بررسی نقش کایرالیتی بر خواص فیزیکی نانولوله های بورون نیترید و کربنی با قطر کوچک

طیبه مولاروی *

گروه نانو فیزیک، دانشکده فیزیک و مهندسی هسته ای، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، سمنان.

► *web2_tayebeh.movlarooy@shahroodut.ac.ir*

چکیده:

در این پژوهش ساختار الکترونی و خواص اپتیکی نظیر تابع دی الکتریک و ثابت های اپتیکی نانولوله های بورون نیترید و کربنی (۵،۰) ، (۳،۳) و (۴،۲) که همگی دارای قطر کوچک حدود ۴Å می باشند، به کمک نظریه تابعی چگالی و با استفاده از اصول اولیه مطالعه شده است. ساختار نواری محاسبه شده این نانولوله ها نشان می دهد که نانولوله های کربنی با قطر کوچک، بسته به کایرالیتی نانولوله می‌توانند دارای خاصیت فلزی یا نیمرسانایی باشند در حالیکه نانولوله های بورون نیترید مستقل از کایرالیتی، نیمرسانا با گاف بالا می باشند. علاوه براین نتایج حاصل از محاسبات اپتیکی بیانگر این مطلب است که بر خلاف نانولوله‌های بورون نیترید، طیف جذب نانولوله‌های کربنی با قطر کوچک قویا به کایرالیتی نانولوله بستگی دارد. نتایج حاصل از این پژوهش در توافق خوبی با داده های نظری و تجربی گزارش شده است.

واژگان کلیدی: کایرالیتی، ساختار الکترونی ، نانولوله‌کربنی ، بورون نیترید، نظریه تابعی چگالی، تابع دی الکتریک.

۱ مقدمه

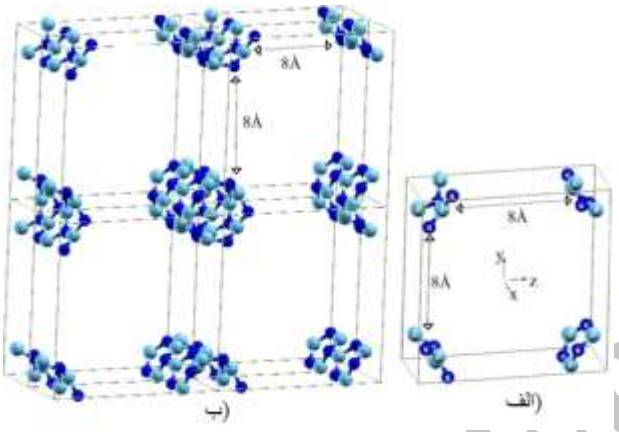
پیدایش فناوری نانو موجب انقلابی عظیم در تمامی ابعاد زندگی بشری اعم از الکترونیک، پزشکی، صنایع نظامی و فضایی شده است. کوچک تر نمودن اندازه و ابعاد قطعات الکترونیکی در سالهای اخیر پیامدهای شگرفی را در زمینه کاهش قیمت و افزایش قدرت کامپیوترها و وسایل الکترونیکی در نقل و انتقال اطلاعات داشته است. از میان انبوهی از مواد نانو متری که هر کدام توان بالایی به منظور استفاده در سیستم‌های میکرو–نانو دارند، نانولوله‌ها از اهمیت و جایگاه ویژه‌ای برخوردارند. خواص جالب توجه نانولوله‌ها از قبیل رسانندگی بالا، استحکام مکانیکی، چگالی کم و پایداری بالا سبب شده است که در سالهای اخیر مورد توجه فراوان پژوهشگران قرار بگیرند. یکی از مهم‌ترین و پرکاربردترین نانولوله ، نانولوله‌های تک‌جداره می‌باشند که به‌دلیل دارا بودن خواص جالب الکتریکی، اپتیکی، مکانیکی و حرارتی کاربرد گسترده‌ای در تمامی ابعاد زندگی بشری پیدا کرده‌اند [۱،۲]. با توجه به اثرات انحنای بالا، نانولوله های با قطر کوچک در مقایسه با نانولوله های بزرگتر، خواص جالب و منحصر به فرد الکتریکی از خود نشان می دهند لذا درک کامل از خواص میکروسکوپی این نانولوله ها حائز اهمیت است [۱]. همه اشکال ممکن از نانولوله‌های تک‌جداره که شامل سه دسته زیگزاگ(n,0)، کایرال(n,m) و دسته‌صندلی(n,n) می‌باشد، را می‌توان با استفاده از بردارهای کایرال(n,m) به‌دست آورد. نانولوله‌های کربنی با

