

## مطالعه پایداری و فاصله درون جداری نانولوله‌های دو جداره سیلیکون کارباید $(n, 0)@ (6, 0)$ با روش vdW-DFT

طیبه مولاروی، مهدی مطهری‌نژاد و سعید حسامی پیلرود

دانشکده فیزیک و مهندسی هسته‌ای، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود

پست الکترونیکی: web2\_tayebbeh.movlaroooy@shahroodut.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۳۹۶/۰۸/۳۰؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۷/۰۳/۰۵)

### چکیده

در این پژوهش با استفاده از اصول اولیه مبتنی بر نظریه تابعی چگالی با در نظر گرفتن نیروهای واندروالس، پایداری و ساختار الکترونی نانولوله‌های دو جداره سیلیکون کارباید زیگزاگ  $(n, 0)@ (6, 0)$  شامل  $n=11-17$  مورد بررسی قرار گرفته است. با محاسبه انرژی تشکیل و انرژی پیوندی هر یک از نانولوله‌ها، وجود یک نانولوله دو جداره با انرژی و فاصله درون جداری مطلوب به لحاظ پایداری در این دسته مشخص شده است. نتایج نشان می‌دهند نانولوله خارجی  $(13, 0)$  مطلوب‌ترین مزدوج برای نانولوله داخلی  $(6, 0)$  با فاصله درون جداری حدود  $3.53 \text{ \AA}$  می‌باشد. محاسبات ساختاری نشان می‌دهند که تمام نانولوله‌های مورد بررسی نیم‌رسانا هستند و گاف‌های انرژی آنها از تک جداره به دو جداره کاهش می‌یابند. همچنین با افزایش قطر نانولوله، گاف نواری آن افزایش می‌یابد و در پایدارترین نانولوله دو جداره مقدار آن حدود  $0.216$  الکترون ولت می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: نظریه تابعی چگالی، نانولوله دو جداره سیلیکون کارباید، ساختار نواری، پایداری

### ۱. مقدمه

نانولوله‌ها یکی از مهم‌ترین نانوساختارهایی هستند که در حال حاضر مورد بررسی قرار می‌گیرند [۱-۳]. امروزه رشد بسیار زیادی در زمینه این نوع ساختارهای شبه یک‌بعدی به وجود آمده است که دلیل آن ویژگی‌های فیزیکی حیرت آور و کاربردهای بسیار زیاد آن در صنعت الکترونیک می‌باشد. از زمان کشف نانولوله‌های کربنی در سال ۱۹۹۱ [۴]، تحقیقات گسترده‌ای در این حوزه آغاز شده است [۵-۱۰]. در این میان

سیلیکون کارباید (SiC) به دلیل خواص شیمیایی و فیزیکی جالب، پتانسیل کاربردی بالایی در صنایع اپتیکی و الکترونیکی دارد چرا که این ماده با داشتن گاف نواری پهن، رسانش گرمایی بالا و مقاومت در برابر تابش، برای استفاده در محیط‌های کاری با شرایط سخت مناسب است [۱۱]. نانولوله‌های سیلیکون کارباید (SiCNTs) از واکنش سیلیکون حاصل از SiO با نانولوله‌های کربنی چند جداره به عنوان صفحات قالب، در دماهای مختلف سنتز شده و ساختار و

پایداری نانولوله‌های سیلیکون کارباید دوجداره زیگزاگ مطالعات چندانی صورت نگرفته تا بتوان نتایج را با آن مقایسه کرد. لذا در این پژوهش سعی شده است، خواص ساختاری، الکترونی و پایداری نانولوله‌های دو جداره سیلیکون کارباید دوجداره زیگزاگ در چارچوب نظریه تابعی چگالی با در نظر گرفتن نیروهای واندروالس مطالعه شود.

