	۱/۳۳۰۶	-۴/۹۰۴۰	(۶۰۰)
۳/۱۸۱۲ مستقیم (n-type)	۱/۶۲۰۶	۱/۵۶۰۶	-۴/۷۹۶۲	(۷۰۰)
۴/۰۴۵۹ مستقیم (n-type)	۲/۱۲۶۷	۱/۹۱۹۲	-۴/۳۱۴۲	(۱۲۰۰)
۴/۱۶۱۵ مستقیم (n-type)	۲/۲۰۰۸	۱/۹۶۰۷	-۴/۲۹۰۶	(۱۳۰۰)
۴/۲۶۱۷ مستقیم (n-type)	۲/۲۴۰۹	۲/۰۲۰۸	-۴/۲۷۱۵	(۱۴۰۰)
۴/۲۶۱۷ مستقیم (n-type)	۲/۲۴۰۹	۲/۰۲۰۸	-۴/۲۴۴۱	(۱۵۰۰)
۴/۳۴۱۷ مستقیم (n-type)	۲/۲۸۰۹	۲/۰۶۰۸	-۴/۲۳۶۳	(۱۶۰۰)

شکل ۴-۱۶ تغییرات گاف نواری با افزایش قطر نانولوله های دسته صندلی و زیگزاگ خالص BN را نشان می‌دهد، با توجه به نمودار تغییرات گاف نواری نانولوله‌ها با افزایش قطر روندی افزایشی دارد. تمامی ساختارها، نیمه‌رسانا با گاف نواری بزرگتر از ۲eV می‌باشند، که نانولوله‌های با قطر بزرگتر دارای گاف نواری بزرگتری می‌باشند [۲]. در قطرهای بالاتر تغییرات گاف نواری با شیب کمتری نسبت به قطرهای پایین تر افزایش یافته است بطوریکه این روند در ساختارهایی با گاف نواری بیشتر از حدود ۴/۵eV به بعد تقریباً مستقل از افزایش قطر می‌شود، همچنین روند تغییرات گاف نواری در ساختارهای زیگزاگ نسبت به ساختارهای دسته صندلی بیشتر است.



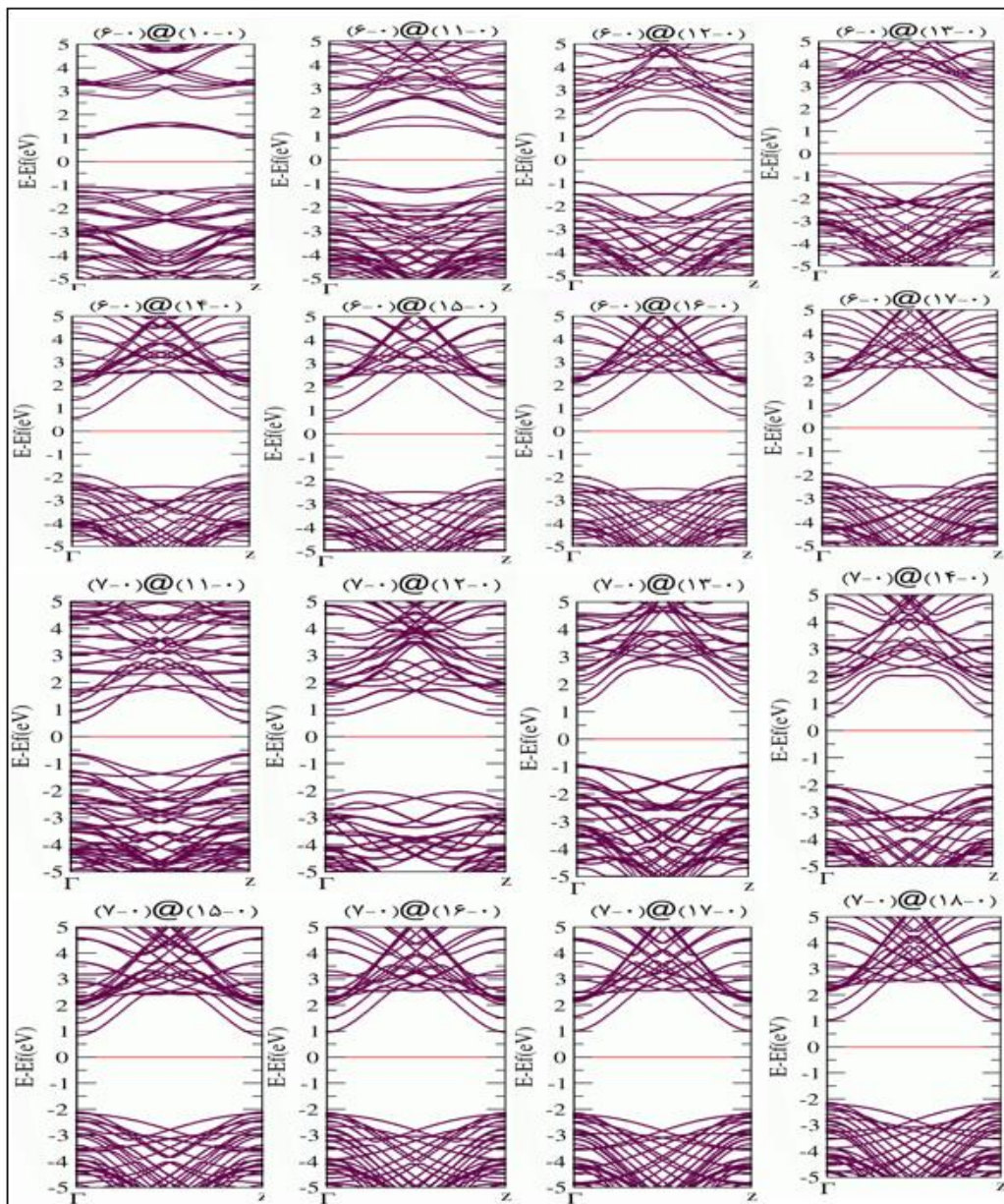
شکل ۴-۱۶: تغییرات گاف نواری در نانولوله های خالص تک جداره BN بر حسب قطر

ساختار نواری برای نانوله های دوجداره آرمچیرخالص BN در شکل ۴-۱۷ و برای نانولوله های دوجداره زیگزاگ در شکل ۴-۱۸ رسم شده اند. مطابق شکل ۴-۱۷ تمامی نانولوله های دوجداره دسته صندلی BN نیمه رسانا بوده و برای دسته $(n,n)@$ (۵,۵) ساختارهای $(7,7)@$ (۵,۵) تا $(10,10)@$ (۵,۵) دارای گاف نواری غیرمستقیم از نوع n می باشد که نشان می دهد تراز فرمی به نوار رسانش نزدیک تر است. سایر ساختارهای این دسته دارای گاف نواری مستقیم و از نوع p می باشند که نشان می دهد در این ساختارها تراز فرمی به نوار ظرفیت نزدیکتر می باشد. برای دسته $(n,n)@$ (۶,۶) همه ساختارها دارای گاف نواری مستقیم از نوع n می باشند به جز ساختار $(8,8)@$ (۶,۶) که از نوع p می باشد.



شکل ۴-۱۷: ساختار نواری نانولوله های خالص دو جداره دسته صندلی BN

شکل ۴-۱۸ ساختار نواری نانولوله های دوجداره زیگزاگ BN را نشان می‌دهد که بر اساس آن تمامی ساختارها به غیر از ساختار $(12-0)@(7-0)$ دارای گاف نواری مستقیم می‌باشند که با افزایش قطر گاف نواری هم روندی افزایشی دارد که این روند تغییرات در قطرهای بالاتر با شیب کمتری اتفاق می‌افتد.



شکل ۴-۱۸: ساختار نواری نانولوله های خالص دو جداره زیگزگ BN

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 برای نانولوله های دو جداره دسته صندلی و زیگزگ محاسبه و به ترتیب در جدول های ۴-۱۲ و ۴-۱۳ گزارش شده است. جدول ۴-۱۲ نشان می دهد که تغییرات گاف نواری برای نانولوله های دو جداره خالص دسته صندلی برای دسته $(5,5)@(n,n)$ در حدود $4/2\text{eV}$ و برای ساختارهای $(6,6)@(n,n)$ در حدود $4/3\text{eV}$

می باشد که تمامی ساختارها بدلیل داشتن گاف نواری نیمه رسانا هستند، همچنین در این نانولوله ها برای ساختارهایی با قطرهای بزرگ تغییرات گاف نواری تقریبا مستقل از افزایش قطر می باشد.

جدول ۴-۱۲: گاف نواری نانولوله های دوجداره خالص دسته صندلی BN و موقعیت تراز فرمی آنها

گاف نواری (eV)	$E_F - E_V (eV)$	$E_C - E_F (eV)$	موقعیت تراز فرمی (eV)	نانولوله
۱/۵۶۳۹ غیرمستقیم (n-type)	۰/۸۸۹۱	۰/۶۷۴۸	-۴/۷۲۳۴	(۵.۵)@(۷.۷)
۳/۱۶۴۵ غیرمستقیم (n-type)	۲/۲۴۳۱	۰/۹۲۴۱	-۳/۷۲۹۳	(۵.۵)@(۸.۸)
۳/۷۲۱۴ غیرمستقیم (n-type)	۲/۲۰۰۸	۱/۵۲۰۶	-۴/۰۲۶۳	(۵.۵)@(۹.۹)
۴/۱۶۱۶ غیرمستقیم (n-type)	۲/۱۰۰۸	۲/۰۶۰۸	-۴/۲۳۰۱	(۵.۵)@(۱۰.۱۰)
۴/۲۸۱۶ مستقیم (p-type)	۲/۱۲۰۸	۲/۱۶۰۸	-۴/۲۱۴۲	(۵.۵)@(۱۱.۱۱)
۴/۲۶۱۶ مستقیم (p-type)	۲/۱۰۰۸	۲/۱۶۰۸	-۴/۲۰۸۴	(۵.۵)@(۱۲.۱۲)
۴/۲۴۱۶ مستقیم (p-type)	۲/۱۰۰۸	۲/۱۴۰۸	-۴/۲۰۰۶	(۵.۵)@(۱۳.۱۳)
۴/۲۶۱۶ مستقیم (p-type)	۲/۱۲۰۸	۲/۱۴۰۸	-۴/۱۹۵۲	(۵.۵)@(۱۴.۱۴)
گاف نواری (eV)	$E_F - E_V (eV)$	$E_C - E_F (eV)$	موقعیت تراز فرمی (eV)	نانولوله
۲/۴۰۰۹ مستقیم (p-type)	۰/۶۶۰۲	۱/۷۴۰۷	-۴/۹۳۷۱	(۶.۶)@(۸.۸)
۳/۳۰۱۲ غیرمستقیم (n-type)	۲/۴۴۰۹	۰/۸۶۰۳	-۳/۵۹۵۰	(۶.۶)@(۹.۹)
۳/۸۲۱۴ غیرمستقیم (n-type)	۲/۳۴۰۹	۱/۴۸۰۵	-۳/۹۱۵۶	(۶.۶)@(۱۰.۱۰)
۴/۲۰۱۶ غیرمستقیم (n-type)	۲/۲۰۰۸	۲/۰۰۰۸	-۴/۱۷۰۶	(۶.۶)@(۱۱.۱۱)
۴/۳۴۱۶ مستقیم (n-type)	۲/۱۸۰۸	۲/۱۶۰۸	-۴/۲۱۰۰	(۶.۶)@(۱۲.۱۲)
۴/۳۰۱۶ مستقیم (n-type)	۲/۱۶۰۸	۲/۱۴۰۸	-۴/۲۰۵۰	(۶.۶)@(۱۳.۱۳)
۴/۳۰۱۶ مستقیم (n-type)	۲/۱۶۰۸	۲/۱۴۰۸	-۴/۱۹۵۸	(۶.۶)@(۱۴.۱۴)
۴/۳۰۱۶ مستقیم (n-type)	۲/۱۶۰۸	۲/۱۴۰۸	-۴/۱۹۴۳	(۶.۶)@(۱۵.۱۵)

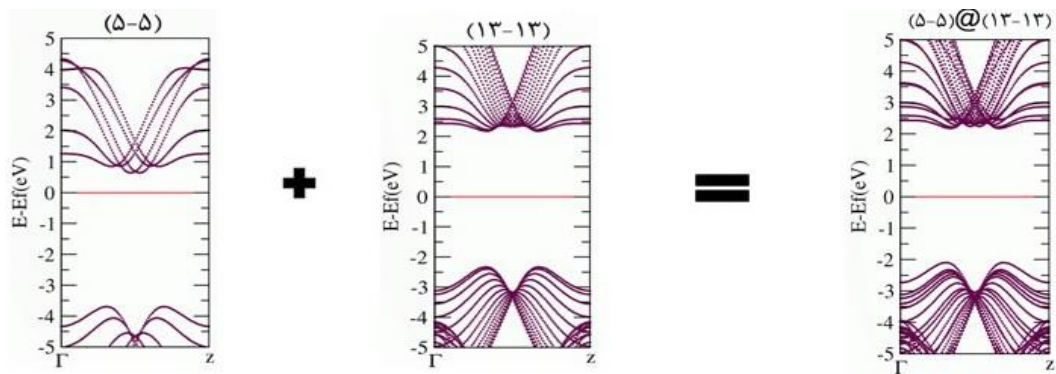
جدول ۴-۱۳ حاکی از آن است که تغییرات گاف نواری نانولوله های دوجداره ی زیگزاگ BN برای ساختارهای $(۶,۰)@(n,۰)$ و $(۷,۰)@(n,۰)$ در حدود $۲eV$ می باشد و تمامی ساختارها به جز ساختار $(۱۲,۰)@(۷,۰)$ دارای گاف نواری مستقیم می باشند. همچنین در این ساختارها همانند نانولوله های دسته صندلی تغییرات گاف نواری در قطرهای بزرگ تقریبا مستقل از افزایش قطر می باشد.

