

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



دانشکده فیزیک و مهندسی هسته‌ای

پایان نامه کارشناسی ارشد فیزیک حالت جامد

عنوان

**بررسی پایداری و ساختار الکترونی نانولوله‌های دو جداره گالیوم  
آرسناید با استفاده از نظریه تابعی چگالی**

نگارنده

صادق نیک بختیان

استاد راهنما

دکتر طیبه مولاروی

اردیبهشت ۱۳۹۸

حاصل این تلاش را با کرم ترین و صمیمی ترین سپاس تقدیم می‌کنم به

پدر و مادر مهربانم؛

که شاهکار طبیعت هستند و تار و پودشان را با مهربانی بافته‌اند هر چه دارم از وجودنازنین آن‌ها دارم و همیشه مدیون زحمات

بی‌دریغشان، هستم.

همسر عزیزم؛

که کوه وجودش را گریانه برای بهتر بودن و ماندنم عطا نمود و

چون کوهی استوار حامی من در تمام زندگیست.

به مصداق «من لم یسکر المخلوق لم یسکر الخالق» بسی شایسته است از استاد

فریخته و فرزانه سرکار خانم دکتر طیبیه مولاروی

که با کرامتی چون خورشید، سرزمین دل را روشنی بخشد و گلشن سرای علم و

دانش را بار اهنایی های کار ساز و سازنده بارور ساخته؛ تقدیر و شکر نمایم.

(ویرگیتم ویدعلمم الکتاب و الحکم)

معلمقامت ز عرش برتر باد همیشه توست اندیشه ات مظفر باد

به نکته های دلانیز و گفته های بلند صحیفه های سخن از تو علم پرور باد.

از کلیه اساتید گروه فیزیک حالت جلد دانشگاه صنعتی شاهرود که افتخار ساگرودی در محضرشان را داشته‌ام و دارم، از آقایان

پروفور شعی، دکتر انصاری رای، دکتر قاضی، دکتر ایزدی فر، دکتر مهربان و دکتر رحانی، تقدیر و تشکر فراوان را دارم و همچنین از

ریاست و مسئول دفتر رئیس دانشکده فیزیک، آقایان دکتر حسامی پیلرود و آقای سعیدی شکر و پاس فراوان دارم. و در پایان، از

همه عزیزانی که به نحوی در انجام و پیشرفت این تحقیق نقش بسزایی داشته و ذکر نام آن‌ها در اینجا مقدور نبوده، کمال تشکر و قدردانی را

دارم.

ارادتمند:

صادق نیک‌بختیان

اردیبهشت ۱۳۹۸

## تعهد نامه

اینجانب صادق نیک بختیان دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته فیزیک حالت جامد دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه بررسی پایداری و ساختار الکترونی نانولوله‌های دو جداره‌ی گالیوم آرسناید 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 شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University » به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده ( یا بافتهای آنها ) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاقی انسانی رعایت شده است.

### تاریخ

### امضای دانشجو

#### مالکیت نتایج و حق نشر

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

## چکیده

نانولوله‌های گالیوم آرسناید GaAs به دلیل دارا بودن ویژگی‌های خاص، نظیر تحرک بسیار زیاد الکترونی، مقاومت آن در برابر تابش و کارایی خوب آن در دماهای زیاد، کاربردهای گسترده‌ای در صنایع گوناگون دارند. در این پژوهش خواص ساختاری، الکترونی و پایداری نانولوله‌های دوجداره GaAs خالص و آلایش-یافته با اتم Al، با استفاده از نظریه تابعی چگالی با در نظر گرفتن نیروهای واندروالس (VDW-DFT)، به روش شبه پتانسیل توسط کد محاسباتی SIESTA بررسی شده است. محاسبات روی نانولوله‌های دوجداره خالص دسته‌صندلی  $(n,n)@(4,4)$  با  $(n=7-13)$  و  $(n,n)@(5,5)$  با  $(n=8-13)$  و زیگزاگ  $(n,0)@(6,0)$  با  $(n=11-18)$  و  $(n,0)@(7,0)$  با  $(n=13-18)$  صورت گرفته است. نتایج حاصل از مطالعه پایداری نانولوله‌های دوجداره خالص نشان می‌دهد نانولوله‌های دوجداره GaAs خالص دسته‌صندلی با اختلاف کایرالیته ۵،  $(n,n)@(n+5,n+5)$  و فاصله درون‌جداری  $5/4 \text{ \AA}$  و نانولوله‌های زیگزاگ با اختلاف کایرالیته ۸،  $(n,0)@(n+8,0)$  و فاصله درون‌جداری  $4/9 \text{ \AA}$  از لحاظ پایداری مناسب‌ترین ساختارها هستند. محاسبات ساختار نواری نشان می‌دهد تمام نانولوله‌های خالص دسته‌صندلی و زیگزاگ، نیمه-رسانا می‌باشند. گاف نواری نانولوله‌های دوجداره GaAs، با افزایش قطر نانولوله‌ها روندی افزایشی دارد و در قطرهای بالاتر، روند تغییرات کندتر می‌شود. نانولوله‌های دوجداره  $(n,n)@(4,4)$  با  $(n=9-13)$  و  $(n,n)@(5,5)$  با  $(n=10-15)$  از نوع دسته‌صندلی و  $(n,0)@(6,0)$  با  $(n=14-18)$  و  $(n,0)@(7,0)$  با  $(n=18-15)$  از نوع زیگزاگ با اتم Al آلایش شدند، که پایدارترین نانولوله بعد از آلایش با اتم آلومینیوم در حالت دسته‌صندلی ساختار  $(10,10)@(4,4)$  و  $(11,11)@(5,5)$  با انرژی تشکیل در حدود  $0.75 \text{ eV}$  و اختلاف کایرالیته ۶ و در حالت زیگزاگ ساختار  $(15,0)@(6,0)$  با انرژی تشکیل در حدود  $0.63 \text{ eV}$  و  $(16,0)@(7,0)$  با انرژی تشکیل در حدود  $1/41 \text{ eV}$  و اختلاف کایرالیته ۹ پایدارترین ساختار می‌باشد.

**کلمات کلیدی:** نانولوله‌های دوجداره GaAs، نظریه تابعی چگالی با در نظر گرفتن نیروهای واندروالس

(VDW-DFT)، کد SIESTA، گاف نواری، پایداری، انرژی تشکیل.

## لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

نیک بختیان، صادق؛ مولاروی، طیبه؛ (۱۳۹۷) " بررسی پایداری و خواص الکترونی نانولوله های دو جداره گالیوم آرسناید دسته صندلی"، چهاردهمین کنفرانس ماده چگال انجمن فیزیک ایران، بهمن ۱۳۹۷، دانشگاه شهید چمران، اهواز.

نیک بختیان، صادق؛ مولاروی، طیبه؛ (۱۳۹۷) " بررسی ساختار نواری نانولوله های دوجداره گالیوم آرسناید دسته صندلی"، چهاردهمین کنفرانس ماده چگال انجمن فیزیک ایران، بهمن ۱۳۹۷، دانشگاه شهید چمران، اهواز.



## فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فصل اول: مقدمه‌ای بر گالیوم آرسناید (GaAs)، نانوساختارها، کاربردها و خواص آن.....	۱
۱-۱ گالیوم آرسناید.....	۲
۲-۱ نانوساختارهای GaAs.....	۶
۳-۱ مروری بر خواص الکترونی و پایداری نانوساختارهای گروه III-V.....	۷
فصل دوم: انواع نانولوله‌های تک جداره و چند جداره، ساختار و سنتز آنها.....	۱۳
۱-۲ مقدمه.....	۱۴
۱-۱-۲ اهمیت نانو فن‌آوری.....	۱۴
۲-۲ تاریخچه فن‌آوری نانو.....	۱۵
۳-۲ دسته‌بندی نانومواد.....	۱۷
۴-۲ نانولوله‌ها.....	۱۷
۵-۲ نانولوله‌های غیر کربنی.....	۲۱
فصل سوم: نظریه‌ی تابعی چگالی (DFT) و تقریب وان دروالس.....	۲۳
۱-۳ مقدمه.....	۲۴
۲-۳ نظریه تابعی چگالی.....	۲۴
۱-۲-۳ سیستم‌های بس ذره‌ای.....	۲۴

- ۲۶.....۲-۲-۳ تقریب بورن - اوپنهاইمر
- ۲۷.....۳-۲-۳ تقریب الکترون مستقل
- ۲۸.....۴-۲-۳ نظریه های هوهنبرگ - کوهن
- ۲۹.....۵-۲-۳ رهیافت کوهن - شم
- ۳۱.....۶-۲-۳ تابعی های تبدلی - همبستگی
- ۳۲.....۷-۲-۳ بر هم کنش وان دروالس
- ۳۳.....۱-۷-۲-۳ رهیافت نیمه تجربی
- ۳۴.....۲-۷-۲-۳ رهیافت ابتدا به ساکن
- ۳۷.....۸-۲-۳ روش های حل معادلات تک ذره ای کوهن - شم
- ۳۸.....۹-۲-۳ کد SIESTA
- ۳۹.....۱-۹-۲-۳ مجموعه پایه جایگزیده اوربیتال اتمی
- ۳۹.....۲-۹-۲-۳ اوربیتال های زتای یگانه (SZ)
- ۴۰.....۳-۹-۲-۳ اوربیتال های زتای دوگانه (DZ)
- ۴۰.....۴-۹-۲-۳ شبه پتانسیل
- ۴۲.....۵-۹-۲-۳ انتگرال گیری در منطقه بریلوئن
- ۴۵.....**فصل چهارم: بررسی پایداری و ساختار الکترونی نانولوله های دوجداره GaAs**
- ۴۶.....۱-۴ مقدمه
- ۴۶.....۲-۴ بهینه سازی پارامترها

- ۴۷ ..... ۱-۲-۴ بهینه‌سازی و تعیین پارامتر ورودی انرژی قطع
- ۴۹ ..... ۲-۲-۴ بهینه سازی و تعیین تعداد نقاط K در فضای وارون
- ۵۰ ..... ۳-۲-۴ مجموعه پایه ها
- ۵۱ ..... ۳-۴ بهینه سازی پارامترهای ساختاری شبکه
- ۵۲ ..... ۱-۳-۴ ثابت شبکه
- ۵۴ ..... ۲-۳-۴ طول پیوند
- ۵۶ ..... ۴-۴ بررسی پایداری نانولوله‌های دوجداره خالص GaAs
- ۵۶ ..... ۱-۴-۴ پایداری نانولوله‌های دوجداره دسته صندلی GaAs
- ۶۰ ..... ۲-۴-۴ پایداری نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ GaAs
- ۶۴ ..... ۵-۴ بررسی خواص الکترونی نانولوله‌های دوجداره ( زیگزاگ و دسته‌صندلی) خالص GaAs
- ۶۴ ..... ۱-۵-۴ بررسی ساختار نواری
- ۷۰ ..... ۲-۵-۴ محاسبه چگالی حالت‌های کلی (DOS) و جزئی (PDOS)
- ۷۷ ..... ۶-۴ بررسی خواص ساختاری و الکترونی نانولوله‌های GaAs آلایش یافته با اتم آلومینیوم (Al)
- ۱-۶-۴ پارامترهای ساختاری نانولوله‌های دو جداره دسته صندلی GaAs آلایش یافته با اتم آلومینیوم
- ۷۸ ..... (Al)
- ۸۴ ..... ۲-۶-۴ پارامترهای ساختاری نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ GaAs آلایش یافته با اتم Al
- ۸۹ ..... ۳-۶-۴ بررسی خواص الکترونی نانولوله‌های دوجداره دسته‌صندلی GaAs آلایش یافته با اتم Al
- ۸۹ ..... ۱-۳-۶-۴ ساختار نواری نانولوله‌های دوجداره دسته‌صندلی GaAs آلایش یافته
- ۹۲ ..... ۲-۳-۶-۴ چگالی حالت‌های نانولوله‌های دوجداره دسته‌صندلی GaAs آلایش یافته
- ۴-۶-۴ بررسی خواص الکترونی نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ GaAs آلایش یافته با اتم
- ۹۶ ..... Al

۹۶.....۱-۴-۶-۴ ساختار نواری نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ GaAs آرایش یافته

۹۹.....۲-۴-۶-۴ چگالی حالت‌های نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ GaAs آرایش یافته

۱۰۳.....۵-۶-۴ بررسی پایداری نانولوله‌های دوجداره GaAs آرایش یافته با اتم Al

۱۰۳.....۱-۵-۶-۴ پایداری نانولوله‌های دوجداره دسته‌صندلی آرایش یافته با اتم Al

۱۰۶.....۲-۵-۶-۴ پایداری نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ آرایش یافته با اتم آلومینیوم

۱۰۹..... نتیجه‌گیری

۱۱۲..... پیشنهادات برای آینده

۱۱۳..... منابع

# فصل اول

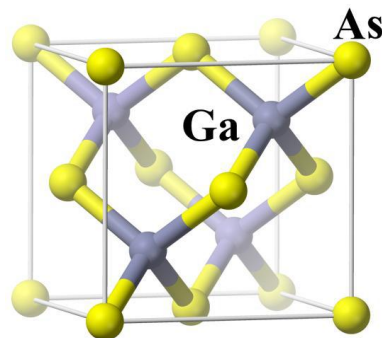
مقدمه ای بر گالیوم آرسناید (GaAs)، نانو ساختارها،

کاربردها و خواص آن

## ۱-۱ گالیوم آرسناید

افزایش تقاضا برای وسایل الکترونیکی حالت جامد که کیفیت بهتر و سرعت بیشتری نسبت به نمونه‌های موجود داشته باشد، سبب توجه زیاد به گالیوم آرسناید<sup>۱</sup> شده است. این ماده نخستین بار در اواخر دهه‌ی ۱۹۲۰ میلادی توسط گلداسمیت<sup>۲</sup> به دست آمد که ترکیبی از عنصرهای گروه سه و پنج جدول تناوبی عناصر است و راهی طولانی را در جاده‌ی پژوهشی برای رسیدن به بازار نیمرساناها پیموده است. این ماده دارای ساختار مکعبی اسفالریت<sup>۳</sup> (زینک بلند)<sup>۴</sup> می‌باشد (شکل ۱-۱) [۱]. گالیوم آرسناید جزو موادی است که انتظار می‌رود جایگزین مناسبی برای ماده سیلیسیوم<sup>۵</sup> در صنعتی همچون الکترونیک باشد.

با استفاده از گالیوم آرسناید، بسیاری از اسباب‌ها و قطعات الکترونیکی قادرند در بدترین و سخت‌ترین شرایط، به خوبی کار کنند. مقاومت آن در برابر تابش و کارایی خوب آن در دماهای زیاد، استفاده از آن را در بسیاری از کاربردهای فن آوری امروزه که در آنها عامل جا یا فضا نقش اساسی بازی می‌کند، امکان پذیر ساخته است.



شکل ۱-۱: سلول واحد ساختار زینک بلند GaAs [۳].

<sup>1</sup> Gallium Arsenide (GaAs)

<sup>2</sup> Goldschmidt

<sup>3</sup> Sphalerite

<sup>4</sup> Zincblende

<sup>5</sup> Silicon

تحرك بسیار زیاد الکترون ها در این ماده ، طراحی و ساخت ابرکامپیوترهای سریع تر و کارآمدتر را ممکن ساخته است. مطمئناً این ماده ویژگی هایی دارد که برای قطعات الکترونیکی امروزی مورد نیاز است. گالیوم آرسناید در ساخت ابزارهایی مانند: مدارهای میکروویو با فرکانس یکپارچه، دیودهای ساطع کننده نور مادون قرمز، دیودهای لیزری، سلولهای خورشیدی و غیره به کار می رود [۲]. گالیوم آرسناید در ساختاری مشابه با شبکه‌ی بلوری اسفالریت (سولفید روی آهن طبیعی) متبلور می شود که در آن هر اتم (اعم از گالیوم یا آرسنیک) در یک شبکه‌ی چهاروجهی توسط چهار تا از نزدیکترین همسایه هایش در شبکه های مشابه دیگر احاطه شده است و با آنها پیوند شیمیایی دارد. این ساختار به ساختار شبکه‌ی بلوری الماس بسیار شبیه است. اما در الماس فقط یک نوع اتم ( کربن ) وجود دارد در حالی که در این ماده هر موضع اتمی به تناوب توسط یکی از اتمهای آرسنیک یا گالیوم اشغال می شود. پیوندهای شیمیایی مانع فروریختن این شبکه‌ی بلوری می شوند.

در نیمرساناهای ذاتی، الکترون‌های رسانشی اتم‌ها تحت تأثیر تحریکاتی مثل افزایش دمای آزاد شده می توانند در رسانش الکتریکی ماده نقش ایفا کنند. در نیمرساناهای غیرذاتی، به طور تصنعی با افزودن ناخالصی‌هایی به شکل اتم‌های خارجی به ماده‌ی پایه، الکترون های رسانشی فراوانی که به راحتی آزاد می شوند را در اختیار ماده قرار می دهیم. اگر اتمی دارای یک الکترون بیش از اندازه‌ی لازم برای کامل کردن پیوند چهاروجهی باشد، آن را اتم دهنده<sup>۱</sup> می نامند. ورود این اتم به ماده‌ی پایه سبب تولید نیمرسانای نوع n می شود. اما اگر اتم خارجی یک الکترون کمتر از اندازه‌ی لازم برای کامل کردن پیوند چهاروجهی داشته باشد، آن گاه آن اتم را گیرنده یا پذیرنده<sup>۲</sup> می نامند. ورود این اتم به ماده‌ی پایه، سبب تولید نیمرسانای نوع p می شود. با انتخاب ناخالصی‌های مناسب، خواص الکتریکی ماده‌ی نیمرسانای غیرذاتی را می توان تغییر داد.

---

<sup>1</sup> Donor

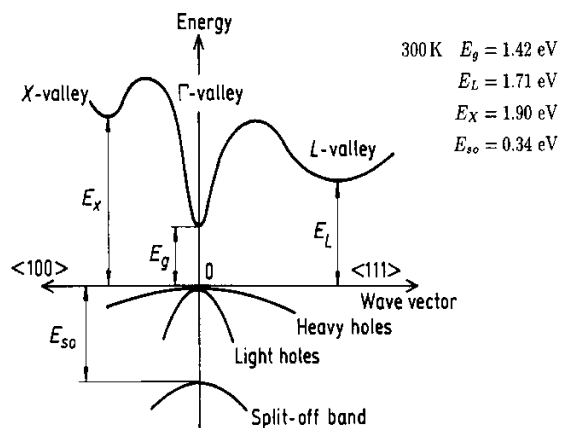
<sup>2</sup> Acceptor

علت موفقیت گالیوم آرسناید به عنوان نیمرسانای پرسرعت، تحرک الکترونی زیاد آن از  $4/1 \times 10^7$  تا  $5 \times 10^7$  سانتیمتر در ثانیه، در مقایسه با سیلیسیوم است که تحرک الکترونی آن تقریباً  $6 \times 10^6$  سانتیمتر در ثانیه است. این سرعت زیاد الکترونی به سبب جرم مؤثر الکترون قابل دستیابی است که مقدار آن در گالیوم آرسناید، هفت درصد مقدار آن در سیلیسیوم است. شکل‌های (۱-۲) و (۱-۳) به ترتیب ساختار نواری و منطقه اول بریلوئن GaAs را نشان می‌دهند. همانطور که مشاهده می‌شود این نیمرسانا دارای گاف نواری مستقیم به مقدار  $1/424$  الکترون ولت می‌باشد و در برابر تابش‌های الکترومغناطیسی و رادیواکتیو نیز مقاوم است [۴]، و به همین سبب ماده‌ی مهمی در کاربردهای نظامی و فضایی است. مقاومت گالیوم آرسناید در برابر تابش ذرات باردار، حداقل ده برابر مقاومت سیلیسیوم است. همچنین، چون گالیوم آرسناید فاصله‌ی نواری پهن‌تری دارد، در دماهای خیلی کم یا خیلی زیاد (از  $-200$  تا  $+200$  درجه ی سانتیگراد) نیز می‌تواند کار کند. در حقیقت با تکنیک‌های خاصی می‌توان شرایطی فراهم آورد که تراشه‌های گالیوم آرسناید در دماهایی در حدود  $300$  تا  $400$  درجه سانتیگراد بتوانند کار کنند. رابطه تنگاتنگی بین گاف نواری نیمرساناهای مورد استفاده در DMS ها و دمای کوری آنها وجود دارد به طوری که هر چه اندازه گاف نواری بیشتر باشد دمای کوری آن ماده بالاتر بوده و لذا امکان استفاده از آن در دمای محیط به منظور استفاده آن در صنعت اسپینترونیک، افزایش خواهد یافت (شکل ۱-۴). با توجه به کاربردهای فراوان این ماده در صنایع اپتوالکترونیک، محققین تلاش کرده اند که از این ماده در صنایع اسپینترونیک نیز بهره جویند. لذا آرایش<sup>۱</sup> این ماده با یک ماده‌ی مغناطیسی مناسب می‌تواند این نیمرسانا را به ماده‌ای قابل کاربرد در قطعات وابسته به اسپین نظیر ترانزیستورهای مغناطیسی، تبدیل نماید.

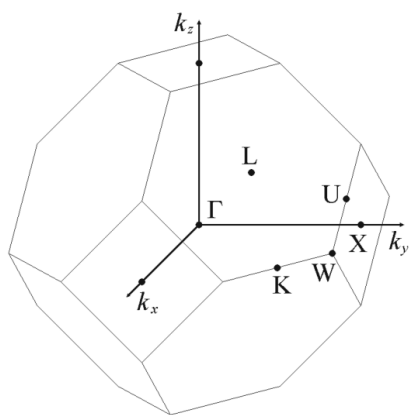
---

<sup>۱</sup> Doping

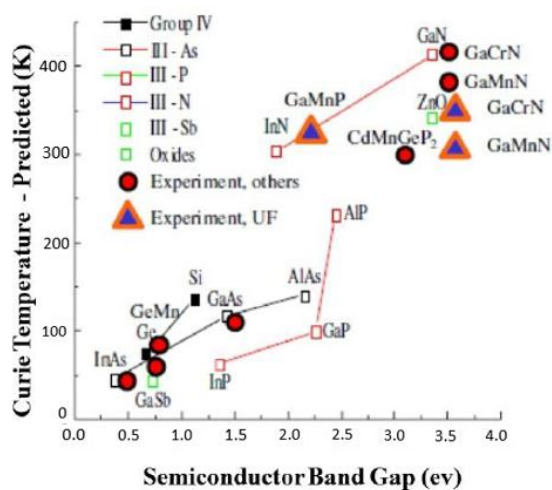




شکل ۱-۲: ساختار نواری GaAs [۴].



شکل ۱-۳: منطقه اول بریلوئن در فضای وارون برای ساختار زینک بلند [۵].



شکل ۱-۴: دمای کوری محاسبه شده بعضی از نیم رساناهای مغناطیسی بر حسب گاف نواری و مقایسه آن با مقادیر تجربی [۶].

از معایب گالیوم آرسناید می‌توان به رسانندگی گرمایی کم آن در مقایسه با نیمرساناهای دیگر اشاره کرد. رسانندگی گرمایی گالیوم آرسناید و سیلیسیوم به ترتیب تقریباً  $0.55$  و  $1/5$  وات بر سانتیمتر بر درجه‌ی سانتیگراد است. این امر باعث بروز مسایل و مشکلاتی می‌شود زیرا لازم می‌شود که برای خنک نگاه داشتن پیوندگاه، طول قطعه در حداقل مقدار ممکن طراحی شود. برای جبران کم بودن رسانندگی گرمایی این ماده، فن آوری ویژه‌ای به کار گرفته می‌شود تا جریان گرما را به حداقل برساند. گالیوم آرسناید حقیقتاً ماده‌ی قابل توجهی است. این که گالیوم آرسناید جایگزین سیلیسیوم خواهد شد یا نه، پرسشی است که هنوز پاسخ قاطعی نیافته است. هنوز باید پژوهش بیشتری انجام شود و مسایل زیادتری، به ویژه در زمینه‌ی خالص سازی و رشد دادن تک بلورهای بزرگ، حل گردد. قیمت تراشه گالیوم آرسناید نیز مانع مهم دیگری است که باید برطرف شود. اگر چه بازار گالیوم آرسناید تاکنون بیشتر در کنترل صنایع نظامی بوده است اما اخیراً رقابتی جدی در ارتباطات و مخابرات و پردازش الکترونیکی داده‌ها یافت شده‌اند.

## ۱-۲ نانوساختارهای GaAs

با توجه به روند کوچک سازی قطعات الکترونیکی و با ورود به عرصه فناوری نانو در دهه‌های اخیر، صنایع تولیدی و تحقیقات علمی و دانشگاهی به سمت نانوساختارهای مواد سوق پیدا کرده است. اکثریت ترکیبات گروه III-V هم از این قاعده مستثنی نبوده و برای بررسی نانوساختارهای این ترکیبات، به صورت نظری و تجربی کارهای زیادی انجام شده است. حوزه‌ی مقیاسی نانو مواد، نوعاً زیر  $100\text{nm}$  است. خواص نانو مواد بطور قابل ملاحظه‌ای متفاوت از خواص آن‌ها در حالت کپه‌ای بوده، در آن‌ها شاهد خواص منحصر به فردی هستیم که ناشی از محدودیت کوانتومی و اثرات سطحی می‌باشد. نانو مواد پتانسیل بسیار بالایی را برای بکارگیری در الکترونیک جدید، قطعات اپتیکی، الکترومکانیکی و سنسورهای با بهره‌ی بالا دارند. در طی دو دهه‌ی اخیر نیز علاقه و توجهات زیادی از شکل کپه‌ای

گالیوم آرسناید به سمت نانوساختارهای این ماده سوق پیدا کرده است. کارهای تجربی و نظری مختلفی بر روی نانوساختارهای GaAs صورت گرفته است که می‌توان هم به بررسی خواص آن و همچنین نمونه‌های آرایش یافته اشاره نمود.

### ۳-۱ مروری بر خواص الکترونی و پایداری نانوساختارهای گروه III-V

اولین گزارش‌ها از بررسی بر روی خواص نانولوله‌های GaAs توسط چنچال گوش<sup>۱</sup> و همکارانش در سال ۲۰۰۷ به وسیله روش بستگی قوی<sup>۲</sup>، که توسط پورزاگ<sup>۳</sup> و همکاران ارائه شده بود صورت گرفته است [۷]. نتایج حاصل از این کار برای هر دو ساختار زیگزاگ و دسته‌صندلی انجام گرفت، مشاهده شد که انرژی کرنشی نانولوله‌های GaAs کوچکتر از نانولوله‌های کربنی است و همچنین انرژی کرنشی با افزایش قطر نانولوله، کاهش پیدا می‌کند و گاف‌نواری هر دو نمونه دسته‌صندلی و زیگزاگ در نانولوله‌های GaAs با افزایش قطر نانولوله کاهش پیدا می‌کند. وی-فنگ سون<sup>۴</sup> و همکارانش در سال ۲۰۱۳ توسط رهیافت محاسباتی نظریه تابع چگالی با تقریب شیب تعمیم یافته (GGA)<sup>۵</sup> که تابع تبدیلی همبستگی آن توسط (BLYP)<sup>۶</sup> ارائه شده بود و توسط کد محاسباتی DMol3 انجام گرفت [۸]. آن‌ها با در نظر گرفتن مدلی لوله‌ای برای نانولوله‌های GaAs به بررسی خواص الکترونی و پایداری ساختار زیگزاگ نانولوله‌های GaAs پرداختند. این بررسی‌ها نشان داد که با افزایش غلظت آرایش و افزایش قطر نانولوله، اندازه گاف‌نواری به ترتیب کاهش و افزایش می‌یابد. از کارهای انجام شده روی دیگر عناصر ترکیبی از گروه III-V نیز می‌توان به نانولوله‌های [۹]GaP، [۱۰]BN، [۱۱]AlN، [۱۲]GaN اشاره کرد. بررسی ساختار نواری و الکترونی همه‌ی این نمونه‌ها نشان داد که نانولوله‌های زیگزاگ، دارای گاف نواری

---

<sup>1</sup> Chanchal Ghosh

<sup>2</sup> Tight binding method

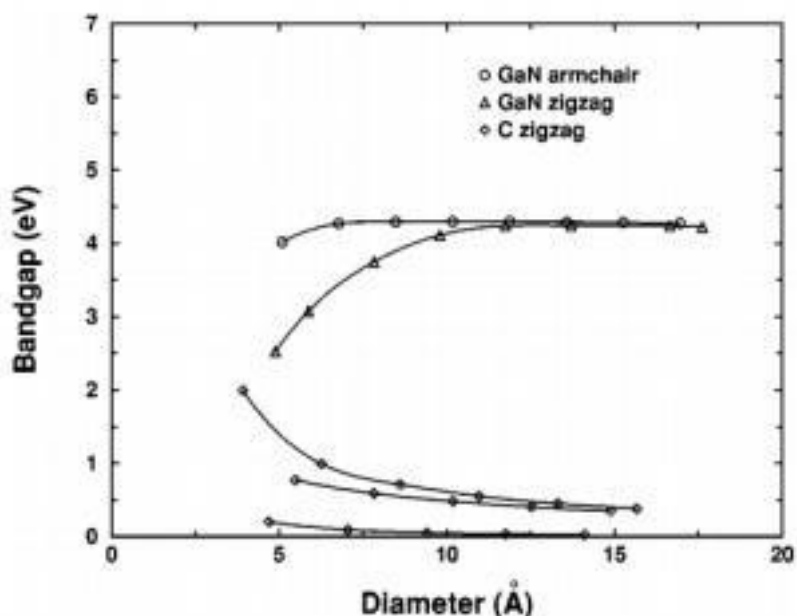
<sup>3</sup> Porezag

<sup>4</sup> Wei-Feng Sun

<sup>5</sup> General gradient approximation

<sup>6</sup> Becke\_Lee\_Yang\_Parr

مستقیم و نانولوله‌های دسته‌صندلی دارای گاف نواری غیرمستقیم می‌باشند. به عنوان نمونه می‌توان به نانولوله GaN اشاره کرد که محاسبات آن‌ها نشان داد برخلاف نانولوله‌های کربنی زیگزاگ، که در آن‌ها روند تغییرات گاف نواری با افزایش قطر نانولوله‌ها تناوبی است [۱۳]، در شکل (۱-۵) نانولوله‌های GaN با افزایش قطر نانولوله‌ها، گاف نواری روندی افزایشی داشته و بعد از قطری خاص تقریباً ثابت می‌شوند. شدت تغییرات گاف نواری مشاهده شده بر حسب قطر، در نانولوله‌های زیگزاگ GaN نسبت به دسته‌صندلی در قطرهای پایین‌تر بیشتر می‌باشد.

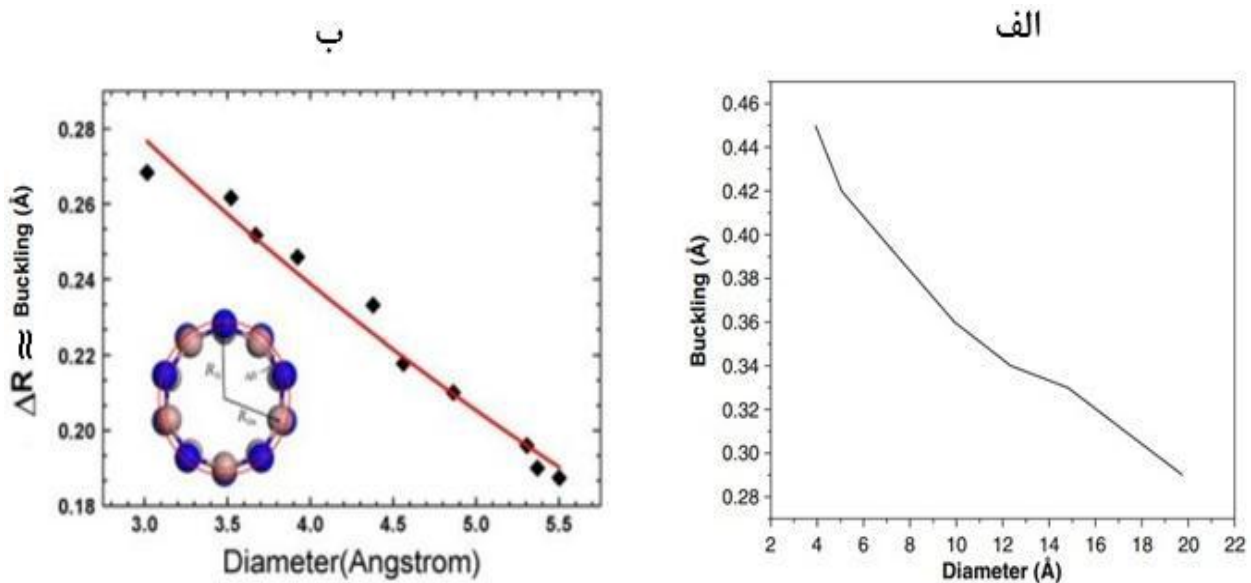


شکل ۱-۵: گاف های نواری نانولوله‌های دسته‌صندلی و زیگزاگ GaN بر حسب قطر و مقایسه با نانولوله‌های کربنی [۱۳].

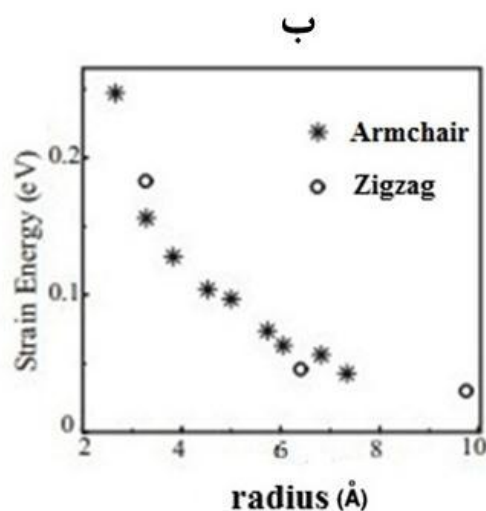
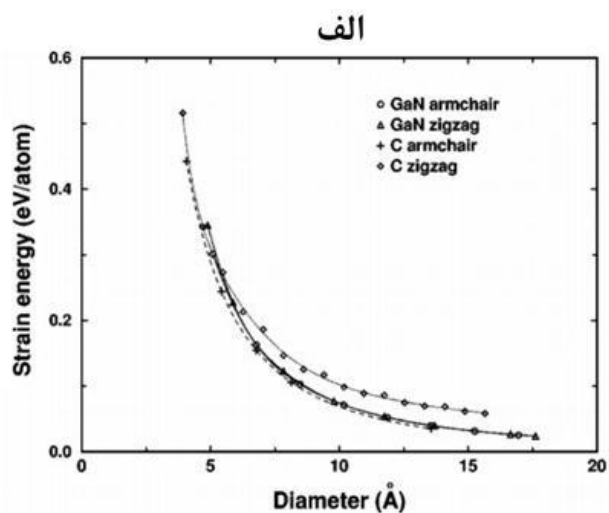
در نانولوله‌های GaN و GaP، اتم‌های Ga با تمایل حرکت به سمت داخل، و اتم‌های P و N با تمایل حرکت به سمت خارج نانولوله تشکیل دو استوانه لوله‌ای شکل هم مرکز با شعاع‌های متفاوت را می‌دهند. اختلاف فاصله بین شعاع‌های دو استوانه، همان جدایی‌خمش<sup>۱</sup> نامیده می‌شود.

<sup>۱</sup> Buckling

در شکل (۶-۱) نحوه‌ی تغییر این جدایی برحسب افزایش قطر نانولوله‌های مورد بررسی آورده شده است. مشاهده می‌شود که با افزایش قطر نانولوله‌ها، این جدایی کاهش می‌یابد. همچنین برای نانولوله‌های تک جداره GaN از گروه III-V جدول تناوبی در محاسبه‌ی انرژی کرنشی مورد نیاز برای پیچاندن صفحات گرافیتی به شکل لوله‌ای به ازای هر اتم، شاهد رفتار یکسانی هستیم که مشاهده شد انرژی کرنشی با افزایش قطر نانولوله کاهش می‌یابد. شکل (۷-۱)



شکل ۶-۱: جدایی خمش نانولوله های الف) زیگزاگ [۹] GaP و ب) دسته صندلی و زیگزاگ GaN برحسب قطر. در قسمت ب) کره های تیره و روشن به ترتیب بیانگر اتم های N و Ga می باشند.  $\Delta R = RAs - R_{Ga}$  [۱۲]



شکل ۱-۷: انرژی های کرنش به ازای هر اتم به عنوان تابعی از قطر، (الف) برای نانولوله‌های دسته‌سندلی و زیگزاگ GaN و مقایسه با نانولوله‌های کربنی [۱۳]. (ب) برای نانولوله‌های دسته‌سندلی و زیگزاگ SiC [۱۴].

از کارهای انجام شده بر روی ساختارهای دیگر GaAs، می‌توان به فرم ساختار نانوسیم آن‌ها اشاره کرد که کارهای خوبی بر روی آن‌ها در این چند سال انجام گرفته است. در سال ۲۰۱۳ لو پنگفی<sup>۱</sup> و همکاران [۱۵] توسط دو رهیافت محاسباتی، ۱- نظریه تابعی چگالی توسط شبه پتانسیل موج تخت<sup>۲</sup> با

<sup>۱</sup> Lu Pengfei

<sup>۲</sup> Plane-wave pseudopotential

تقریب شیب تعمیم یافته (GGA)<sup>۱</sup> که تابعی تبادل-همبستگی<sup>۲</sup> آن توسط PW91 [۱۶] ارائه شده بود و توسط ۲- کد محاسباتی VASP<sup>۳</sup> [۱۷] انجام گرفت. نتایج بدست آمد از این تحقیق نشان داد که با افزایش در قطر نانوسیم<sup>۴</sup> اندازه‌ی گاف نواری کاهش پیدا می‌کند [۱۵]. لازم به ذکر است که تاکنون گزارشی از بررسی خواص الکترونی و پایداری نانولوله‌های دوجداره GaAs با رهیافت نظریه تابع چگالی با در نظر گرفتن نیروهای واندروالس (VDW-DFT)، به روش شبه پتانسیل در کد محاسباتی (SIESTA) ارائه نشده است و در این پایان نامه قصد داریم که نتایج اولیه را از بررسی خواص الکترونی و پایداری نانولوله‌های دوجداره GaAs ارائه دهیم.

---

<sup>1</sup> Generalized gradient approximation

<sup>2</sup> Exchange-correlation

<sup>3</sup> Vienna ab initio simulation package

<sup>4</sup> NanoWire





## فصل دوم

انواع نانولوله های تک جداره و چند جداره،

ساختار و سنتز آنها

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

## ۲-۱-۱ اهمیت نانو فن‌آوری<sup>۱</sup>

به طراحی، تعیین ویژگی‌ها، تولید و کاربرد مواد و سیستم‌هایی با کنترل شکل و اندازه در مقیاس نانو، نانو فن‌آوری گفته می‌شود [۱۸]. خصوصیات مواد در اندازه‌های نانومتری دچار تغییراتی می‌شود که خود را در ویژگی‌های ماکروسکوپیک ماده مانند رنگ، خواص مغناطیسی، دمای ذوب و غیره نشان می‌دهد. توسعه در زمینه نانو فن‌آوری به ما امکان می‌دهد که تولیدات نانو ابعادی ساخت بشر را داخل سلول‌های زنده قرار دهیم. همچنین سیستم‌های ماکروسکوپیک ساخته شده از نانو ساختارها می‌توانند

---

<sup>۱</sup> Nanotechnology

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

## ۲-۲ تاریخچه فن‌آوری نانو

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

---

<sup>۱</sup> Richard P. Feynman

<sup>۲</sup> Richard E. Smalley

به کمک لیزر ساخت. یادآوری می‌شود که کرین خالص در ساختارهای گوناگون ظاهر می‌شود که عبارت است از : ساختار الماس گونه<sup>۱</sup> ، گرافن، گرافیت، کروی شکل یا همان باکی بال یا فولرین، به صورت نانولوله تک جداره SWNT و چند جداره MWNT و به صورت رشته‌ای و دسته‌ای از نانولوله‌ها در کنار هم [۱۹].

