

بررسی خواص الکترونیکی و نوری نانونوار گرافینی با تزریق بورون

درویشی گیلان، مهدی^۱؛ چگل، رعدا^۱

^۱گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه ملایر

چکیده

در این کار خواص الکترونیکی و نوری نانونوارهای گرافینی با تزریق بورون با استفاده از بسته محاسباتی سیستا بررسی شده است. غلظت ناخالصی 4.76% بوده و تزریق بورون در مرکز نوار صورت گرفته است. در مقایسه با نانونوار گرافینی خالص، تزریق ناخالصی بورون باعث ایجاد حالت‌های جدید در گاف انرژی شده و یک قله جذب در ناحیه فرورسرخ ایجاد میکند.

Investigation of electronic and optical properties of boron doped graphene nanoribbon

Darvishi Gilan, Mahdi¹; Chegel, Raad¹

¹ Department of Physics, Faculty of Science, University of Malayer

Abstract

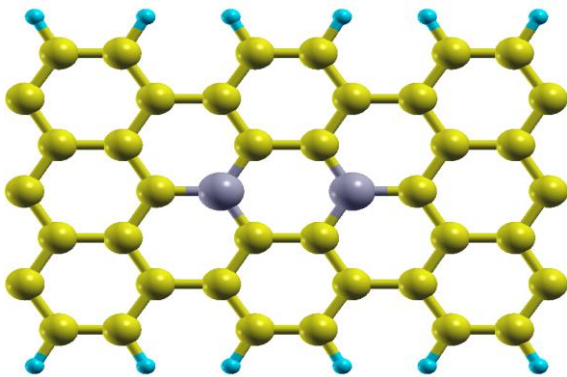
In this work the electronic and optical properties of boron-doped graphene nanoribbons are investigated by using SIESTA. The impurity concentration is 4.76% and boron dopant located in the center of nanoribbon. In comparison with pure graphene nanoribbon, the boron impurity induces new states in the band gap and causes an optical absorption peak in the infrared region.

PACS No. 70.00

مقدمه

جذب گاز مونوکسید نیتروژن بررسی کرد [۴]. همچنین بر اساس تصویب‌های میکروسکوپ الکترونی STM، تزریق اتم‌های بورون در نوار گرافینی باعث ایجاد اختلال در ساختار الکترونی می‌گردد که در این اثر بورون نقش پذیرنده الکترونی را ایفا می‌کند [۴]. افزایش پایداری سیستم‌های گرافینی شامل اتم بورون در دماهای بالا که ناشی از قدرت جایگاه‌های BC_3 می‌باشد [۵] نیز از جمله خواصی است که به اهمیت بررسی تزریق اتم بورون در ساختارهای گرافینی بعنوان موادی جدید و پایدار در کاربردهای نانو فناوری اشاره دارد. در ادامه به بررسی خواص الکترونیکی و نوری نانونوار گرافینی آرمچیر با عرض $w=7$ در حالی که اتم‌های بورون بصورت منظم در مرکز آن با غلظت 4.76% تزریق شده‌اند می‌پردازیم.

با توجه به اهمیت موضوع نقص و ناخالصی در نانومواد بویژه نانومواد گرافینی، روش‌های مختلفی برای ایجاد نقص و بی‌نظمی به منظور تولید و بررسی حسگرهای فوق حساس [۱] و یا ایجاد تغییرات دلخواه در خواص الکترونیکی، نوری و... در این دسته از مواد توسعه یافته است [۲, ۳]. از جمله عناصر مهم برای تزریق در پیکره مواد گرافینی بورون می‌باشد. بورون عنصری یکتا از لحاظ شعاع اتمی و تعداد الکترون‌ها بوده که با اتصال BC_3 به چارچوب آروماتیکی کربنی مانند نانوتیوبها و گرافین، کاربردها و قابلیت‌های فراوانی ایجاد می‌کند. در تزریق بورون به نانونوارهای گرافینی با توجه به کمبود تک الکترون در اتم بورون نسبت به کربن، واکنش پذیری شیمیایی نانونوارهای گرافینی حاوی بورون افزایش یافته که می‌توان این خاصیت را تحت عنوان خاصیت اسید لوئیس بوسیله



شکل ۱: نمایی از سوپرسل ساختار $B-GNR$ شامل ۴۰ اتم کربن، ۱۲ اتم هیدروژن بر روی لبه‌ها و ۲ اتم تزریق شده بورون در مرکز نانونوار.

