Archive of SID

مطالعه اثر جایگذاری لیتیوم در ویژگی فیزیکی نانولوله‌های سیلیکن‌کاربید بر پایه نظریه‌ی تابعی چگالی

خداداد ، مرضیه[۱] ؛ بیضائی، سید مهدی[۱] ؛ یونسی ، محمد[۱]؛ کهنوجی حمیده[۱]

[۱]گروه فیزیک، دانشگاه ولی‌عصر(عج)، رفسنجان، صندوق پستی ۵۱

چکیده

در این مقاله، خواص ساختاری و الکترونی جایگذاری اتم لیتیوم در دسته نانولوله بلوری سیلیکن در چارچوب نظریه تابعی چگالی بررسی و محاسبه گردید.. همه مکان های ممکن برای جایگذاری یک اتم لیتیوم در دسته نانولوله بلوری درنظر گرفته شد. پس از فرآیند واهلش ساختاری، با مقایسه انرژی بستگی ساختارهای واهلش یافته با یکدیگر پایدارترین ساختار مشخص شد که. این ساختار شبیه حالت خالص است . نتایج نشان می دهد که. به علت انتقال بار از اتم لیتیوم به نانولوله‌ها، انرژی فرمی به اندازه eV ۰/۸۳۱ به سمت نوارهای رسانش جا به جا می شود.

Study of the Li – intercalation Effect on the Physical Properties of SiC Nano Tubes by Density Functional Theory Calculation

Khodadad, Marziyeh[1]; Baizaee, Seyyed Mahdy[1]; Younesi, Mohammad[1]; Kahnouji Hamideh[1]

[1]Department of Physics, Valie - e - Asr University, Rafsanjan, P.O.BOX 518

Abstract

In this study, electronic and structural properties of the intercalation of Li atom in SiCNTs bundle have been investigated by using the density functional theory. All possible sites for the intercalation of Li atom in nanotube were accurately considered, relaxed and compared intercalation energy together to find out the most stable structure. this structure is similar to the pure one . These results show that the Fermi energy is shifted about 0.831 eV toward the conduction bands due to the charge transfer from lithium to nanotubes.
68,

مقدمه

سنتز نانولوله‌های سیلیکن کاربید توسط سان و همکارانش از طریق واکنش سیلیکن با نانولوله‌های کربنی گزارش شده است[۱].

با توجه به ایده جایگذاری اتم لیتیوم در گرافیت[۲] انتظار می‌رود که نانولوله‌ها نیز انتخاب مناسبی برای ذخیره لیتیوم و به‌کارگیری به عنوان آند در باتری‌های یونی- لیتیومی باشند[۳،٤]. نانولوله‌های تک-دیواره به‌طور خودبه‌خود تشکیل دسته‌هایی را می‌دهند، نیروهای وان‌دروالس باعث چسبیدن این دسته‌ها به یکدیگر می‌شود. نانولوله‌ها بایستی ترکیب اشباع بالاتری نسبت به گرافیت داشته باشند زیرا نمونه‌های میهمان (لیتیوم) می‌توانند در مکان‌های درون شبکه‌ای و در میان نانولوله‌ها قرار گیرند. بنابراین انتظار می‌رود که دسته‌های نانولوله‌های تک-دیواره در باتری‌های یونی-لیتیومی قابل شارژ، مواد آندی با چگالی انرژی بالا باشند. طبق مطالعات انجام شده، جایگذاری اتم لیتیوم درون دسته نانولوله‌های بلوری با شبکه چهارگوشی تا به حال انجام نشده است، باتوجه به این‌که ویژگی‌های فیزیکی و پایداری نانولوله‌های سیلیکن کاربید (SiCNTs) در حالت خالص به‌تازگی توسط یونسی و همکارش در سال ۲۰۱۲ بررسی شده است[۵]، در این پژوهش جایگذاری اتم لیتیوم در این شبکه بلوری مورد بررسی قرار گرفته است.

