Archive of SID

بررسی خواص الکترونی نانولوله‌های کربنی تک دیواره با قطر بسیار کوچک توسط نظریهٔ تابعی چگالی

انصاف، هادی[۱]؛ دادمهر، وحید[۲]؛ میرزایی، محمدرضا[۳]، مدواری؛ سارا[۳]

[۱] *دانشکده فیزیک، دانشگاه قم، قم*
[۲] *دانشکده فیزیک، دانشگاه الزهراء، تهران*
[۳] *دانشکده فیزیک، دانشگاه علمی کاربردی شیراز*

چکیده

در این مقاله به کمک نظریهٔ تابعی چگالی و با بکارگیری نرم افزار پیچیده VASP به بررسی خواص الکترونی (نوار انرژی ، چگالی حالات) نانولوله‌های کربنی تک دیواره با قطر فوق العاده ریز از جمله (۲،۲) و (۲،۰) پرداخته‌ایم. همچنین خواص الکترونی این نانولوله‌ها را با استفاده از مدل بستگی قوی نیز بررسی و با نتایج حاصل از نظریهٔ تابعی چگالی مقایسه کرده‌ایم.

Investigating the electronic properties of SWCNTs with very small diameter by means of DFT

Ensaf, Hadi[1]; Daadmehr, Vahid[2]; Mirzaei, Mohammad Reza[3],Medvari,Sara[3]

[1] *Department of physics, University of Gom, Gom*
[2] *Department of physics, University of Al-Zahra, Tehran*
[3] *Department of physics, Applied Science University, Shiraz*

Abstract

This study has investigated the electronic properties (band structure and band gap) of SWNTs with tiny diameters such as (2,0) and (2,2) also the electronic properties of these CNTs has been investigated using TB-model and the results were compared with the obtained results of DFT.

مقدمه

از زمان کشف نانولوله‌های کربنی کاربردهای زیادی برای آنها پیشنهاد شده است[۱]. نانولوله‌های کربنی ازورقه‌های گرافیت ساخته می‌شوند که با توجه به نحوهٔ پیچیده شدن این ورقه‌ها به سه دستهٔ دسته صندلی، زیگ-زاگ و کایرال(نامتقارن) طبقه بندی می‌شوند. از طرفی با توجه به تعداد ورقه‌های گرافیت این نانولوله‌ها را می‌توان به تک دیواره و چند دیواره طبقه بندی کرد[۲]. مرو کاملی از خواص الکترونی نانولوله‌های کربنی تک دیواره را می‌توان در مقاله کارلیر و همکارانش مشاهده کرد[۳]. نانو لوله‌های کربنی تک دیواره زیگ-زاگ (۲،۰) و دسته صندلی (۲،۲) تاکنون از نظر تجربی سنتز نشده‌اند و بررسی خواص الکترونی آن نیز تاکنون بندرت صورت گرفته است. در اینجا ما به بررسی خواص الکترونی نانولوله‌های دسته صندلی از (۲،۲) تا (۱۱،۱۱) و زیگ-زاگ از (۲،۰) تا (۱۱،۰) پرداخته‌ایم.

تئوری

یکی از روشهای حل معادله شرودینگر استفاده از نظریهٔ تابعی چگالی است. در این روش انرژی کل سیستم به صورت تابعی از چگالی بار الکترون نوشته می‌شود و سپس با کمینه کردن آن، چگالی حالت پایه بدست می‌آید. در دستگاه‌هایی که حالت پایه ناتبهگن دارند، مقدار انتظاری هر عملگر در حالت پایه را می‌توان به صورت تابعی یکتا از چگالی نمایش داد. بدین ترتیب می‌توان کلیه خواص حالت پایه دستگاه را ارزیابی کرد [٤]. اگر چه فرمول بندی نظریه تابعی چگالی دقیق است اما بخاطر نامشخص بودن سهم انرژی تبادلی ـ همبستگی به صورت تابعی از چگالی در آن، به تقریب‌هایی متوسل می‌شویم که شناخته شده‌ترین آنها تقریب چگالی موضعی است. روشهای متعددی برای کاهش تعداد ذرات در حال بر هم‌کنش در معادلهٔ (۱) وجود دارد که یکی از آنها تقریب بورن ـ اپنهایمر می‌باشد که در آن از انرژی جنبشی هسته‌ها صرف نظر می‌شود. در سال ۱۹۲۷ بلافاصله پس از اینکه

