

محاسبه ضریب انبساط حرارتی گرافن

مرادی ، زینب^۱؛ واعظ زاده ، مجید^۱؛ سعیدی، محمدرضا^۲

^۱دانشکده فیزیک دانشگاه خواجه نصیرالدین طوسی ، تهران

^۲گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه ،دانشگاه شاهد، بزرگراه خلیج فارس ،تهران

چکیده

بسیاری از کاربردهای بالقوه گرافن در حوزه فناوری نانو به خواص حرارتی آن وابسته است. هدف از ارائه این مقاله محاسبه ضریب انبساط حرارتی گرافن با استفاده از متغیرهای ترمودینامیکی است. بر همکنشهای اتم های کربن در صفحه گرافن بوسیله پتانسیل بس ذره ای برنر و مدل نوسانگر هماهنگ توصیف شده است. نتایج نشان می دهد که ضریب انبساط حرارتی گرافن در رنج دمایی ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ درجه کلوین منفی می باشد.

Calculation of coefficient of thermal expansion of graphene

Moradi, Zeinab¹; Vaezzadeh, Majid¹; Saeidi, Mohammadreza²

¹ Department of Physics, Khaje Nasir Toosi University of Technology, Tehran

² Department of Physics, Faculty of Science, Shahed University, Persian Gulf Highway, Tehran

Abstract

Many potential applications of graphene in nanotechnology depend on its thermal properties. The purpose of this paper is calculation the coefficient of thermal expansion (CTE) of graphene using thermodynamic variables. The interactions of the carbon atoms in **graphene sheet** are described by Brenner many-body potential and harmonic oscillator model. The results show that the CTE of graphene is negative in the temperature range 100k to 1000 k.

PACS No: 65.40

مقدمه

گرین غیر تعادلی نشان دادند که ضریب انبساط حرارتی برای گرافن بدون در نظر گرفتن برهمکنش بین گرافن و زیر لایه ، منفی می باشد. در مطالعه ای دیگر با استفاده از روش تجربی طیف سنجی رامان، این ضریب در رنج دمایی ۲۰۰ تا ۴۰۰ کلوین منفی بدست آمده است [۷]. با استفاده از شبیه سازی دینامیک مولکولی Zahabul Islam و همکارانش نشان دادند که ضریب انبساط حرارتی در رنج دمایی ۰ تا ۵۰۰ کلوین منفی می باشد [۸] و نیز Mounet و همکارش با بهره گیری از نظریه اختلال تابع چگالی مقادیر منفی برای این ضریب بدست آورده اند [۹]. در این مقاله به طور مستقیم از یک روش تحلیلی برای بررسی تغییرات ضریب انبساط حرارتی با دما استفاده شده است. ابتدا گرافن در دمای صفر مطلق مدل سازی و مورد بررسی قرار گرفته، سپس با وارد کردن

در دهه های اخیر گرافن به دلیل خواص فیزیکی منحصر به فرد خود توجه های زیادی را به سمت خود معطوف کرده است [۱]. از جمله این خواص هدایت حرارتی و رسانندگی الکتریکی و چگالی بالای حامل های بار [۲-۴] می باشد که این امر سبب مطرح شدن گرافن به عنوان کاندیدی برای ساخت و طراحی نسل بعدی قطعات الکترونیکی شده است [۵]. از آنجا که ممکن است در طول مراحل ساخت و بهره برداری، این قطعات حرارت بالایی را تجربه کنند برای چنین برنامه های کاربردی آگاهی از ضریب انبساط حرارتی به عنوان تابعی از دما بسیار مهم می باشد. تا کنون برای بررسی ضریب انبساط حرارتی گرافن روش های مختلفی بکار گرفته شده است. Jiang و همکارانش [۶] با استفاده از روش تابع

