کزاین برتر اندیشه برنگذرد

بنام خداوند جان و خرد



مقـــــالـه‌نـــــامه

پانزدهمین کنفرانس انجمن فیزیک ایران ماده چگال

دانشگاه صنعتی قم، ۸ و ۹ بهمن ۱۳۹۹

15thConferenceonCondensedMatter

محاسبه خواص ساختاری و دینامیکی بلور دی اکسید توریم در دما و فشار بالا

صحافی، محمد حسین[۱]؛ چولکی، عرفان[۲]

[۱] گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه مازندران، بابلسر

[۲] دانشکده فیزیک، دانشگاه آزاد اسلامی کرمانشاه ، کرمانشاه

چکیده

در این مقاله، با استفاده از نظریهٔ تابعی چگالی خواص ترمودینامیکی، ساختاری و طیف ارتعاشی دی اکسید توریم مورد مطالعه قرار گرفته است. به منظور محاسبهٔ معادلات کوهن-شم جهت بدست آوردن کمینهٔ انرژی کل بلور از نرم افزار کوانتوم اسپرسو، که یک کد محاسباتی متن باز است، استفاده شده است. طیف ارتعاشی دی اکسید توریم در امتداد مسیرهای پر تقارن مختلف بررسی شد که نتایج بدست آمده حاکی از پایداری دینامیکی سامانهٔ بلوری بود. از مدل شبه هماهنگ دبای-اینشتین به منظور محاسبهٔ خواص ترمودینامیکی دی اکسید توریم تحت دما و فشار بالا استفاده شده است. نتایج شبیه سازی نشان دادند که دمای دبای دی اکسید توریم با افزایش دما در یک فشار ثابت کاهش می‌یافت و با افزایش فشار در یک دمای ثابت افزایش پیدا می‌کرد. افزایش دمای دبای بیانگر افزایش سختی بلور و سرعت صوت متوسط بود. مدول حجمی آدیاباتیک با افزایش فشار در همهٔ دماهای مورد نظر، افزایش می‌یافت.

کلمات کلیدی : نظریهٔ تابعی چگالی، سوخت هسته ای، نیروگاه اتمی، طیف فونونی، خواص ترمودینامیکی

Calculation of thermodynamic quantity of atomic power plant' fuel in high temperature and pressure

Cholaki, Erfan[1]; Sahafi, Mohammad hossein[2]

[1] Department of Physics, Faculty of science, Islamic azad university of Kermanshah, Kermanshah
[2] Department of Physics, Faculty of science, university of Mazandaran, baboisar

Abstract

In this paper, using the Density Functional Theory (DFT), the thermodynamic, structural properties and vibrational spectrum of thorium dioxide have been studied. Quantum espresso software, which is an open source computing code, has been used in order to compute the kohn-Sham equations to obtain the minimum total energy of crystal. The vibrational spectrum of the thorium dioxide was examined along various symmetrical directions, and the results showed the dynamical stability of the crystal system. The quasi-harmonic Debye-Einstein model was used to calculate the thermodynamic properties of thorium dioxide at high temperatures and pressures. The simulation results showed that the Debye temperature of thorium dioxide decreased with increasing temperature at a constant pressure and increased with increasing pressure at a constant temperature. Increasing the Debye temperature indicated an increase in the crystal stiffness and the average sound velocity. Adiabatic bulk modulus increased with increasing pressure at all desired temperatures.

Keywords: Density Functional Theory, Nuclear Fuel, Atomic Power Plant, Phonon Spectrum, Thermodynamic Properties

PACS No. 60 ,63 ,65 ,81

مقدمه

در سال‌های اخیر، راکتورهای هسته‌ای پیشرفته به استفاده از توریم و ترکیبات آن روی آورده‌اند. دی‌اکسید توریم در دستهٔ مواد سرامیکی

طبقه بندی می‌شود و خواص فیزیکی ویژهٔ آن مانند بالا بودن دمای ذوب، رسانش گرمایی بالا و کم بودن ضریب انبساط گرمایی، این ماده را بسیار مورد توجه قرار داده است[1] . مقدار عنصر توریم در طبیعت، ۳ تا ٤ برابر مقدار اورانیم است. با کاهش سریع ذخیره معادن اورانیوم در جهان، اکسیدهایی که حاوی اکتینیدها هستند، مورد توجه قرار گرفته اند. یکی از مناسب ترین و ایمن ترین سوخت‌های مخلوط اکسیدی که می‌توانند در نسل چهارم راکتورهای هسته‌ای به کار گرفته شود، دی اکسید توریم است[۲]. در سال‌های اخیر، مهندسان هسته‌ای تحقیقات نظری و تجربی را بر روی سوخت‌های پایه توریمی انجام داده‌اند. برای مثال: ریچارد و همکاران [۳] ساختارهای کریستالی اکتینیدهای سبک را با استفاده از روش امواج تخت در دمای صفر مطلق مطالعه کرده‌اند. آتا و همکاران [٤] خواص مغناطیسی، ساختاری و الکترونی نیتریدهای اکتنید را به وسیلهٔ روش موج تخت بهبود یافتهٔ خطی تمام – الکترونی تمام – پتانسیل مطالعه کرده‌اند. لیم و همکاران [٥] ساختار نواری، مدول حجمی، چگالی حالت‌های کاربید توریم را به وسیلهٔ نظریهٔ تابعی چگالی با در نظر گرفتن شرایط مرزی دوره‌ای گزارش کرده‌اند. تا کنون خواص گرمایی دی اکسید توریم تحت دما و فشار بالا مورد بررسی قرار نگرفته است. در این تحقیق، با استفاده از محاسبات ابتدا به ساکن و روش امواج تخت بر پایهٔ نظریهٔ تابعی چگالی و نظریهٔ اختلالی تابعی چگالی خواص ترمودینامیکی، ساختاری و پاشندگی فونونی دی اکسید توریم مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است.

جزییات محاسبات

دی اکسید توریم دارای تقارن $Fm\,3m$ و گروه فضایی ۲۲۵، با سه اتم در سلول اولیه است محاسبات نظریهٔ تابعی چگالی با استفاده از کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو [٦] و روش امواج تخت انجام می شود. برای در نظر گرفتن برهمکنش های الکترون-یون از شبه پتانسیل های فوق نرم با تابعیت تقریب شیب تعمیم یافته [۷] در فرمول بندی پردو-بورک-ارزنهف [۸] برای پتانسیل تبادلی – همبستگی استفاده می شود. به منظور حل معادلات تک ذره کوهن-شم نمونه برداری از ناحیهٔ اول بریلوئن به صورت یک شبکه ۱۲×۱۲×۱۲ از فضای نقاط « با استفاده از روش مش‌بندی مونخورست پک [۹] انجام می شود. توابع موج الکترونی با یک انرژی قطع Ry ۱۸۰ بهینه شده اند و خطای مجاز در انرژی کل بین دو چرخهٔ خودسازگار در حدود 10^{-4} ev بر اتم است.

روش کار

مدل شبه هماهنگ دبای- اینشتین

برای محاسبهٔ خواص گرمایی دی اکسید توریم از مدل شبه هماهنگ دبای-اینشتین [۱۰] استفاده شده است. به منظور توصیف رفتار ترمودینامیکی جامدات، ابتدا باید انرژی آزاد گیبس غیر تعادلی $(G^*(V;P,T))$ را محاسبه نمود

$$G^*(V;P,T) = E_{sta}(V) + PV + F^*_{vib}(\Theta(V);T) \qquad (۱)$$

که می توان آن را به صورت زیر مینیمم کرد

$$\left(\frac{\partial G^*(V;P,T)}{\partial V}\right)_{P,T} = 0 \qquad (۲)$$

در روابط فوق V بیانگر حجم سلول، $(E_{sta}(V))$ بیانگر انرژی استاتیک در حالت پایه و $(F^*_{vib}(\Theta(V),T))$ بیانگر انرژی مربوط به ارتعاشات اتمی در یک سلول واحد در دمای T است و شامل جملات آکوستیکی و اپتیکی می باشد. همچنین انرژی آزاد هلمهولتز غیر تعادلی $(F(V,T))$ به عنوان یک کمیت مهم دیگر را می توان به صورت زیر معرفی نمود

$$F(V,T) = E_{sta}(V) + F^*_{vib}(\Theta(V),T) \qquad (۳)$$

$$F^*_{vib}(\Theta(V),T) = F_{op} + F_{ac} \qquad (٤)$$

دمای دبای سامانهٔ بلوری به صورت زیر محاسبه می شود

$$\theta_D = \frac{\omega_D}{k_B} = \frac{1}{k_B}\left(\frac{6\pi^2 n}{V}\right)^{1/3} v_0 \qquad (٥)$$

که در آن v_0 و ω_D به ترتیب سرعت صوت متوسط و بیشینه فرکانس فونونی در داخل بلور است. دمای دبای تحت مدل شبه هماهنگ دبای-اینشتین به صورت زیر محاسبه می شود

$$\theta_D = \frac{1}{k_B}\left(6\pi^2 V^{1/2} n\right)^{1/3} f(\sigma)\sqrt{\frac{B_{sta}}{M}} \quad (٦)$$

که در آن B_{sta}، n و V به ترتیب مدول حجمی آدیباتیک، تعداد اتم ها در داخل سلول اولیه و حجم سلول واحد می باشند.

تابع $f(\sigma)$ به صورت زیر بیان می شود

$$f(\sigma) = \left\{3\left[2\left(\frac{2}{3}\frac{(1+\sigma)}{(1-\sigma)}\right)^{3/2} + \left(\frac{1}{3}\frac{(1+\sigma)}{(1-\sigma)}\right)^{3/2}\right]^{-1}\right\}^{1/3} \quad (٧)$$

که در آن σ نسبت پوانسون است.

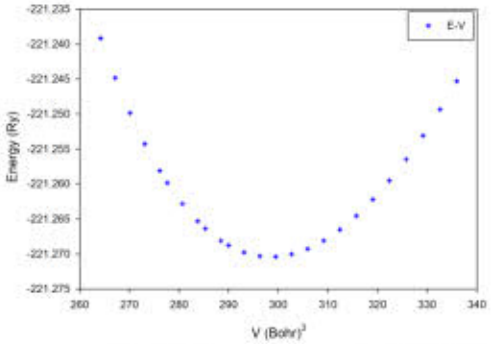
مدول حجمی آدیاباتیک، بیانگر اندازه گیری میزان مقاومت در برابر فشرده سازی آن ماده است و به صورت زیر تعریف می شود

$$B_S = -V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S \quad (٨)$$

نتایج و بحث

خواص ساختاری دی اکسید توریم

منحنی معادلهٔ درجه سوم بریچ-مورناگون بر نمودار انرژی-حجم برازش شده و به کمک آن، ثابت شبکه بهینه‌شده a_0(Å) ، مدول حجمی(B) و مشتق مدول حجمی نسبت به فشار (B'_0) پیش بینی شده‌اند. نمودار انرژی- حجم بلور در شکل (۱) نشان داده شده است. نتایج به دست آمده و قیاس کمیت‌های حاصل با مطالعات نظری[۱۱] و تجربی[۱۲] دیگر در جدول شماره (۱) گردآوری شده است. کمیت‌های درج شده، نمایانگر آن است که مقدار ارائه شده توسط روش شبه پتانسیل های فوق نرم، برای پارامتر تعادلی شبکهٔ دی اکسید توریم، تقریبا ٪۰/۲۷ بیشتر از مقدار تجربی است. علاوه بر این، مدول حجمی محاسبه شده با روش شبه پتانسیل های فوق نرم تقریبا ٪۲/۷۱ و مشتق مرتبهٔ اول مدول حدودا ٪۲٦ ،کمتر از مقدار تجربی تخمین زده شده‌اند.



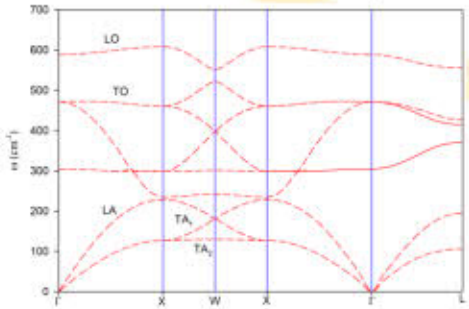
شکل ۱ : نمودار انرژی کل بلور بر حسب حجم دی اکسید توریم.

جدول ۱ : خواص ساختاری محاسبه شده شامل ثابت شبکه (a_0)، مدول حجمی (B)، مشتق مرتبهٔ اول مدول حجمی (B'_0) با استفاده از برازش معادلهٔ حالت درجه سوم بریچ-مورناگون و مقایسه با کارهای نظری و تجربی دیگر.

کارهای انجام شده	a_0(Å)	B(GPa)	B'_0
کار حاضر	۵،٦۱	۱۸۹،۷	۳،۹٦
کار تجربی	۵،۵۹	۱۹۵	۵،٤
کار نظری	۵،٦۱	۱۹۸	٤،۵

پاشندگی فونونی دی اکسید توریم

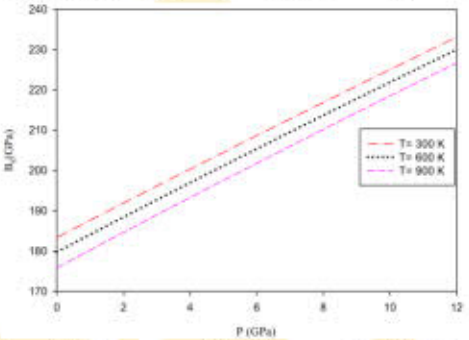
شکل (۲) پراکندگی فونونی دی اکسید توریم را در مسیرهای پرتقارن مختلف نشان می‌دهد که در فشار صفر و دمای صفر مطلق محاسبه شده است. در این شکل تعداد ٦ شاخه نوری (اپتیکی) و ۳ شاخه صوتی (آکوستیکی) و در مجموع، ۹ شاخه فونونی نمایان است. آنچه نمودار نشان می‌دهد، مطابق سلول واحد اولیه است که ۳ اتم دارد. از ٦ شاخه اپتیکی قابل مشاهده، دو مد نوری طولی (LO) و چهار مد نوری عرضی (TO) هستند. بررسی منطقهٔ اول بریلوئن نشان می‌دهد که فرکانس فونونی موهومی در این ناحیه وجود ندارد. نتیجه آن که دی اکسید توریم در ساختار بلوری خود، از پایداری دینامیکی برخوردار است.



شکل۲ : پاشندگی فونونی دی اکسید توریم در دما و فشار صفر.

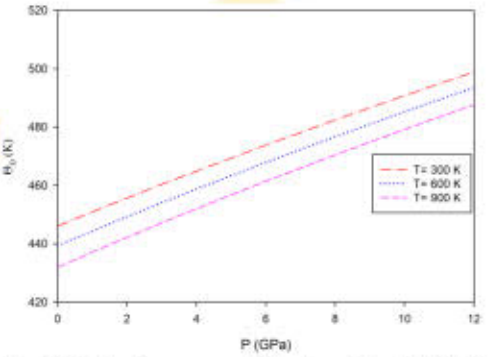
خواص ترمودینامیکی دی اکسید توریم

یکی از کمیت‌های مهم خواص مکانیکی، مدول حجمی آدیاباتیک (B_s) است که برحسب تغییرات دما و فشار در شکل (۳) نشان داده شده است. می‌توان مشاهده کرد که مدول حجمی آدیاباتیک (B_s) با افزایش دما در یک فشار ثابت کاهش می‌یابد. افزایش دما سبب دور شدن اتم‌ها از یکدیگر می‌شود و حجم سلول واحد اولیه افزایش می‌یابد و سختی ماده کاهش پیدا می‌کند. از طرف دیگر مدول حجمی آدیاباتیک با افزایش فشار در همهٔ دماهای مورد نظر، افزایش می‌یابد. افزایش فشار سبب کاهش حجم سلول واحد می‌شود و سختی ماده در برابر فشرده‌سازی افزایش می‌یابد.



شکل ۳ : مدول حجمی آدیاباتیک بر حسب تغییرات دما و فشار.