www.SID.ir

Archive of SID

شرودینگر معادلهٔ موجش را ارائه کرد، توماس و فرمی یک مدل را برای تقریب زدن توزیع الکترون‌ها در هر اتم ارائه کردند. این مدل برای یک گاز الکترونی آزاد همگن در فضای فاز پیشنهاد شد. آنها نشان دادند که انرژی جنبشی یک سیستم بس ذره‌ای را می‌توان به صورت تابعی از چگالی الکترونها بیان کرد.

$$T_{TF}[n(r)] = C_F \int n^{\frac{5}{3}}(r) d^3r \quad (۲)$$

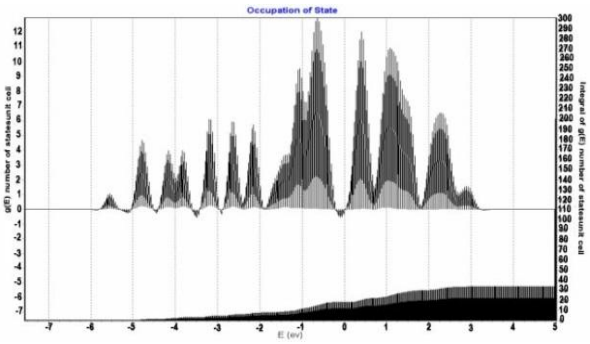
جایئکه، T_{TF} انرژی جنبشی، $n(\vec{r})$چگالی الکترون‌ها و C_Fثابتی است که وابسته به انرژی فرمی می‌باشد. در مدل توماس ـ فرمی اندرکنش‌های کولنی از معادلات کلاسیکی آورده می‌شود. در سال ۱۹۳۵ ویزسکار تصحیح تابع انرژی جنبشی را به صورت زیر پیشنهاد کرد:

$$T[n(r)]=C_F \int n^{\frac{5}{3}}(r) d^3r + \frac{1}{8}\frac{\hbar^2}{m}\int \frac{|\nabla(n(r))|^2}{n(r)} dr$$

در اینجا ما برای بررسی‌های خود از نرم افزار VASPاستفاده کرده‌ایم. نرم افزار VASPیک نرم افزار پیچیده است که براساس نظریهٔ تابعی چگالی کار می‌کند[۵].

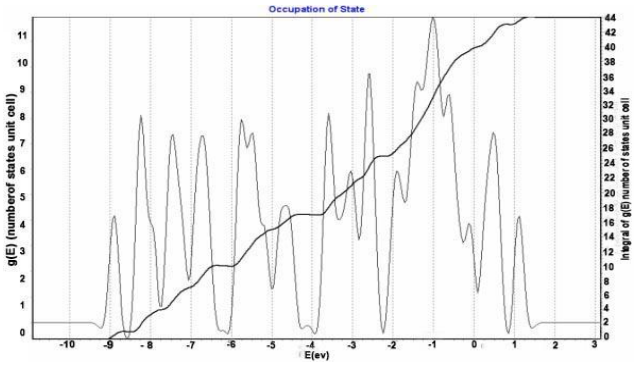
بحث ونتایج

چگالی حالات کل نانولولهٔ کربنی زیگ- زاگ (۲،۰) که داری قطر فوق العاده کوچک می‌باشد به کمک نظریهٔ تابعی چگالی در شکل (۱) رسم شده است. مطابق با این شکل این نانولولهٔ کربنی تک دیواره دارای گافی برابر باeV ۰/۴۳ می‌باشد که بیانگر نیمه رسانا بودن این نانو لوله می‌باشد. پیشگوئی‌های مدل بستگی قوی گاف این نانو لوله را ۲/۲۶eV پیشگوئی می‌کند.



شکل ۱ : چگالی حالات نانو لوله زیک زاک (۲،۰).