جدول ۴-۱۳: گاف نواری نانولوله های دوجداره خالص زیگزاگ BN و موقعیت تراز فرمی آنها

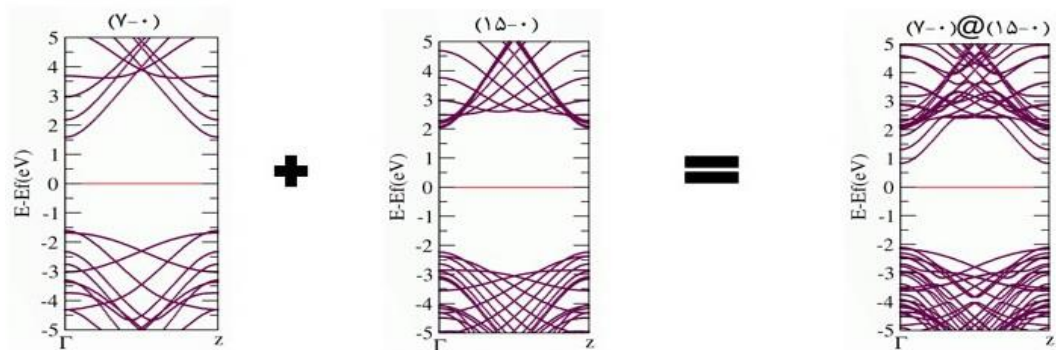
گاف نواری (eV)	$E_F - E_V$ (eV)	$E_C - E_F$ (eV)	موقعیت تراز فرمی (eV)	نانولوله
۲/۱۰۷۳ مستقیم (n-type)	۱/۱۰۴۷	۱/۰۰۲۶	-۴/۸۸۴۴	(۶-۰)@(۱۰-۰)
۱/۶۶۰۶ مستقیم (p-type)	۰/۷۸۰۳	۰/۸۸۰۳	-۴/۶۰۹۳	(۶-۰)@(۱۱-۰)
۱/۷۸۰۶ مستقیم (n-type)	۰/۹۶۰۳	۰/۸۲۰۳	-۴/۶۹۳۰	(۶-۰)@(۱۲-۰)
۲/۱۶۰۸ مستقیم (p-type)	۰/۷۸۰۳	۱/۳۸۰۵	-۵/۱۸۲۸	(۶-۰)@(۱۳-۰)
۲/۴۴۰۹ مستقیم (n-type)	۱/۸۸۰۷	۰/۵۶۰۲	-۴/۲۵۹۳	(۶-۰)@(۱۴-۰)
۲/۵۸۰۹ مستقیم (n-type)	۱/۹۶۰۷	۰/۶۲۰۲	-۴/۲۵۱۰	(۶-۰)@(۱۵-۰)
۲/۵۸۰۹ مستقیم (n-type)	۱/۹۶۰۷	۰/۶۲۰۲	-۴/۲۳۴۹	(۶-۰)@(۱۶-۰)
۲/۶۰۰۹ مستقیم (n-type)	۱/۹۴۰۷	۰/۶۶۰۲	-۴/۲۳۰۰	(۶-۰)@(۱۷-۰)
گاف نواری (eV)	$E_F - E_V$ (eV)	$E_C - E_F$ (eV)	موقعیت تراز فرمی (eV)	نانولوله
۱/۱۸۰۴ مستقیم (n-type)	۰/۶۶۰۲	۰/۵۲۰۲	-۴/۵۶۲۱	(۷-۰)@(۱۱-۰)
۲/۸۰۱۰ غیرمستقیم (n-type)	۲/۰۶۰۸	۰/۷۴۰۲	-۳/۸۵۲۴	(۷-۰)@(۱۲-۰)
۲/۱۸۰۸ مستقیم (p-type)	۰/۹۴۰۳	۱/۲۴۰۵	-۴/۹۰۰۰	(۷-۰)@(۱۳-۰)
۲/۶۰۱۰ مستقیم (n-type)	۲/۰۴۰۸	۰/۵۶۰۲	-۴/۰۶۶۰	(۷-۰)@(۱۴-۰)
۲/۹۲۱۱ مستقیم (n-type)	۲/۱۲۰۸	۰/۸۰۰۳	-۴/۱۷۶۸	(۷-۰)@(۱۵-۰)
۳/۱۰۱۱ مستقیم (n-type)	۲/۱۶۰۸	۰/۹۴۰۳	-۴/۲۳۳۱	(۷-۰)@(۱۶-۰)
۳/۱۶۱۲ مستقیم (n-type)	۲/۱۶۰۸	۱/۰۰۰۴	-۴/۲۲۸۷	(۷-۰)@(۱۷-۰)
۳/۱۶۱۲ مستقیم (n-type)	۲/۱۶۰۸	۱/۰۰۰۴	-۴/۲۱۶۶	(۷-۰)@(۱۸-۰)

در نانولوله‌های خالص BN گاف نواری برای ساختارهای دوجداره کمتر از هر یک از ساختارهای تک جداره تشکیل دهنده آن می‌باشد. شکل ۴-۱۹ تغییرات گاف نواری نانولوله‌ها برای ساختارهای (۱۳،۱۳)@(۵،۵) و (۱۵،۰)@(۷،۰) را به عنوان یک نمونه از نانولوله‌های دوجداره دسته‌بندی شده زیگزاگ BN با تفکیک نانولوله‌های تک‌جداره سازنده‌ی آنها نشان می‌دهد، گاف نواری محاسبه شده برای ساختارهای تک‌جداره دسته‌بندی (۵-۵) و (۱۳-۱۳) به ترتیب برابر $4/31 \text{ eV}$ و $4/48 \text{ eV}$ می‌باشد که حاکی از افزایش گاف نواری نانولوله‌ها با افزایش قطر آنها است، همچنین گاف نواری

محاسبه شده برای مزدوج آنها یعنی نانولوله دوجداره $(13,13)@ (5,5)$ برابر $4/24 \text{ eV}$ می باشد که نشان می دهد گاف نواری با ترکیب دو ساختار تک جداره کاهش می یابد که ناشی از برهمکنش های درون جداری نانولوله های دوجداره می باشد. در واقع ساختار نواری نانولوله های دوجداره ترکیب نوارهای انرژی ساختارهای تک جداره تشکیل دهنده آنها می باشد. نتایج بدست آمده از این بخش با نتایج حاصل از مقالات قبلی تطابق خوبی دارد [۲۲-۵۷].



الف



ب

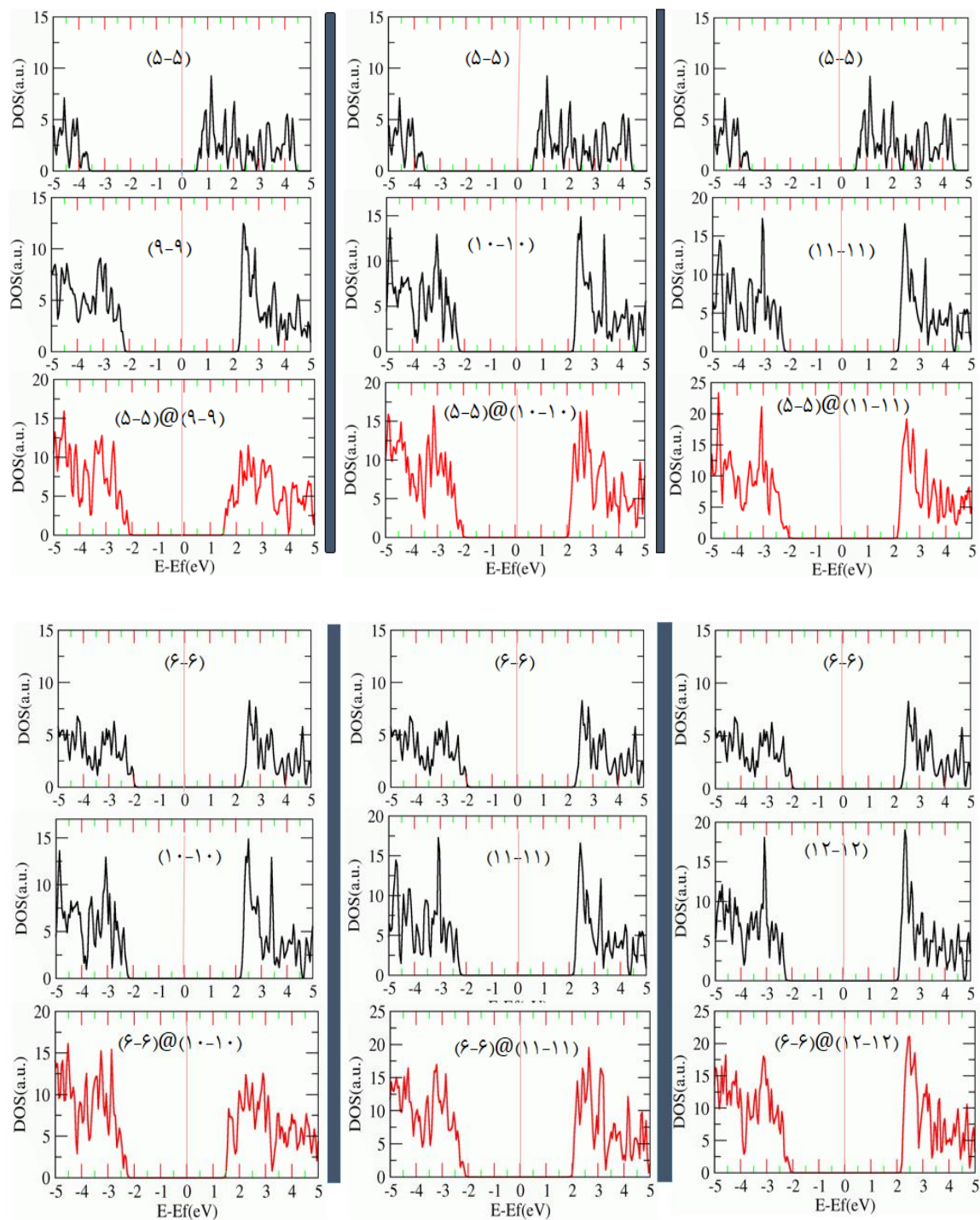
شکل ۴-۱۹: تغییرات ساختار نواری نانولوله ها از تک جداره به دوجداره الف) دسته صندلی $(13,13)@ (5,5)$ و ب)

زیگزاگ $(15,0)@ (7,0)$

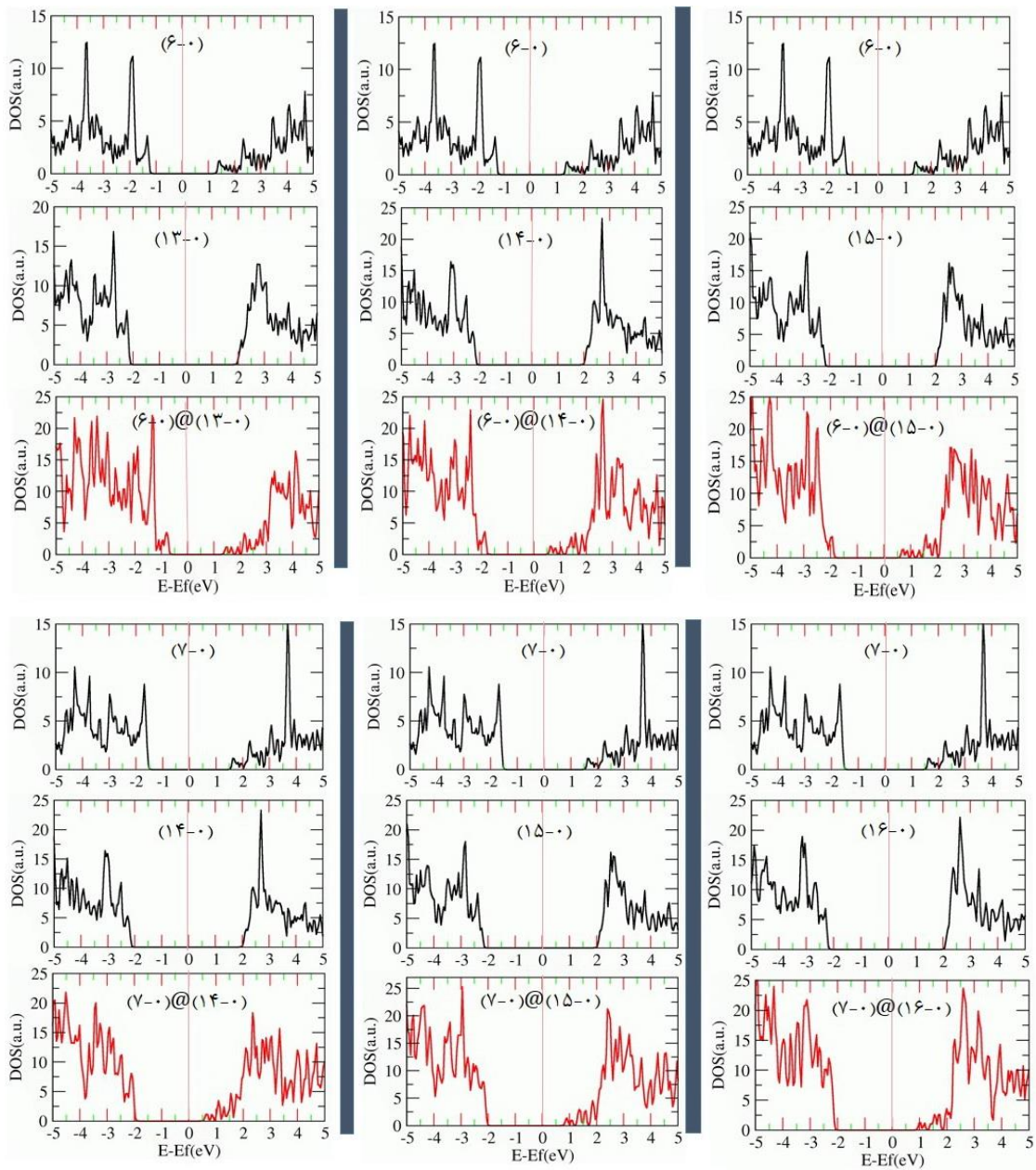
۲-۴-۴ محاسبه چگالی حالت‌های کلی (DOS) و جزئی (PDOS)

یکی دیگر از مهمترین کمیت‌هایی که در قسمت خواص الکترونی به آن می‌پردازیم محاسبه چگالی حالتها می‌باشد. به تعداد حالت‌های الکترونی در دسترس در واحد حجم در واحد انرژی که در اطراف یک انرژی می‌تواند وجود داشته باشد چگالی حالت‌های سیستم گفته می‌شود. وقتی در یک نوار انرژی چگالی حالت زیاد است به این معنی است که تعداد حالتها برای اشغال شدن زیاد است و هرگاه چگالی حالت صفر شود، بدین معناست که هیچ حالتی در نوار انرژی مورد نظر برای اشغال وجود ندارد. چگالی حالت‌های غیرصفر در زیر تراز فرمی مربوط به نوار ظرفیت می‌باشند که در دمای صفر مطلق $T=0$ کاملاً پر و اشغال شده‌اند و چگالی حالت‌های غیر صفر در بالای تراز فرمی مربوط به نوار رسانش‌اند که در دمای صفر مطلق $T=0$ کاملاً خالی و اشغال نشده می‌باشند. در عایق‌ها و نیمه‌رساناها، چگالی حالت‌های نوار ظرفیت و رسانش با گاف انرژی از هم جدا شده‌اند که در عایق‌ها گاف انرژی بزرگتر از نیمه‌رساناهاست. در یک ترکیب چگالی حالت‌های کل، مجموعه‌ای از چگالی حالت‌های جزئی اتم‌های تشکیل دهنده‌ی آن ترکیب، و چگالی حالت‌های کلی یک اتم، مجموع چگالی حالت‌های جزئی اوربیتال‌های آن اتم می‌باشد. با بررسی چگالی حالت‌های کلی اتم‌ها و مقایسه آن با چگالی حالت کلی ترکیب می‌توان به نقش اتم‌ها در شکل‌گیری نوارهای انرژی (نوار ظرفیت و رسانش) پی برد و همچنین از روی چگالی حالت‌های جزئی اتم‌ها می‌توان سهم اوربیتالی آنها در شکل‌گیری نوارهای انرژی اتم‌ها را مشخص نمود. بسیاری از خواص ساختار از جمله رسانش الکتریکی به چگالی حالت‌های اطراف تراز فرمی وابسته‌اند. در شکل ۲۰-۴ و ۲۱-۴ به بررسی چگالی حالت‌های کلی شش ساختار از نانولوله‌های دوجداره خالص صندلی و شش ساختار از نانولوله‌های دوجداره خالص زیگزاک BN پرداخته شده است. که مطابق شکل چگالی حالت‌های کلی نانولوله‌های دوجداره و لوله‌های داخلی و خارجی آنها به تفکیک نشان داده شده‌اند. در همه نمودارها بازه انرژی بین -5eV و $+5\text{eV}$ در نظر گرفته شده است و سطح انرژی صفر نشان دهنده‌ی موقعیت تراز فرمی ساختارها می‌باشد. همانطور

که در نمودارها مشاهده می‌شود با افزایش قطر نانولوله‌های تک‌جداره گاف نواری آنها نیز افزایش می‌یابد و گاف نواری نانولوله‌ی دوجداره مرکب از آنها از گاف نواری تک‌تک آنها کوچکتر است [۵۷].



