بررسی خواص الکترونیکی گرافین درحضور ناخالصی‌های نانوذرات نیکل و طلا

بهروزی‌کیا، الهام [۱]؛ شفیع‌خانی، عزیزاله [۲]

[۱] دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال، باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، تهران، ایران

[۲] گروه فیزیک، دانشگاه الزهرا و پژوهشکده فیزیک، پژوهشگاه دانش‌های بنیادی

چکیده

در این مقاله، خواص الکترونی گرافین در حضور ناخالصی‌های نیکل و طلا با استفاده از روش نظریه تابعی چگالی بررسی می‌شود. در تمامی موارد با استفاده از نتایج به دست آمده ساختار الکترونی، چگالی حالت‌ها، پایداری، گاف انرژی و گشتاور مغناطیسی مطالعه شده است. محاسبات ما با استفاده از نرم افزار SIESTA و از تقریب‌های GGA و LDA برای پتانسیل تبادلی- همبستگی استفاده شده است. با افزایش اندازه‌ی مدل، پایداری و گشتاور مغناطیسی آن افزایش ولی گاف انرژی آن کاهش می‌یابد. همچنین ناخالصی نیکل و طلا، سطح را از حالت تخت خارج می‌کند.

Electronic properties of Graphene in the Presence of gold and nickel impurity

Behrouzikia,Elham[1]; Shafiekhani,Azizollah[2,3]

[1] *Young Researchers and Elites club, North Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran*
[2] *Department of physic, Alzahra University, Tehran, Iran*
[3] *School of Physics, Institute for Research in fundamental Science (IPM), Tehran, Iran*

Abstract

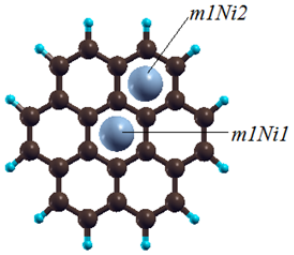
In this paper; we have calculated the electronic properties of graphene in the presence of the gold and nickel atoms using the density functional theory. The electronic structure, density of states, stability, band gap and spin polarization are studied. Our calculation is performed with SIESTA software for this reason; we used local density approximation and generalized gradient approximation to calculate the exchange-correlation potential. The results show that the stability and spin polarization increase while the band gap decrease. Also gold and nickel impurity defers the flatness of surface.

PACS No.

مقدمه

کربن به عنوان یک عنصر غیرفلزی و فراوان در طبیعت دارای آلوتروپ‌های گوناگون مانند الماس، گرافیت، فولرین‌ها و کربن بی‌شکل می‌باشد. گرافیت یکی از آلوتروپ‌های کربن با ساختار لایه-لایه به رنگ سیاه است که از قرار گرفتن شش اتم کربن به صورت شش ضلعی‌های منتظم پدید آمده است. گرافین یک تک لایه از لایه‌های تشکیل دهنده گرافیت با هیبریداسیون Sp^2 است که در یک ساختار شش ضلعی لانه زنبوری دو بعدی به ضخامت یک اتم کربن قرار دارد. در سال ۲۰۰۴ میلادی، گروهی از فیزیکدان‌های دانشگاه منچستر، به سرپرستی اندری گایم و نووسولوف موفق شدند گرافین را در آزمایشگاه تولید کنند. روشی که آنها به کار بردند شکافت میکرومکانیکی نام دارد که به وسیله آن تک لایه گرافین را از توده‌ی گرافیت جداسازی کردند[۱]. آنچه که موجب اهمیت تحقیقاتی گرافین شده است، خطی بودن طیف انرژی آن (البته در حد انرژی‌های پایین) می‌باشد که بسیار شبیه طیف میدان دیراک برای فرمیون‌های بدون جرم است. با توجه به خطی بودن طیف برای گرافین مشاهده می‌شود که شبه‌ذره‌ها در گرافین خیلی متفاوت از آنچه در

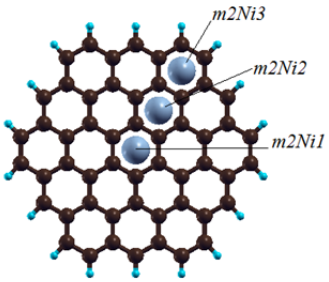
نیمه‌رساناها و فلزات معمول می‌بینیم، رفتار می‌کنند چرا که طیف انرژی در مورد نیمه‌رساناها و فلزات به صورت سهموی است. معادله دیراک، ذرات کوانتوم نسبیتی را با اسپین ۱/۲ توصیف می‌کند. مشخصه اصلی طیف دیراک که از اصول اساسی مکانیک کوانتومی و تئوری نسبیتی حاصل می‌شود؛ حضور پاد ذرات است



