

## بررسی اصول اولیه ویژگی‌های الکترونی و اپتیکی تیتانیوم کاربید در حالت انبوه و نانوسیم‌های باریک آن توسط نظریه تابعی چگالی

حمداله صالحی، یاسمین لویمی مطلق\* و پیمان امیری

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

(دریافت مقاله: ۱۳۹۵/۱۰/۰۶ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۶/۱۰/۲۰)

**چکیده-** در این مقاله ویژگی‌های الکترونی و اپتیکی ساختار انبوه تیتانیوم کاربید و نانوسیم‌های باریک آن در چارچوب نظریه تابعی چگالی و با استفاده از بسته محاسباتی کوانتوم اسپرسو مورد بررسی قرار گرفته‌اند. نتایج حاکی از آن است که این ترکیب در ساختار انبوه رفتار فلزی از خود نشان می‌دهد ولی قطرهای کوچک نانوسیم‌ها برخلاف ساختار انبوه، رفتار نیم‌رسانا را نشان می‌دهند. این خصوصیت نیم‌رسانایی در قطرهای بزرگ‌تر قابل اغماض است. در هر دو ساختار نتایج الکترونی با محاسبات اپتیکی مربوط به ساختار مورد بررسی، سازگار است. با توجه به نتایج اپتیکی، ساختار انبوه تیتانیوم کاربید دارای بیشترین مقدار ضریب شکست است، این مقدار با کاهش قطر نانوسیم‌ها، کاهش خواهد یافت. همچنین نتایج اپتیکی نشان می‌دهند که با افزایش اندازه نانوسیم‌ها مقدار تابع اتلاف افزایش می‌یابد و به مقدار متناظر آن در ساختار انبوه نزدیک می‌شود.

واژه‌های کلیدی: شبه‌پتانسیل، ساختار نواری، چگالی حالت‌ها، تابع دی‌الکتریک، ضریب شکست، تابع اتلاف.

## First Principles Initio Study of the Electronic and Optical Properties of Bulk TiC and Its Narrow Nanowires by Density Functional Theory

H. Salehi, Y. Loveimi Motlagh\* and P. Amiri

Department of Physics, Faculty of Science, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran.

**Abstract:** *In this article, the electronic and optical properties of bulk TiC and its narrow nanowires were investigated using Quantum-Espresso/PWSCF computational package in the framework of density functional theory. According to the results, this compound showed a metallic behavior in the bulk structure, but the small diameters of the nanowires against the bulk structure showed a semiconducting behavior. This deviation became negligible at the higher diameters. In both structures, the electronic results were compatible with the optical calculations of the structure under consideration. Considering the optical results, the structure of bulk TiC had the maximum amount of refractive index value and this amount could be decreased by a reduction in the nanowire diameters. Also, the optical results indicated that by increasing the size of nanowires, the ELLOS value was raised toward the corresponding bulk value.*

**Keywords:** *Pseudopotential, Band structure, Density of states, Dielectric function, Refractive index, Loss function.*

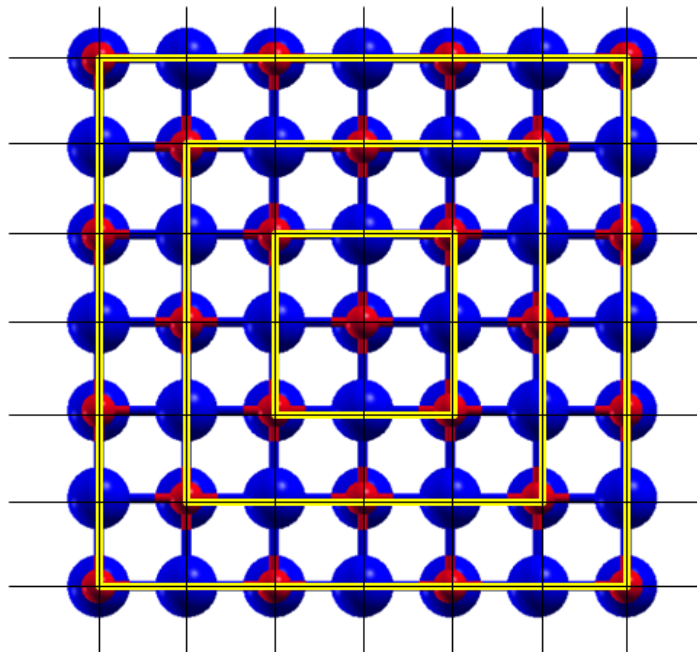
\*: مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: ylovemimotlagh@gmail.com

ترکیبات TMC<sup>۱</sup> (فلزات واسطه کاربردی) در اوایل قرن ۲۱ معرفی شده‌اند [۱]. کاربردهای فلزی با ساختار TMC که  $M=Ti, Zr, Hf, V, Nb$  است، دارای تقارن بالا، ساختار مکعبی نوع B<sub>۱</sub> و پیوند بسیار قوی کووالانسی هستند. این مواد به خانواده‌ای با فاز مقاوم در برابر خوردگی معروف هستند که دلالت بر اثر شیمیایی بالا همراه با سختی فوق‌العاده است. همچنین این مواد در برابر سایش بسیار مقاوم و در اکسیداسیون پایدار هستند. تیتانیوم کاربرد نماینده گروهی از کاربردهای فلزات واسطه با نقطه ذوب بالاست [۲]. در میان مواد در ابعاد نانو توجه زیادی به نانومواد تک بعدی و شبه یک بعدی شده است. این مواد توسعه یافته را می‌توان به دو گروه اصلی تقسیم کرد. گروه اول شامل ساختارهای یک بعدی تو خالی شناخته شده (نانولوله‌ها) و دومین گروه نانوسیم‌ها هستند که به اصطلاح موادی یک‌پارچه یک بعدی در ابعاد نانو که دارای طولی با بخش‌های مختلف و منظم هستند؛ مشخص شده است. این مواد می‌توانند به عنوان پیش‌سازهای نانولوله عمل کنند. نانوسیم‌ها از یک مجموعه وسیع‌تری از ترکیبات معدنی با انواع مختلف ساختار بلوری برای مثال از کاربردها، نیتریدها و اکسیدها به دست آمده‌اند. در سال‌های اخیر نانوساختارهای یک بعدی TiC به دست آمده است. علاقه به شکل‌های مختلف در ابعاد نانو، از کاربردها به عنوان مواد نانو به دلیل ترکیباتی منحصر به فرد که دارای خواص حرارتی و مکانیکی همراه با پایداری شیمیایی بالا و مقاوم در برابر تابش الکترومغناطیسی است، استفاده می‌شود [۳]. رفتار الکتریکی ساختار انبوه از نانوسیم متفاوت است. تغییر یک بعد از یک سیستم معمولاً منجر به ایجاد خواص فیزیکی جدید می‌شود. مطالعه نانوساختارها و تغییر قطر در سال‌های اخیر به طور قابل توجهی مورد بررسی قرار گرفته است. نانوسیم‌های نیم‌رسانا دارای ویژگی‌های اپتیکی و الکترونی ویژه‌ای هستند و در ابزارهایی که برای اندازه‌گیری در ابعاد نانو مورد استفاده قرار می‌گیرند، کاربرد دارند و نقش حیاتی را به عنوان اتصال دهنده قطعات کاربردی در دستگاه‌های الکترونیکی و نوری در آینده ایفا