دلیل این اختلاف فاحش در نتایج این دو مدل این است که مدل بستگی قوی بر خلاف نظریهٔ تابعی چگالی اثرات انحناء را در نظر نمی‌گیرد[۶]. این نانو لوله به دلیل قطر فوق العاده ریز از همپوشانی بسیار بالایی در اوربیتال‌های π و σ برخوردار است که نظریهٔ تابعی چگالی این مساله را لحاظ می‌کند. به همین دلیل مدل بستگی قوی برای نانولوله‌های با قطر کوچک به ویژه نانولولهٔ (۲،۰) به هیچ عنوان نتیجهٔ قابل قبولی را نمی‌تواند ارائه کند. در شکل(۲) چگالی حالات کل نانو لولهٔ کربنی دسته صندلی (۲،۲) نشان داده شده است. این نانو لوله دارای کمترین قطر در بین تمامی نانولوله‌های کربنی تک دیواره دسته صندلی می‌باشد. این شکل نشان دهندهٔ فلزی بودن این نانولوله می‌باشد زیرا همانگونه که مشاهده می‌شود هیچ گافی در سطح فرمی دیده نمی‌شود

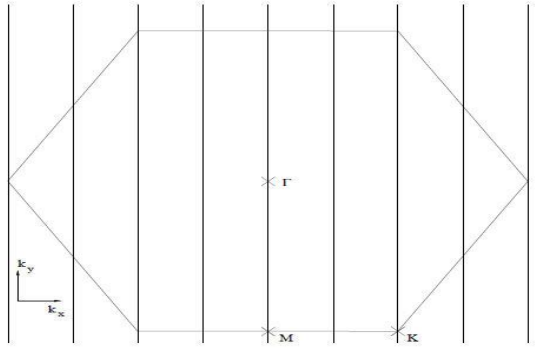


شکل ۲ :چگالی حالات نانو لوله دسته صندلی (۲،۲).

نتایج مدل بستگی قوی نیز نشان دهندهٔ فلزی بودن این نانو لوله است. البته چندان نباید تعجب کرد زیرا مطابق با این مدل تمامی نانولوله‌های کربنی تک دیواره دسته صندلی چه با قطر ناچیز و چه با قطر بزرگ خاصیت فلزی از خود نشان می‌دهند زیرا مطابق با این مدل "هر نانولوله‌ای که یکی از خطوط k مجاز آن از میان نقطهٔ K ورقهٔ گرافن در منطقهٔ بریلوئن عبور کند فلزی است(شکل ۳)." اما این حالت زمانی درست می‌باشد که نقطهٔK با نقطهٔ تقاطع نوارهای ظرفیت و رسانش (نقطهٔ CP) منطبق باشد که اگر نباشد باید بگوئم که " هر نانو لوله‌ای که خطوط K مجاز آن از میان نقطهٔ تقاطع نوارهای ظرفیت و رسانش بگذرد فلزی است." تنها زمانی این دو عبارت معادل است که اثرات انحناء ناچیز شمرده شود (مطابق مدل بستگی قوی) زیرا انحناء باعث می‌شود که نقطهٔ CP از خطوط مجاز Kی نانولوله شیفت پیدا کند و این به معنی آن است که یک گاف کوچک در سطح فرمی باز شود.

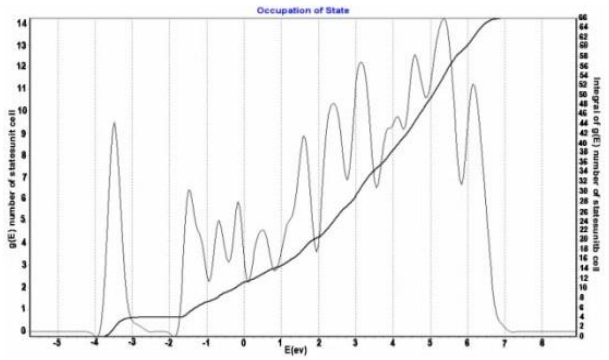
www.SID.ir

Archive of SID



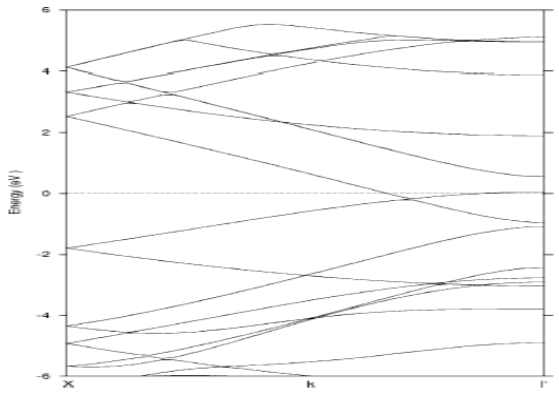
شکل ۳ : منطقهٔ بریلوئن یک نانولولهٔ کربنی زیک-زاک.نقاط متقارن M ، K, Γوخطوط مجاز K نشان دادهشدهاند [٦].