شکل۱. گرافین بی‌نظم شده با نیکل مدلm1

و جالب‌تر این که شبیه به آنچه در نظریه میدان‌ها داریم، حالات با انرژی مثبت و منفی (الکترون‌ها و پوزیترون‌ها) به طور عمیقی با هم[1] در ارتباط هستند. این حالات به وسیله مولفه‌های مختلفی از توابع موج اسپینوری توصیف می‌شوند[۲]. این واقعیت که حاملان بار در گرافین به وسیله‌ی طیف دیراک توصیف می‌شوند نه بوسیله معادله‌ی معمول شرودینگر که برای ذرات کوانتومی غیرنسبیتی به ساختار بلوری گرافین بر می‌گردد. پدیده‌ای که در مورد گرافین بسیار جالب توجه است آن است که حتی هنگامی که سطح انرژی فرمی آن در نقطه دیراک قرار دارد و هیچ حامل بار الکترون یا حفره‌ای در شبکه موجود نیست، از خود رسانش نشان می‌دهد؛ هر چند که این رسانش بسیار کمتر از هنگامی است که سطح انرژی فرمی بالاتر یا پایین‌تر از نقطه دیراک قرار دارد[۳]. یکی از پرسش‌هایی که از ابتدای پژوهش‌ها بر روی گرافین مطرح بوده و هست، تغییر بعضی از خواص الکتریکی، اپتیکی و مغناطیسی گرافین برای کاربردهای مختلف است. لذا با افزودن ناخالصی می‌توان این خواص را مهندسی نمود. به همین دلیل ما در این گزارش بر آن هستیم تا اثر ناخالصی نیکل و طلا را بر روی خواص گرافین بررسی کنیم.

[1] Conjugate



شکل۲. گرافین بی‌نظم شده با نیکل مدلm2

محاسبات

محاسبات ساختار الکترونی توسط روش اصول اولیه مبتنی بر نظریه تابعی چگالی[2] بر اساس تقریب شبه پتانسیل[3] انجام شده است. برای این منظور از کد SIESTA با تقریب‌های چگالی موضعی و گرادیان تعمیم یافته و تابع همبستگی- تبادلی[4]PBE استفاده شده است. مجموعه پایه‌ها به صورت DZP و انرژی قطع به منظور مش‌بندی فضای حقیقی 200Ry است. در واهلش ساختار از روش شیب تعمیم یافته[5] تا جایی که نیروهای بین اتمی این محاسبات کمتر از ۰/۰۴eV/Ang شوند، استفاده می‌شود[۴]. هسته‌های اتمی توسط شبه‌پتانسیل‌های بقای نرم ترولیر- مارتینز که توابع غیرموضعی هستند، در فرم کلینمن- بایلندر در نظر گرفته می‌شوند. همچنین در محاسبات از شبه‌پتانسیل با الکترون‌های ظرفیت $H:1s^1$ ، $Ni:[Ar]\ 4s^2\ 3d^8$، $C:1s^2\ 2s^2\ 2p^2$ و $Au:\ [Xe]\ 4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s^1$ استفاده شده است. در این مقاله گرافین‌های $C_{24}H_{12}$ و $C_{54}H_{18}$ با ناخالصی‌های طلا و نیکل را با استفاده از نرم افزار SIESTA مورد مقایسه قرار می‌دهیم. گرافین‌های $C_{24}H_{12}$ و $C_{54}H_{18}$ را به اختصار m1 و m2 می‌نامیم. مدل‌های m1 و m2 در حضور ناخالصی نیکل و طلا در شکل‌های۱ تا ۴ نشان داده شده است. در تمامی موارد بر اساس نتایج به دست آمده چگالی حالت‌های انرژی، پایداری، گاف انرژی، گشتاور مغناطیسی مدل‌ها مورد بحث قرار گرفته است.

[2] Density Functional Theory
[3] Pseudopotentials
[4] PBE (Perdew Burke and Ernzehof)
[5] CG (Conjugate gradient)

نتایج

با مطالعه مراحل شبیه‌سازی در می‌یابیم که صفحه کربن با ورود اتم نیکل و طلا منبسط شده و نیکل و طلا از سطح دور می‌شوند. این محاسبات با استفاده از تقریب‌های GGA و LDA انجام شده است.