در سال ۱۹۹۱ سومیوایجیما<sup>۲</sup> ( شکل ۲-۱) در مؤسسه NEG ژاپن نانولوله چند جداره را کشف کرد و آغازگر انقلاب فن‌آوری نانو شد [۲۰]. در سال ۱۹۹۳ اولین نقاط کوانتومی با کیفیت بالا تولید شد و با همکاری دو مؤسسه IBM و NEC نانولوله تک جداره ساخته شد. در سال ۱۹۹۶ و بعد از ساخت میکروسکوپ نیروی اتمی، اولین کنفرانس اروپایی فن‌آوری نانو برگزار شد. در پاسخ به نیازی که در زمینه‌ی لزوم کاربرد این فن‌آوری در آینده احساس می‌شد، در سال ۱۹۹۸ شورای ملی علوم و فن‌آوری آمریکا گروه کاری ویژه‌ای به نام دانش نانو، مهندسی و فن‌آوری نانو<sup>۳</sup> یا به اختصار IWGN را بنیان نهاد. در سال ۲۰۰۴ جهان به تکنولوژی نانو الیاف در نساجی رسید و اینک در سراسر جهان بیشتر از هزاران شرکت فعال در این عرصه مشغول به فعالیت هستند. این تکنولوژی توانایی تولید مواد و ابزارهایی جدید با دردست گرفتن کنترل مولکولی و اتمی که دارا می‌باشد، لذا به تعبیری دقیق‌تر می‌توان گفت که نانوتکنولوژی، فن‌آوری جدیدی است که تمام دنیا را فراگرفته است و شاید بتوان گفت که بخشی از آینده نیست، بلکه همه آینده است.

---

<sup>۱</sup> Diamond

<sup>۲</sup> Iijima Sumiuo

<sup>۳</sup> Intergency working group on Nano science, Engineerind



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

### ۳-۲ دسته‌بندی نانو مواد

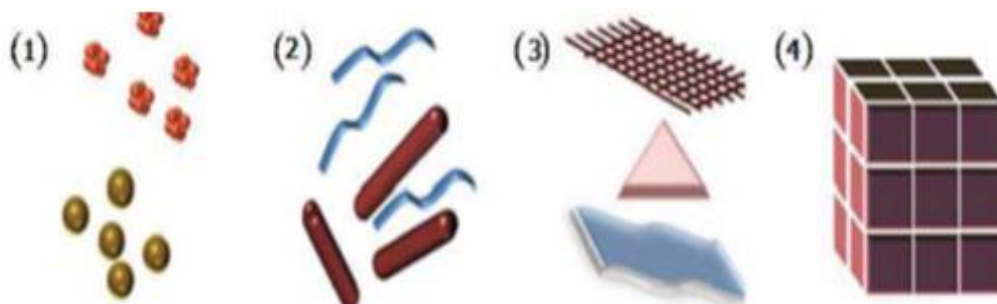
برای اینکه به فهم و درک درستی از نانومواد برسیم، آنها را بر طبق ابعاد، مطابق شکل ۲-۲ به چهار دسته تقسیم بندی می‌کنیم [۲۱]:

۱- صفر بعدی: نانوذرات

۲- یک بعدی: نانوسیمها، نانولوله‌ها و نانومیله‌ها

۳- دو بعدی: نانورسطح‌ها و نانوفیلم‌ها

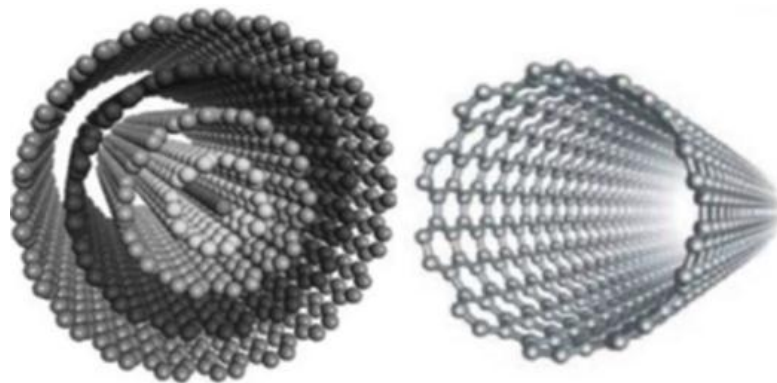
۴- سه بعدی: نانو کریستال‌ها و نانوکامپوزیت‌ها



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

## ۲-۴ نانولوله‌ها

نانولوله‌ها به نانوساختارهایی اطلاق می‌شود که در یک بعد خارج از مقیاس نانو هستند و قطر آن‌ها تا حدود ۱۰۰ نانومتر می‌باشد. صرف‌نظر از استحکام کششی بالا، نانولوله‌ها خواص الکتریکی مختلفی از خود نشان می‌دهند. ویژگی‌های ناشی از فضای خالی درون آن‌ها، از دلایل توجه به این فرم ساختاری از نانو مواد شده است. لفظ نانولوله در حالت عادی در مورد نانولوله‌های کربنی به کار می‌رود اما در سال‌های اخیر اشکال دیگر نانولوله همچون نانولوله‌های نیتريد- بور و گالیوم- نیتريد و سیلیکون- کارباید و غیره نیز ساخته شده اند. ساختار مولکولی نانولوله‌ها به طبیعت پیوند های تشکیل شده بین اتم‌ها و نوع آن‌ها وابسته است و در حالت کلی می‌توان آن‌ها را به صورت صفحات گرافیتی دانست که به دور یک استوانه پیچیده شده باشند. مطابق شکل (۲-۳) اگر تنها یک صفحه را دور استوانه چرخش دهیم شکل حاصل نانولوله تک جداره خواهد بود و اگر صفحات بیشتر شوند نانولوله دو یا چند جداره تشکیل می‌شود.



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

مطابق شکل (۲-۴)، در صفحه گرافنی، اتم O را به عنوان مبدا انتخاب و صفحه را می‌پیچانیم تا یکی از اتم‌های صفحه روی اتم مبدا منطبق گردد. بردار حرکت روی صفحه بصورت  $\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$  تعریف می‌شود، که آن را بردار کایرال می‌نامیم و طول آن برابر محیط نانولوله می‌باشد. نانولوله‌های با

بردارهای کایرال متفاوت، دارای خواص متفاوت فیزیکی نظیر هدایت الکتریکی<sup>۱</sup>، استقامت مکانیکی<sup>۲</sup> و خواص نوری متفاوت می‌باشند [۲۲] که در آن  $n$  و  $m$  اعداد صحیح بوده و  $m \leq n$  می‌باشد و هر یک مشخص کننده‌ی مؤلفه‌های بردار پایه در راستای دو جهت شبکه شش گوشه گرافن می‌باشند. دو بردار  $\vec{a}_1 = a(\frac{\sqrt{3}}{2} + \frac{1}{2})$  و  $\vec{a}_2 = a(\frac{\sqrt{3}}{2} - \frac{1}{2})$  بردارهای پایه اند و  $a$  ثابت شبکه می‌باشد. اندازه بردار کایرال ( $L$ ) و قطر نانولوله ( $d$ ) از روابط زیر به دست می‌آیند:

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

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

زاویه کایرال، به صورت زاویه بین محور زیگزاگ و بردار کایرال تعریف و با نماد  $\theta$  نشان داده می‌شود.

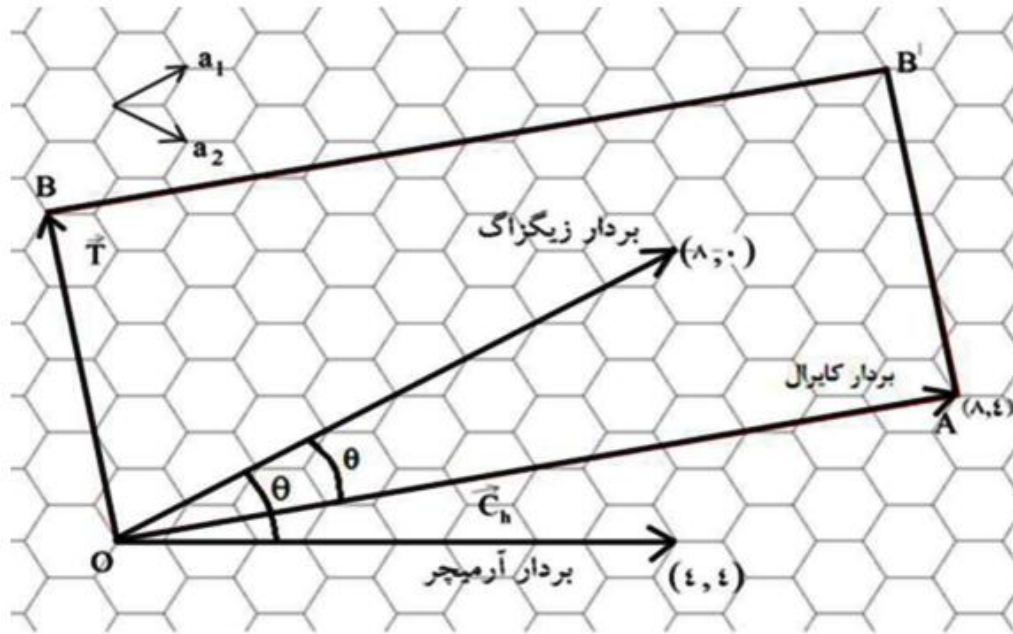
$$\cos \theta = \frac{2n + m}{2\sqrt{(n^2 + m^2 + mn)}} \quad (3-2)$$

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

---

<sup>1</sup> The electrical conductivity

<sup>2</sup> Strength



شکل ۲-۴: تصویر شماتیک بردارهای تولیدکننده انواع نانو لوله. در یاخته واحد یک نانو لوله (۴،۸) را نشان می‌دهد (مستطیلی با ابعاد  $T$  و  $C_h$ )

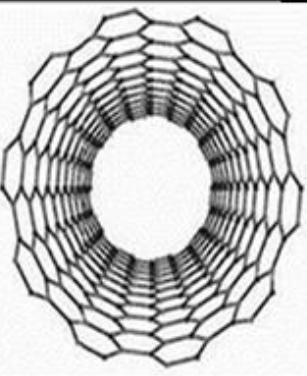

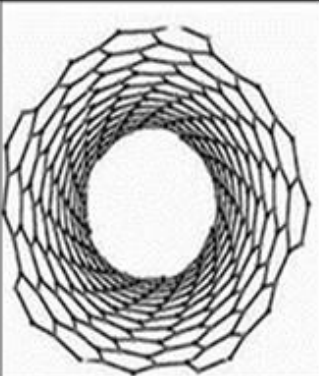
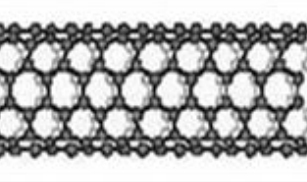
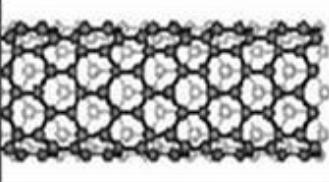
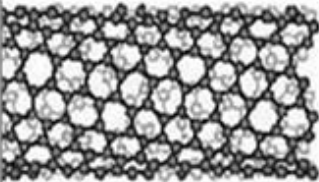
برداری انتقال  $\vec{T}$  نیز همان بردار پایه شبکه یک بعدی نانولوله است بطوریکه اگر در جهت محور نانولوله از هر نقطه‌ای به اندازه بردار انتقال جلو یا عقب برویم، به موقعیت هندسی مشابه خواهیم رسید. سه گونه مختلف نانولوله را می‌توان بر حسب نحوه انتخاب بردار کایرال تولید کرد. اگر در بردار کایرال مقدار  $n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

<sup>1</sup> Armchair

<sup>2</sup> Zigzag

<sup>3</sup> Chiral



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

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

## ۲-۵ نانولوله‌های غیر کربنی

پس از کشف نانولوله‌های کربنی توسط ایجیما تلاش‌های گسترده‌ای برای سنتز انواع متفاوتی از نانولوله‌ها انجام شد که بیشتر آنها از جنس اکسیدهای فلزی، عناصر معدنی و فلزات واسطه بودند. در این میان نیتريد‌های گروه III مثل BN و AlN و GaN با روش‌های متفاوتی تجزیه و ترکیب شده اند [۲۳]. همچنین سنتز نانولوله‌هایی دیگر مثل نیکل کلرید (NiCl)، منگنز اکسید (MgO) و سیلیکونی (Si) گزارش شده است [۲۴]. به عنوان مثال نانولوله‌های نیتريد بور<sup>۱</sup> در اواسط دهه ۹۰ میلادی کشف شد که خواص بسیار مشابهی با نانولوله‌های کربنی دارند و دارای خواص با ارزشی از جمله گاف نواری

<sup>1</sup> Boron nitride nanotubes(BNNTS)

عریض (5/5 ev) [25]، مقاومت حرارتی بالای این ماده در مقابل اکسیژن ( $>900^{\circ}\text{C}$ ) و پیزوالکتریک<sup>۱</sup> بودن [26] می‌باشند. در پی کشف نانولوله‌های کربنی (CNT)، نانولوله‌های غیرکربنی توجه خاصی را به خود جلب نمودند و به سرعت مطالعه این نانولوله‌ها تبدیل به یک زمینه جدید تحقیقاتی شد. در میان نانوساختارهای لوله‌ای متفاوت، احتمال حضور نانولوله‌ی گالیوم آرسناید با مطالعات نظری پیش بینی شد [27].

در این پایان‌نامه، نانولوله‌های دوجداره گالیوم آرسناید (DWNTGaAs) را به لحاظ ساختار الکترونی<sup>۲</sup> و پایداری<sup>۳</sup> مورد بررسی قرار داده‌ایم.

---

<sup>۱</sup> Piezoelectric

<sup>۲</sup> Electronic structure

<sup>۳</sup> Stability

# فصل سوم

## نظریه‌ی تابعی چگالی (DFT) و تقریب وان در والس

به سیستمی که از تعداد زیادی ذره تشکیل شده باشد، مانند مجموعه‌ای از الکترون‌ها و یون‌ها که به شکل‌های مختلف همانند اتم، مولکول و بلور کنار هم جمع شده باشند، سیستم بس ذره‌ای<sup>۱</sup> گویند. در چنین سیستم‌هایی که ممکن است در هر جای آن ۲ تا  $10^{23}$  ذره که هر کدام با سه مختصه فضایی و یا شاید یک مختصه اسپینی توصیف می‌شود. بدیهی است حل معادلات چنین دستگاه‌هایی ناامید کننده یا غیرممکن باشد. علاوه بر آن، از آنجا که در مکانیک کوانتومی ذرات تمیزناپذیرند که آیا فرمیون‌اند یا بوزون، پس تلاش ما برای تعیین مکان و درک یک ذره منفرد کاملاً بیهوده است. مشابه آن در ترمودینامیک که بجای تعیین خط سیر هر مولکول یا اتم منفرد در یک گاز، پارامترهای تعادلی ماکروسکوپی مثل دما، حجم، چگالی و آنترپی را بررسی می‌کنیم. از طرفی تنها مسائل تک ذره‌ای و دو ذره‌ای در چهارچوب نظریه‌های مکانیک کلاسیک و کوانتومی، دارای حل تحلیلی دقیق هستند. لذا در حالت کلی باید از نظریه‌ها و تقریب‌های توسعه یافته و روش‌های محاسباتی جدید از جمله نظریه تابعی چگالی که در آن چگالی ذرات یک متغیر اساسی است، کمک گرفت. نظریه تابعی چگالی، ریشه در مدل توماس- فرمی<sup>۲</sup> دارد و بر پایه دو قضیه‌ی هوهنبرگ- کوهن<sup>۳</sup> بنا شده است که با معرفی تابعی جهان شمول انرژی و وردش‌گیری از آن، یک سیستم بس ذره‌ای را به صورت تک ذره‌ای توصیف کرده که منجر به ساده‌سازی و افزایش سرعت محاسبات می‌شود.

### ۳-۲ نظریه تابعی چگالی

#### ۳-۲-۱ سیستم‌های بس ذره‌ای

<sup>1</sup> Many body system

<sup>2</sup> Thomas- Fermi

<sup>3</sup> Hohenberg- Kohn

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

$$\hat{H}\Psi = E \quad (۱-۳)$$

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

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N_e} \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right) \nabla_i^2 + \sum_{I=1}^{N_{nuc}} \left(-\frac{\hbar^2}{2M}\right) \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \quad (۲-۳)$$

در معادله (۲-۳) بخش اول و دوم انرژی‌های جنبشی الکترون‌ها و هسته‌ها و سه بخش آخر به ترتیب بر هم‌کنش‌های بین الکترون-الکترون، الکترون-هسته، و هسته-هسته می‌باشند.  $\hbar$  ثابت پلانک،  $m$  و  $M$  به ترتیب جرم‌های الکترون و هسته،  $Z_I$  عدد اتمی I امین اتم،  $e$  بار الکترون،  $r_i$  و  $R_I$  موقعیت  $i$  امین الکترون و I امین هسته می‌باشند. حل معادله شرودینگر بس ذره‌ای بسیار پیچیده است. برای ساده سازی مسئله از تقریب بورن-اوپنهایمر<sup>۱</sup> استفاده شده است، که بیان می‌کند هسته‌ها بسیار سنگین‌تر از الکترون‌ها هستند و بسیار کندتر از الکترون‌ها حرکت می‌کنند. در نتیجه می‌توان حرکت هسته‌ها و الکترون‌ها را جدا کرد. فرض بر این است که موقعیت اتم‌ها ثابت شده‌اند در حالی که الکترون‌ها در زمینه میدان باری هسته‌ها حرکت می‌کنند. تابع موج کلی می‌تواند به دو قسمت تابع موج الکترونی و یونی جدا سازی شود. در نتیجه معادله شرودینگر برای قسمت الکترونی به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\hat{H}_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \Psi_e = E_e \Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (۳-۳)$$

که عملگر هامیلتونی الکترونی، توسط معادله زیر بیان می‌شود:

$$\hat{H}_e = \sum_{i=1}^{N_e} \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right) \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \hat{V}_{ext} \quad (۴-۳)$$

<sup>۱</sup> Born-Oppenheimer

$\hat{V}_{ext}$  پتانسیلی است که توسط هسته‌ها روی الکترون‌ها عمل می‌کند. توجه شود که برهم‌کنش بین هسته‌ها به عنوان یک پارامتر وارد می‌شود. اگر چه تعداد درجات آزادی سیستم توسط تقریب بورن-اوپنهاইمر می‌تواند کاهش یابد اما حل مسئله بر هم‌کنشی الکترون-الکترون همچنان مشکل است. علاوه تابع موج الکترونی وابسته به مختصات تمام الکترون‌ها است.

### ۳-۲-۲ تقریب بورن-اوپنهاইمر

از آنجایی که حل معادله شرودینگر برای سیستم‌های بس ذره‌ای به طور همزمان به بررسی دینامیک الکترون‌ها و هسته‌ها می‌پردازد و بسیار سخت و جان‌کاه است، بدین جهت برای سهولت در حل و محاسبه اینگونه مسائل از تقریب بورن-اوپنهاইمر استفاده می‌کنیم. این تقریب هرچند دارای اثبات دقیق و مطمئنی نمی‌باشد اما به‌طور چشم‌گیری از حجم محاسبات کاهش داده است [۲۸]. اوپنهاইمر در این تقریب می‌گوید که از آنجایی که جرم هسته نسبت به الکترون چیزی در حدود ۲۰۰۰ برابر سنگین‌تر هستند و در نتیجه خیلی کندتر از الکترون‌ها در حرکت هستند، پس می‌توان حرکت الکترون را از هسته تمیز قائل شد و بدین‌سان او حرکت این دو را از هم جدا کرد. لذا فرض کرد که اتم‌ها در لحظه موقعیت ثابتی نداشته و در صورتی که الکترون‌ها در میدان باری هسته‌ها در حرکت هستند. به این ترتیب تنها با یک مسئله بس‌الکترونی مواجه هستیم. با اعمال تقریب بورن-اوپنهاইمر بر روی هامیلتونی (بالا)، به دلیل ثابت بودن هسته‌ها، انرژی جنبشی آنها صفر و جمله دوم حذف می‌شود. جمله آخر نیز به یک مقدار ثابت کاهش می‌یابد و لذا عملگر هامیلتونی، با اعمال این تقریب به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N_e} \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \right) \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + V_{ext} = T + W + V_{ext} \quad (۵-۳)$$

در رابطه بالا جمله اول انرژی جنبشی گاز الکترونی، جمله دوم انرژی پتانسیل ناشی از برهم‌کنش الکترون-الکترون و  $V_{ext}$  هم پتانسیلی است که توسط هسته‌ها روی الکترون‌ها اعمال می‌شود. هرچند تعداد درجات آزادی سیستم توسط تقریب بورن-اوپنهاইمر می‌تواند کاهش یابد، اما به دلیل اینکه تعداد

الکترون‌ها در مقایسه با تعداد هسته‌ها بسیار بیشتر می‌باشد و همچنین تابع موج الکترونی وابسته به مختصات تمام الکترون‌ها است، پس حل مسئله بس‌ذره‌ای برای سیستم‌هایی با بیش از یک الکترون کار دشواری است. در نتیجه برای ساده‌سازی مسئله، فرض می‌شود که هر کدام از الکترون‌ها در یک میدان متوسط ناشی از سایر الکترون‌ها حرکت می‌کنند که با این فرض معادله بس‌الکترونی به یک دسته از معادلات تک‌ذره‌ای تبدیل می‌شود و در نتیجه سیستم ساده‌تر شده و حل آن با سهولت بیشتری امکان پذیر می‌شود.

### ۳-۲-۳ تقریب الکترون مستقل<sup>۱</sup>

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

$$\hat{H}_e = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_i V_{\text{ext}}(r_i) + \sum_i V_H(r_i) \quad (۶-۳)$$

$$V_H(r_i) = \int d^3r \frac{e n(r)}{r-r_i} \quad (۷-۳)$$

که  $n(r)$  چگالی الکترونی است. به وضوح هامیلتونی بدست آمده جداپذیر بوده و به بخش‌های تک الکترونی تقسیم می‌شود به همین دلیل به این تقریب (و همه تقریب‌های مبتنی بر روش پتانسیل موثر) تقریب الکترون مستقل (یا غیر برهم‌کنشی) گفته می‌شود. دلیل این نامگذاری به خاطر حذف برهم‌کنش الکترون-الکترون در دستگاه بس‌الکترونی است. هامیلتونی هارتری با توجه به حذف برهم‌کنش

<sup>۱</sup> Independent electron approximation

<sup>۲</sup> Hartree

الکترون- الکترون قادر به تولید تابع موج واقعی دستگانه نیست، اما با قبول این فرض که پتانسیل هارتری قسمت اعظم پتانسیل برهم کنش الکترون- الکترون را شامل می شود می توان انتظار داشت که انرژی کل و چگالی الکترونی بدست آمده در تقریب هارتری فاصله کمی با مقادیر واقعی داشته باشند. هامیلتونی کامل تری که در چارچوب تقریب الکترون مستقل ارائه شده و امروزه مبنای بسیاری از کارهای نظری و محاسباتی می باشد، هامیلتونی کوهن- شم است [۲۹]. این هامیلتونی بر پایه نظریه تابعی چگالی و برای توصیف حالت پایه دستگانه های بس الکترونی توسعه پیدا کرده است.

### ۳-۲-۴ نظریه های هوهنبرگ- کوهن<sup>۱</sup>

هدف اصلی نظریه تابعی چگالی، توصیف یک سیستم برهم کنشی براساس چگالی الکترونی بجای توابع موج بس ذره ای می باشد. نظریه تابعی چگالی بر اساس دو نظریه ی بنیادی، توسط هوهنبرگ و کوهن پایه ریزی شد [۳۰].

نظریه اول بیان می کند که هامیلتونی یک سیستم بس الکترونی، به صورت یکتایی توسط چگالی حالت پایه آن تعیین می شود. بنابراین طبق این قضیه می توان با استفاده از چگالی حالت پایه، هامیلتونی یک سیستم بس الکترونی را تعیین و به دنبال آن توابع موج برای تمامی حالات پایه و برانگیخته را مشخص ساخت. در یک سیستم بس الکترونی، چگالی الکترونی فقط به یک مختصه مکان بستگی دارد در صورتی که توابع موج این سیستم به مختصات فضایی تمام الکترون ها وابسته است. لذا این نظریه به ما این امکان را می دهد که در هنگام حل سیستم های بس ذره ای به جای یافتن توابع موج، به دنبال چگالی حالت پایه سیستم باشیم که دارای پیچیدگی ریاضی کمتری نسبت به توابع موج بس ذره ای می باشد. مطابق با قضیه دوم، انرژی کل هر سیستم بس الکترونی نسبت به چگالی حالت پایه آن از یک اصل وردشی تبعیت می کند. به عبارتی برای هر سیستم بس الکترونی، یک تابعی انرژی جهان شمول بر حسب

---

<sup>۱</sup> Hohenberg-Kohn



چگالی الکترونی می‌توان بیان کرد که انرژی حالت پایه سیستم، کمینه این تابعی است و چگالی الکترونی که این تابعی انرژی را کمینه می‌کند، چگالی حالت پایه سیستم است. این تابعی انرژی به صورت زیر است:

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

اگر نظریه‌ی هوهنبرگ-کوهن را در مورد انرژی حالت پایه به کار ببریم، انرژی حالت پایه تابعی یکتا از چگالی الکترونی خواهد بود:

$$E_0[n] = \langle \Psi_0[n] | T + V_{e-e} + V_{ext} | \Psi_0[n] \rangle \quad (۹-۳)$$

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

### ۳-۲-۵ رهیافت کوهن-شم<sup>۱</sup>

از آنجایی که نظریه‌های هوهنبرگ و کوهن، تابع موجی را در اختیار ما نمی‌گذارند و از سویی این مشکل وجود داشت که هر چگالی الکترونی دلخواهی با کمینه ساختن تابعی انرژی، نمی‌تواند چگالی الکترونی فیزیکی حالت پایه را به صورت واقعی ارائه دهد. لذا در سال ۱۹۶۵ کوهن و شم به منظور کاربردی کردن نظریه تابعی چگالی، یک سیستم کمکی را برای حل مساله بس الکترونی مطرح کردند [۳۱] که بر اساس آن با استفاده از تابعی انرژی جنبشی گاز الکترونی غیر برهم‌کنشی  $T_0$  و انرژی کولنی کلاسیکی بین الکترون  $E_c$ ، یک تابعی جهانی برای انرژی کل که از یک سیستم بس ذره‌ای مستقل به سیستم بس ذره‌ای مستقل دیگر ناوردا است را به صورت زیر ارائه کردند:

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

<sup>۱</sup> Kohn-Sham

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

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

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

توجه شود که توابع موج کوهن-شم  $\Psi_i(\mathbf{r})$ ، هیچ معنی فیزیکی مستقیمی را نمی‌دهند. آن‌ها فقط توابع کمکی<sup>۳</sup> برای محاسبه چگالی الکترونی هستند. چگالی الکترونی می‌تواند به صورت زیر باشد: به فرض اینکه، معادله شرودینگر (بالا اولی) به صورت خود سازگار<sup>۴</sup> توسط روش تکرار<sup>۵</sup> حل می‌شوند به طوریکه:

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

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

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

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

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (۱۳-۳)$$

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

<sup>1</sup> Hartree energy

<sup>2</sup> Exchange and correlation energy

<sup>3</sup> Auxiliary functions

<sup>4</sup> Self-consistency

<sup>5</sup> Iterative method

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

### ۳-۲-۶ تابعی‌های تبادلی - همبستگی<sup>۱</sup>

اگر انرژی تبادلی-همبستگی  $E_{xc}$  به‌طور دقیق مشخص شود، می‌توان معادلات تک‌ذره‌ای کوهن-شم را به‌طور دقیق حل نمود و متعاقباً جواب دقیق حالت پایه سیستم اصلی بس‌ذره‌ای، اعم از انرژی حالت پایه و چگالی حالت پایه را به‌دست آورد. ولی ایراد اساسی این است که در حل معادلات کوهن-شم شکل دقیق و یکنواختی از انرژی تبادلی موجود نیست. پس بنابراین باید از یک نوع تقریب استفاده کرد همانند تقریب چگالی موضعی<sup>۲</sup> (LDA) و تقریب گرادیان تعمیم یافته<sup>۳</sup> (GGA) برای تعیین انرژی تبادلی همبستگی ایجاد شده است. آسان‌ترین و معمول‌ترین تقریب، تقریب چگالی موضعی است و معیار آن تغییر چگالی به‌صورت موضعی است و از همبستگی بین الکترون‌ها می‌کاهد که در این صورت می‌توان کل سیستم برهم‌کنشی غیرهمگن را مشابه گاز الکترونی همگن با چگالی  $n(r)$  تقریب زد. این تقریب تابعی تبادلی-همبستگی را با حل معین یک گاز الکترونی همگن را به ما می‌دهد:

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

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

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

ترم تبادلی  $\varepsilon_x^{homo}$  به‌صورت زیر محاسبه می‌شود:

<sup>۱</sup> Exchange-Correlation Functionals

<sup>۲</sup> Local Density Approximation

<sup>۳</sup> Generalized Gradient Approximation

$$\varepsilon_x^{homo}(n(r)) = -\frac{3}{4} \left(\frac{6}{\pi} n(r)\right)^{-\frac{1}{3}} \quad (16-3)$$

محاسبه‌ی ترم همبستگی  $\varepsilon_c^{homo}$  نسبت به ترم تبدیلی نسبتاً سخت‌تر است و محاسبه دقیق آن با استفاده از روش مونت کارلوی کوانتومی<sup>۱</sup> که برای محاسبه سیستم‌های بس‌ذره‌ای است، انجام می‌شود. اگرچه تقریب LDA برای جامدات کپه‌ای بسیار خوب کار می‌کند، اما در صورت تغییر سریع چگالی الکترونی همانند داخل اتم و مولکول، بهتر است از تابعی دیگری استفاده شود.

تقریب پر استفاده دیگری که تقریب تعمیم یافته و بهبود یافته LDA محسوب می‌شود، تقریب GGA<sup>۲</sup> می‌باشد که معادلات متفاوتی از آن توسعه پیدا کرده است. این تقریب از تقریب LDA پیچیده‌تر می‌باشد و در نظریه تابعی چگالی (DFT) بیشترین کاربرد را دارد. دو تابع پر استفاده در تقریب GGA تابع پر دو-وَنگ<sup>۳</sup> (PW91) و پر دو-بورگ-انزروهوف<sup>۴</sup> (PBE) می‌باشد. معادله انرژی تبدیلی-همبستگی از رابطه زیر بدست می‌آید که علاوه بر چگالی الکترون در هر نقطه تغییرات چگالی در آن نقطه نیز در نظر گرفته شده است:

$$E_{xc}^{GGA} = \int n(r) \varepsilon_{xc}(n, |\nabla n|) d^3r = \int n(r) \varepsilon_{xc}^{homo} F_{xc}(n, |\nabla n|) d^3r \quad (17-3)$$

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

$$F_{xc}(n, |\nabla n|) = F_x(n, |\nabla n|) + F_c(n, |\nabla n|) \quad (18-3)$$

که در این معادلات بدست آوردن انرژی همبستگی  $F_c$  نسبت به انرژی تبدیلی  $F_x$  مشکل‌تر است در صورتی که سهم انرژی همبستگی خیلی کمتر از انرژی تبدیلی است.

### ۳-۲-۷ برهم‌کنش وان دروالس

هنگامی که یک الکترون درون یک سیستم چند الکترونی حرکت می‌کند، به واسطه برهم‌کنش پائولی و کولنی، از طرف الکترون‌های مجاورش دفع می‌شود. برهم‌کنش پائولی ناشی از پادمتقارن بودن تابع

<sup>1</sup> Quantum monte carlo

<sup>2</sup> Generalized Gradient Approximation

<sup>3</sup> Perdew & Wang (pw91)

<sup>4</sup> Perdew, Burke, Enzerhof (PBE)

موج چند الکترونی است و در مورد الکترون‌هایی با اسپین موازی عمل می‌کند. نتیجه این که احتمال یافتن الکترون دیگری با اسپین موازی و در همان موقعیت صفر است. برهم‌کنش کولنی از دافعه  $1/r$  بین جفت الکترون‌ها ناشی می‌شود. نظریه تابع چگالی ابزاری کارآمد برای محاسبه‌ی ساختار الکترونی مواد در فاز جامد از قبیل حالت انبوهه، سطح و فصل مشترک است. با وجود این، در صورتی که در فصل مشترک دو یا چند ماده توابع موج الکترونی هم‌پوشانی ضعیفی داشته باشند، دافعه کولنی به علاوه اصل طرد پائولی سبب بازتوزیع تابع چگالی خواهند شد. در این وضعیت، تقریب‌های معمول برای تابعی تبدالی - همبستگی همانند LDA و GGA، توصیف مناسبی از پراکندگی‌های دوربرد ارائه نمی‌دهند. به عبارت دیگر وابستگی  $r^{-6}$  انرژی وان‌دروالس برای دو سیستمی که از ابتدا جدا از یکدیگر بوده و اکنون در مجاورت هم قرار گرفته‌اند، به درستی بیان نمی‌شود. از همین رو تلاش‌های زیادی صورت گرفته است تا این گونه برهم‌کنش‌ها به نحوی شایسته در محاسبات در نظر گرفته شوند. رهیافت‌های گسترش یافته برای این منظور را می‌توان به دو بخش عمده‌ی روش‌های نیمه تجربی و ابتدا به ساکن تقسیم بندی کرد.

### ۳-۲-۷-۱ رهیافت نیمه تجربی

یکی از روش‌هایی که به وسیله آن می‌توان نیروهای پراکندگی دوربرد را در محاسبات در نظر گرفت این است که سهم این پراکندگی‌ها را به طور کاملاً مستقل محاسبه می‌شود، به صورت رابطه زیر به انرژی کل اضافه می‌شود [۳۲].

$$E_{\text{DFT-D}} = E_{\text{DFT}} + E_{\text{disp}} \quad (۱۹-۳)$$

که  $E_{\text{DFT}}$  مقدار انرژی بدست آمده از حل خودسازگار و  $E_{\text{disp}}$  یک تصحیح تجربی است که برهم‌کنش‌های دوربرد بین دو اتم را در نظر می‌گیرد و با رابطه زیر داده می‌شود [۳۳].

$$E_{\text{disp}} = - \left\{ \sum_{i>j} \frac{C_{6\ ij}}{R_{ij}^6} + \frac{C_{8\ ij}}{R_{ij}^8} + \frac{C_{10\ ij}}{R_{ij}^{10}} + \dots \right\} \quad (۲۰-۳)$$

که پارامترهای  $C_n$  ضرایب پراکندگی وان دروالس هستند. برای تعیین این ضرایب که به ترتیب مربوط به دوقطبی و چهارقطبی، هشتقطبی و غیره هستند، بایستی پاسخ قطبش سیستم را شبیه سازی و سپس با داده‌های تجربی برازش کرد [۳۴]. از رابطه ی بالا تنها تقریب مرتبه ی اول را در نظر می‌گیریم و آن را طوری تغییر می‌دهیم که قابل کاربرد در توصیف برهم‌کنش هر نوع اتم باشد و این برهم‌کنش را در تمامی فاصله‌ها به درستی محاسبه کند. به عبارت دیگر، از آنجا که نیروی وان دروالس ناشی از برهم‌کنش‌های بلندبرد است، هنگامی که فاصله‌ی بین دو سیستم کوچک باشد چگالی الکترونی همپوشانی بیشتری دارد و وابستگی  $R^{-\sigma}$  مناسب نیست. بنابراین بایستی یک تابع میرایی را به انرژی وان دروالس اضافه کنیم. با در نظر گرفتن چنین تابعی حذف ضرایب مرتبه‌ی بالاتر  $C_8$  و  $C_{10}$  که کوتاه برد هستند، تقریب مناسبی است. در نهایت  $E_{disp}$  را به صورت زیر بازنویسی می‌کنیم [۳۴].

$$E_{disp} = -s_6 \sum_{i=1}^{N_{at}-1} \sum_{j=i+1}^{N_{at}} \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{dmp}(R_{ij}) \quad (۲۱-۳)$$

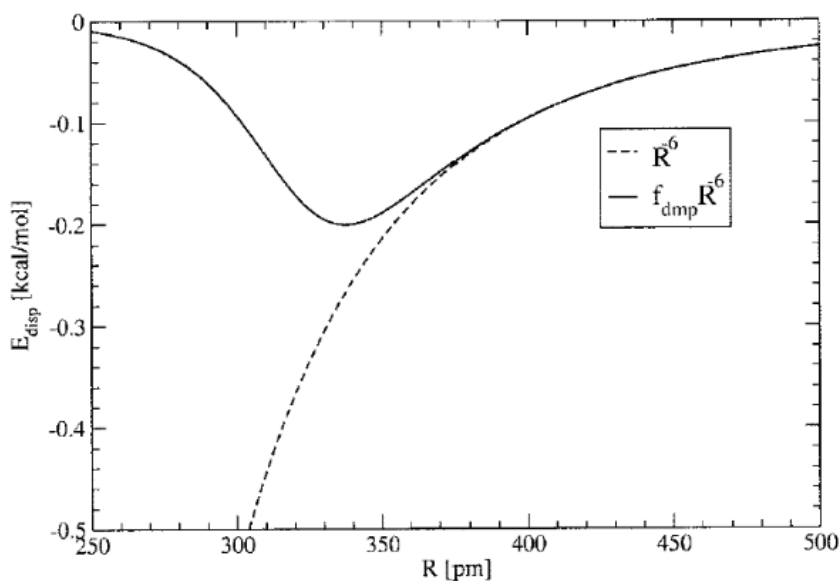
که در آن  $s_6$  یک ثابت جهانی  $N_{at}$  تعداد اتم‌ها در سامانه،  $C_6^{ij}$  ضریب پراکندگی برای جفت اتم  $ij$  و مربوط به برهم‌کنش دو قطبی- دو قطبی است [۳۵]. این ضرایب ارتباطی به چگالی الکترونی ندارند و وابسته به موقعیت هسته هستند.  $R_{ij}$  فاصله‌ی بین اتمی است. برای اجتناب از تکینگی در مواردی که  $R$  کوچک است، تابع میرایی  $f_{dmp}$  که صورت یک تابع فرمی را داراست، به صورت زیر تعریف می‌شود [۳۲].

$$f_{dmp}(R) = \frac{1}{1 + e^{-\alpha[R/R_0-1]}} \quad (۲۲-۳)$$

که  $R_0$  جمع شعاع‌های وان دروالس است [۳۶]. رابطه‌ی فوق به این دلیل انتخاب شده است که  $E_{disp}$  در مقادیر  $R$  کوچک به سرعت به سمت صفر میل کند تا پیوندهای معمولی تحت تأثیر این تصحیح قرار نگیرند. مقدار این تابع در مقادیر بزرگ  $R$  برابر با یک و در مقادیر کوچک برابر با صفر خواهد بود [۳۲].

شکل (۱-۳) نتیجه‌ی به کارگیری این جمله برای دو اتم کربن که در فاصله‌ی R از یکدیگر قرار دارند را نشان می‌دهد.

جدول (۱-۳) نتایج به کارگیری تصحیح نیمه تجربی وان دروالس برای انرژی جذب و فاصله‌ی چند مولکول مختلف بر روی گرافین و بورن - نیتريد<sup>۱</sup> را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نتایج DFT جذب بسیار ضعیفی را پیش‌بینی می‌کنند. از روی مقادیر مربوط به انرژی جذب و فاصله‌ی جذب به دست آمده توسط DFT می‌توان نتیجه گرفت که جذبی روی نداده است. نتایج DFT-D2<sup>۲</sup> نسبت به پیش‌بینی‌های DFT کاملاً بهبود یافته‌اند، به طوری که فاصله‌ی جذب و انرژی جذب در محدوده‌ای است که می‌توان برای این مولکول‌ها جذب سطحی را متصور شد.