قطر کوچکتر می‌توانند هم دارای خاصیت فلزی و هم دارای خاصیت نیمرسانایی باشند که درجه رسانایی آنها به بردار کایرال آنها بستگی دارد[۴،۳]. تفاوت در خواص رسانندگی مربوط به ساختار مولکولی آنهاست که منجر به ساختار نواری و گاف متفاوت می‌شود. در حالیکه نانولوله های نیترید بور، مستقل از کایرالیتی نانولوله در دمای اتاق پایدارند و نانولوله هایی نیمرسانا با گاف بالا می باشند و بدین جهت کاربرد گسترده ای در صنعت نانوالکترونیک دارند.

خواص ساختاری و ارتعاشی نانولوله های نیترید بور با شعاع کوچک توسط یانگ و همکاران [۵] به روش نظریه تابعی چگالی مطالعه شده است. آنها با روش محاسبات اولیه نشان دادند که نانولوله زیگزاگ (۵،۰) کوچکترین نانولوله پایدار نیترید بور می باشد. همچنین فرکانس مدهای ارتعاشی و پراکندگی فونونی را برای نانولوله های بورون نیترید محاسبه کرده اند. جیو و لین [۶] نیز در سال ۲۰۰۵ میلادی به کمک کد محاسباتی VASP خواص اپتیکی نانولوله های نیترید بور دوجداره و تک جداره را محاسبه نمودند. در این مقاله خواص الکترونی و اپتیکی نانولوله های نیترید بور با قطر کوچک به روش نظریه تابعی چگالی محاسبه شده است، همچنین اثر کایرالیتی بر روی خواص فیزیکی این نانولوله ها بررسی شده است.

۲ روش محاسبات

محاسبات این مقاله با استفاده از اصول اولیه و با تقریب گرادیان تعمیم یافته (GGA) به روش پتانسیل کامل امواج تخت تقویت شده خطی (FP-LAPW) در چارچوب نظریه تابعی چگالیDFT [۸-۷] هوهنبرگ،کوهن شم با نرم افزار Wien2k [۹] صورت گرفته است. برای دستیابی به دقت مناسب در محاسبات و کمینه کردن انرژی کل از تعداد ۱۰۰ نقطه K در منطقه اول بریلوئن استفاده کرده‌ایم. چون در کد Wien2K باید سلول اولیه را به صورت یک یاخته سه بعدی تعریف نمود، در اینجا سلول اولیه برای تمام نانولوله‌های مورد بررسی در این پژوهش به صورت یاخته اولیه تتراگونال درنظر گرفته شده‌است. البته باید دقت شود که تناوب نانولوله‌ها در راستای محور x می‌باشد. با بهینه سازی حجم دریافتیم که حدود ۸ آنگستروم خلا در راستای محورهای عمود بر نانولوله لازم است تا مانع اندرکنش بین لوله‌ای شود. نمونه‌ای از یاخته اولیه و همچنین ابریاخته نانولوله زیگزاگ بورون نیترید (۵ و،۰) در شکل۱ نشان داده شده است.



شکل۱ :نمونه‌ای از یاخته اولیه و همچنین ابریاخته نانولوله زیگزاگ بورون نیترید (۵ و،۰).