در پیوند AB تابعی از طول پیوند و زاویه پیوند مربوطه با پیوند همسایه می باشد:

$$V_{AB} = V(r_{AB}, \angle ABX) \quad (3)$$

X همسایه اول اتم های A و B می باشد، که این انرژی با استفاده از روابط زیر محاسبه می شود:

$$V(r_{ij}, \theta_{ijk}) = V_R(r_{ij}) - \bar{B}_{ij} V_A(r_{ij}) \quad (4)$$

r_{ij} فاصله بین دو اتم i و j و θ_{ijk} زاویه بین پیوند i-j و پیوند های همسایه می باشد. V_R و V_A به ترتیب جمله های دافعه و جاذبه می باشند و توسط روابط زیر بیان می شوند:

$$V_R(r) = \frac{D^{(e)}}{s-1} e^{-\sqrt{2}s \beta (r-R^{(e)})} f_c(r) \quad (5-1)$$

$$V_A(r) = \frac{D^{(e)} s}{s-1} e^{-\sqrt{\frac{2}{s}} \beta (r-R^{(e)})} f_c(r) \quad (5-2)$$

برابر پارامترهای $D^{(e)}$ و s و β و $R^{(e)}$ را با استفاده از فیت کردن با خواص فیزیکی شناخته شده از انواع مختلف کربن بدست آورده است [۱۱]. $R^{(e)}$ فاصله تعادلی دو اتم کربن می باشد. مقادیر این پارامترها در انتهای تعریف پتانسیل برنر آورده شده است. تابع $f_c(r)$ یک تابع چند ضابطه ای می باشد که توسط رابطه زیر داده می شود:

$$f_c(r) = \begin{cases} 1 & r < R^{(1)} \\ \frac{1}{2} \left(1 + \cos \left(\frac{\pi (r-R^{(1)})}{R^{(2)} - R^{(1)}} \right) \right) & R^{(1)} < r < R^{(2)} \\ 0 & r > R^{(2)} \end{cases} \quad (6)$$

$R^{(1)}$ و $R^{(2)}$ بردهای موثر می باشد و مقادیر آنها به ترتیب برابر ۱٫۷ و ۲ آنگستروم می باشد و بدلیل اینکه طول r برای ساختار گرافن همواره کمتر از ۱٫۷ آنگستروم است، مقدار این تابع برای گرافن برابر یک می باشد. در رابطه ۴ عبارت \bar{B}_{ij} بیانگر یک رابطه بین اتم i و اتم j و محیط اطراف اتم i است و این ارتباط با عبارات زیر بیان می شود:

$$\bar{B}_{ij} = B_{ij} + B_{ji} \quad (7-1)$$

$$B_{ij} = \left(1 + \sum_{k \neq j} G(\theta_{ijk}) f_c(r_{ik}) \right)^{-\delta} \quad (7-2)$$

در رابطه (۷-۲)، k اتم کربنی به غیر از اتم i و j است و θ_{ijk} زاویه بین پیوند کربن i-j و i-k می باشد و تابع G توسط رابطه زیر محاسبه شده است:

$$G(\theta) = a_0 \left(1 + \frac{c_0^2}{d_0^2} - \frac{c_0^2}{d_0^2 + (1 + \cos \theta)^2} \right) \quad (8)$$

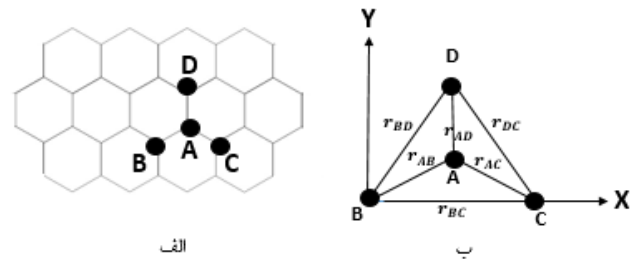
تاثیرات دما در فرمول بندی پایه، تغییرات ضریب انبساط حرارتی محاسبه می گردد.

تئوری و مدل سازی

گرافن ورقه ای دوبعدی از اتم های کربن در یک پیکر بندی شش ضلعی می باشد که اتم ها با هیبرید sp^2 به هم متصل شده اند. در یک صفحه گرافن، هر اتم کربن با ۳ اتم کربن دیگر پیوند برقرار کرده است. شکل ۱ اتم کربن A و سه همسایه اول این اتم را نشان می دهد. به دلیل تناوب اتم ها در ساختار گرافن، موقعیت همه اتم ها از حرکت انتقالی این چهار اتم نتیجه می شود و این چهار اتم موقعیت تمام اتم های موجود در صفحه گرافن را توصیف می کنند.