خواهند کرد [۴]. در سال ۱۹۷۶ الوارد و همکاران ساختار نواری و خواص اپتیکی که شامل بازتاب‌پذیری دو فلز کاربردی واسطه (ZrC و TiC) بود را به صورت تجربی بررسی کردند [۵]. نیکل و همکاران در سال ۱۹۷۵ با استفاده از روش موج تخت بهبود یافته<sup>۲</sup> (APW) ساختار نواری برخی ترکیبات از جمله تیتانیوم کاربرد را بررسی کردند [۶]. در سال ۱۹۹۵ آیوجا و همکاران با استفاده از روش امواج تقویت شده خطی با پتانسیل کامل<sup>۳</sup> (FP-LAPW) ویژگی‌های ساختاری، کشسانی و فشار بالای حالت انبوه تیتانیوم کاربرد را به دست آورده و پایداری این ترکیب را در نوع نمک طعام یافتند [۷]. با توجه به اطلاعات موجود می‌توان شروع مطالعات بر نانوسیم ترکیب تیتانیوم کاربرد به صورت نظری را از سال ۲۰۰۶ به واسطه کار انیاشین و همکارش دانست که ساختار الکترونی توسعه یافته نانوبلورهای تیتانیوم کاربرد از جمله نانوسیم را براساس روش تقریب بستگی قوی بر حسب تابعی چگالی<sup>۴</sup> DFTB به دست آوردند که در این بررسی نانوسیم تیتانیوم کاربرد را در راستای X با سه قطر مختلف شبیه‌سازی کرده‌اند. آنها گاف به دست آمده را ۰/۸ الکترون‌ولت در نقطه  $\Gamma$  برای قطر اول گزارش دادند [۳]. در سال ۲۰۱۶ جعفری با استفاده از روش FP-LAPW ویژگی‌های اپتیکی نانوسیم تیتانیوم کاربرد را محاسبه کرد؛ در این بررسی قطر اول این نانوسیم را نیم‌رسانا اعلام کردند [۴].

## ۲- روش انجام محاسبات

تمامی محاسبات مربوط به انبوه و نانوسیم‌های تیتانیوم کاربرد در چارچوب نظریه تابعی چگالی<sup>۵</sup> (DFT) و با استفاده از بسته محاسباتی کوانتوم اسپرسو انجام شده است [۸]. در این بسته محاسباتی معادلات تک ذره کوهن-شم با استفاده از روش شبه‌پتانسیل و بسط توابع موج الکترون‌های ظرفیت براساس امواج تخت حل می‌شود. پس از حل معادلات کوهن-شم، خواص ساختاری و الکترونی از طریق محاسبه پارامترهای فیزیکی نظیر انرژی، نیرو، تنش و ... تعیین می‌شود [۹]. شبه‌پتانسیل‌های مورد استفاده در پژوهش برای اتم‌های تیتانیوم



شکل ۱- اولین، دومین و سومین قطره‌های نانوسیم‌های مورد مطالعه (دایره‌های بزرگ (آبی رنگ) و دایره‌های کوچک‌تر (قرمز رنگ) به ترتیب اتم‌های تیتانیوم و کربن را نمایش می‌دهند) (رنگی در نسخه الکترونیکی)

است. اندازه خلأ اعمال شده برابر با ۱۲ آنگستروم است. شکل (۱) برش مقطع نانوسیم‌ها را نمایش می‌دهد. در شکل (۲) به ترتیب ساختار تیتانیوم کاربید در ساختار انبوهه و نانوسیم توسط نرم‌افزار Xcrysden آورده شده است.

### ۳- نتایج

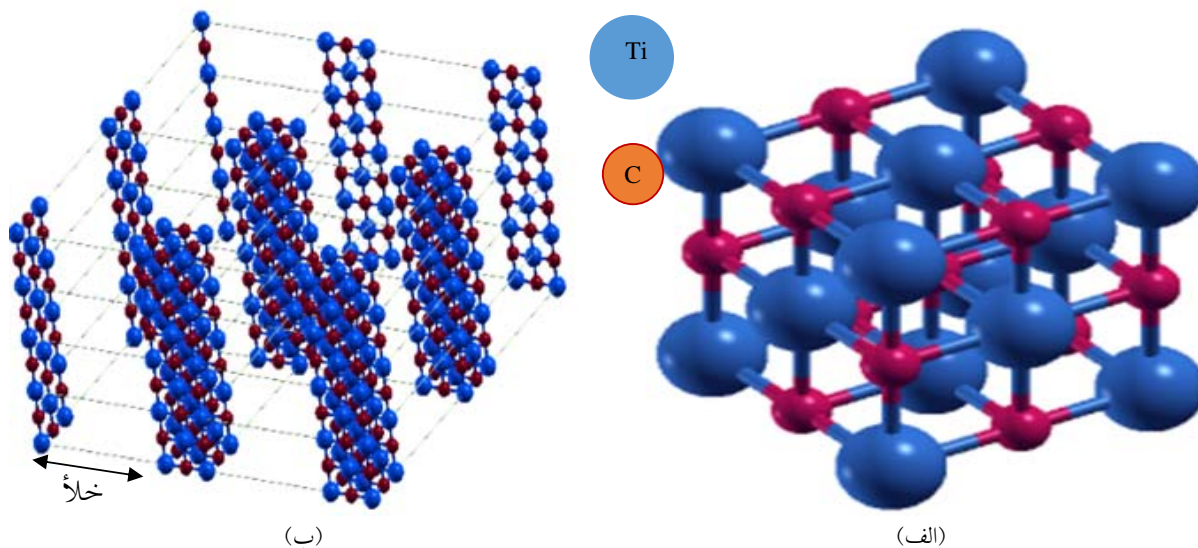
#### ۳-۱- حالت انبوهه

**الف) ساختار نواری:** در اتم‌های آزاد سطوح انرژی مجزا وجود دارند، اما در مواد جامد انرژی‌های قابل دسترس به قدری به هم نزدیک می‌شوند که تشکیل نوار را می‌دهند. الکترون‌های درون بلورها در نوارهای انرژی مرتب می‌شوند. گاف نواری به‌عنوان اختلاف میان بالاترین نوار اشغال شده (نوار ظرفیت) و پایین‌ترین نوار اشغال نشده (نوار رسانش) تعریف می‌شود. گاف نواری از این جهت که مشخص کننده نوع ماده است، حائز اهمیت است.

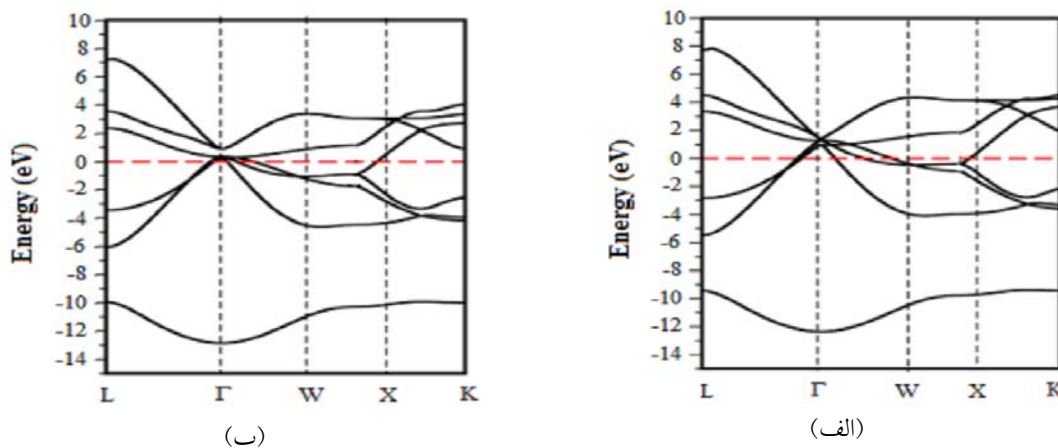
شکل (۳) ساختار نواری ترکیب تیتانیوم کاربید را با تقریب

و کربن به روش بار پایسته ساخته شده است و تابعی تبادل-همبستگی آن از نوع شیب تعمیم یافته PBE-GGA است.

