



# بررسی خواص الکترونی نانولوله کربنی تک جداره SWCNT(7,0) با استفاده از نظریه تابعی چگالی (DFT)

سیدمصطفی منوری<sup>۱\*</sup> | نظام سیف مظهری<sup>۲</sup> | امین گراوند<sup>۳</sup> | نفیسه معماریان<sup>۴</sup>

<sup>۱</sup> دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی تکنیک تهران)، تهران

<sup>۲</sup> دانشکده فیزیک، دانشگاه جامع امام حسین (ع)، تهران

<sup>۴</sup> دانشکده فیزیک، دانشگاه سمنان، سمنان

**چکیده:** در این مقاله، خواص الکترونی نانولوله کربنی تک جداره زیگزاگ SWCNT(7,0) بررسی شد. این بررسی به روش نظریه تابعی چگالی (DFT) و حل معادلات بس ذره‌ای کوهن-شم با رهیافت میدان خودسازگار (SCF) در تقریب چگالی موضعی (LDA) به انجام رسید. مورفولوژی نانولوله، استوانه‌ای با قطر مقطع  $5/48 \text{ \AA}$  و جهت گیری رشد در جهت [۱۰۰] است. بعد از انجام محاسبات همگرایی، انرژی قطع معادل  $953 \text{ eV}$  انتخاب، و فضای وارون به روش مونخورس-پک بصورت  $1 \times 1 \times 16$  مش بندی گردید. نتایج نشان می‌دهند گاف انرژی نانولوله به علت بالا بودن نسبت سطح به حجم و بوجود آمدن ترازهای سطحی میان گاف، کاهش می‌یابد. همچنین خواص الکترونی شامل ساختار نواری و چگالی حالت‌های الکترونی نانولوله کربنی SWCNT(7,0) محاسبه شد و مشخص گردید بیشینه نوار ظرفیت و کمینه نوار رسانش هر دو در نقطه  $\Gamma$  هستند. منشاء این دو نوار ناشی از ترازهای پیوندی  $\pi$  و غیرپیوندی  $\pi^*$  که به ترتیب دارای انرژی‌های  $-0/53 \text{ eV}$  و  $0/62 \text{ eV}$  از سطح فرمی می‌باشند. لذا گاف انرژی مستقیمی به مقدار  $1/15 \text{ eV}$  در نقطه  $\Gamma$  ایجاد شد و مطابق انتظار نانولوله در دسته مواد نیمه‌رسانا قرار گرفت. همچنین پهنای نوارهای ظرفیت و رسانش میان نقاط  $\Gamma$  و  $Z$  به ترتیب دارای مقادیر  $1/92 \text{ eV}$  و  $2/23 \text{ eV}$  هستند، لذا خطای خودبرهمکنشی تاثیر چندانی در نتایج ندارد.

**واژگان کلیدی:** تقریب چگالی موضعی، ساختار نواری، چگالی حالت‌های الکترونی، نانولوله کربنی تک جداره، نظریه تابعی چگالی.

smmonavari@aut.ac.ir

و غیره، بدون تغییر در ترکیب شیمیایی ماده وجود خواهد داشت [۱].

اعتقاد بر این است که نانوساختارهای کربنی نقش مهمی را در فناوری نانو و نانوتکنولوژی خواهند داشت. در این میان، نانوساختارهای کربنی یک بعدی (مانند نانولوله‌ها و نانوسیم‌ها) مورد توجه ویژه‌ای قرار گرفته‌اند [۲]. در حالی که نانولوله‌ها از نظر هندسی تنها در یک امتداد گسترش می‌یابند، در اینجا مهم‌ترین و تاثیرگذارترین عامل در بروز خواص الکترونی، اپتیکی، مغناطیسی

## ۱- مقدمه

یکی از مهم‌ترین علل بروز خواص ویژه در ساختارهای نانو نسبت بزرگ سطح به حجم است. در مقیاس نانو اشیاء شروع به تغییر رفتار می‌کنند و رفتار سطوح بر رفتار انبوه آن غلبه می‌کند. در حقیقت در این مقیاس امکان کنترل خواص ذاتی ماده از جمله خواص الکتریکی، دمای ذوب، خواص مغناطیسی و حتی رنگ مواد

و شیمیایی ویژه تحت تاثیر رفتار منحصربفرد اتم کربن در ساختار است. همچنین ساختار الکترونی تحت تاثیر اثر حصرکوانتومی، جهت گیری رشد و بالا بودن نسبت سطح به حجم می باشد. [۳ و ۴].

نانولوله به ساختاری گفته می شود که اتم ها با هیبرید  $sp^2$  در سطح جانبی استوانه با یکدیگر پیوند برقرار کرده اند. نانولوله ها به دو دسته تک جداره و چند جداره تقسیم می شوند. همچنین طبقه بندی اولیه بر حسب تقارن نانولوله های کربنی (CNTs) به دو بخش تقسیم می شود: کایرال و غیرکایرال. نانولوله ی کایرال به عنوان نانولوله ای تعریف می شود که تصویر آینه ای آن دقیقاً با تصویر اصلی آن یکسان است. لازم به ذکر است، تنها دو نمونه از نانولوله های کایرال وجود دارند: نانولوله های آرمچیر و زیگزاگ [۵ و ۶].

یکی از خواص مهم و در عین حال قابل توجه نانولوله های کربنی، این است که نانولوله ها با بردار کایرالیته خود می توانند رفتاری شبیه فلزات و یا نیمه رساناها داشته باشند. محاسبات نظری نشان می دهد اگر حاصل جمع بردارهای کایرال  $(n+m)$  مضربی صحیحی از عدد ۳ باشد، نانولوله رسانا بوده و در غیر این صورت، رفتاری شبیه نیمه رساناها خواهند داشت [۶]. بنابراین می توان نتیجه گرفت نانولوله از نوع آرمچیر در دسته مواد رسانا قرار دارد، این در حالی است که نانولوله از نوع زیگزاگ می تواند رسانا یا نیمه رسانا باشد. این موضوع، کاربرد نانولوله ها را در تولید دستگاه های نانوالکترونیکی به خوبی روشن می سازد.