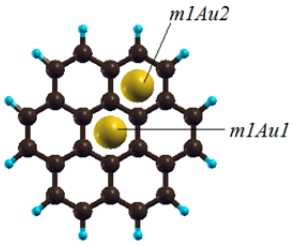
۱. گرافین بی‌نظم شده با نیکل :

در این مرحله از شبیه‌سازی ناخالصی نیکل را وارد صفحه گرافین می‌کنیم. نتایج محاسبات مدل‌های m1 و m2 در حضور ناخالصی نیکل در جدول ۱ نشان داده شده است. در همه مدل‌ها پایداری نسبت به مدل‌های بدون ناخالصی افزایش یافته است.

جدول ۱: نتایج شبیه‌سازی مدل‌های m1 و m2 در حضور نیکل

نام مدل	نوع تقریب	Gap (eV)	انرژی کل (eV)
m1Ni1	GGA	-1.487	-5062.838
m1Ni1	LDA	-1.621	-4857.804
m1Ni2	GGA	-2.231	-5061.865
m1Ni2	LDA	-1.449	-4857.957
m2Ni1	GGA	-0.229	-10025.975
m2Ni1	LDA	-1.112	-9610.436
m2Ni2	GGA	-1.090	-10026.970
m2Ni2	LDA	-1.20	-9610.458
m2Ni3	GGA	-0.152	-10026.429
m2Ni3	LDA	-1.085	-9610.606

ترازهای ساختار گرافین در حضور نانوذره نیکل دارای گشتاور مغناطیسی است. همچنین مشاهده می‌شود که گشتاور مغناطیسی و جذب سطحی یک نیکل در مرکز گرافین بیش‌تر از وقتی است که آن نیکل در لبه گرافین قرار داشته باشد. در همه مدل‌ها ناخالصی نیکل سطح را از حالت تخت خارج کرده است. در مدل‌های m2Ni پایداری، گشتاور مغناطیسی و جذب سطحی نسبت به مدل‌های m1Ni افزایش یافته است. اوربیتال‌های الکترونی این مدل‌ها اسپین قطبیده هستند. بر اساس نتایج جدول ۱ مجموعه پایه GGA در مقایسه با مجموعه پایه LDA ساختار، گاف انرژی، مکان، نحوه بهینه شدن سیستم‌های نیکل‌دار را مقادیری نزدیک به هم پیش‌بینی می‌کند. با افزایش اندازه مدل و افزودن ناخالصی نیکل در صفحه گرافین؛ مدل پایدارتر شده، گاف انرژی و انرژی فرمی کمتر شده و فاصله مکان تعادل نیکل از آن کاهش می‌یابد. به طوری که محاسبات نشان می‌دهد تمام این ساختارها با دقت چهار رقم اعشار مسطح هستند.



شکل۳. گرافین بی‌نظم شده با طلا مدل m1

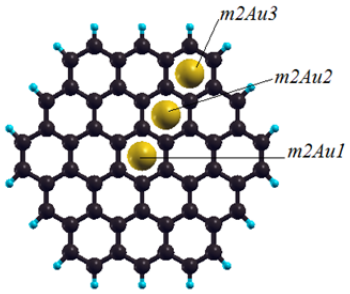
۲. گرافین بی‌نظم شده با طلا :

در این مرحله از شبیه‌سازی ناخالصی طلا را وارد صفحه گرافین می‌کنیم. نتایج محاسبات مدل‌های m1 و m2 در حضور ناخالصی طلا در جدول ۲ نشان داده شده است. در همه مدل‌ها پایداری نسبت به موارد بدون طلا افزایش یافته است. در مدل‌های m2Au پایداری، گشتاور مغناطیسی و جذب سطحی نسبت به مدل‌های m1Au بیشتر است. اوربیتال‌های الکترونی این مدل‌ها اسپین قطبیده هستند. براساس نتایج جدول ۲ مجموعه پایه GGA در مقایسه با مجموعه پایه LDA ساختار، گاف انرژی، مکان، نحوه بهینه شدن سیستم‌های طلادار این اتم‌ها را مقادیری نزدیک به هم پیش‌بینی می‌کند. با افزایش اندازه مدل و افزودن ناخالصی طلا در صفحه گرافین؛ مدل پایدارتر شده، گاف انرژی و انرژی فرمی کمتر شده و فاصله مکان تعادل طلا از آن کاهش می‌یابد. به طوری که محاسبات نشان می‌دهد، ترازهای ساختار گرافین در حضور نانو ذره طلا دارای گشتاور