شکل ۱-۳: سهم پراکندگی در پتانسیل برهم کنش دو اتم کربن در فاصله جدایی R برای مقایسه، پتانسیل غیر میرا با خط چین نشان داده شده است [۳۷].

<sup>۱</sup> Boron nitride

<sup>۲</sup> Density Functional Theory-Density Functional 2 (Van Der Waals)

جدول ۳-۱: مقایسه انرژی جذب و فاصله تعادلی جذب برای جذب مولکول های C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>3</sub>, B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub> بر روی گرافین و بورن-نیتريد با استفاده از DFT و DFT-D2 [۳۸].

DFT-D2		DFT		مولکول	زیرلایه
$d_{eq}$	$E_{ads}$	$d_{eq}$	$E_{ads}$		
۳٫۲۶	-۰٫۴۱۶	۴٫۱۸	-۰٫۰۳۱	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	گرافین
۳٫۱۶	-۰٫۴۰۳	۳٫۹۳	-۰٫۰۳۱	C <sub>3</sub> N <sub>3</sub> H <sub>3</sub>	
۳٫۱۳	-۰٫۵۱۴	۴٫۱۴	-۰٫۰۳۴	B <sub>3</sub> N <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	
۳٫۰۹	-۰٫۴۸۷	۴٫۰۴	-۰٫۰۳۴	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	بورن-نیتريد
۳٫۰۴	-۰٫۴۴۱	۳٫۹۴	-۰٫۰۳۲	C <sub>3</sub> N <sub>3</sub> H <sub>3</sub>	
۳٫۰۷	-۰٫۵۷۲	۳٫۹۶	-۰٫۰۳۷	B <sub>3</sub> N <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	

### ۳-۲-۲-۲-۲ رهیافت ابتدا به ساکن

همان طور که در ابتدای این بخش بیان شد، برای توصیف نیروهای پراکندگی در فاصله های دور (جایی که سهم انرژی تبدالی تقریباً صفر می شود، زیرا به صورت نمایی میرا می شود) بایستی سهم انرژی همبستگی را کاملاً دقیق محاسبه کنیم. رهیافت دیگری که به وسیله آن می توان برهم کنش وان دروالس را در نظر گرفت، رهیافت ابتدا به ساکن است که توسط دیون<sup>۱</sup> و همکاران گسترش یافته است [۳۹]. در این روش، انرژی کل با رابطه ی (۳-۲۳) داده می شود.

$$E^{vdW-DF} = E_{DFT}^{GGA} - E_{xc}^{GGA} + E_x^{xdW-DF} + E_c^{LDA} + E_c^{NL} \quad (۳-۲۳)$$

که در آن  $E_{DFT}^{GGA}$  انرژی کل است که توسط یکی از تقریب های شیب تعمیم یافته برای تابعی انرژی - تبدالی همبستگی تعیین می شود. در روش فوق سهم تبدالی  $E_{DFT}^{GGA}$  با تابعی تبدالی  $E_x^{xdW-DF}$  جایگزین می شود که نشانگر تبدالی هارتری-فوک است. به عنوان مثال این سهم در تقریب  $VDW-DF1^x$  تقریب

<sup>۱</sup> Dion

<sup>۱</sup> Van Der Waals-Density Functional 1



تبادلی Rev PBE<sup>۱</sup> و در تقریب VDW-DF2<sup>۲</sup> از تقریب تبادلی PW96<sup>۳</sup> به دست می‌آید [۴۰]. سهم همبستگی تقریب GGA با دو جمله آخر معادله‌ی فوق جایگزین می‌شود که جمع انرژی همبستگی چگالی موضعی  $E_c^{LDA}$  و غیر موضعی  $E_c^{NL}$  به صورت زیر است:

$$E_c^{NL} = \frac{1}{2} \iint dr dr' n(\bar{r}) \varphi(\bar{r} - \bar{r}') n(\bar{r}') \quad (۲۴-۳)$$

که  $n(\bar{r})$  چگالی الکترونی در نقطه‌ی  $\bar{r}$  و  $\varphi(\bar{r} - \bar{r}')$  تابعی است که به  $(\bar{r} - \bar{r}')$  و چگالی در اطراف  $\bar{r}$  و  $\bar{r}'$  بستگی دارد. این تابع تأثیر برهم‌کنش وان‌دروالس در فاصله‌های دور به همراه میرایی در فاصله‌های نزدیک را در نظر می‌گیرد.

جدول (۱-۳) نتایج به کارگیری چند نمونه از تقریب‌های وان‌دروالس مختلف برای گرافین و مقایسه‌ی نتایج محاسباتی با داده‌های تجربی را نشان می‌دهد [۴۱]. همان‌طور که مشاهده می‌شود، تقریب PBE بدترین نتیجه را داده است. از تقریب‌های ابتدا به ساکن وان‌دروالس سبب بهبود نتایج PBE شده‌اند، اما با این وجود، نتایج LDA در بهترین توافق با نتیجه‌ی تجربی است. این موضوع روشن می‌کند که باید کارهای نظری بیشتری برای گسترش تقریب‌های وان‌دروالس صورت گیرد تا نتایج دقیق‌تری حاصل شود.

## ۸-۲-۳ روش‌های حل معادلات تک‌ذره‌ای کوهن - شم

معادلات تک‌ذره‌ای کوهن - شم توسط نظریه‌ی تابعی چگالی و رهیافتی که کوهن و شم ارائه داده‌اند، به دست آمدند. حال آنچه برای ما مهم است، شناخت روش‌های محاسبه این روابط و انتخاب روشی مطابق با خواسته‌های مسأله می‌باشد. تنوع زیادی در کدهای ابتدا به ساکن وجود دارد که از روش DFT

<sup>۲</sup> Revised Perdew-Burke-Ernzerhof

<sup>۳</sup> Van Der Waals-Density Functional 2

<sup>۴</sup> Perdew-Wang 96

برای محاسبات ساختار الکترونی مواد استفاده می‌کنند [۴۹-۴۲]. برای حل معادلات تک‌ذره‌ای سه روش وجود دارد به شرح زیر:

- (۱) روش پایه‌های غیرجایگزیده امواج تخت (PW): نظیر کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو<sup>۱</sup>.
- (۲) روش پایه‌های جایگزیده: از جمله توابع Gaussian، مانند کد Gaussian [۴۸] روش ترکیب خطی اوربیتال‌های اتمی نظیر کد SIESTA [۵۰] و غیره.
- (۳) روش هیبریدی وکره‌های اتمی: مانند اوربیتال موپین تین خطی (LMTO)<sup>۲</sup>. این روش تلفیقی از دو روش اول و دوم است که در آن با در نظر گرفتن کره‌های اتمی فرضی (کره موپین-تین) و انتخاب اوربیتال اتمی به عنوان پایه درون کره‌ها و امواج تخت در خارج کره‌ها به حل مساله می‌پردازند، کد محاسباتی WIEN2k بر این روش استوار می‌باشد.

### ۳-۲-۹ کد SIESTA<sup>۳</sup>

علاوه بر آن که SIESTA یک نرم افزار محاسباتی است، یک متد محاسباتی کارآمد برای محاسبه‌ی ساختار الکتربیکی و شبیه سازی دینامیک مولکولی ابتدا به ساکن مولکول‌ها و جامدات نیز می‌باشد. این نرم افزار از روش استاندارد تابع چگالی خودسازگار کوهن-شم در تقریب‌های چگالی جایگزیده (-LDA LSD) یا شیب تعمیم یافته (GGA)، استفاده می‌کند.

بعضی از کدها برای انواع خاصی از مسائل و مواد بهتر از سایرین عمل می‌کند. تمایز مهم آن‌ها در روش‌های تمام الکترونی و شبه پتانسیل و نیز در انتخاب نوع توابع پایه جهت بسط امواج کوهن-شم می‌باشد. TBLMTO، WIEN2k، CRYSTAL و FPLO روش‌های تمام الکترونی هستند و توابع موجی تمام الکترونی در هر اتم از 1s رو به بالاست. در حالی که SIESTA به همراه دیگر کدها جزء روش‌های شبه پتانسیل می‌باشند.

---

<sup>۱</sup> Quantum Espresso

<sup>۲</sup> Linearized Muffin-Tin Orbitals

<sup>۳</sup> Spanish Initiative for Electronic Simulation with Thousands of Atoms

### ۳-۲-۹-۱ مجموعه پایه جایگزیده اوربیتال اتمی

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

$$\phi_{lmn}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (3-25)$$

در رابطه اخیر  $Y_{l,m}$  یک هماهنگ کروی حقیقی برای تکانه زاویه ای اوربیتالی  $l$  و عدد کوانتومی مغناطیسی  $m$  و  $R_{n,l}$  یک تابع شعاعی برای اوربیتال  $n$ ، می باشد. ترم شعاعی رابطه بالا به ازای یک شعاع خاص  $r_c$  صفر می شود یعنی  $R_{n,l}(r_c) = 0$ ، به همین دلیل شرط محدود بودن بسط توابع لحاظ می شود. تعداد پایه ها را می توان بر حسب زتای ( $\xi$ ) چندگانه بسط داد که می توان برای هر  $m$  و  $l$ ، تعداد اختیاری از توابع شعاعی بدون گره استفاده کرد که اوربیتال های زتای  $\xi$  مرتبه بالاتر گفته می شود. هر اوربیتال ( $\xi$ ) به هماهنگ کروی مشابهی مربوط می شود با این تفاوت که توابع شعاعی مختلفی دارند، یعنی به ازای توابع شعاعی ۱ و ۲ و ۳ به ترتیب زتای یگانه یا SZ و زتای دوگانه یا DZ و زتای سه گانه یا TZ هستند.

### ۳-۲-۹-۲ اوربیتال های زتای یگانه <sup>۱</sup>(SZ)

اوربیتال های زتای یگانه (SZ)، آرایش الکترون های لایه ی ظرفیت را پوشش می دهد که شامل پوسته های باز<sup>۲</sup> و گاه پوسته های بسته مانند لایه d در عناصر واسطه می شوند. این توابع با حل ترم شعاعی معادله شرودینگر بدست می آید البته با پتانسیل محدود کننده<sup>۳</sup>. پتانسیل محدود کننده توسط پارامترهایی

<sup>1</sup> Single zeta

<sup>2</sup> Open shells

<sup>3</sup> Confinement potential

نظیر  $V_0$ ،  $r_{inn}$  و  $r_c$  تعریف می‌شود که  $V_0$  میزان نرمی<sup>۱</sup> پتانسیل محدود کننده و  $r_{inn}$  شعاع داخلی است و پارامتر  $r_c$  تعیین کننده‌ی شعاع محدودیت برای اوربیتال‌های عددی می‌باشد.

### ۳-۹-۲-۳ اوربیتال‌های زتای دوگانه<sup>۲</sup> (DZ)

اوربیتال‌های زتای دوگانه (DZ) به دلیل شکافت مجموعه پایه‌ی Gaussian ساخته می‌شود. علاوه بر این می‌توان برای تغییر شکل ناشی از تشکیل پیوند در مولکول‌ها یا بلورها، توابع پولاریزاسیون<sup>۳</sup> را نیز در نظر گرفت. اوربیتال شکافت، توسط ایجاد یک پایه‌ی اوربیتالی تحلیلی<sup>۴</sup> که به آرامی در شعاع شکافت  $r_{split}$  اوربیتال زتای اولیه را منطبق کند، به دست می‌آید. شکل این تابع به صورت زیر است:

$$R_l^{2\xi}(r) = \begin{cases} r^l(a_l - b_l r^2) & \text{if } r < r_l^{split} \\ R_l^{1\xi}(r) & \text{if } r \geq r_l^{split} \end{cases} \quad (26-3)$$

که در آن  $a_l$  و  $b_l$  ثابت اعدادی ثابت هستند و از پیوستگی توابع موج و مشتقات آن‌ها در  $r_l^{split}$  حاصل می‌شود. تابع شعاعی دومین زتا  $\xi$ ، یعنی  $R_l^{2\xi}(r)$  در  $r \geq r_l^{split}$  دنباله‌ای مشابه اولین زتا  $\xi$  دارد. شعاع شکافت  $r_l^{split}$ ، توسط پارامتر نرم شکافت<sup>۵</sup> تعیین می‌شود.

### ۳-۹-۲-۴ شبه پتانسیل<sup>۶</sup>

ایده‌ی اصلی در شبه پتانسیل، جایگزینی یک مسئله با مسئله دیگر است. کاربرد اولیه در ساختار الکترونی، جایگزینی پتانسیل قوی کولنی هسته و تأثیرات بستگی قوی الکترونیهای مغزی با یک پتانسیل موثر یونی است که روی الکترون‌های ظرفیت عمل می‌کند. شبه پتانسیل در محاسبات اتمی تولید می‌شود و سپس می‌توان از آن برای محاسبه ویژگی‌های الکترون‌های ظرفیت در مولکول‌ها یا جامدات استفاده کرد، چرا که حالت مغزی معمولاً بدون تغییر باقی می‌ماند. بعلاوه این حقیقت که شبه پتانسیل

<sup>1</sup> Softness

<sup>2</sup> Double zeta

<sup>3</sup> Polarization function

<sup>4</sup> Analytical orbital

<sup>5</sup> Split norm parameter

<sup>6</sup> Pseudopotential

ها یکتا نیستند، اجازه می‌دهد تا شکلی از شبه پتانسیل انتخاب شود که محاسبات را آسان‌تر کند و توجیه ساختار الکترونی نهایی راحت‌تر شود.

اختراع شبه پتانسیل‌های «با اندازه پایسته» و «فوق هموار» اجازه می‌دهند تا محاسبات دقیقی انجام شود. این محاسبات دقیق پایه‌ی تحقیقات هستند و باعث تکمیل و توسعه‌ی روش‌های جدید در ساختارهای الکترونی می‌شوند.

بسیاری از ایده‌ها بر مبنای موج تخت راست هنجار (OPW) است، که مسئله ویژه مقداری را به شکل عبارتی مربوط به یک بخش هموار توابع ظرفیت و توابع مغزی یا مغز مانند، حل می‌کند. روش OPW از روش پیشرفته محاسبه انرژی کل با استفاده از امواج PAW به دست آمده است. در روش PAW از شبه پتانسیل‌ها استفاده می‌شود، اما تمام ویژه توابع مغزی کل حفظ می‌شوند.

برای محاسبه شبه پتانسیل‌ها، دستورالعمل‌های مختلفی ارائه شده است. در محاسبات SIESTA معمولاً از شبه پتانسیل‌های ترولیر-مارتین<sup>۱</sup> استفاده می‌شود. شبه پتانسیل‌های مربوط به هسته و الکترون‌های مغزی، موضعی می‌باشند یعنی به غیر از  $r$  به عدد کوانتومی  $l$  نیز وابستگی دارند. بنابراین تصویر شبه پتانسیل‌ها روی مؤلفه‌ی  $L$ ، تابع موج به صورت غیر موضعی است و توسط کلینمن-بای لندر<sup>۲</sup> ارائه شده است. شبه پتانسیل‌های دقیق و هموار دارای ویژگی‌های زیر می‌باشد:

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

---

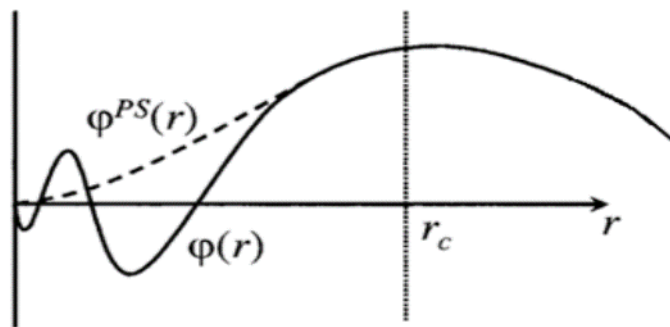
<sup>1</sup> Troullier- Martins

<sup>2</sup> Kleinman- Bylander

$$\int_0^{r_c} r^2 |\psi_1^{ae}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = \int_0^{r_c} r^2 |\psi_1^{ps}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \quad (27-3)$$

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

$$\frac{d}{dr} \ln \psi_1^{ps}(\mathbf{r})|_{r=r_c} = \frac{d}{dr} \ln \psi_1^{ae}(\mathbf{r})|_{r=r_c} \quad (28-3)$$



شکل ۳-۱: نمایی از شبه تابع موج  $\varphi^{ps}(r)$  و تابع موج  $\varphi(r)$  [۵۲ ب].

### ۳-۲-۹-۵ انتگرال گیری در منطقه بریلوئن<sup>۱</sup>

در نظریه‌ی تابعی چگالی، استخراج خواص یک سیستم منوط به حل خودسازگار معادلات کوهن-شم است. برای حل این معادلات، ما معمولاً باید شرایط مرزی<sup>۲</sup> سیستم را مورد بررسی قرار دهیم. کد SIESTA به جهت شبیه سازی یک ابرسلول، سلول واحد آن را در سه بعد و با استفاده از شرایط مرزی دوره‌ای تکرار می‌دهد. برای سیستم‌هایی که دارای یک محدودیت هستند نظیر نانولوله‌ها و نانوسیم‌ها، خلاء مناسب در راستاهای محدودیت برای جهت جلوگیری از برهم‌کنش در آن راستاها در نظر گرفته و فقط در راستای آزادی، به صورت دوره‌ای با اعمال شرایط مرزی مناسب، ابر سلول ساخته می‌شود. از

<sup>1</sup> Brillouin zone momentum

<sup>2</sup> Boundary conditions

آنجایی که ابر سلول‌ها دوره‌ای و از تکرار سلول یاخته تشکیل می‌شود، معادلات کوهن-شم را طبق قضیه بلاخ به این شکل می‌توان نوشت:

$$\Psi_{\mathbf{k}}^n(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}^n(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (29-3)$$

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

$$f(\mathbf{r}) = \frac{V_{\text{cell}}}{(2\pi)^3} \int F(\mathbf{K})d\mathbf{K} = \sum_j w_j F(\mathbf{k}_j) \quad (30-3)$$

که در آن  $F(K)$  تبدیل فوریه  $f(\mathbf{r})$  و  $V_{\text{cell}}$  حجم سلول بسیط<sup>۱</sup> در فضای حقیقی (ساختار ویگنر - سایتز)<sup>۲</sup> و  $w_j$  شاخص وزنی هستند. در کد SIESTA از روش منخارست-پک<sup>۳</sup> برای نمونه‌گیری در فضای بریلوئن استفاده می‌شود و انتگرال با جمع روی تعداد نقاط  $\mathbf{K}$  با شاخص وزنی  $w_j$  تقریب زده می‌شود.

---

<sup>1</sup> Primitive cell

<sup>2</sup> Wigner-Seitz

<sup>3</sup> Monkhorst-Pack





# فصل چهارم

## نتیجه:

بررسی پایداری و ساختار الکترونی نانولوله های دوجداره

GaAs

گالیوم آرسناید یکی از مهمترین ترکیبات گروه III-V می باشد که در گروه نیم رساناهایی با گاف نواری پهن قرار دارد. این ترکیب به دلیل ویژگی هایی از قبیل مقاومت آن در برابر تابش، کارایی خوب آن در دماهای زیاد، تحرک بسیار زیاد الکترونی و غیره مورد توجه محققان قرار گرفته است [۵۲-۵۳].

با توجه به روند کوچک سازی قطعات الکترونیکی در صنعت نیم رساناها، توجهات به سمت ساختارهای ابعاد پایین به عنوان اجزای سازنده قطعات الکترونیکی سوق پیدا کرده است. ساختارهای یک بعدی و شبه یک بعدی همچون نانوسیم ها و نانولوله ها، به دلیل مد تراپردی بالستیک می توانند کاندیدای خوبی در صنعت الکترونیک پر سرعت قرار گیرند. از جمله کاربردهای این نانوساختار می توان در طراحی و ساخت ابر کامپیوترهای سریع تر و کارآمدتر، ساخت ابزارهایی مانند: مدارهای میکروویو با فرکانس یکپارچه، دیودهای ساطع کننده نور مادون قرمز، دیودهای لیزری، سلول های خورشیدی و غیره را نام برد [۵۲-۵۳].

باتوجه به مطالبی که بیان گردید، ما در این فصل قصد داریم پایداری و ساختار الکترونی نانولوله های دوجداره خالص GaAs (آرمچیر و زیگزاگ) را بررسی کنیم. محاسبات ما در چارچوب نظریه تابع چگالی با در نظر گرفتن نیروهای واندروالس، با کد محاسباتی SIESTA که بر پایه بسط تابع موج بر حسب ترکیب خطی اوربیتال های اتمی و تقریب شبه پتانسیل استوار است، انجام گرفته است. برای تابع همبستگی - تبادلی از نظریه تابع چگالی با در نظر گرفتن نیروهای واندروالس (VDW-DFT)، (BH) استفاده شده است [۵۴].

#### ۴-۲ بهینه سازی پارامترها

به منظور افزایش دقت و صحت در نتایج به همراه کاهش زمان محاسبات و افزایش سرعت، برخی پارامترها باید بهینه شوند. اولین گام انتخاب شبه پتانسیل مناسب برای انجام محاسبات می باشد که از مهم ترین مراحل انجام کار است و باید توجه داشت که شبه پتانسیل های به کار رفته برای اتم های یک

ساختار دارای تأثیر یکسانی در جمله تبدلی - همبستگی باشند تا ساختار نواری محاسبه شده با مبانی تجربی همخوانی خوبی داشته باشند. گام دوم در انجام محاسبات، مطالعه هم‌گرایی انرژی قطع و بردار شبکه بندی (تعداد نقاط در فضای وارون) می‌باشد زیرا در محاسبات DFT، تغییرات انرژی کل نسبت به این دو پارامتر بررسی می‌شود. افزایش انرژی قطع و تعداد نقاط مورد استفاده، افزایش زمان اجرا و حافظه مورد نیاز را در پی خواهد داشت، به همین دلیل با بهینه‌سازی داده‌ها (مطالعه هم‌گرایی داده‌ها) کمترین مقدار را برای داشتن یک نتیجه صحیح توأم با سرعت بالای اجرا در نظر می‌گیریم و به دلیل محدودیت زمانی، تمام محاسبات مراحل بعد را با همین مقدار انرژی قطع و تعداد نقاط در فضای وارون ادامه می‌دهیم.

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

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

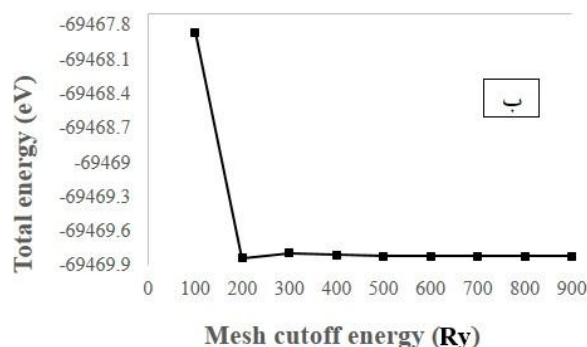
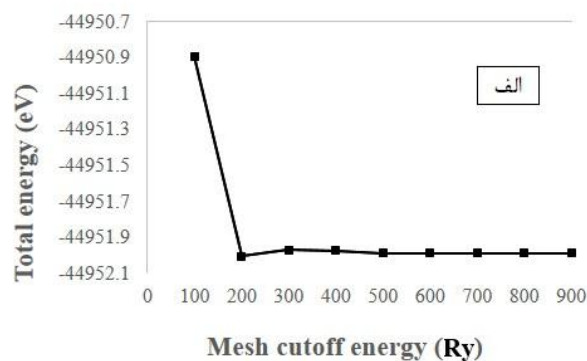
$$K_c = \frac{\pi}{\Delta x} \rightarrow E_{cut} = \frac{h^2 K^2}{2m_e} \rightarrow \text{if } m, h = 1 \rightarrow K_c = \frac{\pi}{\sqrt{2E_{cut}}} \quad (1-4)$$

که در آن  $K_c$  بردار موج تخت قطع و  $E_{cut}$  انرژی قطع می‌باشد. هرچه مقدار  $E_{cut}$  بیشتر باشد، شبکه‌بندی در شبکه حقیقی بزرگتر بوده و بالعکس در شبکه وارون کمتر است که این سبب افزایش دقت و کاهش زمان محاسبات می‌گردد. با توجه به ازدیاد نوساختارهای مورد مطالعه، بررسی تمام ساختارها امکان پذیر نبوده لذا با توجه به تحقیق‌های انجام گرفته بر روی دو گروه از نانولوله‌های دوجداره دسته‌بندی و زیگزاگ پارامتر انرژی قطع مناسب را به ازای یک نانولوله‌ی دسته‌بندی خالص

دوجداره  $(۷,۷)@$  (۴,۴) و نیز یک نانولوله‌ی زیگزاگ خالص دوجداره  $(۱۱,۰)@$  (۶,۰) تعیین نموده و برای محاسبات دیگر ساختارها اعم از خالص و ناخالص از آن‌ها استفاده شده است. انرژی قطع گالیوم آرسناید تقریباً از مقدار  $۳۰۰\text{Ry}$  به بعد تغییرات نامحسوسی داشته و تغییرات زیاد انرژی اتفاق نیفتاده است، لذا این مقدار به عنوان پارامتر بهینه انرژی قطع انتخاب و محاسبات بر مبنای آن صورت گرفته است.

جدول ۴-۱: انرژی کل بر حسب انرژی قطع برای نانولوله خالص دوجداره دسته‌بندی  $(۷,۷)@$  (۴,۴) و زیگزاگ  $(۱۱,۰)@$  (۶,۰)

انرژی قطع (Ry)	۱۰۰	۲۰۰	۳۰۰	۴۰۰	۵۰۰	۶۰۰	۷۰۰	۸۰۰	۹۰۰
انرژی کل $(۷,۷)@$ (۴,۴) (eV)	-۴۴۹۵۰.۸۹۱۳	-۴۴۹۵۲.۰۰۵۸	-۴۴۹۵۱.۹۶۸۳	-۴۴۹۵۱.۹۷۳۹	-۴۴۹۵۱.۹۸۵۰	-۴۴۹۵۱.۹۸۵۰	-۴۴۹۵۱.۹۸۵۱	-۴۴۹۵۱.۹۸۵۲	-۴۴۹۵۱.۹۸۵۲
انرژی کل $(۱۱,۰)@$ (۶,۰) (eV)	-۶۹۴۶۷.۸۵۹۹	-۶۹۴۶۹.۸۳۳۲	-۶۹۴۶۹.۷۹۲۰	-۶۹۴۶۹.۸۰۵۴	-۶۹۴۶۹.۸۲۰۲	-۶۹۴۶۹.۸۲۰۳	-۶۹۴۶۹.۸۲۰۵	-۶۹۴۶۹.۸۲۰۸	-۶۹۴۶۹.۸۲۱۰



شکل ۴-۱: نمودار انرژی قطع بر حسب انرژی کل الف) نانولوله دوجداره دسته‌بندی  $(۷,۷)@$  (۴,۴) ب) نانولوله دوجداره زیگزاگ  $(۱۱,۰)@$  (۶,۰)

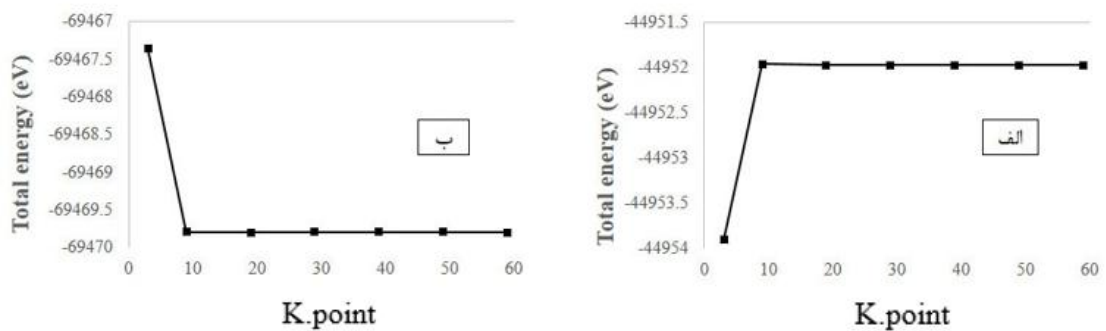
## ۲-۲-۴ بهینه سازی و تعیین تعداد نقاط K در فضای وارون

از دیگر پارامترهای ورودی که به جهت افزایش سرعت هم‌گرایی و کاهش خطا در محاسبات بهینه می‌شود، تعداد نقاط و بردار مش بندی در فضای وارون K می‌باشد که در کد محاسباتی SIESTA توسط روش منخارست‌پک [۵۵] و در راستای آزادی دوره‌ای ساختارها صورت می‌گیرد و از آنجا که ساختارهای مورد بررسی نانولوله‌های تک بعدی می‌باشند، شرایط مرزی اعمال شده به گونه‌ای است که فقط در راستای محور لوله‌ها رفتار دوره‌ای در نظر گرفته می‌شود و مش بندی به صورت  $1 \times 1 \times N$  انتخاب می‌شود که در دو راستای a و b به جهت جلوگیری از برهم‌کنش تصویرهای آینه‌ای به اندازه کافی خلاء منظور شده است.

در این مرحله نیز مشابه بهینه‌سازی انرژی قطع، ابتدا مقدار تمامی پارامترها از جمله پارامتر انرژی قطع بهینه شده را در فایل ورودی وارد نموده و با تغییر مقدار N در هر مرحله و ثبت انرژی کل به ازای Nهای متفاوت پس از انجام محاسبات، مطابق آنچه که در جدول و شکل ۲-۴ گزارش شده است، مقدار بهینه شده‌ی این پارامتر به عنوان نمونه برای دو نانولوله دوجداره خالص دسته‌صندلی  $(7,7)@ (4,4)$  و زیگزاگ  $(11,0)@ (6,0)$  که محاسبات بهینه‌سازی انرژی قطع نیز روی آن‌ها صورت گرفته بود، به دست آمده است.

جدول ۲-۴: انرژی کل بر حسب تعداد نقاط K برای نانولوله خالص دوجداره دسته‌صندلی  $(7,7)@ (4,4)$  و زیگزاگ  $(11,0)@ (6,0)$

تعداد نقاط K	۳	۹	۱۹	۲۹	۳۹	۴۹	۵۹
انرژی کل (eV) $(4,4)@ (7,7)$	-۴۴۹۵۳.۸۹۶	-۴۴۹۵۱.۹۵۹	-۴۴۹۵۱.۹۶۹	-۴۴۹۵۱.۹۶۸	-۴۴۹۵۱.۹۶۸	-۴۴۹۵۱.۹۶۵	-۴۴۹۵۱.۹۶۶
انرژی کل (eV) $(6,0)@ (11,0)$	-۶۹۴۶۷.۳۵۷	-۶۹۴۶۹.۷۹۲	-۶۹۴۶۹.۷۹۵	-۶۹۴۶۹.۷۸۹	-۶۹۴۶۹.۷۹۲	-۶۹۴۶۹.۷۹۳	-۶۹۴۶۹.۷۹۴



شکل ۴-۲: نمودار انرژی کل بر حسب تعداد نقاط K الف: نانولوله دوجداره دسته صندلی (۷,۷)@(۴,۴) ب: نانولوله دوجداره زیگزاگ (۱۱,۰)@(۶,۰)

با توجه به نمودار و جدول ۴-۲، تغییرات انرژی کل بر حسب تعداد نقاط K (K-point) برای نانولوله دوجداره دسته صندلی (۷,۷)@(۴,۴) و نانولوله دوجداره زیگزاگ (۱۱,۰)@(۶,۰) از حدود ۹ به بعد یکنواخت و بدون تغییر است. لذا برای انجام محاسبات دقیق و حداقل خطای محاسبات مقدار ۹ به عنوان مقدار بهینه تعداد نقاط K برای نانولوله دوجداره در نظر گرفته می شود و به دلیل محدودیت زمانی و ازدیاد ساختارها، این مقادیر بهینه شده برای سایر ساختارها در محاسبات استفاده شده است.

#### ۴-۲-۳ مجموعه پایه ها

یکی دیگر از کمیت‌هایی که انتخاب مناسب آن موجب افزایش دقت در محاسبات و صحت در نتایج می شود انتخاب یک پایه مناسب به ازای اوربیتال‌های اتم‌های تشکیل دهنده ساختار مورد بررسی می‌باشد. کد SIESTA توابع موج تک ذره‌ای کوهن-شم را بر حسب ترکیب خطی از پایه‌های اوربیتال‌های اتمی بسط می‌دهد. اوربیتال‌های اتمی به صورت حاصل ضرب تابع شعاعی در هماهنگ‌های کروی در نظر گرفته می‌شوند که قسمت شعاعی آنها توسط پارامتر  $r_c$  محدود می‌شود یعنی مقدار آن خارج از این شعاع صفر است [۵۶]. همچنین پایه‌های اتمی توسط تعدادی از اوربیتال‌های زتا بسط داده

می‌شود. برای انجام محاسبات نیز در این پایان‌نامه از حالت زتای دوگانه<sup>۱</sup> (DZP) اوربیتال‌های اتمی بهره برده شده است.

### ۳-۴ بهینه‌سازی پارامترهای ساختاری شبکه

بعد از بهینه‌سازی پارامترهای ورودی برای انجام محاسبات، اولین گام قبل از پرداختن به خواص الکترونی، بهینه‌سازی ساختار و موقعیت اتم‌ها می‌باشد. در این قسمت توسط رهیافت دینامیک مولکولی (MD) به روش شیب همیوگ (CG)<sup>۲</sup> موقعیت و جایگاه‌های اتمی دائماً تغییر می‌کنند تا در وضعیت‌های متفاوت، نیروی بین آنها توسط روش هلمن - فاینمن تا زمانی که انرژی کل ساختار به ازای موقعیت اتم‌ها و یون‌ها کمینه شود، تغییر کند. دقت نیروی بین اتمی و بیشینه‌ی تغییرات آن، به عنوان پارامتر ورودی تعریف می‌شود. با بهینه‌کردن ساختار می‌توان به جایگاه‌های اتمی، ثابت‌های شبکه‌ی تعادلی و همچنین طول پیوندهای اتمی، به منظور بررسی خواص الکترونی دست یافت. در این صورت به جایگاه‌های اتمی، ثابت‌های شبکه تعادلی و نیز طول پیوندهای اتمی مناسب به منظور بررسی خواص الکترونی می‌رسیم. از آنجا که سیستم مورد بررسی دارای محدودیت ابعادی در راستاهای  $a$  و  $b$  می‌باشد، لذا تنها پارامتر محوری نانولوله‌ها (c)، راستای دوره‌ای در نظر گرفته شده است. در جدول (۳-۴) مهم‌ترین پارامترهای ورودی در نظر گرفته شده برای محاسبات نانولوله‌های خالص دوجداره (دسته‌سندلی و زیگزاگ) آورده شده است.

---

<sup>1</sup> Double zeta polarize

<sup>2</sup> Conjugate Gradients

جدول ۳-۴: پارامترهای ورودی محاسبات ساختاری و الکترونی برای نانولوله‌های دوجداره

آرایش لایه ظرفیت اتم Ga	$3d^{10} 4s^2 4p^1$	آرایش لایه ظرفیت اتم As	$4s^2 4p^3$
روش دینامیک مولکولی (MD)	شیب همیوگ (CG)	انرژی قطع	۳۰۰ RY
تقریب کد	شبه پتانسیل	همگرایی نیرو	$< 0.04 \text{ eV/\AA}$
تابعی همبستگی - تبدلی	VDW-DFT (BH)	مجموعه پایه ها	دوگانه قطبیده (DZP)

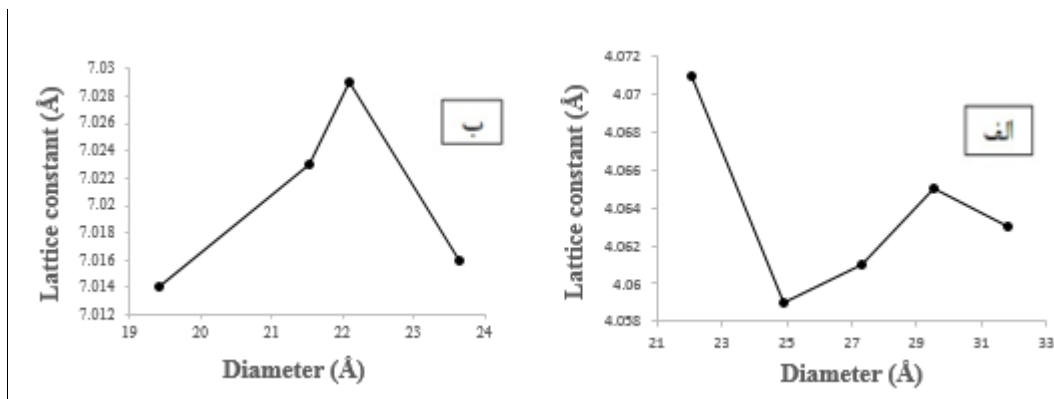
#### ۳-۴-۱ ثابت شبکه

در کد محاسباتی SIESTA یک سیستم تناوبی توسط تخصیص یک سلول واحد با سه بردار شبکه و تعیین مکان اتم‌ها در داخل این سلول تعیین می‌شود. اگر سیستم مورد نظر دارای محدودیت، می‌توان شرایط مرزی مناسب را اعمال کرد، و از برهم کنش اتم‌ها در راستاها صرف نظر کرد. سیستم مورد بررسی ما نانولوله‌های زیگزاگ و دسته‌صندلی GaAs دارای ساختار یک بعدی می‌باشند، لذا برای تمام نانولوله‌های بررسی شده، در دو راستای غیر دوره‌ای  $a$  و  $b$  حدود  $10$  آنگستروم خلاء داده شده و راستای محوری نانولوله  $c$  راستای دوره‌ای در نظر گرفته شد. از آنجا که در دو راستا خلاء در نظر گرفته شد، تنها پارامتر شبکه که قابل بررسی می‌باشد، پارامتر محوری شبکه  $c$  می‌باشد. در نهایت برای واهلش ساختارها از روش شیب همیوگ تا جایی که نیروهای بین‌اتمی هلمن-فاینمن کمتر از  $0.04 \text{ eV/\AA}$  شوند، بهره برده شد.

پارامترهای شبکه  $C$  و نیز میانگین قطر لوله‌های داخلی و خارجی نانولوله‌های دسته‌صندلی و زیگزاگ در جدول ۳-۴ گزارش شده است و نمودار تغییرات ثابت شبکه در راستای محوری بر حسب قطر لوله‌های خارجی برای هر دو نوع دسته‌صندلی و زیگزاگ در شکل ۳-۴ آمده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش قطر نانولوله‌ها، پارامتر شبکه  $C$  روند ثابت‌تری به خود می‌گیرد و تغییرات آن بسیار کم می‌شود



به صورتی که از یک قطر مشخص به بعد تقریباً ثابت می‌شود. با توجه به بزرگتر بودن قطر نانولوله‌های دسته‌صندلی نسبت به زیگزاگ، پارامتر شبکه تقریباً ثابت و حدود  $4/06$  آنگستروم می‌باشد. اما برای نوع زیگزاگ، تغییرات بیشتر و بعد از قطر معینی ثابت و به حدود  $7/02$  آنگستروم همگرا می‌شود. با توجه به جدول ۴-۴ مشاهده می‌شود که در هر دو نانولوله‌ی دسته‌صندلی و زیگزاگ با افزایش تعداد اتم‌ها و بزرگ شدن ساختارها به لحاظ ابعادی، قطر لوله‌های داخلی تقریباً ثابت مانده اما لوله‌های خارجی افزایش قطر مشهودی را داشته‌اند، به طوری که برای نانولوله‌های دسته‌صندلی می‌توان میانگین قطر لوله داخلی را  $11/3$  آنگسترم و برای نانولوله‌های زیگزاگ تقریباً  $9/5$  آنگسترم در نظر گرفت. اما قطر لوله‌های خارجی با افزایش تعداد اتم‌ها در هر دو نوع زیگزاگ و دسته‌صندلی، روند افزایشی دارند به طوری که اختلاف کوچک‌ترین و بزرگ‌ترین قطر لوله‌های خارجی برای نانولوله‌های دسته‌صندلی حدود  $9$  آنگسترم و برای نانولوله‌های زیگزاگ حدود  $4$  آنگسترم می‌باشد که نشان می‌دهد در نانولوله‌های زیگزاگ، تغییرات قطر لوله‌های خارجی کمتر از نانولوله‌های دسته‌صندلی می‌باشد.



