

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده فیزیک و مهندسی هسته‌ای  
پایان نامه کارشناسی ارشد فیزیک حالت جامد

مطالعه خواص الکترونی و مغناطیسی نانولوله‌های سیلیکون کارباید پرشده با عناصر واسطه

نگارنده : زهرا افشون

استاد راهنما  
دکتر طیبه مولاروی

شهریور ۱۳۹۷



شماره:

تاریخ:

باسمه تعالی



مدیریت تحصیلات تکمیلی

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: زهرا افشون با شماره دانشجویی: ۹۴۰۲۴۴۴ رشته: فیزیک گرایش: حالت جامد تحت عنوان: مطالعه خواص الکترونی و مغناطیسی نانولوله های سیلیکون کارباید پر شده با عناصر واسطه که در تاریخ ۱۳۹۷/۶/۲۰ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل اعلام می گردد:

<input type="checkbox"/> مردود	<input checked="" type="checkbox"/> قبول (با درجه: <u>خیلی خوب</u> )
<input type="checkbox"/> عملی	<input checked="" type="checkbox"/> نظری

عضو هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء
۱- استاد راهنمای اول	دکتر طیبه مولاری	استادیار	
۲- استاد راهنمای دوم			
۳- استاد مشاور			
۴- نماینده تحصیلات تکمیلی	دکتر مهدی انصاری راد	استادیار	
۵- استاد ممتحن اول	دکتر مرتضی ایزدی فرد	دانشیار	
۶- استاد ممتحن دوم	دکتر ابراهیم قاضی	دانشیار	



نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده دکتر سعید حسامی پیکه 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 و مادر عزیز و مهربانم

که در سختی‌ها و دشواری‌های زندگی همواره یآوری دلسوز و فداکار

و پشتیبانی محکم و مطمئن برایم بوده‌اند

و

همسرم به پاس قدردانی از قلبی آکنده از عشق و معرفت که محیطی سرشار

از سلامت و امنیت و آرامش و آسایش برای من فراهم آورده است.

## تعهد نامه

اینجانب زهرا افشون دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته جامد دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه مطالعه خواص الکترونی و مغناطیسی نانولوله‌های سیلیکون کارباید پرشده با عناصر واسطه تحت راهنمایی خانم دکتر طیبه مولاروی، متعهد می‌شوم .

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است .
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد 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 می‌گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده ( یا بافتهای آنها ) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

تاریخ ۹۷/۶/۲۰

• امضای دانشجو

### مالکیت نتایج و حق نشر

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

## \*چکیده :

در این پژوهش به مطالعه‌ی خواص الکتریکی و مغناطیسی نانولوله‌های سیلیکون کارباید خالص و پرشده با عناصر واسطه پرداخته‌ایم.

نانولوله‌های سیلیکون کارباید کپسوله شده با فلزات واسطه دارای خواص جالب الکتریکی، حرارتی، مقاومت الکتریکی بالا و ... هستند و به دلیل پایداری و گاف نواری عریض مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در این پژوهش با استفاده از نظریه‌ی تابعی چگالی DFT در تقریب شیب تعمیم یافته‌ی GGA توسط کد محاسباتی SIESTA استفاده و مجموعه‌ی پایه به صورت DZP تعریف شده است.

در ابتدا خواص الکتریکی، مغناطیسی و پایداری نانولوله‌های سیلیکون کارباید خالص آرمیچر (۴و۴)، (۶و۶)، (۱۴و۱۴)، (۱۶و۱۶)، (۱۸و۱۸)، (۲۰و۲۰) و زیگزاگ (۷و۰)، (۹و۰)، (۱۴و۰)، (۱۶و۰)، (۱۸و۰)، (۲۰و۰) مطالعه شده‌است. پایداری در هر دو گروه نانولوله‌ها با افزایش کایرالیته  $n$ ، افزایش می‌یابد. در ادامه به بررسی نانولوله‌های (۴و۴) و (۷و۰) کپسوله شده با زنجیره‌ای از اتم‌های فلزات واسطه و کپسوله شده با اتم‌های مجزای فلزات واسطه پرداخته شده‌است و نتایج نشان می‌دهد که پایداری نانولوله‌ها بعد از کپسوله شدن با اتم‌های فلزی، افزایش قابل توجهی می‌یابد.

خواص مغناطیسی ساختارها نشان می‌دهد که نانولوله‌های خالص، غیر مغناطیسی هستند. اگر فلزات واسطه با فاز آنتی‌فررومغناطیس در نانولوله کپسوله شوند، تغییرات در اندازه‌ی گشتاور کل نا چیز خواهد بود، اما اگر در فاز فررومغناطیس کپسوله شوند، تغییرات در اندازه‌ی گشتاور کل چشم‌گیر خواهد بود و خاصیت مغناطیسی نانولوله پیدا می‌کند.

کلمات کلیدی : کد SIESTA، نظریه‌ی تابعی چگالی، فلزات واسطه، نانولوله‌ی سیلیکون کارباید،

گشتاور کل

## فهرست

فصل اول: مروری بر سیلیکون کارباید و فلزات واسطه، خواص و کاربردهای سیلیکون کارباید خالص .....	۱
۱-۱ مقدمه .....	۲
۲-۱ برخی خواص و کاربردهای سیلیکون کارباید .....	۳
۳-۱ ساختارهای سیلیکون کارباید .....	۴
۵-۱ مطالعه ساختار نواری نانولوله‌های سیلیکون کارباید .....	۸
۶-۱ نانوساختارهای سیلیکون کارباید .....	۱۰
۷-۱ ویژگی های فلزات واسطه با اعداد اتمی ۲۱ تا ۲۹ .....	۱۱
۸-۱ دسته بندی مواد از نظر مغناطیسی .....	۱۴
۱-۸-۱ مواد دیامغناطیس .....	۱۵
۲-۸-۱ مواد پارامغناطیس .....	۱۶
۳-۸-۱ مواد فرومغناطیس و آنتی فرومغناطیس .....	۱۷
۴-۸-۱ مواد فری مغناطیس .....	۱۸
فصل دوم مقدمه‌ای بر نانو، ساختار و سنتز نانولوله‌های تک جداره سیلیکون کارباید .....	۱۹
۱-۲ مقدمه .....	۲۰
۲-۲ نانولوله‌های سیلیکون کارباید .....	۲۳
۳-۲ سنتز نانولوله‌های سیلیکون کارباید .....	۲۴
۴-۲ مطالعات انجام شده روی نانولوله‌های سیلیکون کارباید .....	۲۷
فصل سوم: نظریه‌ی تابعی چگالی (DFT) .....	۲۹
۱-۳ مقدمه .....	۳۰
۲-۳ نظریه‌ی تابعی چگالی .....	۳۰
۱-۲-۳ مسئله‌ی بس ذره‌ای .....	۳۰
۲-۲-۳ نظریه هوهنبرگ - کوهن .....	۳۲
۳-۲-۳ معادلات کوهن - شم .....	۳۳
۴-۲-۳ تابعی‌های تبدیلی - همبستگی .....	۳۴
۵-۲-۳ نظریه‌ی تابعی چگالی اسپینی (SDFT) .....	۳۶
۳-۳ روش‌های حل معادلات تک ذره‌ای کوهن - شم .....	۳۷

۳۹	..... SIESTA کد ۱-۳-۳
۳۹	..... مجموعه ی پایه ی جایگزیده ی اوربیتال اتمی ۱-۳-۳
۴۱	..... شبه پتانسیل ۲-۳-۳
۴۳	..... نمایش هامیلتونی و ماتریس چگالی در تقریب شبه پتانسیل، در نمایش اوربیتال های اتمی ۳-۳-۳
۴۵	..... نمونه گیری نقاط در منطقه ی بریلوئن ۴-۳-۳
۴۷	..... بهینه سازی ساختار و محاسبه ی نیروهای بین اتمی ۵-۳-۳
	فصل چهارم نتایج؛ بررسی خواص الکترونی و مغناطیسی نانولوله های سیلیکون کار باید خالص و کپسوله شده با اتم های فلزات واسطه.....
۴۹	.....
۵۰	..... مقدمه ۱-۴
۵۰	..... بهینه سازی پارامترها..... ۲-۴
۵۰	..... انرژی قطع ۱-۲-۴
۵۱	..... بردار شبکه بندی و تعداد نقاط K در فضای وارون..... ۲-۲-۴
۵۲	..... انرژی قطع ۱-۳-۲-۴
۵۳	..... بردار شبکه بندی و تعداد نقاط K در فضای وارون..... ۲-۳-۲-۴
۵۵	..... مجموعه ی پایه ها ۳-۳-۲-۴
۵۵	..... بهینه سازی ساختار ۱-۳-۴
۵۶	..... ثابت شبکه ۱-۱-۳-۴
۵۷	..... خواص الکترونی نانولوله های ( زیگزاگ و دسته صندلی) خالص SiC ۲-۳-۴
۵۷	..... ساختار نواری ۱-۲-۳-۴
۶۰	..... محاسبه ی چگالی حالت های کلی (DOS)..... ۲-۲-۳-۴
۶۲	..... محاسبه ی چگالی حالت های جزئی (PDOS)..... ۳-۲-۳-۴
۶۴	..... محاسبات نانولوله ی سیلیکون کارباید (۰،۷) کپسوله شده با عناصر واسطه..... ۱-۴-۴
۶۵	..... بررسی پارامترهای ساختاری نانولوله ی کپسوله شده ی (۰،۷) SiC..... ۱-۱-۴-۴
۶۶	..... بررسی خواص الکترونی نانولوله ی کپسوله شده SiC (۰،۷)..... ۲-۱-۴-۴
۶۷	..... ساختار نواری نانولوله ی SiC (۷،۰) کپسوله شده با عناصر واسطه..... ۱-۲-۱-۴-۴
۶۹	..... بررسی چگالی حالت های نانولوله ی سیلیکون کارباید (۷،۰) کپسوله شده با تک اتم..... ۲-۲-۱-۴-۴
۷۲	..... ساختار نواری نانولوله ای SiC (۷،۰) کپسوله شده با زنجیره اتمی از عناصر واسطه..... ۳-۲-۱-۴-۴
۷۹	..... بررسی خواص مغناطیسی نانولوله ی کپسوله شده (۷،۰)..... ۳-۱-۴-۴
۸۰	..... شناسایی فاز پایدار مغناطیسی نانولوله ی سیلیکون کارباید (۷،۰) کپسوله شده با اتم واسطه..... ۱-۳-۱-۴-۴

- ۲-۳-۱-۴-۴ بررسی گشتاورهای مغناطیسی در نانولوله‌ی سیلیکون کارباید (۷،۰) کپسوله شده با عناصر واسطه ..... ۸۱
- ۲-۴-۴ محاسبات نانولوله‌ی آلایش یافته و تزریق شده SiC (۴،۴)..... ۸۴
- ۱-۲-۴-۴ بررسی پارامترهای ساختاری نانولوله‌ی آلایش یافته و کپسوله شده با عناصر واسطه SiC (۴،۴)..... ۸۵
- ۲-۴-۴ بررسی خواص الکترونی نانولوله ی آلایش یافته SiC (۴،۴) ..... ۸۷
- ۱-۲-۲-۴-۴ نانولوله‌ی SiC (۴،۴) آلایش یافته با عناصر واسطه ..... ۸۷
- ۲-۲-۲-۴-۴ ساختار نواری نانولوله ی آلایش یافته و کپسوله شده SiC (۴،۴) ..... ۸۷
- ۳-۲-۲-۴-۴ بررسی چگالی حالت های نانولوله ی آلایش یافته و کپسوله شده با عناصر واسطه SiC (۴،۴) ..... ۹۳
- ۳-۲-۴-۴ بررسی خواص مغناطیسی نانولوله ی SiC (۴،۴) آلایش یافته و کپسوله شده با عناصر واسطه ..... ۹۹
- ۱-۳-۲-۴-۴ شناسایی فاز پایدار مغناطیسی نانولوله‌ی SiC (۴،۴) آلایش یافته و کپسوله شده با عناصر واسطه ..... ۹۹
- ۲-۳-۲-۴-۴ بررسی گشتاورهای مغناطیسی در نانولوله ی آلایش یافته SiC (۴،۴) ..... ۱۰۱
- ۴-۵ بررسی پایداری نانولوله های سیلیکون کارباید(۴،۴) و (۷،۰) کپسوله شده و آلایش یافته با عناصر واسطه ..... ۱۰۴
- نتیجه گیری..... ۱۱۰
- منبع‌ها..... ۱۱۲

## فهرست شکل‌ها

- شکل (۱-۱): بلورهای سیلیکون کارباید ..... ۳
- شکل (۲-۱): ساختار 3c (زینک بلند)..... ۵
- شکل (۳-۱): محاسبه ساختار نواری الکترونی از گروه 3C سیلیکون کارباید [۱۹] ..... ۶
- شکل (۴-۱): ساختار نواری الکترونی 3C و 4H و 2H و 6H بدست آمده از نظریه تابعی چگالی [۲۱] ..... ۷
- شکل (۵-۱): هندسه اتمی نانولوله‌های SiC، الف) ساختار نوع دوم، ب) ساختار نوع اول [۲۲] ..... ۸
- شکل (۶-۱): الف) نمودار انرژی کشسانی بر حسب قطر نانولوله‌های زیگزاگ و دسته‌صندلی (ب) ساختار نواری نانولوله‌ها (ج) شکل نانولوله‌های (۵،۵) و (۰،۹) [۲۳] ..... ۹
- شکل (۷-۱): نمودار الف) گاف نواری بر حسب افزایش قطر (ب) انرژی کرنش بر حسب افزایش قطر [۲۴] ..... ۹
- شکل (۸-۱): ساختار نواری نانولوله‌های سیلیکون کارباید الف) (۳،۹) ب) (۰،۱۶) ج) (۵،۵) د) (۰،۸) [۲۴] ..... ۱۰
- شکل (۹-۱): بلورهای Sc, Cr, Mn, Ni, Zn, Fe ..... ۱۳
- شکل (۱۰-۱): ماده دیامغناطیس در حضور میدان مغناطیسی ..... ۱۶
- شکل (۱۱-۱): ماده پارامغناطیس در حضور میدان مغناطیسی ..... ۱۷
- شکل (۱۲-۱): ماده فرومغناطیس در حضور میدان مغناطیسی ..... ۱۸
- شکل (۱-۲): نانولوله سیلیکون کارباید که با جذب اتم لیتیوم خاصیت مغناطیسی پیدا کرده است [۵۶] ..... ۲۵
- شکل (۲-۲): نانولوله سیلیکون کارباید که با جذب O<sub>2</sub> خاصیت مغناطیسی پیدا کرده است [۵۷] ..... ۲۶
- شکل (۳-۲): ساختار نواری نانولوله سیلیکون کارباید خالص الف) دسته‌صندلی (۸،۸) ب) زیگزاگ (۰،۱۰) [۵۹] ..... ۲۷
- شکل (۴-۲): ساختار نواری نانولوله سیلیکون کارباید خالص الف) دسته‌صندلی ب) زیگزاگ [۵۹] ..... ۲۸
- شکل (۱-۴): نمودار انرژی قطع بر حسب انرژی کل، الف) نانولوله ی خالص (۴،۴) ، ب) نانولوله ی خالص (۰،۷) ..... ۵۲
- شکل (۲-۴): بهینه تعداد نقاط K در هر راستا در فضای وارون، الف) نانولوله ی خالص (۴،۴) ب) نانولوله ی خالص (۰، ۷) ..... ۵۴
- شکل (۳-۴): نمودار تغییرات ثابت شبکه در راستای محوری در نانولوله های، الف) دسته‌صندلی خالص بر حسب قطر، ب) زیگزاگ خالص بر حسب قطر ..... ۵۷
- شکل (۴-۴): ساختار نواری نانولوله‌های خالص دسته‌صندلی SiC : الف) نانولوله (۴،۴) ب) نانولوله (۶،۶) ج) نانولوله (۱۴،۱۴) ، د) نانولوله (۱۶،۱۶) ، ه) نانولوله (۱۸،۱۸) و نانولوله (۲۰،۲۰) ..... ۵۸
- شکل (۵-۴): ساختار نواری نانولوله های خالص زیگزاگ SiC : الف) نانولوله (۰، ۷) ب) نانولوله (۰، ۹) ج) نانولوله (۰، ۱۴) ، د) نانولوله (۰، ۱۶) ، ه) نانولوله (۰، ۱۸) ، و) نانولوله (۰، ۲۰) ..... ۵۸
- شکل (۶-۴): نمودار تغییرات گاف نوار در نانولوله های خالص SiC بر حسب قطر در تقریب GGA الف) نانولوله‌های دسته‌صندلی ب) نانولوله‌های زیگزاگ ..... ۶۰



شکل (۷-۴): نمودار چگالی حالت‌های کل در نانولوله‌های خالص دسته‌بندی SiC: الف) نانولوله (۴،۴)، ب) نانولوله (۶،۶)، ج) نانولوله (۱۴،۱۴)، د) نانولوله (۱۶،۱۶)، ه) نانولوله (۱۸،۱۴)، و) نانولوله (۲۰،۲۰) ..... ۶۱

شکل (۸-۴): نمودار چگالی حالت‌های کل در نانولوله‌های خالص زیگزاگ SiC: الف) نانولوله (۰،۷)، ب) نانولوله (۰،۹)، ج) نانولوله (۰،۱۴)، د) نانولوله (۰،۱۶)، ه) نانولوله (۰،۱۸)، و) نانولوله (۰،۲۰) ..... ۶۲

شکل (۹-۴): نمودار چگالی حالت‌های جزئی اتم‌ها Si و C در نانولوله‌های خالص الف) زیگزاگ (۷،۰) ب) دسته‌بندی (۴،۴) SiC ..... ۶۳

شکل (۱۰-۴): سلول واحد نانولوله‌ی (۷،۰): الف) خالص، ب) کپسوله شده با تک اتم عناصر واسطه، ج) کپسوله شده با زنجیره‌ی اتمی عناصر واسطه، د) سوپر سل نانولوله با زنجیره‌ی اتمی عناصر واسطه ..... ۶۵

شکل (۱۱-۴): نمودار الف) چگالی حالت نانولوله‌ی خالص و ب) ساختار نواری نانولوله‌ی سیلیکون کارباید (۷،۰) ..... ۶۷

شکل (۱۲-۴): ساختار نواری نانولوله‌ی (۷،۰) SiC کپسوله شده با یک اتم از فلزات واسطه الف) Sc، ب) Ti، ج) V، د) Cr، ه) Mn و Fe، ز) Co، ح) Ni، ط) Cu ..... ۶۸

شکل (۱۳-۴): چگالی حالت‌های کلی نانولوله (۷،۰) SiC کپسوله شده با تک اتم عناصر واسطه الف) Sc، ب) Ti، ج) V، د) Cr، ه) Mn و Fe، ز) Co، ح) Ni، ط) Cu ..... ۷۰

شکل (۱۴-۴): چگالی حالت‌های جزئی نانولوله‌ی (۷،۰) SiC کپسوله شده با تک اتم عناصر واسطه الف) نانولوله‌ی کپسوله شده با اتم Sc، ب) نانولوله‌ی کپسوله شده با اتم V، ج) نانولوله‌ی کپسوله شده با اتم Co ..... ۷۱

شکل (۱۵-۴): ساختار نواری نانولوله (۷،۰) SiC تزریق شده با زنجیره اتمی در فاز فرومغناطیس الف) Sc، ب) Ti، ج) V، د) Cr، ه) Mn و Fe، ز) Co، ح) Ni، ط) Cu ..... ۷۲

شکل (۱۶-۴): ساختار نواری نانولوله (۷،۰) SiC تزریق شده با زنجیره اتمی در فاز آنتی فرومغناطیس الف) Sc، ب) Ti، ج) V، د) Cr، ه) Mn و Fe، ز) Co، ح) Ni، ط) Cu ..... ۷۳

شکل (۱۷-۴): چگالی حالت‌های کلی نانولوله‌ی (۷،۰) آلایش یافته با زنجیره‌ی دو اتمی فلزات واسطه در فاز فرومغناطیس: الف) Sc، ب) Ti، ج) V، د) Cr، ه) Mn و Fe، ز) Co، ح) Ni، ط) Cu ..... ۷۶

شکل (۱۸-۴): چگالی حالت‌های جزئی نانولوله (۷،۰) SiC کپسوله شده با زنجیره‌ی عناصر واسطه در فاز فرومغناطیس الف) نانولوله‌ی کپسوله شده با اتم Sc، ب) نانولوله‌ی کپسوله شده با اتم V، ج) نانولوله‌ی کپسوله شده با اتم Co ..... ۷۷

شکل (۲۰-۴): چگالی حالت‌های جزئی نانولوله (۷،۰) SiC کپسوله شده با زنجیره‌ی عناصر واسطه در فاز آنتی فرومغناطیس الف) نانولوله‌ی کپسوله شده با اتم Sc، ب) نانولوله‌ی کپسوله شده با اتم V، ج) نانولوله‌ی کپسوله شده با اتم Co ..... ۷۹

شکل (۲۱-۴): گشتاور کل ایجاد شده (خطوط توپر) و سهم گشتاورهای موضعی فلزات واسطه (خطوط خط چین) در نانولوله‌ی (۷،۰) SiC کپسوله شده با تک اتم فلز واسطه ..... ۸۳

شکل (۲۳-۴): نمودار الف) چگالی حالت و ب) ساختار نواری نانولوله‌ی خالص (۴،۴) ..... ۸۴

شکل (۲۴-۴): سلول خالص، ب) آلایش یافته با تک اتم از عناصر واسطه، ج) کپسوله شده با تک اتم از عناصر واسطه، د) کپسوله شده با دو اتم از عناصر واسطه ..... ۸۵

شکل (۲۵-۴): ساختار نواری نانولوله‌ی (۴،۴) SiC آلایش یافته با تک اتم از عناصر واسطه: الف) Sc، ب) Ti، ج) V، د) Cr، ه) Mn و Fe، ز) Co، ح) Ni، ط) Cu ..... ۸۸

- شکل (۴-۲۶): ساختار نواری نانولوله‌ی SiC (۴،۴) کپسوله شده با تک اتم از عناصر واسطه: الف) Sc، ب) Ti، ج) V، د) Cr، ه) Mn و Fe (ج) Co، Ni، ط) Cu. ۸۹
- شکل (۴-۲۷): ساختار نواری نانولوله‌ی SiC (۴،۴) کپسوله شده با دو اتم از عناصر واسطه در فاز فرومگناطیس: الف) Sc، ب) Ti، ج) V، د) Cr، ه) Mn و Fe (ج) Co، Ni، ط) Cu. ۹۰
- شکل (۴-۲۸): ساختار نواری نانولوله‌ی SiC (۴،۴) کپسوله شده با دو اتم از عناصر واسطه در فاز آنتی فرومگناطیس: الف) Sc، ب) Ti، ج) V، د) Cr، ه) Mn و Fe (ج) Co، Ni، ط) Cu. ۹۱
- شکل (۴-۲۹): چگالی حالت‌های نانولوله‌ی آلایش یافته با تک اتم از عناصر واسطه: الف) Sc، ب) Ti، ج) V، د) Cr، ه) Mn و Fe (ج) Co، Ni، ط) Cu. ۹۳
- شکل (۴-۳۰): چگالی حالت‌های جزئی نانولوله‌ی آلایش یافته با تک اتم عناصر واسطه: الف) نانولوله‌ی آلایش یافته با اتم Sc، ب) نانولوله‌ی آلایش یافته با اتم V، ج) نانولوله‌ی آلایش یافته با اتم Co. ۹۴
- شکل (۴-۳۱): چگالی حالت‌های نانولوله‌ی کپسوله شده با تک اتم از عناصر واسطه: الف) Sc، ب) Ti، ج) V، د) Cr، ه) Mn و Fe (ج) Co، Ni، ط) Cu. ۹۵
- شکل (۴-۳۲): چگالی حالت‌های جزئی نانولوله‌ی SiC (۴،۴) کپسوله شده با تک اتم عناصر واسطه: الف) نانولوله‌ی کپسوله شده با اتم Sc، ب) نانولوله‌ی کپسوله شده با اتم V، ج) نانولوله‌ی کپسوله شده با اتم Co. ۹۶
- شکل (۴-۳۳): چگالی حالت‌های نانولوله‌ی کپسوله شده با دو اتم از عناصر واسطه در فاز فرومگناطیس: الف) Sc، ب) Ti، ج) V، د) Cr، ه) Mn و Fe (ج) Co، Ni، ط) Cu. ۹۷
- شکل (۴-۳۴): چگالی حالت‌های نانولوله‌ی SiC (۴،۴) کپسوله شده با دو اتم از عناصر واسطه در فاز آنتی فرومگناطیس: الف) Sc، ب) Ti، ج) V، د) Cr، ه) Mn و Fe (ج) Co، Ni، ط) Cu. ۹۷
- شکل (۴-۳۵): چگالی حالت‌های جزئی نانولوله‌ی SiC (۴،۴) کپسوله شده با دو اتم از عناصر واسطه در فاز فرومگناطیس: الف) نانولوله‌ی کپسوله شده با اتم Sc، ب) نانولوله‌ی کپسوله شده با اتم V، ج) نانولوله‌ی کپسوله شده با اتم Co. ۹۸
- شکل (۴-۳۶): چگالی حالت‌های جزئی نانولوله‌ی SiC (۴،۴) کپسوله شده با دو اتم از عناصر واسطه در فاز آنتی فرومگناطیس: الف) نانولوله‌ی کپسوله شده با اتم Sc، ب) نانولوله‌ی کپسوله شده با اتم V، ج) نانولوله‌ی کپسوله شده با اتم Co. ۹۹
- شکل (۴-۳۷): گشتاور کل ایجاد شده (خطوط توپر) و سهم گشتاورهای موضعی فلزات واسطه (خطوط خط چین) در نانولوله‌ی آلایش یافته‌ی SiC با تک اتم فلزات واسطه. ۱۰۳
- شکل (۴-۳۸): گشتاور کل ایجاد شده (خطوط توپر) و سهم گشتاورهای موضعی فلزات واسطه (خطوط خط چین) در نانولوله‌ی SiC (۴،۴) کپسوله شده با تک اتم فلزات واسطه. ۱۰۴
- شکل (۴-۳۹): گشتاور کل ایجاد شده (خطوط توپر) و سهم گشتاورهای موضعی فلزات واسطه (خطوط خط چین) در نانولوله‌ی SiC (۴،۴) کپسوله شده با دو اتم فلزات واسطه: الف) فاز فرومگناطیس، ب) فاز آنتی فرومگناطیس. ۱۰۴
- شکل (۴-۴۰): تغییرات انرژی تشکیل بر حسب افزایش عدد اتمی در نانولوله‌های کپسوله شده با تک اتم از عناصر واسطه. ۱۰۸
- شکل (۴-۴۱): تغییرات انرژی تشکیل بر حسب افزایش عدد اتمی در نانولوله‌های کپسوله شده با زنجیره اتم‌ها از عناصر واسطه. ۱۰۸

شکل (۴-۴۲) : تغییرات انرژی تشکیل بر حسب افزایش عدد اتمی در نانولوله‌های کپسوله شده (خط قرمز) و آرایش یافته (خط مشکی) با تک اتم عناصر واسطه. .... ۱۰۹

جدول (۱-۱): پلی‌تایپ‌های SiC و مقادیر محاسبه شده گاف نواری [۲۰] ..... ۷

جدول (۲-۱): مقایسه‌ی یک پلی‌تایپ سیلیکون کارباید با چند نیمه‌هادی [۲۶] ..... ۱۱

جدول (۳-۱) ویژگی‌های عمومی فلزات واسطه [۳۵] ..... ۱۴

جدول (۱-۴): انرژی قطع برحسب انرژی کل، برای دو نانوله ی خالص (۴،۴) و (۰،۷) ..... ۵۳

جدول (۲-۴) انرژی کل برحسب تعداد نقاط K، برای دو نانولوله ی خالص (۴،۴) و (۰،۷) ..... ۵۴

جدول (۳-۴): پارامترهای ورودی محاسبات، برای نانولوله های (زیگزاگ و دسته‌صندلی) سیلیکون کارباید خالص ..... ۵۵

جدول (۴-۴): پارامتر ثابت شبکه در راستای محوری (C) (طول نانولوله) و قطر نانولوله های خالص SiC ..... ۵۶

جدول (۵-۴): گاف نواری نانولوله‌های خالص دسته‌صندلی و موقعیت تراز فرمی آن‌ها نسبت به کمینه نوار رسانش و بیشینه نوار ظرفیت ..... ۵۹

جدول (۶-۴): گاف نواری نانولوله‌های خالص زیگزاگ SiC و موقعیت تراز فرمی آن‌ها نسبت به کمینه نوار رسانش و بیشینه نوار ظرفیت ..... ۵۹

جدول (۷-۴): پارامترهای ورودی جهت محاسبات ..... ۶۴

جدول (۸-۴): پارامترهای ساختار بهینه شده‌ی نانولوله ی کپسوله شده SiC (۰، ۷) ..... ۶۶

جدول (۹-۴): پارامترهای ساختار بهینه شده ی نانولوله ی خالص SiC (۰، ۷) ..... ۶۶

جدول (۱۰-۴): اندازه و نوع گاف نواری اسپین بالا، اسپین پایین و موقعیت تراز فرمی در نانولوله ی کپسوله شده (۰، ۷) ..... ۶۹

جدول (۱۱-۴): اندازه و نوع گاف نواری اسپین بالا، اسپین و پایین موقعیت تراز فرمی در نانولوله کپسوله شده (۰، ۷) (زنجیره دو اتمی در فاز فرومغناطیس) ..... ۷۴

جدول (۱۲-۴): اندازه و نوع گاف نواری اسپین بالا، اسپین و موقعیت تراز فرمی در نانولوله کپسوله شده (۰، ۷) (زنجیره دو اتمی فاز آنتی فرومغناطیس) ..... ۷۵

جدول (۱۳-۴): انرژی فاز فرومغناطیس (eV) در نانولوله‌ی سیلیکون کارباید (۰، ۷) تزریق شده با تک اتم فلز واسطه ..... ۸۰

جدول (۱۴-۴): انرژی فاز فرومغناطیس و انرژی فاز آنتی فرومغناطیس و اختلاف انرژی بین دو فاز و شناسایی فاز پایدار در نانولوله ی سیلیکون کارباید تزریق شده با زنجیره ی اتم های فلزات واسطه ..... ۸۰

جدول (۱۵-۴): گشتاور مغناطیسی کل ایجاد شده و سهم گشتاورهای جزئی TM ها و اتم های Si و C در نانولوله‌ی سیلیکون کارباید (۰، ۷) تزریق شده با تک اتم فلزات واسطه ..... ۸۲

جدول (۱۶-۴): گشتاور مغناطیسی کل ایجاد شده و سهم گشتاورهای جزئی TM ها و اتم های Si و C در نانولوله‌ی سیلیکون کارباید (۰، ۷) تزریق شده با زنجیره‌ی اتم‌های فلزات واسطه در فاز آنتی فرومغناطیس ..... ۸۲

جدول (۱۷-۴): گشتاور مغناطیسی کل ایجاد شده و سهم گشتاورهای جزئی TM ها و اتم های Si و C در نانولوله ی سیلیکون کارباید (۰، ۷) تزریق شده با زنجیره ی اتم های فلزات واسطه در فاز فرومغناطیس ..... ۸۳

جدول (۱۸-۴): پارامترهای ساختاری بهینه شده‌ی سلول نانولوله‌ی SiC (۴،۴) خالص ..... ۸۶

- جدول (۴-۱۹): پارامترهای ساختاری بهینه شده ی نانولوله ی SiC (۴،۴) آرایش یافته با تک اتم از عناصر واسطه ..... ۸۶
- جدول (۴-۲۰): پارامترهای ساختاری بهینه شده ی سلول نانولوله ی SiC (۴،۴) کپسوله شده با تک اتم از عناصر واسطه ..... ۸۶
- جدول (۴-۲۱): پارامترهای ساختاری بهینه شده ی سلول نانولوله ی SiC (۴،۴) کپسوله شده با دو اتم از عناصر واسطه ..... ۸۶
- جدول (۴-۲۲): انرژی فاز فرومغناطیس در نانولوله ی سیلیکون کارباید کپسوله شده با تک اتم از عناصر واسطه ..... ۱۰۰
- جدول (۴-۲۳): انرژی فاز فرومغناطیس در نانولوله ی سیلیکون کارباید کپسوله شده با یک اتم از عناصر واسطه ..... ۱۰۰
- جدول (۴-۲۴): انرژی فاز فرومغناطیس و فاز آنتی فرومغناطیس و اختلاف انرژی بین دو فاز و شناسایی فاز پایدار در نانولوله ی سیلیکون کارباید کپسوله شده با زنجیره فلزات واسطه ..... ۱۰۰
- جدول (۴-۲۵): گشتاور کل ایجاد شده و سهم گشتاورهای موضعی TM ها و اتم های Si و C در نانولوله ی SiC (۴،۴) کپسوله شده با تک اتم عناصر واسطه ..... ۱۰۱
- جدول (۴-۲۶): گشتاور کل ایجاد شده و سهم گشتاورهای موضعی TM ها و اتم های Si و C در نانولوله ی SiC (۴،۴) آرایش یافته با تک اتم عناصر واسطه ..... ۱۰۲
- جدول (۴-۲۷): گشتاور کل ایجاد شده و سهم گشتاورهای موضعی TM ها و اتم های Si و C در نانولوله ی SiC (۴،۴) کپسوله شده با زنجیره ی عناصر واسطه در فاز فرومغناطیس ..... ۱۰۲
- جدول (۴-۲۸): گشتاور کل ایجاد شده و سهم گشتاورهای موضعی TM ها و اتم های Si و C در نانولوله ی SiC (۴،۴) کپسوله شده با زنجیره ی عناصر واسطه در فاز آنتی فرومغناطیس ..... ۱۰۲
- جدول (۴-۲۹): انرژی کل نانولوله ی خالص (۰، ۷) و (۴، ۴) ..... ۱۰۵
- جدول (۴-۳۰): انرژی تشکیل تک اتم های فلزات واسطه و اتم های تشکیل دهنده ی نانولوله ها ..... ۱۰۵
- جدول (۴-۳۱): انرژی تشکیل و انرژی کل نانولوله ی (۰، ۷) کپسوله شده با تک اتم فلزات واسطه ..... ۱۰۶
- جدول (۴-۳۲): انرژی تشکیل و انرژی کل نانولوله ی (۴، ۴) کپسوله شده با تک اتم فلزات واسطه ..... ۱۰۶
- جدول (۴-۳۳): انرژی تشکیل و انرژی کل نانولوله ی (۰، ۷) کپسوله شده با زنجیره ی فلزات واسطه ..... ۱۰۶
- جدول (۴-۳۴): انرژی تشکیل و انرژی کل نانولوله ی (۴، ۴) آرایش یافته با تک اتم فلزات واسطه ..... ۱۰۷
- جدول (۴-۳۵): انرژی تشکیل و انرژی کل نانولوله ی (۴، ۴) کپسوله شده با زنجیره ی فلزات واسطه ..... ۱۰۷



## فصل اول :

مروری بر سیلیکون کارباید و فلزات واسطه ، خواص و

کاربردهای سیلیکون کارباید خالص

## ۱-۱ مقدمه

سیلیکون کارباید<sup>۱</sup> یک ترکیب نیم رسانا است که از سیلیکون Si و کربن C تشکیل شده است. سیلیکون کارباید با فرمول شیمیایی SiC یکی از مواد دیرگداز است که به صورت خام در طبیعت یافت نمی‌شود و به صورت مصنوعی تولید می‌شود [۱]. سیلیکون کارباید به عنوان یک ماده صنعتی معرفی شده است و از قرن گذشته استفاده می‌شود، روش های سنتز آن در سال ۱۸۸۵ توسط کلوس<sup>۲</sup> و در سال ۱۸۹۲ توسط اکسون<sup>۳</sup> معرفی شد [۳] و [۲].

سیلیکون کارباید دارای ساختار کریستالی هگزاگونال یا مکعبی است این ماده دارای مقاومت شیمیایی بالا و مقاومت الکتریکی پایینی است. SiC در حالت خالص بی رنگ است اما بسته به میزان ناخالصی آهن از زرد تا سیاه تغییر رنگ می‌دهد [۴]. ویژگی قابل توجه سیلیکون کارباید پلی تاپیست بودن آن است، یعنی شکل گیری تعداد زیادی از تغییرات ساختاری مختلف بدون هیچ گونه تغییر در ترکیب است، که این ویژگی از سیلیکون کارباید به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفت.

سیلیکون کارباید به عنوان یک ماده سرامیکی خواص منحصر به فردی دارد، مانند مقاومت در برابر اکسیداسیون، مقاومت به سایش بالا، هدایت حرارتی بالا و مقاومت در برابر شوک حرارتی شناخته شده است. چنین خواصی از پیوند کووالانسی (تا ۸۸٪) بین اتم سیلیکون و اتم کربن تعیین می‌شود. ساختار اساسی واحد سیلیکون کارباید یک چهار ضلعی هم‌هنگ اولیه با پیوند کووالانسی SiC<sub>4</sub> یا CSi<sub>4</sub> است. چهار پیوندی که بین کربن و سیلیکون برقرار است صرفاً کووالانسی است و از تفاوت در الکترونگاتیوی بین اتم سیلیکون و کربن، سهم یونی در پیوند حدود ۱۲٪ است که می‌توان از فرمول پائولینگ محاسبه کرد. بلور SiC به صورت هگزاگونال<sup>۴</sup> یا تریگونال<sup>۵</sup> ظاهر می‌شود [۵]. در گذشته اغلب سرامیک‌هایی که در صنایع به کار گرفته می‌شود شامل آلومینا و دیگر اکسیدها بوده

<sup>1</sup> Silicon carbide

<sup>2</sup> Cowless

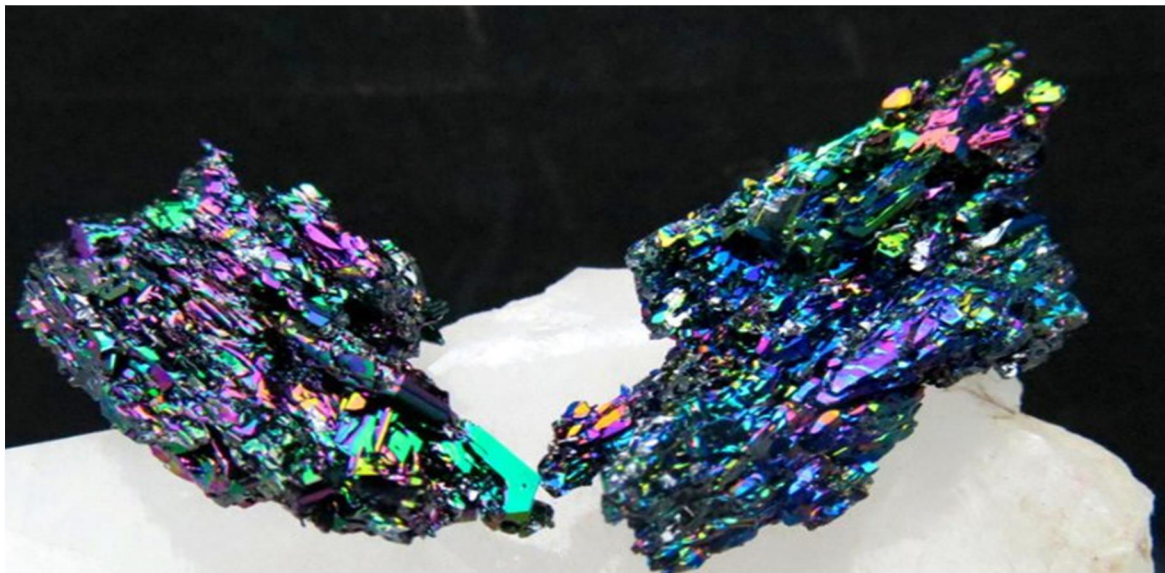
<sup>3</sup> Acheson

<sup>4</sup> Hexagonal

<sup>5</sup> Trigonal



است. اما امروزه تقاضای زیادی برای استفاده از سرامیک‌ها به عنوان مواد ساختاری به جای فلزات و آلیاژها در محیط‌های خشن و سخت وجود دارد و همین موضوع باعث توجه گسترده به موادی مثل نیتrideها، کاربیدها و دیگر مواد با پیوند کووالانت به دلیل خواص منحصر به فرد شده است.



شکل (۱-۱): بلورهای سیلیکون کارباید

## ۲-۱ برخی خواص و کاربردهای سیلیکون کارباید

سیلیکون کارباید یکی از مواد نانومتری است که علاقه و توجه زیادی به خود جلب کرده، کاربردهای بالقوه در الکترونیک، الکترونیک نوری، و دستگاه‌های سنسور دارند. نانولوله‌ی سیلیکون کارباید (SiCNT) موادی با گاف نواری عریض هستند که بی‌اثری بالا شیمیایی، استحکام شکست در میدان الکتریکی، سختی مکانیکی، و تحرک الکترونیکی را دارند [۶]. این ماده رسانایی حرارتی بالایی دارد و همچنین دمای بالای تصفیه‌سازی SiC این ماده را برای تحمل حرارت در کوره‌ها مناسب می‌سازد به طوری که سیلیکون کارباید در هیچ فشار مشخص شده‌ای ذوب نمی‌شود و این ماده از نظر شیمیایی هم بی‌اثر است. در حال حاضر بیشترین توجه به استفاده از آن به عنوان یک نیم‌رسانا در صنایع الکترونیک معطوف شده است زیرا هدایت گرمایی بالا و استحکام شکست در میدان الکتریکی آن را به گزینه مطمئن نسبت به سیلیکون تبدیل می‌کند [۷]. مقاومت در برابر خوردگی اکثر اسیدها و نیز

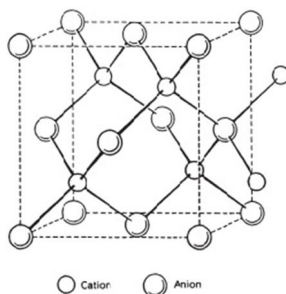
افزایش استحکام آن در درجه حرارت‌های بالا و نیز ضریب انبساطی حرارتی پایین، آن را جزء مواد مورد استفاده در توربین‌های گازی مطرح می‌سازد [۸]. اولین کاربرد الکتریکی سیلیکون کارباید در دیودهای نوری درون سیستم‌های برقی بود [۹]. هنری راند اولین LED را با اعمال ولتاژ به بلور SiC تولید کرد [۱۰]. از کامپوزیت کربن-کربن تصفیه شده با سیلیکون برای دیسک‌های ترمز سرامیکی با عملکرد بالا استفاده می‌شود زیرا می‌تواند دماهای زیادی را تحمل کند. سیلیکون در کامپوزیت کربن-کربن با گرافیت واکنش می‌دهد تا به سیلیکون کارباید تقویت شده با فیبر کربن تبدیل شود که از این صفحات در برخی از ابرماشین‌ها استفاده می‌شود. سیلیکون کارباید یک نیم‌رساناست که می‌تواند از نوع n به وسیله نیتروژن و فسفر و از نوع p به وسیله آلومینیم، بور، گالیوم یا برلیوم تقویت شود، رسانش فلزی از طریق آرایش با بورن و آلومینیم یا نیتروژن حاصل می‌شود و خاصیت ابررسانایی SiC در 3c-SiC توسط B و AL و در 6-SiC توسط B در دمای ۱۰۵ درجه کلون حاصل شده است، نواحی سیلیکون مهم‌تر از کربن برای خاصیت ابررسانایی در سیلیکون کارباید هستند، درحالی‌که بور جایگزین کربن می‌شود، آلومینیم نیز جایگزین سیلیکون می‌شود [۱۱].

### ۱-۳ ساختارهای سیلیکون کارباید

ساخت و خواص کریستال سیلیکون کارباید بسیار گسترده است و به عنوان یک نیم‌رسانا برای برنامه‌های کاربردی الکترونیکی که در دمای بالا و فرکانس بالا کار می‌کنند، مناسب است. سیلیکون کارباید مشابه سیلیکون نیمه‌هادی کووالانسی است. با توجه به لایه‌های Si-C و نوع قرارگرفتن آن‌ها روی یکدیگر در راستای محور C، سه نوع ساختار بلوری با نام ساختار مکعبی، شش ضلعی و لوزی رخ ایجاد می‌شود. محور C نشان دهنده‌ی جهت طبیعی لایه‌های دو اتمی Si-C است. این ساختارها با علامتی که نشان دهنده‌ی تعداد لایه‌های دوتایی از اتم‌های Si و C در سلول واحد و یک علامت برای نشان دادن نوع شبکه‌ی براوه می‌باشد. علامت‌های C، H، R به ترتیب نشان دهنده‌ی شبکه‌ی مکعبی، شش ضلعی و لوزی رخ است. سیلیکون کارباید ساختارهای بلوری متنوعی دارد که پلی‌تایپ نام دارد.

پلی‌تایپ‌ها گروهی از مواد هستند که آرایش شیمیایی مشابهی دارند اما دنباله‌ی بسته‌بندی آن‌ها در راستای محور C تغییر می‌کند [۱۲]. دنباله بسته‌بندی هر پلی‌تایپ را با استفاده از روش پیشنهادی جاگود زینسکی و با استفاده از علامت ABC شناخته می‌شود که A و B و C هر کدام به یک صفحه از لایه‌ی SiC اختصاص دارد [۱۳]. لازم به ذکر است که تنها یک فرم مکعبی پلی‌تایپ وجود دارد که 3C-SiC نام دارد. برای تشخیص آن از چند نوع دیگر، آن را گاهی اوقات  $\beta$ -SiC می‌نامند، و سایر پلی‌تایپ‌ها را با  $\alpha$ -SiC می‌نامند [۱۴].

SiC نقطه ذوب متجانس ندارد و در فشار حدود ۱ بار در دمای ۲۸۳۰ درجه سانتیگراد به گرافیت و مایع غنی از سیلیکون تجزیه می‌شود. این بالاترین دمایی است که سیلیکون کارباید در آن تشکیل می‌شود. تا کنون حدود ۲۰۰ نوع پلی‌تایپ SiC شناخته شده است اما فقط تعداد اندکی از آن‌ها کاربرد دارد. همه‌ی این ساختارها از یک سلول واحد اصلی تشکیل شده‌اند. هر کدام از اتم‌های سیلیکون با چهار اتم کربن به صورت چهار وجهی به هم متصل‌اند و بر عکس [۱۶]. تفاوت‌های بین انواع پلی‌تایپ‌های موجود از نحوه‌ی قرارگیری لایه‌های تراهدرال ناشی می‌شود. معمولاً برای مشخص کردن و نام‌گذاری انواع پلی‌تایپ‌های SiC از پیشوندهای C (برای نشان دادن ساختار مکعبی)، R (برای نشان دادن ساختار رمبوهدرال) و H (برای نشان دادن ساختار هگزاگونال) استفاده می‌شود. اغلب پلی‌تایپ‌های مورد استفاده SiC عبارت‌اند از : 3C، 4H، 6H، 15R و 9T که 3C یا  $\beta$ -SiC ساختار زینک بلند (شکل زیر) را دارد [۱۷].



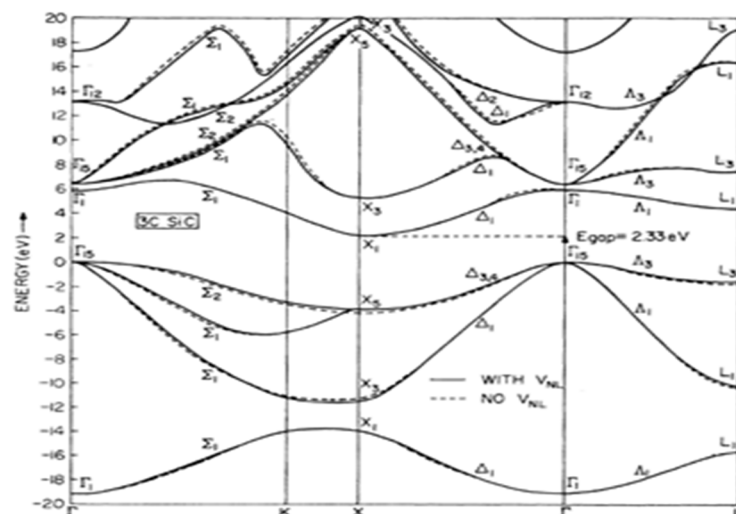
شکل (۱-۲) : ساختار 3C (زینک بلند)

دیگر پلی‌تایپ SiC را به نام  $\alpha$ -SiC مطرح می‌کنند. اما اساساً  $\alpha$ -SiC ساختار 6H را دارد. ساختار 6H نیز شبیه ساختار ورتزایت است.