طول پیوند بین هر دو اتم Z و W با مختصات (x_w, y_w) و (x_z, y_z) توسط رابطه زیر داده می شود:

$$r_{wz} = \sqrt{(x_w - x_z)^2 + (y_w - y_z)^2} \quad (1)$$



شکل ۱: الف) ساختار هندسی گرافن (ب) اتم A و همسایه های اول آن

زاویه بین اتم ها نیز توسط روابط زیر بیان می شود:

$$\cos(\angle BAD) = \frac{r_{DA}^2 + r_{AB}^2 - r_{BD}^2}{2 r_{DA} r_{AB}} \quad (2-1)$$

$$\cos(\angle BAC) = \frac{r_{AB}^2 + r_{AC}^2 - r_{BC}^2}{2 r_{AB} r_{AC}} \quad (2-2)$$

$$\cos(\angle CAD) = \frac{r_{DA}^2 + r_{AC}^2 - r_{DC}^2}{2 r_{DA} r_{AC}} \quad (2-3)$$

حال که روابط حاکم بر پیوندها و زاویه ها مشخص شد با بهره گیری از پتانسیل بین اتمی برنر [۱۰]، انرژی ذخیره شده در پیوندها محاسبه می گردد. مطابق با پتانسیل برنر، انرژی ذخیره شده

در نتیجه در یک صفحه گرافن، هر اتم کربن با ۳ اتم کربن دیگر پیوند برقرار کرده است و زاویه های بین آنها با یکدیگر برابر می باشد و طول های پیوند کربن - کربن در صفحه گرافن نیز با یکدیگر برابر شد. حال با توجه به برابر بودن زاویه ها و طول های پیوند در گرافن، انرژی کل را بازنویسی می کنیم.

محاسبه ضریب انبساط گرمایی گرافن

روش شرح داده شده در بخش قبل فقط برای تعیین طول پیوندها در دمای صفر مناسب می باشد. در دماهای بالاتر انرژی آزاد هلمهولتز به عنوان انرژی کل باید جایگزین عبارت V_{tot} شود. در این صورت انرژی کل سیستم برابر است با:

$$A = V_{tot} - TS \quad (12)$$

S آنتروپی سیستم و T دما می باشد. آنتروپی سیستم بر اساس مدل نوسانگر هماهنگ [۱۲] به صورت زیر تعریف می شود:

$$S = N k_B \sum_{k=1}^3 \left(\frac{h \omega_k}{4\pi k_B T} \left(\frac{h \omega_k}{h \omega_k} \right) - \ln(1 - e^{-\frac{h \omega_k}{4\pi k_B T}}) \right) \quad (13)$$

k_B ثابت بولتزمن و h ثابت پلانک می باشد:

$$k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}, \quad h = 6.63 \cdot 10^{-34} J \cdot s$$

ω_{ik} فرکانس ارتعاش اتم ها می باشد [۱۳] و برای محاسبه آن از رابطه زیر استفاده می کنیم:

$$\left| \omega_{ik}^2 I - \frac{1}{m_i} \frac{\partial^2 V_{tot}}{\partial x_i \partial x_j} \right| = 0 \quad (14)$$

I ماتریس یکانی 2×2 می باشد. m_i جرم و x_i مختصات اتم i ام می باشد.

ω حاصل از رابطه ۱۴ را در رابطه آنتروپی (۱۳) جایگذاری نموده و در نهایت با بهره گیری از رابطه مربوط به انرژی آزاد هلمهولتز (۱۲)، انرژی کل سیستم در دمای بالاتر از صفر کلوین حاصل می شود.