نانولوله های کربنی (CNTs) اولین بار در سال ۱۹۷۸ توسط ام. اندو و همکاران تهیه شدند. وی توسط تکنیک رشد بخار موفق به تولید رشته هایی با قطر بسیار کوچک (در حدود ۷ nm) گردید. هرچند این رشته ها به عنوان نانولوله ی کربنی (CNT) شناخته نشدند و مطالعات دقیقی بر روی آنها صورت نگرفت. تنها پس از کشف فولرن (C60) بود که دانشمندان شروع به انجام تحقیقات بیشتر بر روی ساختارهای کربن کردند. در سال ۱۹۹۱ وقتی دانشمند ژاپنی، ایجیما، نانولوله های کربنی (CNTs) را مشاهده نمود [۷]، این شاخه از علم به شدت شروع به پیشرفت کرد. چند مدت بعد، توماس اِبسن و همکارانش نشان دادند که چطور می توان نانولوله های کربنی (CNTs) را در مقادیر حجمی توسط تغییر شرایط بخار-قوس به وجود آورد. اما روش استاندارد بخار-قوس تنها قادر به تولید نانولوله های کربنی تک جداره (SWCNTs)

است. نتایج پژوهش های انجام شده نشان می دهند که افزایش فلزاتی مانند کبالت به الکترودهای گرافیت منجر به تولید نانولوله های کربنی تک جداره با کیفیت بالاتر می شود [۸].

در ابتدای سال ۱۹۹۰، نانولوله های کربنی (CNTs) با پیوند  $sp^2$  و نانوسیم های الماسی (DNWs) با پیوند  $sp^3$  به ترتیب توسط ایجیما و شیامی کشف شدند [۹ و ۱۰]، اگرچه (CNTs) با سرعت بیشتری در مطالعات تئوری و تجربی مورد بررسی قرار گرفتند ولی خواص الکترونی آن ها متأثر از کایرالیته است [۱۱].

اخیراً شندرووا و همکاران در بررسی خواص مکانیکی نانولوله ها و نانوسیم های کربنی نشان دادند که نانوسیم های کربنی در مقایسه با نانولوله های کربنی با قطر مشابه، خواص مکانیکی بهتری دارند و از لحاظ انرژی پایداری هستند. بنابراین می توان گفت سنتز نانوسیم های کربنی از پیچیدگی های کمتری نسبت به نانولوله های کربنی (CNTs) برخوردار است. همچنین مشخص شد که خواص مکانیکی این نانوساختارهای یک بعدی به شعاع مقطع و جهت گیری رشد نیز وابسته هستند [۱۲].

اکثر اطلاعات ما از ویژگی های فیزیکی یک ماده از قبیل رسانندگی الکتریکی، خواص اپتیکی و مغناطیسی ناشی از رفتار الکترون های آن ماده و در نتیجه ساختار الکترونی آن است. لذا به منظور درک خواص فیزیکی سیستم باید از ساختار الکترونی آن آگاهی داشته باشیم.

اولین اندازه گیری بر روی نانولوله های کربنی تک جداره توسط لانژر به کمک میکروسکوپ تونلی روبشی، گزارش شد [۱۳]. اِبسن و همکاران به نحوی رسانش نانولوله ها را توسط روشی با عنوان چهار-کاوشگر، اندازه گیری نمودند و نیز مشاهده شد که نانولوله ها هر دو رفتار، رسانا و عایق را از خود نشان می دهند [۱۴].

نانولوله های کربنی تک جداره ساختارهایی کامل و بدون نقص دارند. موفقیت در سنتز نانولوله های تک جداره با کیفیت بالا و البته با ساختارهایی یکنواخت، به طور چشمگیری مطالعات آزمایشگاهی بر روی این مواد را افزایش داده است [۱۵].

روش های مختلفی به منظور سنتز نانولوله های کربنی (CNTs) وجود دارد که بطور کلی به دو گروه، رشد در فاز بخار و رشد از فاز محلول تقسیم می شوند. روش رسوب دهی شیمیایی بخار (CVD)، یکی از متداول ترین و مناسب ترین روش های ساخت نانولوله ها محسوب می شود.

از مهمترین کاربردهای نانولوله‌های کربنی (CNTs) می‌توان به ترانزیستورهای اثر میدان، سنسورهای شیمیایی، صنایع پلیمری و کامپوزیت، نمایشگرهای LCD اشاره نمود. نانولوله‌ها در آستانه کاربرد در ترانزیستورهای سرعت بالا هستند. ترانزیستورهای ساخته شده از نانولوله‌های کربنی دارای یک مقدار آستانه می‌باشند (یعنی سیگنال باید از یک حداقل توان برخوردار باشد تا ترانزیستور بتواند آن را آشکار کند). از آنجایی که قابلیت تحرک، شاخص حساسیت یک ترانزیستور برای کشف بار یا شناسایی مولکول مجاور است، لذا قابلیت تحرک مشخص می‌کند که قطعه تا چه حد می‌تواند خوب کار کند. قابلیت تحرک تعیین می‌کند که حامل‌ها در یک المان با چه سرعتی حرکت می‌کنند. بنابراین قابلیت تحرک پارامتر اصلی در تعیین سرعت ترانزیستور می‌باشد. از نانولوله‌های کربنی (CNTs) می‌توان در ساخت ترانزیستورهای اثر میدانی (FET) استفاده کرد که به نام (CNTFET) شناخته می‌شوند. در این نوع ترانزیستورها کانال یا قطعه اتصال دهنده‌ی الکترودها به یکدیگر، بدون مقاومت هستند و به این قطعه اتصال دهنده (CNTs)، یک قطعه بالستیک اطلاق می‌گردد. با اعمال میدان به گیت (دروازه ورودی)، ترانزیستور اثر میدان (FET)، کنترل می‌شود و به دلیل بالستیک بودن ترانزیستور، سرعت الکترون‌ها بالا و فرکانس کاری ترانزیستور در حد چند گیگاهرتز است. تعداد الکترون‌های موجود بر روی یک نانولوله‌های کربنی (CNTs) را می‌توان با اعمال ولتاژ بین گیت و نانولوله‌کربنی (CNT) کنترل کرد. در اینجا نانولوله‌های کربنی (CNTs) نقش کانال را برای انتقال حامل‌ها میان الکترودها متصل به قطب مثبت منبع جریان (Source) و الکترودها متصل به قطب منفی منبع جریان (Drain) ایفا می‌کنند. این نوع ترانزیستورها عموماً شبیه قطعات نیمه‌هادی نوع P هستند و از لحاظ عملکردی مشابه ترانزیستورهای سد شاتکی می‌باشند [۱۶].