استحاله‌ی فازی  $\beta$ -SiC به  $\alpha$ -SiC در دماهای بالا صورت می‌گیرد. SiC اغلب به صورت پودری، فیبر، ویسکرز، پوشش و تک کریستال موجود است. روش‌های مختلف موجود برای تولید SiC بسته به نوع و کاربرد مورد انتظار از محصول متفاوت است. همچنین خلوص مورد نظر برای محصول نیز در انتخاب روش تولید موثر است.

#### ۴-۱ ساختار الکترونی نانولوله‌های سیلیکون کارباید

سیلیکون کارباید یک نیم رسانا با گاف نواری گسترده است. پرکاربردترین پلی‌تایپ‌های سیلیکون کارباید عبارت است از 3C و 4H و 2H و 6H. در دمای اتاق گاف نواری برای نوع 3C توسط گروه‌های مختلف محاسبه شده است و مقدار  $2/2$  eV یا  $2/86$  eV محاسبه شده است. مقادیر گاف نواری گزارش شده برای گونه‌های 4H و 6H به طور قابل توجهی کم‌تر از مقادیر گزارش شده است. در شکل زیر نمونه‌ای از ساختار نواری سیلیکون کارباید را مشاهده می‌کنید [۱۹].

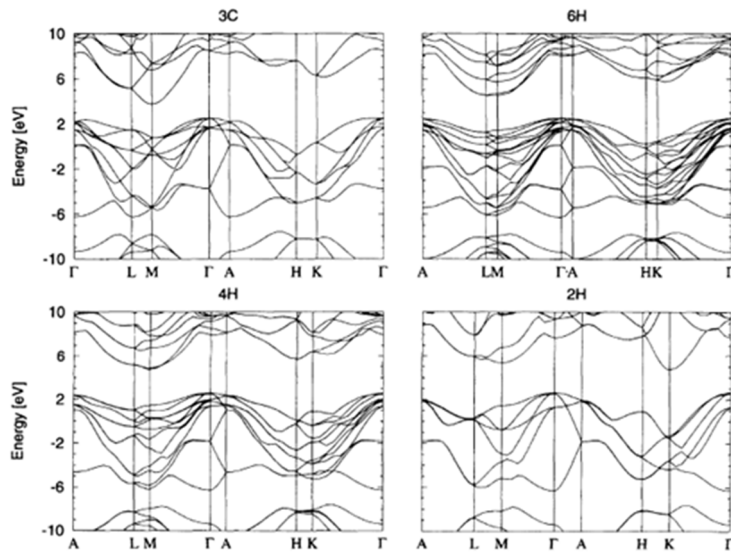


شکل (۳-۱): محاسبه ساختار نواری الکترونی از گروه 3C سیلیکون کارباید [۱۹]

جدول (۱-۱) : پلی تایپ‌های SiC و مقادیر محاسبه شده گاف نواری [۲۰]

پلی تایپ	ساختار پلی تایپ	هگزاگونالیته	تئوری	تجربی
3C	ABC	۰	۲/۴۰	۲/۳۹۰
10H	ABCABCACB	۲۰	۲/۶۶	
8H	ABCABACB	۲۵	۲/۷۶	۲/۸۰
6H	ABCACB	۳۳/۳	۳/۰۵	۳/۰۲۳
15R	ABCACBCABACBCB	۴۰	۳/۰۳	۲/۹۸۶
4H	ABCB	۵۰	۳/۲۸	۳/۲۶۳
2H	AB	۱۰۰	۴/۰۴	۳/۳۳۰

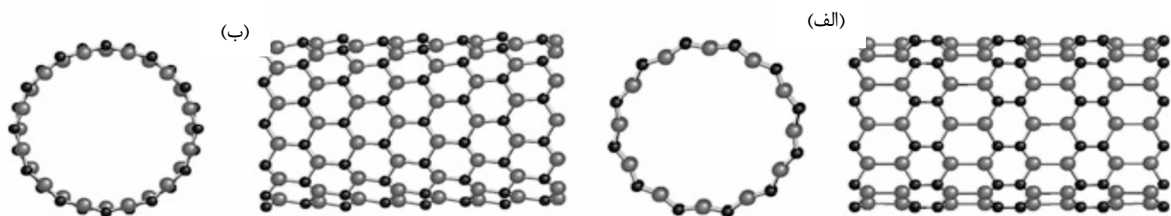
جدول (۱-۱) ضمن معرفی گونه‌های مختلف سیلیکون کارباید مدل شکل‌گیری ساختار و همچنین مقادیر محاسبه شده تئوری و تجربی گاف نواری را نیز نشان می‌دهد [۲۰]. ساختار نواری الکترونی برای گونه‌های مختلف SiC در شکل زیر آورده شده است.



شکل (۴-۱) : ساختار نواری الکترونی 3C و 4H و 2H و 6H بدست آمده از نظریه تابعی چگالی [۲۱]

## ۱-۵ مطالعه ساختار نواری نانولوله‌های SiC

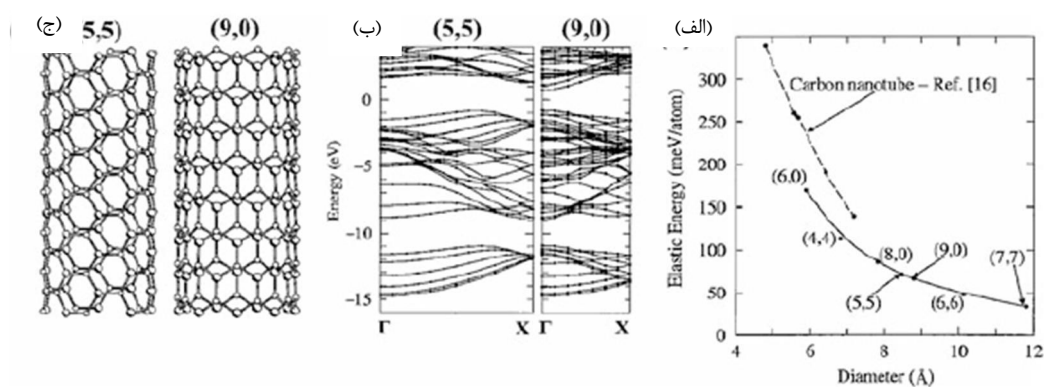
مطالعات گسترده‌ای روی نانو ساختارها بالاخص نانولوله‌های SiC توسط گروه‌های زیادی انجام شده است. ساختار نواری الکترونی نانولوله‌های (۵،۵) و همچنین (۹،۰) مورد بررسی قرار گرفته و شکل (۶-۲) نشان می‌دهد که نانولوله‌های دسته‌صندلی دارای گاف نواری غیر مستقیم بوده و نانولوله‌های زیگزگ دارای گاف نواری مستقیم‌اند و البته به وضوح دیده می‌شود که با افزایش قطر نانولوله‌ها انرژی الاستیک کاهش می‌یابد و این امر در هر دو دسته زیگزگ و دسته‌صندلی اتفاق افتاده است و این انرژی کوچک‌تر از نانولوله کربنی با همان قطر است [۲۲]. در مقایسه با نانولوله‌های کربنی، نانولوله‌های سیلیکون کاربرد تنوع بیشتری دارند، زیرا دو نوع عناصر در نانولوله‌های SiC وجود دارد. ساختار و پایداری ساختارهای مختلف نانولوله‌های SiC با استفاده از روش دینامیک مولکولی<sup>۶</sup> و روش ابتدا به ساکن<sup>۷</sup> مورد بررسی قرار گرفته است [۲۳]. محاسبات نشان می‌دهد دو هندسه بسیار متمایز و بسیار پایدار برای نانولوله‌های زیگزگ و دسته‌صندلی SiC وجود دارد، همانطور که در شکل (۱-۵) نشان داده شده است. شکل (۱-۵) هندسه اتمی نانولوله‌های SiC (۵،۵) و (۹،۰) را نشان می‌دهد. در هر دو نوع از نانولوله نسبت Si به C یک به یک است. شبکه شش ضلعی نوع ۱ متشکل از اتم‌های Si و C متناوب است و هر اتم Si تنها با اتم C پیوند دارد و بالعکس. در ساختار نوع ۲ هر یک از اتم Si با دو اتم C و یک اتم Si پیوند دارد و برعکس. محاسبه انرژی کل با استفاده از روش ابتدا به ساکن نشان می‌دهد که ساختار نوع ۱ از ساختار نوع ۲ پایدارتر است.



شکل (۱-۵): هندسه اتمی نانولوله‌های SiC، (الف) ساختار نوع دوم، (ب) ساختار نوع اول [۲۲]

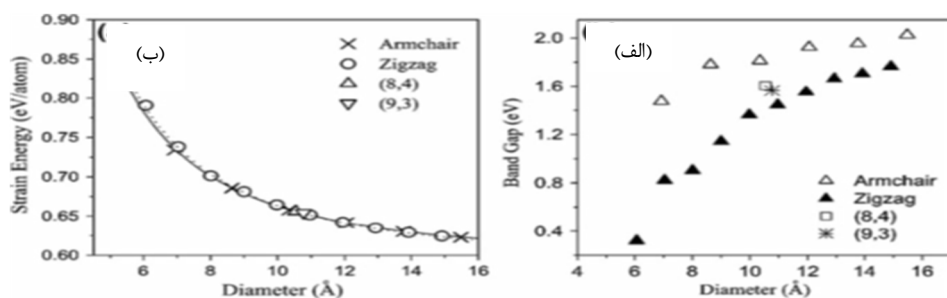
<sup>6</sup> Tight-binding molecular dynamics scheme

<sup>7</sup> Ab initio



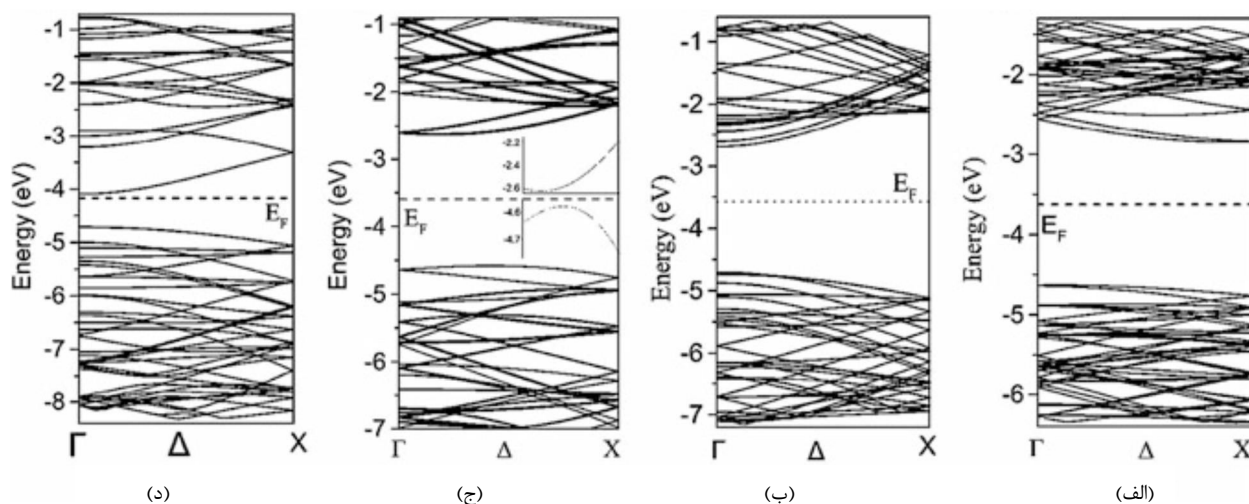
شکل (۱-۶): الف) نمودار انرژی کشسانی بر حسب قطر نانولوله‌های زیگزاگ و دسته‌صندلی، ب) ساختار نواری نانولوله‌ها ج) شکل نانولوله‌های (۵،۵) و (۹،۰) [۲۳]

همچنین نمودارهای انرژی کرنش و گاف نواری هر دو بر حسب قطر نانولوله‌های آرمچیر، زیگزاگ و کایرال در شکل (۱-۹) رسم شده است [۲۴].



شکل (۱-۷): الف) گاف نواری بر حسب افزایش قطر ب) انرژی کرنش بر حسب افزایش قطر [۲۴]

همان‌طور که در شکل دیده می‌شود گاف نواری نانولوله‌های دسته‌صندلی بیشتر از کایرال و همین‌طور بیشتر از زیگزاگ است و البته کاملاً مشهود است که با افزایش قطر نانولوله‌ها برای همه نانولوله‌ها گاف نواری افزایش یافته این در حالی است که انرژی کرنش روند کاهشی را در پی داشته است.



شکل (۸-۱): ساختار نواری نانولوله‌های سیلیکون کارباید (الف) (۹،۳) (ب) (۱۶،۰) (ج) (۵،۵) (د) (۸،۰) [۲۴]

شکل (۸-۱) ساختار نواری نانولوله‌های دسته‌صندلی (۵،۵)، زیگزاگ (۸،۰)، (۱۶،۰) و کایرال (۹،۳) را که توسط ژائو و همکارانش محاسبه شده است را نشان می‌دهد [۲۴].

## ۱-۶ نانو ساختارهای سیلیکون کارباید

خصوصیات استثنایی SiC علت اصلی تحقیق و توسعه این مواد است. خواص الکترونیکی این مواد توسعه توضیح می‌دهد که چگونه دامنه میکرو و نانو الکترونیک به طور خاص به SiC به عنوان نیمه‌هادی علاقه‌مند است. پیوند بین Si و C که هم کووالانسی و هم یونی است، و همچنین انرژی بالا آن ۵ eV دارای خواص حرارتی و مکانیکی خوب است و به خوبی به عوامل خوردگی مقاوم است. هدایت حرارتی SiC کمی بیشتر از مس است و مدول یانگ بالا و سختی SiC آن را ماده‌ای ایده‌آل برای سایش، مقاوم در برابر اشعه یونیزاسیون، مقاوم در برابر اسید می‌کند که این ماده به راحتی اکسید هم نمی‌شود [۲۵]. جدول (۱-۱) خواص SiC را با سایر نیمه‌هادی‌ها مقایسه می‌کند: سیلیکون (Si)، فرم الماس کربن، نیتريد آلومینیوم (AlN) و نیتريد گالیم (GaN). این مقایسه نشان می‌دهد که SiC دارای خواص نزدیک به AlN و GaN و بهتر از سیلیکون است، اما نه به اندازه الماس. با این حال، مزیت‌هایی دارد: اول از همه، در حالی که الماس در واقع برای برنامه‌های کاربردی



مکانیکی (سایش، برش مواد، و غیره)، مناسبتر است اما گران قیمتتر است، در نتیجه SiC مصنوعی اغلب به عنوان الماس استفاده می شود. سازگاری زیستی همراه با هم سازگاری SiC آن را از همه نیمه هادیها متفاوت می سازد و زمینه ای را برای آینده را باز می کند. به نظر می رسد که شکل سرامیکی SiC دارای خواص خوب برای برنامه های کاربردی ترمومکانیکی است. علاوه بر این، خواص حرارتی خوب و سازگاری با خواص الکترونیک آن را نامزد مناسب برای میکرو و نانو الکترونیک و نیز بیوتکنولوژی می کند [۲۶]. نانومواد سیلیکون کاربرد خواصشان به طور شگفت انگیزی با افزایش سطح به حجم، متفاوت از خواص حالت کپه ای می شود [۲۷]. نانو ساختارهای SiC شامل نانولوله ها، نانوسیم ها، نانومیله ها و نانوفنرها می باشند که به دلیل انرژی پیوندی بزرگ و شکاف باند پهن پتانسیل کاربرد در سنسورها، علوم زیستی، اپتیک و الکترونیک را دارند [۲۸، ۲۹، ۳۰، ۳۱].

جدول (۱-۲): مقایسه ی یک پلی تایپ سیلیکون کاربرد با چند نیمه هادی [۲۶]

ماده	نقطه دوب (°C)	رسانندگی گرمایی (W.cm-1.K-1)	مدول یانگ (GPa)	چگالی (g.cm-3)	مقاومت در برابر اسید	Biocompatibility
3C-SiC	۲۲۰۰۰	۴/۵	۴۵۰	۳/۲۱	خیلی خوب	Yes. Bio- and hemocompatible
Si	۱۴۱۴	۱/۵	۱۵۰	۲/۳۳	متوسط	No
C(diamond)	>۳۸۰۰	۲۰	۱۰۰۰	۳/۵۱	عالی	Yes
AlN	>۲۵۰۰	۲/۵	۳۱۰	۳/۲۰	خیلی خوب	No
GaN	۲۲۰۰	۰/۸-۱/۳	۱۵۰-۱۸۰	۶/۱۵	خیلی خوب	Yes

## ۱-۷ ویژگی های فلزات واسطه با اعداد اتمی ۲۱ تا ۲۹

در این پژوهش از عناصر واسطه با اعداد اتمی ۲۱ تا ۲۹ استفاده کرده ایم، که شامل Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu می باشند. عناصر واسطه، فلزاتی اند که زیرلایه های d آن ها در حال پر شدن

است و آرایش الکترونی مشابهی دارند. زیرلایه 3d به هسته اتم نزدیک تر است اما انرژی بالاتر از 4s دارد؛ به این معنا که ابتدا زیرلایه 4s پر می‌شود و سپس 3d و... بنابراین فلزات واسطه آن‌هایی هستند که یک زیرلایه *d* ناکامل داشته باشند، چه در حالت اتمی و چه در حالت یونی خود. این دسته از فلزات از عناصر واسطه خارجی محسوب می‌شوند که زیر لایه *d* آن‌ها در حال پرشدن می‌باشد. این عناصر نسبت به فلزات گروه اول و دوم سختی، چگالی و دمای ذوب و جوش بالاتری دارند. فلزهای واسطه خارجی عموماً انعطاف پذیرند، قابلیت تغییر شکل دارند، خاصیت چکش خواری، صیقل پذیری، تورق و مفتول شدن آنها خیلی زیاد است. در مقابل ضربه، فشار و کشش، مقاومت دارند (غیر از جیوه که مایع، روی و کروم که شکننده‌اند). این فلزها عموماً (غیر از روی و کادمیم) در حالت آزاد و خنثی یا دست کم در یکی از حالت‌های اکسایش خود در ترکیب‌ها، دارای اوربیتال‌های تک الکترونی‌اند. از این رو، غالباً در حالت گازی خود، دارای خاصیت پارامغناطیسی‌اند. بدیهی است برخی از آن‌ها که فاقد الکترون جفت نشده‌اند، حتی در حالت آزاد (گازی) دارای خاصیت دیامغناطیسی‌اند (مانند روی و کادمیم) یا ممکن است برخی از آنها با داشتن الکترون‌های جفت‌نشده در بلور، آنتی‌فرومغناطیس باشند. فلزات واسطه، عموماً جریان برق را به خوبی هدایت می‌کنند، رسانایی گرمایی این فلزات به موازات رسانایی الکتریکی آنها افزایش می‌یابد. این فلزات واکنش پذیری کم‌تری نسبت به فلزات قلیایی دارند. آن‌ها با سرعت کمی با آب یا اکسیژن واکنش نشان می‌دهند؛ بنابراین دیر زنگ می‌زنند [۳۲، ۳۳]. این فلزات بیش تر از عناصر دیگر علاقه دارند هم در حالت جامد و هم محلول در حلالی مانند آب، ترکیبات رنگی تشکیل دهند. مثال‌هایی از رنگ‌های نمک‌های برخی فلزات واسطه در محلول‌های آبی در زیر نشان داده شده‌اند :

Sc- نمک های اسکاندیوم مثل کلراید اسکاندیوم ( $ScCl_3$ ) بی رنگ هستند Ti- کلراید تیتانیوم  
 $(TiCl_3)$  بنفش است. V- کلرید وانادیوم ( $VCl_3$ ) سبز روشن است Fe- کلرید آهن ( $FeCl_3$ ) ، به رنگ  
 های زرد، نارنجی، قهوه‌ای هستند.

Cu- سولفات مس ( $\text{CuSO}_4$ ) آبی پر رنگ است Ni- نیکل کلراید ( $\text{NiCl}_2$ ) سبز روشن است.

Co- سولفات کبالت ( $\text{CoSO}_4$ ) متمایل به صورتی است. اما چرا یون‌های فلزات واسطه در آب رنگی هستند، اتم هر فلز، نور را در طول موج خاصی جذب می‌کند. این کار باعث می‌شود که الکترون‌ها به تراز انرژی خاصی جهش کنند. جهش انرژی در این جا با انرژی نوری که از اتم ساطع می‌شود، متناسب است. در یک اتم فلزی معمولی، جهش‌های انرژی ممکن برای نور مرئی آن قدر بزرگ هستند که چیزی دیده نمی‌شود؛ به همین دلیل، محلول بی‌رنگ به نظر می‌آید. با این حال، عناصر واسطه متفاوت هستند. وقتی این عناصر در آب حل می‌شوند، تراز 3d به دو تراز انرژی با دو اوربیتال که اندکی بالاتر و پایین‌تر از این تراز هستند، شکافته می‌شود. زمانی که الکترونی بین دو تراز با انرژی متناسب با نور مرئی، انتقال پیدا می‌کند، جهش انرژی اتفاق می‌افتد. این همان دلیل رنگی دیده شدن این یون‌هاست [۳۴].



اسکاندیوم



کروم



منگنز



نیکل



روی



آهن

شکل (۹-۱) بلورهای Sc, Cr, Mn, Ni, Zn, Fe

جدول (۱-۳) ویژگی‌های عمومی فلزات واسطه [۳۵]

	SC	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
عدد اتمی	۲۱	۲۲	۲۳	۲۴	۲۵	۲۶	۲۷	۲۸	۲۹
شعاع اتمی (Å)	۲/۰۹	۲/۰۰	۱/۹۲	۱/۸۵	۱/۷۹	۱/۷۲	۱/۶۷	۱/۶۲	۱/۵۷
گشتاور مغناطیسی اتم آزاد (b <sub>B</sub> )	۱/۰۰۰	۲/۰۶۸	۵/۰۰۰	۶/۰۰۰	۵/۰۰۰	۴/۰۰۰	۳/۰۰۰	۳/۰۰۰	۱/۰۰۰

## ۸-۱ دسته بندی مواد از نظر مغناطیسی

با پیشرفت علم مغناطیس تحولات گوناگونی در حوزه‌های مختلف ایجاد شده است. موتورهای الکتریکی قوی‌تر و کوچک‌تر، سنسورها، حافظه‌های مغناطیسی و کاربردهای پزشکی (تشخیص و درمان) از جمله کاربردهایی هستند که با پیشرفت مغناطیس تحت تاثیر قرار گرفته‌اند. علم مغناطیس نیز مانند علوم دیگر بی‌نیاز از نانوفناوری نبوده و نیست به طوری که بهینه‌سازی خواص مغناطیسی برای کاربردهای بیان شده بدون استفاده از نانوفناوری عملاً ناممکن است (به طور مثال افزایش ظرفیت حافظه‌های مغناطیسی). برای فهم تاثیرات نانوفناوری بر خواص مغناطیسی لازم است که تا ابتدا علت خواص مغناطیسی مواد و پارامترهایی که خواص را توصیف می‌کنند مشخص شود، سپس با کمک آن تاثیر نانوفناوری بر این علل مشخص شود.

خواص مغناطیسی مواد از دو حرکت اسپینی و مداری الکترون‌های سازنده آن سرچشمه می‌گیرد. در حرکت مداری، الکترون‌ها به دور هسته می‌چرخند و میدان مغناطیسی تولید می‌کنند. حرکت اسپینی یک پدیده کوانتوم مکانیکی است که به طور ساده می‌توان آن را به شکل چرخش الکترون‌ها به دور خود در نظر گرفت. این دو نوع حرکت الکترون، میدان مغناطیسی تولید می‌کنند. با توجه به این موضوع می‌توان هر الکترون را به صورت یک آهنربای میله‌ای با دو قطب N و S در نظر گرفت.

در هر اتم یا یون، در یک نوع اوربیتال خاص، الکترون‌ها ابتدا آن اوربیتال را با یک جهت اسپینی خاص به صورت نیمه، پر می‌کنند. بعد از پر شدن تمام اوربیتال‌ها به صورت نیمه‌پر، هر اوربیتال نیمه‌پر با یک الکترون با جهت اسپینی مخالف پر می‌شود تا کل اوربیتال پر شود. اگر هر اسپین را همان‌گونه که بیان شد یک آهنربای میله‌ای در نظر بگیریم، دو جهت اسپینی مختلف، متناظر با دو آهنربا با دو جهت مختلف هستند که اثر مغناطیسی یکدیگر را خنثی می‌کنند؛ بنابراین اوربیتال‌های پر خاصیت مغناطیسی ندارند. اما اوربیتال‌های نیمه‌پر، اساس خاصیت مغناطیسی مواد هستند. در فلزات با اوربیتال‌های نیمه‌پر d، مانند آهن، کبالت و نیکل و ... به دلیل اینکه جامدی فلزی هستند، خاصیت مغناطیسی وجود دارد. مواد بر اساس خاصیت مغناطیسی به گروه‌های مختلفی تقسیم بندی می‌شوند که در ذیل به‌طور مختصر شرح می‌دهیم.

#### ۱-۸-۱ مواد دیامغناطیس<sup>۸</sup>

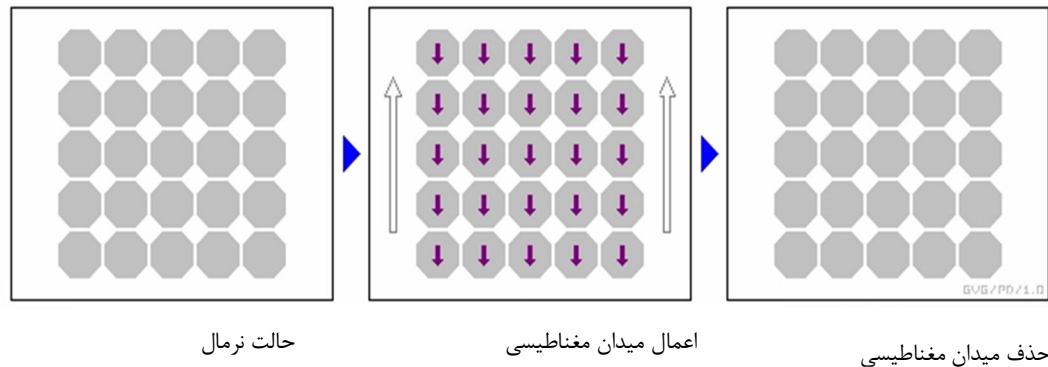
الکترون‌هایی که یک پوسته بسته را در یک اتم تشکیل می‌دهند معمولاً دارای راستاهای گشتاور اسپینی و مداری از گونه‌ای هستند که در حالت کلی هیچ گشتاور خالصی ندارد؛ بنابراین گازهای نادر تک اتمی He, Ne, Ar و غیره که ساختار الکترونی پوسته بسته دارند همگی دیامغناطیس می‌باشند. همچنین اغلب گازهای چند اتمی از قبیل  $H_2$ ,  $N_2$  و غیره این گونه‌اند، زیرا روند تشکیل مولکول معمولاً منجر به پوسته‌های الکترونی پر می‌شود و هیچ گشتاور مغناطیسی خالصی به ازای مولکول وجود ندارد [۳۶].

بحثی مشابه، دیامغناطیسی بودن جامدات یونی شبیه NaCl را توضیح می‌دهد. روند پیوند در این ماده به صورت انتقال یک الکترون از هر اتم Na به هر اتم Cl است؛ بنابراین، یون‌های باقیمانده  $Na^+$  و  $Cl^-$  پوسته‌های بسته دارند و هر دو دیامغناطیس هستند. پیوند کووالانسی از راه به اشتراک گذاشتن

---

<sup>8</sup> Diamagnetic

الکترون‌ها نیز منجر به پوسته‌های بسته می‌شود و عناصری شبیه C (الماس)، Si و Ge دیامغناطیس می‌باشند.



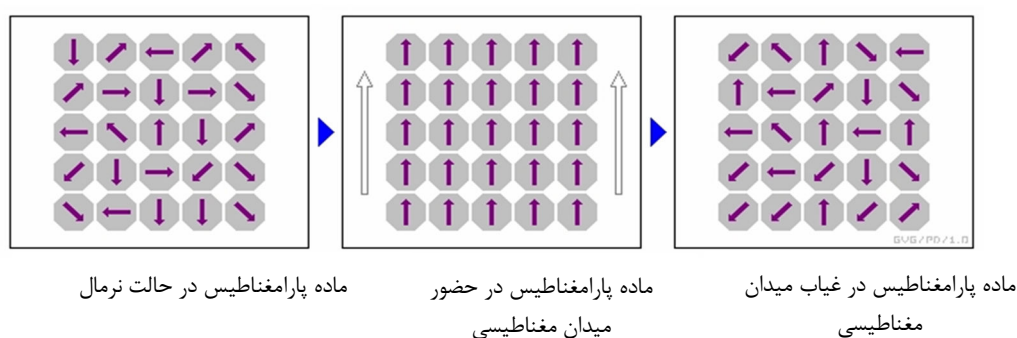
شکل (۱۰-۱) ماده دیامغناطیس در حضور میدان مغناطیسی

### ۱-۸-۲ مواد پارامغناطیس<sup>۹</sup>

اگر نمونه‌ای از ماده را که گشتاور دو قطبی مغناطیسی هراتم آن  $M$  است، در یک میدان مغناطیسی قرار دهیم، دو قطبی‌های اولیه اتم می‌کوشند با میدان مغناطیسی همسو شوند. این تمایل به همسو شدن را خاصیت پارامغناطیسی می‌گویند. برای آن که دستگاهی خواص پارامغناطیسی از خود بروز دهد، اتم‌ها یا مولکول‌های آن دستگاه باید گشتاورهای مغناطیسی دائمی داشته باشند و این گشتاورها تمایل داشته باشند که با میدان اعمال شده همسو شوند. مواد پارامغناطیس گروهی از مواد هستند که موجب تقویت جزئی میدان مغناطیسی می‌شوند، یعنی اگر در داخل سیم پیچی، ماده‌ای از جنس پارامغناطیسی قرار دهیم، در این صورت میدان مغناطیسی تقویت می‌شود، هر چند این تقویت به اندازه مواد فرومغناطیس نیست، اما قابل توجه است. به بیان دیگر، در مباحث مغناطیسی کمیتی به نام پذیرفتاری مغناطیسی تعریف می‌شود که نمادی از تقویت یا تضعیف میدان مغناطیسی است. یعنی در مواد دیامغناطیس پذیرفتاری مغناطیسی، کمیتی منفی است و میدان مغناطیسی در اثر حضور چنین ماده‌ای تضعیف می‌شود، اما در مورد مواد پارامغناطیس، تراوایی مغناطیسی، مقداری مثبت است. بنابراین در حضور این ماده، میدان تقویت می‌شود، هر چند این تقویت به اندازه مواد

<sup>9</sup> Paramagnetic

فرومغناطیسی نخواهد بود. در سال ۱۸۹۵ پیر کوری<sup>۱۰</sup> بطور تجربی کشف کرد که مغناطش (M) یک ماده پارامغناطیس با میدان مغناطیسی (B)، یعنی میدان مغناطیسی موثر که نمونه در آن قرار گرفته است، نسبت مستقیم و با دمای کلوین (T) نسبت معکوس دارد. این بیان به عنوان قانون کوری معروف است. این قانون از لحاظ فیزیکی از این جهت قابل قبول است که افزایش میدان باعث همسو شدن دو قطبی‌های اولیه در نمونه می‌شود که (M) مغناطش را افزایش می‌دهد، در حالی که افزایش (T) این همسویی را به هم می‌زند و (M) را کاهش می‌دهد. قانون کوری در صورتی که نسبت  $B/T$  خیلی بزرگ نباشد، از نظر تجربی تائید شده است [۳۷].



شکل (۱-۱۱) ماده پارامغناطیس در حضور میدان مغناطیسی

### ۱-۸-۳ مواد فرومغناطیس<sup>۱۱</sup> و آنتی فرومغناطیس<sup>۱۲</sup>

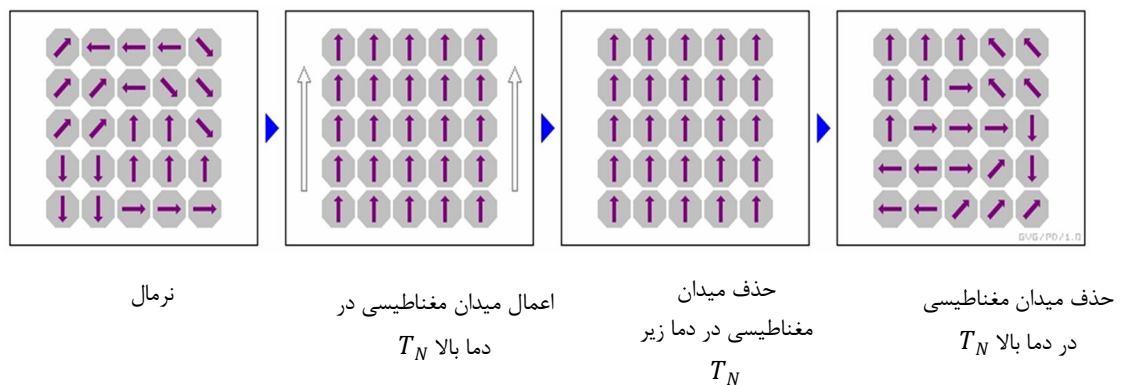
مواد فرومغناطیس دسته‌ای از مواد مغناطیسی هستند که دارای دو قطبی‌های مغناطیسی همسو شده می‌باشند. این مواد در مجاورت میدان مغناطیسی خارجی تبدیل به آهنربا می‌شوند. در برخی از مواد مغناطیسی دو قطبی‌های مغناطیسی کوچک به طور خود به خود با دو قطبی‌های مجاور هم‌خط می‌شوند، اینگونه مواد، فرومغناطیس نامیده می‌شوند. همه بخش‌های مغناطیسی در یک ماده فرومغناطیس در یک راستا قرار ندارند، بلکه این مواد از بخش‌های بسیار کوچکی با ابعاد کوچک‌تر از میلی‌متر تشکیل شده‌اند، طوری که دو قطبی‌های مغناطیس هر بخش هم‌خط هستند، ولی سمت‌گیری دو قطبی‌های مغناطیسی هر بخش با بخش مجاور متفاوت است. این بخش‌های کوچک حوزه

<sup>10</sup> Pir curi

<sup>11</sup> Ferromagnetic

<sup>12</sup> Antiferromagnetic

مغناطیسی نامیده می‌شوند. هنگامی که مواد فرو مغناطیس را در یک میدان مغناطیسی قرار می‌دهیم، آهنربا می‌شوند. چون میدان مغناطیسی بر حوزه‌های مغناطیسی اثر می‌گذارد و سبب می‌شود که دو قطبی مغناطیسی هر حوزه تحت تاثیر میدان مغناطیسی قرار گیرد. علاوه بر این حوزه‌هایی که نسبت به میدان در وضعیت مناسبی قرار دارند، با وجود میدان رشد می‌کنند و حجم آنها افزایش پیدا می‌کند و در نتیجه حوزه‌هایی که سمت‌گیری مناسب نداشتند، حجمشان کوچک‌تر می‌شود و مرز بین حوزه‌ها جابجا می‌شود و ماده خاصیت آهنربایی پیدا می‌کند. در مواد آنتی‌فرومغناطیس حوزه‌ها با هم هم‌سو نیستند (نیمی از حوزه‌ها در یک جهت و نیمی در جهت دیگر است). با افزایش درجه‌ی حرارت خصلت مغناطیسی افزایش می‌یابد. درجه حرارتی را که در آن ماده‌ی آنتی‌فرومغناطیس به پارامغناطیس تبدیل می‌شود درجه‌ی حرارت نیل می‌نامند، که بالا دمای نیل  $T_N$  ماده خاصیت پارامغناطیس و پایین‌تر از آن ماده خاصیت آنتی‌فرومغناطیس دارد [۳۷].



شکل (۱-۱۲) ماده فرومغناطیس در حضور میدان مغناطیسی

### ۱-۸-۴ مواد فری مغناطیس<sup>۱۳</sup>

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

<sup>13</sup> Ferrimagnetic



## فصل دوم

مقدمه‌ای بر نانو ، ساختار و سنتز نانولوله‌های تک

جداره سیلیکون کارباید

## ۲-۱ مقدمه

نانو به معنی بسیار کوچک است که از زبان یونانی برگرفته شده است. تکنولوژی نانو با پیشرفت و توسعه‌ای که در این سال‌ها داشته به زودی تمام زمینه‌های علمی را تحت تاثیر قرار می‌دهد. علوم نانو، مطالعه پدیده‌ها و دستکاری مواد در مقیاس‌های اتمی، مولکولی و ماکرومولکولی است، جایی که خواص آنها به طور قابل ملاحظه‌ای از آن‌هایی که در مقیاس بزرگتر هستند، متفاوت است. موادی با ساختار بالک<sup>۱۴</sup> (قطعات بزرگ از مواد در اطراف ما) دارای خواص فیزیکی پیوسته (ماکروسکوپی) هستند. اما وقتی که ذرات به ابعاد نانو برسند، اصول فیزیک کلاسیک دیگر قادر به توصیف رفتار (حرکت، انرژی و ...) نیست. در این ابعاد، اصول مکانیک کوانتومی استفاده می‌شود. علم نانو، علمی است که در آن مواد با ابعاد کوچک، پدیده‌های فیزیکی جدیدی را به نمایش می‌گذارند که مجموعاً اثرات کوانتومی نامیده می‌شوند که وابسته به اندازه و به طرز چشمگیری متفاوت از خواص مواد مقیاس بزرگ است. در نتیجه یک ماده (به عنوان مثال یک فلز) زمانی که در ابعاد نانو است می‌تواند خواص بسیار متفاوتی را نسبت به ساختار بالک خود داشته باشد. به عنوان مثال، نقره با ساختار بالک غیر سمی است، در حالی که نانوذرات نقره سمی و قادر به کشتن ویروس‌ها هستند. خواصی مانند هدایت الکتریکی، رنگ، قدرت و وزن وقتی که مواد به مقیاس نانو برسند تغییر می‌کند. در حقیقت نانو فن‌آوری یک فن‌آوری جدید نیست، بلکه یک مقیاس جدید در فن‌آوری‌هاست که در تمام رشته‌ها اعم از مهندسی، پزشکی، زیست‌شناسی، برق، شیمی و... می‌باشد و این توانایی را به انسان می‌دهد که در ساختار مواد دخالت کند و در ابعاد بسیار ریز به ساخت و طراحی اقدام نماید.

مفهوم "نانومتری" ابتدا توسط ریچارد زیگموندی<sup>۱۵</sup>، برنده جایزه نوبل سال ۱۹۲۵ در شیمی، پیشنهاد شد. او نانومتر را برای اندازه‌گیری ذرات به کار برد و اولین کسی بود که اندازه‌ی ذراتی مانند کلوئیدها را با استفاده از میکروسکوپ اندازه‌گیری کرد.

<sup>14</sup> Bulk

<sup>15</sup> Richard Zsigmondy

نانو تکنولوژی مدرن، توسط ریچارد فاینمن<sup>۱۶</sup>، که برنده جایزه نوبل سال ۱۹۶۵ در فیزیک بود، مطرح شد. به همین علت است که او به عنوان پدر فناوری نانو شناخته می شود. تقریباً ۱۵ سال پس از سخنرانی فاینمن، دانشمند ژاپنی، نوریو تانگیوچی<sup>۱۷</sup>، اولین کسی بود که از فناوری نانو برای توصیف فرآیندهای نیمه هادی که به ترتیب یک نانومتر رخ می داد استفاده کرد. او از این که فناوری نانو شامل پردازش، جداسازی، تثبیت و تغییر شکل مواد توسط یک اتم یا یک مولکول است، حمایت کرد. دوران طلایی فناوری نانو در دهه ۱۹۸۰ آغاز شد، زمانی که اریک درکسلر<sup>۱۸</sup> از موسسه فناوری ماساچوست (MIT) از ایده های فاینمن و فناوری نانو نوریو تانگیوچی استفاده کرد و در سال ۱۹۸۶ کتابی با عنوان موتورهای خلقت، دوره عصر فناوری نانو نوشت. درکسلر پیشنهاد ایده ی "خود مونتاژ کننده ی نانو" را پیشنهاد کرد که قادر به ساخت یک کپی از خود و سایر موارد بود. چشم انداز درکسلر از فناوری نانو، به نام "فناوری نانو مولکولی" است. علم فناوری نانو پیشرفته تر شد، زمانی که ایجیما<sup>۱۹</sup>، دانشمند دیگر ژاپنی، نانولوله های کربنی را تولید کرد و سپس نانولوله ی چند جداره را کشف کرد و آغازگر انقلاب فن آوری نانو شد [۳۸].

## ۲-۲ نانولوله های سیلیکون کاربرد

نانولوله ها، نانومواد هستند که در دو بعد در مقیاس نانو و یک بعد آزاد دارند که نانومیله ها، نانوسیم ها هم جز این دسته از مواد هستند. نانولوله ها با توجه به ویژگی های برجسته و منحصر به فردی که دارند و خواص مکانیکی، الکترونیکی و اپتیکی بسیاری دارند که علایق علمی و صنعتی را به خود جلب کرده اند. نانولوله ها یکی از نانوساختارهای مورد مطالعه فعلی هستند. کشف نانولوله های کربنی چندجداره در سال ۱۹۹۱ [۳۹]، و خواص و کاربردهای این نوع از نانوساختارها یک بعدی در صنعت الکترونیک بسیار زیاد است. نانولوله های کربنی تک جداره دارای ویژگی های منحصر به فردی هستند که می توانند به صورت فلز یا نیمه فلز رفتار کنند، که به قطر نانولوله و تراکم آن وابسته است.

<sup>16</sup> Richard Feynman

<sup>17</sup> Norio Taniguchi

<sup>18</sup> Eric Drexler

<sup>19</sup> Iijima

بسیاری از کاربردهای بالقوه برای نانولوله‌های کربنی، از جمله کامپوزیت‌های رسانا، دستگاه‌های ذخیره انرژی و تبدیل انرژی، سنسورها، صفحه نمایش انتشار، منابع تابش، ذخیره‌سازی هیدروژن و ... است [۴۰]. نانولوله‌های SiC نسبت به نانولوله‌های کربنی مزایای بیشتری دارند. آن‌ها دارای واکنش پذیری بالای سطح بیرونی، پایداری در دیواره‌های جانبی در دمای بالا، نانوفیبری سخت در محیط زیست و سرامیک تقویت شده با نانولوله‌های دیگر می‌باشند [۴۱]. در بررسی‌های گذشته [۴۲] نشان داده‌اند که پایدارترین نانولوله SiC دارای نسبت Si به C یک به یک است. این مطالعات ادعا می‌کنند که نسبت‌های دیگر در نهایت نانولوله را به یک نانوسیم یا خوشه تبدیل می‌کنند. منون<sup>۲۰</sup> و همکاران [۴۳] نشان داده‌اند که دو ساختار مختلف (نوع ۱ و نوع ۲) برای پایدارترین نانولوله‌های SiC وجود دارد. آن‌ها نانولوله‌های دسته‌بندی و زیگ‌اگ را مطالعه کرده‌اند. در نوع ۱ هر اتم Si با C و هر اتم C با Si پیوند داده‌است در نوع ۲ هر اتم Si دارای دو همسایه C و یک همسایه Si و بالعکس است. محاسبات آن‌ها نشان داد که نانولوله‌های SiC (نوع ۱) حاوی پیوندهای C-C و Si-Si و Si-C نسبت به (نوع ۲) انرژی بیشتری دارند. نانولوله‌های نوع اول نسبت به نانولوله‌های نوع دوم پایدارتر هستند.

## ۲-۳ سنتز نانولوله‌های سیلیکون کارباید

در بیشتر موارد، نانولوله‌های سیلیکون کارباید با کمک برخی از قالب‌ها ساخته شده‌اند. بر خلاف نانولوله‌های کربنی، نانولوله‌های سیلیکون کارباید حاوی دو نوع عناصر، سیلیکون و کربن است؛ بنابراین، ساختار نانولوله‌های سیلیکون کارباید اساساً متفاوت از نانولوله کربنی است. در واقع، اکثر نانولوله‌های SiC که در حال حاضر گزارش شده‌اند، دیواره‌های نانولوله‌های سیلیکون کارباید دارای ساختارهای کریستال مانند مثل Sp<sup>3</sup>-bonded-SiC هستند. برخی از آنها فقط نانو ساختارهای نوردی از SiC فله هستند و برخی دیگر از ذرات SiC پلی کریستالی تشکیل شده‌اند. عوامل متعددی در سنتز نانولوله‌های واقعی SiC مطرح می‌شوند. اولاً، اتم‌های Si روی سطح نانولوله‌های SiC به راحتی حتی

<sup>20</sup> Menon

در دمای اتاق اکسید می شوند و این امر ساختار نانولوله را از بین می برد. در مرحله دوم اینکه بر خلاف گرافن که به صورت مستقیم از تراشکاری گرافیت تهیه می شود، هیچ گونه کریستال SiC ساختاری مانند گرافیت در طبیعت وجود ندارد که از آن بتوان نانولوله های واقعی SiC را استخراج کرد.

در این بخش تعدادی از روش های سنتز سیلیکون کارباید را شرح می دهیم :

### ۲-۳-۱ سنتز نانولوله های سیلیکون کارباید با استفاده از قالب ها

به طور کلی، نانولوله های سیلیکون کارباید با استفاده از برخی قالب ها ساخته می شوند، به ویژه با نانولوله های کربنی، که در آن منبع ماده ی سیلیکون با نانولوله های کربن واکنش می دهند تا نانولوله های SiC را تولید کنند که مورفولوژی نانولوله ی مادر را حفظ می کنند. نانولوله سیلیکون کارباید نیز می تواند به عنوان پوسته بعضی از مواد هسته ای سنتز شود و با حذف هسته با استفاده از استیک اسید باعث افزایش نسبتا خالص نانولوله های SiC می شود.

### ۲-۳-۲ سنتز نانولوله های سیلیکون کارباید با استفاده از نانولوله های کربنی / نانوفیبری

سنتز حافظه شکل<sup>۲۱</sup> یکی از اولین روش هایی است که برای سنتز نانولوله ها SiC استفاده می شود [۴۴]. بخار SiO بوسیله حرارت دادن یک مخلوط Si / SiO<sub>2</sub> به عنوان ماده منبع سیلیکونی عمل می کند، سپس واکنش بین گاز SiO و قالب کربن جامد در دمای پایین ماده β-SiC را به شکل کربن اولیه شکل می دهد. واکنش گاز و جامد بین بخار SiO و نانولوله های کربنی، نانولوله ی سیلیکون کارباید را با قطر داخلی ۳۰-۱۰۰ نانومتر تولید می کند در حالی که واکنش بخار SiO با نانوفیبرهای کربنی نانولوله ی سیلیکون کارباید با قطر داخلی ۱۰-۸۰ نانومتر را تولید می کند [۴۵]. نانولوله های SiC می توانند به عنوان کاتالیست مطلوب در واکنش اکسیداسیون با درجه حرارت پایین عمل کنند، نانولوله های SiC هر دو عملکرد سولفوریزاسیون کاتالیزور و ظرفیت ذخیره سازی گوگرد را بهبود می بخشد. نانوسیم ها و نانولوله های سیلیکون کارباید و بوسیله واکنش حرارتی بین SiO و نانولوله های

<sup>21</sup> shape memory

کربنی چند جداره تهیه شده‌اند [۴۶]. نانولوله‌های تک جداره‌ی SiC با واکنش نانولوله‌های کربنی با پودر Si در ۱۲۰۰ درجه سانتی گراد ساخته شده‌اند [۴۷]. میکروسکوپ الکترونی نشان دهنده وجود هر دو نانولوله‌ی SiC تک جداره و نانولوله‌های C-SiC است که نانولوله‌های کربنی پوشیده شده توسط لایه SiC است. نانولوله‌های تک فاز SiC پلی کریستال هستند و حاوی دانه‌هایی با اندازه حدود ۲۰ نانومتر هستند. نانولوله‌های SiC با واکنش با دمای بالا بین نانولوله‌های چند جداره‌ی کربنی و پودر سیلیکون در سیال آمونیاک در دمای ۱۳۵۰ درجه سانتی گراد ساخته شده‌اند [۴۸].