شکل (٤) دمای دبای (θ_D) را تحت مدل شبه هماهنگ دبای-اینشتین در دماهای مختلف برحسب فشار نشان می‌دهد. شکل (٤) نشان می‌دهد که θ_D با افزایش دما در یک فشار ثابت، کاهش می‌یابد. θ_D متناسب با سرعت صوت در داخل بلور است. افزایش دما سبب افزایش حجم و دور شدن اتم‌ها از یکدیگر می‌شود بنابراین سرعت صوت متوسط کاهش پیدا می‌کند.



شکل ٤ : دمای دبای محاسبه شده بر حسب تغییرات فشار و دما.

نتیجه گیری

در این پژوهش، با استفاده از محاسبات اصول اولیه در چارچوب نظریهٔ تابعی چگالی و رهیافت پاسخ خطی طیف ارتعاشی و خواص ترمودینامیکی دی اکسید توریم توسط کد شبیه ساز کوانتوم اسپرسو مورد مطالعه قرار گرفت. از مدل شبه هماهنگ دبای – اینشتین به منظور محاسبهٔ خواص ترمودینامیکی استفاده شده است. نتایج نشان دادند که مدول حجمی آدیاباتیک (B_s) با افزایش دما در یک فشار ثابت کاهش می‌یابد. افزایش دما سبب دور شدن اتم‌ها از یکدیگر می‌شود و حجم سلول واحد اولیه افزایش می‌یابد و سختی ماده کاهش پیدا می‌کند. مشاهده شد که دمای دبای دی اکسید توریم با افزایش دما در یک فشار ثابت کاهش می‌یافت و با افزایش فشار در یک دمای ثابت افزایش پیدا می‌کرد. افزایش دمای دبای بیانگر افزایش سختی بلور و سرعت صوت متوسط بود.

مرجع‌ها

[۱] J. Park, E.B. Farfán, K. Mitchell, A. Resnick, C. Enriquez and T. Yee, Sensitivity of thermal transport in thorium dioxide to defects, *Journal of Nuclear Materials* **504** (2018) 198-205.
[۲] A. Resnick, K. Mitchell, J. Park, E.B. Farfán and T. Yee, Thermal transport study in actinide oxides with point defects, *Nuclear Engineering and Technology* **51**(5) (2019) 1398-1405.
[۳] N. Richard, S. Bernard, F. Jollet and M. Torrent, Plane-wave pseudopotential study of the light actinides, *Physical Review B* **66**.۲۳۵۱۱۲ (۲۰۰۲) (۲۳)
[۴] R. Atta-Fynn and A.K. Ray, Density functional study of the actinide nitrides, *Physical Review B* **76**(11) (2007) 115101.
[۵] I.S. Lim and G.E. Scuseria, The screened hybrid density functional study of metallic thorium carbide, *Chemical Physics Letters* **460**(1-3) (2008) 137-140.
[۶] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni and I. Dabo, QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials, *Journal of physics: Condensed matter* **21**(39) (2009) 395502.
[۷] F. Favot and A. Dal Corso, Phonon dispersions: Performance of the generalized gradient approximation, *Physical Review B* **60**(16) (1999) 11427.
[۸] J.P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Physical review letters* **77**(18) (1996) 3865.
[۹] J.D. Pack and H.J. Monkhorst, " Special points for Brillouin-zone integrations"—a reply, *Physical Review B* **16**(4) (1977) 1748.
[۱۰] M. Cankurtaran and B. Askerov, Equation of state, isobaric specific heat, and thermal expansion of solids with polyatomic basis in the Einstein-Debye approximation, *physica status solidi (b)* **194**(2) (1996) 499-507.
[۱۱] V. Kanchana, G. Vaitheeswaran, A. Svane and A. Delin, First-principles study of elastic properties of CeO2, ThO2 and PoO2, *Journal of Physics: Condensed Matter* **18**(42) (2006) 9615.
[۱۲] L. Gerward, J. Staun Olsen, U. Benedict, J.-P. Itié and J. Spirlet, The crystal structure and the equation of state of thorium nitride for pressures up to 47 GPa, *Journal of applied crystallography* **18**(5) (1985) 339-341.

سنتز نانوبلورهای هسته-پوسته ZnSe:Cu@ZnS و بررسی اثر ناخالصی مس بر گاف انرژی، اندازه و انرژی اورباخ آن‌ها

ابراهیمی، سعید ؛ سوری، داریوش

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه ملایر، ملایر

چکیده

در پژوهش حاضر، نانوبلورهای ZnSe:Cu و هسته-پوسته ZnSe:Cu@ZnS با درصدهای مولی مختلف ناخالصی مس با استفاده از یک رویکرد آبی-فوتوشیمیایی سریع و در دمای اتاق سنتز شدند. پوسته ZnS با استفاده از واکنشی مبتنی بر حساسیت نوری $Na_2S_2O_3$ روی هسته‌های ZnSe رشد نمود. نانوبلورهای سنتز شده توسط طیف سنجی نوری UV-Vis مورد ارزیابی قرار گرفتند. گاف نواری انرژی نانوبلورهای مذکور در محدوده eV ۳/۶-۳/۴ بدست آمد که این مقدار با افزایش درصد ناخالصی، برای ZnSe:Cu کاهش و برای ZnSe:Cu@ZnS افزایش یافت. همچنین مشخص شد که اندازه ذرات در حدود nm ۱/۹می‌باشد و با افزایش درصد ناخالصی، برای ZnSe:Cu افزایش و برای ZnSe:Cu@ZnS کاهش می‌یابد. نتایج حاصل از انرژی اورباخ نشان داد که برای هر دوی نانوبلورهای ZnSe:Cu و هسته-پوسته ZnSe:Cu@ZnS، افزایش درصد ناخالصی منجر به کاهش کیفیت بلوری می‌شود.

Synthesis of ZnSe:Cu@ZnS Core-Shell nanocrystals and investigation of the effect of Coper impurity on their energy band gap, size and Urbach energy

Ebrahimi, Saeed; Souri, Dariush

Department of Physics, Faculty of science, Malayer University, Malayer

Abstract

In the present research, the ZnSe:Cu and ZnSe:Cu@ZnS core–shell NCs with different molar contents of coper impurity were synthesized using a rapid and room temperature aqueous-photochemical approach. ZnS shell was grown on ZnSe cores using a reaction based on the photo-sensitivity of $Na_2S_2O_3$. The synthesized NCs were investigated by UV-Vis optical spectroscopy. Energy band gap of the mentioned NCs was obtained in range of 3.4-3.6 eV, implying on its decrease/increase with increase of impurity content for ZnSe:Cu and ZnSe:Cu@ZnS, respectively. It was also found that size of particles is about 1.9 nm, showing its increase / decrease with increase of impurity content for ZnSe:Cu and ZnSe:Cu@ZnS, respectively. Results of Urbach energy show that for both of ZnSe:Cu and core–shell ZnSe:Cu@ZnS NCs increase of impurity leads to the decrease of crystalline quality.

PACS No. 61, 68, 78, 81

مقدمه

در سال‌های اخیر نانوبلورهای نیمرسانای لومینسانس کلوئیدی به دلیل خواص منحصربه فرد وابسته به اندازه و پتانسیل کاربردی آن-ها از قبیل ادوات اپتوالکترونیکی، لیزرها و برچسب‌های بیولوژیکی، به طور گسترده‌ای مورد توجه قرار گرفته‌اند[۳-۱]. سلنید روی یکی از مهمترین نیمرسانای II-VI با گاف نواری پهن و مستقیم در حالت توده‌ای eV ۲/۷ می‌باشد و یک کاندیدای مناسب به منظور استفاده در وسایل نور گسیل و دیودهای لیزری است[۴]. هنگامی که نانوبلورهای با گاف نواری باریکتر توسط یک ماده نیمرسانای با گاف نواری پهن‌تر پوشیده شوند، هردوی الکترون و حفره در ناحیه هسته محدودتر می‌شوند. این امر منجر به جایگزیدگی حامل‌های بار همراه با تغییر نرخ بازترکیب حاملهای بار، بهبود بازده کوانتومی و نیز پایداری نانوبلورهای کلوئیدی در مقابل تخریب شیمیایی می‌گردد. این سیستم در اصطلاح هسته-پوسته نامیده می‌شود[۵]. گاف نواری پهن نانوساختارهای برپایه ZnSe مانند نانوبلورهای هسته-پوسته ZnSe@ZnS که با افزودن ناخالصی مس قابل کنترل می‌باشد، موضوع مورد علاقه پژوهش‌های اخیر بوده است[۳و۵]. در این پژوهش نانوبلورهای ZnSe:Cu و ZnSe:Cu@ZnS با استفاده از

یک روش آبی-فوتوشیمیایی سنتز شده و اثر ناخالصی Cu روی برخی خواص نوری آن‌ها مورد بررسی قرار گرفته است.

بخش تجربی

الف) سنتز نانوبلورهای ZnSe به عنوان هسته

برای تهیه نانوذرات ZnSe از ترکیب منبع یون سلنیوم و منبع یون روی تحت شارش گاز آرگون استفاده می‌شود. جهت تهیه نانوذرات ZnSe:Cu نیز پیش از ترکیب آن‌ها ابتدا مقدارهای دلخواهی از محلول سولفات مس ۶ میلی مولار به منبع یون روی اضافه شده و سپس با منبع یون سلنیوم ترکیب می‌شود. جزئیات بیشتر در مرجع[۶]قابل مشاهده است.

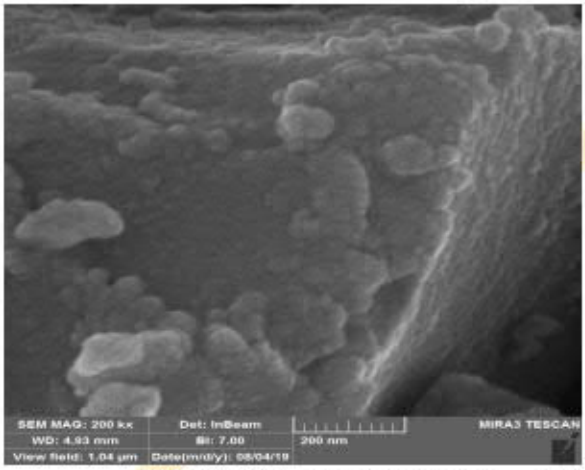
ب) سنتز نانوبلورهای هسته-پوسته ZnSe:Cu@ZnS

به منظور تهیه منبع یون S، مقدار ۰/۱۱۷ g سدیم تیوسولفات ($Na_2S_2O_3$) در ۷/۵ cc آب دی یونیزه حل شده و محلول حاصل به مدت ۸۰ دقیقه تحت تابش UV قرار می‌گیرد. به دلیل حساسیت ماده مذکور به تابش UV، برخی گونه‌های S جداسازی و ایجاد می‌گردند. سپس برای تهیه منبع یون Zn، مقدار ۰/۰۳۳ g استات روی در ۷/۵ cc آب دی یونیزه حل می‌شود. سپس دو محلول حاصل، ترکیب شده و به ۳۰ cc از ZnSe سنتز شده در مرحله قبل افزوده می‌شود. سپس مقدار مناسب تیوگلیکولیک اسید (TGA) خالص به محلول مذکور اضافه شده و pH محلول با افزودن مقدار مناسبی از NaOH روی ۹ تنظیم می‌گردد. در نهایت محلول بدست آمده به مدت ۹۰ دقیقه تحت تابش UV قرار می‌گیرد[۴] تا هسته پوسته مورد نظر سنتز شود.

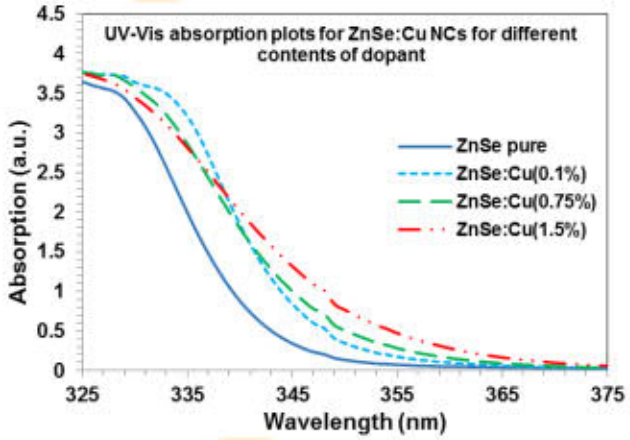
نتایج و بحث

شکل ۱ تصویر FESEM نقاط کوانتومی ZnSe:Cu(0.1) سنتز شده را که موید تشکیل نانوذرات است، نشان می‌دهد.

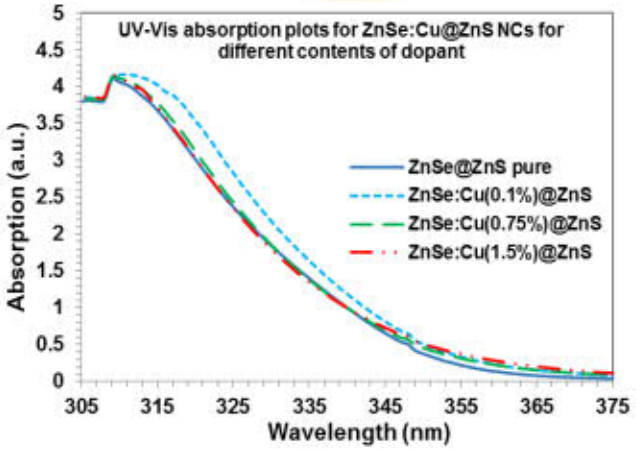
شکلهای ۲ و ۳ به ترتیب نمودارهای طیف جذب نانوبلورهای ZnSe:Cu و ZnSe:Cu@ZnS را با درصدهای مختلف ناخالصی مس نشان می‌دهند. همانطور که مشاهده می‌شود، برای نانوبلورهای ZnSe:Cu، لبه جذب با افزایش درصد ناخالصی، به سمت طول موج‌های بلندتر و برای نانوبلورهای ZnSe:Cu@ZnS به سمت طول موج های کوتاه‌تر جابه‌جا شده است. جابجایی لبه جذب در شکل ۲ را می‌توان به افزایش ناخالصی مس و در نتیجه به افزایش اندازه نانوبلورها نسبت داد که با کاهش محدودیت کوانتومی، گاف کوچکتر شده و لبه جذب به سمت طول موج‌های بلندتر منتقل می‌گردد. همچنین در شکل ۳ انتقال لبه جذب به سمت طول موج-های کوتاهتر را احتمالا می‌توان به ایجاد پوسته ZnS روی سطح هسته ZnSe مربوط دانست. چرا که با توجه به بزرگتر بودن گاف ZnS نسبت به ZnSe، هرچه ضخامت پوسته بیشتر باشد، گاف ساختار هسته-پوسته حاصل نیز، بزرگتر می‌باشد و لبه جذب به سمت طول موج‌های کوتاه‌تر منتقل می‌گردد.



شکل ۱: تصویر FESEM نقاط کوانتومی ZnSe:Cu(0.1).