سنسورهای شیمیایی ابزارهایی هستند که تحت شرایط خاص، از خود واکنش‌های پیش‌بینی شده و مورد انتظار نشان می‌دهند. یکی از نامزدهای ساخت سنسورها، نانولوله‌ها هستند. به دلیل کوچک و نانومتری بودن ابعاد این سنسورها، دقت و واکنش آن‌ها به مواد بسیار زیاد خواهد بود، به گونه‌ای که حتی به چند اتم از یک گاز نیز واکنش نشان می‌دهند. تحقیقات نشان می‌دهد که نانولوله‌ها به نوع گازی که جذب آن‌ها می‌شود حساس هستند. گاف انرژی نانولوله‌های کربنی (CNTs) به طور چشم‌گیری در پاسخ به این

تغییر شکل‌ها، می‌تواند تغییر کند. همچنین می‌توان با استفاده از مواد واسطه یا کاتالیزور؛ مانند پلیمرها، در فاصله میان نانولوله کربنی و سیستم، نانولوله‌های کربنی (CNTs) را برای ساخت بیوسنسورها نیز توسعه داد [۱۶ و ۱۷].

به عنوان نمونه در مقاله ای که مازیار نوبی و همکارانش ارائه کردند تاثیرات جذب مولکول استیک اسید ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) بر خواص الکترونی نانولوله‌های کربنی تک جداره آلانید با هیدروژن زیگزاگ ( $40^\circ$ )، ( $60^\circ$ )، ( $70^\circ$ ) و ( $80^\circ$ ) و آرمچیر، ( $4^\circ$ ) و ( $4^\circ$ ) و ( $5^\circ$ ) در چارچوب نظریه تابعی چگالی (DFT) مطالعه شد. محاسبات در تقریب B3LYP و با پایه‌های گوسینی 6-31G به کمک بسته محاسبات کوانتومی Gaussian انجام گرفت. گاف انرژی برای نانولوله‌های تک جداره زیگزاگ ( $40^\circ$ )، ( $60^\circ$ )، ( $70^\circ$ ) و ( $80^\circ$ ) و آرمچیر ( $4^\circ$ ) و ( $5^\circ$ ) به ترتیب مقادیر  $2.64$ ،  $1.13$ ،  $2.59$  و  $2.72$  eV و  $3.54$  بدست آمد. هنگام ورود مولکول استیک اسید ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) به محیط شبیه‌سازی، تنها نانولوله زیگزاگ ( $80^\circ$ ) دارای پایدارترین پیکربندی است. این مولکول منجر به کاهش گاف انرژی نانولوله کربنی زیگزاگ ( $80^\circ$ ) به مقدار  $1.24$  eV شده و رسانندگی نانولوله را افزایش می‌دهد. بنابراین نتایج حاکی از این است که نانولوله کربنی زیگزاگ ( $80^\circ$ ) قادر به تشخیص مولکول استیک اسید ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) می‌باشد و می‌توان از آن در ساخت نانوسنسور شیمیایی استفاده کرد [۱۸].

در مقاله‌ای که یوکیو ماتسودا و همکارانش در سال ۲۰۱۰ تحت عنوان تعیین گاف انرژی نانولوله‌های کربنی تک جداره در مجله شیمی فیزیک آمریکا به چاپ رساندند مشخص شد، گاف انرژی محاسبه شده در چارچوب نظریه‌ی تابعی چگالی برای نانولوله‌ی کربنی با کایرالیته‌ی ( $70^\circ$ ) دارای مقداری در گستره  $1.2 - 0.8$  eV است [۱۹].

همچنین در مقاله‌ای که لی جو و همکارانش در مجله شیمی فیزیک آمریکا در سال ۲۰۰۳ منتشر کردند چگالی حالت‌های الکترونی نانولوله کربنی زیگزاگ با کایرالیته‌ی ( $70^\circ$ ) به کمک نظریه تابعی چگالی (DFT) و حل معادلات بس‌ذره‌ای کوهن-شم، به روش خودسازگار محاسبه شد. محاسبات به کمک بسته محاسبات کوانتومی VASP انجام شد و در محاسبه چگالی حالت‌های الکترونی، فضای وارون به روش الگوریتم مونخورس-پک بصورت  $1 \times 1 \times 26$  مش بندی گردید. همچنین انرژی قطع (ماکزیموم انرژی

جنبشی الکترون‌ها) بعد از انجام همگرایی انرژی معادل ۳۸۱ eV در نظر گرفته شد و مقدار گاف انرژی نانولوله کربنی SWCNT(7,0)، ۱/۲۳ eV گزارش گردید [۲۰].