برای محاسبات نوری، نور فرودی را ناقطبیده و عمود بر صفحه نانونوار در نظر گرفته و مبنای کار تقریب دو قطبی است [۱۳]. با توجه به اینکه بسته محاسباتی سیستا قادر به محاسبه قسمت موهومی تابع دی‌الکتریک $\epsilon(\omega)$ می‌باشد، میتوان قسمت حقیقی تابع دی‌الکتریک، همچنین ضریب شکست $n(\omega)$ و در نهایت ضریب جذب نوری $\alpha(\omega)$ برای نانونوار گرافینی آرمچیر در حضور ناخالصی بورون را با استفاده از قسمت موهومی تابع دی‌الکتریک تعیین کرد. رابطه ضریب جذب نوری با قسمت موهومی تابع دی‌الکتریک عبارتست از:

$$\alpha(\omega) = \frac{\omega}{cn(\omega)} \text{Im} \epsilon(\omega). \quad (1)$$

بحث و نتیجه‌گیری

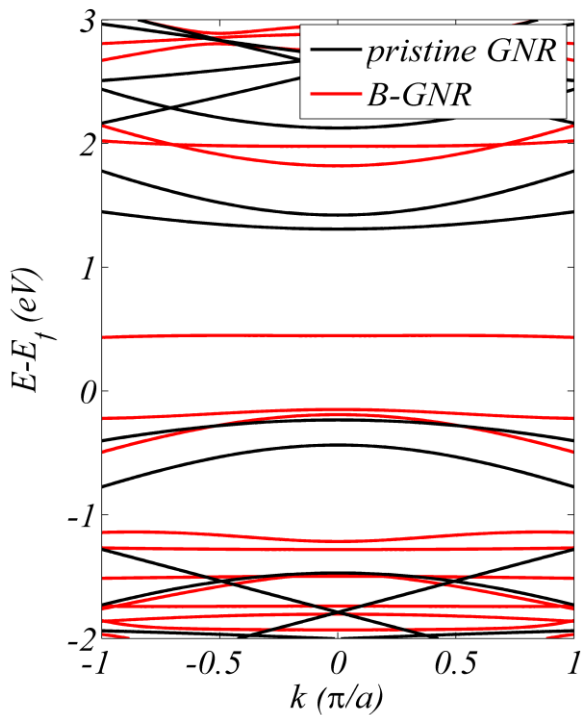
قبل از بررسی نتایج حاصل از این تحقیق، لازم به ذکر است که بسته محاسباتی سیستا تنها حالت پایه دستگاه را لحاظ کرده و قادر به بررسی حالات برانگیخته نمی‌باشد. حال اینکه برای مواد با ابعاد کاهش یافته مانند نانولوله و نانونوارها، اثرات بس ذره ای از جمله خودانرژی ناشی از شبه ذرات در حالت برانگیخته و همچنین ترازهای اکسایتونی تولید شده از جفت الکترون-حفره بر خواص الکترونیکی از جمله گاف انرژی و همچنین خواص نوری تاثیر خواهند گذاشت [۱۴]. بنابراین در مطالعه هر چه دقیق‌تر خواص الکترونی و نوری این مواد، وارد کردن این دو اثر مهم در محاسبات لازم است. این امر اشاره‌ای به محدودیت استفاده از

روش انجام محاسبات

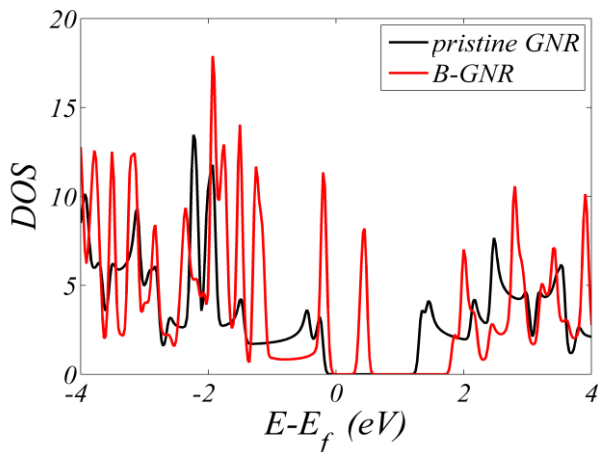
در این تحقیق از یک ابریاخته که در راستای نانونوار سه برابر یاخته پایه نانونوار گرافینی در حالت خالص می‌باشد، استفاده کرده- ایم. ابریاخته شامل ۴۰ اتم کربن، ۱۲ اتم هیدروژن بر روی لبه‌ها و ۲ اتم بورون می‌باشد که همانند شکل ۱ در مرکز نوار تزریق شده است. غلظت ناخالصی با توجه به نسبت اتم‌های بورون به اتم کربن مقدار ۴.۷۶٪ می‌باشد.