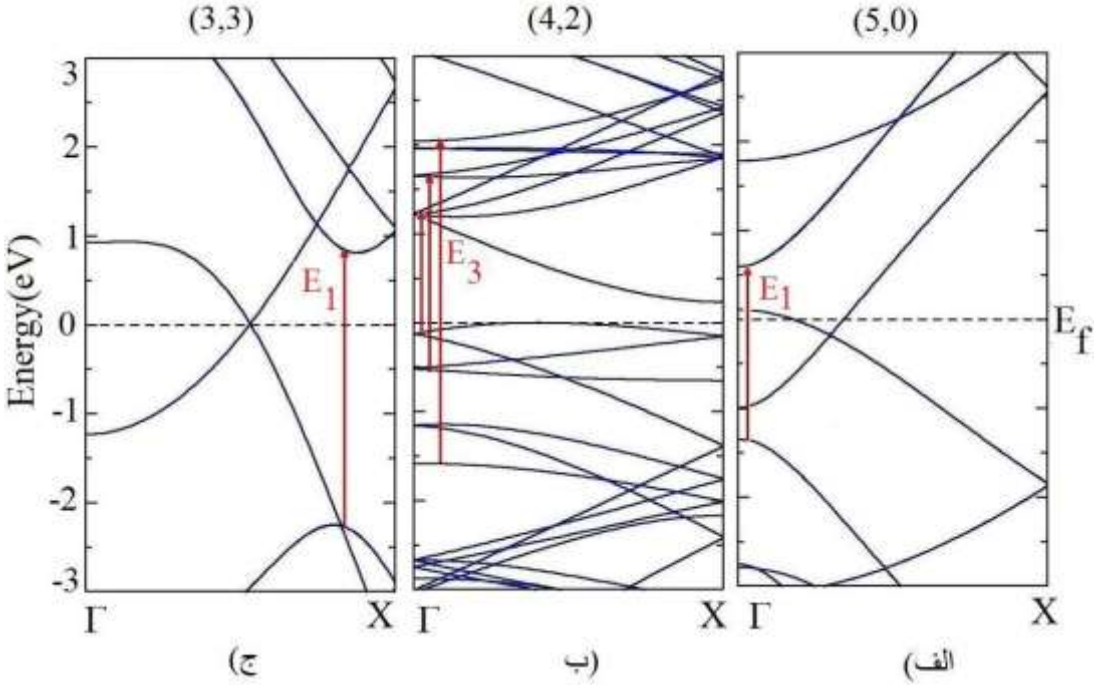
۳ بحث و نتایج

ساختار الکترونی

ساختار نواری محاسبه شده برای نانولوله‌های کربنی تک جداره با قطر کوچک حدود ۴Å در شکل۲ آورده شده است. مطابق شکل۱ راستای تناوب نانولوله های مورد مطالعه در این پژوهش، در جهت محور x می باشد. نانولوله‌های کربنی با قطر کوچک بسته به کایرالیتی نانولوله ممکن است دارای خاصیت فلزی یا نیمرسانایی باشند. نتایج ما نشان می‌دهد که نانولوله‌های (۵،۰) و (۳،۳) دارای خاصیت فلزی بوده در

حالیکه نانولوله(۴،۲) نیمرسانا با گافی حدود ۰/۲۴eV در نقطه X و گاف حدود۱/۲ eV در نقطه Γ است.

