

بدست آوردن ویژه حالت های انرژی پتانسیل پیوند بین سطح مس و کربن در رشد گرافن به

روش رسوب بخار شیمیایی

سعادت تفرودی^۱، مهناز^۱؛ نادری، نیما^۱؛ ثابت داریانی، رضا^۲

^۱ پژوهشکده نیمه هادیها، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج

گروه فیزیک، دانشگاه الزهرا، تهران

چکیده

در این مقاله، انجام محاسبات ویژه حالت های انرژی پیوند بین سطح مس و کربن در رشد گرافن در اولین لایه رسوب تشکیل شده به روش CVD را بدست می آوریم. پتانسیل همپوشانی اوربیتال ها را به عنوان یک اختلال در نظر گرفتیم. پیوند بین دایمر کربنی و سطح کاتالیزور (مس)، یک پیوند سست می باشد، پیوندی از جنس واندروالس. که تنها یک حالت میانی و موقت و در عین حال ضعیف می باشد، بنابراین لب های پیوند پای در دایمر کربنی، خود را در شرایط هم پوشانی با اوربیتال s مس قرار داده که با توجه به شکل ایده آل دمبلی شکل p_z و کروی s، ما شکل پتانسیل خود را از لحاظ ریاضی به صورت پتانسیل دایروی عمودی از دید اوربیتال s مس و بیضوی هندلولی از دید دایمر کربنی پیشنهاد کردیم.

Calculation of the potential energy eigenstates of a link between copper and carbon in growth of graphene by Chemical Vapor Deposition method

Saadat Tagharoodi, Mahnaz¹; Naderi, Nima¹; Sabet Dariani, Reza²

¹ Institute of Materials and Energy (MERC), Karaj

² Department of Physics, Alzahra University

Abstract

In this paper, we obtained analytic calculation of potential energy eigenstates between copper and carbon in graphene growth by CVD method in the first deposition layer. We consider orbitals overlap Potential as a perturbation. The link between carbon dimers and the catalyst surface atoms (Cu) is a weak link, it is van der Waals interaction. It is only a temporary intermediate state. So cheeks of bonding in carbon dimers, place In terms of overlap with the orbitals of s copper., That due to ideal shape dumbbell-shaped p_z and spherical s. Thus, in mathematical terms, we **suggest** vertical circular potential which is due to copper, and for Carbon dimers hyperbolic parabola potential.

PACS No. 73-20

مقدمه

زمانی رسوب ذرات، در این روش دانست، و از آن نوع پیوند بین دایمر های کربنی و سطح زیرلایه مس را تحلیل کرد [۲]. در سنتز گرافن CVD بیشتر از متان به عنوان واکنشگر هیدروکربنی منبع کربن استفاده شده است. به علت قدرت پیوند C-H در متان (۴۴۰ KJ/mol)، تجزیه گرمایی متان، بدون حضور کاتالیزور یا فعال سازی پلاسمایی، تنها در دماهای بسیار بالا (بالا تر از

انرژی پتانسیل یک اتم سطح، با نزدیک شدن اتم یا مولکول به سطح، کاهش می یابد. ساخت نانو ساختار دو بعدی گرافن به روش رسوب بخار شیمیایی را بررسی می کنیم که پتانسیل برهمکنش بین ذرات در حال رسوب با اتمهای سطحی کاتالیست مس را می توان تابعی از فاکتورهای موثر فاصله دو اتم، فاصله

پیوند می زند و دوباره، ترکیب حاصله به $C=C$ دیگری برخورد کرده و به همان صورت پیوند می زند و ادامه می یابد تا اولین شش گوشه با یک لبه دسته صندلی آماده تشکیل دومین حلقه می باشد. در تمام این مدت پیوند ها از جهت عمودی با زیر لایه پیوندی سست برقرار کردند، که می توانیم توجیه کنیم که یک الکترون اوربیتال $2p_z$ کربن بدون در نظر گرفتن اسپین، تحت پتانسیل V ، در اثر نزدیک شدن کربن با سطح مس قرار می گیرد. افت پتانسیل بین این دو واکنش کننده، با یک مسئله اختلال حل شده می توانیم ویژه حالت انرژی مرتبه صفرم را بدست آوریم.