## ۲. روش محاسبات

محاسبات انرژی کل و ساختار نواری الکترونی، بر پایه نظریه تابعی چگالی با در نظر گرفتن نیروهای واندروالس (vdW-DFT) [۲۰]، به روش شبه پتانسیل در کد محاسباتی SIESTA [۲۱] صورت گرفته است. مجموعه پایه به صورت DZP تعریف شده است و بعد از بهینه‌سازی پارامترها انرژی قطع به جهت مش‌بندی فضای حقیقی برای نانولوله‌های زیگزاگ حدود  $5 \times 10^4 \text{ Ry}$  و تعداد نقاط  $k$  در ناحیه بریلوئن برابر ۳۹ انتخاب شده است و بهینه‌سازی ساختارها توسط رهیافت دینامیک مولکولی (MD) انجام شده و محاسبات این فاز به همگرایی انرژی در حدود  $10^{-6}$  صورت گرفته است.

## ۳. نتایج و بحث

### الف. پایداری

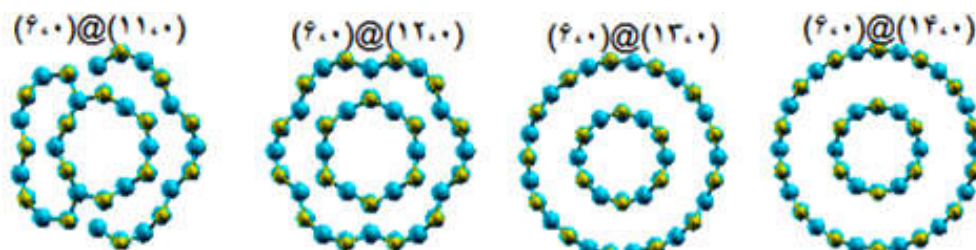
در این پژوهش نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ  $(n,m)@$  (۶،۰) با  $n=11-18$  مورد بررسی قرار گرفته است. شکل ۱ ساختارهای پایدار و ناپایدار را برای این خانواده نانولوله‌های دو جداره نشان می‌دهد. مطابق این شکل نانولوله دوجداره  $(n,m)@$  (۶،۰) فرو می‌پاشد (می‌شکند) و نانولوله دوجداره  $(n,m)@$  (۵،۱۲) از حالت استوانه‌ای شکل خارج و ناپایدار می‌باشد اما دیگر ساختارها پایدار مانده‌اند که نشان می‌دهد در نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ به ازای  $(n-m) \leq 6$  ساختارهای دو جداره تشکیل نمی‌شوند.

انرژی پیوندی اتم‌ها از رابطه (۱) محاسبه می‌شود که در آن  $a$  و  $b$  به ترتیب تعداد اتم‌های Si و C و  $E(C)$  و  $E(Si)$ ، به ترتیب انرژی کل اتم Si و انرژی کل اتم C و  $E(SiC)$  انرژی کل نانولوله دو جداره است:

$$E_b = \frac{[aE(Si) + bE(C) - E(SiC)]}{a+b} \quad (1)$$

پایداری آنها با استفاده از نظریه تابع چگالی مورد بررسی قرار گرفته است [۱۲]. نتایج حاکی از آن است که نانولوله‌های سیلیکون کارباید با پیوندهای جایگزین Si-C پایدارتر از لوله‌هایی هستند که حاوی پیوندهای C-C یا Si-Si می‌باشند [۱۳]. نانولوله‌های کربنی بسته به قطر و کایرالیته، می‌توانند فلز یا نیم‌رسانا باشند [۵، ۷، ۹، ۱۰]، در حالی که نانولوله‌های سیلیکون کارباید نیم‌رسانا هستند و گاف‌های نواری انرژی آنها به قطرها و کایرالیته‌های آنها وابسته‌اند، به طوری که نانولوله‌های SiC مزایای برتری نسبت به نانولوله‌های کربنی دارند.