### ۲-۳-۳ سنتز SiC در هسته‌ی نانوسیم‌ها

نانوسیم‌های SiC / ZnS و نانولوله‌های SiC و دیگر ساختارها با استفاده از نانوسیم‌های ZnS، نانوربان‌ها و ورق‌ها به عنوان قالب‌هایی در واکنش دو مرحله‌ای حرارتی سنتز شده‌اند [۴۹]. در طول این سنتز، مخلوطی از پودر SiO و ZnS ابتدا در دمای ۱۱۵۰ درجه سانتیگراد در سیال آرگون حرارت داده می‌شود و سپس در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتیگراد در گاز CH<sub>4</sub> گرم می‌شود و نتیجه نانوسیم‌های SiC / ZnS است که شامل هسته ZnS با قطر ۵۰ تا ۱۳۰ نانومتر و پوسته SiC پلی کریستالی با ضخامت ۱۵-۵۰ نانومتر است. با حذف هسته ZnS از نانوکابل‌ها با هیدروکلریک اسید، نانولوله‌های SiC حاصل می‌شود [۵۰]. نانولوله‌های سیلیکون کارباید با استفاده از اسپری شدن مگنترون در دمای اتاق با استفاده از SiC به عنوان ماده اولیه و نانو فیبر پلی وینیل پیرولیدون به عنوان قالب ساخته شده‌اند [۵۱]. نانولوله‌های SiC همچنین می‌توانند با استفاده از نانوسیم‌های Ge یا Si به عنوان قالب [۵۲، ۵۳] تولید شوند.

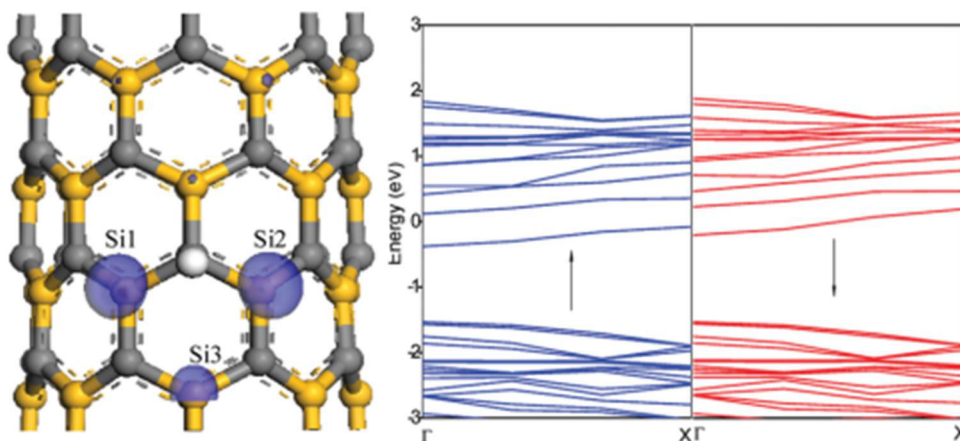
### ۲-۳-۴ سنتز به روش‌های دیگر

نانولوله‌های SiC با قطر بسیار کوچک تحت شرایط هیدروترمال بدون استفاده از کاتالیزور فلزی سنتز شده‌اند [۵۴]. این نانولوله‌ها با واکنش هیدروترمال پودر SiC و پودر SiO<sub>2</sub> تولید می‌شوند که در آب مقطر در دمای ۴۷۰ درجه سانتیگراد وارد واکنش می‌شوند. نانو ساختارهای  $\beta$ -SiC تک کریستال با

روش ساده‌ای که تبخیر حرارتی  $C_{60}$  روی یک زیر لایه از Si بدون استفاده از کاتالیزور و ... آماده می‌شوند [۵۵].

## ۲-۴ مطالعات انجام شده روی نانولوله‌های سیلیکون کارباید

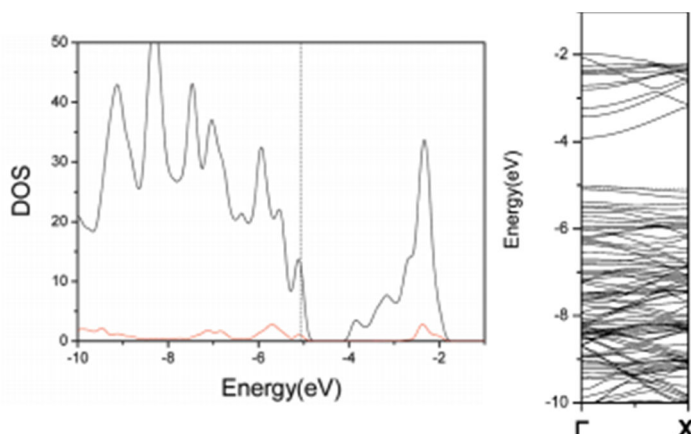
جینگ شیانگ زائو<sup>۲۲</sup> و همکارانش با استفاده از نظریه تابعی چگالی (DFT)، خواص مغناطیسی و الکترونی نانولوله‌های سیلیکون کارباید (SiC) که اتم‌های (H, Li, Be, B, C, N, O و F) را جذب کرده‌اند، بررسی کردند و نتیجه گرفتند که جذب اتم‌های H, Li, B, N و F می‌تواند به نانولوله خاصیت مغناطیسی دهد، در حالی که اتم‌های C, Be و O بر روی نانولوله SiC جذب نمی‌شوند. این کار برای تنظیم خواص مغناطیسی نانولوله SiC بوسیله جذب اتم انتخابی ارائه می‌دهد که برای طراحی نیمه هادی مغناطیسی یا ساخت بلوک‌های دستگاه اسپینترونیک مفید است و می‌توان مواد مغناطیسی مبتنی بر نانولوله‌های SiC مانند شیر اسپین یا سوئیچ اسپین پلاریزاسیون را ساخت. [۵۶]



شکل (۲-۱): نانولوله سیلیکون کارباید که با جذب اتم لیتیوم خاصیت مغناطیسی پیدا کرده است [۵۶].

<sup>22</sup> Jing-xiang Zhao

کائو<sup>۲۳</sup> و همکارانش روی جذب O<sub>2</sub> روی نانولوله‌های سیلیکون کارباید کار کرده و با جذب O<sub>2</sub> روی سطح نانولوله سیلیکون کارباید، نانولوله خاصیت مغناطیسی پیدا کرده است که کاملاً در شکل زیر قابل مشاهده است و بنابراین SiCNTs یک سنسور گاز عالی برای تشخیص O<sub>2</sub> در دستگاه‌های الکترونیکی نانومقیاس می‌باشد [۵۷].



شکل (۲-۲): نانولوله سیلیکون کارباید که با جذب O<sub>2</sub> خاصیت مغناطیسی پیدا کرده است [۵۷]. ژانگ<sup>۲۴</sup> و همکارانش روی تزریق نانوسیم‌های Fe, Co, Ni در داخل نانولوله‌ی دسته‌صندلی (۸,۸) سیلیکون کارباید تحقیق و بررسی کردند و مشخص شده است که پایداری نانولوله سیلیکون کارباید با کپسوله‌سازی نانوسیم‌های Fe, Co, Ni افزایش می‌یابد و با کپسوله‌سازی SiCNT ها، نیم‌رسانای پایدار را می‌توان برای محافظت سیم‌های فلزی برای مدت زمان طولانی استفاده کرد. با تزریق نانوسیم‌های (Fe, Co, Ni) در داخل نانولوله‌ی سیلیکون کارباید (۸,۸) منجر به افزایش قطبش اسپینی می‌شود، در نتیجه می‌توان از آن برای ساخت وسایل اسپینترونیک استفاده کرد. [۵۸].

بومیئر<sup>۲۵</sup> و همکارانش روی نانولوله‌های سیلیکون کارباید دسته‌صندلی و زیگ‌آگ خالص آن کار کرده و در نتایجشان دیده می‌شود که نانولوله‌های دسته‌صندلی گاف نواری غیر مستقیم و نانولوله‌های زیگ‌آگ گاف نواری مستقیم دارند که علت آن را کشیده شدن برگ‌های گرافیتی روی خط  $\Gamma$ -X در منطقه‌ی اول بریلئون اعلام کرده‌اند. شکل (۲-۴) نمودار گاف نواری بر حسب قطر نانولوله را نشان

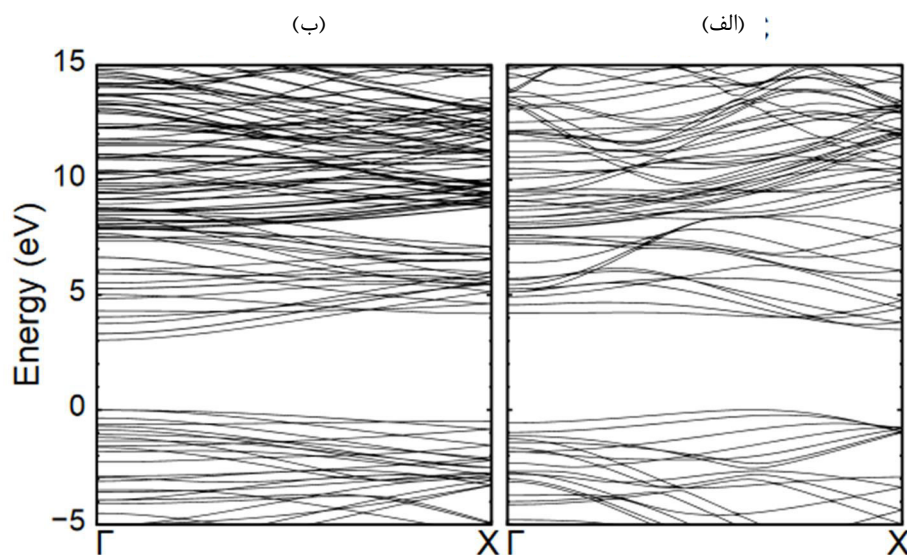
<sup>23</sup> Cao, Fenglei

<sup>24</sup> J.-M. Zhang

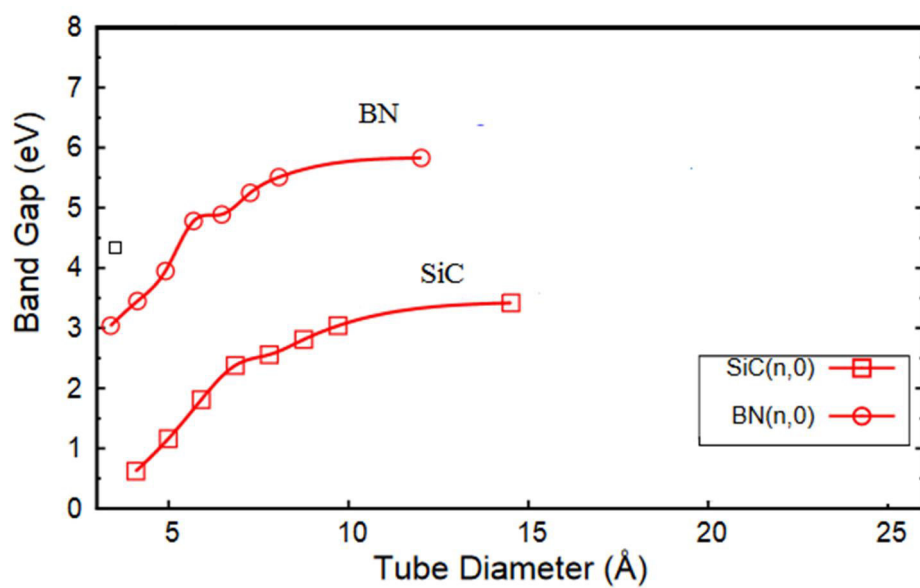
<sup>25</sup> Björn Baumeier



می‌دهد. روند تغییرات این نمودار کاملاً مشابه روند تغییرات نموداری است که برای نانولوله‌های سیلیکون کارباید در فصل چهارم آورده شده است. گاف نواری نانولوله‌های دسته‌صندلی و زیگزاگ SiC به طور چشم‌گیری با کاهش قطر تقریباً نزدیک به گاف نواری فروپاشی کاهش می‌یابد. تغییرات گاف نواری نانولوله‌های دسته‌صندلی و زیگزاگ به تغییرات مختلف در توپولوژی چگالی پیوند و بار در نانولوله‌ها بستگی دارد. خواص ساختاری نانولوله‌ها مستقل از کایرالیته آن‌ها است در حالی که ساختار الکترونیکی نانولوله‌های SiC و BN به آن بستگی دارد. این مورد برای نانولوله‌های BeO صادق نیست. [۵۹].



شکل (۲-۳) : ساختار نواری نانولوله سیلیکون کارباید خالص الف) دسته‌صندلی (۸،۸) ب) زیگزاگ (۱۰،۰) [۵۹].



شکل (۲-۴) : تغییرات گاف نواری نانولوله الف) سیلیکون کارباید خالص زیگزاگ ب) بورونیتريد خالص زیگزاگ [۵۹].

در این شکل ساختار نواری نانولوله سیلیکون کارباید خالص زیگزاگ و نانولوله بورونیتريد خالص زیگزاگ مقایسه شده است.

## فصل سوم :

### نظریه‌ی تابعی چگالی (DFT)

نظریه‌های مکانیک کلاسیک و کوانتومی دو نظریه‌ی اصلی مورد استفاده برای توصیف اکثر قریب به اتفاق سیستم‌های فیزیکی هستند اما محدودیت اصلی‌شان این است که تنها مسائل تک ذره‌ای و دو ذره‌ای در این چارچوب‌ها دارای حل تحلیلی دقیق هستند و برای بررسی سیستم‌هایی با بیش از دو ذره در حالت کلی باید دست به دامان نظریه‌ها و تقریب‌های توسعه یافته و روش‌های محاسباتی شد. راهکارهای متعدد و مختلفی برای توصیف محاسباتی سیستم‌های بس ذره‌ای<sup>۲۶</sup> توسعه پیدا کرده است که هر یک به اهداف مسائل و خواص مورد مطالعه از تقریب‌ها و مدل‌های نظری مختلفی استفاده می‌کنند. یکی از نظریه‌های مهم برای بسیاری از محاسبات سیستم‌های بس ذره‌ای نظیر مولکول‌ها و بلورها، نظریه‌ی تابعی چگالی است. استفاده از این نظریه به همراه رهیافت کوهن - شم<sup>۲۷</sup> منجر به یک توصیف تک ذره‌ای از سیستم‌های بس ذره‌ای می‌شود که تاثیر بسزایی در ساده‌سازی محاسبات آن‌ها دارد و به همین دلیل امروزه مبنای اکثر محاسبات کوانتومی بلورها که جزء مسائل اساسی فیزیک ماده چگال هستند به شمار می‌رود. در این فصل ابتدا مروری کوتاه بر مفاهیم اولیه‌ی نظریه تابعی چگالی داریم و سپس با معرفی رهیافت کوهن - شم هامیلتونی تک ذره‌ای مربوطه استخراج می‌کنیم.

### ۳-۲ نظریه‌ی تابعی چگالی

#### ۳-۲-۱ مسئله‌ی بس ذره‌ای

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

$$A\Psi = E\Psi$$

(۳-۱)

<sup>26</sup> - Many Body

<sup>27</sup> -Kohn- Sham

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

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

در معادله (۲-۳) بخش اول و دوم انرژی های جنبشی الکترون ها و هسته ها و سه بخش بعدی به ترتیب برهم کنش های بین الکترون - الکترون، الکترون - هسته و هسته - هسته می باشند.  $\hbar$  ثابت پلانک،  $m$  و  $M$  به ترتیب جرم های الکترون و هسته،  $Z_I$  عدد اتمی I امین اتم،  $e$  بار الکترون،  $r_i$  و  $R_I$ ، موقعیت  $i$  امین الکترون و I امین هسته می باشند. حل معادله ی شرودینگر بس ذره ای بسیار پیچیده است. برای ساده سازی مسئله از تقریب بورن اوپنهایمر<sup>۲۸</sup> استفاده شده است که بیان می کند هسته ها بسیار سنگین تر از الکترون ها هستند و بسیار کندتر از الکترون ها حرکت می کنند. در نتیجه می توان حرکت هسته ها و الکترون ها را جدا کرد. فرض بر این است که موقعیت اتم ها ثابت شده اند در حالی که الکترون ها در زمینه ی میدان باری هسته ها حرکت می کنند. تابع موج کلی می تواند به دو قسمت تابع موج الکترونی و یونی جداسازی شود. در نتیجه معادله شرودینگر برای قسمت الکترونی به صورت زیر (۳-۳) شود:

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

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

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

$\widehat{V}_{ext}$  پتانسیلی است که توسط هسته ها روی الکترون ها عمل می کند. توجه شود که برهم کنش بین هسته ها به عنوان یک پارامتر وارد می شود. اگرچه تعداد درجات آزادی سیستم توسط تقریب بورن - اوپنهایمر می تواند کاهش یابد اما حل مسئله برهم کنشی الکترون - الکترون همچنان مشکل است. بعلاوه تابع موج الکترونی وابسته به مختصات تمام الکترون ها است.

<sup>28</sup> - Bom - Oppeneimer

هدف اصلی نظریه‌ی تابعی چگالی، توصیف یک سیستم برهم‌کنشی براساس چگالی الکترونی به جای توابع موج بس‌ذره‌ای می‌باشد. نظریه‌ی تابعی چگالی براساس دو نظریه‌ی بنیادی، توسط هوهنبرگ و کوهن پایه‌ریزی شد [۶۰]. نظریه‌ی اول بیان می‌کند که انرژی حالت پایه یک سیستم برهم‌کنشی از الکترون‌ها، تابعی یکتا<sup>۳۰</sup> از چگالی بار الکترونی است. نظریه اول هوهنبرگ - کوهن فقط اثباتی است بر وجود تابعی از چگالی الکترونی، اگرچه شکل درست تابع ناشناخته است. از نظریه‌ی دوم هوهنبرگ - کوهن این مطلب اثبات می‌شود که انرژی کل هر سیستم بس‌الکترونی نسبت به چگالی حالت پایه‌ی آن، از یک اصل وردشی<sup>۳۱</sup> تبعیت می‌کند. بر طبق این نظریه مقدار چشم‌داشتی هامیلتونی در معادله‌ی ۳-۴ می‌تواند به صورت زیر بیان شود:

(۵-۳)

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = E[n(r)]$$

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

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

از معادله‌ی ۳-۶ چگالی الکترونی که به کمینه انرژی مربوط می‌شود، چگالی حالت پایه  $n_0(r)$  می‌باشد. بر طبق نظریه‌ی اول، انرژی حالت پایه می‌تواند به صورت زیر بیان شود:

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

<sup>29</sup> - Hohenberg - Kohn

<sup>30</sup> - Unique functional

<sup>31</sup> - Variational principle

### ۳-۲-۳ معادلات کوهن - شم<sup>۳۲</sup>

راه حلی برای کاهش مسئله‌ی بس‌ذره‌ای حقیقی، به یک مسئله‌ی تک الکترونی، توسط کوهن و شم مطرح شد [۶۱]. الکترون‌های برهم‌کنشی، جایگزین الکترون‌های غیربرهم‌کنشی شد، که تحت یک پتانسیل موثر<sup>۳۳</sup> حرکت می‌کنند. انرژی تابعی کل در معادله ۳-۵ می‌تواند به صورت زیر نوشته شود:

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

در معادله ۳-۸،  $T_0[n(r)]$  تابعی انرژی جنبشی سیستم الکترونی غیر برهم‌کنشی، بخش دوم انرژی الکترواستاتیکی یا انرژی هارتری<sup>۳۴</sup> و بخش سوم انرژی خارجی ناشی از هسته‌ها می‌باشند و بخش آخر همه‌ی باقی‌مانده آنچه که تصحیح‌کننده انرژی است، که انرژی تبادلی و همبستگی<sup>۳۵</sup> نامیده می‌شود. با کمینه کردن معادله‌ی ۳-۸ نسبت به چگالی، معادلات تک ذره‌ای کوهن شم برابر است با:

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

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

توجه شود که توابع موج کوهن-شم  $\Psi_i(r)$ ، هیچ معنی فیزیکی مستقیمی را نمی‌دهند. آن‌ها فقط توابع کمکی<sup>۳۶</sup> برای محاسبه چگالی الکترونی هستند. چگالی الکترونی می‌تواند به صورت زیر باشد:

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

به منظور یافتن چگالی الکترونی حالت پایه، باید معادلات کوهن-شم به صورت خود سازگار توسط روش تکرار<sup>۳۷</sup> حل شوند.

<sup>32</sup> - Kohn- Sham

<sup>33</sup> - Effective potential

<sup>34</sup> - Hartree energy

<sup>35</sup> - Exchange and Correlation energy

<sup>36</sup> - Auxiliary functions

<sup>37</sup> - Iterative method

- ۱- یک حدس اولیه‌ی چگالی الکترونی  $n(r)$ ، تعریف شود.
- ۲- پتانسیل موثر،  $V_{eff}(r)$ ، توسط چگالی الکترونی حدس زده شده، محاسبه می‌شود.
- ۳- معادلات کوهن-شم به منظور به دست آوردن تابع موج کوهن-شم  $\Psi_i(r)$ ، حل می‌شود.
- ۴- چگالی الکترونی با استفاده از تابع موج کوهن-شم محاسبه می‌شود.
- ۵- چگالی الکترونی محاسبه شده، به عنوان چگالی اولیه برای مرحله بعد مورد استفاده قرار می‌گیرد. تا جایی که چگالی الکترونی همگرا شود، سپس چگالی الکترونی حالت پایه را به دست آورده و برای محاسبه‌ی انرژی، نیروها، تنش‌ها و غیره مورد استفاده قرار می‌گیرد.

### ۳-۲-۴ تابعی‌های تبادلی - همبستگی<sup>۳۸</sup>

رویکرد کوهن-شم نشان داد که چطور مساله بس‌ذره‌ای را به یک مسئله تک الکترونی موثر تبدیل کنیم. البته نیاز است که تابعی تبادلی همبستگی،  $E_{xc}[n(r)]$  مشخص و تعیین شود. متأسفانه، شکل دقیق تابعی همبستگی - تبادلی به سادگی شناخته شده نیست؛ بنابراین باید از تقریب استفاده نمود. ساده‌ترین تقریب، تقریب چگالی موضعی (LDA)<sup>۳۹</sup> نامیده می‌شود. تقریب چگالی موضعی برای پتانسیل تبادلی - همبستگی توسط کوهن - شم در سال ۱۹۶۵ ارائه شد. که از انرژی تبادلی - همبستگی گاز الکترونی همگن به دست می‌آید. تابعی تبادلی - همبستگی LDA به صورت زیر است:

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

که  $\varepsilon_{xc}^{homo}$ ، انرژی همبستگی - تبادلی چگالی گاز الکترونی همگن، با چگالی الکترونی  $n(r)$  می‌باشد. بنابراین تنها اطلاعاتی که نیاز می‌باشد، انرژی تبادلی - همبستگی گاز الکترونی است که محاسبه‌ی دقیق آن امکان پذیر است. به دلیل آن که تابعی، از چگالی الکترونی یکنواخت موضعی به دست می‌آید انتظار خطا برای مسائلی می‌رود که چگالی‌های آن‌ها به سرعت تغییر می‌کند [۶۲]. اگرچه

<sup>38</sup> - Exchange – Correlation Functionals

<sup>39</sup> - Local Density Approximation



تقریب LDA برای جامدات کپهای بسیار خوب کار می‌کند. اما در صورت تغییر سریع چگالی الکترونی، همانند داخل اتم و مولکول، بهتر است از تابعی دیگری استفاده شود. تقریب پر استفاده‌ی دیگری که نسخه‌ی تعمیم یافته و بهبود یافته‌ی LDA محسوب می‌شود تقریب GGA<sup>40</sup> می‌باشد که فرمول بندی‌های متفاوتی از آن توسعه پیدا کرده است. تلاش‌های زیادی برای پیدا کردن تابعی خوب و مناسب از این تقریب انجام گرفته است. دو تا از پر استفاده‌ترین تابع‌های این تقریب، تابعی پر دو- ونگ (PW91) و پر دو - برگ - ارنزهوف (PBE) می‌باشد [۶۳ و ۶۴].

در این پایان نامه از دومین تابعی این تقریب بهره گرفته شده است. در تقریب GGA، انرژی تبدالی - همبستگی علاوه بر چگالی الکترونی در هر نقطه، به تغییرات چگالی در آن نقطه نیز وابسته است و برابر است با:

$$E_{xc}^{GGA} = \int n(r) \varepsilon_{xc}(n(r), |\nabla n(r)|) dr = \int n(r) \varepsilon_{xc}^{homo} F_{xc}(n, |\nabla n|) dr \quad (13-3)$$

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

$$F_{xc}(n, |\nabla n|) = F_x(n, |\nabla n|) + F_c(n, |\nabla n|) \quad (14-3)$$

محاسبه  $F_c$  مشکل‌تر از  $F_x$  می‌باشد اگر چه نقش آن در عبارت بالا کم‌تر است، سهم انرژی همبستگی در مقایسه با انرژی تبدالی بسیار ناچیز است. برای محاسبه  $F_c$  تابعی‌های مختلفی پیشنهاد شده است. تنها هم تابعی‌های مربوط به  $F_x$  ذکر می‌شود که در بالا دو تا از مهم‌ترین تابعی‌های این تقریب ذکر شد و این به دلیل اهمیت بیشتر  $F_x$  نسبت به  $F_c$  می‌باشد. برای سیستم‌های قطبیده‌ی اسپینی، چگالی انرژی تبدالی - همبستگی در این تقریب به صورت زیر می‌باشد:

$$E_{xc}^{\pm}(r) = E_{xc}^{\pm}(n^+(r), n^-(r), |\nabla n^+(r)|, |\nabla n^-(r)|) \quad (15-3)$$

<sup>40</sup> - Generalized Gradient Approximation

### ۳-۲-۵ نظریه ی تابعی چگالی اسپینی<sup>۴۱</sup> (SDFT)

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

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

و چگالی مغناطیسی برابر با تفاوت دو چگالی اسپینی است :

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

چگالی های مجزای حامل های الکترونی اکثریت  $n^+(r)$  و اقلیت  $n^-(r)$  برابرند [۶۵ و ۶۶] با:

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

که  $\pm$  جهت اسپین را مشخص می کند، + مربوط به حامل های اکثریت یا اسپین های بالاست و - مربوط به حامل های اقلیت یا اسپین پایین است.  $N^\pm$  تعداد الکترون های با اسپین بالا و پایین را مشخص می کند که مجموع آنها برابر با تعداد کل الکترون ها  $N_e = N_+ + N_-$  است و  $\Psi_i^\pm(r)$  توابع موج تک ذره ای مربوط به حامل های اکثریت و اقلیت می باشند که از حل معادلات کوهن - شم زیر به دست می آیند:

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

که پتانسیل موثر به صورت زیر تعریف می شود:

(۲۰-۳)

$$V_{eff}^\pm(r) = V_{ext}^\pm(r) + V_H(r) + V_{xc}^\pm(r)$$

<sup>41</sup> - Spin density functional theory

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

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

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

### ۳-۳ روش های حل معادلات تک ذره ای کوهن - شم

تنوع زیادی در کدهای ابتدا به ساکن وجود دارد که از روش DFT برای محاسبه ساختار الکترونی مواد استفاده می‌کنند [۶۷-۶۹]. تفاوت اساسی بین کدها و روش‌های مختلف، عموماً مربوط به مجموعه‌ی پایه‌ای است که توابع موج کوهن - شم براساس آن بسط داده می‌شوند، همچنین تقریب‌های به کار گرفته شده در آن‌ها که معمولاً یک موازنه بین دقت و سرعت در این کدها وجود دارد. مجموعه‌ی پایه‌هایی که برای بسط تابع موج کوهن - شم  $\Psi_i(r)$  به کار می‌روند، دارای سه گروه عمده می‌باشند:

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

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

۳- روش هیبریدی و ترکیبی کره‌های اتمی، نظیر اوربیتال مافین - تین خطی (LMTO)<sup>۴۲</sup> که در آن با در نظر گرفتن کره‌های اتمی فرضی ( کره مافین - تین )، هم چنین شعاع مافین - تین و انتخاب اوربیتال اتمی به عنوان پایه درون کره‌ها و امواج تخت در خارج کره‌ها به حل مسئله می‌پردازد. این

<sup>42</sup> - Linearized Muffin - Tin Orbitals

روش تلفیقی از دو روش بالا است که از دو نوع پایه استفاده می‌کند. کد محاسباتی WIEN2K بر این روش استوار می‌باشد.

برای به دست آوردن نتایج دقیق، انتخاب یک پایه مناسب ضروری است. همان طور که در بالا ذکر شد یکی از مجموعه‌های پایه‌ی انتخابی ممکن، امواج تخت می‌باشد. برای سیستم‌های دوره‌ای، مجموعه‌های پایه‌ی امواج تخت انتخابی طبیعی به نظر می‌رسد. اما انتخاب هر پایه، معایب و مزایای خاص خود را دارد [۷۰].

### مزایای استفاده از پایه‌های امواج تخت:

- ۱- عدم حضور خطای برهم‌نهی مجموعه‌ی پایه (BSSE)<sup>۴۳</sup>
  - ۲- توانایی کنترل دقت آن با افزایش تعداد امواج
  - ۳- به کارگیری ساده آن و از آنجا که بلور یک سیستم تناوبی در نظر گرفته می‌شود و قضیه بلاخ برای آن استفاده می‌گردد. لذا موج تخت کاملاً با شرایط مسئله سازگار است و دارای بهره‌ی بالایی برای استفاده از الگوریتم تبدیل فوریه ی سریع<sup>۴۴</sup> می‌باشد.
  - ۴- وقتی از قضیه هلمن – فاینمن<sup>۴۵</sup> برای محاسبه‌ی نیرو بر یون‌ها استفاده می‌شود، اگر موج تخت به کار برده باشیم نیروی پولای<sup>۴۶</sup> ظاهر نخواهد شد [۷۱].
- استفاده از امواج تخت به عنوان پایه برای بسط تابع موج کوهن – شم، معایبی هم دارد که از مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به ۱- حجم زیاد محاسبات، برای توصیف و بسط تابع موج الکترون‌های مقید و نزدیک به هسته. ( چون توابع موج آن‌ها جایگزیده است، به تعداد بسیار زیادی موج تخت برای ساختن آن‌ها نیاز است) و ۲- به دلیل این که امواج تخت در مرکز هسته قرار ندارند، گستردگی و انتشار آن در تمام فضا و در کل یاخته، حتی اگر چگالی باری وجود نداشته باشد، اشاره کرد.

<sup>43</sup> - Basis Set Superposition Error

<sup>44</sup> - Fast Fourier Transform

<sup>45</sup> - Hellmann – Feynman theorem

<sup>46</sup> - Pulay Force

کد سیستا بر مبنای روش دوم، یعنی بسط تابع موج کوهن - شم بر مبنای ترکیب خطی از اوربیتال‌های جایگزیده‌ی اتمی (LCAO) به عنوان پایه، و تقریب شبه پتانسیل برای توصیف الکترون‌های مغزی و هسته می‌باشد. در این قسمت توصیف مختصری از SIESTA ارائه می‌شود و توصیفی دقیق‌تر را می‌توان در مراجع یافت [۷۲-۷۴].

### ۳-۳-۱- مجموعه‌ی پایه‌ی جایگزیده‌ی اوربیتال اتمی

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

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

که  $R_{n,l}$  یک تابع شعاعی برای اوربیتال  $n$ ،  $Y_{l,m}$  یک هماهنگ‌گروی حقیقی برای تکانه زاویه‌ای اوربیتالی  $l$  و عدد کوانتومی مغناطیسی  $m$  می‌باشد. تابع شعاعی فراتر از یک شعاع خاص  $r_c$  صفر می‌شود یعنی  $R_{n,l}(r_c) = 0$ . برخلاف امواج تخت، دقت نتایج برای یک سیستم داده شده بر مبنای اوربیتال‌های اتمی، وابسته به اندازه و شکل پایه‌هاست. اندازه‌ی تعداد پایه‌ها بر مبنای زتای ( $\zeta$ ) چندگانه می‌باشد که می‌توان برای هر  $m$  و  $l$ ، تعداد اختیاری از توابع شعاعی بدون گره استفاده کرد که اوربیتال‌های زتای  $\zeta$  مرتبه بالاتر گفته می‌شود [۹۰]. هر اوربیتال زتا  $\zeta$ ، مربوط به هماهنگ‌های گروی مشابه و مشترک با توابع شعاعی متفاوت می‌باشد. در اینجا به معرفی مجموعه‌ی اندازه‌ی پایه‌های متفاوت که در SIESTA موجود می‌باشد پرداخته می‌شود :

$$۱- \text{ اوربیتال‌های زتای یگانه}^{\text{۴۸}} (SZ)،$$

مجموعه پایه‌ی زتای یگانه (SZ)، آرایش الکترون‌های لایه‌ی ظرفیت را پوشش می‌دهد که محتوی همه پوسته‌های باز و در بعضی مواقع پوسته‌های بسته یا انرژی بالا می‌باشد. این توابع پایه توسط حل

<sup>47</sup> - Spanish Initiative for Electronic Simulation with Thousands of Atoms

<sup>48</sup> - Single Zeta

معادله‌ی شعاعی شرودینگر برای اتم، با پتانسیل محدودکننده<sup>۴۹</sup> به دست می‌آید. پتانسیل محدودکننده توسط پارامترهایی نظیر  $V_0$ ،  $r_{inn}$  و  $r_c$  تعریف می‌شود. در اینجا  $V_0$  میزان نرمی<sup>۵۰</sup> پتانسیل محدودکننده را تعیین می‌کند. پارامتر  $r_c$  تعیین کننده شعاع محدودیت برای اوربیتال‌های عددی می‌باشد. شعاع محدود کننده‌ی  $r_c$ ، به عنوان موقعیت اولین گره‌ی تابع موج با انرژی  $E_{nl} + \Delta E_{nl}$  در نظر گرفته شده‌است که  $E_{nl}$ ، انرژی مربوط به ویژه حالت شبه اتمی<sup>۵۱</sup> و  $\Delta E_{nl}$ ، انرژی برانگیختگی اوربیتال شبه اتمی به دلیل محدودیت آن در یک بازه‌ی محدود می‌باشد. مضاف بر آن،  $r_{inn}$  شعاع داخلی است که پتانسیل محدود کننده نرم آغاز می‌شود.

۲- اوربیتال‌های زتای دوگانه (DZ)

اوربیتال‌های زتای دوگانه (DZ) با توجه به ادامه‌ی روند شکافت مجموعه‌ی پایه‌ی *Gaussian* ساخته می‌شود. اوربیتال شکافت، توسط ساختن یک پایه‌ی اوربیتالی تحلیلی<sup>۵۲</sup> که به آرامی در شعاع  $r_{split}$ ، اوربیتال زتای اولیه را منطبق کند، بدست می‌آید. شکل تابع استفاده شده برای اوربیتال شکافت :

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

ثابت‌های  $a_l$  و  $b_l$  با استفاده از پیوستگی توابع موج و مشتقات آن‌ها در  $r_l^{split}$  تعیین می‌شوند. تابع شعاعی دومین زتا، یعنی  $R_l^{2\xi}$  در  $r \geq r_l^{split}$  دنباله‌ای مشابه اولین زتا دارد. شعاع شکافت  $r_l^{split}$ ، توسط پارامتر نرم شکافت<sup>۵۳</sup> تعیین می‌شود. این پارامتر، شعاع انطباق ( $r_m$ ) یک اوربیتال تحلیلی که اوربیتال زتای اولی را به پایه‌ی زتای دوگانه می‌شکافت، پیدا می‌کند. شعاع انطباق ( $r_m$ )، با مشخص

<sup>49</sup> - Confinement

<sup>50</sup> - Softness

<sup>51</sup> Pseudo-atomic eigenstate

<sup>52</sup> Analytical orbital

<sup>53</sup> Split norm parameter

شدن اینکه روند شکافت اوربیتال نسبت به روند اوربیتال زتای اولی باید دارای مقدار  $split - norm$  باشد، تعیین می‌شود. مقدار معتبر  $split - norm$  در بازه‌ی بین ۰ تا ۱ (به غیر از شامل شدن خود ۰ و ۱) قرار دارد.  $r_c$  شعاع محدود کننده‌ی اوربیتال زتای اولی و  $r_m$  شعاع محدود کننده‌ی اوربیتال زتای دومی می‌باشد. مقدار  $r_c$  توسط انرژی برانگیختگی و مقدار  $r_m$  توسط پارامتر  $split - norm$  کنترل و تعیین می‌شود.

### ۳- اوربیتال‌های قطبیده<sup>۵۴</sup>

اوربیتال‌های قطبیده دارای تکانه‌ی زاویه‌ای بیش‌تری نسبت به اوربیتال‌های ظرفیت می‌باشند. این دسته از اوربیتال‌ها با اختلال اوربیتال‌های زتای یگانه توسط میدان الکتریکی تولید می‌شوند و  $l + 1$  مولفه‌ی اوربیتال اختلالی از آن حاصل می‌شود. اوربیتال‌های قطبیده به این صورت که اوربیتال‌های  $p$  می‌توانند برای قطبیده کردن اوربیتال‌های  $s$ ، و اوربیتال‌های  $d$  برای قطبیده کردن اوربیتال‌های  $p$ ، مورد استفاده قرار بگیرند.

### ۳-۱-۳-۲ شبه پتانسیل<sup>۵۵</sup>

پتانسیل کولنی قوی و الکترون‌های مغزی<sup>۵۶</sup> به شدت مقید در اتم‌ها، باعث تغییراتی بسیار سریع در توابع موج با تعداد زیادی گره می‌شوند. در نتیجه به تعداد زیادی توابع پایه، برای توصیف و ساخت آن‌ها (توابع موج الکترون‌های مغزی) نیاز داریم. رهیافتی برای کاهش تعداد توابع پایه، شبه پتانسیل می‌باشد. برای کاهش تعداد حالت‌ها در محاسبات، می‌توان الکترون‌های یک اتم را به الکترون‌های مغزی و ظرفیت تقسیم نمود. الکترون‌های ظرفیت، الکترون‌هایی هستند که پوسته‌های خارجی اتم را اشغال می‌کنند و مسئول پیوندهای شیمیایی می‌باشند. بنابراین خواص الکترونی این حالت‌ها به میزان زیادی به محیط شیمیایی آن‌ها بستگی دارد. از طرف دیگر الکترون‌های مغزی الکترون‌هایی هستند که پوسته‌های داخلی اتم و نزدیک به هسته را اشغال می‌کنند. این الکترون‌ها در پیوندهای شیمیایی

<sup>54</sup> Polarized orbitals

<sup>55</sup> Pseudopotential

<sup>56</sup> Core electrons

مشارکت ندارند و خواص الکترونی آنها به میزان جزئی از محیط شیمیایی اطراف تاثیر می‌پذیرد. بنابراین فرض می‌شود پتانسیل حاصل از الکترون‌ها مغزی مستقل از محیط است. در نتیجه می‌توان الکترون‌های مغزی را از محاسبات حذف نمود و تنها الکترون‌های ظرفیت را در نظر گرفت. تنها اثری که الکترون‌های مغزی دارند، استتار پتانسیل هسته می‌باشد. پس می‌توان پتانسیل ناشی از الکترون‌های مغزی و هسته را با یک پتانسیل موثر جایگزین کرد. این پتانسیل موثر در محل هسته، تکینه است اما از آنجا که خواص الکترونی مولکول‌ها و جامدات توسط چگالی بار در ناحیه پیوند تعیین می‌شود، نیاز به توصیف دقیق چگالی بار در نزدیکی هسته وجود ندارد. بنابراین می‌توان پتانسیل موثر را با شبه پتانسیل  $V_{pp}$  جایگزین کرد تا از تکینگی در هسته جلوگیری شود و در فواصل دورتر از هسته، پتانسیل صحیح را ایجاد کند. در نتیجه توابع شبه موج با توابع موج اتمی در نزدیک هسته متفاوت‌اند اما در ناحیه پیوندی، در فواصل دور از هسته یکسان می‌باشند. به اتمی که اثرات هسته و الکترون‌های مغزی آن توسط شبه پتانسیل جایگزین شود، شبه اتم گفته می‌شود. در SIESTA شبه پتانسیل‌های ترولیر-مارتین<sup>57</sup> استفاده می‌شود [۷۵]. پتانسیل اتمی تک ذره‌ای موثر که روی الکترون‌های ظرفیت اثر می‌کند، با جمع پتانسیل موثر حاصل از هسته و الکترون‌های مغزی (شبه پتانسیل) به اضافه‌ی پتانسیل‌ها حاصل از الکترون‌های ظرفیت (پتانسیل هارتری و پتانسیل همبستگی-تبادلی) دیگر برابر است. به دلیل اینکه  $V_{ion,l}^{pp}(r)$  (شبه پتانسیل مربوط به هسته و الکترون‌های مغزی)، شبه موضعی می‌باشد، یعنی این پتانسیل غیر از  $r$  به عدد کوانتمی  $l$  نیز بستگی دارد، در نتیجه می‌توان شبه پتانسیل شبه موضعی را به دو قسمت بلندبرد مسقل از  $l$ ،  $V_{ion}^{local}(r)$  و کوتاه‌برد وابسته به  $l$ ، تقسیم کرد :

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

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

<sup>57</sup> Troullier-Martins pseudopotentials



$$\hat{V}_l^{pp}(r) = V_{ion}^{local}(r) + \sum_l V_l^{nonlocal}(r) \hat{p}_l \quad (25-3)$$

که  $\hat{p}_l$ ، یک تصویر کننده روی مولفه‌ی  $l$  تابع موج است. قسمت وابسته به  $l$ ، به شکل کاملاً غیر موضعی  $\hat{V}^{KB}$  که توسط کلینکن-بای‌لندر<sup>58</sup> ارائه شده، تقریب زده شود [۷۶]. نتیجه می‌شود که برد شبه پتانسیل محدود است و به شکل زیر است:

$$\hat{V}_{ion}^{pp}(r) = V_{ion}^{local}(r) + \hat{V}^{KB}(r) \quad (26-3)$$

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

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

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

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

۳-۱-۳-۳ نمایش هامیلتونی و ماتریس چگالی در تقریب شبه پتانسیل، در نمایش اوربیتال‌های اتمی برای مجموعه‌ی شبه اتم، عملگر هامیلتونی تک ذره‌ای کوهن-شم در حضور تقریب شبه پتانسیل به صورت زیر در می‌آید:

$$\hat{H} = \hat{T} + \sum_l \hat{V}_l^{pp}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \quad (29-3)$$

<sup>58</sup> Kleinmn-Bylander

در معادله‌ی بالا بخش اول  $\hat{T}$  عملگر انرژی جنبشی، بخش دوم  $\sum_l \hat{V}_l^{pp}(r)$  عملگر شبه پتانسیل (توصیف کننده‌ی برهم کنش الکترون‌های لایه‌ی ظرفیت با بار یونی ناشی از هسته و الکترون‌های مغزی) می‌باشد که جایگزین پتانسیل خارجی  $V_{ex}$  (بیانگر برهم کنش الکترون‌ها و هسته) شده است. بخش سوم پتانسیل هارتری  $V_H = \int \frac{n(\vec{r}')}{|r-\vec{r}'|} d\vec{r}'$  (توصیف کننده برهم‌کنش با الکترون‌های لایه‌ی ظرفیت) و بخش آخر  $V_{xc}(r)$  پتانسیل همبستگی-تبادلی می‌باشد. با توجه به اینکه شبه پتانسیل شبه موضعی به دو قسمت موضعی و غیر موضعی تقسیم شده بود با جایگذاری آن‌ها در رابطه‌ی بالا،

: (۳۰-۳) کلی زیر می‌رسیم:

$$\hat{H} = \hat{T} + \sum_l V_l^{local}(r) + \sum_l \hat{V}_l^{KB}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r)$$

که در آن  $V_l^{local}(r)$  و  $\hat{V}_l^{KB}(r)$  به ترتیب قسمت موضعی و غیرموضعی (KB) شبه پتانسیل اتم می‌باشد [۹۳]. حال که هامیلتونی کلی، با در نظر گرفتن شبه پتانسیل به دست آمد، نمایش ماتریسی آن را در پایه‌های جایگزیده‌ی اتمی نشان داده شده است. با توجه به بسط تابع موج کوهن-شم  $\psi_i$  در پایه‌های اوربیتال‌های اتمی  $\varphi_i$  داریم:

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

که  $C_j^i$ ، مجموعه‌ی ضرایب بسط می‌باشد. مجموعه اندیس‌های  $\{ilmn\}$  اوربیتال‌های اتمی در اندیس  $l$  خلاصه شده‌اند. به دلیل اینکه فضای تابع موج کوهن - شم، یک فضایی با بعد نامحدود می‌باشد. لذا  $l$  باید نامحدود باشد. اگرچه همیشه از مجموعه‌ی پایه‌ی محدود استفاده می‌شود بنابراین  $\psi(r)$  با دقت بالا توصیف نمی‌شود. با

جایگذاری معادله‌ی (۳۱-۳) در  $\hat{H}\psi_i(r) = E_i\psi_i(r)$  داریم:

$$\sum_{j=1}^J C_j^i \hat{H} \varphi_j(r) = \sum_{j=1}^J C_j^i \varepsilon_j \varphi_j(r) \quad (۳۲-۳)$$

از ضرب معادله‌ی ۳۲-۳ در تابع پایه‌ی همیوغ و انتگرال‌گیری روی کل فضای حقیقی داریم:

$$\sum_{j=1}^J C_j^i \int \varphi_k^*(r) \hat{H} \varphi_j(r) dr = \sum_{j=1}^J C_j^i \varepsilon_j \int \varphi_k^*(r) \varphi_j(r) dr \quad (۳۳-۳)$$

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

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

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

با حل معادله ی ۳۳-۳ کوهن - شم به فرم ماتریسی،  $J$  ویژه مقدار و  $J$  مجموعه ویژه تابع خواهیم

داشت. برای به دست آوردن نمایش ماتریسی چگالی بار  $n(r)$ ، با توجه به معادله ی  $n(r) =$

$$n(r) = \sum_{i=1}^{\text{occupied}} n_i |\psi_i(r)|^2$$

اتمی داریم :

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

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

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

با قرار دادن سه معادله ی بالا داریم :

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

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

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

### ۳-۳-۱-۴ نمونه گیری نقاط در منطقه ی بریلوئن ۵۹

به منظور حل معادله ی دیفرانسیلی کوهن - شم یک مسئله که باید مشخص گردد، شرایط مرزی

$(BC_S)$  سیستم مورد بررسی می باشد. کد SIESTA به منظور شبیه سازی یک ابر سلول، با تکرار<sup>۶۰</sup>

<sup>59</sup> Brillouin zone

<sup>60</sup> Boundary conditions

یک سلول واحد در سه راستا و سه بعد، از شرایط مرزی دوره‌ای بهره می‌گیرد. این سیستم برای سیستم‌های دوره‌ای و نامحدود مانند بلورهای کپه‌ای مناسب است اما می‌توان برای توصیف سیستم‌های دارای محدودیت از قبیل ملکول‌ها، سطوح و ساختارهای یک بعدی مانند نانوسیم‌ها که در یک سلول واحد به اندازه‌ی کافی بزرگ قرار داده شده‌اند و خلاء مناسب در راستاهای محدودیت به منظور جلوگیری از بهم کنش در آن راستاها در نظر گرفته شده است. بنابراین باید شرایط مرزی مناسب را اعمال کرد و آن‌ها را در راستاهای آزادی به صورت دوره‌ای به منظور ساخت ابر سلول تکرار کرد. به دلیل اینکه ابرسلول ساختار دوره‌ای دارد، می‌بایست از قضیه بلاخ، که به صورت حاصل ضرب یک قسمت موجی شکل در یک قسمت دوره‌ای سلول بدست می‌آید، به منظور توصیف تابع موج کوهن - شم بهره برد [۷۷]:

$$\psi_k^n(r) = u_k^n(r)e^{ik.r} \quad (41-3)$$

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

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

که  $F(k)$  تبدیل فوریه  $f(r)$ ،  $w_j$  شاخص وزنی و  $V_{cell}$  حجم سلول بسیط<sup>۶۱</sup> در تصای حقیقی، که ساختار ویگنر - سایتز<sup>۶۲</sup> نامیده می‌شود، می‌باشند. در کد SIESTA از روش منخارست - پک<sup>۶۳</sup> برای نمونه‌گیری در فضای بریلوئن استفاده می‌شود و انتگرال با جمع روی تعداد کمی از نقاط  $K$  با شاخص وزنی  $w_j$  تقریب زده می‌شود [۷۸]. هر چند ابر سلول در فضای حقیقی بزرگتر باشد، فضای معکوس (منطقه بریلوئن) متناسب با آن، طبق رابطه‌ی معکوسی که با هم دارند کوچک‌تر می‌شوند. در نتیجه به تعداد نقاط کم‌تری نیاز داریم و می‌توان تنها به بررسی توابع موج در نقطه‌ی  $r$  اکتفا کرد.