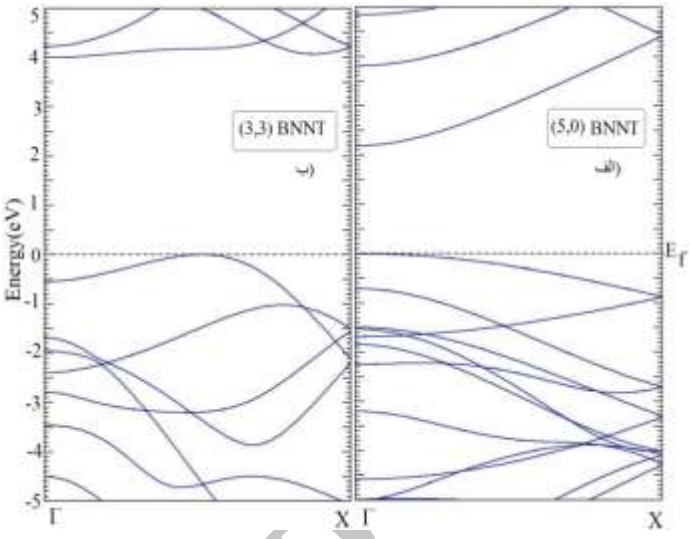
گاف انرژی را برای انواع نانولوله‌های کربنی تک جداره قبلا محاسبه نموده ایم و نتایج در مقاله[۳] ارائه شده است. نتایج این محاسبات نشان می‌دهد که نانولوله‌های زیگزاگ با کایرالیتی مضربی از عدد صحیح سه، نیمرسانا با گاف باریک کمتر از ۰/۱eV می‌باشند، در حالیکه مدل بستگی قوی خاصیت فلزی را برای این نانولوله‌ها پیش‌بینی می‌کند. همچنین مقدار گاف محاسبه شده برای نانولوله‌های زیگزاگ با کایرالیتی کمتر از ۷، به خاطر اثرات انحنا بالا در نانولوله-های کوچک، صفر به دست آمده است[۴،۳]. درصورتی‌که طبق مدل بستگی قوی نانولوله‌های (۴،۰) و (۵،۰) نیمرسانا می‌باشند. اختلاف بین نتایج ما و نظریه بستگی قوی ناشی



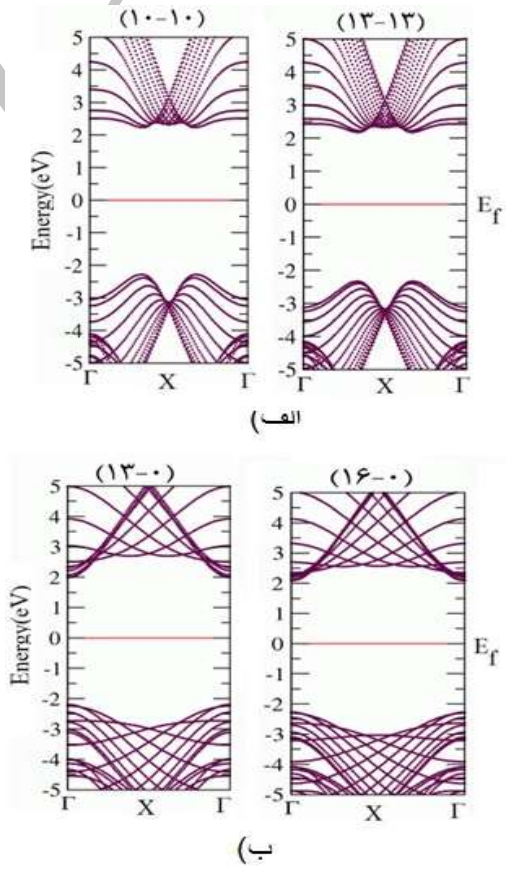
شکل۲ : ساختار نواری محاسبه شده برای نانولوله‌های کربنی با قطر کوچک حدود ۴Å الف): (۵،۰) ، ب) : (۴،۲) و ج): (۳،۳)

از اثرات انحنا می‌باشد. در نانولوله‌های با قطر کوچک اثرات انحنا بیشتر بوده و در نتیجه منجر به هیبریداسیون بیشتری بین اربیتال‌های π وσ شده و باعث تغییر ساختار نواری می-شود. فلش‌ها در شکل۲ نشان‌دهنده گذارهای اپتیکی مجاز بین حالتهای اشغال شده نوار ظرفیت و حالتهای خالی نوار رسانش هستند که منجر به پیدایش قله ها در قسمت موهومی تابع دی‌الکتریک می‌شود که این قله ها در شکل۵ با Ei نشان داده شده‌اند. ساختار نواری محاسبه شده برای نانولوله‌های بورون نیترید (۵،۰) و (۳،۳) با قطر کوچک حدود ۴Å در شکل۳ نشان داده شده است. با توجه به ساختار نواری محاسبه شده، مشاهده می شود که نانولوله های بورون نیترید (۵،۰) و (۳،۳) نیمرسانا و به ترتیب دارای گاف ۱/۷ و ۴eV می باشند.