شکل ۲: طیف جذب نوری ZnSe:Cu (0, 0.1, 0.75, 1.5 %) NCs



شکل ۳:طیف جذب نوری ZnSe:Cu(0, 0.1, 0.75, 1.5 %)@ZnS NCs

در این کار از روش مشتق انطباق طیف جذبی[1] [۷] به عنوان روشی دقیق و کار آمد برای تعیین گاف انرژی نانوبلورهای سنتز شده بهره گرفته شده که فرمول بندی آن به صورت زیر می‌باشد:

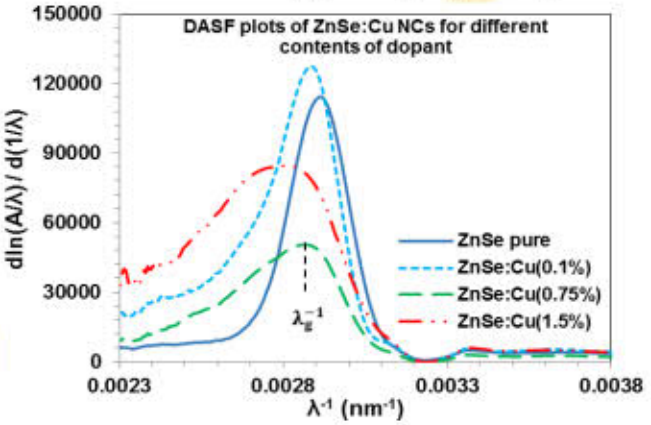
$$\frac{A(\lambda)}{\lambda} = D\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_g}\right)^m \qquad (۱)$$

از بازنویسی رابطه ۱ خواهیم داشت:

$$\ln\left(\frac{A(\lambda)}{\lambda}\right) = \ln D + m\ln\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_g}\right) \qquad (۲)$$

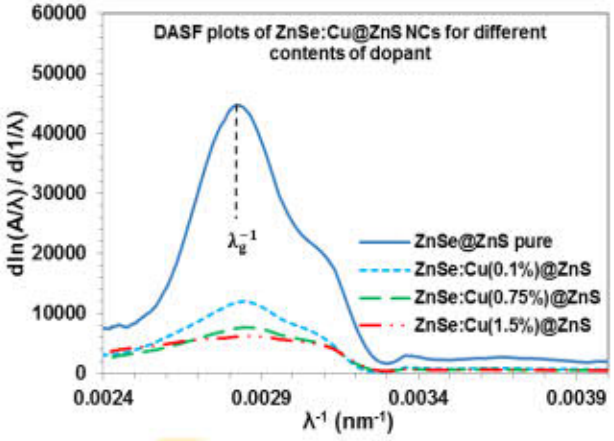
$$\frac{d\{\ln[A/\lambda]\}}{d(1/\lambda)} = \frac{m}{\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_g}\right)} \qquad (۳)$$

در روابط بیان شده، A، λ، λ_g و D به ترتیب جذب نوری، طول موج تابشی، طول موج منتسب به گاف انرژی و یک مقدار ثابت می‌باشند و m نیز شاخص نوع گذار نوری است. طبق رابطه ۳، نمودار $\frac{d\{\ln[A/\lambda]\}}{d(1/\lambda)}$ برحسب $1/\lambda$، در $1/\lambda_g$ دارای یک ناپیوستگی خواهد بود که با تعیین مکان ناپیوستگی در این نمودار، مقدار طول موج گاف انرژی نوری با دقت تعیین خواهد شد و بدین ترتیب گاف انرژی از رابطه $E_{gap}^{ASF}(eV) = \frac{hc}{\lambda_g} = \frac{1239.83}{\lambda_g}$ بدست خواهد آمد. گاف انرژی نانوبلورهای ZnSe:Cu و ZnSe:Cu@ZnS با درصدهای مولی مختلف ناخالصی به ترتیب مطابق شکل ۴ و ۵ بدست می‌آیند که نتایج آن به همراه مقادیر λ_g^{-1} در جدول ۱ آمده است. مقادیر گاف انرژی در مقایسه با گاف سلنید روی در حالت توده ای انتقال بزرگی به سمت آبی دارند که مؤید تشکیل نانوساختار می باشد.



شکل۴ : نمودار DASF نانوبلورهای ZnSe:Cu (0, 0.1, 0.75, 1.5 %)

همچنین با توجه به مقادیر گاف انرژی و با بهره گیری از رابطه تقریب جرم مؤثر [۸]، می‌توان اندازه ذرات را نیز محاسبه نمود که نتایج آن نیز در جدول ۱ ذکر شده است. بر اساس این جدول، گاف انرژی با افزایش نسبت مولی یون‌های مس، برای نانوبلورهای ZnSe:Cu کاهش و برای ZnSe:Cu@ZnS روند افزایشی دارد. به علاوه با تشکیل پوسته ZnS روی هسته ZnSe به طور کلی نسبت به نانوبلورهای غیر هسته-پوسته گاف انرژی کاهش یافته است. همچنین می‌توان مشاهده نمود که اندازه ذرات در حدود ۱/۹ nm بوده با افزایش درصد ناخالصی مس، برای ZnSe:Cu افزایش و برای ZnSe:Cu@ZnS کاهش می‌یابد.



شکل۵ : نمودار DASF نانوبلورهای ZnSe:Cu(0, 0.1, 0.75, 1.5 %)@ZnS

در نانوبلورهای ZnSe افزایش ناخالصی مس و جایگزینی آنها بجای اتمهای روی، بدلیل شعاع یونی بزرگتر آنها نسبت به روی، منجر به بزرگتر شدن اندازه ذرات می‌گردد. در مورد کاهش اندازه ذرات هسته-پوسته ZnSe:Cu@ZnS، می‌توان گفت این موضوع از پوشش ZnS روی هسته ZnSe نشات می‌گیرد، بطوریکه احتمالا اگر چه اندازه ذرات هسته با افزایش مس افزایش می یابد اما ضخامت پوسته که چندان کنترلی بر آن وجود ندارد بعنوان عامل تاثیر گذار بر اندازه کلی ذرات هسته-پوسته مطرح است. در ادامه برای کسب اطلاعات بیشتر درمورد ساختار نواری نانوبلورها و همچنین کیفیت بلوری نمونه‌ها، دنباله‌های نواری در لبه نوارها مورد بررسی قرار گرفته است.

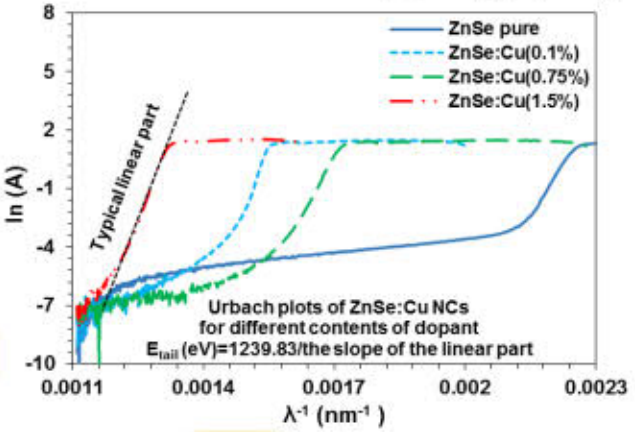
انرژی اورباخ (E_{Tail}) معیاری از بی نظمی در ساختار بلوری است که در واقع انحراف از وجود لبه‌های تیز نوارهای ظرفیت و رسانش را نشان می‌دهد. رابطه اورباخ به صورت زیر بوده که A(λ) ، h ،c و G به ترتیب جذب نوری، ثابت پلانک، سرعت نور و یک مقدار ثابت می‌باشند[۹و۱۰].

$$A(\lambda) = G\exp\left(\frac{hc}{E_{tail}\lambda}\right) \qquad (۴)$$

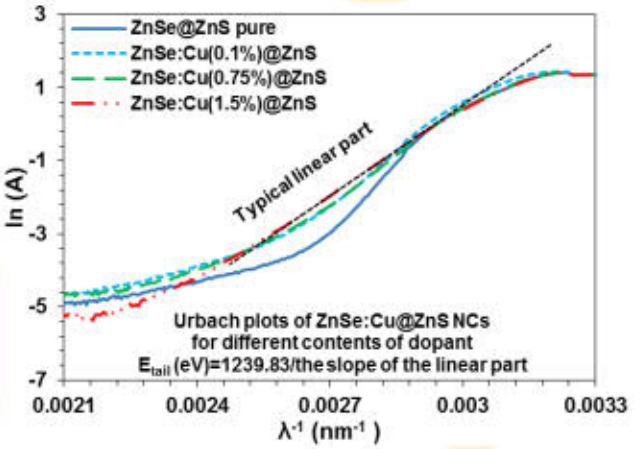
طبق آنچه در شکل ۶ و ۷ آمده است، با قرار دادن شیب ناحیه خطی نمودار ln(A) برحسب $1/\lambda$ در رابطه

[1] Derivation of Absorption Spectrum Fitting (DASF)

$E_{Tail}(eV) = \frac{1239.83}{Slope}$ انرژی اورباخ برای نمونه‌های سنتز شده قابل محاسبه می‌باشد(جدول ۱).



شکل ۶ : نمودار $Ln(A)-(1/\lambda)$ نانوبلورهای ZnSe:Cu با درصدهای مولی مختلف ناخالصی مس



شکل ۷ : نمودار $Ln(A)-(1/\lambda)$ نانوبلورهای ZnSe:Cu@ZnS با درصدهای مولی مختلف ناخالصی مس

نتایج حاصل از انرژی اورباخ یک روند کاهشی را برای کیفیت بلوری هردوی نانوبلورهای ZnSe:Cu و ZnSe:Cu@ZnS با افزایش درصد ناخالصی نشان می‌دهد. به علاوه با تشکیل پوسته ZnS روی هسته ZnSe نیز کیفیت بلوری کاهش می‌یابد.

جدول ۱: نتایج مربوط به گاف، اندازه و انرژی اورباخ نانوبلورهای سنتز شده

Sample	$\lambda_g^{-1}(nm^{-1})$	$E_g^{DASF}(eV)$	E_{tail} (eV)	EMA-NCs Size (nm)
ZnSe Pure	۰/۰۰۲۹۱۶	۳/۶۱۵	۰/۰۵۶	۱/۸۱
ZnSe@ZnS	۰/۰۰۲۸۲۵	۳/۵۰۲	۰/۰۹۱	۱/۹۳
ZnSe:Cu(0.1%)	۰/۰۰۲۸۸۲	۳/۵۷۳	۰/۰۷۱	۱/۸۵
ZnSe:Cu(0.1%)@ZnS	۰/۰۰۲۸۴۱	۳/۵۲۲	۰/۱۱۷	۱/۹۱
ZnSe:Cu(0.75%)	۰/۰۰۲۸۶۵	۳/۵۵۳	۰/۰۸۷	۱/۸۷
ZnSe:Cu(0.75%)@ZnS	۰/۰۰۲۸۵۷	۳/۵۴۲	۰/۱۳۲	۱/۸۹
ZnSe:Cu(1.5%)	۰/۰۰۲۸۱۷	۳/۴۹۲	۰/۰۹۶	۱/۹۴
ZnSe:Cu(1.5%)@ZnS	۰/۰۰۲۸۶۵	۳/۵۵۲	۰/۱۵۲	۱/۸۷

نتیجه گیری

در مطالعه حاضر نانوبلورهای ZnSe:Cu و ZnSe:Cu@ZnS با درصدهای مولی مختلف ناخالصی مس با استفاده از یک رویکرد آبی-فوتوشیمیایی سریع و در دمای پایین سنتز شدند. تابش UV انرژی لازم برای واکنش‌های شیمیایی را تأمین کرد. نشان داده شد که گاف نواری با افزایش درصد ناخالصی، برای ZnSe:Cu کاهش و برای ZnSe:Cu@ZnS افزایش می‌یابد. همچنین مشخص شد که اندازه نانوبلورها با افزایش درصد ناخالصی مس، برای ZnSe:Cu افزایش و برای ZnSe:Cu@ZnS کاهش می‌یابد. انرژی اورباخ نانوبلورهای سنتز شده نشان داد که برای هردوی نانوبلورهای سنتز شده، افزایش درصد ناخالصی باعث افزایش انرژی اورباخ خواهد شد. به علاوه تشکیل پوسته ZnS روی هسته ZnSe به طور کلی برای گاف انرژی و نیز کیفیت بلوری یک روند کاهشی دارد.

مرجع ها

[۱] Z. Fang, Y. Li, H. Zhang, X. Zhong and L. Zhu; "Facile Synthesis of Highly Luminescent UV-Blue-Emitting ZnSe/ZnS Core/Shell Nanocrystals in Aqueous Media"; *J. Phys. Chem. C* **113**, No. 32 (2009) 14145–14150.

[۲] A. M. Smith and Sh. Nie; "semiconductor nanocrystals: Structure, Properties, and Band gap Engineering"; Acc. Chem. Res. **43**, No. 2 (2010) 190-200.

[۳] A. R. Khezripour and D. Souri; "PH-, microwave irradiation time-, and dopant content- sensitive photoluminescence of pure and Cu-doped ZnSe quantum dots fabricated by rapid microwave activated method"; *Optik* **183**, (2019) 294-301.

[۴] M. Molaei, A.R. Bahador and M. Karimipour; "Green synthesis of ZnSe and core–shell ZnSe@ZnS nancrystals (NCs) using a new, rapid and room temperature photochemical approach"; *Journal of Luminescence* **166**, (2015) 101-105

[۵] B. Goswami, S. Pal and P. Sarkar; "A Theoretical Study on the Electronic Structure of ZnSe/ZnS and ZnS/ZnSe Core/Shell Nanoparticles"; *J. Phys. Chem. C* **112**, (2003) 11630–11636.

[۶] S. Ebrahimi, D. Souri and M. Ghabooli; "Third Order Non-linear Optical Susceptibility ($\chi^{(3)}$) and Evaluation of Antibacterial Activity of Cu-Doped ZnSe Nanocrystals Fabricated by Hydro-Microwave Technique"; *Cluster Science* **30**, no. 3 (2019) 1040-7278.

[۷] D.Souri and Z.E.Tahan; "A new method for the determination of optical band gap and the nature of optical transitions in semiconductors" ; *Applied Physics B* **119**, no. 2 (2015) 273-279.

[۸] A. K. Singh, V. Viswanath, V. C. Janu; "Synthesis, effect of capping agents, structural, optical and photoluminescence properties of ZnO nanoparticles"; *Journal of Luminescence* **129**, no. 8 (2009) 874-878.

[۹] J. Tauc, and A. Menth; "State in the gap"; *Non Crystalline Solids* **8**, (1972) 569-585.

[۱۰] D. Souri, K. Ahmadian, and A. Khezripour; "Optical Properties of ZnSe Nanocrystals (NCs) Prepared by Microwave Irradiation Method at Different pH and Different Irradiation Times"; *Electronic Materials* **47**, no. 11 (2018) 6759–6766.

اثر زمان تابش مایکروویو بر گاف نواری، مرتبه گذار نوری، ضریب شکست، ثابت دی الکتریک و اندازه نقاط کوانتومی ZnSe و هسته-پوسته ZnSe@ZnS ساخته شده به روش آبی-فوتوشیمیایی

ابراهیمی، سعید؛ سوری، داریوش؛ خضری پور، علیرضا

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه ملایر، ملایر

چکیده

در مطالعه حاضر، سنتز نقاط کوانتومی ZnSe توسط روش سبز فوتوشیمیایی در محیط آبی در دمای اتاق انجام شد. تیوگلیکلیک اسید (TGA) به عنوان عامل پوششی استفاده شد. سپس توسط تابش مایکروویو به مدت ۶ دقیقه رشد یافت. پس از سنتز ZnSe، محلول استات روی و $Na_2S_2O_3$ به آن افزوده شد. محلول آماده شده تنها به مدت ۹۰ دقیقه در دمای اتاق در معرض تابش UV قرار گرفت و تشکیل ZnS پیرامون هسته ZnSe صورت گرفت. طیف جذبی فرابنفش - مرئی نمونه‌ها نشان می‌دهد که تابش مایکروویو منجر به جابه جایی لبه‌ی جذب به سمت طول موج‌های قرمز می‌شود. گاف نواری انرژی نقاط کوانتومی ZnSe و ZnSe@ZnS، با استفاده از روش مشتق انطباق طیف جذبی (DASF) به ترتیب حدود ۳/۵۰ و ۳/۶۱ بدست آمد. این مقادیر با تشکیل پوسته ZnS روی هسته ZnSe و همچنین با تابش مایکروویو، افزایش یافت که ناشی از افزایش اندازه ذره می‌باشد. برآورد مرتبه گذار نوری نشان داد که نمونه‌های سنتز شده دارای، ماهیت گاف مستقیم می‌باشند. در این کار، همچنین مشخص شد که ساختار هسته پوسته ZnSe@ZnS دارای ضریب شکست و ثابت دی الکتریک بیشتری نسبت به نقاط کوانتومی ZnSe می‌باشد.

The effect of microwave irradiation time on band gap, optical transition index, refractive index, dielectric constant and size of ZnSe and ZnSe@ZnS core–shell quantum dots fabricated by aqueous-photochemical method

Ebrahimi, Saeed; Souri, Dariush; Khezripour, Ali Reza
Department of Physics,Faculty of science, Malayer University, Malayer

Abstract

In the present study, synthesis of ZnSe quantum dots was performed using a green photochemical method in aqueous medium at room temperature. Thioglycolic acid (TGA) was used as capping agent. Then it was grown under 6 min microwave irradiation time. After the synthesis of ZnSe, the solution of zinc acetate and $Na_2S_2O_3$ was added to it. The prepared solution was exposed to UV illumination only for 90 min at room temperature and ZnS formation around ZnSe cores occured. The UV-Visible absorption spectra of the samples, show that the microwave irradiation resulted in the red shift in absorption edge. The energy band gap of the ZnSe and ZnSe@ZnS quantum dots, was estimated by using the derivation of absorption spectrum fitting method (DASF) within 3.502 and 3.615 eV, respectively. This values were found to increase with formation of ZnS around ZnSe cores and also with increase of microwave irradiation, which seems is to be due to the increase of particles size. Estimation of optical transition index show that synthesized samples, have a direct band gap nature. Also, it was found that the ZnSe@ZnS core-shell structures have higher refractive index and dielectric constant than ZnSe core quantum dots.