<sup>61</sup> Primitive cell

<sup>62</sup> Wigner-Seitz

<sup>63</sup> Monkhorst-Pack

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

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

$$F_I = -\frac{\partial \varepsilon}{\partial R_I} \quad (۴۳-۳)$$

می‌توان انرژی کل سیستم  $\varepsilon$ ، را به صورت زیر نوشت :

$$\varepsilon = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (۴۴-۳)$$

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

$$F_I = -\langle \psi | \frac{\partial \hat{H}}{\partial R_I} | \psi \rangle - \langle \frac{\partial \psi}{\partial R_I} | \hat{H} | \psi \rangle - \langle \psi | \hat{H} | \frac{\partial \psi}{\partial R_I} \rangle = \quad (۴۵-۳)$$

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

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



## فصل چهارم

نتایج؛ بررسی خواص الکترونی و مغناطیسی نانولوله  
های سیلیکون کار باید خالص و کپسوله شده با اتم  
های فلزات واسطه

#### ۴-۱ مقدمه

در مقایسه با مطالعات گسترده روی نیمرساناهای مغناطیسی رقیق شده، مطالعات بسیار کم‌تری روی رفتار DMS ها بر پایه SiC شده است. در این بخش دو نانولوله‌ی سیلیکون کارباید یکی از ساختار دسته‌سندلی و دیگری از ساختار زیگزاگ را که تقریباً قطرهای آنها یکسان است را برای بررسی انتخاب کرده‌ایم. ابتدا پارامترهای استفاده شده را بهینه‌سازی کردیم. سپس نانولوله‌های SiC (۷,۰) و (۴,۴) را توسط فلزات واسطه آرایش و کپسوله کرده‌ایم. در این فصل به بررسی خواص الکترونی، مغناطیسی و ساختار نواری این نانولوله‌ها هم در حالت خاص و هم در حالت‌های آرایش یافته می‌پردازیم. سیلیکون کارباید به دلیل گاف نواری عریض، خواص گذار عالی و قابلیت آرایش خوب، در قلمرو میکروالکترونیک و اپتوالکترونیک در ایزومرهای توان بالا، فرکانس بالا و دمای بالا بسیار مورد استفاده قرار گرفته است. این ماده به طور قابل قبولی قابلیت آرایش با عناصر مغناطیسی را داشته و در نتیجه قابلیت استفاده به عنوان یک نیمرسانای مغناطیسی رقیق را دارد، بنابراین می‌تواند در صنعت اسپینترونیک نیز مورد استفاده قرار گیرد.

#### ۴-۲ بهینه‌سازی پارامترها

به منظور بررسی کردن نتایج حاصل از پژوهش انجام شده، ابتدا دو پارامتر که در محاسبات از آن استفاده کرده‌ایم را معرفی می‌کنیم. این دو پارامتر شامل انرژی قطع و بردار شبکه بندی (تعداد نقاط در فضای وارون) است. استفاده از این پارامترها، زمان محاسبات را کاهش می‌دهد و دقت محاسبات را بالا می‌برد، به همین علت انتخاب صحیح این پارامترها بسیار مهم است و می‌بایست که آنها را بهینه کرد.

#### ۴-۲-۱ انرژی قطع

برای تبدیل فوریه کمیت‌های فیزیکی از فضای وارون به حقیقی، و به دست آوردن کمیت‌های چگالی بار، پتانسیل و انرژی باید انتگرال‌هایی که در این فضا موجود می‌باشند را محاسبه کنیم. با شبکه‌بندی



کردن فضا این انتگرال‌ها را می‌توان محاسبه کرد. فاصله‌ی بین نقاط را در این فضای شبکه‌بندی شده در فضای حقیقی با  $\Delta x$  نشان می‌دهیم. رابطه بین انرژی قطع و فاصله‌ی بین نقاط به صورت زیر است:

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

در رابطه‌ی (1-4)،  $k_c$  بردار موج تخت قطع و  $E_{cut}$  انرژی قطع می‌باشد. با توجه به رابطه (1-4)، نسبت عکس بین  $\Delta x$  و  $E_{cut}$  وجود دارد، یعنی با زیاد شدن انرژی قطع فاصله‌ی بین نقاط کمتر می‌شود و به همین دلیل دقت کار بالا می‌رود.

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

به دلیل زیاد بودن تعداد اتم‌ها و الکترون‌ها در یک جامد، و گسترده بودن توابع موج تک ذره‌ای در کل فضای جامد برای به دست آوردن کمیت‌هایی مثل چگالی بار، تعداد زیادی توابع موج که به صورت محدود در فضا گسترده شده‌اند، باید محاسبه شوند. با استفاده از قضیه بلاخ می‌توانیم مساله‌ی محاسبه‌ی  $N_e \sim 10^{23}$  تعداد تابع موج تک ذره‌ای  $\Psi_i(r^+)$  را به مساله‌ی  $\Psi_{nk}(r^+)$  در منطقه‌ی اول بریلئون و به ازای تعداد محدودی نوار کاهش دهیم.

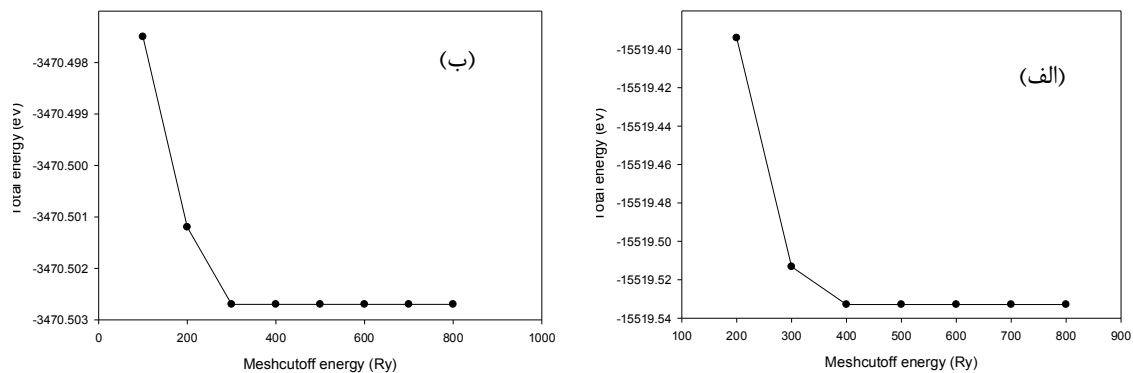
$$\Psi_n(\vec{k}, \vec{r} + \vec{R}) = \Psi_n(\vec{k}, \vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \quad (2-4)$$

برای انتگرال‌گیری روی این نقاط و با فرض داشتن توابع موج در تعداد محدودی از این نقاط بایستی فضای وارون را شبکه‌بندی کنیم. روشی که در کد SIESTA برای ایجاد شبکه نقاط ارائه شده روش منخارست پک می‌باشد. در راستاهای آزادی و دوره‌ای در حالت کلی شبکه‌بندی به صورت  $N \times M \times K$  می‌باشد، که برای ساختارهای یک بعدی و شبه یک بعدی همانند نانولوله‌ها، نانوسیم‌ها و نانوریبون‌ها با درجه آزادی در راستای  $\vec{C}$  به صورت  $(1 \times 1 \times N)$  انجام می‌پذیرد.

## ۳-۲-۴ تعیین پارامترهای ورودی نانولوله SiC خالص و آرایش یافته

### ۱-۳-۲-۴ انرژی قطع

از بین نانولوله های زیگزاگ  $(n, 0)$  و دسته صندلی  $(n, n)$  خالص SiC، نانولوله ی زیگزاگ  $(7, 0)$  و نانولوله ی دسته صندلی  $(4, 4)$  جهت بهینه سازی انتخاب شده اند که برای محاسبات دیگر نانولوله ها نیز از این مقادیر بهینه شده در حضور و عدم حضور ناخالصی استفاده کرده ایم. انتخاب صحیح پارامتر انرژی قطع، باعث افزایش سرعت همگرایی و کاهش خطا در امر محاسبات می شود. به منظور یافتن انرژی قطع بهینه شده، به ازای تعداد نقاط معین و همچنین دیگر پارامترها به غیر از انرژی قطع در فایل ورودی، پارامترهای ورودی دیگر را نیز دقیق و بالا در نظر گرفتیم تا خطایی در محاسبات صورت نگیرد، و با تغییر دادن انرژی قطع در هر مرحله، به بررسی انرژی کل به ازای انرژی قطع های متفاوت پرداختیم. نتایج حاصل شده برای دو نوع نانولوله ی خالص، در جدول و شکل (۱-۴) گزارش شده است.



شکل (۱-۴): نمودار انرژی قطع بر حسب انرژی کل، الف) نانولوله ی خالص  $(4, 4)$ ، ب) نانولوله ی خالص  $(7, 0)$

جدول (۴-۱): انرژی قطع برحسب انرژی کل، برای دو نانوله ی خالص (۴،۴) و (۷،۰)

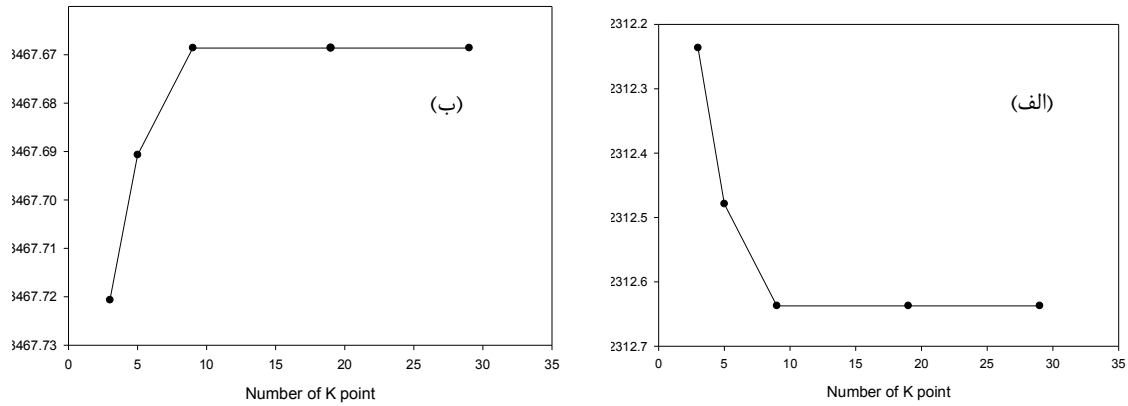
انرژی قطع (Ry)	۲۰۰	۳۰۰	۴۰۰	۵۰۰	۶۰۰	۷۰۰
انرژی کل نانولوله ی (۴،۴) (eV)	-۱۵۵۱۹/۳۹۴	-۱۵۵۱۹/۵۱۳	-۱۵۵۱۹/۵۳۲	-۱۵۵۱۹/۵۳۲	-۱۵۵۱۹/۵۳۲	-۱۵۵۱۹/۵۳۲
انرژی کل نانولوله ی (۷،۰) (eV)	-۳۴۷۰/۴۹۷۵	-۳۴۷۰/۵۰۱۲	-۳۴۷۰/۵۰۲۷	-۳۴۷۰/۵۰۲۷	-۳۴۷۰/۵۰۲۷	-۳۴۷۰/۵۰۲۷

با توجه به جدول بالا و نمودار شکل (۴-۱)، تغییرات انرژی کل برحسب انرژی قطع برابر هر دو نانولوله ی زیگزاگ و دسته‌سندلی سیلیکون کارباید خالص، تقریباً از  $(Ry) 400$  به بعد مقادیر یکسانی داشته اما مقدار  $(Ry) 500$  را برای انرژی قطع در تمام محاسبات به عنوان پارامتر بهینه برای هر دو نانولوله انتخاب کردیم.

#### ۴-۲-۲-۳-۲ بردار شبکه بندی و تعداد نقاط K در فضای وارون

بعد از بهینه سازی انرژی قطع، گام آخر بهینه کردن تعداد نقاط K در هر راستا در فضای وارون به منظور مش‌بندی این ناحیه است. مش‌بندی ناحیه ی بریلئون در کد محاسباتی SIESTA توسط روش منخارست پک انجام می‌شود. از آن جا که ساختار مورد نظر ما نانولوله می‌باشد و یک بعدی است، شرایط مرزی به این صورت اعمال شده است که از سه راستای c، b، a فقط در دو راستای a، b به اندازه ی کافی خلاء منظور شده است تا از برهم‌کنش در این راستاها جلوگیری شود. در این مرحله نیز مشابه بهینه کردن در انرژی قطع ابتدا تمامی پارامترها و هم چنین پارامتر انرژی قطع را که مقدار بهینه ی آن را پیدا کردیم در فایل ورودی وارد کرده و با در نظر گرفتن راستای c و تغییر دادن در هر مرحله از جایگذاری مقدار N در  $(1 \times 1 \times N)$  صورت گرفت. لازم به ذکر است که به دلیل زیاد بودن ساختارهای مورد بررسی، امکان بهینه کردن هر دو پارامتر انرژی قطع و بردار مش‌بندی در فضای وارون برای هر ساختار وجود نداشت و برای محاسبات دیگر در حضور و عدم حضور ناخالصی از آن

بهره برده شد. نتایج حاصل شده برای دو نوع نانولوله‌ی خالص، در جدول و شکل (۲-۴) گزارش شده است.



شکل (۲-۴): بهینه تعداد نقاط K در هر راستا در فضای وارون، الف) نانولوله‌ی خالص (۴،۴) ب) نانولوله‌ی خالص (۷،۰)

جدول (۲-۴) انرژی کل برحسب تعداد نقاط K، برای دو نانولوله‌ی خالص (۴،۴) و (۷،۰)

تعداد نقاط K	۳	۵	۹	۱۹	۲۹
انرژی کل نانولوله‌ی (۴،۴)(eV)	-۲۳۱۲/۲۳۶	-۲۳۱۲/۴۷۹	-۲۳۱۲/۶۳۷	-۲۳۱۲/۶۳۷	-۲۳۱۲/۶۳۷
انرژی کل نانولوله‌ی (۰،۷)(eV)	-۳۴۶۷/۷۲۰	-۳۴۶۷/۶۹۰	-۳۴۶۷/۶۶۸	-۳۴۶۷/۶۶۸	-۳۴۶۷/۶۶۸

با توجه به جدول بالا و شکل (۲-۴)، تغییرات انرژی کل برحسب تعداد نقاط K برای هر دو نانولوله‌ی سیلیکون کارباید، از مقدار ۹ به بعد تقریباً ثابت می‌شود بنابراین مقدار ۹ را برای N در تمام روند محاسبات به عنوان پارامتر بهینه انتخاب کردیم.

### ۳-۲-۴-۳ مجموعه ی پایه ها

کد محاسباتی SIESTA توابع موج تک ذره‌ای کوهن - شم را برحسب ترکیب خطی از پایه‌های اوربیتال‌های اتمی بسط می‌دهد. که اوربیتال‌های اتمی را می‌توان به صورت حاصل ضرب تابع شعاعی در هماهنگ‌های کروی در نظر گرفت. در انجام محاسبات از حالت زتای دو گانه قطبیده (DZP) که عموماً جوابی با کیفیت بالا با هزینه محاسباتی کم (زمان) فراهم می‌کند، استفاده شده است.

### ۳-۴- بررسی خواص الکترونی نانولوله های خالص زیگزاگ و دسته صندلی (SiC)

#### ۳-۴-۱ بهینه سازی ساختار

مهم‌ترین پارامترهایی که برای محاسبات نانولوله‌های خالص (دسته‌صندلی، زیگزاگ) در فایل ورودی بایستی در نظر گرفته شود در جدول (۳-۴) آورده شده است.

جدول (۳-۴): پارامترهای ورودی محاسبات، برای نانولوله های (زیگزاگ و دسته صندلی) سیلیکون کاربرد خالص

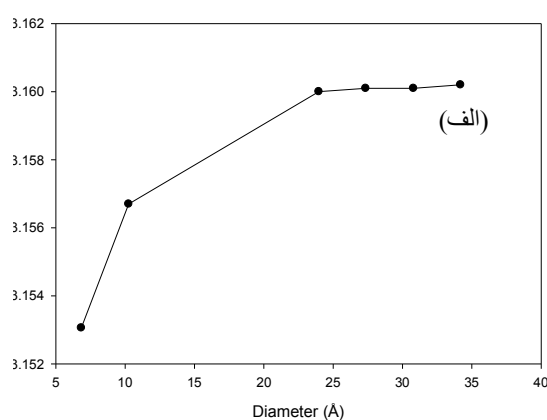
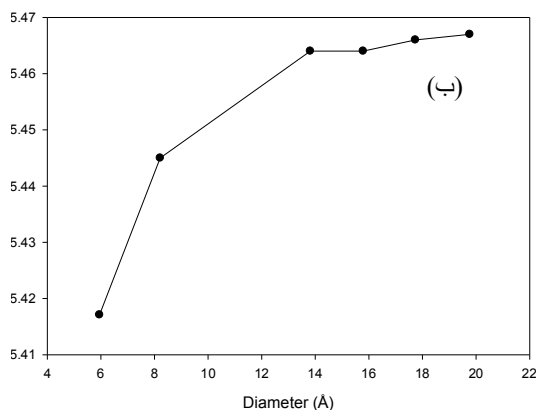
تقریب کد	→	شبه پتانسیل	→	آرایش لایه ظرفیت اتم Si	→	$3s^2 3p^2$
تابعی همبستگی - تبادلی	→	GGA	→	آرایش لایه ظرفیت اتم C	→	$2s^2 2p^2$
بردار شبکه بندی فضای K	→	$1 \times 1 \times 9$	→	(MD) روش دینامیک مولکولی	→	شیب همیوگ (CG)
انرژی قطع	→	$500 \text{ Ry}$	→	همگرایی نیرو	→	$\leq 0/005 \frac{ev}{\text{Å}}$
همگرایی چگالی بار	→	$10^{-5}$	→	مجموعه پایه‌ها	→	دوگانه قطبیده (DZP)

#### ۴-۳-۱-۱ ثابت شبکه

نانولوله‌های زیگزاگ و دسته‌صندلی SiC دارای ساختار یک بعدی دوره‌ای در راستای محوری (C) می‌باشند و در دو راستای غیر دوره‌ای (a) و (b) حدود ۱۰ آنگستروم خلاء داده شده است. از آنجا که در دو راستا خلاء در نظر گرفته شد، تنها پارامتر شبکه که قابل بررسی می‌باشد، پارامتر محوری شبکه (C) می‌باشد. مجموعه نانولوله‌هایی که در این پایان نامه مورد بررسی قرار گرفته‌اند، شامل نانولوله‌های زیگزاگ (۰،۷)، (۰،۹)، (۰،۱۴)، (۰،۱۶)، (۰،۱۸)، (۰،۲۰) و نانولوله‌های دسته‌صندلی (۴،۴)، (۶،۶) (۱۴،۱۴)، (۱۶،۱۶)، (۱۸،۱۸)، (۲۰،۲۰) می‌باشد. در شکل (۳-۴) همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش قطر نانولوله‌ها نمودار روند ثابت‌تری را به خود گرفته و تغییرات زیادی را شاهد نیستیم، و از یک قطر خاصی به بعد ثابت شبکه محوری (C) ثابت می‌شود. از آنجا که قطر نانولوله‌های دسته‌صندلی نسبت به زیگزاگ بزرگ‌تر بوده، در نمونه دسته‌صندلی تغییرات پارامتر شبکه تقریباً ثابت و حدود ۳/۱۶ آنگستروم می‌باشد. در حالی که در نوع زیگزاگ تغییرات بیش‌تر، و بعد از یک قطر معین، ثابت شده و به حدود ۵/۴۷ آنگستروم همگرا می‌شود، در جدول (۴-۴) نیز برای مقایسه‌ی پارامتر شبکه‌ی (C)، از هر نمونه‌ی دسته‌صندلی و زیگزاگ، ۱۲ نانولوله برای مقایسه آورده شده است.

جدول (۴-۴): پارامتر ثابت شبکه در راستای محوری (C) (طول نانولوله) و قطر نانولوله‌های خالص SiC

تعداد اتم در سلول واحد	نانولوله دسته‌صندلی	قطر تقریبی (Å)	پارامتر C (Å)	تعداد اتم در سلول واحد	نانولوله زیگزاگ	قطر تقریبی (Å)	پارامتر C (Å)
۱۶	(۴،۴)	۶/۸۳۷	۳/۱۵۳۰۶۱	۲۸	(۷،۰)	۵/۹۵۱	۵/۴۱۷۱۲۳
۲۴	(۶،۶)	۱۰/۲۵۵	۳/۱۵۶۷۹۸	۳۶	(۹،۰)	۸/۲۱۲	۵/۴۴۵۴۵۸
۵۴	(۱۴،۱۴)	۲۳/۹۶۳	۳/۱۶۰۰۸۳	۵۶	(۱۴،۰)	۱۳/۸۱۶	۵/۴۶۴۵۵۱
۶۴	(۱۶،۱۶)	۲۷/۳۴۹	۳/۱۶۰۱۶۹	۶۴	(۱۶،۰)	۱۵/۷۹۰	۵/۴۶۴۹۸۴
۷۲	(۱۸،۱۸)	۳۰/۷۹۳	۳/۱۶۰۱۹۳	۷۲	(۱۸،۰)	۱۷/۷۳۷	۵/۴۶۶۱۸۸
۸۰	(۲۰،۲۰)	۳۴/۱۸۶	۳/۱۶۰۲۱۲	۸۰	(۲۰،۰)	۱۹/۷۶۳	۵/۴۶۷۲۷۲



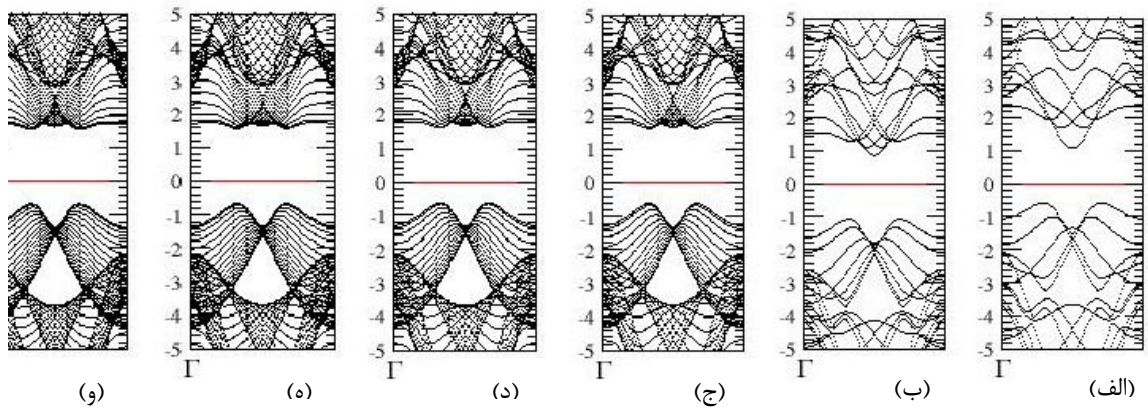
شکل (۴-۳): نمودار تغییرات ثابت شبکه در راستای محوری در نانولوله‌های، الف) دسته‌صندلی خالص برحسب قطر، ب) زیگزاگ خالص برحسب قطر

### ۲-۳-۴ خواص الکترونی نانولوله‌های ( زیگزاگ و دسته‌صندلی) خالص SiC

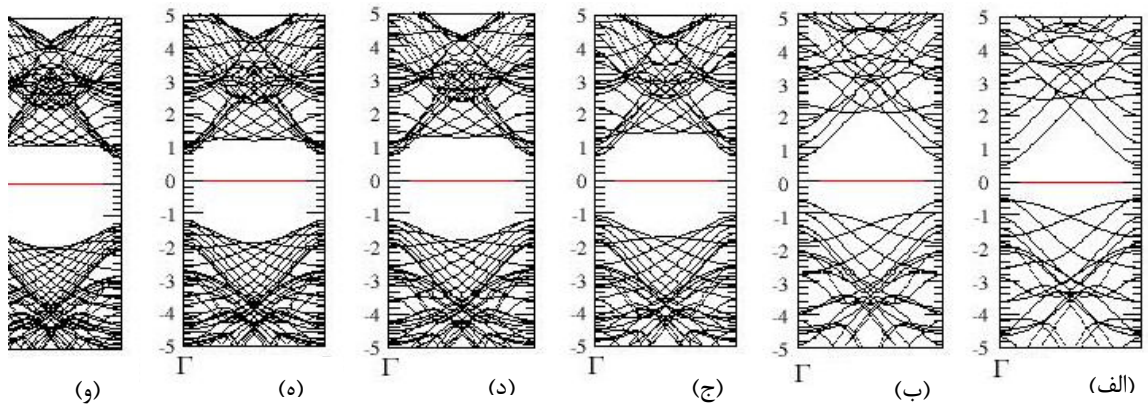
در این بخش به مطالعه‌ی خواص الکترونی نظیر ساختار نواری و چگالی حالت‌های کلی (DOS) و جزئی (PDOS) نانولوله‌های زیگزاگ و دسته‌صندلی خالص می‌پردازیم.

### ۱-۲-۳-۴ ساختار نواری

برای یافتن مقدار گاف نواری و مستقیم و یا غیر مستقیم و روند تغییرات آن، نیاز است که ساختار نواری را بررسی کنیم. ساختارهای نواری بررسی شده برای نانولوله‌های دسته‌صندلی، در شکل (۴-۴) و برای نانولوله‌های زیگزاگ در شکل (۴-۵) رسم شده‌اند.



شکل (۴-۴): ساختار نواری نانولوله‌های خالص دسته‌صندلی SiC: الف) نانولوله (۴،۴)، ب) نانولوله (۶،۶)، ج) نانولوله (۸،۸)، د) نانولوله (۱۰،۱۰)، ه) نانولوله (۱۲،۱۲) و و) نانولوله (۱۴،۱۴)



شکل (۵-۴): ساختار نواری نانولوله‌های خالص زیگزاگ SiC: الف) نانولوله (۷،۰)، ب) نانولوله (۹،۰)، ج) نانولوله (۱۱،۰)، د) نانولوله (۱۳،۰)، ه) نانولوله (۱۵،۰) و و) نانولوله (۱۷،۰)

با توجه به منحنی‌های ساختار نواری، نانولوله‌های SiC زیگزاگ دارای گاف نواری مستقیم می‌باشند و مقدار گاف نواری با افزایش قطر نانولوله‌ها در هر دو نوع نانولوله، روندی افزایشی دارد و در قطرهای بالاتر روند آن کندتر و تقریباً ثابت می‌گردد که این در فصل اول اشاره شد و با کارهای سابق تطابق دارد و در شکل (۶-۴) نیز قابل مشاهده است. در تمامی منحنی‌هایی که برای ساختار نواری رسم شده است، خط افقی مستقیمی که در منحنی‌های ساختار نواری رسم شده است بیانگر موقعیت تراز فرمی می‌باشد. مطابق شکل (۴-۴) و (۵-۴) نانولوله‌های خالص دسته‌صندلی و زیگزاگ SiC نارسانا می‌باشند و در شکل (۵-۴) که مربوط به نانولوله‌های زیگزاگ خالص SiC است همگی دارای گاف



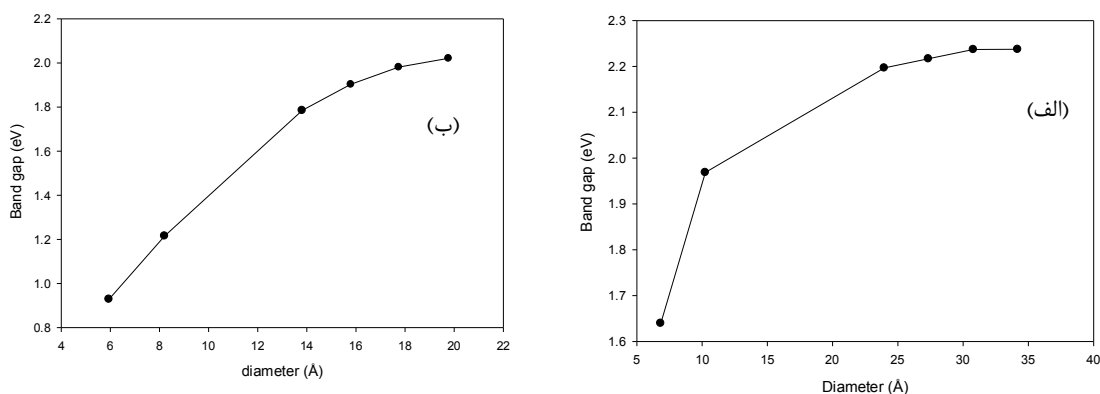
نواری مستقیم هستند. در نانولوله‌های SiC با پیدا کردن اختلاف سطح انرژی کمینه‌ی نوار رسانش نسبت به تراز فرمی  $(E_c - E_f)$  و بیشینه‌ی نوار ظرفیت نسبت به تراز فرمی  $(E_f - E_v)$ ، اندازه‌ی گاف نواری و نوع آن (مستقیم، غیرمستقیم)، برای نانولوله‌های دسته‌صندلی و زیگزاگ محاسبه و در جدول‌های (۴-۵) و (۴-۶) گزارش شده‌اند. در دو جدول اشاره شده شاهد تغییرات سطح انرژی تراز فرمی در نانولوله‌های دسته‌صندلی و زیگزاگ SiC می‌باشیم. در این پژوهش تقریب به کار رفته، GGA می‌باشد و روند تغییرات گاف نواری با افزایش قطر نانولوله در شکل (۴-۶) رسم شده است.

جدول (۴-۵): گاف نواری نانولوله‌های خالص دسته‌صندلی و موقعیت تراز فرمی آن‌ها نسبت به کمینه نوار رسانش و بیشینه نوار ظرفیت

انرژی کل (eV)	نوع گاف نواری	گاف نواری (eV)	$E_c - E_v$ (eV)	$E_c - E_f$ (eV)	موقعیت تراز فرمی (eV)	نانولوله دسته‌صندلی
-۲۳۱۹/۶۶۶۱۲۰	غ.م	۱/۶۴۰۴۴	۰/۵۹۰	۱/۰۵۰	-۴/۰۷۲۱	(۴،۴)
-۳۴۸۱/۳۸۰۴۹۸	غ.م	۱/۹۶۹۵۴	۱/۱۳۰	۰/۸۳۹	-۳/۵۹۱۵	(۶،۶)
-۸۱۲۶/۰۲۵۱۵۱	غ.م	۲/۱۹۷۸۰۵	۰/۶۰۳	۱/۵۹۴	-۴/۰۶۳۱	(۱۴،۱۴)
-۹۲۸۷/۰۷۱۶۳۲	غ.م	۲/۲۱۷۴۲۸	۰/۶۳۴	۱/۵۸۳	-۴/۰۳۴۶	(۱۶،۱۶)
-۱۰۴۴۸/۰۷۸۹۳۵	غ.م	۲/۲۳۷۰۱۵	۰/۶۲۲	۱/۶۱۵	-۴/۰۱۰۸	(۱۸،۱۸)
-۱۱۶۰۹/۱۲۹۸۴۱	غ.م	۲/۲۳۷۴۴۵	۰/۶۴۰	۱/۵۹۷	-۳/۹۸۸۹	(۲۰،۲۰)

جدول (۴-۶): گاف نواری نانولوله‌های خالص زیگزاگ SiC و موقعیت تراز فرمی آن‌ها نسبت به کمینه نوار رسانش و بیشینه نوار ظرفیت

انرژی کل (eV)	نوع گاف نواری	گاف نواری (eV)	$E_c - E_v$ (eV)	$E_c - E_f$ (eV)	موقعیت تراز فرمی (eV)	نانولوله زیگزاگ
-۴۰۵۹/۲۶۹۴۵۷	م	۰/۹۲۹۲۱۳	۰/۴۱۲	۰/۵۴۷	-۴/۶۸۹۶	(۷،۰)
-۵۲۲۱/۱۹۷۸۲۰	م	۱/۲۱۶۶۴۱	۰/۶۰۰	۰/۶۱۶	-۴/۴۲۹۰	(۹،۰)
-۸۱۲۴/۷۴۲۶۱۷	م	۱/۷۸۵۷۱۸	۰/۶۶۵	۱/۱۲۰	-۴/۲۹۱۰	(۱۴،۰)
-۹۲۸۵/۹۷۰۴۷۱	م	۱/۹۰۳۴۴۵۸	۰/۷۰۱	۱/۲۰۲	-۴/۲۳۱۵	(۱۶،۰)
-۱۰۴۴۷/۱۳۹۵۲۹	م	۱/۹۸۱۹۴۸	۰/۷۲۰	۱/۲۶۱	-۴/۱۲۵۴	(۱۸،۰)
-۱۱۶۰۸/۲۲۲۴۵۳	م	۲/۰۲۱۱۹۸	۰/۷۱۰	۱/۳۱۱	-۴/۱۰۸۹	(۲۰،۰)



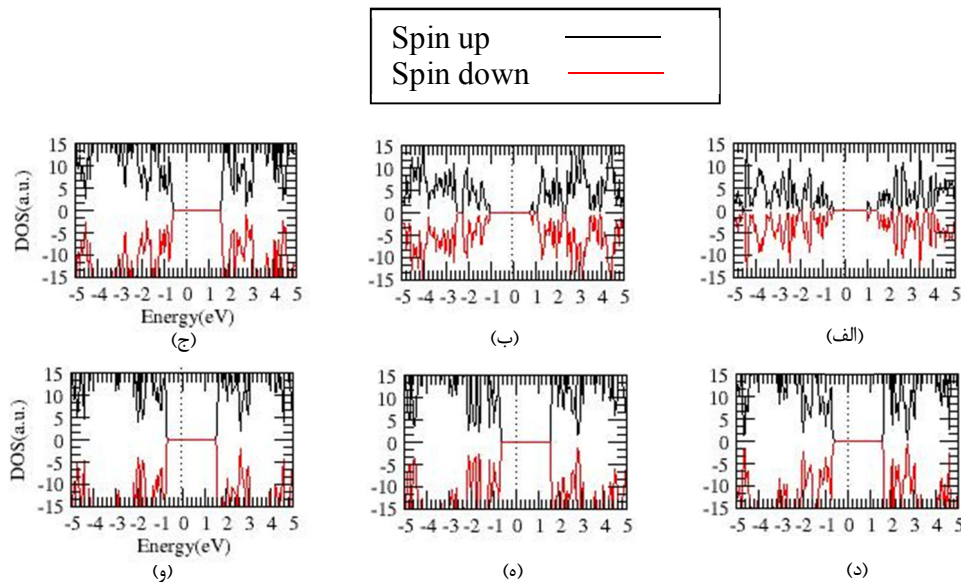
شکل (۴-۶): نمودار تغییرات گاف نوار در نانولوله های خالص SiC برحسب قطر در تقریب GGA (الف) نانولوله های دسته‌صندلی (ب) نانولوله های زیگزاگ

با توجه به شکل (۴-۶) که تغییرات گاف نواری برحسب افزایش قطر نانولوله های SiC را نشان می‌دهد، تغییرات گاف نواری در نانولوله های SiC با افزایش قطر نانولوله روندی افزایشی دارد. در قطرهای پایین تر تغییرات گاف نواری بیش تر، در حالی که این تغییرات در قطرهای بالاتر کم تر است. نانولوله های زیگزاگ نسبت به نوع دسته‌صندلی تغییرات گاف نواری بیش تری را دارند.

#### ۴-۳-۲-۲ محاسبه ی چگالی حالت های کلی (DOS)

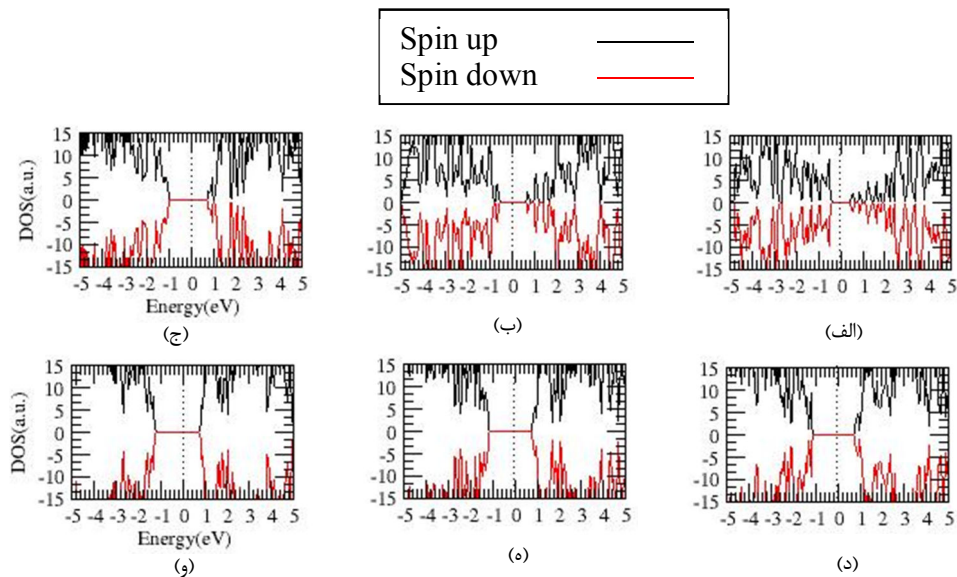
یکی دیگر از کمیت های محاسبه شده در این تحقیق چگالی حالت های جزئی و کلی برای دو نیم رسانای مورد نظر در حالت خالص و آرایش یافته با عناصر واسطه می باشد. منظور از چگالی حالت های یک سیستم تعداد حالت های الکترونی در دسترس در واحد حجم در واحد انرژی است که در اطراف یک انرژی می تواند وجود داشته باشد. در فلزات چگالی حالت ها برای ترازهای مجاز در نوار رسانش به طور جزئی پر است ولی در نیم فلزات به طور جزئی خالی است و همچنین با چگالی حالت ترازهای بالاتر هم پوشانی دارد. در عایق ها و نیم رساناها، چگالی حالت های مجاز نوار ظرفیت و رسانش با گاف انرژی از هم جدا شده و در دمای صفر کلون نوار رسانش و ظرفیت به ترتیب کاملاً خالی و پر است. به این دلیل، نیم رساناها در دمای صفر کلون کاملاً عایق هستند. تفاوت عمده بین عایق و نیم رسانا در گاف انرژی آنهاست. گاف انرژی در عایق ها بزرگ تر از نیم رساناست. متقارن بودن چگالی حالت های کلی یک سیستم برای اسپین بالا و پایین در تمام انرژی ها به این معنی می باشد که

سیستم دارای هیچ قطبش اسپینی نمی‌باشد و سیستم هیچ خصلت مغناطیسی از خود نشان نمی‌دهد. از روی آنالیز چگالی حالت‌های جزئی اتم‌ها و مقایسه‌ی آن با چگالی حالت کلی ترکیب می‌توان فهمید که کدام اتم‌ها نقش بیشتری در شکل‌گیری نوارهای انرژی (نوار ظرفیت و نوار رسانش) داشته‌اند. با بررسی چگالی حالت‌های جزئی اتم‌ها حتی می‌توان سهم اوربیتالی آن‌ها در شکل‌گیری نوارهای انرژی را مشخص نمود.



شکل (۴-۷): نمودار چگالی حالت‌های کل در نانولوله‌های خالص دسته‌سندلی SiC: الف) نانولوله (۴،۴)، ب) نانولوله (۶،۶)، ج) نانولوله (۱۴،۱۴)، د) نانولوله (۱۶،۱۶)، ه) نانولوله (۱۴،۱۸)، و) نانولوله (۲۰،۲۰)

شکل (۴-۷) و شکل (۴-۸) به ترتیب نمودار چگالی حالت‌های کلی نانولوله‌های دسته‌سندلی و زیگزاک را نشان می‌دهد. موقعیت تراز فرمی در همه‌ی نمودارها دارای سطح انرژی صفر می‌باشد که با خط چین عمودی نشان داده شده است. با توجه به دو شکل (۴-۷) و (۴-۸)، در همه نانولوله‌های دسته‌سندلی و زیگزاک، نمودار چگالی حالت‌های اسپین بالا و اسپین پایین کاملاً متقارن بوده و نتیجه‌ای که از رفتار چگالی حالت‌ها گرفته می‌شود این است که هیچ قطبش اسپینی مشاهده نمی‌شود و نانولوله‌های مذکور هیچ خصلت مغناطیسی از خود نشان نمی‌دهند.

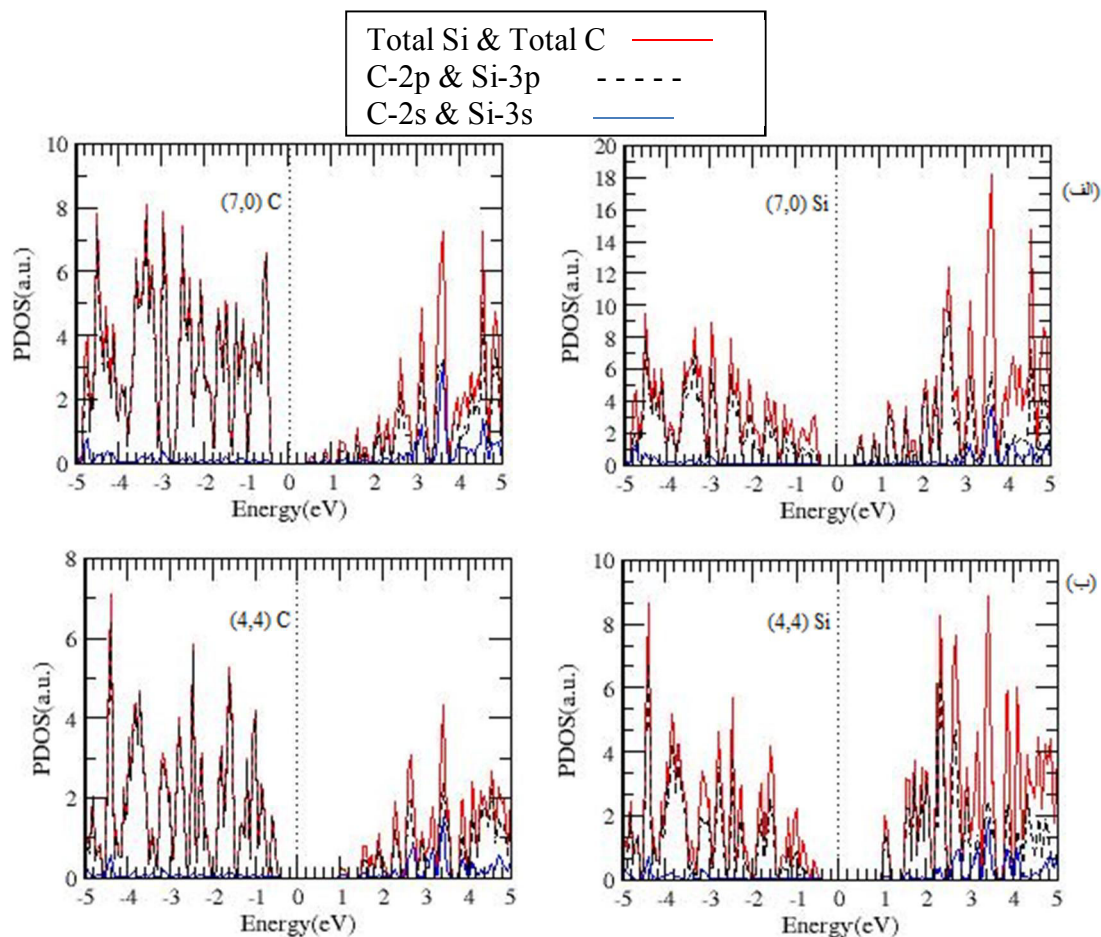


شکل (۴-۸): نمودار چگالی حالت‌های کل در نانولوله‌های خالص زیگزاگ SiC: الف) نانولوله (۷،۰)، ب) نانولوله (۹،۰)، ج) نانولوله (۱۴،۰)، د) نانولوله (۱۶،۰)، ه) نانولوله (۱۸،۰)، و) نانولوله (۲۰،۰)

در نمودار چگالی حالت‌ها، هیچ کدام از منحنی‌ها تراز فرمی را قطع نکرده‌اند در نتیجه این نانولوله‌ها فلزی نمی‌باشند. در دو شکل (۷-۴) و (۸-۴)، چگالی حالت اسپین بالا و اسپین پایین به ترتیب در قسمت‌های مثبت و منفی نمودار نمایش داده شده است.

#### ۴-۳-۲-۳ محاسبه ی چگالی حالت های جزئی (PDOS)

در شکل (۴-۹)، سهم اوربیتالی تک تک اتم‌ها برای دو اتم Si و C برای نانولوله‌ی دسته‌صندلی (۴،۴) و نانولوله‌ی زیگزاگ (۷،۰) رسم شده است. با توجه به شکل (۴-۹)، برای هر دو نانولوله دسته‌صندلی (۴،۴) و زیگزاگ (۷،۰) مشاهده می‌شود که اوربیتال‌های 3p اتم Si و 2p اتم C بیش‌ترین سهم در چگالی حالت‌ها در نوار ظرفیت را دارند. در حالت کلی حالت‌های اطراف تراز فرمی در هر دو نوار رسانش و ظرفیت ناشی از هیبریداسیون اوربیتالی بین Si-3p و C-2p می‌باشند.



شکل (۴-۹): نمودار چگالی حالت‌های جزئی اتم‌ها Si و C در نانولوله‌های خالص (الف) زیگزاگ (۷،۰) (ب) دسته‌صندلی (۴،۴) SiC.

به دلیل تقارن در چگالی حالت‌های اسپین بالا و اسپین پایین در نانولوله‌های خالص SiC فقط چگالی حالت‌های جزئی به ازای اسپین بالا رسم شده‌اند. با بررسی نمودارها برای هر دو نوع نانولوله، مشخص شد که در نوار ظرفیت سهم اتم‌های C و در نوار رسانش سهم اتم‌های Si در چگالی حالت‌های ایجاد شده بیش‌تر است.