در شکل (٤) چگالی حالات کل نانولولهٔ کربنی زیگ-زاگ (٤،٠) که به کمک نظریهٔ تابعی چگالی محاسبه شده است نشان دادهایم. مطابق با این شکل این نانولوله فلزی میباشد زیرا در نقطهٔ E=0 هیچ گافی دیده نمیشود. اما با بکاری مدل بستگی قوی دیده میشود که این نانو لولهٔ کربنی یک نیمه رسانا با گافی درحدود۱/۱۳eVمیباشد.



شکل ٤ : چگالی حالات نانولوله زیگ-زاگ (٤،٠) بدست آمده به کمک نظریهٔ تابعی چگالی.

دلیل اختلاف این دو نتیجه نیز مربوط به این است در نانولولههای کربنی که قطر آنها کوچک میباشد اثرات انحناء و همپوشانی اوربیتالهای π وσ ظاهر میشود که مدل بستگی قوی این موضوع را نادیده میگیرد. ساختار نوار انرژی نانولولهٔ کربنی زیگ-زاگ (٥،٠) که به کمک نظریهٔ تابعی چگالی محاسبه شده است در شکل (٥) نشان داده شده است. مطابق با این شکل آخرین نوار ظرفیت و اولین نوار رسانش همدیگر را قطع کرده و این نانولوله خاصیت فلزی از خود نشان میدهد که با پیشگوئی مدل بستگی قوی در تضاد میباشد.

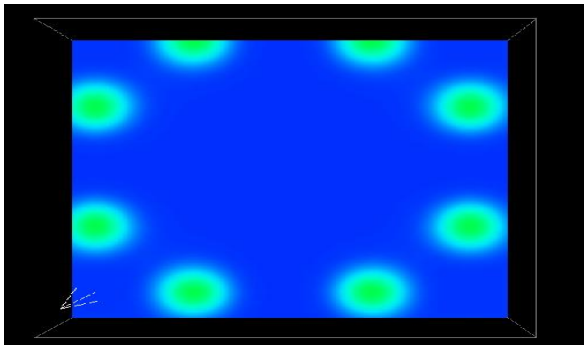


شکل ٥ : ساختار نوار انرژی نانولوله زیگ-زاگ (٥،٠) بدست آمده به کمک نظریهٔ تابعی چگالی.

طبق پیشگوئی های مدل بستگی قوی نانولولههای کربنی تک دیواره زیگ-زاگ (n،٠) به شرطی که nبر۳ بخش پذیر باشد فلزی و چنانچه بر ۳ بخش پذیر نباشد یک نیمه رسانا میباشد که در اینجا مطابق با مدل بستگی قوی نانولولهٔ زیگ-زاگ (٥،٠) باید دارای گاف نواری در حدود ۹eV/.باشد اما همانطور که قبلا نیز گفته شد در نانولولههای کربنی با قطر ناچیز نمیتوان اثرات انحناء را نادیده گرفت و پیشگوئی نظریهٔ تابعی چگالی درست میباشد.در جدول (۱) نتایج حاصل از محاسبات گاف نواری به کمک دو نظریهٔ تابعی چگالی و مدل بستگی قوی را برای برخی از نانولولههای کربنی تک دیواره نشان داده شده است. در انتها چگالی بار سطح مقطع نانولولهٔ دسته صندلی (٤،٤) در صفحهٔ Z به علت تقارن بالا در شکل (٦) نشان دادهایم.شاید خواننده با خود بگوید که لزومی به آوردن این شکل نبوده است. اما با مشاهدهٔ این شکل متوجه میشویم که در شبیه سازیها در معرفی نانولولهها به نرم افزار VASP درست عمل کردهایم و تائیدی برنتایج حاصل از محاسبات میباشد.

www.SID.ir

Archive of SID



شکل ٦ : چگالی بار سطح مقطع نانولولهٔ دسته صندلی (٤،٤) در صفحهٔ Z به کمک نظریهٔ تابعی چگالی.