PACS No. 78, 81

مقدمه

سلنید روی یک نیمرسانای با گاف نواری پهن و مستقیم (۲/۷eV) با خواص فیزیکی جالب است. در واقع ZnSe ماده

امیدوار کننده‌ای برای نقاط کوانتومی(QDs) با نورتابی فرابنفش-آبی برده و یک گزینه برجسته جهت ساخت دیودهای نور-گسیل آبی (LEDs) و دیودهای لیزری (LDs) می‌باشد[۱]. عامل مهم دیگر که جایگاه برتر ZnSe را به عنوان نقاط کوانتومی فرابنفش-آبی-گسیل تعیین می‌کند، سمیت پایین در مقایسه با ترکیبات کادمیومی است که آن را برای کاربردهای بیولوژیکی نیز مناسب ساخته است[۳-۱]. رشد پوسته ZnS پیرامون هسته های نانوساختار Znse خواص اپتیکی آن را بهبود و همچنین سمیت آن را کاهش می‌دهد. گزارش‌هایی مبنی بر سنتز نقاط کوانتومی ZnSe و ZnSe@ZnS به روش‌های گوناگون توسط پژوهشگران گزارش شده است[۵-۳] که در این میان، استفاده از تابش مایکروویو در سال‌های اخیر یک روش جذاب برای سنتز نانوبلورهای نیمرسانا بوده است. در مقایسه با روش آبی معمول، این روش جدید برای سنتز با کیفیت بالای QDs ها، به دلیل مزایای متمایز آن از قبیل تسهیل فرایند، توزیع اندازه باریک و راندمان بالا مطلوب‌تر است[۶و۷]. در پژوهش حاضر ابتدا نقاط کوانتومی ZnSe توسط یک روش نوین آبی- فوتوشیمیایی سنتز شده و سپس با استفاده از تابش امواج مایکروویو رشد داده شده‌اند و پس از سنتز ساختار هسته-پوسته ZnSe@ZnS، اثر تابش مذکور و همچنین پوشش ZnS بر روی برخی خواص اپتیکی از قبیل گاف انرژی، اندازه، ضریب شکست و ثابت دی الکتریک نمونه‌های مورد بررسی قرار گرفته است.

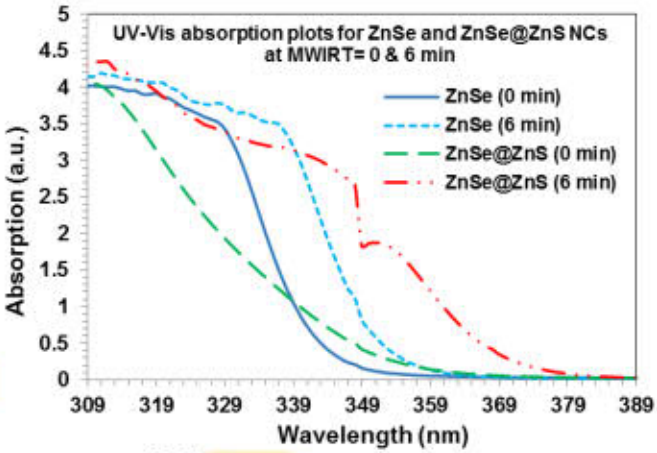
روش آزمایشگاهی سنتز

تهیه محلول حاوی نقاط کوانتومی ZnSe به روش آبی شامل سه مرحله می‌باشد: الف) پودر سلنیوم و سدیم بوروهیدرید در یک بالن سه دهانه حاوی ۴ میلی لیتر آب گاز زدایی شده تحت شارش گاز آرگون حل می‌گردد، تا محلول منبع یون سلنیوم حاصل شود. سپس این محلول توسط یک فیلتر، به یک سرنگی که حاوی ۱۲ میلی لیتر آب گاز زدایی شده است، منتقل می‌گردد. ب) پودر استات روی در ۱۵۰ میلی لیتر آب یون زدوده حل شده و سپس از تیوگلیکولیک اسید به عنوان عامل پوششی (جهت ممانعت از کلوخه‌ای شدن ذرات) به محلول اضافه می‌گردد. سپس *pH* محلول با استفاده از مقدار مناسبی از سدیم هیدروکسید روی ۱۱/۲ تنظیم شده که در این مرحله منبع یون روی نیز تولید می‌شود. ج) در مرحله آخر محلول حاوی یون سلنیوم را به محلول تولید شده در مرحله‌ی دوم تحت شارش گاز آرگون اضافه می‌گردد و به این ترتیب نقاط کوانتومی ZnSe تشکیل می‌شوند. در نهایت، محلول حاصل، جهت رشد نقاط کوانتومی، به مدت ۶ دقیقه تحت تابش مایکروویو حرارت داده می‌شود.

پس از سنتز نقاط کوانتومی ZnSe به عنوان هسته، نقاط کوانتومی هسته-پوسته ZnSe@ZnS به شرحی که در ادامه می‌آید تهیه می‌گردد. ابتدا منبع یون S، از حل شدن مقدار g ۰/۱۱۷ سدیم تیوسولفات ($Na_2S_2O_3$) در ml ۷/۵ آب یون زدوده تهیه شده و سپس به مدت ۸۰ دقیقه در معرض تابش نور UV قرار داده می‌شود. تابش نور UV جهت تأمین انرژی لازم برای واکنش‌های شیمیایی صورت می‌گیرد. در ادامه، از حل کردن مقدار g ۰/۰۳۳ استات روی در ml ۷/۵ آب یون زدوده منبع یون Zn، تهیه شده و در نهایت دو منبع آماده شده با یکدیگر ترکیب می‌گردند و به عنوان پوسته، به ml ۳۰ از هسته ZnSe که در مرحله پیشین سنتز شده برد، اضافه می‌شود. سپس مقدار مناسب عامل پوششی تیوگلیکولیک اسید (TGA) به محلول مذکور اضافه می‌گردد. در این مرحله، پس از تنظیم pH محلول روی ۹، با افزودن مقدار مناسبی از NaOH، محلول بدست آمده به مدت ۹۰ دقیقه تحت تابش UV قرار می‌گیرد تا پوشش ZnS روی هسته‌های ZnSe تشکیل شود. در پایان نیز جهت تحلیل‌های نوری طیف جذب ناحیه فرابنفش-مرئی آن‌ها گرفته شد[۲و۳و۸].

نتایج و بحث

شکل۱ طیف جذب نقاط کوانتومی ZnSe و هسته-پوسته ZnSe@ZnS را در زمان‌های پرتودهی صفر و ۶ دقیقه توسط مایکروویو، نشان می‌دهد. همان طور که مشهود است، پس از تابش مایکروویو، لبه جذب برای هر دوی نقاط کوانتومی مذکور، به سمت قرمز انتقال یافته است که نشان دهنده افزایش اندازه ذرات می‌باشد.

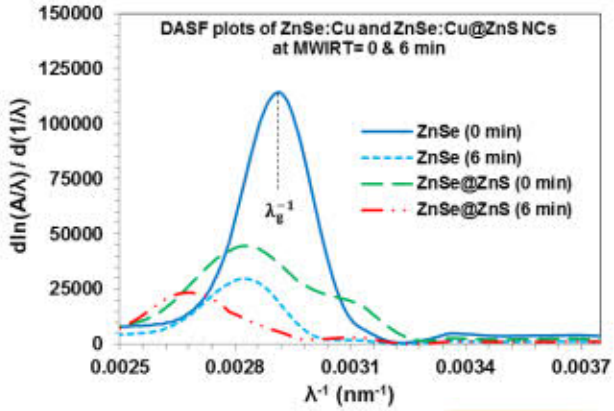


شکل ۱: نمودارهای طیف جذب نوری نقاط کوانتومی ZnSe و هسته-پوسته ZnSe@ZnS در زمانهای تابش مایکروویو به مدت صفر و ۶ دقیقه

روش DASF (مشتق انطباق طیف جذبی) برای تعیین دقیق گاف انرژی و ماهیت گذار نوری در نیمرساناها پیشنهاد شده است که فرمولبندی آن در مرجع[۹] آمده است و رابطه آن به صورت زیر است:

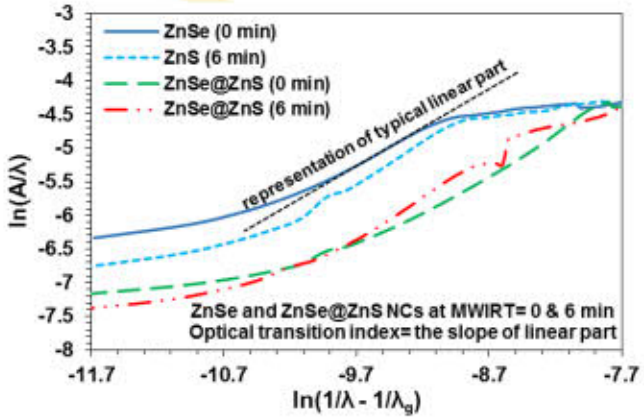
$$\frac{d[\ln[A/\lambda]]}{d(1/\lambda)} = \frac{m}{\left(\frac{1}{\lambda}-\frac{1}{\lambda_g}\right)} \qquad (۱)$$

در روابط بیان شده، A، λ و λ_g به ترتیب جذب نوری، طول موج تابشی و طول موج مربوط به گاف انرژی می‌باشند و m نیز شاخص نوع گذار نوری است که می‌تواند مقادیر متفاوت ۱/۲، ۳/۲، ۲ و ۳ به ترتیب متناظر با گذار مجاز مستقیم، ممنوع مستقیم، مجاز غیرمستقیم، ممنوع غیرمستقیم، داشته باشد. طبق رابطه ۱، یک ناپیوستگی در $\frac{1}{\lambda}=\frac{1}{\lambda_g}$ در نمودار $\frac{d[\ln[A(\lambda)/\lambda]]}{d(1/\lambda)}$ دیده می‌شود، (شکل۲ نمودار DASF نمونه‌های حاضر را نشان می دهد.) که با استفاده از مقدار λ_g می‌توان گاف انرژی را از رابطه $E_{gap}^{DASF}(\text{eV}) = 1239.83/\lambda_g$ بدون هیچ گونه پیش فرضی در مورد ماهیت گذار به دست آورد. بنابراین می‌توان از شیب ناحیه خطی نمودار $ln[A(\lambda)/\lambda]\_ln(1/\lambda - 1/\lambda_g)$ شاخص گذار نوری را نیز مشخص نمود (شکل۳) [۷و۹].



شکل۲: نمودار DASF نقاط کوانتومی ZnSe و هسته-پوسته ZnSe@ZnS در زمان تابش مایکروویو به مدت صفر و ۶ دقیقه

نتایج مربوط به λ_g^{-1} E_{gap}^{DASF} و m مربوط به نمونه‌های سنتز شده در جدول ۱ آمده است. می‌توان مشاهده نمود که تشکیل پوسته ZnS روی هسته ZnSe منجر به کاهش گاف انرژی نقاط کوانتومی با و بدون تابش مایکروویو شده است. آنچنانکه از مقادیر گاف انرژی نمونه ها در جدول ۱ پیداست، گاف انرژی نمونه ها نسبت به حالت توده ای سلنید روی (که دارای گاف انرژی ۲/۷ الکترون ولت است) تغییر قابل ملاحظه ای به سمت مقادیر بالاتر (انتقال آبی) دارند که خود معرف و موید تشکیل فاز نانو در نمونه های سنتز شده در این پژوهش است.



شکل۳: نمودار $ln[A/\lambda]\_ln(1/\lambda - 1/\lambda_g)$ نقاط کوانتومی ZnSe و هسته-پوسته ZnSe@ZnS در زمانهای تابش مایکروویو به مدت صفر و ۶ دقیقه

واضح است که با توجه به شاخص گذار به دست آمده، همه نمونه‌های مورد بررسی دارای گاف ممنوعه مستقیم می‌باشند.

همچنین با بهره گیری از مقادیر به دست آمده‌ی E_{gap}^{DASF} و رابطه تقریب جرم مؤثر[۱۰] می‌توان اندازه نمونه‌های مورد بررسی را در زمان‌های پرتودهی صفر و ۶ دقیقه محاسبه نمود (جدول ۱). مطابق مقادیر بدست آمده برای اندازه نقاط کوانتومی مشاهده می‌شود که با تابش مایکروویو به مدت ۶ دقیقه و همچنین با تشکیل پوسته ZnS روی هسته‌های ZnSe، اندازه ذرات افزایش یافته است. نتایج مشابهی در مراجع [۷و۸] گزارش شده است.

ضریب شکست در لبه جذب، با استفاده از داده‌های گاف نوری از رابطه دیمیترو–ساکا که به صورت زیر است، قابل محاسبه است[۱۱].

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = 1 - \left(E_g/20\right)^{1/2} \qquad (۷)$$

و با توجه به اینکه $\varepsilon = n^2$ می‌توان ثابت دی الکتریک را نیز محاسبه نمود. مطابق جدول۱ ، برای هر دوی نقاط کوانتومی ZnSe و هسته–پوسته ZnSe@ZnS با تابش مایکروویو و کاهش گاف انرژی، ضریب شکست و ثابت دی الکتریک روند افزایشی دارند. همچنین تشکیل پوسته ZnS روی هسته ZnSe و به عبارت دیگر ایجاد ساختار هسته–پوسته، منجر به افزایش ضریب شکست و ثابت دی الکتریک نسبت به هسته ZnSe شده است. شایان ذکر است که نتایج ذکر شده در این کار، در توافق خوبی با گزارشات ذکر شده در مرجع [۷] می‌باشند، بطوریکه گاف انرژی در مرجع ۷ برای نانوبلور ZnSe در زمانهای تابش صفر و شش دقیقه بترتیب ۳/۶۵۲ و ۳/۵۰۰ گزارش شده است (به جدول ۱ در مورد نتایج کار حاضر مراجعه شود).

جدول۱: نتایج مربوط به ویژگیهای نوری، شاخص نوع گذار نوری حاملهای بار و اندازه نانوذرات ZnSe و هسته–پوسته ZnSe@ZnS در زمانهای تابش مایکروویو به مدت صفر و ۶ دقیقه

Sample	MWIRT (min)	$\lambda_g^{-1}(nm^{-1})$	$E_g^{DASF}(eV)$	m	n	ε	EMA-NCs Size (nm)
ZnSe Pure	۰	۰/۰۰۲۹۱۶	۳/۶۱۵	۱/۰۹	۲/۲۴۹	۵/۰۵۷	۱/۸۱
	۶	۰/۰۰۲۸۲۵	۳/۵۰۲	۱/۲۸	۲/۲۷۴	۵/۱۶۹	۱/۹۳
ZnSe@ZnS	۰	۰/۰۰۲۸۲۵	۳/۵۰۲	۱/۱۴	۲/۲۷۴	۵/۱۶۹	۱/۹۳
	۶	۰/۰۰۲۶۸۱	۳/۳۲۴	۱/۲۵	۲/۳۱۵	۵/۳۵۹	۲/۱۹

نتیجه گیری

۱. تشکیل ساختار هسته–پوسته ZnSe@ZnS باعث افزایش اندازه ذرات، ضریب شکست، ضریب دی الکتریک و از طرفی کاهش گاف انرژی نسبت به هسته ZnSe شده است.

۲. نقاط کوانتومی سنتز شده دارای ماهیت نیمرسانایی گاف مستقیم هستند.

۳. تابش مایکروویو گاف انرژی نمونه‌های سنتز شده را کاهش داده است که ناشی از افزایش اندازه ذرات می‌باشد.

۴. برای هردوی ذرات سنتز شده، تابش مایکروویو منجر به افزایش ضریب شکست و ثابت دی الکتریک گردیده است.