پس از انجام آزمایش‌های همگرایی، انرژی قطع بسط تابع موج تخت ۹۰ ریدبرگ و مش یکنواخت  $10 \times 10 \times 10$  نقطه در فضای وارون به‌منظور انتگرال‌گیری در ناحیه اول بریلوئن انبوهه و مش یکنواخت  $1 \times 1 \times 10$  نقطه برای نانوسیم انتخاب شد. به‌منظور دستیابی به کمینه انرژی و پایدارترین ساختار، مکان اتم‌ها در تمامی ساختارها تا نیروهای کمتر از یک میلی ریدبرگ بر واحد اتمی کاملاً بهینه شده‌اند. پهن‌شدگی استفاده شده در محاسبات از نوع mp بوده و پارامتر پهن‌شدگی آن  $0.01$  ریدبرگ انتخاب شد. در این کار تمامی نانوسیم‌های TiC توسط تقریب تابع هیبریدی<sup>۷</sup> HSE بررسی شده و ساختار مورد مطالعه آنها NaCl بوده و راستای رشد نانوسیم‌ها جهت بلوری [۰۰۱] در نظر گرفته شده است. ابرسلول در نظر گرفته شده برای شبیه‌سازی نانوسیم‌ها چهارگوش است که شامل نانوسیم به‌علاوه خلأ دربرگیرنده نانوسیم (در صفحه x و y) به‌منظور جلوگیری از اندرکنش میان سیم‌های مجاور



شکل ۲- ساختار بلوری ترکیب تیتانیوم کاربید در ساختار: (الف) انبوهه و (ب) نانوسیم (کره‌های آبی و قرمز رنگ به ترتیب اتم‌های تیتانیوم و کربن را نمایش می‌دهند) (رنگی در نسخه الکترونیکی)

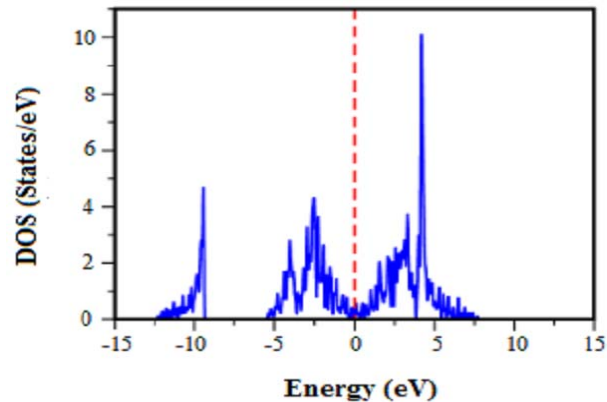


شکل ۳- نمودار ساختار نواری ترکیب تیتانیوم کاربید در ساختار انبوهه با تقریب: (الف) GGA و (ب) HSE

بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که تقریب HSE بر خاصیت فلزی ترکیب تأثیری نداشته و همچنان با وجود اعمال آن، خاصیت فلزی ترکیب حفظ می‌شود که با دیگر نتایج موجود سازگاری خوبی دارد. در هر دو شکل پایین‌ترین نوار انرژی مربوط به اربیتال ۲s اتم کربن است.

(ب) چگالی حالت‌ها: سطح زیرمنحنی چگالی حالت‌ها بیانگر تعداد حالت‌های مجاز الکترونی در بازه مشخصی از

GGA در ساختار انبوهه نشان می‌دهد. به‌منظور مقایسه دو تقریب GGA و HSE، ساختاری نواری ساختار انبوهه ترکیب موردنظر با تقریب HSE هم بررسی شد که در شکل (۳) نشان داده شده است. در هر دو نمودار تراز فرمی بر انرژی صفر قرار داده شده است. در هر دو تقریب مشاهده می‌شود که در اطراف تراز فرمی سهمی از چگالی الکترونی وجود دارد که سطح فرمی را قطع کرده، بنابراین در این نمودارها گاهی مشاهده نمی‌شود.



شکل ۴- نمودار چگالی حالت‌های کلی ترکیب تیتانیوم کاربید در ساختار انبوه

انرژی صفر تا ۴ الکترون‌ولت است. فوتون‌هایی با انرژی کافی می‌توانند منجر به تحریک الکترون‌ها از نوارهای ظرفیت پر به نوارهای رسانش خالی شوند. این خواص مبنای بسیاری از کاربردهای نیم‌رساناها از قبیل لیزرها، دیودهای گسیل نور و آشکارسازهای نوری هستند [۱۰]. در این کار نیز ویژگی‌های اپتیکی از جمله تابع دی‌الکتریک و تابع اتلاف مورد بررسی قرار می‌گیرد که در ادامه آورده شده است.

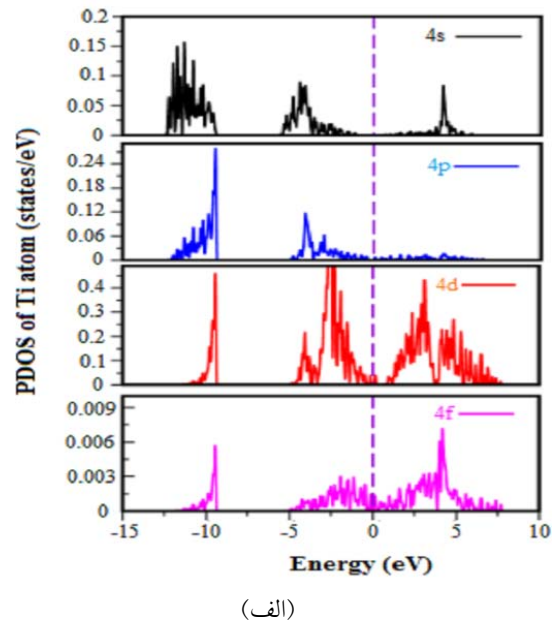
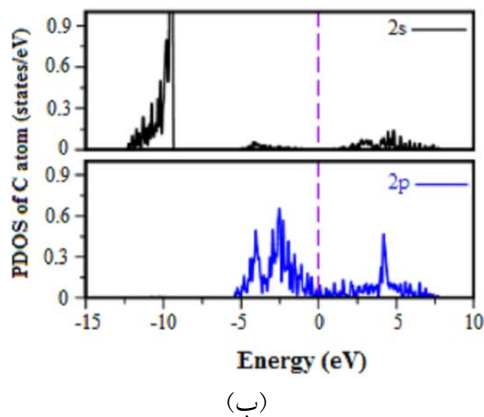
**-تابع دی‌الکتریک:** تابع دی‌الکتریک که برای توصیف پاسخ بلور به میدان الکترومغناطیسی به کار می‌رود، مهم‌ترین تابع پاسخ در فیزیک ساختار جامد است که با استفاده از آن می‌توان ویژگی‌های اپتیکی ماده، رسانندگی الکتریکی و کاربردهای تکنولوژی بسیاری را تعیین کرد. تابع دی‌الکتریک مختلط  $\epsilon(\omega)$  توصیف‌گر خواص اپتیکی یک ماده است. این تابع از دو سهم حقیقی و موهومی به صورت رابطه (۱) تشکیل شده است [۱۱]:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad (1)$$

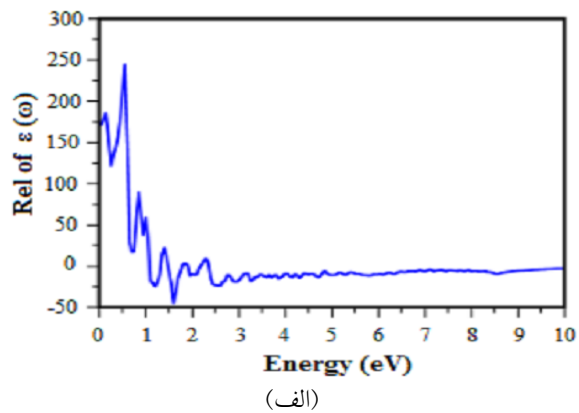
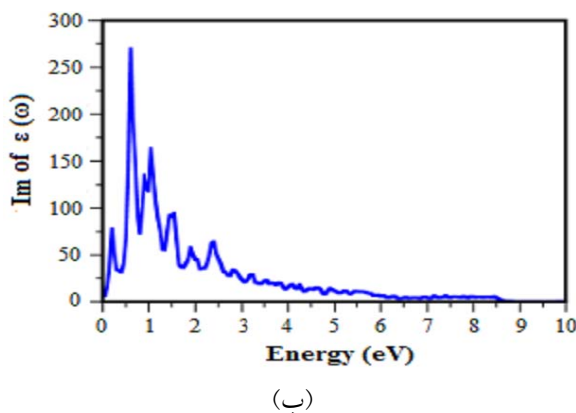
این تابع در حقیقت تانسوری از مرتبه دوم است و حداکثر دارای نه مؤلفه است. این نه مؤلفه برای ساختارهای مکعبی و تتراگونال به سه مؤلفه تقلیل می‌یابد و سایر عناصر تانسور صفر می‌شوند. تیتانیوم کاربید در ساختار انبوه دارای ساختار مکعبی مرکز سطحی است. در این ساختار ثابت شبکه  $a = b = c$  است. بنابراین فقط محاسبه یک مؤلفه از تابع دی‌الکتریک کافی است.