برای اولین بار سان و همکاران در سال ۲۰۰۲ نانولوله‌های SiC را سنتز کرده و خواص ساختاری آنها را مورد بررسی قرار دادند [۱۲]. پس از آن نانولوله‌های SiC با موفقیت کامل در تحقیقات گروه‌های مختلف مورد سنتز قرار گرفت [۱۴-۱۷]. در سال ۲۰۰۴، اولین مطالعات محاسباتی روی خواص ساختاری نانولوله‌های SiC توسط ماده‌مون و همکاران توسط رهیافت دینامیک مولکولی صورت گرفت. آنها نانولوله‌های سیلیکون کارباید تک جداره زیگزاگ (۱۲،۰) و دسته‌صندلی (۶،۶) را مورد بررسی قرار دادند [۱۳]. آدهیکاری و همکاران نانولوله‌های SiC دسته‌صندلی دوجداره  $(n,n)@$  (۵،۵) را به کمک نظریه تابعی چگالی (DFT) توسط کد محاسباتی GAUSSIAN مورد بررسی قرار دادند [۱۸]. آنها نشان دادند که انرژی پیوندی هر اتم  $(E_b)$  از ساختارهای دوجداره مورد بررسی، نه تنها به تعداد اتم‌ها، بلکه به مزدوج نانولوله تک جداره نیز بستگی دارد و انرژی تشکیل زمانی کمینه خواهد شد که فاصله درون جداره حدود  $3/5$  آنگسترم باشد که مربوط به نانولوله  $(n,n)@$  (۹،۹) (۵،۵) است. مرادیان و همکاران در سال ۲۰۰۹ نانولوله‌های  $(n,n)@$  (۱۱،۱۱) (۸-۵) را مورد بررسی قرار دادند [۱۹]. نتایج پژوهش آنها نشان داد که لوله داخلی (۶،۶) آرمانی‌ترین نانولوله برای نانولوله خارجی (۱۱،۱۱) با فاصله درون جداره  $4/3$  آنگسترم می‌باشد. علیرغم این که مطالعات نظری و تجربی زیادی روی خواص ساختاری نانولوله‌های سیلیکون کارباید دسته‌صندلی صورت گرفته است، اما روی خواص ساختاری و



شکل ۱. (رنگی در نسخه الکترونیکی) نمای مقطعی از ساختارهای پایدار و ناپایدار دوجداره زیگزاگ SiC.

جدول ۱. فاصله درون جداری، انرژی پیوندی، انرژی تشکیل و میانگین قطر لوله خارجی نانولوله‌های دوجداره.

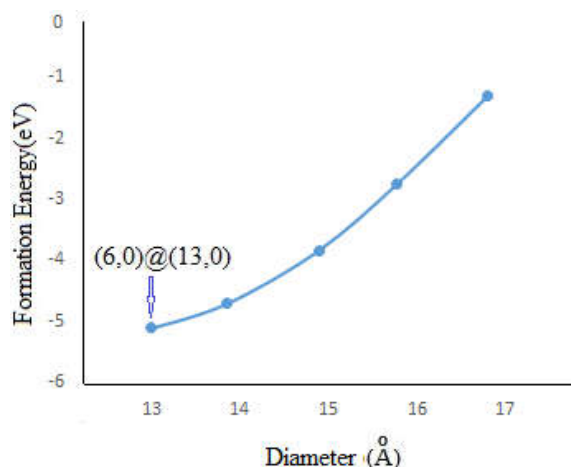
نانو لوله دوجداره (n و ۰)@(m و ۰)	تعداد اتم‌ها	فاصله درون جداری (Å)	انرژی پیوندی هر اتم (eV)	انرژی تشکیل $\Delta E$ (eV)	میانگین قطر لوله خارجی (Å)
(۱۱ و ۰)@(۶ و ۰)	۶۸	-	-	تشکیل نمی‌شود	-
(۱۲ و ۰)@(۶ و ۰)	۷۲	-	-	تشکیل نمی‌شود	-
(۱۳ و ۰)@(۶ و ۰)	۷۶	۳٫۵۳	۷٫۸۳۸	-۵٫۱۲	۱۳٫۰۲
(۱۴ و ۰)@(۶ و ۰)	۸۰	۴٫۰۲	۷٫۸۳۶	-۴٫۷۱	۱۳٫۸۸
(۱۵ و ۰)@(۶ و ۰)	۸۴	۴٫۴۲	۷٫۸۲۸	-۳٫۸۴	۱۴٫۹۱
(۱۶ و ۰)@(۶ و ۰)	۸۸	۴٫۹۱	۷٫۸۱۸	-۲٫۷۵	۱۵٫۷۹
(۱۷ و ۰)@(۶ و ۰)	۹۲	۵٫۴۰	۷٫۸۰۵	-۱٫۳۱	۱۶٫۸۱

