تأثیر نقص نقطه ای بر ویژگی‌های گرمایی نانولوله های سیلیسیم- ژرمانیم

ناصریان ، مریم[۱] ؛ داودی ، جمال[۲]

[۱ و ۲] گروه فیزیک، دانشگاه زنجان

چکیده

هدف از این تحقیق بررسی تأثیر درصدهای مختلف نقص نقطه‌ای بر ویژگی‌های گرمایی نانولوله‌های سیلیسیم- ژرمانیم با استفاده از روش شبیه سازی دینامیک مولکولی می باشد. این شبیه سازی در هنگرد هم دما و هم فشار (NPT) بر مبنای پتانسیل بین اتمی ترسف انجام شده است. ویژگی‌های گرمایی نانولوله‌های سیلیسیم- ژرمانیم از جمله دمای ذوب، انرژی همدوسی و ظرفیت گرمایی ویژه با حضور درصدهای مختلف نقص نقطه‌ای محاسبه شده است. نتایج حاکی از آن است که با افزایش درصد نقص نقطه‌ای پایداری حرارتی کاهش یافته و در نتیجه دمای ذوب و ظرفیت گرمایی ویژه نسبت به حالت ایده آل کاهش می‌یابد.

The effect of point defect on the thermal properties of silicon- germanium nanotubes

Nasserian, Maryam[۱]; Davoodi, Jamal[۲]

[۱,۲] Department of Physics, University of Zanjan, Zanjan

Abstract

The aim of this investigation was to calculate the thermal properties of silicon- germanium nanotubes in presence point defect. These simulations were performed by molecular dynamics simulation technique in the isothermal- isobaric (NPT) ensemble based on Tersoff interatomic potential. The thermal properties including cohesive energy, melting temperature and isobaric heat capacity of imperfect silicon- germanium nanotubes are calculated and compared to the perfect nanotube. The simulation results show that thermal stability, melting temperature and isobaric heat capacity decrease with increasing point defect.

مقدمه

نانولوله‌ها با توجه به کاربردشان در صنعت نیمه‌هادی‌ها در سال‌های اخیر مورد توجه بسیاری قرار گرفته‌اند. با قرار دادن اتم‌های سیلیسیم در ساختار نانولوله‌های کربنی به جای اتم‌های کربن، نانولوله‌های سیلیسیمی به دست می‌آید [۱]. کربن و سیلیسیم در یک ستون از جدول تناوبی عناصر قرار دارند. سیلیسیم دارای الکترون‌های بیشتری در پوسته بیرونی خود نسبت به کربن است و همین عامل باعث می‌شود که نانولوله‌های سیلیسیمی در مقایسه با نانولوله‌های کربنی هیدروژن بیشتری را جذب کنند و به همین علت نانولوله‌های سیلیسیمی برای ذخیره‌ی انرژی نسبت به نانولوله‌های کربنی مناسب‌تر هستند [۲]. نانولوله‌های سیلیسیمی دارای ویژگی‌های الکتریکی و ساختاری یکتایی از جمله مقاومت مکانیکی بالا، پایداری و رسانندگی گرمایی بسیار عالی هستند و در آشکارسازها، حسگرهای بیوشیمیایی و قطعات کوچک الکترونیکی مورد استفاده قرار می‌گیرند. از طرفی ژرمانیم در همان ستون سیلیسیم و کربن قرار دارد و گزینه‌ی مناسبی برای استفاده در صنایع نانو الکترونیک است [۳]. ژرمانیم علاوه بر اینکه خواص ساختاری و الکترونی مشابه با سیلیسیم دارد بیشتر به دلیل تفاوت‌هایی که با سیلیسیم دارد مورد توجه قرار گرفته است. از جمله‌ی این تفاوت‌ها می‌توان به بالا بودن تحرک حامل‌های ذاتی اشاره کرد که منجر به عملکرد بهتر ترانزیستورهای اثر میدان می‌شود [٤].

