مجلهٔ پژوهش فیزیک ایران، جلد ۱۴، شمارهٔ ۴، زمستان ۱۳۹۳

بررسی ابتدا به ساکن خواص مکانیکی و گرمایی نانولوله‌های GaN با استفاده از محاسبات فونونی

فرامرز کنجوری[۱]، حسن تشکری[۲,۳]، عاطفه نجاتی[۳]

۱.گروه فیزیک، دانشکدهٔ علوم، دانشگاه خوارزمی، کرج

۲. دانشکدهٔ فیزیک، دانشگاه کاشان، کاشان

۳. آزمایشگاه فیزیک محاسباتی، گروه فیزیک، دانشکدهٔ علوم، دانشگاه‌آزاد اسلامی، واحد قم، قم

پست الکترونیکی:tashakori@qom-iau.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۳۹۲/۶/۴ ؛ دریافت نسخهٔ نهایی: ۱۳۹۲/۲/۲۷)

چکیده

در این مقاله با استفاده از نرم‌افزار کوانتوم اسپرسو، خواص فونونی نانولوله‌های GaN، زیگزاگ (۰و۴) و دسته صندلی (۴و۴)، محاسبه و بررسی شده است. با استفاده از نمودار پراکندگی فونونی، پایداری این نانولوله‌ها بررسی شده است. سپس با استفاده از نتایج محاسبات فونونی، ظرفیت گرمای ویژه در دماهای متفاوت محاسبه شدند. ثابت کشسانی در راستای محور نانولوله با محاسبهٔ شیب نمودار پراکندگی فونونی تعیین شد.

واژه‌های کلیدی: نانولوله‌های تک‌دیواره GaN زیگزاگ و دسته‌صندلی، کوانتوم اسپرسو، خواص فونونی، خواص مکانیکی، خواص گرمایی

۱. مقدمه

در دو دههٔ اخیر نانولوله‌های کربنی به سبب خواص منحصر به فردشان مورد توجه بسیاری از محققان در حوزهٔ علوم و مهندسی قرار گرفته‌اند [۱-۵]. خواص الکترونی متمایز نانولوله‌های کربنی به ازای قطر و کایرالیتی‌های متفاوت باعث ایجاد انگیزه برای مطالعه و بررسی دیگر نانولوله‌های دو عنصری مانند BN، SiC، TiB2 شده است [۶-۸]. یکی از این نانولوله‌های دو عنصری GaN است که در سال ۱۹۹۹ احتمال ساخت آن به صورت نظری تأیید و در سال ۲۰۰۳ به صورت تجربی ساخته شد [۹ و ۱۰]. این نانولوله به دلیل کاربرد گسترده در زمینه‌های مختلف از جمله لیزرهای GaN، قطعات اسپینترونیکی، دیودهای نوری با رنگ‌های متفاوت از آبی تا قرمز و ترانزیستورها بسیار مورد توجه واقع شده است [۱۱]. با توجه به مطالعات نظری، این نانولوله‌ها مستقل از کایرالیته‌شان، نیمه‌رساناهایی با گاف نسبتاً پهن هستند [۱۲ و ۱۳]. از این‌رو نانولوله‌های GaN کاندیدای بسیار مناسبی در ساخت آشکارسازها محسوب می‌شوند.

تا کنون با وجود بررسی‌های متنوعی که برای خواص الکترونی، ساختاری و مغناطیسی این نانولوله‌ها به صورت خالص، افزودن ناخالصی و کپسوله کردن نانوسیم در آنها انجام شده است، بررسی‌های تجربی و نظری چندانی در زمینهٔ مدهای فونونی و خواص ارتعاشی آنها صورت نگرفته است [۱۴-۱۹].