می‌کنند. همچنین محاسباتمان نشان می‌دهد به ازای  $(n-m) \geq 7$  نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ شکل لوله ای هم محور خود را کاملاً حفظ کرده‌اند و DWNT ها پایدار باقی می‌مانند. پایدارترین ساختار در دسته  $(n,0)@(6,0)$  که دارای بیشترین انرژی پیوندی و کمینه انرژی تشکیل می‌باشد نانولوله دوجداره  $(13,0)@(6,0)$  است که انرژی پیوندی هر اتم آن  $7.838 \text{ eV}$  و انرژی تشکیل آن حدود  $5.12 \text{ eV}$  می‌باشد و این یعنی نانولوله خارجی  $(13,0)$  مطلوب‌ترین مزدوج برای نانولوله داخلی  $(6,0)$  با فاصله درون جداری حدود  $3.53 \text{ Å}$  می‌باشد. شکل ۲ نمودار تغییرات انرژی تشکیل ساختارهای دوجداره زیگزاگ را بر حسب قطر نانولوله خارجی آنها نشان می‌دهد. مطابق این شکل واضح است که مطلوب‌ترین نانولوله خارجی که به ازای آن، ساختارهای دوجداره زیگزاگ، کمینه انرژی تشکیل را دارند نانولوله  $(13,0)$  با قطر حدود  $13.02 \text{ Å}$  می‌باشد و به ازای نانولوله‌های با قطر بزرگ‌تر، انرژی‌های تشکیل روند

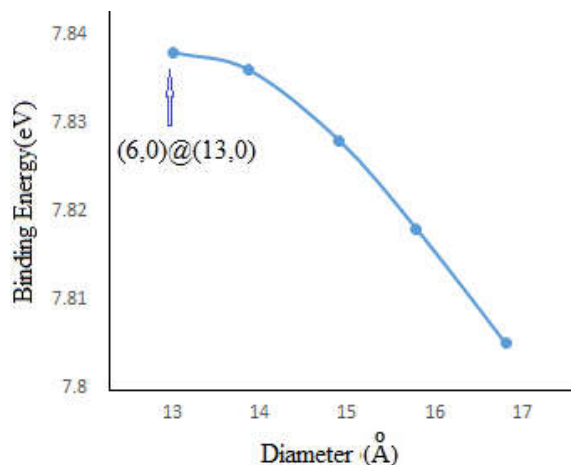
همچنین انرژی تشکیل هر نانولوله دوجداره (DWNT) طبق رابطه (۲) به دست می‌آید:

$$\Delta E = E[(n,0)@(m,0)] - E(n,0) - E(m,0). \quad (2)$$

در رابطه بالا  $E(n,0)$  انرژی کل لوله داخلی و  $E(m,0)$  انرژی کل لوله خارجی و  $E[(n,0)@(m,0)]$  انرژی کل نانولوله دوجداره یعنی مزدوج لوله داخلی و خارجی می‌باشد. طبق این تعریف هر چه انرژی تشکیل کمتر و انرژی پیوندی بیشتر باشد، نانولوله دوجداره تشکیل شده پایدارتر است. جدول ۱ تنوع انرژی‌های پیوندی را با توجه به تعداد کل اتم ها در یک ساختار نشان می‌دهد، اگر چه انرژی‌های پیوندی روند کاهشی را نشان می‌دهند اما تفاوت چندانی ندارند و بازه  $7.805 \text{ eV}$  تا  $7.838 \text{ eV}$  را شامل می‌شوند. با توجه به جدول ۱ که تنوع انرژی‌های پیوندی و تشکیل و فاصله درون جداری ساختارها را نشان می‌دهد، نتیجه می‌شود که به ازای فواصل درون جداری کمتر از  $3.5 \text{ Å}$  ساختارهای دو جداره به سمت ناپایداری و فروپاشی میل



شکل ۲. تغییرات انرژی تشکیل نانولوله‌های دو جداره بر حسب قطر نانولوله خارجی.