انرژی است. هنگامی که اتم در بلور واقع شود، شکل اوربیتال‌ها و نحوه توزیع تعدادی از اوربیتال‌های الکترونی نسبت به ساختاری که اتم منزوی باشد تغییر می‌کند. اوربیتال‌هایی که در پیوند شرکت می‌کنند، تغییر شکل می‌دهند و اصطلاحاً هیبرید می‌شوند. شرکت الکترون‌ها در پیوند باعث پهن‌شدگی منحنی چگالی حالت‌ها می‌شود. چگالی حالت‌های الکترونی کلی در محدوده ۸-۱۳ الکترون‌ولت برای ترکیب تیتانیوم کاربید با تقریب GGA در شکل (۴) رسم شده و تراز فرمی بر صفر منطبق است. همان‌طور که از شکل مشاهده می‌شود در اطراف تراز فرمی سهمی از چگالی الکترونی وجود دارد و در این نمودار گافی مشاهده نمی‌شود، در نتیجه ترکیب تیتانیوم کاربید در ساختار انبوه از خود رفتاری فلزی نشان می‌دهد. برای بررسی چگونگی مشارکت اوربیتال‌های مختلف در نوار رسانش و ظرفیت و نیز قله‌های موجود در نمودار چگالی حالت‌های کلی، نمودار چگالی حالت‌های جزئی مربوط به اوربیتال‌های s، p، d و f اتم‌های تیتانیوم و s و p کربن با تقریب GGA در شکل (۵) در بازه انرژی بین ۱۵- تا ۱۰ الکترون‌ولت آورده شده است و تراز فرمی بر انرژی صفر قرار داده شده است. این نمودارها، بیانگر این هستند که اوربیتال‌های d اتم تیتانیوم و p اتم کربن نقش عمده‌ای را در ایجاد نوارهای انرژی در اطراف تراز فرمی ایفا می‌کنند.

**ج) خواص اپتیکی:** گاف نواری اکثر نیم‌رساناها در محدوده



شکل ۵- نمودار چگالی حالت‌های جزئی مربوط به اوربیتال‌های: الف) اتم تیتانیوم و ب) اتم کربن با استفاده از تقریب GGA



شکل ۶- نمودار تابع دی‌الکتریک ساختار انبوه ترکیب تیتانیوم کاربرد برای: الف) سهم حقیقی و ب) سهم موهومی

برابر با ۱۳٫۲۲ است. از نمودار سهم حقیقی دیده می‌شود که این نمودار در محدوده‌ای از انرژی دارای مقادیر منفی است. در ناحیه‌ای که  $\epsilon_1$  منفی است، امواج منتشر نمی‌شوند و فرایندهای جذب و اتلاف صورت می‌گیرد.

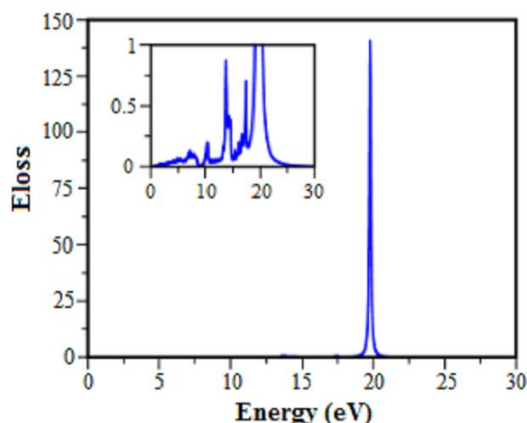
از نمودار سهم موهومی تابع دی‌الکتریک چنین نتیجه می‌شود که جذب از انرژی‌های بسیار کوچک شروع شده است که این امر بیانگر این واقعیت است که ماده در ساختار انبوه

نمودار مربوط به سهم‌های حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک ساختار انبوه تیتانیوم کاربرد در شکل (۶) آورده شده است.

جذر سهم حقیقی تابع دی‌الکتریک در انرژی صفر منجر به ضریب شکست استاتیک سیستم می‌شود که از رابطه (۲) به دست می‌آید [۱۲]:

$$n_s(\omega) = \sqrt{\epsilon_1(\omega)} \quad (2)$$

میزان ضریب شکست ترکیب تیتانیوم کاربرد در ساختار انبوه



شکل ۷- نمودار تابع اتلاف انرژی مربوط به ساختار انبوهه ترکیب تیتانیوم کاربرد

انبوهه این ترکیب جذب از انرژی صفر الکترونولت شروع شده و در بازه صفر تا ۱/۵ الکترونولت حضور قله‌ها بیانگر گذارهای بین نوار ظرفیت و نوار رسانش است. از آنجا که تابع اتلاف با تابع دی‌الکتریک نسبت عکس دارد، انتظار می‌رود که در بازه مذکور تابع اتلاف به‌علت شدت گذارهای بین نواری، کمینه باشد (شکل ۷).

در این شکل چندین قله دیده می‌شود و بلندترین قله در انرژی ۲۰ الکترونولت است که متناظر با انرژی پلاسمون‌های حجمی است. بنابراین در انرژی ۲۰ الکترونولت که بیشترین اتلاف انرژی وجود دارد، شدت انتقال بین نواری بسیار کم است و در انرژی‌های بالاتر از ۲۰ الکترونولت، تابع اتلاف انرژی به‌سمت مقادیر صفر میل می‌کند. همچنین به‌ازای انرژی‌های حول و حوش انرژی ذکر شده سهم حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک بسیار ناچیز هستند.

### ۳-۲- نانوسیم‌ها

با کوچک‌تر شدن سامانه‌های الکترونیکی و نوری به‌سمت مقیاس نانو، تولید نانوسیم‌ها جهت اتصال اجزاء این سامانه‌ها به یکدیگر، امری اجتناب‌ناپذیر به‌نظر می‌رسد. با توجه به آنکه نیم‌رساناها بستر اصلی قطعات میکروالکترونیک هستند، انتظار می‌رود که نانوسیم‌های نیم‌رسانا نقش بسیار مهمی در ساخت ابزارهای الکترونیک و فوتونیک ایفا می‌کنند [۹]. با توجه به

گاف انرژی ندارد. سپس نمودار با شیب تندی افزایش می‌یابد و این افزایش ناگهانی بیانگر جذبی است که به‌دنبال آن گذارهای میان نواری اتفاق می‌افتند که در اینجا با توجه به عدم وجود گاف انرژی نواری الکترون‌ها بدون نیاز به انرژی قادر خواهند بود از نوار ظرفیت وارد نوار رسانش شوند و گاف نواری به‌دست آمده از ساختار نواری و چگالی حالت‌ها را تأیید می‌کند.