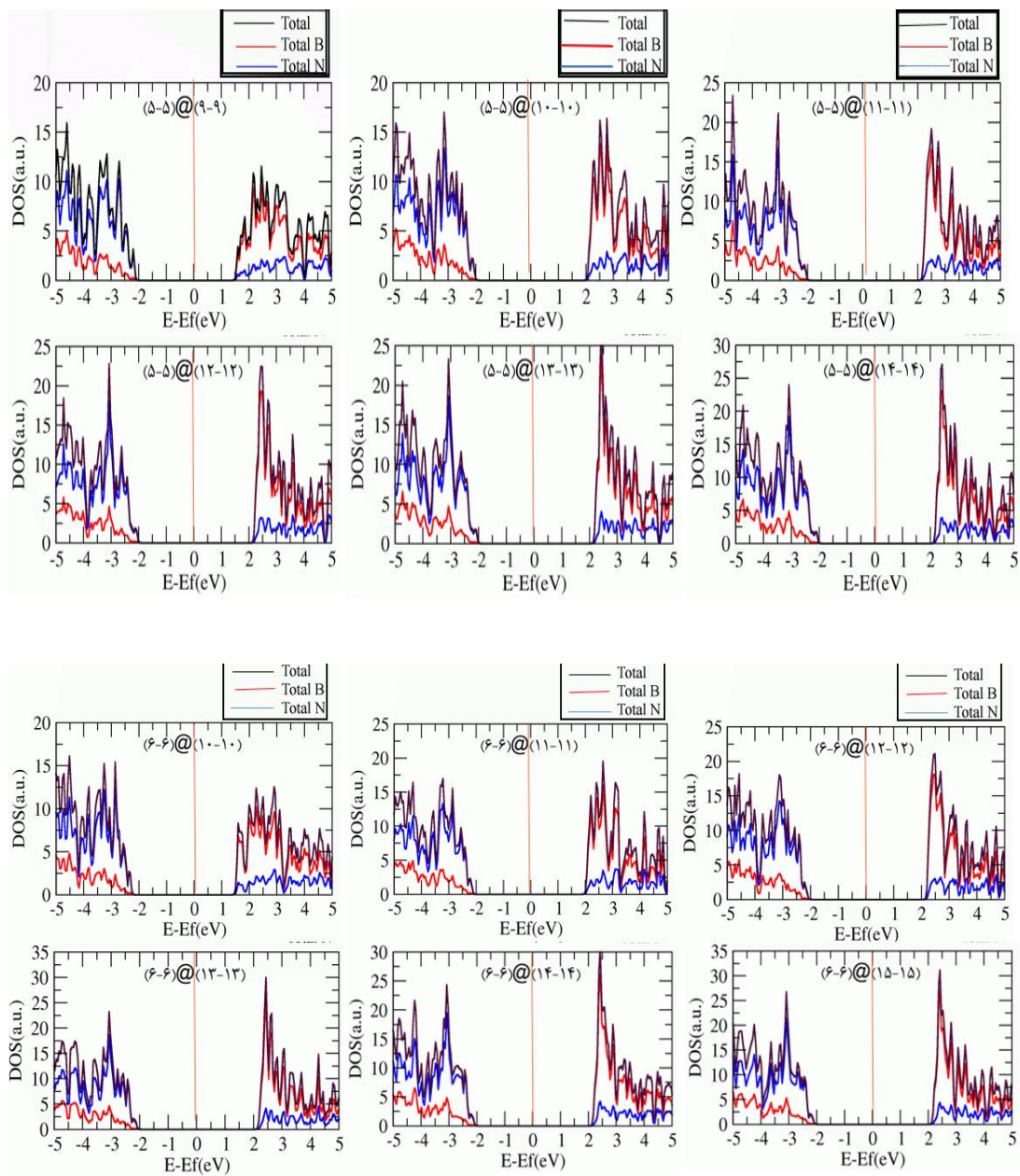
شکل ۴-۲۰: چگالی حالت های کلی (DOS) نانولوله‌های تک‌جداره و دوجداره دسته‌سندلی خالص BN



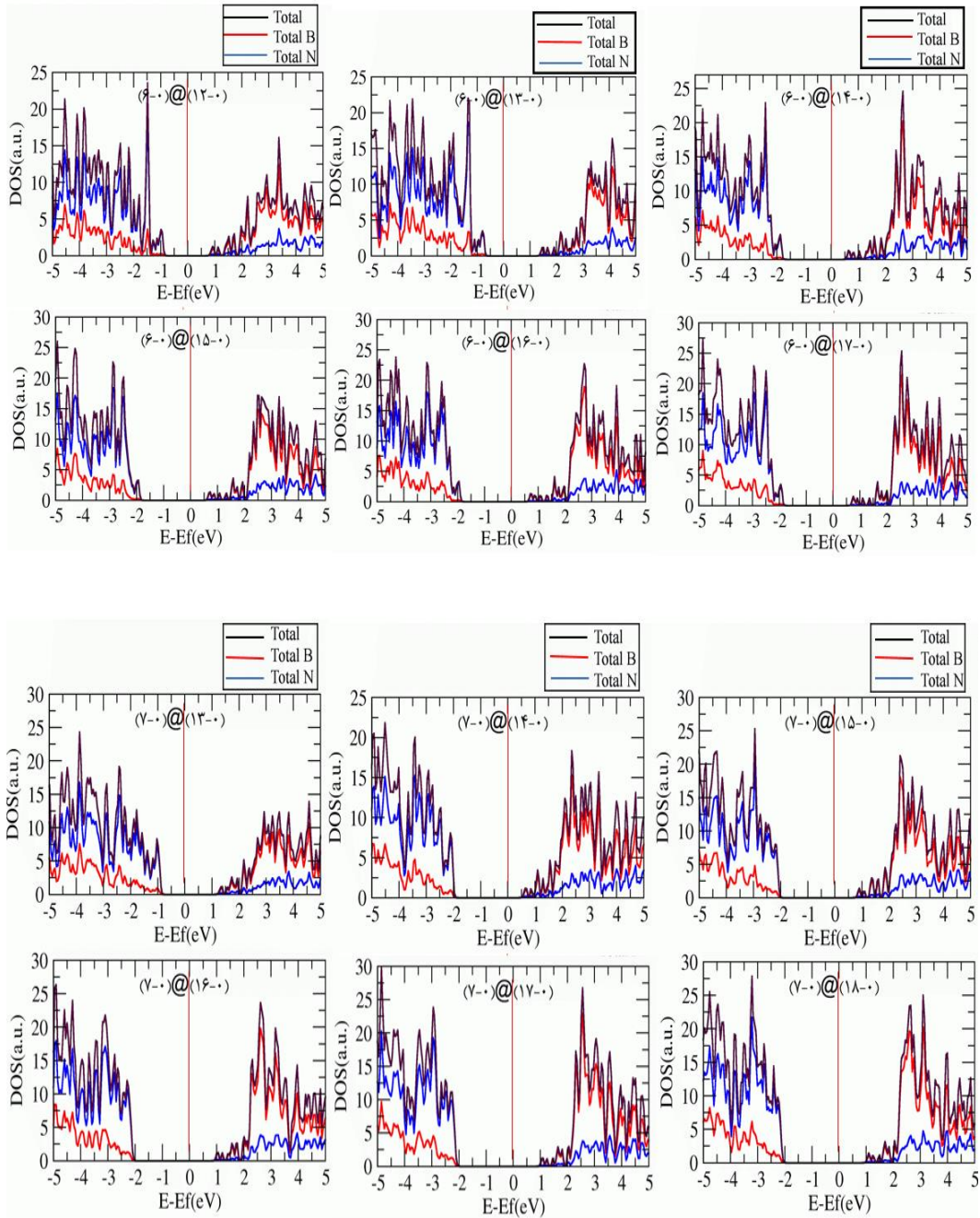
شکل ۴-۲۱: چگالی حالت های کلی (DOS) نانولوله های تک جداره و دوجداره زیگزاگ خالص BN

با استفاده از چگالی کلی هر اتم در یک ترکیب می توان فهمید که هر یک از اتم ها به چه اندازه در شکل گیری نوارهای انرژی سهمیم هستند. در دو شکل ۴-۲۲ و ۴-۲۳ چگالی حالت های تفکیکی برای هر یک از اتم های B و N در نوارهای ظرفیت و رسانش برای نانولوله های دوجداره BN نشان داده شده است و چگالی حالت های ایجاد شده در دو نوار ناشی از هیبریداسیون داخلی بین اتم های B و N است.

گرچه هر دو نوع اتم در دو نوار، سهمی در ایجاد چگالی حالت‌ها دارند اما مطابق با نمودارها، برای تمامی ساختارهای دسته‌بندی و زیگزاگ در نوار رسانش سهم اتم B در ایجاد چگالی حالت‌های کلی بیشتر از اتم N است و در نقطه مقابل، سهم اتم N در شکل‌گیری نوار ظرفیت بیشتر از اتم B می‌باشد.



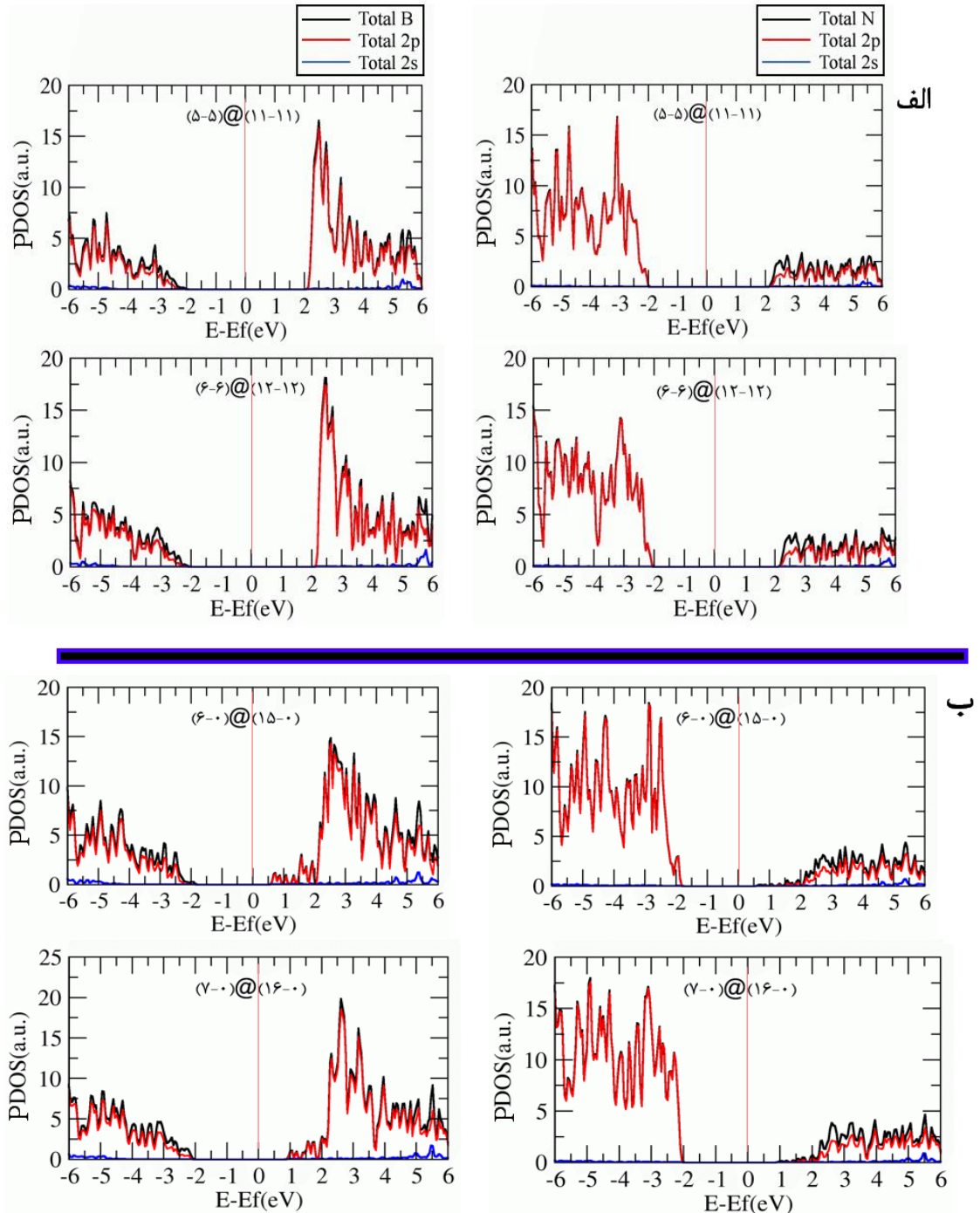
شکل ۴-۲۲: نمودار چگالی حالت‌های کلی (DOS) نانولوله‌های دوجداره‌ی دسته‌بندی خالص BN



شکل ۴-۲۳: نمودار چگالی حالت‌های کلی (DOS) نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ خالص BN

برای مشخص‌تر شدن سهم اوربیتالی تک‌تک اتم‌ها در شکل‌گیری چگالی حالت‌های ایجاد شده درنوارها نیاز به رسم چگالی حالت‌های جزئی آنها داریم. در شکل ۴-۲۴ چگالی حالت‌های جزئی برای دو اتم B و N رسم شده است، که قسمت الف مربوط به دو نانولوله‌ی خالص دسته‌سندلی

شکل ۴-۲۴: نمودار چگالی حالت‌های جزئی اتم‌های B و N در نانولوله‌های خالص الف: دسته‌بندی ب: زیگزاگ
 و $(5,5)@(11,11)$ و $(6,6)@(12,12)$ و قسمت ب مربوط به دو نانولوله‌ی خالص زیگزاگ
 و $(6,0)@(15,0)$ و $(7,0)@(16,0)$ می‌باشد.



شکل ۴-۲۴: نمودار چگالی حالت‌های جزئی اتم‌های B و N در نانولوله‌های خالص الف: دسته‌بندی ب: زیگزاگ

همان‌طور که در نمودارها مشاهده می‌شود، بیشترین سهم در چگالی حالت‌ها در نوار ظرفیت مربوط به اوربیتال $2p$ اتم N و سپس اوربیتال $2p$ اتم B و اندکی اوربیتال‌های $2s$ اتم N و $2s$ اتم B و در نوار رسانش بیشترین سهم در چگالی حالت‌ها مربوط به اوربیتال $2p$ اتم B و $2p$ اتم N می‌باشد. به طور کلی حالت‌های اطراف تراز فرمی در هر دو نوار ناشی از هیبریداسیون اوربیتالی بین $2p$ و $2p-B$ می‌باشند. مطابق با شکل نقش اوربیتال‌های $2s$ اتم B و $2s$ اتم N در هر دو نوار، بسیار اندک می‌باشد و می‌توان نتیجه گرفت که این حالت‌ها در ناحیه مغزی توزیع شده‌اند.