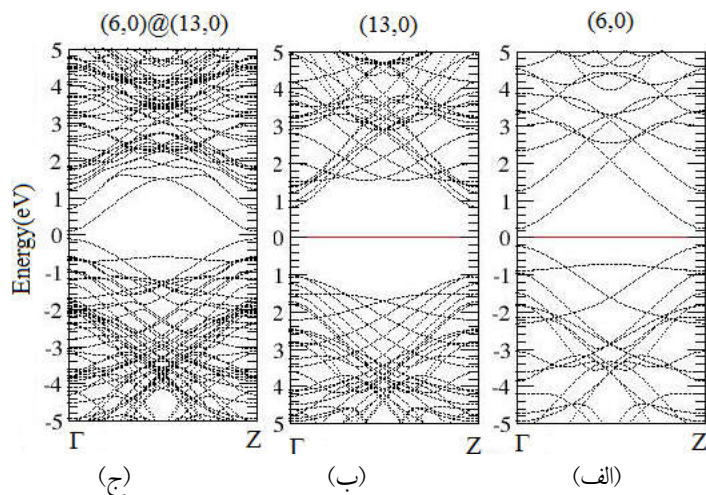
شکل ۳. تغییرات انرژی پیوندی آنها بر حسب قطر نانولوله خارجی.

#### ب. ساختار نواری

شکل ۴ ساختارهای نواری الکترونی نانولوله‌های تک جداره (۶,۰) و (۱۳, ۰) و نانولوله دو جداره (۱۳, ۰)@(۱۳, ۰) را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود نانولوله‌های تک جداره سیلیکون کار باید (SWSiCNT) زیگزاگ، نیم‌رساناهایی با گاف نواری مستقیم هستند و گاف محاسبه شده (۶, ۰) و (۱۳, ۰) به ترتیب ۰,۴۸۰ eV و ۱,۸۲۹ eV می‌باشند که با تشکیل نانولوله‌های دو جداره گاف نواری باریک‌تر می‌شود که به عنوان مثال گاف انرژی (۱۳, ۰)@(۱۳, ۰) (۶, ۰) برابر با ۰,۲۱۶ eV است که نشان می‌دهد این مقدار گاف از حفره نواری تک تک نانولوله‌های تک جداره خود کمتر است که این روند در سایر نانولوله‌های دو جداره نیز مشاهده می‌شود.

افزایشی دارند به طوری که اختلاف بین بالاترین و پایین‌ترین انرژی تشکیل در ساختارهای دو جداره زیگزاگ که مورد بررسی قرار گرفته‌اند حدود ۳,۸۱ eV می‌باشد.

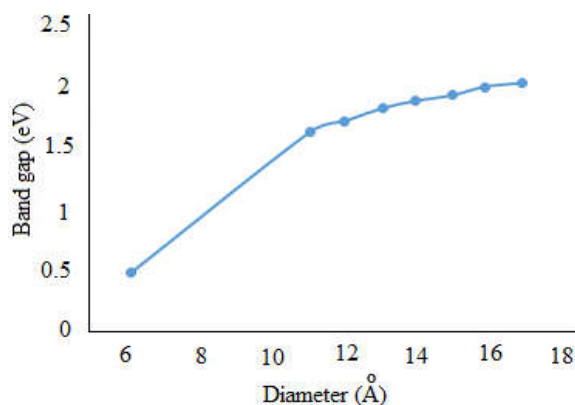
در شکل ۳ تغییرات انرژی پیوندی نانولوله‌های دو جداره بر حسب قطر نانولوله خارجی رسم شده است. نانولوله خارجی (۰ و ۱۳) آرمانی ترین نانولوله خارجی برای نانولوله داخلی (۶, ۰) می‌باشد زیرا با مزدوج شدن این دو نانولوله، انرژی تشکیل این دسته از DWNT ها به یک مقدار کمینه که همان پایدارترین حالت است می‌رسد. همچنین بیشترین انرژی پیوندی نیز مربوط به نانولوله دو جداره (۱۳, ۰)@(۱۳, ۰) می‌باشد.