نانولوله‌های سیلیسیم- ژرمانیم از رول کردن ورقه‌ی شبه گرافن از اتم‌های سیلیسیم و ژرمانیم که در شبکه‌های لانه زنبوری قرار دارند تشکیل شده است. نانولوله‌های سیلیسیم- ژرمانیم به صورت نیمه رسانا با طیف گسترده‌ی پهنای باند در طبیعت وجود دارند [۵]. این نانولوله‌ها ویژگی‌های مکانیکی عالی از خود نشان می‌دهند و از آن‌ها می‌توان در نانوانبرک‌ها، نانو حفاری‌ها، نوک میکروسکوپ‌ها و به عنوان آند باتری‌های لیتیوم- یون استفاده کرد [۳,٦].

پژوهش‌های تجربی، نظری و محاسباتی گسترده‌ای در زمینه نانومواد سیلیسیم- ژرمانیم انجام شده است، به عنوان مثال Zhang و همکارانش دریافتند با خم کردن نانوفیلم‌های سیلیسیم- ژرمانیم، نانولوله‌های سیلیسیم- ژرمانیم تولید می‌شود[۷]، Schmidt و همکارانش به طور تجربی با روش خمش فیلم نازک نانولوله‌های سیلیسیم- ژرمانیم تولید کردند [۸] و همچنین Liu Xin به کمک همکارانش با شبیه سازی دینامیک مولکولی نشان دادند نانولوله‌ی سیلیسیم- ژرمانیم با آرایش اتمی متناوب از پایداری حرارتی بالایی برخوردار است و متوجه شدند با افزایش قطر نانولوله نقطه ذوب بیشتر شده و نانولوله پایدارتر می‌شود [۳]. A.R.Setoodeh و همکارانش با استفاده از روش شبیه سازی دینامیک مولکولی مدول یانگ مؤثر نانولوله‌های سیلیسیم- ژرمانیم و تأثیرات شعاع و طول را روی این ویژگی‌ها بررسی نمودند [۹]. شبیه سازی دینامیک مولکولی و روش مربوط به مونت کارلو [۱۰] برای محاسبه‌ی نمودارهای فازی سیستم‌ها [۱۱] و همچنین برای مطالعه‌ی پدیده‌های ذوب و انجماد با موفقیت مورد استفاده قرار گرفته [۱۲,۱۳]، که با اعمال شرایط شبه طبیعی و مراقبت در سطح اتمی یک محیط کاملاً کنترل شده به وجود می‌آورد و انجام آزمایش‌های پرهزینه و یا حتی غیرممکن را امکان پذیر می‌سازد.

بلور کامل در طبیعت به ندرت یافت می‌شود و بلورهای واقعی همیشه انحراف‌هایی از حالت بلوری کامل دارند [۱٤]. نقص‌های بلوری بسیار مهم هستند زیرا وجود آن‌ها خواص مکانیکی، گرمایی و شیمیایی یک جامد را تحت تأثیر قرار می‌دهند. لذا در این شبیه سازی نانولوله‌های سیلیسیم- ژرمانیم را در حالتی که دارای درصدهای مختلف نقص نقطه‌ای از نوع تهی‌جا هستند مورد شبیه سازی قرار دادیم و نتایج را با حالت ایده‌آل مقایسه کرده و توانستیم تأثیر نقص نقطه‌ای را روی برخی از ویژگی‌های گرمایی آن‌ها بررسی کنیم. نتایج حاصل از شبیه‌سازی نانولوله‌های سیلیسیم- ژرمانیم ما را در ساخت دقیق‌تر نانوانبرک‌ها، نوک میکروسکوپ‌ها و باتری‌های لیتیوم- یون یاری می‌کند.