ساختار نواری محاسبه شده برای نانولوله‌های بورون نیترید با کایرالیتی های مختلف و قطر بزرگتر نیز در شکل۴ رسم شده است. نابراین نتیجه می شود بر خلاف نانولوله های کربنی، نانولوله های نیترید بور مستقل از کایرالیتی نانولوله، نیمرسانا با گاف بالا می باشند.



شکل۳: ساختار نواری محاسبه شده برای نانولوله‌های بورون نیترید با قطر کوچک حدود ۴Å الف): (۵،۰) ، ب): (۳،۳).



شکل۴: ساختار نواری محاسبه شده برای نانولوله‌های بورون نیترید با کایرالیتی های مختلف و قطر بزرگتر.

خواص اپتیکی

تابع دی الکتریک بیان کننده پاسخ یک ماده به میدان الکترومغناطیسی اعمال شده به آن است. در دهه اخیر، طیف سنجی اپتیکی به عنوان مهمترین وسیله تجربی برای تعیین ساختار نواری مورد استفاده قرار گرفته است. تانسور دی الکتریک مختلط با استفاده از معادلات زیر محاسبه می شود: قسمتهای حقیقی و موهومی این تانسور از روابط زیر بدست می آید[۱۰]:

$$\varepsilon'_{\alpha\beta}(\omega) = \mathrm{Re}\,\varepsilon_{\alpha\beta}(\omega) = \delta_{\alpha\beta} + \frac{2}{\pi} P\int_0^\infty \frac{\omega' \,\mathrm{Im}\,\varepsilon_{\alpha\beta}(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'$$

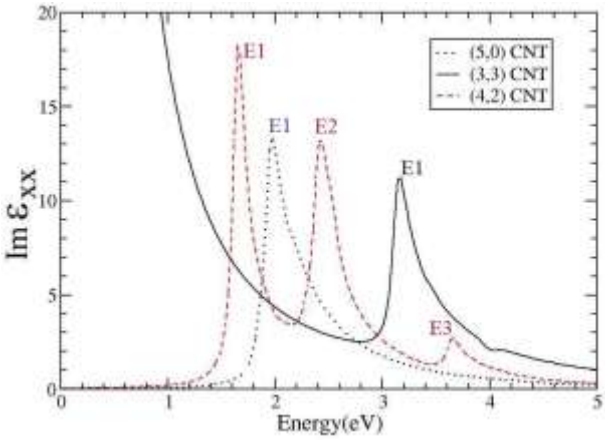
$$\varepsilon_{\alpha\beta}(\omega) = \varepsilon'_{\alpha\beta}(\omega) + i\varepsilon''_{\alpha\beta}(\omega)$$

$$\varepsilon''_{\alpha\beta}(\omega) = \mathrm{Im}\,\varepsilon_{\alpha\beta}(\omega) = \frac{4\pi e^2}{m^2\omega^2}$$

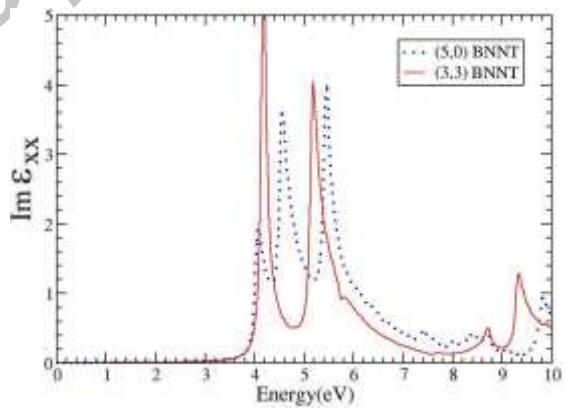
$$\sum_{c,v}\int dk \langle c_k | p^\alpha | v_k \rangle \langle v_k | p^\beta | c_k \rangle \delta(\varepsilon_{ck} - \varepsilon_{vk} - \omega)$$