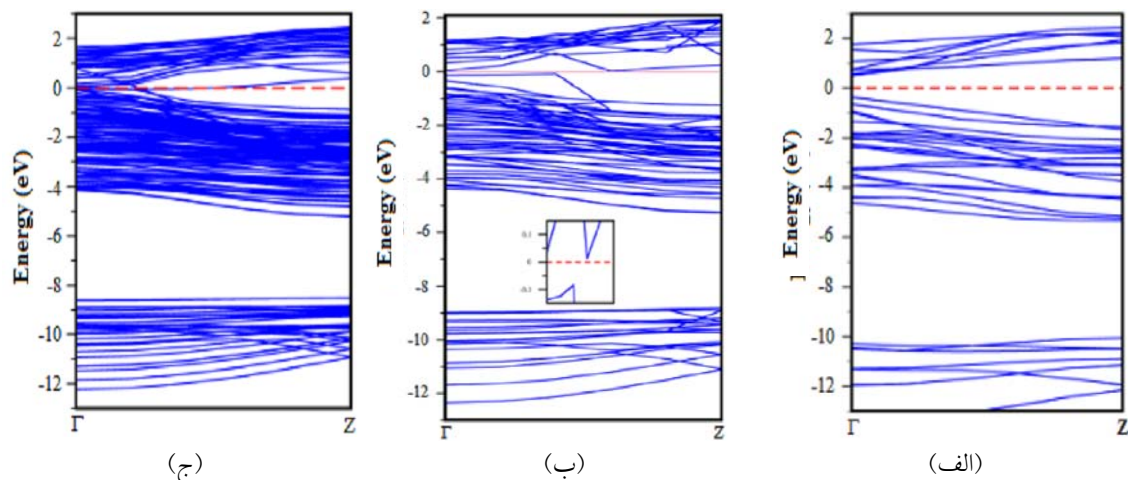
**-تابع اتلاف:** طیف اتلاف الکترون کمیته مهم جهت بررسی خواص ماکروسکوپی و میکروسکوپی جامدات است. این طیف در برگیرنده تحریک دسته جمعی الکترون‌های ظرفیت به داخل حالت‌های اشغال نشده در نوار رسانش است. تابع اتلاف انرژی از رابطه زیر به‌دست می‌آید [۱۳]:

$$EELS = -\text{Im} \left[ \frac{1}{\varepsilon(\omega)} \right] = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} \quad (3)$$

رابطه (۳) بیان می‌کند که تابع اتلاف انرژی با سهم موهومی تابع دی‌الکتریک رابطه عکس دارد. بدین معنا که در بازه‌هایی از انرژی که تابع اتلاف دارای قله است، سهم‌های حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک مقادیر بسیار کوچکی دارند.

در شکل (۷) نمودار تابع اتلاف برای ساختار انبوهه ترکیب تیتانیوم کاربرد آورده شده است. با مشاهده سهم موهومی تابع دی‌الکتریک در می‌یابیم که به‌دلیل عدم وجود گاف در ساختار





شکل ۸- نمودار ساختار نواری مربوط به ساختار نانوسیم‌ها با تقریب HSE: الف) قطر اول، ب) قطر دوم و ج) قطر سوم

رشد  $Z$  شبیه‌سازی شده‌اند. در شکل (۹) نمودار چگالی حالت‌های کلی ترکیب تیتانیوم کاربید در ساختار نانوسیم برای هر سه قطر با تقریب HSE آورده شده است. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود در قطر اول نانوسیم گافی به اندازه  $0.8$  eV الکترون‌ولت مشاهده می‌شود. اما با افزایش قطر نانوسیم مقدار این گاف کوچک‌تر می‌شود و ترکیب به ساختار انبوه خود نزدیک می‌شود. ولی با این حال در قطر دوم همچنان خاصیت نیم‌رسانایی خود را حفظ کرده است. بنابراین تیتانیوم کاربید برخلاف ساختار انبوه که از خود رفتاری فلزی نشان می‌داد در ساختار نانوسیم به نیم‌رسانا تبدیل می‌شود ولی با افزایش قطر به دلیل کاهش آثار سطحی رفتار نانوسیم‌ها به رفتار انبوه نزدیک‌تر شده و خواصی همانند انبوه از خود نشان می‌دهد. به طوری که در قطر سوم نانوسیم گاف نیم‌رسانایی پوشیده شده و رفتار نانوساختار مشابه انبوه می‌شود. ولی در قطرهای اول و دوم نانوسیم‌ها به ترتیب گافی برابر با  $0.8$  و  $0.1$  الکترون‌ولت دارند.

### ج) خواص اپتیکی

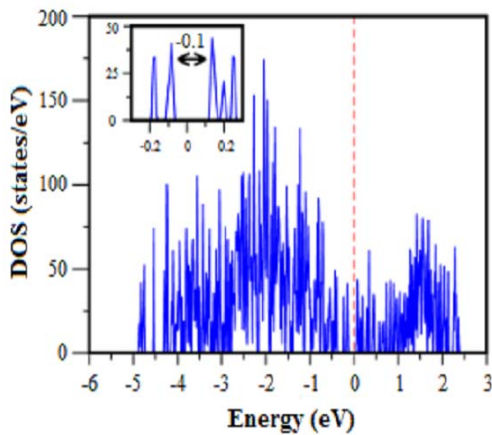
تابع دی الکتریک: در ساختار نانوسیم به دلیل اعمال خالص در جهت‌های  $x$  و  $y$  ترکیب دارای ساختار تراگونال است. در این ساختار، ثابت شبکه  $a=b$  و با ثابت شبکه  $c$  اختلاف

اهمیت این موضوع به بررسی خواص الکترونی و اپتیکی ترکیب تیتانیوم کاربید در ساختار نانوسیم و مقایسه آن با ساختار انبوه می‌پردازیم.

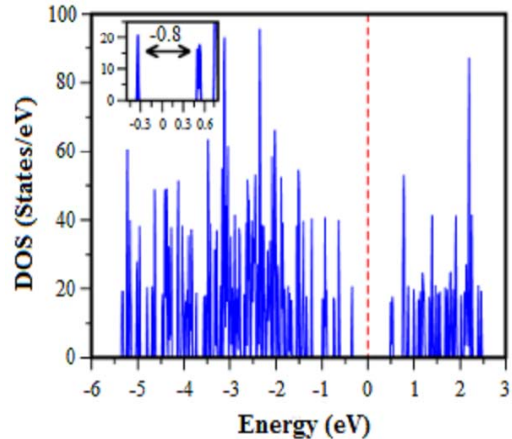
**الف) ساختار نواری:** شکل (۸) نمودارهای ساختار نواری مربوط به هر سه قطر نانوسیم با تقریب HSE را نشان می‌دهد. در این شکل تراز فرمی روی صفر قرار گرفته است. کمترین نوار انرژی که در بازه  $12$  تا  $10$  الکترون‌ولت پایین‌تر از سطح فرمی قرار گرفته، مربوط به اربیتال  $2s$  اتم کربن است که این نوار از پایین تا نوار ظرفیت در حدود چهار تا  $4/5$  الکترون‌ولت گاف دارد. دیگر نوارهای انرژی حاصل از پیوند هیبریدی بین اربیتال  $3d$  اتم تیتانیوم و اربیتال  $2p$  اتم کربن هستند که مسئول اصلی ایجاد پیوند بین اتم تیتانیوم و کربن هستند. با توجه به شکل برای نانوسیم قطر اول و دوم به ترتیب در حدود  $0.8$  الکترون‌ولت گاف مستقیم و  $0.1$  الکترون‌ولت گاف غیرمستقیم مشاهده می‌شود. این مقدار گاف به دلیل کاهش آثار سطحی و محدودیت‌های کوانتومی با افزایش قطر کاهش پیدا می‌کند؛ به طوری که در نانوسیم قطر سوم گاف نیم‌رسانایی پوشیده می‌شود و رفتار نانوساختار مشابه ساختار انبوه می‌شود.