نظریه بررسی شده:

الف: پتانسیل دایروی عمودی از دید اوربیتال s مس

در ابتدا پتانسیل بین دو سطح، عمودی و ایستاده در نظر گرفته می

$$V = \text{Constant} (x^2 + y^2) \quad (1) \quad \text{شود.}$$

اختلال مرتبه اول را محاسبه می کنیم:

$$x = r \sin \theta \cos \phi, y = r \sin \theta \sin \phi$$

با در نظر گرفتن مقدار واحد برای ثابت:

$$\langle n=1; l=1; m=\pm 1, 0 | (x^2 + y^2) | n=1; l=1; m=\pm 1, 0 \rangle =$$

شکل انتگرالی را می نویسیم:

$$= \iiint R(r) Y^m(\theta, \phi) [(r^2 \sin^2 \theta \cos^2 \phi + r^2 \sin^2 \theta \sin^2 \phi) R^*(r) Y^{*m}(\theta, \phi) r^2 \sin \theta d\theta d\phi dr$$

$$\iiint R(r) Y^m(\theta, \phi) [r^2 \sin^2 \theta (\cos^2 \phi + \sin^2 \phi) R^*(r) Y^{*m}(\theta, \phi) r^2 \sin \theta d\theta d\phi dr$$

$$\iiint R(r) Y^m(\theta, \phi) [r^2 \sin^2 \theta] R^*(r) Y^{*m}(\theta, \phi) r^2 \sin \theta d\theta d\phi dr$$

تعریف می کنیم:

$$Y^m(\theta, \phi) = e^{im\phi}$$

$$Y^{*m}(\theta, \phi) = e^{-im\phi}$$

$$\iiint R(r) e^{im\phi} [r^2 \sin^2 \theta] R^*(r) e^{-im\phi} r^2 \sin \theta d\theta d\phi dr$$

قسمت انتگرالی مربوط به ϕ :

$$Y^m(\theta, \phi) Y^{*m}(\theta, \phi) = e^{i(m-m)\phi}$$

اگر:

$$m = m' \rightarrow e^0 = 1$$

$$m = 1, m' = 0 \rightarrow \int_0^{2\pi} e^{i\phi} d\phi = \frac{1}{i} e^{i\phi} = 0$$

۱۲۰۰ درجه سانتی گراد) امکان پذیر می باشد. به منظور کاهش دمای لازم جهت تجزیه متان (به کمتر از ۹۰۰ درجه سانتی گراد) و کنترل سازوکار رشد گرافن، به طور گسترده از فلزات واسطه بخصوص Cu استفاده شده است. در نتیجه فرآیند ساخت گرافن CVD یک واکنش شیمیایی کاتالیزوری ناهمگن محسوب می شود که در آن فلز دو نقش زیرلایه و کاتالیزور را با هم دارد [1]. در کاتالیزورهای ناهمگن می بایست به خواص شیمیایی سطح فلز توجه نمود. امتیاز فلزات واسطه این است که دارای یک یا بیش از یک الکترون منفرد d ، در خارجی ترین لایه الکترونی خود هستند و در نتیجه نسبت به فلزات غیر واسطه، که تنها دارای الکترون های ظرفیت s و p می باشند، تمایل بسیار بیشتری به جذب سطحی و شیمیایی ترکیبات هیدروکربنی از خود نشان می دهند تجزیه هیدروکربن CH_4 در روش CVD، به دمای بالا و فشار پایین نیاز دارد که تحت چنین شرایطی انرژی آزاد گیبس سیستم شیمیایی به سرعت به کمترین مقدار خود می رسد و در نتیجه محصول جامد تشکیل می شود.

نکته مهم در تکمیل واکنش هیدروژن زدایی از پیش ماده هیدروکربنی (CH_x) یک مسئله مهم باقی می ماند و آن، این است که با توجه به محاسبات نظری براساس نظریه تابعی چگالی (DFT) برای مس، مشخص می نماید که احتمال رخ داد واکنش های هیدروژن زدایی تنها تا $x=2$ می باشد و وجود تفکیک پیوند یگانه کربن، CH مرحله محدود کننده سرعت واکنش است و به سختی تکمیل می شود. این پیوند یگانه ها روی مس مسیرشان را به طرف جوانه زنی، با تشکیل پیوند دوگانه کربنی و هم زمان با هیدروژن زدایی ادامه می دهند.