شکل ۴-۳: نمودار تغییرات ثابت شبکه در راستای محوری بر حسب قطر لوله خارجی در نانولوله‌های دوجداره خالص

گالیوم آرسناید الف) دسته‌صندلی ب) زیگزاگ

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

پارامتر C (Å)	فاصله درون جدار (Å)	میانگین قطر لوله خارجی (Å)	میانگین قطر لوله داخلی (Å)	تعداد اتم در سلول واحد	نانولوله ی دوجداره دسته‌صندلی
۴/۰۷۱	۵/۴۷۴	۲۲/۰۹۹	۱۱/۷۶۳	۶۰	(۵,۵)@(۱۰,۱۰)
۴/۰۵۹	۶/۸۳۲	۲۴/۸۹۷	۱۱/۳۵۶	۶۴	(۵,۵)@(۱۱,۱۱)
۴/۰۶۱	۸/۲۱۶	۲۷/۲۹۷	۱۱/۳۵۶	۶۸	(۵,۵)@(۱۲,۱۲)
۴/۰۶۵	۹/۱۵۱	۲۹/۵۱۲	۱۱/۳۵۵	۷۲	(۵,۵)@(۱۳,۱۳)
۴/۰۶۴	۱۰/۳۰۴	۳۱/۸۲۷	۱۱/۳۴۷	۷۶	(۵,۵)@(۱۴,۱۴)
۷/۰۱۴	۴/۹۳۲	۱۹/۴۳۰	۹/۵۸۲	۸۸	(۷,۰)@(۱۵,۰)
۷/۰۲۳	۵/۴۰۷	۲۱/۵۲۲	۹/۵۲۶	۹۲	(۷,۰)@(۱۶,۰)
۷/۰۲۹	۶/۳۲۳	۲۲/۰۹۸	۹/۴۹۳	۹۶	(۷,۰)@(۱۷,۰)
۷/۰۱۶	۷/۱۸۲	۲۳/۶۳۴	۹/۳۸۰	۱۰۰	(۷,۰)@(۱۸,۰)

#### ۴-۳-۲ طول پیوند

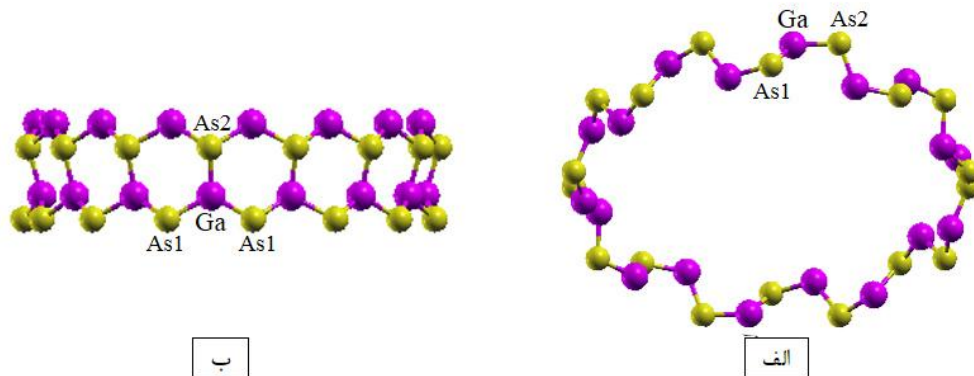
نانولوله‌های مورد بحث ما نانولوله‌های GaAs است که در این قسمت ما برآنیم که طول پیوندتعدادلی

بین Ga و As (Ga-As) را برای نانولوله‌های (دسته‌صندلی و زیگزاگ) GaAs ارائه دهیم.

در شکل ۴-۴ الف ساختارسلول واحد (۹,۹) از یک نانولوله دسته‌صندلی و در شکل ۴-۴ ب ساختار

سلول واحد (۱۵,۰) از یک نانولوله زیگزاگ مشاهده می‌شود که مطابق با آن، در نوع زیگزاگ هراتم

گالیوم (Ga) با سه اتم آرسناید (As) و در نوع دسته‌صندلی هر اتم گالیوم (Ga) با دو اتم آرسناید (As) در اطراف خود پیوند برقرار کرده است [۵۶-۵۷].



شکل ۴-۴: سلول واحد الف): نانولوله دسته‌صندلی (۹،۹)، ب): نانولوله زیگزاگ (۱۵،۰)

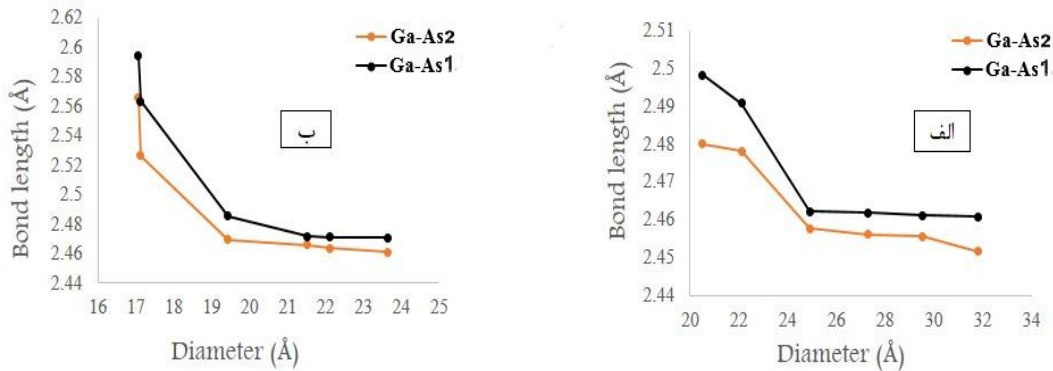
در جدول ۴-۵ طول پیوند تعادلی بین گالیوم و آرسناید (Ga-As) برای نانولوله‌های خالص دسته‌صندلی و زیگزاگ محاسبه و گزارش شده است.

جدول ۴-۵: طول پیوند بین Ga و As در نانولوله‌های خالص GaAs برحسب (Å)

نانولوله دوجداره خالص دسته‌صندلی	طول پیوند (Å)		نانولوله دوجداره خالص زیگزاگ	طول پیوند (Å)	
	Ga-As <sub>2</sub>	Ga-As <sub>1</sub>		Ga-As <sub>2</sub>	Ga-As <sub>1</sub>
(۵،۵)@(۹،۹)	۲/۴۸۰۱	۲/۴۹۸۲	(۷،۰)@(۱۳،۰)	۲/۵۶۵۵	۲/۵۹۴۴
(۵،۵)@(۱۰،۱۰)	۲/۴۷۸۱	۲/۴۹۰۸	(۷،۰)@(۱۴،۰)	۲/۵۲۶۴	۲/۵۶۳۴
(۵،۵)@(۱۱،۱۱)	۲/۴۵۷۷	۲/۴۶۲۲	(۷،۰)@(۱۵،۰)	۲/۴۶۹۶	۲/۴۸۵۷
(۵،۵)@(۱۲،۱۲)	۲/۴۵۶۲	۲/۴۶۱۸	(۷،۰)@(۱۶،۰)	۲/۴۶۵۷	۲/۴۷۱۶
(۵،۵)@(۱۳،۱۳)	۲/۴۵۵۶	۲/۴۶۱۲	(۷،۰)@(۱۷،۰)	۲/۴۶۳۷	۲/۴۷۱۴
(۵،۵)@(۱۴،۱۴)	۲/۴۵۱۷	۲/۴۶۰۹	(۷،۰)@(۱۸،۰)	۲/۴۶۰۹	۲/۴۷۰۹

در شکل ۴-۵ نمودار تغییرات طول پیوند بین Ga و As در نانولوله‌ها به ازای تغییر قطر آنها رسم شده است که مطابق آن، با افزایش قطر نانولوله‌ها در هر دو نمونه دسته‌صندلی و زیگزاگ شاهد کاهش طول پیوند Ga-As می‌باشیم. در قطرهای کوچکتر روند کاهش با افزایش قطر، به خصوص برای نانولوله‌های زیگزاگ بیشتر، و در قطرهای بزرگتر این روند کاهش بسیار کوچک می‌باشد. می‌توان طول پیوند تعادلی

را برای هر دو نانولوله به طور میانگین حدود  $46/2 \text{ \AA}$  در نظر گرفت که در تطابق خوبی با سایر مقالات می باشد [۵۷-۵۸].



شکل ۴-۵: تغییرات طول پیوند Ga و As بر حسب افزایش قطر لوله خارجی نانولوله‌های دوجداره خالص

الف) دسته صندلی  $(n,n)@(5,5)$  (ب) زیگزاگ  $(n,0)@(7,0)$

#### ۴-۴ بررسی پایداری نانولوله‌های دوجداره خالص GaAs

##### ۱-۴-۴ پایداری نانولوله‌های دوجداره دسته صندلی GaAs

در این قسمت نانولوله‌های دوجداره‌ی خالص دسته صندلی  $(n,n)@(4,4)$  با  $n=7-13$  و  $(n,n)@(5,5)$  با  $n=9-13$  (۱۲ ساختار دوجداره) بررسی شده است.

در ساختار نانولوله‌های دوجداره به دلیل متفاوت بودن تعداد اتم‌های نانولوله داخلی با نانولوله خارجی و نیز اختلاف در الکترونگاتیوی اتم‌های Ga و As که باعث ایجاد یک سطح غیر مسطح (موجدار) در محیط نانولوله‌ها می شوند و نیز اثر پیوندی بین اتم‌های نانولوله خارجی و داخلی که در قطرهای کوچک و بزرگ و در فواصل درون جدار نانولوله‌های دوجداره نیز دارای اختلاف می‌باشند، پایداری تمام ساختارهای دوجداره یکسان نمی‌باشد. برای انتخاب یک نانولوله ایده‌آل دوجداره از حیث پایداری ساختار، باید ضمن حفظ شکل نانولوله (داخلی و خارجی)، دارای انرژی پیوندی بیشتر و نیز انرژی

تشکیل ( $\Delta E$ ) کمتر نسبت به دیگر ساختارها باشد. انرژی پیوندی اتم‌ها با توجه به رابطه زیر محاسبه می‌شود [۵۹-۶۰]:

$$E_b = [aE(\text{Ga}) + bE(\text{As}) - E(\text{GaAs})] / (a+b) \quad (۲-۴)$$

که در این رابطه  $a$  و  $b$  به ترتیب تعداد اتم‌های  $\text{Ga}$  و  $\text{As}$  و  $E(\text{GaAs})$  انرژی کل نانولوله دوجداره پس از بهینه‌سازی می‌باشد و نیز انرژی تشکیل هر ساختار از رابطه زیر به دست می‌آید [۵۹-۶۰]:

$$(\Delta E) = E[(m,m) @ (n,n)] - E(m,m) - E(n,n) \quad (۳-۴)$$

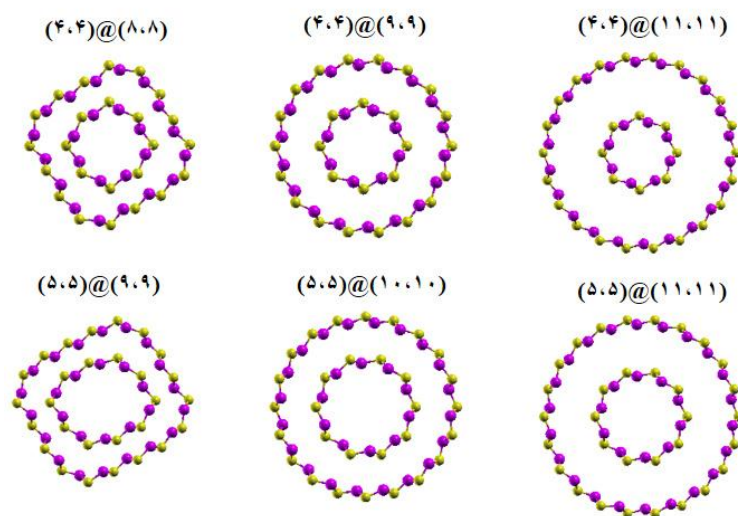
که جملات اول و دوم از سمت راست به ترتیب انرژی کل نانولوله‌های تک جداره داخلی و خارجی و جمله  $E[(m,m) @ (n,n)]$  انرژی کل مزدوج آنها یعنی  $(\text{DWNT})^1$  می‌باشد که بعد از واهلش ساختارها بدست می‌آیند.

طبق تعریف ما انرژی پیوندی باید مثبت و بزرگ‌تر باشد و انرژی تشکیل منفی و کمتر باشد تا یک  $\text{DWNT}$  پایدارترین نانولوله دوجداره محسوب شود. نانولوله‌های مورد بررسی در این بخش، نانولوله‌های دوجداره خالص دسته‌صندلی  $(n,n) @ (n,n)$  که  $n=13-17$  و  $(n,n) @ (n,n)$  با  $n=13-19$  می‌باشند. در شکل ۴-۶ ساختارهای پایدار و ناپایدار نانولوله‌های دوجداره دسته‌صندلی خالص  $\text{GaAs}$  نشان داده شده است. ساختارهای  $(7,7) @ (7,7)$  و  $(8,8) @ (8,8)$  و  $(9,9) @ (9,9)$  به دلیل عدم حفظ شکل لوله‌ای خود ناپایدار و فروپاشیده شده است و دیگر ساختارها با حفظ شکل لوله‌ای خود و عدم واپاشی پایدار مانده‌اند که در میان آنها نانولوله‌های  $(9,9) @ (9,9)$  و  $(10,10) @ (10,10)$  با اختلاف کایرالیته‌ی ۵ و فاصله درون‌جداره‌ی  $5/4 \text{ \AA}$  پایدارترین این ساختارها هستند.

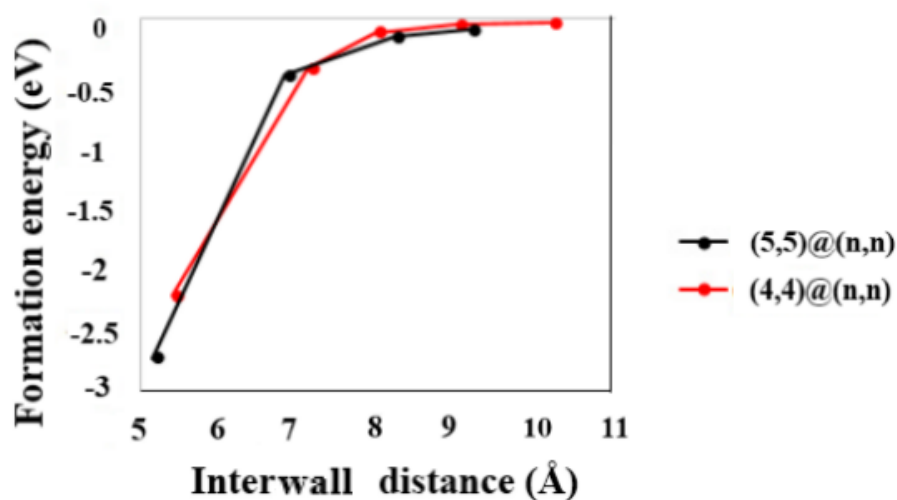
جدول ۴-۶: فاصله درون جداری، انرژی پیوندی و انرژی تشکیل نانولوله‌های دوجداره دسته‌صندلی GaAs

نانولوله خالص (m.m)@(n.n)	تعداد اتم	وضعیت	فاصله درون جداری (Å)	انرژی پیوندی (eV)	انرژی تشکیل (eV)
(۴,۴)@(۷,۷)	۴۴	ناپایدار	-	-	-
(۴,۴)@(۸,۸)	۴۸	ناپایدار	-	-	-
(۴,۴)@(۹,۹)	۵۲	پایدارترین	۵/۴۱۱۴	۴/۶۷۰	-۲/۲۴۰
(۴,۴)@(۱۰,۱۰)	۵۶	پایدار	۷/۱۲۴۱	۴/۶۳۰	-۰/۴۰۶
(۴,۴)@(۱۱,۱۱)	۶۰	پایدار	۷/۹۶۵۲	۴/۶۲۱	-۰/۱۱۴
(۴,۴)@(۱۲,۱۲)	۶۴	پایدار	۹/۰۰۸۰	۴/۶۱۷	-۰/۰۵۲
(۴,۴)@(۱۳,۱۳)	۶۸	پایدار	۱۰/۱۹۳۱	۴/۶۱۳	-۰/۰۳۶
(۵,۵)@(۹,۹)	۵۶	ناپایدار	-	-	-
(۵,۵)@(۱۰,۱۰)	۶۰	پایدارترین	۵/۴۷۴۲	۴/۶۶۵	-۲/۷۴۴
(۵,۵)@(۱۱,۱۱)	۶۴	پایدار	۶/۸۳۲۷	۴/۶۲۴	-۰/۴۶۸
(۵,۵)@(۱۲,۱۲)	۶۸	پایدار	۸/۲۱۶۸	۴/۶۱۶	-۰/۱۵۴
(۵,۵)@(۱۳,۱۳)	۷۲	پایدار	۹/۱۵۱۳	۴/۶۱۲	-۰/۰۹۷

تغییرات انرژی تشکیل و انرژی پیوندی این ساختارها با توجه به فاصله درون جداری نانولوله‌ها و تعداد اتمهای آنها در جدول ۴-۶ گزارش شده است. به این دلیل که انرژی تشکیل معیاری از پایداری نانولوله‌هاست، و از آنجا که ساختارهای (۴,۴)@(۹,۹) و (۵,۵)@(۱۰,۱۰) کمترین انرژی تشکیل را به ترتیب با مقادیر  $2/240 \text{ \AA}$  و  $2/744 \text{ \AA}$  دارا می‌باشند، پس نتیجه می‌گیریم که نانولوله‌های دوجداره خالص دسته‌صندلی GaAs با اختلاف کایرالیته ۵، از لحاظ پایداری مناسب‌ترین ساختارها هستند. هر دو ساختار فاصله درون جداری در حدود  $5/4 \text{ \AA}$  دارند که در نهایت نتیجه می‌گیریم مطلوب‌ترین فاصله درون جداری برای ساختارهای دوجداره دسته‌صندلی تقریباً  $5/4 \text{ \AA}$  می‌باشد.

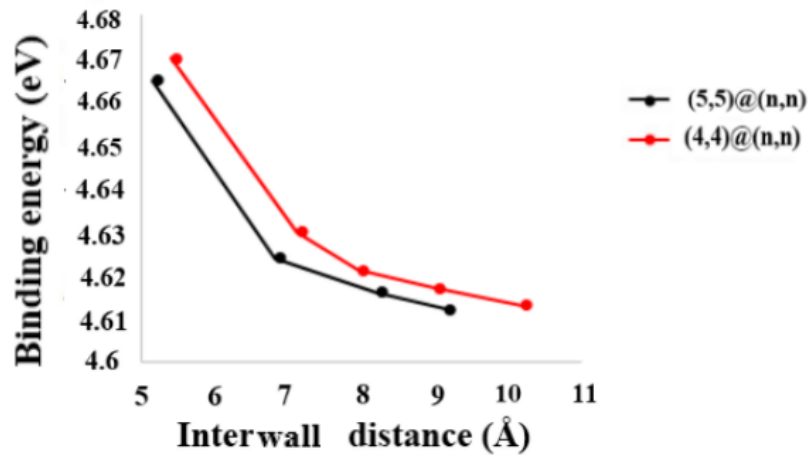


شکل ۴-۶: ساختارهای پایدار و ناپایدار نانولوله‌های دوجداره دسته‌صندلی GaAs



شکل ۴-۷: تغییرات انرژی تشکیل با فاصله درون‌جداری نانولوله‌های دوجداره خالص پایدار دسته‌صندلی GaAs

شکل ۴-۸ تغییرات انرژی پیوندی با فاصله درون‌جداری نانولوله‌های دوجداره خالص دسته‌صندلی GaAs را نشان می‌دهد که از آن می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش قطر لوله خارجی که همگام با افزایش فاصله درون‌جداری هر ساختار می‌باشد، انرژی پیوندی روندی کاهشی را دارد.



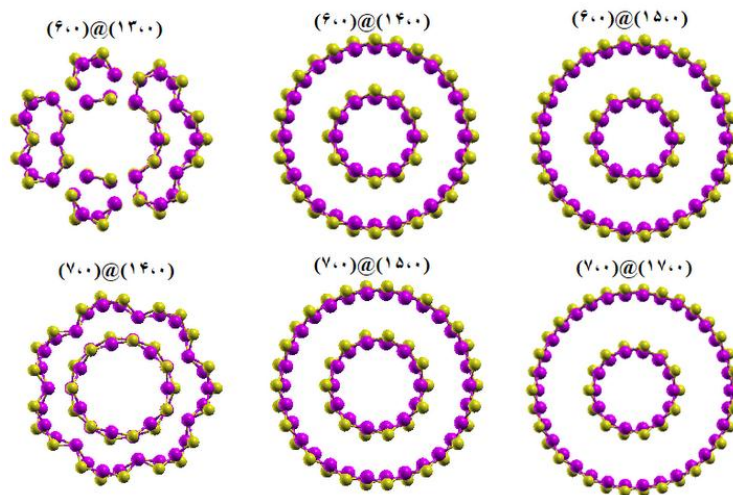
شکل ۴-۸: تغییرات انرژی پیوندی با فاصله درون جداری نانولوله‌های دوجداره خالص پایدار دسته صندلی GaAs

#### ۲-۴-۴ پایداری نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ GaAs

در این قسمت پایداری دو دسته نانولوله دوجداره خالص زیگزاگ  $(n,0)@(n,0)$  با  $n=11-18$  و  $(n,0)@(n,0)$  با  $n=13-18$  مورد بررسی قرار گرفته است.

شکل ۴-۹ ساختارهای پایدار و ناپایدار را برای این دو دسته نانولوله دوجداره زیگزاگ نشان می‌دهد. مطابق شکل ۴-۹ نانولوله‌های دوجداره  $(13,0)@(13,0)$  و  $(14,0)@(14,0)$  از حالت لوله‌ای خارج شده و ناپایدار هستند، اما دیگر ساختارها پایدار هستند. در نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ  $(n,0)@(m,0)$  به ازای  $(n-m) \leq 7$  ساختارها ناپایدار می‌شوند. پایدارترین نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ با اختلاف کایرالیته  $(n-m)=8$  می‌باشند.



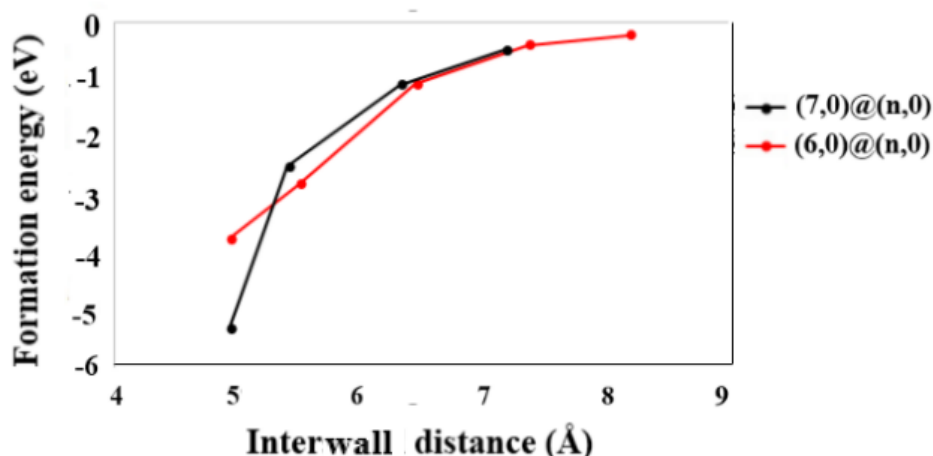


شکل ۴-۹: نمای مقطعی ساختارهای پایدار و ناپایدار نانولوله‌های دوجداره خالص زیگزاگ GaAs

با توجه به جدول ۴-۷ که تنوع انرژی‌های پیوندی و تشکیل و فاصله درون‌جداره ساختارها را نشان می‌دهد، می‌توان گفت که به ازای فواصل درون‌جداره کمتر از  $4/9 \text{ \AA}$  ساختارها به سمت ناپایداری و فروپاشی میل می‌کنند. همچنین محاسبات ما نشان می‌دهد که برای  $(n-m) \geq 8$ ، نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ شکل لوله‌ای همه محور خود را کاملاً حفظ نموده‌اند و نانولوله دوجداره پایدار باقی می‌مانند. نتایج جدول ۴-۷، نشان می‌دهد که انرژی‌های پیوندی ساختارها تفاوت چندانی ندارند و پایدارترین ساختار در دسته  $(6,0)@(n,0)$  که دارای کمترین انرژی تشکیل می‌باشد، نانولوله دوجداره  $(6,0)@(14,0)$  است که انرژی تشکیل آن حدود  $3/768 \text{ eV}$  و انرژی پیوندی اتم‌های آن حدود  $4/690 \text{ eV}$  است که این یعنی نانولوله خارجی  $(14,0)$  بهترین مزدوج برای نانولوله داخلی  $(6,0)$  است. همچنین در دسته  $(7,0)@(n,0)$  پایدارترین ساختار  $(7,0)@(15,0)$  با انرژی پیوندی حدود  $4/687 \text{ eV}$  و انرژی تشکیل حدود  $5/332 \text{ eV}$  است. در هر دو ساختار فاصله درون‌جداره نیز حدود  $4/9 \text{ \AA}$  است که مطلوب‌ترین فاصله جهت پایدارترین ساختارهای زیگزاگ می‌باشد. شکل ۴-۱۰ نمودار تغییرات انرژی تشکیل با فاصله درون‌جداره نانولوله‌های خالص دوجداره زیگزاگ GaAs را نشان می‌دهد.

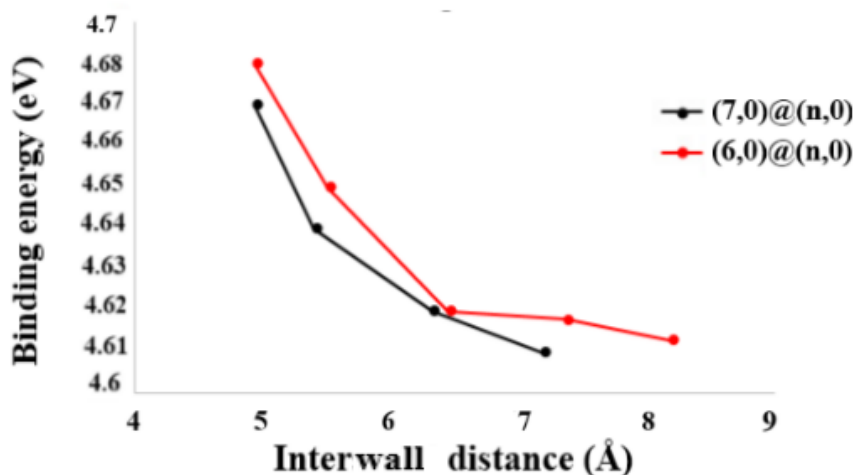
جدول ۴-۷: ساختارهای پایدار و ناپایدار نانولوله‌های خالص دوجداره زیگزاگ GaAs

انرژی تشکیل (eV)	انرژی پیوندی (eV)	فاصله درون جدار (Å)	وضعیت	تعداد اتم	نانولوله خالص دوجداره زیگزاگ (m,n)
-	-	-	ناپایدار	۶۸	(۶,۰)@(۱۱,۰)
-	-	-	ناپایدار	۷۲	(۶,۰)@(۱۲,۰)
-	-	-	ناپایدار	۷۶	(۶,۰)@(۱۳,۰)
-۳/۷۶۸۳	۴/۶۹۰	۴/۹۳۱۳	پایدارترین	۸۰	(۶,۰)@(۱۴,۰)
-۲/۸۱۵۲	۴/۶۶۲	۵/۵۰۸۶	پایدار	۸۴	(۶,۰)@(۱۵,۰)
-۱/۰۸۹۴	۴/۶۳۸	۶/۴۵۷۵	پایدار	۸۸	(۶,۰)@(۱۶,۰)
-۰/۴۰۷۰	۴/۶۲۸	۷/۳۶۵۴	پایدار	۹۲	(۶,۰)@(۱۷,۰)
-۰/۲۲۰۸	۴/۶۲۳	۸/۱۸۵۰	پایدار	۹۶	(۶,۰)@(۱۸,۰)
-	-	-	ناپایدار	۸۰	(۷,۰)@(۱۳,۰)
-	-	-	ناپایدار	۸۴	(۷,۰)@(۱۴,۰)
-۵/۳۳۲۶	۴/۶۸۷	۴/۹۳۲۲	پایدارترین	۸۸	(۷,۰)@(۱۵,۰)
-۲/۵۰۵۲	۴/۶۵۱	۵/۴۰۷۴	پایدار	۹۲	(۷,۰)@(۱۶,۰)
-۱/۰۹۸۸	۴/۶۳۳	۶/۳۲۳۶	پایدار	۹۶	(۷,۰)@(۱۷,۰)
-۰/۴۸۸۱	۴/۶۲۴	۷/۱۸۲۵	پایدار	۱۰۰	(۷,۰)@(۱۸,۰)



شکل ۴-۱۰: نمودار تغییرات انرژی تشکیل با فاصله درون جداری نانولوله‌های خالص دوجداره زیگزاگ GaAs

با توجه به شکل ۴-۱۰ مشخص است ساختارهای دوجداره زیگزاگ  $(7,0)@(15,0)$  و  $(6,0)@(14,0)$  کمترین انرژی تشکیل را دارند که فاصله درون جداری در هر دو دسته‌ی مورد بررسی حدود  $4/93 \text{ \AA}$  را نشان می‌دهد و به ازای فواصل درون جداری بزرگتر از این عدد، انرژی‌های تشکیل روند افزایشی دارند. شکل ۴-۱۱ نمودار تغییرات انرژی پیوندی با فاصله درون جداری نانولوله‌های خالص دوجداره زیگزاگ GaAs را نشان می‌دهد.



شکل ۴-۱۱: تغییرات انرژی پیوندی با فاصله درون جداری نانولوله‌های خالص دوجداره زیگزاگ GaAs

شکل ۴-۱۱ نشان می‌دهد که بیشینه انرژی پیوندی برای دسته  $(n,0)@ (6,0)$  به ازای کایرالیته  $n=14$  و برای دسته  $(n,0)@ (7,0)$  به ازای کایرالیته با  $n=15$  اتفاق می‌افتد که پایدارترین ساختارها در بین نانولوله‌های مورد بررسی هستند. بطور کلی بررسی‌های صورت گرفته بر روی نانولوله‌های دوجداره دسته صندلی و زیگزاگ گالیوم آرسناید نشان می‌دهد که تغییرات انرژی تشکیل و پیوندی ساختارها، به شعاع نانولوله خارجی و همچنین به فاصله درون جداری هر ساختار بستگی دارد. مقایسه نانولوله‌های زیگزاگ و دسته صندلی نشان می‌دهد که ساختارهای زیگزاگ به دلیل دارا بودن انرژی تشکیل کمتر نسبت به نوع دسته صندلی، پایدارتر می‌باشند و با سایر مقالات تطابق خوبی دارد [۶۱].

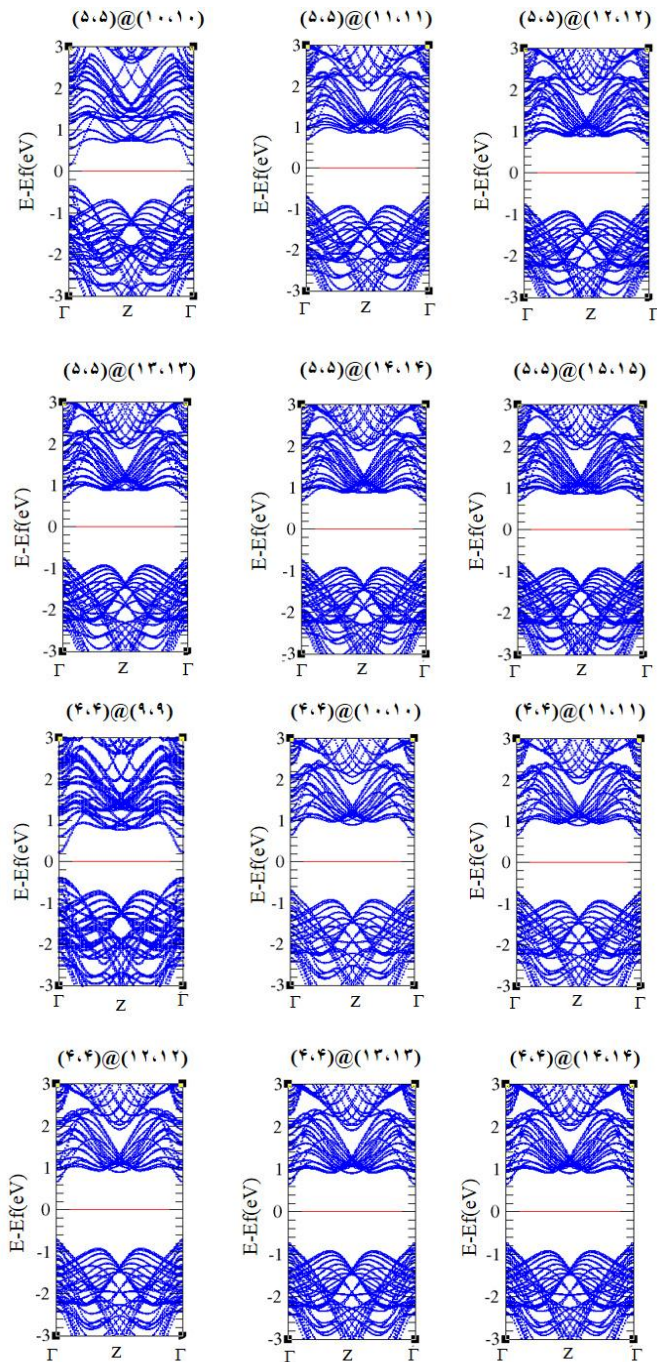
#### ۴-۵ بررسی خواص الکترونی نانولوله‌های دوجداره (زیگزاگ و دسته صندلی) خالص GaAs

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

#### ۴-۵-۱ بررسی ساختار نواری

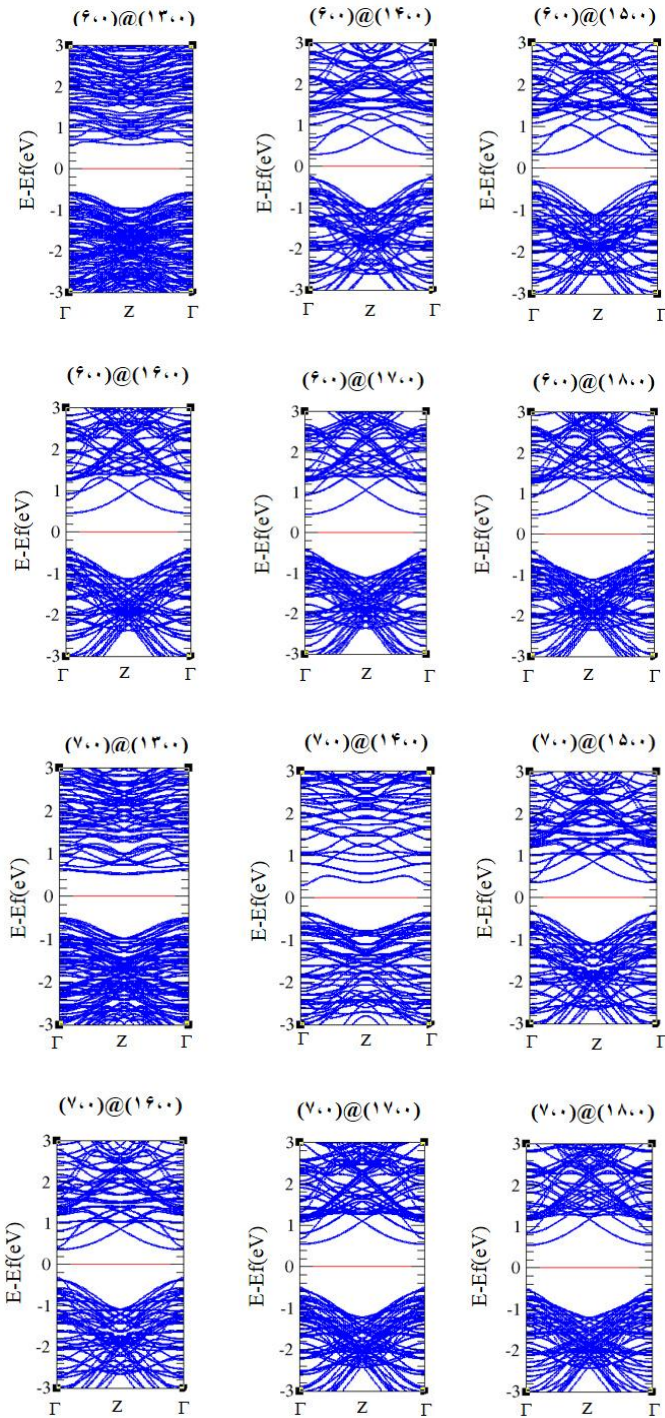
با بررسی ساختار نواری می‌توان از مقدار گاف نواری مستقیم یا غیرمستقیم و روند تغییرات آن که بسیاری از خواص فیزیکی هر ساختار را نشان می‌دهد، اطلاعاتی به دست آورد. در این قسمت به بررسی ساختار نواری نانولوله‌های دو جداره GaAs خالص پرداخته می‌شود.

ساختار نواری برای نانولوله‌های دوجداره دسته صندلی خالص GaAs در شکل ۴-۱۲ و برای نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ در شکل ۴-۱۳ رسم شده اند. مطابق شکل ۴-۱۲ تمامی نانولوله‌های دوجداره دسته صندلی GaAs نیمه رسانا بوده و دارای گاف نواری مستقیم می‌باشند.



شکل ۴-۱۲: ساختار نواری نانولوله های دو جداره دسته صندلی خالص GaAs

شکل ۴-۱۳ ساختار نواری نانولوله های دو جداره زیگزاگ GaAs را نشان می‌دهد که بر اساس آن تمامی ساختارها دارای گاف نواری مستقیم می‌باشند که با افزایش قطر، گاف نواری هم رندی افزایشی دارد که این روند تغییرات در قطرهای بالاتر با شیب کمتری اتفاق می‌افتد.



شکل ۴-۱۳: ساختار نواری نانولوله های دوجداره زیگزاگ خالص GaAs

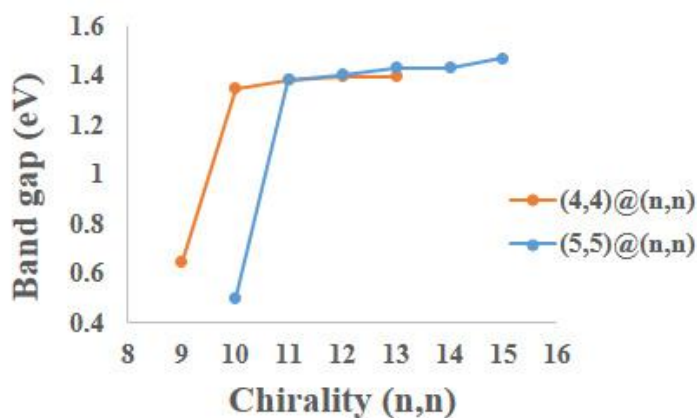
اندازه گاف نواری برای نانولوله های دوجداره دسته صندلی و زیگزاگ محاسبه و به ترتیب در جدول های ۴-۸ و ۴-۹ گزارش شده است. جدول ۴-۸ نشان می دهد که تغییرات گاف نواری برای نانولوله های دوجداره خالص دسته صندلی دسته  $(n,n)@(4,4)$ ، در حدود  $1/3$  eV و برای ساختارهای



$(n,n)@(5,5)$  در حدود  $1/4$  eV می باشد که تمامی ساختارها نیمه رسانا هستند. همچنین در این نانولوله ها برای ساختارهایی با قطرهای بزرگ، تغییرات گاف نواری تقریباً مستقل از افزایش قطر می باشد.