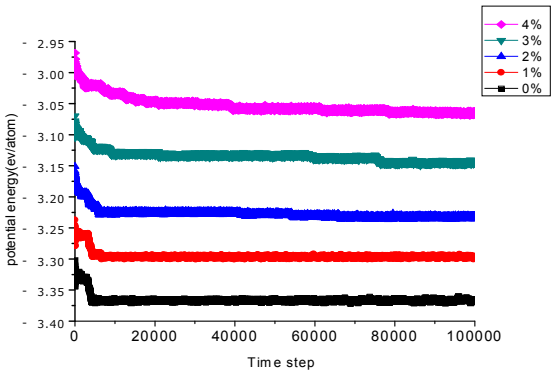
جزئیات شبیه سازی

ابتدا یک کد کامپیوتری به زبان برنامه‌نویسی فرترن نوشته و ساختار اولیه‌ی ۱۲۰۰ اتم را با اندیس‌های کایرال متفاوت مشخص کرده و با استفاده از نرم افزار لمپس [۱۵] نانولوله‌ی سیلیسیم- ژرمانیم را بر مبنای پتانسیل برهمکنشی ترسف [۱٦] شبیه سازی کردیم. سیستم را در هنگرد هم دما و هم فشار (NPT) در نظر گرفته و برای کنترل دما و فشار به ترتیب از ترموستات و باروستات نوز- هوور استفاده کردیم [۱۸ , ۱۷]. برای ثابت نگه داشتن تعداد ذرات، از شرط مرزی دوره‌ای استفاده کرده و معادلات حرکت را با الگوریتم سرعت ورله و گام زمانی۰.۰۰۲ پیکوثانیه حل کردیم. در ابتدا سامانه را در زمان ۲۰۰ پیکوثانیه در دمای ۳۰۰ کلوین در فشار صفر پاسکال به تعادل رساندیم. سپس انرژی پتانسیل، دمای ذوب و ظرفیت گرمایی ویژه را برای نانولوله‌های سیلیسیم- ژرمانیم زیگزاگ (٤,۰), (٥,۰), (٦,۰) (۷,۰), (۸,۰), (۹,۰), (۱۰,۰) و نانولوله‌های سیلیسیم- ژرمانیم کایرال (۹,۳), (۸,۳), (۷,۳), (٦,۳), (٥,۳), (٤,۳) ایده‌آل و دارای درصدهای مختلف نقص نقطه‌ای اتم‌های Si, Ge, SiGe را محاسبه کردیم.

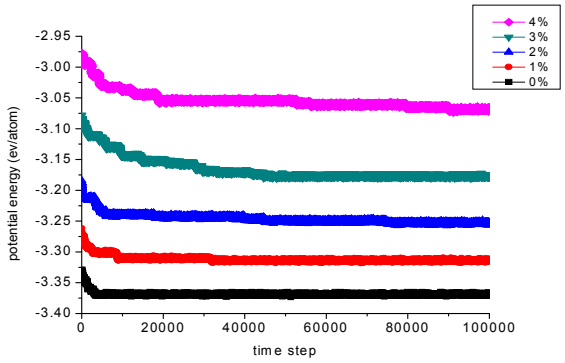
نمودارهای انرژی پتانسیل برحسب گام زمانی، ظرفیت گرمایی ویژه و نقطه‌ی ذوب برحسب درصدهای مختلف نقص نقطه‌ای اتم‌های Si, Ge, SiGe برای نانولوله‌های SiGe(٥,۰) و SiGe(٥,۳) رسم شده است. که با توجه به این نمودارها تأثیر نقص نقطه‌ای بر گذار فاز جامد به مایع، تغییرات انرژی برحسب دما و خواص گرمایی مشخص می‌شود.

به عنوان نمونه نمودارهای ۱و ۲ نشان دهنده‌ی انرژی پتانسیل نانولوله‌های SiGe(٥,۰) و SiGe(٥,۳) ایده‌آل و دارای درصدهای مختلف نقص نقطه‌ای اتم‌های SiGe در مرحله‌ی تعادل است. همان‌طور که در این شکل‌ها مشخص است افزایش

درصد نقص در نمونه باعث افزایش انرژی پتانسیل شده و در نتیجه باعث کاهش پایداری نانولولهها می‌شود.

