

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده فیزیک و مهندسی هسته ای
پایان نامه کارشناسی ارشد فیزیک حالت جامد

مطالعه پایداری و خواص الکترونی نانولوله های دوجداره خالص و آلایش یافته اکسید روی

نگارنده : وجیهه الهوردی نژاد سراب

استاد راهنما
دکتر طیبه مولاروی

شهریور ۱۳۹۷



مدیریت تحصیلات تکمیلی

باسمه تعالی

شماره:

تاریخ:

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

با نام و یاد خداوند متعال، ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد خانم: وجیهه الهوردی نژاد سراب با شماره دانشجویی: ۹۴۰۲۶۱۴ رشته: فیزیک گرایش: حالت جامد تحت عنوان مطالعه پایداری و خواص الکترونی نانو لوله های دوجداره خالص و الایش یافته اکسید روی که در تاریخ ۱۳۹۷/۶/۲۰ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل اعلام می گردد:

قبول (با درجه: جسبی) مردود

نوع تحقیق: نظری عملی

امضاء	مرتبه علمی	نام و نام خانوادگی	عضو هیأت داوران
	استادیار	دکتر طیبه مولاروی	۱- استاد راهنمای اول
			۲- استاد راهنمای دوم
			۳- استاد مشاور
	استادیار	دکتر سید علی حسینی منصوری	۴- نماینده تحصیلات تکمیلی
	استادیار	دکتر سعید حسامی پيله رود	۵- استاد ممتحن اول
	دانشیار	دکتر ابراهیم قاضی	۶- استاد ممتحن دوم

نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده دکتر سعید حسامی پيله رود:

تاریخ و امضاء و مهر دانشکده:

تبصره: در صورتی که کسی مردود شود حداکثر یکبار دیگر (در مدت مجاز تحصیل) می تواند از پایان نامه خود دفاع نماید (دفاع

مجدد نباید زودتر از ۴ ماه برگزار شود).



تقدیم به پدر، مادر و همسر عزیزم.....

و به تمام آزاد مردانی که نیک می اندیشند و عقل و منطق را پیشه خود نموده و جز رضای

الهی و پیشرفت و سعادت جامعه، هدفی ندارند.

سپاس و قدر دانی

سپاس خدای را که سخنوران، در ستودن او بمانند و شمارندگان، شمردن نعمت های او ندانند و کوشندگان، حق او را گزاردن نتوانند. و سلام و دورد بر محمد و خاندان پاک او، طاهران معصوم، هم آنان که وجودمان وامدار وجودشان است؛ و نفرین پیوسته بر دشمنان ایشان تا روز رستاخیز....

از پدر و مادر عزیزم این دو معلم بزرگوارم... که همواره بر کوتاهی و درشتی من، قلم عفو کشیده و کریمانه از کنار غفلت هایم گذشته اند و در تمام عرصه های زندگی یار و یآوری بی چشم داشت برای ... من بوده اند

با سپاس از استاد با کمالات و شایسته؛ سر کار خانم دکتر طیبه مولاروی که در کمال سعه صدر، با حسن خلق و فروتنی، از هیچ کمکی در این عرصه بر من دریغ ننمودند و زحمت راهنمایی این رساله را بر عهده گرفتند؛

و همچنین همسر فداکارم که در طول این دوره طولانی همواره حامی و همراهم بود .

باشد که این خردترین، بخشی از زحمات آنان را سپاس گوید.

تعهد نامه

اینجانب وجیهه الهوردی نژاد سراب دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته جامد دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه مطالعه پایداری و خواص الکترونی نانولوله های دوجداره خالص و آلایش یافته اکسید روی تحت راهنمایی خانم دکتر طیبه مولاروی . متعهد می شوم .

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

تاریخ ۹۷/۶/۲۰

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

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

چکیده

فناوری نانو یکی از مهمترین موضوعات مورد بررسی در جوامع علمی امروزی است، که به سرعت در تمام زمینه های علمی و صنعتی رو به گسترش است. امروزه تحقیقات نانو فناوری زیادی، در بهینه کردن اکسیدهای فلزی در ابعاد نانومتری به دلیل خواص ویژه نسبت به حالت توده در حال آن جام است

نانو ذرات اکسید روی به دلیل برخورداری از ذرات بسیار ریز و در نتیجه سطح ویژه زیاد، کیفیت و کارایی بسیار بالاتری نسبت به اکسید روی معمولی دارد. از میان نانو مواد، نانولوله ها و بخصوص نانولوله های اکسید روی به دلیل دارا بودن خواص جالب الکتریکی، اپتیکی، مکانیکی و حرارتی، کاربرد گسترده ای در تمامی ابعاد زندگی بشری پیدا کرده اند. این ساختارها به دلیل دارا بودن هدایت الکتریکی و حرارتی بالا، مقاومت مکانیکی بالا، شفافیت زیاد، لومیسانس قوی و ... بسیار حائز اهمیت اند و انتخابی ایده ال برای انواع حسگرها و دیود های لیزری و نمایشگرها است.

در این پروژه با استفاده از نظریه تابعی چگالی (DFT) با تقریب شیب تعمیم یافته GGA، و با استفاده از کد محاسباتی SIESTA، پایداری و خواص الکترونی نانولوله های دوجداره دسته صندلی $(n,n) @ (4,4)$ و $(n,n) @ (5,5)$ و $(n,n) @ (8-16)$ و زیگزاگ $(n,0) @ (6,0)$ که $(n=12-19)$ و $(n,0) @ (7,0)$ که $(n=13-20)$ خالص و نیز آرایش یافته با اتم Lu را مورد بررسی قرار داده ایم.

نتایج حاصل از مطالعه نانولوله های خالص نشان می دهد مطلوب ترین فاصله درون جداری برای نانولوله های دسته صندلی $4/6$ آنگستروم میباشد، اختلاف کایرالیته برای این دسته 5 است.

مطلوبترین فاصله درون جداری برای نانولوله های زیگزاگ $4/3$ آنگستروم می باشد و اختلاف کایرالیته برای این دسته 7 گزارش شد. بررسی ساختار نواری آن ها نشان می دهد، تمام نانولوله های دوجداره دسته صندلی ZnO خالص، نیم رسانا با گاف مستقیم بوده و با افزایش قطر گاف نواری افزایش می یابد

و در نوع زیگزاگ خالص نیز نیم رسانا با گاف مستقیم بوده و با افزایش قطر گاف نواری افزایش می‌یابد البته این تغییرات در گاف نواری برای نانولوله‌های خالص دوجداره دسته‌صندلی بیشتر مشاهده می‌شود. نتایج حاصل از آرایش نانولوله‌های دوجداره دسته‌صندلی و زیگزاگ نشان از تغییر فواصل درون‌جداری آن‌ها نسبت به حالت خالص و همچنین در نانولوله‌های با قطر کمتر حتی از بین رفتن پایداری را شاهد بودیم. پس آن‌جا محاسبات مربوط به پایداری این نتیجه حاصل شد که در آرایش نانولوله‌ها با اتم Lu اختلاف کایرالیته در نانولوله‌ها نسبت به حالت خالص ۲ واحد افزایش داشت؛ و با کپسوله کردن نانولوله‌ها این اختلاف کایرالیته نسبت به حالت خالص برای هر دو دسته زیگزاگ و دسته‌صندلی یک واحد افزایش داشته است.

نانولوله‌های دوجداره ZnO در اثر آرایش و کپسوله شدن با اتم Lu یک تغییر فاز از نیم‌رسانا به فلز مشاهده می‌شود.

کلمات کلیدی :

نانولوله‌های دوجداره ZnO ، نظریه تابعی چگالی ، کد SIESTA ، پایداری نانولوله ، انرژی تشکیل ، ساختار نواری

لیست مقالات مستخرج

- ۱- الهوردی نژاد سراب ، وجیهه ؛ موولاروی ، طیبه ؛ (۱۳۹۶)، "مطالعه خواص الکترونی و اثرات محدودیت کوانتومی در نانولوله های زیگزاگ اکسید روی " ششمین همایش ملی فناوری نانو از تئوری تا کاربرد، ۲۵ بهمن ماه سال ۱۳۹۶ تهران .
- ۲- الهوردی نژاد سراب ، وجیهه ؛ موولاروی ، طیبه ؛ (۱۳۹۶)، "مطالعه پایداری و خواص الکترونی نانولوله های دسته صندلی دوجداره اکسید روی " ششمین همایش ملی فناوری نانو از تئوری تا کاربرد ۲۵ بهمن ماه سال ۱۳۹۶ تهران .

فهرست مطالب

فصل اول مروری بر اکسید روی (ZnO) نانو ساختارها خواص کاربرد آن ها.....	۱
مقدمه.....	۲
۱-۱. خواص اولیه و کاربرد اکسید روی.....	۳
نانو فناوری :	۳
۲-۱. نانو ساختارها :.....	۵
۱-۲-۱. نانومواد صفر بعدی.....	۶
۲-۲-۱. نانومواد تک بعدی D ₁	۶
۳-۲-۱. نانومواد دوبعدی D ₂	۶
۴-۲-۱. نانومواد سه بعدی D ₃	۷
۳-۱. دسته بندی نانو مواد.....	۸
۱-۳-۱. خواص نانولوله ها.....	۹
۴-۱. نانولوله های تک جداره و چند جداره.....	۱۱
۵-۱. انواع نانولوله ها.....	۱۲
۶-۱. چگالی حالتها.....	۱۴
۷-۱. ساختار نواری.....	۱۴
۸-۱. گاف نواری.....	۱۵
فصل دوم :مروری بر کارهای آن جام شده روی ZnO.....	۱۷

- ۱-۲. ساختار های بلوری و پارامتر شبکه..... ۱۸
- ۲-۲ ساختار نواری اکسید روی (روش محاسبه گاف نواری) ۲۰
- ۳-۲. خواص الکتریکی اکسید روی : ۲۳
- ۴-۲. ضریب انبساط گرمایی ۲۳
- ۵-۲. ظرفیت گرمایی ۲۴
- ۶-۲. خواص مکانیکی اکسید روی ۲۴
- ۷-۲: استرین انرژی ۲۵
- ۸-۲. خواص ساختاری نانولوله های تک جداره ZnO آرایش ۲۷
- فصل سوم: نظریه تابعی چگالی ۳۳
- ۱-۳ مقدمه ۳۶
- ۲-۳. نظریه تابعی چگالی ۳۷
- ۱-۲-۳ سیستم های بس ذره ای ۳۷
- ۲-۲-۳ تقریب بورن-اوپنهایمر ۳۸
- ۳-۲-۳ تقریب الکترون مستقل ۳۹
- ۴-۲-۳ نظریه هوهنبرگ - کوهن ۴۰
- ۵-۲-۳ رهیافت کوهن-شم ۴۱
- ۶-۲-۳ تابعیهای تبدیلی- همبستگی ۴۳
- ۷-۲-۳ روشهای حل معادلات تکذره های کوهن - شم ۴۵
- ۸-۲-۳ کد **SIESTA** ۴۶
- ۱-۸-۲-۳ شبه پتانسیل ۴۸
- ۲-۸-۲-۳ انتگرال گیری در منطقه بریلوئن ۵۰
- فصل چهارم: مطالعه پایداری و خواص الکترونی نانو لوله های دوجداره خالص و آرایش یافته ZnO ۵۳

۵۴	۱-۴ مقدمه
۵۴	۲-۴ بهینه سازی و تعیین پارامترهای مطلوب
۵۵	۱-۲-۴ بهینه سازی انرژی قطع
۶۲	۳-۴ بررسی پایداری نانولوله های دوجداره خالص ZnO (دسته صندلی و زیگزاگ).....
۶۳	۱-۳-۴ پایداری نانولوله های دوجداره خالص دسته صندلی اکسید روی
۶۷	۲-۳-۴ پایداری نانولوله های خالص دوجداره زیگزاگ ZnO
۷۰	۴-۴ خواص الکترونی نانولوله های دوجداره (زیگزاگ و دسته صندلی) خالص ZnO
۷۰	۱-۴-۴ بررسی ساختار نواری
۸۱	۲-۴-۴ محاسبه چگالی حالت های کلی (DOS) و جزیی (PDOS).....
۸۹	۵-۴: بررسی خواص ساختاری و الکترونی نانولوله های ZnO آرایش یافته با اتم Lu
۹۰	۱-۵-۴: محاسبات نانولوله های دوجداره دسته صندلی ZnO آرایش یافته با اتم Lu
۹۴	۲-۵-۴ محاسبات نانولوله های دوجداره زیگزاگ ZnO آرایش یافته با اتم Lu
۱۰۱	۳-۵-۴ بررسی چگالی حالت های نانولوله های دوجداره دسته صندلی ZnO آرایش یافته با اتم Lu
۱۰۶	۶-۴ بررسی خواص ساختاری و الکترونی نانولوله های ZnO کپسوله شده با اتم Lu
۱۰۶	۱-۶-۴ محاسبات نانولوله های دوجداره ZnO کپسوله شده با اتم Lu
۱۰۸	۲-۶-۴ انرژی تشکیل و خواص الکترونی نانولوله های دوجداره پایدار ZnO کپسوله شده با اتم Lu
۱۱۱	نتیجه گیری
۱۱۴	پیشنهادات برای آینده :
۱۱۵	منابع :

فهرست جداول

- جدول ۱-۱: نمونه ای از تغییرات خواص اکسید روی با آلیاژسازی ۲۱
- جدول ۱-۲: مفاهیم و پارامتر های خواص مکانیکی تئوری و تجربی **ZnO** ۲۵
- جدول ۱-۳: گاف نواری و ثابت شبکه و قطر نانولوله های تک جداره و خالص **ZnO** ۲۱
- جدول ۱-۴: انرژی کل بر حسب انرژی قطع برای نانولوله خالص تک جداره دسته صندلی (۴,۴) و زیگزاگ (۶,۰) ۵۷
- جدول ۲-۴: انرژی کل بر حسب تعداد نقاط **K** برای دو نانولوله خالص و تک جداره (۴,۴) و (۶,۰) ۵۸
- جدول ۳-۴: تعداد اتم ها ، فواصل درون جداری ، انرژی پیوندی و انرژی تشکیل نانولوله های دوجداره خالص دسته صندلی **ZnO** ۶۴
- جدول ۴-۴: تنوع انرژی پیوندی و تشکیل با توجه به تعداد اتم ها و فاصله درون جداری نانولوله های دوجداره خالص زیگزاگ ۶۸
- جدول ۴-۵: گاف نواری و موقعیت تراز فرمی نانولوله های تک جداره خالص **ZnO** ۷۳
- جدول ۴-۶: گاف نواری محاسبه شده نانولوله های دوجداره خالص دسته صندلی **ZnO** و موقعیت تراز فرمی آن ها نسبت به نوار های انرژی ۷۸
- جدول ۴-۷: گاف نواری محاسبه شده نانولوله های دوجداره خالص زیگزاگ **ZnO** و موقعیت تراز فرمی آن ها نسبت به نوار های انرژی ۷۸
- جدول ۴-۸: پارامتر های محاسباتی نانولوله دوجداره دسته صندلی آرایش یافته **ZnO** ۹۳
- جدول ۴-۹: پارامتر های محاسباتی نانولوله های دوجداره زیگزاگ آرایش یافته ۹۷
- جدول ۴-۱۰: گاف نواری و موقعیت تراز فرمی نانولوله های دوجداره دسته صندلی آرایش یافته **ZnO** ۹۹
- جدول ۴-۱۱: ثابت شبکه و فاصله درون جداری نانولوله های دوجداره پایدار **ZnO** کپسوله شده ه با اتم **Lu** ۱۰۷
- جدول ۴-۱۲: گاف نواری و موقعیت تراز فرمی نانولوله های دوجداره پایدار **ZnO** کپسوله شده ۱۰۸

فهرست اشکال

- شکل ۱-۱: الف (استفاده در کرم های ضد افتاب ب) ZnO به شکل پودر سفید رنگ ۲
- شکل ۲-۱: انواع نانو ساختار ها در مقیاس نانو..... ۵
- شکل ۳-۱: انواع نانو ساختار ها دو و سه بعدی کربن..... ۸
- شکل ۴-۱: نمونه ای از نانولوله های تک جداره و دوجداره..... ۱۲
- شکل ۵-۱: معرفی نانولوله هایمختلف به لحاظ تشکیل نانو لوله..... ۱۳
- شکل ۶-۱: تفاوت در نوع جامد بر اساس گاف نواری و موقعیت تراز فرمی..... ۱۴
- شکل ۷-۱: نمونه ای از مستقیم بودن گاف نواری..... ۱۵
- شکل ۱-۲: ساختار ورتزایت اکسید روی (کره روشن مربوط به اتم روی و کره تیره مربوط به اتم اکسیژن)..... ۱۸
- شکل ۲-۲: الف (ساختار کلرید سدیم و ب) ساختار زینک بلند اکسید روی [۲۳-۲۲]..... ۱۹
- شکل ۳-۲: ساختار نواری با تقریب (LDA) از محاسبات ساختار ورتزایت ZnO [۲۴]..... ۲۰
- شکل ۴-۲: نمونه ای از نانولوله های خالص تک جداره الف) (۵,۵) و ب) (۹,۰)..... ۲۲
- شکل ۵-۲: نمونه هایی از ساختار نواری نانولوله های ZnO..... ۲۲
- شکل ۷-۲: ظرفیت گرمایی بر حسب دما برای ZnO در حالت خالص [۳۷]..... ۲۴
- شکل ۸-۲: نمودار استرین انرژی بر حسب قطر نانولوله ها [۴۰]..... ۲۵
- شکل ۹-۲: نمودارهای چگالی حالت ها و ساختار نواری به طور همزمان در یک نمودار [۴۱]..... ۲۶
- شکل ۱۰-۲: نمودار چگالی حالت های جزئی..... ۲۶
- شکل ۱۱-۲: نمایشی از طول پیوند نانولوله های آلایش یافته با اتم Lu..... ۲۷
- شکل ۱۲-۲: ساختار نواری و چگالی حالت های جزئی اتمی نانولوله تک جداره خالص ZnO..... ۲۸

- شکل ۲-۱۳ : ساختار نواری و چگالی حالت‌های جزئی اتمی نانولوله تک جداره ZnO آرایش یافته با اتم Lu.....۲۹
- شکل ۲-۱۴ : الف) ساختار انرژی یک ماده معمولی به شکل نواری. ب) ساختار انرژی نانو ذرات بزرگ شامل ۱۰۰ اتم.....۳۰
- شکل ۲-۱۵ : نانولوله های تک جداره ZnO چیده شده بر حسب قطر [۴۸].....۳۲
- شکل ۲-۱۶ : تغییرات گاف نواری بر حسب قطر نانولوله های تک جداره ZnO [۴۸].....۳۳
- شکل ۳-۱ : نمایی از شبه تابع موج ϕ_{psr} و تابع موج $\phi(r)$ [۴].....۵۰
- شکل ۴-۱ : نمودار انرژی کل بر حسب انرژی قطع (الف) نانولوله زیگزاگ (۶,۰) و (ب) نانولوله دسته صندلی (۴,۴).....۵۷
- شکل ۴-۲ : انرژی کل بر حسب نقاط k (الف) زیگزاگ (ب) دسته صندلی.....۵۸
- شکل ۴-۳ : نمای مقطعی از ساختارهای پایدار و ناپایدار دسته صندلی ZnO.....۶۴
- شکل ۴-۴ : تغییرات انرژی پیوندی با تعداد اتم های نانولوله های پایدار دوجداره دسته صندلی.....۶۶
- شکل ۴-۵ : نمایی مقطعی از ساختارهای پایدار و ناپایدار نانولوله های دوجداره خالص زیگزاگ ZnO.....۶۷
- شکل ۴-۶ : نمودار تغییرات انرژی تشکیل نانولوله های دوجداره زیگزاگ را با فاصله درون جداره آن ها نشان می دهد.....۶۹
- شکل ۴-۷ : ساختار نواری نانولوله های خالص تک جداره دسته صندلی ZnO.....۷۱
- شکل ۴-۸ : ساختار نواری نانولوله های خالص تک جداره زیگزاگ.....۷۲
- شکل ۴-۹ : نمودار گاف نواری بر حسب قطر نانولوله های اکسید روی.....۷۴
- شکل ۴-۱۰ : ساختار نواری نانولوله های دوجداره دسته صندلی خالص ZnO دسته (n,n) @ (۴,۴).....۷۵
- شکل ۴-۱۱ : ساختار نواری نانولوله های دوجداره دسته صندلی خالص ZnO دسته (n,n) @ (۵,۵).....۷۵
- شکل ۴-۱۲ : ساختار نواری نانولوله های دوجداره زیگزاگ خالص ZnO دسته (n,0) @ (۶,۰).....۷۶
- شکل ۴-۱۳ : ساختار نواری نانولوله های دوجداره زیگزاگ خالص ZnO دسته (n,0) @ (۷,۰).....۷۶
- شکل ۴-۱۴ : تغییرات ساختار نواری نانولوله ها از تک جداره به دوجداره برای نانولوله های دسته صندلی و زیگزاگ.....۷۹
- شکل ۴-۱۵ : تغییرات گاف نواری بر حسب قطر برای نانولوله های الف) دسته صندلی و ب) زیگزاگ.....۸۰

- شکل ۴-۱۶-۱ : چگالی حالت های کلی (DOS) نانولوله های تک جداره و دوجداره دسته صندلی خالص ZnO دسته (۴،۴)..... ۸۲
- شکل ۴-۱۶-۲ : چگالی حالت های کلی (DOS) نانولوله های تک جداره و دوجداره دسته صندلی خالص ZnO دسته (۵،۵)..... ۸۳
- شکل ۴-۱۷-۱ : چگالی حالت های کلی (DOS) نانولوله های تک جداره و دوجداره زیگزاک خالص ZnO دسته (۶،۰)..... ۸۴
- شکل ۴-۱۷-۲ : چگالی حالت های کلی (DOS) نانولوله های تک جداره و دوجداره زیگزاک خالص..... ۸۵
- شکل ۴-۱۸ : سهم چگالی حالت های اتم های Zn در نانولوله های دوجداره دسته صندلی خالص ZnO..... ۸۴
- شکل ۴-۱۹ : سهم چگالی حالت های اتم های Zn, O در نانولوله های دوجداره زیگزاک خالص ZnO..... ۸۷
- شکل ۴-۲۰ : نمودار چگالی حالت های جزئی اتم های Zn و O در نانولوله های خالص..... ۸۸
- الف: دسته صندلی و ب: زیگزاک..... ۸۸
- شکل ۴-۲۱ : ساختار های دوجداره دسته صندلی بهینه شده آرایش یافته با اتم Lu در لوله داخلی و خارجی..... ۹۱
- شکل ۴-۲۲ : ساختار های دوجداره دسته صندلی بهینه شده آرایش یافته با اتم Lu در لوله داخلی و خارجی..... ۹۱
- شکل ۴-۲۳ : ساختار های دوجداره زیگزاک بهینه شده آرایش یافته با اتم Lu در لوله خارجی و داخلی..... ۹۵
- شکل ۴-۲۴ : ساختار های دوجداره زیگزاک بهینه شده آرایش یافته با اتم Lu در لوله خارجی و داخلی..... ۹۶
- شکل ۴-۲۵ : ساختار نواری نانولوله های دسته صندلی خالص و آرایش یافته..... ۹۸
- شکل ۴-۲۶ : نمودار چگالی حالت های جزئی اتم های Zn, O و Lu و چگالی حالت کلی در نانولوله دوجداره دسته صندلی (۱۲،۱۲)@ (۵،۵) ZnO آرایش یافته خارجی با اتم Lu..... ۱۰۱
- شکل ۴-۲۶ : نمودار چگالی حالت های جزئی اتم های Zn, O و Lu و چگالی حالت های کلی در نانولوله های دوجداره دسته صندلی ZnO آرایش یافته الف) لوله خارجی ب) لوله داخلی..... ۱۰۲
- شکل ۴-۲۷ : نمودار چگالی حالت های جزئی اتم های Zn و O و Lu در نانولوله های آرایش یافته در لوله داخلی الف) (۱۲،۱۲)@ (۵،۵) و ب) (۱۱،۱۱)@ (۴،۴)..... ۱۰۴
- شکل ۴-۲۸ : نمودار چگالی حالت های جزئی اتم های Zn و O و Lu در نانولوله های آرایش یافته در لوله خارجی..... ۱۰۵

شکل ۴-۲۹: نانولوله های پایدار کپسوله شده پس از واهلش الف) دسته صندلی (۱۰ و ۱۰)@ (۴،۴) و ب) زیگزاگ (۱۵،۰)@ (۶،۰)..... ۱۰۶

شکل ۴-۳۰: تغییرات ساختار نواری نانولوله های دوجداره ZnO از خالص به کپسوله شده با اتم Lu..... ۱۱۰

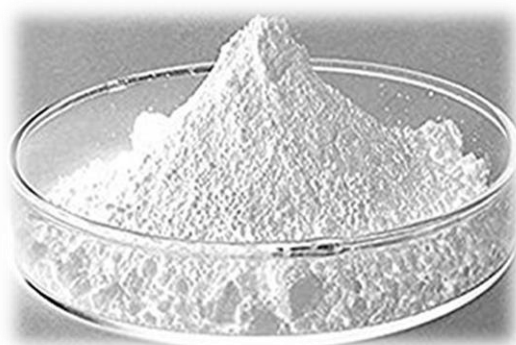
فصل اول

مروری بر اکسید روی (ZnO)، نانو ساختارها،
خواص و کاربرد آنها

مقدمه

اکسید روی یک ترکیب دوتایی غیر الی است که به گروه نیم رساناها^۱ تعلق دارد. اکسید روی یک ترکیب معدنی با فرمول ZnO و به شکل پودری سفید، معروف به زینک سفید یا زینکسید و غیر محلول در آب است. این ماده بیشتر به عنوان افزودنی به کار می رود و در حوزه های صنعتی، دارویی و آرایشی کاربرد دارد [۱]. اکسید روی، یک نیمرسانای نوع n ترکیبی II-VI است و یک نیمرسانای مهم با خواص مطلوب مانند: خواص دوگانه پیزوالکتریک، گاف نواری^۲ مستقیم نسبتا بزرگ، ثبات حرارتی، شیمیایی و استحکام مکانیکی بالا، ولتاژ شکست و سرعت اشباع بالا و همچنین انرژی اکسیتون بزرگ، حتی در دماهای بالاتر از دمای اتاق است [۲-۳].

نانو ذرات اکسید روی به دلیل برخورداری از ذرات بسیار ریز و در نتیجه سطح ویژه زیاد، کیفیت و کارایی بسیار بالاتری نسبت به اکسید روی معمولی دارد. از میان نانو مواد، نانولوله ها و بخصوص نانولوله های اکسید روی به دلیل دارا بودن خواص جالب الکتریکی، اپتیکی، مکانیکی و حرارتی، کاربرد گسترده ای در تمامی ابعاد زندگی بشری پیدا کرده اند. این ساختارها به دلیل دارا بودن هدایت الکتریکی و حرارتی بالا، مقاومت مکانیکی بالا، شفافیت زیاد، لومیسانس قوی و ... بسیار حائز اهمیت اند و انتخابی ایده آل برای انواع حسگرها و دیود های لیزری و نمایشگرها است [۴-۶].



(ب)



(الف)

شکل ۱-۱: الف) استفاده در کرم های ضد افتاب (ب) ZnO به شکل پودر سفید رنگ

معمولا ناخالصی های فلزی گروه سه جدول تناوبی B و Al و In و Ga برای افزایش رسانندگی به کار گرفته می شود [۷].

۱-۱. خواص اولیه و کاربرد اکسید روی

مدت زمانی طولانی است که اکسید روی (ZnO) در جامعه علمی مورد توجه قرار گرفته است. از سال ۱۹۳۵ مطالعات روی این ماده آغاز شد اما از سال ۲۰۰۷ مطالعات گسترده تری مورد مطالعه قرار گرفت تا جایی که صنعت فعلی ما و زندگی روز مره به شدت به این ترکیب بستگی دارد. علاقه به مطالعه اکسیدروی ZnO در پیچه ای از فناوری جدید را برایمان گشود [۸].

اکسید روی در دستگاه های الکترونیکی و اپتو الکترونیکی بسیار مورد استفاده قرار می گیرد. این ماده به گروه نیم رساناها تعلق دارد و دارای گاف نواری پهن حدود $3/4$ الکترون ولت است و یک انرژی اکسیتون بالا حدود ۶۰ مگا الکترون ولت در دمای حتی بالاتر از دمای اتاق دارد. از این لحاظ شبیه گالیم نیتراید است اما می بینیم که انرژی بیشتری نسبت به آن دارد. این خاصیت بسیار مهمی برای استفاده های نوری است البته ZnO دارای مزایای متعدد بیشتری نسبت به GaN است که مهمترین آن ها انرژی اکسیتون بیشتر و توان رشد بستر تک کریستال است [۹-۱۰].

سایر جنبه های مطلوب ZnO عبارت اند از : آستانه قدرت کم برای پمپاژ نوری ،سختی تابشی ، سازگاری زیستی و.....این خواص ZnO را نامزدی ایده آل برای انواع دستگاهها، اعم از سنسور ها، دیودها، لیزر ماورابنفش و دستگاه های مبتنی بر فناوری نانو مانند صفحه نمایش ها کرده است [۱۱].

نانو فناوری :

نانو تکنولوژی توانمندی تولید ابزارها و سیستم های جدید با در دست گرفتن کنترل آن ها در سطوح مولکولی و اتمی و همچنین استفاده از خواصی است که در آن سطوح ظاهر میشود. از همین تعریف ساده بر می آید که نانو تکنولوژی یک رشته جدید نیست، بلکه رویکردی جدید در همه رشته هاست، پشرفت و توسعه فناوری نانو در سال های اخیر تا حدی بوده که تصور دنیای آینده، بدون حضور فناوری

نانو تقریبا غیرممکن است. ایجاد تغییراتی در سطح اتمی و مولکولی مواد می تواند راه را برای ایجاد تحولاتی عظیم در بسیاری علوم از جمله زیست‌شناسی، شیمی و پزشکی هموار کند [۱۲]. با وجود پیشرفت‌های زیادی که در زمینه فناوری نانو صورت گرفته است، پژوهشگران معتقدند تنوع کاربردهای آن، بسیار فراتر از تصور ما است. استفاده از این فناوری در همه علوم پزشکی، پتروشیمی، علوم مواد، صنایع دفاعی، الکترونیک، کامپیوترهای کوانتومی و غیره باعث شده که تحقیقات در زمینه فناوری نانو به‌عنوان یک چالش اصلی علمی و صنعتی پیش روی جهانیان باشد. بسیاری از کشورهای توسعه‌یافته و در حال توسعه (در حدود ۳۰ کشور)، برنامه‌هایی را در سطح ملی برای پشتیبانی از فعالیت‌های تحقیقاتی و صنعتی فناوری نانو تدوین و اجرایی کنند.

هر چند آزمایش‌ها و تحقیقات پیرامون نانوفناوری از ابتدای دهه ۸۰ قرن بیستم بطور جدی پیگیری شد، اما اثرات تحول‌آفرین، معجزه‌آسا و باورنکردنی آن در روند تحقیق و توسعه به‌گونه‌ای بود که نظر تمامی کشورهای بزرگ به این موضوع جلب شد و نانوفناوری یکی از مهمترین اولویت‌های تحقیقاتی طی قرن بیست و یکم محسوب می شود [۱۳-۱۴].

پیشرفت‌های حاصل در میکرو فناوری تغییرات چشمگیری در زندگی ما ایجاد کرده است برجسته ترین اثر آن در فناوری کامپوزیت که هم اکنون جزئی از زندگی روزمره مان گشته نمایان است. در دنیای امروز بخش قابل توجهی از ظرفیت‌ها و برنامه‌های کشورهای به فناوری نانو معطوف شده است و تقریبا بزرگترین مراکز علمی و مهندسی، سرمایه گذاری زیادی در این زمینه آن جام داده اند. تعریف نانو تکنولوژی بسیار فریبنده است. بعضی از تکنولوژی‌ها نانو نیستند و جای نانو به ساختارهای در ابعاد میکرو پرداخته اند که حدودا ۱۰۰۰ برابر بزرگتر از نانو هستند، همچنین نانو تکنولوژی در بسیاری موارد تکنولوژی نیست بلکه تحقیق به روی ساختارهایی است که ابعادی در حدود چندصد برابر نانو دارد.

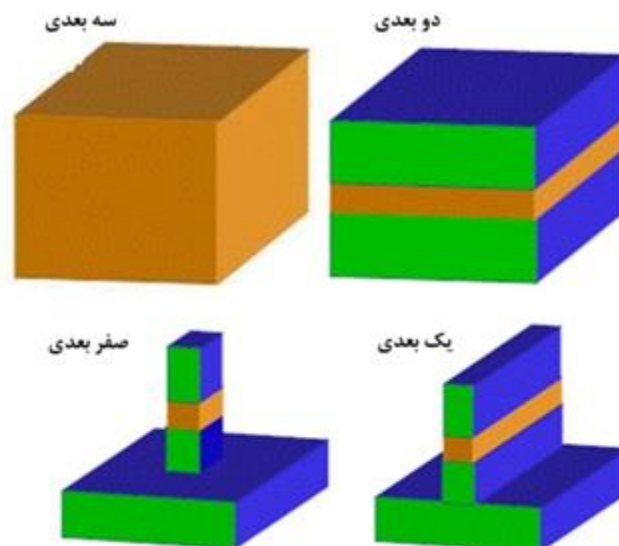
میکرو فناوری اندازه ساختارهای قابل دسترس در گستره زیر میکرون است که در مرز تفکیکی نوری است و به سختی با یک میکروسکوپ نور قابل مشاهده است این محدوده ۱۰۰۰ برابر کوچکتر از

ساختارهایی است که چشم غیر مسلح می توانند تشخیص دهند . در حالی که ۱۰۰۰ برابر بزرگتر از یک اتم است .

۲-۱. نانو مواد

تفاوت میکرو فناوری و فناوری نانو به طور قراردادی توسط سنجش ابعادی مشخص می شود نانو ساختار ها بر اساس ابعاد هندسی شان تعریف می شوند .

هر ماده از سه بعد تشکیل شده است، اگر حداقل یکی از این ابعاد در مقیاس نانو (بین ۱ تا ۱۰۰ نانومتر) باشد، به آن یک ماده نانو ساختار گفته می شود. بنابراین مواد نانو ساختار دارای انواع مختلفی می باشند:



شکل ۲-۱: انواع نانو ساختار ها در مقیاس نانو

صفر بعدی، یک بعدی، دو بعدی و سه بعدی، همان طور که می دانید هر ماده ای از سه بعد تشکیل شده است. اگر حداقل یکی از ابعاد در مقیاس نانو باشد (بین ۱ تا ۱۰۰ نانومتر) به این ماده، نانو ساختار گفته می شود. به بعدی که در مقیاس نانو نباشد، اصطلاحاً بعد آزاد گفته می شود، زیرا هر مقداری می تواند داشته باشد. در شکل ۲-۱ انواع نانو ساختارها نشان داده شده است [۱۵].

نانو ساختارها بر اساس تعداد ابعاد آزاد به سه دسته تقسیم می شوند:

۱-۲-۱. نانومواد صفر بعدی

موادی که در هر سه بعد دارای اندازه‌ی نانومتری می‌باشند و هیچ بعد آزادی ندارند. به این دسته نانوذرات گفته می‌شود. عوامل تاثیرگذار بر خواص نانوذرات، جنس و اندازه نانوذرات می‌باشند. نانوذرات کاربردهای مختلفی در صنایع مختلف مانند اتومبیل (ضدخش کردن بدنه، ضدبخار کردن شیشه‌ها، لاستیک‌های مقاوم و ...)، پزشکی (دارورسانی، ساخت داروهای جدید، تشخیص علائم بیماری‌ها و ...)، تصفیه آب و فاضلاب، الکترونیک، 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 آن‌ها می‌توانند به صورت خالص و یا ترکیبی از چند ماده مختلف باشند.

۱-۲-۲. نانومواد تک بعدی (1D)

نانومواد تک بعدی دارای دو بعد در مقیاس نانو و یک بعد آزاد می‌باشند. نانوسیم‌ها، نانومیله‌ها، نانولوله‌ها، نانوالیاف همگی جزء مواد نانوساختار تک بعدی می‌باشند. عوامل تاثیرگذار روی خواص نانوساختارهای تک بعدی، جنس و نسبت طول به قطر (L/d) آن می‌باشند. مهم‌ترین ویژگی نانوساختارهای تک بعدی فلزی هدایت الکتریکی آن‌ها در راستای محور سیم می‌باشد. نانوسیم‌ها برحسب روش ساخت می‌توانند بلوری و یا بی‌شکل باشند. نانوسیم‌ها کاربردهای زیادی در بخش‌های مختلف مانند ساخت رایانه‌های بسیار کوچک با سرعت بسیار بالا، ساخت لیزرهای بسیار کوچک، ساخت دیودهای نورافشان (LED)، تشخیص بیماری‌ها، حسگر، حافظه‌های مغناطیسی و ... دارند. نانوسیم‌ها نیز می‌توانند به صورت خالص و یا ترکیبی از چند نوع ماده مختلف باشند.

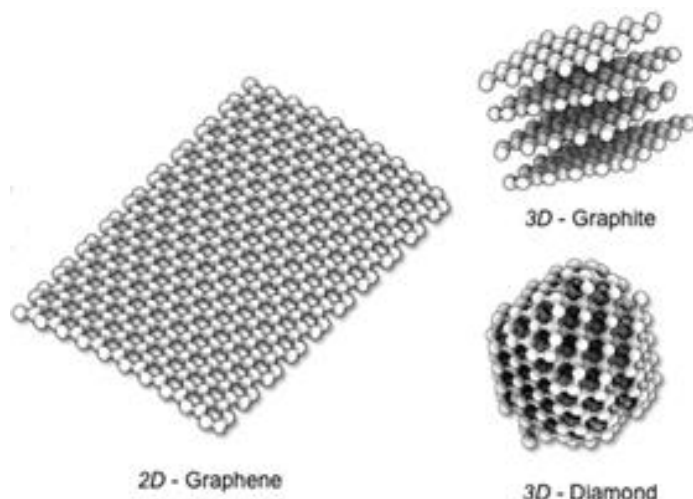
۱-۲-۳. نانومواد دوبعدی (2D)

این مواد دارای دو بعد آزاد و یک بعد در مقیاس نانو می‌باشند. مواد با یک بعد در مقیاس نانو عمدتاً

شامل لایه‌های نازک یا پوشش‌های سطحی می‌باشند. عوامل تاثیرگذار در خواص نانوپوشش‌ها، جنس و ضخامت آن‌ها می‌باشد. به عنوان مثال سلفون‌های نگهدارنده مواد غذایی نوعی پوشش هستند. حال اگر ضخامت آن‌ها در ابعاد نانو باشد، به آن‌ها نانوپوشش گفته می‌شود. نانوپوشش‌ها لایه‌هایی به ضخامت ۱ تا ۱۰۰ نانومتر بوده که به صورت پوشش روی مواد دیگر قرار می‌گیرند و باعث تغییر خواص و ویژگی‌های آن‌ها می‌شوند. ضخامت نانومتری آن‌ها باعث می‌شود که با چشم دیده نشوند و به ظاهر جسم آسیبی نرسانند. برای مثال لایه‌های نازکی که روی لباس‌ها قرار می‌گیرند و باعث ضدآب شدن آن‌ها می‌شوند. لایه‌های نازک در طول دهه‌های اخیر در زمینه‌های مختلفی از قبیل الکترونیک، شیمی، فیزیک، صنایع ساختمان، اتومبیل و ... مورد استفاده قرار گرفته‌اند. لایه‌های نازک به روش‌های مختلفی بر روی سطح قرار می‌گرفته و می‌توان ضخامت و خواص آن‌ها را کنترل کرد. لایه‌های نازک نیز می‌توانند به صورت خالص و یا ترکیبی از چند ماده مختلف باشند [۱۶].