مرجع‌ها

[۱] Z. Fang, Y. Li, H. Zhang, X. Zhong and L. Zhu; "Facile Synthesis of Highly Luminescent UV-Blue-Emitting ZnSe/ZnS Core/Shell Nanocrystals in Aqueous Media"; *J. Phys. Chem. C* **113**, No. 32 (2009) 14145–14150.

[۲] S. Ebrahimi, D. Souri and M. Ghabooli; "Third Order Non-linear Optical Susceptibility (v(3)) and Evaluation of Antibacterial Activity of Cu-Doped ZnSe Nanocrystals Fabricated by Hydro-Microwave Technique"; *Cluster Science* **30**, (2003) 677–686.

[۳] M. Molaei, A.R. Bahador and M. Karimipour; "Green synthesis of ZnSe and core–shell ZnSe@ZnS nancrystals (NCs) using a new, rapid and room temperature photochemical approach"; *Journal of Luminescence* **166**, (2015) 101-105

[۴] V. V. Nikesh and S. Mahamuni; "Highly photoluminescent ZnSe/ZnS quantum dots"; *Semicond. Sci. Technol* **16**, (2001) 687–690.

[۵] H. Qin, W. Jian, Y. Zhang, T. Kim, Z. Jiang, D. Jiang and D. Sun; "A simple and novel route for the synthesis of water soluble ZnSe quantum dots using the Nano-Se as the reaction intermediate"; *Mater. Lett* **67** (2012) 28–31.

[۶] J. Zhang, Q. Chen, W. Zhang, SH. Mei, L. He, J. Zhu, G. Chen and R. Guo; "Microwave-assisted aqueous synthesis of transition metal ions dopedZnSe/ZnS core/shell quantum dots with tunable white-light emission"; *Applied Surface Science* **351** (2015) 655–661.

[۷] D. Souri, K. Ahmadian, and A. Khezripour; "Optical Properties of ZnSe Nanocrystals (NCs) Prepared by Microwave Irradiation Method at Different pH and Different Irradiation Times"; *Electronic Materials* **47**, no. 11 (2018) 6759–6766.

[۸] D. Souri and A. Khezripour; "PH-, microwave irradiation time-, and dopant content- sensitive photoluminescence of pure and Cu-doped ZnSe quantum dots fabricated by rapid microwave activated method"; *Optik* **183**, (2019) 294–301

[۹] D.Souri and Z.E.Tahan; "A new method for the determination of optical band gap and the nature of optical transitions in semiconductors" ; *Applied Physics B* **119**, no. 2 (2015) 273-279.

[۱۰] A. K. Singh, V. Viswanath and V. C. Janu; "Synthesis, effect of capping agents, structural, optical and photoluminescence properties of ZnO nanoparticles"; *Journal of Luminescence* **129**, no. 8 (2009) 874-878.

[۱۱] V. Dimitrov and S. Sakka, ; "Electronic oxide polarizability and optical basicity of simple oxides. I"; *Journal of Applied Physics*, **79**, no. 3 (1996) 1736-1740.

مطالعه سنتیک بلورینگی و تعیین شاخص آورامی نمونه‌های آمورف MoO_3-V_2O_5-TeO_2 توسط تحلیل کالریمتری

حسینی[۱]، سیده فاطمه؛ سوری[۱]، داریوش؛ نوری امامزاده[۲]، امین اله

۱ گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ملایر، ملایر

۲ واحد پژوهش، شرکت پتروشیمی شهید تندگویان، ماهشهر

چکیده

در این کار، شیشه‌های سه مؤلفه‌ای $xMoO_3$-$(60-x)V_2O_5$-$40TeO_2$ با درصدهای مولی متفاوت $0 \le x \le 60$ با روش فرونشانی سریع مذاب ساخته شده‌اند. نمودارهای گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) برای این نمونه‌ها در بازه‌ی دمایی (۲۰-۵۰۰ °C) و در نرخ‌های گرمایش 12 K/min و φ= 3, 6, 9 مورد بررسی قرار گرفته‌اند. دمای گذار شیشه ای (T_g) و دمای بلورینگی (T_{cr}) در نرخ‌های گرمایش مختلف تعیین شده‌است. سپس با استفاده از نتایج کالریمتری، دمای تبلور(T_{cr}) و شاخص آورامی(n)، انرژی فعالسازی بلورینگی(E_c) نمونه‌ها محاسبه شدند. به‌طورکلی، نتایج این پژوهش نشان می‌دهد که شیشه با x=20 دارای بالاترین پایداری گرمایی و تمایل به شیشه‌ای شدن و درنتیجه دارای مقاومت بسیار خوب در مقابل شوکهای حرارتی است.

The study of crystallization kinetics and determination of Avrami index in MoO_3-V_2O_5-TeO_2 amorphous samples by calorimetric analysis

Hosseini[1], Seyyedeh Fatemeh; Souri[1], Dariush; Nouri Emamzadeh[2], Aminallah

1 Department of Physics, Faculty of Science, Malayer University, Malayer
2 Department of Research & Development, Shahid Tondgooyan Petro chemical company, Mahshahr

Abstract

In this work, the ternary glasses of the form $xMoO_3$-$(60-x)V_2O_5$-$40TeO_2$ with different contents of $0 \le x \le 60$ mole% have been prepared by rapid melt-quenching method. DSC curves of these ternary glasses have been investigated in the range of (20-500 °C) at heating rates φ=3, 6, 9 and 12 K/min. The glass transition temperature (T_g) and the crystallization temperature (T_{Cr}) were obtained at different heating rates. Then, using their crystallization temperature (T_{cr}) and Avrami index (n), their crystallization activation energy (E_c) were calculated. Generally, results of this work show that the glass with x=20 has the highest thermal stability and glass forming tendency and so has very good resistance against thermal shocks.

PACS NO: 65

مقدمه

در بین شیشه‌های مختلف، شیشه‌های شامل اکسید فلزات واسطه به دلیل خواص فیزیکی منحصر به فرد خود، مورد دقت و توجه اکثر پژوهشگران قرار دارند[۱-۳]. بر اساس پژوهش‌های انجام گرفته، شیشه‌های تلوریمی به دلیل دارا بودن دمای ذوب پایین، ویژگی غیر نمگیری، گذار فروسرخ خوب، ویژگی‌های الکتریکی و اپتیکی و ساختار مقاوم در برابر شوک‌های گرمایی دارای اهمیت خاصی هستند. تغییر در ترکیب این شیشه‌ها می‌تواند در بدست آوردن یک ترکیب مناسب با خواص مطلوب و توانایی تحمل بالا در مقابل شوک‌های گرمایی برای کاربردهای فناوری مورد استفاده قرار گیرد. از طرفی، می‌توان با تغییر درصد مولی مؤلفه‌های تشکیل دهنده این شیشه‌ها، به نمونه‌های مطلوبی از نظر خواص فیزیکی مورد نظر رسید[۲و۱]. گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) روش مناسبی برای مطالعه‌ی رفتار گرمایی، ساختاری، گذار شیشه ای و بلورینگی شیشه‌ها در دماهای مختلف و نرخ‌های

گرمایی متفاوت می‌باشد[۳]. درنتیجه DSC می‌تواند مستقیما" دماهای مشخصه‌ی گرمایی و ویژگی‌هایی مثل دماهای بلورینگی و گذار شیشه ای را اندازه بگیرد[۴]. کاربردهای شیشه های اکسیدی به ویژه استفاده آنها در ادوات اپتیکی از قبیل فیبرهای نوری نیازمند معرفی شیشه‌هایی است که پایداری گرمایی مطلوبی در برابر شوک های گرمایی و تغییر ساختار از آمورف به بلور داشته باشند و به عبارتی دارای انرژی فعال سازی بلورینگی بالاتری باشند. علی‌رغم کارهای مختلف در حوزه کالریمتری شیشه‌ها، هنوز تحلیل دقیقی از پدیده بلورینگی وجود ندارد و رفع این مانع نیازمند کارهای گسترده‌تری می‌باشد[۵]. پویایی (سنتیک) فرآیند تبلور توسط انرژی فعالسازی بلورینگی و شاخص آورامی توصیف می‌شود. شاخص آورامی (n)، ویژگی‌های هسته‌زایی و فرآیند رشد بلور را نشان می‌دهد[۶]. در این پژوهش، شیشه‌های MoO_3-V_2O_5-TeO_2 برای یافتن پارامترهای تبلور، شاخص آورامی و یافتن شیشه‌ای با پایداری گرمایی بالا و مناسب برای کاربردهای عملی، نظیر استفاده در فیبرهای نوری مطالعه شده است.

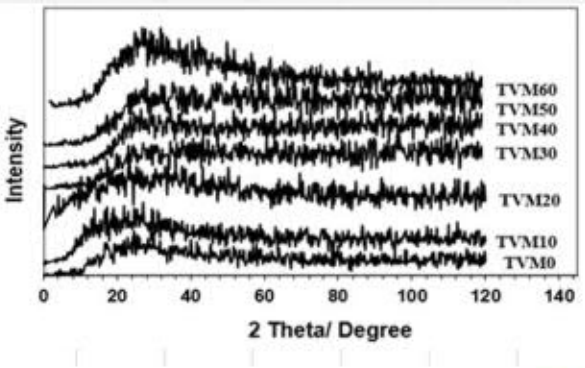
بخش تجربی

شیشه‌های $xMoO_3$-$(60-x)V_2O_5$-$40TeO_2$ (که از این به بعد به طور اختصار TVMx نامیده می‌شوند و x بعنوان درصد مولی مولفه MoO_3 دارای مقادیر x=0, 10, 20, 30, 40, 50, 60 mol% می‌باشد)، با بهره‌گیری از روش سرمایش سریع مذاب ساخته شده‌اند که جزییات مربوطه در مرجع شماره (۷) آمده است. جهت بررسی نمونه‌ها، تحلیل ساختاری و گرمایی بترتیب بوسیله پراش پرتو X توسط دستگاه (Diffractometer: SEIFERT3003, CuK_α) و دستگاه گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC. 822, Mettler Toledo, Switzer land) انجام شده است.

نتایج و بحث

الف: مشخصه‌یابی ساختاری توسط پراش پرتو X

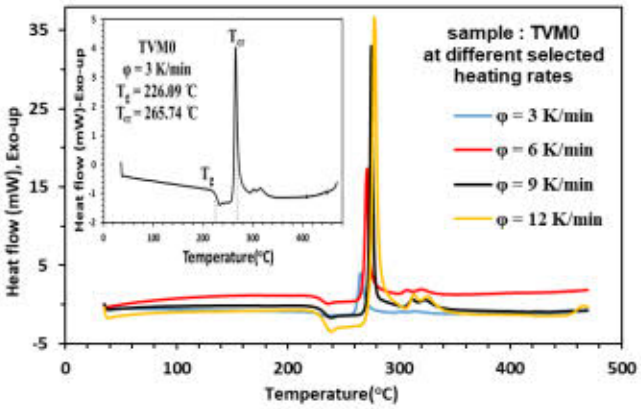
الگوهای XRD نمونه‌های توده‌ای TVMx به روش پودری بدست آمده‌است که نتایج آن در مرجع شماره ۷ آمده است و طبیعت آمورف آنها بدلیل عدم وجود پیکهای بلوری در این الگوها تایید شده است[۷]، به شکل (۱) توجه کنید.



شکل(۱): الگوی XRD نمونه‌های TVMx [۷].

ب: تحلیل گرمایی، سنتیک بلورینگی و شاخص آورامی

مناسب‌ترین راه برای تعیین ویژگی‌های گرمایی و دماهای مشخصه در شیشه‌ها، استفاده از آزمایش کالریمتری است. شکل (۲) منحنی‌های DSC نمونه‌ی نوعی TVM0 را در نرخ‌های گرمایش متفاوت نشان می‌دهد؛ دماهای مشخصه T_g و T_{cr} که به ترتیب دمای گذار شیشه‌ای و بلورینگی هستند به صورت نوعی در تصویر درونی شکل (۲) نشان داده شده‌اند. منحنی‌های DSC شیشه‌ها معمولاً یک ناحیه‌ی گرماگیر منسوب به گذار شیشه‌ای را نشان می‌دهند که عموماً میانه‌ی ناحیه‌ی گرماگیر را به عنوان دمای گذار شیشه‌ای T_g در نظر می‌گیریم. این منحنی‌ها با یک یا چند پیک گرمازای مربوط به دمای بلورینگی T_{cr} دنبال می‌شوند که در کار حاضر بلندترین قله مد نظر می‌باشد. در رابطه با کنترل رشد بلور، روش‌های غیر همدما می‌توانند برای ارزیابی پارامترهای جنبشی (پویای) بلورینگی شیشه‌ها مورد استفاده قرار گیرند.



شکل۲: نمودار DSC نمونه‌ی TVM0 در نرخ‌های گرمایش متفاوت

روش کسینجر اغلب برای تجزیه و تحلیل داده‌های کالریمتری بلورینگی مورد استفاده قرار می‌گیرد[۸]. فرم اصلاح شده معادله کسینجر در زیر آمده است :

$$Ln(\varphi^n/Tcr^2) = -(m\,E_c/R\,T_{cr}) + const. \qquad (۱)$$

در این رابطه φ نرخ گرمایش، n شاخص آورامی، R ثابت جهانی گازها و m شاخص رشد بلور است؛ می‌توان E_c را از شیب نمودار $\ln(\varphi^n/T_{cr}^2)$ برحسب $1/T_{cr}$ بدست آورد. وقتی که شیشه قبل از شروع رشد با جوانه‌ها اشباع شده باشد، E_c به دست آمده به‌عنوان انرژی فعال سازی رشد بلور تعبیر می‌شود[۸] . مقدار n از رابطه (۲) بدست می‌آید.

$$n = - d\{\log[-\ln(1-\alpha)]\}/\log\varphi \qquad (۲)$$

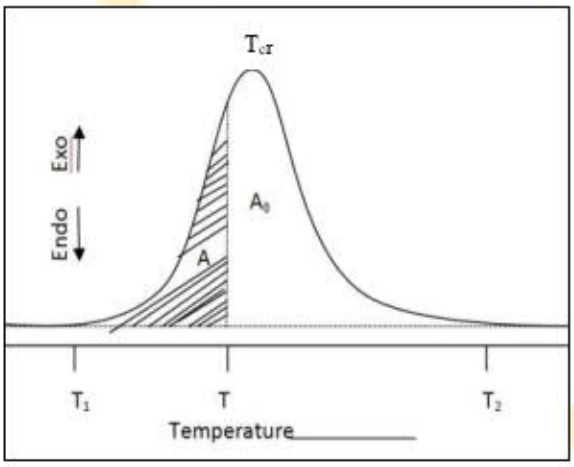
که درآن α بیانگر کسر حجمی فاز بلوری رشد یافته در ماتریس آمورف می‌باشد و از رابطه (۳) بدست می آید.