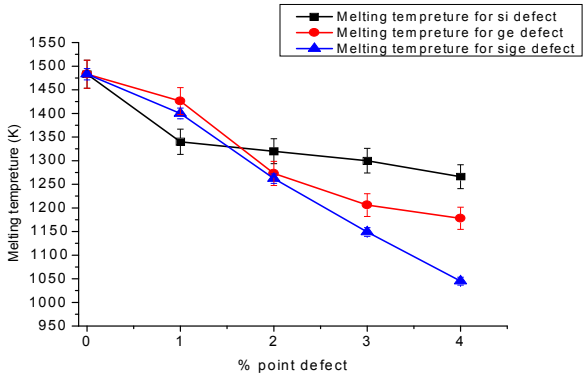


شکل ۱ : نمودار انرژی پتانسیل در حالت تعادل برحسب گام زمانی برای درصدهای مختلف نقص نقطه‌ای اتم‌های SiGe نانولوله‌ی SiGe(۵,۰)

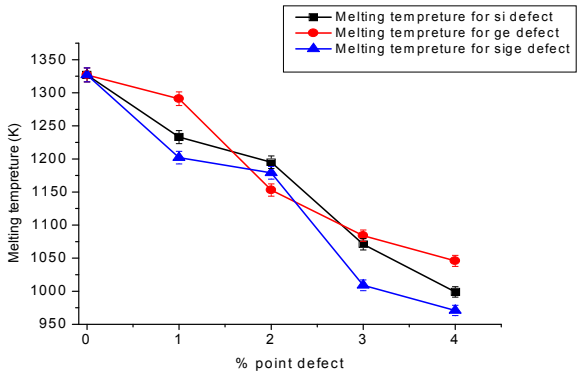


شکل ۲ : نمودار انرژی پتانسیل در حالت تعادل برحسب گام زمانی برای درصدهای مختلف نقص نقطه‌ای اتم‌هایSiGe نانولوله‌یSiGe(۵,۳)

نمودارهای ۳و ٤ نشان دهنده‌ی تغییرات نقطه‌ی ذوب برای نانولوله‌هایSiGe(۵,۰) وSiGe(۵,۳) ایده‌آل و دارای درصدهایی از نقص نقطه‌ای است. همانطوریکه در شکل‌ها مشاهده می‌شود با افزایش درصدهای مختلف نقص نقطه‌ای برای هریک از اتم‌های SiGe, Ge, Si نقطه‌ی ذوب نانولوله‌ها کاهش می‌یابد.



شکل ۳ : نمودار نقطه‌ی ذوب برحسب درصدهای مختلف نقص نقطه‌ای نانولوله‌ی SiGe(۵,۰)



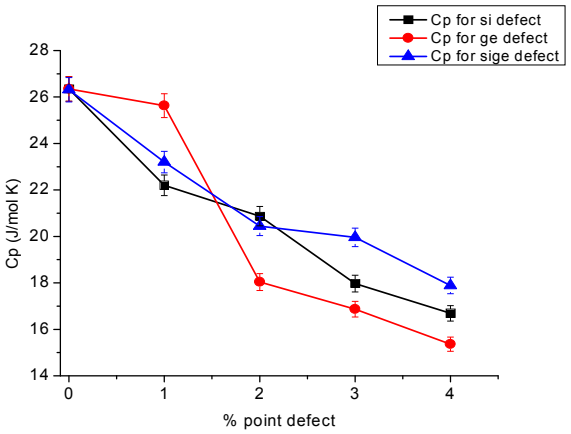
شکل ٤ : نمودار نقطه‌ی ذوب برحسب درصدهای مختلف نقص نقطه‌ای نانولوله‌ی SiGe(۵,۳)