هدف اصلی مقاله این است که خواص الکترونی نانولوله کربنی SWCNT(7,0) در چارچوب نظریه تابعی چگالی (DFT) مورد مطالعه قرار گیرد. برای این منظور بعد از انجام آزمون‌های همگرایی برای انرژی و نقاط K، انرژی قطع و نحوه مش بندی فضای وارون در منطقه اول بریلوئن مشخص می‌شود. در ادامه موقعیت اتم‌ها و ابعاد ابر سلول شبیه‌سازی، بهینه‌سازی می‌شود و ساختار الکترونی و چگالی حالت‌های انرژی SWCNT(7,0) محاسبه می‌شود. در پایان به منظور صحت‌سنجی، نتایج به دست آمده با داده‌های نظری و تجربی حاصل از پژوهش دیگران مقایسه می‌شوند. لازم به ذکر است نوآوری این مقاله با سایر پژوهش‌های انجام شده در محاسبه چگالی حالت‌های الکترونی و ساختار نواری نانولوله کربنی زیگزاگ SWCNT(7,0) است.

## ۲- محاسبات

نظریه تابعی چگالی (DFT)، نظریه‌ای در چارچوب مکانیک کوانتومی بوده و مهم‌ترین کاربرد آن به منظور بررسی ساختار الکترونی و فونونی مواد در سیستم‌های بس ذره‌ای است. این نظریه مبتنی بر قضیه‌ای است که هوهنبرگ و کوهن در سال ۱۹۶۴ به اثبات رساندند. این روش در سال ۱۹۶۵ برای محاسبه‌ی ساختار الکترونی جامدات بکار گرفته شد و موفق‌تر از روش هارتری-فوک عمل کرد. در این نظریه متغیر اساسی چگالی ابر الکترونی است. سوالی که در قلب نظریه‌ی تابعی چگالی نهفته است این است که آیا می‌توان کمیت پیچیده‌ای چون تابع موج سیستم بس ذره‌ای که به متغیرهای فضایی و اسپینی برای الکترون‌ها و متغیر فضایی برای هسته‌ها وابسته است را با کمیت تک متغیره و قابل اندازه‌گیری در آزمایشگاه یعنی چگالی الکترونی جایگزین کرد و به کمک آن به حل معادله‌ی شرودینگر رسید؟! اولین تلاش‌ها در استفاده از تابع چگالی به عنوان متغیر اصلی در حل معادله‌ی شرودینگر بس ذره‌ای، توسط توماس و فرمی در سال ۱۹۲۷ انجام گرفت. مدل توماس-فرمی در سال ۱۹۲۷ ارائه شد و اگرچه نتوانست نتایج قابل قبول و سازگار با تجربه ارائه کند، اما اهمیت تاریخی فراوانی دارد [۲۱ و ۲۲].

بر اساس این نظریه خواص حالت پایه‌ی سیستم، به صورت تابعی از چگالی احتمال الکترون‌ها بیان شده و چگالی الکترونی‌ای که انرژی سیستم را کمینه می‌کند تخمین زده می‌شود. در ادامه محاسبات مربوط به خواص سیستم بر مبنای چگالی الکترونی  $n(r)$  تخمین زده شده انجام می‌پذیرد [۲۳]. به منظور محاسبه انرژی کل، ترسیم ساختار نواری و چگالی حالت‌های انرژی لازم است ویژه مقادیر سیستم محاسبه شود. ویژه توابع و ویژه مقادیر انرژی در نظریه تابعی چگالی (DFT) از حل معادله شرودینگر تک الکترونی زیر تبعیت می‌کنند:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}(r)\right]\psi_i^{KS}(r) = \varepsilon_i^{KS}\psi_i^{KS}(r) \quad (1)$$

در معادله (۱) پتانسیل کوهن-شام  $V_{KS}(r)$ ، از پتانسیل خارجی  $V_{ext}(r)$  که ناشی از پتانسیل الکترواستاتیک یون‌ها است و  $V_H(r)$  که از متاثر از چگالی الکترونی  $n(r)$  است تشکیل می‌شود:

$$V_{KS}(r) = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{XC}[n(r)] \quad (2)$$

بنابراین پتانسیل همبستگی-تبادلی  $V_{XC}[n(r)]$  معمولاً به صورت مشتق انرژی همبستگی-تبادلی  $V_{XC}[n(r)] = \frac{\delta E_{XC}(n)}{\delta n(r)}$  بیان می‌شود. لذا با در نظر گرفتن تقریب‌های مختلفی نظیر LDA، GGA و غیره برای تابعی همبستگی-تبادلی می‌توان دستگاه مورد نظر را به این روش مطالعه کرد [۲۴]. لازم به ذکر است در این مقاله از تقریب چگالی موضعی برای تابعی همبستگی تبادلی استفاده شده است.

## ۳- نتایج و بحث

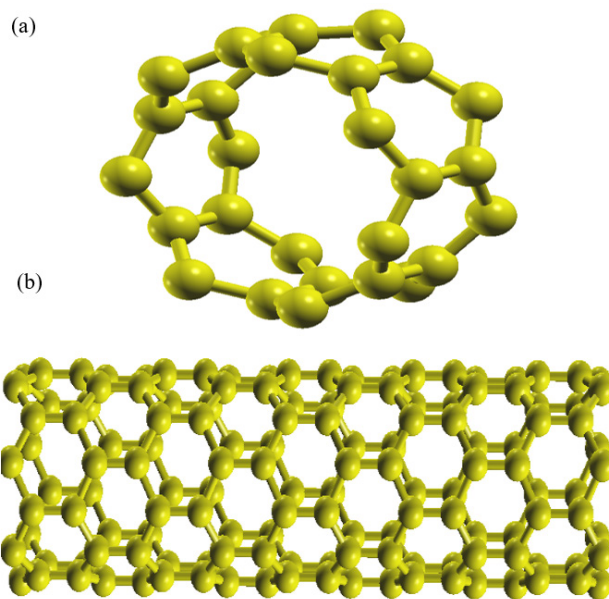
محاسبات در چارچوب نظریه‌ی تابعی چگالی و به روش شبه-پتانسیل انجام شده است. به منظور حل معادلات کوهن-شام، از پایه‌های موج تخت و تقریب چگالی موضعی (LDA) در بسته محاسباتی ABINIT استفاده شده است. اثر یون‌های مغزی با شبه‌پتانسیل Goedecker-Teter-Hutter در نظر گرفته شده و برهمکنش بین الکترون‌ها در تقریب چگالی محلی (LDA) در نظر گرفته شده است.