که در آن P بیانگر بخش کوشی انتگرال و $|c_k\rangle$ و $|v_k\rangle$ بیانگر حالت الکترون در نوار ظرفیت و نوار رسانش است. قسمت موهومی تابع دی‌الکتریک محاسبه شده در این پژوهش برای نانولوله‌های تک جداره (۵،۰)، (۳،۳) و (۴،۲) کربنی و بورون نیترید در حالت میدان اعمالی موازی با محور نانولوله به ترتیب در شکل های ۵ و ۶ نشان داده شده است. قله‌های مشاهده شده در قسمت موهومی تابع دی‌الکتریک که با Ei اندیس‌گذاری شده‌اند، نشان دهنده گذارهای اپتیکی مجاز بین نواری می‌باشد. اولین قله قسمت موهومی تابع دی‌الکتریک نانولوله دسته صندلی (۳،۳) در انرژی حدود ۳eV مشاهده شده است که با نتایج تجربی و نظری گزارش شده قبلی توافق خوبی دارد[۱۳-۱۱]. این قله عمدتا ناشی از انتقالات اپتیکی بین نواری از تراز HOMO-1 به LUMO و یا HOMO به LUMO+1 می‌باشد، زیرا در نانولوله‌های

دسته صندلی انتقالات بین نواری از تراز HOMO به LUMO از لحاظ تقارنی ممنوع است. گاف اپتیکی محاسبه شده در این پژوهش برای نانولوله‌های کربنی با قطر کوچک را با نتایج نظری و تجربی گزارش شده دیگران در جدول۱ مقایسه نموده‌ایم.

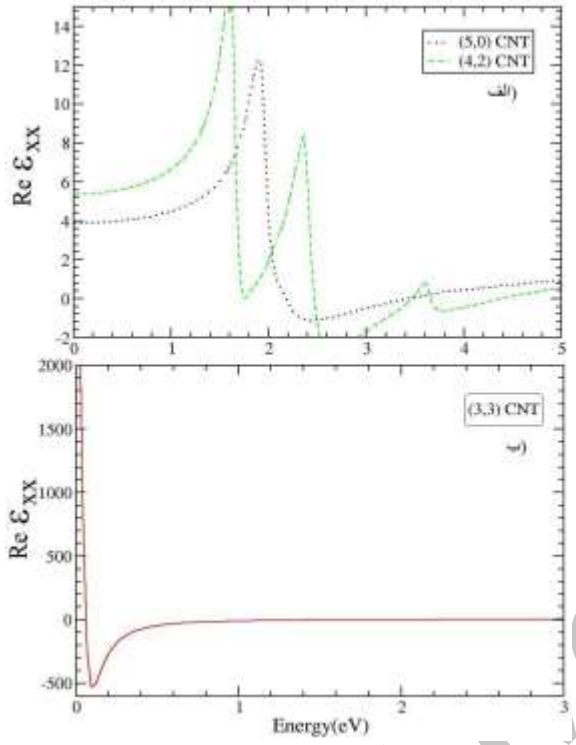


شکل۵: قسمت موهومی تابع دی‌الکتریک برای نانولوله‌های کربنی تک جداره الف): (۵،۰)، ب): (۳،۳) و ج): (۴،۲) برای میدان اعمالی موازی با محور نانولوله.

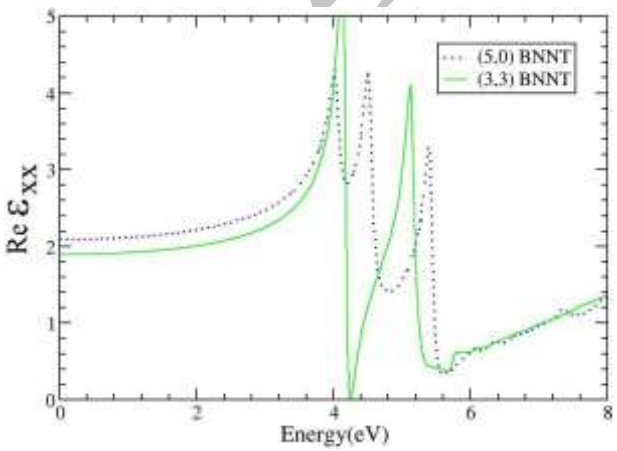


شکل۶ : قسمت موهومی تابع دی‌الکتریک برای نانولوله‌های بورون نیترید (۵،۰) (نقطه چین) و (۳،۳) برای میدان اعمالی موازی با محور نانولوله.