شکل ۴. ساختار نواری محاسبه شده با روش DFT برای نانولوله‌های (الف): (۶، ۰)، (ب): (۱۳، ۰) و (ج): (۶، ۰)@(۱۳، ۰).

جدول ۲. گاف انرژی نانولوله‌های تک جداره و دو جداره زیگزاگ.

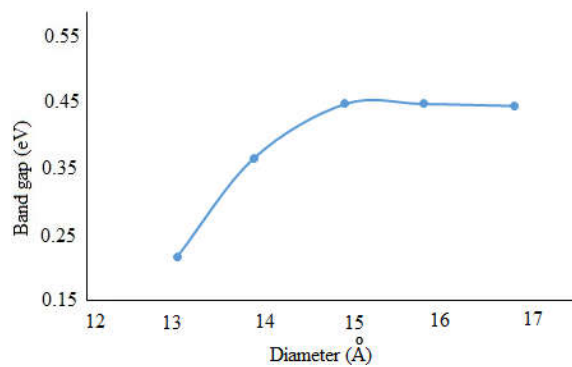
گاف انرژی (eV)	نانولوله دو جداره	گاف انرژی (eV)	نانولوله تک جداره
۰٫۴۸۰	(۶ و ۰)	۱٫۸۲۹	(۱۳ و ۰)
۰٫۲۱۶	(۶ و ۰)@(۱۳ و ۰)	۱٫۸۷۸	(۱۴ و ۰)
۰٫۳۶۴	(۶ و ۰)@(۱۴ و ۰)	۱٫۹۲۵	(۱۵ و ۰)
۰٫۴۴۶	(۶ و ۰)@(۱۵ و ۰)	۱٫۹۹۳	(۱۶ و ۰)
۰٫۴۴۶	(۶ و ۰)@(۱۶ و ۰)	۲٫۰۲۴	(۱۷ و ۰)
۰٫۴۴۳	(۶ و ۰)@(۱۷ و ۰)		



شکل ۵. گاف انرژی نانولوله‌های تک جداره زیگزاگ بر حسب قطر نانولوله.

دو جداره سیلیکون کارباید بر حسب قطر نانولوله خارجی به ترتیب در شکل ۵ و ۶ رسم شده است. نتایج نشان می‌دهد گاف انرژی نانولوله‌های تک جداره با افزایش قطر نانولوله،

میزان گاف انرژی محاسبه شده برای نانولوله‌های تک جداره و دو جداره زیگزاگ سیلیکون کارباید در جدول ۲ آورده شده است. همچنین تغییرات گاف انرژی نانولوله‌های تک جداره و



شکل ۶. گاف انرژی نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ بر حسب قطر نانولوله خارجی.

فواصل درون جدارگی کمتر از  $3.5 \text{ \AA}$  ساختارهای دوجداره به سمت ناپایداری و فروپاشی میل می‌کنند. همچنین، نتایج محاسبات ما نشان می‌دهند که به ازای  $(n-m) \geq 7$ ، نانولوله‌های دوجداره زیگزاگ شکل لوله ای هم محور خود را کاملاً حفظ کرده‌اند و DWNT ها پایدار باقی می‌مانند. پایدارترین ساختار در دسته  $(n,0) @ (6,0)$  که دارای بیشترین انرژی پیوندی و کمینه انرژی تشکیل می‌باشد نانولوله دوجداره  $(13,0) @ (6,0)$  است. لذا نانولوله خارجی  $(13,0)$  مطلوب‌ترین مزدوج برای نانولوله داخلی  $(6,0)$  با فاصله درون جدارگی حدود  $3.53 \text{ \AA}$  می‌باشد. نتایج نشان می‌دهد که تک تک نانولوله‌های SiC داخلی و خارجی، نیم‌رسانا بوده و مزدوج آنها که ساختار دوجداره را تشکیل می‌دهد نیز نیم‌رسانا باقی می‌ماند. گاف نواری ساختارهای دوجداره کمتر از گاف نواری تک تک نانولوله‌های تک جداره آن می‌باشد.