۲. مبانی محاسباتی

خواص نانولوله‌هایGaN تک دیواره، زیگزاگ (۰و۴) با قطر ۴٫۳۰۵ آنگستروم و دسته صندلی (۴و۴) با قطر۷٫۴۸۴ آنگستروم با استفاده از کوانتوم اسپرسو بررسی شده است. به منظور بهینه‌سازی‌های اولیه از همگرایی انرژی استفاده شده است. نانولوله‌های زیگزاگ و دسته‌صندلی با ۱۲ چرخه، دقت $۶٫۸\times۱۰^{-۱۱}$ و ۶×۱۰^{-۱۱} ریدبرگ و تعداد ۱۱۰۴۸و ۱۴۴۰۸ موج تخت همگرا شده‌اند. در این روش، شبه پتانسیل‌های فوق نرم ایجاد شده با تقریب چگالی موضعی (pw91) به کار رفته است. تقسیم‌بندی منطقه بریلوئن به روش مونخورست - پک انجام شده و تعداد نقاط بهینه k برای هر دو نانولوله، ۱۲×۱×۱ به دست آمده است. موقعیت اتم‌ها با استفاده از الگوریتم bfg مشخص و واهلش یافته است. برای انجام محاسبات فونونی از کد ph.x استفاده شده است. این کد بر مبنای نظریهٔ تابعی چگالی اختلالی است. با استفاده از قضیه هلمن فاینمن نیروی وارد به هر اتم در یک یاخته محاسبه شده و مدهای ارتعاشی یک بلور یا بسامدهای فونونی به وسیلهٔ مدهای ارتعاشی یک سیستم مکانیکی ساده به دست می‌آیند. تعداد نقاط q برای محاسبهٔ ماتریس ثابت‌های نیرو درمحاسبات فونونی، برای هر دو نانولوله ۲×۳×۳ انتخاب شده است.

۳. خواص فونونی

در ابتدا برای انجام محاسبات فونونی، نانولوله‌های GaN (۰و۴) و (۴و۴)، با لوله کردن صفحهٔ گرافیت مانند ایجاد می‌شوند. پارامترهای ساختاری بهینه شده، از جمله قطر (۷٫۴۸۴ آنگستروم و ۴٫۳۰۵ انگستروم)، دورهٔ تناوب (۳٫۱۷۶ آنگستروم و ۵٫۳۶۱ آنگستروم) و اختلاف شعاع یا باکلینگ (۰٫۱ آنگستروم و ۰٫۲۳۵ آنگستروم) به ترتیب برای نانولوله‌های (۴و۴) و (۰و۴)

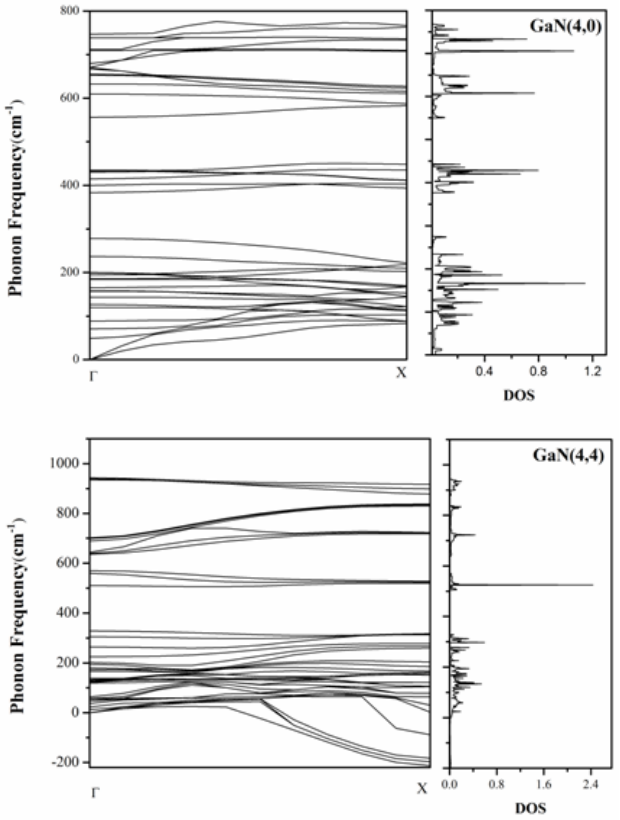
جدول ۱. سرعت مدهای آکوستیکی.