#### ۴-۴ بررسی خواص الکترونی و مغناطیسی نانولوله‌های SiC کپسوله شده با

##### عناصر واسطه

آرایش عناصر واسطه بیشتر بر روی نانوسیم‌های SiC صورت گرفته است، با توجه به ویژگی ساختاری و خواص جالب نانولوله‌ها قصد داریم به بررسی خواص الکترونی و مغناطیسی آن در حضور آرایش

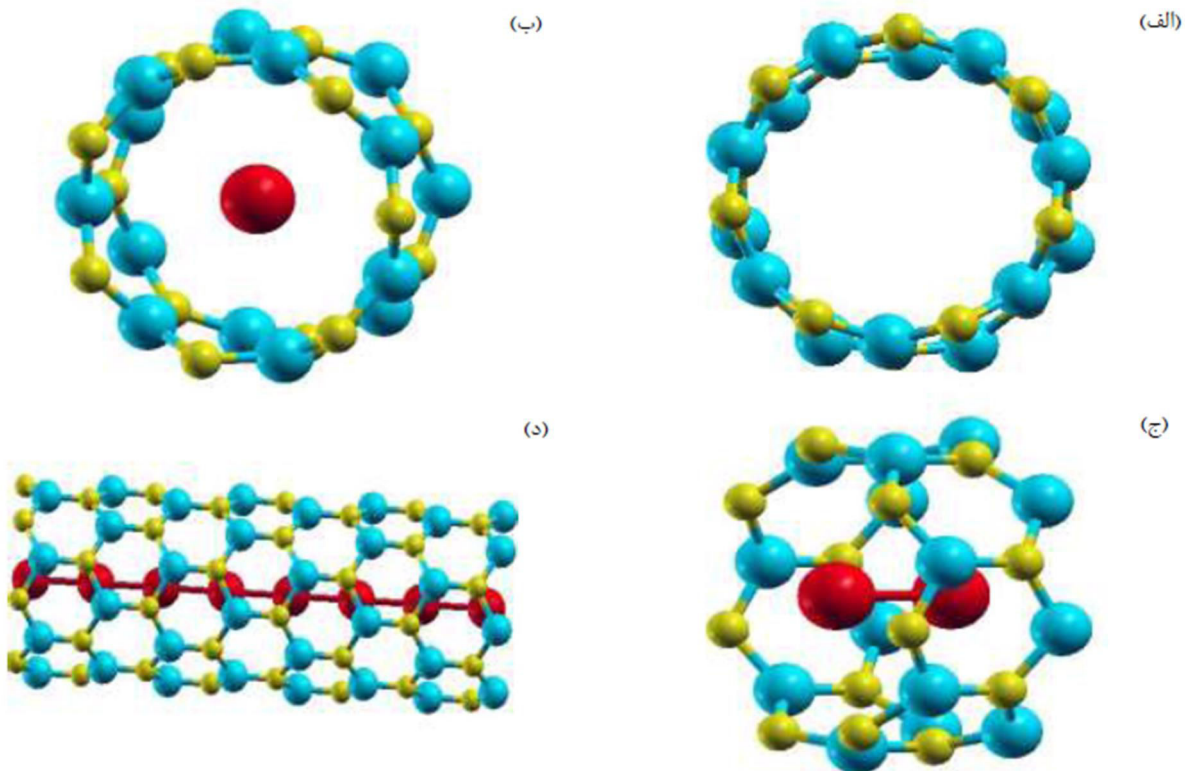
عناصر واسطه پردازیم. نانولوله‌های مورد بررسی در این بخش از پایان نامه نانولوله‌های زیگراگ (۰،۷) و نانولوله‌های دسته‌بندی (۴،۴) می‌باشند. در جدول (۷-۴) برای نمونه‌های آرایش یافته نیز، جهت دقت کافی در محاسبات، پارامترهای ورودی مناسب را تعیین کرده ایم.

جدول (۷-۴): پارامترهای ورودی جهت محاسبات

تقریب کد	شبه پتانسیل	آرایش لایه ظرفیت Sc	$3d^1 4s^2$
تابع همبستگی تبدالی	GGA	آرایش لایه ظرفیت Ti	$3d^2 4s^2$
بردار شبکه‌بندی فضای K	$1 \times 1 \times 9$	آرایش لایه ظرفیت V	$3d^3 4s^2$
انرژی قطع	۵۰۰ Ry	آرایش لایه ظرفیت Cr	$3d^5 4s^1$
همگرایی نیرو	$\leq 0.005 \frac{eV}{\text{\AA}}$	آرایش لایه ظرفیت Mn	$3d^5 4s^2$
روش دینامیک مولکولی	شیب همیوگ (CG)	آرایش لایه ظرفیت Fe	$3d^6 4s^2$
مجموعه پایه‌ها	دوگانه قطبیده (DZP)	آرایش لایه ظرفیت Co	$3d^7 4s^2$
همگرایی چگالی بار	$10^{-5}$	آرایش لایه ظرفیت Ni	$3d^8 4s^2$
آرایش لایه ظرفیت Si	$3s^2 3p^2$	آرایش لایه ظرفیت Cu	$3d^{10} 4s^1$
آرایش لایه ظرفیت C	$2s^2 2p^2$		

#### ۴-۴-۱ محاسبات نانولوله‌ی سیلیکون کارباید (۷،۰) کپسوله شده با عناصر واسطه

جهت تزریق در نانولوله‌ی سیلیکون کارباید (۷،۰)، از یک سلول واحد شامل ۲۸ اتم، ۱۴ اتم Si و ۱۴ اتم C استفاده شده که عناصر واسطه Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu داخل آن کپسوله شده‌اند. در این پژوهش اتم‌های عناصر واسطه یک بار به صورت تک اتم مجزا و بار دیگر به صورت زنجیره اتمی در نانولوله‌ی مورد نظر تزریق شده‌اند. تزریق تک اتم در فاز فرومغناطیس بررسی شد اما تزریق به صورت زنجیره در دو فاز آنتی فرومغناطیس و فرومغناطیس بررسی شده‌اند.



شکل (۴-۱۰): سلول واحد نانولوله ی (۷،۰): الف) خالص، ب) کپسوله شده با تک اتم عناصر واسطه، ج) کپسوله شده با زنجیره ی اتمی عناصر واسطه، د) سوپر سل نانولوله با زنجیره ی اتمی عناصر واسطه

شکل (۴-۱۰)، مربوط به نانولوله ی (۷،۰) است که در حالت خالص و کپسوله شده با تک اتم و زنجیره ی اتم های فلزات واسطه است. در این نانولوله، به دلیل اینکه طول نانولوله مناسب بود، فلزات واسطه به صورت تک اتم و زنجیره اتمی در سلول واحد نانولوله کپسوله شده اند. اما ساختار نانولوله ی کپسوله شده با زنجیره ی فلزات واسطه را چهار برابر کردیم تا پیوند بین اتم ها و فاصله ی آن ها کاملاً قابل مشاهده باشد.

#### ۴-۴-۱-۱ بررسی پارامترهای ساختاری نانولوله ی کپسوله شده ی (۷،۰) SiC

پس از تعیین پارامترهای ورودی مناسب جهت انجام محاسبات، ابتدا باید ساختار مورد نظر را بهینه کرد و مقدار بهینه شده ی پارامترهای ساختاری از جمله ثابت های شبکه و طول پیوندها را به دست آورد. در جدول (۴-۸) مقادیر بهینه شده ی ثابت شبکه ی محوری C برای ساختار کپسوله شده و در جدول (۴-۹) نیز مقادیر بهینه شده ی شبکه ی محوری C و طول پیوند Si و C های اطرافش در سلول

نانولوله‌ی خالص گزارش شده است. با مقایسه‌ی ثابت شبکه‌های محوری C نانولوله‌های کپسوله شده، شاهد افزایش این پارامتر نسبت به نمونه‌ی خالص می‌باشیم.

جدول (۴-۸): پارامترهای ساختار بهینه شده‌ی نانولوله‌ی کپسوله شده SiC (۰، ۷)

نمونه آلیش	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
پارامتر شبکه برای تزریق تک اتم	۵/۴۷۲	۵/۴۶۲	۵/۴۵۲	۵/۴۴۷	۵/۴۵۴	۵/۴۴۰	۵/۴۴۱	۵/۴۳۶	۵/۳۷۰
پارامتر شبکه برای تزریق زنجیره‌ی اتم‌ها	۵/۵۱۸	۵/۵۳۱	۵/۵۴۳	۵/۴۷۸	۵/۴۸۵	۵/۴۵۹	۵/۴۷۴	۵/۴۶۱	۵/۴۰۸

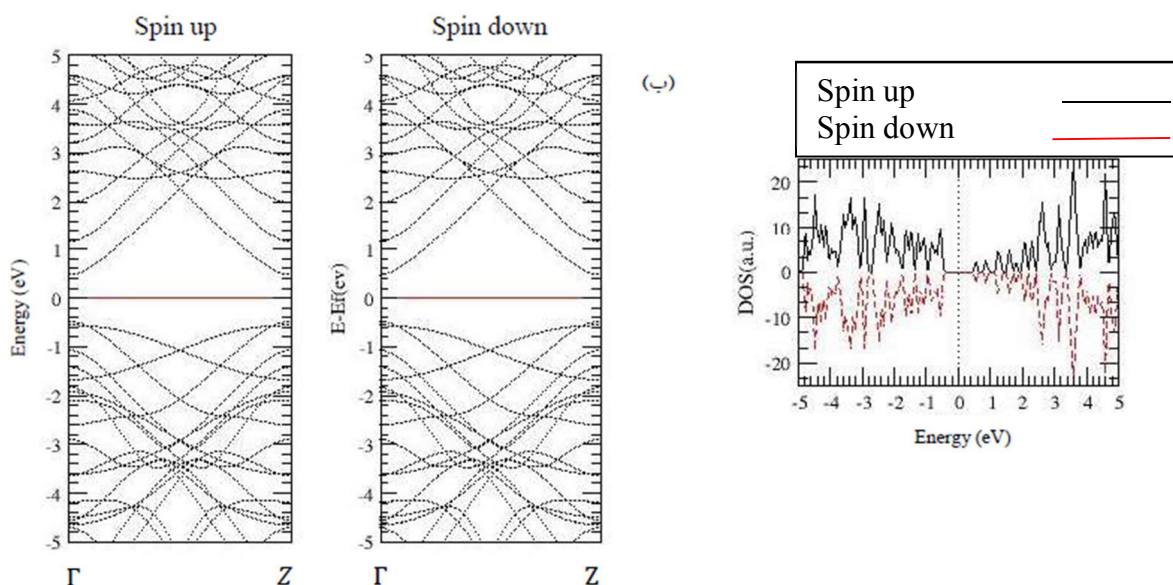
جدول (۴-۹): پارامترهای ساختار بهینه شده‌ی نانولوله‌ی خالص SiC (۰، ۷)

سلول خالص (۰، ۷)	پارامتر شبکه C (Å)	$d_{Si-C1}$ (Å)	$d_{Si-C2}$ (Å)	$d_{Si-C3}$ (Å)
	۵/۳۷۰۰	۱/۷۷۸۷	۱/۷۷۷۸	۱/۷۹۰۹

#### ۴-۱-۴-۲ بررسی خواص الکترونی نانولوله‌ی کپسوله شده SiC (۰، ۷)

در این قسمت به بررسی خواص الکترونی شامل ساختار نواری و چگالی حالت‌های نانولوله‌ی (۰، ۷) کپسوله شده با عناصر واسطه پرداخته شده است. در شکل (۴-۱۱) با توجه به ساختار نواری، اندازه گاف انرژی برای نمونه خالص به ازای هر دو اسپین بالا و پایین برابر (۰/۹۵۸۲ eV) به صورت مستقیم به دست آمد، موقعیت تراز فرمی برای نمونه خالص این نانولوله در انرژی (۴/۶۸۹۶ eV-) به دست آمد. همچنین با توجه به متقارن بودن چگالی حالت‌ها و گشتاور مغناطیسی (صفر) به دست آمده می‌توان نتیجه گرفت نانولوله‌ی خالص (۰، ۷) دارای خاصیت مغناطیسی نمی‌باشد.

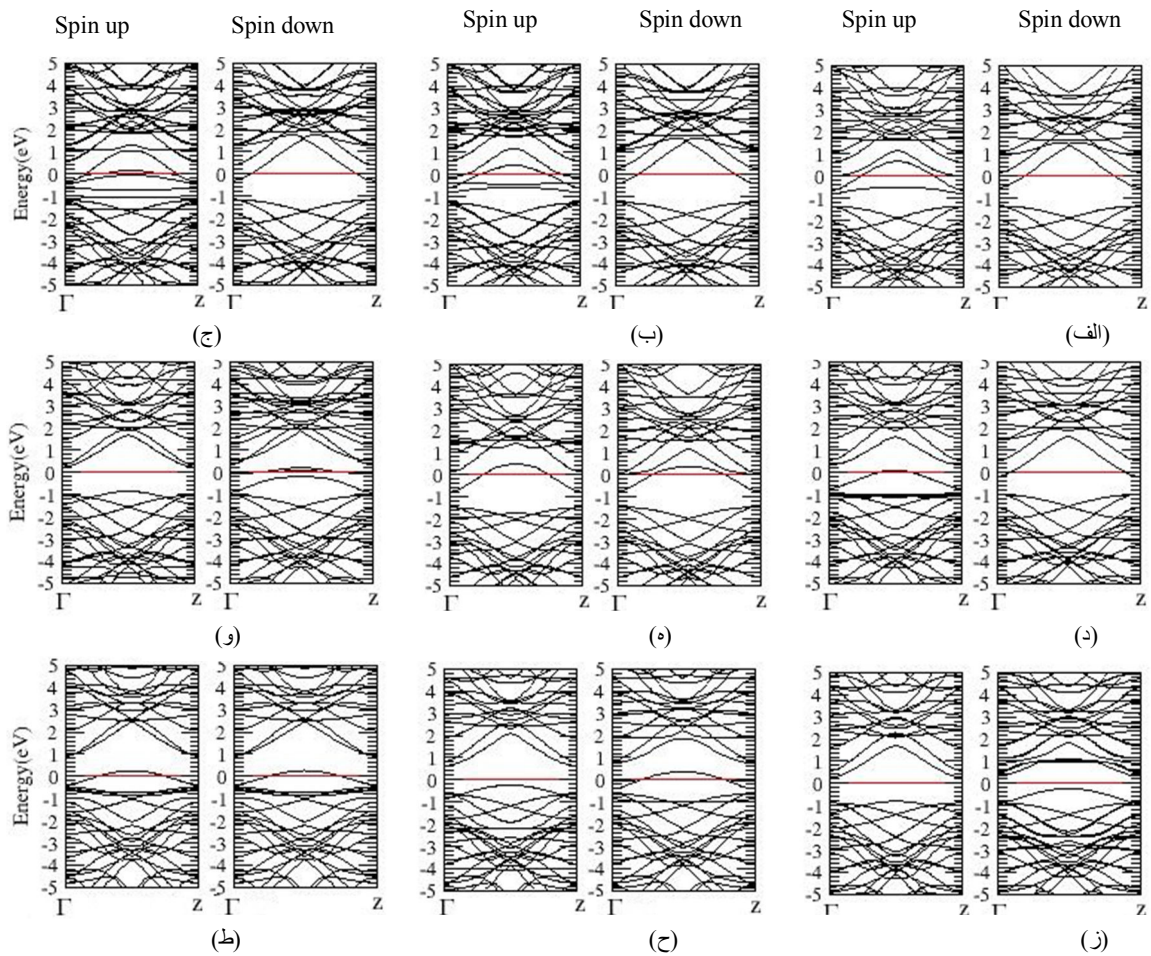




شکل (۴-۱۱): چگالی حالت نانولوله‌ی خالص و (ب) ساختار نواری نانولوله‌ی سیلیکون کارباید (۷،۰)

#### ۴-۱-۲-۱-۴-۴ ساختار نواری نانولوله‌ی SiC (۷،۰) کپسوله شده با عناصر واسطه

در شکل (۴-۱۲) ساختار نواری نانولوله‌ی SiC (۷،۰) کپسوله شده با یک تک اتم از عناصر واسطه نشان داده شده است. به دلیل اینکه تعداد اتم ناخالصی وارد شده در نانولوله فرد است، محاسبات در فاز فرومغناطیس انجام شده است. با توجه به شکل (۴-۱۲)، ساختار نواری نانولوله بعد از تزریق در بیش‌تر موارد گاف نواری‌اش به صفر رسیده است و در نتیجه نانولوله تبدیل به فلز شده است و به دلیل اینکه در اسپین بالا و اسپین پایین تقارنی وجود ندارد می‌توان نتیجه گرفت که نانولوله خاصیت مغناطیسی پیدا کرده است اما در تزریق اتم Fe و Ni در اسپین بالا نوارها تراز فرمی را قطع نکرده اما در اسپین پایین نوارها تراز فرمی را قطع کرده‌اند در نتیجه نانولوله پس از تزریق شدن با Fe و Ni تبدیل به نیم فلز شده است. در تزریق اتم Co گاف نواری صفر نشده و نانولوله به فلز تبدیل نشده است. نانولوله‌ی کپسوله شده با اتم Cu به فلز غیر مغناطیسی تبدیل شده است به دلیل اینکه کاملاً نوارها در اسپین بالا و پایین متقارن هستند.



شکل (۴-۱۲): ساختار نواری نانولوله‌ی (۰، ۷) SiC کپسوله شده با یک اتم از فلزات واسطه الف (Sc، ب) Ti، ج) V، د) Cr، ه) Mn و Fe، ز) Co، ح) Ni، ط) Cu.

در نانولوله‌ی (۰، ۷) کپسوله شده با تک اتم عناصر واسطه نسبت به نانولوله‌ی خالص شاهد تغییراتی در ساختار نواری می‌باشیم، تغییر شکل در ساختار نواری و اندازه گاف انرژی آن به ازای هر دو اسپین بالا و پایین از عمده این تغییرات هستند. مقدار و گاف نواری اسپین بالا، اسپین پایین، موقعیت تراز فرمی و رفتار الکترونیکی در نانولوله‌های کپسوله شده در جدول (۴-۱۰) گزارش شده‌اند. در جدول مربوطه (م = گاف نواری مستقیم، غ م: گاف نواری غیرمستقیم) و (نیم‌رسانای مغناطیسی رقیق شده = DMS، نیم فلز = HM، فلز مغناطیسی = MM، فلز غیرمغناطیسی = NMM، نیم‌رسانای غیرمغناطیسی = NMS) اشاره دارند.

جدول (۴-۱۰): اندازه و نوع گاف نواری اسپین بالا، اسپین پایین و موقعیت تراز فرمی در نانولوله ی کپسوله شده (۰، ۷)

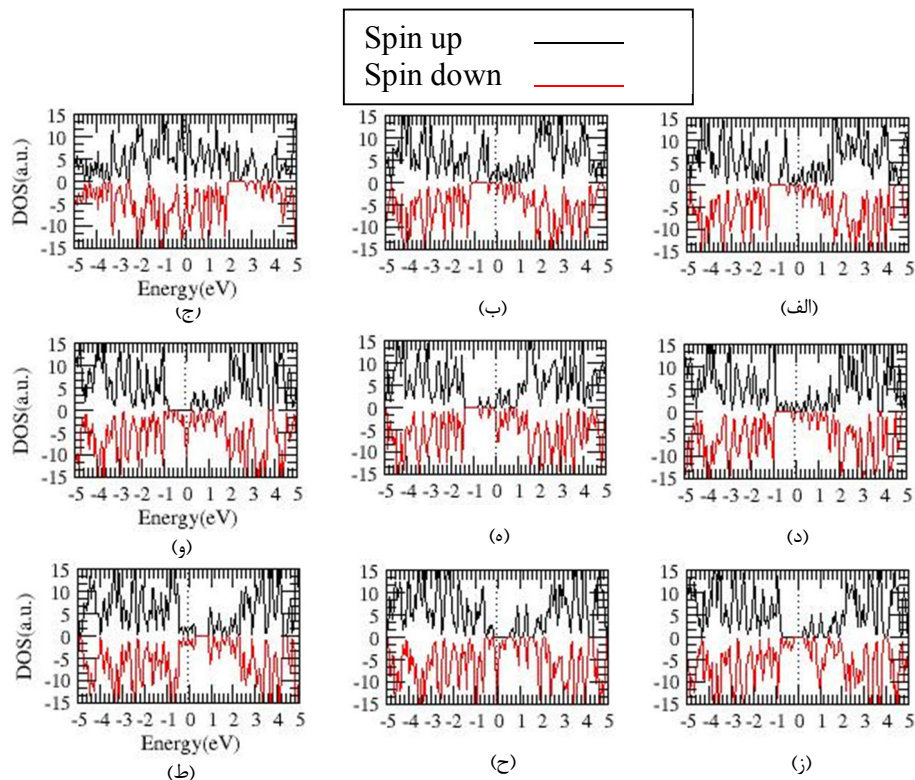
نمونه آلایش	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
گاف اسپین بالا (eV)	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۱/۰۸۴۶۲۹	۱/۰۵۶۰۸۶	۰/۸۸۴۸۳	۰/۰۰
گاف اسپین پایین (eV)	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۵۱۳۷۷۲	۰/۰۰	۰/۰۰
موقعیت تراز فرمی	-۳/۴۷۲۲	-۳/۵۷۵۷	-۳/۶۷۶۳	-۳/۸۱۹۵	-۳/۳۳۰۹	-۳/۸۱۶۲	-۳/۹۷۸۴	-۴/۲۱۷	-۴/۳۵۰
رفتار الکترونیکی	MM	MM	MM	MM	MM	HM	DMS	HM	NMM
گاف نواری	م.غ	م.غ	م.غ	م.غ	م.غ	م.غ	م.غ	م.غ	م.غ

تفاوت در اندازه ی گاف انرژی بین نوار اسپین بالا و اسپین پایین ناشی از شکافتگی اسپینی تبادلی می باشد. اختلاف گاف نواری بین دو حالت اسپین بالا و اسپین پایین اطراف تراز فرمی، همچنین گشتاور مغناطیسی غیرصفر باعث ایجاد یک قطبش اسپینی می گردد که نشان دهنده ی سهم متفاوت الکترون ها با اسپین بالا و اسپین پایین در خواص تراپردی است.

#### ۴-۲-۱-۲-۲ بررسی چگالی حالت های نانولوله ی سیلیکون کارباید (۰، ۷) کپسوله شده با تک

اتم

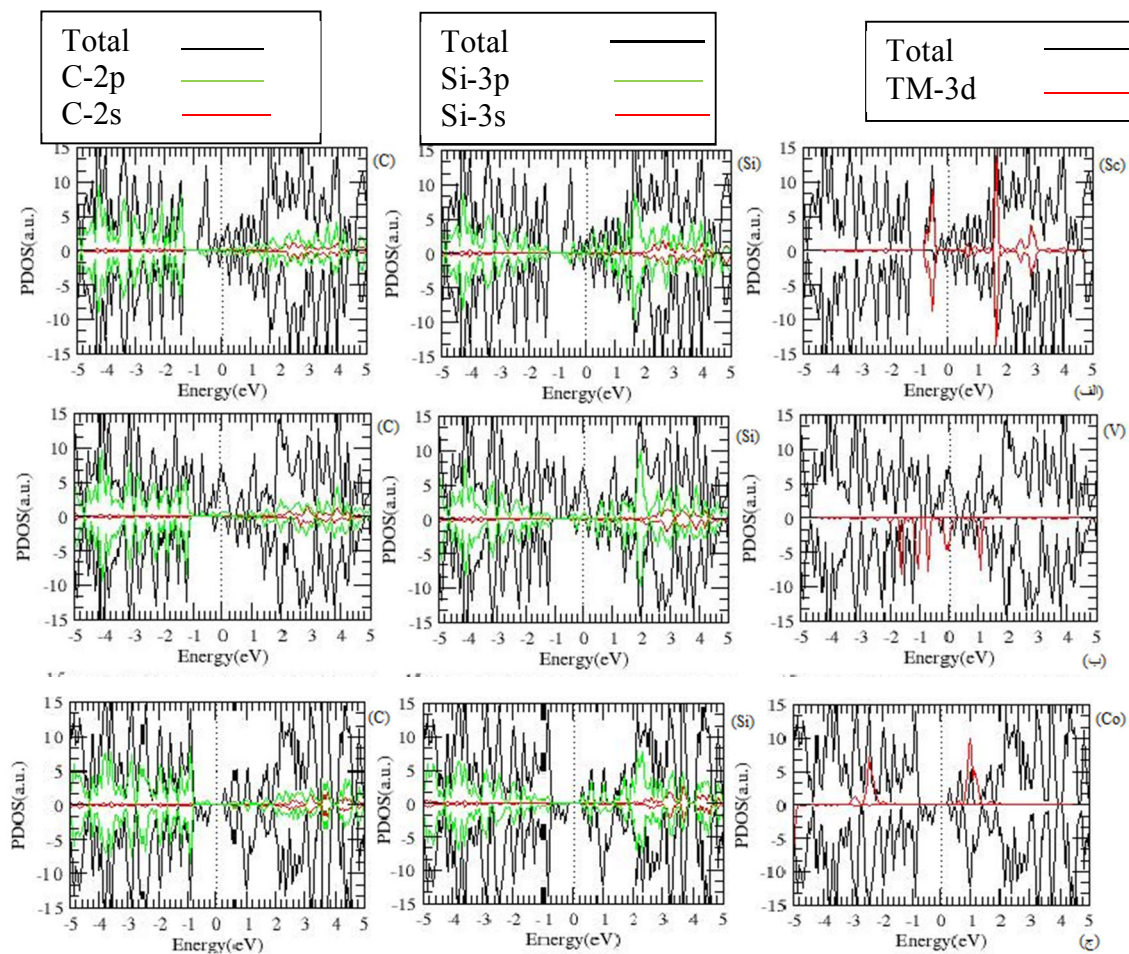
در این قسمت به بررسی چگالی حالت های نانولوله های کپسوله شده با تک اتم عناصر واسطه می پردازیم. برای بررسی دقیق تر، چگالی حالت های جزئی و کلی نانولوله ی (۰، ۷) کپسوله شده در شکل (۴-۱۳) و (۴-۱۴) نشان داده شده است. چگالی حالت های جزئی رسم شده شامل حالت های اوربیتالی TM-3d و C-2p و Si-3p ها می باشند که بیشترین سهم را در چگالی حالت های اطراف تراز فرمی ایجاد کرده اند.



شکل (۴-۱۳): چگالی حالت‌های کلی نانولوله  $(\gamma, 0)$  SiC کپسوله شده با تک اتم عناصر واسطه الف (Sc، ب Ti، ج V، د Cr، ه Mn و Fe، ز Co، ح Ni، ط Cu).

با بررسی نمودار چگالی نانولوله‌های کپسوله شده در حالت فرومغناطیسی چگالی حالت‌های اسپین بالا و اسپین پایین در نانولوله‌ی  $(\gamma, 0)$  کپسوله شده با عناصر واسطه به جز اتم Cu به صورت نامتقارن می‌باشد که با نتایجی که از ساختار نواری برای نانولوله‌ی  $(\gamma, 0)$  کپسوله شده با اتم‌های فلزات واسطه به دست آمد مطابقت دارد. این عدم تقارن بیانگر خاصیت مغناطیسی نانولوله می‌باشد. قطبش اسپینی زمانی که نانولوله با اتم‌های Sc، Ti، V، Mn، Cr کپسوله شده است به ازای هر دو نوار ظرفیت و رسانش در حالت‌های اسپینی بالا و در آرایش Ni، Fe نیز به ازای هر دو نوار ظرفیت و رسانش در حالت‌های اسپینی پایین ایجاد شده است.





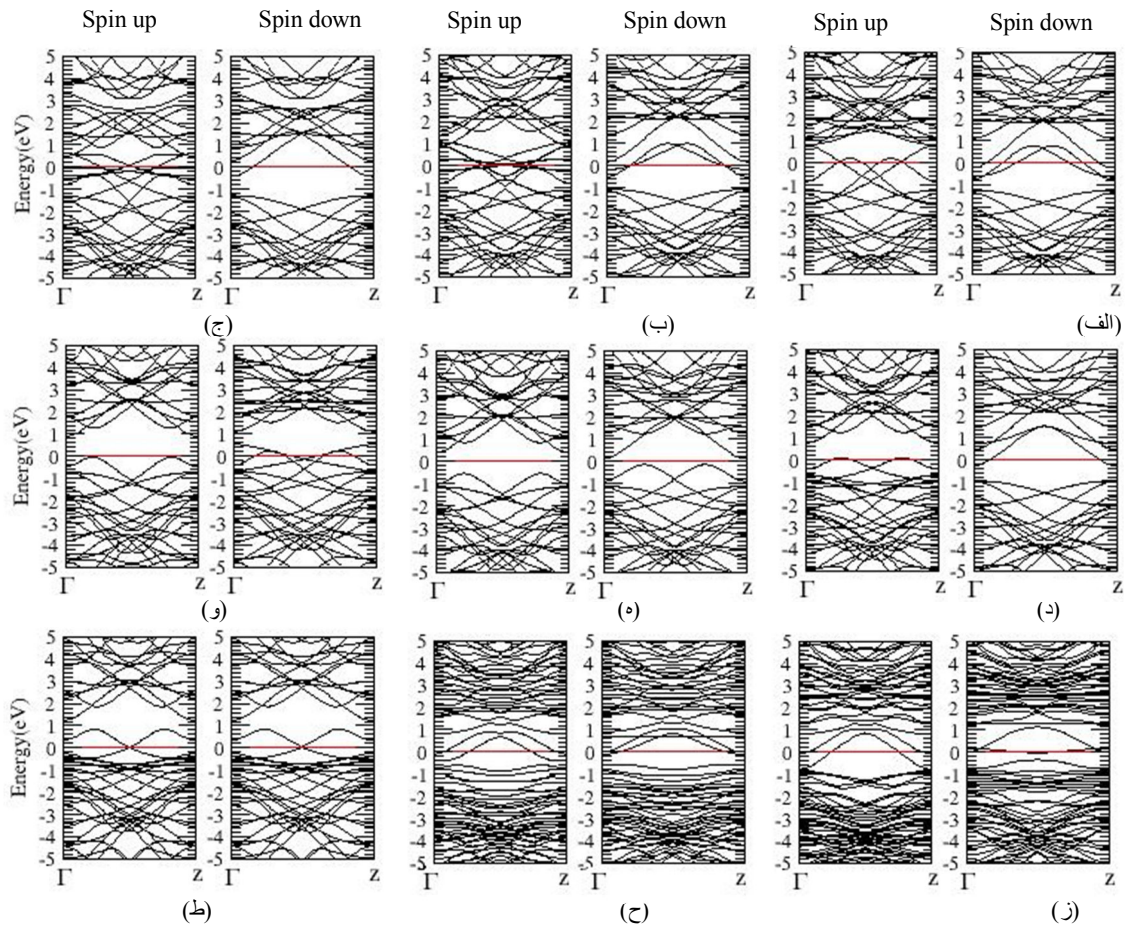
شکل (۴-۱۴): چگالی حالت های جزئی نانولولهی  $(\gamma, 0)$  SiC کپسوله شده با تک اتم عناصر واسطه الف) نانولولهی کپسوله شده با اتم Sc، ب) نانولولهی کپسوله شده با اتم V ج) نانولولهی کپسوله شده با اتم Co

مطابق چگالی حالت ها در شکل (۴-۱۴) دیده می شود که اتم های فلزات واسطه در شکل گیری چگالی حالت ها سهم ناچیزی دارند و این نشان می دهد که چگالی حالت ها در نوارها ناشی از هیبریداسیون اوربیتالی بین اتم های سیلیکون و کربن است که سهم این هیبریداسیون در آرایش های عناصر مختلف، متفاوت است و اتم های فلزات واسطه باعث تغییر شکل نوارها نزدیک تراز فرمی شده است و علت تغییر نانولوله از نیم رسانا به رسانا شده است.

## ۴-۱-۲-۳ ساختار نواری نانولوله ای SiC (۷,۰) کپسوله شده با زنجیره اتمی از عناصر

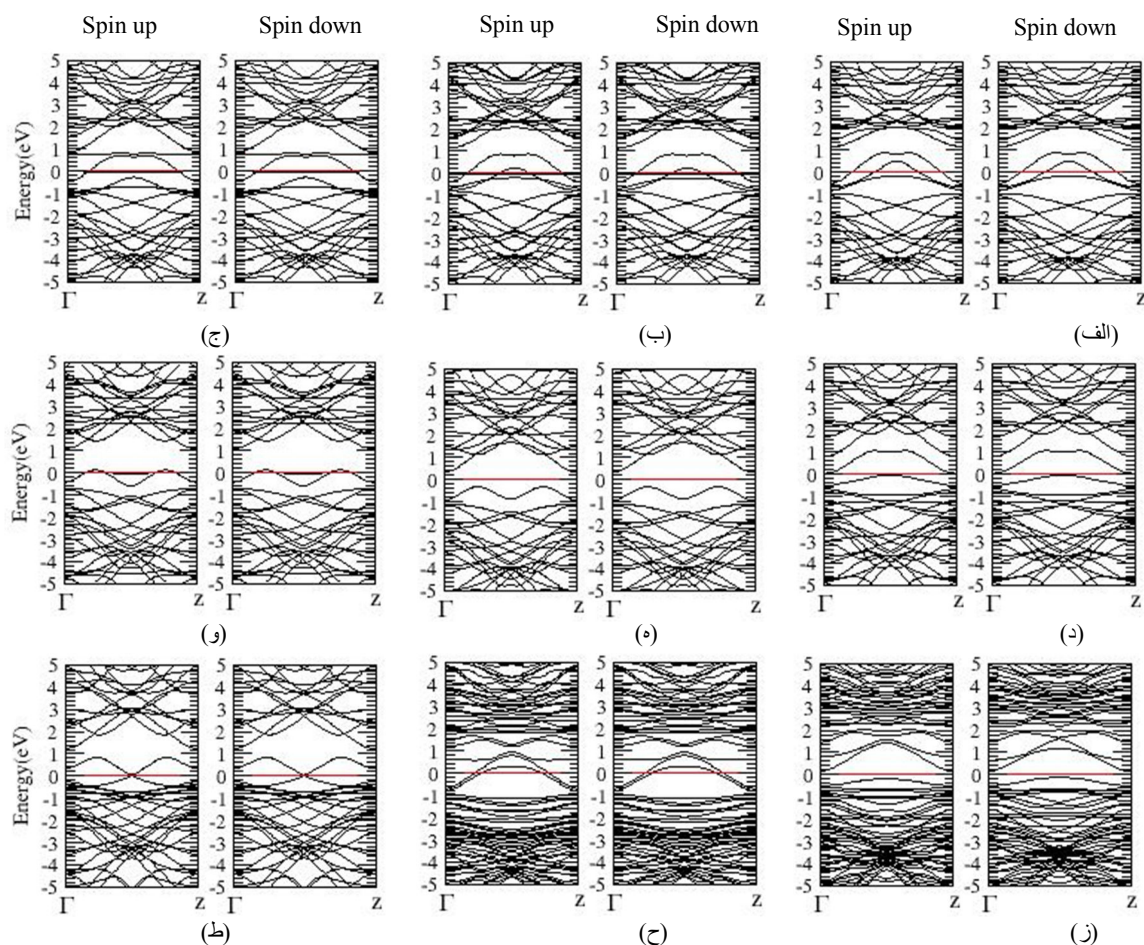
واسطه

در شکل‌های (۴-۱۵) و (۴-۱۶) ساختار نواری نانولوله‌های کپسوله شده با زنجیره‌ای از اتم‌های فلزات واسطه در دو فاز فرو و آنتی فررومغناطیس رسم شده است.



شکل (۴-۱۵): ساختار نواری نانولوله SiC (۷,۰) تزریق شده با زنجیره اتمی در فاز فررومغناطیس (الف Sc, ب Ti, ج) و (د V, ه Cr, و Mn, ز Co, ح Ni, ط Cu).

در شکل (۴-۱۵) همان‌طور که انتظار می‌رفت، نانولوله با کپسوله شدن توسط اتم‌های Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni خاصیت مغناطیسی پیدا کرده است و فقط نانولوله‌ای که با اتم Cu کپسوله شده است خاصیت مغناطیسی پیدا نکرده و علت آن هم این است که اتم Cu اوربیتال خالی ندارد و در نتیجه خاصیت مغناطیسی ندارد به همین دلیل نانولوله نیز خاصیت مغناطیسی پیدا نکرده و فقط تبدیل به فلز شده است.



شکل (۴-۱۶): ساختار نواری نانولوله ی SiC (۷,۰) تزریق شده با زنجیره اتمی در فاز آنتی فرومغناطیس (الف Sc، ب، ج، Ti، د، V، ه، Cr، و، Mn، ز، Fe، ح، Co، ط، Ni، Cu).

نانولوله ی (۰,۷) که با زنجیره ی اتم های فلزات واسطه (زنجیره ی دو اتمی) کپسوله شده است، که نسبت به نانولوله خالص شاهد تغییراتی در ساختار نواری آن می باشیم، تغییر شکل در ساختار نواری و اندازه گاف انرژی آن به ازای هر دو اسپین بالا و پایین از عمده این تغییرات هستند. مقدار و نوع گاف نواری اسپین بالا، اسپین پایین در نانولوله ی کپسوله در جدول های (۴-۱۱) و (۴-۱۲) گزارش شده اند. در جدول ها (م = گاف نواری مستقیم، غ = م = گاف نواری غیرمستقیم) و (نیم رسانای رقیق شده = DMS، نیم فلز = HM، فلز مغناطیسی = MM، فلز غیرمغناطیسی = NMM، نیم رسانای غیرمغناطیسی = NMS اشاره دارند).



جدول (۴-۱۱): اندازه و نوع گاف نواری اسپین بالا، اسپین و پایین موقعیت تراز فرمی در نانولوله کپسوله شده (۷،۰) ( زنجیره دو اتمی در فاز فرومغناطیس)

نمونه آرایش	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
گاف اسپین بالا	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۹۹۹۰۰	۰/۹۱۳۳۷	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰
گاف اسپین پایین	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۲۵۶۸۸	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰
موقعیت تراز فرمی	-۳/۴۷۲۲	-۳/۵۷۵۷	-۳/۶۷۶۳	-۳/۸۱۹۵	-۳/۳۳۰۹	-۳/۸۱۶۲	-۳/۹۷۸۴	-۳/۸۳۵۰	-۳/۵۱۳۰
رفتار الکترونیکی	MM	MM	MM	MM	DMS	HM	MM	MM	NMM
گاف نواری	غ م	غ م	غ م	غ م	غ م	غ م	غ م	غ م	غ م

با توجه به جدول (۴-۱۱) که مربوط به نانولوله‌ی (۷،۰) سیلیکون کارباید کپسوله شده با اتم‌های واسطه در فاز فرومغناطیس است، مشاهده می‌شود که با کپسوله شدن نانولوله توسط اتم‌های Ni، Co، Cr، V، Ti، Sc نانولوله تبدیل به فلز مغناطیسی شده است، نانولوله‌ی (۷،۰) وقتی که با اتم Mn و Fe کپسوله شد به ترتیب به نیم‌رسانای مغناطیسی رقیق و نیم فلز تبدیل شد. در جدول (۴-۱۲) که محاسبات در فاز آنتی فرومغناطیس انجام شده است، نانولوله با کپسوله شدن توسط اتم های Ni، Cu، Fe، Cr، V، Ti، Sc تبدیل به فلز غیرمغناطیسی شده است.



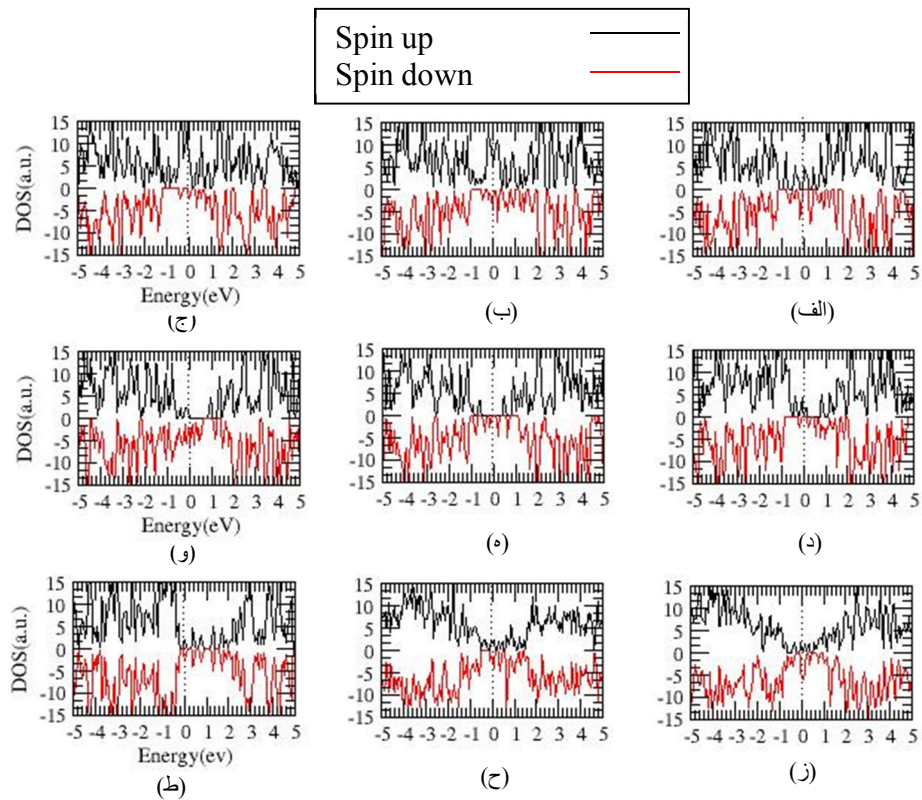
جدول (۴-۱۲): اندازه و نوع گاف نواری اسپین بالا، اسپین و موقعیت تراز فرمی در نانولوله کپسوله شده (۰، ۷) (زنجیره دو اتمی فاز آنتی فرومغناطیس)

نمونه آلایش	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
گاف اسپین بالا	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۶۵۶۴۴	۰/۰۰	۰/۳۷۱۰۵	۰/۰۰	۰/۰۰
گاف اسپین پایین	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۶۲۷۹۴	۰/۰۰	۰/۲۲۸۳۴	۰/۰۰	۰/۰۰
موقعیت تراز فرمی	-۳/۴۷۲۲	-۳/۵۷۵۷	-۳/۶۷۶۳	-۳/۸۱۹۵	-۳/۳۳۰۹	-۳/۸۱۶۲	-۳/۹۷۸۴	-۳/۸۳۵۰	-۳/۵۱۳۰
رفتار الکترونیکی	NMM	NMM	NMM	NMM	NMS	NMM	NMS	NMM	NMM
گاف نواری	غ م	غ م	غ م	غ م	غ م	غ م	غ م	غ م	غ م

۴-۲-۱-۴-۴ بررسی چگالی حالت‌های نانولوله‌ی (۰، ۷) سیلیکون کارباید، کپسوله شده با

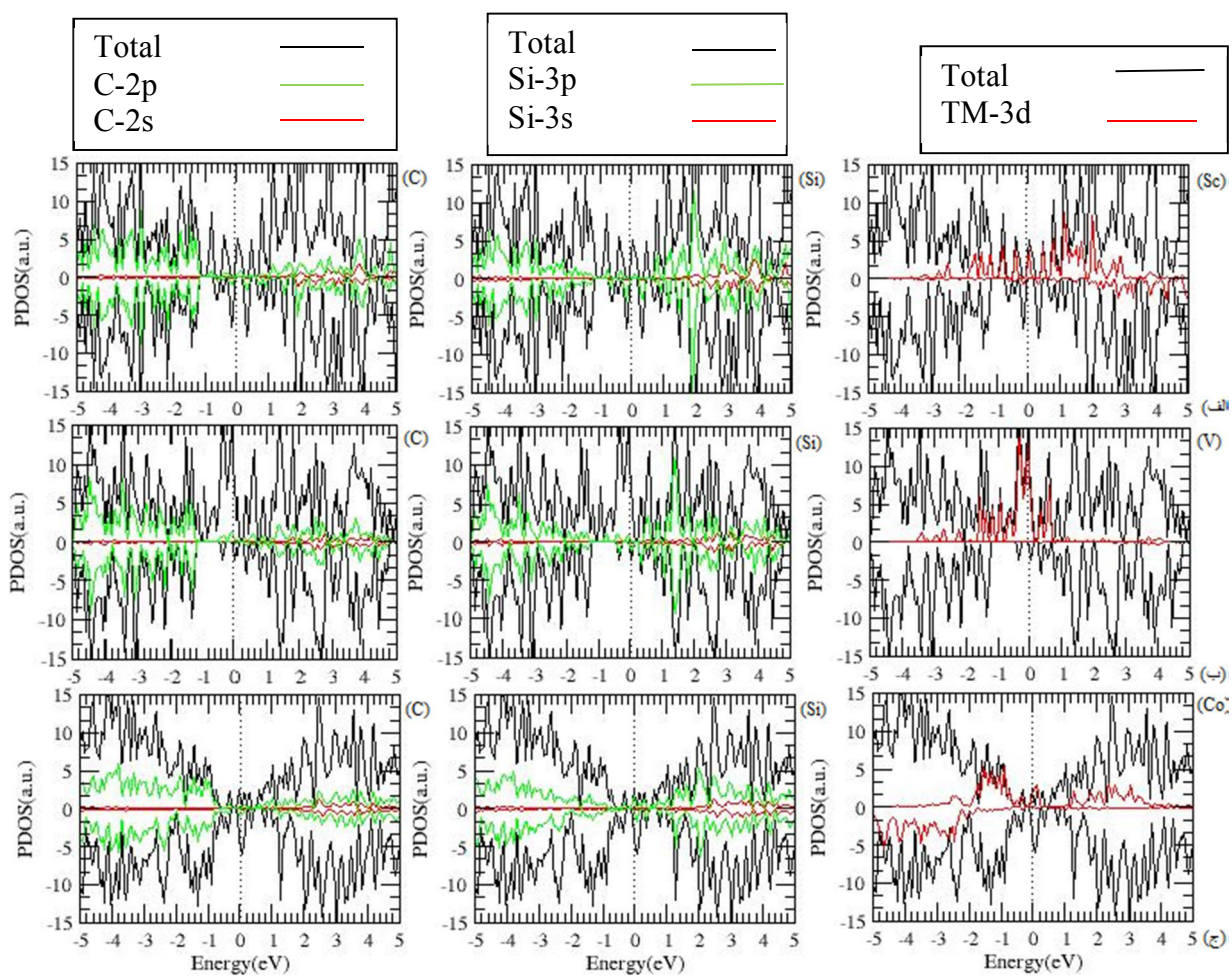
زنجیره‌ی دو اتمی فلزات واسطه

در این بخش چگالی حالت‌های نانولوله‌ی (۰، ۷) سیلیکون کارباید کپسوله شده با زنجیره‌ی فلزات واسطه را بررسی می‌کنیم. در شکل (۴-۱۸) و (۴-۱۷) چگالی حالت‌های کلی نانولوله‌ی (۰، ۷) در فاز فرومغناطیس و آنتی‌فرومغناطیس رسم شده است. همانطور که می‌دانیم در رساناها چگالی حالت‌ها برای ترازهای مجاز در نوار رسانش به طور جزئی پر است اما در نیم رساناها این نوارها به طور جزئی خالی می‌باشد و با چگالی حالت‌های ترازهای بالاتر هم پوشانی دارد.