۱-۲-۴. نانومواد سه‌بعدی (3D)

یعنی هر سه بعد آن‌ها در مقیاس آزاد است. همان‌طور که مشاهده می‌کنید. این تعریف با تعریف مواد نانو ساختار در تناقض است زیرا هیچ یک از سه بعد آن در مقیاس نانو نیست. این دسته شامل نانو نانو کامپوزیت‌ها و مواد حجیم نانوساختار می‌باشد. به منظور بررسی پدیده‌ها و خواص فیزیک جدید و عملی کردن کاربردهای ممکن نانوساختارها و نانو مواد، توانایی برای تولید نانوساختارها اولین سنگ بنا در فناوری نانو است. ساختارهایی که حد اقل دو بعد با اندازه ای کمتر از 100 nm دارند. تعریف محدودی از نانو ساختارها را ارائه می‌دهند. تعریف گسترده تر شامل ساختارهایی است با یک بعد زیر 100 nm و بعد دیگر زیر 0.1 میکرو متر است.



شکل ۱-۳: انواع نانو ساختار ها دو و سه بعدی کربن

۱-۲-۵. دسته بندی نانو مواد

می توان مواد را به حالت های مختلف در طبیعت مشاهده کرد از قبیل :

(۱) صفر بعدی : نانو ذرات

(۲) یک بعدی : نانو سیم ، نانولوله ها ، نانو میله ها

(۳) دو بعدی : نانو صفحه ، نانو ریان ، نانو تسمه ها نانو فیلم ها

(۴) سه بعدی : نانو کامپوزیت ها ، نانو کریستال ها

که هر یک ویژگی های و کاربرد های منحصر به فرد خود را دارند، خواص نانولوله های کربنی به عنوان نماینده مواد یک بعدی در دهه های گذشته به کرات مورد مطالعه قرار گرفته نتایج نشان می دهند که نانولوله های کربنی به علت تابع کار کم و پایداری مکانیکی بالا نماینده خوبی برای کاربردهای گسیل میدان میباشند . از طرف دیگر نانو ساختار های اکسید روی به عنوان عضوی در خانواده نانو مواد به دلیل کارکرد های گوناگون طرفداران زیادی پیدا کرده است . که از جمله می توان به نانو لیزر ، نانو ترانزیستور ، نانو ژنراتور و... اشاره کرد.

رسانایی اکسید روی به عنوان یک نیم رسانا با گاف انرژی پهن از طریق آرایش قابل کنترل است. به عنوان مثال اکسید روی الاییده شده نوع n مناسب برای کاربرد های گسیل میدان است. برخی محققین نانو ذرات را روی سطح نانولوله های کربنی جهت بهبود عملکرد گسیل میدانی آن ها پوشش داده اند. نانو ساختار های اکسید روی در کاربرد های وابسته به نانو فناوری از سه مزیت عمده برخوردار اند:

(۱) این ترکیب ماده ای نیم رسانا با گاف انرژی مستقیم و پهن حدود $3/3 \text{ eV}$ می باشد در نتیجه در دمای اتاق و دمای بالاتر دارای گسیلی در ناحیه فرابنفش بوده و در ناحیه مرئی شفاف است [۱۷].

(۲) به علت فقدان تقارن مرکزی ماده ای پیزو الکتریک بوده و در حسگر های الکترو مکانیکی کاربرد دارد.

(۳) از نظر فیزیولوژیکی زیست سازگار است و می توان بدون پوشش دهی در کاربرد های پزشکی مورد استفاده قرار گیرد.

۳-۱- خواص نانولوله ها

هریک از سه نوع نانولوله، به خاطر آرایش اتمی خاصی خود، دارای خواصی می باشند که در اینجا به چند ویژگی مشترک بین آن ها اشاره می کنیم

۳-۱-۱- خواص مکانیکی

نانولوله ها دارای پیوندهای محکمی در بین اتم هایشان می باشند و به همین علت در برابر نیروهای کششی مقاومت و استحکام زیادی از خود نشان می دهند. به عنوان مثال نیروی لازم برای شکستن یک نانولوله ی کربنی چند برابر نیرویی است که برای شکستن یک قطعه فولاد - با ضخامتی معادل یک نانولوله - احتیاج داریم.

اما جالب است که بدانیم پیوندهای بین اتمی در نانولوله ها علاوه بر ایجاد استحکام بالا، شکل پذیری آسان

و حتی پیچش را در آن ها میسر می سازد! در حالی که فولاد تنها در برابر نیروهای کششی دارای مقاومت است و برای پیچش انعطاف پذیری لازم را ندارد.

در بررسی کاربرد نانولوله‌ها و به کار گیری خواص آن ها ، می توانیم به استفاده از این ترکیبات به عنوان «رشته» در مواد مرکب، اشاره کنیم؛ به چنین موادی «کامپوزیت» می‌گویند. ملموس‌ترین مثال کامپوزیت «کاه‌گل» است. کاه‌گل مخلوطی از «کاه» و «گل» است که در آن، کاه به عنوان رشته‌هایی که استحکام و انعطاف‌پذیری بهتری نسبت به گل دارد، پراکنده شده است تا مانع از ترک خوردن آن شود. گل را اصطلاحاً «زمینه» می‌نامیم. نانولوله‌ها نیز چون استحکام و شکل‌پذیری خوبی دارند، در مواد مرکب با زمینه‌های فلزی، پلیمری و سرامیکی استفاده می‌شوند. اما مهم‌ترین فاکتوری که باعث برگزیدن نانولوله به عنوان رشته در مواد مرکب (کامپوزیت) شده است، وزن کم آن است، در حالی که استحکام آن بالاست. از مهم‌ترین موارد استفاده چنین مواد مرکبی می‌توان به موارد زیر اشاره کرد: بدنه هواپیما و هلیکوپتر، زه راکت‌های تنیس و ...

۱-۳-۲ خواص فیزیکی

مهم‌ترین خاصیت فیزیکی نانولوله‌ها، «هدایت الکتریکی» آن‌هاست. هدایت الکتریکی نانولوله‌ها بسته به زاویه و نوع پیوندها، از دسته‌ای به دسته دیگر کاملاً متفاوت است. هر اتم در جایگاه خود در حال ارتعاش است، وقتی که یک الکترون (یا بار الکتریکی) وارد مجموعه‌ای از اتم‌ها می‌شود، ارتعاش اتم‌ها بیشتر شده و در اثر برخورد با یکدیگر بار الکتریکی وارد شده را انتقال می‌دهند. هرچه نظم اتم‌ها بیشتر باشد، هدایت الکتریکی آن دسته از نانولوله‌ها بیشتر خواهد بود. تقسیم بندی ابتدای متن بر اساس نظم اتم‌های کربن در نانولوله و در نتیجه رسانایی آن‌ها آن‌جا شده است؛ برای مثال نانولوله نوع صندلی ۱۰۰۰ بار از مس رساناتر است، در حالی که نوع زیگزاگ و نوع نامتقارن نیمه رسانا هستند. خاصیت نیمه رسانایی نانولوله‌ها بسته به نوع آن‌ها تغییر می‌کند [۱۸].

۱-۴. نانولوله های تک جداره و چند جداره

نانولوله‌ها به دو دسته تک جداره (SWNT)^۱ و چند جداره^۲ (MWNT) تقسیم می‌شوند، نانولوله های تک‌جداره نیز بر حسب آرایش اتم‌های کربنی مقطع لوله به سه دسته مهم دسته صندلی (Armchair) یا دسته صندلی و کایرال (chiral) یا نامتقارن که دارای خاصیت فلزی هستند و زیگزاگ (Zigzag) که خاصیت نیمه‌رسانایی دارد، تقسیم می‌شوند.

در ساختارهای زیگزاگ و دسته صندلی، ردیف‌های لانه زنبوری موجود در دیواره نانولوله، عمود بر محور نانولوله یا موازی با آن هستند. در ساختار کایرال، این ردیف‌ها زوایای متفاوتی با محور نانولوله می‌سازند. این ساختار را ساختار مارپیچ نیز می‌نامند.

اولین نانولوله های کربنی که ایجیما^۳ در سال ۱۹۹۱ مشاهده کرد، نانولوله های کربنی چند دیواره نامیده شد؛ هر کدام از آن‌ها از تعدادی استوانه از اتم‌های کربنی که به شکل آنتنی در داخل هم قرار گرفته اند تشکیل شده اند. دو سال بعد، ایجیما و دونالد بتن همزمان بدون اطلاع از کار هم نانولوله های کربنی تک دیواره ای را ساختند که تنها یک لایه از اتم‌های کربن را در برداشت. هر دو نوع نانولوله ساخته شده به روش مشابهی ساخته شده و خیلی از خصوصیات آن‌ها مثل هم بود. بارزترین این خصوصیات باریک بودن و طول خیلی بلندشان بود. بیشتر نانولوله های تک دیواره قطری نزدیک به یک نانومتر دارند که طول آن ممکن است هزاران مرتبه بزرگتر از قطر لوله باشد.

یک نانولوله، همان‌طور که از نامش برمی‌آید، یک استوانه‌ی تو خالی با قطری در حد نانومتر است.

طول هر نانولوله می‌تواند از چند نانومتر تا چند میکرومتر باشد

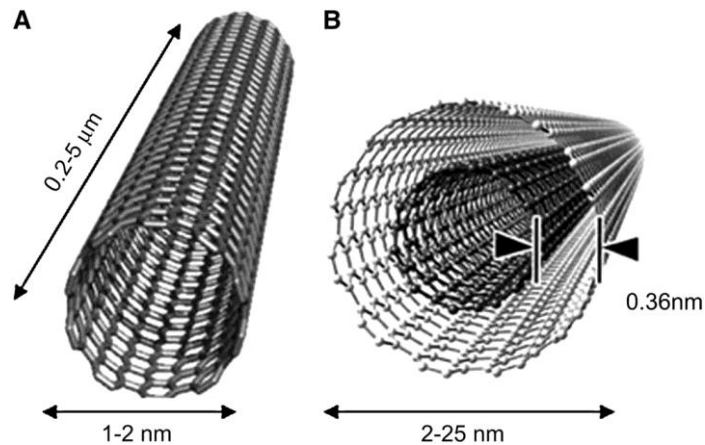
البته تولید نانولوله های تک جداره دارای هزینه بالایی است و تولید به همراه پایدار کردن خصوصیات

آن‌ها در حین فراوری پلیمر- نانولوله مشکل می‌باشد.

1. single walled nano tube
2. double walled nano tube

بر عکس در دسترس بودن و تجاری بودن نانولوله‌های کربنی چند جداره باعث شده که پیشرفت‌های بیشتری در این زمینه داشته باشیم تا حدی که محصولاتی در آستانه تجاری شدن تولید شده است. یکی از معایب نانولوله‌های چند جداره نسبت به تک جداره این است که استحکام‌دهی آن‌ها کمتر می‌باشد زیرا پیوندهای صفحات داخلی ضعیف می‌باشند. اما از آن‌جا که در حال حاضر کاربردهای نانولوله‌ها در تقویت پلیمرها باعث بهبود خواص گرمایی و الکتریکی می‌شود تا بهبود خواص مکانیکی، کاربرد نانولوله‌ها ی چند جداره بسیار زیاد است .

در شکل ۴-۱ نمونه ای از نانولوله های تک جداره و دوجداره آورده شده است.



شکل ۴-۱ : نمونه ای از نانولوله های تک جداره و دوجداره

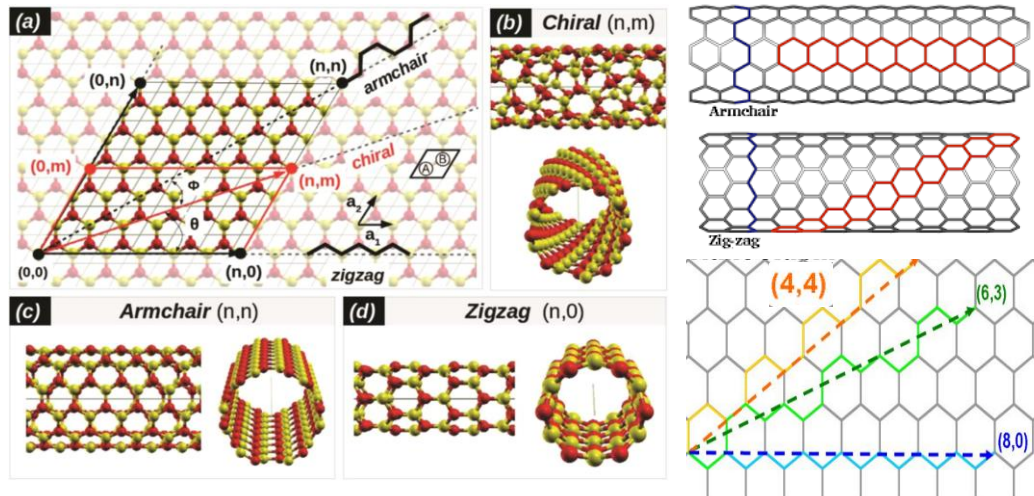
۱-۵. انواع نانولوله ها

نانولوله ها به لحاظ قرار گیری اتم ها به حالت های

(۱) نانولوله دسته صندلی (دسته صندلی) با (n,n)

(۲) نانولوله زیگزاگ با $(n,0)$

۳) نانولوله کایرال با فرمول (n,m)



شکل ۱-۵: معرفی نانولوله های مختلف به لحاظ تشکیل نانو لوله

مواد جامد در سه دسته رسانا، نیم رسانا و نارسانا گروه بندی می شوند و نیم فلزات، فلزاتی هستند که در آن ها غلظت حامل ها چند مرتبه بزرگی کوچکتر از $10^{22} / \text{cm}^3$ ؛ که مقداری مربوط به فلزات معمولی است.

نیم رسانا ها را می توان با توجه به ویژگی های

(۱) چگالی حالت ها

(۲) ساختار نواری

(۳) گاف نواری

دسته بندی کرده و به لحاظ کاربردی مورد مقایسه قرار داد.

۱-۶. چگالی حالت‌ها

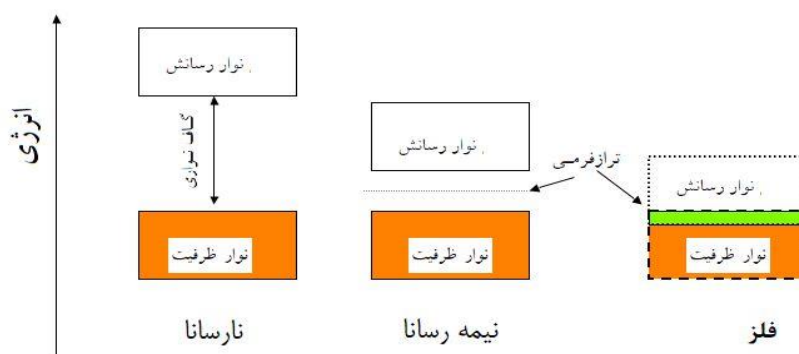
منظور از چگالی حالت‌ها تعداد حالت‌ها الکترونی قابل دسترس در واحد حجم در واحد انرژی است چگالی حالت‌ها مفهوم پر اهمیتی است و خواص فیزیکی مهمی نظیر جذب اپتیکی، خواص ترابرد و خواص مغناطیسی را توصیف می‌کند.

از روی شکل چگالی حالت‌ها برای نوار ظرفیت و رسانش، و نحوه و میزان پر شدگی این نوارها می‌توان تفاوت بین فلز و نیم فلز و نیم رسانا و عایق را تشخیص داد.

برای یک فلز چگالی حالت‌ها برای نوار رسانش به طور جزئی پر است و برای یک نیم فلز چگالی حالت‌ها برای نوار رسانش به طور جزئی خالی است و برای عایق‌ها و نیم رسانا‌ها نوار رسانش و ظرفیت به وسیله گاف نواری از هم جدا شده است. گاف عایق‌ها بیشتر از گاف نواری نیم رسانا‌ها است.

۱-۷. ساختار نواری

ساختار نواری یک ماده تعیین کننده نوارهای مجاز انرژی و در نتیجه تعیین کننده حالت‌های مجاز است که در یک بلور ایجاد شده است با توجه به ساختار نواری ما قادریم نوع ماده یعنی فلز، نیم فلز و یا عایق بودن ماده را به راحتی تشخیص دهیم. و همچنین از نوع خطوط به عنوان مثال نزدیک بودن

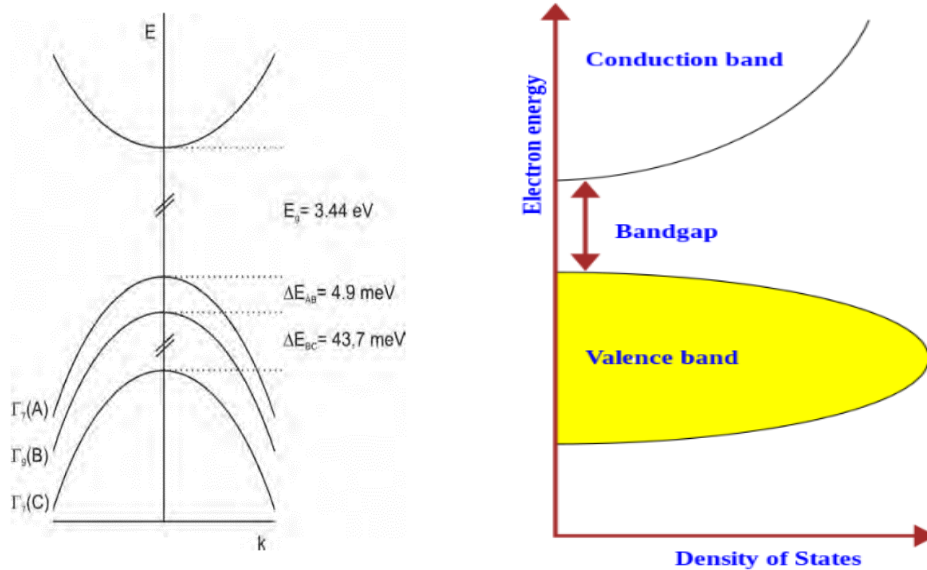


شکل ۱-۶: تفاوت در نوع جامد بر اساس گاف نواری و موقعیت تراز

و یا دور بودن خطوط به نوار رسانش و یا ظرفیت می توان پی برد که نیم رسانا نوع n است و یا نوع p که هر یک تفاوت هایی دارند [۱۹].

۸-۱. گاف نواری مستقیم و غیر مستقیم

گاف نواری به دو دسته مستقیم و غیر مستقیم تقسیم می شود به طوری که هرگاه بیشترین قله در نوار ظرفیت با کمترین دره در نوار رسانش در یک راستا قرار بگیرند نانو ساختار نیم رسانایی با گاف مستقیم است و اگر بیشترین قله در نوار ظرفیت با کمترین دره در نوار رسانش در یک راستا نبودند نیم رسانا با گاف غیر مستقیم است .



شکل ۱-۷: نمونه ای از مستقیم بودن گاف نواری

فصل دوم :

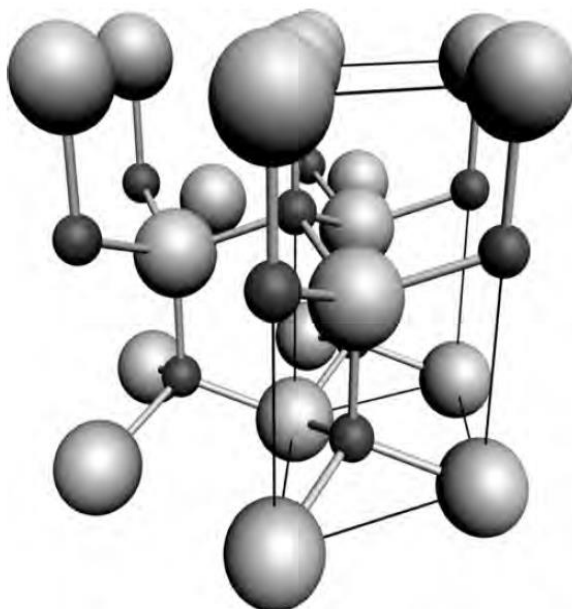
مروری بر کارهای آن جام شده بر روی ZnO

۱-۲. ساختارهای بلوری و پارامتر شبکه

اکسید روی در فشار و دمای محیط مطابق شکل ۱-۲ دارای فاز ورتزایت است. متعلق به گروه فضای $p63mc$ است. از دو زیر شبکه شش گوشه و در هم پکیده با دو زیر شاخه اتصال Zn^{2+} و O^{2-} میباشد. به طوری که هر یون Zn^{2+} توسط یون های O^{2-} از چهار طرف محصور شده و بالعکس این تناسب چهار گوشه باعث ایجاد تقارن قطبی در امتداد شش ضلع می شود. این قطبیت مسئول تعدادی از خواص ZnO از جمله پیزو الکتریکی آن و قطبش خود به خودی و همچنین یک عامل کلیدی در رشد بلور است. چند مدل از این ساختار به فرم های زیر است [۲۰، ۲۱]:

۱. قطبی روی (0001)
۲. قطبی اکسیژن $(000\bar{1})$
۳. غیر قطبی $(11\bar{2}0)$
۴. غیر قطبی $(10\bar{1}0)$

و سطوح قطبی هر یک شامل تعداد مساوی اکسیژن و روی می باشد.



شکل ۱-۲: ساختار ورتزایت اکسید روی (کره روشن مربوط به اتم روی و کره تیره مربوط به اتم اکسیژن)

این پیوند های چهار وجهی باعث افزایش تقارن قطبی در راستای محور شش وجهی شده و قطبش خود به خودی ایجاد می کند و سبب خاصیت پیزوالکتریکی سیستم در اکسید روی می شود.

پارامتر های تعادلی شبکه شش گوشه^۱ اکسید روی در یک سلول واحد عبارت اند از: [۲۳-۲۲]

$$a = 3.749 \text{ (\AA)}$$

$$c = 6.069 \text{ (\AA)}$$

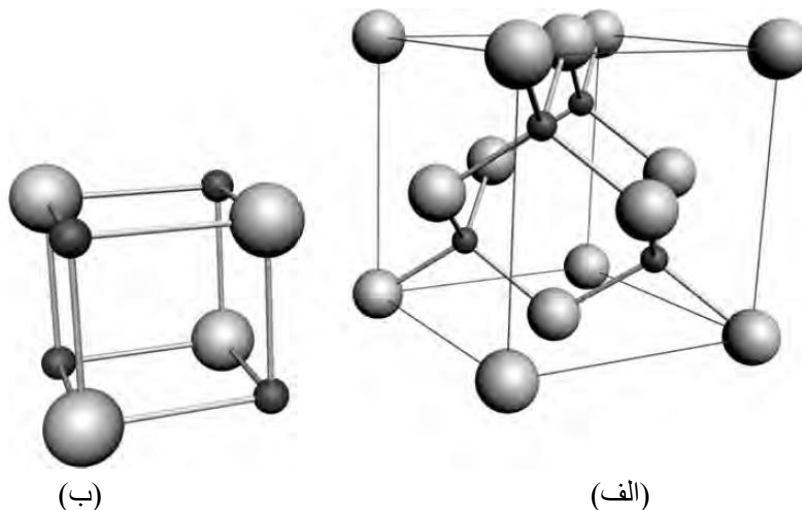
در یک ساختار ایده آل بلوری ورتزایت^۲، نسبت تغییرات c/a و پارامتر u (برابر با طول پیوند کاتیون ، آنیون موازی با محور c ، تقسیم بر پارامتر شبکه c تعریف می شود)

$$u \text{ پارامتر} : \frac{3}{8} = 0.375$$

چون اکسید روی از ساختار ورتزایت منحرف شده است ، هر دو پارامتر c/a و u تغییر می کند ،

بنابراین نتایج تجربی برای اکسید روی به شرح زیر گزارش شده است [۲۳-۲۲].

$$u = 0.3817 \text{ تا } 0.3856$$



شکل ۲-۲: الف) ساختار کلرید سدیم و ب) ساختار زینک بلند اکسید روی [۲۳-۲۲].

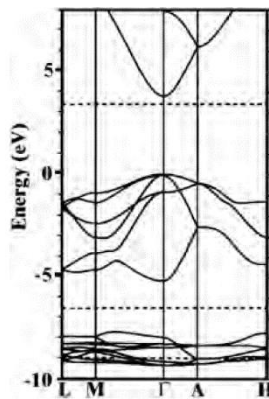
^۱ Hexagonal

^۲ Wurtzite

علاوه بر ساختار ورتزایت، اکسید روی می تواند در ساختارهای مکعبی زینک بلند^{۱۱} و کلرید سدیم^۲ نیز متبلور شود. فاز مکعبی زینک بلند فقط در صورتی که هنگام رشد اکسید روی از ساختارهای مکعبی به عنوان زیر لایه استفاده شود پایدار می باشد.

۲-۲ ساختار نواری اکسید روی (روش محاسبه گاف نواری)

ساختار نواری اکسید روی توسط گروهی از محققین محاسبه شده است [۲۴-۳۱]. نتیجه محاسبات ساختار نواری با استفاده از تقریب چگالی موضعی (LDA) و شبه پتانسیل های خود سازگار در راستای با بیشترین تقارن برای جزئیات الکترونی Zn 3d در شکل ۲-۳ نشان داده شده است [۲۴].



شکل ۲-۳: ساختار نواری با تقریب (LDA) از محاسبات ساختار ورتزایت ZnO [۲۴]

بیشینه نوار ظرفیت با کمینه نوار رسانش در نقطه گاما [$k=0$] اتفاق افتاده که نشان دهنده مستقیم بودن گاف نواری این نیم رسانا می باشد. و پایین ترین خطوط انرژی در محدوده حدود 10 eV - رخ میدهد که مربوط به سطوح Zn 3d میباشد و همین طور ۶ خط انرژی هم که در محدوده 5 eV تا 0 eV دیده میشود به حالت O 2p مربوط میشود.

برای استفاده از اکسید روی به عنوان یک قطعه اپتو الکترونیک می توان با استفاده از آلیاژ سازی گاف نواری اکسید روی را با ترکیب آن با MgO و CdO کاهش یا افزایش داد [۲۸].

در جدول ۱-۲ نمونه هایی از تغییرات جالب خواص اکسید روی آورده شده است.

جدول ۱-۲: نمونه ای از تغییرات خواص اکسید روی با آلیاژی [۲۸-۳۰]

	ZnO	MgO	CdO
Eg (eV)	۳/۴	۷/۸	۲/۲
a (Å)	۳/۲	۴/۲	۴/۷
c (Å)	۵/۲	-	-
نوع ساختار بلوری	ورتزایت	شش گوشه	شش گوشه

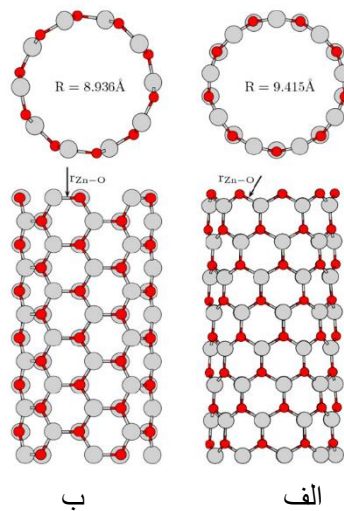
تغییرات گاف نواری بر حسب دما را میتوان گاف نواری را می توان از رابطه زیر نیز محاسبه نمود در رابطه زیر T دما است: [۳۲]

$$Eg(T) = Eg(T = 0) - \frac{5.05 * 0.0001 T * T}{900 - T} (eV)$$

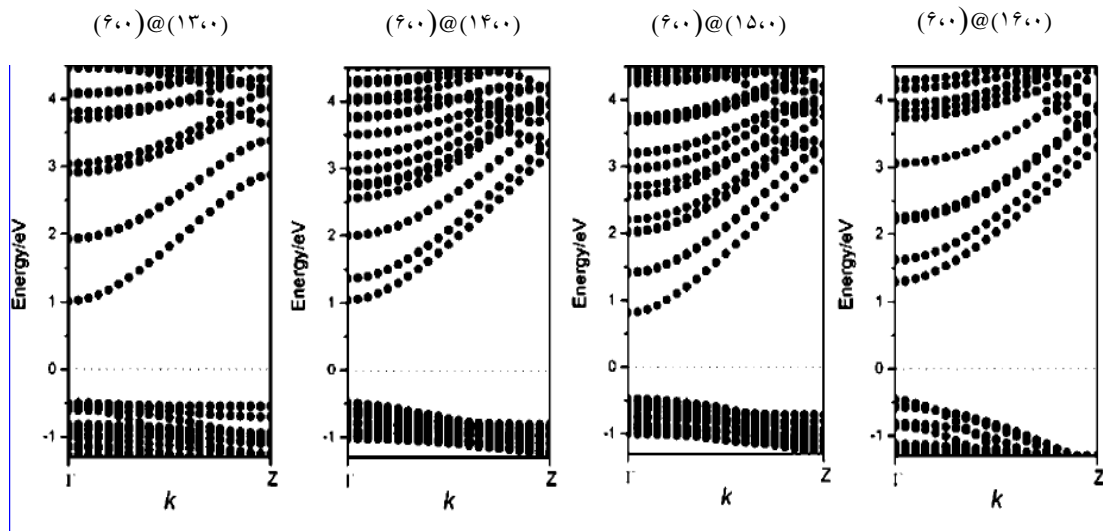
مطالعات تئوری روی نانولوله های زیگزاگ و دسته صندلی اکسید روی نشان می دهند که ZnO دارای گاف نواری مستقیم بوده و این گاف نواری در قطر های خیلی پایین بزرگ تر است و البته ثابت شبکه و قطر نانولوله ها همان طور که در جدول ۲-۳ نشان داده شده است گزارش شده است. [۳۳]

جدول ۲-۳: گاف نواری و ثابت شبکه و قطر نانولوله های تک جداره و خالص ZnO. [۳۳]

(n, m)	D_{Zn} (Å)	D_O (Å)	$D_{Zn} - D_O$ (Å)	r_{Zn-O} (Å)	E_{str} (eV/atom)	E_{gap} (eV)	C (Å)
(3, 0)	3.275	3.780	0.505	1.957	0.228	2.005	5.40
(5, 0)	5.223	5.616	0.393	1.916	0.082	1.690	5.60
(6, 0)	6.277	6.598	0.321	1.911	0.053	1.648	5.63
(9, 0)	9.415	9.649	0.234	1.904	0.027	1.641	5.66
(12, 0)	12.441	12.615	0.174	1.898	0.015	1.635	5.67
(15, 0)	15.657	15.801	0.144	1.892	0.011	1.631	5.68
(3, 3)	5.312	5.667	0.355	1.921	0.064	1.742	3.32
(5, 5)	8.936	9.176	0.240	1.907	0.029	1.681	3.30
(6, 6)	10.780	10.982	0.202	1.903	0.016	1.671	3.29
(9, 9)	16.342	16.471	0.129	1.902	0.013	1.665	3.28
(12, 12)	21.714	21.838	0.124	1.899	0.011	1.652	3.26
(15, 15)	27.258	27.379	0.121	1.897	0.009	1.639	3.24



شکل ۲-۴: نمونه ای از نانولوله های خالص تک جداره الف) (۵,۵) و ب) (۹,۰)



شکل ۲-۵: نمونه هایی از ساختار نواری نانولوله های ZnO

همان طور که در شکل ۲-۵ نیز دیده می شود نانولوله های ZnO دارای گاف نواری مستقیم هستند به این منظور که بیشینه قله در نوار ظرفیت و کمینه دره در نوار رسانش در نقطه گاما ($k=0$) قرار دارد.

۳-۲. خواص الکتریکی اکسید روی :

خواص الکتریکی اکسید روی به شدت وابسته به کیفیت نمونه های مختلف بوده و چگالی حامل های بار به شدت با کیفیت لایه ها تغییر می کند ولی معمولا حدود 10^{16} cm^{-3} است. بیشترین حامل های اشباع گزارش شده با آرایش نوع p-n اکسید روی، به ترتیب برای الکترون ها و حفره ها مقادیر 10^{20} و 10^{19} cm^{-3} بوده است [۳۴].

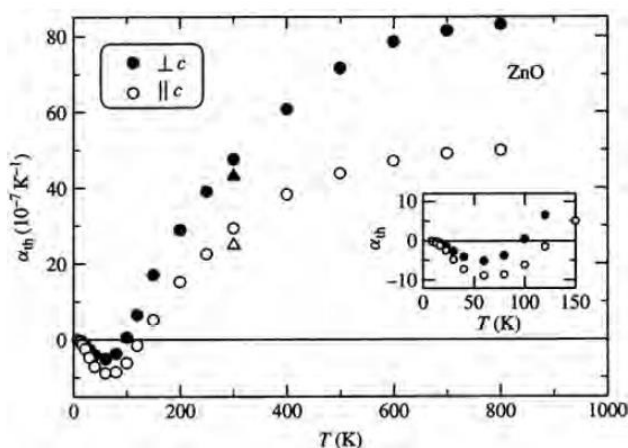
۴-۲. ضریب انبساط گرمایی^۱

ضریب انبساط گرمایی یک ماده تغییر در ابعاد یک ماده را به عنوان تابعی از دما بیان می کند. مقادیر ضریب انبساط گرمایی برای پارامترهای شبکه اکسید روی در دمای اتاق برابرند با: [۳۶-۳۵];

$$\alpha_a = 4.31 * 10^{-6} \text{ k}^{-1}$$

$$\alpha_c = 2.49 * 10^{-6} \text{ k}^{-1}$$

و مطابق شکل ۶-۲ اکسید روی در دمای کمتر از حدود ۱۰۰ درجه کلون دارای ضریب انبساط منفی بوده و در دمای ۵۰ درجه کلون شاهد کمترین مقدار ضریب انبساط گرمایی آن هستیم. شکل ۶-۲ نمودار ضریب انبساط گرمایی ZnO بر حسب دما را نشان می دهد.



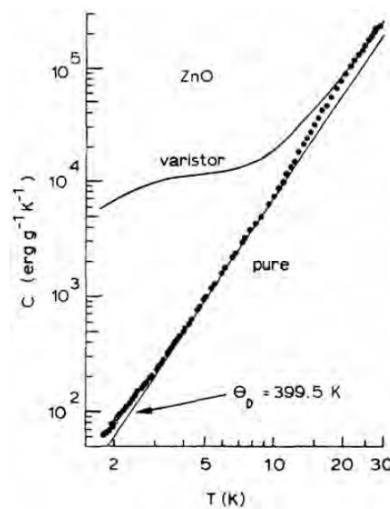
شکل ۶-۲: نمودار ضریب انبساط گرمایی ZnO بر حسب دما [۳۵];

^۱ Thermal expansion coefficient

۲-۵. رسانش گرمایی^۱

حامل های آزاد و نقص های شبکه ای بلور، تحت تاثیر ارتعاشات شبکه قرار میگیرند ، در یک بلور خالص و با کیفیت بالا ظرفیت گرمایی تحت تاثیر ارتعاشات شبکه قرار دارد و البته تا کنون گزارشات کمی در این رابطه ارائه شده است.

ظرفیت گرمایی برای ZnO در فشار ثابت مقدار $C_p = 40.3 \text{ J/mol K}$ اندازه گیری شده است [۳۷]



شکل ۲-۷: ظرفیت گرمایی بر حسب دما برای ZnO در حالت خالص [۳۷]

۲-۶. خواص مکانیکی اکسید روی

جدول ۱-۲ خلاصه ای از مفاهیم خوب و تجربی مفید را ارائه می دهد که پارامتر هایی از خواص مکانیکی ZnO را توصیف می کند. همان طور که در جدول (۲-۲) دیده می شود ZnO یک ماده نسبتاً نرم با سختی حدود 5 Gpa می باشد [۳۸-۳۹].

^۱ Thermal conductivity

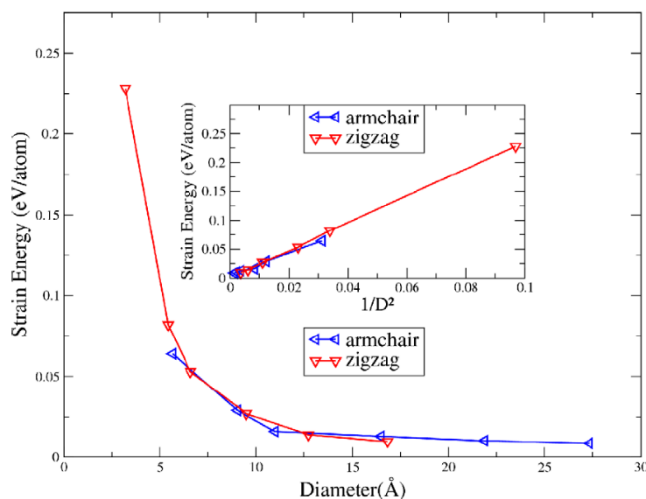
جدول ۲-۲ مفاهیم و پارامترهای خواص مکانیکی تئوری و تجربی ZnO [۳۹]

پارامتر	داده های تجربی	داده های تئوری
E (GPa) مدول یانگ در حالت توده	111.2±4.7 ^a	-
H (GPa) سختی در حالت توده	5.0±0.1 ^a	-
B (GPa) مدول در حالت توده	142.4 ^c	156.8 ^d
dB/dP	3.6 ^c	3.6 ^d
E (GPa) مدول یانگ در اپیتکسی	310±40 ^b	-
H (GPa) سختی در اپیتکسی	5.75±0.8 ^b	-

در جدول فوق حروف a به معنی تنش تکرار شونده در حالت توده ، b : تنش تکرار شونده در اپیتکسی ، c : مقدار مشاهده شده ، d : محاسبه هارتری فوک میباشد .

۷-۲: انرژی کرنش

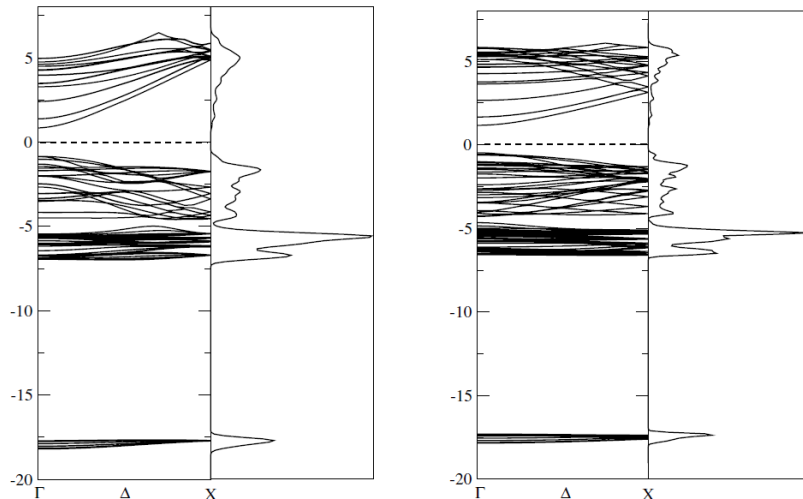
در شکل ۸-۲ نمودار انرژی کرنش^۱ بر حسب قطر نانو لوله‌ها ارائه شده است برای هر دو نانولوله های زیگزاگ^۲ و دسته صندلی^۳ رسم شده است . با افزایش قطر نانولوله استرین انرژی کاهش می یابد و این روند برای هر دو نانولوله اتفاق افتاده است [۴۰].



شکل ۸-۲: نمودار انرژی کرنش بر حسب قطر نانولوله‌ها [۴۰].

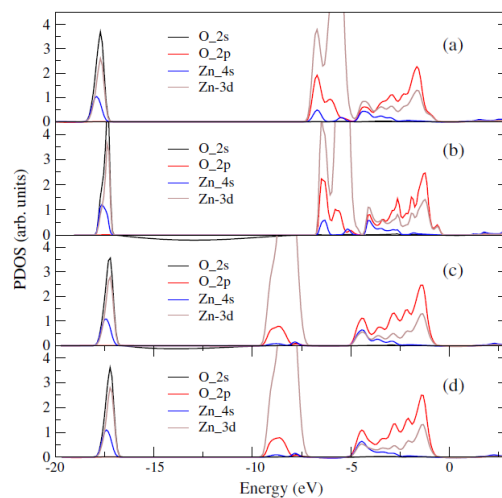
^۱ Strain energy
^۲ Zigzag
^۳ Armchair

چگالی حالت های مربوط به نانولوله های دوجداره و ساختار نواری^۱ آن ها در شکل (۲-۹) آورده شده است و موید این مسئله است که گاف نواری مشخص شده از روی چگالی حالت ها و ساختار نواری یکسان است و در نمودار های (DOS) می بینیم نانولوله های اکسیدروی در نوار ظرفیت دارای چگالی حالت^۲ های اشغال شده بیشتری هستند [۴۱].