عدم مشاهده فاز کربید برای مس به علت واکنش پذیری پایین با کربن به این حقیقت نسبت داده می شود که مس در پایدارترین ساختارش یک پوسته الکترون $3d$ پر دارد و به خاطر این توزیع الکترونی متقارن، دافعه های متقابل به حداقلی رسد [4].

شکل منظم اتم های مس در شبکه، ایجاد پیوند بین کربن ها را با زاویه 120° درجه امکان پذیر کرده به این صورت که $C=C$ به $C=C$ برخورد کرده به علت الکترونگاتیوی زیاد کربن (۲.۵) و خواستار پایداری بیشتر، پیوند دوگانه را شکسته و با کربن مجاور

$$\frac{(e^{2i\varphi} + e^{-2i\varphi})}{2} = \cos 2\varphi$$

$$\int e^{-im\varphi} \left[\frac{(e^{2i\varphi} + e^{-2i\varphi})}{2} \right] e^{im\varphi} d\varphi =$$

اگر تعریف کنیم:

$$m=1, m'=0 \rightarrow \int e^{-i\varphi} \left[\frac{(e^{2i\varphi} + e^{-2i\varphi})}{2} \right] * 1 d\varphi$$

$$= \frac{1}{2} \int e^{i\varphi} d\varphi + \frac{1}{2} \int e^{-3i\varphi} d\varphi = \frac{1}{2} \{-ie^{i\varphi}\}_0^{2\pi} =$$

$$(-i)[\cos\varphi + i\sin\varphi]_{-i+i=0} + \frac{1}{2} \{i/3(e^{-3i\varphi})\}_0^{2\pi} = i/3 -$$

$$i/3 = 0$$

شکل ماتریسی این انتگرال:

$$= \begin{vmatrix} \langle 111|V|111 \rangle & \langle 111|V|110 \rangle & \langle 111|V|11-1 \rangle \\ \langle 110|V|111 \rangle & \langle 110|V|110 \rangle & \langle 110|V|11-1 \rangle \\ \langle 11-1|V|111 \rangle & \langle 11-1|V|110 \rangle & \langle 11-1|V|11-1 \rangle \end{vmatrix}$$

$$\langle 111|V|110 \rangle = \langle 111|V|11-1 \rangle = 0$$

$$\langle 110|V|111 \rangle = \langle 110|V|110 \rangle = 0$$

$$\langle 11-1|V|11-1 \rangle = \langle 11-1|V|110 \rangle = 0$$

$$\langle 11-1|V|111 \rangle \neq 0, \langle 111|V|11-1 \rangle \neq 0$$

$$\langle 110|V|11-1 \rangle = 0$$

$$\langle 1; 1; \pm 1, 0 | V | 1; 1; \pm 1, 0 \rangle =$$

$$= \begin{vmatrix} 0 & 0 & \langle 111|V|11-1 \rangle \\ 0 & 0 & 0 \\ \langle 11-1|V|111 \rangle & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

پتانسیل حقیقی می باشد، پس عبارت زیر برقرار است.

$$\langle 11-1|V|111 \rangle = \langle 111|V|11-1 \rangle^* = T$$

$$\begin{vmatrix} 0 & 0 & T \\ 0 & 0 & 0 \\ T & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

بنابراین ماتریس را به صورت روبرو می نویسیم:

حل معادله ویژه مقدراری را انجام می دهیم

$$\rightarrow |V - \lambda I| = 0 \rightarrow \begin{vmatrix} -\lambda & 0 & T \\ 0 & -\lambda & 0 \\ T & 0 & -\lambda \end{vmatrix} = 0$$

$$\rightarrow (-\lambda^3 + 0 + 0) - (T^2 \lambda + 0 + 0) = -\lambda^3 + T^2 \lambda = 0$$

$$\lambda_1 = 0, \lambda_2 = +T, \lambda_3 = -T$$

$$\lambda_1 = 0 \rightarrow \begin{vmatrix} 0 & 0 & T \\ 0 & 0 & 0 \\ T & 0 & 0 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a \\ b \\ c \end{vmatrix} = 0 \begin{vmatrix} b \\ c \end{vmatrix} \rightarrow |0\rangle = |110\rangle$$