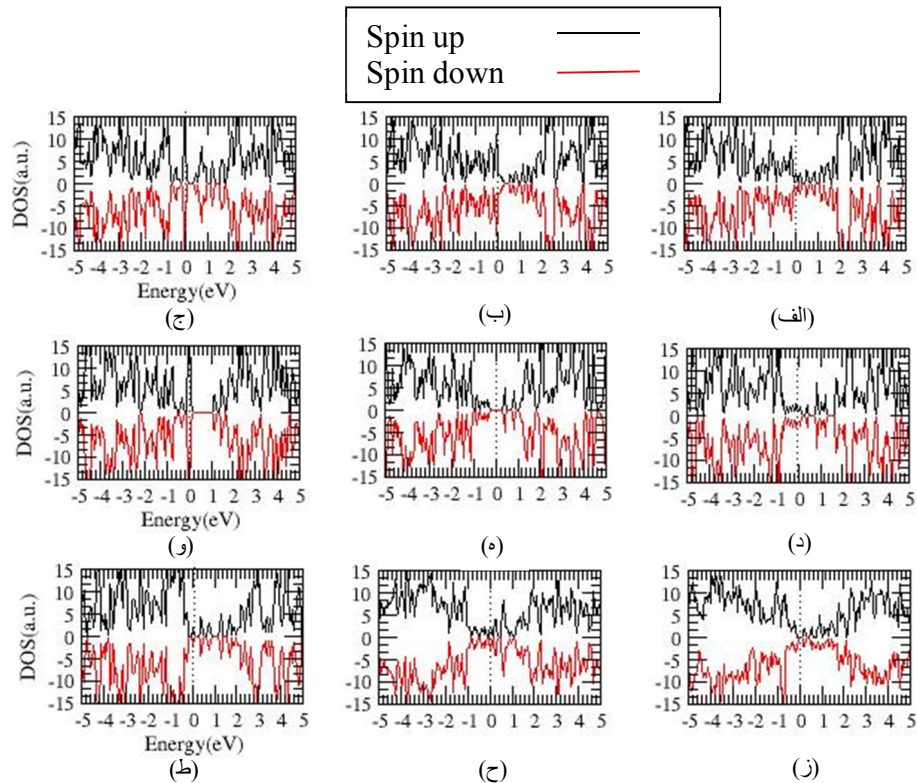


شکل (۴-۱۷): چگالی حالت‌های کلی نانولوله‌ی (۷,۰) آلایش یافته با زنجیره‌ی دو اتمی فلزات واسطه در فاز فرومغناطیس: الف) Sc، ب) Ti، ج) V، د) Cr، ه) Mn و Fe، ز) Co، ح) Ni، ط) Cu.

در شکل (۴-۱۹) و (۴-۲۰) چگالی حالت‌های جزئی برای هر یک از اتم‌های TM، C، Si در نوارهای ظرفیت و رسانش برای نانولوله‌ی کپسوله شده به ترتیب در فاز آنتی فرومغناطیس و فرومغناطیس رسم شده است.



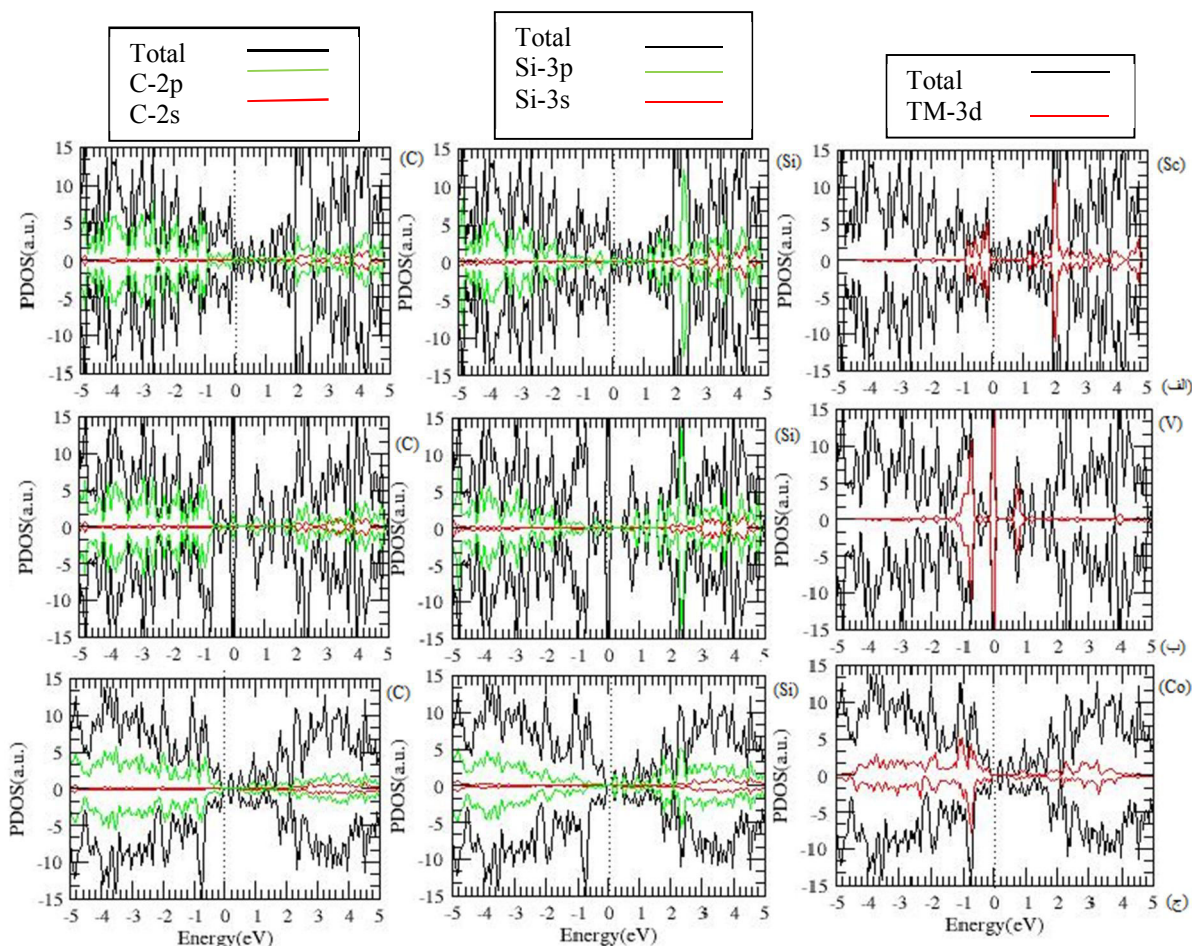
شکل (۴-۱۸): چگالی حالت های جزئی نانولوله ی SiC (۷، ۰) کپسوله شده با زنجیره ی عناصر واسطه در فاز فرومغناطیس الف) نانولوله ی کپسوله شده با اتم SC ، ب) نانولوله ی کپسوله شده با اتم V، ج) نانولوله ی کپسوله شده با اتم Co



شکل (۴-۱۹): چگالی حالت های کلی نانولوله ی (۰، ۷) کپسوله شده با زنجیره ی عناصر واسطه در فاز آنتی فرومغناطیس: (الف) Sc، (ب) Ti، (ج) V، (د) Cr، (ه) Mn و (و) Fe، (ز) Co، (ح) Ni، (ط) Cu.

در شکل (۴-۱۷) که مربوط به فاز فرومغناطیس است مشاهده می شود که تمام نوارها تراز فرمی را قطع کرده اند. در شکل (۴-۱۹) که مربوط به چگالی حالت ها در فاز آنتی فرومغناطیس است، دیده می شود که چگالی حالت های اسپین بالا و پایین متقارن هستند و تراز فرمی را قطع کرده اند به جز Mn و Co که این نشان می دهد که نانولوله به دلیل تقارن در نوارها خاصیت مغناطیسی ندارد و فلز غیرمغناطیسی است. چگالی حالت های اسپین بالا و پایین در تمام موارد نامتقارن است به جز Mn و Cu، که با ساختار نواری هماهنگ است و نشان می دهد که نانولوله به فلز مغناطیسی تبدیل شده است.





شکل (۴-۲۰): چگالی حالت های جزئی نانولوله ی  $\text{SiC}(7,0)$  کپسوله شده با زنجیره ی عناصر واسطه در فاز آنتی فرومغناطیس (الف) نانولوله ی کپسوله شده با اتم Sc، (ب) نانولوله ی کپسوله شده با اتم V، (ج) نانولوله ی کپسوله شده با اتم Co

شکل های (۴-۱۸) و (۴-۲۰) مربوط به چگالی حالت های جزئی نانولوله ی (۷،۰) در دو فاز فرومغناطیس و آنتی فرومغناطیس است که برای سه مورد از اتم های فلزات واسطه که در نانولوله تزریق شده اند رسم شده است. در چگالی حالت های جزئی هم در فاز فرومغناطیس و هم در فاز آنتی فرومغناطیس در نوار رسانش سهم اتم های سیلیکون و در نوار ظرفیت سهم اتم های کربن بیشتر است.

#### ۴-۱-۴ بررسی خواص مغناطیسی نانولوله ی کپسوله شده (۷،۰)

در این قسمت خواص مغناطیسی ساختار مورد نظر که شامل شناسایی فاز پایدار مغناطیسی و محاسبه ی گشتاورهای مغناطیسی در حضور ناخالصی ها می باشد، بررسی می شود.

۴-۴-۱-۳-۱ شناسایی فاز پایدار مغناطیسی نانولوله‌ی سیلیکون کارباید (۷،۰) کپسوله شده با اتم واسطه

مقادیر انرژی کل حالت های آرایش شده را به منظور شناسایی فاز پایدار مغناطیسی، محاسبه و مقایسه کردیم. جدول (۴-۱۳) و (۴-۱۴)، مقادیر انرژی‌ها شامل نانولوله‌هایی که تزریق تک اتم فلز واسطه و تزریق زنجیره‌ی فلزات واسطه را دارند، می‌باشد. مقایسه‌ی انرژی حالت‌های آرایش یافته با انرژی نمونه‌ی خالص بیانگر این است که در حضور آرایش، انرژی کل کاهش و در نتیجه میزان پایداری آن افزایش می‌یابد. اختلاف انرژی محاسبه شده در جدول (۴-۱۴) اختلاف انرژی فازهای فرومغناطیسی و آنتی فرومغناطیس می‌باشد که به صورت  $E_{\text{فرو}} - E_{\text{آنتی فرو}} = \Delta E$  تعریف شده است. اختلاف انرژی مثبت بیانگر فاز پایدار فرومغناطیسی و در غیر این صورت آنتی فرو مغناطیسی می‌باشد.

جدول (۴-۱۳): انرژی فاز فرومغناطیس (eV) در نانولوله‌ی سیلیکون کارباید (۷،۰) تزریق شده با تک اتم فلز واسطه

ماده آلاینده ه	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
انرژی فرو (eV)	۴۰۹۶/۰۰۶	۴۱۴۳/۴۹۹	۴۲۱۳/۰۰۸	۴۳۰۹/۹۰۵	۴۴۳۳/۹۹۴	۴۵۸۵/۸۰۱	۴۷۶۸/۸۷۰	۴۹۹۴/۱۸۰	۵۲۴۴/۰۱۷
	-	-	-	-	-	-	-	-	-

جدول (۴-۱۴): انرژی فاز فرومغناطیس و انرژی فاز آنتی فرومغناطیس و اختلاف انرژی بین دو فاز و شناسایی فاز پایدار در نانولوله‌ی سیلیکون کارباید تزریق شده با زنجیره‌ی اتم های فلزات واسطه

ماده آلاینده	انرژی فرو (eV)	انرژی آنتی فرو (eV)	$\Delta E = E_{\text{آنتی فرو}} - E_{\text{فرو}}$	فاز پایدار
Sc	-۴۱۴۴/۹۸۴	-۴۱۴۴/۹۸۳	۰/۰۰۱	فرومغناطیس
Ti	-۴۲۳۸/۷۵۹	-۴۲۳۹/۴۲۸	-۰/۶۶۹	آنتی فرومغناطیس
V	-۴۳۷۹/۶۷۸	-۴۳۷۹/۵۸۹	۰/۰۸۹	فرومغناطیس
Cr	-۴۵۷۳/۲۶۱	-۴۵۷۳/۰۶۵	۰/۱۹۶	فرومغناطیس
Mn	-۴۸۲۲/۰۶۸	-۴۸۲۲/۳۵۷	-۰/۲۸۹	آنتی فرومغناطیس
Fe	-۵۱۲۶/۶۲۲	-۵۱۲۶/۶۷۴	-۰/۰۵۲	آنتی فرومغناطیس
Co	-۵۴۹۶/۳۱۹	-۵۴۹۶/۳۰۲	۰/۰۱۷	فرومغناطیس
Ni	-۵۹۶۰/۲۷۲۸	-۵۹۶۰/۰۰۵۲	۰/۲۷۰	فرومغناطیس
Cu	۶۴۴۳/۱۸۲	۶۴۴۳/۲۱۰	-۰/۰۲۸	آنتی فرومغناطیس

با توجه به جدول (۴-۱۳) و (۴-۱۴)، با افزایش عدد اتمی از سمت Sc به Cu شاهد کاهش انرژی کل می‌باشیم و با توجه به اختلاف انرژی‌های به دست آمده، حالت پایدار مغناطیسی در ساختار مورد نظر به لحاظ انرژی در آلیس Sc، Cr، V، Ni و Co به صورت فرومغناطیسی و در آلیس Cu، Mn، Fe، Ti به صورت آنتی‌فرومغناطیسی به دست آمد. نظم مغناطیسی توسط جفت شدگی گشتاورهای مغناطیسی مربوط به یون‌های مغناطیسی تعیین می‌شود. در فلزات مغناطیسی (عناصر واسطه)، آرایش مغناطیسی و برهم‌کنش‌های تبدالی به صورت هم‌پوشانی مستقیم بین اوربیتال‌های d آن‌ها رخ می‌دهد. اما در جامدات ترکیبی یونی، با توجه به کوتاه برد بودن و گستردگی فضایی کوچک برهم‌کنش تبدالی و هم‌پوشانی اوربیتالی به صورت مستقیم این نوع برهم‌کنش رخ نمی‌دهد، بلکه نوعی دیگر از برهم‌کنش تبدالی رخ می‌دهد که برهم‌کنش ابرتبدالی نامیده می‌شود. در برهم‌کنش ابرتبدالی، برهم‌کنش بین دو عنصر مغناطیسی، توسط یک محیط واسطه (حامل‌های رسانی آزاد یا یون‌های غیرمغناطیسی) صورت می‌گیرد. برهم‌کنش ابرتبدالی مستقیم و غیرمستقیم به ترتیب مسئول رفتار آنتی‌فرومغناطیسی و فرومغناطیسی در مواد می‌باشد. در نتیجه رفتار فرومغناطیسی در حضور آلیس Sc، Cr، V، Ni می‌تواند توسط برهم‌کنش ابرتبدالی غیرمستقیم، و رفتار آنتی‌فرومغناطیسی در حضور آلیس Cu، Mn، Fe، Ti توسط برهم‌کنش ابرتبدالی مستقیم توجیه شود.

#### ۴-۱-۳-۲ بررسی گشتاورهای مغناطیسی در نانولوله‌ی سیلیکون کارباید (۰،۷) کپسوله شده با عناصر واسطه

به منظور توصیف دقیق نظم مغناطیسی در ساختارهای تزریق شده، گشتاورهای کلی ایجاد شده در ساختار و سهم گشتاور TMها در تزریق‌ها و فازهای بررسی شده نشان داده شده است. با توجه به نتایج آلیس فلزات واسطه در فاز فرومغناطیسی، شاهد افزایش گشتاور کل در ساختار می‌باشیم. در تمام نمونه‌ها بیشترین گشتاور موضعی مربوط به اتم Mn می‌باشد. در فاز فرومغناطیسی بیشترین سهم در گشتاور کلی ایجاد شده در ساختار، ناشی از گشتاورهای موضعی TMها می‌باشد. گشتاورهای

مغناطیسی کل و سهم گشتاورهای موضعی TMها و همچنین سهم گشتاورهای ایجاد شده از اتمهای Si و C در نانولوله کپسوله شدهی (۰،۷) نیز بررسی شده است. مجموع گشتاورهای عناصر واسطه و اتمهای Si و C برابر با گشتاورهای مغناطیسی کل خواهد بود. نتایج حاصله برای نانولولهی (۰،۷) در دو حالت فرومغناطیسی و آنتی فرومغناطیسی گزارش شده است. روند تغییرات گشتاورهای کلی و موضعی TMهای ایجاد شده با تزریق تک اتم و تزریق زنجیره در دو حالت فرومغناطیسی و آنتی فرومغناطیسی نسبت به افزایش عدد اتمی در شکل های (۴-۲۰) تا (۴-۲۲) نشان داده شده است.

جدول (۴-۱۵): گشتاور مغناطیسی کل ایجاد شده و سهم گشتاورهای جزئی TM ها و اتم های Si و C در نانولولهی سیلیکون کارباید (۰،۷) تزریق شده با تک اتم فلزات واسطه

ماده آلاینده	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
$\mu_{Si} (\mu_B)$	۰/۱۵۴	۰/۲۲۸	۰/۱۸۱	-۰/۰۷۳	-۰/۱۰۷	-۰/۲۸۳	-۰/۱۸۸	-۰/۱۰۵	-۰/۰۰۱
$\mu_C (\mu_B)$	۰/۰۷۳	۰/۱۴۵	۰/۱۶۶	۰/۲۳۷	۰/۲۱۲	۰/۱۲۳	۰/۰۴	۰/۱۷۵	۰/۰۰
$\mu_{TM} (\mu_B)$	۱/۸۹۴	۳/۰۵۰	۴/۲۰۴	۵/۳۹۳	۵/۸۰۷	۴/۱۶۰	۳/۱۰۱	۱/۹۳۲	۰/۰۰۱
$\mu_{Tot} (\mu_B)$	۲/۱۲۶	۳/۴۲۱	۴/۵۵۲	۵/۵۵۵	۵/۹۱۳	۴/۰۰	۳/۰۰	۲/۰۰۲	۰/۰۰

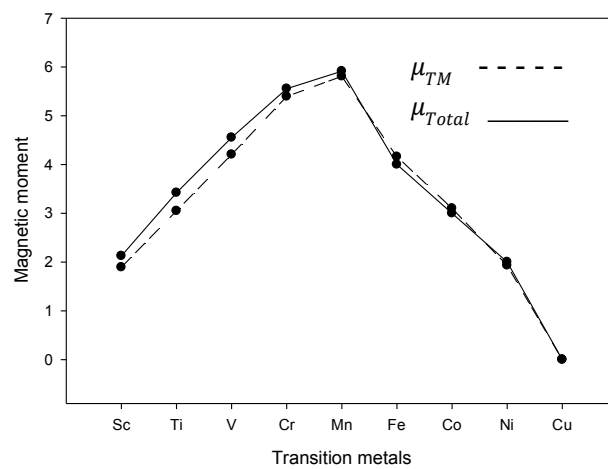
جدول (۴-۱۶): گشتاور مغناطیسی کل ایجاد شده و سهم گشتاورهای جزئی TM ها و اتم های Si و C در نانولولهی سیلیکون کارباید (۰،۷) تزریق شده با زنجیرهی اتمهای فلزات واسطه در فاز آنتی فرومغناطیس

ماده آلاینده	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
$\mu_{Si} (\mu_B)$	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰
$\mu_C (\mu_B)$	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰
$\mu_{TM1} (\mu_B)$	۱/۵۵۹	۲/۷۱۳	۵/۵۰۷	۴/۱۸۹	۵/۵۰۷	۴/۱۸۹	۱/۹۴۴	۰/۸۵	۰/۱۷۲
$\mu_{TM2} (\mu_B)$	-۱/۵۵۹	-۲/۷۱۳	-۵/۵۰۷	-۴/۱۸۹	-۵/۵۰۷	-۴/۱۸۹	-۱/۹۴۴	-۰/۸۵	-۰/۱۷۲
$\mu_{Tot} (\mu_B)$	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰

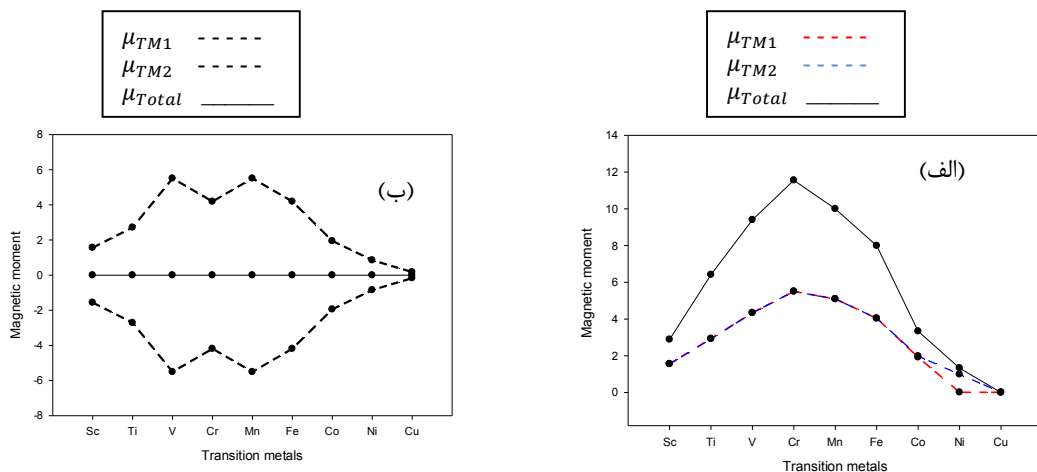


جدول (۴-۱۷): گشتاور مغناطیسی کل ایجاد شده و سهم گشتاورهای جزئی  $TM$  ها و اتم های  $Si$  و  $C$  در نانولوله ی سیلیکون کارباید ( $\gamma, 0$ ) تزریق شده با زنجیره ی اتم های فلزات واسطه در فاز فرومغناطیس

ماده آلاینده	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
$\mu_{Si} (\mu_B)$	-۰/۴۴۸	۰/۲۳۶	۰/۴۷۰	۰/۰۰۴	-۰/۳۷۸	-۰/۲۹۴	-۰/۲۶۳	۰/۱۹۱	-۰/۰۰۸
$\mu_C (\mu_B)$	۰/۲۲۴	۰/۳۲۲	۰/۱۹۶	۰/۵۴۶	۰/۱۹۰	۰/۲۰۸	-۰/۳۰۳	۰/۱۳۵	-۰/۰۱۴
$\mu_{TM1} (\mu_B)$	۱/۵۵۷	۲/۹۳۰	۴/۳۶۶	۵/۵۰۰	۵/۰۹۲	۴/۰۳۸	۱/۹۱۸	۰/۰۱۲	۰/۰۱۱
$\mu_{TM2} (\mu_B)$	۱/۵۵۷	۲/۹۲۶	۴/۳۶۶	۵/۵۰۰	۵/۰۹۲	۴/۰۳۸	۱/۹۸۱	۰/۹۹۴	۰/۰۱۱
$\mu_{Tot} (\mu_B)$	۲/۸۹۰	۶/۴۱۴	۹/۳۹۸	۱۱/۵۵۰	۹/۹۹۶	۷/۹۹۰	۳/۳۳۳	۱/۳۳۲	۰/۰۰



شکل (۴-۲۱): گشتاور کل ایجاد شده (خطوط توپر) و سهم گشتاورهای موضعی فلزات واسطه (خطوط خط چین) در نانولوله ی  $SiC (\gamma, 0)$  کپسوله شده با تک اتم فلز واسطه.

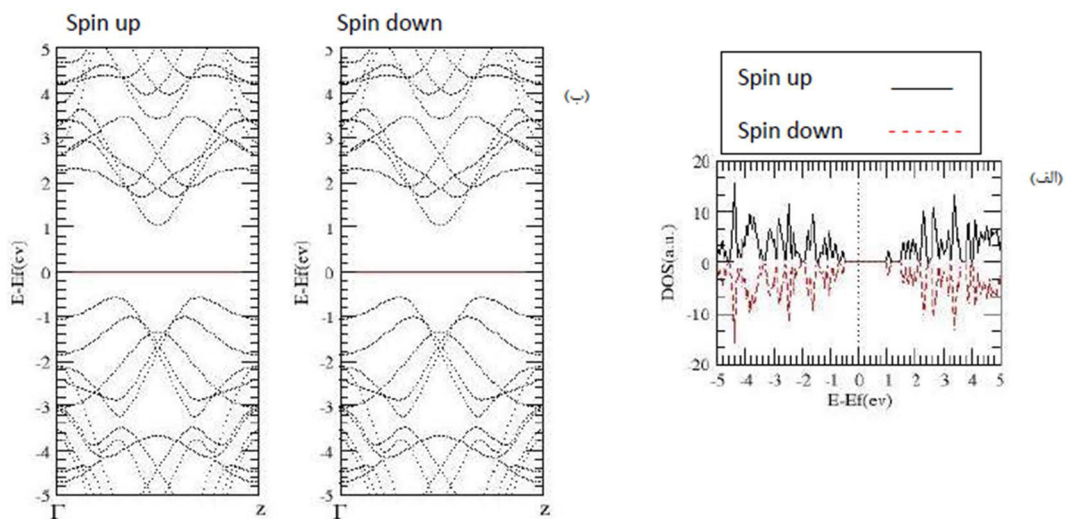


شکل (۴-۲۲): گشتاور کل ایجاد شده (خطوط توپر) و سهم گشتاورهای موضعی فلزات واسطه (خطوط خط چین) در نانولوله ی  $SiC (\gamma, 0)$  تزریق شده با زنجیره ی اتمهای فلز واسطه، الف) در فاز فرومغناطیس، ب) در فاز آنتی فرومغناطیس

در شکل (۴-۲۱) که مربوط به گشتاور کل و گشتاورهای موضعی فلزات واسطه است، بیشترین گشتاور مربوط به فلز Mn است. با توجه به نمودارها به این نتیجه می‌رسیم که اتم‌های سیلیکون و کربن نقشی در گشتاورها نداشته و بیشترین سهم مربوط به اتم‌های فلزات واسطه می‌باشد. در فاز فرومغناطیس و آنتی‌فرومغناطیس بیشترین گشتاور کل ایجاد شده برای Cr می‌باشد. در مدل برهم‌کنش ابرتبادلی نیز جفت شدگی گشتاور محیط واسط با TM ها به صورت آنتی‌فرو (فرو) طبق اصل طرد پائولی باعث تمایل جفت شدگی فرو (آنتی فرو) بین TM ها می‌گردد.

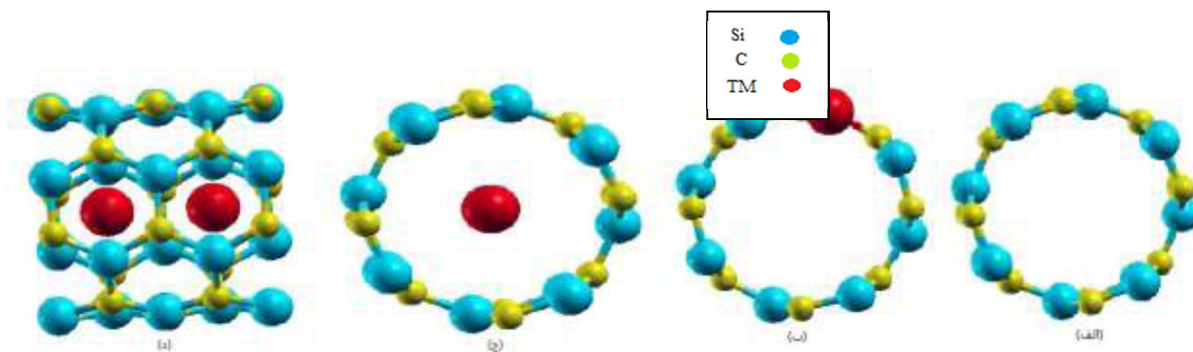
#### ۴-۴-۲ محاسبات نانولوله‌ی آلایش یافته و تزریق شده SiC (۴،۴)

در این قسمت به بررسی خواص الکترونی شامل ساختار نواری و چگالی حالت‌های نانولوله‌ی (۴،۴) آلایش یافته و تزریق شده پرداخته شده است. در شکل (۴-۲۳) با توجه به ساختار نواری، گاف انرژی برای نمونه خالص به ازای هر دو اسپین بالا و پایین به صورت غیرمستقیم به دست آمد، با توجه به متقارن بودن چگالی حالت‌ها و گشتاور مغناطیسی (صفر) بدست آمده می‌توان نتیجه گرفت نانولوله‌ی خالص (۴،۴) دارای خاصیت مغناطیسی نمی‌باشد.



شکل (۴-۲۳): نمودار الف) چگالی حالت و ب) ساختار نواری نانولوله‌ی خالص (۴،۴)

جهت بررسی خواص مغناطیسی نانولوله‌ی آلایش یافته و تزریق شده  $\text{SiC}_{(4,4)}$ ، سلول خالص شامل ۸ اتم Si و ۸ اتم C، مورد استفاده قرار گرفته است. با جانشین سازی یک اتم از عناصر واسطه در سلول خالص منجر به آلایش نانولوله گردید، که در این آلایش طول نانولوله تغییر داده نشده است. نانولوله را با اتمی از عناصر واسطه کپسوله کردیم که در این حالت نیز از سلول خالص استفاده شد و طول نانولوله نیز تغییر نکرد. اما به دلیل اینکه بتوان محاسبات را در دو فاز فرومغناطیس و آنتی فرومغناطیس انجام داد، نانولوله را با دو تک اتم از عناصر واسطه نیز کپسوله کرده‌ایم که از سلول خالص نانولوله استفاده کردیم و طول آن را دو برابر بزرگ‌تر کرده‌ایم. همانطور که مشاهده می‌شود نانولوله را در حالت خالص و در حالت تزریق و آلایش یافته رسم شده است.



شکل (۴-۲۴): الف) سلول خالص، ب) آلایش یافته با تک اتم از عناصر واسطه، ج) کپسوله شده با تک اتم از عناصر واسطه، د) کپسوله شده با دو اتم از عناصر واسطه

#### ۴-۲-۱ بررسی پارامترهای ساختاری نانولوله‌ی آلایش یافته و کپسوله شده با عناصر واسطه $\text{SiC}_{(4,4)}$

مقادیر بهینه شده‌ی ثابت شبکه‌ی محوری C که بیانگر طول نانولوله است و طول پیوند C و Si های اطرافش در سلول نانولوله‌ی آلایش یافته و کپسوله شده در جدول‌های (۴-۱۹) تا (۴-۲۱) و مقادیر بهینه شده‌ی ثابت شبکه‌ی محوری C و طول پیوند C و Si های اطرافش در سلول نانولوله‌ی خالص در جدول (۴-۱۸) گزارش شده است.

جدول (۴-۱۸): پارامترهای ساختاری بهینه شده ی سلول نانولوله ی SiC (۴،۴) خالص

سلول خالص (۴،۴)	پارامتر شبکه ی C (Å)	$d_{c-si1}$ (Å)	$d_{c-si2}$ (Å)	$d_{c-si3}$ (Å)
	۳/۱۰۰	۱-۷۸۸	۱/۷۸۸	۱/۷۶۹

جدول (۴-۱۹): پارامترهای ساختاری بهینه شده ی نانولوله ی SiC (۴،۴) آرایش یافته با تک اتم از عناصر واسطه

نمونه آرایش	پارامتر شبکه ی C (Å)	$d_{c-si1}$ (Å)	$d_{c-si2}$ (Å)	$d_{c-si3}$ (Å)
Ni	۳/۱۴۷	۱/۸۳۱	۱/۸۳۱	۱/۸۲۱
V	۳/۱۸۴	۱/۸۳۸	۱/۸۳۸	۱/۸۲۳
Fe	۳/۱۵۱	۱/۸۳۱	۱/۸۳۱	۱/۸۲۳

جدول (۴-۲۰): پارامترهای ساختاری بهینه شده ی سلول نانولوله ی SiC (۴،۴) کپسوله شده با تک اتم از عناصر واسطه

نمونه آرایش	پارامتر شبکه ی C (Å)	$d_{c-si1}$ (Å)	$d_{c-si2}$ (Å)	$d_{c-si3}$ (Å)
Ni	۳/۱۴۱	۱/۸۶۳	۱/۸۶۳	۱/۸۳۲
V	۳/۱۶۸	۱/۹۷۴	۱/۹۷۴	۱/۹۲۶
Fe	۳/۱۶۳	۱/۹۷۴	۱/۹۷۴	۱/۹۴۴

جدول (۴-۲۱): پارامترهای ساختاری بهینه شده ی سلول نانولوله ی SiC (۴،۴) کپسوله شده با دو اتم از عناصر واسطه

نمونه آرایش	پارامتر شبکه ی C (Å)	$d_{c-si1}$ (Å)	$d_{c-si2}$ (Å)	$d_{c-si3}$ (Å)
Ni	۶/۲۹۵	۱/۸۲۹	۱/۸۲۹	۱/۸۱۹
V	۶/۳۰۴	۱/۸۳۳	۱/۸۳۳	۱/۸۲۱
Fe	۶/۳۱۰	۱/۸۳۱	۱/۸۳۱	۱/۸۲۷

با مقایسه پارامترهای ساختاری نانولوله‌های آلایش و کپسوله شده مشاهده می‌شود در نانولوله‌ای که توسط اتم‌های فلزات واسطه ناخالص شده است، ثابت شبکه محوری نسبت به نانولوله‌ی خالص افزایش پیدا کرده است.

#### ۴-۲-۲-۴ بررسی خواص الکترونی نانولوله‌ی آلایش یافته SiC (۴،۴)

ساختار نواری و چگالی حالت‌ها برای نانولوله‌ی SiC (۴،۴) آلایش یافته و کپسوله شده با عناصر واسطه مورد بررسی قرار گرفته است. ساختار نواری ابر سلول نانولوله‌ی خالص SiC (۴،۴) در شکل (۴-۲۳) نشان داده شده است.

#### ۴-۲-۲-۴-۱ نانولوله‌ی SiC (۴،۴) آلایش یافته با عناصر واسطه

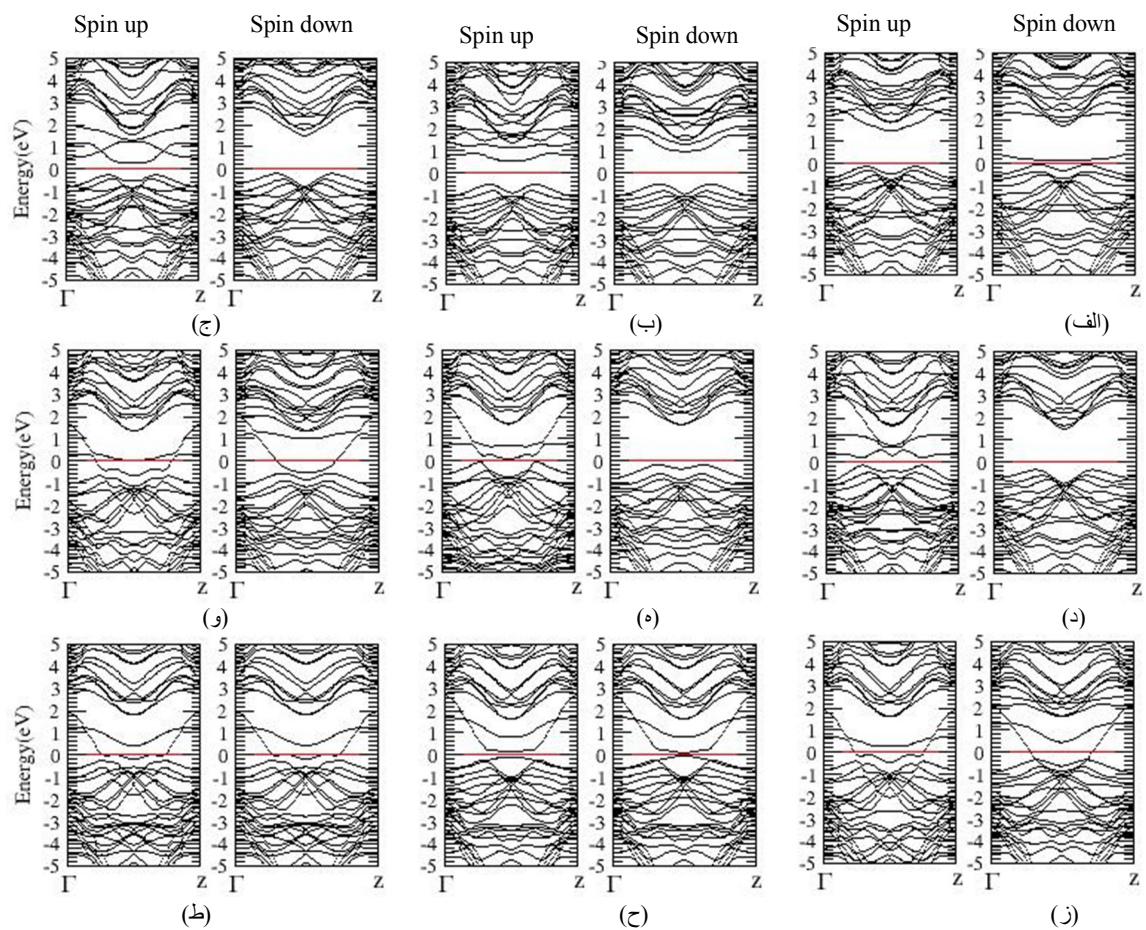
در نانولوله‌ی (۴،۴) اتم‌های فلزات واسطه را یک بار جایگزین اتم Si و بار دیگر جایگزین اتم C می‌کنیم تا مشخص شود جایگزینی به جای Si مناسب است یا C. در نانولوله‌ی سیلیکون کارباید (۴،۴) که اتم‌های فلزات واسطه جایگزین اتم کربن شده‌اند انرژی کل نانولوله برابر است با eV ۲۰۰۵/۵۱۱- و در نانولوله‌ای که اتم‌های فلزات واسطه جایگزین اتم سیلیکون شده‌اند انرژی کل نانولوله برابر است با eV ۲۲۳۸/۸۹۳- . با توجه به این، اتم‌های عناصر واسطه جایگزین اتم سیلیکون می‌شوند زیرا نانولوله در این حالت پایدارتر است.

#### ۴-۲-۲-۴-۲ ساختار نواری نانولوله‌ی آلایش یافته و کپسوله شده SiC (۴،۴)

ساختار نواری نانولوله‌ی آلایش یافته SiC (۴،۴) با تک اتم از عناصر واسطه در شکل (۴-۲۵) و کپسوله شده با تک اتم از عناصر واسطه در شکل (۴-۲۶) رسم شده است. برای نانولوله کپسوله شده با دو اتم از عناصر واسطه در دو فاز فرومغناطیس و آنتی فرومغناطیس محاسبات انجام شده است که ساختار نواری آن‌ها به ترتیب در شکل‌های (۴-۲۷) و (۴-۲۸) رسم شده است.

با بررسی ساختار نواری نانولوله‌های آلایش یافته و کپسوله شده، شاهد تغییرات ساختار نواری همچون گاف انرژی نسبت به نمونه خالص می‌باشیم. با مقایسه‌ی ساختار نواری نمونه‌ی خالص و

آلایش یافته و کپسوله شده نانولوله‌ی (۴،۴) سیلیکون کارباید مشاهده می‌شود که نوارهایی در میان گاف نواری اسپین بالا و پایین ایجاد شده است که ساختار نواری را تغییر می‌دهد و در نهایت باعث تغییر فاز نانولوله می‌گردد. شکل (۴-۲۵) که مربوط به نانولوله‌ی آلایش یافته با تک اتم از عناصر واسطه است، دیده می‌شود که نانولوله با آلایش اتم‌های Ni, Mn, Cr, V, Ti, Sc تبدیل به نیم‌رسانای مغناطیسی شده است، اتم‌های Fe و Co نانولوله را تبدیل به فلز مغناطیسی کرده و اتم Cu خاصیت مغناطیسی به نانولوله نداده اما باعث خاصیت فلزی نانولوله شده است.

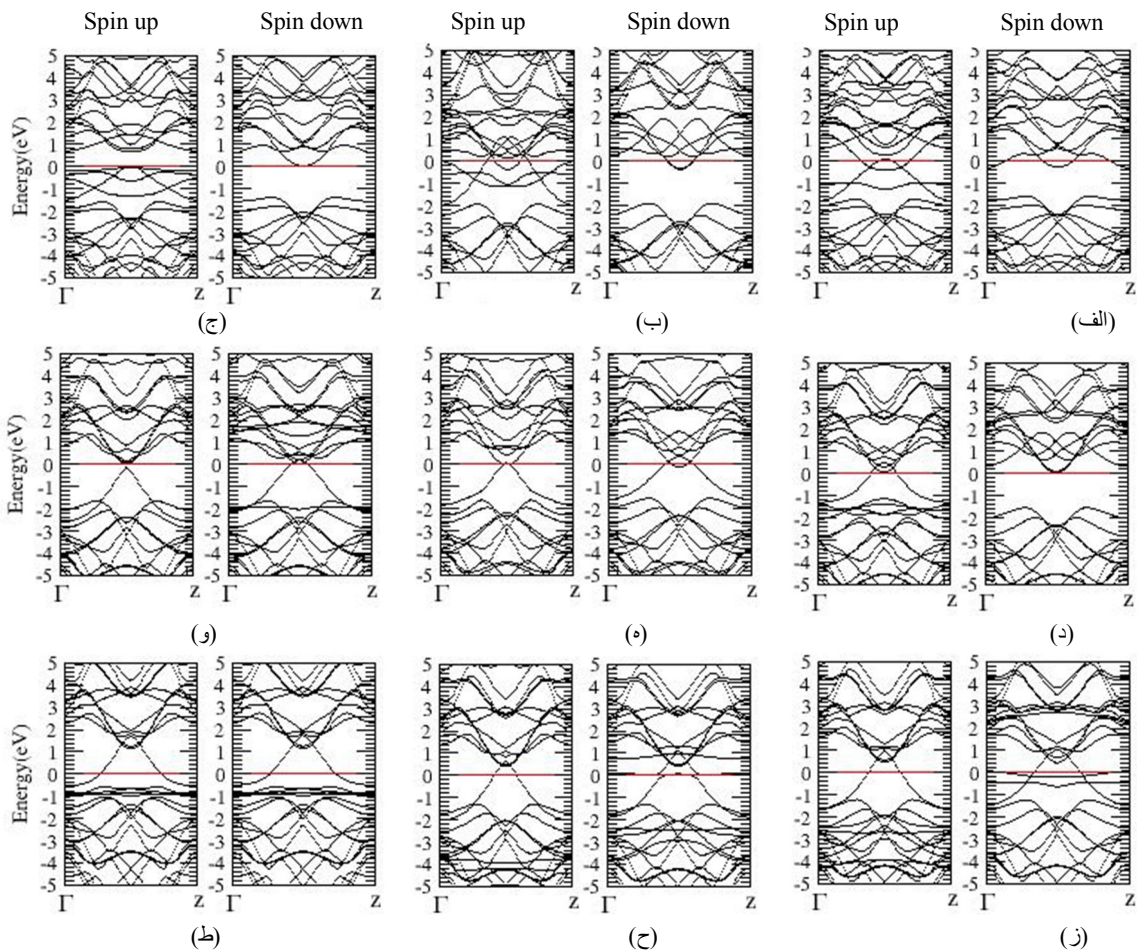


شکل (۴-۲۵) : ساختار نواری نانولوله‌ی (۴،۴) SiC آلایش یافته با تک اتم از عناصر واسطه: (الف) Sc، (ب) Ti، (ج) V، (د) Cr، (ه) Mn و Fe، (ز) Co، (ح) Ni، (ط) Cu.



جدول (۴-۲۲): اندازه و نوع گاف نواری اسپین بالا، اسپین پایین موقعیت تراز فرمی در نانولوله سیلیکون کارباید (۴،۴) آرایش یافته با تک اتم از عناصر واسطه

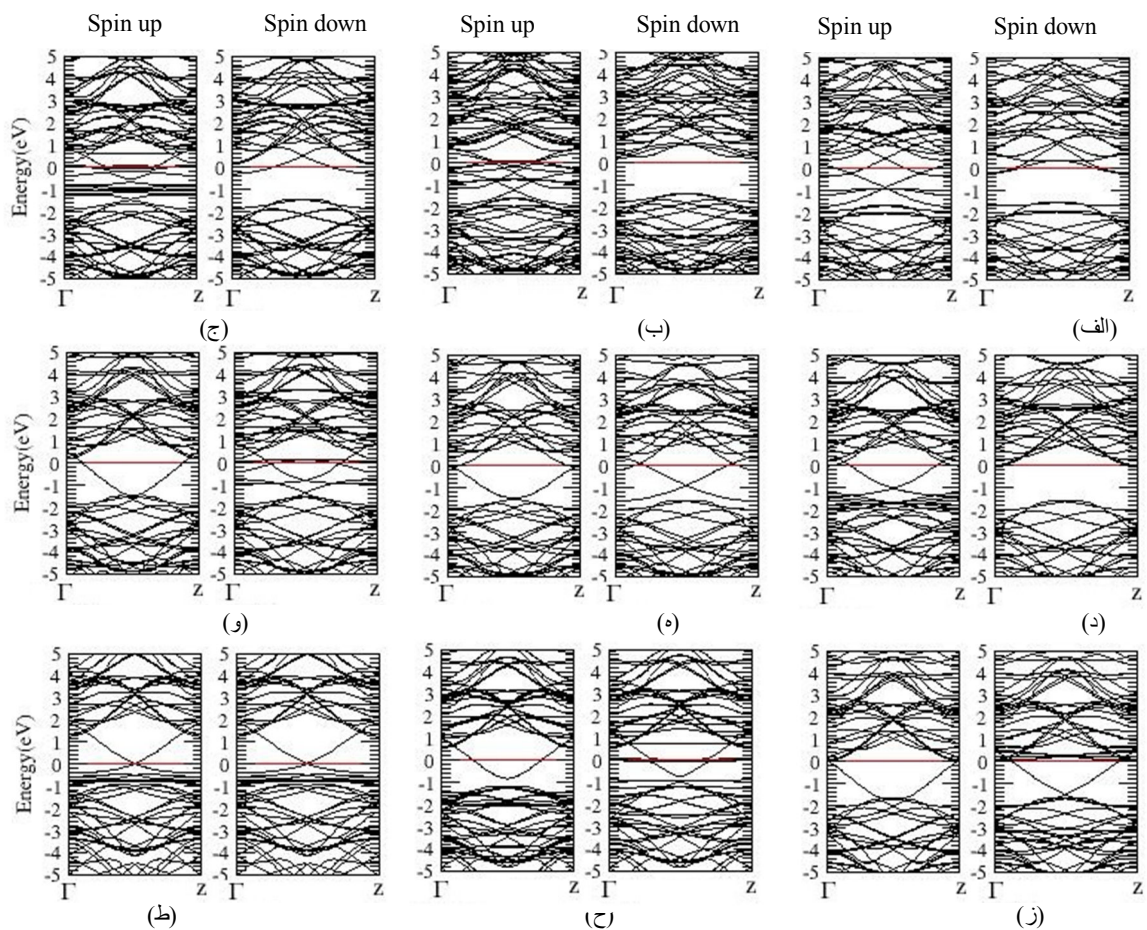
نمونه آرایش	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
گاف اسپین بالا (eV)	۱/۵۸۱۱۱	۱/۰۴۰۴۳	۰/۵۰۱۲۱	۰/۳۴۲۵۱۵	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۲۲۸۴۲۹	۰/۰۰
گاف اسپین پایین (eV)	۰/۲۴۰۹۸۹۶	۱/۴۳۶۴۵	۱/۶۶۵۴۷	۱/۸۳۷۰۹۱	۱/۸۰۶۱۷۶	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۱۴۲۷۱۴	۰/۰۰
موقعیت تراز فرمی	-۴/۹۰۴	-۴/۸۷۴	-۴/۸۵۴	-۴/۷۶۷	-۴/۷۳۳	-۴/۶۶۷	-۴/۶۱۰	-۴/۵۹۰	-۴/۵۸۷
رفتار الکترونیکی	DMS	DMS	DMS	DMS	DMS	MM	MM	DMS	NMM



شکل (۴-۲۶): ساختار نواری نانولوله‌ی SiC کپسوله شده با تک اتم از عناصر واسطه: الف) Sc، ب) Ti، ج) V، د) Cr، ه) Mn و Fe، ز) Co، ح) Ni، ط) Cu.