۴-۵ بررسی خواص ساختاری و الکترونی نانولوله‌های BN آلایش یافته با عنصر کربن C

از ناخالص‌سازی به عنوان روشی برای تغییرات ساختاری، شیمیایی یا فیزیکی به جهت کاربردی‌تر کردن نانوساختارها استفاده می‌شود. نانولوله‌های نیتريد بور خالص همانند یک عایق عمل می‌کنند در حالی که آلاییدن با کربن، سیلیکون یا ایجاد نقص در ساختار این نانولوله‌ها منجر به نانوساختارهای نیمه‌رسانا می‌شود که با کنترل سطح آلایندگی، تغییر گاف انرژی ممکن خواهد شد. ایده تشکیل و تولید نانولوله‌های ناهمگن (چند فازی) را برای اولین بار Blase و همکارانش با استفاده از تئوری تابع چگالی (DFT) مطرح کردند و نانولوله‌های نیتريد بور را با اتم کربن مورد آلایش قرار دادند [۵۸]. ما در این بخش قصد داریم نانولوله‌های دوجداره‌ی خالص دسته‌سندلی و زیگزاک BN را مورد آلایش قرار دهیم و تغییرات در پایداری و خواص الکترونی آنها را بررسی کنیم. در تمامی ساختارهای دسته‌سندلی مورد بررسی یک اتم کربن به جای یک اتم نیتروژن با شرایط مشابه (از لحاظ مکان قرارگیری اتم نیتروژن) هم در لوله‌ی داخلی و هم در لوله‌ی خارجی نانولوله‌ها قرار گرفته است. در ساختارهای زیگزاک روند مشابه با ساختارهای دسته‌سندلی با این تفاوت که اتم کربن به جای اتم بورون قرار می‌گیرد تکرار شده است. در جدول ۴-۱۴ پارامترهای ورودی مناسب برای ساختارهای آلایش یافته، جهت انجام محاسبات با دقت کافی را تعیین کرده‌ایم.

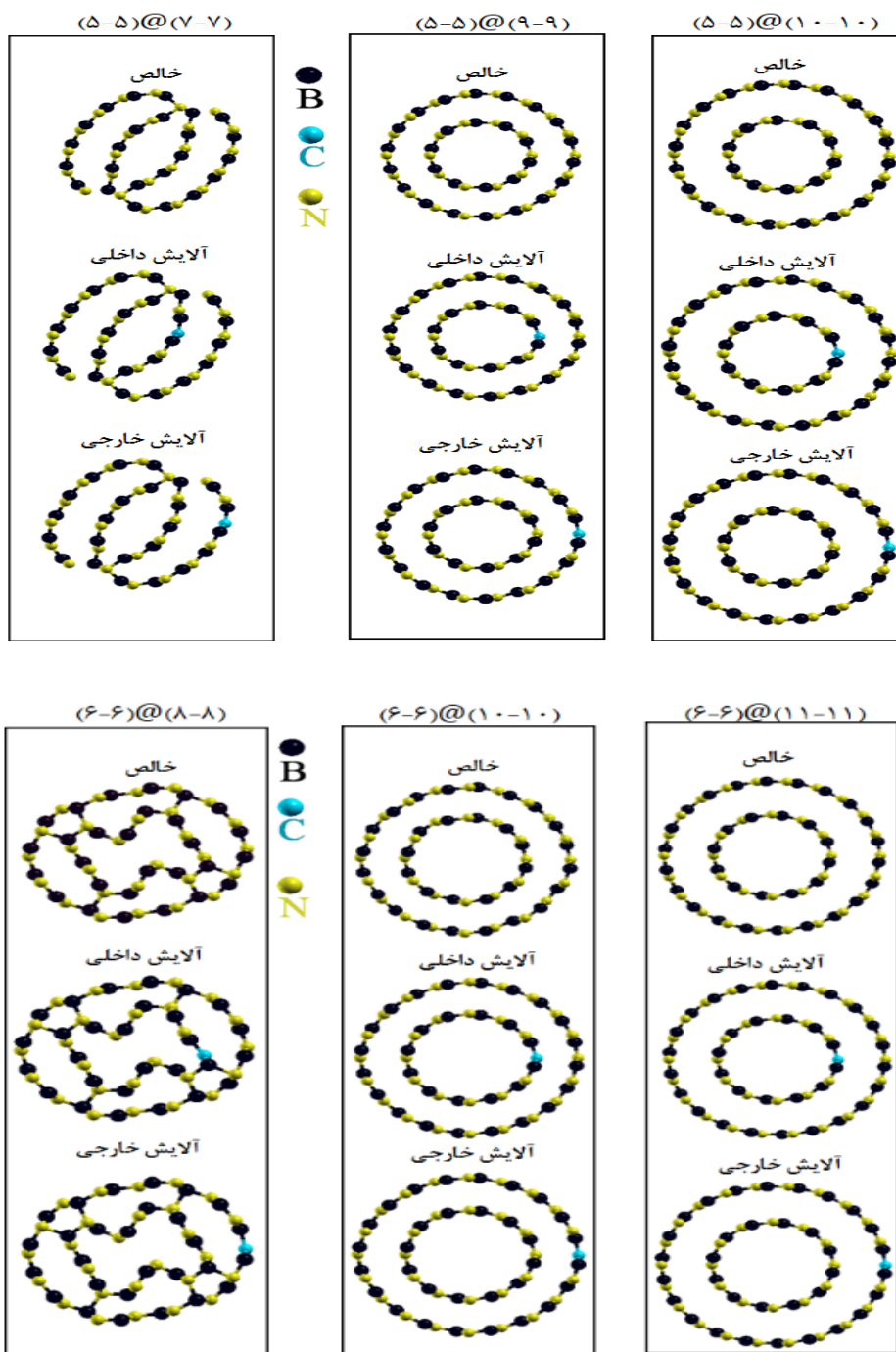
جدول ۴-۱۴: پارامترهای ورودی جهت محاسبات

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

۴-۵-۱ پارامترهای ساختاری نانولوله‌های دو جداره دسته‌سندلی BN آرایش یافته با اتم

کربن (C)

برای بررسی تغییرات ناشی از آرایش نانولوله‌ی BN با اتم کربن، در این بخش سه ساختار دوجداره دسته‌سندلی $(5,5)@ (7,7)$ ، $(5,5)@ (9,9)$ و $(5,5)@ (10,10)$ از دسته $(n,n)@ (5,5)$ و سه ساختار $(6,6)@ (8,8)$ ، $(6,6)@ (10,10)$ و $(6,6)@ (11,11)$ از دسته $(n,n)@ (6,6)$ مورد آرایش با اتم C قرار گرفته‌اند. شکل (۴-۲۵) نمایی شماتیک از ساختارهای مورد بررسی را نشان می‌دهد. مطابق با شکل ساختارهای آرایش یافته‌ی $(5,5)@ (7,7)$ و $(6,6)@ (8,8)$ با اختلاف کایرالیته $n-2$ که در حالت خالص ناپایدار بود پس از جایگزین کردن اتم کربن به جای اتم بورون و ایجاد ناخالصی هم در لوله‌ی داخلی و هم در لوله‌ی خارجی نیز ناپایدار ماندند و لوله‌های داخلی و خارجی ساختار با هم پیوند برقرار کرده و موجب فروپاشی نانولوله شدند. دیگر ساختارهای مورد بررسی با حفظ شکل لوله‌ای هم محور خود هم در حالت خالص و هم در حالت آرایش یافته، پایداری خود را حفظ نمودند. همچنین با ادامه محاسبات برای ساختارهای با قطرهای بزرگتر هیچ‌گونه فروپاشی و پیوند بین لوله‌های داخلی و خارجی مشاهده نشد و ساختارها پایدار ماندند.



شکل ۴-۲۵: ساختارهای دوجداره دسته صندلی بهینه شده آلایش یافته با اتم کربن درلوله داخلی و خارجی

برای تعیین پارامترهای ساختاری انجام شده، محاسبات در این قسمت روی یک سلول واحد از نانولوله‌های دوجداره آلایش یافته $(۵,۵)@(۹,۹)$ شامل ۵۶ اتم (۲۸ اتم B و ۲۸ اتم N) با غلظت ۳/۵۷ درصد و نانولوله $(۵,۵)@(۱۰,۱۰)$ شامل ۶۰ اتم (۳۰ اتم B و ۳۰ اتم N) با غلظت ۳/۳۳ درصد و

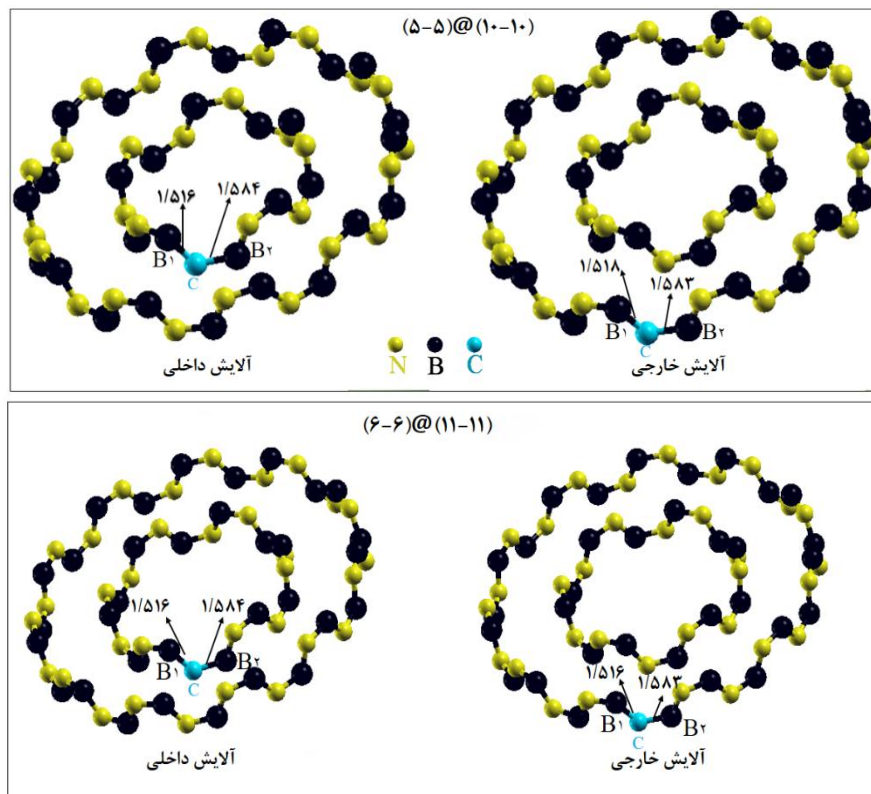
نانولوله (۱۰،۱۰)@(۶،۶) شامل ۶۴ اتم (۳۲ اتم B و ۳۲ اتم N) با غلظت ۳/۱۲ درصد و همچنین ساختار (۱۱،۱۱)@(۶،۶) شامل ۶۸ اتم (۳۴ اتم B و ۳۴ اتم N) با غلظت ۲/۹۴ درصد انجام گرفته است. نتایج حاصل از محاسبات در جدول (۴-۱۵) جمع آوری شده‌اند.

جدول ۴-۱۵: پارامترهای ساختاری بهینه شده نانولوله‌های دوجداره دسته‌بندی آرایش یافته BN

نانولوله دوجداره دسته‌بندی	تعداد اتم	درصد آرایش	ثابت شبکه C (Å)			فاصله درون‌جداره (Å)		
			خالص	آرایش داخلی	آرایش خارجی	خالص	آرایش داخلی	آرایش خارجی
(۵،۵)@(۹،۹)	۵۶	۳/۵۷	۲/۵۵۵	۲/۵۶۱	۲/۵۶۲	۳/۰۵۳	۲/۶۸۶	۲/۷۵۴
(۵،۵)@(۱۰،۱۰)	۶۰	۳/۳۳	۲/۵۵۹	۲/۵۶۴	۲/۵۶۴	۳/۵۸۸	۳/۳۸۹	۳/۵۳۶
(۶،۶)@(۱۰،۱۰)	۶۴	۳/۱۲	۲/۵۵۶	۲/۵۶۰	۲/۵۶۱	۲/۹۱۰	۲/۷۳۴	۲/۸۲۳
(۶،۶)@(۱۱،۱۱)	۶۸	۲/۹۴	۲/۵۵۹	۲/۵۶۳	۲/۵۶۲	۳/۵۷۶	۳/۴۳۰	۳/۵۵۱

باتوجه به نتایج حاصل از جدول ۴-۱۵ پارامتر ثابت شبکه نانولوله‌ها در حالت آرایش یافته هم برای آرایش داخلی و هم برای آرایش خارجی روند افزایشی محسوسی نسبت به حالت خالص دارد که این روند افزایش برای تمامی ساختارها تقریباً به یک میزان و حدود 0.05 \AA می‌باشد. فاصله درون‌جداره ساختارها با ایجاد آرایش درون‌لوله داخلی نسبت به حالت خالص نانولوله، کاهش پیدا کرده است که این روند کاهش فاصله درون‌جداره برای زمانیکه آرایش درون‌لوله‌ی خارجی نانولوله ایجاد می‌شود نیز اتفاق افتاده است و این با نتایج حاصله از مقاله [۲۳] مطابقت دارد. بیشترین میزان کاهش فاصله درون‌جداره برای ساختار (۵،۵)@(۹،۹) در حدود 0.36 \AA و به هنگام آرایش در لوله داخلی می‌باشد. در شکل ۴-۲۶ طول پیوند تعادلی بین اتم‌های C و B اطراف آن در نانولوله‌های دوجداره دسته‌بندی BN آرایش یافته نشان داده شده است. در ساختارهای خالص هر اتم N با دو اتم B اطراف خود پیوند برقرار می‌کند اما در ساختار آرایش یافته اتم C جایگزین اتم N شده است. مطابق با شکل طول پیوند تعادلی C-B در حدود 1.51 \AA که این میزان برای C-B برابر 1.58 \AA می‌-

باشد که این روند در سایر ساختارها، هم برای آلایش در لوله داخلی و هم برای آلایش در لوله خارجی نیز تکرار شده است. مقایسه طول پیوند تعادلی ساختارهای خالص و آلایش یافته نشان می دهد که، میزان این فاکتور که در نانولوله های خالص در حدود $1/47 \text{ \AA}$ بود پس از آلایش اندکی افزایش داشته است که مطابق با نتایج [۲۳] می باشد.