**ب) چگالی حالت‌ها:** همان‌طور که گفته شد نانوسیم‌های ترکیب تیتانیوم کاربید در سه قطر مختلف و به‌ازای راستای

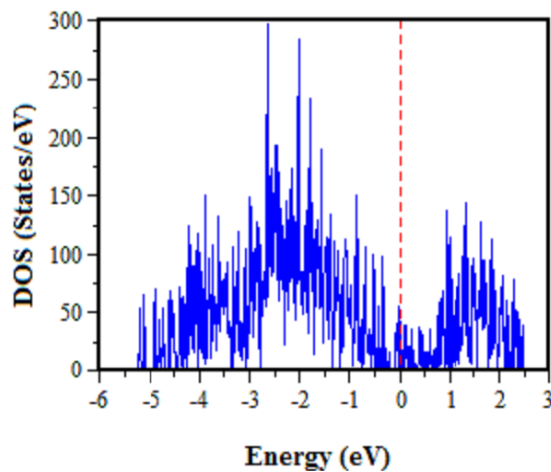




(ب)



(الف)



(ج)

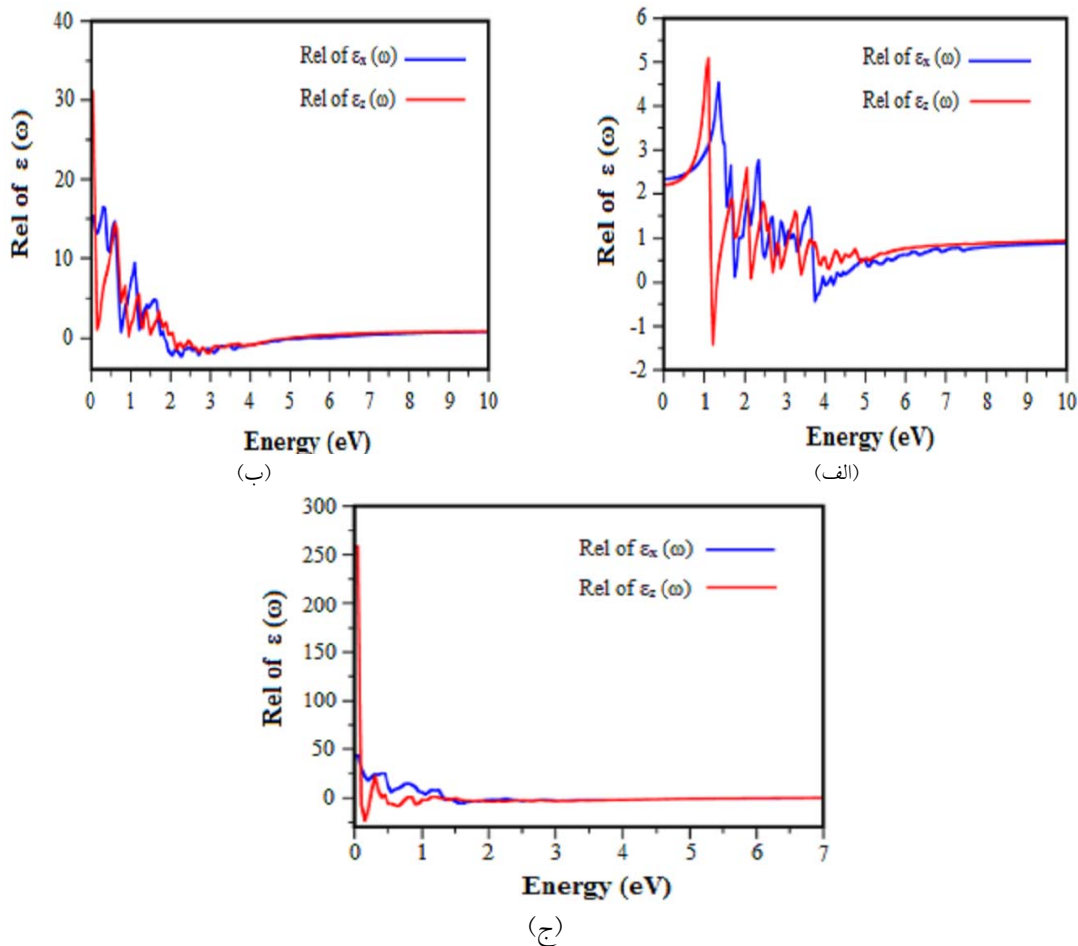
شکل ۹- نمودار چگالی حالت‌های کلی ساختار نانوسیم‌های ترکیب تیتانیوم کاربید: الف) قطر اول، ب) قطر دوم و ج) قطر سوم

تقریباً برابر ۱/۵، برای قطر دوم در راستای x و z به ترتیب ۳/۹ و ۵/۶ و برای قطر سوم در راستای x و z نیز به ترتیب برابر با ۷/۰ و ۱۵/۹ است. همان‌طور که مشاهده می‌شود ضرایب شکست استاتیکی در قطر اول در مقایسه با انبوهه بسیار کوچک‌ترند که می‌تواند به دلیل افزایش نسبت سطح به حجم در این قطر از نانوسیم باشد. با کاهش این نسبت و افزایش قطر نانوسیم‌ها ضرایب شکست استاتیکی رشد کرده و به مقدار انبوهه نزدیک‌تر می‌شوند.

نتایج مربوط به ضریب شکست ترکیب تیتانیوم کاربید در هر دو ساختار انبوهه و نانوسیم در جدول (۱) آورده شده است.

دارند. بنابراین مؤلفه‌های اصلی تابع دی‌الکتریک در این ساختار به صورت  $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} \neq \epsilon_{zz}$  است که می‌توان نتیجه گرفت که ساختار تتراگونال در راستاهای x و y ساختاری همسانگرد است.

سهم حقیقی تابع دی‌الکتریک نانوسیم ترکیب تیتانیوم کاربید برای هر سه قطر در راستای x و z در شکل (۱۰) نشان داده شده است. همان‌طور که گفته شد جذر سهم حقیقی تابع دی‌الکتریک در انرژی صفر منجر به ضریب شکست استاتیکی سیستم می‌شود. با توجه به نمودار سهم حقیقی میزان ضریب شکست برای نانوسیم قطر اول در راستای x و z دارای مقدار



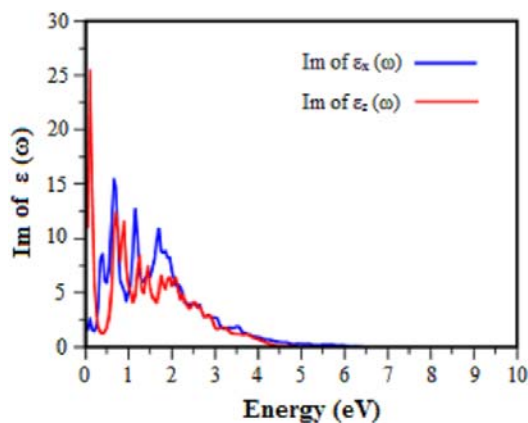
شکل ۱۰- سهم حقیقی تابع دی الکتریک ساختار نانوسیم های ترکیب تیتانیوم کاربید: الف) قطراول، ب) قطر دوم و ج) قطر سوم

جدول ۱- نتایج مربوط به ضریب شکست ترکیب تیتانیوم کاربید در هر دو ساختار انبوه و نانوسیم ها

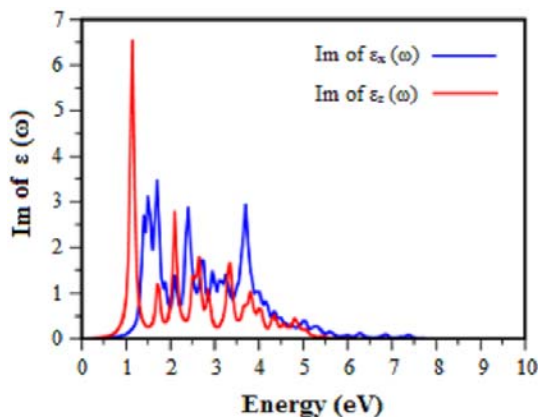
ضریب شکست		ساختار ترکیب تیتانیوم کاربید
راستای z	راستای x	
	۱۳/۲	انبوه
۱/۵	۱/۵	نانوسیم قطر اول
۵/۶	۳/۹	نانوسیم قطر دوم
۱۵/۸	۷/۰	نانوسیم قطر سوم