جدول (۴-۲۳): اندازه و نوع گاف نواری اسپین بالا، اسپین پایین موقعیت تراز فرمی در نانولوله سیلیکون کارباید (۴،۴) کپسوله شده با تک اتم از عناصر واسطه

نمونه الایش	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
گاف اسپین بالا (eV)	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۱/۱۰۹۸۶	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰
گاف اسپین پایین (eV)	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰
موقعیت تراز فرمی	-۳/۲۹۲	-۳/۳۱۳	-۳/۴۱۲	-۳/۵۳۳	-۳/۶۴۹	-۳/۷۲۶	-۳/۸۴۰	-۳/۹۹۸	-۴/۱۸۸
رفتار الکترونیکی	MM	MM	MM	MM	MM	HM	MM	MM	NMM

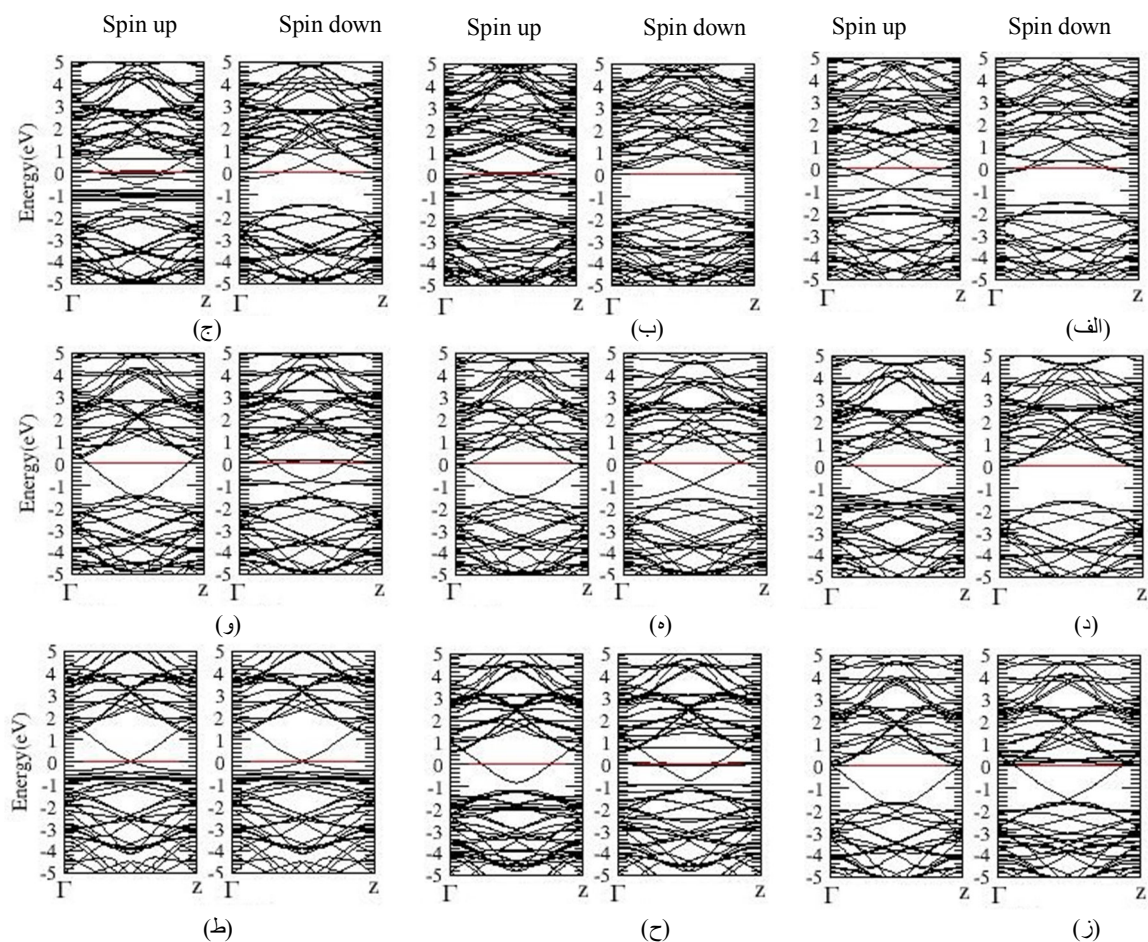


شکل (۴-۲۷): ساختار نواری نانولوله‌ی SiC (۴،۴) کپسوله شده با دو اتم از عناصر واسطه در فاز فرومغناطیس: (الف) Sc، (ب) Ti، (ج) V، (د) Cr، (ه) Mn و (و) Fe، (ز) Co، (ح) Ni، (ط) Cu.



جدول (۴-۲۴): اندازه و نوع گاف نواری اسپین بالا، اسپین و پایین موقعیت تراز فرمی در نانولوله سیلیکون کارباید (۴،۴) کپسوله شده با دو اتم از عناصر واسطه در فاز فرومغناطیس

نمونه آرایش	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
گاف اسپین بالا (eV)	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰
گاف اسپین پایین (eV)	۰/۰۰	۲/۴۳۳۷۲۲	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰
موقعیت تراز فرمی	-۳/۳۶۴	-۳/۴۳۱	-۳/۵۳۴	-۳/۵۷۱	-۳/۶۷۷	-۳/۷۲۱	-۳/۸۱۲	-۳/۹۴۵	-۴/۳۲۰
رفتار الکترونیکی	MM	HM	MM	MM	MM	MM	MM	MM	NMM



شکل (۴-۲۸): ساختار نواری نانولوله‌ی SiC (۴،۴) کپسوله شده با دو اتم از عناصر واسطه در فاز آنتی فرومغناطیس :

(الف Sc، ب Ti، ج V، د Cr، ه Mn و Fe، ز Co، ح Ni، ط Cu)

جدول (۴-۲۵): اندازه و نوع گاف نواری اسپین بالا، اسپین و پایین موقعیت تراز فرمی در نانولوله سیلیکون کارباید (۴،۴) کپسوله شده با دو اتم از عناصر واسطه در فاز آنتی فرومغناطیس

نمونه آلایش	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
گاف اسپین بالا (eV)	۰/۰۰	۰/۶۵۶۰۲۰	۰/۶۳۶۴۸۳	۰/۹۱۶۵۱۷	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰
گاف اسپین پایین (eV)	۰/۰۰	۰/۶۵۶۰۲۰	۰/۶۳۶۴۸۳	۰/۹۱۶۵۱۷	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰
موقعیت تراز فرمی	-۳/۵۰۷	-۳/۵۳۴	-۳/۶۱۲	-۳/۷۱۰	-۳/۸۹۲	-۳/۸۵۲	-۳/۹۶۶	-۳/۹۷۰	-۴/۳۲۰
رفتار الکترونیکی	NMM	NMS	NMS	NMS	NMM	NMM	NMM	NMM	NMM

مقدار و نوع گاف نواری اسپین بالا، اسپین پایین و موقعیت تراز فرمی نانولوله‌های آلایش یافته و کپسوله شده سیلیکون کارباید (۴،۴) در جدول های (۴-۲۲) تا (۴-۲۵) گزارش شده‌اند. نانولوله‌ی آلایش یافته با تک اتم Fe و Co تبدیل به فلز مغناطیسی شده است. در آلایش Cu گاف نواری به صفر کاهش پیدا کرده اما ترازها در اسپین بالا و پایین متقارن هستند و نانولوله خاصیت مغناطیسی ندارد و در بقیه موارد آلایش باعث صفر شدن گاف نواری نشده است و نانولوله تبدیل به نیمرسانای مغناطیسی رقیق شده است.

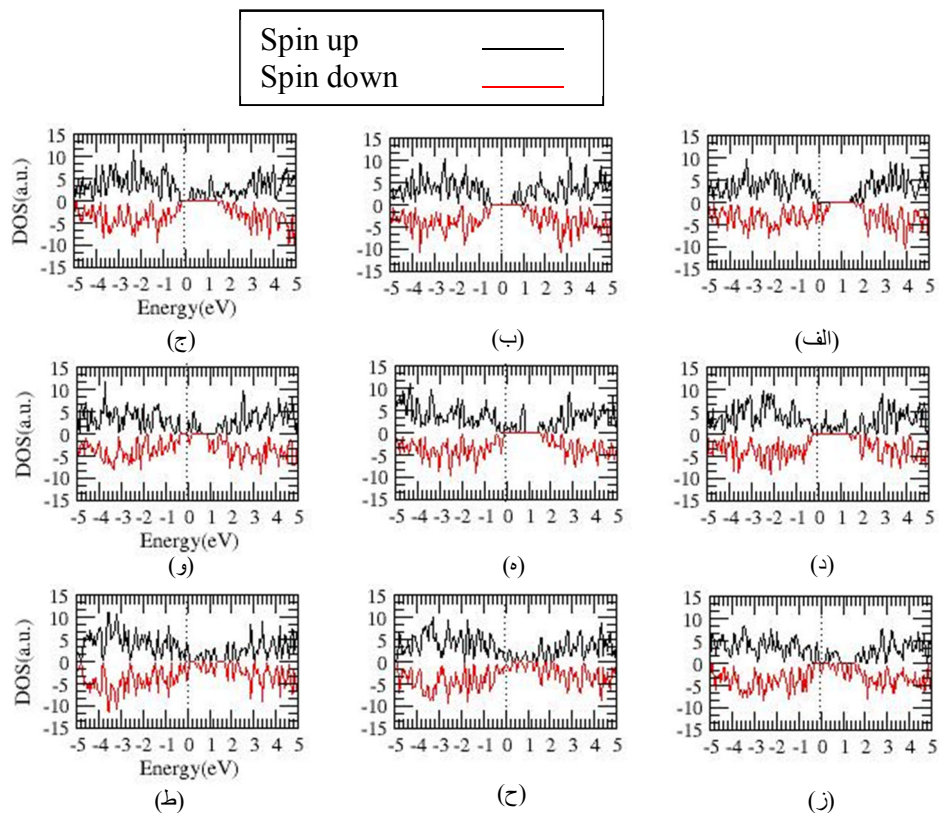
همان طور که در شکل (۴-۲۶) و جدول (۴-۲۳) دیده می‌شود نانولوله‌ی کپسوله شده با تک اتم های V، Ti، Sc، Ni، Co، Mn، Cr تبدیل به فلز مغناطیسی شده‌اند یعنی گاف نواری اسپین بالا و پایین آن‌ها صفر شده و در ساختار نواری‌شان تقارن هم وجود ندارد در نتیجه قطبش اسپینی به وجود آمده و نانولوله خاصیت مغناطیسی دارد. نانولوله‌ی کپسوله شده با اتم Fe تبدیل به نیم فلز شده است. زیرا گاف نواری در اسپین پایین آن صفر و در اسپین بالا غیر صفر است.

نانولوله با کپسوله شدن با زنجیره‌ی فلزات Ni، Co، Fe، Mn، Cr، V، Sc در فاز فرومغناطیس، گاف نواری تغییر عمده‌ای داشته که گاف نواری اسپین بالا و اسپین پایین به مقدار صفر کاهش پیدا کرده و این نشان دهنده‌ی تبدیل نیمرسانا به فلز می‌باشد، که خاصیت مغناطیسی نیز پیدا کرده زیرا تقارنی در ساختار نواری آن‌ها مشاهده نمی‌شود. در فاز آنتی فرومغناطیس نانولوله با کپسوله شدن توسط

فلزات واسطه خاصیت مغناطیسی پیدا نکرده است که تمامی این نتایج در چگالی حالت‌ها که در بخش‌های بعدی به آن پرداخته می‌شود قابل مشاهده است.

#### ۴-۴-۲-۲-۳ بررسی چگالی حالت‌های نانولوله‌ی آلایش یافته و کپسوله شده با عناصر واسطه SiC (۴،۴)

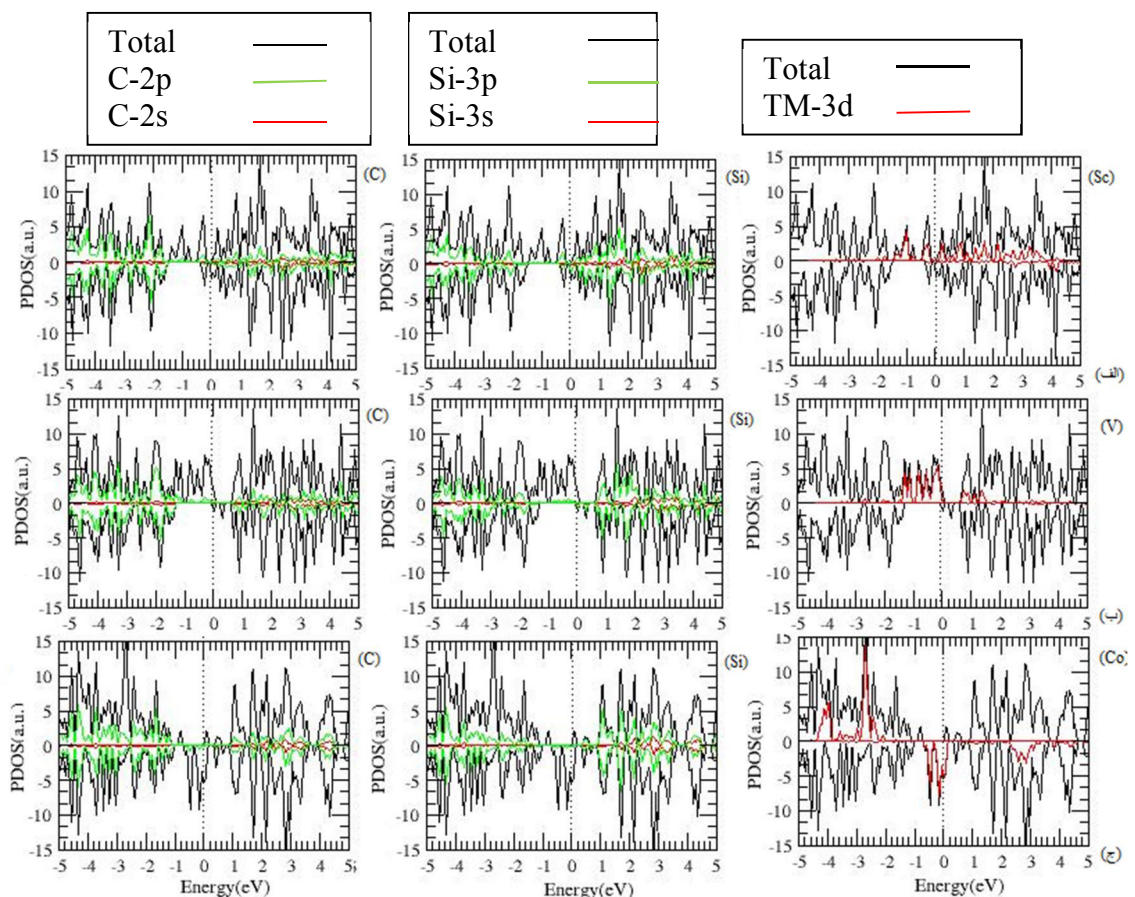
نمودار چگالی حالت‌های نانولوله‌ی سیلیکون کارباید (۴،۴) آلایش یافته و کپسوله شده با عناصر واسطه بررسی شده است. چگالی حالت‌های نانولوله‌ی آلایش یافته با تک اتم از عناصر واسطه در شکل (۲۹-۴) و چگالی حالت‌های جزئی آن در شکل (۳۰-۴) و نانولوله‌ی کپسوله شده با تک اتم از عناصر واسطه در شکل (۳۱-۴) و چگالی حالت‌های جزئی آن در شکل (۳۲-۴)، چگالی حالت‌های نانولوله‌ی کپسوله شده با زنجیره‌ی فلزات واسطه در فاز فرومغناطیس و آنتی فرومغناطیس به ترتیب در شکل‌های (۳۳-۴) و (۳۴-۴) و چگالی حالت‌های جزئی آن در شکل‌های (۳۵-۴) و (۳۶-۴) نشان داده شده است.



شکل (۲۹-۴): چگالی حالت‌های نانولوله‌ی آلایش یافته با تک اتم از عناصر واسطه: (الف) Sc، (ب) Ti، (ج) V، (د) Cr، (ه) Mn و (و) Fe، (ز) Co، (ح) Ni، (ط) Cu.

در شکل (۴-۲۹) که چگالی حالت‌های نانولوله‌ی آلایش یافته با عناصر واسطه در آن نشان داده شده است. در این نانولوله با آلایش‌های Cu، Co، Fe گاف نواری به مقدار صفر کاهش پیدا کرده است اما فقط دو آلایش Fe و Co باعث قطبش اسپینی و خاصیت فلز مغناطیسی را به نانولوله داده است و در بقیه موارد نانولوله نیم رسانای مغناطیسی است.

شکل (۴-۳۰) چگالی حالت‌های جزئی نانولوله‌ی آلایش یافته با تک اتم از عناصر واسطه را نشان می‌دهد. چگالی حالت‌های جزئی را برای نانولوله‌های آلایش یافته با اتم‌های Sc و V و Co رسم شده است.

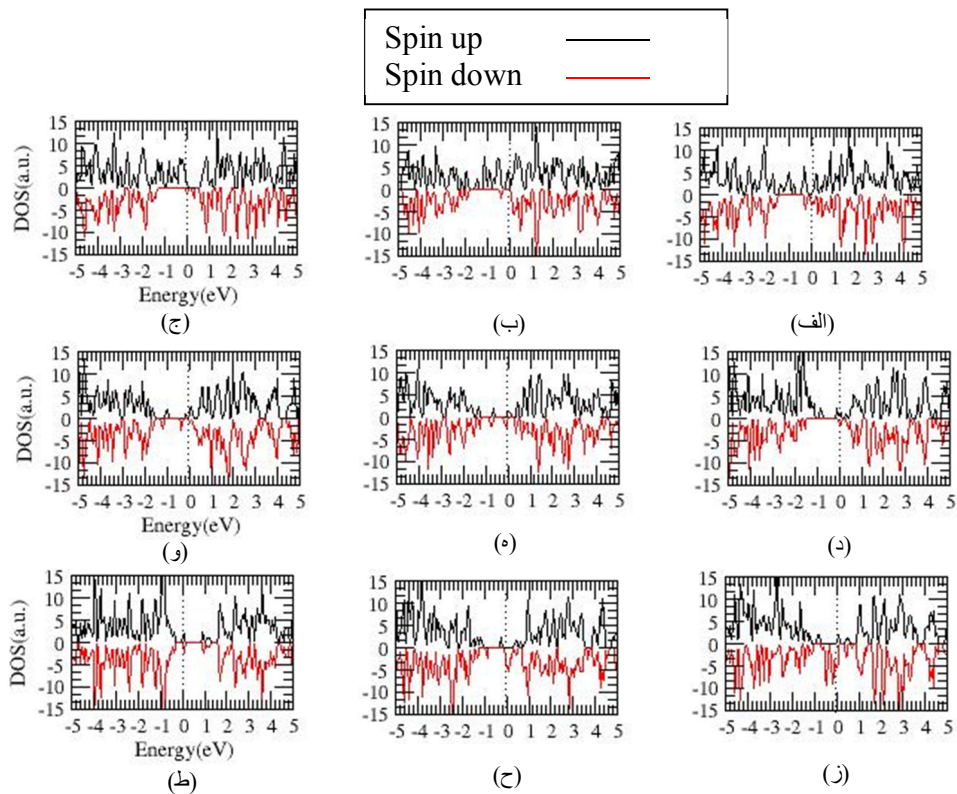


شکل (۴-۳۰): چگالی حالت‌های جزئی نانولوله‌ی آلایش یافته با تک اتم عناصر واسطه: الف) نانولوله‌ی آلایش یافته با اتم Sc، ب) نانولوله‌ی آلایش یافته با اتم V، ج) نانولوله‌ی آلایش یافته با اتم Co

چگالی حالت‌های نانولوله‌ی کپسوله شده با تک اتم از عناصر واسطه که در شکل (۴-۳۱) نشان داده شده است، چگالی حالت‌های اسپین بالا و اسپین پایین در اطراف تراز فرمی برای عناصر Ni، Co،



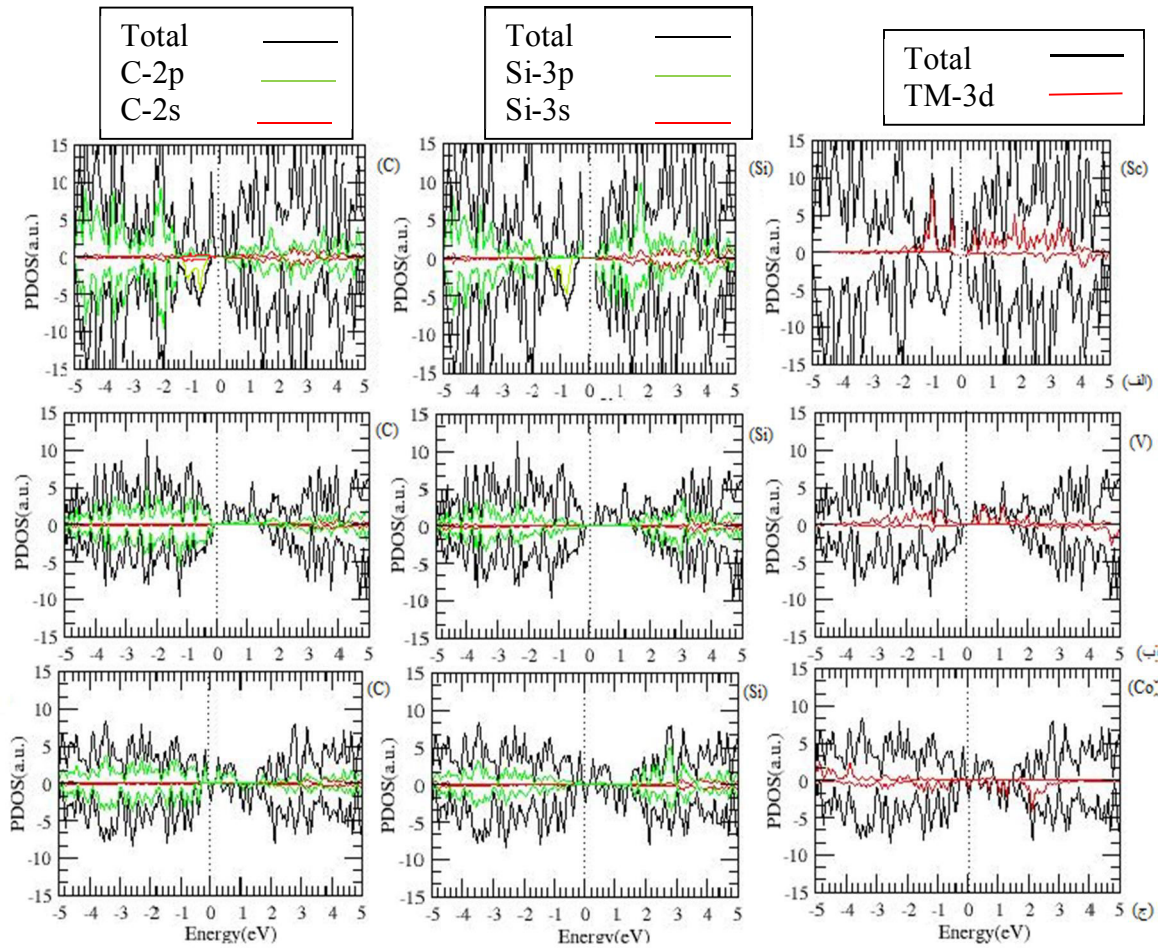
Sc ،Ti ،Cr ،Mn را به صورت نامتقارن مشاهده کردیم. این عدم تقارن با توجه به گشتاورهای کل مغناطیسی ایجاد شده بیان گر یک قطبش اسپینی اطراف تراز فرمی می باشد و این عدم تقارن و قطع شدن تراز فرمی توسط نوارها نشان می دهد که نانولوله به فلز مغناطیسی تبدیل شده است. ساختار نواری و چگالی حالت های نانولوله ی کپسوله شده با اتم Cu نشان می دهد که گاف نواری نانولوله به صفر کاهش پیدا کرده است و نانولوله از نیم رسانا به فلز تبدیل شده اما خاصیت مغناطیسی پیدا نکرده زیرا اتم Cu اوربیتال خالی ندارد.



شکل (۴-۳۱): چگالی حالت های نانولوله ی کپسوله شده با تک اتم از عناصر واسطه: الف) Sc، ب) Ti، ج) V، د) Cr، ه) Mn و Fe، ز) Co، ح) Ni، ط) Cu.

شکل (۴-۳۲) چگالی حالت های جزئی نانولوله ی آلایش یافته با تک اتم از عناصر واسطه را نشان می دهد. چگالی حالت های جزئی را برای نانولوله های آلایش یافته با اتم های Sc و V و Co رسم شده است.

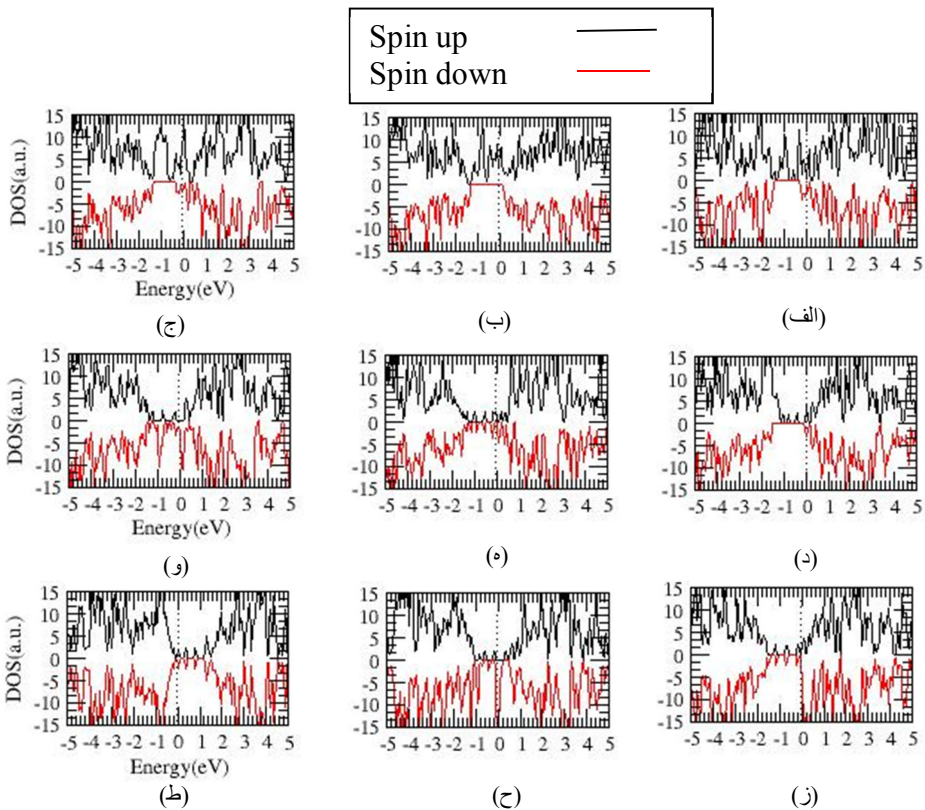
همان‌طور که در شکل‌های چگالی حالت‌های جزئی مشاهده می‌کنید اتم‌های عناصر واسطه در چگالی حالت‌های نزدیک تراز فرمی اثر گذاشته و باعث قطع شدن تراز فرمی شده و گاف نواری را به صفر کاهش داده است.



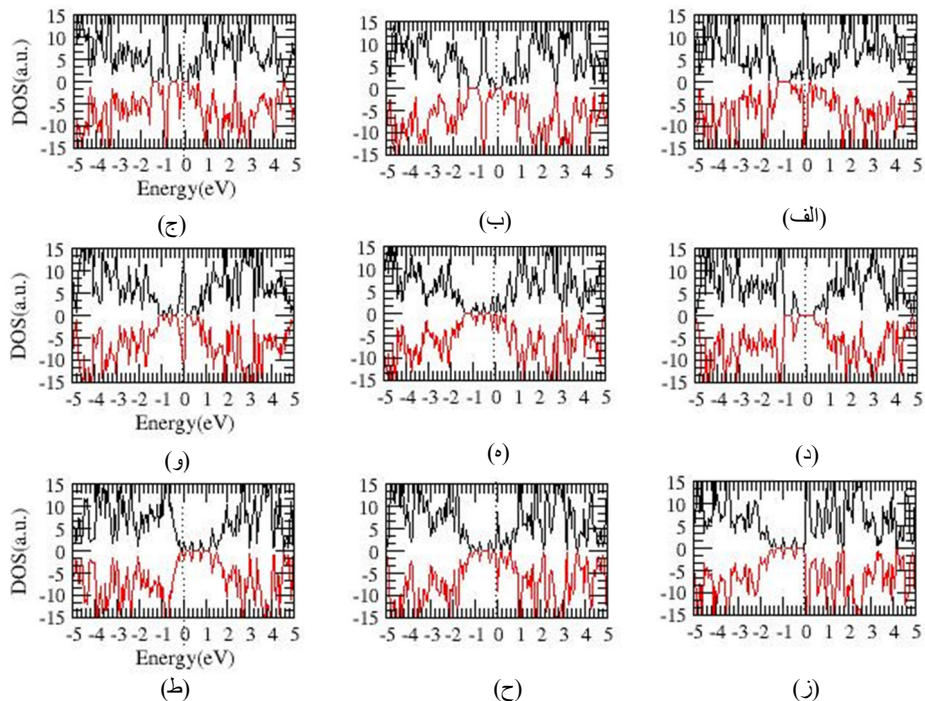
شکل (۴-۳۲): چگالی حالت‌های جزئی نانولوله‌ی SiC (۴،۴) کپسوله شده با تک اتم عناصر واسطه: الف) نانولوله‌ی

کپسوله شده با اتم Sc ، ب) نانولوله‌ی کپسوله شده با اتم V ، ج) نانولوله‌ی کپسوله شده با اتم Co

در شکل (۴-۳۳)، با بررسی نمودار چگالی حالت‌های نانولوله‌ی کپسوله شده با دو اتم از فلزات واسطه در فاز فرومغناطیس مشاهده می‌شود که با آرایش TM در فاز فرومغناطیس باعث افزایش حالت‌ها میان گاف نواری و کاهش گاف نواری تا مقدار صفر می‌گردد، نانولوله در فاز فرومغناطیس با کپسوله شدن با اتم‌های Fe ،Co ،Ni ،Cu ،Sc ،Ti ،V ،Cr ،Mn ، گاف نواری اش به مقدار صفر کاهش پیدا کرده است .

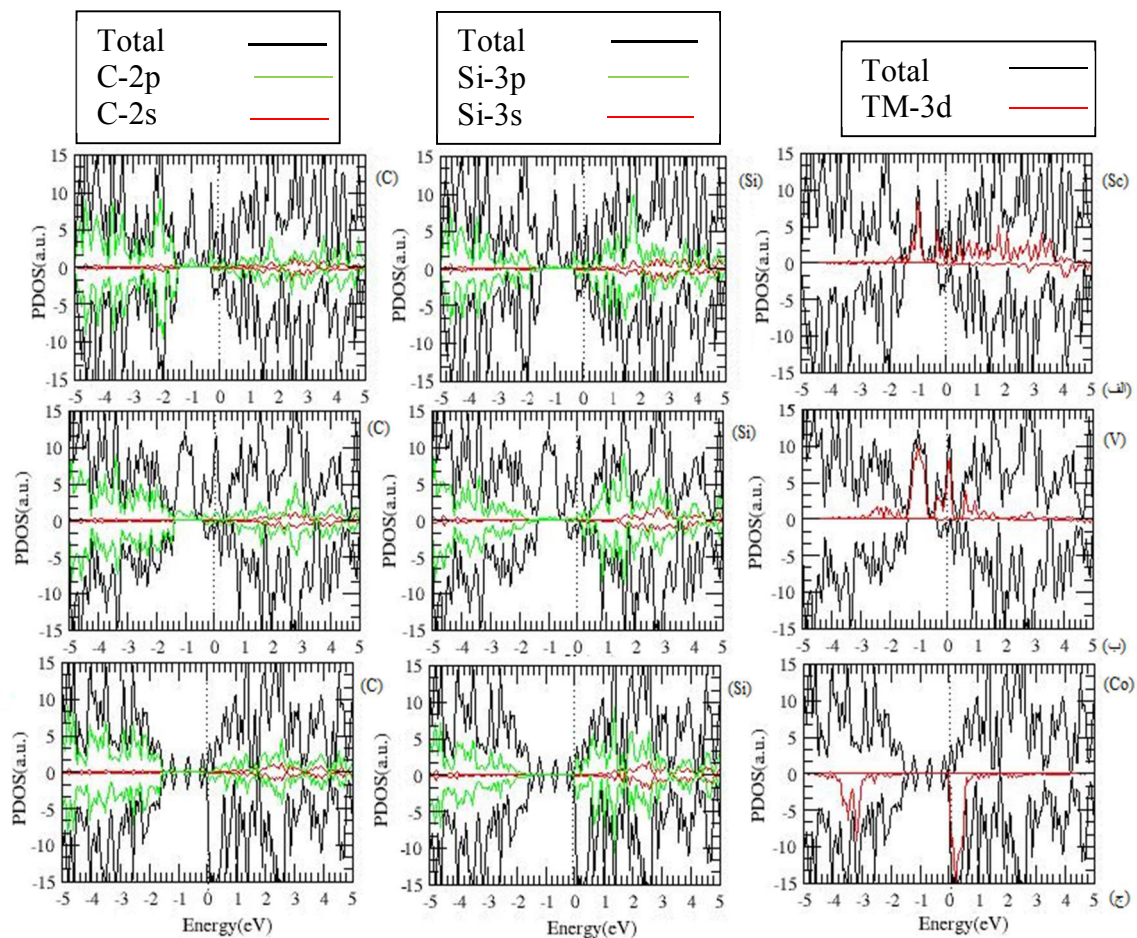


شکل (۳۳-۴): چگالی حالت‌های نانولوله‌ی کپسوله شده با دو اتم از عناصر واسطه در فاز فرورمغناطیس: (الف Sc، ب Ti، ج V، د Cr، هـ Mn و Fe، ز Ni، ح Co، ط Cu).



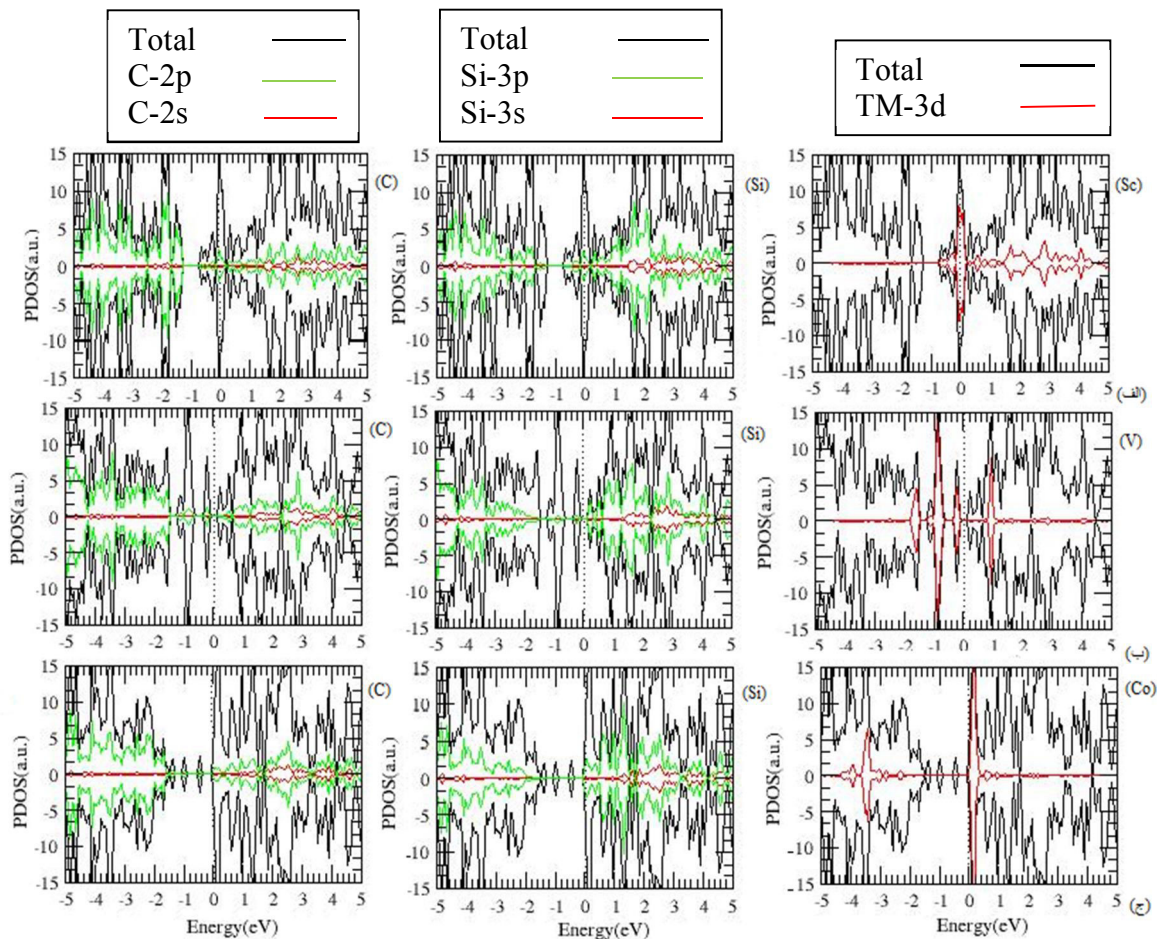
شکل (۳۴-۴): چگالی حالت‌های نانولوله‌ی SiC (۴،۴) کپسوله شده با دو اتم از عناصر واسطه در فاز آنتی فرورمغناطیس: (الف Sc، ب Ti، ج V، د Cr، هـ Mn و Fe، ز Ni، ح Co، ط Cu).





شکل (۴-۳۵): چگالی حالت‌های جزئی نانولوله‌ی SiC (۴،۴) کپسوله شده با دو اتم از عناصر واسطه در فاز فرومغناطیس: الف) نانولوله‌ی کپسوله شده با اتم Sc ، ب) نانولوله‌ی کپسوله شده با اتم V ، ج) نانولوله‌ی کپسوله در شکل (۴-۳۵) و (۴-۳۶) چگالی حالت‌های کلی و جزئی نانولوله (۴،۴) کپسوله شده با دو اتم از عناصر واسطه را در فاز آنتی‌فرومغناطیس نشان می‌دهد. چگالی حالت‌ها نشان می‌دهد که نانولوله خاصیت مغناطیسی پیدا نکرده و با انتظار ما کاملا مطابقت دارد. نانولوله با کپسوله شدن توسط اتم‌های Sc, Mn, Fe, Co, Ni, Cu تبدیل به فلز غیر مغناطیسی شده و با کپسوله شدن توسط اتم‌های Ti, V, Cr نانولوله نیم‌رسانای غیر مغناطیسی است. در تمام این حالت‌ها نانولوله خاصیت مغناطیسی پیدا نکرده و این امر در شکل (۴-۳۹) و جدول (۴-۳۸) قابل مشاهده است.





شکل (۴-۳۶): چگالی حالت‌های جزئی نانولوله‌ی SiC (۴،۴) کپسوله شده با دو اتم از عناصر واسطه در فاز آنتی‌فررومغناطیس: الف) نانولوله‌ی کپسوله شده با اتم Sc، ب) نانولوله‌ی کپسوله شده با اتم V، ج) نانولوله‌ی کپسوله شده با اتم Co

#### ۴-۲-۴-۳ بررسی خواص مغناطیسی نانولوله‌ی SiC (۴،۴) آرایش یافته و کپسوله شده با عناصر واسطه

در این بخش نیز مانند نانولوله‌ی (۰،۷) به مطالعه و بررسی شناسایی فاز پایدار مغناطیسی و محاسبه‌ی گشتاورهای مغناطیسی در نانولوله‌ی (۴،۴) کپسوله شده و آرایش یافته با عناصر واسطه می‌پردازیم.

#### ۴-۲-۴-۱ شناسایی فاز پایدار مغناطیسی نانولوله‌ی SiC (۴،۴) آرایش یافته و کپسوله شده با عناصر واسطه

مقادیر انرژی کل حالت‌های آرایش و کپسوله شده را به منظور شناسایی فاز پایدار مغناطیسی، محاسبه و مقایسه کردیم. جدول‌های (۴-۳۲) تا (۴-۳۴)، مقادیر انرژی‌ها شامل نانولوله‌ی SiC (۴،۴)

آلایش شده با تک اتم از عناصر واسطه، نانولوله‌ی SiC (۴،۴) کپسوله شده با تک اتم از عناصر واسطه و کپسوله شده با زنجیره‌ی فلزات واسطه در دو فاز فرومغناطیس و آنتی‌فرومغناطیس می‌باشد. اختلاف انرژی محاسبه شده در جدول (۴-۳۴) اختلاف انرژی فازهای فرومغناطیسی و آنتی‌فرومغناطیسی می‌باشد که به صورت  $\Delta E = E_{\text{آنتی فرو}} - E_{\text{فرو}}$  تعریف شده است. اختلاف انرژی مثبت بیانگر فاز پایدار فرومغناطیسی و در غیر این صورت آنتی‌فرومغناطیسی می‌باشد.

جدول (۴-۲۶): انرژی فاز فرومغناطیس در نانولوله‌ی سیلیکون کارباید کپسوله شده با تک اتم از عناصر واسطه

ماده آلاینده	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
انرژی فرو (eV)	-۲۳۶۸/۲۰۰	-۲۴۱۵/۸۳۴	-۲۴۸۶/۱۸۰	-۲۵۸۲/۸۹۸	-۲۷۰۶/۹۹۶	-۲۸۵۹/۳۸۱	-۳۰۴۲/۴۲۶	-۳۲۶۷/۴۲۶	-۳۵۱۸/۱۳۰

جدول (۴-۲۷): انرژی فاز فرومغناطیس در نانولوله‌ی سیلیکون کارباید کپسوله شده با یک اتم از عناصر واسطه

ماده آلاینده	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
انرژی فرو (eV)	-۲۳۳۸/۸۹۳	-۲۲۸۷/۲۴۹	-۲۳۵۶/۹۸۶	-۲۴۵۲/۱۹۷	-۲۵۷۶/۷۵۹	-۲۷۳۰/۱۳۶	-۲۹۱۳/۷۱۷	-۳۱۳۹/۳۷۰	-۳۳۸۷/۹۶۱

جدول (۴-۲۸): انرژی فاز فرومغناطیس و فاز آنتی‌فرومغناطیس و اختلاف انرژی بین دو فاز و شناسایی فاز پایدار در نانولوله‌ی سیلیکون کارباید کپسوله شده با زنجیره فلزات واسطه

ماده آلاینده	انرژی فرو (eV)	انرژی آنتی فرو (eV)	$\Delta E = E_{\text{آنتی فرو}} - E_{\text{فرو}}$	فاز پایدار
Sc	-۴۷۳۶/۴۱۱	-۴۷۳۵/۴۰۴	۱/۰۰۷	فرومغناطیس
Ti	-۴۸۳۲/۸۷۴	-۴۸۳۲/۵۰۷	۰/۳۶۷	فرومغناطیس
V	-۴۹۷۱/۹۷۶	-۴۹۷۲/۶۰۳	-۰/۶۲۷	آنتی‌فرومغناطیس
Cr	-۵۱۶۵/۷۷۴	-۵۱۶۶/۰۳۸	-۰/۲۶۴	آنتی‌فرومغناطیس
Mn	-۵۴۱۴/۰۳۷	-۵۴۱۴/۲۲۴	-۰/۱۸۷	آنتی‌فرومغناطیس
Fe	-۵۷۱۸/۵۶۹	-۵۷۱۸/۴۲۶	۰/۱۴۳	فرومغناطیس
Co	-۶۰۸۵/۳۹۶	-۶۰۸۵/۴۳۴	-۰/۰۳۸	آنتی‌فرومغناطیس
Ni	-۶۵۳۵/۶۲۳	-۶۵۳۵/۸۲۳	-۰/۲	آنتی‌فرومغناطیس
Cu	-۷۰۳۶/۳۰۴	-۷۰۳۶/۳۰۵	۰/۰۰۱	فرومغناطیس

در جدول‌های بالا مشاهده می‌شود که نانولوله‌ی آلایش یافته و نانولوله‌ی کپسوله شده نسبت به نانولوله‌ی خالص (انرژی کل نانولوله‌ی خالص  $2319/666 \text{ eV}$ ) انرژی پایین‌تری دارد و مقایسه‌ی انرژی آن‌ها بیان‌گر این است که در حضور آلایش و کپسوله شدن، انرژی کل کاهش و در نتیجه میزان پایداری نانولوله افزایش می‌یابد.

با توجه به جدول (۴-۳۴) در این ساختار آلایش Cu نسبت به Mn و Fe باعث کاهش بیشتر انرژی می‌گردد که می‌تواند منجر به پایداری بیش‌تر نانولوله شود. فاز پایدار مغناطیسی با توجه به اختلاف انرژی‌ها در حضور آلایش عنصرهای V، Cr، Co، Ni، Mn به صورت آنتی‌فررومغناطیسی به دست آمد.

#### ۴-۴-۲-۳-۲-۴-۴ بررسی گشتاورهای مغناطیسی در نانولوله‌ی آلایش یافته SiC (۴،۴)

گشتاور مغناطیسی نمونه‌ی آلایش یافته و کپسوله شده با تک اتم عناصر واسطه برای نانولوله‌ی (۴،۴) در جدول‌های (۴-۳۵) تا (۴-۳۶) گزارش شده است. گشتاورهای گزارش شده شامل گشتاورهای کلی ایجاد شده در ساختار و گشتاور موضعی TM‌ها می‌باشد. نتایج حاصله برای نانولوله (۴،۴) کپسوله شده با زنجیره‌ی فلزات واسطه در دو حالت فررومغناطیسی و آنتی‌فررومغناطیسی در جدول‌های (۴-۳۷) و (۴-۳۸) گزارش شده است.