قسمت حقیقی تابع دی‌الکتریک برای نانولوله‌های کربنی و بورون نیترید با قطر حدود ۴Å برای میدان اعمالی موازی با محور نانولوله به ترتیب در شکل های ۷ و ۸ نشان داده شده است. جدول۲ ثابت های اپتیکی محاسبه شده به روش GGA برای نانولوله‌های کربنی و بورون نیترید مورد مطالعه در این پژوهش را نشان می دهد. با توجه به توابع اپتیکی محاسبه شده (شکل های ۵ الی ۸) و جداول ۱ و۲ نتیجه می شود که بر خلاف نانولوله‌های بورون نیترید و نانولوله‌های کربنی با قطر بزرگ[۳]، طیف جذب و ثابت های اپتیکی نانولوله‌های کربنی با قطر کوچک قویا به کایرالیتی نانولوله بستگی دارد.



شکل۷: قسمت حقیقی تابع دی‌الکتریک برای نانولوله‌های کربنی تک جداره الف): (۵،۰) (نقطه چین) ، (۲،۴) و ب): (۳،۳) برای میدان اعمالی موازی با محور نانولوله.



شکل۸ : قسمت حقیقی تابع دی‌الکتریک برای نانولوله‌های بورون نیترید (۵،۰) (نقطه چین) و (۳،۳) برای میدان اعمالی موازی با محور نانولوله.

جدول۱: مقایسه اولین گذار اپتیکی(گاف اپتیکی) نانولوله‌های کربنی با قطر ۴Å محاسبه شده در این پژوهش با نتایج دیگران بر حسب eV

خواص الکتریکی	قطرنانولوله (Å)	طول نانولوله (Å)	تجربی [۱۲]	BS [۱۱]	GW [۱۱]	LDA [۱۱]	LDA [۱۳]	GGA این محاسبات	کایرالیتی (n,m)
فلزی	۴/۰۷	۲/۴۶	۳/۱	۳/۱۷	۳/۲۶	۲/۸۳	۲/۸	۳	(۳،۳)
نیمرسانا	۴/۱۵	۱۱/۲۸	۲/۱	–	–	–	۱/۹	۱/۸	(۴،۲)
فلزی	۳/۹۲	۴/۲۶	۱/۳۷	۱/۳۳	۱/۳۰	۱/۱۳	۱/۲	۱/۶	(۵،۰)

جدول۲: مقایسه گاف نواری و ثابت های اپتیکی محاسبه شده نانولوله‌های کربنی و بورون نیترید با قطر حدود ۴ Å به روش GGA

گاف نواری Eg(eV) این پژوهش ([۶])	ثابت دی الکتریک $\varepsilon_0(x)$ این پژوهش ([۶])	گاف اپتیکی $E_{11}x$(eV)	کایرالیتی(n,m)
۴	۱/۹	۴/۲	(۳،۳) بورون نیترید
۱/۷ (۲/۱)	۲/۱ (۳/۵۵)	۴/۱	(۵،۰) بورون نیترید
۰	∞	۳	(۳،۳) کربنی
۰	۳/۹	۱/۶	(۵،۰) کربنی
۰/۲۴	۵/۴	۱/۸	(۲،۴) کربنی