جدول ۱ : گاف نواری نانولوله‌های کربنی تک دیواره با قطر کم.

روش DFT	مدل بستگي قوي sp^3s^* [7]	مدل بستگی قوی	(n,m)
فلزي	-	فلزي	(۲،۲)
نیمه رسانا با گاف ۰,٤۳ev	-	نیمه رسانا با گاف ۲,۲٦ev	(۲,۰)
فلزي	فلزي	فلزي	(۳،۳)
فلزي	-	نیمه رسانا با گاف ۱,۱۳ev	(٤،۰)
فلزي	-	فلزي	(٤،٤)
فلزي	-	نیمه رسانا با گاف ۰,۹۰ev	(٥،۰)
فلزي	نیمه رسانا با گاف ۰,۲ ev	نیمه رسانا با گاف ۰,۷٥ev	(٦،۰)
نیمه رسانا با گاف ۰,٥٦ev	نیمه رسانا با گاف 1.04 ev	نیمه رسانا با گاف ۰,٦٤ev	(۷,۰)
نیمه رسانا با گاف ۰,۳۹ev	-	نیمه رسانا با گاف ۰,۸٥ev	(٤،۲)
نیمه رسانا با گاف ۰,٥۲ev	-	نیمه رسانا با گاف ev ۰,۸۹	(٥،۱)
-	-	نیمه رسانا با گاف ۰,٤۱ev	(۱۱،۰)

نتیجه گیری

مطابق با مدل بستگی قوی نانولوله‌های کربنی تک دیواره دسته صندلی همیشه فلزی و نانولوله‌های کربنی تک دیواره زیگ-زاگ (n،۰) به شرطی فلزی است که n بر۳ بخش پذیر باشد و اگر نباشد نیمه رسانا می‌باشد که گاف نواری با افزایش n کاهش می‌یابد. اما نظریهٔ تابعی چگالی با در نظر گرفتن اثرات انحناء درمورد نانولوله‌های کربنی با قطر کوچک نتایج متفاوتی را نشان می‌دهد زیرا در نانولوله‌های با قطر کوچک اثرات انحناء موجب همپوشانی اوربیتال‌های π و σ می‌شود. همچنین بر خلاف مدل بستگی قوی که بیان می‌کند گاف نواری نانولوله‌ها با افزایش قطر نانولولهبطور یکنواخت کاهش می‌یابد نظریهٔ تابعی چگالی در مورد نانولوله‌های با قطر کوچک یک رابطهٔ نوسانی را بین گاف انرژی و قطر نانولوله نشان می‌دهد که البته در نانولوله‌های با قطر بزرگ این نوسانات میرا شده و به پیشگوئی مدل بستگی قوی نزدیک می‌شود زیرا با افزایش قطر نانولوله اثرات انحناء به تدریج از بین می‌رود.

مراجع

[1]. Zienert, Andreas"Electonic Transport in metallic carbon Nanotubes with Metal contacts"DOCTORAL DISSERTIONS (2013).
[2]. Ying Tian, “Optical Properties of Single Walled Carbon Nanotubes and Nanobuds”, DOCTORAL DISSERTATIONS (2012).
[3]. J.C. charlier, X. Blasé, s, Roche, phys. Rev. 79(2007)677.
[4].Sanchez- portal, D.; Artacho, E.; Solar, J.M.; Rubio, A.; Ordejon, P. Ab initio structural, elastho, and vibrational properties of carbon nanotubes. Phys. Rev., B 1999, 59, 12678-12688.
[5]. Georg Kresse and j. furthmuller, "VASP The GUIDE" (2010).
[6] V. Zolgomi and kurtiDOCTORAL DISSERTIONS (2005).
[7].X.CAO,X.H.YAN,J.W.DING,D.L.WANG”electronic properties of single walled carbon nanotubes” vol.71, N.5. 2002.

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