$$m=1, m'=-1 \rightarrow \int_0^{2\pi} e^{2i\varphi} d\varphi = \frac{1}{2i} e^{2i\varphi} = 0$$

$$\langle 111|V|110 \rangle = \langle 110|V|111 \rangle = 0$$

$$\langle 111|V|11-1 \rangle = \langle 11-1|V|111 \rangle = 0$$

$$\langle 11-1|V|110 \rangle = \langle 110|V|11-1 \rangle = 0$$

نمایش ماتریسی:

$$\langle 1; 1; \pm 1, 0 | V | 1; 1; \pm 1, 0 \rangle =$$

$$= \begin{vmatrix} 1 & \langle 111|V|110 \rangle & \langle 111|V|11-1 \rangle \\ \langle 110|V|111 \rangle & 1 & \langle 110|V|11-1 \rangle \\ \langle 11-1|V|111 \rangle & \langle 11-1|V|110 \rangle & 1 \end{vmatrix}$$

حل معادله ویژه مقدراری را انجام می دهیم:

$$|V - \lambda I| = 0 \rightarrow \begin{vmatrix} -\lambda & 0 & 0 \\ 0 & -\lambda & 0 \\ 0 & 0 & -\lambda \end{vmatrix} = 0 \rightarrow -\lambda^3 = 0$$

$$\lambda_1 = 0 \rightarrow |0\rangle = |000\rangle$$

ب: پتانسیل بیضوی هذلولی از دید دایمر کربنی:

اما اگر این پتانسیل را از جهت پیوند π بینیم و شکل دبللی اوربیتال p ، یک پتانسیل بیضوی هذلولی گون باشد.

$$V = \text{Constant} (x^2/a^2 - y^2/b^2) \quad (2)$$

برای سادگی حل:

$$a=1, b=1 \rightarrow V = \text{Constant} (x^2/1 - y^2/1)$$

$$x = r \sin\theta \cos\varphi, \quad y = r \sin\theta \sin\varphi$$

اختلال مرتبه اول را محاسبه می کنیم:

$$\langle n=1, l=1, m=\pm 1, 0 | C (x^2/1 - y^2/1) | n=1, l=1, m=\pm 1, 0 \rangle$$

$$= \iiint F(r) Y(\theta, \varphi) [C (r^2 \sin^2\theta \cos^2\varphi - r^2 \sin^2\theta \sin^2\varphi)] F^*(r) Y^*(\theta, \varphi) r^2 \sin\theta d\theta d\varphi dr$$

$$\iiint F(r) Y(\theta, \varphi) [C r^2 \sin^2\theta (\cos^2\varphi - \sin^2\varphi)] F^*(r) Y^*(\theta, \varphi) r^2 \sin\theta d\theta d\varphi dr$$

$$\iiint F(r) Y(\theta, \varphi) [C r^2 \sin^2\theta (\cos 2\varphi)] F^*(r) Y^*(\theta, \varphi) r^2 \sin\theta d\theta d\varphi dr$$

$$Y^m(\theta, \varphi) = e^{-im\varphi}$$

$$Y^{m'}(\theta, \varphi) = e^{im'\varphi}$$

$$\iiint F(r) e^{-im\varphi} [C r^2 \sin^2\theta (\cos 2\varphi)] F^*(r) e^{im'\varphi} r^2 \sin\theta d\theta d\varphi dr$$

محاسبه انتگرال قسمت وابسته به زاویه φ با توجه به اینکه تنها

عامل متغییر در پتانسیل اختلال می باشد:

ها مثل کووالانس می باید باشد، بنابراین لب های پیوند پای در دیمر کربنی، خود را در شرایط هم پوشانی با اوربیتال s مس قرار داده که با توجه به شکل ایده آل دمبلی شکل p_z و کروی s ما شکل پتانسیل خود را از لحاظ ریاضی به صورت پتانسیل دایروی عمودی از دید اوربیتال s مس و بیضوی هذلولی از دید پیوند پای در دیمر کربنی پیشنهاد کردیم.