راستای x و ۰/۷ الکترون ولت برای راستای z، برای نانوسیم قطر دوم تا قبل از ۰/۲ برای راستای x و ۰/۱ الکترون ولت برای راستای z، دارای تغییرات آرامی است. این تغییرات آرام که ناشی از جذب فوتون های کم انرژی است، می تواند منجر به

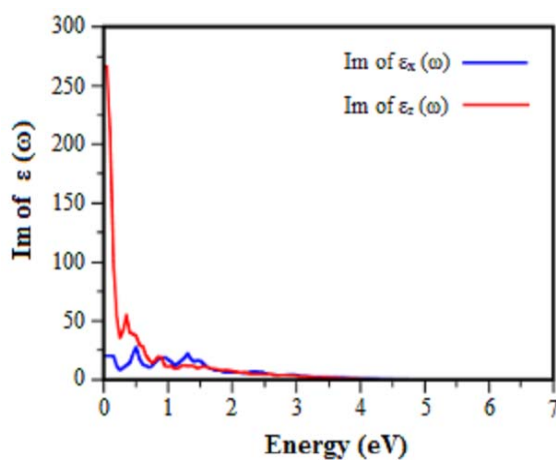
نمودار سهم موهومی هر سه قطر هم همانند سهم حقیقی در راستای x و z در شکل (۱۱) رسم شده است. همان طور که در شکل نشان داده شده است. سهم موهومی تابع دی الکتریک نانوسیم قطر اول تا قبل از انرژی های ۰/۹ الکترون ولت برای



(ب)



(الف)



(ج)

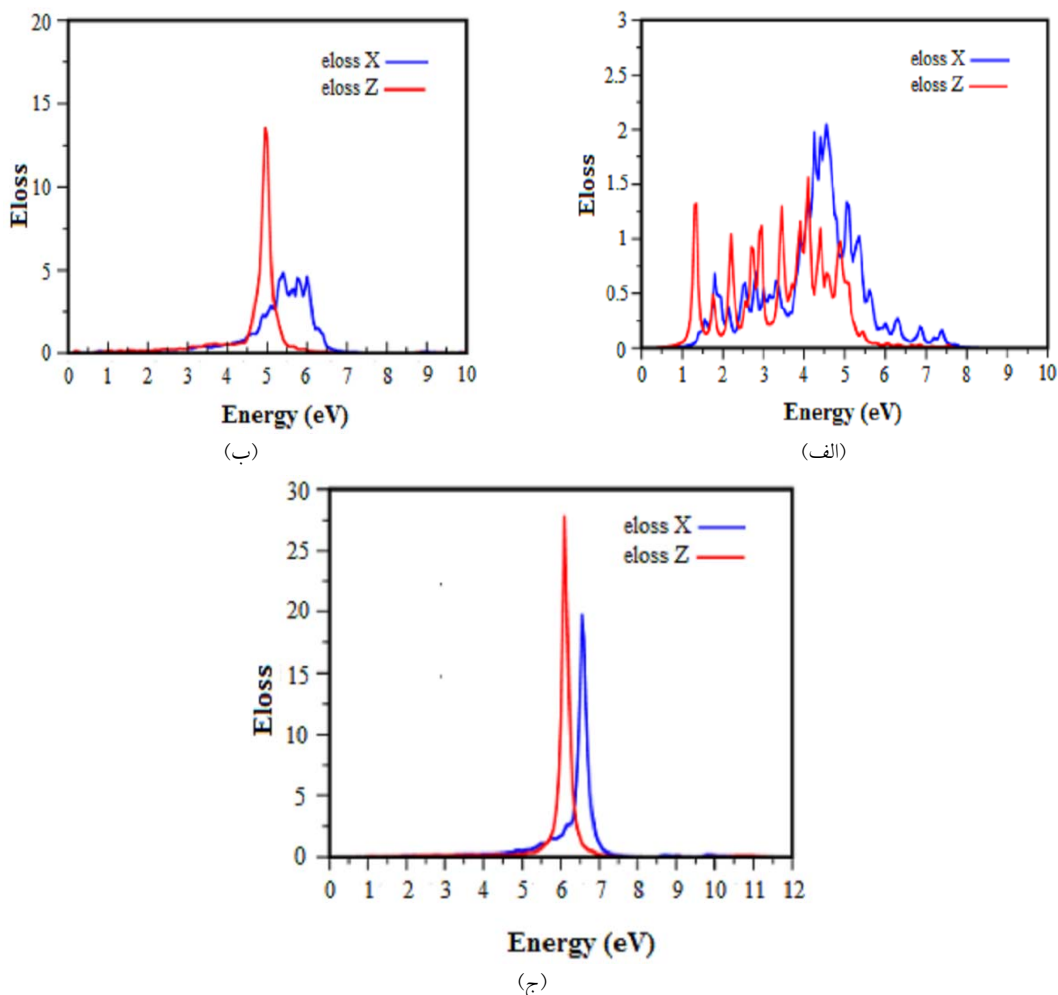
شکل ۱۱- سهم‌های موهمی تابع دی‌الکتریک ساختار نانوسیم‌های ترکیب تیتانیوم کاربید: (الف) قطر اول، (ب) قطر دوم و (ج) قطر سوم

نواری و بیانگر گاف اپتیکی نانوسیم است که پیش از این نیز به‌کمک منحنی چگالی حالت‌های نواری محاسبه شد و مقدار این نقطه تأیید‌کننده گاف به‌دست آمده از نتایج مربوط چگالی حالت‌های کل ترکیب است. قله‌های دیگر نشان‌دهنده گذارهای احتمالی بعدی هستند. باز هم به‌دلیل کاهش یافتن احتمال‌گذار در انرژی‌های بالاتر، در این نواحی قله‌های ظاهر شده در  $\epsilon_r(\omega)$  به‌طور قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابند و قله‌های ضعیف بعدی ناشی از گذارهای بین نواری ظرفیت و نواری رسانش بالاتر هستند.

**تابع اتلاف:** شکل (۱۲) تابع اتلاف انرژی نانوسیم تیتانیوم کاربید برای هر سه قطر را نشان می‌دهد. این تابع متناسب با

گذارهای درون نواری شود. در انرژی‌های بالاتر از انرژی‌های ذکر شده در بالا سهم موهمی به‌طور ناگهانی افزایش می‌یابد که این امر بیانگر جذبی است که به‌دنبال آن گذارهای بین نواری اتفاق می‌افتد و الکترون‌ها با به‌دست آوردن این انرژی گاف نواری را طی کرده و از نوار ظرفیت وارد نوار رسانش می‌شوند اما در نانوسیم قطر سوم همانند ساختار انبوهه جذب از انرژی‌های بسیار کوچک شروع شده است و این امر بیانگر این است که نانوسیم قطر سوم گاف انرژی ندارد.

انرژی صفر تا ۰/۸ و ۰ تا ۰/۱ الکترون‌ولت در شکل (۱۱) به‌ترتیب برای نانوسیم‌های قطر اول و قطر دوم انرژی لازم برای عبور از گاف را نشان می‌دهد. این انرژی آستانه جذب میان



شکل ۱۲- تابع اتلاف انرژی مربوط به ساختار نانوسیم های ترکیب تیتانیوم کاربید: الف) قطر اول، ب) قطر دوم و ج) قطر سوم

راستای x و ۱ تا ۵ الکترون ولت در راستای z دارای چندین قله است. در انرژی ۴/۶ الکترون ولت برای راستای x و در انرژی ۴/۱ الکترون ولت برای راستای z بیشترین مقدار را دارد. این بیشینه متناظر با نوسان پلاسما است و در انرژی های بالاتر از ۵/۵ الکترون ولت برای راستای z و ۷/۵ الکترون ولت برای راستای x به دلیل کاهش احتمال گذار در انرژی بالا به سمت صفر میل می کند. اما نمودار تابع اتلاف انرژی نانوسیم قطر دوم در بازه ۴/۵ تا ۶ الکترون ولت در راستای x دارای چندین قله و ۴/۵ تا ۵/۵ الکترون ولت در راستای z دارای تنها یک قله است. در انرژی ۵/۴ الکترون ولت برای راستای x و در انرژی ۵ الکترون ولت

احتمال اتلاف انرژی E در واحد طول برای یک الکترون در حال عبور از محیط است. مهم ترین بخش این نمودار قله های آن است که بیانگر رفتارهای مشخصه مرتبط با نوسانات پلاسما هستند.