برای بررسی تغییرات طول پیوند کربن - کربن و مشاهده تغییرات این طول با دما، مینیمم مقدار رابطه ۱۱ را در دماهای مختلف محاسبه نموده و نتیجه می شود که طول پیوند تابعی از دما می باشد،

برنر با استفاده از ثابت شبکه و انرژی پیوند گرافیت و الماس و ساختار fcc و sc کربن و انرژی تشکیل خلا گرافیت و الماس، پارامترهای $D^{(e)}$ ، s ، β ، $R^{(e)}$ ، δ ، a_0 ، c_0 را تعیین نموده است:

$D^{(e)}$	β	$R^{(e)}$	s
6.325 eV	1.5 \AA^{-1}	1.315 \text{ \AA}	1.29
a_0	c_0^2	d_0^2	δ
0.011304	19	2.5	0.80469

جدول (۱) پارامترهای پتانسیل برنر

با استفاده از روابط ذکر شده برای پتانسیل برنر، انرژی اتم A برابر است با:

$$V_A = \frac{1}{2} (V_{AB} + V_{AC} + V_{AD}) \quad (9)$$

این انرژی وابسته به ۶ طول می باشد ($r_{AB}, r_{AC}, r_{AD}, r_{BD}, r_{BC}, r_{DC}$) و انرژی کل گرافن برابر می گردد با:

$$V_{tot} = \frac{N}{2} (V_{AB} + V_{AC} + V_{AD}) \quad (10)$$

N در رابطه بالا تعداد کل اتم های کربن در صفحه گرافن می باشد که در این مطالعه، صفحه گرافن با ۴۰ اتم مورد بررسی قرار گرفته است.

برای بدست آوردن طول پیوند های کربن در صفحه گرافن در حالت تعادل، از رابطه ۱۰ نسبت به طول های ($r_{AB}, r_{AC}, r_{AD}, r_{BD}, r_{BC}, r_{DC}$) مشتق می گیریم و حاصل را برابر صفر قرار می دهیم:

$$\frac{\partial V_{tot}}{\partial r_{ij}} = 0 \quad i, j = A, B, C, D \quad (11)$$

در این صورت یک دستگاه ۶ معادله و ۶ مجهول غیرخطی خواهیم داشت و با حل عددی این دستگاه طول پیوند اتم های کربن در صفحه گرافن در حالت تعادل بدست خواهد آمد. نتایج محاسبات ما در جدول ۲ آورده شده است:

$r_{AB} = 1.4194 \text{ \AA}$	$r_{BC} = 2.458 \text{ \AA}$	$\angle BAC = 120.00$ degree
$r_{AC} = 1.4194 \text{ \AA}$	$r_{BD} = 2.458 \text{ \AA}$	$\angle BAD = 120.00$ degree
$r_{AD} = 1.4194 \text{ \AA}$	$r_{DC} = 2.458 \text{ \AA}$	$\angle CAD = 120.00$ degree

جدول ۲: زاویه و طول پیوند های کربن - کربن در گرافن

نتیجه گیری

با بهره گیری از یک پتانسیل بس ذره ای و مدل نوسانگر هماهنگ و متغیر های ترمودینامیکی، ضریب انبساط حرارتی گرافن را محاسبه نمودیم. با توجه به نمودار ۱، این ضریب در رنج دمایی ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ کلوین منفی می باشد، در نتیجه گرافن برخلاف اغلب مواد با افزایش دما منقبض می شود و ضریب انبساط حرارتی با افزایش دما به سمت صفر میل می کند.