شکل ۲-۹: نمودارهای چگالی حالت ها و ساختار نواری به طور همزمان در یک نمودار [۴۱]

نمودار چگالی حالت های جزئی اتمی برای نانولوله های ZnO در شکل ۲-۱۰ نشان می دهد که در نوار ظرفیت بیشتر سهم های اشغال شده مربوط اوربیتال Zn ۳d و Zn ۲p اتم O می باشد. [۴۲]



شکل ۲-۱۰: نمودار چگالی حالت های جزئی اتمی a و b به ترتیب (۵،۵) و (۹،۰) در GGA و C و b به ترتیب در LDA^۱

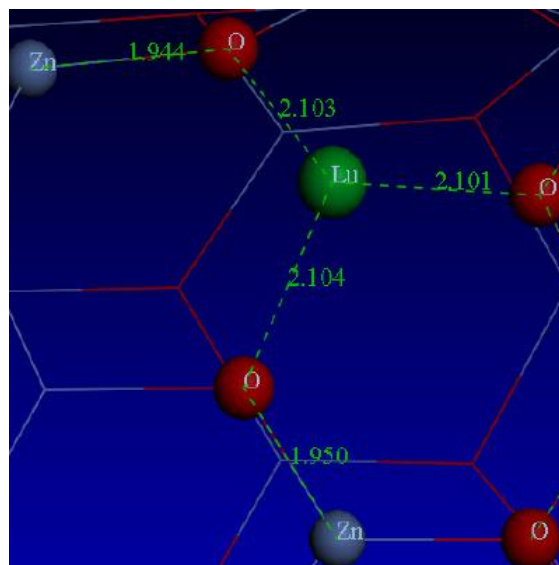
^۱Band structures

مطابق شکل ۲-۱۰ در نانولوله (۵،۵) در نوار ظرفیت سهم اتم اوربیتال های 2p اتم اکسیژن در انرژی های حدود ۲ یا ۳ الکترون ولت بیشتر است و در انرژی های پایین تر سهم اوربیتال های 3d اتم روی بیشتر میشود .

۲-۸. خواص ساختاری نانولوله های تک جداره ZnO آلاینش^۱ یافته با اتم Lu

میانمی^۲ و همکاران پس از محاسبات دقیق با استفاده از تقریب شیب تعمیم یافته ، گاف نواری ZnO را بررسی کرده و تایید کردند که نانو لوله های ZnO ، نیمه هادی با گاف نواری مستقیم است [۴۳و۴۴].

تا کنون راه هایی برای نوردهی کارآمد نانو بلورهای ZnO ارائه شده بود اما آلاینش نانو لوله های اکسید روی با عناصر خاکی کمیاب تحقیق نظری هرگز گزارش نشده است. [۴۵] پس از آلاینش نانولوله- های ZnO با اتم Lu طول پیوند ها به صورت زیر تغییر یافت. [۴۶]



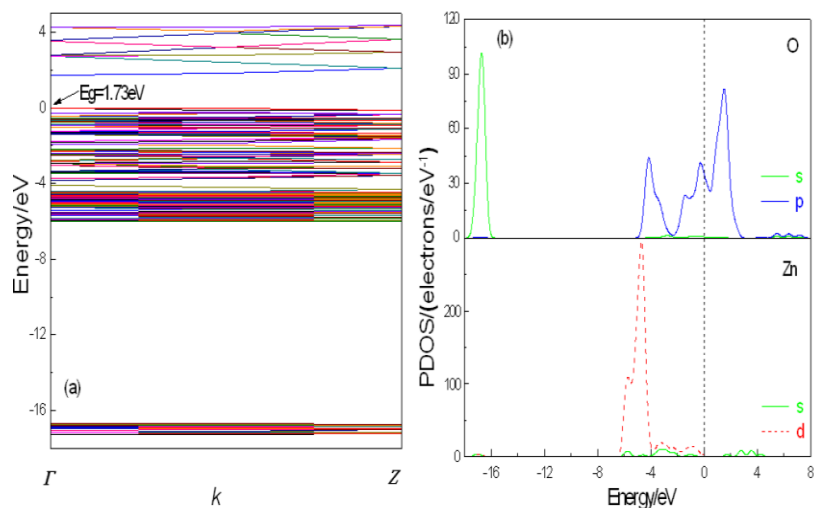
شکل ۲-۱۱ : نمایشی از طول پیوند نانولوله های آلاینش یافته با اتم Lu [۴۶]

به علت شعاع اتمی بزرگ مربوط به اتم Lu طول Lu-O طولانی تر از طول Zn-O می باشد به طوری که در مورد یک اکسیژن طول Zn-O حدود ۱/۹۵۰ و Lu-O حدود ۲/۱۹۴ می باشد [۴۶].

^۱ Doped

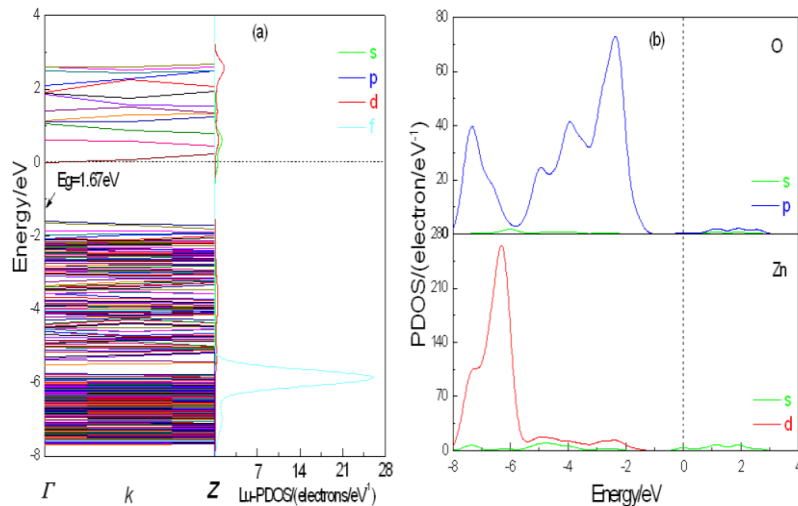
ساختار نواری مربوط به نانولوله های تک جداره ZnO به همراه چگالی حالت های جزئی اتمی در شکل ۲-۱۲ رسم شده است [۴۶]. و به وضوح دیده میشود که گاف نواری آن حدود ۱/۷۵ الکترون ولت است. و به منظور مقایسه، تجزیه و تحلیل اثر آرایش اتم Lu ساختار نواری به همراه چگالی حالت های جزئی اتمی در شکل ۲-۱۳ آورده شده است.

مشاهده میشود که خطوط انرژی نوار ظرفیت به سمت تراز فرمی حرکت میکنند و به طور کلی گاف نواری کاهش یافته و این امر افزایش خاصیت فلزی و هدایت الکتریکی را تایید می کند.



شکل ۲-۱۲ : ساختار نواری و چگالی حالت های جزئی اتمی نانولوله تک جداره خالص ZnO

پس از آرایش نانولوله های ZnO و رسم ساختار نواری و چگالی حالت های جزئی اتمی ان مشاهده می شود که نسبت به حالت خالص حالت های اشغال شده در نوار رسانش به سمت تراز فرمی حرکت کرده است و باز هم در نوار ظرفیت سهم های اشغال شده مربوط به اوربیتال Zn ۳d و ۲p اتم O می باشد.



شکل ۲-۱۳: ساختار نواری و چگالی حالت‌های جزئی اتمی نانولوله تک جداره ZnO آرایش یافته با اتم Lu

۲-۹: بررسی محدودیت کوانتومی

در ساختارهای صفر بعدی (نقاط کوانتومی) حامل‌های بار در محدوده کوچکی از نقاط فضا توسط پتانسیل های محدود کننده به دام می‌افتند در ساختارهای نامتجانس، این پتانسیل به خاطر تغییر جنس ماده و در نتیجه تغییر گاف نواری ایجاد میشود چنانچه پتانسیل محدودیت در محدوده کوچکی از فضا رخ دهد، باعث کوانتیزه شدن تراز های انرژی الکترونی می‌شود چرا که تراز های انرژی الکترونی زمانی به وجود می‌آیند که محدودیت حامل‌ها باعث تشکیل سطح انرژی شبه اتمی میشود.

نانوساختارها و نانو ذرات، ساختارهایی هستند که به اندازه کافی کوچک اند و البته خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آن‌ها تفاوت‌هایی آشکار با خصوصیات معمولیشان در حالت حجیم دارند.

در مقیاس نانو نوارهای پهن انرژی در مواد جامد گسسته شده و به حالت مجزا تبدیل میشود و پدیده

های کوانتومی را رقم می‌زند [۴۷].

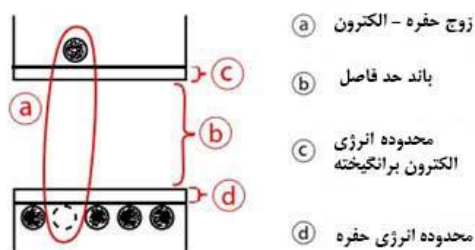


شکل ۲-۱۴: الف) ساختار انرژی یک ماده معمولی به شکل نواری. ب) ساختار انرژی نانو ذرات بزرگ شامل ۱۰۰ اتم. ج) ساختار انرژی نانو ذرات کوچک شامل ۳ اتم

در صورتی که درجات آزادی حرکت حامل‌ها را محدود کنیم ساختارهای کوانتومی محبوس شده ایجاد می‌شود علت اینکه به این ساختارها ساختارهای کوانتومی می‌گویند این است که محدودیت حرکت در فاصله حدود چند ده آنگستروم سبب بروز خواص کوانتومی برای حامل‌ها می‌شود. افزایش محدودیت کوانتومی کانال باعث افزایش تحرک پذیری بارها می‌شود؛ دلیل این امر آن است که با افزایش محدودیت کوانتومی تعداد حفره‌ها کاهش می‌یابد و این نتیجه در مقایسه تحرک پذیری الکترون در نانو سیم‌ها با تحرک پذیری آن‌ها در نانو تسمه‌ها کاملاً مشهود است.

اکسیتون

اگر یک الکترون با دریافت انرژی از تراز ظرفیت به تراز رسانش برود. به زوج الکترون-حفره ایجاد شده اکسیتون می‌گوییم. از تشابه بین زوج الکترون حفره با اتم هیدروژن میتوان اینگونه برداشت کرد که برای بررسی خواص اکسیتون میتوان از نظریه بوهر استفاده کرد.



شکل ۲-۱۵: طرحواره ایجاد اکسیتون

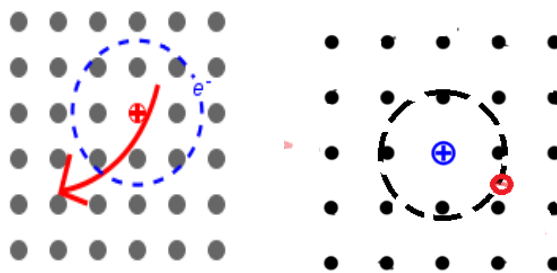
فاصله بین الکترون و حفره را برابر با همان شعاع بوهر در نظر میگیریم .

اکسیتون فرنکل

عموما در جامدات عایق دیده میشوند و به اکسیتون های مقید مشهورند شعاع بوهر بسیار کوچکی دارند که در حد سلول واحد اتمی است؛ به همین جهت مقید به اتم ها یا مولکول هاست. در حالت جایگزیده اند و انرژی بستگی حدود $0/1$ تا 1 الکترون ولت دارند .

اکسیتون وانیر - مات

عموما در جامدات نیمه رسانا دیده میشوند به اکسیتون های آزاد مشهورند و شعاع بوهر بزرگی دارند که در حد بزرگتر از سلول واحد اتمی است. حالت غیر جایگزیده ای هستند که میتوانند به راحتی درون بلور حرکت کنند و انرژی بستگی حدود $0/01 \text{ eV}$ دارند.



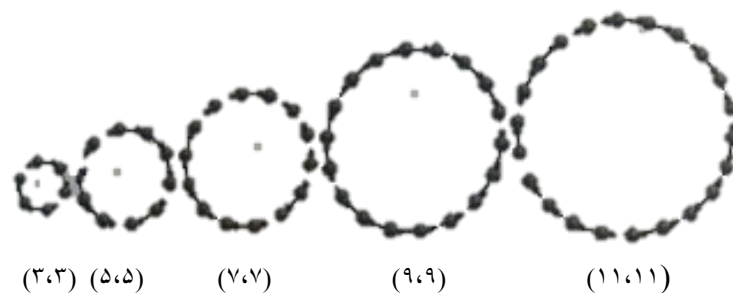
شکل ۲-۱۶: اکسیتون الف (فرنکل و ب) وانیر - مات

جدول ۲-۴: نمونه ای از بررسی گاف نواری و شعاع بوهر و انرژی بستگی برای برول های مختلف

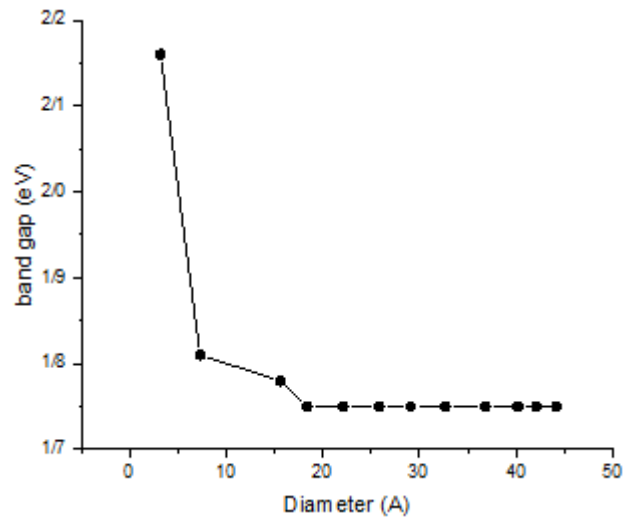
crystal	$E_g(\text{ev})$	$R(\text{mev})$	$a_B(\text{nm})$
GaN	3.5	23	3.1
ZnSe	2.8	20	4.5
CdS	2.6	28	2.7
ZnTe	2.4	13	5.5
CdSe	1.8	15	5.4
CdTe	1.6	12	6.7
GaAs	1.5	4.2	13
InP	1.4	4.8	12
GaSb	0.8	2.0	23
InSb	0.2	0.4	100

در جدول ۲-۴ واضح است که با افزایش گاف نواری انرژی بستگی افزایش و شعاع بوهر کاهش می‌یابد در نتیجه در عایق‌ها به دلیل گاف انرژی بزرگ و شعاع بوهر خیلی کوچک نمی‌توان اکسیتون وانیر را مشاهده کرد، و البته در نیم رساناهایی با گاف انرژی کم به دلیل انرژی بستگی خیلی کم نمیتوانیم شاهد اکسیتون وانیر باشیم اما احتمال یافتن اکسیتون های وانیر در نیم رساناهایی با گاف نواری حدود $1-3 \text{ eV}$ بسیار بالاست.

به دلیل محدودیت کوانتومی با کاهش اندازه نانوساختار از یک اندازه ای پایین تر زندان برای الکترون ها ایجاد و انتقال الکترون از حالت پیوسته به گسسته تبدیل می‌شود. وقتی شعاع ذرات از شعاع بوهر اکسیتون‌های ماده کوچکتر باشد گاف نواری تغییر میکند. در بررسی‌های تئوری نشان داده که به دلیل اثر حبس کوانتومی با کاهش قطر نانو لوله ها گاف نواری افزایش می‌یابد [۴۸].



شکل ۲-۱۷ نانو لوله های تک جداره ZnO چیده شده بر حسب قطر [۴۸]



شکل ۱۸-۲ تغییرات گاف نواری بر حسب قطر نانو لوله های تک جداره آرمچیر [۴۸]ZnO

فصل سوم :

نظریه تابعی چگالی

۱-۳ مقدمه

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

¹ Many body system

² Thomas- Fermi

³ Hohenberg- Kohn

۳-۲. نظریه تابعی چگالی

۳-۲-۱. سیستم‌های بس ذره‌ای

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

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

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

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

در معادله (۲-۳) بخش اول و دوم انرژی‌های جنبشی الکترون‌ها و هسته‌ها و سه بخش آخر به ترتیب بر هم‌کنش‌های بین الکترون‌الکترون، الکترون هسته، و هسته هسته می‌باشند. \hbar ثابت پلانک، m و M به ترتیب جرم‌های الکترون و هسته، Z_I عدد اتمی I امین اتم، e بار الکترون، \mathbf{r}_i و \mathbf{R}_I موقعیت i امین الکترون و I امین هسته می‌باشند. حل معادله شرودینگر بس ذره‌ای بسیار پیچیده است. برای ساده سازی مسئله از تقریب بورن اوپنهایمر^۱ استفاده شده است، که بیان می‌کند هسته‌ها بسیار سنگین‌تر از الکترون‌ها هستند و بسیار کندتر از الکترون‌ها حرکت می‌کنند. در نتیجه می‌توان حرکت هسته‌ها و الکترون‌ها را جدا کرد. فرض بر این است که که موقعیت اتم‌ها ثابت شده‌اند در حالی که الکترون‌ها در زمینه میدان باری هسته‌ها حرکت می‌کنند. تابع موج کلی می‌تواند به دو قسمت تابع

^۱ Born-Oppenheimer

موج الکترونی و یونی جدا سازی شود. در نتیجه معادله شرودینگر برای قسمت الکترونی به صورت زیر نوشته می شود:

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

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

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

\hat{V}_{ext} پتانسیلی است که توسط هسته‌ها روی الکترون‌ها عمل می کند. توجه شود که برهم کنش بین هسته‌ها به‌عنوان یک پارامتر وارد می شود. اگر چه تعداد درجات آزادی سیستم توسط تقریب بورن-اوپنهایمر می تواند کاهش یابد اما حل مسئله بر هم کنشی الکترون-الکترون همچنان مشکل است. بعلاوه تابع موج الکترونی وابسته به مختصات تمام الکترون‌ها است.

۱-۲-۲ تقریب بورن-اوپنهایمر

از آن جایی که حل معادله شرودینگر برای سیستم های بس ذره‌ای به طور همزمان به بررسی دینامیک الکترون‌ها و هسته‌ها می پردازد، بسیار سخت و جان‌کاه است، بدین جهت برای سهولت در حل و محاسبه اینگونه مسائل از تقریب بورن - اُپنهایمر استفاده می کنیم. این تقریب هرچند دارای اثبات دقیق و مطمئنی نمی باشد اما به‌طور چشم گیری از حجم محاسبات کاهیده است. اُپنهایمر در این تقریب می گوید که از آن جایی که جرم هسته نسبت به الکترون چیزی در حدود ۲۰۰۰ برابر سنگین تر هستند و در نتیجه خیلی کندتر از الکترون‌ها در حرکت هستند، پس می توان حرکت الکترون را از هسته تمیز قائل شد، بدین‌سان او حرکت این دو را از هم جدا کرد. لذا فرض کرد که اتم‌ها در لحظه موقعیت ثابتی نداشته و در صورتی که الکترون‌ها در میدان باری هسته‌ها در حرکت هستند. به این ترتیب تنها با یک مسئله بس‌الکترونی مواجه هستیم. با اعمال تقریب بورن-اُپنهایمر بر روی هامیلتونی (بالا)، به دلیل ثابت بودن هسته‌ها، انرژی جنبشی آن‌ها صفر و جمله دوم حذف می شود. جمله آخر

نیز به یک مقدار ثابت کاهش می‌یابد و لذا عملگر هامیلتونی، با اعمال این تقریب به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N_e} \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right) \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + V_{ext} = T + W + V_{ext} \quad (5-3)$$

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

۳-۲-۳ تقریب الکترون مستقل^۱

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

$$\hat{H}_e = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(\mathbf{r}_i) + \sum_i V_H(\mathbf{r}_i) \quad (6-3)$$

$$V_H(\mathbf{r}_i) = \int d^3r \frac{e n(\mathbf{r})}{r-f} \quad (7-3)$$

^۱ Independent electron approximation

^۲ Hartree

که $n(r)$ چگالی الکترونی است. به وضوح هامیلتونی بدست آمده جداپذیر بوده و به بخشهای تک الکترونی تقسیم می شود به همین دلیل به این تقریب (و همه تقریبهای مبتنی بر روش پتانسیل موثر) تقریب الکترون مستقل (یا غیر برهمکنشی) گفته می شود. دلیل این نامگذاری به خاطر حذف برهمکنش الکترون- الکترون در دستگاه بسالکترونی است. هامیلتونی هارتری با توجه به حذف بر همکنش الکترون- الکترون قادر به تولید تابع موج واقعی دستگاه نیست اما با قبول این فرض که پتانسیل هارتری قسمت اعظم پتانسیل برهمکنش الکترون- الکترون را شامل می شود می توان انتظار داشت که انرژی کل و چگالی الکترونی بدست آمده در تقریب هارتری فاصله کمی با مقادیر واقعی داشته باشند.

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

۳-۲-۴ نظریه هوهنبرگ-کوهن^۱

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

(۱) نظریه اول بیان می کند که هامیلتونی یک سیستم بسالکترونی، به صورت یکتایی توسط چگالی حالت پایه ان تعیین می شود. بنابراین طبق این قضیه می توان با استفاده از چگالی حالت پایه، هامیلتونی یک سیستم بسالکترونی را تعیین و به دنبال ان توابع موج برای تمامی حالت هاپایه 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 الکترون ها وابسته

^۱ Hohenberg-Kohn

است، لذا این نظریه به ما این امکان را می دهد که در هنگام حل سیستم های بس ذره ای به جای یافتن توابع موج به دنبال چگالی حالت پایه سیستم باشیم، که دارای پیچیدگی ریاضی کمتری نسبت به توابع موج بس ذره ای می باشد.

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

$$E[n(\vec{r})] = T[n(\vec{r})] + \int d^3\vec{r} n(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) + E_{in}[n(\vec{r})] \quad (۸-۳)$$

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

$$\varepsilon_0[n] = \langle \Psi_0[n] | T + V_{e-e} + V_{ext} | \Psi_0[n] \rangle \quad (۹-۳)$$

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

۳-۲-۵ رهیافت کوهن-شم^۱

از آن جایی که نظریه های هوهنبرگ و کوهن، تابع موجی را در اختیار ما نمی گذارند و از سویی این مشکل وجود داشت که هر چگالی الکترونی دلخواهی، با کمینه ساختن تابعی انرژی، نمی تواند چگالی الکترونی فیزیکی حالت پایه را به صورت واقعی ارائه دهد لذا، در سال ۱۹۶۵ کوهن و شم به منظور کاربردی کردن نظریه تابعی چگالی، یک سیستم کمکی را برای حل مساله بس الکترونی مطرح کردند

^۱ Kohn-Sham

[۴۹] که بر اساس آن با استفاده از تابعی انرژی جنبشی گاز الکترونی غیر برهم کنشی T_0 و انرژی کولنی کلاسیکی بین الکترون E_c ، یک تابعی جهانی برای انرژی کل که از یک سیستم بس ذره‌ای مستقل به سیستم بس ذره‌ای مستقل دیگر ناورداست را به صورت زیر ارائه کردند:

$$E[n(\mathbf{r})] = T_0[n(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (۱۰-۳)$$

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

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

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext} + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (۱۲-۳)$$

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

به فرض اینکه، معادله شرودینگر (بالا اولی) به صورت خود سازگار^۴ توسط روش تکرار^۵ حل می‌شوند به طوریکه:

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

^۱ Hartree energy

^۲ Exchange and correlation energy

^۳ Auxiliary functions

^۴ Self-consistency

^۵ Iterative method

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

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

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

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (13-3)$$

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

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

۳-۲-۶- تابعی های تبادلی - همبستگی^۱

اگر انرژی تبادلی-همبستگی E_{xc} به طور دقیق مشخص شود، می توان معادلات تک ذره ای کوهن-شم را به طور دقیق حل نمود و متعاقبا جواب دقیق حالت پایه سیستم اصلی بس ذره ای، اعم از انرژی حالت پایه و چگالی حالت پایه را به دست آورد. ولی ایراد اساسی این است که در حل معادلات کوهن-شم شکل دقیق و یکنواختی از انرژی تبادلی موجود نیست. پس بنابراین باید از یک نوع تقریب استفاده کرد همانند تقریب چگالی موضعی^۲ (LDA) و تقریب گرادیان تعمیم یافته^۳ (GGA) برای تعیین انرژی تبادلی همبستگی ایجاد شده است. آسان ترین و معمول ترین تقریب، تقریب چگالی موضعی است، معیار آن تغییر چگالی به صورت موضعی است و از همبستگی بین الکترون ها می کاهد در این صورت می توان

¹ Exchange-Correlation Functionals

² Local Density Approximation

³ Generalized Gradient Approximation

کل سیستم برهم‌کنشی غیرهمگن را مشابه گاز الکترونی همگن با چگالی $n(\mathbf{r})$ تقریب زد. این تقریب تابعی تبدالی-همبستگی را با حل معین یک گاز الکترونی همگن را به ما می‌دهد:

$$E_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})] \approx \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{homo}(n(\mathbf{r})) d^3\mathbf{r} \quad (۱۴-۳)$$

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

$$E_{xc} = \int d^3r n(\mathbf{r}) [\varepsilon_x^{homo}(n(\mathbf{r})) + \varepsilon_c^{homo}(n(\mathbf{r}))] \quad (۱۵-۳)$$

ε_x^{homo} ترم تبدالی به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$\varepsilon_x^{homo}(n(\mathbf{r})) = -\frac{3}{4} \left(\frac{6}{\pi} n(\mathbf{r}) \right)^{-\frac{1}{3}} \quad (۱۶-۳)$$

محاسبه ترم همبستگی ε_c^{homo} نسبت به ترم تبدالی نسبتاً سخت‌تر است و محاسبه دقیق آن با استفاده از روش مونت‌کارلوی کوانتومی^۱، که برای محاسبه سیستم‌های بس‌ذره‌ای است، آن جام می‌شود. اگرچه تقریب LDA برای جامدات کپه‌ای بسیار خوب کار می‌کند، اما در صورت تغییر سریع چگالی الکترونی، همانند داخل اتم و مولکول، بهتر است از تابعی دیگری استفاده شود. تقریب پر استفاده دیگری که تقریب تعمیم یافته و بهبود یافته LDA محسوب می‌شود تقریب GGA^۲ می‌باشد که معادلات متفاوتی از آن توسعه پیدا کرده است. این تقریب از تقریب LDA پیچیده‌تر می‌باشد و در نظریه تابعی چگالی (DFT) بیشترین کاربرد را دارد. دو تابع پر استفاده در تقریب GGA تابع پر دو-ونگ^۳ (PW91) و پر دو-بورگ-انزرفوف (PBE)^۴ می‌باشد. که معادله انرژی تبدالی-همبستگی از رابطه زیر بدست می‌آید که علاوه بر چگالی الکترون در هر نقطه تغییرات چگالی در آن نقطه نیز در نظر گرفته شده است.

¹ Quantum monte carlo

² Generalized Gradient Approximation

³ Perdew & Wang (pw91)

⁴ Perdew, Burke, Enzerhof (PBE)

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

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

$$F_{xc}(n, |\nabla n|) = F_x(n, |\nabla n|) + F_c(n, |\nabla n|) \quad (۱۸-۳)$$

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

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

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

- (۱) روش پایه‌های غیرجایگزیده امواج تخت (pw)، نظیر کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو^۱.
- (۲) روش پایه‌های جایگزیده، از جمله توابع Gaussian، مانند کد Gaussian روش ترکیب خطی اوربیتال‌های اتمی نظیر کد SIESTA و...
- (۳) روش هیبریدی وکره‌های اتمی، مانند اوربیتال موفین تین خطی (LMTO)^۲. 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، کد محاسباتی WIEN2k بر این روش استوار می باشد.

^۱ QUANTUM ESPRESSO

^۲ Linearized Muffin-Tin Orbitals

۳-۲-۸ کد SIESTA

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

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

مجموعه پایه جایگزیده اوربیتال اتمی

برای محاسبه معادله غیر برهمکنشی کوهن-شم مهم ترین مرحله انتخاب تابع موج می باشد. هرچه رفتار الکترون ها با تابع موج پایه مطابقت بیشتری داشته باشد دقیق تر خواهد شد. در کد SIESTA، برای حل معادله تک ذره کوهن-شم از روش ترکیب خطی اوربیتال اتمی استفاده می کنند، این اوربیتال اتمی را در مختصات کروی به صورت زیر نمایش می دهند که دارای المان های شعاعی، و زاویه ای می باشد:

$$\phi_{lmn}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (۱۹-۳)$$

در رابطه اخیر $Y_{l,m}$ یک هماهنگ کروی حقیقی برای تکانه زاویه ای اوربیتالی l و عدد کوانتومی مغناطیسی m و $R_{n,l}$ یک تابع شعاعی برای اوربیتال n می باشد. ترم شعاعی رابطه بالا به ازای یک شعاع خاص r_c صفر می شود یعنی $R_{n,l}(r_c) = 0$ ، به همین دلیل شرط محدود بودن بسط توابع

لحاظ می شود. تعداد پایه ها را می توان بر حسب زتای (ξ) چند گانه بسط داد که می توان برای هر m و l ، تعداد اختیاری از توابع شعاعی بدون گره استفاده کرد که اوربیتال های زتای ξ مرتبه بالاتر گفته می شود. هر اوربیتال (ξ) به هماهنگ کروی مشابهی مربوط می شود با این تفاوت که توابع شعاعی مختلفی دارند، یعنی به ازای توابع شعاعی ۱ و ۲ و ۳ به ترتیب زتای یگانه یا SZ و زتای دوگانه یا DZ و زتای سه گانه یا TZ هستند .

(۱) اوربیتال های زتای یگانه (SZ) :

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

(۲) اوربیتال های زتای دوگانه (DZ) ^۵:

اوربیتال های زتای دوگانه (DZ) به دلیل شکافت مجموعه پایه ی گوسین ساخته می شود. علاوه بر این می توان برای تغییر شکل ناشی از تشکیل پیوند در مولکول ها یا بلورها، توابع پولاریزاسیون^۶ را نیز در نظر گرفت. اوربیتال شکافت، توسط ایجاد یک پایه ی اوربیتالی تحلیلی^۷ که به آرامی در شعاع شکافت r_{split} ، اوربیتال زتای اولیه را منطبق کند، به دست می آید. شکل این تابع به صورت زیر است.

¹ Single zeta

^۲ Open shells

³ Confinement potential

⁴ Softness

⁵ Double zeta

^۶ Polarization function

⁷ Analytical orbital

$$R_l^{2\xi}(r) = \begin{cases} r^l(a_l - b_l r^2) & \text{if } r < r_l^{split} \\ R_l^{1\xi}(r) & \text{if } r \geq r_l^{split} \end{cases} \quad (20-3)$$

که در آن a_l و b_l ثابت اعدادی ثابت هستند و از پیوستگی توابع موج و مشتقات آن ها در r_l^{split} حاصل می شود. تابع شعاعی دومین زتا ξ ، یعنی $R_l^{2\xi}(r)$ در $r \geq r_l^{split}$ دنباله ای مشابه اولین زتا ξ دارد. شعاع شکافت r_l^{split} ، توسط پارامتر نرم شکافت^۱ تعیین می شود.

۳-۲-۸-۱ شبه پتانسیل^۲

ایده اصلی در شبه پتانسیل، جایگزینی یک مسئله با مسئله دیگر است. کاربرد اولیه در ساختار الکترونی، جایگزینی پتانسیل قوی کولنی هسته و تأثیرات بستگی قوی الکترونهاى مغزی با یک پتانسیل موثر یونی است که روی الکترون های ظرفیت عمل می کند. شبه پتانسیل در محاسبات اتمی تولید می شود و سپس می توان از آن برای محاسبه ویژگی های الکترون های ظرفیت در مولکول ها یا جامدات استفاده کرد، چرا که حالت مغزی معمولاً بدون تغییر باقی می ماند. بعلاوه این حقیقت که شبه پتانسیل ها یکتا نیستند، اجازه می دهد تا شکلی از شبه پتانسیل انتخاب شود که محاسبات را آسانتر کند و توجیه ساختار الکترونی نهایی راحت تر شود.

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

بسیاری از ایده ها بر مبنای موج تخت راست هنجار (OPW) است، که مسئله ویژه مقداری را به شکل عبارتی مربوط به یک بخش هموار توابع ظرفیت و توابع مغزی یا مغز مانند، حل می کند. روش OPW

¹ Split norm parameter

² Pseudopotential

از روش پیشرفته محاسبه انرژی کل با استفاده از امواج PAW به دست آمده است. در روش PAW از شبه پتانسیل ها استفاده می شود، اما تمام ویژه توابع مغزی کل حفظ می شوند.

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

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

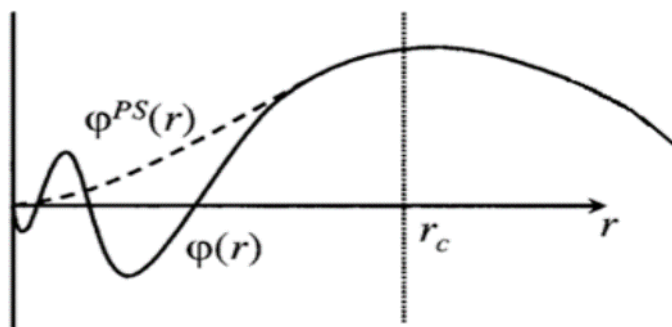
$$\int_0^{r_c} r^2 |\psi_1^{ae}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = \int_0^{r_c} r^2 |\psi_1^{ps}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \quad (21-3)$$

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

$$\frac{d}{dr} \ln \psi_1^{ps}(\mathbf{r})|_{r=r_c} = \frac{d}{dr} \ln \psi_1^{ae}(\mathbf{r})|_{r=r_c} \quad (22-3)$$

¹ Troullier- Martins

² Kleinman- Bylander



شکل ۳-۱: نمایی از شبه تابع موج $\varphi^{PS}(r)$ و تابع موج $\varphi(r)$ [۴].

۳-۸-۲-۲-۲ انتگرال گیری در منطقه بریلوئن^۱

در نظریه تابعی چگالی استخراج خواص یک سیستم منوط به حل خودسازگار معادلات کوهن شم است. برای حل این معادلات ما معمولاً باید شرایط مرزی^۲ سیستم مورد بررسی قرار دهیم. کد SIESTA به جهت شبیه سازی یک ابرسلول، سلول واحد آن را در سه بعد و با استفاده از شرایط مرزی دوره‌ای تکرار می دهد. برای سیستم هایی که دارای یک محدودیت هستند نظیر نانولوله‌ها و نانوسیم‌ها، خلا مناسب در راستاهای محدودیت برای جهت جلوگیری از برهم کنش در آن راستاها در نظر گرفته و فقط در راستای آزادی، به صورت دوره‌ای با اعمال شرایط مرزی مناسب، ابر سلول ساخته می شود. از آن جایی که ابر سلول ها دوره ای و از تکرار سلول یاخته تشکیل می شود می شود معادلات کوهن شم را طبق قضیه بلاخ به این شکل نوشت:

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

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

^۱ Brillouin zone momentum

^۲ Boundary conditions

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

که در آن $F(\mathbf{K})$ تبدیل فوریه $f(\mathbf{r})$ و V_{cell} حجم سلول بسیط^۱ در فضای حقیقی (ساختار ویگنر – سایتز)^۲ و w_j شاخص وزنی هستند. در کد SIESTA از روش منخارست-پک^۳ 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.

¹ Primitive cell

² Wigner-Seitz

³ Monkhorst-Pack

فصل چهارم :

نتایج

بررسی پایداری و خواص الکترونی نانولوله ها
دوجداره خالص و آلایش یافته اکسید روی

۴-۱ مقدمه

با توجه به روند کوچک سازی قطعات الکترونیکی در صنعت نیمه رساناها، توجهات به سمت ساختارهای با ابعاد نانو، به دلیل قابلیت تغییر در خصوصیات فیزیک آن ها به عنوان اجزا سازنده قطعات الکترونیکی سوق پیدا کرده است. در این میان ساختارهای یک بعدی و شبه یک بعدی همچون نانولوله ها گزینه مناسبی در این صنعت می باشد.

در این بین ZnO یکی از نیمه رساناهای مهم با خواص منحصر به فردی نظیر گاف نواری پهن و مستقیم، خواص دوگانه پیزو الکترونیک، ثبات حرارتی، شیمیایی و انرژی اکسیتون بالا حدود (meV) ۶۰ در دماهای حتی بالاتر از دماهای اتاق می باشد. با پیشرفت صنعت زندگی روزمره به شدت به این ترکیب بستگی پیدا کرده است. و ZnO به خاطر خواص فوق العاده انتخابی ایده آل برای انواع دستگاه های الکترونیکی اعم از سنسورها، دیود ها و ... است.

در سال های اخیر مطالعات زیادی روی نانولوله های ZnO آن جام شده و خواص ساختاری و الکترونی آن ها به شیوه های مختلفی بررسی شده است.

ما در این فصل قصد داریم پایداری و خواص الکترونی نانولوله های دوجداره خالص ZnO و نیز نانولوله های دوجداره آلایش یافته با اتم Lu را بررسی نمایم. محاسبات بر مبنای نظریه تابعی چگالی با کد محاسباتی SIESTA بر پایه تقریب شبه پتانسیل و تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) آن جام می پذیرد.

۴-۲ بهینه سازی و تعیین پارامترهای مطلوب

به منظور افزایش دقت و صحت در نتایج به همراه کاهش زمان محاسبات و افزایش سرعت در آن جام محاسبات برخی از پارامترها را بهینه کرده ایم.

در گام نخست به انتخاب شبه پتانسیل مناسب توجه می‌کنیم تا شبه پتانسیل به کار رفته برای اتم‌های یک ساختار دارای تاثیر یکسانی باشد تا ساختار نواری محاسبه شده با مبانی تجربی همخوانی قابل توجهی داشته باشد.

در گام بعد برای آن جام محاسبات به مطالعه و بهینه سازی بردار شبکه بندی (تعداد نقاط در فضا وارون k) و همچنین انرژی قطع می‌پردازیم زیرا در محاسبات نظریه تابعی چگالی تغییرات انرژی کل نسبت به این دو پارامتر (K و انرژی قطع) بررسی و بهینه می‌شود.

در صورت انتخاب تعداد نقاط K و انرژی قطع بهینه و حافظه های درگیر آن جام محاسبات کاهش یافته و سرعت کار افزایش می‌آید.

در نظر داریم که با بهینه سازی داده ها انتخاب کمترین مقدار پارامتر های فوق الذکر به نتیجه صحیح توام با سرعت بالای اجرای محاسبات دست یابیم.

۱-۲-۴ بهینه سازی انرژی قطع

بهینه کردن انرژی قطع برای محدود کردن ضرایب بسط امواج تخت می‌باشد و در کد SIESTA بسط تابع موج بر حسب ترکیب خطی اوربیتال‌های اتمی می‌باشد. برای محاسبه انرژی در ساختار های دوره ای نظیر نانولوله‌ها و نیز تبدیل فوریه کمیت‌های فیزیکی از فضای حقیقی به وارون و بالعکس نیاز به محاسبه انتگرال هایی در فضا داریم.

برای دقت بالا انتگرال فضائی را شبکه بندی کرده و فاصله نقاط شبکه بندی شده در فضای حقیقی را Δx فرض می‌کنیم .

$$K_c = \frac{\pi}{\Delta x} \longrightarrow E_{cut} = \frac{K_c^2 h^2}{2m_e} \longrightarrow \text{if } m, h = 1 \longrightarrow \Delta x = \frac{\pi}{\sqrt{2}} * \frac{1}{E_{cut}}$$

که در این فرمول k_c بردار موج تخت و E_{cut} انرژی قطع^۱ می باشد و می دانیم که وجود تعدا نقاط بیشتر در انتگرال موجب افزایش دقت در شبکه حقیقی و افزایش زمان محاسبات و کاهش سرعت در آن جام محاسبات در فضای وارون و در نهایت تعیین انرژی قطع مناسب می شود.