افزایش می‌یابد که این روند به طور کلی معتبر است که از نانولوله‌های تک جداره به دو جداره مقدار گاف انرژی کوچک‌تر می‌شود به طوری که در نانولوله‌های بور-نیتريد دوجداره نیز این روند مشاهده شده است [۲۲]. همچنین در نانولوله‌های دوجداره با افزایش قطر نانولوله خارجی و در نتیجه با افزایش فاصله درون جدارگی، میزان گاف انرژی روند افزایشی دارد. البته در اینجا باید اشاره کرد که گاف محاسبه شده با روش نظریه تابعی چگالی با مقادیر تجربی فاصله زیادی داشته و کمتر از مقادیر تجربی به دست می‌آید.

#### ۴. نتیجه‌گیری

در این پژوهش ساختار الکترونی و پایداری نانولوله‌های دو جداره سیلیکون کارباید  $(n,0) @ (6,0)$  شامل  $n=11-17$  مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج نشان می‌دهند که ازای

#### مراجع

1. N Ghajari Bardar, A Kompany, T Movlaroooy, F Roozban, and M majidiyan, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **325** (2012) 42.
  2. T Movlaroooy, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **441** (2017) 139.
  3. D Vahedi Fakhrrabad, T Movlaroooy and N Shahtahmasebi, *Phys. Status Solidi B* **249** (2012)1027.
  4. S Iijima, T Ichihashi, *Nature* **363** (1993) 603.
  5. T Movlaroooy, S M Hosseini, A Kompany and N Shahtahmasebi, *Computational Materials Science* **49** (2010) 450.
  6. M S Dresselhaus, G Dresselhaus, and P H Avouris,
- “Carbon Nanotubes Synthesis, Structure, Properties, and Applications”, Springer, Topics in Applied Physics 80 (2001).
7. T Movlaroooy, S M Hosseini, A Kompany and N Shahtahmasebi, *Phys. Status Solidi B* **247** (2010) 1814.
  8. J Sha, J Niu, X Ma, J Xu, X Zhang, Q Yang, and D Yang, *Adv. Mater.* **14** (2002)1219.
  9. T Movlaroooy, S M Hosseini, A Kompany and N Shahtahmasebi, *International Journal of Nanoscience* **10** (2011) 587.
  10. T Movlaroooy, *Chin. Phys. Lett.* **30** (2013) 077301.
  11. P Marsi, *Surf. Sci. Rep.* **48** (2002)1.

- S Jitsukawa, *Physica E* **28** (2005) 431.
17. W M Zhou, B Yang, Z X Yang, F Zhu, L J Yan, and Y F Zhang, *Appl. Sci.* **252** (2006) 5143.
18. K Adhikari and A K Ray, *Sol. State comm.* **151** (2011) 430.
19. R Moradian, S Behzad, and R Chegel, *Physica E* **42** (2009) 172.
20. K Berland and P Hyldgaard, *Phys. Rev. B* **89** (2014) 035412.
21. P Ordejon, E Artacho, and J Soler, *Phys. Rev. B* **53** (1996) 10441.
22. S H Jhi, D J Roundy, S G Louie, and M L Cohen, *Sol. St. Comm.* **134** (2005) 397.
12. X H Sun, C P Li, W K Wong, N B Wong, C S Lee, S T Lee, and B K Teo, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 14464.
13. M Menon, E Richter, A Mavrandonakis, G Froudakis, and A N Andriotis, *Phys. Rev. B* **69** (2004) 115322.
14. A Huczko, M Bystrzejewski, H Lange, A Fabianowska, S Cudzilo, A Panas, M S Cudzilo, A Panas, and M Szala, *J. Phys. Chem. B.* **109** (2005) 16244.
15. Y H Gao, Y Bando, K Kurashima, and T Sato, *Journal of Materials Science* **37** (2002) 2023.
16. T Taguchi, N Igawa, H Yamamoto, S Shamoto, and