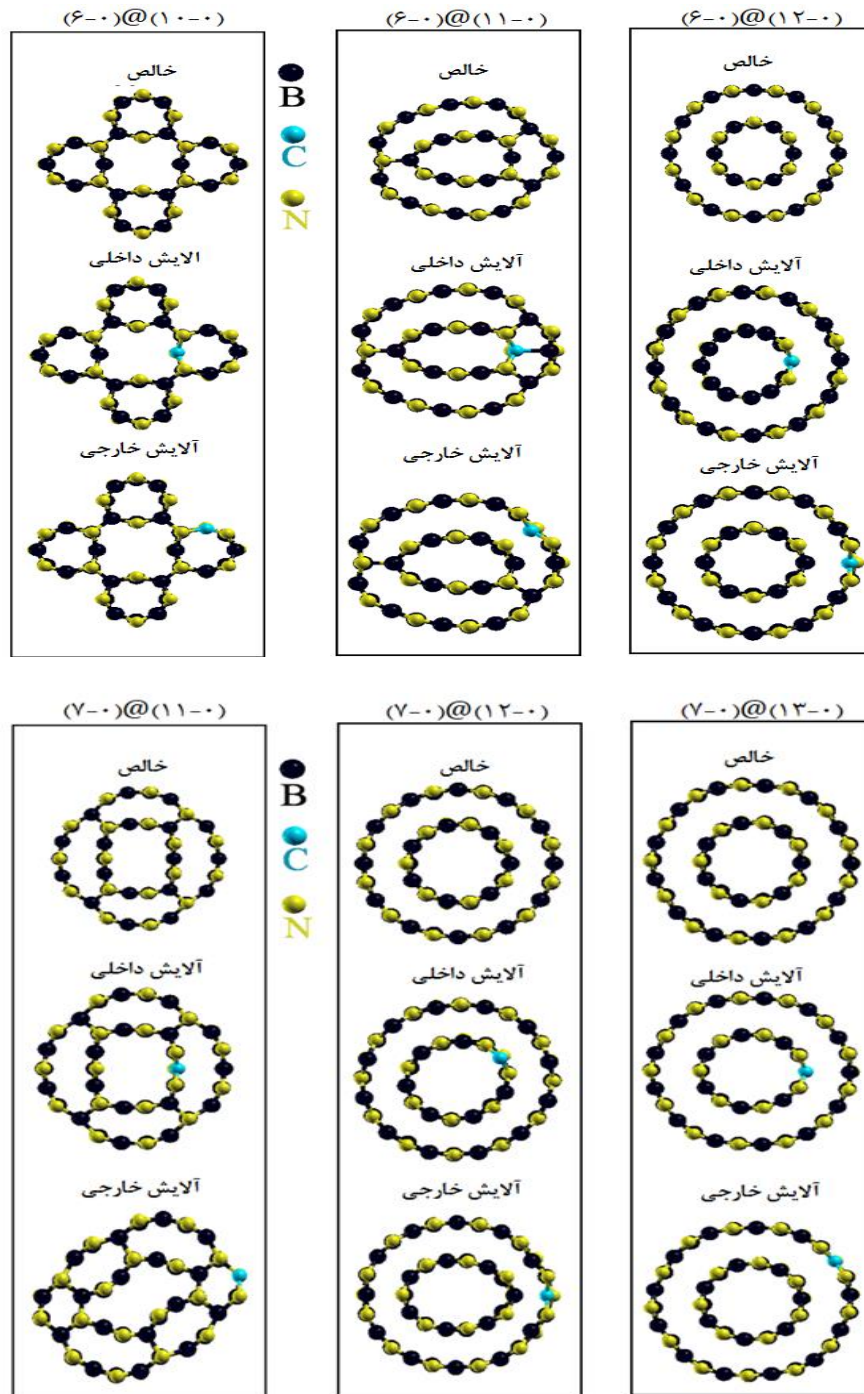


شکل ۴-۲۶: طول پیوند تعادلی بین اتمهای C و B در نانولوله های دوجداره BN آرچپیر پس از آلایش

۴-۵-۲ پارامترهای ساختاری نانولوله های دوجداره زیگزاگ BN آلایش یافته با اتم C

برای نانولوله های زیگزاگ سه ساختار دو جداره $(6,0)@(10,0)$ ، $(6,0)@(11,0)$ و $(6,0)@(12,0)$ از دسته $(6,0)@(n,0)$ و سه ساختار دوجداره $(7,0)@(12,0)$ ، $(7,0)@(13,0)$ و $(7,0)@(14,0)$ از دسته $(7,0)@(n,0)$ مورد آلایش با اتم C قرار گرفته است. مطابق با شکل (۴-۲۷) ساختارهای دوجداره $(6,0)@(10,0)$ ، $(6,0)@(11,0)$ و $(0,7)@(11,0)$ که در حالت خالص

ناپایدار بودند پس از آرایش با اتم کربن نیز ناپایدار ماندند و لوله‌های داخلی و خارجی نانولوله‌ها با هم پیوند برقرار کردند. دیگر ساختارهای دوجداره بدون ایجاد پیوند لوله داخلی و خارجی و حفظ شکل لوله‌ای خود، پایدار ماندند. همچنین بررسی سایر ساختارها با قطرهای بزرگتر نشان از پایداری آنها داشت.



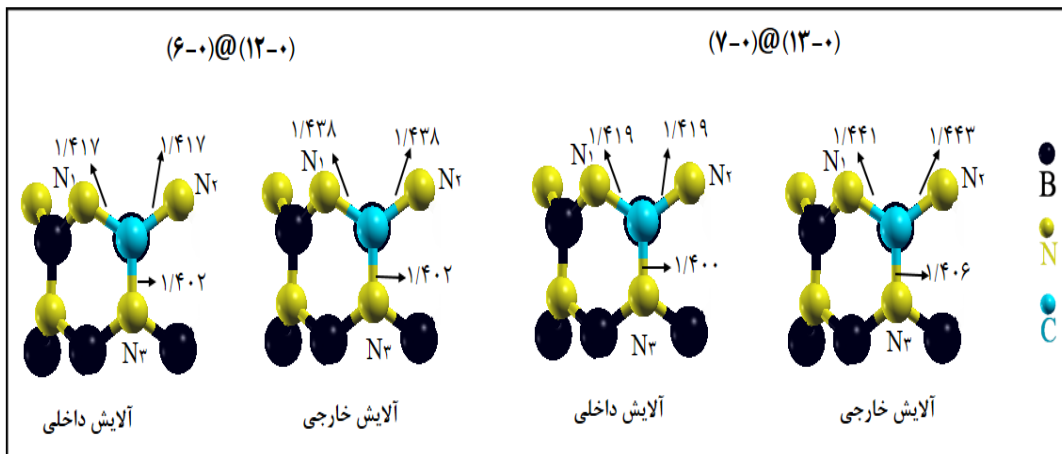
شکل ۴-۲۷: ساختارهای دوجداره زیگزاگ بهینه شده آرایش یافته با اتم کربن در لوله داخلی و خارجی

برای تعیین پارامترهای ساختاری، محاسبات بر روی نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ BN آرایش یافته با اتم کربن C, (۱۲,۰)@(۶,۰) شامل ۷۲ اتم (۳۶ اتم B و ۳۶ اتم N) با غلظت آرایش ۲/۷۷ درصد و نانولوله (۱۲,۰)@(۷,۰) شامل ۷۶ اتم (۳۸ اتم B و ۳۸ اتم N) با غلظت آرایش ۲/۶۳ درصد و همچنین ساختار (۱۳,۰)@(۷,۰) شامل ۸۰ اتم (۴۰ اتم B و ۴۰ اتم N) با غلظت ۲/۵ درصد انجام شده و نتایج در جدول ۴-۱۶ گردآوری شده است.

جدول ۴-۱۶: پارامترهای ساختاری بهینه شده نانولوله‌های دوجداره دسته‌بندی آرایش یافته BN

نانولوله دوجداره دسته‌بندی	تعداد اتم	درصد آرایش	ثابت شبکه C (Å)			فاصله درون‌جداره (Å)		
			خالص	آرایش داخلی	آرایش خارجی	خالص	آرایش داخلی	آرایش خارجی
(۱۲,۰)@(۶,۰)	۷۲	۲/۷۷	۴/۳۸۳	۴/۴۰۲	۴/۴۰۱	۲/۷۳۴	۲/۷۱۷	۲/۳۶۹
(۱۲,۰)@(۷,۰)	۷۶	۲/۶۳	۴/۴۱۰	۴/۴۰۳	۴/۴۰۳	۲/۶۱۰	۲/۶۰۹	۲/۱۱۱
(۱۳,۰)@(۷,۰)	۸۰	۲/۵	۴/۳۸۸	۴/۳۸۵	۴/۳۸۶	۲/۷۶۹	۲/۴۷۳	۲/۶۹۷

با توجه به نتایج حاصل از جدول ۴-۱۵ فواصل درون‌جداره برای نانولوله‌های دوجداره پس از آرایش هم‌در لوله داخلی و هم‌در لوله خارجی، نسبت به حالت خالص آن کاهش محسوسی داشته است، که بیشترین میزان کاهش برای نانولوله (۱۲,۰)@(۷,۰) و به هنگام آرایش در لوله خارجی و در حدود 0.6 \AA می‌باشد. پارامتر ثابت شبکه که برای نانولوله‌های دوجداره خالص در حدود $4/4 \text{ \AA}$ می‌باشد در حالت آرایش یافته، هم برای لوله داخلی و هم برای لوله خارجی نیز تقریباً به همین میزان است و تفاوت چندانی نداشته و تقریباً یکسان است.



شکل ۴-۲۸: طول پیوند تعادلی بین اتم‌های C و N در نانولوله‌های دوجداره BN زیگزاگ پس از آرایش

شکل ۴-۲۸ طول پیوند تعادلی بین اتم‌های C و B اطرافش را در نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ BN پس از آرایش نشان می‌دهد. با توجه به شکل هر اتم C با سه اتم N اطراف خود پیوند برقرار کرده است که طول پیوند $N_1 - C$ و $N_2 - C$ تقریباً یکسان و طول پیوند $N_3 - C$ کمتر از آنها می‌باشد. مقایسه ساختارهای آرایش یافته با ساختارهای خالص نشان می‌دهد که طول پیوند تعادلی در ساختارهای آرایش یافته، هم در لوله داخلی و هم در لوله خارجی نسبت به حالت خالص اندکی کاهش یافته است.

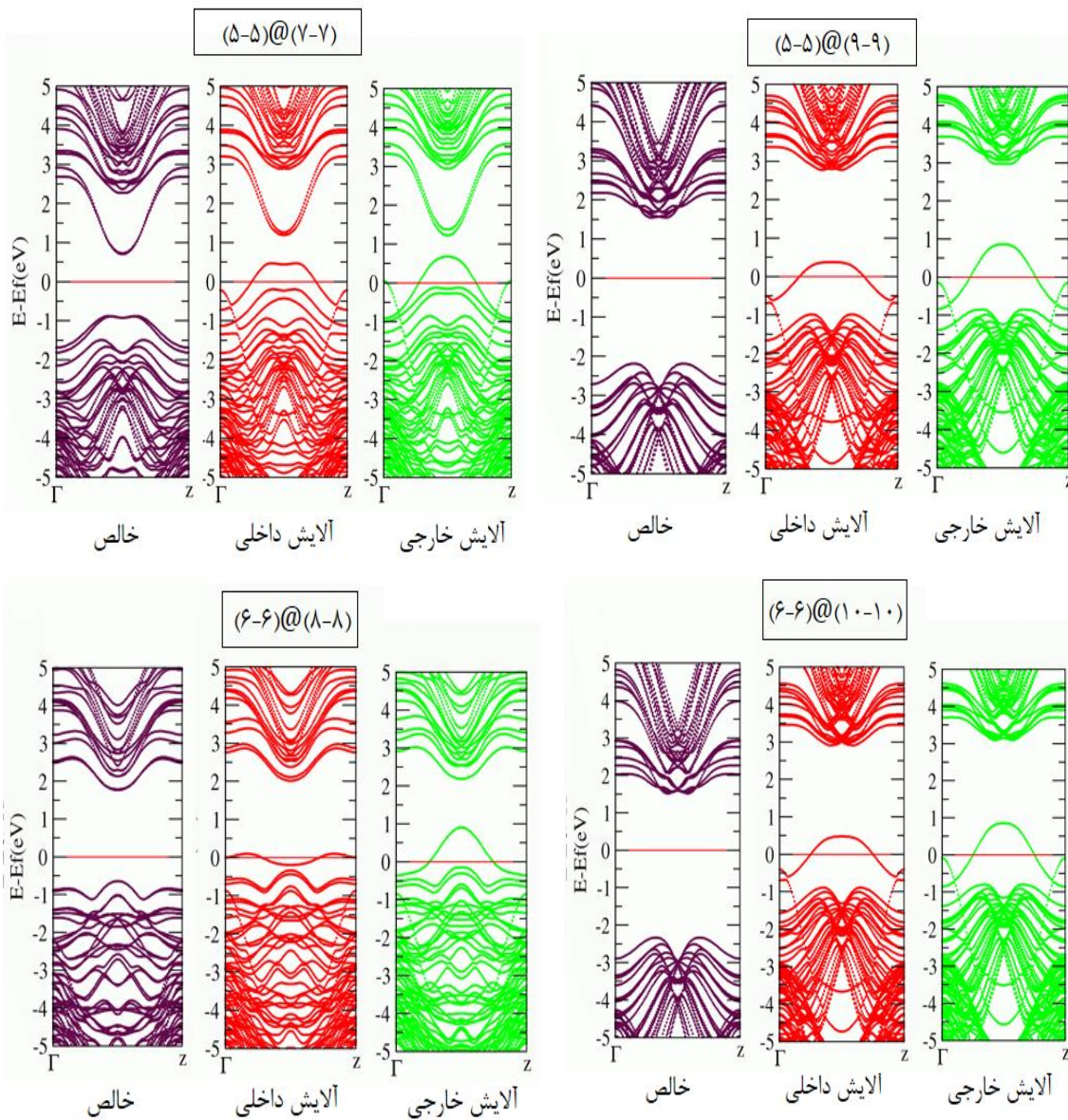
۴-۵-۳ بررسی خواص الکترونی نانولوله‌های دوجداره دسته صندلی BN آرایش یافته با اتم

C

۴-۵-۳-۱ ساختار نواری نانولوله‌های دوجداره دسته صندلی BN آرایش یافته

در این بخش ساختار نواری نانولوله‌های دوجداره دسته صندلی BN آرایش یافته با اتم C بررسی شده است. در شکل (۴-۲۹) ساختار نواری دو نانولوله خالص، $(7,7)@(5,5)$ ، $(9,9)@(5,5)$ از دسته $(n,n)@(m,m)$ و دو ساختار $(8,8)@(6,6)$ و $(10,10)@(6,6)$ از دسته $(n,n)@(m,m)$ به همراه

ساختار آرایش یافته در لوله داخلی و خارجی آنها رسم شده است. مطابق با شکل ساختارهای خالص که در ابتدا نیمه‌رسانا هستند پس از آرایش رسانا می‌شوند، که در این حالت نوارهایی در میان نوار ظرفیت و رسانش ایجاد شده که منجر به قطع شدن تراز فرمی می‌شوند.