روش انجام محاسبات

www.SID.ir

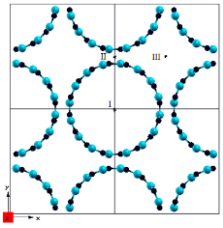
Archive of SID

شبکه بلوری مورد مطالعه در این پژوهش، یک شبکه چهارگوشی است که SiCNTs در رئوس آن قرار گرفته‌اند و کوچکترین یاخته‌ای که با تکرار آن شبکه بلوری ساخته می‌شود، چهارگوشی‌ای است که ارتفاع آن متناسب با نوع ساختار SiCNTs می‌باشد. ساختار تمامی SiCNTs در این شبکه بلوری، دسته‌صندلی با بردار کایرال (۸، ۸) انتخاب شده است، بنابراین یاخته یکه شامل۱٦ اتم کربن و ۱٦ اتم سیلیکن می‌باشد

تمام محاسبات مربوط به ویژگی ساختاری و الکترونی در این پژوهش با استفاده از نرم‌افزار PWscf از بسته محاسباتی ESPRESSO انجام شده است. در این پژوهش، به‌منظور جایگذاری یک اتم لیتیوم درون یاخته‌ی واحد شبکه بلوری، مکان‌های متفاوت ممکن در نظر گرفته شده است

جایگذاری اتم لیتیوم درون شبکه بلوری

مثال‌هایی برای مکان‌های جایگذاری اتم لیتیوم هم در ناحیه درون و هم در ناحیه بین نانولوله‌ها در شکل(۱) مشخص شده است. مکان I، مکانی است در ناحیه درون نانولوله، واقع در مرکز و مکان‌های II و III، مکان‌هایی هستند در ناحیه بین نانولوله‌ها، به‌طوری‌که مکان II مکانی است که یک اتم لیتیوم با فاصله مساوی از دو نانولوله نزدیکترین همسایه خود قرار دارد و مکان III مکانی است که یک اتم لیتیوم با فاصله مساوی از چهار نانولوله نزدیک‌ترین همسایه خود قرار دارد.



شکل۱: نمایشی از چند مکان مختلف برای جایگذاری اتم لیتیوم درون دسته نانولوله بلوری سیلیکن کاربید،

با جایگذاری اتم لیتیوم، یاخته یکه تحت فشار قرار می‌گیرد به منظور کاهش و از بین بردن این فشار، ابتدا ثابت‌های شبکه بهینه شده است و حجم بهینه که همان حجمی است که به‌ازای آن فشار وارد بر یاخته یکه تقریباً صفر و انرژی سیستم کمینه می‌شود، محاسبه شده است. جایگذاری اتم لیتیوم در نواحی مختلف شبکه نانولوله بلوری باعث ناهمگنی محیط اطراف اتم‌های روی دیواره نانولوله می‌شود و به اتم های روی دیواره نانولوله‌ها نیرو وارد می‌شود. پس از جایگذاری اتم لیتیوم و محاسبه ثابت‌های شبکه بهینه به منظور پیدا کردن مکان تعادلی جدید اتم‌ها در روی دیواره نانولوله با استفاده از پارامترهای جدید شبکه، سیستم در حالت واهلش قرار داده شده است. در طی این فرایند اتم‌ها روی دیواره نانولوله در جهت نیروهای وارد شده بر آن‌ها آن‌قدر حرکت داده می‌شوند تا به کمینه پتانسیل موضعی‌شان برسند و نیروی وارد بر آن‌ها تقریبا صفر شود، فرایند واهلش در مورد نمونه‌های مورد مطالعه با دقت بالایی انجام شده است و این فرایند تا زمانی‌که نیروی وارد بر هر یک از اتم‌ها به کمتر از ۰٫۰۲eV/Å کاهش پیدا کند، ادامه دارد

واهلش سیستم

پس از واهلش سیستم برای این‌که مشخص شود کدام یک از این سه پیکربندی پایدارترند باید انرژی بستگی هرسه سیستم را محاسبه کرده و با هم مقایسه شود، سیستمی که دارای کمترین انرژی بستگی است پایدارتر می‌باشد. انرژی بستگی از رابطه (۱) محاسبه شده است[٦]:

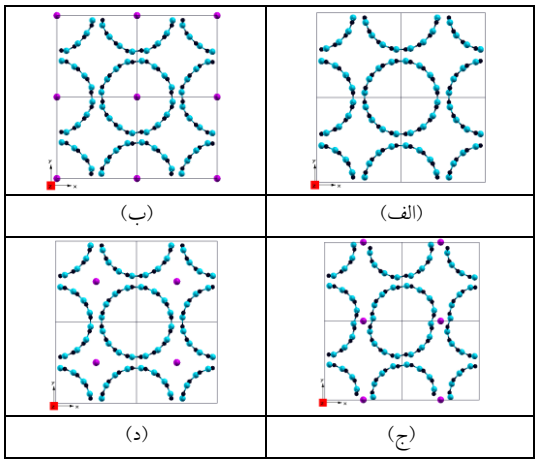
$$E_b = E_{t-b-doped} - \left(E_{t-b-clean} + nE_{Li}\right) \qquad (۱)$$

در رابطه (۱)، $E_{t-b-clean}$ و $E_{t-b-dope}$، مقدار انرژی کل دسته نانولوله بلوری سیلیکن کاربید، به‌ترتیب مربوط به حالت پیش و پس از جایگذاری لیتیوم، E_{Li}، مقدار انرژی اتم لیتیوم در حالت منزوی و n تعداد اتم‌های لیتیومی که درون یاخته یکه جایگذاری شده‌اند، می‌باشد. سطح مقطع گسترش یافته نانوله‌های بلوری SiC که یک اتم لیتیوم درون یاخته یکه آن‌ها جایگذاری شده، پس از واهلش سیستم با استفاده از نرم افزار XCrySDen رسم شده و در شکل(۲) نشان داده شده است. هم‌چنین سطح مقطع گسترش یافته این شبکه بلوری در حالت خالص نیز برای مقایسه در این شکل نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل (۲- ب) و (۲- د) مشاهده می‌شود پس از واهلش سیستم، سطح مقطع SiCNTs در شبکه بلوری، همان‌طور که انتظار می‌رود به شکل دایره می‌باشد و نسبت به پیش از جایگذاری اتم لیتیوم تغییری نکرده است، زیرا با جایگذاری اتم لیتیوم در مکان I، اتم لیتیوم در فاصله مساوی از اتم های روی دیواره هر نانولوله قرار دارد و به همه اتم‌های روی

www.SID.ir

Archive of SID

دیواره هر نانولوله، به یک اندازه نیرو وارد می‌شود. با جایگذاری اتم لیتیوم در مکان III، اتم‌های روی دیواره هر چهار نانولوله همسایه اتم لیتیوم، که به یک فاصله از اتم لیتیوم قرار دارند به یک اندازه تحت تأثیر اتم لیتیوم قرار می‌گیرند، هم‌چنین تقارن بلور در راستای x و y برای جایگذاری اتم لیتیوم در مکان‌های I و III یکسان می‌باشد. اما، با جایگذاری اتم لیتیوم در مکان II (۲- ج)، به علت عدم تقارن بلور در راستای x و y به اتم‌های روی دیواره نانولوله که در فاصله نزدیکتری به اتم لیتیوم قرار دارند در راستای x نسبت به راستای y نیروی بیشتری وارد می‌شود، بنابراین در طی فرایند واهلش تمام اتم‌های روی دیواره نانولوله به نحوی حرکت می‌کنند. که نیروی روی تک تک اتم ها به کمتر از ۰/۰۲ eV/Å برسد. همان‌طور که انتظار می‌رود پس از واهلش سیستم به علت عدم تقارن، شکل سطح مقطع نانولوله‌ها در شبکه بلوری تغییر چشم‌گیری کرده و از دایره به بیضی تغییر شکل پیدا کرده است



شکل۲: سطح مقطع گسترش‌یافته دسته نانولوله بلوری سیلیکن کاربید پس از واهلش ، (الف) در حالت خالص، و پس از جایگذاری یک اتم لیتیوم،(ب) در مکان I، (ج) در مکان II و (د) در مکان III

پس از واهلش سیستم انرژی کل دسته نانولوله بلوری در حالت خالص و پس از جایگذاری اتم لیتیوم در جدول (۱) لیست شده است، همچنین انرژی بستگی برای هر سه پیکربندی مربوط به جایگذاری اتم لیتیوم محاسبه شده و نتایج در جدول (۱) آورده شده است.