جدول ۱: مشخصات فنی نانولوله کربنی SWCNT(7,0)

مشخصات فنی	مقدار
اندیس کایرال	(۷۰)
هندسه نانولوله	زیگزاگ
رسانندگی	نیمه رسانا
تعداد اتم‌ها در سلول واحد	۲۸
ابعاد سلول واحد شبیه‌سازی (Å)	۸/۶۷ ۸/۶۹ ۴/۲۱
نوع اتم‌های تشکیل دهنده	کربن
قطر نانولوله (Å)	۵/۴۸
طول پیوند میان اتم‌های کربن C-C (Å)	۱/۴۲
نوع پیوند	هیبرید $sp^2$
زاویه پیوندی (درجه °)	۱۲۰
	$\alpha = 1 - 0.8$
گاف انرژی (eV)	$E_g = 1.23$
	۱/۱۵

در جدول فوق  $\alpha$  و  $\beta$  مقادیر گاف انرژی نانولوله کربنی SWCNT(7,0) حاصل از پژوهش‌های [۱۹ و ۲۰] است. گاف محاسبه شده به مقدار ۰/۱ eV با یافته‌های یوکیوماتسودا [۱۹] و به مقدار ۰/۰۷ eV با نتایج لی جو [۲۰] اختلاف دارد. این اختلاف جزئی ناشی از تفاوت در انتخاب انرژی قطع، مش‌بندی فضای وارون در منطقه اول بریلوئن و نوع تقریب مورد استفاده در حل معادلات بس‌ذره‌ای کوهن-شم است. به گونه‌ای که در مقاله یوکیوماتسودا و همکاران از تقریب B3LYP استفاده شده است در حالی که ما تقریب چگالی موضعی (LDA) استفاده می‌کنیم. هنگامی که انرژی کل سیستم با افزایش انرژی قطع دستخوش تغییرات اندکی گردد می‌توان گفت سیستم بس‌ذره‌ای با این مقدار انرژی جنبشی در حالت پایدار خود قرار گرفته است و این مقدار، انرژی جنبشی واقعی متناسب به الکترون‌ها است. لازم به ذکر است از آنجایی که هر چه تعداد پایه‌های موج تخت بیشتر باشد دقت محاسبه بالاتر خواهد بود لذا باید مقدار مناسبی را برای انرژی قطع ( $E_{Cut}$ ) از طریق آزمون همگرایی بر حسب مقادیر انرژی قطع پیدا نمود.

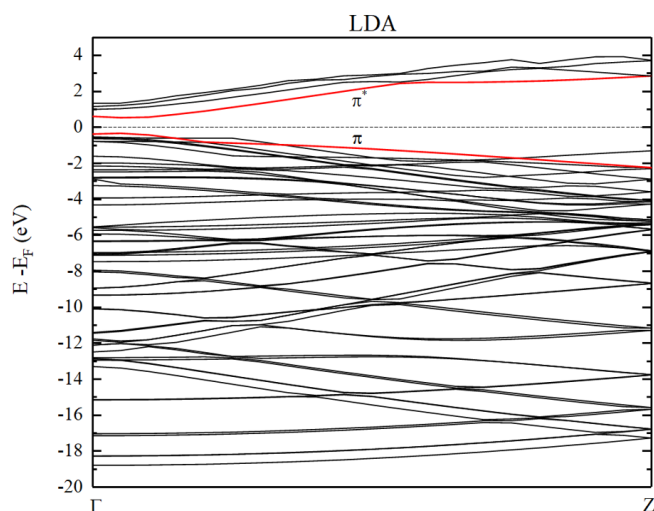
مشخص گردید که به منظور همگرایی انرژی کل در حدود meV ۱ انرژی قطعی به مقدار ۹۵۳ eV مورد نیاز است. منطقه اول بریلوئن به روش مونخورس-پک بعد از انجام آزمون همگرایی انرژی تا زیر meV ۵، به صورت  $1 \times 1 \times 16$  مش‌بندی شده است. با بهینه‌سازی اندازه و موقعیت اتم‌ها ساختار را به حالت کمینه انرژی پتانسیل رسانده به گونه‌ای که نیروی وارد بر هر اتم کمتر از  $10^{-5}$  eV/Å شد. با انتخاب ابعاد ابرسلول با مقدار  $4.21 \text{ \AA}$  –  $8.69 \text{ \AA}$  –  $8.67 \text{ \AA}$  انرژی کل به همگرایی رسید (جدول ۱). همچنین شرایط مرزی دوره‌ای (PBC) در امتداد رشد اعمال شد. ساختار ابرسلول واحد نانولوله کربنی SWCNT(7,0) بهینه شده با تکرار تعیین شده فوق برای نیروهای بین اتمی به همراه ساختار بهینه شده تکرار شده در امتداد محور رشد (Z) در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱: (a) ساختار بهینه‌شده ابرسلول واحد SWCNT (7,0) (b) ساختار بهینه شده حاصل از تکرار ابر سلول واحد در امتداد محور Z

مهم‌ترین مشخصات ساختاری بهینه‌شده و خواص الکترونی نانولوله کربنی SWCNT(7,0) در جدول ۱ آمده است.