جدول ۴-۸: گاف نواری نانولوله های دوجداره خالص دسته صندلی GaAs و موقعیت تراز فرمی آنها

نوع گاف نواری	گاف نواری (eV)	موقعیت تراز فرمی (eV)	نانولوله دوجداره دسته صندلی
مستقیم	۰/۶۴۷	-۳/۹۳۴	$(4,4)@(9,9)$
مستقیم	۱/۳۴۷	-۳/۷۴۳	$(4,4)@(10,10)$
مستقیم	۱/۳۸۲	-۳/۷۳۴	$(4,4)@(11,11)$
مستقیم	۱/۳۹۶	-۳/۷۳۱	$(4,4)@(12,12)$
مستقیم	۱/۳۹۶	-۳/۷۳۰	$(4,4)@(13,13)$
نوع گاف نواری	گاف نواری (eV)	موقعیت تراز فرمی (eV)	نانولوله دوجداره دسته صندلی
مستقیم	۰/۵۰۱	-۳/۹۳۰	$(5,5)@(10,10)$
مستقیم	۱/۳۸۱	-۳/۷۲۸	$(5,5)@(11,11)$
مستقیم	۱/۴۰۴	-۳/۷۱۲	$(5,5)@(12,12)$
مستقیم	۱/۴۳۳	-۳/۷۱۴	$(5,5)@(13,13)$
مستقیم	۱/۴۳۳	-۳/۷۱۷	$(5,5)@(14,14)$
مستقیم	۱/۴۶۹	-۳/۷۱۶	$(5,5)@(15,15)$



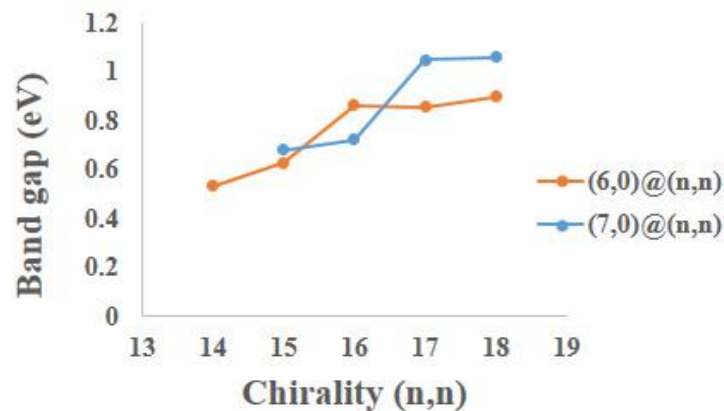
شکل ۴-۱۴: نمودار تغییرات گاف نواری بر حسب کایرالیته نانولوله های دوجداره دسته صندلی

خالص GaAs

جدول ۴-۹ حاکی از آن است که تغییرات گاف نواری نانولوله‌های دوجداره‌ی زیگزاگ GaAs برای ساختارهای  $(6,0)@(n,0)$  و  $(7,0)@(n,0)$  در حدود  $0.8$  eV می‌باشد و تمامی ساختارها دارای گاف نواری مستقیم می‌باشند. همچنین در این ساختارها همانند نانولوله‌های دسته‌صندلی، تغییرات گاف نواری در قطرهای بزرگ تقریباً مستقل از افزایش قطر می‌باشد.

جدول ۴-۹: گاف نواری نانولوله‌های دوجداره خالص زیگزاگ GaAs و موقعیت تراز فرمی آنها

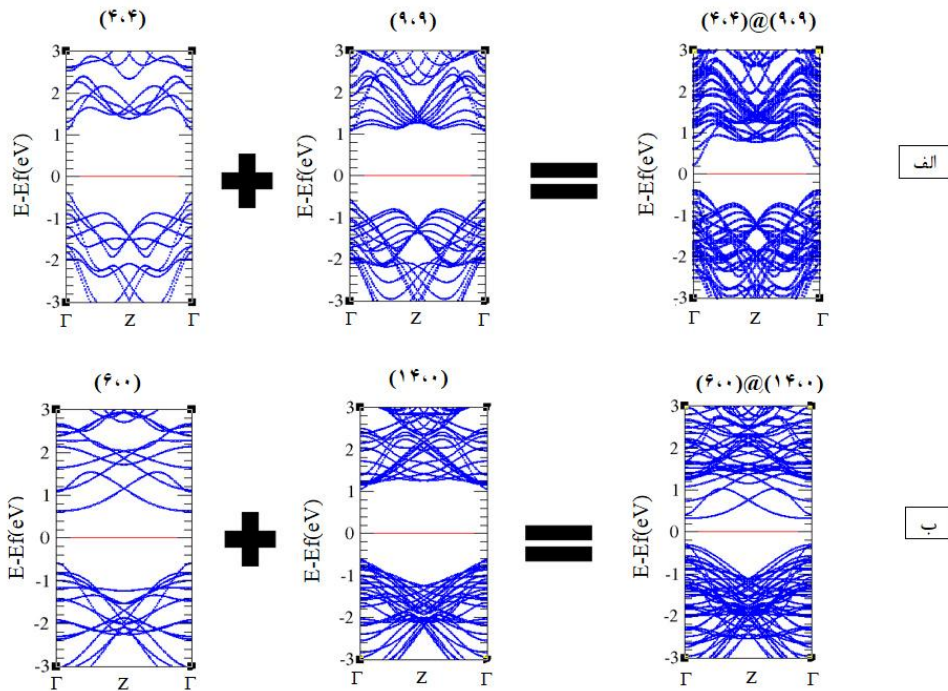
نوع گاف نواری	گاف نواری (eV)	موقعیت تراز فرمی (eV)	نانولوله دوجداره
مستقیم	۰/۵۳۳	-۴/۱۰۷	$(6,0)@(14,0)$
مستقیم	۰/۶۲۹	-۴/۰۴۳	$(6,0)@(15,0)$
مستقیم	۰/۸۵۸	-۴/۰۲۱	$(6,0)@(16,0)$
مستقیم	۰/۸۶۳	-۴/۰۴۲	$(6,0)@(17,0)$
مستقیم	۰/۸۹۸	-۴/۰۳۵	$(6,0)@(18,0)$
نوع گاف نواری	گاف نواری (eV)	موقعیت تراز فرمی (eV)	نانولوله دوجداره
مستقیم	۰/۶۸۱	-۴/۰۳۰	$(7,0)@(15,0)$
مستقیم	۰/۷۲۴	-۳/۹۲۰	$(7,0)@(16,0)$
مستقیم	۱/۰۵۰	-۳/۹۲۵	$(7,0)@(17,0)$
مستقیم	۱/۰۶۱	-۳/۹۳۳	$(7,0)@(18,0)$



شکل ۴-۱۵: نمودار تغییرات گاف نواری برحسب کایرالیته نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ خالص GaAs



در نانولوله‌های خالص GaAs گاف نواری برای ساختارهای دوجداره کمتر از هر یک از ساختارهای تک‌جداره تشکیل دهنده آن می‌باشد. شکل ۴-۱۶ تغییرات گاف نواری نانولوله‌ها برای ساختارهای (۹،۹)@ (۴،۴) و (۱۴،۰)@ (۶،۰) را به عنوان یک نمونه از نانولوله‌های دوجداره دسته‌بندی و زیگزاگ GaAs با تفکیک نانولوله‌های تک‌جداره سازنده‌ی آنها نشان می‌دهد. گاف نواری محاسبه شده برای ساختارهای تک‌جداره دسته‌بندی (۴،۴) و (۹،۹) به ترتیب برابر  $1/518 \text{ eV}$  و  $1/663 \text{ eV}$  می‌باشد که حاکی از افزایش گاف نواری نانولوله‌ها با افزایش قطر آنها است. همچنین گاف نواری محاسبه شده برای مزدوج آنها، یعنی نانولوله دوجداره (۹،۹)@ (۴،۴) برابر  $0/647 \text{ eV}$  می‌باشد که نشان می‌دهد گاف نواری با ترکیب دو ساختار تک‌جداره کاهش می‌یابد که ناشی از برهمکنش‌های درون‌جداری نانولوله‌های دوجداره می‌باشد. همچنین گاف نواری محاسبه شده برای ساختارهای تک‌جداره زیگزاگ (۶،۰) و (۱۴،۰) به ترتیب برابر  $1/348 \text{ eV}$  و  $1/416 \text{ eV}$  می‌باشد که حاکی از افزایش گاف نواری نانولوله‌ها با افزایش قطر آنها است. همچنین گاف نواری محاسبه شده برای مزدوج آنها، یعنی نانولوله دوجداره (۱۴،۰)@ (۶،۰) برابر  $0/533 \text{ eV}$  می‌باشد که نشان می‌دهد گاف نواری با ترکیب دو ساختار تک‌جداره کاهش می‌یابد که ناشی از برهم‌کنش‌های درون‌جداری نانولوله‌های دوجداره می‌باشد. در واقع ساختار نواری نانولوله‌های دوجداره، ترکیب نوارهای انرژی ساختارهای تک‌جداره تشکیل دهنده آنها می‌باشد. نتایج بدست آمده از این بخش با نتایج حاصل از مقالات قبلی تطابق خوبی دارد [۵۸].

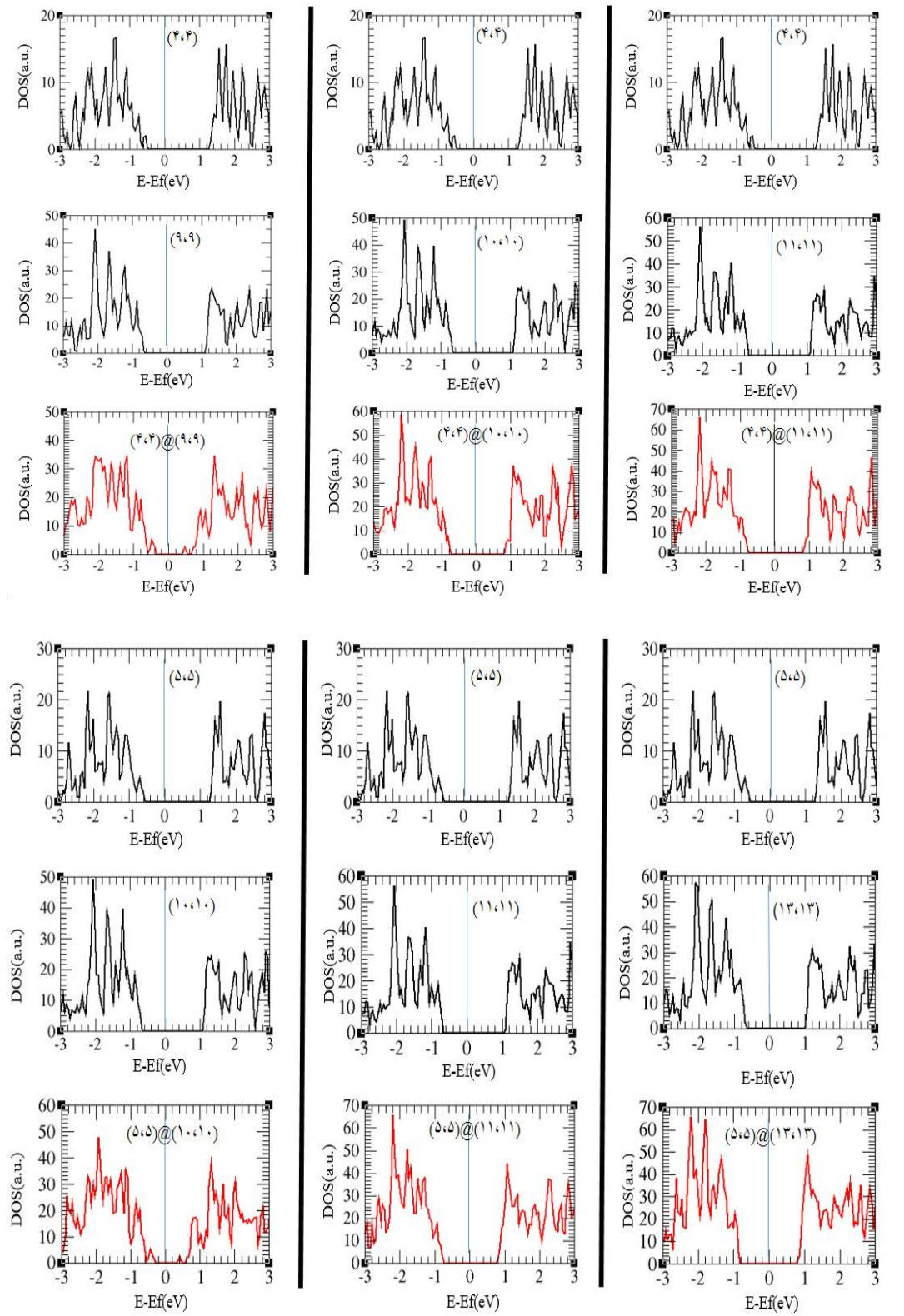


شکل ۴-۱۶: تغییرات ساختار نواری نانولوله‌ها از تک جداره به دوجداره (الف) دسته‌بندی  $(4,4)@(9,9)$  و (ب) زیگزاگ  $(6,0)@(14,0)$

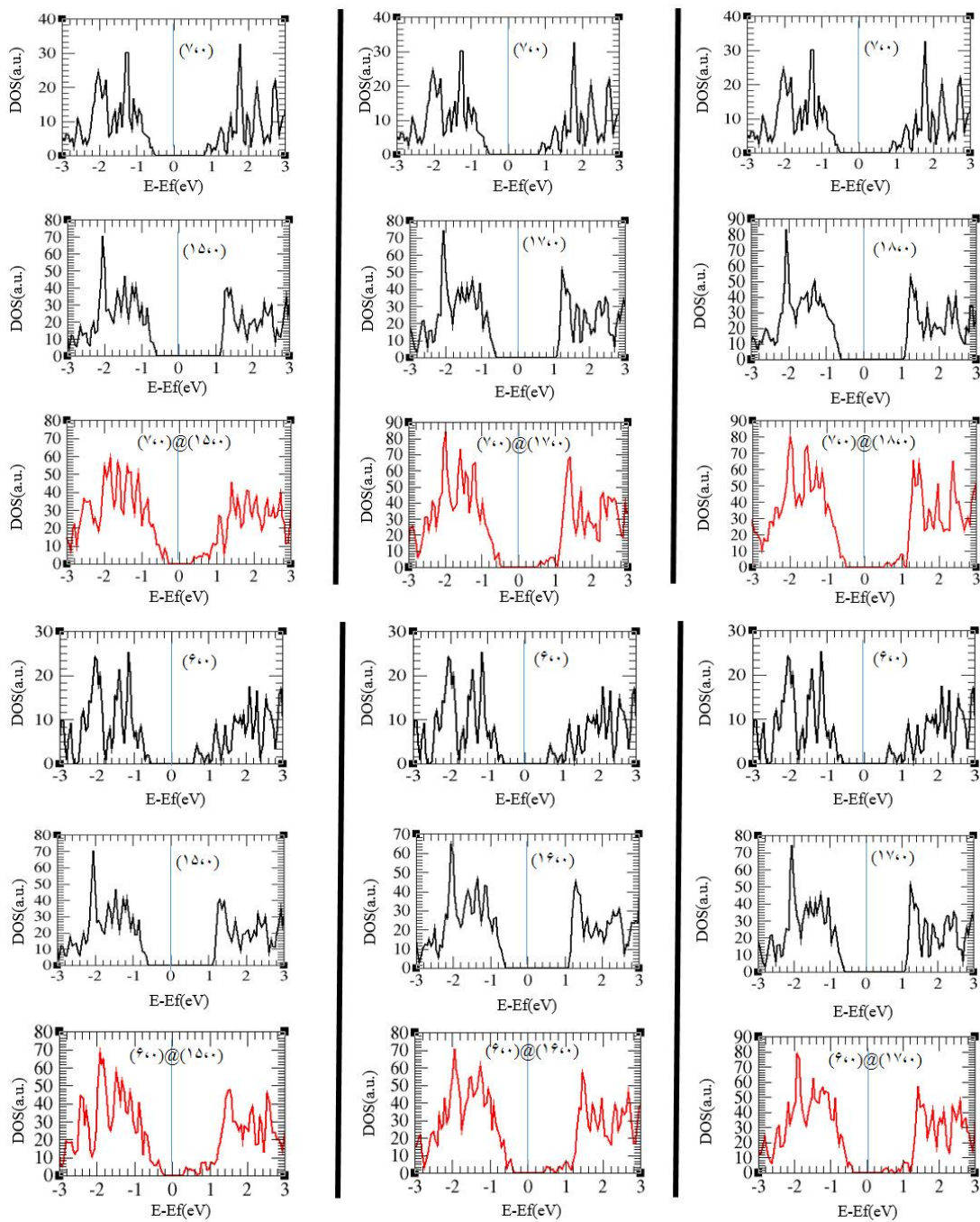
#### ۴-۵-۲ محاسبه چگالی حالت‌های کلی (DOS) و جزئی (PDOS)

چگالی حالت‌های کلی یک سیستم، تعداد حالات الکترونی در دسترس در واحد حجم در واحد انرژی را می‌دهد که با استفاده از آن، چگونگی توزیع حالت‌های الکترون‌ها در نوار ظرفیت و رسانش مشخص می‌شود. یک DOS بالا در یک نوار انرژی به معنی بالا بودن تعداد حالت‌ها برای اشغال شدن است و اگر با DOS صفر مواجه شویم، بدین معناست که هیچ حالتی در نوار انرژی مورد نظر برای اشغال وجود ندارد. در فلزات (رساناها) چگالی حالت‌ها برای ترازهای مجاز در نوار رسانش به طور جزئی پر است ولی در نیمه فلزات به طور جزئی خالی است و با چگالی حالت ترازهای بالاتر همپوشانی دارند. در عایق‌ها و نیمرساناها، چگالی حالت‌های مجاز نوار ظرفیت و رسانش با انرژی گاف از هم جدا شده‌اند و تفاوت بین عایق و نیمرسانا در گاف انرژی آنهاست به طوری که گاف انرژی نیمرساناها کوچک‌تر از عایق‌هاست. چگالی حالت‌ها در اطراف تراز فرمی اهمیت ویژه‌ای دارد چرا که بسیاری از خواص ساختار از جمله رسانش

الکتريکی به آنها وابسته است. چگالی حالت‌های غيرصفر زیرتراز فرمی مربوط به نوار ظرفیت می‌باشند که در دمای صفر مطلق کاملاً پر و اشغال شده‌اند و چگالی حالت‌های غيرصفر بالای تراز فرمی مربوط به نوار رسانش می‌باشند که در دمای صفر مطلق ( $T = 0$ ) کاملاً خالی و اشغال نشده می‌باشند. موقعیت تراز فرمی در همه نمودارها دارای سطح انرژی صفر می‌باشد که با خط چین عمودی نشان داده شده است و بازه‌ی انرژی برای رسم چگالی حالت‌ها بین  $-3\text{eV}$  و  $+3\text{eV}$  در نظر گرفته شده است. با بررسی چگالی حالت‌های کلی اتم‌ها و مقایسه آن با چگالی حالت کلی ترکیب می‌توان به نقش اتم‌ها در شکل‌گیری نوارهای انرژی (نوار ظرفیت و رسانش) پی برد و همچنین از روی چگالی حالت‌های جزئی اتم‌ها می‌توان سهم اوربیتالی آنها در شکل‌گیری نوارهای انرژی اتم‌ها را مشخص نمود. بسیاری از خواص ساختار از جمله رسانش الکتريکی به چگالی حالت‌های اطراف تراز فرمی وابسته‌اند. در شکل ۴-۱۷ و ۴-۱۸ به بررسی چگالی حالت‌های کلی شش ساختار از نانولوله‌های دوجداره خالص دسته‌سندلی و شش ساختار از نانولوله‌های دوجداره خالص زیگزاگ GaAs پرداخته شده است. همانطور که در نمودارها مشاهده می‌شود با افزایش قطر نانولوله‌های تک‌جداره، گاف نواری آنها نیز افزایش می‌یابد و گاف نواری نانولوله‌ی دوجداره مرکب از آنها، از گاف نواری تک‌تک آنها کوچک‌تر است [۵۸].



شکل ۴-۱۷: چگالی حالت های کلی (DOS) نانولوله های تک جداره و دوجداره دسته صندلی خالص GaAs



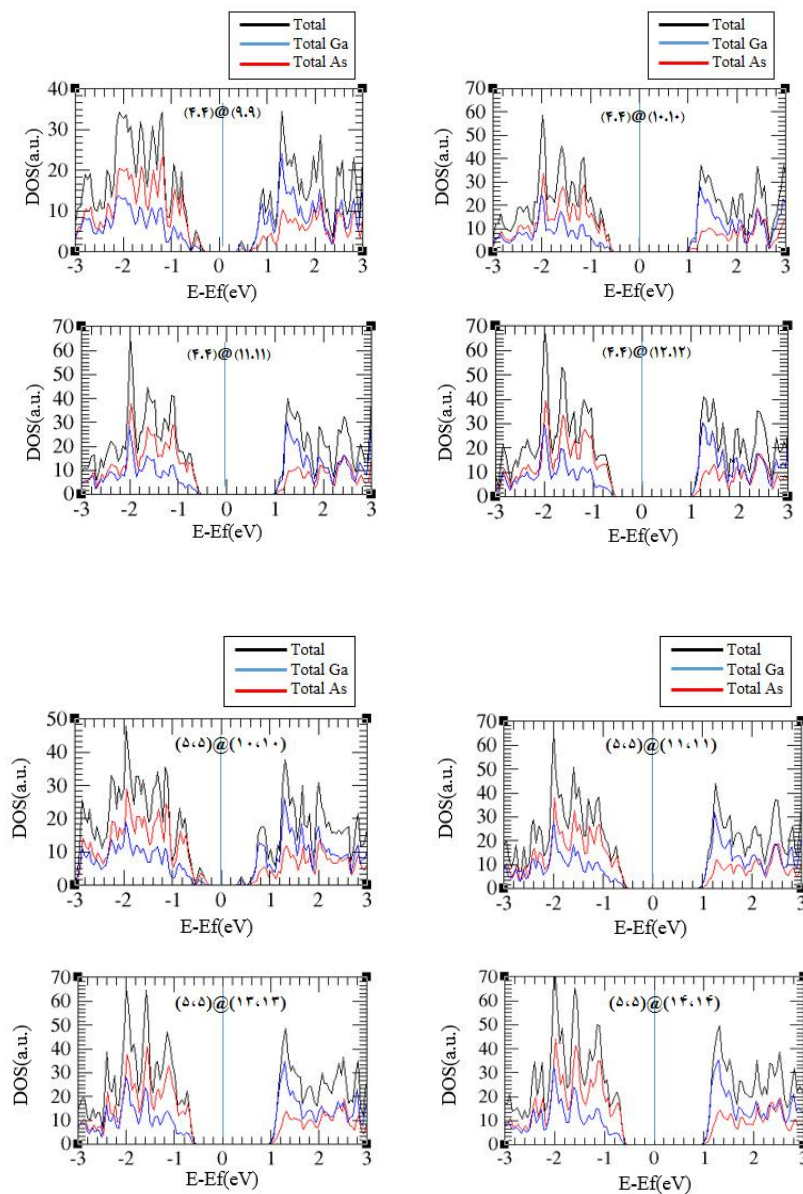
شکل ۴-۱۸: چگالی حالت های کلی (DOS) نانولوله های تک جداره و دوجداره زیگزاگ خالص GaAs

با استفاده از چگالی حالات کلی هر اتم در یک ترکیب، می توان فهمید که هر یک از اتم ها به چه اندازه در شکل گیری نوارهای انرژی سهم هستند. در دو شکل ۴-۱۹ و ۴-۲۰ چگالی حالت های تفکیکی برای هر یک از اتم های Ga و As در نوارهای ظرفیت و رسانش برای نانولوله های دوجداره GaAs نشان داده

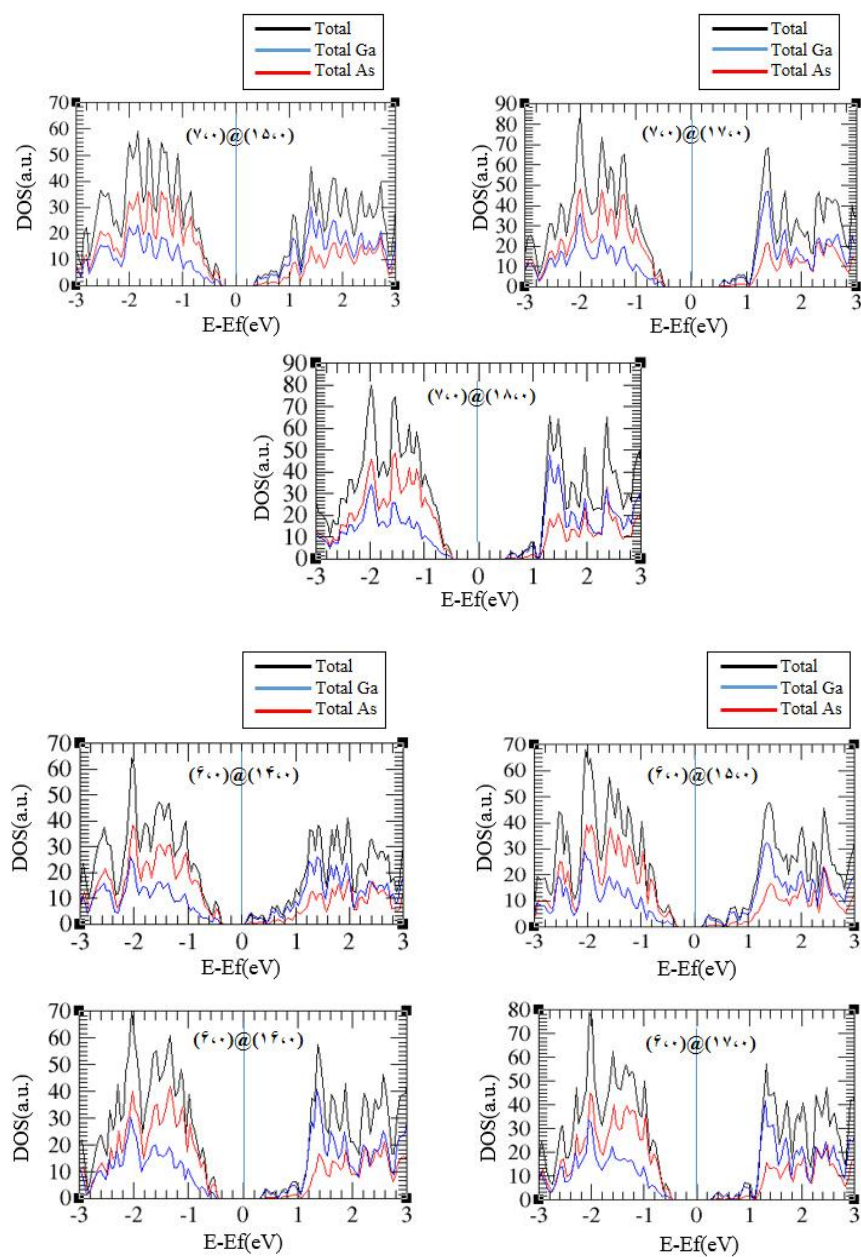


شده است و چگالی حالت‌های ایجاد شده در دو نوار ناشی از هیبریداسیون داخلی بین اتم‌های Ga و As است.

هرچند هر دو نوع اتم در دو نوار، سهمی خاص در ایجاد چگالی حالت‌ها دارند اما مطابق با نمودارها، برای تمامی ساختارهای دسته‌سندلی و زیگزاگ در نوار رسانش سهم اتم Ga در ایجاد چگالی حالت‌های کلی بیشتر از اتم As است و در نقطه مقابل، سهم اتم As در شکل‌گیری نوار ظرفیت بیشتر از اتم Ga می‌باشد.

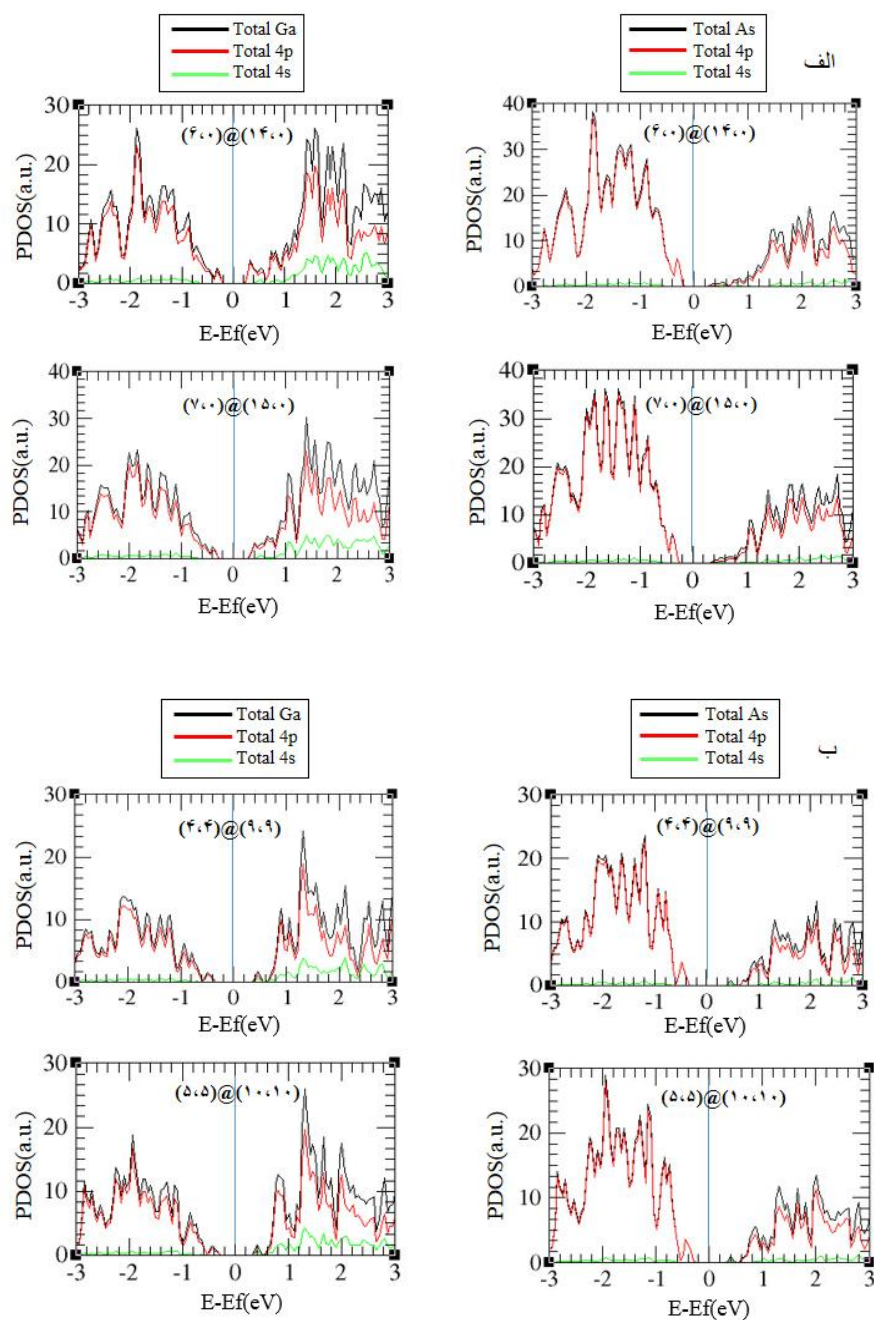


شکل ۴-۱۹: نمودار چگالی حالت‌های کلی (DOS) نانولوله‌های دوجداره‌ی دسته‌سندلی خالص GaAs



شکل ۴-۲۰: نمودار چگالی حالت‌های کلی (DOS) نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ خالص GaAs

برای مشخص‌تر شدن سهم اوربیتالی هر یک از اتم‌ها در شکل‌گیری چگالی حالت‌ها ایجاد شده در نوارها نیاز به رسم چگالی حالت‌های جزئی آنها داریم. در شکل ۴-۲۱ چگالی حالت جزئی برای دو اتم Ga و As رسم شده است، که قسمت الف مربوط به نانولوله‌های خالص  $(7,0)@(15,0)$  و  $(6,0)@(14,0)$  از نوع زیگزاگ و قسمت ب مربوط به نانولوله‌های خالص  $(4,4)@(9,9)$  و  $(5,5)@(10,10)$  از نوع دسته‌سندلی می‌باشد.



شکل ۴-۲۱: نمودار چگالی حالت‌های جزئی اتم‌های Ga و As در نانولوله‌های خالص الف: زیگزاگ، ب: دسته‌سندلی

همان‌طور که در نمودارها مشاهده می‌شود، بیش‌ترین سهم در چگالی حالت‌ها در نوار ظرفیت مربوط به اوربیتال ۴p اتم As و سپس اوربیتال ۴p اتم Ga و اندکی اوربیتال‌های ۴s اتم As و ۴s اتم Ga و در نوار رسانش بیش‌ترین سهم در چگالی حالت‌ها مربوط به اوربیتال ۴p اتم Ga و ۴p اتم As می‌باشد.



به طور کلی حالت‌های اطراف تراز فرمی در هر دو نوار ناشی از هیبریداسیون اوربیتالی بین  $Ga-4p$  و  $As-4p$  می‌باشند. مطابق با شکل نقش اوربیتالهای  $4s$  اتم  $Ga$  و  $4s$  اتم  $As$  در هر دو نوار، بسیار اندک می‌باشد و می‌توان نتیجه گرفت که این حالت‌ها در ناحیه مغزی توزیع شده‌اند.

#### ۶-۴ بررسی خواص ساختاری و الکترونی نانولوله‌های $GaAs$ آرایش یافته با اتم آلومینیوم (Al)

کنترل و تغییر خواص شیمیایی یا فیزیکی در کاربرد نانولوله‌ها دارای اهمیت بسیاری می‌باشد. بدین منظور ناخالص سازی نانولوله‌ها با عناصر شیمیایی، شیوه‌ای آسان و کاربردی در این موضوع می‌باشد. در این میان ناخالص سازی (آرایش) با عناصر الکترون دهنده یا پذیرنده می‌تواند خصوصیات فیزیکی جالبی برای ما ایجاد کند. ناخالص سازی به عنوان راهی برای رفع نقوص ساختاری، شیمیایی یا فیزیکی به جهت کاربردی‌تر کردن نانوساختارها در نظر گرفته شده است. ما نیز قصد داریم در این بخش با آرایش نانولوله‌های دوجداره‌ی دسته‌صندلی و زیگزاگ گالیوم آرسناید ( $GaAs$ )، تغییرات شکل ظاهری نانولوله‌ها به لحاظ حفظ شکل لوله‌های هم محور و پایداری و خواص الکترونی آنها مورد بررسی قرار می‌گیرد. نانولوله‌های مورد بررسی در این قسمت در هر دو نوع نانولوله‌های دسته‌صندلی و زیگزاگ به جهت مقایسه بهتر، دارای شرایط مشابه در حالت خالص می‌باشند و در تمام آنها جایگزینی یک اتم آلومینیوم (Al) در جایگاه اتم گالیوم (Ga) با شرایط مشابه اتمی یک بار در لوله داخلی و بار دیگر در لوله بیرونی هر یک از نانولوله‌های دوجداره صورت گرفته است. به جهت افزایش دقت محاسباتی نمونه‌های مورد بررسی در این بخش، پارامترهای ورودی مناسب، مطابق با جدول ۴-۱۰ تعیین شده است.

جدول ۴-۱۰: پارامترهای ورودی جهت محاسبات

تقریب کد	شبه پتانسیل	همگرایی نیرو	$< 0.4 \text{ eV/\AA}$
تابعی همبستگی - تبدالی	VDW-DFT(BH)	مجموعه پایه ها	دوگانه قطبیده (DZP)
روش دینامیک مولکولی (MD)	شیب همیوگ (CG)	آرایش لایه ظرفیت اتم Ga	$4s^2 4p^1 3d^10$
انرژی قطع	۳۰۰ RY	آرایش لایه ظرفیت اتم As	$4s^2 4p^3$
بردار شبکه بندی فضای K	$1 \times 1 \times 9$	آرایش لایه ظرفیت اتم Al	$3s^2 3p^1$

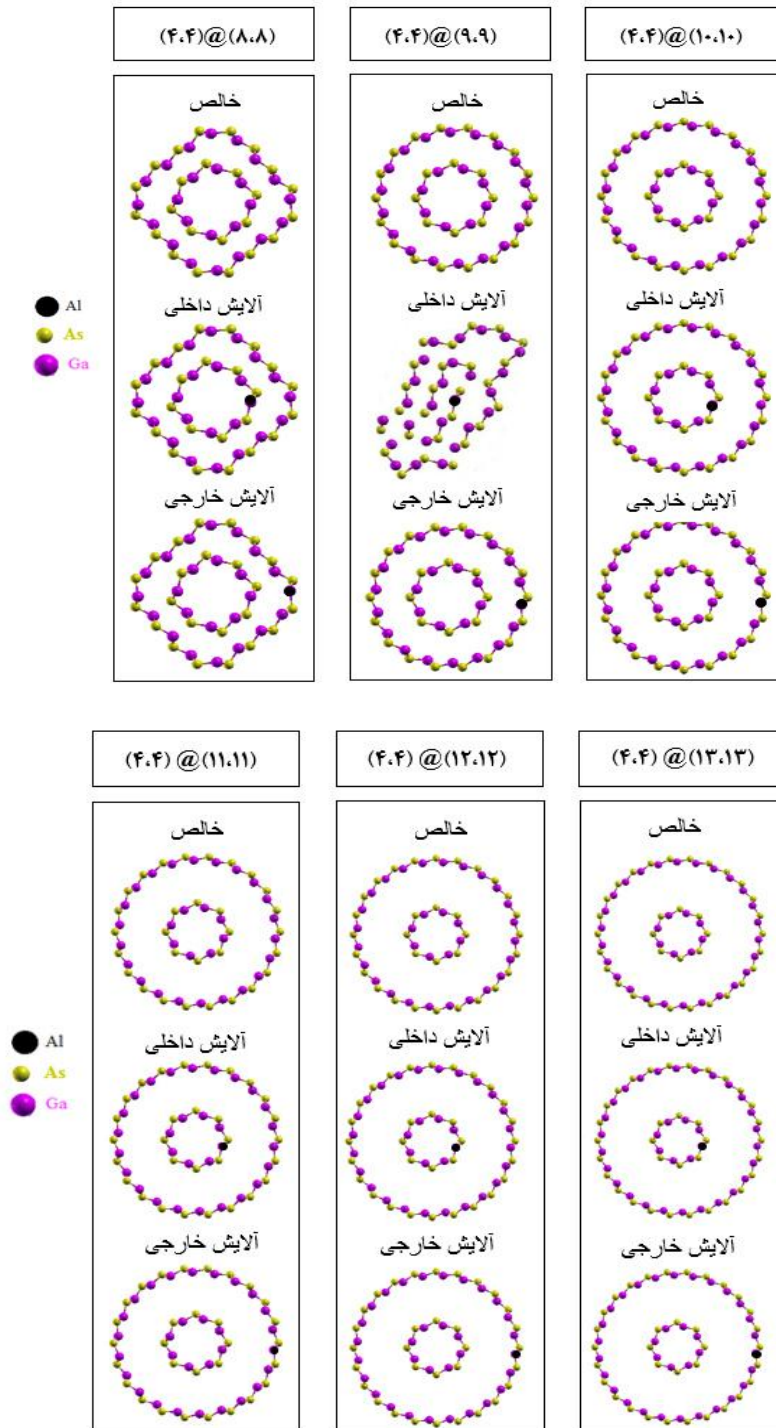
#### ۴-۶-۱ پارامترهای ساختاری نانولوله‌های دوجداره دسته‌سندلی GaAs آرایش یافته با اتم آلومینیوم (Al)

برای بررسی تغییرات ناشی از آرایش نانولوله‌ی GaAs با اتم آلومینیوم، در این بخش پنج ساختار دوجداره دسته‌سندلی  $(4,4)@ (9,9)$ ،  $(4,4)@ (10,10)$ ،  $(4,4)@ (11,11)$ ،  $(4,4)@ (12,12)$  و  $(4,4)@ (13,13)$  از گروه  $(4,4)@ (n,n)$  و شش ساختار دوجداره دسته‌سندلی  $(5,5)@ (10,10)$ ،  $(5,5)@ (11,11)$ ،  $(5,5)@ (12,12)$ ،  $(5,5)@ (13,13)$ ،  $(5,5)@ (14,14)$  و  $(5,5)@ (15,15)$  از گروه  $(5,5)@ (n,n)$  مورد آرایش با اتم Al قرار گرفته‌اند. شکل ۴-۲۲ و شکل ۴-۲۳ نمایی شماتیک از ساختارهای مورد بررسی را نشان می‌دهد.