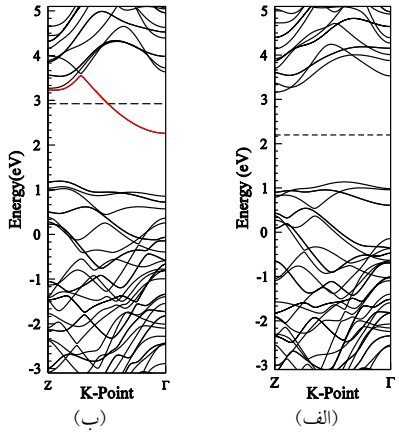
جدول۱. مقادیر انرژی کل و انرژی بستگی مربوط به دسته نانولوله بلوری در حالت خالص و پس از جایگذاری اتم لیتیوم.

	خالص	اتم لیتیوم در مکان I	اتم لیتیوم در مکانII	اتم لیتیوم در مکانIII
انرژی کل (Ry)	-۳۰۸/۱۳۹	-۳۰۸/۷٤٥	-۳۰۸/۷۰۳	-۳۰۸/۷٦٦
انرژی بستگی (eV)	-	-۲/۰۹٥	-۱/٥۱۹	-۲/۳۷۲

با جایگذاری اتم لیتیوم در مکان III انرژی بستگی شبکه بلوری مقدار منفی‌تری خواهد داشت به همین دلیل پایدار می‌باشد. از این رو در این حالت تقارن شبکه‌ای بهتر حفظ خواهد شد.

ساختار نواری

در شکل (۳) ساختار نواری مربوط به پایدارترین دسته نانولوله بلوری سیلیکن کاربید به‌ازای جایگذاری یک اتم لیتیوم درون یاخته یکه رسم شده است هم‌چنین ساختار نواری مربوط به حالت پیش از جایگذاری اتم لیتیوم نیز برای مقایسه آورده شده است. مطابق شکل (۳- ب) جایگذاری اتم لیتیوم منجر به معرفی حالت‌های جدیدی در نوار رسانش می‌شود. محاسبات ساختارنواری نشان داده شده است که پس از جایگذاری لیتیوم درون نانولوله بلوری در اثرانتقال بار از لیتیوم به نانولوله و افزایش چگالی الکترون‌ها، انرژی فرمی به مقدار ۰/۸۳۱eV افزایش یافته و به سمت نوارهای رسانش جابه‌جا می‌شود.



شکل۳ ساختار نواری نانولوله بلوری سیلیکن کاربید. (الف) پیش از جایگذاری اتم لیتیوم، (ب) پس از جایگذاری یک اتم لیتیوم در مکان III.

با قطع حالت‌های جدید بوجود آمده در نوار رسانش توسط خط تراز فرمی، نانولوله بلوری جایگذاری شده با اتم لیتیوم ویژگی

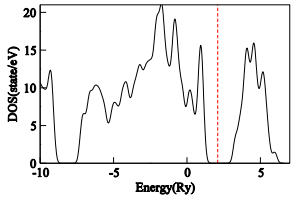
www.SID.ir

Archive of SID

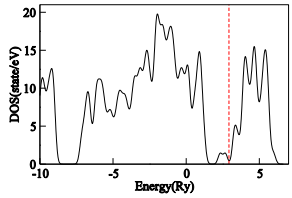
فلزی پیدا می‌کند که در توافق با محاسبات نظری دیگران می‌باشد[٤،٧].

چگالی حالت‌ها

نمودار چگالی حالت‌ها برای دسته نانولوله بلوری سیلیکن کاربید در حالت پیش و پس از جایگذاری اتم لیتیوم در شکل (٤) رسم شده است. خط تراز انرژی فرمی با خط چین نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل (٤-الف) نشان داده شده است، پیش از جایگذاری اتم لیتیوم چگالی حالت‌های الکترونی در اطراف انرژی فرمی صفر می‌باشد ولی مطابق با شکل (٤- ب) با جایگذاری اتم لیتیوم به‌دلیل انتقال بار از لیتیوم به اتم‌های روی دیواره نانولوله، چگالی حالت‌های الکترونی در اطراف انرژی فرمی به سمت مقادیر بالاتر افزایش می‌یابد.