شکل ۴-۲۹: ساختار نواری نانولوله‌های دوجداره دسته‌سندلی خالص و آرایش یافته با اتم C

در جدول ۴-۱۷ موقعیت تراز فرمی و تغییرات گاف نواری نانولوله‌های دوجداره دسته‌سندلی BN خالص و آرایش یافته با اتم C گردآوری شده است که نشان می‌دهد گاف نواری ساختارها بدلیل رسانا

شدن پس از آلاینش صفر می‌شود. طبق نتایج جدول، موقعیت تراز فرمی پس از ایجاد آلاینش (داخلی و خارجی) در ساختارها به سمت انرژی‌های پایین‌تر میل می‌کند و به نوار ظرفیت نزدیک‌تر می‌شود. نتایج بدست آمده در این قسمت مطابق با نتایج پژوهش [۲۳] می‌باشد

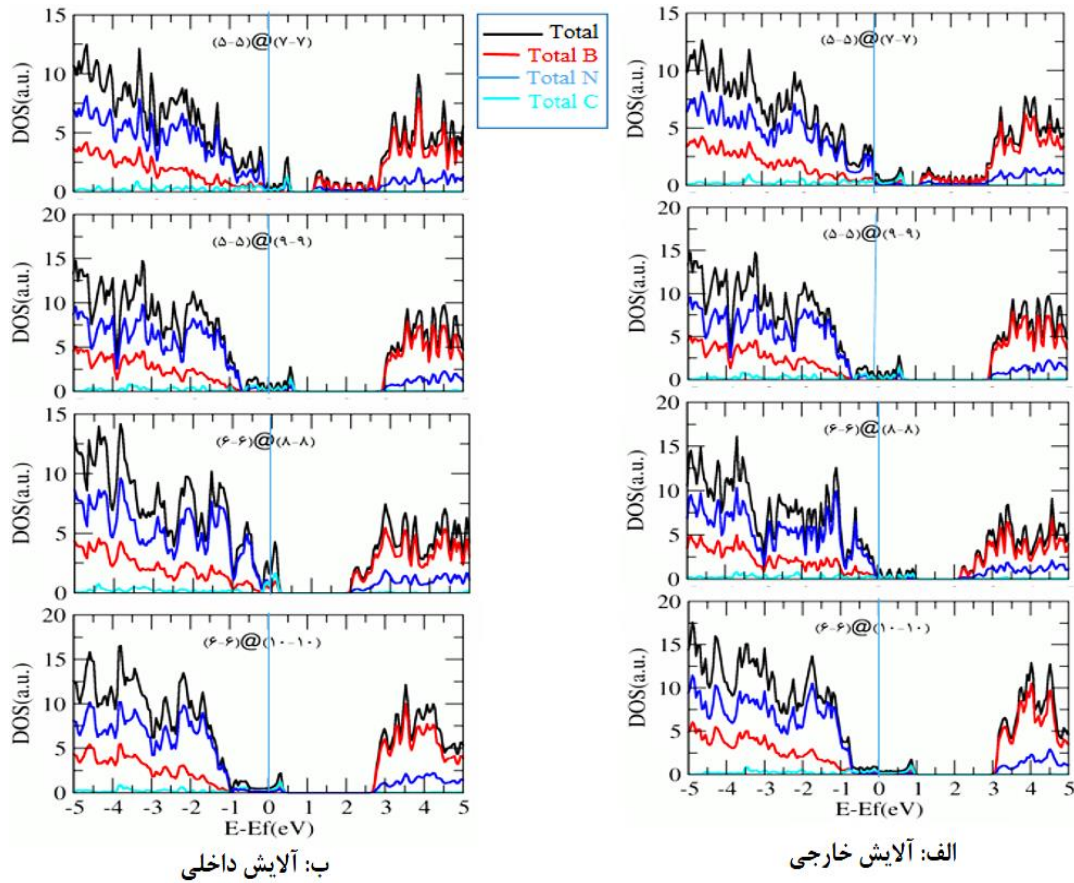
جدول ۴-۱۷: گاف نواری و موقعیت تراز فرمی نانولوله‌های دوجداره دسته‌بندی آلاینش یافته

نانولوله دوجداره دسته‌بندی	موقعیت تراز فرمی (eV)			گاف نواری (eV)		
	خالص	آلاینش داخلی	آلاینش خارجی	خالص	آلاینش داخلی	آلاینش خارجی
(۵،۵)@(۷،۷)	-۴/۷۲۳۴	-۵/۵۶۸۷	-۵/۴۴۳۰	۱/۵۶۳	۰/۰۰	۰/۰۰
(۵،۵)@(۹،۹)	-۴/۰۲۶۳	-۵/۲۵۰۴	-۵/۵۳۲۹	۳/۷۲۱	۰/۰۰	۰/۰۰
(۶،۶)@(۸،۸)	-۴/۹۳۷۱	-۵/۱۹۷۶	-۵/۴۳۶۳	۲/۴۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰
(۶،۶)@(۱۰،۱۰)	-۳/۹۱۵۶	-۵/۳۷۶۲	-۵/۵۸۴۳	۳/۸۲۱۴	۰/۰۰	۰/۰۰

۴-۵-۳-۲ چگالی حالت‌های نانولوله‌های دوجداره دسته‌بندی BN آلاینش یافته

در شکل ۴-۳۰ چگالی حالت‌های تفکیکی اتم‌های B، N و C در نانولوله‌های دوجداره دسته‌بندی آلاینش یافته، هم در لوله داخلی و هم در لوله خارجی، برای ساختارهای (۷،۷)@(۵،۵)، (۹،۹)@(۵،۵)، (۸،۸)@(۶،۶) و (۱۰،۱۰)@(۶،۶) رسم شده است. قسمت الف شکل ۴-۳۰ مربوط به آلاینش در لوله خارجی ساختارها می‌باشد که نشان می‌دهد در نوار رسانش، سهم اتم‌های B بیشتر از اتم‌های N و C، و در نوار ظرفیت سهم اتم‌های N بیشتر از اتم‌های B و C می‌باشد. در قسمت ب که مربوط به آلاینش در لوله داخلی ساختارها است این روند نیز تکرار شده و نشان می‌دهد سهم اتم‌های B در نوار رسانش و اتم‌های N در نوار ظرفیت بیشتر از سایر اتم‌ها می‌باشد. چگالی حالت‌های کل ساختارها، ناشی از هیبریداسیون اوربیتالی بین اتم‌های B و N می‌باشد و سهم اتم C به عنوان یک میهمان در شکل‌گیری چگالی حالت‌ها بسیار اندک بوده و موجب تغییر شکل حالت‌های انرژی

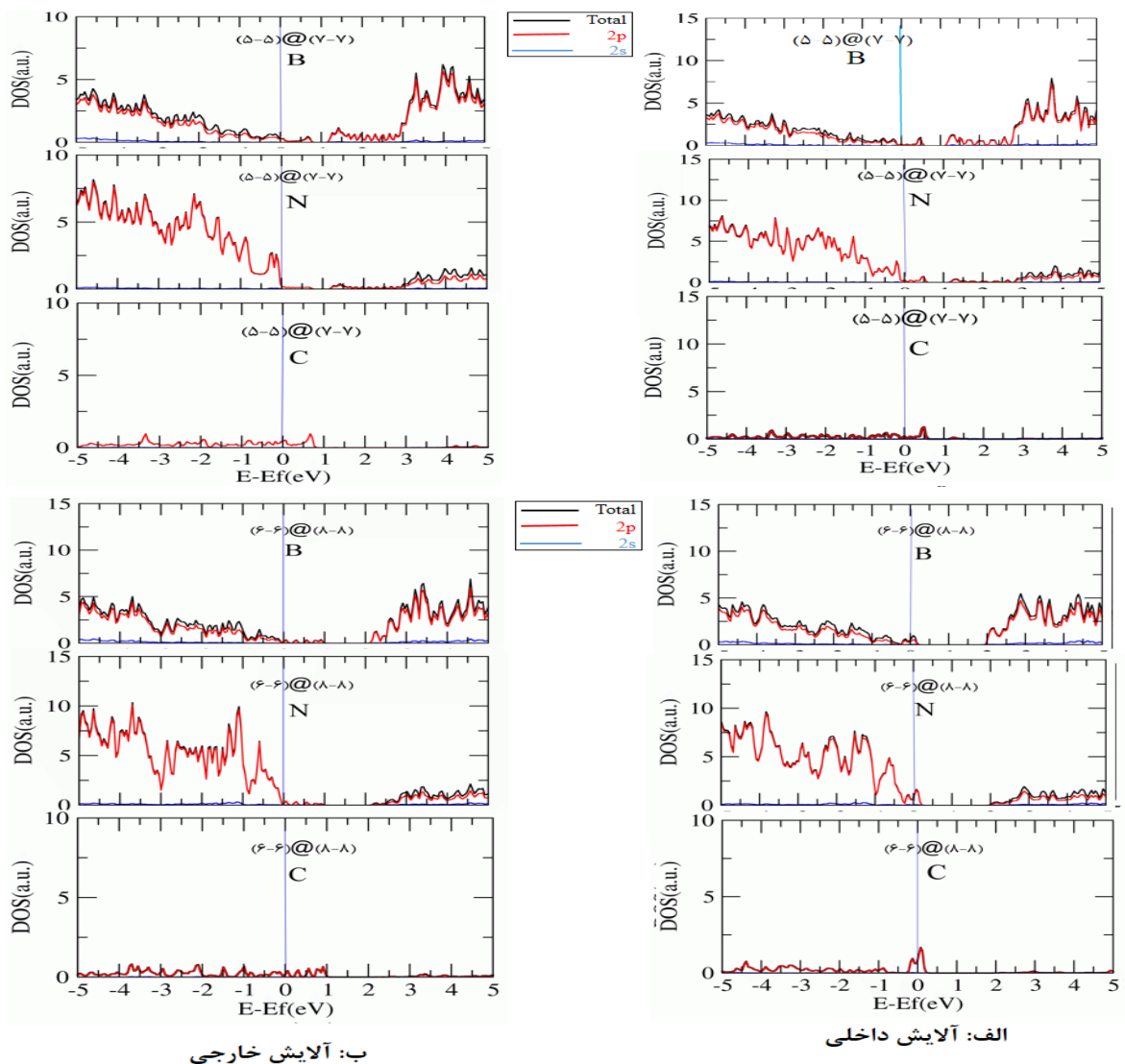
نزدیک تراز فرمی و کشیدگی آنها از سمت نوار ظرفیت به سمت رسانش و در نهایت تغییر ماهیت ساختار از نیمه رسانا به رسانا می‌شود.



شکل ۳-۴: نمودار چگالی حالت‌ها در نانولوله‌های دوجداره دسته‌بندی BN آرایش یافته الف) آرایش خارجی (ب) آرایش داخلی

در شکل (۳۱-۴) چگالی حالت‌های جزئی اتم‌های B، N و C در نانولوله‌های دوجداره دسته‌بندی آرایش یافته $(5,5)@(7,7)$ و $(6,6)@(8,8)$ رسم شده است. قسمت الف مربوط به آرایش داخلی و قسمت ب مربوط به آرایش خارجی ساختارها می‌باشد که نشان می‌دهد، هم برای آرایش در لوله داخلی و هم آرایش در لوله خارجی بیشترین سهم در شکل‌گیری چگالی حالت‌ها در نوار ظرفیت، مربوط به اوربیتال $2p$ اتم N و سپس $2p$ اتم B می‌باشد. اوربیتال‌های $2s$ اتم B و $2s$ اتم N سهم اندکی در شکل‌گیری چگالی حالت‌ها در نوار ظرفیت دارند که سهم اتم B از اتم N بیشتر می‌باشد.

باشد. مطابق شکل، اوربیتال‌های اتم C در تشکیل چگالی حالت‌های نوار ظرفیت نقش بسیار اندکی ایفا می‌کنند بطوریکه فقط اوربیتال 2p اتم C تا حدی قابل محاسبه در چگالی حالت‌ها می‌باشد و اوربیتال 2s اتم C نقش قابل محاسبه‌ای ندارد. مطابق با شکل، بیشترین سهم در تشکیل چگالی حالت‌های جزئی در نوار رسانش مربوط به اوربیتال‌های 2p اتم B و سپس 2p اتم N می‌باشد و اوربیتال‌های 2p و 2s اتم C در شکل‌گیری چگالی حالت‌های جزئی در نوار رسانش نقشی ندارند.

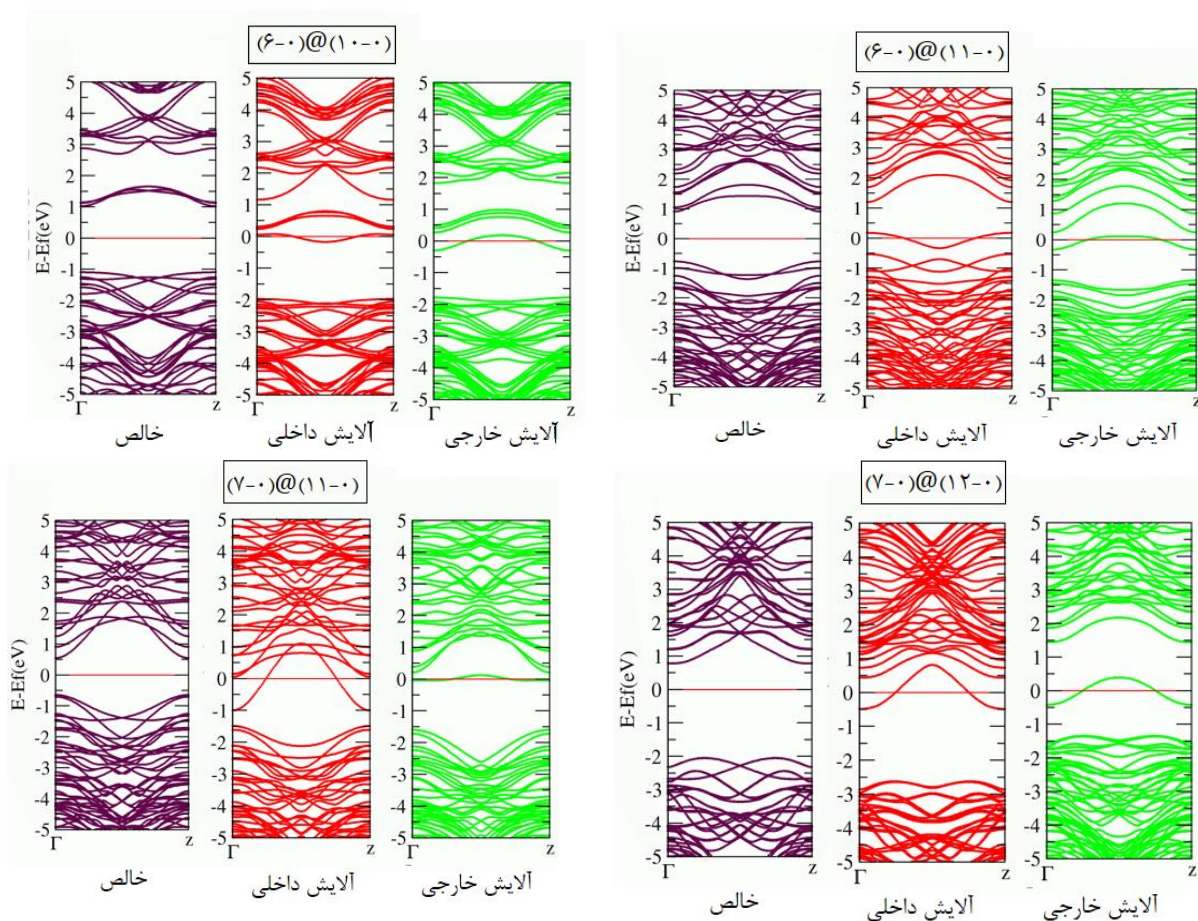


شکل ۴-۳۱: نمودار چگالی حالت‌های جزئی اتم‌های B و N و C در نانولوله‌های آرایش یافته الف: آرایش داخلی ب: آرایش خارجی

۴-۵-۴ بررسی خواص الکترونی نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ BN آلایش یافته با اتم C

۱-۴-۵-۴ ساختار نواری نانولوله‌های دوجداره BN آلایش یافته

در این قسمت خواص الکترونی نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ BN آلایش یافته با اتم C بررسی شده است. در شکل ۴-۳۲ ساختار نواری نانولوله‌های خالص به همراه نانولوله‌های آلایش یافته رسم شده است. مطابق با شکل ساختارهای خالص که در ابتدا نیمه رسانا هستند پس از آلایش رسانا می‌شوند، که در این حالت نوارهایی در میان نوار ظرفیت و رسانش ایجاد شده که منجر به قطع شدن تراز فرمی می‌شوند.



شکل ۴-۳۲: ساختار نواری نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ خالص و آلایش یافته

در جدول ۴-۱۸ موقعیت تراز فرمی و تغییرات گاف نواری نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ خالص و آلایش یافته BN گردآوری شده است که نشان می‌دهد گاف نواری تمام ساختارها بدلیل رسانا شدن پس از آلایش صفر می‌شود. طبق نتایج جدول، موقعیت تراز فرمی پس از ایجاد آلایش (داخلی و خارجی) در ساختارها به سمت انرژی‌های بالاتر (نوار رسانش) میل می‌کند به جز آلایش در لوله داخلی ساختار $(11,0) @ (6,0)$ و آلایش در لوله خارجی ساختار $(12,0) @ (7,0)$ که تراز فرمی را نسبت به حالت خالص به سمت انرژی‌های پایین‌تر (نزدیک نوار ظرفیت) انتقال داده است. بالاترین تراز فرمی در بین ساختارهای آلایش یافته مربوط به آلایش داخلی ساختار $(12,0) @ (7,0)$ و پایین‌ترین موقعیت تراز فرمی مربوط به آلایش داخلی ساختار $(11,0) @ (6,0)$ می‌باشد.