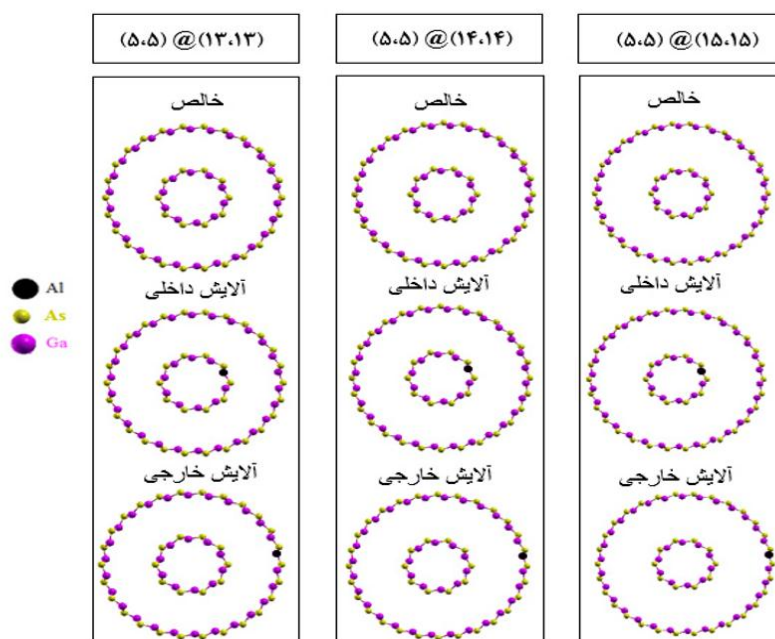
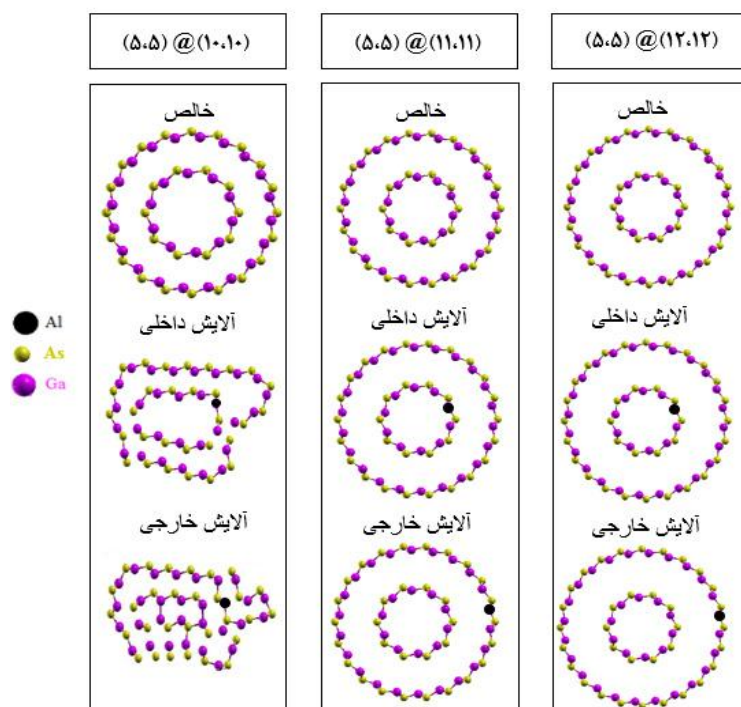
مطابق با شکل ۴-۲۲، ساختار دوجداره  $(4,4)@ (9,9)$  که در حالت خالص پایدار بود پس از آرایش با اتم آلومینیوم در لایه داخلی ناپایدار و از حالت دوجداره خارج شد. دیگر ساختارهای دوجداره بدون ایجاد پیوند لوله داخلی و خارجی و حفظ شکل لوله‌ای خود، پایدار ماندند. همچنین بررسی سایر ساختارها با قطرهای بزرگتر نشان از پایداری آنها داشت.

همچنین مطابق با شکل ۴-۲۳، ساختار دوجداره  $(5,5)@ (10,10)$  که در حالت خالص پایدار بود پس

از آلایش لوله داخلی و خارجی با اتم آلومینیوم ناپایدار و فروپاشید. دیگر ساختارهای دوجداره بدون ایجاد پیوند لوله داخلی و خارجی و حفظ شکل لوله‌ای خود، پایدار ماندند.



شکل ۴-۲۲: نانولوله های دوجداره دسته صندلی (n,n)@(۴,۴) بهینه شده آلایش یافته با اتم Al در جداره داخلی و خارجی



شکل ۴-۲۳: نانولوله های دوجداره دسته صندلی  $(5,5)@(n,n)$  بهینه شده آلایش یافته با اتم آلومینیوم در جداره داخلی و خارجی

برای تعیین پارامترهای ساختاری انجام شده، محاسبات در این قسمت روی یک سلول واحد از نانولوله های دوجداره آلایش یافته  $(9,9)@(4,4)$  شامل ۵۲ اتم (۲۶ اتم Ga و ۲۶ اتم As) با غلظت ناخالصی ۳/۸۴ درصد و نانولوله  $(10,10)@(4,4)$  شامل ۵۶ اتم (۲۸ اتم Ga و ۲۸ اتم As) با غلظت

ناخالصی ۳/۵۷ درصد و نانولوله (۱۱،۱۱)@(۴،۴) شامل ۶۰ اتم (۳۰ اتم Ga و ۳۰ اتم As) با غلظت ناخالصی ۳/۳۳ درصد و نانولوله (۱۲،۱۲)@(۴،۴) شامل ۶۴ اتم (۳۲ اتم Ga و ۳۲ اتم As) با غلظت ناخالصی ۳/۱۲ درصد و همچنین ساختار (۱۳،۱۳)@(۴،۴) شامل ۶۸ اتم (۳۴ اتم Ga و ۳۴ اتم As) با غلظت ناخالصی ۲/۹۴ درصد انجام گرفته است. نتایج حاصل از محاسبات در جدول ۴-۱۱ جمع آوری شده‌اند.

جدول ۴-۱۱: پارامترهای ساختاری بهینه شده نانولوله‌های دوجداره دسته صندلی (n,n)@(۴،۴) آرایش یافته

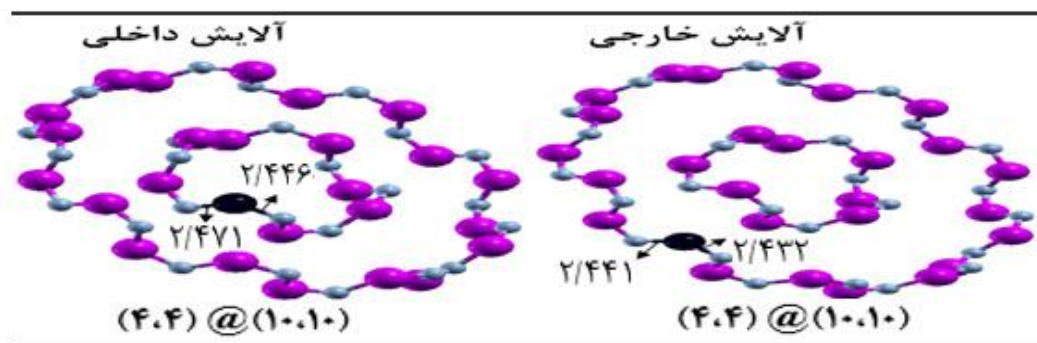
#### GaAs

نانولوله دوجداره دسته صندلی	تعداد اتم	درصد آرایش	ثابت شبکه C (Å)			فاصله درون جداری (Å)		
			خالص	آرایش داخلی	آرایش خارجی	خالص	آرایش داخلی	آرایش خارجی
(۴،۴)@(۹،۹)	۵۲	۳/۸۴	۴/۰۶۷	-	۴/۰۶۴	۵/۴۱۱	-	۵/۳۸۸
(۴،۴)@(۱۰،۱۰)	۵۶	۳/۵۷	۴/۰۵۹	۴/۰۵۶	۴/۰۵۷	۷/۱۲۴	۷/۱۲۷	۷/۱۲۳
(۴،۴)@(۱۱،۱۱)	۶۰	۳/۳۳	۴/۰۶۱	۴/۰۵۸	۴/۰۵۹	۷/۹۶۵	۷/۹۸۳	۷/۹۴۵
(۴،۴)@(۱۲،۱۲)	۶۴	۳/۱۲	۴/۰۵۶	۴/۰۶۰	۴/۰۵۸	۹/۰۰۸	۹/۰۳۵	۸/۹۹۶
(۴،۴)@(۱۳،۱۳)	۶۸	۲/۹۴	۴/۰۶۷	۴/۰۶۲	۴/۰۶۵	۱۰/۱۹۳	۱۰/۲۲۹	۱۰/۱۹۱

نتایج جدول ۴-۱۱ نشان می‌دهد پارامتر ثابت شبکه نانولوله‌ها در حالت آرایش یافته برای آرایش خارجی روند کاهشی نسبت به حالت خالص دارد به طوری که بیشینه کاهش در نانولوله (۹،۹)@(۴،۴) و به مقدار  $0.03 \text{ \AA}$  می‌باشد. همچنین آرایش در لوله‌های خارجی منجر به کاهش فواصل درون جداری نسبت به حالت خالص شده است. فاصله درون جداری ساختارها با ایجاد آرایش درون لوله داخلی نسبت به حالت خالص نانولوله، افزایش پیدا کرده است و این با نتایج حاصله از مقاله [۵۸] مطابقت دارد. بیشترین میزان افزایش فاصله درون جداری نیز برای ساختار (۱۳،۱۳)@(۴،۴) در حدود  $0.36 \text{ \AA}$  و به هنگام آرایش در لوله داخلی می‌باشد.

در شکل (۴-۲۴) طول پیوند تعادلی بین اتم‌های Al و As اطراف آن در برخی ساختارهای دوجداره دسته صندلی (n,n)@(۴،۴) پایدار پس از واهلش، نشان داده شده است که مشاهده می‌شود

در ساختارهای دسته‌صندلی هر اتم آرسناید با دو اتم گالیوم مجاور خود پیوند برقرار می‌کند و برعکس. در این حالت هر اتم آلومینیوم (Al) جایگزین با اتم Ga، با دو اتم As مجاور خود پیوندهای تقریباً هم‌طولی را تشکیل داده و محاسبات نشان می‌دهد طول پیوند تعادلی Al-As در ساختارهای پایدار آرایش یافته خارجی حدود  $2/4 \text{ \AA}$  می‌باشد که در مقایسه با طول پیوند تعادلی Ga-As در ساختارهای پایدار خالص که حدود  $2/39 \text{ \AA}$  بود تغییر محسوسی را نشان نمی‌دهد که مطابق با نتایج [۵۷] می‌باشد. در ساختارهای خالص هر اتم As با دو اتم Ga اطراف خود پیوند برقرار می‌کند اما در ساختار آرایش یافته داخلی، اتم Al جایگزین اتم Ga شده است. مطابق با شکل زیر، طول پیوند تعادلی Al-As1 در حدود  $2/47 \text{ \AA}$  و این میزان برای Al-As2 برابر  $2/44 \text{ \AA}$  می‌باشد که این روند در سایر ساختارها، هم برای آرایش در لوله داخلی و هم برای آرایش در لوله خارجی نیز تکرار شده است.



شکل ۴-۲: طول پیوند تعادلی بین اتمهای Al و As در نانولوله‌های دوجداره GaAs دسته‌صندلی  $(n,n)@(4,4)$  پس از آرایش

همچنین برای تعیین پارامترهای ساختاری، محاسبات در این قسمت روی یک سلول واحد از نانولوله‌های دوجداره دسته‌صندلی آرایش یافته  $(10,10)@(5,5)$  شامل ۶۰ اتم (۳۰ اتم Ga و ۳۰ اتم As) با غلظت  $3/33$  درصد و نانولوله  $(11,11)@(5,5)$  شامل ۶۴ اتم (۳۲ اتم Ga و ۳۲ اتم As) با غلظت  $3/12$  درصد و نانولوله  $(12,12)@(5,5)$  شامل ۶۸ اتم (۳۴ اتم Ga و ۳۴ اتم As) با غلظت  $2/94$  درصد و نانولوله  $(13,13)@(5,5)$  شامل ۷۲ اتم (۳۶ اتم Ga و ۳۶ اتم As) با غلظت  $2/77$  درصد و نانولوله  $(14,14)@(5,5)$  شامل ۷۶ اتم (۳۸ اتم Ga و ۳۸ اتم As) با غلظت  $2/63$  درصد و همچنین نانولوله

(۱۵،۱۵)@ (۵،۵) شامل ۸۰ اتم (۴۰ اتم Ga ۴۰ اتم As) با غلظت ۲/۵ درصد انجام گرفته است. نتایج

حاصل از محاسبات در جدول ۴-۱۲ جمع آوری شده‌اند.

جدول ۴-۱۲: پارامترهای ساختاری بهینه شده نانولوله‌های دوجداره دسته صندلی (n,n)@ (۵،۵) آرایش یافته

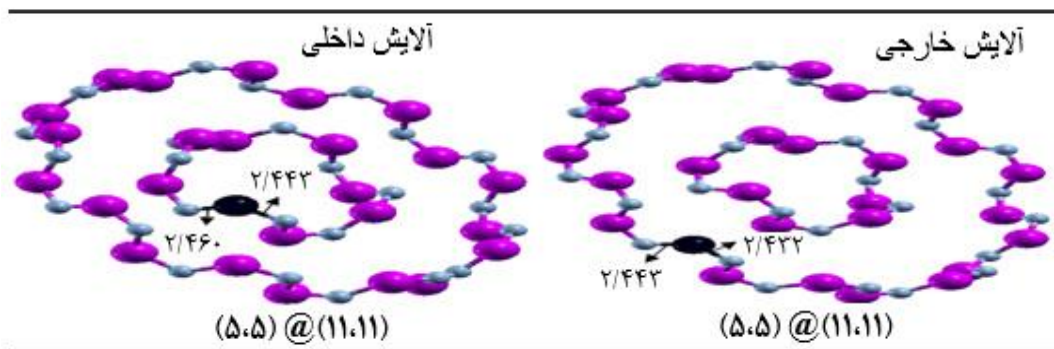
#### GaAs

نانولوله دوجداره دسته صندلی	تعداد اتم	درصد آرایش	ثابت شبکه C (Å)			فاصله درون جداری (Å)		
			خالص	آرایش داخلی	آرایش خارجی	خالص	آرایش داخلی	آرایش خارجی
(۱۱،۱۱)@ (۵،۵)	۶۴	۳/۱۲	۴/۰۵۹	۴/۰۶۲	۴/۰۶۳	۶/۸۳۲	۶/۷۸۲	۶/۸۰۸
(۱۲،۱۲)@ (۵،۵)	۶۸	۲/۹۴	۴/۰۶۱	۴/۰۶۳	۴/۰۶۵	۸/۲۱۶	۸/۱۴۱	۸/۱۳۰
(۱۳،۱۳)@ (۵،۵)	۷۲	۲/۷۷	۴/۰۶۵	۴/۰۶۶	۴/۰۶۸	۹/۱۵۱	۹/۱۲۲	۹/۱۱۳
(۱۴،۱۴)@ (۵،۵)	۷۶	۲/۶۳	۴/۰۶۴	۴/۰۶۵۱	۴/۰۶۵۵	۱۰/۲۳۵	۱۰/۲۲۱	۱۰/۱۹۵
(۱۵،۱۵)@ (۵،۵)	۸۰	۲/۵	۴/۰۷۱	۴/۰۷۳۳	۴/۰۷۳۶	۱۱/۳۳۰	۱۱/۲۹۱	۱۱/۲۹۵

نتایج جدول ۴-۱۲ نشان می‌دهد پارامتر ثابت شبکه نانولوله‌های آرایش یافته برای آرایش داخلی و آرایش خارجی روند افزایشی نسبت به حالت خالص دارد به طوری که بیش‌ترین افزایش در نانولوله (۱۵،۱۵)@ (۵،۵) و حدود  $0.025 \text{ \AA}$  می‌باشد. همچنین آرایش در لوله‌های خارجی منجر به کاهش فواصل درون جداری نسبت به حالت خالص شده است و فاصله درون جداری ساختارها با ایجاد آرایش در لوله داخلی نسبت به حالت خالص نانولوله، کاهش پیدا کرده است و این با نتایج حاصله از مقاله [۵۸] مطابقت دارد. بیش‌ترین میزان کاهش فاصله درون جداری برای ساختار (۱۲،۱۲)@ (۵،۵) در حدود  $0.086 \text{ \AA}$  و با آرایش در لوله خارجی اتفاق می‌افتد.

در شکل (۴-۲۵) طول پیوند تعادلی بین اتم‌های Al و As اطراف آن در برخی ساختارهای دوجداره دسته صندلی (n,n)@ (۵،۵) پایدار پس از واهلش، نشان داده شده است که مشاهده می‌شود در ساختارهای دسته‌صندلی هر اتم آرسناید با دو اتم گالیوم مجاور خود پیوند برقرار می‌کند و برعکس. در این حالت هر اتم آلومینیوم (Al) جایگزین با اتم Ga با دو اتم As مجاور خود پیوندهای تقریباً هم طولی را صورت داده و محاسبات نشان می‌دهد طول پیوند تعادلی Al-As در ساختارهای پایدار آرایش یافته حدود  $0.24 \text{ \AA}$  می‌باشد که در مقایسه با طول پیوند تعادلی Ga-As در ساختارهای پایدار خالص که

حدود  $2/39 \text{ \AA}$  بود تغییر محسوسی را نشان نمی دهد که مطابق با نتایج [57] می باشد. در ساختارهای خالص هر اتم As با دو اتم Ga اطراف خود پیوند برقرار می کند اما در ساختار آلایش یافته اتم Al جایگزین اتم Ga شده است. مطابق با شکل زیر، طول پیوند تعادلی Al-As1 در حدود  $2/46 \text{ \AA}$  است و این میزان برای Al-As2 برابر  $2/44 \text{ \AA}$  می باشد که این روند در سایر ساختارها، هم برای آلایش در لوله داخلی و هم برای آلایش در لوله خارجی نیز تکرار شده است.



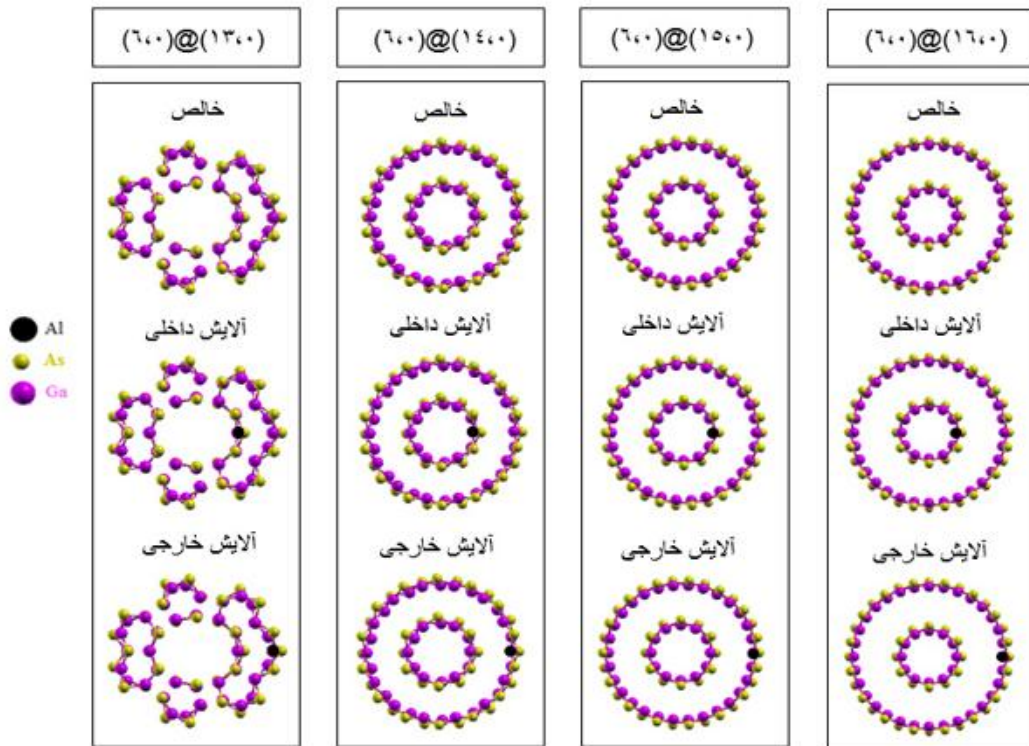
شکل ۴-۲: طول پیوند تعادلی بین اتمهای Al و As در نانولوله های دوجداره GaAs دسته  $(m,n)@(5,5)$  پس از آلایش

#### ۴-۶-۲ پارامترهای ساختاری نانولوله های دوجداره زیگزاگ GaAs آلایش یافته با اتم Al

برای نانولوله های زیگزاگ شش ساختار دو جداره  $(6,0)@(13,0)$ ،  $(6,0)@(14,0)$ ،  $(6,0)@(15,0)$ ،  $(6,0)@(16,0)$ ،  $(6,0)@(17,0)$  و  $(6,0)@(18,0)$  از دسته  $(6,0)@(n,0)$  و پنج ساختار دو جداره  $(7,0)@(14,0)$ ،  $(7,0)@(15,0)$ ،  $(7,0)@(16,0)$ ،  $(7,0)@(17,0)$  و  $(7,0)@(18,0)$  از دسته  $(7,0)@(n,0)$  مورد آلایش با اتم Al قرار گرفته است.

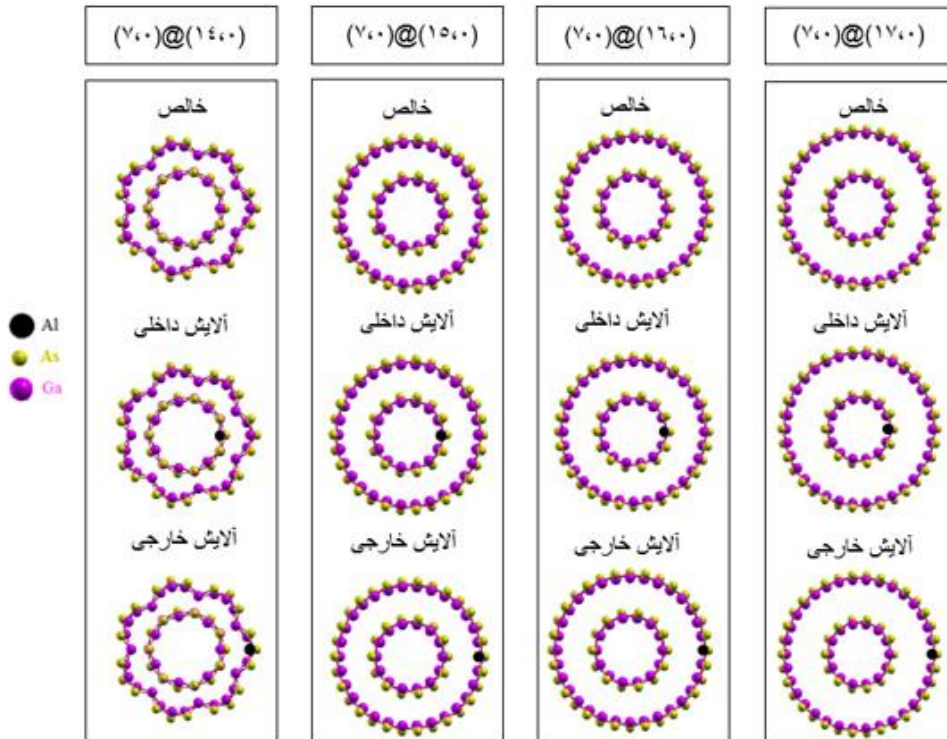
مطابق با شکل ۴-۲۶، ساختار دوجداره  $(6,0)@(13,0)$  که در حالت خالص فرو می پاشید، پس از آلایش با اتم آلومینیوم نیز فروپاشید. دیگر ساختارهای دوجداره بدون ایجاد پیوند لوله داخلی و خارجی و حفظ شکل لوله ای خود، پایدار ماندند. همچنین بررسی سایر ساختارها با قطرهای بزرگ تر نشان از پایداری آنها داشت.





شکل ۴-۲۶: نانولوله های دوجداره زیگزاگ (n۰۰)@(۶۰۰) بهینه شده آلایش یافته با اتم آلومینیوم در لوله داخلی و خارجی

همچنین مطابق با شکل ۴-۲۷، ساختار دوجداره (۱۴،۰)@(۷،۰) که در حالت خالص ناپایدار و فرو می پاشید، پس از آلایش با اتم آلومینیوم نیز از شکل لوله ای خود خارج شد. دیگر ساختارهای دوجداره بدون ایجاد پیوند لوله داخلی و خارجی و حفظ شکل لوله ای خود، پایدار ماندند. همچنین بررسی سایر ساختارها با قطرهای بزرگ تر نشان از پایداری آنها داشت.

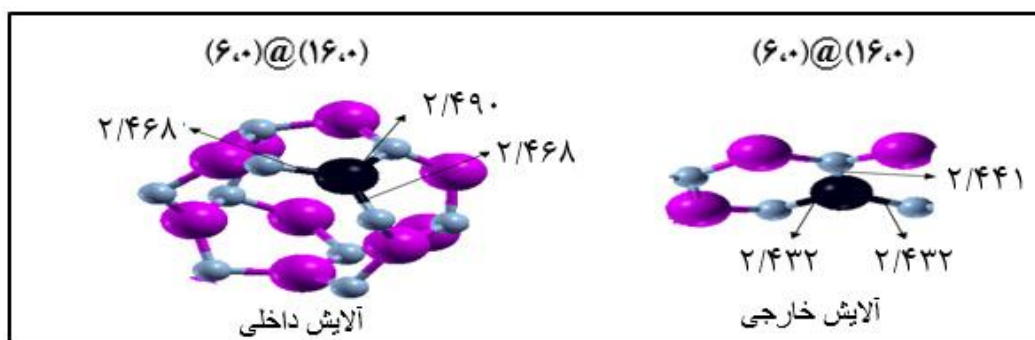


شکل ۴-۲۷: نانولوله های دوجداره زیگزاگ (n۰۰)@(۷۰۰) بهینه شده آلایش یافته با اتم آلومینیوم در لوله داخلی و خارجی

برای تعیین پارامترهای ساختاری، محاسبات بر روی نانولوله های دوجداره زیگزاگ GaAs آلایش یافته با اتم Al، در نانولوله (۱۳،۰)@(۶،۰) شامل ۷۶ اتم (۳۸ اتم Ga و ۳۸ اتم As) با غلظت آلایش ۲/۶۳ درصد و نانولوله (۱۴،۰)@(۶،۰) شامل ۸۰ اتم (۴۰ اتم Ga و ۴۰ اتم As) با غلظت آلایش ۲/۵ درصد و نانولوله (۱۵،۰)@(۶،۰) شامل ۸۴ اتم (۴۲ اتم Ga و ۴۲ اتم As) با غلظت آلایش ۲/۳۸ درصد و نانولوله (۱۶،۰)@(۶،۰) شامل ۸۸ اتم (۴۴ اتم Ga و ۴۴ اتم As) با غلظت آلایش ۲/۱۲ و نانولوله (۱۷،۰)@(۶،۰) شامل ۹۲ اتم (۴۶ اتم Ga و ۴۶ اتم As) با غلظت ۱/۸۴ درصد و همچنین نانولوله (۱۸،۰)@(۶،۰) شامل ۹۶ اتم (۴۸ اتم Ga و ۴۸ اتم As) با غلظت ۱/۵۸ درصد انجام شده و نتایج در جدول ۴-۱۳ گردآوری شده است.

جدول ۴-۱۳: پارامترهای ساختاری بهینه شده نانولوله دوجداره GaAs زیگزاگ (n,0)@(6,0) آرایش یافته با اتم Al

نانولوله دوجداره زیگزاگ	تعداد اتم	درصد آرایش	ثابت شبکه C (Å)			فاصله درون جداری (Å)		
			خالص	آرایش داخلی	آرایش خارجی	خالص	آرایش داخلی	آرایش خارجی
(6,0)@(13,0)	۷۶	۲/۶۳	-	-	-	-	-	-
(6,0)@(14,0)	۸۰	۲/۵	۷/۰۰۶	۷/۰۰۴	۷/۰۱۳	۴/۹۳۱	۴/۹۴۱	۴/۹۵۰
(6,0)@(15,0)	۸۴	۲/۳۸	۷/۰۲۲	۷/۰۱۹	۷/۰۲۰	۵/۵۰۸	۵/۴۹۲	۵/۴۸۲
(6,0)@(16,0)	۸۸	۲/۱۲	۷/۰۱۱	۷/۰۱۳	۷/۰۲۱	۶/۴۵۷	۶/۴۷۰	۶/۴۴۹
(6,0)@(17,0)	۹۲	۱/۸۴	۷/۰۱۳	۷/۰۱۱	۷/۰۰۷	۷/۳۶۵	۷/۳۵۹	۷/۳۷۴
(6,0)@(18,0)	۹۶	۱/۵۸	۷/۰۱۵	۷/۰۱۲	۷/۰۰۹	۸/۱۸۵	۸/۱۷۱	۸/۱۸۱



شکل ۴-۲۸: طول پیوند تعادلی بین اتمهای Al و As در نانولوله‌های دوجداره GaAs زیگزاگ (6,0)@(16,0) پس از آرایش

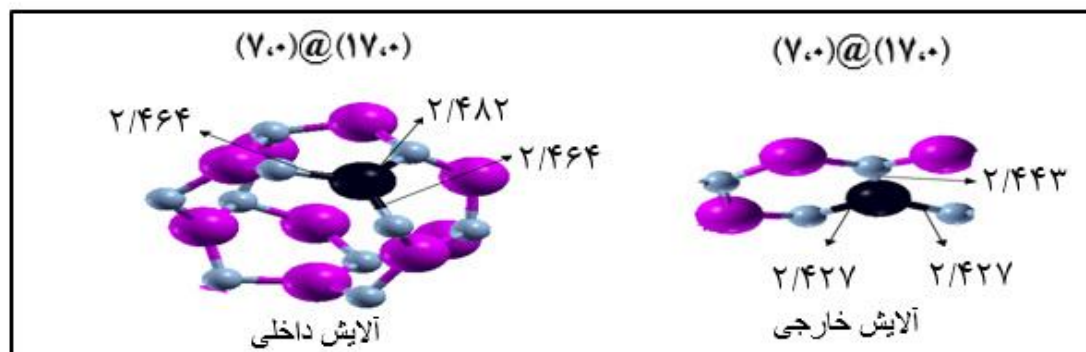
شکل ۴-۲۸ طول پیوند تعادلی بین اتمهای Al و As اطرافش را در نانولوله‌های دوجداره GaAs زیگزاگ (6,0)@(16,0) پس از آرایش نشان می‌دهد. با توجه به شکل هر اتم Al با سه اتم As اطراف خود پیوند برقرار کرده است که طول پیوند  $As_2 - Al$  و  $As_1 - Al$  تقریباً یکسان و حدود  $2.46 \text{ \AA}$  و طول پیوند  $As_3 - Al$  بیشتر از آن‌ها و حدود  $2.49 \text{ \AA}$  می‌باشد. مقایسه ساختارهای آرایش یافته با ساختارهای خالص نشان می‌دهد که طول پیوند تعادلی در ساختارهای آرایش یافته، هم در جداره داخلی و هم در جداره خارجی نسبت به حالت خالص اندکی افزایش یافته است.

همچنین برای تعیین پارامترهای ساختاری، محاسبات بر روی نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ GaAs آلایش یافته با اتم Al، در نانولوله  $(14,0)@(\gamma,0)$  شامل ۸۴ اتم (۴۲ اتم Ga و ۴۲ اتم As) با غلظت آلایش ۲/۳۸ درصد و نانولوله  $(15,0)@(\gamma,0)$  شامل ۸۸ اتم (۴۴ اتم Ga و ۴۴ اتم As) با غلظت آلایش ۲/۱۲ درصد و نانولوله  $(16,0)@(\gamma,0)$  شامل ۹۲ اتم (۴۶ اتم Ga و ۴۶ اتم As) با غلظت آلایش ۱/۸۴ و نانولوله  $(17,0)@(\gamma,0)$  شامل ۹۶ اتم (۴۸ اتم Ga و ۴۸ اتم As) با غلظت ۱/۵۸ درصد و همچنین نانولوله  $(18,0)@(\gamma,0)$  شامل ۱۰۰ اتم (۵۰ اتم Ga و ۵۰ اتم As) با غلظت ۱/۳۷ درصد انجام شده و نتایج در جدول ۴-۱۴ گردآوری شده است.

جدول ۴-۱۴: پارامترهای ساختاری بهینه شده نانولوله دوجداره GaAs زیگزاگ  $(n,0)@(\gamma,0)$  آلایش یافته با اتم

Al

نانولوله دوجداره زیگزاگ	تعداد اتم	درصد آلایش	ثابت شبکه C (Å)			فاصله درون جداری (Å)		
			خالص	آلایش داخلی	آلایش خارجی	خالص	آلایش داخلی	آلایش خارجی
$(14,0)@(\gamma,0)$	۸۴	۲/۳۸	-	-	-	-	-	-
$(15,0)@(\gamma,0)$	۸۸	۲/۱۲	۷/۰۱۴	۷/۰۲۳	۷/۰۱۷	۴/۹۳۲	۴/۹۶۹	۴/۹۷۶
$(16,0)@(\gamma,0)$	۹۲	۱/۸۴	۷/۰۲۳	۷/۰۳۴	۷/۰۳۰	۵/۴۰۷	۵/۴۰۵	۵/۳۸۹
$(17,0)@(\gamma,0)$	۹۶	۱/۵۸	۷/۰۲۹	۷/۰۲۳	۷/۰۲۴	۶/۳۲۳	۶/۳۲۴	۶/۲۸۸
$(18,0)@(\gamma,0)$	۱۰۰	۱/۳۷	۷/۰۱۶	۷/۰۲۵	۷/۰۱۶	۷/۱۸۲	۷/۱۷۹	۷/۱۸۷



شکل ۴-۲۹: طول پیوند تعادلی بین اتم‌های Al و As در نانولوله‌های دوجداره GaAs زیگزاگ  $(17,0)@(\gamma,0)$  پس از آلایش

شکل ۴-۲۹ طول پیوند تعادلی بین اتم‌های Al و As اطرافش را در نانولوله‌های دوجداره GaAs زیگزاگ (۱۷،۰)@ (۷،۰) پس از آرایش نشان می‌دهد. با توجه به شکل هر اتم Al با سه اتم As اطراف خود پیوند برقرار کرده است که طول پیوند  $As_1 - Al$  و  $As_2 - Al$  تقریباً یکسان و حدود  $2/46 \text{ \AA}$  و طول پیوند  $As_3 - Al$  بیشتر از آنها و حدود  $2/48 \text{ \AA}$  می‌باشد. مقایسه ساختارهای آرایش یافته با ساختارهای خالص نشان می‌دهد که طول پیوند تعادلی در ساختارهای آرایش یافته، هم در جداره داخلی و هم در جداره خارجی نسبت به حالت خالص اندکی افزایش یافته است.

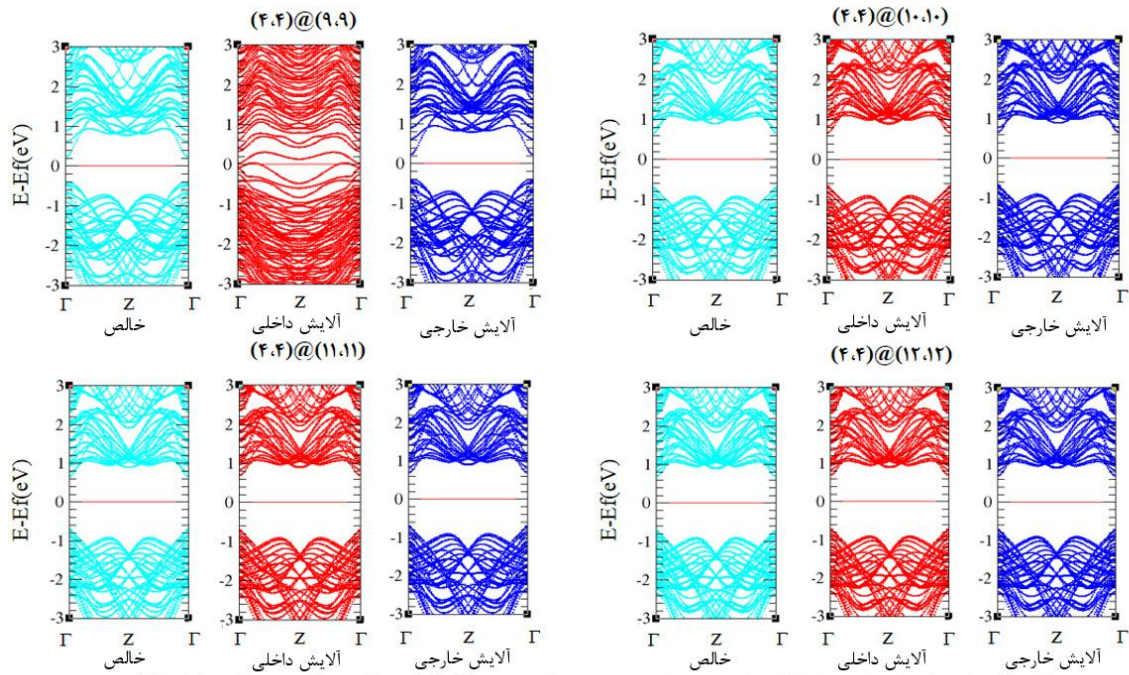
#### ۴-۶-۳ بررسی خواص الکترونی نانولوله‌های دوجداره دسته صندلی GaAs آرایش یافته با

اتم Al

#### ۴-۶-۳-۱ ساختار نواری نانولوله‌های دوجداره دسته صندلی GaAs آرایش یافته

در این بخش ساختار نواری نانولوله‌های دوجداره GaAs دسته صندلی (n,n)@ (۴،۴) با  $n=9-13$  و (n,n)@ (۵،۵) با  $n=10-13$  آرایش یافته با اتم Al بررسی شده است.