(الف)

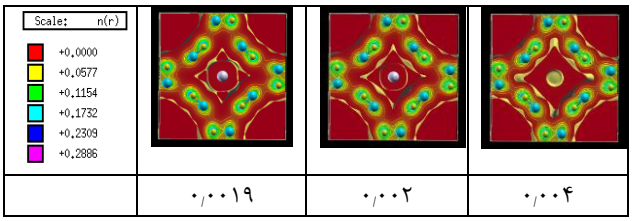


(ب)

شکل٤: نمودار چگالی حالت‌ها برای دسته نانولوله بلوری سیلیکن کاربید مربوط به (الف) پیش و (ب) پس از جایگذاری اتم لیتیوم در یاخته یکه

چگالی بار

محاسبات چگالی بار قادر به توصیف دقیق‌تری از ماهیت پیوند بین اتم‌ها می‌باشد و اطلاعات جزئی‌تری را درمورد برهم‌کنش بین اتم‌های مختلف در بلور بیان می‌کند. در شکل (٥) برای حالتی که اتم لیتیوم در مکان III جایگذاری شده است، به ازای مقادیر مختلف چگالی بار، سطوح با چگالی بار یکسان نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود به‌ازای چگالی بارهای کمتر از ۰/۰۰۲(e/(Å۳))، ابر الکترونی مربوط به اتم‌های روی دیواره نانولوله‌ها کاملاً با ابر الکترونی اتم لیتیوم درگیر می‌شوند.



شکل٥ : توزیع چگالی بار (e/(Å۳)) در یاخته یکه، مربوط به جایگذاری یک اتم لیتیوم در مکان III.

نتیجه گیری

عدم تغییر شکل هندسی نانولوله‌ها در شبکه بلوری، به‌ازای جایگذاری اتم لیتیوم درون یاخته یکه منجر به ذخیره و تخلیه آسان اتم لیتیوم در شبکه بلوری می‌شود. محاسبات ساختار نواری نشان داد که به‌ازای جایگذاری یک اتم لیتیوم درون یاخته یکه، انرژی فرمی به سمت نوارهای رسانش جابه‌جا می‌شود و حالت‌های جدیدی در نوار رسانش به‌وجود آمد. گرچه شبکه بلوری سیلیکن کاربید یک نیمرسانا با گاف غیر مستقیم می‌باشد، پس از جایگذاری اتم لیتیوم در شبکه بلوری مورد مطالعه، شبکه بلوری اندکی ویژگی فلزی پیدا می‌کند و در نتیجه می‌توان شبکه بلوری جایگذاری شده با اتم لیتیوم را در قطعات الکترونیکی که رسانایی ضعیفی لازم است به‌کار برد.

مرجع‌ها

[١] X.H. Sun, C.P. Li, W.K. Wong, N.B. Wong, C.S. Lee, S.T. Lee, B.K. Teo, "Formation of silicon carbide nanotubes and nanowires via reaction of silicon (from disproportionation of silicon monoxide) with carbon nanotubes", *Journal of the American Chemical Society*, **124** (2002) 14464-14471

[٢] M. Khantha, N.A. Cordero, L.M. Molina, J.A. Alonso, L.A. Girifalco, "Interaction of lithium with graphene: an ab initio study", *Physical Review* B, **70** (2004) 125422

[٣] M. Winter, J.O. Besenhard, M.E. Spahr, P. Novák, "Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries", *Advanced Materials*, **10** (1998) 725-763

[٤] J. Zhao, A. Buldum, J. Han, J.P. Lu, "First-principles study of Li-intercalated carbon nanotube ropes", *Physical Review Letters*, **85** (2000) 1706-1709.

[٥] M. Yuonesi, H.R. Alaei, "Study of physical properties of single walled SiC nanotube (8,8) in crystalline bundles by DFT", *Physica E*, **45** (2012) 1386-9477.

[٦] J. Lu, S. Nagase, S. Zhang, L. Peng, "Energetic, geometric, and electronic evolutions of K-doped single-wall carbon nanotube ropes with K intercalation concentration", *Physical Review B*, **69** (2004) 205304

[٧] R. Moradian, S. Behzada, R. Chegel, "Ab initio density functional theory investigation of Li-intercalated silicon carbide nanotube bundles", *Physics Letters A*, **373** (2009) 2260–2266.

www.SID.ir

Surf and download all data from SID.ir: www.SID.ir

Translate via STRS.ir: www.STRS.ir

Follow our scientific posts via our Blog: www.sid.ir/blog

Use our educational service (Courses, Workshops, Videos and etc.) via Workshop: www.sid.ir/workshop