محاسبات ابتدا به ساکن بر اساس نظریه تابعی چگالی [۶] با تقریب چگالی موضعی LDA برای انرژی پتانسیل تبدیلی-همبستگی [۷, ۸] و با استفاده از بسته محاسباتی $SIESTA$ [۹] برای حالت غیر اسپینی صورت گرفته است. در این بسته محاسباتی، الکترون‌های مغزی که تاثیر محسوسی در خواص الکترونیکی و پیوندهای شیمیایی ندارند، با شبه پتانسیل‌های مناسب جایگزین می‌گردند [۱۰]. همچنین پایه‌های در نظر گرفته شده برای بسط و محاسبه توابع موج الکترون‌ها، اوربیتال‌های جایگزیده شبه اتمی (PAO) میباشند که این اوربیتال‌ها شامل یک بخش زاویه‌ای با m مشخص ضرب در یک تابع شعاعی عددی (تابع زتا) است. در حالت کلی پایه می‌تواند شامل چندین اوربیتال با وابستگی زاویه ای (m, l) یکسان ولی وابستگی شعاعی متفاوت باشد که به پایه‌های زتای چندگانه (m -multiple) معروف هستند. پایه‌هایی که در این کار استفاده شده‌اند، پایه‌های قطبیده زتای دوگانه DZP هستند که از دقت بالایی در محاسبات برخوردارند [۱۱].

در این محاسبات با استفاده از روش $Monkhorst-Pack$ نقاط فضای وارون در ناحیه بریلوئن بصورت $1 \times 1 \times 200$ برای محاسبات الکترونیکی و نوری شبکه‌بندی شده است [۱۲]. مقدار انرژی قطع نیز برابر با ۲۰۰ ریذبرگ می‌باشد. با توجه به ساختار نواری (شکل ۲) مشاهده میکنیم ماده یک نیمرسانای گاف مستقیم است بنابراین گذارهای الکترونیکی بین نوارهای ظرفیت و رسانش بدون دخالت فونون‌ها انجام می‌شوند. همچنین با ایجاد خلاء مناسب با اندازه ۱۰ آنگسترم در دو راستای عمود بر نوار و همچنین در راستای عرض آن میتوان از برهمکنش‌های واندروالس بین نانونوار و دیگر نانونوارهای واقع در همسایگی تا حدود زیادی چشمپوشی کرد.



شکل ۲: نمودار ساختار نواری نانونوار گرافینی در دو حالت خالص و حالتی که اتمهای بورون درون پیکره تزریق شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، ماده نیمرسانای گاف مستقیم است.



شکل ۳: مقایسه چگالی کلی حالات نانونوار گرافینی در دو حالت خالص و حالتی که اتمهای بورون درون پیکره‌بندی تزریق شده است.