$$\alpha = A/A_0 \qquad (۳)$$

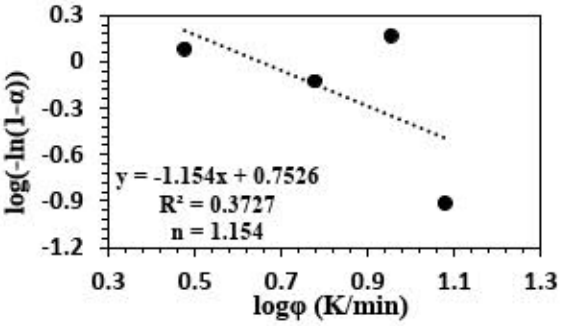
در این معادله، A_0 مساحت زیر نمودار بین دمای T_1 دمای شروع تبلور و T_2 دمای پایان تبلور است؛ و A مساحت زیر نمودار بین دمای T_1 و دمای انتخابی T است (شکل ۳ را ببینید). جهت استفاده از معادله کسینجر اصلاح شده (۱) ابتدا باید شاخص آورامی (n) به دست آید. مطابق شکل (۴) که بطور نوعی برای نمونه TVM0 انجام شده‌است، با رسم نمودار $\log(-\ln(1-\alpha))$ بر حسب $\log(\varphi)$ مقدار شاخص آورامی (n) را از منفی شیب نمودار محاسبه نمود، که نتایج آن در جدول (۱) قابل مشاهده است. بر اساس این نمودارها، مقدار n بین ۰/۵۰۰۲ تا ۴/۶۴۷ محاسبه شد. طبق تئوری انتقال فاز جامد، هنگامی‌که مقدار $n = 4$ است، رشد بلور به صورت هسته حجمی و بصورت سه بعدی می‌باشد. همچنین $n = 3$، رشد بلور به صورت هسته حجمی و رشد بلوری دو بعدی است. وقتی $n = 2$ است، رشد بلور هسته حجمی و رشد بصورت یک بعدی است. برای مقدار $n = 1$ نیز رشد بلور به صورت هسته سطحی است و بلورها بصورت یک بعدی روی سطح رشد می‌کنند[۹]. لازم به ذکر است که با توجه به نمودارهای DSC نمونه‌ها و نرم افزار مناسب، مقدار α در دمای اختیاری محاسبه شده است و نتایج آن در جدول (۱) قابل مشاهده است. دمای مورد نظر برای نمونه های TVM0، TVM10، TVM20، TVM30، TVM40، TVM50 و TVM60 به ترتیب ۲۷۵°C، ۲۹۶/۸ °C، ۳۳۰/۲ °C، ۳۱۳/۴ °C، ۳۱۴/۶ °C، ۳۲۰ °C و ۳۳۳/۱ °C انتخاب شده‌است. حال باتوجه به مقدار n به دست آمده برای نمونه‌های مورد مطالعه، می‌توان انرژی فعالسازی را از طریق معادله تغییر یافته کیسینجر (۱) بدست آورد. مطابق شکل (۵)، اگر نمودار $\ln(\varphi^n/T_{cr}^2)$ را بر حسب $1000/T_{cr}$ رسم کنیم، با محاسبه شیب نمودار و ضرب آن در مقدار ثابت جهانی گازها (R)، می‌توان انرژی فعالسازی نمونه‌ها را براساس معادله تغییر یافته کسینجر (معادله آورامی) محاسبه کرد. لازم به ذکر است که با توجه به اینکه تعداد هسته‌ها ثابت نیستند و هسته‌زایی در طول آنالیز گرمایی اتفاق می‌افتد، مقدار m طبق رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$m = n - 1 \qquad (۴)$$

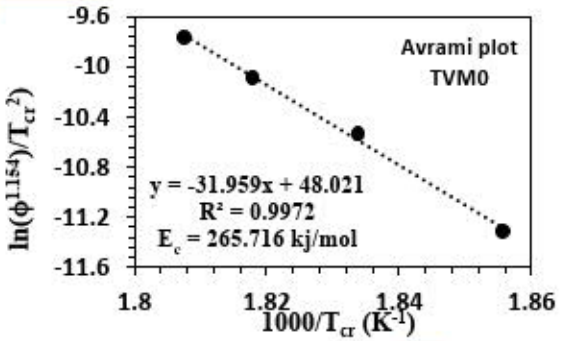
با توجه به مقادیر به دست آمده برای توان آورامی و استفاده از معادله (۱)، انرژی فعالسازی نمونه‌های TVMx محاسبه می‌شود که نتایج کلی آن در جدول (۱) قابل مشاهده است. وابستگی انرژی فعالسازی بلورینگی محاسبه شده با استفاده از شاخص آورامی به میزان مؤلفه MoO_3 در نمونه های TVMx در شکل (۶) آمده است.



شکل ۳: روش محاسبه کسر حجمی فازبلوری شده (α) بوسیله تحلیل منطقه فاز بلوری در دمای T [۵].



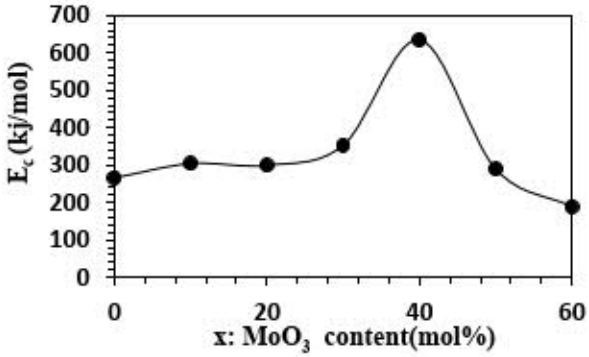
شکل۴: محاسبه شاخص آورامی (n) برای نمونه‌ی نوعی TVM0.



شکل۵: نمودار $\ln(\phi^n/T_{cr}^2)$ برحسب $1000/T_{cr}$ برای نمونه‌ی TVM0 (n = 1.154 مطابق شکل ۳).

جدول۱: مقادیر دمای گذار شیشه‌ای(T_g)، دمای بلورینگی(T_{cr})، پایداری گرمایی($S = T_{cr} - T_g$)، توان آورامی (n)، شاخص رشد بلور (m)، کسر حجمی فاز بلوری شده (α)، وانرژی فعالسازی بلورینگی با استفاده از شاخص آورامی (E_c) در نمونه‌های TVMx.

sample	ϕ (K/min)	T_g(°c)	T_{cr}(°c)	S (c)	n	m	α	E_c(kj/mol)
TVM0	3	226.09	265.74	39.65	1.154	1	0.703	265.716
	6	229.18	272.16	42.98			0.528	
	9	231.71	276.94	45.23			0.771	
	12	232.30	280.09	47.79			0.115	
TVM10	3	232.15	290.10	57.95	3.060	2	0.546	303.941
	6	234.64	300.49	65.85			0.231	
	9	237.08	304.61	67.53			0.042	
	12	236.52	309.01	72.49			0.010	
TVM20	3	239.24	320.01	80.77	3.470	2	0.696	299.285
	6	241.61	330.64	89.03			0.398	
	9	244.14	337.95	93.81			0.109	
	12	246.05	344.24	98.19			0.005	
TVM30	3	251.41	303.75	52.34	4.647	3	0.811	352.886
	6	253.13	311.37	58.24			0.34	
	9	255.87	317.52	61.65			0.083	
	12	256.25	320.57	64.32			0.001	
TVM40	3	265.97	309.64	43.67	2.123	1	0.596	634.746
	6	265.84	315.69	49.85			0.962	
	9	266.18	319.69	53.51			0.262	
	12	268.46	322.89	54.43			0.039	
TVM50	3	279.64	317.02	37.38	0.955	1	0.441	289.404
	6	282.86	322.08	39.22			0.491	
	9	284.78	326.57	41.79			0.279	
	12	286.26	330.03	43.77			0.130	
TVM60	3	300.44	330.24	29.8	0.500	1	0.325	188.551
	6	302.13	334.30	32.17			0.333	
	9	304.80	337.89	33.09			0.264	
	12	305.82	340.95	35.13			0.164	



شکل۶: وابستگی انرژی فعالسازی بلورینگی محاسبه شده در مدل آورامی به میزان مؤلفه‌ی MoO_3 در شیشه های TVMx.

شکل (۶) نشان می‌دهد که نمونه x = 60 دارای کمترین انرژی فعالسازی بلورینگی است، که به نظر می‌رسد ناشی از افزایش اکسیژن‌های غیر پیوندی باشد. همچنین با توجه به اطلاعات بدست آمده از جدول (۱) نمونه‌ی TVM20 دارای بالاترین پایداری گرمایی ($S = T_{cr} - T_g$) می‌باشد.

نتیجه گیری

۱- نمونه‌های TVMx ماهیت آمورف دارند و شیشه‌های حاوی MoO_3 قابلیت کاربرد در فسفرسانس و تقویت کننده‌ها را دارند.

۲- باتوجه به نتایج به دست آمده، مقدار توان آورامی $0.5002 \leq n \leq 4.647$ و انرژی فعالسازی به دست آمده از این روش برابر $188.551 \leq E_c \leq 634.746$ است.

۳- در میان این شیشه‌ها، شیشه‌ی TVM20 دارای بیشترین پایداری گرمایی است که آن را در مقابل شوک‌های گرمایی مقاوم می‌سازد و کاندیدای خوبی برای ساخت فیبرهای نوری و پوشش-های ظروف می‌باشد.

۴- نمونه TVM60 دارای کمترین انرژی فعالسازی بلورینگی است، که به نظر می‌رسد ناشی از افزایش اکسیژن‌های غیر پیوندی باشد.

مراجع

[1] D. Souri; Measurment 44 (2011) 1906-1908.
[2] D. Souri; Journal of Materials Science 47 (2012) 625-631.
[3] D. Souri, H. Zaliani, E. Mirdawoodi, M. Zendehzaban; Measurement 82 (2016) 19–25.
[4] D. Souri; Journal of Non-Crystalline Solids 475 (2017) 136-143.
[5] D. Souri; Physica B: Condensed Matter 456 (2015) 185-190.
[6] A. K. Kuruvilla, K. S. Prasad, V. V. Bhanuprasad; Scripta Metall. Mater 24 (1990) 15-31.
[7] M. Elahi, D. Souri; Indian Journul of Pure & Applied physics 44 (2006) 468-472.
[8] D. Souri; The European Physical Journal B 84(2011)47-51.
[9] H. R. Yin, C. Z. Lv, H. Li; Functional Materials 40 (2009) 92-96.

تعیین انرژی فعالسازی بلورینگی به روش کیسینجر و شاخص رآبی برای پایداری گرمایی شیشه-های MoO_3-V_2O_5-TeO_2

حسینی[۱]، سیده فاطمه؛ سوری[۱]، داریوش؛ نوری امامزاده[۲]، امین اله

۱ گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ملایر، ملایر

۲ واحد پژوهش، شرکت پتروشیمی شهید تندگویان، ماهشهر

چکیده

در پژوهش حاضر، شیشه‌های اکسیدی $xMoO_3$-$(60-x)V_2O_5$-$40TeO_2$ با درصدهای مولی مختلف اکسید مولیبدن $(0 \leq x \leq 60)$ با روش معمول سرمایش مذاب ساخته شده‌اند. نمودارهای گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) برای این نمونه ها در نرخ‌های گرمایش مختلف مورد استفاده قرار گرفت تا شاخص رآبی برای پایداری گرمایی، تمایل به شیشه‌ای شدن و سایر ویژگی‌های کالریمتری آنها مشخص گردد. دمای گذار شیشه‌ای(T_g)، دمای شروع بلورینگی(T_x) و دمای بلورینگی(T_{cr}) در نرخ‌های گرمایش مختلف تعیین شده است، تا با استفاده از آنها انرژی فعالسازی بلورینگی (ΔE) نمونه‌ها با استفاده از مدل کیسینجر محاسبه شود.

Determination of the crystallization activation energy by Kissinger method and Hruby for thermal stability of MoO_3-V_2O_5-TeO_2 glasses

Hosseini[1], Seyyedeh Fatemeh; Souri[1], Dariush; Nouri Emamzadeh[2], Aminallah

1 Department of Physics, Faculty of Science, Malayer University, Malayer
2 Department of Research & Development, Shahid Tondgooyan Petro chemical company, Mahshahr

Abstract

In this research, $xMoO_3$-$(60-x)V_2O_5$-$40TeO_2$ oxide glasses with different molar content of MoO_3 $(0 \leq x \leq 60)$ have been prepared by common melt-quenching method. Differential scanning calorimetry (DSC) at different heating rates (φ) was used for thermal analysis and to gain more insight in to the Hruby index of thermal stability, glass forming tendency and so calorimetric characteristics of the present glasses. The glass transition temperature (T_g), the temperature corresponding to the onset of crystallization (T_x) and also the crystallization temperature (T_{cr}) were obtained at different heating rates, to estimate the key kinetic parameter of activation energy of crystallization(ΔE) by using Kissinger method.

PACS No: 65

مقدمه

بخاطر کاربردهای عملی و ویژگی‌های شیشه‌های تلوریمی از قبیل پایداری محیطی مناسب آنها، شیشه‌های چند مولفه‌ای تلوریمی همواره بسیار مورد توجه و مطالعه بوده‌اند[۱]. تغییر در درصد مولی مولفه‌های تشکیل دهنده‌ی این شیشه‌ها می‌تواند در مهندسی خواص آنها و دستیابی به نمونه های جدید و پر کاربرد در حوزه های ادوات نوری و مکانیکی-گرمایی شوک پذیر بعنوان راهبردی موثر مد نظر قرار گیرد که در کارهای مختلفی از آن استفاده می شود[۲]. مطالعه ویژگی‌های ساختاری شیشه‌ها با استفاده از آنالیز طیفی و منحنی کالریمتری (DSC) در نرخ‌های گرمایش متفاوت می‌تواند راهی مناسب برای درک رفتار شیشه‌ها باشد[۳]. درنتیجه DSC می‌تواند مستقیما" دماهای مشخصه‌ی گرمایی و ویژگی‌هایی مثل دماهای بلورینگی، گذار شیشه ای و ذوب را اندازه بگیرد[٤]، که از این اندازه گیری‌ها برای محاسبه انرژی فعاسازی بلورینگی در روش‌های اوزاوا و کسینجر استفاده می‌شود[٥].

دراین پژوهش، شیشه‌های MoO_3-V_2O_5-TeO_2 برای یافتن انرژی فعالسازی بلورینگی و یافتن شیشه‌ای با پایداری گرمایی و مکانیکی بالا و مناسب برای کاربردهای عملی، نظیر پوششهای قطعات و همچنین در طراحی و ساخت فیبرهای نوری مطالعه شده‌اند.

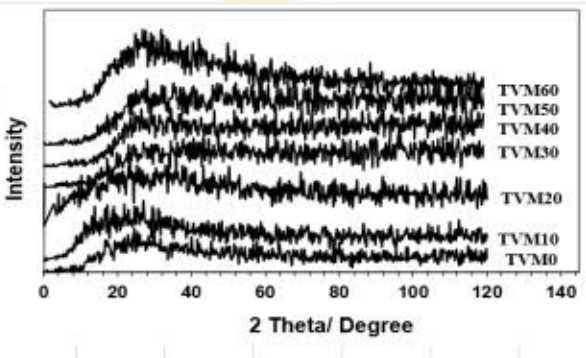
فرآیند آزمایشگاهی

در کار حاضر، شیشه‌های اکسیدی سه مؤلفه‌ای $xMoO_3$-$(60-x)V_2O_5$-$40TeO_2$ (که به اختصار TVMx نامیده می‌شوند و در آن x درصد مولی مولفه‌ی MoO_3 دارای مقادیر از 0 تا 60 درصد مولی می‌باشد)، با بهره‌گیری از پودرهای اکسیدهای اولیه با خلوص بالا، اختلاط کامل آن‌ها، ذوب آن‌ها در بوته آلومینا در کوره الکتریکی و قالب ریزی مذاب آنها در روش سرمایش سریع مذاب ساخته شده‌اند، که جزییات مربوطه در مرجع شماره (٦) آمده‌است. جهت بررسی نمونه‌ها، تحلیل ساختاری و گرمایی بترتیب بوسیله پراش پرتو X توسط دستگاه (Diffractometer: SEIFERT3003, CuK_α) و دستگاه گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC. 822, Mettler Toledo, Switzer land) انجام شده‌است.

نتایج و بحث

الف: الگوهای پراش پرتو X

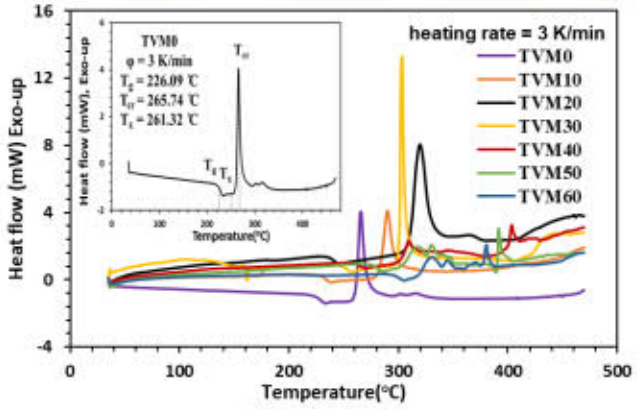
الگوهای XRD نمونه‌های تودهای TVMx در شکل (۱) نشان داده شده‌اند که مؤید طبیعت آمورف نمونه‌هاست.



شکل ۱: الگوی XRD نمونه‌های TVMx [٦].