با توجه اینکه تعداد ساختارهای مورد مطالعه در این پژوهش بالا است، بررسی و بهینه سازی تمام ساختارها امکان پذیر نیست و با توجه به نتایج بررسی های آن جام گرفته دو گروه از نانولوله های تک جداره خالص زیگزاگ (۶،۰) و تک جداره خالص دسته صندلی (۴،۴) را بهینه سازی نموده و پارامترهای بهینه را تعیین نموده و برای محاسبات دیگر ساختارها اعم از خالص و ناخالص تک جداره مورد استفاده قرار می دهیم. پارامترهای مورد نیاز در نانولوله های دوجداره هم با تقریبی مناسب یک واحد بیشتر از پارامترهای بهینه شده در نانولوله های تک جداره انتخاب شده .

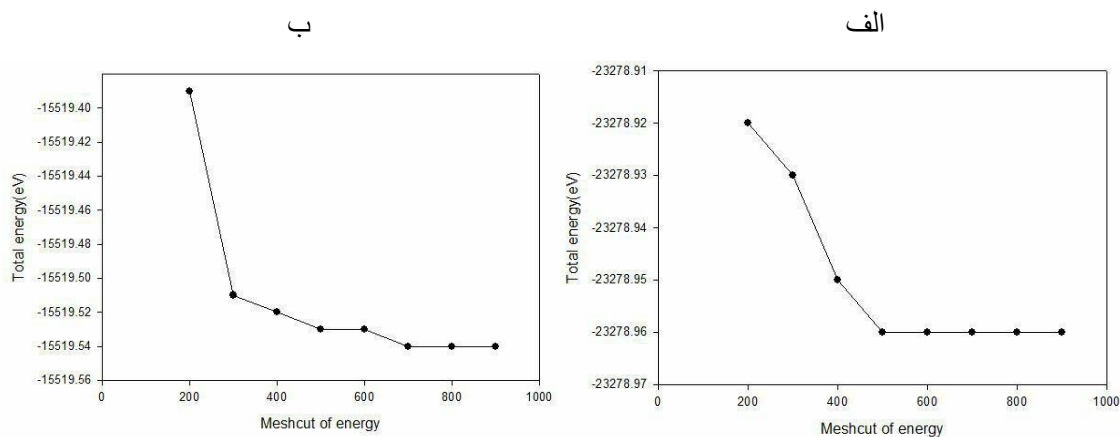
برای این منظور تمام پارامترها به غیر از انرژی قطع در فایل ورودی دقیق و بالا انتخاب شده تا امکان بروز خطا کمتر شود. سپس در هر مرحله انرژی قطع را بالا می بریم تا انرژی کل ساختار به ازای انرژی های قطع متفاوت همگرا شود. نتایج بدست برای نانولوله های تک جداره خالص در جدول ۴-۱ نشان داده شده است.

نتایج حاصله نشان می دهند که انرژی کل نانولوله دسته صندلی تک جداره (۴،۴) از Ry ۷۰۰ تا دو رقم بعد از اعشار یکسان شده و تغییرات روند ثابتی داشته است. در مورد نانولوله تک جداره (۶،۰) از انرژی قطع Ry ۵۰۰ شاهد روند یکنواخت تغییرات انرژی تا دو رقم بعد از اعشار بودیم. لذا این مقادیر به عنوان پارامتر بهینه انرژی قطع انتخاب و محاسبات بر اساس آن ها صورت گرفته است. نمودارهای آورده شده در شکل ۴-۱ این روند را به خوبی نشان می دهد .

^۱ Meshcut of energy

جدول ۴-۱: انرژی کل بر حسب انرژی قطع برای نانولوله خالص تک جداره دسته صندلی (۴,۴) و زیگزاگ (۶,۰)

انرژی قطع (RY)	۲۰۰	۳۰۰	۴۰۰	۵۰۰	۶۰۰	۷۰۰	۸۰۰
انرژی کل (۴,۴) eV	-۱۵۵۱۹/۳۹	-۱۵۵۱۹/۵۱	-۱۵۵۱۹/۵۲	-۱۵۵۱۹/۵۳	-۱۵۵۱۹/۵۳	-۱۵۵۱۹/۵۴	-۱۵۵۱۹/۵۴
انرژی کل (۶,۰) eV	-۲۳۲۷۸/۹۲	-۲۳۲۷۸/۹۳	-۲۳۲۷۸/۹۵	-۲۳۲۷۸/۹۶	-۲۳۲۷۸/۹۶	-۲۳۲۷۸/۹۶	-۲۳۲۷۸/۹۶



شکل ۴-۱: نمودار انرژی کل بر حسب انرژی قطع (الف) نانولوله زیگزاگ (۶,۰) و (ب) نانولوله دسته صندلی (۴,۴)

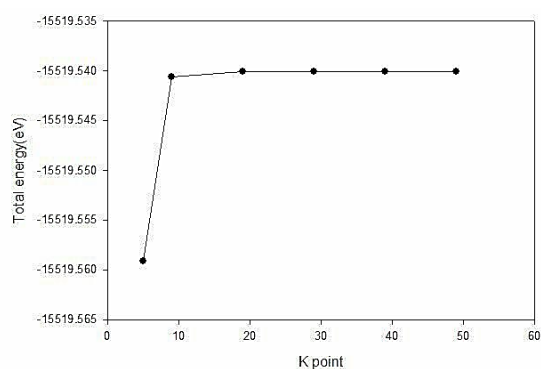
۲-۲-۴ بهینه سازی و تعیین نقاط k در فضای وارون

از دیگر پارامترهای ورودی که به جهت افزایش سرعت در محاسبات بهینه کردیم تعداد نقاط و بردار مش بندی در فضای وارون k می باشد که در کد محاسباتی SIESTA در راستای دوره‌ای ساختارها صورت می گیرد. از آن جا که ساختارهای مورد بررسی نانولوله‌های تک بعدی می باشد شرایط مرزی اعمال شده به شکلی است که فقط در راستای محور لوله‌ها رفتار دوره‌ای را در نظر می گیریم. در این مرحله نیز مانند بهینه سازی انرژی قطع ابتدا مقدار تمامی پارامترها از جمله پارامتر انرژی قطع بهینه شده را در فایل ورودی وارد نموده و با تغییر مقدار Nهای متفاوت پس از آن جام محاسبات مطابق جدول ۲-۴ و شکل ۲-۴ گزارش شده است. مقدار بهینه شده این پارامتر به عنوان نمونه برای دو پارامتر به عنوان نمونه برای دو نانولوله دسته صندلی خالص تک جداره (۴,۴) و نانولوله خالص تک جداره زیگزاگ (۶,۰) که قبلاً بهینه سازی انرژی قطع را برای آن ها بررسی کرده ایم انتخاب شده است.

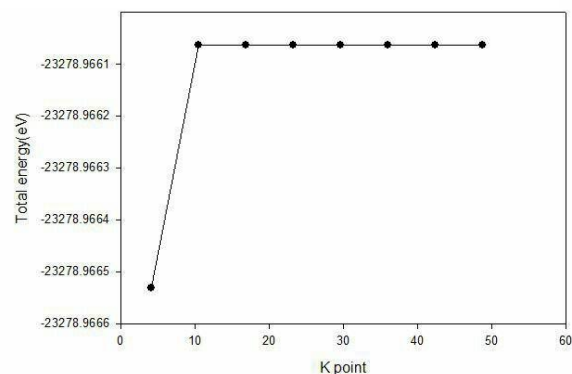
جدول ۴-۲: انرژی کل بر حسب تعداد نقاط K برای دو نانولوله خالص و تک جداره $(۴,۴)$ و $(۶,۰)$

تعداد نقاط K	۵	۹	۱۹	۲۹	۳۹
انرژی کل $(۴,۴)(eV)$	-۱۵۵۱۹/۵۵۹۱	-۱۵۵۱۹/۵۴۰۶۱	-۱۵۵۱۹/۵۴۰۰۷	-۱۵۵۱۹/۵۴۰۰۷	-۱۵۵۱۹/۵۴۰۰۷
انرژی کل $(۶,۰)(eV)$	-۲۳۲۷۸/۹۶۶۱	-۲۳۲۷۸/۹۶۵۵	-۲۳۲۷۸/۹۶۵۵	-۲۳۲۷۸/۹۶۵۵	-۲۳۲۷۸/۹۶۵۵

ب



الف



شکل ۴-۲: بهینه انرژی کل بر حسب نقاط k در فضای فضای وارون برای نانولوله های خالص تک جداره (الف) زیگزاگ $(۶,۰)$ و (ب) دسته صندلی $(۴,۴)$

با توجه به جدول و نمودار های فوق تغییرات انرژی کل بر حسب تعداد نقاط k برای نانولوله تک جداره خالص دسته صندلی $(۴,۴)$ از مقدار ۱۹ به بعد و برای نانولوله زیگزاگ $(۶,۰)$ از مقدار ۹ به بعد تقریباً ثابت شده و یا تغییرات انرژی خیلی کم است و به علت ازدیاد نانو ساختار ها و صرفه جویی در وقت از همین مقادیر بهینه شده برای محاسبات ساختار های خالص و آرایش یافته استفاده می شود. برای اطمینان بیشتر برای نانولوله های دوجداره دسته صندلی از مقدار ۲۹ و زیگزاگ از مقدار ۱۹ در تمام ساختار ها در نظر گرفته شده است.

۴-۲-۳ بهینه مجموعه پایه ها

یکی دیگر از کمیت هایی که انتخاب مناسب آن موجب افزایش دقت در محاسبات و صحت در نتایج می شود انتخاب یک پایه مناسب به ازای اوربیتال های اتم های تشکیل دهنده ساختار مورد بررسی می باشد که SIESTA توابع موج تک ذره ای کوهن-شم را برحسب ترکیب خطی از اوربیتال های اتمی پایه ای بسط می دهد. اوربیتال های اتمی به صورت حاصل ضرب تابع شعاعی در هماهنگ های کروی در نظر گرفته می شوند که قسمت شعاعی آن ها توسط پارامتر I_c محدود می شود یعنی مقدار آن خارج از این شعاع صفر است.

همچنین پایه ای اتمی توسط تعدادی از اوربیتال های ذتای بسط داده می شود. برای آن جام محاسبات نیز در این پایان نامه از حالت ذتای دوگانه قطبیده (DZP)^۱ اوربیتال های اتمی استفاده شده است.

۴-۲-۴ بهینه سازی ساختار و ثابت شبکه

ثابت شبکه

بعد از بهینه سازی پارامتر های ورودی برای آن جام محاسبات، اولین گام قبل از پرداختن به خواص الکترونی، بهینه سازی ساختار و موقعیت اتم ها می باشد. میدانیم جایگاه های اتمی براساس رهیافت دینامیک مولکولی به روش شیب همیوگ دائما در حال تغییر است تا در وضعیت های متفاوت انرژی کل ساختار به ازای موقعیت اتم ها و یون ها کمینه شود. بعد از همه این اتفاقات به جایگاه های اتمی و ثابت های شبکه تعادلی می رسیم که می توان از آن ها برای بررسی ساختار الکترونی استفاده کرد. از آن جا که سیستم مورد بررسی دارای محدودیت ابعادی است پارامتر محوری نانولوله ها (C)، راستای دوره ای در نظر گرفته شده است.

۱. Double zeta polarize

روی پارامتر های شبکه در فایل های ورودی تغییر ایجاد کرده ایم تا نیروی بین اتمی کمتر از مقدار $0.1004 \text{ eV}/\text{\AA}$ شود در ذیل پارامتر های ورودی مهم به کار برده شده در آن جام محاسبات روی نانولوله های دوجداره خالص و آلایش یافته زیگزاگ و دسته صندلی اکسید روی آورده شده است .

$3d^{10}, 4s^2$	ارایش لایه ظرفیت اتم Zn:
$2s^2, 2p^4$	ارایش لایه ظرفیت اتم O:
شبه پتانسیل	تقریب کد:
GGA	تابع همبستگی تعادلی:
(CG) شیب همیوغ	روش دینامیک مولکولی:
500 و 700 RY	انرژی قطع:
(DZP) دوگانه قطبیده	مجموعه پایه ها:
$0.1004 \text{ eV}/\text{\AA}$	همگرایی نیرو:

بر مبنای پارامتر های ذکر شده پایداری و خواص الکترونی نانولوله های دوجداره خالص دسته صندلی $(n,n) @ (4,4)$ که $(n=7-14)$ و $(n,n) @ (5,5)$ که $(n=8-16)$ و زیگزاگ $(n,0) @ (6,0)$ که $(19-12)$ و $(n,0) @ (7,0)$ که $(n=13-20)$ است و نیز آلایش یافته با اتم Lu را مورد بررسی قرار داده ایم .

پارامتر شبکه C و قطر نانولوله ها در جدول ۳-۴ آورده شده است. همان طور که مشاهده می شود پارامتر شبکه در نانولوله های دسته صندلی حدود $3/25$ آنگستروم و در نانولوله ای زیگزاگ حدود $5/65$ آنگستروم می باشد .

اطلاعات جدول گویای این مسئله است که با افزایش قطر نانولوله های خارجی پارامتر ثابت شبکه تغییرات کمتری پیدا می کند .

جدول ۴-۳: تعداد اتم، ثابت شبکه و قطر نانولوله‌های دسته‌بندی و زیگزگ

ثابت شبکه Å	قطر لوله خارجی Å	قطر لوله داخلی Å	تعداد اتم در سلول واحد	نانولوله خالص دوجداره دسته صندلی
۳/۳۴۷۷	ناپایدار	۷/۳۵	۴۸	(۸,۸)@(۴,۴)
۳/۲۹۵۴	۱۶/۶۷	۷/۳۵	۵۲	(۹,۹)@(۴,۴)
۳/۲۹۵۰	۱۸/۴۳	۷/۳۶	۵۶	(۱۰,۱۰)@(۴,۴)
۳/۲۸۸۹	۲۰/۰۶	۷/۳۷	۶۰	(۱۱,۱۱)@(۴,۴)
۳/۲۸۸۶	۲۲/۱۱	۷/۳۷	۶۴	(۱۲,۱۲)@(۴,۴)
۳/۲۸۸۱	۲۴/۰۹	۷/۳۷	۶۸	(۱۳,۱۳)@(۴,۴)
۳/۲۸۷۸	۲۶/۱۱	۷/۳۷	۷۲	(۱۴,۱۴)@(۴,۴)
ثابت شبکه Å	قطر لوله خارجی Å	قطر لوله داخلی Å	تعداد اتم در سلول واحد	نانولوله خالص دوجداره زیگزگ
۵/۳۷۸۶	ناپایدار	۶/۳۶	۵۶	(۱۳,۰)@(۶,۰)
۵/۷۰۷۶	۱۴/۸۹	۶/۳۶	۶۰	(۱۴,۰)@(۶,۰)
۵/۶۸۴۲	۱۵/۸۷	۶/۳۷	۶۴	(۱۵,۰)@(۶,۰)
۵/۶۸۳۵	۱۷/۰۲	۶/۳۷	۶۸	(۱۶,۰)@(۶,۰)
۵/۶۸۲۱	۱۸/۰۱	۶/۳۸	۷۲	(۱۷,۰)@(۶,۰)
۵/۶۸۲۰	۱۸/۹۸	۶/۳۸	۷۶	(۱۸,۰)@(۶,۰)
۵/۶۸۱۶	۱۹/۹۹	۶/۳۸	۸۰	(۱۹,۰)@(۶,۰)

همان‌طور که در جدول نشان داده شده مشخص است که در نانولوله‌های دسته‌بندی ثابت شبکه

حدود ۳/۲۸ آنگستروم می‌باشد و با افزایش قطر لوله خارجی ثابت شبکه کاهش می‌یابد.

و در مورد نانولوله‌های زیگزگ نیز ثابت شبکه حدود ۵/۶۸ آنگستروم می‌باشد و همین‌طور با افزایش

قطر لوله خارجی کاهش یافته است.

۳-۴ بررسی پایداری نانولوله های دوجداره خالص ZnO (دسته صندلی وزیگزاگ)

در ساختار های لوله ای دوجداره به دلیل تفاوت تعداد اتم های لوله داخلی با لوله خارجی و نیز تفاوت در الکترونگاتیوی اتم ها و نیز اثر پیوندی بین اتم های لوله خارجی و داخلی که در قطر های کوچک و بزرگ و در فواصل درون جداری نانولوله های دوجداره DWNT^۱ نیز متفاوت می باشد لذا پایداری تمام ساختار های دوجداره یکسان نیستند.

برای آنکه یک DWNT ایده آل ترین نانولوله دوجداره به لحاظ پایداری ساختار محسوب شود، باید ضمن حفظ شکل لوله ای هم محور خود دارای انرژی پیوندی^۲ به ازای هر اتم (E_B) بیشترین و نیز کمترین انرژی تشکیل (ΔE) نسبت به دیگر ساختار ها باشد انرژی پیوندی اتم ها با توجه رابطه (۴-۱) محاسبه می شود [۵۰-۵۱]

$$E_b = \{ aE(\text{Zn}) + bE(\text{O}) - E(\text{ZnO}) \} / (a+b) \quad (۱-۴)$$

که در این رابطه a و b به ترتیب تعداد اتم های Zn و O و $E(\text{ZnO})$ انرژی کل نانولوله دوجداره پس از بهینه سازی می باشد و نیز انرژی تشکیل^۳ هر ساختار از رابطه ی (۴-۲) به دست می آید.

$$\Delta E = E\{(m,m) @ (n,n)\} - \{E(m,m) + E(n,n)\} \quad (۲-۴)$$

جمله اول انرژی کل نانولوله دوجداره و جمله دوم و سوم انرژی کل نانولوله های تک جداره داخلی و خارجی می باشد. جمله اول بعد از واهلش ساختار ها به دست می آید. طبق تعریف ها انرژی پیوندی باید

^۱ Double walled nano tube

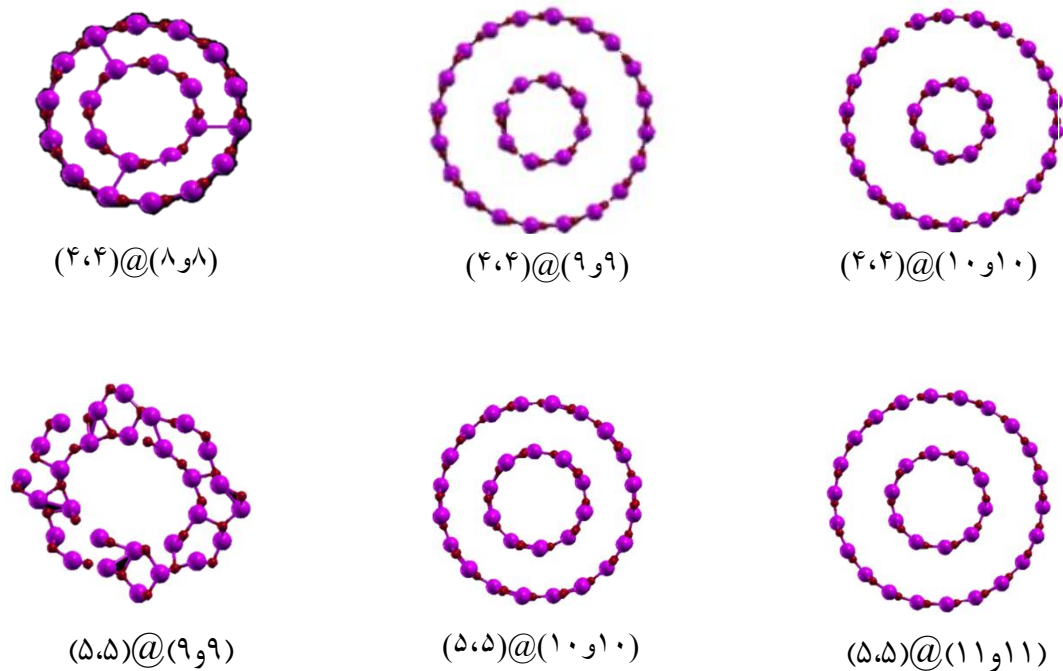
^۲ Binding energy

^۳ Formation energy

بیشترین و مثبت ترین انرژی باشد و انرژی تشکیل باید منفی ترین باشد تا یک DWNT پایدارترین نانولوله دوجداره محسوب شود.

۱-۳-۴ پایداری نانولوله های دوجداره خالص دسته صندلی اکسید روی

در این قسمت نانولوله های دوجداره خالص دسته صندلی $(n,n)@(4,4)$ با $n=7-14$ و همچنین از دسته $(n,n)@(5,5)$ با $n=8-15$ بررسی شد. جدول ۴-۴ انواع انرژی های پیوندی و انرژی تشکیل را با توجه به تعداد اتم ها و فاصله درون جداره ساختارها نشان می دهد. مشخص است که انرژی های پیوندی تفاوت چندانی ندارند و در هر دو دسته مورد بررسی با افزایش تعداد اتم ها ابتدا روند کاهشی و البته سپس روند افزایشی جزئی را نشان می دهد. در دسته $(n,n)@(4,4)$ محدوده انرژی پیوندی از $5/164 \text{ eV}$ تا $5/162 \text{ eV}$ می باشد این در حالی است که در دسته $(n,n)@(5,5)$ محدوده انرژی پیوندی از $5/168$ تا $5/166$ الکترون ولت است. جالب است که تغییرات انرژی در هر دو دسته حدودا 0.02 eV می باشد. بیشینه انرژی پیوندی در این دو ساختار که ابتدا بدست آوردیم به ترتیب عبارت بودند از $(9,9)@(4,4)$ با انرژی $5/1642$ و $(10,10)@(5,5)$ با انرژی $5/1680$ که نشان می دهد این دو ساختار نسبت به سایر ساختارها در دسته خود از پایداری بیشتری برخوردارند که در هر دو ساختار فاصله درون جداره حدودا $4/6$ آنگستروم است. همان طور که در شکل ۳-۴ پیداست به ازای فاصله درون جداره کمتر از $4/6$ آنگستروم نانولوله های دوجداره دسته صندلی فرم لوله ای هم محور خود را از دست داده به طوری که نظم بین اتم ها از بین رفته و پیوند ها از هم گسیخته می شوند و به دلیل نزدیک شدن لوله درونی و بیرونی بین لوله ها پیوند برقرار می شود و به اصطلاح فروپاشی می کنند و به خاطر همین تغییر شکل ظاهری از حالت دوجداره خارج می شوند. شکل ۳-۴ به وضوح نا پایداری نانولوله های $(8,8)@(4,4)$ و $(9,9)@(5,5)$ که فاصله درون جداره آن ها کمتر از $4/6$ آنگستروم است و نیز پایداری نانولوله های دوجداره $(9,9)@(4,4)$ و همچنین $(10,10)@(4,4)$ و نیز $(10,10)@(5,5)$ و $(11,11)@(5,5)$ را که فاصله درون جداره مناسبی دارند را نشان می دهد.



شکل ۳-۴: نمای مقطعی از ساختارهای پایدار و نا پایدار دسته صندلی ZnO

در جدول ۳-۴ تنوع انرژی تشکیل ساختارها با توجه به فاصله درون جداری آن‌ها را می‌بینیم که یکی از معیارهای تشخیص پایداری نانولوله‌ها بررسی انرژی تشکیل آن‌هاست نانولوله‌ای که دارای کوچکترین (منفی‌ترین) انرژی تشکیل باشد را به عنوان پایدارترین ساختار انتخاب می‌کنیم.

مطابق جدول در دسته‌های انتخاب شده ساختارهای $(4,4)@(9,9)$ و نیز $(5,5)@(10,10)$ پایین‌ترین انرژی تشکیل را دارند که مقدار آن‌ها به ترتیب -0.206 و -0.188 می‌باشد پایدارترین به این معنی که این زوج نانولوله، ایده آل‌ترین زوج در دسته خود هستند.

جدول ۳-۴: تعداد اتم ها ، فواصل درون جداری ، انرژی پیوندی و انرژی تشکیل نانولوله های دوجداره خالص دسته

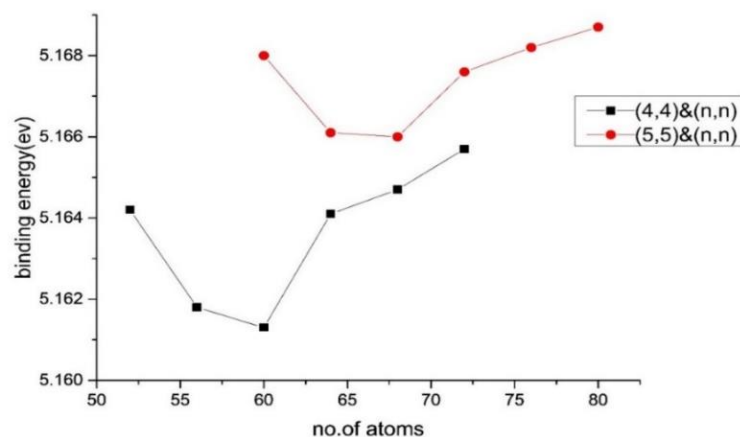
نانولوله خالص	وضعیت	انرژی کل eV	فاصله درون جداری Å	انرژی پیوندی eV	انرژی تشکیل eV
(۴,۴)@ (۸,۸)	نا پایدار	-۴۶۵۶۷,۷۶۹۲۹	۳/۶۸۵		
(۴,۴)@ (۹,۹)	پایدار ترین	-۵۰۴۳۹/۸۱۵۱۸۹	۴/۶۵		-۰/۲۰۶
(۴,۴)@ (۱۰,۱۰)	پایدار	-۵۴۳۱۹/۶۷۰۶۰۵	۵/۵۳	۵/۱۶۴۲	-۰/۰۰۱۲
(۴,۴)@ (۱۱,۱۱)	پایدار	-۵۸۱۹۹/۷۲۳۲۰۹	۶/۳۴	۵/۱۶۱۸	-۰/۰۳۶
(۴,۴)@ (۱۲,۱۲)	پایدار	-۶۲۰۷۹/۷۷۲۷۴۳	۷/۳۷	۵/۱۶۱۳	-۰/۰۳۶
(۴,۴)@ (۱۳,۱۳)	پایدار	-۶۵۹۵۹/۷۹۴۲۵۴	۸/۳۲	۵/۱۶۴۱	-۰/۰۸۳
(۴,۴)@ (۱۴,۱۴)	پایدار	-۶۹۸۳۹/۸۵۲۷۵۳	۹/۲۱۵	۵/۱۶۴۷	-۰/۰۶۴
				۵/۱۶۵۰	
(۵,۵)@ (۹,۹)	ناپایدار	-۵۴۳۳۰/۰۱۲۶۱۲	۳/۶۵	-	-
(۵,۵)@ (۱۰,۱۰)	پایدارترین	-۵۸۲۰۰/۰۱۶۳۴۴	۴/۵۳	۵/۱۶۸۰	-۰/۱۸۸۲
(۵,۵)@ (۱۱,۱۱)	پایدار	-۶۲۰۷۹/۸۹۶۳۲۷	۵/۴۹	۵/۱۶۶۱	-۰/۰۱۹
(۵,۵)@ (۱۲,۱۲)	پایدار	-۶۵۹۵۹/۹۲۶۷۹۶	۶/۳۷	۵/۱۶۶۰	-۰/۰۳۸
(۵,۵)@ (۱۳,۱۳)	پایدار	-۶۹۸۳۹/۹۸۶۶۹۱	۷/۳۲	۵/۱۶۷۶	-۰/۰۴۷
(۵,۵)@ (۱۴,۱۴)	پایدار	-۷۳۷۲۰/۰۳۲۵۷۲	۸/۲۲	۵/۱۶۸۲	-۰/۰۴۰
(۵,۵)@ (۱۵,۱۵)	پایدار	-۷۷۶۰۰/۰۷۴۷۰۴	۹/۱۶	۵/۱۶۸۷	-۰/۰۴۱

نانولوله (۹,۹) برای دسته (۴,۴) و نانولوله (۱۰,۱۰) برای دسته (۵,۵) که هر دو مطابق با توضیحات

قبل ، از فاصله درون جداری ۴/۶ انگسترم برخوردارند.

هرچه قطر نانولوله خارجی بزرگتر می شود و فاصله درون جداری و تعداد اتم ها بیشتر می شوند انرژی تشکیل ابتدا روند افزایشی و سپس تقریباً ثابت می شوند. با استفاده از نتایج جدول و رسم ساختار نانولوله ها می توان به وضوح مشاهده کرد که : نانولوله هایی با قطر خارجی بزرگتر ساختار لوله ای هم محور خود را به زیبایی حفظ می کنند و هرچه قطر نانولوله خارجی کمتر می شود (فاصله درون جداری کاهش می یابد) به دلیل واکنش درون لایه ای بین لوله های داخلی و خارجی که متاثر از نیروی

واندروالس و نیز به خاطر در بر گیرندگی حوزه کولنی منجر به ناپایداری و فروپاشی^۱ ساختار دوجداره می شود. بررسی این دو دسته از نانولوله های دوجداره دسته صندلی نشان می دهد که اگر $n < 5$ (m) باشد ساختارها ناپایدارند، (n-m) پایدارترین^۲ ساختارها دقیقاً برابر ۵ است که مطابق جدول ۴-۴ در دو دسته مورد بررسی (۹،۹)@(۴،۴) و (۱۰،۱۰)@(۵،۵) می باشد زیرا علاوه بر رسم ساختارها دو دلیل کمترین انرژی تشکیل و بیشترین انرژی پیوندی را دارا میباشند که تأکیدی بر پایداری آنهاست. شکل ۴-۴ تغییرات انرژی پیوندی با تعداد اتم های نانولوله های دوجداره خاص را نشان می دهد که می بینیم با افزایش تعداد اتم های هر ساختار ابتدا انرژی پیوندی کاهش مییابد و سپس روند افزایشی پیدا می کند، بیشترین انرژی پیوندی محاسبه شده برای ساختارهای در دسته (n,n)@(۴،۴) در $n=9$ یعنی مزدوج بیرونی (۹،۹) که تعداد اتم های ساختار دوجداره آن ۵۲ می باشد حاصل شده است. در دسته (n,n)@(۵،۵) در مزدوج بیرونی (۱۰،۱۰) که تعداد اتم های ساختار دوجداره آن ۶۰ می باشد حاصل شده است.

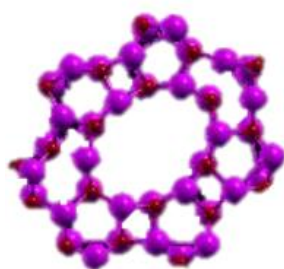


شکل ۴-۴: تغییرات انرژی پیوندی با تعداد اتم های نانولوله های پایدار دوجداره دسته صندلی

¹ collapse
² Stability

۴-۲-۲ پایداری نانولوله های خالص دوجداره زیگزاگ ZnO

در این قسمت نیز دو دسته نانولوله دوجداره زیگزاگ $(6,0)@(n,0)$ با $(n=13-19)$ و $(7,0)@(n,0)$ با $(n=14-20)$ مورد بررسی قرار گرفت در شکل ۴-۵ نمایی مقطعی از نانولوله های دوجداره $@(n,0)$ و $(6,0)@(n,0)$ و $(7,0)@(n,0)$ نشان داده شده است.



$(6,0)@(13,0)$



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



$(6,0)@(15,0)$



$(7,0)@(14,0)$



$(7,0)@(15,0)$



$(7,0)@(16,0)$

شکل ۴-۵: نمایی مقطعی از ساختارهای پایدار و ناپایدار نانولوله های دوجداره خالص زیگزاگ ZnO

مطابق شکل ۴-۵ نانولوله های $(6,0)@(13,0)$ و همچنین $(7,0)@(14,0)$ فروپاشیده و شکل اولیه خود را از دست می دهند اما نانولوله های دیگر پایدار مانده اند که نشان می دهد نانولوله های دوجداره زیگزاگ به ازای $(n-m) < 7$ ناپایدارند.

با توجه به جدول ۴-۵ که تنوع انرژی های پیوندی و انرژی تشکیل و فاصله درون جداری ساختار ها را کنار هم نشان می دهد می توان نتیجه گرفت که به ازای فواصل درون جداری کمتر از $4/3$ انگسترم ساختارها ناپایدار می شوند و فروپاشی می کنند . همچنین نتایج محاسبات در جدول نشان می دهد به ازای $(n-m) \geq 8$ نانولوله ها ساختار لوله ای خود را حفظ نموده و کاملاً پایدار باقی می مانند .

جدول ۴-۴: تنوع انرژی پیوندی و تشکیل با توجه به تعداد اتم ها و فاصله درون جداری نانولوله های دوجداره خالص زیگزاگ

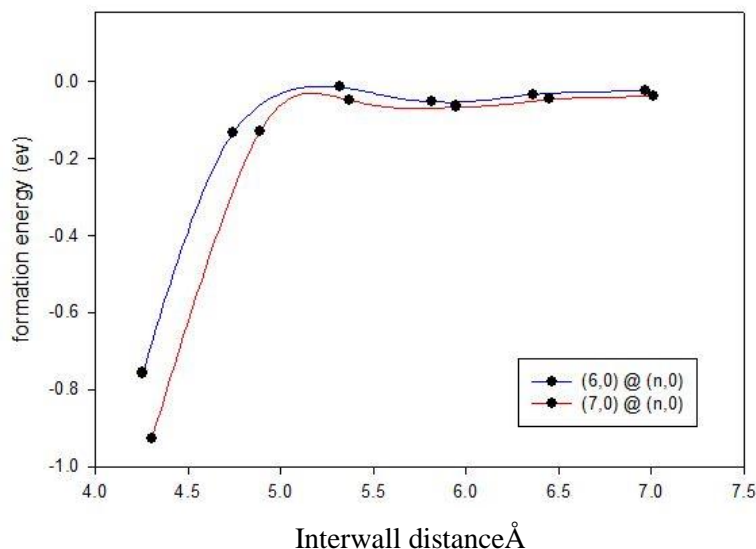
انرژی تشکیل eV	انرژی پیوندی eV	انرژی کل eV	فاصله درون جداری Å	وضعیت	تعداد اتم	نانولوله خالص
-	-	-۷۳۷۳۵/۰۳۳۷۵۷	-	نا پایدار	۷۶	$(6,0) @ (13,0)$
-۰/۷۵۶۴	۵/۲۰۱۵	-۷۷۵۹۹/۷۰۰۰۶۳	۴/۲۵۵	پایدارترین	۸۰	$(6,0) @ (14,0)$
-۰/۱۳۲	۵/۱۵۷۵	-۸۱۴۷۹/۱۳۹۹۹۲	۴/۷۴۵	پایدار	۸۴	$(6,0) @ (15,0)$
-۰/۰۱۳۳	۵/۱۵۷۳	-۸۵۳۵۹/۰۸۲۴۲۵	۵/۳۲۰	پایدار	۸۸	$(6,0) @ (16,0)$
-۰/۰۵۱۳	۵/۱۵۷۲	-۸۹۲۳۹/۱۳۲۳۳۰	۵/۸۱۵	پایدار	۹۲	$(6,0) @ (17,0)$
-۰/۰۳۳	۵/۱۵۹۳	-۹۳۱۱۹/۱۹۱۷۳۹	۶/۳۶۰	پایدار	۹۶	$(6,0) @ (18,0)$
-۰/۰۲۴	۵/۱۶۰۳	-۹۶۹۹۹/۲۶۰۸۱۸	۶/۹۷	پایدار	۱۰۰	$(6,0) @ (19,0)$
-	-	-	-	نا پایدار	۸۴	$(7,0) @ (14,0)$
-۰/۹۲۷۲	۵/۱۶۹۵	-۸۵۳۶۰/۱۵۸۹۴۷	۴/۳۰۵	پایدارترین	۸۸	$(7,0) @ (15,0)$
-۰/۱۲۸۹	۵/۱۶۱۴	-۸۹۲۳۹/۴۲۱۹۶۷	۴/۸۸۰	پایدار	۹۲	$(7,0) @ (16,0)$
-۰/۰۴۸	۵/۱۶۱۳	-۹۳۱۱۹/۳۷۸۸۴۲	۵/۳۷۰	پایدار	۹۶	$(7,0) @ (17,0)$
-۰/۰۶۴۴	۵/۱۶۱۲	-۹۶۹۹۹/۳۸۴۶۶۰	۵/۹۴۵	پایدار	۱۰۰	$(7,0) @ (18,0)$
-۰/۰۶۶	۵/۱۶۲۴	-۱۰۰۸۷۹/۴۴۲۸۵۵	۶/۴۵۰	پایدار	۱۰۴	$(7,0) @ (19,0)$
-۰/۰۲	۵/۱۶۴۰	-۱۰۴۷۵۹/۷۰۶۳۲۳	۷/۰۱۰	پایدار	۱۰۸	$(7,0) @ (20,0)$

طبق جدول ۴-۵ مشاهده می شود که انرژی های پیوندی باز هم تفاوت چندانی ندارند و از یک الگوی نوسانی پیروی می کنند همچنین با در نظر گرفتن مقدار انرژی تشکیل در هر دسته می توان پایدارترین ساختار ها را بدست آورد. در دسته $(n,0) @ (6,0)$ که نانو لول $(14,0) @ (6,0)$ دارای بیشترین انرژی پیوندی و کمترین انرژی تشکیل است را به عنوان پایدارترین نانولوله معرفی می کنیم. که نشان می

دهد نانولوله (۱۴،۰) مطلوب ترین مزدوج برای نانولوله (۶،۰) با انرژی تشکیل 0.756 eV و انرژی پیوندی به ازای هر اتم $5/201$ الکترون ولت است. همچنین با فاصله درون جداری $4/3$ آنگستروم شکل لوله‌ای نانولوله دوجداره حفظ می شود.

در دسته $(n,0) @ (7,0)$ پایدارترین ساختار $(15,0) @ (7,0)$ می باشد و باز هم شاهد هستیم که فاصله درون جداری آن ها $4/3$ آنگسترم است که همان فاصله درون جداری مطلوب جهت پایدارترین ساختار نانو لوله‌های دوجداره زیگزاگ است. با توجه به جدول نیز فقط به ازای $(n-m=8)$ در هر دسته زیگزاگ پایدارترین حالت بدست آمد.

شکل ۴-۶ نمودار تغییرات انرژی تشکیل نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ را با فاصله درون جداری آن ها نشان می دهد.



شکل ۴-۶: نمودار تغییرات انرژی تشکیل نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ بر حسب فاصله درون جداری آن ها با توجه به شکل ۴-۶ واضح است که کمینه انرژی تشکیل مربوط به نانولوله ای با فاصله درون جداری $4/3 \text{ \AA}$ می باشد که پایدارترین نانولوله دوجداره است. به ازای فواصل درون جداری بزرگتر از $4/3 \text{ \AA}$ انرژی های تشکیل روند افزایشی را دارد به طوری که اختلاف بالاترین و پایین ترین انرژی تشکیل حدود 0.9 eV می باشد.

با دقت در نتایج به دست آمده مشاهده می‌شود که انرژی‌های پیوندی و تشکیل نه تنها به تعداد اتم‌ها بلکه به مزدوج نانولوله‌های تک‌جداره نیز بستگی دارد.