کایرالیتی نانولولهGaN	$v_{LA}(\frac{km}{s})$	$v_{TA}(\frac{km}{s})$	$v_{TW}(\frac{km}{s})$
(۰و۴)	۱۰٫۰۷۱	۶٫۳۶۱	۱٫۷۰۳
(۴و۴)	۴٫۲۲۳	۳٫۲۰۹	۲٫۱۱۹

به دست آمد و در تطابق خوبی با نتایج دیگران بود [۱۴]. نمودار پراکندگی فونونی، وابستگی بسامد فونون‌ها به بردار موج در راستاهای متفاوت را نشان می‌دهد. چنین اطلاعاتی به‌صورت تجربی با استفاده از پراکندگی نوترونی و رسم نمودار چگالی حالات فونونی به دست می‌آید. به دلیل مشکلات آزمایشات تجربی، به مطالعه و بررسی نمودار پراکندگی فونونی و چگالی حالات فونونی با استفاده از محاسبات اصول اولیه می‌پردازیم. پس از انجام محاسبات و رسم نمودار پراکندگی فونونی در راستای محور نانولوله، همان طور که انتظار داشتیم، تعداد ۴۸ مد فونونی برای هر دو نانولوله ایجاد می‌گردد (شکل ۱). با توجه به نمودار پراکندگی فونونی، چهار مد آکوستیکی مشاهده می‌شود. یک مد آکوستیکی طولی (LA)، یک مد تبهگن دوگانه آکوستیکی عرضی (TA) و یک مد آکوستیکی پیچشی[۱] است. مد LA مربوط به حرکت اتم‌ها در راستای محور نانولوله، مدهای دوگانه TA که مربوط به جابه‌جایی عمودی اتم‌ها نسبت به محور نانولوله و مد پیچشی مربوط به چرخش نانولوله حول محورش است. بسامدهای فونونی مثبت و حقیقی نشان‌دهندهٔ پایداری نانولولهٔ GaN (۰و۴) هستند. این نانولوله دارای دو گاف فونونی از $(cm^{-۱})$ ۲۷۵ تا $(cm^{-۱})$ ۳۷۶ و از $(cm^{-۱})$ ۴۴۳ تا $(cm^{-۱})$ ۵۴۹ است. علت وجود این گاف‌ها، وجود دو نوع اتم در راستای محور نانولوله است، که در یاخته بسیط تکرار می‌شود. در نمودار پراکندگی فونونی نانولوله (۰و۴) بسامدهای منفی و موهومی بیانگر ناپایداری این نانولوله هستند.

برای محاسبهٔ سرعت مدهای آکوستیکی از شیب نمودار پراکندگی فونونی $\left(v=\frac{d\omega}{d\kappa}\right)$ شاخه‌های آکوستیکی، استفاده می‌شود (جدول۱).

۱. Twist



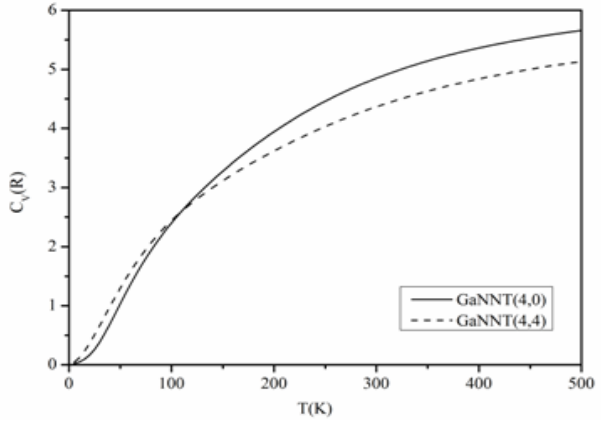
شکل۱. نمودار پراکندگی فونونی نانولوله‌های GaN (۰و۴) و (۴و۴).