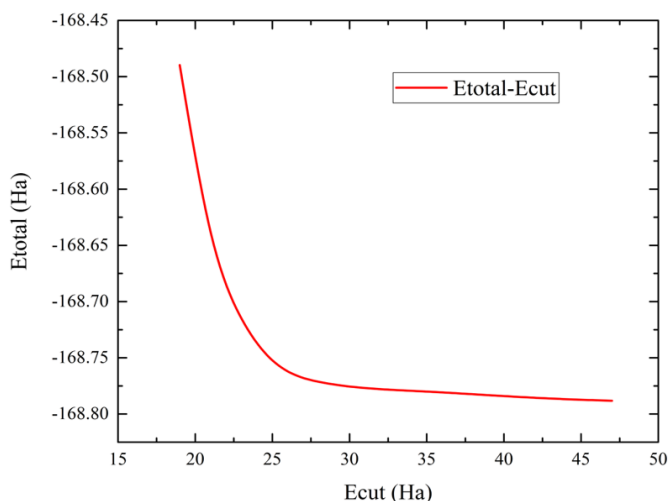


شکل ۳: ساختار نواری نانولوله کربنی SWCNT (7,0)

بیشینه نوار ظرفیت و کمینه نوار رسانش هر دو در نقطه  $\Gamma$  هستند. منشاء این دو نوار ناشی از ترازهای پیوندی  $\pi$  و غیرپیوندی  $\pi^*$  است که به ترتیب دارای انرژی‌های  $-0.53 \text{ eV}$  و  $0.62 \text{ eV}$  از سطح فرمی می‌باشد. این ترازها با رنگ قرمز در شکل مشخص شده‌اند. لذا گاف انرژی مستقیمی به مقدار  $1.15 \text{ eV}$  در نقطه  $\Gamma$  ایجاد می‌شود. بسته به نوع شبه‌پتانسیل و سایر پارامترهای محاسبه شده در این بخش، گاف انرژی در حدود  $1 \text{ eV} - 0.7 \text{ eV}$  با نتایج پژوهش‌های پیشین اختلاف دارد [۲۰ و ۱۹]. همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده شده است، پهنای نوارهای ظرفیت و رسانش محاسبه شده در فاصله میان نقاط  $\Gamma$  و  $Z$  به ترتیب دارای مقادیر  $1.92 \text{ eV}$  و  $2.33 \text{ eV}$  هستند. یکی از دلایل این اختلاف جزئی با نتایج تجربی، وجود خطای خودبرهمکنشی (SIE) است که ناشی از غیرجایگزیدگی توابع همبستگی تبدلی (XC) الکترون‌ها در نظریه تابعی چگالی (DFT) است. این امر موجب می‌شود پهنای نوارهای انرژی بسیار پایین باشند. می‌توان گفت نتیجه (DFT) پخش شدگی الکترون‌ها در ترازهای اشغال شده پایین تراز فرمی است که موجب افزایش برهمکنش کولنی میان آن‌ها شده و خطای خودبرهمکنشی را افزایش می‌دهد. [۲۵]. در بعضی موارد می‌توان به منظور حذف خطای خودبرهمکنشی و یا اصلاح آن از توابع هیبریدی استفاده کرد [۲۶]. با این وجود، استفاده از توابع هیبریدی همیشه یک راه حل کلی نیست و برای دستگاه‌هایی با تعداد زیاد اتم‌ها هزینه محاسباتی سنگینی به همراه دارد.

در این قسمت چگالی حالت‌های الکترونی نانولوله کربنی زیگزاگ SWCNT (7,0) محاسبه شده است. نتایج در شکل ۴ نشان داده

با توجه به نتایج آزمون همگرایی انرژی کل (شکل ۲)، در اینجا سیستم به ازای انرژی جنبشی  $(762 \text{ eV})$  -  $28 \text{ Ha}$   $E_{\text{Cut}} \geq$ ، به آستانه همگرایی رسیده است. بنابراین به منظور افزایش دقت محاسبات مقدار انرژی قطع،  $35 \text{ Ha}$  ( $953 \text{ eV}$ ) در نظر گرفته شده است و مقادیر بیشتر از  $953 \text{ eV}$  تفاوت چندانی از لحاظ انرژی ندارند و انتخاب مقادیر بیشتر نه تنها دقت محاسبات را چندان تغییر نمی‌دهد بلکه موجب افزایش هزینه محاسبات خواهد شد.

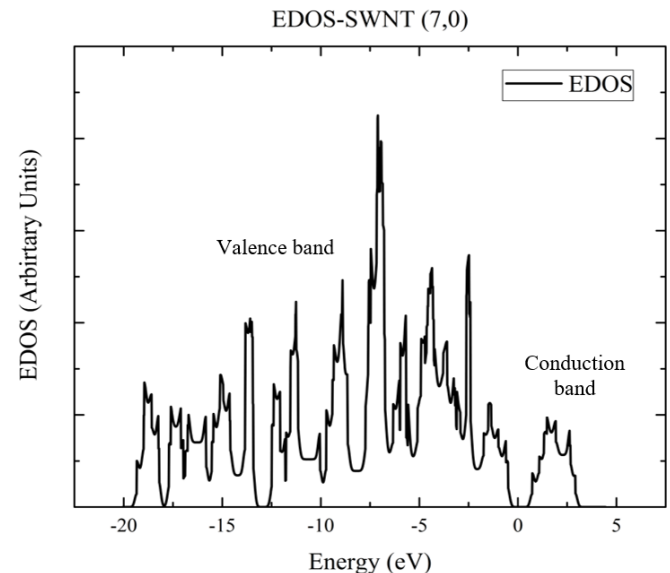


شکل ۲: آزمون همگرایی انرژی کل نانولوله کربنی SWCNT (7,0)

در ادامه ساختار الکترونی، گاف انرژی و چگالی حالت‌های الکترونی (EDOS) به منظور بررسی خواص الکترونی نانولوله کربنی زیگزاگ SWCNT(7,0) با کمک محاسبات آغازین محاسبه شده است.