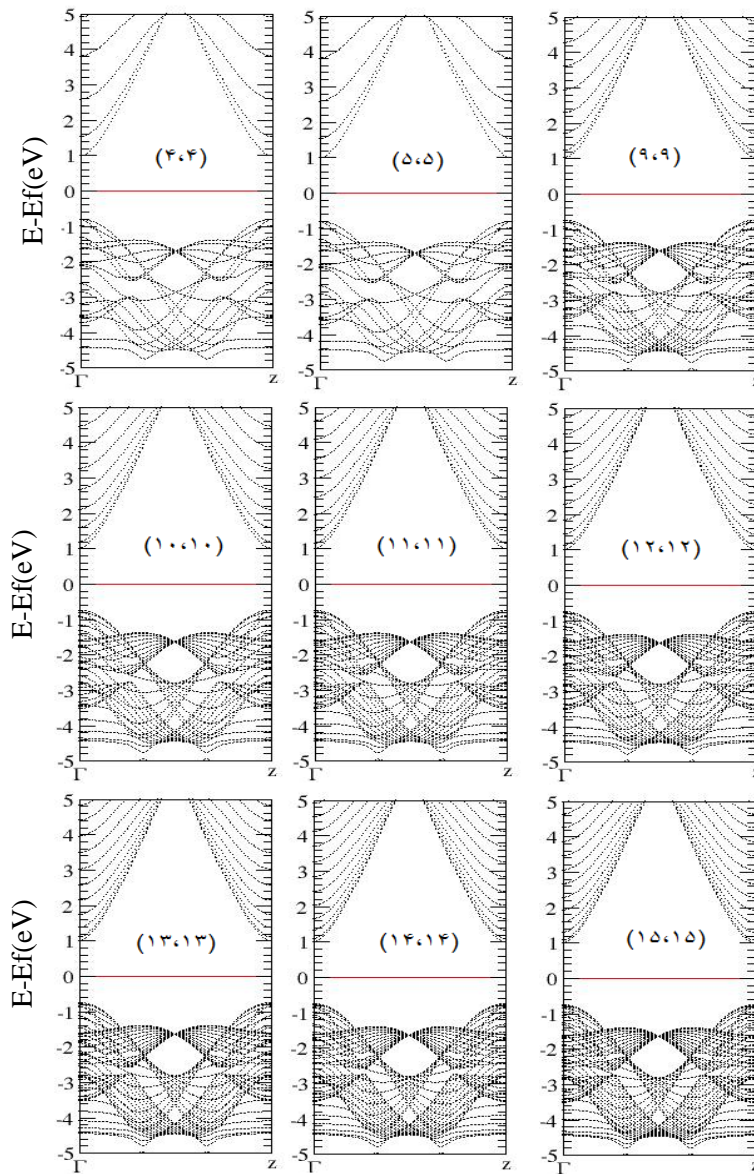
۴-۴ خواص الکترونی نانولوله‌های دوجداره (زیگزاگ و دسته‌صندلی) خالص ZnO

پس از بهینه‌سازی ساختارها و تعیین نانولوله‌های پایدار دوجداره، با قرار دادن پارامترهای ساختاری بهینه‌شده از جمله موقعیت‌های اتمی و ثابت‌های شبکه بهینه‌شده به مطالعه خواص الکترونی نظیر چگالی حالتها و ساختار نواری می‌پردازیم.

۴-۴-۱ بررسی ساختار نواری

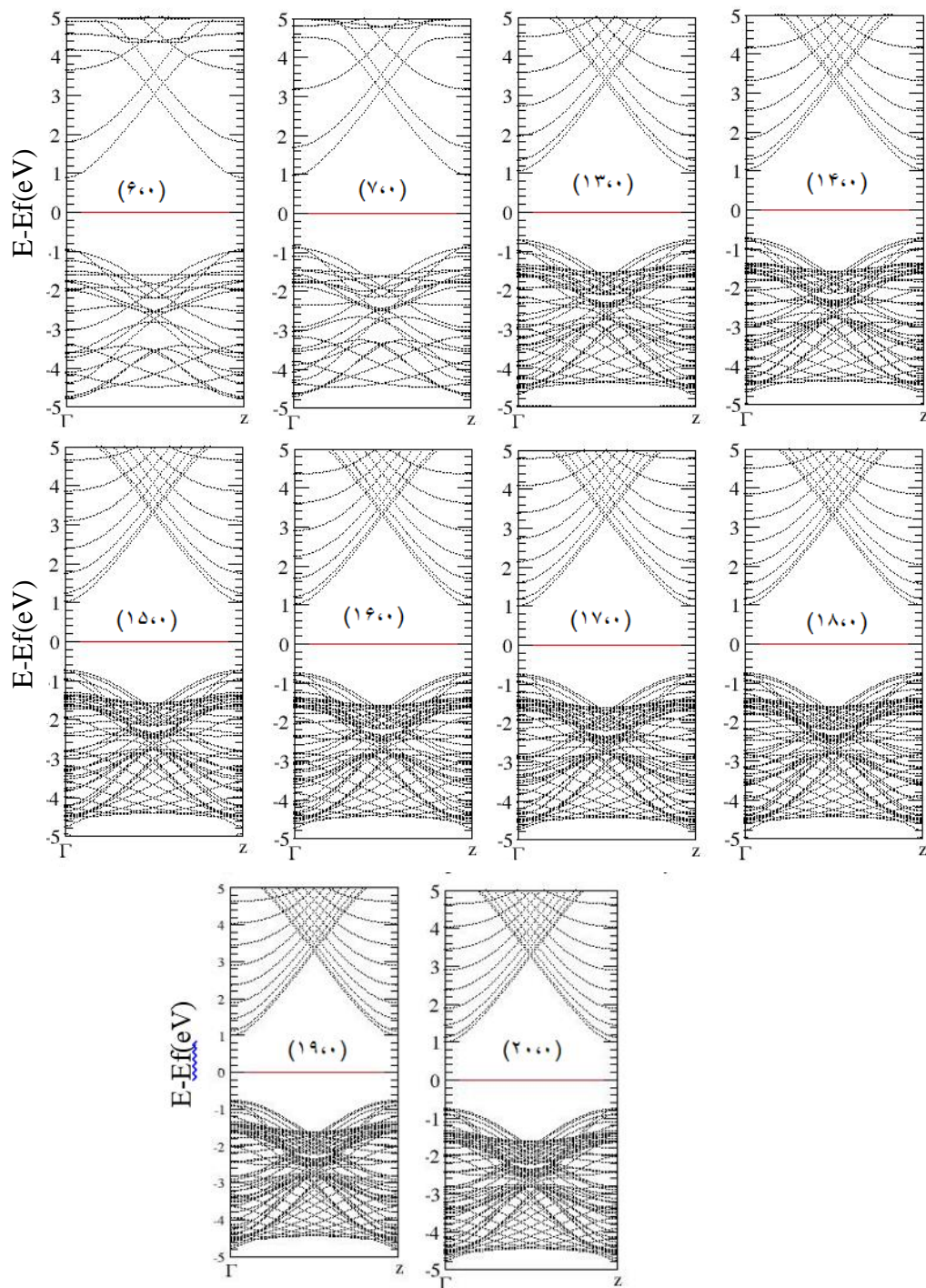
با دقت در ساختار نواری نانولوله می‌توان به اطلاعات مهم و اساسی از جمله نوع گاف نواری (مستقیم یا غیرمستقیم) رسانا یا نارسانا بودن نانولوله و روند تغییرات گاف نواری که خواص فیزیکی هر ساختار را نمایان می‌کند دست می‌یابیم. می‌توان اذعان داشت که ساختار نواری هر ساختار شناسنامه و هویت آن ساختار است.

ساختارهای نواری محاسبه‌شده برای نانولوله‌های تک‌جداره خالص پایدار دسته‌صندلی در شکل ۴-۴-۷ و برای نانولوله‌های تک‌جداره زیگزاگ در شکل ۴-۸ رسم شده است.



شکل ۴-۷ ساختار نواری نانولوله های خالص تک جداره دسته صندلی ZnO

مطابق شکل ۴-۷ نانولوله های تک جداره دسته صندلی ZnO همگی دارای گاف نواری مستقیم که در نقطه گاما ($k=0$) بوده و نارسانا می باشد و گاف نواری آن ها با افزایش قطر نانولوله ها روند کاهشی دارد. در قطرهای بالاتر روند تغییرات آهسته تر و به مقدار ثابتی میل می کند.



شکل ۴-۸ ساختار نواری نانولوله های خالص تک جداره زیگزاگ

همچنین مطابق شکل ۴-۸ نانولوله های تک جداره زیگزاگ ZnO همگی نارسانا بوده و دارای گاف نواری مستقیم اند. در نانولوله های زیگزاگ نیز گاف نواری با افزایش قطر نانولوله روند افزایشی خود را طی می کند که باز هم در قطرهای بالاتر تغییرات اندک است. جدول ۴-۵ تغییرات قطر، انرژی کل،

گاف نواری و موقعیت تراز فرمی نانولوله‌های تک جداره خالص را نشان می‌دهد. که توضیحات قبل را توجیه می‌کند و البته نتیجه جالبی را نیز می‌توان از آن دریافت کرد.

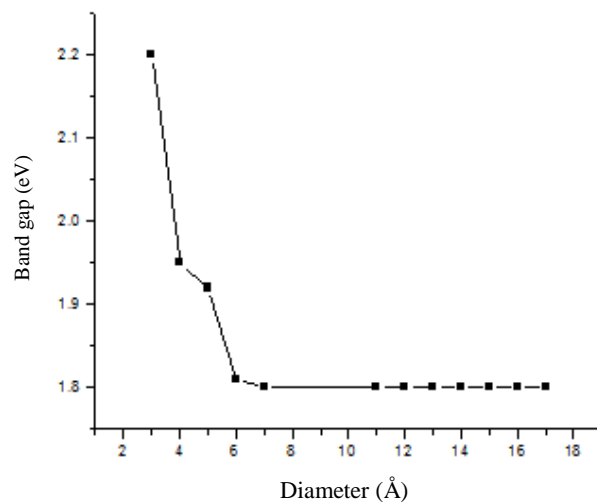
جدول ۴-۵: قطر، انرژی کل، گاف نواری و موقعیت تراز فرمی نانولوله های تک جداره خالص ZnO

گاف نواری (eV)	موقعیت تراز فرمی (eV)	انرژی کل (eV)	قطر Å	نانولوله تک جداره دسته صندلی
۲/۱۶۴ مستقیم	-۳/۸۵۷۵	-۷۷۵۸/۸۵۰۵۸۳	۳/۰۲	(۲،۲)
۱/۸۶ مستقیم	-۳/۶۳۷۵	-۱۱۶۳۹/۳۰۸۴۳۱	۵/۳۰	(۳،۳)
۱/۸۲ مستقیم	-۳/۳۸۸۲	-۱۵۵۱۹/۵۴۱۸۵۹	۷/۳۷	(۴،۴)
۱/۷۹ مستقیم	-۳/۲۳۰۰	-۱۹۳۹۹/۶۹۸۰۹۳	۹/۳۶	(۵،۵)
۱/۷۶ مستقیم	-۳/۱۳۹۷	-۳۴۹۲۰/۰۶۷۳۲۳	۱۶/۶۷	(۹،۹)
۱/۷۵ مستقیم	-۳/۱۱۴۲	-۳۸۸۰۰/۱۲۹۹۹۵	۱۸/۴۳	(۱۰،۱۰)
۱/۷۵ مستقیم	-۳/۰۹۴۳	-۴۲۶۸۰/۲۱۷۸۲۵	۲۰/۰۶	(۱۱،۱۱)
۱/۷۵ مستقیم	-۳/۰۸۰۳	-۴۶۵۶۰/۲۶۷۶۵۰	۲۲/۱۱	(۱۲،۱۲)
۱/۷۵ مستقیم	-۳/۰۶۸۴	-۵۰۴۴۰/۳۳۶۲۵۹	۲۴/۰۱	(۱۳،۱۳)
۱/۷۵ مستقیم	-۳/۰۶۰۷	-۵۴۳۲۰/۳۷۵۴۷۲	۲۵/۸۰	(۱۴،۱۴)
۱/۷۵ مستقیم	-۳/۰۵۰۶	-۵۸۲۰۰/۴۱۸۵۱۳	۲۷/۶۹	(۱۵،۱۵)

۲/۲۳ مستقیم	-۳/۶۷۵۹	-۱۱۶۴۰/۵۷۴۷۱۶	۳/۱۷	(۳،۰)
۲/۱۵ مستقیم	-۳/۷۷۶۸	-۱۵۵۲۲/۶۰۹۷۴۱	۴/۱۲	(۴،۰)
۱/۸۵ مستقیم	-۳/۷۶۵۳	-۱۹۴۰۴/۱۴۱۱۰۳	۵/۴۳	(۵،۰)
۱/۸۰ مستقیم	-۳/۲۵۶۸	-۲۳۲۷۸/۹۶۵۵۸	۶/۳۸	(۶،۰)
۱/۷۹ مستقیم	-۳/۲۷۹۵	-۲۷۱۵۹/۱۸۹۵۴۹	۷/۲۷	(۷،۰)
۱/۷۸ مستقیم	-۳/۱۶۹۳۷	-۵۴۱۳۹/۹۷۸۰۲۶	۱۴/۸۹	(۱۴،۰)
۱/۷۵ مستقیم	-۳/۱۴۶۱	-۵۸۲۰۰/۰۴۲۱۷۳	۱۵/۸۷	(۱۵،۰)
۱/۷۵ مستقیم	-۳/۱۲۴۷۸	-۶۲۰۸۰/۱۰۳۴۷۰	۱۷/۰۳	(۱۶،۰)
۱/۷۵ مستقیم	-۳/۱۰۷۷	-۶۵۹۶۰/۲۱۸۱۱۵	۱۸/۰۱	(۱۷،۰)
۱/۷۵ مستقیم	-۳/۰۸۲۰	-۶۹۸۴۰/۲۵۹۵۹۷	۱۹/۱۵	(۱۸،۰)
۱/۷۵ مستقیم	-۳/۰۷۳۱	-۷۳۷۲۰/۳۱۹۹۰۴	۲۰/۱۹	(۱۹،۰)
۱/۷۵- مستقیم	-۳/۰۷۲۵	-۷۷۶۰۰/۳۶۴۱۰۱	۲۱/۲۸	(۲۰،۰)

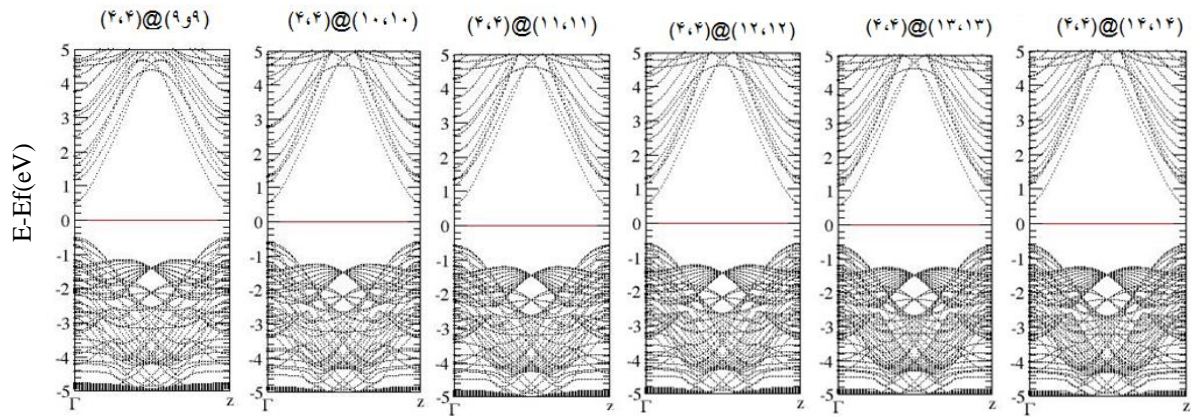
مطابق جدول ۴-۵ گاف نواری در نانولوله های تک جداره دسته صندلی و زیگزاگ تقریباً برابر است . تراز فرمی و گاف نواری در نانولوله هایی با قطر پایین تر خیلی بیشتر از نانو لوله هایی با قطر بیشتر

است. همان طور که از داده های جدول ۴-۵ پیداست در قطر های خیلی پایین گاف نواری به مقدار قابل توجهی نسبت به گاف نواری در قطر های بالاتر بزرگتر است که نشان می دهد نانولوله های اکسید روی به راحتی اثر محدودیت کوانتومی^۱ را توجیه می کنند شکل ۴-۹ گویای این مسئله است که با نتایج بررسی های تئوری فصل ۲ منطبق است [۴۸].

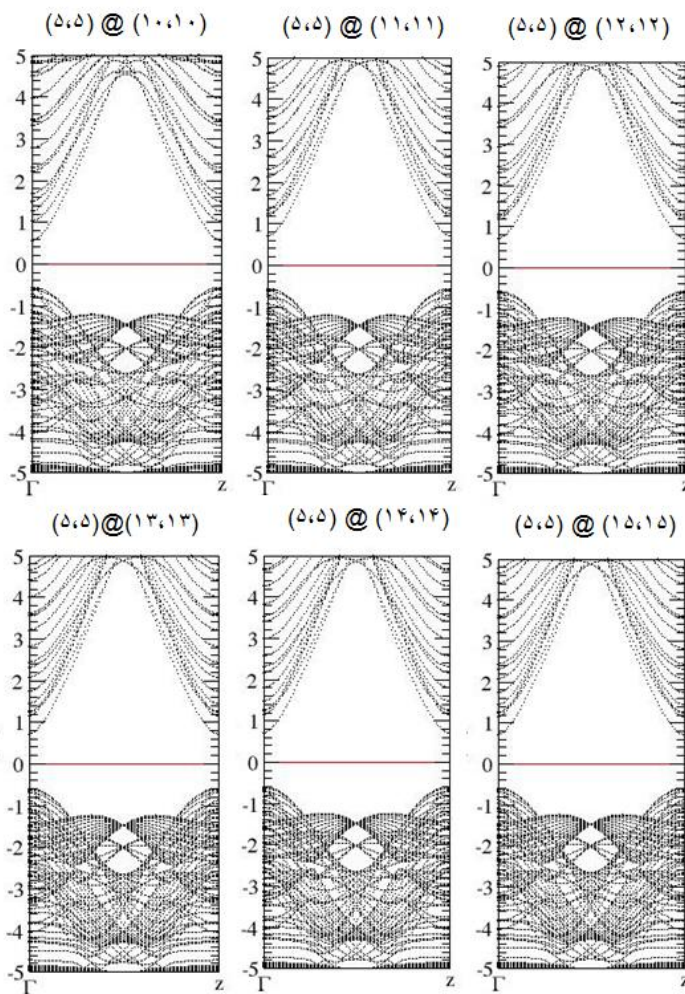


شکل ۴-۹: نمودار گاف نواری بر حسب قطر نانولوله های اکسید روی

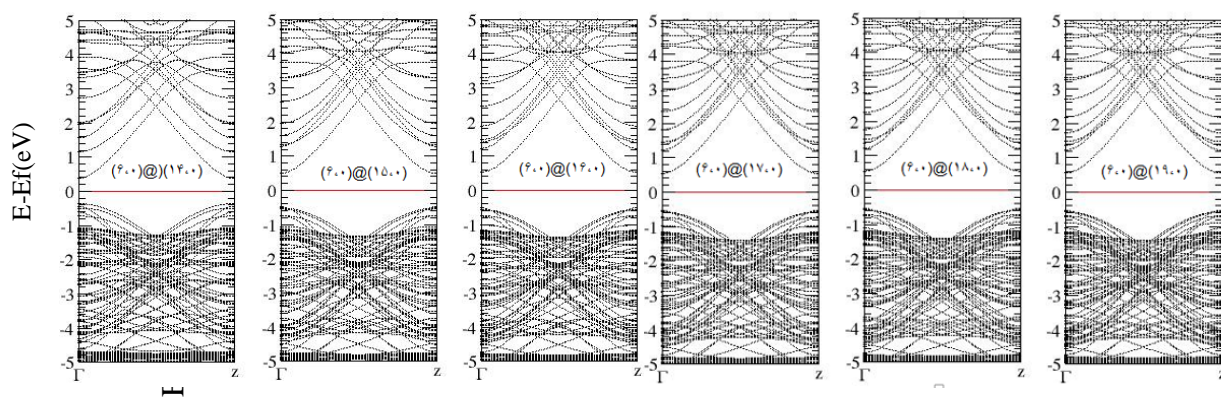
در شکل ۴-۱۰ و ۴-۱۱ ساختار نواری نانولوله های دوجداره خالص ZnO دسته صندلی $@(n,n)$ (۴،۴) و همچنین $@(n,n)$ (۵،۵) نشان داده شده است.



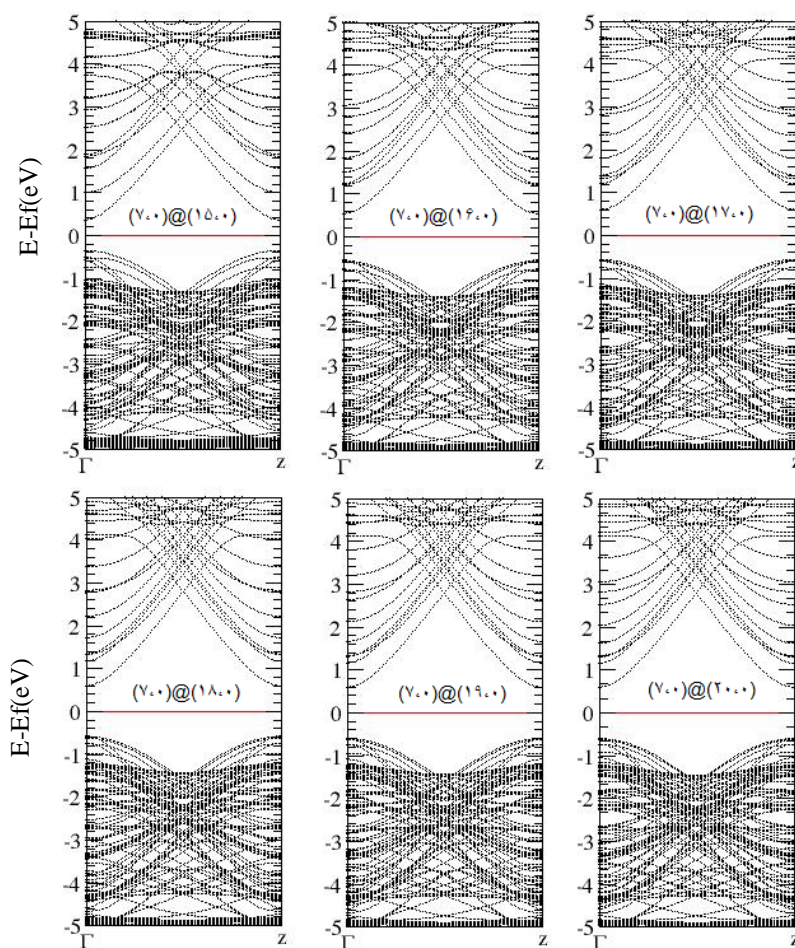
شکل ۴-۱۰ ساختار نواری نانولوله های دوجداره دسته صندلی خالص ZnO دسته $(4,4)@(m,n)$



شکل ۴-۱۱ : ساختار نواری نانولوله های دوجداره دسته صندلی خالص ZnO دسته $(5,5)@(m,n)$



شکل ۴-۱۲: ساختار نواری نانولوله های دوجداره زیگزاگ خالص ZnO دسته $(f,0)@(m,0)$



شکل ۴-۱۳: ساختار نواری نانولوله های دوجداره زیگزاگ خالص ZnO دسته $(v,0)@(n,0)$

شکل‌های ۴-۱۲ و ۴-۱۳ ساختار نواری نانولوله های دوجداره زیگزاگ ZnO را نشان می دهد که بر اساس آن تمام نانولوله های دوجداره زیگزاگ نیم رسانا با گاف نواری مستقیم هستند و با افزایش قطر نانولوله های دوجداره زیگزاگ مانند نانولوله های دوجداره دسته صندلی گاف نواری با رشد ملایمی افزایش مییابد .

از مقایسه ساختار های نواری بین نانولوله های تک جداره دسته صندلی و زیگزاگ با ساختار نواری نانولوله های دوجداره دسته صندلی و زیگزاگ مشاهده می شود در هر دو ساختار زیگزاگ و دسته صندلی ، مقدار گاف نواری نانولوله دوجداره کمتر از گاف نواری تک تک نانولوله های تک جداره داخلی و خارجی تشکیل دهنده آن می باشد این روند به طور کلی ثابت شده است که از SWNT به DWNT ها مقدار گاف نواری کاهش می یابد .

میدانیم که در تمام ساختار های نواری رسم شده سطح انرژی صفر مربوط به موقعیت تراز فرمی است که با خط افقی قرمز رنگ در تمام ساختار های نواری مشخص شده است . البته اگر ساختار نواری یک نیم رسانای ذاتی را رسم کنیم به دلیل برابر بودن چگالی الکترون ها و حفره ها تراز فرمی دقیقا وسط گاف نواری بین نوار ظرفیت و رسانش قرار دارد . اگر نوار های ظرفیت نزدیک تراز فرمی بودند چگالی حفره ها بیشتر است لذا نیم رسانا نوع p است اما اگر نوارهای رسانش نزدیک تر به تراز فرمی بودند چگالی الکترون ها بیشتر بوده و نیم رسانا را نوع n می نامیم . در ساختار های نواری رسم شده مربوط به ZnO می بینیم که در برخی از ساختار ها نوار ظرفیت نزدیک به تراز فرمی است که چگالی حفره ها بیشتر است و گاهی تراز فرمی وسط قرار دارد . این تفاوت می تواند از قطر و انحنا نانولوله ها و آثار آن در هیبریداسیون اوربیتالی باشد .

در جدول ۴-۶ و ۴-۷ موقعیت تراز فرمی و نیز اختلاف سطح انرژی کمینه نوار رسانش نسبت به تراز فرمی و بیشینه نوار ظرفیت نسبت به تراز فرمی و اندازه گاف نواری و نوع آن ها برای همه نانولوله ها مورد بررسی قرار گرفته است. (همه واحد های انرژی بر حسب الکترون ولت در نظر گرفته شده است).

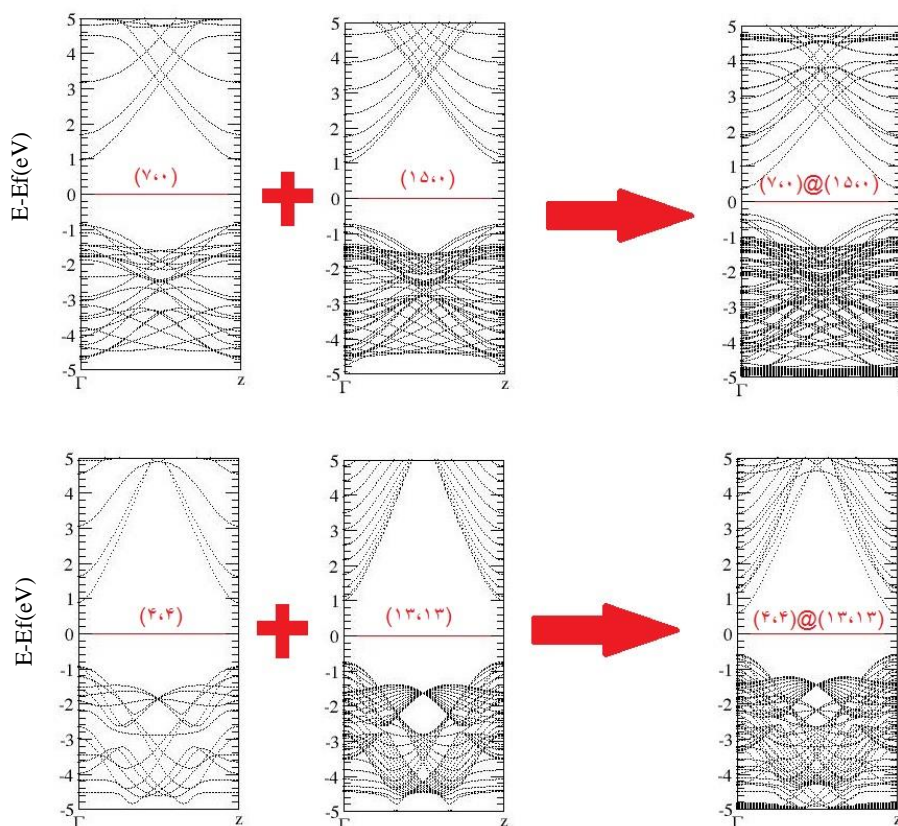
جدول ۴-۶: گاف نواری محاسبه شده نانولوله های دوجداره خالص دسته صندلی ZnO و موقعیت تراز فرمی آن ها

گاف نواری (eV)	$E_f - E_v$ (eV)	$E_c - E_f$ (eV)	موقعیت تراز فرمی (eV)	نانولوله های دوجداره دسته صندلی
۱/۰۱۲۶ مستقیم	۰/۴۹۵۷	۰/۵۱۶۹	-۳/۳۵۷۶	(۹,۹)@(۴,۴)
۱/۱۶۲۳ مستقیم	۰/۵۵۶۱	۰/۶۱۶۲	-۳/۲۳۰۹	(۱۰,۱۰)@(۴,۴)
۱/۱۶۹۰ مستقیم	۰/۵۸۸۲	۰/۵۸۰۸	-۳/۲۵۴۵	(۱۱,۱۱)@(۴,۴)
۱/۱۷۹۴ مستقیم	۰/۵۷۹۶	۰/۵۹۹۸	-۳/۲۲۵۲	(۱۲,۱۲)@(۴,۴)
۱/۱۸۶۳ مستقیم	۰/۵۶۲۴	۰/۶۲۳۹	-۳/۱۹۸۶	(۱۳,۱۳)@(۴,۴)
۱/۱۸۹۹ مستقیم	۰/۵۶۱۴	۰/۶۲۸۵	-۳/۱۸۳۴	(۱۴,۱۴)@(۴,۴)
۱/۱۱۰۳ مستقیم	۰/۵۴۱۲	۰/۵۶۹۲	-۳/۲۸۴۹	(۱۰,۱۰)@(۵,۵)
۱/۲۶۰۷ مستقیم	۰/۶۹۰۴	۰/۵۷۰۳	-۳/۲۵۶۴	(۱۱,۱۱)@(۵,۵)
۱/۲۷۸۹ مستقیم	۰/۶۹۴۸	۰/۵۸۴۱	-۳/۲۳۳۰	(۱۲,۱۲)@(۵,۵)
۱/۲۹۱۰ مستقیم	۰/۶۷۳۸	۰/۶۱۷۲	-۳/۲۰۸۴	(۱۳,۱۳)@(۵,۵)
۱/۳۰۴۲ مستقیم	۰/۷۰۰۳	۰/۶۰۳۹	-۳/۱۹۷۰	(۱۴,۱۴)@(۵,۵)
۱/۴۰۰۱ مستقیم	۰/۷۰۸۱	۰/۶۰۱۸	-۳/۱۹۴۹	(۱۵,۱۵)@(۵,۵)

جدول ۴-۷: گاف نواری محاسبه شده نانولوله های دوجداره خالص زیگزاگ ZnO و موقعیت تراز فرمی آن ها

گاف نواری (eV)	$E_f - E_v$ (eV)	$E_c - E_f$ (eV)	موقعیت تراز فرمی (eV)	نانولوله های دوجداره زیگزاگ
۰/۷۲۸۶ مستقیم	۰/۳۵۵۸	۰/۳۷۲۸	-۳/۵۰۳۸	(۱۴,۰)@(۶,۰)
۰/۹۸۱۷ مستقیم	۰/۴۸۴۱	۰/۴۹۷۶	-۳/۳۶۷۶	(۱۵,۰)@(۶,۰)
۱/۰۴۳۱ مستقیم	۰/۵۱۶۸	۰/۵۲۶۳	-۳/۳۱۶۱	(۱۶,۰)@(۶,۰)
۱/۰۶۰۲ مستقیم	۰/۵۲۰۰	۰/۵۴۰۲	-۳/۲۹۳۸	(۱۷,۰)@(۶,۰)
۱/۰۶۷۸ مستقیم	۰/۵۲۸۲	۰/۵۳۹۶	-۳/۲۸۸۳	(۱۸,۰)@(۶,۰)
۱/۰۷۲۶ مستقیم	۰/۵۳۲۵	۰/۵۴۰۱	-۳/۲۸۱۶	(۱۹,۰)@(۶,۰)
۰/۷۱۷۸ مستقیم	۰/۳۵۰۳	۰/۳۶۷۵	-۳/۴۶۵۴	(۱۵,۰)@(۷,۰)
۱/۰۷۹۵ مستقیم	۰/۵۲۵۶	۰/۵۵۳۹	-۳/۳۰۴۲	(۱۶,۰)@(۷,۰)
۱/۱۵۷۴ مستقیم	۰/۵۸۹۷	۰/۵۶۷۷	-۳/۲۸۴۹	(۱۷,۰)@(۷,۰)
۱/۱۷۶۰ مستقیم	۰/۵۸۸۹	۰/۵۸۷۱	-۳/۲۵۹۰	(۱۸,۰)@(۷,۰)
۱/۱۸۷۴ مستقیم	۰/۵۸۵۸	۰/۶۰۱۶	-۳/۲۳۸۴	(۱۹,۰)@(۷,۰)
۱/۱۹۲۹ مستقیم	۰/۵۸۵۷	۰/۶۰۷۲	-۳/۲۲۴۴	(۲۰,۰)@(۷,۰)

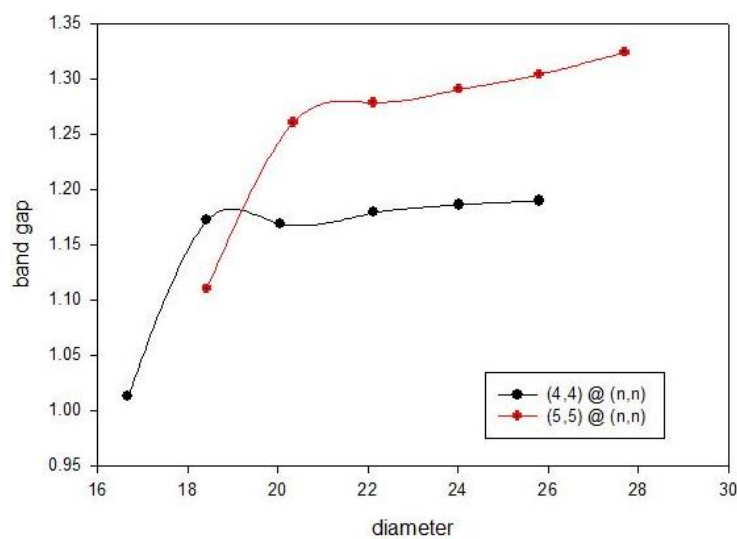
همان طور که اشاره شد گاف نواری ساختار های دوجداره کمتر از نانو لوله های تک جداره تشکیل دهنده آن می باشد. برای نمونه گاف نواری محاسبه شده برای دو نانولوله تک جداره (۴و۴) با گاف نواری (۱/۸۲ eV) و (۱۰و۱۰) با گاف نواری (۱/۸۰ eV) که خود تاییدی بر اصل محدودیت کوانتومی توسط ZnO است را با نانولوله دوجداره (۱۰و۱۰) و (۴و۴) با گاف نواری ۱/۲۱ الکترون ولت مقایسه می کنیم و می بینیم که گاف نواری مزدوج نانولوله ها کوچکتر از تک تک نانولوله هاست این تنها نمونه ای از این رفتار است و می توانیم با دقت در همه ساختار های دسته صندلی و زیگزگ آورده شده در قسمت های قبل این مهم را نتیجه بگیریم البته تغییرات یاد شده در شکل نیز کاملاً مشهود است در شکل ۴-۱۴ ساختار نواری دو نوع نانولوله دوجداره دسته صندلی و زیگزگ به تفکیک لوله های داخلی و خارجی و سپس مزدوج آن ها آورده ایم که بیانگر تطبیق محاسبات با نتایج می باشد.



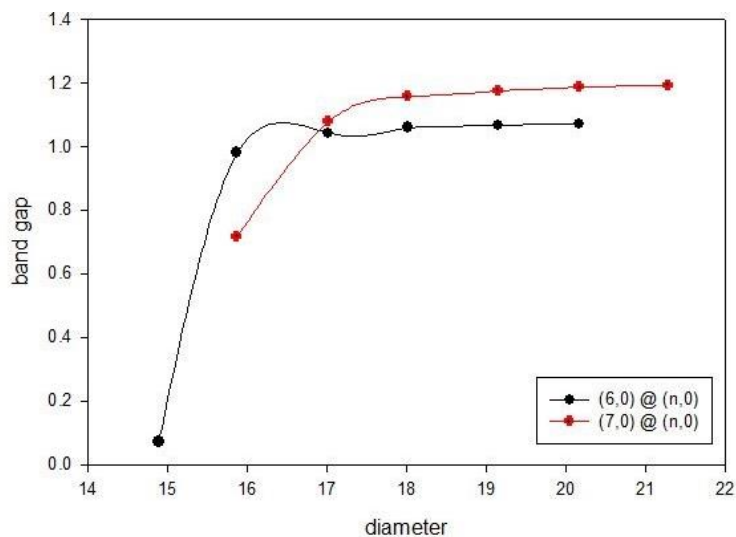
شکل ۴-۱۴: تغییرات ساختار نواری نانولوله ها از تک جداره به دوجداره برای نانولوله های دسته صندلی و زیگزگ

همان طور که دیده می شود گاف نواری مزدوج از گاف نواری هر دو نانولوله تک جداره تشکیل دهنده آن کوچکتر است.

شکل ۴-۱۵ روند تغییرات گاف نواری بر حسب افزایش قطر نانولوله های دوجداره خالص اکسید روی را نشان می دهد که می بینیم با افزایش قطر نانولوله ها گاف نواری با شیب خیلی کم روند افزایشی دارد و این نیز به دلیل دور تر شدن اتم ها و کاهش برهمکنش های بین اتمهاست. در قطرهای بالا تغییرات گاف نواری بر حسب قطر نانولوله تقریباً ثابت می شود.



الف



ب

شکل ۴-۱۵ : تغییرات گاف نواری بر حسب قطر برای نانولوله های (الف) دسته صندلی و (ب) زیگزاگ

۲-۴-۴: محاسبه چگالی حالت های کلی (DOS) و جزئی (PDOS)

چگالی حالت های کلی یک سیستم تعداد حالت های الکترونی در دسترس در واحد حجم در واحد انرژی را می دهد که با استفاده از آن چگونگی توزیع حالت های الکترون ها در نوار ظرفیت و رسانش مشخص می شود. پیک های منحنی DOS در یک نوار انرژی نشان می دهد تعداد حالت های اشغال شده در آن انرژی زیاد است. اگر با DOS صفر در یک نوار انرژی (ظرفیت و یا رسانش) مواجه شدیم این مفهوم را می رساند که هیچ حالتی برای اشغال شدن وجود ندارد.

در رسانا ها چگالی حالت ها برای ترازهای مجاز در نوار رسانش به طور جزئی پر است اما در نیم رساناها این نوار ها به طور جزئی خالی می باشد و در رساناها چگالی حالت های تراز های بالاتر همپوشانی دارد. در عایق ها و نیم رساناها، چگالی حالت های مجاز نوار ظرفیت و رسانش با گاف انرژی از هم جدا شده و تفاوت بین عایق ها و نیم رسانا ها در گاف انرژی آن هاست. میدانیم گاف انرژی نیم رسانا ها کوچکتر از عایق هاست.

چگالی حالت ها در اطراف تراز فرمی از اهمیت ویژه ای برخوردارند چرا که بسیاری از خواص ساختار از جمله رسانش الکتریکی به آن ها وابسته است.