در شکل ۴-۳۰ ساختار نواری نانولوله خالص، (۴،۴)@ (۹،۹)، (۴،۴)@ (۱۰،۱۰)، (۴،۴)@ (۱۱،۱۱)، (۴،۴)@ (۱۲،۱۲)، (۴،۴)@ (۱۳،۱۳) از دسته (n,n)@ (۴،۴) به همراه ساختار آرایش یافته در لوله داخلی و خارجی آنها رسم شده است. مطابق با شکل ساختارهای خالص که در ابتدا نیمه‌رسانا هستند پس از آرایش نیز نیمه رسانا باقی می‌مانند.



شکل ۳۰-۴: ساختار نواری نانولوله های دوجداره دسته صندلی  $(4,4)@(n,n)$  خالص و آلایش یافته با اتم Al

در جدول ۴-۱۵ موقعیت تراز فرمی و تغییرات گاف نواری نانولوله های دوجداره GaAs دسته صندلی  $(4,4)@(n,n)$  با  $n=9-13$  و آلایش یافته با اتم Al گردآوری شده است. مشاهده می شود که پس از آلایش در لوله خارجی، گاف نواری نسبت به حالت خالص کاهش می یابد.

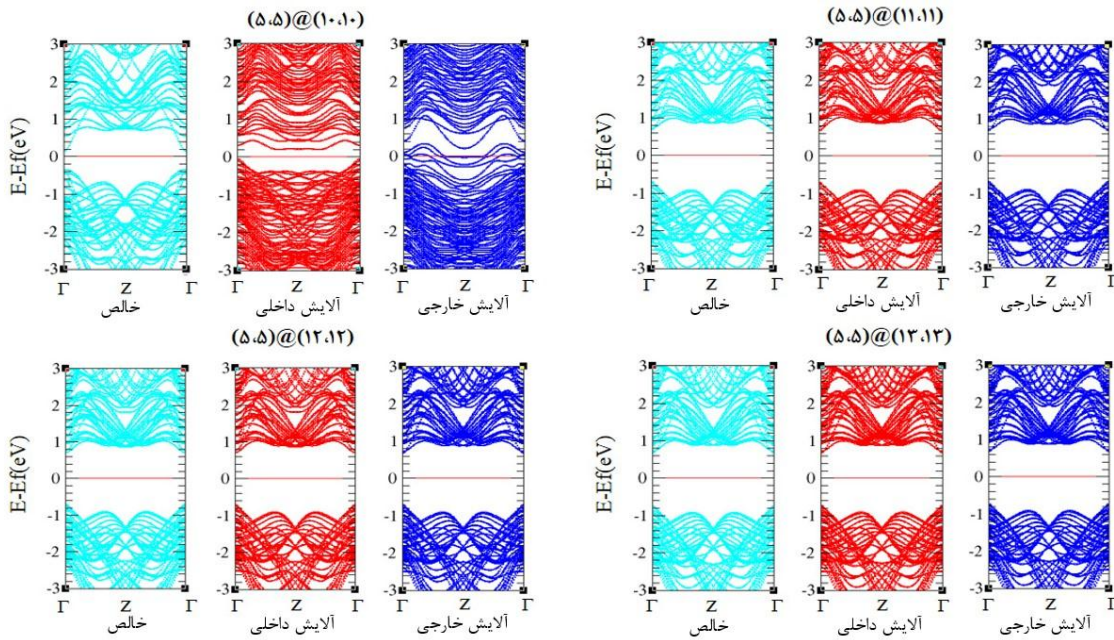
جدول ۴-۱۵: گاف نواری و موقعیت تراز فرمی نانولوله های دوجداره دسته صندلی  $(4,4)@(n,n)$  آلایش یافته

نانولوله دوجداره دسته صندلی	موقعیت تراز فرمی (eV)			گاف نواری (eV)		
	خالص	آلایش داخلی	آلایش خارجی	خالص	آلایش داخلی	آلایش خارجی
$(4,4)@(9,9)$	-۳/۹۳۴	-۳/۷۲۰	-۳/۹۵۶	۰/۶۴۷	-	۰/۶۴۲
$(4,4)@(10,10)$	-۳/۷۴۳	-۳/۷۶۴	-۳/۷۵۷	۱/۳۴۷	۱/۳۲۷	۱/۳۳۷
$(4,4)@(11,11)$	-۳/۷۳۴	-۳/۷۴۹	-۳/۷۴۶	۱/۳۸۲	۱/۳۹۴	۱/۳۷۰
$(4,4)@(12,12)$	-۳/۷۳۱	-۳/۷۴۷	-۳/۷۴۳	۱/۳۹۶	۱/۴۱۳	۱/۳۷۲
$(4,4)@(13,13)$	-۳/۷۳۰	-۳/۷۴۳	-۳/۷۳۹	۱/۳۹۶	۱/۴۲۰	۱/۳۸۵

در شکل ۴-۳۱ ساختار نواری نانولوله خالص،  $(5,5)@(10,10)$ ،  $(5,5)@(11,11)$ ،  $(5,5)@(12,12)$ ،  $(5,5)@(13,13)$  از دسته  $(5,5)@(n,n)$  به همراه ساختار آلایش یافته در لوله داخلی و خارجی آن ها



رسم شده است. مطابق با شکل ساختارهای خالص که در ابتدا نیمه‌رسانا هستند، پس از آرایش نیز نیمه رسانا باقی می‌مانند.



شکل ۴-۳۱: ساختار نواری نانولوله‌های دوجداره دسته‌سندلی  $(5,5)@(n,n)$  خالص و آرایش یافته با اتم Al

در جدول ۴-۱۶ موقعیت تراز فرمی و تغییرات گاف نواری نانولوله‌های دوجداره GaAs دسته‌سندلی  $(5,5)@(n,n)$  با  $n=10-13$  خالص و آرایش یافته با اتم Al گردآوری شده است. مشاهده می‌شود که پس از آرایش در لوله خارجی، گاف نواری نسبت به حالت خالص کاهش می‌یابد.

جدول ۴-۱۶: گاف نواری و موقعیت تراز فرمی نانولوله‌های دوجداره GaAs دسته‌سندلی  $(5,5)@(n,n)$  آرایش یافته با اتم Al

نانولوله دوجداره دسته‌سندلی	موقعیت تراز فرمی (eV)			گاف نواری (eV)		
	خالص	آرایش داخلی	آرایش خارجی	خالص	آرایش داخلی	آرایش خارجی
$(5,5)@(10,10)$	-۳/۹۳۰	-۳/۹۸۲	-۳/۷۱۴	۰/۵۰۱	۰/۳۸۴	-
$(5,5)@(11,11)$	-۳/۷۲۸	-۳/۷۴۵	-۳/۷۴۲	۱/۳۸۱	۱/۳۷۵	۱/۳۷۹
$(5,5)@(12,12)$	-۳/۷۱۲	-۳/۷۳۶	-۳/۷۳۴	۱/۴۰۴	۱/۴۱۳	۱/۴۰۰
$(5,5)@(13,13)$	-۳/۷۱۴	-۳/۷۲۸	-۳/۷۲۶	۱/۴۳۳	۱/۴۱۷	۱/۴۲۰

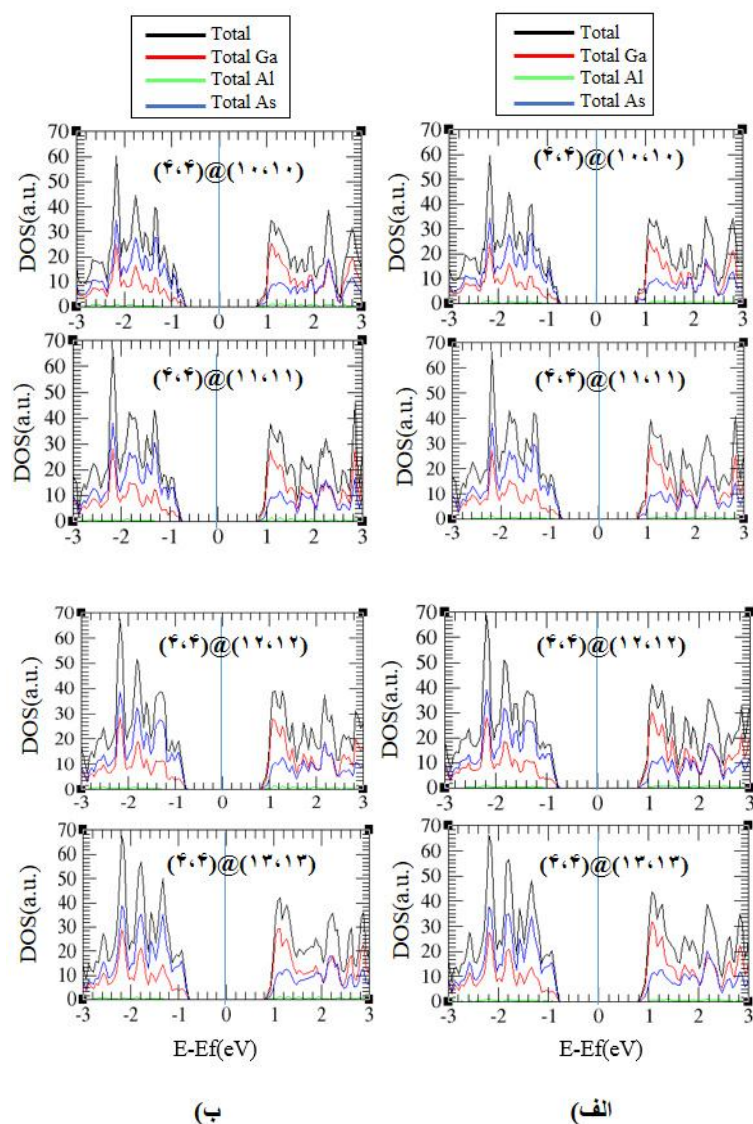
#### ۴-۶-۳-۲ چگالی حالت‌های نانولوله‌های دوجداره دسته‌سندلی GaAs آرایش یافته

در این بخش چگالی حالت‌های نانولوله‌های دوجداره GaAs دسته‌سندلی  $(n,n)@(4,4)$  با  $n=10-13$  و  $(n,n)@(5,5)$  با  $n=11-13$  آرایش یافته با اتم Al بررسی شده است.

در شکل ۴-۳۲ چگالی حالت‌های تفکیکی اتم‌های As، Al و Ga در نانولوله‌های دوجداره دسته‌سندلی آرایش یافته، هم در لوله داخلی و هم در لوله خارجی، برای ساختارهای  $(10,10)@(4,4)$ ،  $(11,11)@(4,4)$ ،  $(12,12)@(4,4)$ ،  $(13,13)@(4,4)$  رسم شده است. قسمت الف شکل ۴-۳۲ مربوط به آرایش در لوله خارجی ساختارها می‌باشد که نشان می‌دهد در نوار رسانش، سهم اتم‌های Ga بیشتر از اتم‌های As و Al، و در نوار ظرفیت سهم اتم‌های As بیشتر از اتم‌های Ga و Al می‌باشد. در قسمت ب که مربوط به آرایش در لوله داخلی ساختارها است، این روند نیز تکرار شده و نشان می‌دهد سهم اتم‌های Ga در نوار رسانش و اتم‌های As در نوار ظرفیت بیشتر از سایر اتم‌ها می‌باشد. چگالی حالت‌های کل ساختارها، ناشی از هیبریداسیون اوربیتالی بین اتم‌های Ga و As می‌باشد و سهم اتم Al به عنوان یک اتم میهمان در شکل‌گیری چگالی حالت‌ها بسیار اندک است.

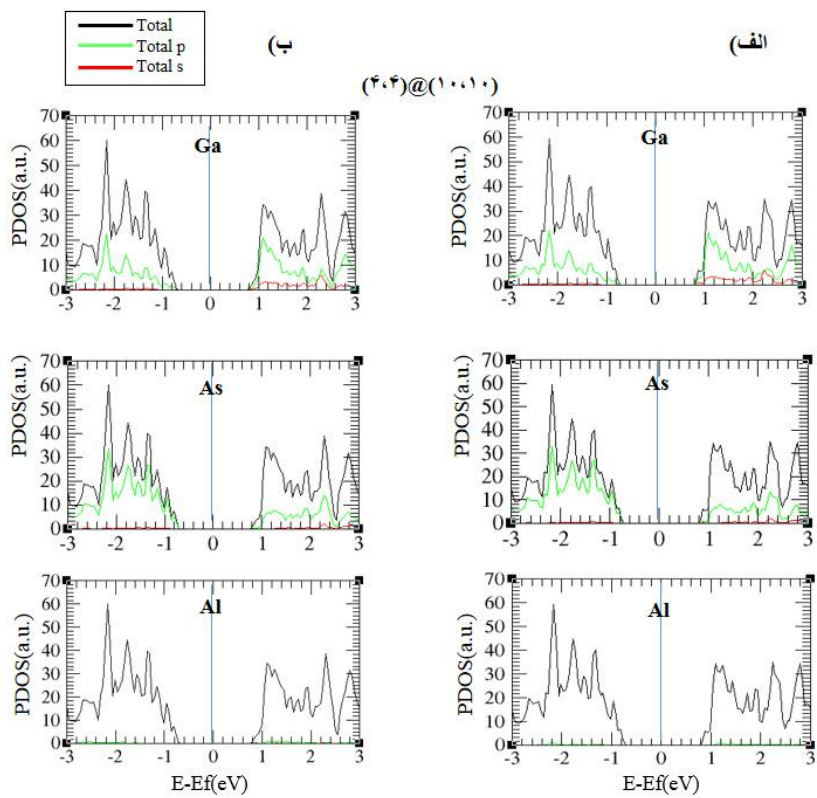
در شکل ۴-۳۳ چگالی حالت‌های جزئی اوربیتالی اتم‌های Ga، As و Al در نانولوله‌های دوجداره دسته‌سندلی آرایش یافته  $(10,10)@(4,4)$  رسم شده است. قسمت الف مربوط به آرایش خارجی و قسمت ب مربوط به آرایش داخلی ساختارها می‌باشد که نشان می‌دهد، هم برای آرایش در لوله داخلی و هم برای آرایش در لوله خارجی بیشترین سهم در شکل‌گیری چگالی حالت‌ها در نوار ظرفیت، مربوط به اوربیتال ۴p اتم As و سپس ۴p اتم Ga می‌باشد. اوربیتال‌های ۴s اتم Ga و ۴s اتم As سهم اندکی در شکل‌گیری چگالی حالت‌ها در نوار ظرفیت دارند که سهم اتم Ga از اتم As بیشتر می‌باشد.





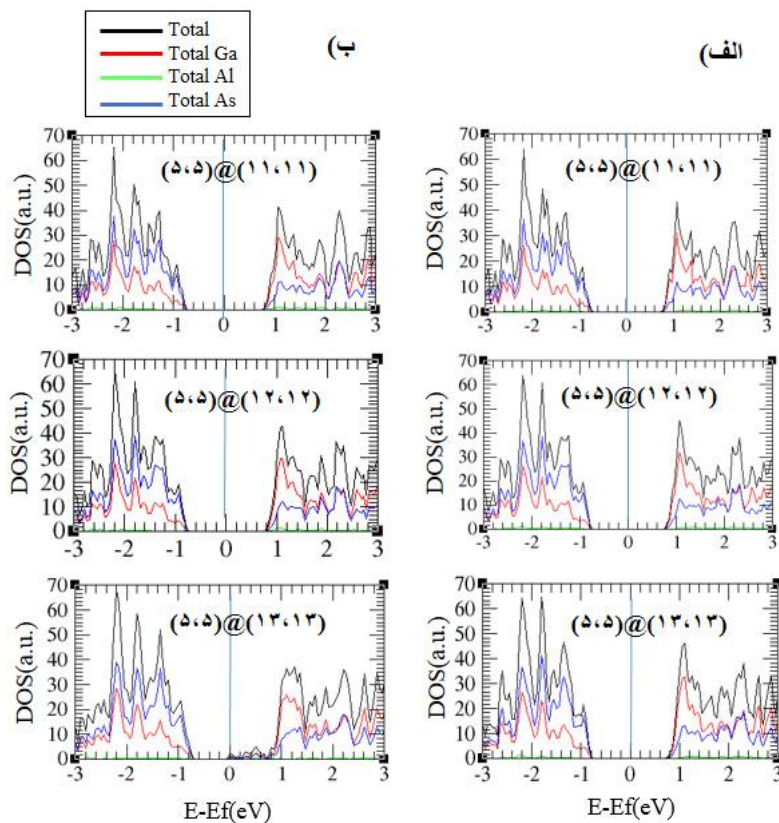
شکل ۴-۳۲: نمودار چگالی حالت ها در نانولوله های دوجداره دسته صندلی  $(4,4)@(n,n)$  آرایش یافته GaAs  
 الف) آرایش خارجی ب) آرایش داخلی

مطابق شکل (۴-۳۲)، اوربیتال های اتم Al در تشکیل چگالی حالت های نوار ظرفیت نقش کمتری ایفا می کنند بطوری که فقط اوربیتال ۳p اتم Al تا حدی قابل محاسبه در چگالی حالت ها می باشد و اوربیتال ۳s اتم Al نقش قابل محاسبه ای ندارد. مطابق با شکل (۴-۳۳)، بیشترین سهم در تشکیل چگالی حالت های جزئی در نوار رسانش مربوط به اوربیتال های ۴s اتم Ga و سپس ۴p اتم As می باشد و اوربیتال ۳s اتم Al در شکل گیری چگالی حالت های جزئی در نوار رسانش نقشی ندارد.



شکل ۳۳-۴: نمودار چگالی حالت های جزئی اتم های Ga، As و Al در نانولوله های آرایش یافته  $(1001)@(4,4)$  (الف) آرایش خارجی (ب) آرایش داخلی

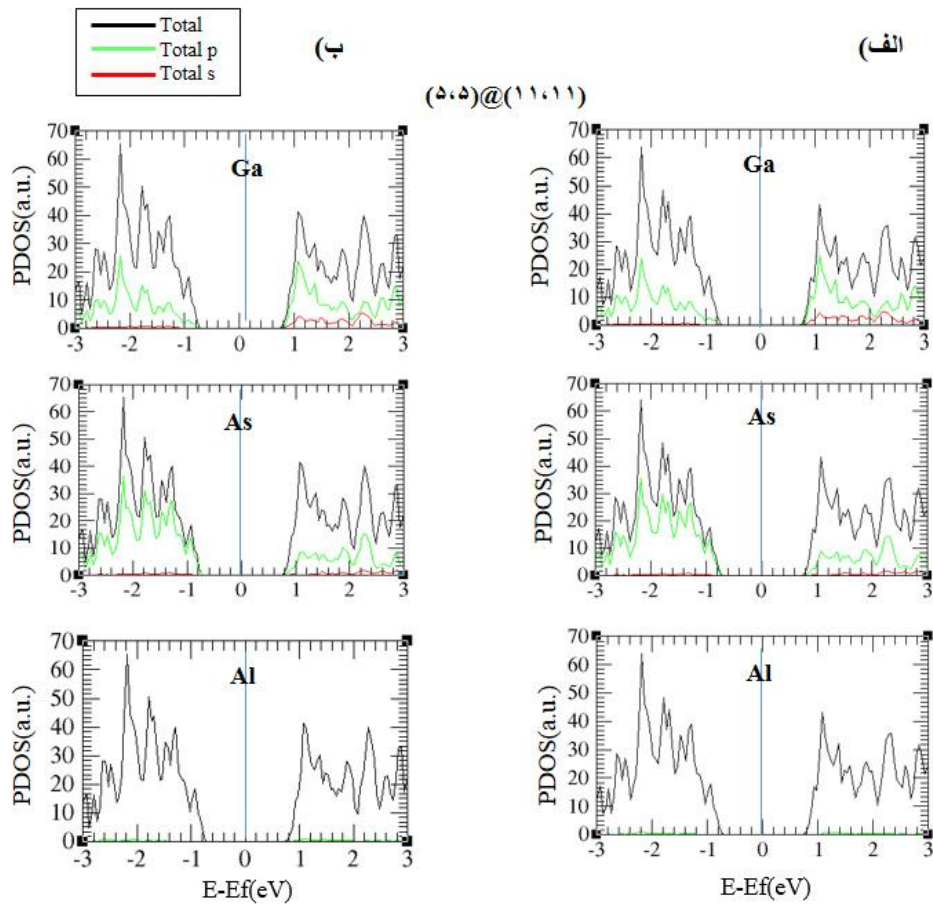
همچنین در شکل ۳۴-۴ چگالی حالت های تفکیکی اتم های Ga، As و Al در نانولوله های دوجداره دسته‌سندلی آرایش یافته، هم در لوله داخلی و هم در لوله خارجی، برای ساختارهای  $(11,11)@(5,5)$ ،  $(12,12)@(5,5)$  و  $(13,13)@(5,5)$  رسم شده است. قسمت الف شکل ۳۴-۴ مربوط به آرایش در لوله خارجی ساختارها می‌باشد. که نشان می‌دهد در نوار رسانش، سهم اتم های Ga بیشتر از اتم های As و Al، و در نوار ظرفیت سهم اتم های As بیشتر از اتم های Ga و Al می‌باشد. در قسمت ب که مربوط به آرایش در لوله داخلی ساختارها است، این روند نیز تکرار شده و نشان می‌دهد سهم اتم های Ga در نوار رسانش و اتم های As در نوار ظرفیت بیشتر از سایر اتم ها می‌باشد. چگالی حالت های کل ساختارها، ناشی از هیبریداسیون اوربیتالی بین اتم های Ga و As می‌باشد و سهم اتم Al به عنوان یک اتم میهمان در شکل‌گیری چگالی حالت ها بسیار اندک است.



شکل ۴-۳۴: نمودار چگالی حالت ها در نانولوله های دوجداره دسته صندلی  $(n,n)@(\delta,\delta)$  آلایش یافته GaAs (الف) آلایش خارجی (ب) آلایش داخلی

در شکل ۴-۳۵ چگالی حالت های جزئی اوربیتالی اتم های Ga، As و Al در نانولوله های دوجداره دسته صندلی آلایش یافته  $(11,11)@(\delta,\delta)$  رسم شده است. قسمت الف مربوط به آلایش خارجی و قسمت ب مربوط به آلایش داخلی ساختارها می باشد که نشان می دهد، هم برای آلایش در لوله داخلی و هم برای آلایش در لوله خارجی بیشترین سهم در شکل گیری چگالی حالت ها در نوار ظرفیت، مربوط به اوربیتال ۴p اتم As و سپس ۴p اتم Ga می باشد. اوربیتال های ۴s اتم Ga و ۴s اتم As سهم اندکی در شکل گیری چگالی حالت ها در نوار ظرفیت دارند که سهم اتم Ga از اتم As بیشتر می باشد. مطابق شکل، اوربیتال های اتم Al در تشکیل چگالی حالت های نوار ظرفیت نقش بسیار اندکی ایفا می کنند بطوری که فقط اوربیتال ۳p اتم Al تا حدی قابل محاسبه در چگالی حالت ها می باشد و اوربیتال ۳s اتم Al نقش قابل محاسبه ای ندارد. مطابق با شکل، بیشترین سهم در تشکیل چگالی حالت های جزئی در

نوار رسانش مربوط به اوربیتال‌های ۴p اتم Ga و سپس ۴p اتم As می‌باشد و اوربیتال ۳s اتم Al در شکل‌گیری چگالی حالت‌های جزئی در نوار رسانش نقشی ندارد.



شکل ۴-۳۵: نمودار چگالی حالت‌های جزئی اتم‌های Ga، As و Al در نانولوله‌های آلایش یافته  $(11,11)@(5,5)$  (الف) آلایش خارجی (ب) آلایش داخلی

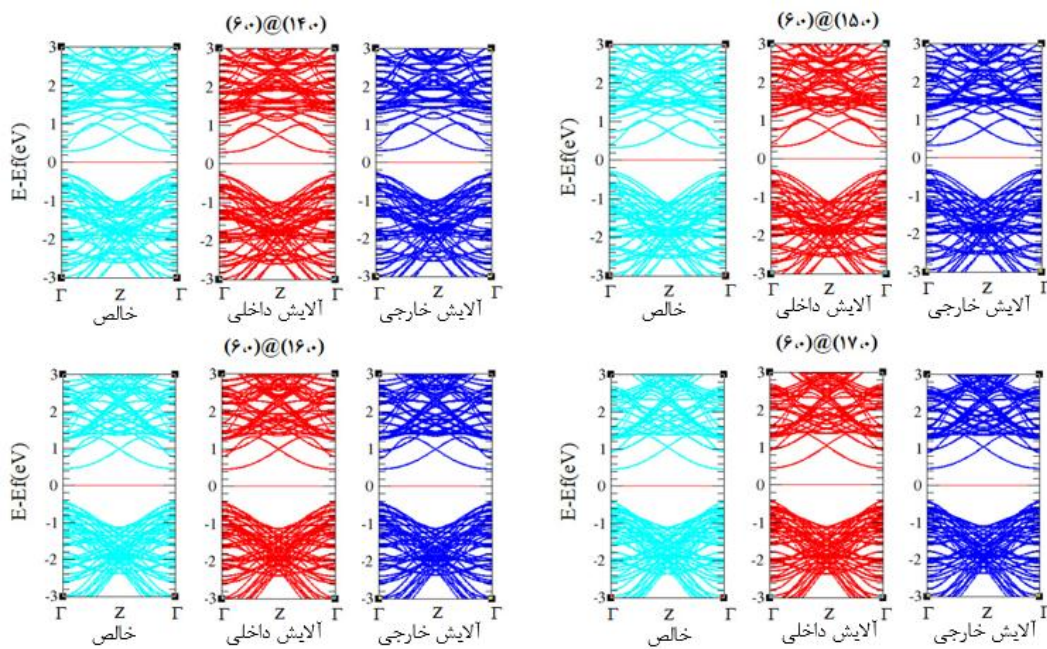
۴-۶-۴ بررسی خواص الکترونی نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ GaAs آلایش یافته با اتم Al

۴-۶-۴-۱ ساختار نواری نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ GaAs آلایش یافته

در این قسمت ساختار نواری نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ GaAs دسته  $(n,0)@(6,0)$  با  $n=13-18$  و  $(n,0)@(7,0)$  با  $n=14-18$  آلایش یافته با اتم Al بررسی شده است.



در شکل ۴-۳۵ ساختار نواری نانولوله‌های خالص  $(6,0)@(14,0)$ ،  $(6,0)@(15,0)$ ،  $(6,0)@(16,0)$  و  $(6,0)@(17,0)$  به همراه نانولوله‌های آلایش یافته رسم شده است. مطابق با شکل ساختارهای خالص که در ابتدا نیمه رسانا هستند، پس از آلایش نیز همین خاصیت را حفظ می‌کنند.



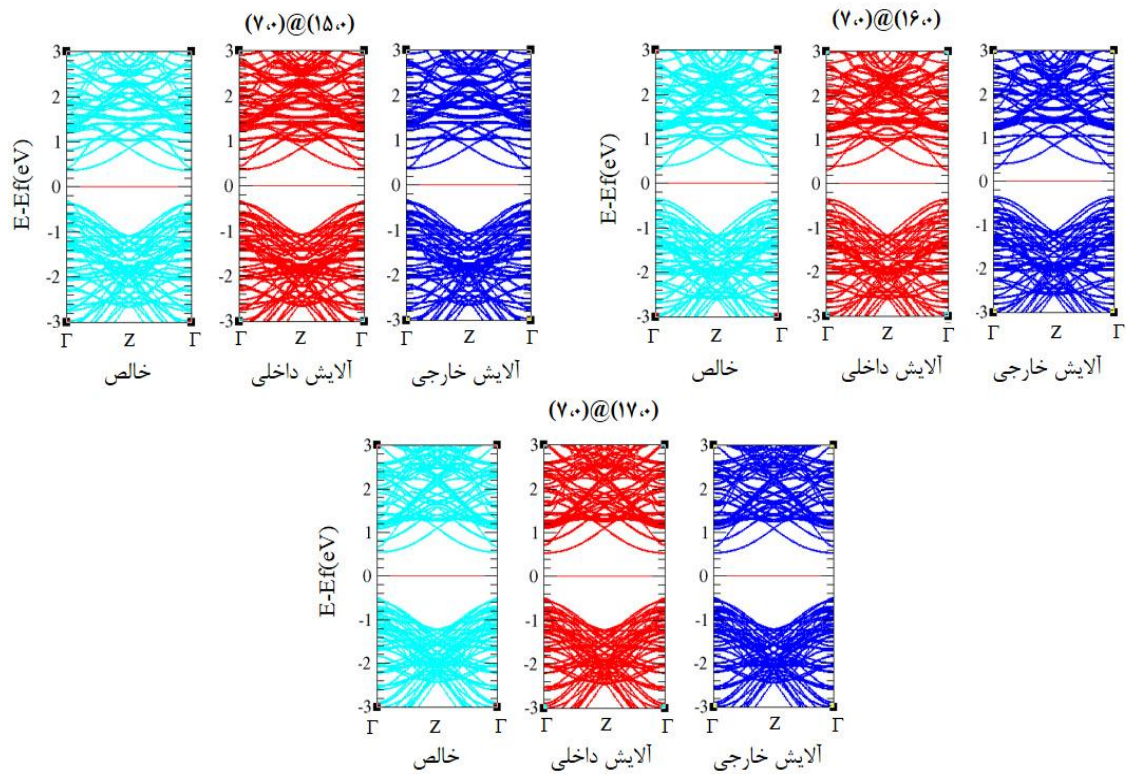
شکل ۴-۳۵: ساختار نواری نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ  $(6,0)@(n,0)$  خالص و آلایش یافته

در جدول ۴-۱۷، موقعیت تراز فرمی و تغییرات گاف نواری نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ  $(6,0)@(n,0)$  با  $n=13-18$  خالص و آلایش یافته GaAs گردآوری شده است که نشان می‌دهد پس از آلایش در جداره داخلی و خارجی نانولوله‌ها، آلایش تاثیری در رسانایی آن نداشته و فقط گاف نواری پس از آلایش در لوله خارجی، نسبت به حالت خالص کاهش می‌یابد.

جدول ۴-۱۷: گاف نواری و موقعیت تراز فرمی نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ  $(6,0)@(n,0)$  آلایش یافته

نانولوله دوجداره دسته صندلی	موقعیت تراز فرمی (eV)			گاف نواری (eV)		
	خالص	آلایش داخلی	آلایش خارجی	خالص	آلایش داخلی	آلایش خارجی
$(6,0)@(13,0)$	-۳/۶۹۹	-	-	-	-	-
$(6,0)@(14,0)$	-۴/۱۰۷	-۴/۱۲۴	-۴/۱۲۵	۰/۵۳۳	۰/۵۴۶	۰/۵۳۱
$(6,0)@(15,0)$	-۴/۰۴۳	-۴/۰۴۹	-۴/۰۵۳	۰/۶۲۹	۰/۶۲۷	۰/۶۲۶
$(6,0)@(16,0)$	-۴/۰۲۱	-۴/۰۲۴	-۴/۰۲۹	۰/۸۶۳	۰/۸۵۴	۰/۸۵۹
$(6,0)@(17,0)$	-۴/۰۴۲	-۴/۰۴۲	-۴/۰۳۵	۰/۸۵۸	۰/۸۵۶	۰/۸۵۶
$(6,0)@(18,0)$	-۴/۰۳۵	-۴/۰۴۴	-۴/۰۳۹	۰/۸۹۸	۰/۸۶۹	۰/۸۹۴

همچنین در شکل ۴-۳۶، ساختار نواری نانولوله‌های خالص  $(\gamma,0)@(15,0)$ ،  $(\gamma,0)@(16,0)$  و  $(\gamma,0)@(17,0)$  به همراه نانولوله‌های آلایش یافته رسم شده است. مطابق با شکل ساختارهای خالص که در ابتدا نیمه رسانا هستند پس از آلایش نیز همین خاصیت را حفظ می‌کنند.



شکل ۴-۳۶: ساختار نواری نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ  $(\gamma,0)@(n,0)$  خالص و آلایش یافته با اتم Al

در جدول ۴-۱۸، موقعیت تراز فرمی و تغییرات گاف نواری نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ  $(\gamma,0)@(n,0)$  با  $n=14-18$  خالص و آلایش یافته GaAs گردآوری شده است که نشان می‌دهد پس از آلایش در جداره داخلی و خارجی نانولوله‌ها، آلایش تاثیری در رسانایی آن نداشته و فقط گاف نواری را تغییر داده است که مشاهده می‌شود پس از آلایش در لوله خارجی، گاف نواری نسبت به حالت خالص کاهش یافته است.

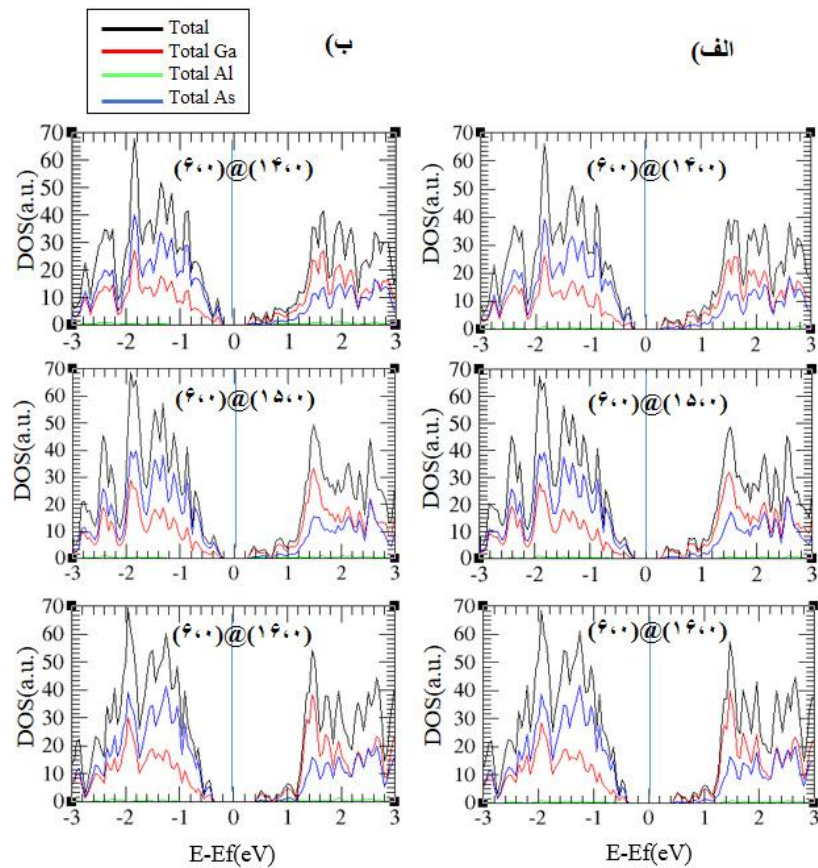
جدول ۴-۱۸: گاف نواری و موقعیت تراز فرمی نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ  $(n,0)@(\gamma,0)$  آلایش یافته

نانولوله دوجداره دسته صندلی	موقعیت تراز فرمی (eV)			گاف نواری (eV)		
	خالص	آلایش داخلی	آلایش خارجی	خالص	آلایش داخلی	آلایش خارجی
$(\gamma,0)@(14,0)$	-	-	-	-	-	-
$(\gamma,0)@(15,0)$	-۴/۰۳۰	-۴/۰۳۵	-۴/۰۳۴	۰/۶۸۱	۰/۶۹۶	۰/۶۷۹
$(\gamma,0)@(16,0)$	-۳/۹۲۰	-۳/۹۵۸	-۳/۹۶۷	۰/۶۵۴	۰/۶۷۲	۰/۶۴۹
$(\gamma,0)@(17,0)$	-۳/۹۲۵	-۳/۹۳۳	-۳/۹۳۲	۱/۰۵۰	۱/۰۳۰	۱/۰۳۳
$(\gamma,0)@(18,0)$	-۳/۹۳۳	-۳/۹۵۳	-۳/۹۵۴	۱/۰۶۱	۱/۰۴۳	۱/۰۵۰

#### ۴-۶-۲ چگالی حالت‌های نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ GaAs آلایش یافته

در این بخش چگالی حالت‌های نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ GaAs دسته  $(n,0)@(\gamma,0)$  با  $n=13-18$  و  $(\gamma,0)@(n,0)$  با  $n=15-17$  آلایش یافته با اتم Al بررسی شده است.

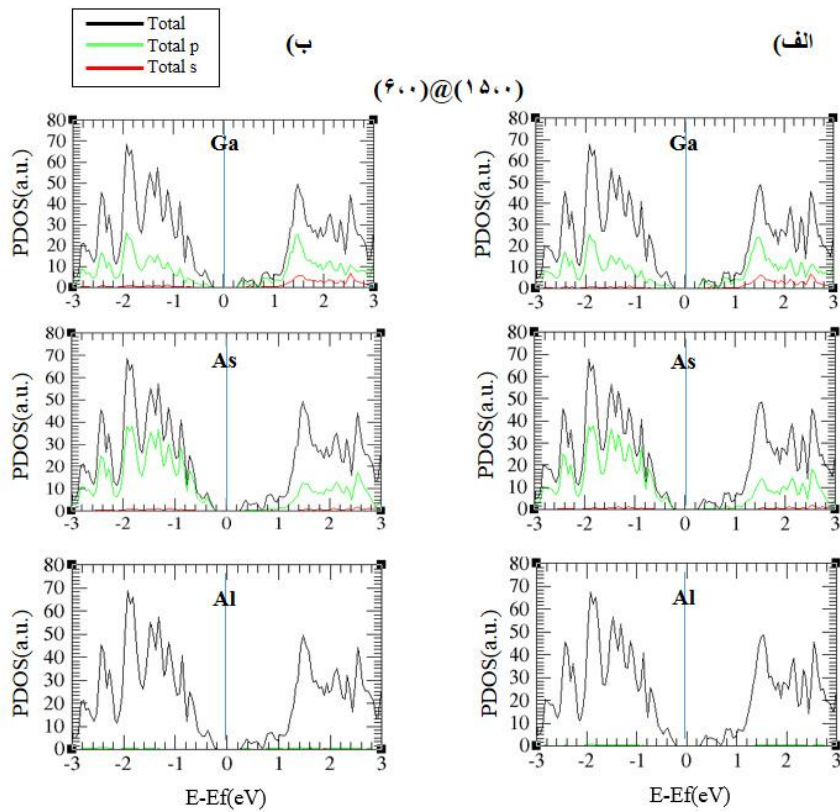
در شکل ۴-۳۷ چگالی حالت‌های تفکیکی اتم‌های Ga، As و Al در نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ آلایش یافته، هم در لوله داخلی و هم در لوله خارجی، برای ساختارهای  $(\gamma,0)@(14,0)$ ،  $(\gamma,0)@(15,0)$  و  $(\gamma,0)@(16,0)$  رسم شده است. مطابق با قسمت الف شکل ۴-۳۷ که مربوط به آلایش در لوله خارجی ساختارها می‌باشد، در نوار رسانش سهم اتم‌های Ga در شکل‌گیری چگالی حالت‌ها بیشتر از اتم‌های As و Al، و در نوار ظرفیت سهم اتم‌های As بیشتر از اتم‌های Ga و Al می‌باشد. همچنین این روند در قسمت ب شکل ۴-۳۷ که مربوط به آلایش در جداره داخلی ساختارها است، نیز تکرار شده و نشان می‌دهد سهم اتم‌های Ga در نوار رسانش و اتم‌های As در نوار ظرفیت بیشتر از سایر اتم‌ها می‌باشد. اتم‌های Ga و As در شکل‌گیری چگالی حالت‌های کل ساختارها، بیشترین سهم را دارند و سهم اتم Al بسیار اندک است.