۴. خواص گرمایی

در حالت کلی، ظرفیت گرمایی ویژه از دو قسمت توزیع الکترونی و فونونی تشکیل شده است. اما در نانولوله‌ها، قسمت توزیع فونونی سهم بیشتری در ظرفیت گرمایی ویژه دارد. این توزیع فونونی با انتگرالگیری بر روی چگالی حالات فونونی به صورت زیر قابل محاسبه است:

$$C_V = \int_0^{\omega_{\max}} g(\omega)\left(\frac{\hbar\omega}{K_B T}\right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/K_B T}}{(e^{\hbar\omega/K_B T}-1)^2} d\omega \qquad (1)$$

که در رابطهٔ بالا T دمای مطلق، $g(\omega)$ چگالی حالات فونونی و $\omega_{\max}$ بیشترین بسامد مربوط به فونون‌ها است. با افزایش دما تعداد حالات فونونی اشغال شده و در نتیجه ظرفیت گرمایی افزایش می‌یابد. نمودار ظرفیت گرمایی ویژه در حجم ثابت بر حسب دما در شکل ۲ رسم شده است. با توجه به نمودار، ظرفیت گرمایی در دماهای پایین با تقریب T^3 دبی مطابقت داشته و در دماهای بالا به مقدار



شکل۲. نمودار ظرفیت گرمایی ویژهٔ نانولوله‌های GaN (۰و۴) و (۴و۴) به ازای دماهای متفاوت.

کلاسیکی $3Nk_B = 6R = 49/85$ (J/mol.K) می‌رسد (N تعداد اتم‌ها در یک مولکول). در دماهای پایین دو نمودار تقریباً بر هم منطبق هستند، اما با افزایش دما از هم فاصله می‌گیرند و نانولولهٔ (۰و۴) دارای ظرفیت گرمایی بیشتری نسبت به (۴و۴) می‌شود، که با توجه به نمودار چگالی حالات فونونی می‌توان این تفاوت را توجیه کرد. ظرفیت گرمایی ویژه برای نانولوله‌های GaN (۰و۴) و (۴و۴) در دمای اتاق (۳۰۰K)، به ترتیب ۴۲/۹۶ J/mol.K و ۳۷/۶۴ J/mol.K است.

۵. خواص مکانیکی

یکی از خواص مکانیکی، ثابت کشسانی است. خواص کشسانی نانولوله را تنها در راستای محور نانولوله بررسی می‌کنیم. این ثابت با استفاده از رابطهٔ زیر محاسبه می‌گردد

$$C_{33} = \rho\left(\frac{d\omega}{dk}\right)^2_{\mathrm{LA}} \qquad (2)$$

در رابطهٔ بالا ρ چگالی نانولوله، $\frac{d\omega}{dk}$ شیب نمودار پراکندگی فونونی و C_{33} ثابت کشسانی است. برای محاسبهٔ سطح مقطع و حجم سلول واحد نانولوله و به دست آوردن ρ، فرض می‌شود نانولوله از لوله کردن صفحهٔ گرافیت‌مانند ایجاد شده و ضخامت نانولوله نصف پارامتر شبکه در راستای z در فاز ورتزایت است (۲/۶۲۳ آنگستروم). در جدول ۲ مقدار ثابت کشسانی آورده شده است.

جدول۲. چگالی و ثابت‌های کشسانی مربوط به نانولوله‌های GaN (۰و۴) و (۴و۴).