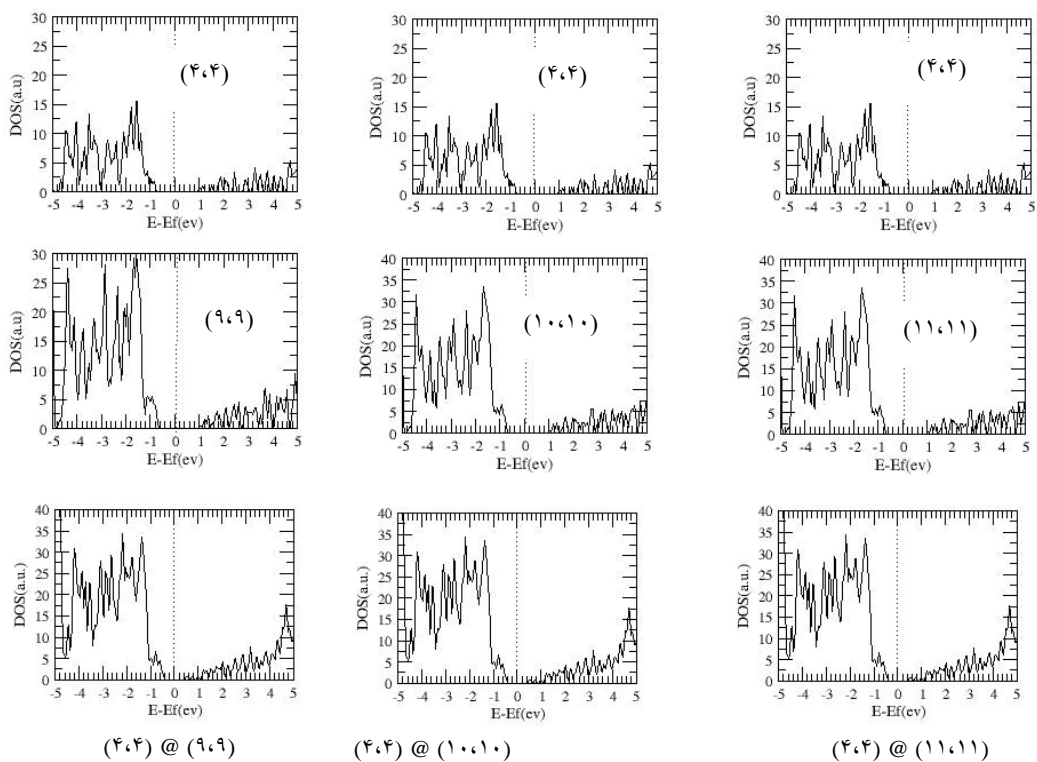
چگالی حالت های پایین تراز فرمی مربوط به نوار انرژی ظرفیت می باشد و چگالی حالت های آن غیر صفر است و آن بدان معناست که در دمای صفر مطلق این نوار کاملاً پر و اشغال شده است همین طور چگالی حالت های بالای تراز فرمی به نوار رسانش مربوط می باشد که این چگالی حالت ها غیر صفر است و البته در دمای صفر مطلق چگالی حالت های نوار رسانش کاملاً خالی و اشغال نشده می باشند. تراز فرمی در همه نمودارها دارای سطح انرژی صفر می باشد که با خط چین عمودی مشخص شده است و در شکل های رسم شده سمت چپ خط چین مربوط به تراز فرمی نوار ظرفیت و سمت راست خط چین مربوط به نوار رسانش است بازه انرژی برای رسم چگالی حالت ها بین -5eV و 5eV در نظر گرفته شده است.

چگالی حالت های کلی مجموعی از ترکیب چگالی حالت های جزئی اتم های تشکیل دهنده آن و چگالی حالت های کلی یک اتم ، مجموع چگالی حالت های جزئی اوربیتالهای اتمی آن اتم می باشد که هر یک از چگالی حالت ها توضیح داده شده اطلاعات مهمی در اختیار ما میگذارد .

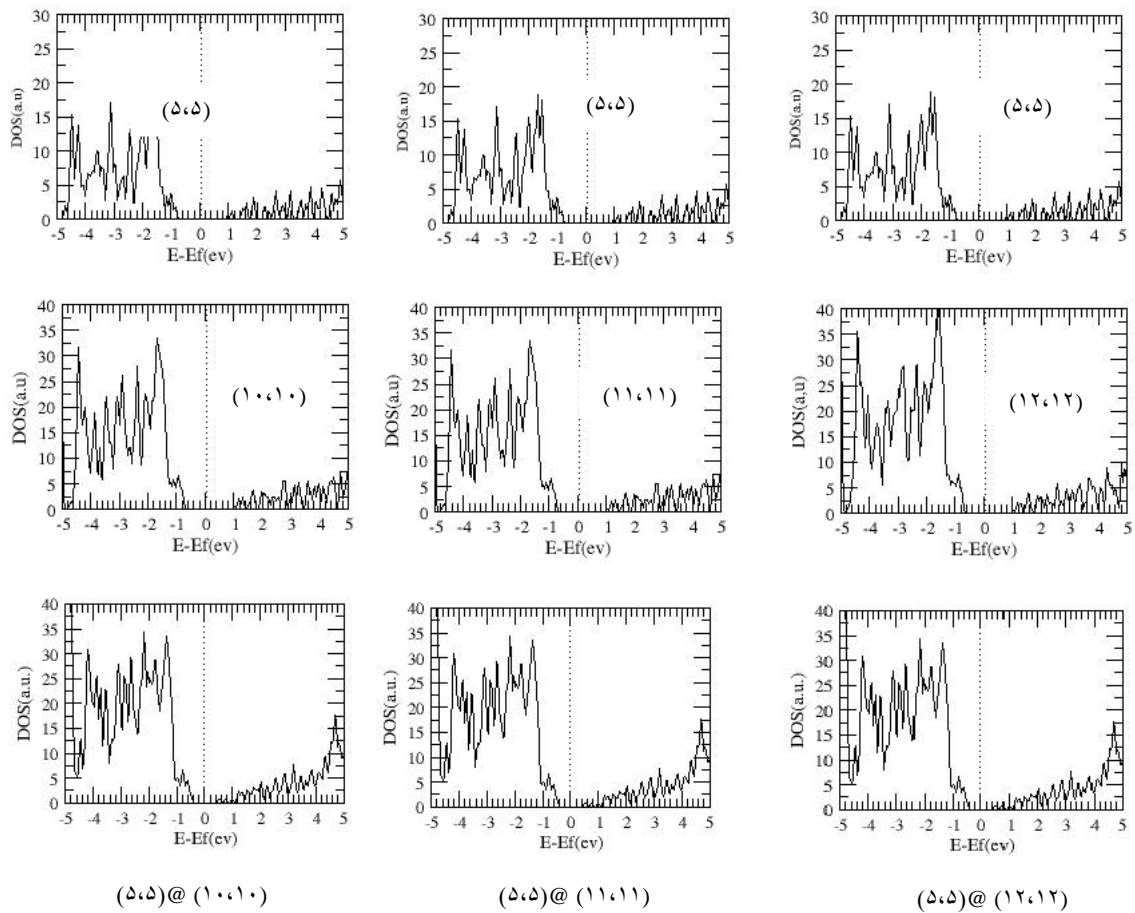
از روی تحلیل و مقایسه چگالی حالت های توضیح داده شده می توان به نقش و سهم میزان هر اتم و اوربیتال های آن در شکل گیری نوار انرژی ظرفیت و نوار انرژی رسانش پی برد .

شکل ۴-۱۶ چگالی حالت های کلی شش ساختار از نانولوله های دوجداره دسته صندلی خالص ZnO به تفکیک نانولوله های تک جداره تشکیل دهنده آن ها در کنار نانولوله دوجداره و در شکل ۴-۱۷ و چگالی

چگالی حالت های کلی شش ساختار از نانولوله های دوجداره زیگزاگ ZnO به تفکیک نانولوله های تک جداره تشکیل دهنده آن ها در کنار نانولوله دوجداره رسم شده است.

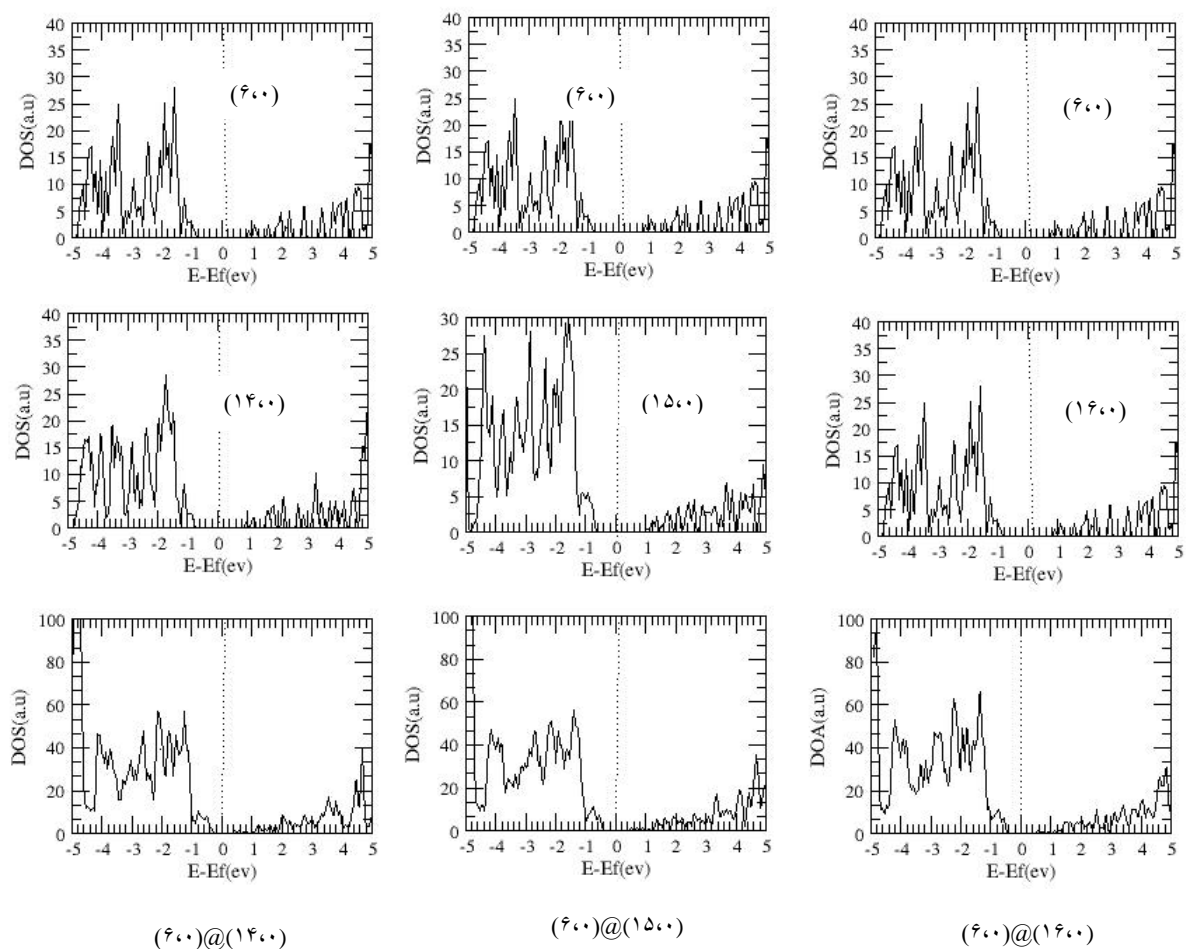


شکل ۴-۱۶ الف : چگالی حالت های کلی (DOS) نانولوله های تک جداره و دوجداره دسته صندلی خالص ZnO دسته (۴,۴)



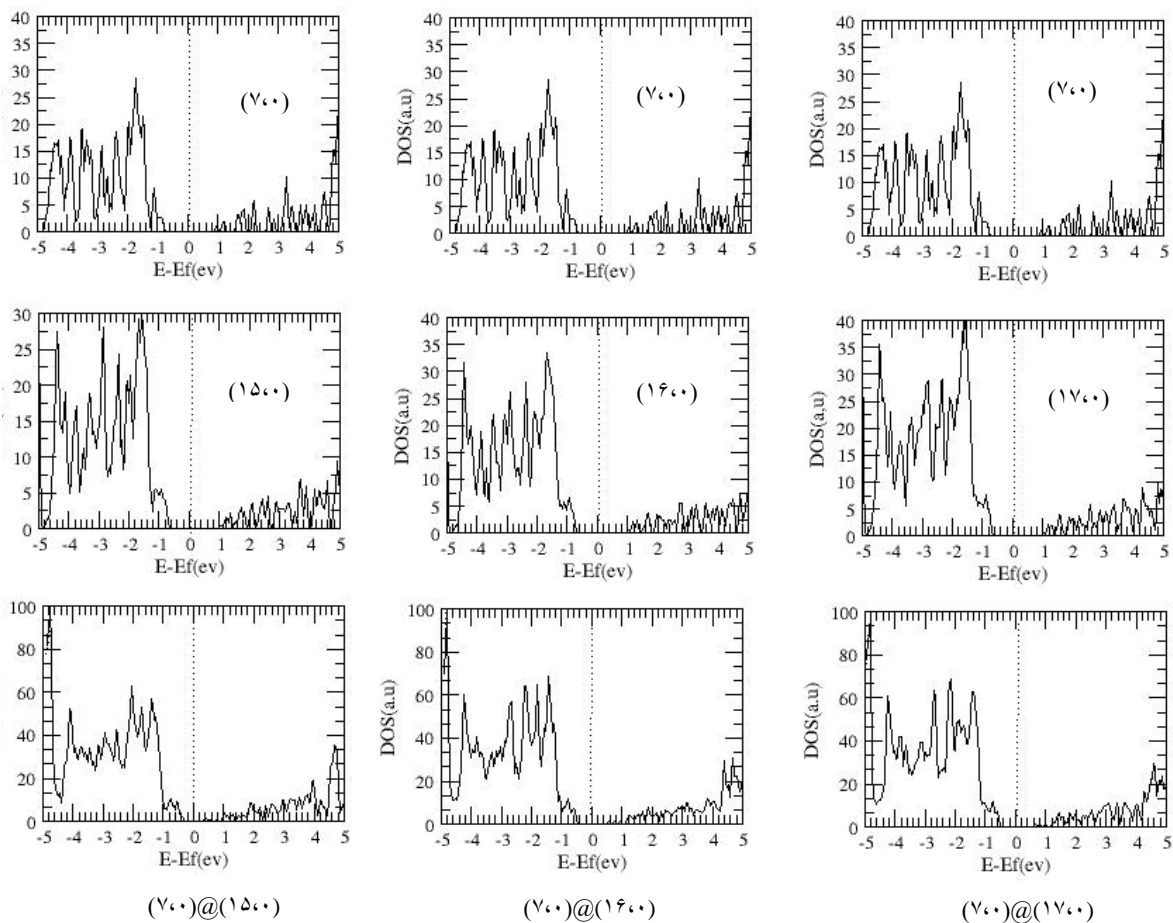
شکل ۴-۱۶: چگالی حالت های کلی (DOS) نانولوله های تک جداره و دوجداره دسته صندلی خالص ZnO دسته $(5,5)$

براساس نمودارهای رسم شده در شکل های فوق نتیجه می شود که گاف نواری نانولوله های دوجداره با افزایش قطر نانولوله دوجداره افزایش مییابد و البته گاف نانولوله خارجی از تک تک نانولوله های داخلی تشکیل دهنده آن کوچکتر است که این خود منطبق با نتایج بدست آمده از ساختار نواری بررسی شده در قسمت های مربوط به ساختار نواری است .



شکل ۴-۱۷ الف: چگالی حالت های کلی (DOS) نانولوله های تک جداره و دوجداره زیگزاگ خالص ZnO دسته (۶۰۰)

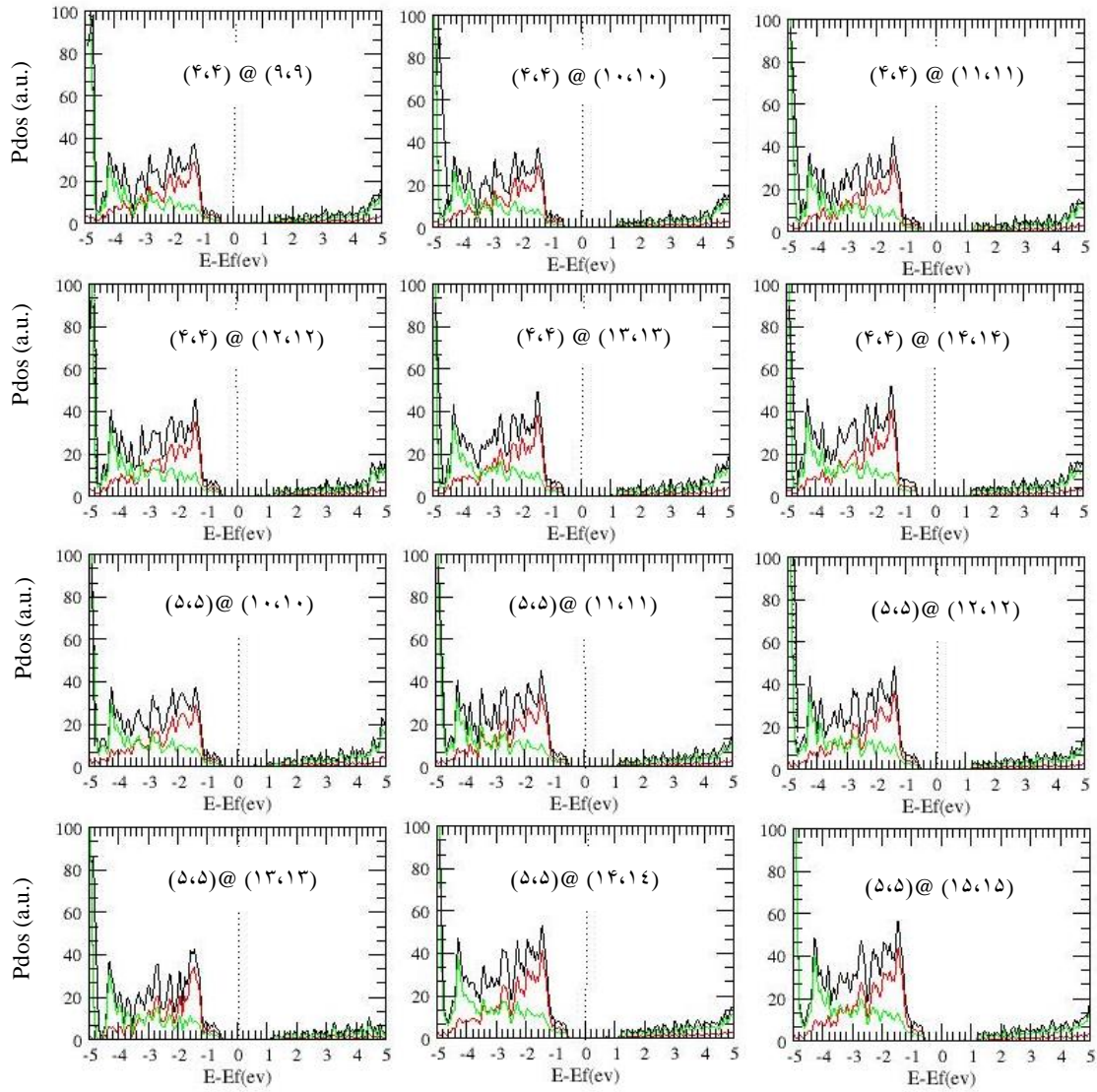
شکل ۴-۱۷ چگالی حالت های کلی شش ساختار از نانولوله های دوجداره زیگزاگ ZnO به تفکیک نانولوله های تک جداره تشکیل دهنده آن ها در کنار نانولوله دوجداره رسم شده است. براساس نمودارهای رسم شده در شکل های فوق نتیجه می شود که گاف نواری نانولوله های دوجداره با افزایش قطر نانولوله دوجداره افزایش مییابد و البته گاف نانولوله خارجی از تک تک نانولوله های داخلی تشکیل دهنده آن کوچکتر است که این خود منطبق با نتایج بدست آمده از ساختار نواری بررسی شده در قسمت های مربوط به ساختار نواری است



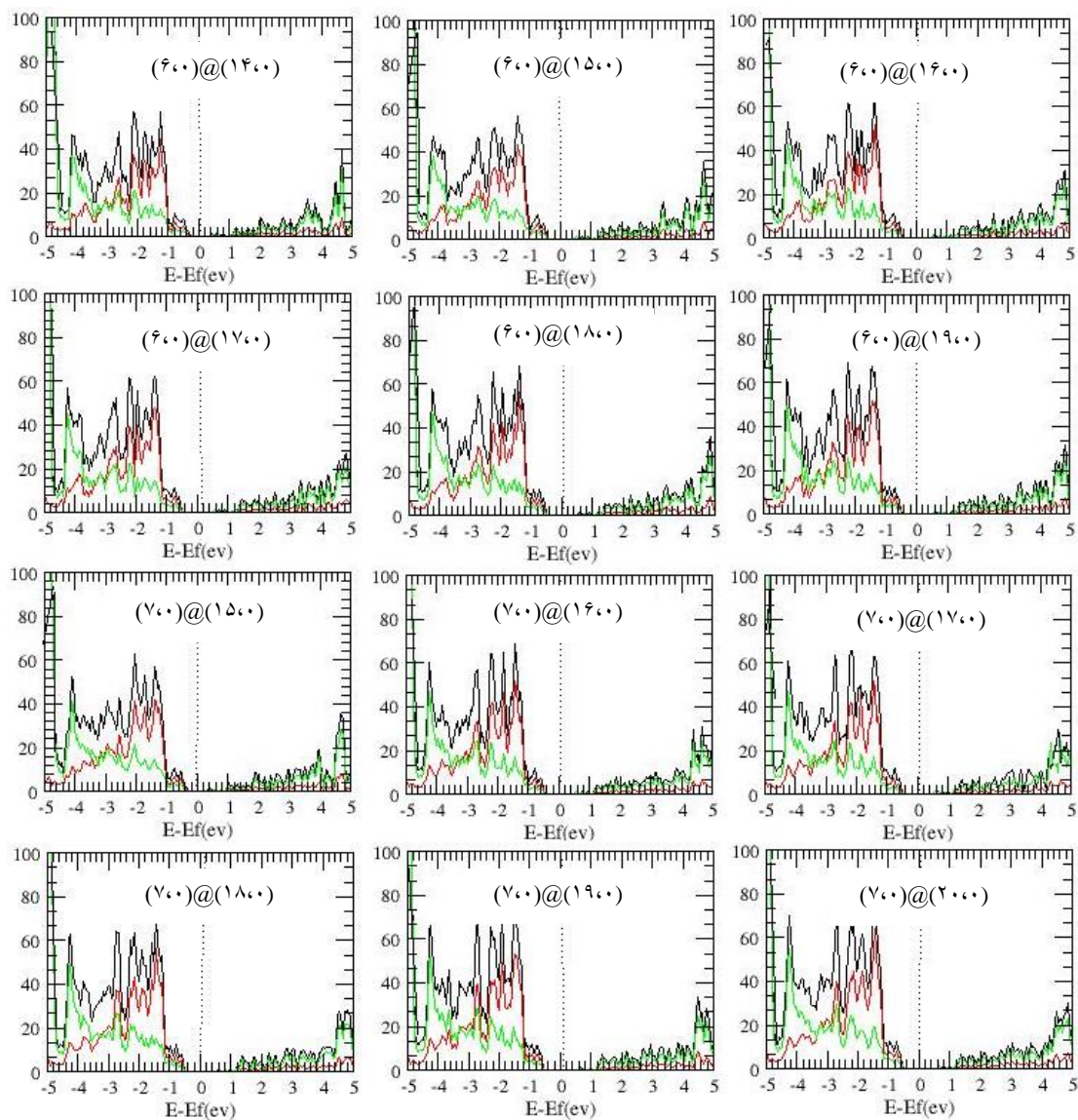
شکل ۴-۱۷ ب: چگالی حالت های کلی (DOS) نانولوله های تک جداره و دوجداره زیگزگ خالص

ZnO دسته (7,0)

در دو شکل ۴-۱۸ و ۴-۱۹ چگالی حالت های تفکیکی هر یک از اتم های Zn و O در نوار های ظرفیت و رسانش برای نانولوله های دوجداره رسم شده است. شکل ۴-۱۸ نشان می دهد در نانولوله های دوجداره دسته صندلی، در نوار رسانش سهم اتم های Zn به شدت بیشتر از سهم اتم های O می باشد همچنین در نوار ظرفیت تا 3 eV زیر سطح انرژی فرمی سهم چگالی اتم های O افزایش پیدا کرده و در انرژی 3 eV سهم چگالی اتم های O و Zn برابر می شود. در پایین تر از این انرژی تا 5 eV که محدوده محاسباتی ما بوده است سهم چگالی اتم های Zn از چگالی اتم های O تجاوز می کند، این با نتایج تئوری بحث شده در توافق است.

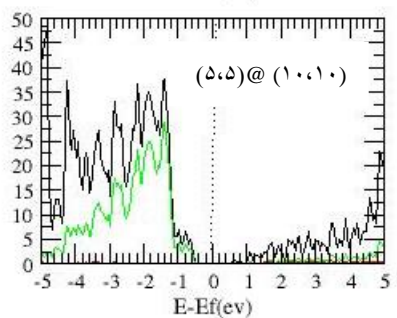
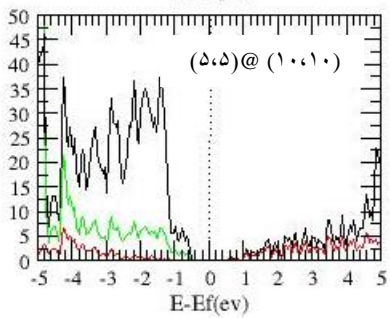
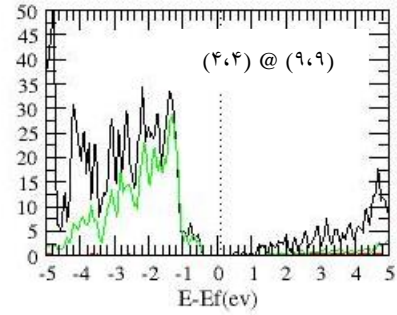
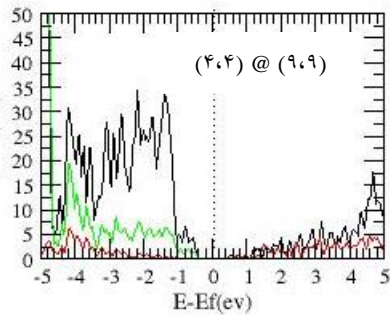
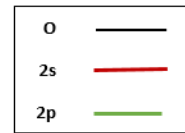
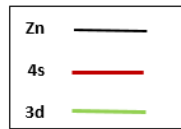


شکل ۴-۱۸: سهم چگالی حالت های اتم های Zn,O در نانولوله های دوجداره دسته صندلی خالص ZnO

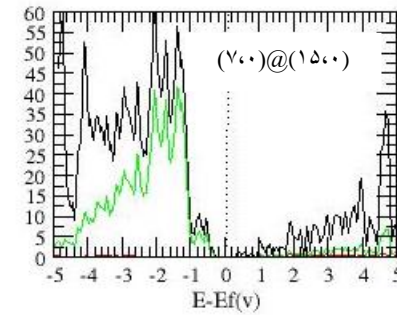
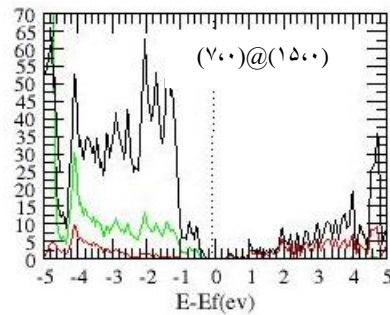
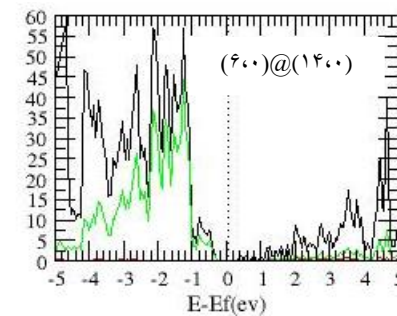
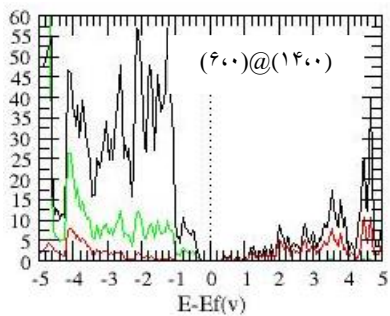


شکل ۴-۱۹: سهم چگالی حالت‌های اتم‌های Zn, O در نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ خالص ZnO

برای مشخص تر شدن سهم اوربیتالی تک تک اتم‌ها در شکل‌گیری چگالی حالت‌های ایجاد شده در نوارها، چگالی حالت‌های جزئی آن‌ها را در شکل ۴-۲۰ رسم شده است



(الف)



(ب)

شکل ۴-۲۰: نمودار چگالی حالت های جزئی اتم های Zn و O در نانولوله های خالص

الف: دسته صندلی و ب: زیگزاگ

قسمت الف شکل ۴-۲۰ چگالی حالت های جزئی مربوط به دو نانولوله دسته صندلی (۹و۹)@ (۴،۴) و (۱۰و۱۰)@ (۵،۵) و در قسمت چگالی های جزئی ب شکل ۴-۲۰ مربوط به دو نانولوله زیگزاگ (۱۴،۰)@ (۶،۰) و همچنین در دسته دیگر از نانولوله های زیگزاگ (۱۵،۰)@ (۷،۰) که همگی پایدارترین ساختار های دوجداره خالص بودند آورده شده است. نتیجه این شکل حاکی از بالا بودن سهم اوربیتال های ۳d اتم Zn در نوار ظرفیت و ۴s اتم Zn در نوار رسانش و ۲p اتم O در هر دو نوار ظرفیت و رسانش می باشد و همین طور نشان می دهد که هیبریداسیون اوربیتالی بین ۳d اتم Zn و ۲p اتم O اطراف تراز فرمی در هر دو نوار است.

علاوه بر این واضح است که نقش اوربیتال های ۴s اتم Zn و ۲s اتم O بسیار اندک است نتیجه می گیریم که این حالت ها در ناحیه مغزی توزیع شده اند. همین روند برای نانولوله های زیگزاگ نیز مشاهده می شود.

۴-۵: بررسی خواص ساختاری و الکترونی نانولوله های ZnO آلایش یافته با اتم Lu

کنترل خواص شیمیایی و فیزیکی از یک طرف و تغییر این خواص از طرف دیگر در کاربرد های نانولوله ها از اهمیت بسیاری برخوردار است. به همین جهت آلایش نانو ساختار ها به منظور ایجاد این تغییرات شیوه ای عملی در این هدف است.

البته نوع آلایش به جهت الکترون دهنده گی و الکترون گیرندگی آلایش می تواند به نوبه خود تغییرات متفاوت فیزیکی را ایجاد کند. در این راستا تحقیقاتی با استفاده از تقریب GGA در کد محاسباتی SIESTA آن جام شده و آلایش نانولوله های تک و دوجداره اکسید روی توسط عناصری همچون Ga, Sn, Li, Mn, Fe, Lu صورت گرفته است [۵۲-۵۶].

ناخالصی سازی به عنوان راهی برای اصلاحات ساختاری شیمیایی یا فیزیکی به جهت کاربردی کردن نانو ساختار ها در نظر گرفته می شود.

ما نیز قصد داریم تا با آلایش نانولوله های دوجداره ZnO تغییرات در شکل نانولوله ها به لحاظ حفظ فرم دوجداره هم محور و یا تغییرات ایجاد شده در پایداری و خواص ساختاری و الکترونی آن ها را بررسی کنیم . برای ایجاد فضای مقایسه‌ای از نانولوله‌های زیگزاگ و دسته‌صندلی نانولوله‌هایی را انتخاب کرده‌ایم که در حالت خالص شباهت‌های بیشتری با هم داشته‌اند .

و در همه آن ها با جای‌نشانی اتم Lu به جای اتم Zn در لوله داخلی و همچنین بار دیگر در لوله خارجی آن جام شده است دلیل این جای‌نشانی پایدارتر بودن ساختار نسبت به حالتی است که اتم Lu را به جای اتم O قرار دهیم [۵۲] . دلیل این جایگزینی اولاً کار آن جام شده مشابه در مقالات و ثانیاً با قرار دادن Lu یک بار به جای Zn و بار دیگر به جای O در نانو لوله دو جداره (۱۲،۱۲) @ (۴،۴) میبینیم که انرژی تشکیل برای حالتی که ناخالصی جایگزین اتم Zn میشود منفی تر در نتیجه ساختار پایدارتر است. و البته دلیل انتخاب اتم Lu برای آلایش این است که تا کنون مطالعات زیادی روی آلایش اتم های سنگین آن جام نشده ضمن اینکه ژانگ^۱ و همکارانش با آلایش نانو لوله‌های ZnO توسط اتم Lu در غالب مقاله‌ای گزارش کردند که با این آلایش فعالیت های کاتالیزوری ساختار بهبود یافته و البته خواص اپتیکی جالبی در پی دارد که برای کاربرد در صنعت قابل توجه است [۴۶]. برای افزایش دقت محاسبات در این بخش از پارامتر های بهیته شده در بخش اول استفاده شده است .

۱-۵-۴: محاسبات نانولوله های دوجداره دسته‌صندلی ZnO آلایش یافته با اتم

Lu

در این بخش سه ساختار دوجداره از دسته (n,n) @ (۴،۴) و سه ساختار از دسته (n,n) @ (۵،۵) را مورد آلایش قرار دادیم در شکل ۴-۲۱ ساختارهای بهینه شده آلایش یافته با اتم Lu در لوله داخلی و خارجی به همراه ساختار بهینه شده خالص نانولوله های دوجداره دسته‌صندلی به منظور مقایسه کنار هم در یک کادر آورده شده است نانولوله های انتخاب شده همه در حالت خالص کاملاً پایدا بوده اند و می توان نتیجه گرفت که پس از آلایش داخلی و همیطور آلایش خارجی چه تفاوتی در پایداری و حفظ شکل هم محور را دارند .

$(4,4)@(9,9)$



آرایش داخلی



آرایش خارجی



خالص

$(4,4)@(10,10)$



آرایش داخلی



آرایش خارجی



خالص

$(4,4)@(11,11)$



آرایش داخلی

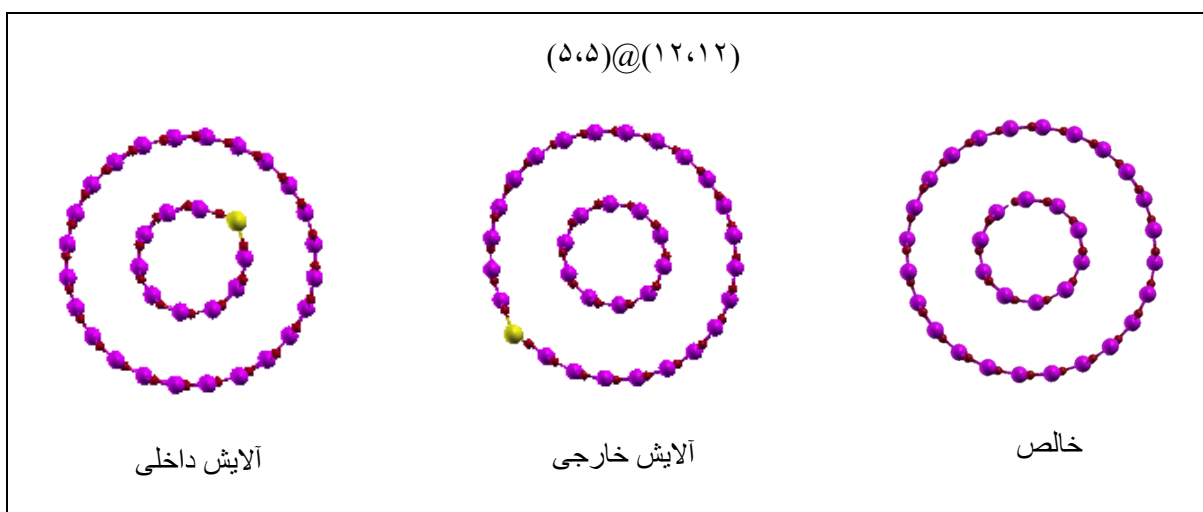
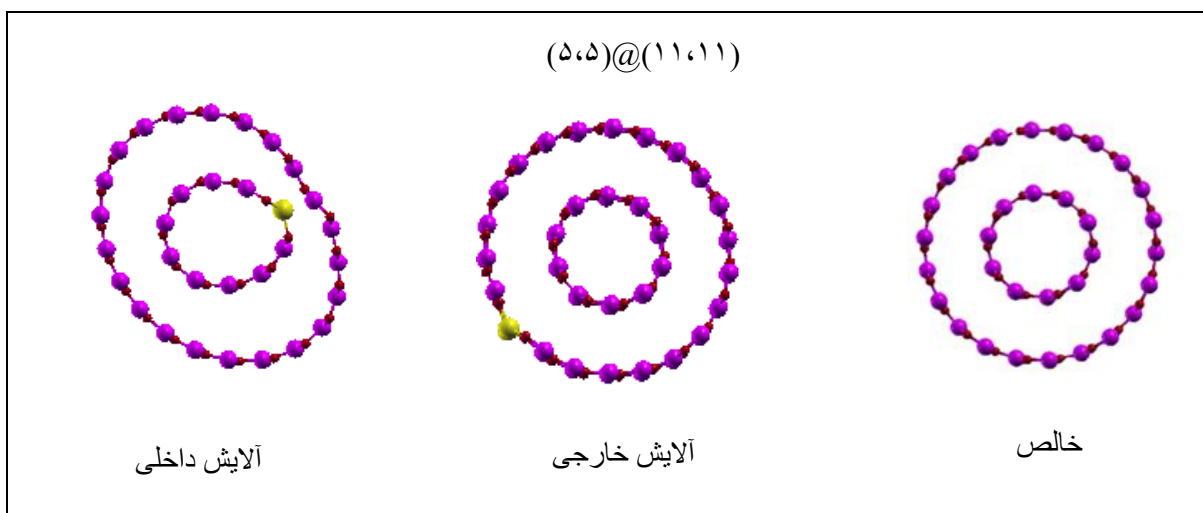
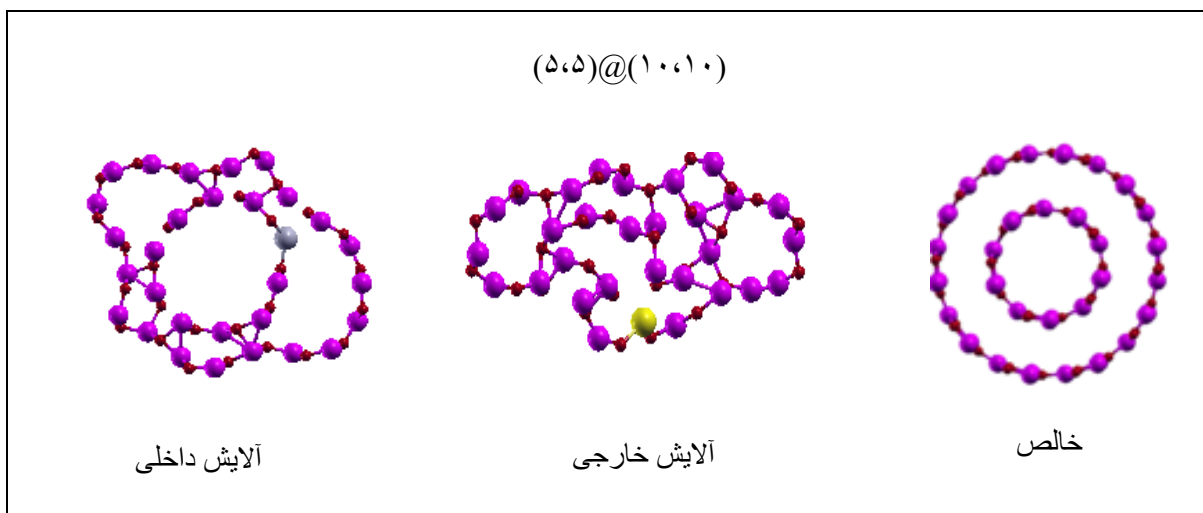


آرایش خارجی



خالص

شکل ۴-۲۱: ساختارهای دوجداره دسته‌سندلی بهینه شده آرایش یافته با اتم u در لوله داخلی و خارجی



شکل ۴-۲۲: ساختارهای دوجداره دسته‌سندلی بهینه شده آرایش یافته با اتم Lu در لوله داخلی و خارجی

مطابق شکل ۴-۱۶ و ۴-۱۷ نانولوله دوجداره (۹،۹) @ (۴،۴) در حالت خالص پایدار بوده اما در صورت آرایش داخلی و همین طور خارجی با تشکیل پیوندهای درون جداری میل به ناپایداری داشته و فرم هم محور خود را به شکل غیر قابل چشم پوشی از دست می دهد .