بسته محاسباتی سیستا و لزوم بهره‌گیری از بسته‌های جانبی برای اعمال این اثرات مهم دارد. اما در کنار این محدودیت، محاسبات سیستا بر مبنای حالت پایه، علاوه بر تعیین خواص عمده و در اختیار قرار دادن دیدی کلی و در بیشتر موارد با دقت کافی در مورد ماده، می‌تواند در تعیین گذارهای مجاز الکترونی و همچنین قیاس و یافتن پارامترهای مهم برای روشهایی مانند روش تنگ-بست (که خود روشی کارآمد و متمایز از نظریه تابعی چگالی در بررسی برانگیختگیها و اثرات مهم دیگر با استفاده از ابزار مهمی به اسم توابع گرین است)، بسیار مهم باشد [۱۵]. در این کار مشاهده می‌کنیم، تزریق بورون همراه با افزایش تکینگیهای وان-هوف در نمودار چگالی حالات، یک نوار انرژی را درون ناحیه گاف و نزدیک به نوار ظرفیت ایجاد می‌کند (شکل ۳). این نوار القا شده ناشی از حضور اتمهای بورون، در توافق با محاسبات عددی و همچنین شواهد تجربی برای سیستم مشابه با زیر لایه طلا می‌باشد [۱۶]. لازم به ذکر است که شواهد تجربی و محاسبات عددی برای نانونوار با عرض $w=7$ با لحاظ کردن اثرات بس ذره‌ای نشان میدهد که حضور این زیر لایه باعث افزایش اندازه گاف انرژی (مقداری نزدیک به 2.4 eV) [۱۷] نسبت به حالتی که این زیر لایه وجود ندارد (نزدیک به 1.5 eV) [۱۸]، می‌گردد. در محاسبات این مقاله نیز که در غیاب زیر لایه انجام شده است گاف نزدیک به همان 1.5 eV بوده و با مقایسه نمودار چگالی حالات (شکل ۳) با نمودار مشابه، تناسب خوب نتایج این کار با مراجع معتبر دیده می‌شود. همچنین در مرجع [۴] نیز داده‌های میکروسکوپ الکترونی *STM* رفتاری مشابه نیمرسانای پذیرنده برای ماده مورد مطالعه نشان می‌دهد. در ادامه برای بررسی خواص نوری و با توجه به شکل ۴ دیده می‌شود که علیرغم افت شدید جذب در ناحیه سرخ و نارنجی طیف مرئی ($1.65-2.17 \text{ eV}$)، شاهد حضور یک قله جذب در ناحیه فروسرخ خواهیم بود (محدوده $0.5-0.9 \text{ eV}$) که نشانه‌ای از حضور ترازهای جدید القایی توسط اتم بورون درون ناحیه گاف انرژی و احتمال گذار الکترونی به این ترازها می‌باشد.

مرجع ها

[1] J. Dai, J. Yuan, and P. Giannozzi, "Gas adsorption on graphene doped with B, N, Al, and S: A theoretical study," *Applied Physics Letters*, vol. **95**, (2009) 232105.

[2] B. Biel, X. Blase, F. Triozon, and S. Roche, "Anomalous Doping Effects on Charge Transport in Graphene Nanoribbons," *Physical Review Letters*, vol. **102**, (2009) p. 096803.

[3] T. Humberto, L. Ruitao, T. Mauricio, and S. D. Mildred, "The role of defects and doping in 2D graphene sheets and 1D nanoribbons," *Reports on Progress in Physics*, vol. **75**, (2012) 062501.

[4] S. Kawai, S. Saito, S. Osumi, S. Yamaguchi, A. S. Foster, P. Spijkker, et al., "Atomically controlled substitutional boron-doping of graphene nanoribbons," *Nat Commun*, vol. **6**, (2015) online.

[5] X. Luo, J. Yang, H. Liu, X. Wu, Y. Wang, Y. Ma, et al., "Predicting Two-Dimensional Boron-Carbon Compounds by the Global Optimization Method," *Journal of the American Chemical Society*, vol. **133**, (2011) 16285.

[6] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas," *Physical Review*, vol. **136**, (1964) B864.

[7] D. M. Ceperley and B. J. Alder, "Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method," *Physical Review Letters*, vol. **45**, (1980) 566.

[8] J. P. Perdew and A. Zunger, "Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems," *Physical Review B*, vol. **23**, (1981) 5048.

[9] M. S. José, A. Emilio, D. G. Julian, G. Alberto, J. Javier, O. Pablo, et al., "The SIESTA method for ab initio order-*N* materials simulation," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. **14**, (2002) 2745.

[10] N. Troullier and J. L. Martins, "Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations," *Physical Review B*, vol. **43**, (1991) 1993.

[11] E. Artacho, D. Sánchez-Portal, P. Ordejón, A. García, and J. M. Soler, "Linear-Scaling ab-initio Calculations for Large and Complex Systems," *physica status solidi (b)*, vol. **215**, (1999) 809.

[12] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, "Special points for Brillouin-zone integrations," *Physical Review B*, vol. **13**, (1976) 5188.

[13] J. J. Sakurai and J. Napolitano, "Modern quantum mechanics"; 2th edition, Addison-Wesley, (1985) 337.