ظرفیت گرمایی ویژه تغییرات آنتالپی برحسب دماست. از آنجاییکه شبیه سازی در فشار صفر پاسکال انجام شده است آنتالپی با انرژی برابر بوده و خواهیم داشت:

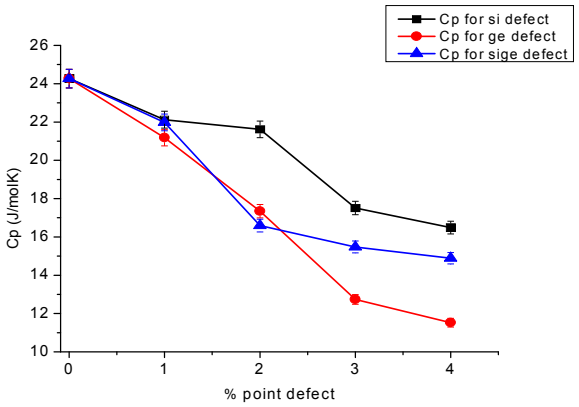
$$H(T) = E(T) + PV \qquad (۱)$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p \qquad (۲)$$

نمودارهای ۵ و٦ ظرفیت گرمایی ویژه برحسب دما را برای درصدهای مختلف نقص نقطه‌ای نانولوله‌های SiGe(۵,۰) و SiGe(۵,۳) نشان می‌دهد. از این شکل‌ها درمی‌یابیم که بالا رفتن درصد نقص نقطه‌ای در نانولوله‌های سیلیسیم- ژرمانیم باعث کاهش ظرفیت گرمایی ویژه آن‌ها می‌شود.



شکل ۵ : نمودار ظرفیت گرمایی ویژه برحسب درصدهای مختلف نقص نقطه‌ای نانولوله‌ی SiGe(۵,۰)



شکل ٦: نمودار ظرفیت گرمایی ویژه برحسب درصدهای مختلف نقص نقطه‌ای نانولوله‌ی SiGe(٥،٣)

نتیجه گیری

در ابتدا خواص گرمایی نانولوله‌های سیلیسیم- ژرمانیم ایده‌آل محاسبه گردید. نتایج به دست آمده برای نقطه‌ی ذوب این نانولوله‌ها با مقادیر گزارش شده در مقاله [۳] در توافق خوبی هستند. در مرحله‌ی بعد این خواص برای نانولوله‌های سیلیسیم- ژرمانیم با درصدهای مختلف نقص نقطه‌ای اتم‌های Si ,Ge SiGe, با استفاده از روش شبیه سازی دینامیک مولکولی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاکی از آن است که با اعمال نقص نقطه‌ای در این نانولوله‌ها انرژی پتانسیل در حالت تعادل افزایش می‌یابد، که نشان دهنده‌ی کاهش پایداری نانولوله‌هاست. کاهش پایداری نانولوله‌ها باعث کاهش یافتن دمای ذوب آن‌ها می‌شود. به علاوه نتایج شبیه سازی نشان می‌دهد ظرفیت گرمایی ویژه در فشار ثابت با افزایش درصدهای مختلف نقطه‌ای کاهش می‌یابد. همچنین می‌توان با همین روش تأثیر تغییر درصد اتم‌های Si و Ge در نانولوله‌های سیلیسیم- ژرمانیم را بر ویژگی‌های گرمایی آن‌ها بررسی کرد.

مرجع‌ها

[۱] Haijun Shen; “MD simulations on the melting and compression of C, SiC and Si nanotubes”; *Journal of Materials Science*. (۲۰۰۷) ٤۲:٦۳۸۲–٦۳۸۷.

[۲] Prabath Wanaguru. Asok K. Ray; “An ab initio study of the interaction of a single Li atom with single-walled SiGe (٦,٦) nanotubes and consequences of Jahn–Teller effect”; *Journal of Nanoparticle Research*. (۲۰۱٤) ۱٦: ۲۳۱۸.