منظور از ساختار نواری ترسیم ویژه مقادیر انرژی حاصل از حل معادلات بس‌ذره‌ای کوهن-شم بر حسب نقاط  $K$  در منطقه اول بریلوئن است. ساختار نوار الکترونی نانولوله کربنی SWCNT (7,0) منزوی به دست آمده از تقریب LDA در شکل ۳ نشان داده شده است. مسیر ترسیم ساختار نواری بصورت  $Z \text{ @ } \Gamma$  انتخاب شده است. نقاط مذکور نشان‌دهنده‌ی موقعیت‌های  $\Gamma(0 \ 0 \ 0)$  و  $Z(0 \ 0 \ 0.5)$  در منطقه اول بریلوئن می‌باشند. همچنین نوارهای ظرفیت پایین تراز فرمی و چهار نوار رسانش بالای تراز فرمی مشخص شده‌اند.

شده است. خطوط سمت راست گاف انرژی، چگالی حالت‌های الکترونی در نوار رسانش و خطوط سمت چپ گاف انرژی، نشان‌دهنده‌ی چگالی حالت‌های الکترونی در نوار ظرفیت است.



شکل ۴: چگالی حالت‌های الکترونی نانولوله کربنی SWCNT (7,0)

نتایج ما نشان می‌دهد ترازهای نوار رسانش به مراتب از چگالی کم‌تری نسبت به ترازهای نوار ظرفیت برخوردار هستند. این مطلب بدین معنی است که احتمال حضور الکترون‌ها در نوار رسانش به مراتب کم‌تر از احتمال حضور الکترون در نوار ظرفیت است و تنها در صورت تامین انرژی به مقدار گاف انرژی امکان انتقال الکترون به نوار رسانش وجود دارد و ماده خاصیت نیمه رسانایی از خود نشان می‌دهد. علت این رفتار را می‌توان به وجود آمدن ترازهای نسبت بزرگ سطح به حجم در نانو ساختار و تشکیل ترازهای سطحی میان گاف انرژی مربوط دانست.

## ۴- نتیجه گیری

در این پژوهش به منظور دستیابی به خواص الکترونی نانولوله کربنی SWCNT(7,0) ابتدا آزمون‌های همگرایی انرژی، بردار موج و بهینه‌سازی ابعاد و موقعیت اتم‌ها درون ابرسلول انجام شدند. سپس مهم‌ترین خواص الکترونی در قالب ساختار نواری، گاف انرژی و چگالی حالت‌های الکترونی محاسبه و ترسیم گردیدند. این محاسبات با حل معادلات بس‌ذره‌ای کوهن-شم به روش شبه-پتانسیل در پایه‌های موج تخت با در نظر گرفتن تقریب چگالی موضعی (LDA) برای جمله همبستگی-تبادلی انجام شد.

مقدار انرژی قطع  $953 \text{ eV}$  انتخاب شد و فضای وارون در منطقه اول بریلوئن به روش مونخورس-پک بصورت  $16 \times 16 \times 1$  مش-بندی گردید. اضلاع ابر سلول شبیه‌سازی در امتداد محورهای مختصات و مختصات مکانی اتم‌ها، درون ابر سلول با حل معادله‌ی کوهن-شم به روش خودسازگار (SCF) با دقتی معادل  $5 \times 10^{-5} \text{ eV/\AA}$  به گونه‌ای بهینه شد که کل نیروهای وارد بر هر اتم کمتر از  $5 \times 10^{-6} \text{ eV/\AA}$  باشد. ساختار نواری نانولوله کربنی SWCNT(7,0) در امتداد مسیر  $\Gamma \rightarrow Z$  در منطقه اول بریلوئن ترسیم شد و نتایج محاسبات ساختار نواری نانولوله کربنی SWCNT(7,0) نشان داد بیشینه نوار ظرفیت و کمینه نوار رسانش هر دو در نقطه  $\Gamma$  هستند و گاف انرژی از نوع مستقیم بوده و دارای مقدار  $1/15 \text{ eV}$  است. منشاء این دو نوار ناشی از ترازهای پیوندی  $\pi$  و غیرپیوندی  $\pi^*$  است که به ترتیب دارای انرژی‌های  $0.53 \text{ eV}$  و  $0.62 \text{ eV}$  از سطح فرمی می‌باشند. همچنین به علت پهنای مناسب نوارهای ظرفیت و رسانش که به ترتیب دارای مقادیر  $1/92 \text{ eV}$  و  $2/23 \text{ eV}$  هستند، از خطای خودبرهمکنشی الکترون‌ها چشم‌پوشی شد. در پایان چگالی حالت‌های الکترونی محاسبه شد و مشخص گردید احتمال اشغال ترازهای نوار ظرفیت توسط الکترون‌ها به مراتب بیشتر از ترازهای نوار رسانش است. همچنین مشخص شد گستره نوارهای رسانش بسیار کمتر از نوارهای ظرفیت است و نانولوله یک نیمه‌رسانا محسوب می‌شود. بنابراین می‌توان گفت کاهش ابعاد کوانتومی به یک بعد و افزایش نسبت سطح به حجم، اثرات قابل توجهی را در خواص الکترونی نانو ساختار ایفا می‌کند.

## مراجع

- [1] G. A. Mansoori, "Advances in atomic and molecular nanotechnology", United Nations Tech Monitor, UN-APCTT Tech Monitor, 19, 53-59, 2002.
- [2] D. Appell, "Nanotechnology", wired for success Nature, 419, 553-554, 2002.
- [3] K. E. Drexler, "Building molecular machine systems", Trends in Biotechnology, 17, 5-7, 1999.