GaNNT	(۰و۴)	(۴و۴)
$\rho\left(\frac{Kg}{m^3}\right)$	۵۳۵۷	۵۶۷۸
$c_{33}(TPa)$	۰٫۵۹	۰٫۵۸

۶. نتیجه‌گیری

با توجه به بسامدهای ارتعاشی به دست آمده برای نانولوله‌های GaN (۰و۴) و (۴و۴)، خواص مکانیکی و گرمایی بررسی شد. نتایج نشان دهندهٔ پایداری نانولولهٔ (۰و۴) و ناپایداری نانولولهٔ (۴و۴) است. به نظر می‌رسد تکرار منظم اتم‌های Ga-N در نانولولهٔ (۰و۴) از تکرار منظم N-N–Ga-Ga در نانولولهٔ (۴و۴)، در راستای محیط نانولوله پایداری بیشتری ایجاد می‌کند. نانولولهٔ (۰و۴) دارای دو گاف فونونی به اندازه‌های $۱۰۳\,cm^{-1}$ و $۱۰۸\,cm^{-1}$ است. علت وجود این گاف‌ها، وجود دو نوع اتم در راستای محور نانولوله است که در یاخته بسیط نیز تکرار می‌شوند. ظرفیت گرمایی این نانولوله‌ها در دماهای خیلی پایین، تفاوت چندانی با یکدیگر ندارند، درحالی‌که در سایر دماها (T>100K) ظرفیت گرمایی (۰و۴) از (۴و۴) بیشتر است. ثابت کشسانی به دست آمده برای هر دو نانولوله به یکدیگر نزدیک است و در راستای محور نانولوله، هر دو به یک اندازه مقاومت دارند.

مراجع

1. P M Ajayan and T W Ebbesen, *Rep. Prog. Phys*. **60** (1997) 1025.
2. Z L Wang, P Poncharal, and W A De Heer, *J. Phys. Chem. Solids* **61** (2000) 1025.
3. S S Xie, W Z Li, Z W Pan, B H Chang, and L F Sun, *J. Phys. Chem. Solids* **61** (2000) 1153.
4. Y Wu, H Yan, M Huang, B Messer, J Song, and P Yang, *Chem. Eur.* **8** (2002) 1260.
5. P D Yang, *et al.*, *J. Adv. Funct. Mater.* **12** (2002) 323.
6. N G Chopra, *et al*., *Science* **269** (1995) 966.
7. A Gali, *Phys. Rev*. B **73** (2006) 245415.
8. S Meng, E Kaxiras, and Z Zhang, *Nano Lett*. **7** (2007) 663.
9. S M Lee, Y H Lee, Y G Hwang, J Elsner, D Porezag, and Th Frauenheim, *Phys. Rev*. B **60** (1999) 7788.
10. J Golgberger, R He, Y Zhang, S Lee, H Yan, H-J Choi, and P Yang, *Nature* **422** (2003) 599.
11. H Morkoç, *et al*., *Appl. Phys.* **76**, 3 (1994) 1363.
12. S M Lee, Y G Hwang, J Elsner, D Porezag, and T Frauenheim, *Phys. Rev*. B **60** (1999) 7788.
13. M Zhang, Z M Su, L K Yan, Y Q Qiu, G H Chen, and R S Wang, *Chem. Phys. Lett*. **408** (2005) 145.
14. Y H Guo, M X Chen, Z H Guo, and X H Yan, *Phys. Lett*. A **372** (2008) 2688.
15. Q Sun, A Selloni, T H Myers, and W A Doolittle, *Phys. Rev*. B **73** (2006) 155337.
16. Q Sun, A Selloni, T H Myers, and W Alan Doolittle, *Phys. Rev*. B **74** (2006) 195317.
17. A L Rosa, J Neugebauer, *Phys. Rev*. B **73** (2006) 205314.
18. G X Cen, Y Zhang, D D Wang, J M Zhang, and K W Xu, *Computational and Theoretical Chemistry* **963** (2011) 18.
19. L C Ma, Y Zhang, J M Zhang, and K W Xu, *Physica* B **406** (2011) 3502.