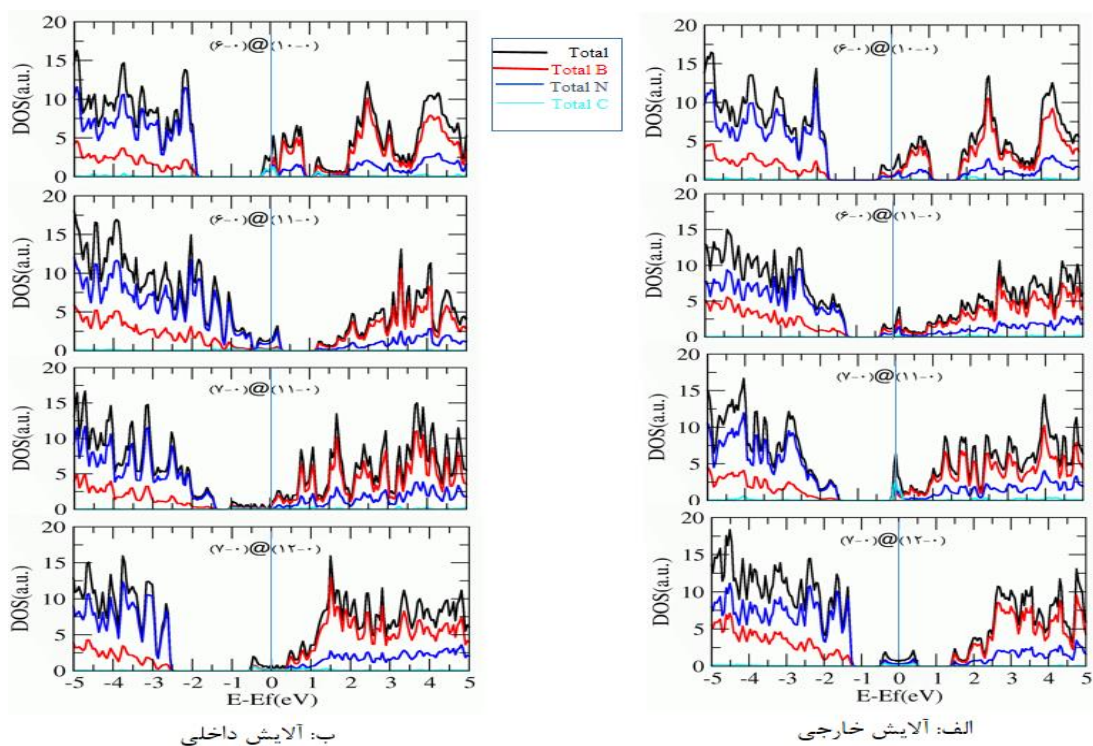
جدول (۴-۱۸): گاف نواری و موقعیت تراز فرمی نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ آلایش یافته

نانولوله دوجداره زیگزاگ	موقعیت تراز فرمی (eV)			گاف نواری (eV)		
	خالص	آلایش داخلی	آلایش خارجی	خالص	آلایش داخلی	آلایش خارجی
$(10,0) @ (6,0)$	-۴/۸۸۴۴	-۴/۰۹۷۸	-۴/۲۱۲۳	۲/۱۷۰۳	۰/۰۰	۰/۰۰
$(11,0) @ (6,0)$	-۴/۶۰۹۳	-۵/۰۰۷۶	-۳/۸۶۴۲	۱/۶۶۰۶	۰/۰۰	۰/۰۰
$(11,0) @ (7,0)$	-۴/۵۶۲۱	-۳/۸۰۸۰	-۳/۸۴۱۲	۱/۱۸۰۴	۰/۰۰	۰/۰۰
$(12,0) @ (7,0)$	-۳/۸۵۲۴	-۳/۴۱۸۹	-۴/۲۱۶۸	۲/۸۰۱۰	۰/۰۰	۰/۰۰

۴-۵-۴-۲ چگالی حالت‌های نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ BN آلایش یافته

در شکل (۴-۳۳) چگالی حالت‌های تفکیکی اتم‌های B، N و C در نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ آلایش یافته، هم در لوله داخلی و هم در لوله خارجی، برای ساختارهای $(10,0) @ (6,0)$ ، $(11,0) @ (6,0)$ ، $(11,0) @ (7,0)$ و $(12,0) @ (7,0)$ رسم شده است. مطابق با قسمت الف شکل ۴-۳۲ که مربوط به آلایش در لوله خارجی ساختارها می‌باشد، در نوار رسانش سهم اتم‌های B در شکل-

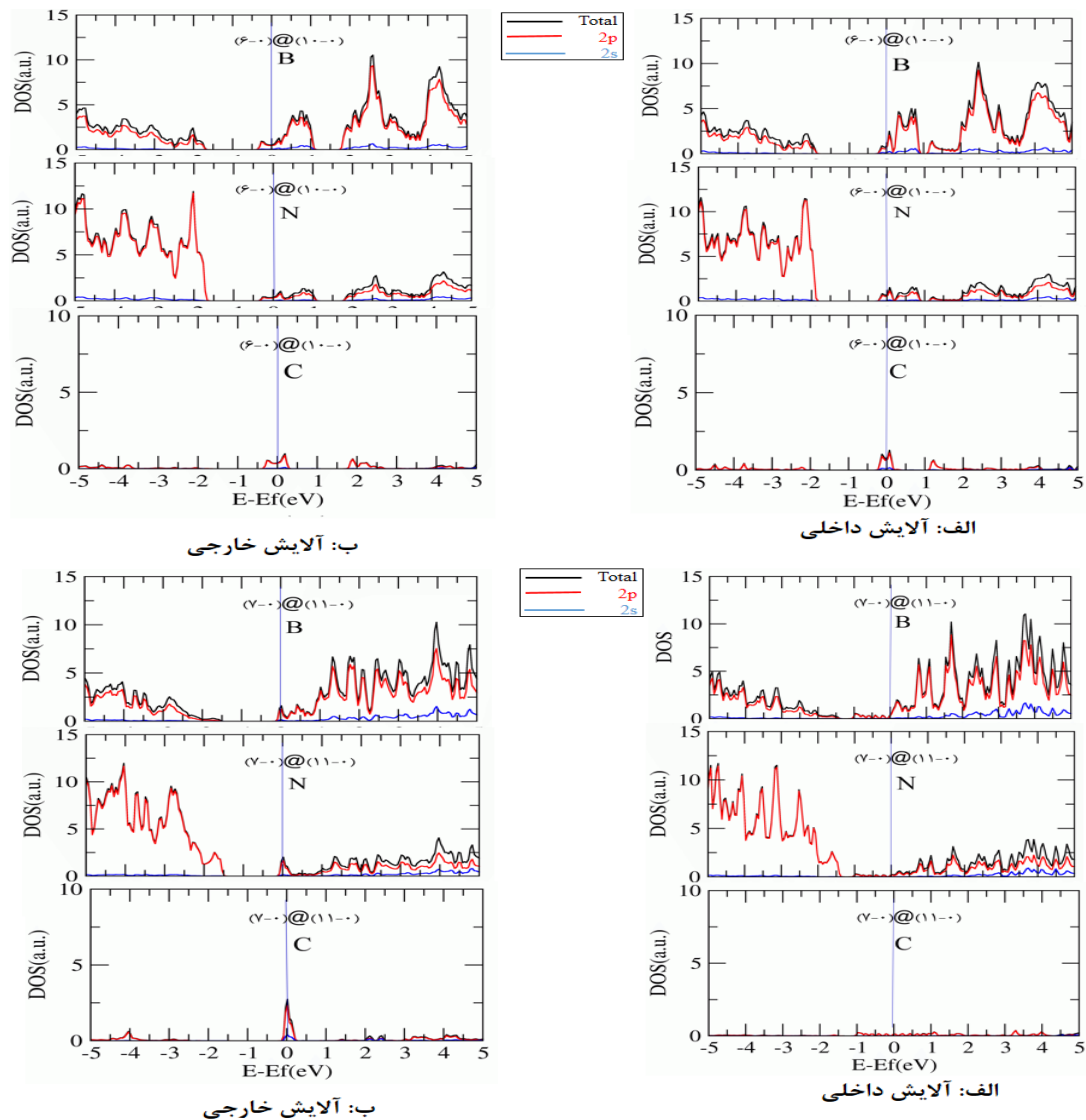
گیری چگالی حالت‌ها بیشتر از اتم‌های N و C، و در نوار ظرفیت سهم اتم‌های N بیشتر از اتم‌های B و C می‌باشد. همچنین این روند در قسمت B که مربوط به آرایش در لوله خارجی ساختارها است نیز تکرار شده و نشان می‌دهد سهم اتم‌های B در نوار رسانش و اتم‌های N در نوار ظرفیت بیشتر از سایر اتم‌ها می‌باشد. اتم‌های B و N در شکل گیری چگالی حالت‌های کل ساختارها، بیشترین سهم را دارند و سهم اتم C بسیار اندک بوده و موجب تغییر شکل حالت‌های انرژی نزدیک تراز فرمی و کشیدگی آنها از سمت نوار رسانش به سمت نوار ظرفیت و در نهایت تبدیل ساختار از نیمه‌رسانا به رسانا می‌شود.



شکل ۴-۳۳: نمودار چگالی حالت‌ها در نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ BN آرایش یافته الف) آرایش خارجی ب) آرایش داخلی

در شکل ۴-۳۴ چگالی حالت‌های جزئی اتم‌های B، N و C در نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ آرایش یافته $(6,0)@$(1,0)$ و $(7,0)@$(1,1)$ رسم شده است. مطابق با شکل (۴-۳۴) هم برای آرایش$$

در لوله داخلی و هم لوله خارجی، اوربیتال‌های $2p$ اتم B و $2p$ اتم N به ترتیب بیشترین سهم را در شکل‌گیری چگالی حالت‌ها در نوار رسانش دارند و سهم اوربیتال‌های $2s$ اتم B و $2s$ اتم N بسیار کم است. در نوار ظرفیت عکس نوار رسانش اتفاق می‌افتد و بیشترین سهم در شکل‌گیری چگالی حالت‌ها مربوط به اوربیتال $2p$ اتم N و سپس اوربیتال $2p$ اتم B می‌باشد. اوربیتال‌های اتم کربن سهم قابل ملاحظه‌ای در شکل‌گیری چگالی حالت‌ها هم در نوار ظرفیت و هم در نوار رسانش ایفا نمی‌کنند بطوریکه تنها اوربیتال $2p$ آن سهم بسیار اندکی در چگالی حالت‌ها در نوار رسانش دارد.



شکل ۴-۳۴: نمودار چگالی حالت‌های جزئی اتم‌های B و N و C در نانولوله‌های آرایش یافته الف: آرایش داخلی ب: آرایش خارجی

نتیجه گیری

در این پژوهش پایداری و خواص الکترونی نانولوله‌های دوجداره خالص و آلایش یافته BN مورد بررسی قرار گرفت. در ابتدا پارامترهای انرژی قطع و تعداد نقاط k در فضای وارون، به منظور افزایش دقت و صحت نتایج و کاهش زمان محاسبات، بهینه سازی شد. پس از بهینه سازی پارامترهای ورودی، برای تعیین میزان پایداری و پایدارترین ساختار، نانولوله‌های دوجداره $(n,n)@(\delta,\delta)$ با $14-$ و $n=7$ و $(n,n)@(\delta,\delta)$ با $15-18$ از گروه دسته صندلی و همچنین نانولوله‌های دوجداره $(n,0)@(\delta,0)$ با $10-17$ و $(n,0)@(\delta,0)$ با $11-18$ از گروه زیگزاگ مورد واهلش قرار گرفتند. با محاسبه انرژی تشکیل و انرژی پیوندی ساختارها مشاهده شد، که برای نانولوله‌های دسته‌صندلی پایدارترین حالت به ازای فاصله درون‌جداری $4/2 \text{ \AA}$ و انرژی تشکیل $0/591 \text{ eV}$ و انرژی پیوندی 9 و برای نانولوله‌های زیگزاگ به ازای فاصله درون‌جداری $3/6 \text{ \AA}$ و انرژی تشکیل $0/81 \text{ eV}$ و انرژی پیوندی $8/9 \text{ eV}$ ایجاد شد و ساختارهایی با فاصله درون‌جداری کمتر از این مقدار به سمت فروپاشی و ناپایداری میل کردند. پایدارترین ساختارها که بیشترین انرژی پیوندی و کمترین انرژی تشکیل را داشتند، در گروه دسته صندلی $(11,11)@(\delta,\delta)$ و $(12,12)@(\delta,\delta)$ و در گروه زیگزاگ $(15,0)@(\delta,0)$ و $(16,0)@(\delta,0)$ بودند. مطالعه خواص الکترونی ساختارها نشان داد که تمامی نانولوله‌های تک‌جداره و دوجداره دسته صندلی و زیگزاگ BN همگی نیمه رسانا بوده و ساختارهای $(4,4)$ ، $(5,5)$ و $(7,7)$ و برای دسته $(n,n)@(\delta,\delta)$ ساختارهای $(7,7)@(\delta,\delta)$ تا $(10,10)@(\delta,\delta)$ و برای دسته $(n,n)@(\delta,\delta)$ ساختارهای $(8,8)@(\delta,\delta)$ تا $(11,11)@(\delta,\delta)$ دارای گاف نواری غیرمستقیم و سایر ساختارها دارای گاف نواری مستقیم می‌باشند و گاف نواری آنها با افزایش قطر نانولوله‌ها روند افزایشی دارد که در قطرهای بالاتر، روند تغییرات کندتر می‌شود. در تمام ساختارهای مورد بررسی هم برای نمونه دسته‌صندلی و هم زیگزاگ، گاف نواری نانولوله‌های دوجداره کمتر از گاف تک‌تک نانولوله‌های تک‌جداره تشکیل دهنده آن می‌باشد. با بررسی چگالی حالت‌های کلی