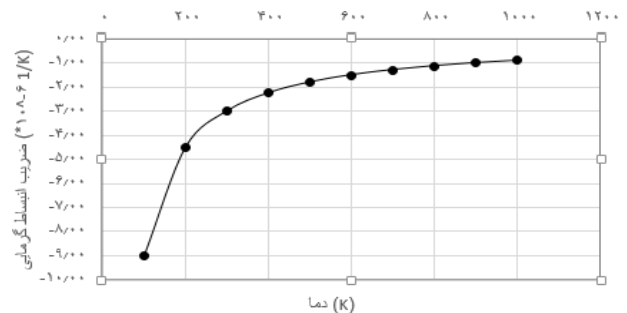
مرجع ها

1. Geim, A.K., *Graphene: status and prospects. science*, 2009. **324**(5934): p. 1530-1534.
2. Balandin, A.A., et al., *Superior thermal conductivity of single-layer graphene. Nano letters*, 2008. **8**(3): p. 902-907.
3. Bolotin, K.I., et al., *Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. Solid State Communications*, 2008. **146**(9): p. 351-355.
4. Morozov, S., et al., *Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer. Physical review letters*, 2008. **100**(1): p. 016602.
5. Avouris, P., *Graphene: electronic and photonic properties and devices. Nano letters*, 2010. **10**(11): p. 4285-4294.
6. Jiang, J.-W., J.-S. Wang, and B. Li, *Thermal expansion in single-walled carbon nanotubes and graphene: Nonequilibrium Green's function approach. Physical Review B*, 2009. **80**(20): p. 205429.
7. Yoon, D., Y.-W. Son, and H. Cheong, *Negative thermal expansion coefficient of graphene measured by Raman spectroscopy. Nano letters*, 2011. **11**(8): p. 3227-3231.
8. Islam, M.Z., et al., *Characterization of the thermal expansion properties of graphene using molecular dynamics simulations. Journal of Physics D: Applied Physics*, 2013. **46**(43): p. 435302.
9. Mounet, N. and N. Marzari, *First-principles determination of the structural, vibrational and thermodynamic properties of diamond, graphite, and derivatives. Physical Review B*, 2005. **71**(20): p. 205214.
10. Brenner, D.W., *Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films. Physical Review B*, 1990. **42**(15): p. 9458.
11. Brenner, D. *Atomic Scale Calculations in Materials Science. in MRS Symp. Proc.* eds. by J. Tersoff, D. Vanderbilt and V. Vitek. 1989.
12. Pathria, R.K., *Statistical mechanics*, Elsevier, 1972.
13. Fowles, G.R. and G.L. Cassiday, *Analytical mechanics*, Saunders college, 1999.
14. Bao, W., et al., *Controlled ripple texturing of suspended graphene and ultrathin graphite membranes. Nature nanotechnology*, 2009. **4**(9): p. 562-566.

با استفاده از فرمول ضریب انبساط حرارتی که به صورت زیر تعریف می شود :

$$\alpha = \frac{1}{x(T)} \frac{d(x(T))}{dT} \quad (15)$$

ضریب انبساط حرارتی گرافن را محاسبه نموده و در نهایت تغییرات ضریب انبساط حرارتی گرافن با دما، محاسبه می گردد. (نمودار ۱) نتایج نشان می دهد ضریب انبساط حرارتی گرافن در رنج دمایی ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ کلوین منفی می باشد و با افزایش دما به سمت صفر میل می کند. نتایج روش ما، با نتایج بدست آمده از روش تجربی بسیار نزدیک می باشد [۱۴]. توجه به این نکته ضروری است که وابستگی به دمای طول پیوند از ناهماهنگی در پتانسیل برهمکنشی نتیجه شده است. برای یک پتانسیل به شدت هارمونیک، فرکانس ارتعاش ω_{ik} مستقل از موقعیت اتم ها می باشد به طوری که متوسط طول پیوند با افزایش دما بدون تغییر می ماند و در نتیجه ضریب انبساط حرارتی صفر می شود. در صورتی که برای پتانسیل های ناهماهنگ مانند پتانسیل بین اتمی برنر برای اتم کربن، فرکانس ω_{ik} دیگر ثابت نمی ماند و مرکز ارتعاش اتم ها با دما تغییر می کند و باعث می شود که ضریب انبساط حرارتی دیگر صفر نشود. علت منفی شدن ضریب انبساط حرارتی گرافن را می توان با توجه به جهت ارتعاش اتم های کربن توجیح کرد. در دماهای پایین به علت قوی بودن پیوندها، ارتعاش در راستای صفحه به سختی صورت می گیرد در نتیجه ارتعاشات در راستای عمود بر صفحه، باعث ضریب انبساط منفی می گردد و با افزایش دما و تاثیر آن بر پیوندها امکان ارتعاش در راستای صفحه بیشتر گردیده و همین امر باعث می گردد ضریب انبساط با افزایش دما به سمت صفر میل کند.



نمودار ۱: تغییرات ضریب انبساط حرارتی گرافن با دما