در نانولوله دوجداره (۱۰ و ۱۰) @ (۴،۴) نیز به هنگام آرایش در لوله داخلی از محل جایگاه اتم Lu کیشدگی به سمت لوله خارجی دارد که نشان از تعامل مثبت اتم Lu با اتم Zn می باشد و دیگر ساختار ها کاملا پایدار باقی مانده اند .

البته می توان نتیجه گرفت با افزایش قطر حتی در صورت آرایش ساختار ها به پایداری میل می کنند . رویه توضیح داده شده فوق در مورد نانولوله های دوجداره دسته (n,n) @ (۵،۵) نیز کاملا صدق می کند و در شکل ۴-۲۲ نیز واضح است .

محاسبات پارامتری آن جام شده در این قسمت ، روی یک سلول واحد از نانولوله های دوجداره آرایش یافته (۹ و ۹) @ (۴،۴) شامل ۵۲ اتم که تعداد Zn و O یکسان است . با جایگزین کردن یک اتم Lu به جای Zn منجر به ایجاد ناخالصی می شود و همین طور در مورد دیگر ساختار ها اطلاعاتی در جدول زیر آورده شده که خود نتایج جالبی را در بر دارد .

جدول ۴-۸ : پارامتر های محاسباتی نانولوله دوجداره دسته صندلی آرایش یافته ZnO با یک اتم Lu

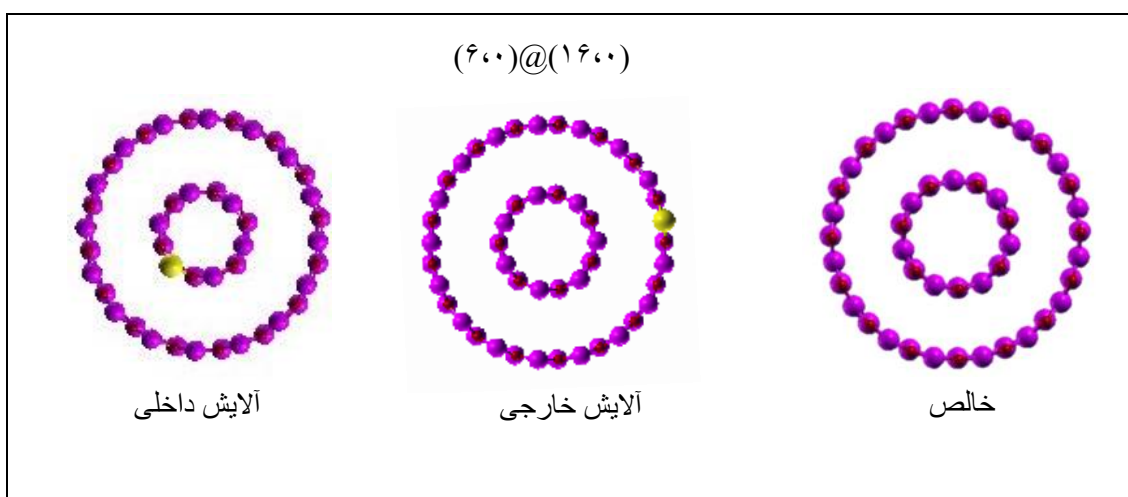
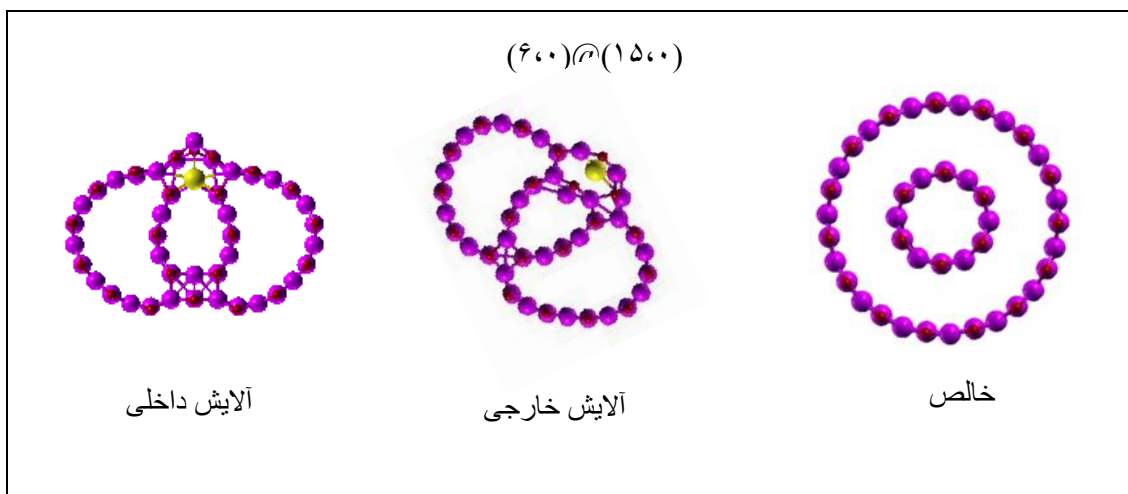
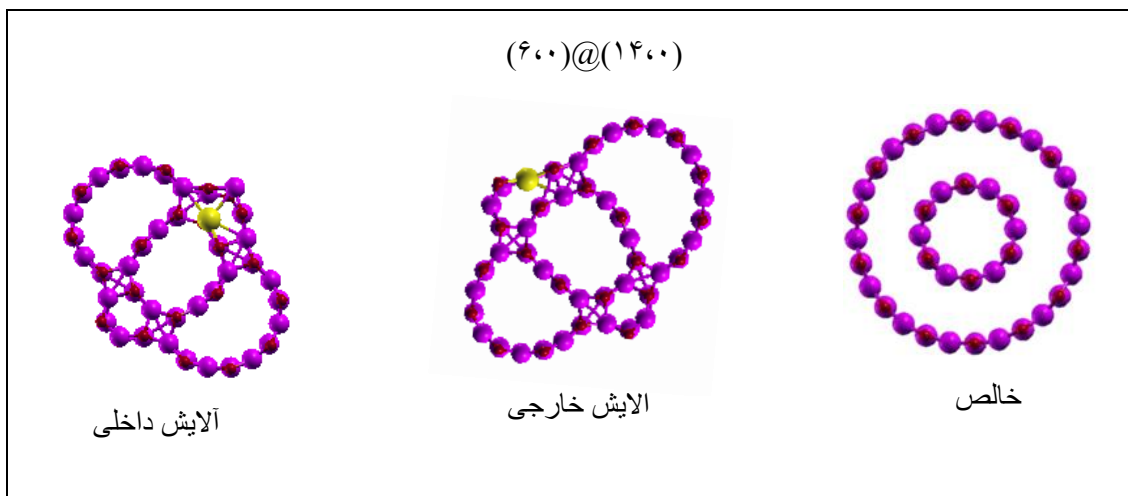
نانولوله دوجداره پایدار دسته صندلی	تعداد اتم ها	فاصله درون جداری (A ⁰)			پارامتر C (A ⁰)		
		خالص	آرایش داخلی	آرایش خارجی	خالص	آرایش داخلی	آرایش خارجی
(۴،۴)@(۱۰،۱۰)	۵۶	۵/۵۳	۵/۳۲	۵/۵۶	۳/۲۹۵۰	۳/۳۱۰۹	۳/۳۰۶۶
(۴،۴)@(۱۱،۱۱)	۶۰	۶/۳۴	۶/۱۰	۶/۳۹	۳/۲۸۸۹	۳/۳۰۶۴	۳/۳۰۳۶
(۵،۵)@(۱۱،۱۱)	۶۴	۵/۵۰	۵/۲۸	۵/۵۶	۳/۲۹۸۳	۳/۳۰۸۸	۳/۳۰۱۸
(۵،۵)@(۱۲،۱۲)	۶۸	۶/۳۷	۵/۴۲	۶/۴۱	۳/۲۹۷۱	۳/۳۰۹۱	۳/۳۰۲۵

اطلاعات جدول ۴-۸ نشان می دهد که آرایش در لوله های داخلی موجب کاهش فواصل درون جداری نسبت به حالت خالص است و هرچه قطر نانولوله بیشتر شود تاثیر آرایش داخلی در کاهش فاصله درون جداری افزایش مییابد. همان طور که مشاهده می شود حتی کاهش در نانولوله $(12,0)@ (5,5)$ به $0.95 A$ میرسد. و البته جالب است که ایجاد ناخالصی در لوله خارجی باعث افزایش فاصله درون جداری می شود. البته تفاوت فواصل درون جداری در آرایش خارجی چندان فاحش نیست. با آرایش لوله خارجی پارامتر C نیز روند افزایشی اندکی داشته است که این افزایش نسبت به آرایش لوله های داخلی کمتر است، بیشترین رشد پارامتر C مربوط به ساختار $(11,1)@ (4,4)$ و البته به هنگام آرایش داخلی می باشد.

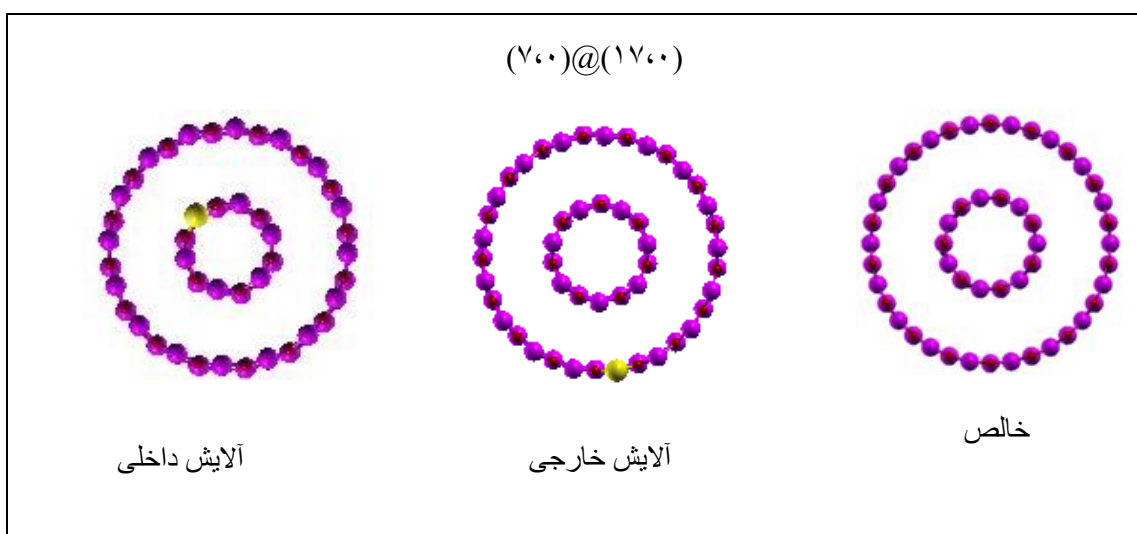
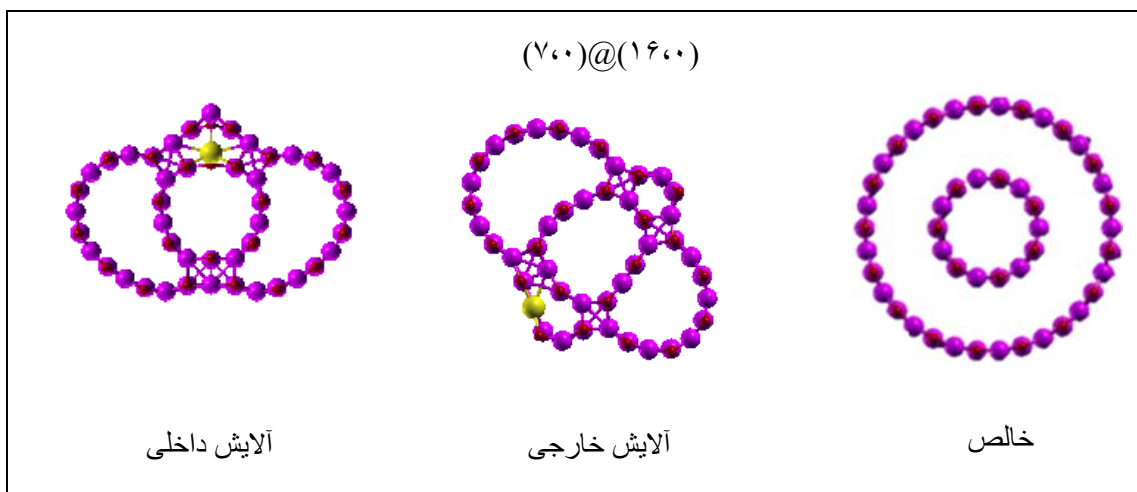
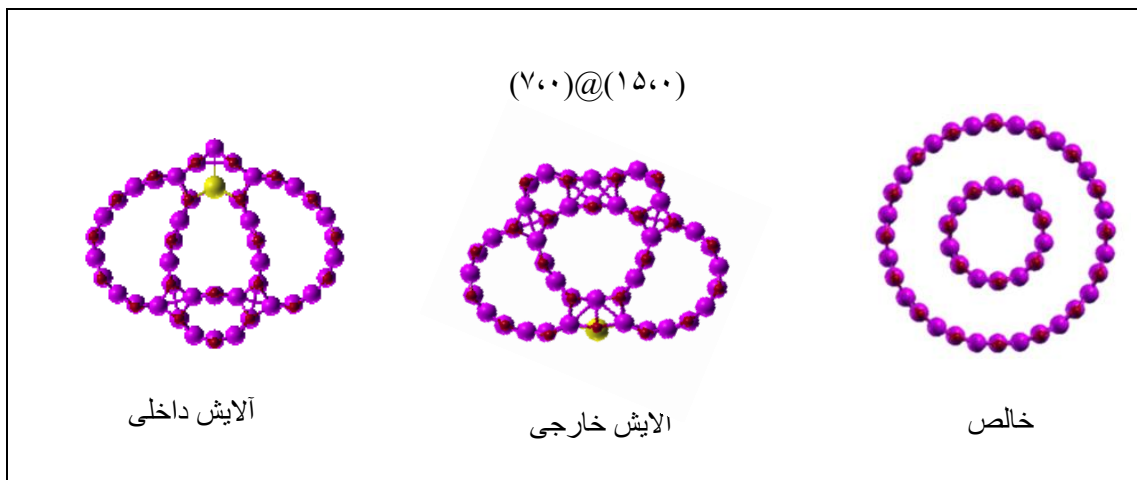
۲-۵-۴ محاسبات نانولوله های دوجداره زیگزاگ ZnO آرایش یافته با اتم Lu :

در این بخش سه ساختار دوجداره از دسته $(n,0)@ (7,0)$ و سه ساختار از دسته $(n,0)@ (6,0)$ را مورد آرایش قرار دادیم در شکل ۴-۲۳ و ۴-۲۴ ساختار های بهینه شده آرایش یافته با اتم Lu در لوله داخلی و خارجی به همراه ساختار بهینه شده خالص نانولوله های دوجداره خالص زیگزاگ به منظور مقایسه کنار هم در یک کادر آورده شده است نانولوله هایانتخاب شده همه در حالت خالص کاملاً پایدار بوده اند و می توان نتیجه گرفت که پس از آرایش داخلی و همین طور آرایش خارجی چه تفاوتی در پایداری و حفظ شکل هم محور را دارند. ساختار های در نظر گرفته شده در دسته $(n,0)@ (6,0)$ عبارت اند از

$(14,0)@ (6,0)$ و $(15,0)@ (6,0)$ و $(16,0)@ (6,0)$ می باشد و در دسته $(n,0)@ (7,0)$ نیز $(15,0)@ (7,0)$ و $(16,0)@ (7,0)$ و $(17,0)@ (7,0)$ می باشد.



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



شکل ۴-۲۴: ساختارهای دوجداره زیگزاگ بهینه شده آرایش یافته با اتم Lu در لوله خارجی و داخلی

در تمام حالت ها یک سلول واحد از نانولوله های بررسی شده در این فصل آرایش شده است. به این شکل که یک اتم Lu به جای یک اتم Zn قرار گرفته و این کار برای هر دو لوله ، یک بار داخلی و بار دیگر لوله خارجی مکرراً آن جام شده است . مطابق با شکل های ۴-۲۳ و ۴-۲۴ نیز می بینیم که نانولوله های $(14,0)@ (6,0)$ و $(15,0)@ (6,0)$ و همچنین $(15,0)@ (7,0)$ و $(16,0)@ (7,0)$ که البته همه آن ها در حالت خالص کاملاً پایدار بوده اند شکل هم حور خود را حفظ نکرده و فروپاشی فاحشی را در مورد هر دو آرایش و هر دو دسته شاهد هستیم. اما نانولوله های $(16,0)@ (6,0)$ و $(17,0)@ (7,0)$ بالاخص در آرایش خارجی در مقابل اتم میهمان Lu تمایلی به اثر پذیری ظاهری از خود نشان نداده است و فرم هم محور خود را کاملاً حفظ نموده و پایدار است. و این امر مطابق نتایج تئوری بحث شده در فصل ۲ است .

نتایج بدست آمده نشان می دهد با افزایش قطر نانولوله خارجی میل به پایداری در نانولوله ها دیده می شود .

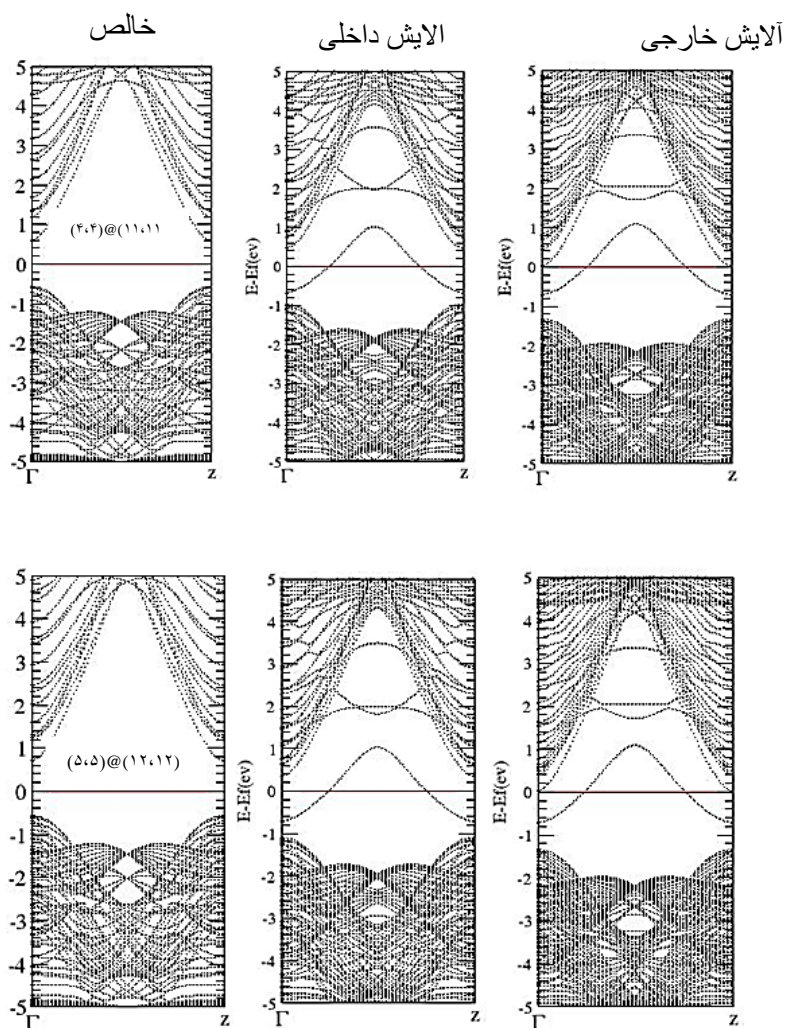
محاسبات پارامتری روی نانولوله های $(16,0)@ (6,0)$ شامل ۸۸ اتم (۴۴ اتم Zn و ۴۴ اتم O) و $(17,0)@ (7,0)$ شامل ۹۶ اتم (۴۸ اتم Zn و ۴۸ اتم O) آن جام شده و نتایج حاصله در جدول ۴-۹ آورده شده است .

جدول ۴-۹ : پارامتر های محاسباتی نانولوله های دوجداره زیگزاگ آرایش یافته

نانولوله دوجداره پایدار زیگزاگ	تعداد اتم ها	فاصله درون جداری (A ⁰)			پارامتر C (A ⁰)		
		خالص	آرایش داخلی	آرایش خارجی	خالص	آرایش داخلی	آرایش خارجی
$(16,0)@ (6,0)$	۸۸	۵/۳۲	۵/۲۸	۵/۳۸	۵/۶۸۱۶	۵/۶۹۷۲	۵/۶۹۶۱
$(17,0)@ (7,0)$	۹۶	۵/۳۷	۵/۳۰	۵/۴۵	۵/۶۹۷۲	۵/۶۹۸۰	۵/۶۹۹۱

۴-۵-۳: بررسی خواص الکترونی نانولوله های دوجداره دسته صندلی ZnO آلایش یافته با اتم Lu:

در این بخش به بررسی خواص الکترونی (ساختار نواری) می پردازیم. ساختار نواری نانولوله های دسته صندلی آلایش یافته داخلی و خارجی به همراه ساختار نواری خالص آن ها در شکل ۴-۲۵ رسم شده است که نشان می دهد در تمام نانولوله های دوجداره دسته صندلی پس از جایگزینی اتم Lu در جایگاه اتم Zn ساختار نواری نسبت به حالت خالص تغییر پیدا کرده و البته که در هر دو آلایش خارجی و داخلی تراز فرمی در موقعیت پایین تری قرار گرفته و همچنین گاف نواری نسبت به حالت



شکل ۴-۲۵: ساختار نواری نانولوله های دسته صندلی خالص و آلایش یافته $(11,11)@(4,4)$ و $(12,12)@(5,5)$

خالص کاهش چشمگیری پیدا کرده و ماده از نارسانا به فلز تغییر فاز داده است. میدانیم که تغییرات حاصله در خواص فیزیکی جالب توجه است. تغییرات گاف نواری و موقعیت تراز فرمی آن ها در جدول ۴-۱۰ نشان داده شده است .

جدول ۴-۱۰ : گاف نواری و موقعیت تراز فرمی نانولوله های دوجداره دسته صندلی آلایش یافته ZnO

نانولوله دوجداره پایدار دسته صندلی	موقعیت تراز فرمی (eV)			گاف نواری (eV)		
	خالص	آلایش داخلی	آلایش خارجی	خالص	آلایش داخلی	آلایش خارجی
(۴،۴)@(۱۰،۱۰)	-۳/۲۳۰۹	-۲/۵۲۷۹	-۲/۴۹۱۱	۱/۱۶۲۳	صفر	صفر
(۴،۴)@(۱۱،۱۱)	-۳/۲۵۴۵	-۲/۸۳۲۳	-۲/۴۷۸۳	۱/۱۶۹۰	صفر	صفر
(۵،۵)@(۱۱،۱۱)	-۳/۲۵۶۴	-۲/۳۲۹۷	-۲/۴۶۲۱	۱/۲۶۰۷	صفر	صفر
(۵،۵)@(۱۲،۱۲)	-۳/۲۳۳۰	-۲/۷۰۱۴	-۲/۴۴۱۵	۱/۲۷۸۹	صفر	صفر

البته برای بررسی پایداری نانولوله های آلایش یافته یک دسته از نانولوله ها را انتخاب و انرژی تشکیل آن را محاسبه می کنیم تا به نتیجه ای در جهت پایداری نانولوله های آلایش یافته نیز برسیم. رابطه استفاده شده برای بررسی پایداری نانولوله های آلایش یافته به صورت زیر است. [۵۷]

$$E_{\text{for}} = E(\text{doped DWNT}) - E(\text{pure DWNT}) - N_{\text{Lu}} E(\text{Lu}) + N_{\text{Zn}} E(\text{Zn}) \quad (۳-۴)$$

E انرژی کل مربوط به نانولوله دوجداره آلایش یافته می باشد و E مربوط به انرژی کل نانولوله خالص N_{Lu} تعداد اتم Lu جای نشانی شده به جای اتم Zn است. مطابق اطلاعات آورده شده در جدول ۴-۱۱ می بینیم که نانولوله های (۴،۴)@(۱۱،۱۱) در آلایش داخلی و خارجی و البته (۱۷،۰)@(۷،۰) در آلایش خارجی و داخلی پایدارترین در دسته خود بوده و این نشان می دهد اختلاف کایرالیتهی در نانو لوله های آلایش شده با اتم Lu در دسته زیگراگ و دسته صندلی نسبت حالت خالص خود افزایش

داشته است. مطابق آن جام محاسبات در حالت خالص اختلاف کایرالیته برای نانو لوله های دسته
صندلی بررسی شده ۵ بوده اما در حالت آرایش یافته این مقدار به ۷ افزایش داشته است.

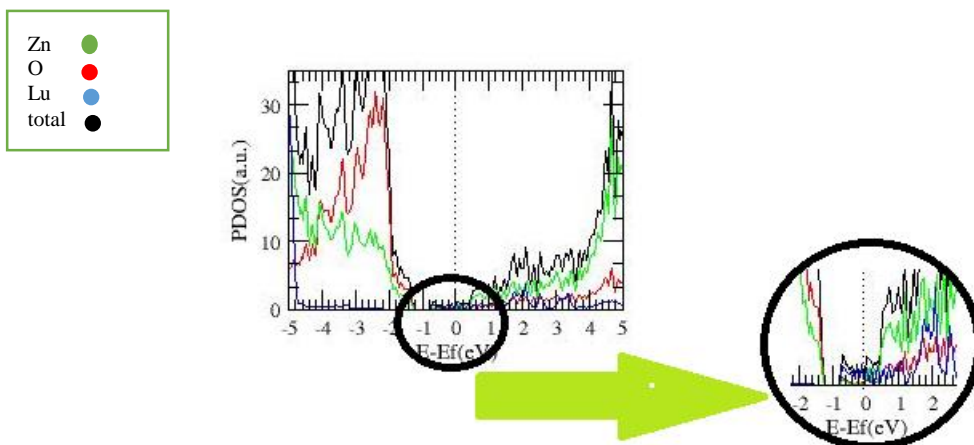
همچنین در مورد نانو لوله های دسته زیگزاگ که در حالت خالص اختلاف کایرالیته محاسبه شده ۸
بوده اما در حالت آرایش یافته این مقدار به ۱۰ افزایش پیدا کرده است.

جدول ۱۱-۴: انرژی کل و انرژی تشکیل برای نانو لوله های آرایش یافته زیگزاگ و دسته صندلی ZnO

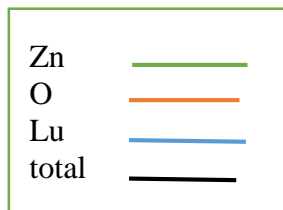
نانولوله دوجداره دسته صندلی	انرژی کل آرایش خارجی	انرژی کل آرایش داخلی	انرژی تشکیل خارجی	انرژی تشکیل داخلی
(۴,۴)@(۹,۹)			فروپاشی کرد	فروپاشی کرد
(۴,۴)@(۱۰,۱۰)	-۵۵۳۹۶/۲۵۷۰۱۵	-۵۵۳۹۷/۹۹۳۰۹۱	-۱/۸۹	فروپاشی کرد
(۴,۴)@(۱۱,۱۱)	-۵۹۱۹۵/۱۱۸۷۹۲	-۵۹۱۹۴/۳۰۴۷۹۲	-۲/۰۱۴	-۱/۲
(۴,۴)@(۱۲,۱۲)	-۶۳۱۵۴/۰۸۶۳۲۶	-۶۳۱۵۳/۷۰۰۳۲۶	-۰/۹۳۲	-۰/۵۴۶
(۴,۴)@(۱۳,۱۳)	-۶۷۰۳۳/۹۹۰۸۳۷	-۶۷۰۳۳/۶۱۱۸۳۷	-۰/۸۱۵	-۰/۴۳۶
(۴,۴)@(۱۴,۱۴)	-۷۰۹۱۶/۴۷۵۴۸۰	-۷۰۹۱۶/۶۲۰۷۶۱	-۰/۲۴	-۰/۳۸۶
(۷,۰)@(۱۵,۰)	-۸۶۴۴۹/۹۵۰۸۲۳	-۸۶۴۴۸/۱۰۹۴۹۱	فروپاشی کرد	فروپاشی کرد
(۷,۰)@(۱۶,۰)	-۹۰۳۲۹/۲۳۹۷۲۶	-۹۰۳۲۷/۳۱۳۲۸۸	فروپاشی کرد	فروپاشی کرد
(۷,۰)@(۱۷,۰)	-۹۴۱۹۶/۰۲۱۷۱۱	-۹۴۱۹۶/۲۶۴۲۵	-۳/۲۶۱	-۳/۵۳۶
(۷,۰)@(۱۸,۰)	-۹۸۰۷۶/۰۱۰۹۹۰	-۹۸۰۷۶/۱۸۱۰۷۹	-۳/۲۴۴	-۳/۴۳۱
(۷,۰)@(۱۹,۰)	-۱۰۱۹۵۶/۰۷۲۷۷۸	-۱۰۱۹۵۶/۲۴۲۸۶۷	-۳/۲۴۵	-۳/۴۲۴

۴-۵-۴ بررسی چگالی حالت های نانولوله های دوجداره دسته صندلی ZnO آرایش یافته با اتم Lu:

چگالی حالت های تفکیکی هر یک از اتم های Zn ، O و Lu در نوارهای ظرفیت و رسانش برای نانولوله های دوجداره دسته صندلی آرایش یافته $(11,11)@ (4,4)$ و $(12,12)@ (5,5)$ در شکل ۴-۲۶ رسم شده است. قسمت الف شکل ۴-۲۶ مربوط به آرایش در لوله های داخلی ساختارهای دوجداره می باشد که نشان می دهد در نوار رسانش سهم اتم های Zn بسیار بیشتر از سهم اتم های O و Lu است و با افزایش قطر نانولوله داخلی سهم اتم های Zn بیشتر نیز می شود. اما در نوارهای ظرفیت سهم اتم های Zn و همچنین O تقریباً یکسان است و در انرژی های 3 eV به بالا سهم اتم های O بیشتر و $3-$ به پایین سهم اتم های Zn بیشتر می شود. همچنین مطابق نمودار های آورده شده در شکل ۴-۲۶ اتم Lu سهم اندکی در شکل گیری چگالی حالت ها دارد. این یعنی چگالی حالت های کل ایجاد شده در نوارهای ظرفیت و رسانش، ناشی از هیبریداسیون اوربیتالی بین اتم های Zn و O بوده و اتم Lu میهمان به عنوان یک عامل ناخالص موجب تغییر شکل حالت های انرژی نزدیک تراز فرمی و کشیدگی آن ها و در نهایت تغییر ماهیت ساختار از نیم رسانا به رسانا شده است.

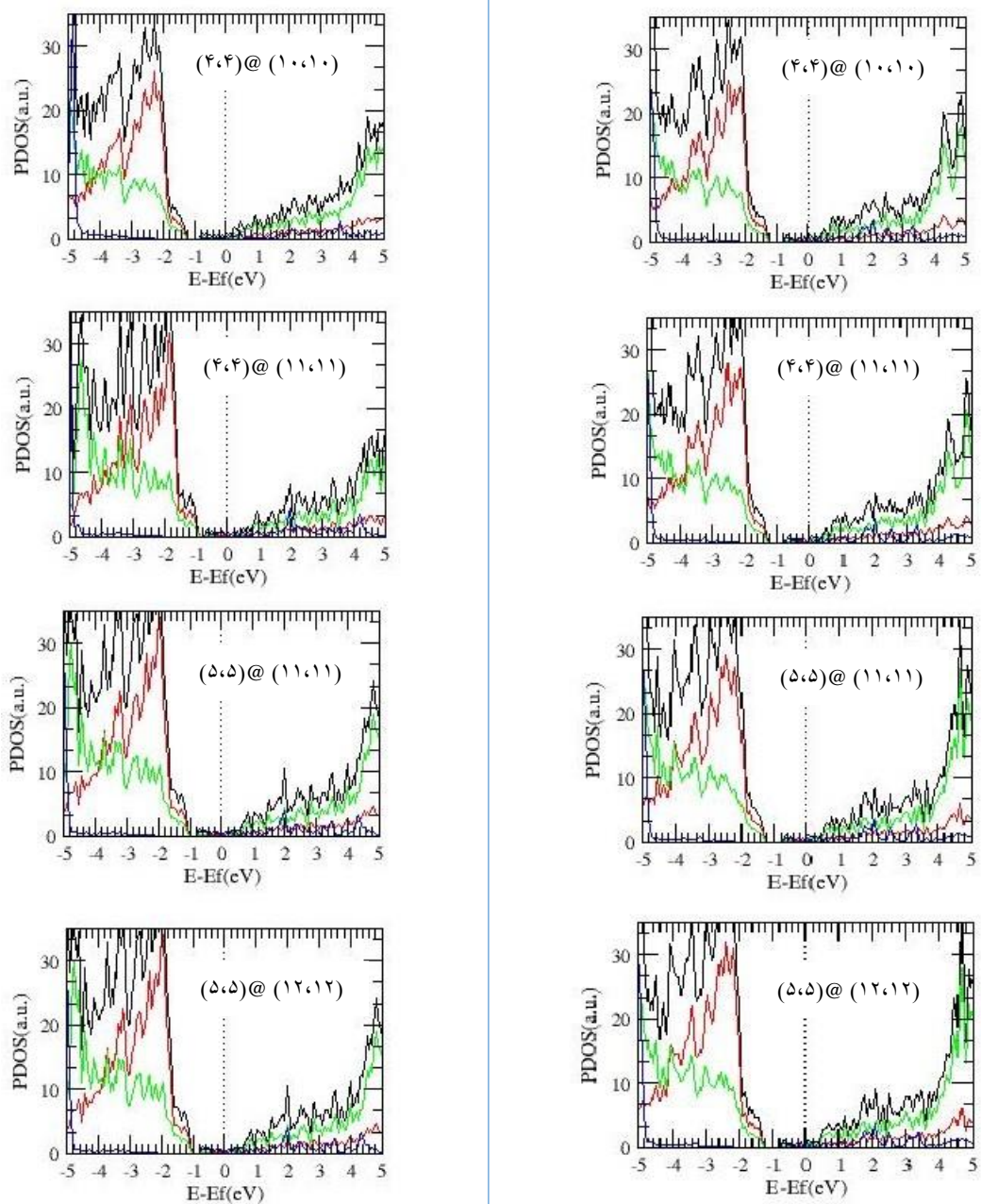


شکل ۴-۲۶: نمودار چگالی حالت های جزئی اتم های Zn ، O و Lu و چگالی حالت کلی در نانولوله دوجداره دسته صندلی $(12,12)@ (5,5)$ ZnO آرایش یافته خارجی با اتم Lu



(ب) آرایش لوله داخلی

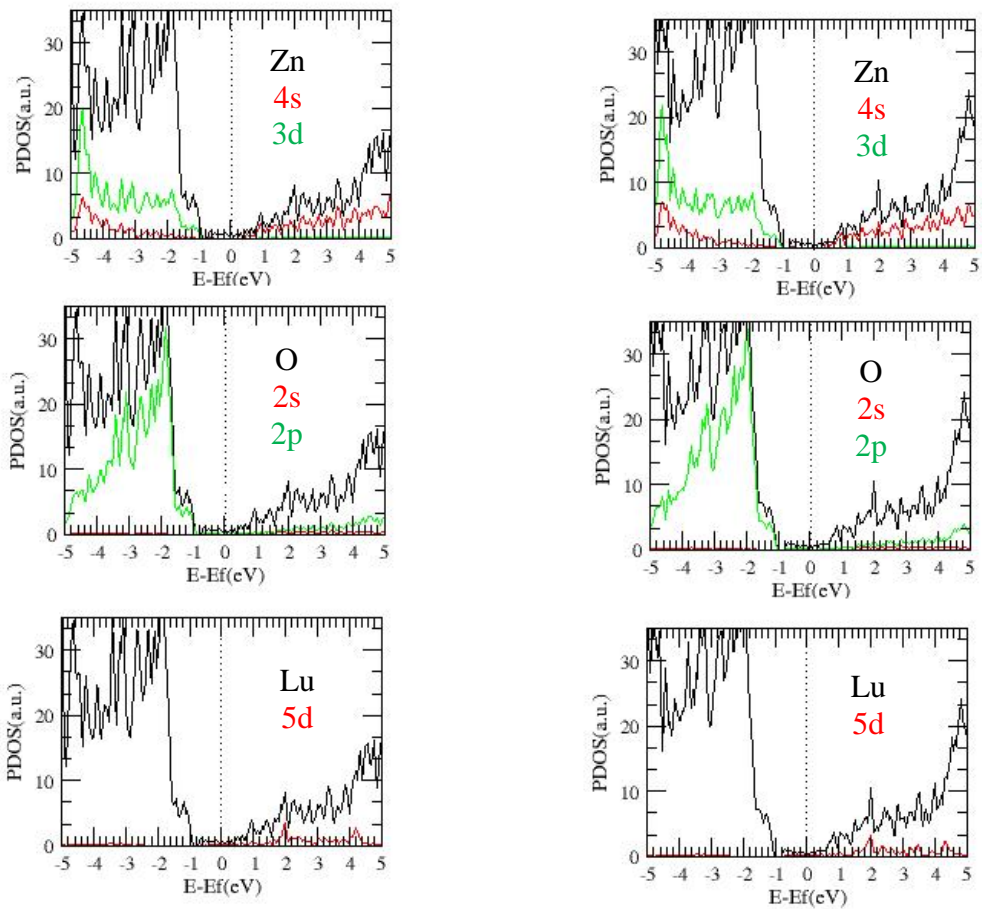
(الف) آرایش لوله خارجی



شکل ۴-۲۶: نمودار چگالی حالت های جزئی اتم های Zn, O و Lu و چگالی حالت های کلی در نانولوله های دوجداره دسته صندلی ZnO آرایش یافته (الف) لوله خارجی (ب) لوله داخلی

در شکل ۴-۲۷ و ۴-۲۸ چگالی حالت های جزئی برای اوربیتال های اتم ها رسم شده است. شکل ۴-۲۷ مربوط به آلایش لوله داخلی دو نانولوله دوجداره دسته صندلی (۱۰،۱۰)@(۴،۴) و (۱۱،۱۱)@(۵،۵) که مطابق آن اوربیتال های ۳d اتم Zn در نوار ظرفیت نقش بیشتری ایفا کرده و در نوار رسانش اوربیتال های ۴s نقش بیشتری دارند این رویه در مورد اتم Zn برای تمام نانولوله ها مطابق شکل برقرار است .

در مورد اتم O که اوربیتال های ۲s و ۲p ان در شکل ۴-۲۷ مشخص شده همچنان نشان می دهد در هر دو نوار رسانش و ظرفیت سهم اوربیتال ۲p بیشتر از ۲s و برای همه نانولوله ها صادق است و این سهم در نوار رسانش بیشتر از ظرفیت است . مطابق شکل اتم Lu نقش نقش بسیار اندکی در چگالی حالت های هر دو نوار ظرفیت و رسانش ایفا می کنند به طوری که فقط اوربیتال ۵d تا حدی قابل محاسبه در چگالی حالت ها می باشد.