جدول۲: نتایج شبیه‌سازی مدل‌های m1 و m2 در حضور طلا

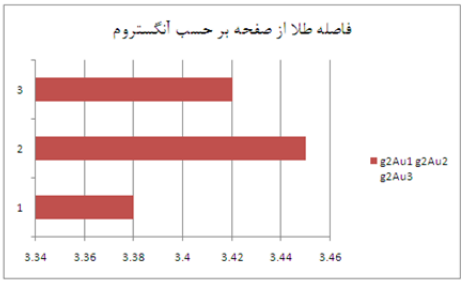
نام مدل	نوع تقریب	Gap (eV)	انرژی کل (eV)
m1Au1	GGA	-1.006	-5048.164
m1Au1	LDA	-0.732	-5025.612
m1Au2	GGA	-0.951	-5048.168
m1Au2	LDA	-0.655	-5025.611
m2Au1	GGA	-1.678	-10012.077
m2Au1	LDA	-0.265	-9969.110
m2Au2	GGA	-0.484	-10012.254
m2Au2	LDA	-0.264	-9969.111
m2Au3	GGA	-0.452	-10012.255
m2Au3	LDA	-0.255	-9969.123

مغناطیسی است. در حالی که ساختار گرافین در غیاب نانو ذره طلا فاقد گشتاور مغناطیسی است. نوع و طول پیوندهای کربنی در این دو ساختار مشابه یکدیگر است. ناخالصی طلا سطح را از حالت تخت خارج کرده است. مشاهده می‌شود که گشتاور مغناطیسی و جذب سطحی یک طلا در لبه بیشتر از وقتی است که آن طلا در مرکز گرافین قرار داشته باشد.



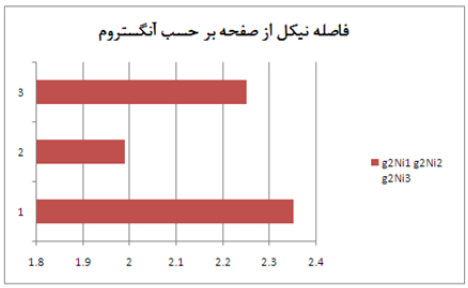
شکل۴. گرافین بی‌نظم شده با طلا مدل m2

همان طور که مشاهده می‌شود پایداری و جذب سطحی در ساختارهای گرافین با ناخالصی نیکل بیشتر از ساختارهای گرافین با ناخالصی طلا است. همچنین گاف انرژی در صفحات گرافین با ناخالصی طلا کمتر از ناخالصی نیکل است. با افزایش اندازه گرافین، فاصله مکان تعادل طلا و نیکل از آن کاهش می‌یابد.



شکل۵. فاصله طلا از گرافین m2Au

در شکل‌های۵ و۶ فاصله طلا و نیکل از صفحه گرافین در مدل‌های m2Au و m2Ni نشان داده شده است



شکل۶. فاصله نیکل از گرافین m2Ni

نتیجه‌گیری

ما در این مقاله به شبیه‌سازی ساختار گرافین در حضور ناخالصی‌های طلا و نیکل پرداختیم. در این شبیه‌سازی از نرم‌افزار SIESTA که بر پایه نظریه تابعی چگالی می‌باشد، استفاده شده است. در ساختارهای گرافین با ناخالصی نیکل پایداری و جذب سطحی از ساختارهای گرافین با ناخالصی طلا بیشتر است. مدل‌های نیکل‌دار و طلادار اسپین پلاریزه هستند. گاف انرژی در صفحات گرافین با ناخالصی طلا کمتر از ناخالصی نیکل است. مقدار گاف انرژی به ناخالصی و مکان آن بستگی دارد. در تمامی مواردی که نیکل و طلا روی سطح قرار دارد، چینش بار در وضعیتی بسیار نزدیک به مدل بدون ناخالصی است. گشتاور مغناطیسی با افزایش اندازه مدل، افزایش می‌یابد.

منابع

[1] A.K. Geim, and K.S.Novoselov, *Nature Materials*, **6**, 183 (2007)
[2] M.V.C. Dharma-Wandra, M.Z. Zgierski, Arxiv:0803.2730v (2008)
[3] D. Weinmann, ˝The Physics of Mesoscopic Systems˝ Lecture: **(2005)**. P 4-5.
[4] www.uam.es/siesta