شکل ۴-۳۷: نمودار چگالی حالت ها در نانولوله های دوجداره زیگزاگ  $(6,0)@(n,0)$  آرایش یافته GaAs  
 (الف) آرایش خارجی (ب) آرایش داخلی

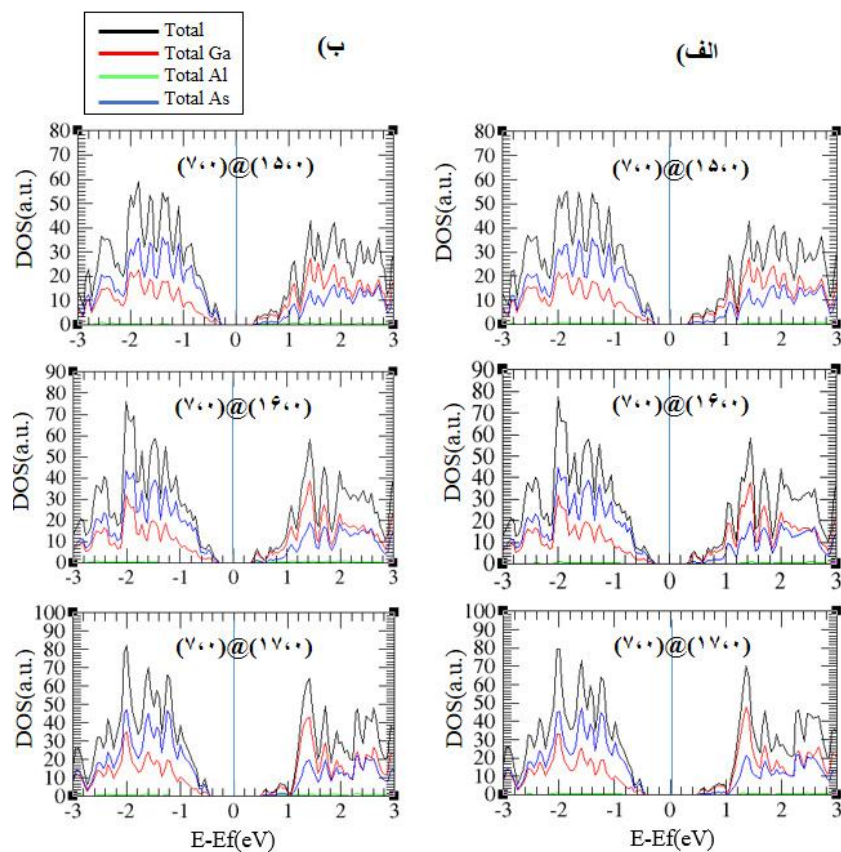
در شکل ۴-۳۸ چگالی حالت های جزئی اتم های Ga، As و Al در نانولوله های دوجداره زیگزاگ آرایش یافته  $(6,0)@(15,0)$  رسم شده است. مطابق با شکل (۴-۳۸) هم برای آرایش در لوله داخلی و هم برای آرایش در لوله خارجی، مجموع اوربیتال های ۴p اتم Ga و ۴p اتم As به ترتیب بیشترین سهم را در شکل گیری چگالی حالت ها در نوار رسانش دارند و سهم اوربیتال های ۴s اتم Ga و ۴s اتم As بسیار کم است. اوربیتال های اتم Al سهم ناچیزی در شکل گیری چگالی حالت ها، هم در نوار ظرفیت و هم در نوار رسانش ایفا می کنند.





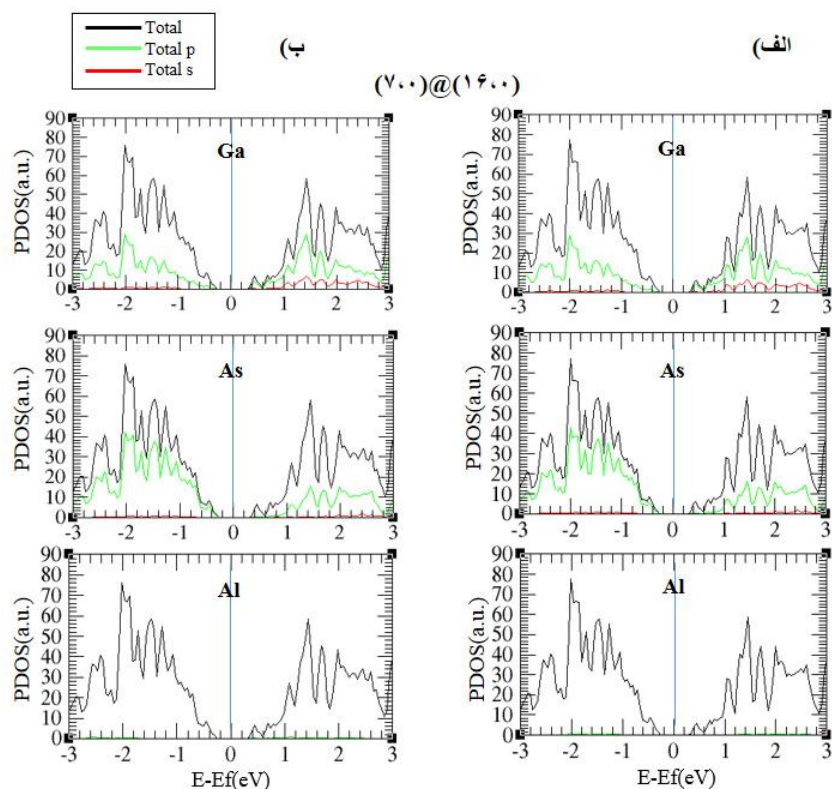
شکل ۴-۳۸: نمودار چگالی حالت های جزئی اتم های Ga، As و Al در نانولوله های آلایش یافته  $(15,0)@ (6,0)$  (الف) آلایش خارجی (ب) آلایش داخلی

همچنین در شکل ۴-۳۹ چگالی حالت های تفکیکی اتم های Ga، As و Al در نانولوله های دوجداره زیگزاگ آلایش یافته، هم در لوله داخلی و هم در لوله خارجی، برای ساختارهای  $(15,0)@ (7,0)$ ،  $(16,0)@ (7,0)$  و  $(17,0)@ (7,0)$  رسم شده است. مطابق با قسمت الف شکل ۴-۳۹ که مربوط به آلایش در لوله خارجی ساختارها می باشد، در نوار رسانش سهم اتم های Ga در شکل گیری چگالی حالت ها بیشتر از اتم های As و Al، و در نوار ظرفیت سهم اتم های As بیشتر از اتم های Ga و Al می باشد. همچنین این روند در قسمت ب شکل ۴-۳۹ که مربوط به آلایش در جداره داخلی ساختارها است، نیز تکرار شده و نشان می دهد سهم اتم های Ga در نوار رسانش و اتم های As در نوار ظرفیت بیشتر از سایر اتم ها می باشد. اتم های Ga و As در شکل گیری چگالی حالت های کل ساختارها، بیشترین سهم را دارند و سهم اتم Al بسیار اندک است.



شکل ۴-۳۹: نمودار چگالی حالت‌ها در نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ  $(7,0)@(n,0)$  آرایش یافته GaAs  
 (الف) آرایش خارجی (ب) آرایش داخلی

همچنین در شکل ۴-۴۰ چگالی حالت‌های جزئی اتم‌های Ga، As و Al در نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ آرایش یافته  $(7,0)@(16,0)$  رسم شده است. مطابق با شکل (۴-۴۰) هم برای آرایش در لوله داخلی و هم برای آرایش در لوله خارجی، مجموع اوربیتال‌های ۴p اتم Ga و ۴p اتم As به ترتیب بیش‌ترین سهم را در شکل‌گیری چگالی حالت‌ها در نوار رسانش دارند و سهم اوربیتال‌های ۴s اتم Ga و ۴s اتم As بسیار کم است. اوربیتال‌های اتم آلومینیوم سهم ناچیزی در شکل‌گیری چگالی حالت‌ها، هم در نوار ظرفیت و هم در نوار رسانش ایفا می‌کنند.



شکل ۴-۴: نمودار چگالی حالت های جزئی اتم های Ga, As و Al در نانولوله های آرایش یافته  $(0,16)@ (70,0)$  (الف) آرایش خارجی (ب) آرایش داخلی

#### ۴-۶-۵ بررسی پایداری نانولوله های دوجداره GaAs آرایش یافته با اتم Al

#### ۴-۶-۵-۱ پایداری نانولوله های دوجداره دسته صندلی آرایش یافته با اتم Al

در این قسمت پایداری نانولوله های دوجداره ی آرایش یافته دسته صندلی  $(n,n)@ (4,4)$  با  $n=9-13$  و  $(n,n)@ (5,5)$  با  $n=10-15$  بررسی شده است.

در ساختار نانولوله های دوجداره به دلیل متفاوت بودن تعداد اتم های نانولوله داخلی با نانولوله خارجی و نیز اختلاف در الکترونگاتیوی اتم های Ga, As و Al که باعث ایجاد یک سطح غیر مسطح (موجدار) در محیط نانولوله ها می شوند و پایداری تمام ساختارهای دوجداره یکسان نمی باشد. برای انتخاب یک

نانولوله ایده‌آل دوجداره از حیث پایداری ساختار، باید ضمن حفظ شکل نانولوله (داخلی و خارجی)، انرژی تشکیل ( $\Delta E$ ) کمتر نسبت به دیگر ساختارها باشد. انرژی تشکیل طبق فرمول زیر محاسبه می‌شود:

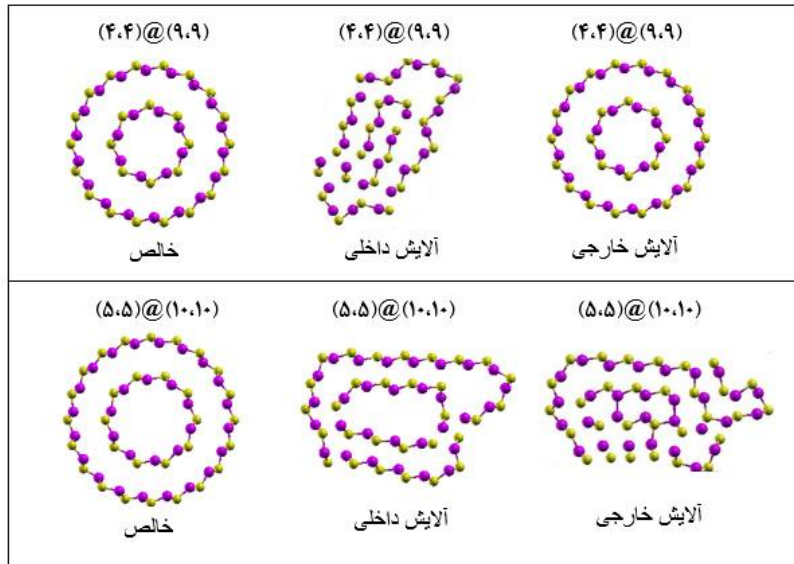
$$\Delta E = E(\text{Doped DWNT}) - E(\text{Pure DWNT}) - E(\text{Al}) + E(\text{Ga})$$

که  $E(\text{Doped DWNT})$  انرژی کل نانولوله دوجداره آلیش یافته و  $E(\text{Pure DWNT})$  انرژی کل نانولوله دوجداره خالص و  $E(\text{Al})$  و  $E(\text{Ga})$  به ترتیب انرژی تک اتم آلومینیوم و انرژی تک اتم گالیوم است. طبق تعریف ما، انرژی تشکیل باید منفی و کوچکتر باشد تا یک نانولوله دوجداره (DWNT)، پایدارترین نانولوله محسوب شود.

جدول ۴-۱۹: ساختارهای پایدار و ناپایدار نانولوله‌های دوجداره آلیش یافته دسته‌بندی شده در GaAs

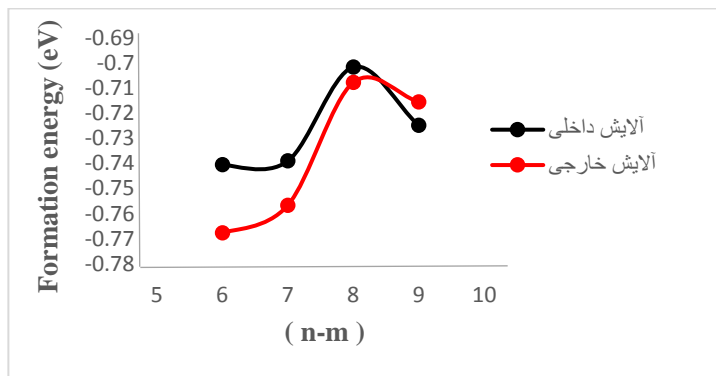
نانولوله دوجداره	تعداد اتم	فاصله درون جداری	انرژی تشکیل (eV)		وضعیت
			آلیش داخلی	آلیش خارجی	
(۴,۴)@(۹,۹)	۵۲	۵/۴	-	-۰/۷۳۱	ناپایدار
(۴,۴)@(۱۰,۱۰)	۵۶	۷/۱	-۰/۷۴۰	-۰/۷۶۷	پایدارترین
(۴,۴)@(۱۱,۱۱)	۶۰	۷/۹	-۰/۷۳۹	-۰/۷۵۶	پایدار
(۴,۴)@(۱۲,۱۲)	۶۴	۹	-۰/۷۰۱	-۰/۷۰۷	پایدار
(۴,۴)@(۱۳,۱۳)	۶۸	۱۰/۱	-۰/۷۲۴	-۰/۷۱۵	پایدار
(۵,۵)@(۱۰,۱۰)	۶۰	۵/۱	-	-	ناپایدار
(۵,۵)@(۱۱,۱۱)	۶۴	۶/۸	-۰/۷۵۱	-۰/۷۵۴	پایدارترین
(۵,۵)@(۱۲,۱۲)	۶۸	۸/۲	-۰/۷۱۳	-۰/۶۸۷	پایدار
(۵,۵)@(۱۳,۱۳)	۷۲	۹/۱	-۰/۶۶۴	-۰/۷۱۲	پایدار
(۵,۵)@(۱۴,۱۴)	۷۶	۱۰/۲	-۰/۷۳۴۱	-۰/۷۴۳۶	پایدار
(۵,۵)@(۱۵,۱۵)	۸۰	۱۱/۲	-۰/۷۳۴۴	-۰/۷۳۴۳	پایدار

با توجه به شکل ۴-۴۱، نانولوله های دوجداره دسته صندلی  $(۴,۴)@(۹,۹)$  و  $(۵,۵)@(۱۰,۱۰)$  که در حالت خالص در ابتدا پایدار بودند، پس از آرایش شکل لوله ای خود را حفظ نکرده و ناپایدار شدند.

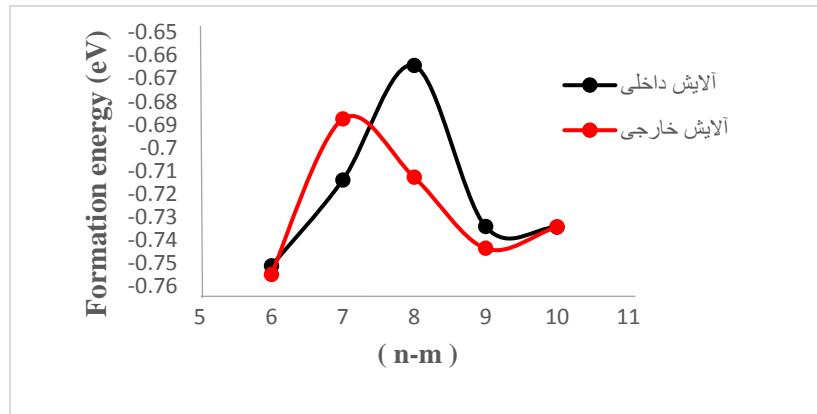


شکل ۴-۴۱: نمای مقطعی ساختارهای پایدار و ناپایدار نانولوله های دوجداره دسته صندلی GaAs خالص و آرایش یافته با اتم Al

همچنین با توجه به جدول ۴-۱۹ نتیجه می گیریم که نانولوله های دوجداره آرایش یافته دسته صندلی GaAs با افزایش یک واحد کایرالیته نسبت به حالت خالص خود و اختلاف کایرالیته  $(n-m)=۶$ ، از لحاظ پایداری مناسب ترین ساختارها هستند و مطلوب ترین فاصله درون جداری برای دسته صندلی  $(۴,۴)@(n,n)$  برابر  $۷/۱ \text{ \AA}$  و برای دسته صندلی  $(۵,۵)@(n,n)$  نیز برابر  $۶/۸ \text{ \AA}$  می باشد.



شکل ۴-۴۲: نمودار تغییرات انرژی تشکیل بر حسب اختلاف کایرالیته نانولوله های دوجداره دسته صندلی  $(۴,۴)@(n,n)$  آرایش یافته با اتم Al



شکل ۴-۴۳: نمودار تغییرات انرژی تشکیل بر حسب اختلاف کایرالیته نانولوله‌های دوجداره دسته صندلی  $(n,n)@(5,5)$  آلایش یافته GaAs با اتم Al

#### ۴-۵-۶-۲ پایداری نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ آلایش یافته با اتم آلومینیوم

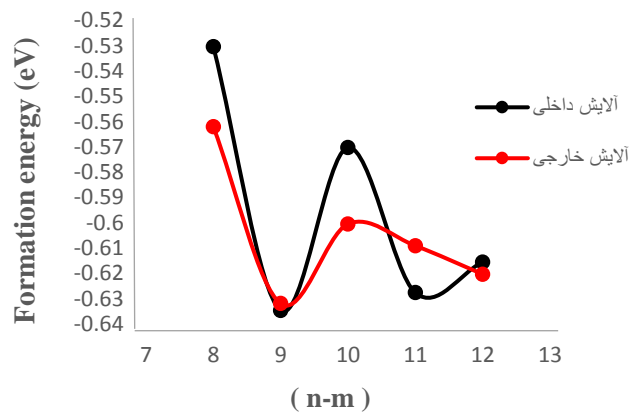
در این قسمت نانولوله‌های دوجداره‌ی آلایش یافته زیگزاگ  $(n,0)@(6,0)$  با  $n=13-18$  و  $(n,0)@(7,0)$  با  $n=14-18$  بررسی شده است.

با توجه به شکل ۴-۲۶ (صفحه ۸۴) و شکل ۴-۲۷ (صفحه ۸۵)، نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ  $(n,0)@(13,0)$  و  $(n,0)@(14,0)$  که در حالت خالص در ابتدا پایدار بودند، پس از آلایش شکل لوله‌ای خود را حفظ نکرده و ناپایدار شدند.

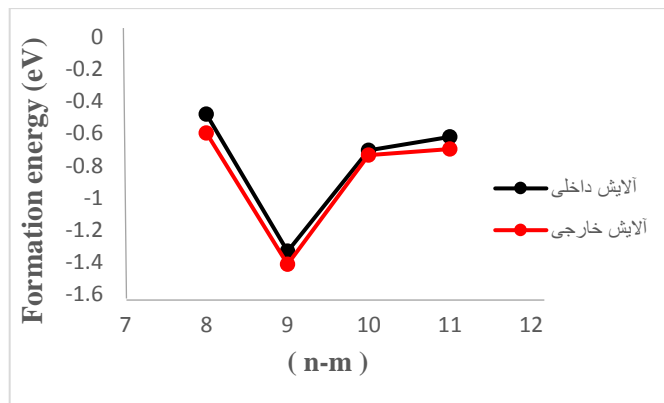
جدول ۴-۲۰: ساختارهای پایدار و ناپایدار نانولوله‌های دوجداره آلایش یافته زیگزاگ GaAs

نانولوله	تعداد اتم	فاصله درون جداره (Å)	انرژی تشکیل (eV)		وضعیت
			آلایش داخلی	آلایش خارجی	
(۶,۰)@(۱۳,۰)	۷۶	-	-	-	ناپایدار
(۶,۰)@(۱۴,۰)	۸۰	۴/۹	-۰/۵۳۰	-۰/۵۶۱	پایدار
(۶,۰)@(۱۵,۰)	۸۴	۵/۵	-۰/۶۳۴	-۰/۶۳۱	پایدارترین
(۶,۰)@(۱۶,۰)	۸۸	۶/۴	-۰/۵۷۰	-۰/۶۰۰	پایدار
(۶,۰)@(۱۷,۰)	۹۲	۷/۳	-۰/۶۲۷	-۰/۶۰۹	پایدار
(۶,۰)@(۱۸,۰)	۹۶	۸/۱	-۰/۶۱۵	-۰/۶۲۰	پایدار
(۷,۰)@(۱۴,۰)	۸۴	-	-	-	ناپایدار
(۷,۰)@(۱۵,۰)	۸۸	۴/۹	-۰/۴۷۹	-۰/۵۹۶	پایدار
(۷,۰)@(۱۶,۰)	۹۲	۵/۴	-۱/۳۳۵	-۱/۴۱۵	پایدارترین
(۷,۰)@(۱۷,۰)	۹۶	۶/۳	-۰/۷۰۴	-۰/۷۳۵	پایدار
(۷,۰)@(۱۸,۰)	۱۰۰	۷/۱	-۰/۶۲۰	-۰/۶۹۷	پایدار

همچنین با توجه به جدول ۴-۲۰ نتیجه می‌گیریم که نانولوله‌های دوجداره آلایش یافته زیگزاگ GaAs با افزایش یک واحد کایرالیته نسبت به حالت خالص خود و اختلاف کایرالیته  $(n-m)=9$ ، از لحاظ پایداری مناسب‌ترین ساختارها هستند و مطلوب‌ترین فاصله درون جداره برای ساختار  $(n,0)@(m,0)$  برابر  $5/5 \text{ \AA}$  و برای ساختار  $(7,0)@(n,0)$  نیز برابر  $5/4 \text{ \AA}$  می‌باشد.



شکل ۴-۴: نمودار تغییرات انرژی تشکیل بر حسب اختلاف کایرالیته نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ  $(n,0)@ (6,0)$  آلیش یافته GaAs با اتم Al



شکل ۴-۵: نمودار تغییرات انرژی تشکیل بر حسب اختلاف کایرالیته نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ  $(n,0)@ (7,0)$  آلیش یافته GaAs با اتم Al



## نتیجه گیری

در این پژوهش پایداری و خواص الکترونی نانولوله‌های دوجداره خالص و آلایش یافته GaAs مورد بررسی قرار گرفت. در ابتدا پارامترهای انرژی قطع و تعداد نقاط  $k$  در فضای وارون، به منظور افزایش دقت و صحت نتایج و کاهش زمان محاسبات، بهینه سازی شد. پس از بهینه سازی پارامترهای ورودی، برای تعیین میزان پایداری و پایدارترین ساختار، نانولوله‌های دوجداره خالص  $(n,n)@(4,4)$  با  $n=7-13$  و  $(n,n)@(5,5)$  با  $n=8-13$  از گروه دسته‌سندلی و همچنین نانولوله‌های دوجداره خالص  $(n,0)@(6,0)$  با  $n=11-18$  و  $(n,0)@(7,0)$  با  $n=13-18$  از گروه زیگزاگ مورد واهلش قرار گرفتند. با محاسبه انرژی تشکیل و انرژی پیوندی ساختارها مشاهده شد که برای نانولوله‌های خالص دسته‌سندلی، پایدارترین حالت به ازای فاصله درون‌جداری  $5/4 \text{ \AA}$  و انرژی تشکیل  $2/74 \text{ eV}$  و انرژی پیوندی  $4/66 \text{ eV}$  و برای نانولوله‌های زیگزاگ خالص به ازای فاصله درون‌جداری  $4/9 \text{ \AA}$  و انرژی تشکیل  $5/33 \text{ eV}$  و انرژی پیوندی  $4/68 \text{ eV}$  ایجاد شد و ساختارهایی با فاصله درون‌جداری کمتر از این مقدار به سمت فروپاشی و ناپایداری میل کردند. پایدارترین ساختارها که بیشترین انرژی پیوندی و کمترین انرژی تشکیل را داشتند، در گروه نانولوله‌های خالص دسته‌سندلی  $(9,9)@(4,4)$  و  $(10,10)@(5,5)$  و در گروه نانولوله‌های خالص زیگزاگ  $(14,0)@(6,0)$  و  $(15,0)@(7,0)$  بودند. مطالعه خواص الکترونی ساختارها نشان داد که تمامی نانولوله‌های دوجداره دسته‌سندلی و زیگزاگ GaAs نیمه رسانا بوده و تمام نانولوله‌های دو جداره دسته‌سندلی و زیگزاگ دارای گاف نواری مستقیم می‌باشند. گاف نواری آنها با افزایش قطر نانولوله‌ها روند افزایشی دارد که در قطرهای بالاتر، روند تغییرات کندتر می‌شود. در تمام ساختارهای مورد بررسی هم برای نمونه دسته‌سندلی و هم زیگزاگ، گاف نواری نانولوله‌های دوجداره کمتر از گاف تک‌تک نانولوله‌های تک جداره تشکیل دهنده آن می‌باشد. با بررسی چگالی حالت‌های کلی شش ساختار از نانولوله‌های دوجداره خالص دسته‌سندلی و پنج ساختار از نانولوله‌های دوجداره خالص زیگزاگ GaAs نشان داده شد که برای تمامی ساختارهای دسته‌سندلی و زیگزاگ در نوار رسانش سهم

اتم Ga در ایجاد چگالی حالت‌های کلی بیشتر از اتم As است و در نقطه مقابل، سهم اتم As در شکل‌گیری نوار ظرفیت بیشتر از اتم Ga می‌باشد. در ادامه با بررسی تغییرات ناشی از آرایش نانولوله‌ی GaAs با اتم Al، پنج ساختار دوجداره دسته‌صندلی  $(4,4)@ (9,9)$ ،  $(4,4)@ (10,10)$ ،  $(4,4)@ (11,11)$ ،  $(4,4)@ (12,12)$  و  $(4,4)@ (13,13)$  از دسته  $(4,4)@ (n,n)$  و شش ساختار  $(5,5)@ (10,10)$ ،  $(5,5)@ (11,11)$ ،  $(5,5)@ (12,12)$ ،  $(5,5)@ (13,13)$ ،  $(5,5)@ (14,14)$  و  $(5,5)@ (15,15)$  از دسته  $(5,5)@ (n,n)$  مورد آرایش قرار گرفتند. ساختارهای آرایش یافته‌ی  $(4,4)@ (9,9)$  و  $(5,5)@ (10,10)$  با اختلاف کایرالیته  $n-m=5$  که در حالت خالص پایدار بودند، پس از جایگزین کردن اتم آلومینیوم به جای اتم گالیوم و ایجاد ناخالصی، ناپایدار گردیدند. دیگر ساختارهای مورد بررسی با حفظ شکل لوله‌ای هم محور خود هم در حالت خالص و هم در حالت آرایش یافته، پایداری خود را حفظ نمودند و برای نانولوله‌های زیگزاگ شش ساختار دوجداره  $(6,0)@ (13,0)$ ،  $(6,0)@ (14,0)$ ،  $(6,0)@ (15,0)$ ،  $(6,0)@ (16,0)$ ،  $(6,0)@ (17,0)$  و  $(6,0)@ (18,0)$  از دسته  $(6,0)@ (n,0)$  و پنج ساختار  $(7,0)@ (14,0)$ ،  $(7,0)@ (15,0)$ ،  $(7,0)@ (16,0)$ ،  $(7,0)@ (17,0)$  و  $(7,0)@ (18,0)$  از دسته  $(7,0)@ (n,0)$  مورد آرایش قرار گرفتند که ساختارهای  $(6,0)@ (13,0)$  و  $(7,0)@ (14,0)$  که در حالت خالص ناپایدار بودند پس از آرایش با اتم آلومینیوم نیز ناپایدار ماندند و دیگر ساختارها بدون پیوند لوله‌های داخلی و خارجی و حفظ شکل لوله‌ای خود پایدار ماندند. در ادامه با انجام محاسبات پارامتری بر روی یک سلول واحد از نانولوله‌های دوجداره آرایش یافته  $(4,4)@ (9,9)$  با غلظت  $3/84$  درصد، نانولوله  $(4,4)@ (10,10)$  با غلظت  $3/57$  درصد و نانولوله  $(5,5)@ (10,10)$  با غلظت  $3/33$  درصد و همچنین ساختار  $(5,5)@ (11,11)$  با غلظت  $3/12$  درصد، که در تمامی ساختارها یک اتم Al یک بار در لوله داخلی و بار دیگر در لوله خارجی به جای یک اتم Ga جایگزین شده است، نتایج حاکی از آن می‌باشد که پارامتر ثابت شبکه نانولوله‌های  $(4,4)@ (n,n)$  در حالت آرایش یافته برای آرایش خارجی روند کاهشی نسبت به حالت خالص دارد و فاصله درون جداره با ایجاد آرایش درون لوله داخلی نسبت به حالت نانولوله خالص، افزایش پیدا کرده است و پارامتر ثابت شبکه نانولوله‌های

(n.n)@(۵,۵) در حالت آرایش یافته هم برای آرایش داخلی و هم برای آرایش خارجی روند افزایشی نسبت به حالت خالص دارد و فاصله درون جداری ساختارها با ایجاد آرایش درون لوله داخلی نسبت به حالت نانولوله خالص، کاهش پیدا کرده است.

## پیشنهادات برای آینده

- ۱- مطالعه پایداری و خواص الکترونی نانولوله‌های دوجداره GaAs با لوله خارجی ثابت و لوله داخلی با قطر متغیر.
- ۲- بررسی خواص اپتیکی و تراپردی نانولوله‌های GaAs خالص و آلایش یافته.
- ۳- مطالعه پایداری و خواص الکترونی نانوسیم‌های GaAs خالص و آلایش یافته.

- [1] J. S. Blakemore. (1982) "Semiconducting and other major properties of gallium arsenide" Oregon Graduate Center, Beaverton, Oregon 97006.
- [2] Moss, S. J. and Ledwith, A. (1987) "The Chemistry of the Semiconductor Industry" Springer. ISBN 0-216-92005-1.
- [3] Gallium arsenide, URL [http://en.wikipedia.org/wiki/Gallium\\_arsenide](http://en.wikipedia.org/wiki/Gallium_arsenide).
- [4] Bandstr, URL <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/GaAs/bandstr.html>.
- [5] Node75, URL [http://cmt.dur.ac.uk/sjc/thesis\\_dbj/node75.html](http://cmt.dur.ac.uk/sjc/thesis_dbj/node75.html).
- [6] S. J. Pearton, C.R. Abernathy, G.T. Thaler, R.M. Frazier, et.al. (2004), J. Phys, "Condensed Matter", pp 16209-245.
- [7] C. Ghosh, S. Pal, B. Goswami, and P. Sarkar. (2007), J. Phys. Chem. C, 111, pp 12284-12288.
- [8] W. Sun, X. Wang, Z. Sun, Q. Lei. J. (2013), Phys, "Superlattices and Microstructures", pp 6029-39.
- [9] A. Srivastava, S. Kumar Jain. (2014) "Ab-initio study of structural, electronic and transport properties of zigzag GaP nanotubes" J. Mol Model 20:2171.
- [10] Chopra N G, Luyken R J, Cherrey K, Crespi V H, Cohen M L, Louie S G and Zettl A. (1995), Science, 269, 966.
- [11] Zhao M, Xia Y, Zhang D and Mei L. (2003) "Theoretical Modeling of Inorganic Nanostructures" Phys. Rev. B, 68, 235415.
- [12] Goldberger J, He R, Zhang Y, Lee S, Yan H, Choi H. J and Yang P. (2003) "Rare Earth Nanotechnology" Nature, 422, 599.
- [13] S. M. Lee, Y. H. Lee, Y. G. Hwang. (1999) "Stability and electronic structure of GaN nanotubes from density-functional calculations" Phys. Rev. B, 60, pp 7788.
- [14] E. Durgun. (2005) "A Theoretical Study on Silicon and III-V Compound Nanotubes" Turk J Phys, 29, pp 307-318.
- [15] L. Pengfei, E. Al. (2013) "Structural properties and energetics of GaAs nanowires" Physica E 52, 34, 39.
- [16] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais. (1992) "Functionals: Generalized Gradient Approximation" Physical Review B 46, 6671.
- [17] Q. Wang, Q. Sun, P. Jena, Y. Kawazoe. (2005), Applied Physics Letters, 87, 162509.
- [18] <http://www.nanodic.com>.
- [19] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Smalley. (1985) "C60 Buckminsterfullerene" Nature. 318, pp 162-163.

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

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

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

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

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

[۲۵] کرباسی زاده ا، (1389). پایان نامه کارشناسی ارشد: "پایداری محوری پوسته استوانه‌ای کامپوزیتی تقویت شده توسط نانولوله های نیتريد بور با در نظر گرفتن اثر انباشتگی"، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه کاشان.

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

[27] P M Krstajić, V. A. Ivanov, F M. Peeters, V Fleurov and K Kikoin. (2003), Europhys. Lett. 61, 2, 235.

[۲۸] هاشمی فرد س.ج، (1387). پایان نامه ارشد: "آشنایی با مطالعات مغناطیسی در چارچوب نظریه تابعی چگالی"، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی اصفهان.

[29] R. M. Martin. (2004), "Electronic Structure Basic Theory and Methods", Cambridge University Press, Cambridge, U.K.

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

[31] W. Kohn and L. J. Sham. (1965), "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects", Phys. Rev, 140, pp 1133.

[32] S. Grimme. (2006), "Semiempirical GGA- type density functional constructed with a long-range dispersion correction", Journal of computational chemistry, 27(15), pp.1787-1799.

[33] J. Mitroy and M. W. J. Bromley. (2003), "Semiempirical calculation of van der Waals coefficients for alkali-metal and alkaline-earth-metal atoms", Physical Review A, 68(5), p.052714.

[34] E. R. Johnson and A. D. Becke. (2006), "A post-Hartree-Fock model of intermolecular interactions inclusion of higher-order corrections", The Journal of chemical physics, 124(17), p.174104.

[35] Q. Wu and W. Yang. (2002), "Empirical correction to density functional theory for van der Waals interactions", The Journal of chemical physics, 116(2), pp.515-524.

- [36] A. Bondi. (1964), “Van der Waals volumes and radii”, *The Journal of physical chemistry*, 68(3), pp.441-451.
- [37] S. Grimme. (2004), “Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections”, *Journal of computational chemistry*, 25(12), pp.1463-1473.
- [38] V. Caciuc, N. Atodiresei, M. Callsen, P. Lazić and S. Blügel. (2012), “Ab initio and semi-empirical van der Waals study of graphene–boron nitride interaction from a molecular point of view”, *Journal of physics: Condensed Matter*, 24(42), p.424214.
- [39] M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D. C. Langreth, B. I. Lundqvist. (2004), “Van der Waals Density Functional for General Geometries”, *Physical Review Letters*, 92(24), p.246401.
- [40] K. Lee, É. D. Murray, L. Kong, B. I. Lundqvist and D. C. Langreth. (2010), “Higher-accuracy Van der Waals Density Functional”, *Physical Review B*, 82(8), p.081101.
- [41] I. Hamada and M. Otani. (2010), “Comparative Van der Waals Density-functional Study of Graphene on Metal Surfaces”, *Physical Review B*, 82(15), p.153412.
- [42] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejon and D. Sanchez-Portal. (2002), “The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation”, *J. Phys. Condens Matter*, 14, pp 2745.
- [43] X. Gonze, I. M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G. M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, et al. (2002), “First-principles computation of material properties: the ABINIT software project”, *Comput. Mat. Science*, 25, pp 478.
- [44] Vienna ab-initio Simulation Package, URL <http://cms.mpi.llniviae.ac.at/vasp>.
- [45] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz. Wienzk, URL <http://www.wien2k.at>.
- [46] Quantum-ESPRESSO, URL <http://www.quantum-espresso.org>.
- [47] OpenMX, URL <http://www.openmx-square.org>.
- [48] Gaussian, URL <http://www.gaussian.com>.
- [49] Turbomole, URL <http://www.turbomole.com>.
- [50] <http://departments.icmab.es/leem/siesta/Databases/Pseudopotentials/periodictable-intro.html>
- [51] C. Hemmingsson, G. Pozina, S. Khromov and B. Monemar. (2011), “Growth of GaN nanotubes by halide vapor phase epitaxy”, *Nanotechnology*, 22, pp 085602.
- [52] L. Loureiro da Silva, M. A. Boselli, X. F. Wang, J. Weberszpil, S. S. Makler and I. C. da Cunha Lima. (2002), *Braz. J. Phys*, 32, 2.
- [53] J. Hellsvik, B. Skubic, L. Nordström, B. Sanyal, O. Eriksson, P. Nordblad and P. Svedlindh. (2008), *Phys. Rev. B*, 78, pp 144419.
- [54] A. Garcia. (2014), “ATOM User Manual”, Van der Waals density functionals Berland and Hyldgaard, pp 13.

- [55] P. D. Rock, A. Naman, P. H. Holloway, S. S. Sun and R. T. Tuenge. (1995), "Materials Used in Electroluminescent Displays", <http://www.distec.com/Electro.htm>.
- [56] C. Kittel. (2005), "Introduction to Solid State Physics", University of Pennsylvania Law Review, 154(3), pp 477.
- [57] H. Liu, et al. (2007), "Structural and electronic properties of fluorinated double-walled boron nitride nanotubes: Effect of interwall interaction", Physical Review B, 75(12), pp 125410.
- [58] S. H. Jhi, et al. (2005), "Formation and electronic properties of double-walled boron nitride nanotubes. Solid state communications", 134(6), pp 397-402.
- [59] M. Aydin. (2014), "Dependence of geometric and spectroscopic properties of double-walled Boron nitride nanotubes on interwall distance", Nanomaterials and Nanotechnology, 4, pp 4-28.

[۶۰] مطهری م، (1394)، پایان نامه کارشناسی ارشد: "مطالعه پایداری و خواص الکترونی نانولوله‌های دوجداره سیلیکون کارباید"، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود.

- [61] M. Aydin. (2014), "Dependence of geometric and spectroscopic properties of double-walled Gallium nitride nanotubes on interwall distance", Nanomaterials and Nanotechnology, 4, pp 4-28.



## Abstract

Gallium arsenide GaAs nanotubes have a wide range of applications due to their specific properties, such as high chemical and thermal stability and oxidation resistance. In this study, the structural, electronic and stability properties of pure and Al-doped double-walled GaAs nanotubes are investigated using density functional theory based on van der Waals forces (VDW-DFT) with pseudopotential method by SIESTA computational code. The calculations have been done on armchair  $(4,4)@(n,n)$  and  $(5,5)@(n,n)$  with  $(n=7-15)$  and zigzag  $(6,0)@(n,0)$  and  $(7,0)@(n,0)$  with  $(n=11-18)$  pure double-walled GaAs nanotubes. The results of the stability study of pure double-walled nanotubes show that the armchair pure double walled GaAs nanotubes with the difference chirality of 5,  $(n,n)@(n+5,n+5)$  and inter-wall space of 5.4 Å and the zigzag nanotubes with the difference chirality of 8,  $(n,0)@(n+8,0)$  and inter-wall space 4.9 Å are the most stable structures. Studying the band structure shows that all pure armchair and zigzag nanotubes are semiconductors. Band gap of the double-walled GaAs nanotubes have increasing trend with increasing the diameter of the nanotubes and the process of change is slower in the higher diameters. Double-walled armchair nanotubes  $(4,4)@(n,n)$  with  $(n=9-13)$  and  $(5,5)@(n,n)$  with  $(n=10-15)$  and zigzag nanotubes  $(6,0)@(n,0)$  with  $(n=14-18)$  and  $(7,0)@(n,0)$  with  $(n=15-18)$  are doped with Al atoms, which is the most stable nanotube after doping in the form of armchair structure are  $(4,4)@(10,10)$  and  $(5,5)@(11,11)$  with the formation energy of about -0.75 eV and the chirality difference 6, and in the zigzag structure, the  $(6,0)@(15,0)$  and  $(7,0)@(16,0)$  with the formation energy of about -0.63 eV and -1.41 eV and the chirality difference 9 are the most stable structure.

**Keywords:** double-walled GaAs nanotubes, density functional theory based on van der Waals forces (VDW-DFT), SIESTA code, band gap, stability, formation energy



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

**Investigation of stability and electronic structure of double-walled  
Gallium-Arsenide (GaAs) nanotubes by density functional theory**

By

**Nik bakhtian, Sadegh**

Supervisors

**Dr. Tayebeh Movlaroooy**

April 2019