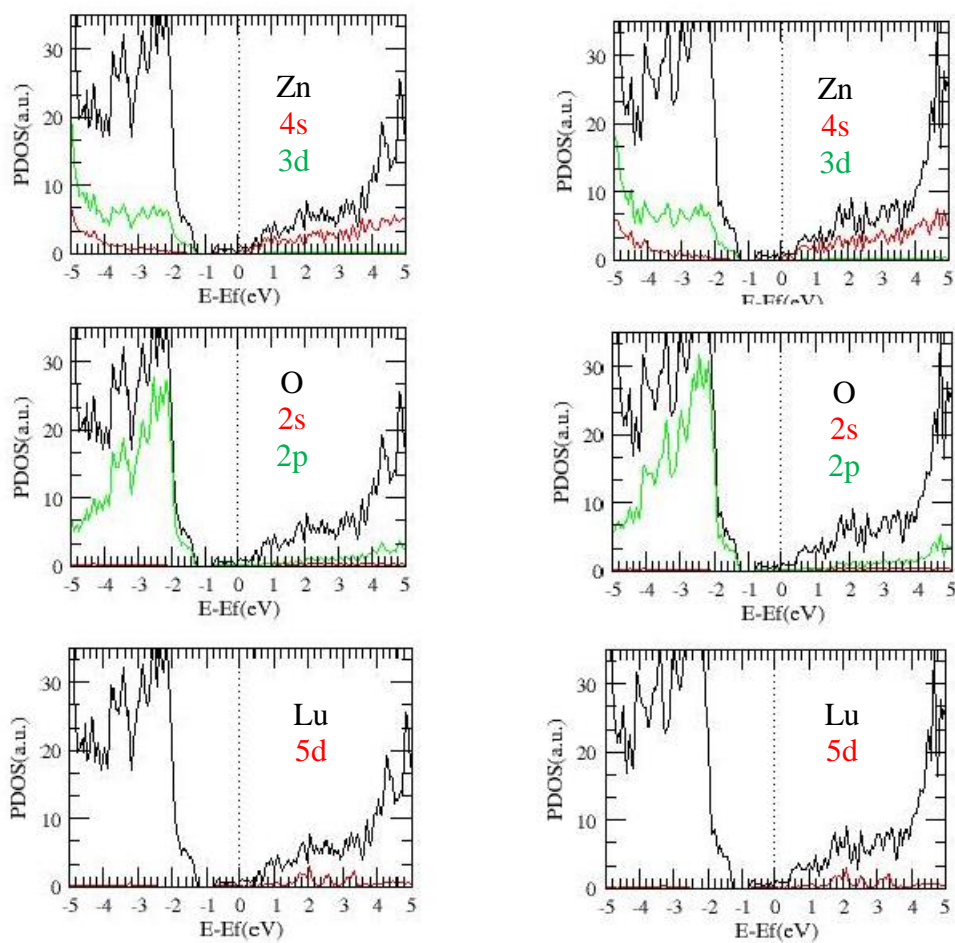
ب

الف

شکل ۴-۲۷: نمودار چگالی حالت های جزئی اتم های Zn و O و Lu در نانولوله های آلایش یافته در لوله داخلی الف) $(12,12)@ (5,5)$ و ب) $(11,11)@ (4,4)$

در شکل ۴-۲۸ که چگالی حالت های جزئی همین دو ساختار برای آلایش در لوله خارجی آن ها رسم شده است نیز تقیبا همین روند را در پیش گرفته است با این تفاوت که در نمونه های خارجی نسبت به داخلی برای اتم Zn در هر دو ساختار در نوار ظرفیت سهم اوربیتال ۳d مقداری کاهش یافته است.

نتیجه میگیریم که مطابق نمونه های خالص هیبریداسیون بین اوربیتال ۳d اتم Zn و اوربیتال ۲p اتم O در اطراف تراز فرمی موجب شکل گیری چگالی حالت های کلی می شود.



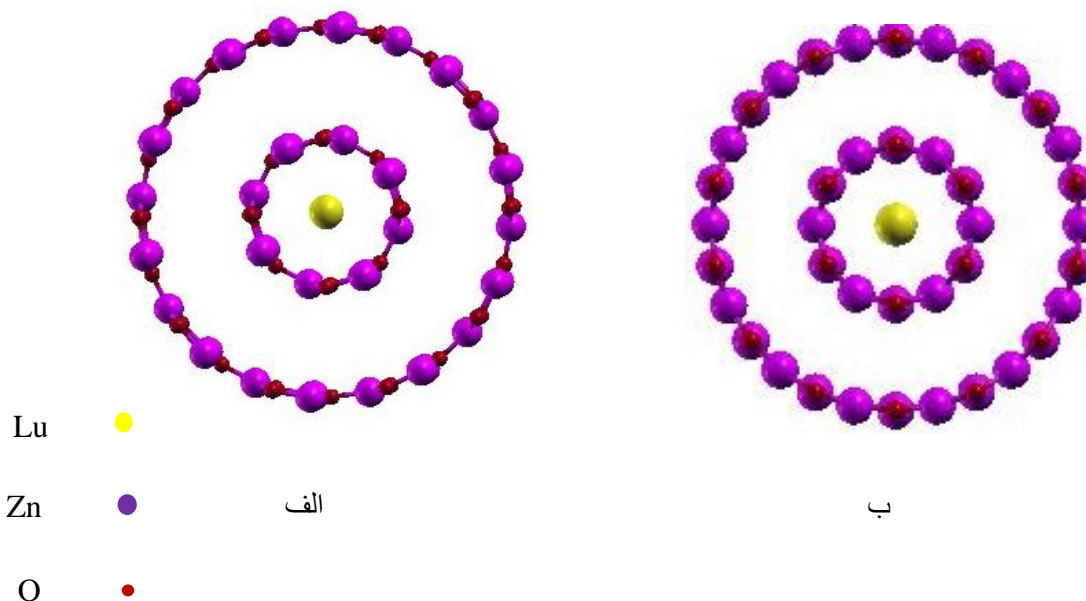
شکل ۴-۲۸: نمودار چگالی حالت های جزئی اتم های Zn و O و Lu د نانولوله های آلایش یافته در لوله خارجی

الف) (۱۲،۱۲)@(۵،۵) و ب) (۱۱،۱۱)@(۴،۴)

۴-۶ بررسی خواص ساختاری و الکترونی نانولوله های ZnO کپسوله شده با اتم Lu

در پی بررسی تغییرات در خواص ساختاری و الکترونی به هنگام کپسوله نمودن آن ها، قصد داریم نمونه هایی از نانولوله های خالص و پایدار دسته صندلی و زیگزاگ را مورد بررسی قرار دهیم.

تعدادی از نانولوله ها انتخاب شد. سپس با قرار دادن یک اتم Lu در مرکز محوری آن ها به اصطلاح کپسوله نموده و پس از واهلش ساختارها بر مبنای پارامترهای ورودی، محاسبات ساختاری و الکترونی و پس از آن جام محاسبات و رسم شکل های نانولوله شبیه سازی شده مشاهده کردیم که تمام نانولوله های پایدار پس از کپسوله شدن با اتم Lu نیز شکل لوله ای هم محور خود را حفظ نموده و فروپاشی نکرده است. به عنوان نمونه دو ساختار یکی دسته صندلی و دیگری زیگزاگ را که پس از بهینه سازی پایدار مانده اند را در شکل ۴-۲۹ آورده ایم.



شکل ۴-۲۹: نانولوله های پایدار کپسوله شده پس از واهلش الف) دسته صندلی (۱۰ و ۱۰)@ (۴،۴) و ب) زیگزاگ (۶،۰)@ (۱۵،۰)

۱-۶-۴ محاسبات نانولوله های دوجداره ZnO کپسوله شده با اتم Lu

محاسبات آن جام شده در این بخش روی یک سلول واحد از نانولوله های دوجداره کپسوله شده دسته صندلی (۹و۹)@(۴،۴) و همین طور (۱۰و۱۰)@(۵،۵) و زیگزاگ (۱۴،۰)@(۶،۰) و همین طور (۱۵،۰)@(۷،۰) که همگی پایدارترین نانولوله دوجداره در دسته خود بودند را انتخاب کردیم.

میخواهیم مقایسه ای در بهترین حالت برای دو حالت خالص و کپسوله شده ارائه دهیم، پارامترهای ثابت شبکه و فاصله درون جداری را محاسبه نموده و نتایج را در جدول به نمایش در آورده ایم که مطابق با آن در هر دو نوع دسته صندلی و زیگزاگ ثابت های شبکه نسبت به حالت خالص کاهش اندکی یافته است. فواصل درون جداری نیز نسبت به حالت خالص خود کاهش یافته اند که نشان از نزدیک شدن لوله های داخلی و خارجی پس از کپسوله شدن می دهد. این امر موجب کاهش حجم نانولوله ها که یک امر مهم در اهمیت نانولوله های دوجداره به لحاظ فضای خالی درون جداری است جهت کاربرد در صنعت است.

جدول ۴-۱۲: ثابت شبکه و فاصله درون جداری نانولوله های دوجداره ZnO کپسوله شده با اتم Lu

نانولوله های دوجداره	فواصل درون جداری (Å)		ثابت شبکه C	
	خالص	کپسوله شده	خالص	کپسوله شده
(۹و۹)@(۴،۴)	۴/۵۱۰	۴/۳۲۳	۳/۲۹۵۴	۳/۳۳۳۸
(۱۰و۱۰)@(۵،۵)	۴/۵۳۵	۴/۳۸۲	۳/۲۹۴۶	۳/۳۱۳۱
(۱۴،۰)@(۶،۰)	۴/۲۵۵	۴/۱۰۵	۵/۷۰۷۶	۵/۵۱۳۰
(۱۵،۰)@(۷،۰)	۴/۳۰۵	۴/۱۲۱	۵/۷۲۵۴	۵/۴۱۴۹

۲-۶-۴ انرژی تشکیل و خواص الکترونی نانولوله های دوجداره پایدار ZnO کپسوله شده با اتم Lu

در این بخش موقعیت تراز فرمی و گاف نواری ساختار ها مورد بررسی قرار گرفته است و نتایج حاصله در جدول ۴-۱۲ آورده شده است .

جدول ۴-۱۳ گاف نواری و موقعیت تراز فرمی نانولوله های دوجداره پایدار ZnO کپسوله شده

نانولوله های دوجداره	موقعیت تراز فرمی (eV)		گاف نواری (eV)	
	خالص	کپسوله شده	خالص	کپسوله شده
(۹۹)@(۴,۴)	-۳/۳۵۷۶	-۲/۱۶۵۰	۱/۰۱۲۶	صفر
(۱۰ و ۱۰)@(۵,۵)	-۳/۲۸۴۹	-۲/۱۸۹۰	۱/۱۱۰۳	صفر
(۱۴ و ۰)@(۶,۰)	-۳/۵۰۳۸	-۲/۹۲۶۱	۰/۷۲۸۶	صفر
(۱۵,۰)@(۷,۰)	-۳/۴۶۵۴	-۲/۷۲۱۰	۰/۷۱۷۸	صفر

مطابق جدول، تغییرات گاف نواری نانولوله های کپسوله شده نسبت به خالص نشان از یک نتیجه جالب در خواص الکترونی نانولوله های دوجداره است و آن صفر شدن گاف نواری و رسانا شدن ساختار ها می باشد در حالی که در قسمت های قبل دیدیم این نانولوله ها در حالت خالص نیم رسانا هستند . این یک نتیجه مهم در کاربرد این نانولوله هادر صنعت است و البته در مورد تراز فرمی هم مطابق نتایج جدول و با دقت در شکل ۴-۳۰ و نتایج جدول ۴-۱۲ می بینیم که تراز فرمی به سمت انرژی های بالاتر میل می کند.

به منظور بررسی پایداری نانولوله های کپسوله شده تعدادی از نانو لوله های دسته (۹۹)@(۴,۴) و همچنین تعدادی از نانولوله های دسته (۱۰,۰)@(۷,۰) را انتخاب نموده و مطابق فرمول ۴-۴ انرژی تشکیل را برای آن ها محاسبه میکنیم. [۵۸]

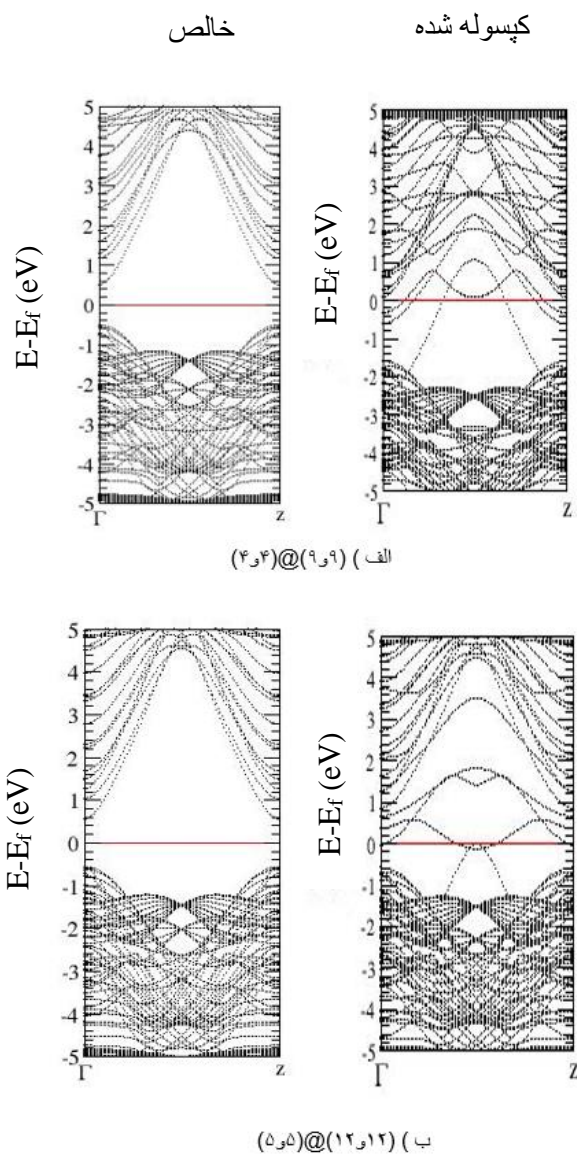
$$E_{\text{for}} = E(\text{doped DWNT}) - E(\text{pure DWNT}) - N_{\text{Lu}} E(\text{Lu}) \quad (4-4)$$

جدول ۴-۱۴: انرژی کل و انرژی تشکیل نانولوله‌های دوجداره ZnO کیسوله شده با اتم Lu

انرژی تشکیل کیسوله شده	انرژی کل کیسوله شده	نانولوله دوجداره دسته صندلی
-	-	(۴,۴)@(۹,۹)
-۵/۴۲۵	-۵۶۹۰۱/۴۲۸۰۲۸	(۴,۴)@(۱۰,۱۰)
-۵/۴۰۰	-۶۰۷۸۱/۴۶۲۴۷۴	(۴,۴)@(۱۱,۱۱)
-۲/۱۳۹	-۸۷۹۵۶/۸۸۴۴۱۹	(۷,۰)@(۱۵,۰)
-۳/۷۳۸۳	-۹۱۸۱۸/۴۹۲۰۹۶	(۷,۰)@(۱۶,۰)
-۳/۷۲۸	-۹۵۶۹۸/۴۴۸۸۷۰	(۷,۰)@(۱۷,۰)

مطابق اطلاعات آورده شده در جدول ۴-۱۴ میبینیم که نانولوله های (۴,۴)@(۱۰,۱۰) و (۷,۰)@(۱۶,۰) پایدارترین در دسته خود بوده و این نشان میدهد اختلاف کایرالیتهی در نانو لوله های کیسوله شده زیگراگ و دسته صندلی نسبت حالت خالص خود یک عدد افزایش داشته است. مطابق آن جام محاسبات در حالت خالص اختلاف کایرالیتهی برای نانو لوله های دسته صندلی بررسی شده ۵ بوده اما در حالت کیسوله شده این مقدار به ۶ افزایش داشته است. همچنین در مورد نانو لوله های دسته زیگزاگ که در حالت خالص اختلاف کایرالیتهی محاسبه شده ۸ بود اما در حالت کیسوله شده این مقدار به ۹ افزایش پیدا کرده است. و البته از مقایسه اختلاف کایرالیتهی و البته انرژی تشکیل در حالت الایش یافته با حالت کیسوله شده میتوان نتیجه گرفت که در مورد نانو لوله های ZnO به هنگام افزودن ناخالص حالت کیسوله پایدارتر از حالت آرایش است.

در شکل ۴-۳۰ نمونه ای از تغییرات ساختار نواری نانولوله های دو جداره ZnO در حالت خالص و کپسوله شده آورده شده است. مشاهده میکنیم در ساختار نواری نانولوله های کپسوله شده خطوطی از نوار رسانش و ظرفیت تراز فرمی را قطع کرده و نتیجه میگیریم که با کپسوله کردن نانولوله های دوجداره ZnO گذار فازی از حالت نیم رسانا به رسانا خواهیم داشت و این نتیجه قابل توجهی برای کاربرد بیشتر این ماده در مصارف صنعتی می باشد.



شکل ۴-۳۰: تغییرات ساختار نواری نانولوله های دوجداره ZnO از خالص به کپسوله شده با اتم Lu

نتیجه گیری

در این پژوهش پایداری و خواص الکترونی نانولوله‌های دوجداره ZnO خالص و آلایش یافته مورد بررسی قرار گرفت. ابتدا به منظور افزایش دقت و صحت در نتایج و کاهش زمان محاسبات پارامترهایی نظیر انرژی قطع و تعداد نقاط K در فضای وارون بهینه شد. سپس نانولوله‌های خالص دسته‌بندی (n,n) @ $(4,4)$ با $(n=9-14)$ و همچنین دسته (n,n) @ $(5,5)$ با $(n=10-15)$ و نانولوله هایزیگزاگ $(n,0)$ @ $(6,0)$ با $(n=14-19)$ و همین‌طور دسته $(n,0)$ @ $(7,0)$ با $(n=15-20)$ بر اساس پارامترهای ورودی بهینه شده مورد واهلش قرار گرفت.

در ادامه جهت بررسی پایداری نانولوله‌ها، انرژی پیوندی و انرژی تشکیل محاسبه شد و فواصل درون‌جداره پایدارترین نانولوله‌ها بدین شرح گزارش شد: در نمونه‌های دسته‌بندی به ازای فواصل درون‌جداره $4/6$ آنگستروم و در نمونه‌های زیگزاگ به ازای فواصل درون‌جداره بیشتر از $4/3$ آنگستروم به بالاتر ساختارها با حفظ فرم لوله‌ای هم‌محور خود پایدار باقی مانده و نانولوله‌های با فواصل درون‌جداره کمتر از مقادیر اعلام شده میل به ناپایداری و فروپاشی دارند.

پایداری نانولوله‌ها با استفاده از انرژی‌های تشکیل و پیوندی به این صورت است که در هر دسته خاص نانولوله دوجداره‌ای که کمترین انرژی تشکیل را دارد به عنوان پایدارترین نانولوله در نظر گرفته می‌شود البته مطابق نتایج بدست آمده انرژی‌های پیوندی نانولوله‌های دوجداره تفاوت چندانی ندارند و انرژی‌های تشکیل نیز با افزایش قطر نانولوله روند افزایشی را نشان می‌دهند.

با توجه به محاسبات انجام شده نانولوله $(14,0)$ @ $(6,0)$ و همچنین $(15,0)$ @ $(7,0)$ در نمونه‌های زیگزاگ و $(9,9)$ @ $(4,4)$ و همچنین $(10,10)$ @ $(5,5)$ در دسته‌بندی به عنوان پایدارترین نانولوله گزارش شد.

محاسبات الکترونی و نیز ساختار نواری حالت های بدست آمده نشان می دهد که نانولوله های خالص تک جداره زیگزاگ و دسته صندلی نیم رسانا با گاف نواری مستقیم می باشد و همچنین نانولوله های دوجداره زیگزاگ و دسته صندلی نیز نیم رسانا و با گاف نواری مستقیم گزارش شد به طوری که هر چه قطر نانولوله خارجی افزایش مییابد، گاف نواری نیز افزایش می یابد .

در بررسی های بیشتر به این نتیجه رسیدیم که در تمام ساختار های بررسی شده گاف نواری نانولوله های دوجداره از گاف نواری تک تک نانولوله های تشکیل دهنده آن کمتر می باشد، این نتیجه برای هر دو دسته زیگزاگ و دسته صندلی یکسان و کاملاً مشهود است .

در ادامه خواص ساختاری و الکترونی نانولوله های دوجداره آرایش یافته با اتم Lu در نانولوله های دوجداره دسته صندلی دوجداره از دسته $(n,n) @ (4,4)$ و از دسته $(n,n) @ (5,5)$ مورد بررسی قرار گرفت.

در تمام موارد یک اتم Lu یک بار در لوله خارجی و بار دیگر در لوله داخلی به جای یک اتم Zn جای نشانی شد و نتایج نشان داد فواصل درون جداری نانولوله ها نسبت به حالت خالص آن ها به هنگام آرایش در لوله خارجی افزایش و به هنگام آرایش در لوله داخلی کاهش می یابد.

همچنین در نانولوله های دوجداره زیگزاگ دوجداره از دسته $(n,0) @ (7,0)$ و از دسته $(n,0) @ (6,0)$ را مورد بررسی قرار دادیم. پس از تعیین نانولوله ای که در این دسته پس از آرایش فرم لوله ای هم محور خود را حفظ نمود و به اصطلاح پایدار بوده در مورد خواص الکترونی نتیجه بدست آمده در نانولوله های دسته صندلی تکرار شده و فواصل درون جداری نانولوله ها نسبت به حالت خالص آن ها به هنگام آرایش در لوله خارجی افزایش و به هنگام آرایش در لوله داخلی کاهش می یابد.

پس از آن جام محاسبات مربوط به انرژی تشکیل ساختارها از روی انرژی کل آن ها به این نتیجه رسیدیم که نانولوله های $(11,11) @ (4,4)$ در دسته دسته صندلی و البته $(17,0) @ (7,0)$ در دسته زیگزاگ پایدارترین در دسته خود بوده و این نشان می دهد اختلاف کیرالیتی در نانو لوله های آرایش شده با اتم Lu در دسته زیگزاگ و دسته صندلی نسبت حالت خالص خود افزایش داشته است؛ و اختلاف

کیرالیتی برای نانولوله‌های دسته‌صندلی عدد ۷، و برای نانولوله‌های زیگزاگ عدد ۱۰ گزارش شد، که برای هر دو دسته ۲ واحد افزایش داشته است.

محاسبات الکترونی ساختارهای آرایش یافته دسته‌صندلی نشان می‌دهد که نانولوله‌های دوجداره دسته‌صندلی که در حالت خالص نیم‌رسانا بوده‌اند، بعد از آرایش در لوله داخلی و هم‌خارجی، رسانا شده و گاف نواری آن‌ها صفر می‌باشد. تمام آرایش‌های صورت گرفته داخلی و خارجی منجر به انتقال تراز فرمی به سمت انرژی‌های پایین‌تر شده است.

در ادامه به بررسی خواص ساختاری و الکترونی نانولوله‌های ZnO کپسوله شده با اتم Lu پرداختیم. به این منظور نانولوله‌های دوجداره خالص و پایدار دسته‌صندلی و زیگزاگ مورد بررسی در اوایل فصل را با قرار دادن یک اتم Lu در مرکز محوری آن کپسوله کرده و پس از واهلش ساختارها نتیجه شد که تمام نانولوله‌های خالص پایدار پس از کپسوله شدن با اتم Lu شکل لوله‌ای هم‌محور خود را حفظ نموده و هیچ برهمکنش پیوندی بین اتم‌ها که نشان دهنده ناپایداری باشد مشاهده نشد. بعد از محاسبات آن جام شده پیرامون انرژی تشکیل ساختارها، به این نتیجه رسیدیم که نانولوله (۱۰،۱۰)@(۴،۴) و (۱۶،۰)@(۷،۰) پایدارترین در دسته خود بوده و این نشان می‌دهد اختلاف کیرالیتی در نانو لوله‌های کپسوله شده زیگزاگ و دسته‌صندلی نسبت حالت خالص خود یک عدد افزایش داشته است.

در نوع دسته‌صندلی ثابت‌های شبکه نسبت به حالت خالص کمی افزایش یافته اما در نمونه‌های زیگزاگ ثابت شبکه نسبت به حالت خالص کاهش یافته است فواصل درون‌جداری نسبت به حالت خالص خود کاهش یافته و این خود حاکی از نزدیک‌تر شدن نانولوله‌های داخلی و خارجی پس از کپسوله شدن است.

با دقت در ساختار نواری نانولوله‌ها واضح است که ساختارها از وضعیت نیم‌رسانا در حالت خالص به رسانا گذار فاز می‌دهند. این نتیجه مهمی برای کاربرد در صنعت الکترونیک می‌باشد.

پیشنهادات برای آینده :

- (۱) بررسی خواص اپتیکی و تراپردی نانولوله های دوجداره ZnO خالص و آرایش یافته
- (۲) مطالعه خواص مغناطیسی نانولوله های خالص و کپسوله شده سایر اکسید های فلزی
- (۳) بررسی خواص الکترونی و مغناطیسی نانولوله های دوجداره ZnO با لوله خارجی ثابت و لوله داخلی با قطر متغییر
- (۴) بررسی تغییرات خواص فیزیکی نانولوله های دوجداره ZnO کپسوله شده با عناصر واسطه نسبت به نمونه های خالص آن .
- (۵) مطالعه خواص مکانیکی و استحکام نانولوله های دوجداره ZnO

- [1] C.W. Bunn, (1935) ,"The lattice-dimensions of zinc oxid" ,Proc. Phys. Soc. London 47 ,835
- [2] A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Smiya, K. Ohtani, S. F. Chichibu , S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, K. Koinuma, M. Kawasaki, (2005)."Basic properties and applications of ZnO" Nat. Mater. 4, 42.
- [3] O. Dulub, L. A. Boatner, U. Diebold, Surf. (2002) ,"STM study of the geometric and electronic structure of ZnO (0001)- Zn (0001 $\bar{1}$)-O(101 $\bar{0}$) and (1120) surfaces" ,Sci. 519, 201.
- [4] Zhong Lin Wang.(2004)." Zinc oxide nanostructures: growth, properties and Applications" Condensed matter. 8 ,82267(366p)
- [5] Anderson Janotti and Chris G Van de Walle.(2009)." Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor" .Rep. Prog. Phys. 72 (2009) 126501 (29pp).
- [6] Zhen Zhou, Yafei Li, Lu Liu, Yongsheng Chen, S. B. Zhang, and Zhongfang Chen.(2008)." Size- and Surface-dependent Stability, Electronic Properties, and Potential as Chemical Sensors Computational Studies on One-dimensional ZnO Nanostructures"J. Phys. Chem. 112, 13926–13931.
- [7] R.H. Baughman, A.A.Zakhidov,W.A.deHeer, (2009),"First-principles study of the electronic and optical properties of ZnO nanowires" .Chinese Physics B. 6,12329-12335
- [8] S.B. Kim, S.Kim, S.S.Kwon,W.W.Lee, J.-S.Kim,W.I.Park,(2013)"Large-scale synthesis of vertically aligned ZnO hexagonal nanotube-rodhy brid using atwo-step growth method",J.Am.Ceram.Soc.96(2013)3500–3503
- [9] H. Lu, F.Zheng, M.Guo, M.Zhang,(2014),"One-stepelectrodeposition of single-crystal ZnO nanotube earray sand their optical properties " ,J.Alloy.Compd.588(2014) 217–221
- [10] A.B.F.Martinson, J.W.Elam, J.T.Hupp, M.J. Pellin,(2007),"ZnO nanotube baseddye- sensitized solarcells",NanoLett.7(2007)2183–2187
- [11] S. K. Kim, S. Y. Seong, C. R. Cho, (2003),"structure reconstruction of hegzagonal to cubic Zno films of Pt/Si₂O/Ti/Si substate by annealing" Appl. Phys. Lett. 82 , 562

- [12] Z.Gao,Z.Cui,S.Zhu,Y.Liang,Z.Li,X.Yang,(2015)"Design and synthesis of MWNTs- TiO₂ nanotube hybrid electrode and its supercapacitance performance ",*J. Power Sources* 283(2015)397–407.
- [13] Anisa Mnyusiwalla, Abdallah S Daar and Peter A Singer,(2003)," 'Mind the gap': science and ethics in nanotechnology",*Nanotechnology* 14 (2003) R9–R13
- [14] Yu Huang, Xiangfeng Duan,Qingqiao Wei, Charles M. Lieber,(2009)." Directed Assembly of One-Dimensional Nanostructures into Functional Networks"*Science* 291, 630
- [15] A.Hosseinian , H.R.Rahimipour, H.Haddadi, A.A.Ashkarran, A.R.Mahjoub, "Thermal synthesis and separation of ZnS nanoparticles from a nano-structure bithiazole zinc(II) coordination compound",*J.Mol.Struct.*1074673–678.
- [16] Y.Duan,J.Zhang,K.Xu(2014),"Structural and electronic properties of chiral single-wall copper nanotubes",*Sci.China- Phys.Mech.Astron* .57(2014)644–65
- [17] E. ChigoAnota,G.H.Cocolezzi.(2014),"Influence of point defects on the structural and electronic properties of SiC nanotubes",*Cent.Eur.J.Chem* .12(2014)53–59.
- [18] J.-J. Xu,D.Xu,Z.-L.Wang,H.-G.Wang,L.-L.Zhang,X. B.Zhang,(2013)"Synthesis of Perovskite-Based Porous La_{0.75} Sr_{0.25} MnO₃ Nanotubes as a Highly Efficient Electrocatalyst for Rechargeable Lithium Oxygen Batteries",*Angew.Chemie-Int. Ed.* 52(2013)3887–3890.
- [19] B. K. Meyer, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Straßburg, M. Dworzak, U. Haboeck, A. V. Rodina, (2004)," Bound exciton and donor–acceptor pair recombinations in ZnO " *Phys. Stat. Sol. (b)* 241, 231
- [20] E. H. Kisi, M. M. Elcombe, (1989) , "Unit cell parameters for the wurtzite structures of ZnS and ZnO using powder neutron diffraction" *Acta Cryst.* C45, 1867
- [21] W.G.Wildoer, L.C.Venema, A.G.Rinzler , R.E.Smalley, C.Dekker, (1998),"Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes",*Nature*39159–62.
- [22] A. B. M. A. Ashrafi, A. Ueta, A. Avramescu, H. Kumano, I. Suemune, Y. W. Ok, T. Y. Seong, (2000) , "Growth and characterization of hypothetical zinc-blende ZnO films on GaAs,001... substrates with ZnS buffer layers", *Appl. Phys. Lett.* 76- 550.
- [23] J. E. Jaffe, A. C. Hess,(1993)." Hartree-Fock study of phase changes in ZnO at high pressure" *Phys. Rev. B* 48 (1993) 7903

- [24] S. Bloom, I. Ortenburger, (1973) ,"Pseudopotential band structure of ZnO". Phys. Stat. Sol. (b) 58. 561
- [25] U. Rossler, (1969),"Energy bands of hexagonal III-V semiconductors", Phys. Rev. 184 733
- [26] J. R. Chelikowsky, (1977) ,"An oxygen pseudopotential: Application to the electronic structure of ZnO", Solid State Commun. 22. 351
- [27] J. E. Jaffe, J. A. Snyder, Z. Lin, A. C. Hess, (2000) ,"LDA and GGA calculation for high-pressure phase transitions in ZnO and MgO", Phys. Rev. B 62. 1660
- [28] L. Gerward, J. S. Olsen, J.(1995). "The High-pressure phase of zincite" Synchrotron Radiat. 2 (1995) 233
- [29] S. Adachi, (2005)"Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors", John Wiley and Sons, Ltd, West Sussex, England, pp55
- [30] D. I. Florescu, L. G. Mourokh, F. H. Pollak, D. C. Look, G. Cantwell. (2002). " High Spatial Resolution Thermal Conductivity of Bulk ZnO (0001)" AIP. Phys. 91 (pp2) 890.
- [31] W. N. Lawless, T. K. Gupta,(1986). "Thermal properties of pure and varistor ZnO at low temperature" J. Appl. Phys. 60, 607
- [32] S. J. Pearton, D. P. Norton, K. Ip, Y. W. Heo, T. Steiner,(2005). "Recent progress in processing and properties of ZnO" Prog. Mater. Sci. 50 , 293-340
- [33] Hu Xu, R Q Zhang , Xiaohong Zhang, A L Rosa and Th Frauenheim, (2007)," Structural and electronic properties of ZnO nanotubes from density functional calculations", Nanotechnology, 18 , 485713 (6pp)
- [34] D. C. Look, B. Clafin, Y. I. Alivov, S. J. Park,(2004). " The future of ZnO light emitters " Phys. Stat. Sol. (a) 201 .2203
- [35]] S. Adachi, (2005)"Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors", John Wiley and Sons, Ltd, West Sussex, England, pp105
- [36] Wei Yu, Huaqing Xie, Lifei Chen, Yang Li,(2009),"Investigation of thermal conductivity and viscosity of ethylene glycol based ZnO nano fluid". Ta. 491.92-96
- [37] U. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doñuan, V. Avrutin, S. J. Cho, H. Morkoç, J. (2005) ," A comprehensive review of ZnO materials and devices", Appl. Phys. 98. 041301
- [38] J. E. Bradby, S. O. Kucheyev, J. S. Williams, C. Jagadish, M. V. Swain, P. Munroe,

- M. R. Philips, (2002) ," Contact-induced defect propagation in ZnO", Appl. Phys. Lett. 804537.
- [39] S. O. Kucheyev, J. E. Bradby, J. S. Williams, C. Jagadish, M. V. Swain (2002),"Mechanical deformation of single crystal ZnO" Appl. Phys. Lett. 80. 956
- [40] Guo G Y and Lin J C(2005),"systemic ab initio study of the optical of BN nano tubes" Phys. Rev. B 71 ,165402
- [41] G.S. Wu, T.Xie , X.Y.Yuan ,Y.Li,L.Yang,Y.H.Xiao, L.D.Zhang ,"Controlled synthesis of ZnO nanowires or nanotubes via sol-gel template process",Solid State Commun.134(2005)485–489.
- [42]J.F.Yan,Y.M.Lu,H.W.Liang,Y.C.Liu,B.H.Li,X.W.Fan,J.M.Zhou,"Growth and properties of ZnO nanotubes grown on Si(111) substrate by plasma-assisted molecular beam epitaxy",J.Cryst.Growth280(2005)206–211.
- [43] Minami T, Yamamoto T and Miyata T ,(2000)," Highly transparent and conductive rare earth-doped ZnO thin films prepared by magnetron sputtering ",Thin Solid Films, 366 63-8
- [44] Zhang Y G, Zhang G B and Wang Y X (2011)," First-principles study of the electronic structure and optical properties of Ce-doped ZnO", Journal of Applied Physics, 109, 063510
- [45] Luo W, Fu C, Li R, et al. (2011)," Er³⁺-doped anatase TiO₂ nanocrystals: Crystal-field levels, excited-state dynamics, upconversion, and defect luminescence", *Small* ,7 3046-56
- [46] Y Wu and S K Zheng,(2015)," The electronic structure and optical properties of Lu-doped ZnO nanotubes" ,PCM, 87 . 012050
- [47] Li.j Y,Zang Q, Peng HY. Etal .(2009) "Diameter-controlled.Vapor-solid epitaxial growth and properties of aligned ZnO nano wire ". phys chem c . 113: 3950-3954
- [48] Tayebbeh movlaroooy, (2014)"Study electronic properties and quantum limit of nano tube and nano wier ZnO", research project report . 24040 . 43
- [49] O.M. Ozkendir a,b,n, S.Yildirimcan b,c, A.Yuzer b, K.Ocakoglu. (2016)." Crystal and electronic structure study of Mn doped wurtzite ZnO nanoparticles ".Progress in Natural Science:Materials International 26(2016)347–353
- [50] K.Adhikari , A.K . Ray ,(2011),"on the existence and stability of double walled armchair SiC nanotube ", sol.state.comm ,151,pp 430-435

- [51]] K.Adhikari , A.K . Ray ,(2011),"cluster modeling of three types of double walled armchair SiC nanotube " , phys.j.b ,64,pp 353-363
- [52] Chumpol Supatutkul, Sittichain Pramchu, Atchara Punya Jareonjittichai . (2017). " First principle study of the conductive type stability in Sn, Li and Li-Ni doped ZnO nanosheet" Elsevier Ltd .0272-8842
- [53] Sanjeev Gautam, S. Kumar, P. Thakur, K. H. Chae, Ravi Kumar, B.H. Koo and C.(2009)," Electronic structure studies of Fe doped ZnO nanorods by x-ray absorption fine structure", Journal of Physics D: Applied Physics, 42,17
- [54] Jin-Seok Park , Jong-Pil Kim , Young-Rok Noh , Kyoung-Chul Jo , Sang-Yeol Lee ,
Hae-Young Choi , Jong-Uk Kim(2010)," X-ray images obtained from cold cathodes using carbon nanotubes coated with gallium-doped zinc oxide thin films", Thin Solid Films 519 1743–1748
- [55] O.M. Ozkendir , S.Yildirimcan , A.Yuzer , K.Ocakoglu.(2016)," Crystal and electronic structure study of Mn doped wurtzite ZnO nanoparticles " , Materials International 26 347–353
- [56] Chumpol Supatutkul, Sittichain Pramchu, Atchara Punya Jareonjittichai, Yongyut Laosiritaworn,(2017)," First principle study of the conductive type stability in Sn, Li and Li-Ni doped ZnO nanosheet",Ceramics international , 47, PP 525-528
- [57] Chris G. Van de Walle, (2000)." Hydrogen as a Cause of Doping in Zinc Oxide" Physical review letters . 85, 5
- [58] J. B. Yi,¹ C. C. Lim,² G. Z. Xing, H. M. Fan,¹ L. H. Van. S. L. Huang, K. S. Yang, X. (2010)," Ferromagnetism in Dilute Magnetic Semiconductors through Defect Engineering: Li-Doped ZnO",PRL 104, 137201

Abstract:

Nanotechnology is one of the most important issues in contemporary scientific societies, which is rapidly expanding in all fields of science and technology. Today, nanotechnology research is working hard to optimize metal oxides in nanoscale because of its special properties in relation to mass state.

Zinc oxide nanoparticles have a much higher quality and performance than conventional zinc oxide due to their very fine particles and, consequently, a high level of performance. Among nanoscale materials, nanotubes, and especially ZnO nanotubes, have been widely used in all aspects of human life because of their interesting electrical, optical, mechanical and thermal properties. These structures are very important because of their high electrical and thermal conductivity, high mechanical strength, high transparency, high visibility, and are the ideal choice for all types of laser and laser diode and displays.

In this project, using the density functional theory (DFT) with the generalized gradient approximation of GGA, and using the SIESTA computational code, the stability and electron properties of pure double-walled nanotubes (4.4) @ (n, n) (n=14-7), And (5.5) @ (n, n) (n=16-8) and zigzag (6.0) @ (n,0) And (7.0) @ (n,0) also doped with Lu atom.

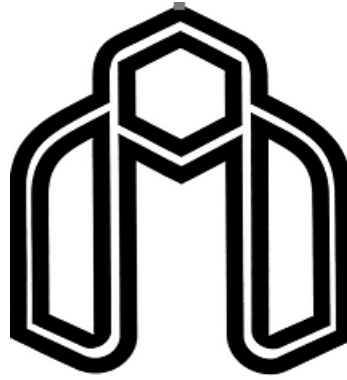
The results of the study of pure nanotubes show that the most favorable interstitial distance is 4.6Å for nanotubes, the chirality difference for this category is 5.

The most favorable intraocular distance for zigzag nanotubes is 4/4 angstroms, and the chirality difference is reported for this category 7. The investigation of their strip structure shows that all of the double-walled nanotubes of the semiconductor ZnO pure sheet of semiconductor are straight-gap and increase with the increase in the band gap, and in the pure

zigzag type, the semiconductor is straight-gauged and with increasing diameter The bandwidth increases, although these variations are observed in the band gap for even more double-walled nanotubes. The results of the release of double-sided CNTs and zigzags showed that their interstitial distances were altered to the pure state, as well as in lower diameter nanotubes, even with the loss of sustainability. So, the results of the sustainability calculations showed that the diffusion of chiral in the nanotubes in nanotubes increased by 2 units in the nanotubes with the Lu atom, and by encapsulating the nanotubes this chirality difference was compared to the pure state for each Two zigzags and one armchair have risen The double walled ZnO nanotube , doped and capsulation with the Lu atom, are a phase change from the semiconductor to the metal.

Key words:

ZnO binary nanotubes, density functional theory, SIESTA code, nanotube stability, formation energy, strip structure



دانشگاه صنعتی شاهرود

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

Study of stability and electronic properties of pure and doped double-walled ZnO nanotubes

Vajiheh Allahverdinejad sarab

Supervisor:
Dr. Tayebe Movlarooy

september 2018