پیوند ضعیف، π و σ مابین دیمرکربنی و سطح زیرلایه، فرصت کافی برای متصل شدن کربن ها به زنجیره را، با شکستن یک پیوند سیگمای دیمرکربنی و تشکیل حلقه شش ضلعی پایدار با هیبرید sp^2 ، به دلیل رسیدن کربن ها روی زیرلایه به حداقل انرژی نتیجه می دهد. بنابراین توجیه علت تشکیل گرافن کم لایه با سطح مقطع زیاد به روش CVD، بر روی مس با بیان پتانسیل پیوند و پایداری رشد گرافن دو بعدی، که اتم های کربن با هیبرید sp^2 به هم متصل شده اند و یک پیوند π عمود بر صفحه اش دارد، توصیف شده است. کیفیت آگاهی از اولین لایه رسوب تشکیل شده، در بهبود چگونگی ساخت گرافن به روش تجربی با کیفیت سطح بیشتر و کم لایه بسیار کمک کننده می باشد.

مرجع ها

- [1] Y. Zhang, L. Zhang and Ch. Zhou. "Review of chemical vapor deposition of graphene and related applications". *Accounts of chemical research* **46** (10) (2012) 2329-2339.
- [2] C. T. Au, Ch. F. Ng and M. Sh. Liao. "Methan dissociation and syngas formation on Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au: A theoretical study". *Journal of Catalysis* **185** (1999) 12-22.
- [3] A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus and J. Kong. "Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates Chemical Vapor Deposition". *Nanoletters* **9** (2009) 30-35.
- [4] C. Mattevi, H. Kim and M. Chhowalla. "A review of chemical vapor deposition of graphene on copper". *Journal of materials chemistry* **21** (2010) 3324-3334

$$\lambda = +T \rightarrow \begin{vmatrix} 0 & 0 & T \\ 0 & 0 & 0 \\ T & 0 & 0 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a \\ b \\ c \end{vmatrix} = +T \begin{vmatrix} a \\ b \\ c \end{vmatrix}$$

$$\rightarrow |+\rangle = 1/2^{1/2} (|111\rangle + |11-1\rangle)$$

$$\lambda = -T \rightarrow \begin{vmatrix} 0 & 0 & T \\ 0 & 0 & 0 \\ T & 0 & 0 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a \\ b \\ c \end{vmatrix} = -T \begin{vmatrix} a \\ b \\ c \end{vmatrix}$$

$$\rightarrow |-\rangle = 1/2^{1/2} (|111\rangle - |11-1\rangle)$$

به این نتیجه می رسیم که سه ویژه حالت انرژی داریم. جذب سطحی روی سطح جامد به واسطه نیروهای جاذبه اتمها یا مولکولهای واقع در سطح جامد باعث می شود مولکول های جذب شده را بتوان به این صورت در نظر گرفت که تشکیل فاز دو بعدی می دهند. در فاز دو بعدی مولکول هنوز دو درجه آزادی از درجات آزادی انتقالی را داراست. در این حالت فیلم جذب شده متحرک است چنانچه مولکول تمام درجات آزادی خود را از دست دهد، فیلم جذب شده غیر متحرک است. نیروهایی که موجب جذب سطحی فیزیکی می شوند از نوع نیروهای واندروالس هستند. معمولاً تغییر آنتالپی در جذب شیمیایی بسیار بیشتر از تغییر آنتالپی در جذب سطحی فیزیکی است. جذب شیمیایی در دماهای پایین نمی تواند با سرعت قابل ملاحظه ای صورت گیرد زیرا جذب شیمیایی دارای انرژی فعالسازی است. هر چقدر دما افزایش یابد سرعت جذب شیمیایی به سرعت افزایش می یابد.

نتیجه گیری

روش ما استفاده از روش اختلال بود، ما این پتانسیل همپوشانی اوربیتال ها را به عنوان یک اختلال در نظر گرفتیم. اینکه دقیقاً چطور یک الکترون مسیر خود را از پیوند پای منحرف کرده و سعی در همپوشانی ابر اوربیتال s مس می کند مسئله ای بود که با توجه به آزمایشات تجربی کارها، مشخص می شد که پیوند بین دیمر کربنی و اتم های سطحی کاتالیزور(مس)، یک پیوند سست می باشد، پیوندی از جنس واندروالس. که تنها یک حالت میانی و موقت و در عین حال ضعیف نسبت به سایر پیوند