[۳] Xin Liu, Daojian Cheng and Dapeng Cao”The structure, energetics and thermal evolution of SiGe nanotubes”; *Nanotechnology* .(۲۰۰۹) ۲۰:۳۱٥۷۰٥.

[٤] Li.Xiangdong, Meng.Guowen, Xu.Qiaohing, Kong.Mingguang, Zhu.Xiaoguang, Chu.Zhaoqin, Li.An-Ping, “Controlled Synthesis of Germanium Nanowires and Nanotubes with Variable Morphologies and Sizes”, *Nano Lett*. (۲۰۱۱) ۱۱: ۱۷۰٤-۱۷۰۹

[٥] Somilkumar J. Rathi, Asok K. Ray;“On the existence and stability of single walled SiGe nanotubes”; *Chemical Physics Letters*. (۲۰۰۸) ٤٦٦:۷۹–۸۳.

[٦] Taeseup Song,Huanyu Cheng, Heechae Choi, Jin-Hyon Lee, Hyungkyu Han, Dong Hyun Lee, Dong Su Yoo, Moon-Seok Kwon, Jae-Man Choi, Seok Gwang Doo, Hyuk Chang, Jianliang Xiao, Yonggang Huang, Won Il Park, Yong-Chae Chung, Hansu Kim, John A. Rogers, and Ungyu Paik, “Si/Ge Double-Layered Nanotube Array as a Lithium Ion Battery Anode”: *SONG ET AL*. (۲۰۱۲) ۳۰۳-۳۰۹.

[۷] Zang J, Huang M and Liu F:” Mechanism for Nanotube Formation from Self-Bending Nanofilms Driven by Atomic-Scale Surface-Stress Imbalance”; *Phys. Rev. Lett*. (۲۰۰۷) ۹۸ :۱٤٦۱۰۲.

[۸] Schmidt O G and Eberl K;” Thin solid films roll up into nanotubes“ ;*Nature*. (۲۰۰۱) ٤۱۰ :۱٦۸ .

[۹] A.R. Setoodeh, H. Attariani, M. Jahanshahi, “Mechanical Properties of Silicon-Germanium Nanotubes under Tensile and Compressive Loadings”; *Journal of Nano Research*. (۲۰۱۱) ۱۰٥-۱۱٤.

[۱۰] K Binder, “Mont Carlo methods in statistical physics”, springer-Verlag, Berlin (۱۹۷۹).

[۱۱] J Q Broughton and X P Li, *Phys. Rev*. (۱۹۸۷) B ۳٥:۹۱۲۰.

[۱۲] D Frenkel and J P McTague, *Ann. Rev. Phys. Chem*. (۱۹۸۰) ۳۱:٤۹۱.

[۱۳] S Nose and F Yonezawa, *J. Chem. Phys*. (۱۹۸٦) ۸٤:۱۸۰۳.

[۱٤] P Ehrhart, “Properties and interactions of atomic defects in metals and alloys”, volume ۲٥ of Landolt- Börnstein, *Springer, Berlin* (۱۹۹۱) ۸۸.

[۱٥] S. Plimpton; “Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics”; *J Comp Phys*. (۱۱۹٥) ۱۱۷:۱-۱۹. http://lammps.sandia.gov.

[۱٦] Tersoff,J; “Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems”; *Physical Review*. (۱۹۸۹) ٥٥٦٦-٥٥٦۸.

[۱۷] Hoover. W. G; “Canonical dynamics: Equlilibrium phase-space distribution*”; Physical Review*. (۱۹۸٥) A ۳۱: ۱٦۹٥-۱٦۹۷.

[۱۸] Nose, S; “A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods”; *The Journal of Chemical Physics*. (۱۹۸٤) ۸۱:٥۱۱-٥۱۹.