٤ نتیجه گیری

در این پژوهش خواص اپتیکی از قبیل تابع دی‌الکتریک، ثابت های اپتیکی و همچنین ساختار نواری نانولوله‌های کربنی و بورون نیترید با قطر کوچک حدود ۴Å مطالعه شده است. در محاسبات خواص اپتیکی مختلط از تبدیلات کرامرز- کرونیک استفاده شده است. نتایج نشان می دهد که نانولوله‌های کربنی با قطر کوچک بسته به کایرالیتی نانولوله، ممکن است دارای خاصیت فلزی یا نیمرسانایی باشند در حالیکه نانولوله های بورون نیترید مستقل از کایرالیتی نانولوله و نیمرسانا با گاف بالا می باشند . نتایج ما نشان می‌دهد که نانولوله‌های کربنی(۵،۰) و (۳،۳) دارای خاصیت فلزی بوده در حالیکه نانولوله کربنی (۴،۲) نیمرسانا با گافی حدود ۰/۲۴eV در نقطه X و گافی دیگر با پهنای ۱/۲ eV در نقطه Γ است. مقدار گاف محاسبه شده برای نانولوله کربنی زیگزاگ (۵،۰) به‌خاطر اثرات انحنا بالا در نانولوله‌های کربنی کوچک، صفر به دست آمده است، در صورتی‌که بر طبق مدل بستگی‌قوی نانولوله (۵،۰) نیمرسانا می‌باشد. اختلاف بین نتایج ما و نظریه بستگی قوی ناشی از اثرات انحنا می‌باشد. در نانولوله‌های کربنی با قطر کوچک اثرات انحنا بیشتر بوده و در نتیجه منجر به هیبریداسیون بیشتری بین اربیتال‌های π و σ شده و سبب تغییر ساختار نواری می‌شود. نتایج نشان می‌دهد که بر خلاف نانولوله‌های بورون نیترید طیف جذب نانولوله‌های کربنی با قطر کوچک قویا به کایرالیتی نانولوله بستگی دارد.

مراجع

[1] I. V. Stankevich, M. V. Nnikerov, and D. A. Bochvar, Russ. Chem. Rev.53, 640, 1984.

[2] H. W. Kroto, J. R. Heath, S.C.O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, Nature,318, 162, 1985.

[3] T. Movlarooy, S. M. Hosseini, A. Kompany and N. Shahtahmasebi , "Optical absorption and electron energy loss spectra of single-walled carbon nanotubes". Computational Materials Science 49, 450–456, 2010.

[4] T. Movlarooy, S. M. Hosseini, A. Kompany and N. Shahtahmasebi, "Ab-initio calculations of optical spectra of chiral (4,1) carbon nanotube". Phys. Status Solidi B 247, No. 7, 1814–1821, 2010.

[5] H.J. Xiang, Jinlong Yang, J.G. Hou, and Qingshi Zhu, "First-principles study of small-radius single-walled BN nanotubes", Phys. Rev. B 68, 035427, 2003.

[6] G. Y. Guo and J. C. Lin, "Systematic ab initio study of the optical properties of BN nanotubes", Phys. Rev. B 71, 165402, 2005.

[7] P. Blaha, D. Singh, P. I. Sorantin and K. Schwarz, Phys. Rev. B 46, 1321-1325, 1992.

[8] K. Schwarz, P. Blaha and G. K. H. Madsen, Computer Physics Communications, 1-6, 2002.

[9] P.Blaha and K. Schwarz, Wien2k. Vienna University of Technology Austria, 2002.

[10] F. Wooten, “optical properties of solids”, Academic press, New York, 1972.

[11] A. G. Marinopoulos, L. Reining, A. Rubio and N. Vast, "'Optical and Loss Spectra of Carbon Nanotubes: Depolarization Effects and Intertube Interactions", Phys. Rev. Lett. 91, 046402, 2003.

[12] Z. M. Li, Z. K. Tang, H. J. Liu, N. Wang, C. T. Chan, R. Saito, S. Okada, G. D. Li, J. S. Chen, N. Nagasawa and S. Tsuda, "Polarized Absorption Spectra of Single-Walled 4 Å Carbon Nanotubes Aligned in Channels of an AlPO4-5 Single Crystal", Phys. Rev. Lett. 87, 127401-1 - 127401-4, 2001.

[13] H. J. Liu and C. T. Chan, "Properties of 4Å carbon nanotubes from first-principles calculations", Phys. Rev. B 66, 115416-1– 115416-5, 2002.