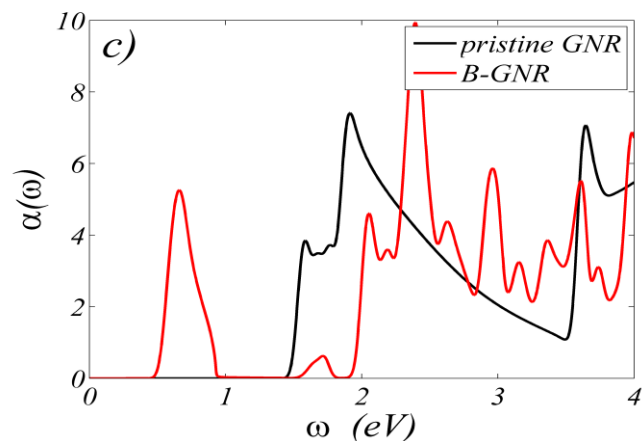
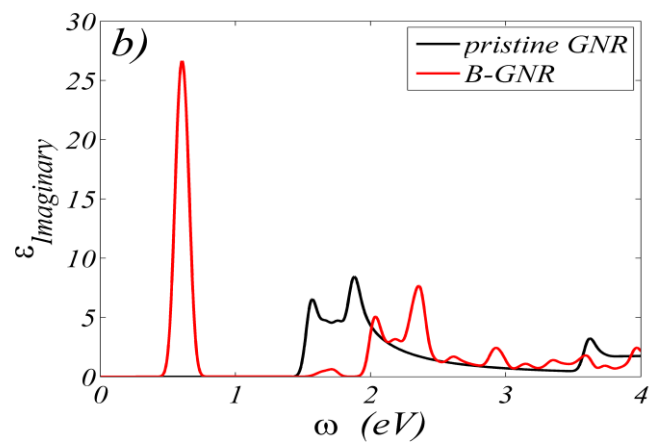
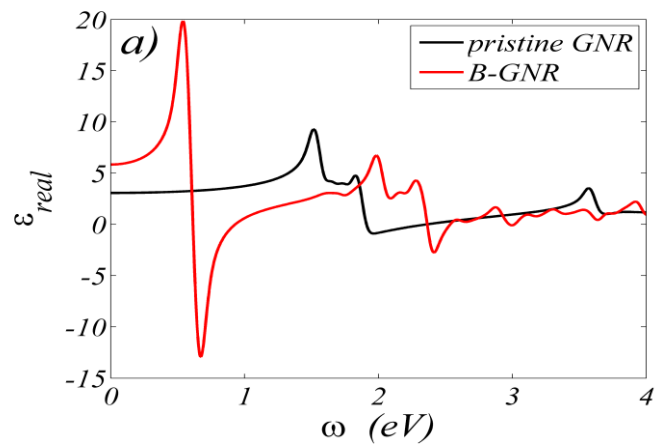
[14] D. Prezzi, D. Varsano, A. Ruini, A. Marini, and E. Molinari, "Optical properties of graphene nanoribbons: The role of many-body effects," *Physical Review B*, vol. **77**, (2008) 041404.

[15] H. Nematian, M. Moradinasab, M. Pourfath, M. Fathipour, and H. Kosina, "Optical properties of armchair graphene nanoribbons embedded in hexagonal boron nitride lattices," *Journal of Applied Physics*, vol. **111**, (2012) 093512.

[16] R. R. Cloke, T. Marangoni, G. D. Nguyen, T. Joshi, D. J. Rizzo, C. Bronner, et al., "Site-Specific Substitutional Boron Doping of Semiconducting Armchair Graphene Nanoribbons," *Journal of the American Chemical Society*, vol. **137**, (2015) 8872.

[17] P. Ruffieux, J. Cai, N. C. Plumb, L. Patthey, D. Prezzi, A. Ferretti, et al., "Electronic Structure of Atomically Precise Graphene Nanoribbons," *ACS Nano*, vol. **6**, (2012) 6930.

[18] Y.-W. Son, M. L. Cohen, and S. G. Louie, "Energy Gaps in Graphene Nanoribbons," *Physical Review Letters*, vol. **97**, (2006) 216803.



شکل ۴: مقایسه نمودارهای اپتیکی نانونوارگرافینی در حالت خالص با حالتی که اتم بورون تزریق شده است. الف) قسمت حقیقی تابع دی الکتریک. ب) قسمت موهومی تابع دی الکتریک. ج) ضریب جذب.