ب: تحلیل گرمایی

شکل (۲) نمودار نوعی DSC را برای نمونه‌های TVMx در نرخ گرمایش ۳ K/min نشان می‌دهد که به عنوان نمونه‌ای از نمودارهای DSC شیشه‌های مورد مطالعه نشان داده شده‌است. در این کار، میانه ناحیه گرماگیر به عنوان دمای گذار شیشه‌ای (T_g) لحاظ شده‌است. همچنین نقطه شروع بلندترین قله گرمازا در منحنی‌های DSC دمای شروع بلورینگی(T_x) قلمداد می‌گردد. این منحنی ها با یک پیک گرمازای مربوط به دمای بلورینگی T_α بعد از T_x دنبال می‌شوند. به بیان دیگر ظهور پیک گرمازایی مربوط به بلورینگی پس از دمای گذار شیشه‌ای، نشان دهنده‌ی طبیعت شیشه‌ای این نمونه‌ها در دماهای زیر دمای گذار شیشه‌ای است[۷]. دمای بلورینگی در نیمرساناهای آمورف بدین معنی است که اگر نمونه تحت گرما قرار گیرد و دمای آن به دمای مشخصی (بلورینگی) برسد، فازهای ریزبلوری در ماتریس آمورف آن شروع به رشد می‌کنند.



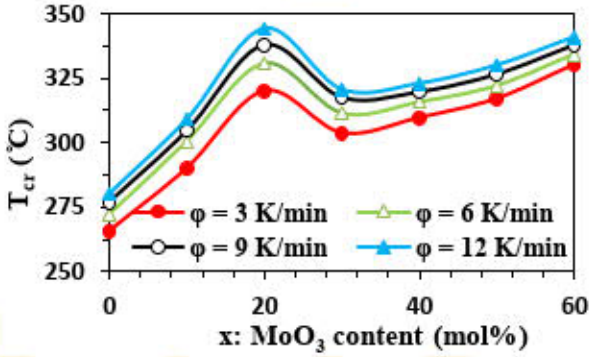
شکل ۲: نمودار DSC نمونه‌های TVMx در نرخ گرمایش φ =3 K/min.

همچنین شکل (۳) تغییرات دمای بلورینگی را با تغییر درصد مولی مؤلفه‌ی MoO_3 در نمونه‌های TVMx نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، نمودارها روند نسبی افزایش را با افزایش درصد مولی اکسید MoO_3 نشان می‌دهند. با استفاده از مدل کسینجر مبتنی بر رابطه (۱) می‌توان انرژی فعالسازی بلورینگی را محاسبه کرد[٥]. شکل (٤) نمودار $\ln(T^2_\alpha/\varphi)$ بر حسب $1000/T_\alpha$ را جهت ارزیابی مدل کیسینجر برای نمونه‌ی نوعی TVM10 نشان می‌دهد. در پژوهش انجام گرفته، به طور کلی ضریب همبستگی خطی نمودارها (R^2) برای مدل کسینجر بسیار به یک نزدیک است

و این نشان می‌دهد که برای مطالعه این نمونه‌ها، مدل کیسینجر مناسب است. همچنین انرژی فعالسازی نمونه‌ها برحسب تراکم MoO_3 در شکل (۵) رسم شده‌است. با توجه به شکل نمونه‌های TVM50 و TVM60 دارای بیشترین مقدار انرژی فعالسازی بلورینگی می‌باشند.

$$\mathrm{Ln}\,(T_{cr}^2/\varphi) = \Delta E/R\,T_{cr} + \mathrm{const}\,. \qquad (۱)$$

در این رابطه ΔE، انرژی فعالسازی بلورینگی بدست آمده از روش کسینجر است. با توجه به شیب نمودار و ضرب آن در مقدار ثابت جهانی گازها (R)، انرژی فعالسازی بدست می‌آید که نتیجه محاسبات در جدول (۱) ذکر شده‌است.



شکل ۳: نمودار وابستگی T_{cr} به درصد مولی مؤلفه‌ی MoO_3 برای نمونه‌های TVMx در نرخ‌های گرمایش مختلف.

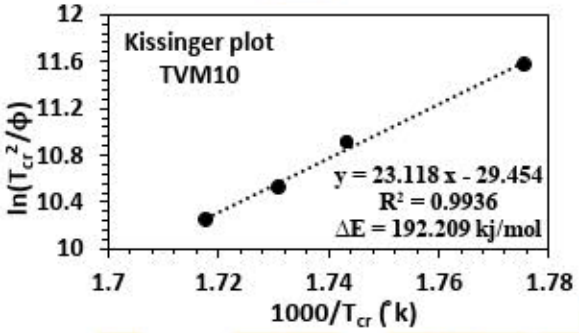
همچنین انرژی فعالسازی برای نمونه‌ی x = 20 تغییر شدیدی دارد و دارای کمترین انرژی فعالسازی بلورینگی است، که به نظر می‌رسد ناشی از افزایش اکسیژن‌های غیر پیوندی باشد. افزایش انرژی فعالسازی به این معنی است که در دمای بلورینگی، جهت ایجاد فاز بلوری در ماتریس آمورف چه میزان انرژی نیاز است (جدول ۱). همچنین با استفاده از رابطه (۲) پارامتر تردی نمونه‌ها (F) محاسبه و در جدول (۱) گزارش شده است.

$$F = \Delta E/R\,T_g \qquad (۲)$$

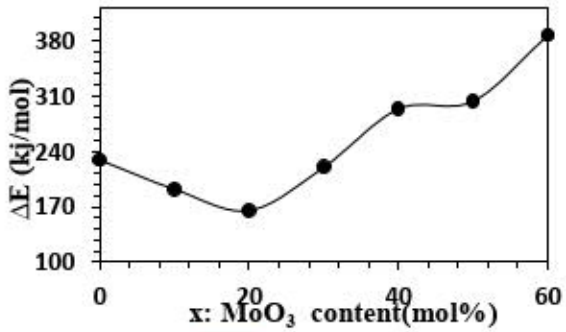
شکل (٦) منحنی F را برحسب تراکم MoO_3 نشان می‌دهد. میزان پارامتر تردی نمونه ها در محدوده ۸۰/۷٦۱ –۳۸/۵۳۵ بدست آمده است و کمترین تردی یا بعبارتی بیشترین استحکام مکانیکی و بالاترین مدول‌های الاستیک مربوط به نمونه‌ی TVM20 می‌باشد. همچنین، با توجه به محاسبات صورت گرفته در خصوص شاخص رآبی برای پایداری گرمایی(H) با استفاده از رابطه (۳)، به این نتیجه می‌رسیم که در میان این شیشه‌ها، شیشه‌ی TVM20 دارای بیشترین پایداری گرمایی است که آن را در مقابل شوک‌های گرمایی نیز مقاوم می‌سازد و به انضمام نتیجه حاصل از تردی نمونه‌ها، کاندیدای خوبی برای ساخت فیبرهای نوری و پوشش-های ظروف و قطعات در کاربردهای فناورانه است. شاخص رآبی در پایداری گرمایی بصورت زیر معرفی می‌گردد[٤]:

$$H = (T_{cr} - T_g)/(T_m - T_{cr}) \qquad (۳)$$

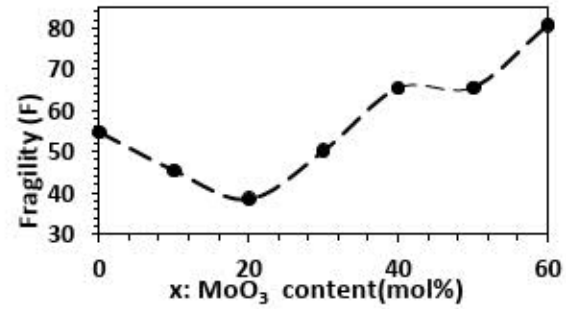
که در آن T_m دمای ذوب نمونه‌ها است(جدول ۱).



شکل ٤: نمودار کسینجر برای نمونه های TVM10.



شکل ٥: نمودار وابستگی انرژی فعالسازی بلورینگی محاسبه شده در روش کسینجر به میزان مؤلفه‌ی MoO_3 در شیشه‌های TVMx.



شکل ٦: نمودار پارامتر تردی F برحسب مؤلفه‌ی MoO_3 در شیشه‌های TVMx.

جدول ۱: مقادیر دمای گذار شیشه‌ای(T_g)، دمای بلورینگی(T_{cr})، دمای شروع تبلور(T_x)، دمای ذوب (T_m)، پایداری گرمایی (H)، پارامتر تردی نمونه (F) و انرژی فعالسازی به روش کسینجر(ΔE) در نمونه‌های TVMx.

Sample	ϕ (K/min)	T_g(°C)	T_{cr}(°C)	T_m(°C) [6]	T_x(°C)	H	F	ΔE (kj/mol)
TVM0	3	226.09	265.74	600	253	0.118	54.772	229.05
	6	229.18	272.16		260.5	0.131		
	9	231.71	276.94		265.4	0.140		
	12	232.30	280.09		266.6	0.149		
TVM10	3	232.15	290.10	620	273.5	0.175	45.483	192.20
	6	234.64	300.49		281.4	0.206		
	9	237.08	304.61		284.6	0.214		
	12	236.52	309.01		285.8	0.233		
TVM20	3	239.24	320.01	630	293.5	0.260	38.535	165.297
	6	241.61	330.64		307.8	0.295		
	9	244.14	337.95		312.2	0.321		
	12	246.05	344.24		320.6	0.343		
TVM30	3	251.41	303.75	655	294.6	0.149	50.212	220.146
	6	253.13	311.37		302.3	0.169		
	9	255.87	317.52		305	0.182		
	12	256.25	320.57		309.8	0.192		
TVM40	3	265.97	309.64	685	289.1	0.116	65.465	293.794
	6	265.84	315.69		293.5	0.134		
	9	266.18	319.69		295.4	0.146		
	12	268.46	322.89		301.4	0.150		
TVM50	3	279.64	317.02	740	292.4	0.088	65.578	303.447
	6	282.86	322.08		299	0.093		
	9	284.78	326.57		303.8	0.101		
	12	286.26	330.03		307.4	0.106		
TVM60	3	300.44	330.24	780	311.1	0.066	80.761	387.072
	6	302.13	334.30		314.4	0.072		
	9	304.80	337.89		318.2	0.074		
	12	305.82	340.95		319.4	0.080		

نتیجه‌گیری

۱- نمونه‌های مورد بررسی باتوجه به طیف پراش پرتو X ماهیت آمورف دارند.

۲- در میان این شیشه‌ها، شیشه‌ی TVM20 دارای بیشترین شاخص رآبی (پایداری گرمایی) و کمترین مقدار پارامتر تردی است. بنابراین کاندیدای خوبی برای پوشش‌های مقاوم از نظر مکانیکی و تحمل شوک‌های گرمایی است. از طرفی، و شیشه‌های مذکور و بطور کلی شیشه‌های حاوی MoO_3 قابلیت کاربرد نوری در فسفرسانس و تقویت کننده‌ها را دارند.

۳- دمای بلورینگی نمونه‌های TVMx با افزایش درصد مولی MoO_3 بطور نسبی افزایش می‌یابد.

٤- در نمونه‌ی TVM20 انرژی فعال سازی بلورینگی کیسینجر، تردی و پایداری گرمایی نمونه‌ها دارای روند تغییرات مشابهی با تغییر درصد MoO_3 می‌باشند.

۵- میزان پارامتر تردی نمونه‌ها در محدوده ۸۰/۷٦۱ -۳۸/۵۳۵ بدست آمده‌است که بطور متناظر بیشترین و کمترین مقدار مربوط به نمونه‌های TVM60 و TVM20 می‌باشد.

مراجع

[1] J. E. Stanworth; *J. Soc.Glass Thecnol.* **36** (1952) 217.
[2] D. Souri; "Glass transition and fragility of telluro-vanadate glasses containing antimony oxide"; *J. Mater. Sci.* **47**(2012) 625-631.
[3] G. Turky, M. Dawy, "Spectral and electrical properties of ternary (TeO_2–V_2O_5–Sm_2O_3) glasses"; *Mater. Chem. Phys.* **77** (2003)48-59.
[4] D. Souri; " Physical and thermal characterization and glass stability criteria of amorphous silver-vanadate-tellurate system at different heating rates: Inducing critical Ag_2O/V_2O_5 ratio"; *J.Non-Cryst. Solids* **475** (2017) 136-143.
[5] D. Souri;" Crystallization kinetic of Sb–V_2O_5–TeO_2 glasses investigated by DSC and their elastic moduli and Poisson's ratio"; *Physica B: Condensed Matter* **456** (2015) 185-190.
[6] M. Elahi, D. Souri;" The dc electrical conductivity of semiconducting TeO_2–V_2O_5–MoO_3 bulk glasses"; *Phy. Scr.* **75** (2007) 219-226.
[7] D. Souri;" DSC and elastic moduli studies on tellurite-vanadate glasses containing antimony oxide";*Eur. Phys. J. B* **84** (2011) 47-51.

اثر زمان تابش بر ویژگی‌های نوری نقاط کوانتومی ZnSe هم آلاییده با Mn و Cu، رشد یافته توسط تابش مایکروویو

صرفه‌جو، مرضیه؛ سوری، داریوش؛ خضری پور، علیرضا
دانشکده علوم پایه، گروه فیزیک، دانشگاه ملایر، ملایر

چکیده

در این پژوهش، به منظور سنتز نقاط کوانتومی سلنیدروی، پودرهای سلنیوم و سدیم بورو هیدرید به عنوان مواد اولیه‌ی تهیه منبع یون سلنیوم، استات روی به عنوان منبع یون‌های روی و منگنز و سولفات مس به ترتیب به عنوان منابع یون‌های منگنز و مس مورد استفاده قرار گرفته است. همچنین محلول‌های هیدروکسید سدیم (NaOH) و تیوگلیکولیک اسید (TGA) به ترتیب جهت تنظیم pH نمونه و به عنوان عامل پوششی جهت کنترل اندازه نانوذرات استفاده شده است. پس از سنتز نانوبلورهای نیمرسانای ZnSe به روش آبی، رشد نانوبلورها توسط تابش امواج مایکروویو با توان 1000 وات در مدت زمان‌های متفاوت تابش (0 تا 6 دقیقه) انجام شد. همچنین جهت بررسی خواص نوری و مورفولوژی نانوذرات از آنالیزهای UV-Visible، XRD و آنالیز میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) استفاده شده است. طیف جذبی فرابنفش-مرئی نمونه‌ها نشان می‌دهد که افزایش زمان تابش مایکروویو منجر به جابه‌جایی لبه جذب به سمت طول موج‌های قرمز می‌شود. با روش مشتق انطباق طیف جذبی مقدار دقیق گاف انرژی نانوذرات تخمین می‌یابد (3/508-3/556 eV). اندازه نانوبلورهای سنتز شده بسته به مدت زمان پرتودهی مایکروویو در بازه 1/682 تا 1/731 نانومتر بود. نتایج این پژوهش همچنین تاکید می‌کند که برای این نانوذرات، پذیرفتاری نوری غیرخطی با گاف انرژی رابطه عکس دارد و با افزایش زمان تابش مایکروویو افزایش می‌یابد. اهداف دیگر این پژوهش بدست آوردن شاخص گذار نوری (m)، انرژی اورباخ (E_{Tail})، ثابت دی الکتریک (ε) و ضریب شکست (n) می‌باشند.

The effect of irradiation time on the optical properties of Mn and Cu-codoped ZnSe quantum dots, grown by microwave irradiation

Sarfehjou, Marziyeh; Souri, Dariush; Khezripour, Alireza

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

Abstract

In this research, to synthesize the ZnSe quantum dots, Se and $NaBH_4$, as initial raw materials of Se ions source, the Zinc acetate as Zn ions source and Manganese and $CuSO_4$ powders as Mn and Cu ions sources have been used, respectively. Also, solutions of sodium hydroxide (NaOH) and Tioglycolic acid (TGA) were used to adjust the pH of samples and capping agent to control the particle size, respectively. After the synthesis of ZnSe nanocrystals by aqueous of method, nanocrystals growth was performed by microwave irradiation with the power of 1000 W at different irradiation times (0 to 6 min). Also, to investigate the optical properties and morphology of nanoparticles, UV-Visible, XRD analysis and Transmission Electron Microscopy (TEM) analysis have been employed. The UV-Visible absorption spectra of the samples show that the increase of microwave irradiation time resulted in the red shift in the absorption edge. The exact amount of the energy gap of the nanoparticles was estimated by using Derivation of Absorption Spectrum Fitting (DASF) method (3.508 - 3.556 eV). Depending to the microwave irradiation time, the size of synthesized NCs were in the range of 1.682 - 1.731 nm. Results of the present research confirm that Non-linear optical susceptibility is in inverse relation with the energy gap and increase with increasing of microwave irradiation time. Other purpose of this study are gaining the optical transition index (m), Urbach energy (E_{Tail}), dielectric constant (ε) and refractive index (n).