جدول (۴-۲۹): گشتاور کل ایجاد شده و سهم گشتاورهای موضعی TM‌ها و اتم‌های Si و C در نانولوله‌ی SiC (۴،۴) کپسوله شده با تک اتم عناصر واسطه

ماده آلاینده	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
$\mu_{Si} (\mu_B)$	۰/۱۷۶	۰/۱۷۲	۰/۳۷۶	-۰/۰۰۸	-۰/۲۱۲	-۰/۱۳۲	-۰/۱۳۶	-۰/۰۶۸	۰/۰۰۳
$\mu_C (\mu_B)$	۰/۱۵۲	۰/۰۸۴	۰/۲۶۴	۰/۲۸۰	۰/۰۹۶	۰/۰۸۴	۰/۰۰۸	۰/۰۴۸	-۰/۰۰۶
$\mu_{TM} (\mu_B)$	۱/۷۸۵	۳/۲۹۴	۴/۲۴۰	۵/۵۵۷	۵/۱۲۴	۴/۱۶۳	۲/۴۹۸	۱/۷۹۹	۰/۰۰۳
$\mu_{Tot} (\mu_B)$	۲/۱۱۸	۳/۵۵۰	۴/۸۸۰	۵/۸۳۰	۵/۰۰۸	۴/۱۱۵	۲/۳۷۰	۱/۷۹۹	۰/۰۰

جدول (۴-۳۰): گشتاور کل ایجاد شده و سهم گشتاورهای موضعی TM ها و اتم های Si و C در نانولوله ی SiC (۴،۴) آرایش یافته با تک اتم عناصر واسطه

ماده آلاینده	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
$\mu_{Si}(\mu_B)$	-۰/۰۵۱	۰/۲۴۲	-۰/۱۷۷	-۰/۱۹۲	-۰/۰۷۲	۰/۱۴۶	۰/۱۵۹	-۰/۰۰۹	-۰/۰۰۷
$\mu_C(\mu_B)$	۰/۷۸۶	۰/۳۴۴	-۱/۱۱۴	-۱/۶۸۱	-۱/۶۳۲	-۰/۷۲۷	-۰/۵۴	۰/۶۱۶	۰/۰۰۶
$\mu_{TM}(\mu_B)$	۰/۲۶۲	۰/۴۱۲	۲/۲۹۰	۳/۸۴۷	۴/۷۱۵	۳/۸۲۱	۲/۴۹۱	۰/۰۲۷	۰/۰۰۱
$\mu_{Tot}(\mu_B)$	۰/۹۹۷	۰/۹۹۸	۰/۹۹۹	۱/۹۷۴	۳/۰۱۱	۸/۲۲۸	۵/۰۸۶	۰/۶۳۴	۰/۰۰

جدول (۴-۳۱): گشتاور کل ایجاد شده و سهم گشتاورهای موضعی TM ها و اتم های Si و C در نانولوله ی SiC (۴،۴) کپسوله شده با زنجیره ی عناصر واسطه در فاز فرومغناطیس

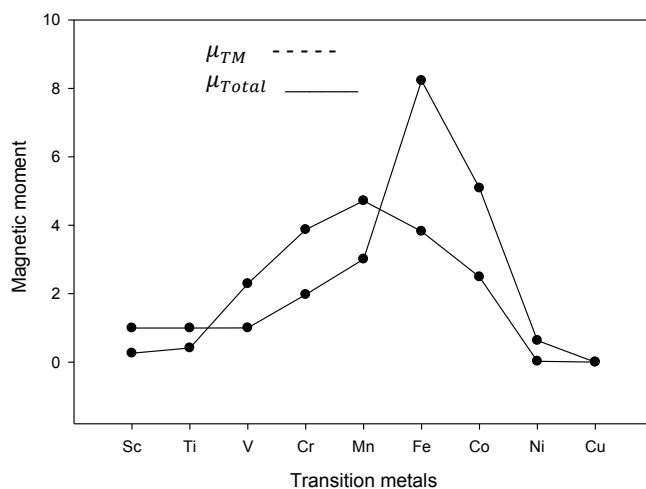
ماده آلاینده	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
$\mu_{Si}(\mu_B)$	-۰/۴۴۸	۰/۲۳۶	۰/۴۷۰	۰/۰۰۴	-۰/۳۷۸	-۰/۲۳۶	-۰/۲۰۶	-۰/۱۵	-۰/۰۰۸
$\mu_C(\mu_B)$	۰/۲۲۴	۰/۳۲۲	۰/۱۹۶	۰/۵۴۶	۰/۱۹۰	۰/۱۴۶	۰/۰۵	۰/۰۲۲	-۰/۰۰۲
$\mu_{TM1}(\mu_B)$	۲/۵۹۹	۲/۹۲۹	۴/۳۳۶	۵/۵۰۰	۵/۰۹۲	۴/۱۵۹	۲/۶۲۱	۱/۶۳۳	۰/۰۰۵
$\mu_{TM2}(\mu_B)$	۲/۵۹۹	۲/۹۲۶	۴/۳۳۶	۵/۵۰۰	۵/۰۹۲	۴/۱۵۹	۲/۶۲۱	۱/۶۳۱	۰/۰۰۵
$\mu_{Tot}(\mu_B)$	۴/۲۲۲	۶/۴۱۶	۹/۳۹۸	۱۱/۵۵۰	۹/۹۹۶	۸/۲۲۸	۵/۰۸۶	۳/۱۳۶	۰/۰۰

جدول (۴-۳۲): گشتاور کل ایجاد شده و سهم گشتاورهای موضعی TM ها و اتم های Si و C در نانولوله ی SiC (۴،۴) کپسوله شده با زنجیره ی عناصر واسطه در فاز آنتی فرومغناطیس

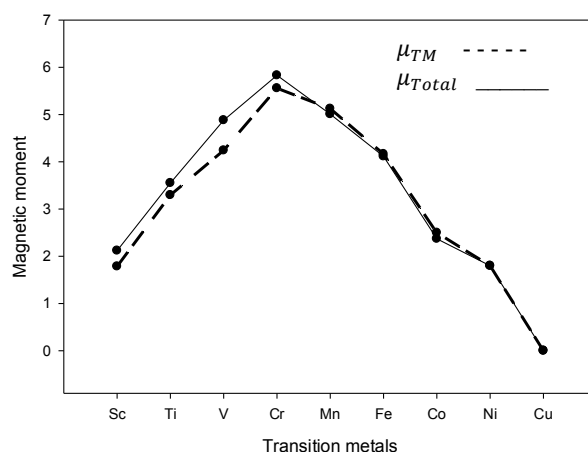
ماده آلاینده	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
$\mu_{Si}(\mu_B)$	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰
$\mu_C(\mu_B)$	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰
$\mu_{TM1}(\mu_B)$	۰/۰۰	۲/۸۱۸	۳/۹۱۸	۵/۳۴۹	۵/۵۲۵	۴/۳۴۹	۳/۱۶۸	۱/۷۵۹	۰/۰۰
$\mu_{TM2}(\mu_B)$	۰/۰۰	-۲/۸۱۸	-۳/۹۱۸	-۵/۳۴۹	-۵/۵۲۵	-۴/۳۴۹	-۳/۱۶۸	-۱/۷۵۹	۰/۰۰
$\mu_{Tot}(\mu_B)$	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰

با توجه به شکل (۴-۳۹) که مربوط به نانولوله ی SiC (۴،۴) کپسوله شده با زنجیره ی فلزات واسطه در فاز فرومغناطیس است، گشتاور کل ابتدا روند افزایشی و سپس روند کاهشی دارد. بیشترین سهم در ایجاد گشتاور کل، ناشی از گشتاور موضعی  $TM_1$  و  $TM_2$  می باشد. کاهش گشتاور کل نسبت به جمع کلی گشتاورهای موضعی TM ها در آرایش های Cu، Ni، Co، Fe، Mn، Sc ناشی از گشتاورهای منفی Si

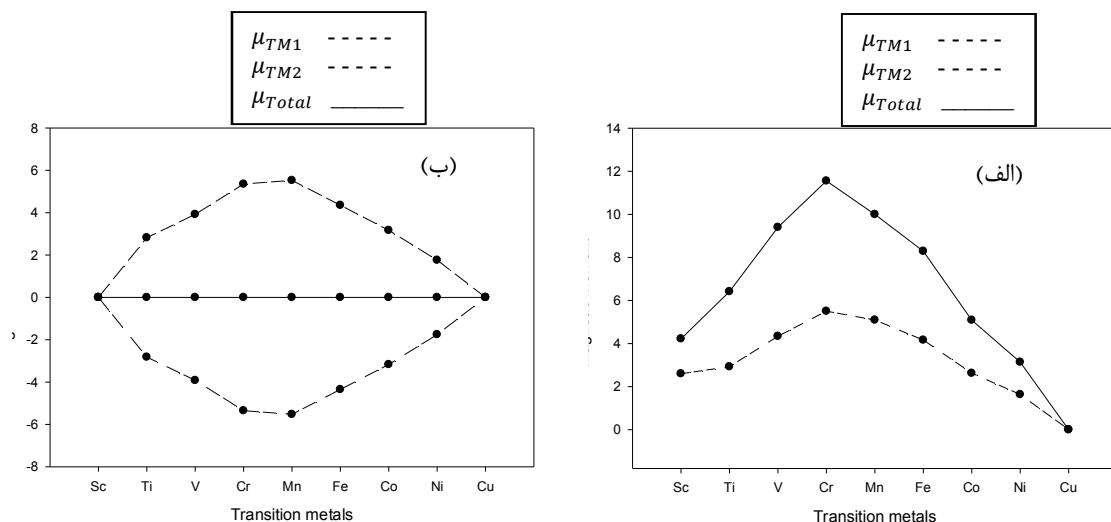
های اطراف آن‌ها می‌باشد که بیانگر جفت شدگی Siها به TMها به صورت آنتی‌فررومغناطیسی است. بیشترین گشتاور مغناطیسی موضعی و کل به ترتیب به ازای Cr در فاز فررومغناطیس است. در شکل (۴-۳۷) که مربوط به نانولوله‌ی (۴،۴) کپسوله شده با تک اتم از فلزات واسطه است، دیده می‌شود که باز هم بیشترین گشتاور مغناطیسی موضعی و کل به ترتیب به ازای اتم Cr است. گشتاورهای کل ایجاد شده به دلیل کپسوله شدن با اتم‌های فلزات واسطه ایجاد شده‌اند و اتم‌های Si و C که نانولوله را تشکیل داده‌اند نقشی در این گشتاور کل ندارند که در جدول (۴-۳۵) آشکار است. در جدول (۴-۳۶) و شکل (۴-۳۸) که مربوط به آلایش نانولوله‌ی (۴،۴) با تک اتم فلزات واسطه است، بیشترین گشتاور کل و موضعی مربوط به اتم Fe است. همان طور که در شکل (۴-۳۰) دیده می‌شود گشتاور کل و گشتاور موضعی فلزات واسطه با هم متفاوت هستند که به دلیل گشتاورهای ناشی از Si و C های اطراف آن‌ها می‌باشد.



شکل (۴-۳۷): گشتاور کل ایجاد شده (خطوط توپر) و سهم گشتاورهای موضعی فلزات واسطه (خطوط خط چین) در نانولوله‌ی آلایش یافته‌ی SiC با تک اتم فلزات واسطه



شکل (۴-۳۸): گشتاور کل ایجاد شده (خطوط توپر) و سهم گشتاورهای موضعی فلزات واسطه (خطوط خط چین) در نانولولهی SiC (۴،۴) کپسوله شده با تک اتم فلزات واسطه



شکل (۴-۳۹): گشتاور کل ایجاد شده (خطوط توپر) و سهم گشتاورهای موضعی فلزات واسطه (خطوط خط چین) در نانولولهی SiC (۴،۴) کپسوله شده با دو اتم فلزات واسطه (الف) فاز فرومغناطیس (ب) فاز آنتی فرومغناطیس

#### ۴-۵ بررسی پایداری نانولوله های سیلیکون کارباید (۴،۴) و (۰،۷) کپسوله شده و آرایش یافته با عناصر واسطه

برای بررسی پایدار نانولوله های (۴، ۴) و (۰، ۷) که با اتم های فلزات واسطه کپسوله و آرایش یافته اند ابتدا باید انرژی تشکیل هر یک از نانولوله ها را محاسبه کنیم. انرژی تشکیل برای حالت آرایش یافته و کپسوله شده با هم متفاوت است و طبق فرمول های زیر محاسبه می شود که معادله ی (۴-۳) مربوط به

انرژی تشکیل نانولوله‌ی آلایش یافته و معادله‌ی (۴-۴) مربوط به انرژی تشکیل نانولوله‌ی کپسوله شده با فلزات واسطه است.

$$E_{formation} = E_{(Si\text{□})} - E_{SiC} - E_{TM} + nE_{Si\text{ or }C} \quad (۳-۴)$$

$$E_{formation} = E_{(S\text{□})} - E_{SiC} - nE_{TM} \quad (۴-۴)$$

که در رابطه‌های بالا،  $E_{formation}$  انرژی تشکیل نانولوله،  $E_{(Si\text{□})}$  انرژی کل نانولوله‌ی آلایش یافته یا کپسوله شده با فلزات واسطه،  $E_{SiC}$  انرژی کل نانولوله‌ی خالص سیلیکون کارباید (۴،۴) و (۰،۰)،  $E_{TM}$  انرژی تک اتمی که در نانولوله تزریق و یا کپسوله شده،  $E_{Si\text{ or }C}$  انرژی اتم سیلیکون یا کربنی که فلز واسطه جایگزین آن در نانولوله شده است. در جدول زیر انرژی تشکیل نانولوله‌های (۴،۴) و (۰،۷) کپسوله شده و آلایش یافته با فلزات واسطه محاسبه شده است.

جدول (۴-۳۳): انرژی کل نانولوله‌ی خالص (۰،۰) و (۴،۴)

نانولوله خالص	(۴،۴)	نانولوله (۴،۴) با طول دوبرابر	(۰،۰)
انرژی کل (eV)	-۲۳۱۹/۶۶۶	-۴۶۳۹/۳۸۰	-۴۰۵۹/۲۶۰

جدول (۴-۳۴): انرژی تشکیل تک اتم‌های فلزات واسطه و اتم‌های تشکیل دهنده‌ی نانولوله‌ها

اتم	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
انرژی تشکیل (eV)	-۴۳/۹۳۰	-۹۱/۷۰۵	-۱۶۲/۸۶۴	-۲۶۱/۲۱۹	-۳۸۵/۱۰۰	-۵۳۶/۱۷۶	-۷۱۹/۴۸۱	-۹۴۴/۲۲۴	-۱۱۹۴/۷۹۴

جدول (۴-۳۵): انرژی تشکیل و انرژی کل نانولوله‌ی (۷، ۰) کپسوله شده با تک اتم فلزات واسطه

اتم	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
انرژی کل (eV)	۴۱۰۸/۱۹۳	۴۱۵۵/۷۵۸	۴۲۲۵/۵۴۳	۴۳۲۲/۲۹۹	۴۴۴۶/۳۷۰	۴۵۹۸/۲۱۸	۴۷۸۲/۰۰۴	۵۰۰۶/۵۷۰	۵۲۵۷/۰۲۷
انرژی تشکیل ل (eV)	-۴/۹۹۲	-۴/۷۸۳	-۳/۴۱۰	-۱/۸۱۱	-۲/۰۰	-۲/۷۷۱	-۳/۲۵۴	-۳/۰۷۵	-۲/۹۶۳

جدول (۴-۳۶): انرژی تشکیل و انرژی کل نانولوله‌ی (۴، ۴) کپسوله شده با تک اتم فلزات واسطه

اتم	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
انرژی کل (eV)	۲۳۶۸/۲۰۰	۲۴۱۵/۸۳۴	۲۴۶۸/۱۸۰	۲۵۸۲/۸۹۸	۲۷۰۶/۹۹۶	۲۸۹۵/۳۸۱	۳۰۴۲/۴۲۶	۳۲۶۷/۸۷۷	۳۵۱۸/۱۳۰
انرژی تشکیل ل (eV)	-۴/۶۰۴	-۴/۴۶۳	-۳/۶۵۰	-۲/۰۱۳	-۲/۲۲۹	-۳/۵۳۹	-۳/۲۷۹	-۳/۹۸۷	-۳/۶۷۰

جدول (۴-۳۷): انرژی تشکیل و انرژی کل نانولوله‌ی (۰، ۷) کپسوله شده با زنجیره‌ی فلزات واسطه

اتم	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
انرژی کل فاز فرومغناطیس (eV)	-۴۱۵۶/۹۸۸	-۴۲۵۱/۲۲۷	-۴۳۹۲/۰۷۱	-۴۵۸۵/۹۲۴	-۴۸۳۴/۹۱۷	-۵۱۳۹/۰۹۳	-۵۵۰۸/۶۱۵	-۵۹۶۰/۲۷۲	-۶۴۵۹/۸۰۲
انرژی تشکیل فاز فرومغناطیس (eV)	-۹/۸۶۸	-۸/۵۵۷	-۷/۰۸۳	-۴/۲۲۳	-۵/۴۵۵	-۷/۴۷۲	-۱۰/۳۹۳	-۱۲/۵۶۴	-۷/۹۵۴
انرژی کل فاز آنتی فرومغناطیس (eV)	-۴۷۳۵/۴۰۴	-۴۸۳۲/۵۰۷	-۴۹۷۲/۶۰۳	-۵۱۶۶/۰۳۸	-۵۴۱۴/۲۲۴	-۵۷۱۸/۴۲۶	-۶۰۵۸/۴۳۴	-۶۵۳۵/۸۲۳	-۷۰۳۶/۳۰۴
انرژی تشکیل فاز آنتی فرومغناطیس (eV)	-۱۰/۱۰۸	-۹/۷۸۹	-۷/۵۶۰	-۴/۳۳۷	-۵/۷۱۰	-۷/۰۵۹	-۱۰/۲۸۲	-۱۲/۲۹۷	-۱۳/۹۷۳



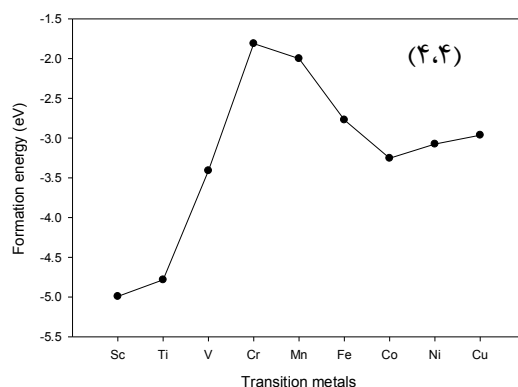
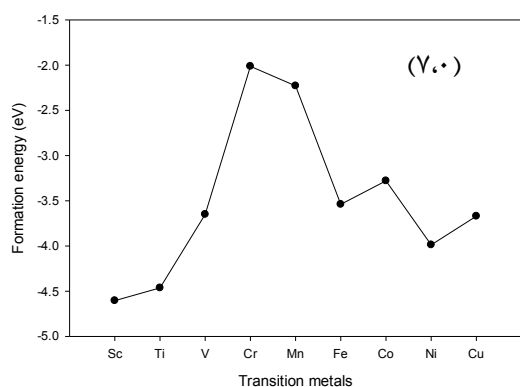
جدول (۴-۳۸): انرژی تشکیل و انرژی کل نانولوله‌ی (۴، ۴) آلایش یافته با تک اتم فلزات واسطه

اتم	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
انرژی کل (eV)	۲۲۴۰/۸۹۳	۲۲۹۰/۲۴۹	۲۳۵۶/۹۸۶	۲۴۵۸/۱۹۷	۲۵۸۲/۷۵۹	۲۷۳۴/۱۳۶	۲۹۱۷/۷۱۷	۳۱۴۱/۳۷۰	۳۳۹۱/۹۶۱
انرژی تشکیل ل (eV)	-۰/۶۵۹	-۲/۲۴۰	-۱/۸۱۸	-۰/۶۴۷	-۱/۳۵۵	-۱/۵۶۵	-۱/۹۳۲	-۰/۸۴۲	-۰/۸۶۳

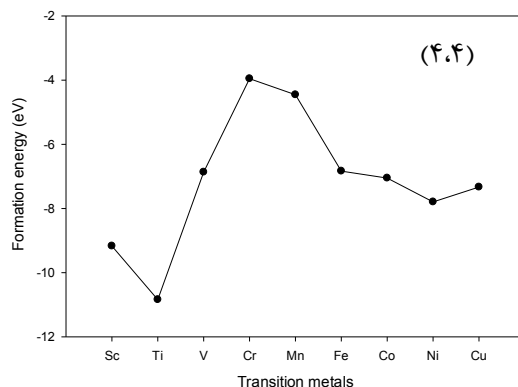
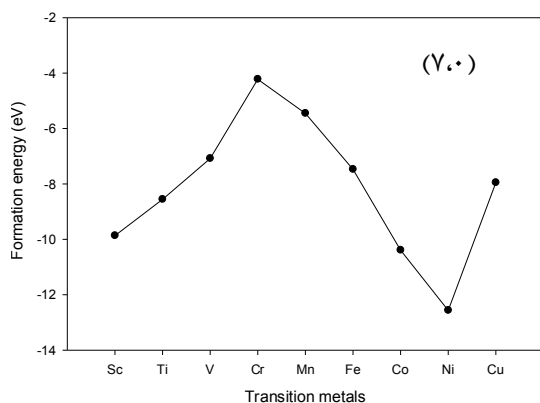
جدول (۴-۳۹): انرژی تشکیل و انرژی کل نانولوله‌ی (۴، ۴) کپسوله شده با زنجیره‌ی فلزات واسطه

اتم	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
انرژی کل فاز فرومغناطیس (eV)	۴۷۳۶/۴۱۱	۴۸۳۲/۸۷۴	۴۹۷۱/۹۷۶	۵۱۶۵/۷۷۴	۵۴۱۴/۰۳۷	۵۷۱۸/۵۶۹	۳۰۴۲/۴۲۶	۳۲۶۷/۸۷۷	۷۰۳۶/۳۰۴
انرژی تشکیل فاز فرومغناطیس (eV)	-۹/۱۷۱	-۱۰/۰۸۴	-۶/۸۶۸	-۳/۹۵۶	-۴/۴۵۵	-۶/۸۳۷	-۷/۰۵۴	-۷/۷۹۵	-۷/۳۳۴
انرژی کل فاز آنتی فرومغناطیس (eV)	۴۷۳۵/۴۰۴	۴۸۳۲/۵۰۷	۴۹۷۲/۶۰۳	۵۱۶۶/۰۳۸	۵۴۱۴/۲۲۴	۵۷۱۸/۴۲۶	۶۰۵۸/۴۳۴	۶۵۳۵/۸۲۳	۷۰۳۶/۳۰۴
انرژی تشکیل فاز آنتی فرومغناطیس (eV)	-۸/۲۸۴	-۹/۷۱۷	-۷/۴۹۵	-۴/۲۲۰	-۴/۶۴۲	-۴/۶۹۴	-۷/۰۹۲	-۷/۹۹۵	-۷/۳۳۶

با توجه به جدول های بالا، اگر در روند اعداد دقت کنیم متوجه می شویم که هم در نانولوله‌ی (۰، ۷) و هم در نانولوله‌ی (۴، ۴) با کپسوله شدن و آلایش یافتن انرژی کل نانولوله کاهش پیدا می کند و در نتیجه پایداری نانولوله افزایش می یابد. با زیاد شدن تعداد اتم های ناخالصی در هر دو نانولوله، کاهش انرژی بیشتر می شود و پایداری افزایش می یابد. در تمامی حالت ها نانولوله ای که با اتم Cr کپسوله شده است کمترین مقدار انرژی را دارد و در نتیجه پایداری کمتری نسبت به بقیه دارد. با رسم نمودار تغییرات انرژی تشکیل درک بهتری از رفتار آن نسبت به اتم های فلزات واسطه پیدا می کنیم.

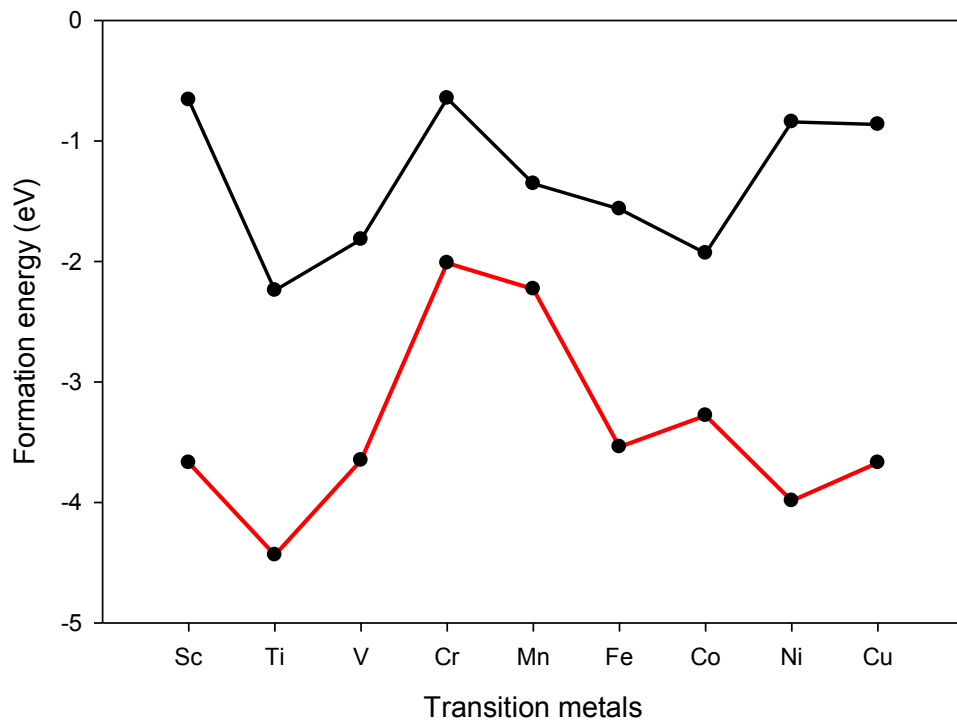


شکل (۴-۴): تغییرات انرژی تشکیل بر حسب افزایش عدد اتمی در نانولوله‌های کپسوله شده با تک اتم از عناصر واسطه.



شکل (۴-۴): تغییرات انرژی تشکیل بر حسب افزایش عدد اتمی در نانولوله‌های کپسوله شده با زنجیره اتم‌ها از عناصر واسطه.

برای مقایسه‌ی پایداری دو حالت کپسوله و تزریق تک اتم در نانولوله‌ی (۴,۴) روند تغییرات انرژی تشکیل هر دو را در یک نمودار رسم می‌کنیم تا بفهمیم از این دو، کدام یک پایدارتر است.



شکل (۴-۴): تغییرات انرژی تشکیل بر حسب افزایش عدد اتمی در نانولوله‌های کپسوله شده (خط قرمز) و آلایش یافته (خط مشکی) با تک اتم عناصر واسطه.

با توجه به شکل (۴-۴) مشخص می‌شود که نانولوله با کپسوله شدن پایداری بیشتری نسبت به حالت تزریق اتم‌های فلزات واسطه را دارد. نانولوله‌های سیلیکون کارباید به عنوان فلز یا نیم‌فلز در صنعت و الکترونیک می‌توان از روش کپسوله کردن نانولوله با اتم‌هایی که خاصیت مغناطیسی دارند استفاده کرد، زیرا در این روش پایداری نانولوله بیشتر است و استفاده از آن بهینه‌تر است.

## نتیجه گیری

در این پژوهش خواص الکترونی و مغناطیسی نانولوله های سیلیکون کارباید خالص و کپسوله شده و آلایش یافته با عناصر واسطه بر مبنای رهیافت نظریه ی تابع چگالی DFT توسط کد محاسباتی SIESTA براساس تقریب شبه پتانسیل بررسی شده است. برای تابعی همبستگی تبادل از تقریب شیب تعمیم یافته ی GGA استفاده شده است. مجموعه پایه را به صورت DZP تعریف نموده ایم و بعد از بهینه سازی پارامترها از انرژی قطع برای جهت مش بندی فضای حقیقی برای نانولوله های دسته صندلی و زیگزاگ 500 Ry و بردار نقاط K را جهت مش بندی منطقه ی اول بریلون برای نانولوله های آرمیچر و زیگزاگ  $1 \times 1 \times 9$  به دست آورده ایم.

برای نمونه های دسته صندلی  $(n, m)$  که  $n = m = 4, 6, 14, 16, 18, 20$  و نمونه های زیگزاگ  $(n, 0)$  که  $n = 14, 16, 18, 20$  مورد بررسی قرار گرفت. سپس نانولوله های دسته صندلی  $(4, 4)$  و زیگزاگ  $(0, 0)$  با عناصر واسطه ی مغناطیسی مورد آلایش و کپسوله شدن قرار گرفتند. خواص ساختاری و الکترونی نانولوله های سیلیکون کارباید مورد بررسی قرار گرفت و مشخص شد که با افزایش قطر در نانولوله های خالص دسته صندلی و زیگزاگ سیلیکون کارباید مقدار گاف نواری روندی افزایشی دارد و در قطرهای بالاتر آن کندتر و تقریباً ثابت می گردد. خواص الکترونی نانولوله های دسته صندلی و زیگزاگ سیلیکون کارباید خالص بررسی شد که با توجه به روند تغییرات در ساختار نواری، نانولوله های زیگزاگ دارای گاف نواری مستقیم و نانولوله های دسته صندلی دارای گاف نواری غیرمستقیم شدند. پایداری هر دو گروه نانولوله های سیلیکون کارباید خالص زیگزاگ و دسته صندلی با افزایش کیرالیتی n افزایش می یابد که به ازای کیرالیتی یکسان نانولوله های زیگزاگ پایداری بیشتری هستند و نانولوله های خالص SiC دارای خاصیت مغناطیسی نیستند.

با رسم چگالی حالت های جزئی برای هر دو نانولوله و متقارن بودن حالت های اسپینی بالا و پایین شاهد نیم رسانای غیرمغناطیسی بودیم که سهم حالت های رسانش و ظرفیت نزدیک به تراز فرمی، به طور عمده به ترتیب متشکل از حالت Si-3p و C-2p بوده است.

در ادامه، خواص الکترونی و مغناطیسی نانولوله‌های (۴،۴) و (۰،۷) آلایش یافته و کپسوله شده با اتم‌های فلزات واسطه مورد بررسی قرار گرفت. نانولوله‌ی (۰،۷) سیلیکون کارباید، با تک اتم و زنجیره‌ی فلزات واسطه کپسوله شد. نانولوله‌ی (۰،۷) کپسوله شده با تک اتم‌های Mn, Fe, Co, Ni, Sc, Ti, V, Cr از نیم‌رسانا به فلز و نیم فلز تبدیل شده‌اند و خواص مغناطیسی دارند. نانولوله‌ی (۰،۷) کپسوله شده با زنجیره‌ی اتم‌های Mn, Fe, Co, Ni, Sc, Ti, V, Cr در فاز فرومغناطیس تبدیل به فلز مغناطیسی شده و گشتاور کل در نانولوله ایجاد شده است اما در فاز آنتی‌فرومغناطیس گشتاور کل صفر است و نانولوله خاصیت مغناطیسی ندارد به دلیل اینکه اتم‌های فلزات واسطه گشتاورهایشان قرینه‌ی یکدیگر است و در نتیجه گشتاور کل صفر شده است.

نانولوله‌ی (۴،۴) کپسوله شده با تک اتم‌های Mn, Fe, Co, Ni, Sc, Ti, V, Cr نیز تبدیل به فلز و نیم فلز شده و خاصیت مغناطیسی دارد که بیش‌ترین گشتاور کل و موضعی مربوط به کپسوله شدن با تک اتم Cr است.

نانولوله‌ی (۴،۴) کپسوله شده با دو اتم از اتم‌های Mn, Fe, Co, Ni, Sc, Ti, V, Cr در فاز فرومغناطیس تبدیل به فلز و نیم فلز شده و گشتاور کل در نانولوله ایجاد کرده‌اند اما در فاز آنتی‌فرومغناطیس مانند نانولوله‌ی (۰،۷) گشتاور کل صفر و خاصیت فلزی و مغناطیسی به وجود نیامده است.

پایداری نانولوله‌های (۰،۷) و (۴،۴) کپسوله شده با اتم‌های مجزای فلزات واسطه و زنجیره‌ای از اتم‌های فلزات واسطه افزایش قابل توجهی می‌یابد و در تمامی موارد تغییرات انرژی تشکیل نانولوله با افزایش عدد اتمی فلزات واسطه کپسول شده تقریباً یکسان است. اگر تعداد اتم‌های واسطه‌ی کپسوله شده در نانولوله کاهش یابد پایداری نیز کاهش می‌یابد اما با افزایش اتم‌های واسطه‌ی کپسوله شده پایداری نیز افزایش پیدا می‌کند. نانولوله‌ی (۴،۴) کپسوله شده با تک اتم از عناصر واسطه در مقایسه با نانولوله‌ی (۴،۴) آلایش یافته با تک اتم از عناصر واسطه پایدارتر است.

- [1] W.Y. Ching, Y.Nian Xu, et. Al, 2006," Materials Science and Engineering A", 422, 147-156,
- [2] Hu, Jiangtao, et al. 1999, "Controlled growth and electrical properties of heterojunctions of carbon nanotubes and silicon nanowires." *Nature* 399.6731 : 48.
- [3] Murakami, Yoichi, et al. 2003, "Direct synthesis of high-quality single-walled carbon nanotubes on silicon and quartz substrates." *Chemical Physics Letters* 377.1-2 : 49-54.
- [4] Zhang, M. ea, et al. 2003, "Why silicon nanotubes stably exist in armchair structure." *Chemical physics letters* 379.1-2 : 81-86.
- [5] Izhevskiy, V. A., et al. 2000, "silicon carbide. Structure, properties and processing." *Cerâmica* 46.297 : 4-13.
- [6] N.Keller, C. Pham-Huu, G. Ehret, V. Keller, and M. J. Ledoux, (2003) "Synthesis and characterization of medium surface area silicon carbide nanotubes", vcl.41,pp 2131-2139
- [7]P.G. Neudeck. (2001) "Silicon carbide Electronic Devices", in Encyclopedia of Materials : Science and Technology,K. H. Jurgen Buschow, Ed. Amsterdam , New York : Elsevier, pp8508-8519.
- [8] Mehregany, M., Zorman, C. A., Rajan, N., & Wu, C. H. (1998). Silicon carbide MEMS for harsh environments. *Proceedings of the IEEE*, 86(8), 1594-1609.
- [9] Whitaker, J.C., 2005. *The electronics handbook*. CRC press
- [10] Nakagawa, T., Kawamura, Y., Amano, M., Ouchi, K. and Inoue, N., 2004. Electroluminescence of InGaAsSbN quantum well diodes grown on InP substrates. In *Indium Phosphide and Related Materials*,. 16th IPRM. 2004 International Conference on (pp. 643-646). IEEE.
- [11] Muranaka, T., Kikuchi, Y., Yoshizawa, T., Shirakawa, N. and Akimitsu, J., 2009. Superconductivity in carrier-doped silicon carbide. *Science and technology of advanced materials*, 9(4), p.044204.
- [12] Glass, R.C., Henshall, D., Tsvetkov, V.F. and Carter Jr, C.H., 1997. SiC seeded crystal growth. *physica status solidi (b)*, 202(1), pp.149-162.
- [13] H. Jagodzinski , (1994) " *Acta Crystallog* ", vol.2, pp 201-207.
- [14] Latu-Romain, L., & Ollivier, M. (2015). *Silicon carbide one-dimensional nanostructures*. John Wiley & Sons.

- [16] Bechstedt, F., P. Käckell, A. Zywietz, K. Karch, B. Adolph, K. Tenelsen, and J. Furthmüller. 1997, "Polytypism and properties of silicon carbide." *physica status solidi (b)* 202, no. 1 : 35-62.
- [17] Fan, Jiyang, and Paul K. Chu. Silicon carbide nanostructures, 2014: fabrication, structure, and properties. Springer,.
- Hemstreet Jr, L. A., and C. Y. Fong. 1972, "Electronic Band Structure and Optical [19] Properties of 3 C-SiC, BP, and BN." *Physical Review B* 6, no. 4 : 1464.
- [20] Backes, W. H., P. A. Bobbert, and W. Van Haeringen. 1994, "Energy-band structure of SiC polytypes by interface matching of electronic wave functions." *Physical Review B* 49, no. 11 : 7564.
- [22] Miyamoto, Yoshiyuki, and Byung Deok Yu. 2002, "Computational designing of graphitic silicon carbide and its tubular forms." *Applied physics letters* 80, no. 4 : 586-588.
- [23] Menon, Madhu, Ernst Richter, Andreas Mavrandonakis, George Froudakis, and Antonis N. Andriotis. 2004, "Structure and stability of SiC nanotubes." *Physical Review B* 69, no. 11 : 115322.
- [24] Zhao, Mingwen, Yueyuan Xia, Feng Li, R. Q. Zhang, and S-T. Lee. 2005, "Strain energy and electronic structures of silicon carbide nanotubes: density functional calculations." *Physical Review B* 71, no. 8 : 085312.
- [25] Latu-Romain, Laurence, and Maelig Ollivier. 2015, "Silicon carbide one-dimensional nanostructures". John Wiley & Sons,.
- [26] CAMASSEL, Jean, Jean-Louis ROBERT, and Sylvie CONTRERAS. 1998, "Matériaux semi-conducteurs à grand gap": SiC. Ed. Techniques Ingénieur,.
- [27] Rao, Chintamani Nagesa Ramachandra, Achim Müller, and Anthony K. Cheetham, eds. 2006, *The chemistry of nanomaterials: synthesis, properties and applications*. John Wiley & Sons,.
- [33] Lister, Ted, and Janet Renshaw. 2000, "Understanding chemistry for advanced level". Nelson Thornes,.
- [34] Sokal, Karol, and Pawel Sokal. 2012, "Earthing the human organism influences bioelectrical processes." *The Journal of Alternative and Complementary Medicine* 18, no. 3 : 229-234.
- [35] <http://www.wikipedia.org>

- [36] Kuklik, Vlastimil, and Jan Kudlacek. 2016, " Hot-dip galvanizing of steel structures." Butterworth-Heinemann,.
- [37] Lewis, Laura H., and Félix Jiménez-Villacorta. 2013, "Perspectives on permanent magnetic materials for energy conversion and power generation." *Metallurgical and Materials Transactions A44*, no. 1 : 2-20.
- [38] Fan, Jing, Masako Yudasaka, Jin Miyawaki, Kumiko Ajima, Katsuyuki Murata, and Sumio Iijima. 2006, "Control of hole opening in single-wall carbon nanotubes and single-wall carbon nanohorns using oxygen." *The Journal of Physical Chemistry B* 110, no. 4 : 1587-1591.
- [39] Iijima, S. "Nature 354 56 Iijima S and Ichihashi T 1993." *Nature* 363 : 603.
- [40] Hamada, Noriaki, Shin-ichi Sawada, and Atsushi Oshiyama. 1992, "New one-dimensional conductors: graphitic microtubules." *Physical review letters* 68, no. 10 : 1579.
- [41] Zhao, Mingwen, Yueyuan Xia, Feng Li, R. Q. Zhang, and S-T. Lee,2005. "Strain energy and electronic structures of silicon carbide nanotubes: density functional calculations." *Physical Review B* 71, no. 8 : 085312.
- [42] Mavrandonakis, A., George E. Froudakis, M. Schnell, and Max Mühlhäuser. 2003, "From pure carbon to silicon– carbon nanotubes: an ab-initio study." *Nano letters* 3, no. 11 : 1481-1484.
- [43] Menon, Madhu, Ernst Richter, Andreas Mavrandonakis, George Froudakis, and Antonis N. Andriotis. 2004, "Structure and stability of SiC nanotubes." *Physical Review B* 69, no. 11 : 115322.
- [44] Pham-Huu, Cuong, Nicolas Keller, Gaby Ehret, and Marc J. Ledoux. 2001, "The first preparation of silicon carbide nanotubes by shape memory synthesis and their catalytic potential." *Journal of Catalysis* 200, no. 2 : 400-410.
- [45] Nhut, Jean-Mario, Ricardo Vieira, Laurie Pesant, Jean-Philippe Tessonier, Nicolas Keller, Gaby Ehret, Cuong Pham-Huu, and Marc J. Ledoux. 2002, "Synthesis and catalytic uses of carbon and silicon carbide nanostructures." *Catalysis Today* 76, no. 1 : 11-32.
- [46] Sun, Xu-Hui, Chi-Pui Li, Wing-Kwong Wong, Ning-Bew Wong, Chun-Sing Lee, Shuit-Tong Lee, and Boon-Keng Teo. 2002, "Formation of silicon carbide nanotubes and nanowires via reaction of silicon (from disproportionation of silicon monoxide)



with carbon nanotubes." *Journal of the American Chemical Society* 124, no. 48 : 14464-14471.

[47] Taguchi, Tomitsugu, Naoki Igawa, Hiroyuki Yamamoto, and Shiro Jitsukawa. 2005, "Synthesis of silicon carbide nanotubes." *Journal of the American Ceramic Society* 88, no. 2 : 459-461.

[48] Borowiak-Palen, E., M. H. Ruemmel, T. Gemming, M. Knupfer, K. Biedermann, A. Leonhardt, T. Pichler, and R. J. Kalenczuk. 2005, "Bulk synthesis of carbon-filled silicon carbide nanotubes with a narrow diameter distribution." : 056102.

[49] Hu, J. Q., Y. Bando, J. H. Zhan, and D. Golberg. 2004, "Fabrication of ZnS/SiC nanocables, SiC-shelled ZnS nanoribbons (and sheets), and SiC nanotubes (and tubes)." *Applied physics letters* 85, no. 14 : 2932-2934.

[50] Zhou, Jun, Jin Liu, Rusen Yang, Changshi Lao, Puxian Gao, Rao Tummala, Ning Sheng Xu, and Zhong Lin Wang. 2006, "SiC-Shell Nanostructures Fabricated by Replicating ZnO Nano-objects: A Technique for Producing Hollow Nanostructures of Desired Shape." *Small* 2, no. 11 : 1344-1347.

[51] Zhou, Jinyuan, Ming Zhou, Zhiyong Chen, Zhenxing Zhang, Changcheng Chen, Ruishan Li, Xiuping Gao, and Erqing Xie. "SiC nanotubes arrays fabricated by sputtering using electrospun PVP nanofiber as templates. 2009," *Surface and Coatings Technology* 203, no. 20-21 : 3219-3223.

[52] Dřínek, Vladislav, Jan Šubrt, Mariana Klementová, Milan Rieder, and Radek Fajgar. 2008, "From shelled Ge nanowires to SiC nanotubes." *Nanotechnology* 20, no. 3 : 035606.

[53] Latu-Romain, Laurence, Maelig Ollivier, Arnaud Mantoux, Geoffroy Auvert, Odette Chaix-Pluchery, Eirini Sarigiannidou, Edwige Bano et al. 2011, "From Si nanowire to SiC nanotube." *Journal of Nanoparticle Research* 13, no. 10 : 5425.

[54] Pei, L. Z., Y. H. Tang, Y. W. Chen, C. Guo, X. X. Li, Y. Yuan, and Y. Zhang. "Preparation of silicon carbide nanotubes by hydrothermal method. 2006," *Journal of applied physics* 99, no. 11 : 114306.

[55] Cui, H., Y. Sun, G. Z. Yang, J. Chen, D. Jiang, and C. X. Wang. 2009, "Template- and catalyst-free synthesis, growth mechanism and excellent field emission properties of large scale single-crystalline tubular  $\beta$ -SiC." *Chemical Communications* 41 : 6243-6245.

- [56] Zhao, Jing-xiang, Yi-hong Ding, Qing-hai Cai, Xiao-guang Wang, and Xuan-zhang Wang. 2010, "Theoretical studies of the magnetism of the first-row adatom on the silicon carbide (SiC) nanotube." *The Journal of Physical Chemistry C* 114, no. 9 : 3825-3829.
- [57] Cao, Fenglei, Xianyan Xu, Wei Ren, and Cunyuan Zhao. 2009, "Theoretical study of O<sub>2</sub> molecular adsorption and dissociation on silicon carbide nanotubes." *The Journal of Physical Chemistry C* 114, no. 2 : 970-976.
- [58] Zhang, J-M., L-Y. Chen, S-F. Wang, and K-W. Xu. 2010, "Comparison of the structural, electronic and magnetic properties of Fe, Co and Ni nanowires encapsulated into silicon carbide nanotube." *The European Physical Journal B* 73, no. 4 : 555-561.
- [59] Baumeier, Björn, Peter Krüger, and Johannes Pollmann. 2007, "Structural, elastic, and electronic properties of SiC, BN, and BeO nanotubes." *Physical Review B* 76, no. 8 : 085407.
- [61] Kohn, Walter, and Lu Jeu Sham. 1965, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects." *Physical review* 140, no. 4A : A1133.
- [62] shall, david, and janice. 2011, "density functional theory : a partical introduction ." john wiley & sons, .
- [63] Perdew, John P., and Yue Wang. 1992, "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy." *Physical Review B* 45, no. 23 : 13244.
- [64] Perdew, John P., Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. 1996, "Generalized gradient approximation made simple." *Physical review letters* 77, no. 18 : 3865.
- [65] von Barth, Ulf, and Lars Hedin. 1972, "A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i." *Journal of Physics C: Solid State Physics* 5, no. 13 : 1629.
- [66] Sutmann, Godehard. "Molecular dynamics-vision and reality. 2006" *Computaional Nanoscience: Do It Yourself*. Eds. J. Grotendorst, S. Blügel, and A. Muramatsu. NIC-series 31 : 159-187.
- [67] Soler, José M., Emilio Artacho, Julian D. Gale, Alberto García, Javier Junquera, Pablo Ordejón, and Daniel Sánchez-Portal. 2002, "The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation." *Journal of Physics: Condensed Matter* 14, no. 11 : 2745.
- [68] Gonze, Xavier, J-M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G-M. Rignanese, Luc Sindic et al. 2002, "First-principles computation of material properties: the ABINIT software project." *Computational Materials Science* 25, no. 3 : 478-492.

- [69] Turbomole, URL <http://www.turbomole.com>.
- [70] Martin, Richard M. 2004, "Electronic structure: basic theory and practical methods". Cambridge university press,.
- [71] Francis, G. P., and M. C. Payne. 1990, "Finite basis set corrections to total energy pseudopotential calculations." *Journal of Physics: Condensed Matter* 2, no. 19 : 4395.
- [72] Ordejón, Drabold, Grumbach, and Martin. 1997, "local atomic orbital" *Phys. Rev. B*, .
- [73]Ordejón, Pablo. 1998, "Order-N tight-binding methods for electronic-structure and molecular dynamics." *Computational materials science* 12, no. 3 : 157-191.
- [74] Soler, José M., Emilio Artacho, Julian D. Gale, Alberto García, Javier Junquera, Pablo Ordejón, and Daniel Sánchez-Portal. 2002, "The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation." *Journal of Physics: Condensed Matter* 14, no. 11 : 2745.
- [75]Troullier, Norman, and José Luís Martins. 1991, "Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations." *Physical review B* 43, no. 3 : 1993.
- [76] Ordejón, Pablo, Emilio Artacho, and José M. Soler. 1996, "Self-consistent order-N density-functional calculations for very large systems." *Physical Review B* 53, no. 16 : R10441.
- [77]Kittel, and Charles. 2005, "Introductin to solid state physics". Wiley, .
- [78] Monkhorst, Hendrik J., and James D. Pack. 1976, "Special points for Brillouin-zone integrations." *Physical review B* 13, no. 12 : 5188.
- [79]Kleinman, Leonard, and D. M. Bylander. 1982, "Efficacious form for model pseudopotentials." *Physical Review Letters* 48, no. 20 : 1425.
- [80] Soler, José M., Emilio Artacho, Julian D. Gale, Alberto García, Javier Junquera, Pablo Ordejón, and Daniel Sánchez-Portal. 2002, "The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation." *Journal of Physics: Condensed Matter* 14, no. 11 : 2745.

## Abstract

In this research, we studied the electronic and magnetic properties of silicon carbide pure and encapsulated with transition metals.

Silicon carbide nanotubes are very interesting due to its interesting features, especially the nanotubes encapsulated with intermediates. It has high electrical and thermal properties and high electrical resistance, and is widely used in nano-electric applications, and has been used for wide bandgap and stability.

In this study, using the density functional theory of DFT with the generalized gradient approximation GGA using the computational code of SIESTA, the base set is defined as a DZP.

Initially, the electrical and magnetic properties and stability of the silicon carbide nanotubes were made of pure armchairs (4,4) (6,6) (14,14) (16,16) (18,18) (20,20) and zigzag (7,0) (9,0) (14,0) (16,0) (18,0) (20,0) were studied. Stability in both groups of nanotubes increases with chirality increase. Subsequently, nanotubes (4,4) and (7,0) encapsulated by Transition metal atoms have been investigated and the results show that the stability of the nanotubes after encapsulation with metal atoms increases significantly.

The structures density of states shows that pure nanotubes are non-magnetic. If the anti-ferromagnetic intermediate metals are encapsulated in the nanotube, changes in total magnetic moment will be negligible, but if they are encapsulated in the ferromagnetic phase, changes in total magnetic moment will be significant and the nanotube will be magnetic.

Key words : Code SIESTA, density functional theory, Transition metals, Silicon carbide nanotubes, Magnetic moment



**Shrood University of Technology**

**Faculty of Physics and Nuclear Engineering**

**M.Sc. Thesis in Solid State Physics**

**Study of electronic and magnetic properties of silicon  
carbide nanotube filled by transition metals**

**By : Zahra Afshoon**

**Supervisor  
Dr. Tayebe Movlaroy**

**September 2018**