- [17] M. Masoudi, M. Mazaheri, A. Rezaei, and K. Navi, "Designing high-speed, low-power full adder cells based on carbon nanotube technology", arXiv preprint arXiv:1411.2212, 2014.
- [18] M. Noei, A. A. Salari, M. Madani, M. Paeinshahri, and H. Anaraki-Ardakani, "Adsorption properties of CH<sub>3</sub>COOH on (6, 0), (7, 0), and (8, 0) zigzag, and (4, 4), and (5, 5) armchair single-walled carbon nanotubes: A density functional study", *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S3001-S3006, 2017.
- [19] Y. Matsuda, J. Tahir-Kheli, and W. A. Goddard III, "Definitive band gaps for single-wall carbon nanotubes", *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1, 2946-2950, 2010.
- [20] J. Li, T. Furuta, H. Goto, T. Ohashi, Y. Fujiwara, and S. Yip, "Theoretical evaluation of hydrogen storage capacity in pure carbon nanostructures", *The Journal of chemical physics*, 119, 2376-2385, 2003.
- [21] N. H. March, "Electron density theory of atoms and molecules", *The Journal of Physical Chemistry*, 86, 2262-2267, 1982.
- [22] R. G. Parr, W. Yang, "Density-Functional Theory of Atoms and Molecules", Oxford University Press, New York, 1989.
- [23] E. Mariani, and F. von Oppen, "Flexural phonons in free-standing graphene", *Physical review letters*, 100, 076801, 2008.
- [24] D. Waroquiers, A. Lherbier, A. Miglio, M. Stankovski, S. Poncé, M. J. Oliveira, and X. Gonze, "Band widths and gaps from the Tran-Blaha functional: Comparison with many-body perturbation theory", *Physical Review B*, 87, 075121, 2013.
- [25] P. Mori-Sánchez, A. J. Cohen, and W. Yang, "Discontinuous nature of the exchange-correlation functional in strongly correlated systems", *Physical review letters*, 102, 066403, 2009.
- [26] S. Pesant, P. Boulanger, M. Côté, and M. Ernzerhof, "Ab initio study of ladder-type polymers: Polythiophene and polypyrrole", *Chemical Physics Letters*, 450, 329-334, 2008.
- [4] T. Mikolajick, A. Heinzig, J. Trommer, S. Pregl, M. Grube, G. Cuniberti, and W. M. Weber, "Silicon nanowires—a versatile technology platform". *physica status solidi (RRL)—Rapid Research Letters*, 7, 793-799, 2013.
- [5] D. S. Bethune, C. H. Klang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazque, R. Beyers, *Nature* 363, 605, 1993.
- [6] V. N. Popov, "Carbon nanotubes: properties and application", *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 43, 61-102, 2004.
- [7] S. Ijima, "S. Iijima, *Nature (London)*." *Nature* 354, 56, 1991.
- [8] T. W. Ebbesen and P.M. Ajayan, "Large-scale synthesis of carbon nanotubes." *Nature*, 358, 220-222, 1992.
- [9] S. Ijima, "Helical microtubules of graphitic carbon", *Nature*, 354, 56-58, 1991.
- [10] H. Shiomi, "Reactive ion etching of diamond in O<sub>2</sub> and CF<sub>4</sub> plasma, and fabrication of porous diamond for field emitter cathodes", *Japanese Journal of Applied Physics*, 36, 7745, 1997.
- [11] A. Hirsch, "The era of carbon allotropes", *Nature materials*, 9, 868, 2010.
- [12] O. A. Shenderova, V. V. Zhirnov, and D. W. Brenner, "Carbon nanostructures", *Critical Reviews in Solid State and Material Sciences*, 27, 227-356, 2002.
- [13] <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Types-of-Carbon-Nanotubes.png>
- [14] T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. Hiura, J. W. Bennett, H. F. Ghaemi, and T. Thio, "Electrical conductivity of individual carbon nanotubes", *Nature*, 382, 54, 1996.
- [15] S. Frank, P. Poncharal, Z. L. Wang, and W. A. De Heer, "Carbon nanotube quantum resistors", *science*, 280, 1744-1746, 1998.
- [16] A. Rezaei, M. Masoudi, F. Sharifi, and K. Navi, "A novel high speed full adder cell based on carbon nanotube fet (cnfet)", *International Journal of Emerging Sciences*, 4, 64-75, 2014.



# Investigation of The Electronic Properties of Single Wall Carbon Nanotube SWCNT (7,0) using Density Functional Theory (DFT)

S. Monavari<sup>1\*</sup>, N. Mazhari<sup>2</sup>, A. Geravand<sup>3</sup>, N. Memarian<sup>4</sup>

<sup>1,2</sup>Faculty of Physics, Amirkabir University of Technology (Tehran Polytechnic), Tehran

<sup>3</sup>Faculty of Physics, Imam Hossein University, Tehran

<sup>4</sup>Faculty of Physics, Semnan University, Semnan

**Abstract:** In this paper electron features for zigzag carbon nanotubes SWCNT(7,0) were studied. Using Density Functional Theory (DFT) and calculating Cohen-Scheme many body equations with Self Consistent Field (SCF) approach and considering Local Density Approximation (LDA), the investigation was performed. The nanotube's morphology is cylindrical with cross section of 5.480 Å and growing in [100] direction. After calculating energy convergence, the cutoff energy of 953 eV was selected and the inverse space was meshed as  $1 \times 1 \times 16$  by Monkhorst-Pack method. Results showed that the nanotube's energy gap was Reduces due to high surface to volume ratio and creating surface levels within the gap. Furthermore, electron properties including band structure and electron states densities were calculated for SWCNT(7,0) and it was found that maximum valance band and minimum conduction band were both at  $\Gamma$  point. These two bands are stemmed from bonding level of  $\pi$  and antibonding level of  $\pi^*$  with energies of -0.53 eV and 0.62 eV, respectively from Fermi level. Therefore, a direct energy gap of 1.15 eV was created at  $\Gamma$  point and as was expected the nanotube was placed among semiconductor materials. In addition, the valance and conduction bandwidths calculated between  $\Gamma$  and Z points were 1.92 eV and 2.23 eV, respectively. Thus, self-interaction error has no significant effect on results.

**Keywords:** Local Density Approximation, Band structure, Density of states, Single wall carbon nanotube, Density functional theory.