با مشاهده نمودار سهم موهومی تابع دی الکتریک نانوسیم قطر اول در بازه ۰/۵ تا ۱ الکترون ولت و نانوسیم قطر دوم در بازه ۰/۰۵ تا ۰/۱ الکترون ولت در می یابیم که حضور قله ها نشانه ای بر گذارهای میان نواری است. در این بازه انرژی انتظار می رود نمودار تابع اتلاف به دلیل شدت انتقال های بین نواری، مقدار بسیار کمی داشته باشد. نمودار تابع اتلاف انرژی نانوسیم قطر اول در بازه ۱/۵ تا ۷/۵ الکترون ولت در

جدول ۲- نتایج مربوط به تابع اتلاف انرژی ترکیب تیتانیوم کاربرد در هر دو ساختار انبوهه و نانوسیمها

کمینه مقدار اتلاف انرژی		بیشینه مقدار اتلاف انرژی		ساختار ترکیب تیتانیوم کاربرد
راستای z	راستای x	راستای z	راستای x	
۰/۲۵۰		۱۳۸/۵		انبوهه
۰/۰۲۰	۰/۱۵۰	۱/۷	۲/۲	نانوسیم قطر اول
۰/۰۰۵	۰/۰۱۴	۱۳/۰	۵/۰	نانوسیم قطر دوم
۰/۰۰۵	۰/۰۱۱	۲۸/۰	۱۹/۰	نانوسیم قطر سوم

ترکیب خاصیت فلزی خود را از دست می‌دهد و به نیم‌رسانا تبدیل می‌شود. در نانوسیم قطر اول کافی به اندازه ۰/۸ الکترون ولت مشاهده شد. با افزایش قطر نانوسیم به دلیل کاهش آثار سطحی و محدودیت‌های کوانتومی با نزدیک شدن به ساختار انبوهه مقدار گاف نواری کاهش پیدا کرد. همچنین نمودار چگالی حالت‌های جزئی ساختار انبوهه بیانگر این است که اوربیتال‌های d اتم تیتانیوم و اوربیتال p اتم کربن در رسانندگی الکتریکی این ترکیب مشارکت دارند.

نتایج حاصل از ویژگی‌های اپتیکی اعم از سهم حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک، ضریب شکست و تابع اتلاف انرژی با مفاهیم اولیه برآمده از خواص الکترونی سازگاری خوبی دارد. نتایج حاصل از سهم موهومی تابع دی‌الکتریک همراه با چگالی حالت‌ها تأییدی بر فلز بودن ترکیب در ساختار انبوهه و پیدایش خاصیت نیم‌رسانایی در ساختار نانوسیم‌ها با قطرهای کوچک است. محاسبات نیز در مورد نانوسیم‌ها، با کاهش قطر، خواص الکترونی و اپتیکی از خواص متناظر در ساختار انبوهه فاصله می‌گیرند که این امر به دلیل افزایش آثار سطحی و محدودیت‌های کوانتومی به‌ویژه در حد قطرهای کوچک نانوسیم‌ها است.

برای راستای z بیشترین مقدار را دارد این بیشینه در انرژی‌های بالاتر از ۶/۵ الکترون ولت برای راستای x و ۵/۵ الکترون ولت برای راستای z به دلیل کاهش احتمال گذار در انرژی بالا به سمت صفر میل می‌کند. همچنین در نانوسیم قطر سوم در انرژی‌های ۵/۳ الکترون ولت و ۵ الکترون ولت به ترتیب در راستای x و z بلندترین قله را داریم. نتایج مربوط به تابع اتلاف انرژی ترکیب تیتانیوم کاربرد در هر دو ساختار انبوهه و نانوسیم در جدول (۲) آورده شده است.

#### ۴- نتیجه گیری

در این مقاله ویژگی‌های الکترونی و اپتیکی ترکیب تیتانیوم کاربرد در دو ساختار انبوهه و نانوسیم مورد بررسی قرار گرفت که نانوسیم این ترکیب در سه قطر مختلف بررسی شد. محاسبات در چارچوب نظریه تابعی چگالی و روش شبه‌پتانسیل انجام شد. براساس نتایج حاصل از چگالی حالت‌های این ترکیب، در ساختار انبوهه آن کافی مشاهده نشد. لذا ترکیب تیتانیوم کاربرد در ساختار انبوهه یک فلز است و نتایج ساختار نواری تأیید کننده نتیجه حاصل از چگالی حالت‌ها است. ولی در ساختار نانوسیم، با افزایش آثار سطحی

#### واژه‌نامه

1. transition metal carbide
2. Augmented Plane-Wave Method
3. full potential-linearized
4. Density Functional Based Tight Binding Method

5. Density Functional Theory
6. Perdew-Burke-Ernzerhof
7. Heyd-Scuseria-Ernzerhof

1. Yu, Z., Xinhui, X., Fan, S., Jiye, Z., Jiangping, T., and Hong, J. F., "Transition Metal Carbides and Nitrides in Energy Storage, Materials Views", *Advanced. Science*, p. 1500286, 2016.
2. Enyashin, A. N., and Ivanovskii, A. L., "Structural and Electronic Properties of the TiC Nanotubes: Density Functional-based Tight Binding Calculations", *Physica E*, Vol. 30, pp. 164-168, 2005.
3. Enyashin, A. N., and Ivanovskii, A. L., "Electronic Structure of Extended Titanium Carbide Nanocrystallites", *Journal of Structural Chemistry*, Vol. 47, pp. 549-552, 2006.
4. Jafari, M., "Optoelectrical Properties of TiC Nanowires from Density Functional Theory", *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, Vol. 17, pp. 318-322, 2015.
5. Alward, J. F., Fong, C. Y., El-Batanouny, M., and Wooten, F., "Band Structures and Optical Properties of Two Transition-metal Carbides- TiC and ZrC", *Physical Review B*, Vol. 12, pp. 1105-1117, 1976.
6. Neckel, A., Rastl, P., Eibler, R., Weinberger, P., and Schwarz, K., "Results of Self-consistent Band-structure Calculation for ScN, ScO, TiC, TiN, TiO, VC, VN and VO", *Journal of Physics C: Solid State Physics.*, Vol. 9, pp. 579-592, 1975.
7. Ahuja, R., Eriksson, O. J., Wills, M., and Johansson, B., "Structural, elastic and high-pressure properties of cubic TiC, TiN and TiO", *Physical Review B*, Vol. 53, pp. 3072-3078, 1996.
8. <http://www.quantum-esperso.org> and <http://www.pwscf.org>.
9. Amiri, P., Hashemifar, S. J., and Akbarzadeh, H., "Density Functional Study of Narrow Cubic MnSe Nanowires: Role of MnSe Chains", *Physical Review B*, Vol. 83, pp. 1654241-8, 2016.
10. Yu, P. Y., Cardona, M., and Sham, L. J., "Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties", *Physics Today*, Vol. 50, p. 76, 1997.
11. Shaukat, A., Saeed, Y., Nazir, S., Ihrams, N., and Tanveer M., "Abinito Study of Structure, Electronic and Optical Properties of  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{S}$  Compounds", *Physica B*, Vol. 405, p. 3964, 2009.
12. Koch, S. W., *Quantum Theory of the Optical and Electronic Properties of Semiconductors*, World Scientific Publishing Company Incorporated, 1994.
13. Ambrosch-Draxl, C., and Sofo, J. O., "Linear Optical Properties of Solids Within the Full-potential Linearized Augmented Planewave Method", *Computer Physics Communications*, Vol. 175, pp. 1-14, 2006.