شش ساختار از نانولوله‌های دوجداره خالص دسته‌بندی و شش ساختار از نانولوله‌های دوجداره خالص زیگزاگ BN نشان داده شد که برای تمامی ساختارهای دسته‌بندی و زیگزاگ در نوار رسانش سهم اتم B در ایجاد چگالی حالت‌های کلی بیشتر از اتم N است و در نقطه مقابل، سهم اتم N در شکل‌گیری نوار ظرفیت بیشتر از اتم B می‌باشد. در ادامه با بررسی تغییرات ناشی از آلایش نانولوله‌ی BN با اتم کربن، سه ساختار دوجداره دسته‌بندی $(5,5)@(7,7)$ ، $(5,5)@(9,9)$ و $(5,5)@(10,10)$ از دسته $(5-5)@(n-n)$ و سه ساختار $(6,6)@(8,8)$ ، $(6,6)@(10,10)$ و $(6,6)@(11,11)$ از دسته $(6,6)@(n,n)$ مورد آلایش قرار گرفتند. ساختارهای آلایش یافته‌ی $(5,5)@(7,7)$ و $(6,6)@(8,8)$ با اختلاف کایرالیته $n-m=2$ که در حالت خالص ناپایدار بودند پس از جایگزین کردن اتم کربن به جای اتم بورون و ایجاد ناخالصی هم در لوله‌ی داخلی و هم در لوله‌ی خارجی نیز ناپایدار ماندند. دیگر ساختارهای مورد بررسی با حفظ شکل لوله‌ای هم محور خود هم در حالت خالص و هم در حالت آلایش یافته، پایداری خود را حفظ نمودند و برای نانولوله‌های زیگزاگ سه ساختار دو جداره $(6,0)@(10,0)$ ، $(6,0)@(11,0)$ و $(6,0)@(12,0)$ از دسته $(6,0)@(n,0)$ و سه ساختار $(7,0)@(12,0)$ ، $(7,0)@(13,0)$ و $(7,0)@(14,0)$ از دسته $(7,0)@(n,0)$ مورد آلایش قرار گرفتند که ساختارهای $(6,0)@(10,0)$ ، $(6,0)@(11,0)$ و $(7,0)@(11,0)$ که در حالت خالص ناپایدار بودند پس از آلایش با اتم کربن نیز ناپایدار ماندند دیگر ساختارها بدون پیوند لوله‌های داخلی و خارجی و حفظ شکل لوله‌ای خود پایدار ماندند. در ادامه با انجام محاسبات پارامتری بر روی یک سلول واحد از نانولوله‌های دوجداره آلایش یافته $(5,5)@(9,9)$ با غلظت $3/57$ درصد، نانولوله $(5,5)@(10,10)$ با غلظت $3/33$ درصد و نانولوله $(6,6)@(10,10)$ با غلظت $3/12$ درصد و همچنین ساختار $(6,6)@(11,11)$ با غلظت $2/94$ درصد، که در تمامی ساختارها یک اتم C یک بار در لوله داخلی و بار دیگر در لوله خارجی به جای یک اتم B جایگزین شده است، نتایج حاکی از آن می‌باشد که پارامتر ثابت شبکه نانولوله‌ها در حالت آلایش یافته هم برای آلایش داخلی و هم برای آلایش خارجی روند افزایشی محسوسی نسبت به حالت خالص دارد و فاصله درون جداری ساختارها با ایجاد

آلایش درون لوله داخلی نسبت به حالت نانولوله خالص، کاهش پیدا کرده است که این روند کاهش فاصله درون جداری برای زمانیکه آلایش درون لوله‌ی خارجی ایجاد می‌شود نیز اتفاق افتاده است که بیشترین میزان کاهش فاصله درون جداری برای ساختار $(9,9)@ (5,5)$ در حدود 0.36 \AA و به هنگام آلایش در لوله داخلی می‌باشد. تغییرات فواصل درون جداری برای نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ پس از آلایش هم در لوله داخلی و هم در لوله خارجی، نسبت به حالت خالص آن کاهش محسوسی داشته است، که بیشترین میزان کاهش برای نانولوله $(12-0)@ (7-0)$ و به هنگام آلایش در لوله خارجی و در حدود 0.16 \AA می‌باشد. در بررسی خواص الکترونی، شامل ساختار نواری و چگالی حالت‌های نانولوله-های دوجداره دسته‌سندلی BN آلایش یافته با اتم C، ساختارهای $(7,7)@ (5,5)$ و $(9,9)@ (5,5)$ و $(8,8)@ (6,6)$ و $(10,10)@ (6,6)$ مورد بررسی قرار گرفتند که تمامی ساختارهای خالص که در ابتدا نیمه رسانا بودند پس از آلایش، رسانا شده و موقعیت تراز فرمی پس از ایجاد آلایش (داخلی و خارجی) در ساختارها به سمت انرژی‌های پایین‌تر میل کرد و به نوار ظرفیت نزدیک‌تر شد. همچنین ساختارهای زیگزاگ خالص که در ابتدا نیمه رسانا بودند پس از آلایش، رسانا شدند و موقعیت تراز فرمی به سمت انرژی‌های بالاتر (نوار رسانش) میل کرد به جز آلایش در لوله داخلی ساختار $(11,0)$ $@ (6,0)$ و آلایش در لوله خارجی ساختار $(12,0)@ (7,0)$ که تراز فرمی را نسبت به حالت خالص به سمت انرژی‌های پایین‌تر (نزدیک نوار ظرفیت) انتقال داد.

پیشنهادات برای آینده

۱- مطالعه پایداری و خواص الکترونی نانولوله‌های دوجداره BN با لوله خارجی ثابت و لوله داخلی با قطر متغیر.

۲- بررسی خواص اپتیکی و تراپردی نانولوله‌های BN خالص و آرایش یافته با عناصر واسطه مغناطیسی.

۳- مطالعه پایداری و خواص الکترونی نانوسیم‌های BN خالص و آرایش یافته.

منابع

- [۱] ح. روحی، س. باقری. (۱۳۸۶) " مطالعه نظری خواص ساختاری و الکترونی در نانوتیوبهای تکدیواره نیتريد بور (BNNTs): تحليل داده‌های انرژی AIM و NBO " دانشکده علوم، دانشگاه سيستان و بلوچستان.
- [2] Zhi, C., et al., *Boron nitride nanotubes*. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2010. **70**(3): p. 92-111.
- [3] Chopra, N.G., et al., *Boron nitride nanotubes*. Science, 1995. **269**(5226): p. 966.
- [4] Saha, S., et al., *Comparative high pressure Raman study of boron nitride nanotubes and hexagonal boron nitride*. Chemical physics letters, 2006. **421**(1): p. 86-90.
- [5] Ishigami, M., S. Aloni, and A. Zettl. *Properties of boron nitride nanotubes*. in *AIP Conference Proceedings*. 2003.
- [6] Rao, C.N.R., A. Müller, and A.K. Cheetham, *The chemistry of nanomaterials: synthesis, properties and applications*. 2006: John Wiley & Sons.
- [7] Xia, Y., et al., *One-dimensional nanostructures: synthesis, characterization, and applications*. Advanced materials, 2003. **15**(5): p. 353-389.
- [8] Klabunde, K.J. and R. Richards, *Nanoscale materials in chemistry*. Vol. 1035. 2001: Wiley Online Library.
- [9] Iijima, S., *Helical microtubules of graphitic carbon*. nature, 1991. **354**(6348): p. 56-58.
- [10] Ouyang, M., et al., *Energy gaps in "metallic" single-walled carbon nanotubes*. Science, 2001. **292**(5517): p. 702-705.
- [11] Rubio, A., J.L. Corkill, and M.L. Cohen, *Theory of graphitic boron nitride nanotubes*. Physical Review B, 1994. **49**(7): p. 5081.
- [12] Blase, X., et al., *Stability and band gap constancy of boron nitride nanotubes*. EPL (Europhysics Letters), 1994. **28**(5): p. 335.
- [13] Chopra, N.G., et al., *Boron nitride nanotubes*. Science, 1995. **269**(5226): p. 96.
- [14] Rubio, A., et al., *Theoretical study of one-dimensional chains of metal atoms in nanotubes*. Physical Review B, 1996. **53**(7): p. 4023.
- [15] Jia, J.-F., H.-S. Wu, and H. Jiao, *The structure and electronic property of BN nanotube*. Physica B: Condensed Matter, 2006. **381**(1): p. 90-95.
- [16] Zhi, C., et al., *Engineering of electronic structure of boron-nitride nanotubes by covalent functionalization*. Physical Review B, 2006. **74**(15): p. 153413.

- [17] Blase, X., et al., *Quasiparticle band structure of bulk hexagonal boron nitride and related systems*. Physical review B, 1995. **51**(11): p. 6868.
- [18] Griebel, M. and J. Hamaekers, *Molecular dynamics simulations of boron-nitride nanotubes embedded in amorphous Si-BN*. Computational materials science, 2007. **39**(3): p. 502-517.
- [19] Lin, Y., et al., *Aqueously dispersed silver nanoparticle-decorated boron nitride nanosheets for reusable, thermal oxidation-resistant surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) devices*. ACS applied materials & interfaces, 2012. **4**(2): p. 1110-1117.
- [20] Golberg, D., et al., *Synthesis and characterization of ropes made of BN multiwalled nanotubes*. Scripta Materialia, 2001. **44**(8): p. 1561-1565.
- [21] Chen, Y., et al., *Boron nitride nanotubes: pronounced resistance to oxidation*. Applied physics letters, 2004. **84**(13): p. 2430-2432.
- [22] Jhi, S.-H., et al., *Formation and electronic properties of double-walled boron nitride nanotubes*. Solid state communications, 2005. **134**(6): p. 397-402.
- [23] Liu, H., et al., *Structural and electronic properties of fluorinated double-walled boron nitride nanotubes: Effect of interwall interaction*. Physical Review B, 2007. **75**(12): p. 125410.
- [24] Okada, S., S. Saito, and A. Oshiyama, *Interwall interaction and electronic structure of double-walled BN nanotubes*. Physical review B, 2002. **65**(16): p. 165410.
- [25] <http://www.nanodic.com>.
- [26] Iijima, S. and T. Ichihashi, *Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter*. Nature, 1993. **363**(6430): p. 603-605.
- [27] Schodek, D.L., P. Ferreira, and M.F. Ashby, *Nanomaterials, nanotechnologies and design: an introduction for engineers and architects*. 2009: Butterworth-Heinemann.
- [28] Thomsen, C., S. Reich, and J. Maultzsch, *Carbon Nanotubes: Basic Concepts and Physical Properties*. 2004, Wiley-VCH.
- [29] Martin, R.M., *Electronic structure: basic theory and practical methods*. 2004: Cambridge university press.
- [30] Dreizler, R., *EKU Gross Density functional theory*. Springer-Verlag, 1990. **79**: p. 80.

[۳۱] 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.

- [32] Hohenberg, P. and W. Kohn, *Inhomogeneous electron gas*. Physical review, 1964. **136**(3B): p. B864.
- [33] Parr, R.G. and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, *International Series of Monographs on Chemistry*, vol. 16. Breslow, R, 1989: p. 160-180.
- [34] Kohn, W. and L.J. Sham, *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*. Physical review, 1965. **140**(4A): p. A1133.
- [35] Perdew, J., K. Burke, and M. Ernzerhof, *Perdew, burke, and ernzerhof reply*. Physical Review Letters, 1998. **80**(4): p. 891.
- [36] Kohn, W. and L.J. Sham, *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*. Physical review, 1965. **140**(4A): p. A1133.
- [37] Ceperley, D.M. and B. Alder, *Ground state of the electron gas by a stochastic method*. Physical Review Letters, 1980. **45**(7): p. 566.
- [38] Sholl, D. and J.A. Steckel, *Density functional theory: a practical introduction*. 2011: John Wiley & Sons.
- [39] Perdew, J.P. and Y. Wang, *Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy*. Physical Review B, 1992. **45**(23): p. 13244.
- [40] Perdew, J.P., K. Burke, and M. Ernzerhof, *Generalized gradient approximation made simple*. Physical review letters, 1996. **77**(18): p. 3865.
- [41] Perdew, J.P., K. Burke, and Y. Wang, *Erratum: Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system [Phys. Rev. B 54, 16 533 (1996)]*. Physical Review B, 1998. **57**(23): p. 14999.
- [42] Soler, J.M., et al., *The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2002. **14**(11): p. 2745.
- [43] Gonze, X., et al., *First-principles computation of material properties: the ABINIT software project*. Computational Materials Science, 2002. **25**(3): p. 478-492.
- [44] Turbomole, URL <http://www.turbomole.com>.
- [45] Ordejón, P., *Order-N tight-binding methods for electronic-structure and molecular dynamics*. Computational materials science, 1998. **12**(3): p. 157-191.
- [46] Kittel, C., *Introduction to Solid State Physics*. University of Pennsylvania Law Review, 2005. **154**(3): p. 477.
- [47] Troullier, N. and J.L. Martins, *Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations*. Physical review B, 1991. **43**(3): p. 1993.
- [48] Troullier, N. and J.L. Martins, *Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. II. Operators for fast iterative diagonalization*. Physical Review B, 1991. **43**(11):p.8861.

[49] Singh, D.J. and L. Nordstrom, *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW method*. 2006: Springer Science & Business Media.

[۵۰] هادی اکبرزاده، (۱۳-۱۵ اسفند ۱۳۸۳)، " کارگاه مقدماتی محاسبه ساختار الکترونی و کاربرد آن در علم مواد"، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی اصفهان.

[51] Kittel, C., *Introduction to solid state*. Vol. 162. 2005: John Wiley & Sons.

[52] Monkhorst, H. and J. Pack, *Special points for Brillouin-zone integrations*. 2005.

[53] Jia, J.-F., H.-S. Wu, and H. Jiao, *The structure and electronic property of BN nanotube*. Physica B: Condensed Matter, 2006. **381**(1): p. 90-95.

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

[۵۵] م. مطهری، (۱۳۹۴). پایان نامه کارشناسی ارشد، " مطالعه پایداری و خواص الکترونی نانولوله‌های دو جداره‌ی سیلیکون کارباید"، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود.

[56] Guo, Y., X. Yan, and Y. Yang, *First-principles study of narrow single-walled GaN nanotubes*. Physics Letters A, 2009. **373**(3): p. 367-370.

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

[58] Materials today, May 2007, V.10, No.5, p.p.30-38.

Abstract

BN nanotubes have various functions in various industries, due to high temperature and chemical stability and resistance in oxidation. In this work, the stability, electronic and structure properties of pure and doped double-walled BN nanotubes with C atom were studied based on density functional theory using the generalized gradient approximation (GGA) with SIESTA code. The calculations have been done on armchair $(5,5)@(n,n)$ and $(6,6)@(n,n)$ with $(n=7-15)$ and zigzag $(6,0)@(n,0)$ and $(7,0)@(n,0)$ with $(n=10-18)$ pure double-walled BN nanotubes. The results of the stability study of pure double-walled nanotubes shows that the armchair pure double walled BN nanotubes with difference chirality 6, $(n,n)@(n+6,n+6)$ and inter-wall space 4.2 \AA and the zigzag nanotubes with difference chirality 9, $(n,0)@(n+9,0)$ and inter-wall space 3.6 \AA are the most stable structures. Studying the band structure shows that all pure armchair and zigzag nanotubes are semiconductor. Band gap of the Single-walled BN nanotubes are increasing trend with increasing the diameter of the nanotubes and the process of change is slower in the Higher diameters. the band gap of double-wall BN nanotubes are less than the its constituent Single-walled nanotubes. Armchair $(5,5)@(7,7)$, $(5,5)@(9,9)$, $(5,5)@(10,10)$, $(6,6)@(8,8)$, $(6,6)@(10,10)$ and $(6,6)@(11,11)$ and zigzag $(6,0)@(10,0)$, $(6,0)@(11,0)$, $(6,0)@(12,0)$, $(7,0)@(12,0)$, $(7,0)@13,0)$ and $(7,0)@(14,0)$ double-walled BN nanotubes were doped with C atom. The results of the doped armchair and zigzag double-walled nanotubes reflects the reduction in inter-wall space compared to pure mode and is also the phase change from insulating to conducting. The results of this research can be useful application for the experiment studies in future. According to the results of this research, the BN nanotube suggested as a proper candidate for produce composite materials and application in electronic industries.

Keywords: double-walled BN nanotubes, density function theory(DFT), SIESTA code, bondlength, nanotube stability.



Faculty of Physics and Nuclear Engineering

M.Sc. Thesis in Solid State Physics

**Investigation of electronic properties and stability of double-walled BN
nanotubes**

By

Minaie , Babak

Supervisors

Dr. Tayebah Movlarooy

January 2017