PACS No. 78 , 81

مقدمه

در سال‌های اخیر، نانو بلورهای نیمرسانا به دلیل خواص اپتیکی و نوری منحصر بفردشان که ناشی از اثرات محدودیت کوانتومی است، مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته‌اند [1]. در این میان سلنیدروی یکی از مهم‌ترین نیمرساناهای II-VI با گاف نوری مستقیم در حالت توده‌ای 2/7eV [2] در دمای اتاق است، در حالی که شکل نانوی آن گافی بزرگتر پیدا کرده است؛ به همین دلیل انتخاب

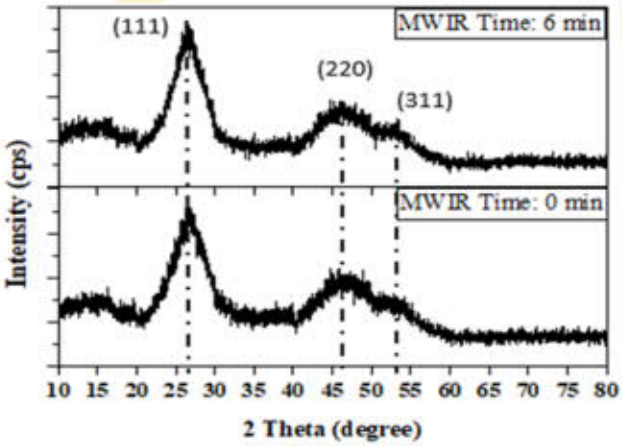
مناسبی برای تولید نورآبی-فرابنفش است[3]. همچنین این نیمرساناها میزبان مناسبی برای افزودن ناخالصی و ایجاد ویژگی‌های متفاوت از حالت خالص خود هستند [5و 4]. گاف انرژی این دسته از نانوساختارها با تغییر اندازه قابل کنترل است؛ بنابراین روش فرآوری این مواد ازاهمیت بسیار زیادی برخوردار است. اخیراً روش تابش مایکروویو [6] جهت تهیه نانو ذرات نیمرسانا به عنوان یک روش سریع، کم هزینه و جدید مورد توجه قرار گرفته است. لذا در این پژوهش، نقاط کوانتومی سلنیدروی به روش آبی سنتز و با تابش مایکروویو رشد یافته‌اند و ضمن تغییر مدت زمان تابش امواج، فرآیند رشد نانوبلورها و ویژگی‌های نوری و اپتیکی آن‌ها مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

روش سنتز نانوبلورهای ZnSe

در ابتدا منبع یون‌های سلنیوم و روی را آماده کرده و سپس با ایجاد شرایط آزمایشگاهی مناسب و در مرحله هسته‌زایی، نقاط کوانتومی ZnSe ساخته خواهند شد. به منظورآلاییدن نانوذرات سلنیدروی با یون‌های فلزات واسطه از جمله مس و منگنز (با درصدهای مختلف نسبت به یون‌های روی) به ترتیب از سولفات مس و منگنز به عنوان منبع یون مس و منگنز استفاده می‌شود. همچنین در طی فرآیند آماده‌سازی نمونه‌ها، با افزودن حجم کافی از سدیم هیدروکسید یک مولار، pH محلول‌ها به مقدار دلخواه و مناسب انجام واکنش (pH=11.2) رسانده شده و سپس با افزودن تیوگلیکولیکاسید که مانع از چسبندگی نقاط کوانتومی و رشد بی رویه آن‌ها می‌شود، نمونه‌های موردنظر تهیه می‌شوند. محلول‌های نهایی در معرض تابش امواج مایکروویو قرار داده شده و در زمان‌های مختلف نمونه برداری صورت می‌گیرد. با توجه به اینکه نمونه پودری پایداری بیشتری دارد و نیز به منظور استفاده در آنالیز XRD و TEM، پودر نانوذرات با سانتریفیوژ تهیه می‌گردد. لازم به ذکر است که جزئیات بیشتر سنتز این نانوذرات در مرجع [1] آمده است.

نتایج و بحث

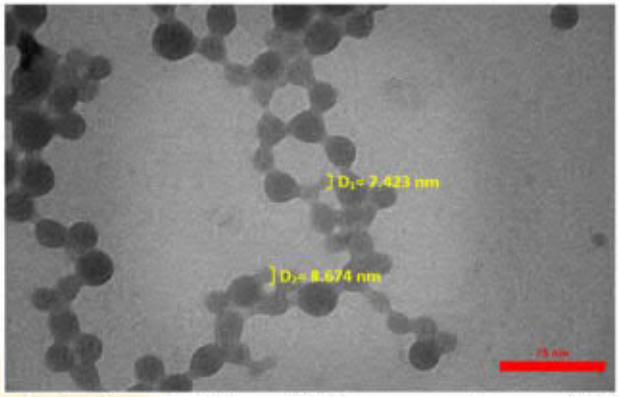
شکل1، الگوهای پراش پرتو ایکس نانوبلورهای نوعی ZnSe:Cu(0.1%) Mn(0.1%) را در زمان‌های مختلف تابش مایکروویو نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل پیداست، الگوهای XRD سه قله مهم درمکان‌های (111)، (220) و (311) دارند که مکان و شدت قله‌ها نمایانگر بلورینگی خوب نمونه‌ها و تشکیل ساختار مکعبی مرکز وجهی زینک بلند آنها است. همچنین از عدم جابه‌جایی مکان قله‌های الگوی پراش نانوبلورهای سنتز شده تحت تابش‌های متفاوت مایکروویو، این نتیجه حاصل می‌شود که افزایش زمان تابش تاثیری بر ساختار بلوری نانوذرات از لحاظ شبکه برآوه نخواهد داشت [7]. به عبارت دیگر به دلیل شعاع یونی نزدیک یون‌های روی با ناخالصی‌های مس و منگنز و همچنین درصد کم ناخالصی‌ها، جابه‌جایی مکان قله‌ها ناچیز است.



شکل1: الگوهای پراش پرتو ایکس نانوساختارهای ZnSe:Cu(0.1%) Mn(0.1%) در زمان‌های مختلف تابش مایکروویو (0 و 6 دقیقه) در pH ثابت 11/2.

آنالیز TEM

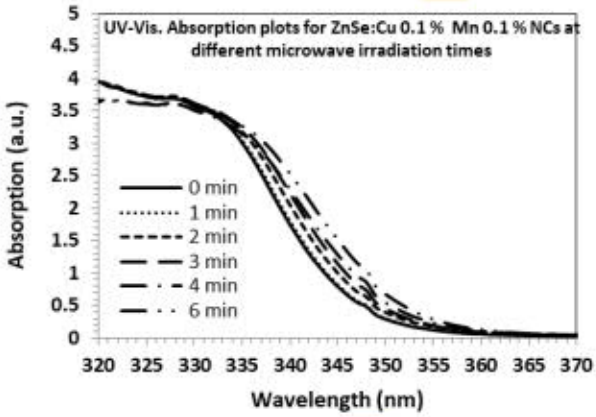
شکل 2 تصویر TEM را برای نمونه‌ای نشان می‌دهد که بدون تابش مایکروویو تهیه شده است. این تصویر موید تشکیل نانو ساختارهایی با توزیع یکنواخت و شکل کروی است که اندازه‌ای متوسط در حدود 5 نانومتر دارند.



شکل2: تصویر TEM نقاط کوانتومی ZnSe:Cu(0.1%)Mn(0.1%) سنتز شده بدون تابش مایکروویو در pH=11.2.

آنالیز UV-Visible

بررسی طیف جذب نقاط کوانتومی سلنیدروی در زمان‌های مختلف تابش مایکروویو نشان می‌دهد که با افزایش زمان پرتودهی، لبه جذب به سمت طول-موج‌های بلندتر جابه‌جا می‌شود (شکل3) [3].

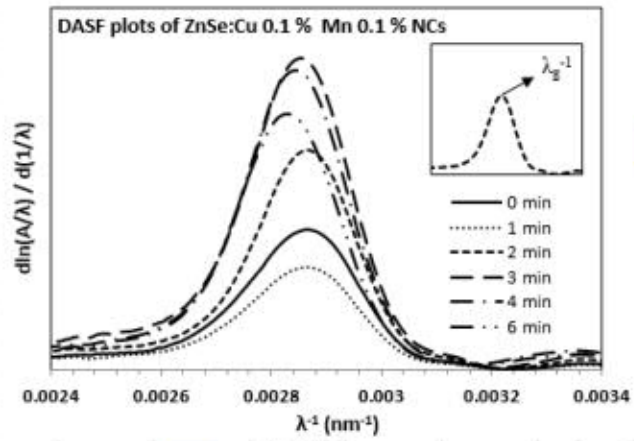


شکل3: طیف جذب نوری ناحیه فرابنفش-مرئی نانوذرات ZnSe:Cu(0.1%) Mn(0.1%) تهیه شده به روش آبی در pH ثابت 11/2.

در این پژوهش، جهت تعیین دقیق گاف انرژی و ماهیت گذار نوری در نیمرساناها از روش DASF استفاده شده است [7]. در این روش با استفاده از مقدار λ_g^{-1} (طول‌موج متناظر با لبه جذب در شکل 4) می‌توان با استفاده از رابطه 1 گاف انرژی را بدست آورد.

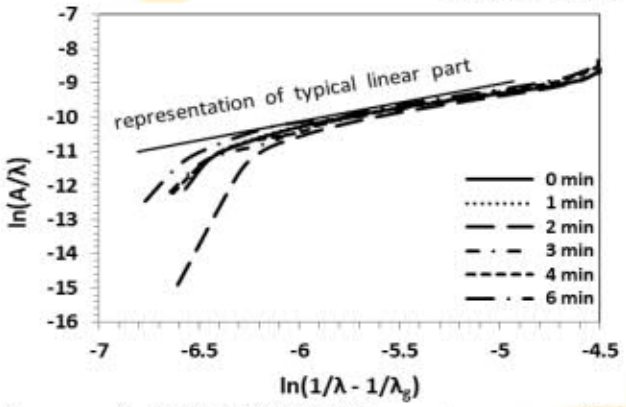
$$E_{gap}^{DASF}(eV) = 1239.83/\lambda_g \qquad (1)$$

همچنین برای نمونه‌های سنتز شده، ضریب شکست و ثابت دی‌الکتریک را می‌توان با استفاده از مقادیر گاف انرژی و با بهره‌گیری از رابطه پیشنهاد شده توسط دیمیترو و ساکا محاسبه نمود [8]. نتایج نشان دهنده افزایش مقادیر n و ε با افزایش زمان تابش مایکروویو است که دارای روندی معقول می‌باشد.



شکل4: نمودارهای DASF نقاط کوانتومی ZnSe:Cu(0.1%) Mn(0.1%) در pH ثابت 11/2؛ نمودارهای مذکور با نرم‌افزار اوریجین رسم شده‌اند.

با رسم نمودار ln[A/λ] برحسب $\ln(1/\lambda-1/\lambda_g)$ در طول‌موج گاف انرژی نوری مشخص، شیب بخش خطی منحنی، مقدار m و در نتیجه تشخیص نوع گذار نوری صورت گرفته را امکان پذیر می-سازد (شکل5).

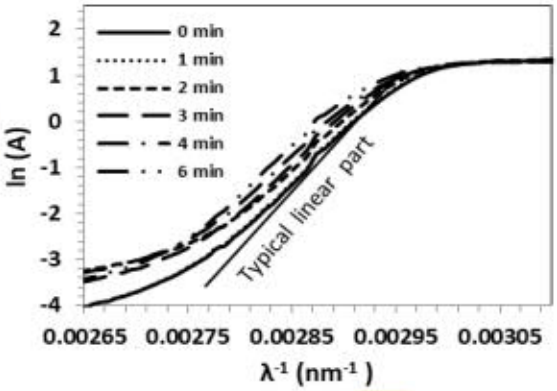


شکل5: نمودار $\ln(A/\lambda)-\ln(1/\lambda-1/\lambda_g)$ نقاط کوانتومی ZnSe:Cu(0.1%)Mn(0.1%) در زمان‌های مختلف تابش

پارامتر دیگری که در این پژوهش مورد بررسی قرار گرفته است، انرژی اورباخ می‌باشد که از قرار دادن شیب ناحیه خطی نمودار Ln(A) برحسب 1/λ (شکل6) در رابطه زیر محاسبه می‌شود [1].

$$E_{Tail}(eV) = 1239.83/slope \qquad (2)$$

با توجه به مقادیر بدست آمده E_g^{DASF} و رابطه تقریب جرم موثر [7] می‌توان اندازه نانوذرات سنتز شده در زمان‌های مختلف پرتودهی مایکروویو را محاسبه نمود.



شکل6: روند تغییرات انرژی اورباخ برای نمونه نوعی ZnSe:Cu(0.1%) Mn(0.1%) در زمان‌های مختلف تابش مایکروویو

همچنین پذیرفتاری نوری‌غیرخطی، با استفاده از تعمیم قانون میلر و با توجه به ملاحظات گاف انرژی و ضریب شکست (n) نمونه‌ها که در بخش‌های قبل بدست آمده است، از رابطه 3 قابل محاسبه می‌باشد [10 و 9].

$$\chi^{(3)} = \frac{A}{(4\pi)^4}(n^2-1)^4 \qquad (3)$$

در کار حاضر، مقدار میانگین پارامتر A توسط وانگ [11] برای ترکیبات سلنیدی در حدود 1.7×10^{-10} (esu) لحاظ شده است [12].

تمامی مقادیرمربوط به محاسبات انجام شده در این پژوهش در جدول 1 و 2 گردآوری شده است.

جدول1: مقادیر λ_g^{-1}، E_g^{DASF}، n و ε حاصل از روش DASF برای نمونه سنتز شده به روش مایکروویو در pH ثابت 11/2.

ZnSe:Cu (0.1 %) Mn (0.1 %)	MWIR time (min)	λ^{-1}_g (nm^{-1})	E_{gap}^{DASF} (eV)	N	ε
	0 min	0.002868	3.556	2.262	5.115
	1 min	0.002866	3.553	2.262	5.117
	2 min	0.002865	3.552	2.262	5.119
	3 min	0.002852	3.536	2.266	5.135
	4 min	0.002844	3.526	2.268	5.145
	6 min	0.002829	3.508	2.272	5.164

جدول2: مقادیر m، E_{Tail}، اندازه نانوذرات و $\chi^{(3)}$ نمونه سنتز شده

ZnSe:Cu (0.1 %) Mn (0.1 %)				
MWIR time (min)	Value of m	E_{tail} (eV)	NCs Size (nm)	χ^3 ($\times10^{-15}$) (m^2/V^2)
0 min	0.82	0.061	1.682	1954.45
1 min	0.80	0.055	1.684	1959.17
2 min	1.01	0.059	1.685	1961.53
3 min	0.88	0.057	1.702	1992.59
4 min	0.94	0.059	1.712	2011.99
6 min	0.91	0.057	1.731	2048.97

نتیجه‌گیری

1) با افزایش زمان تابش مایکروویو، گاف انرژی روند کاهشی و $\chi^{(3)}$ روند افزایشی خواهد داشت.
2) نانوذرات سنتز شده دارای ماهیت گاف مستقیم هستند و نمونه بازمان پرتودهی 6 دقیقه دارای پذیرفتاری نوری غیرخطی بالاتر و قابلیت کاربردی در ادوات نوری است.
3) براساس نتایجی که از این پژوهش بدست آمده است، به نظر می‌رسد که انرژی اورباخ رابطه‌ی آشکاری با بلورینگی و اندازه نانوذرات ندارد.
4) با افزایش زمان تابش مایکروویو، به دلیل رشد بیشتر نانوذرات به واسطه گرمای بیشتر ایجاد شده و انتظام اتمی بیشتر، اندازه نانو بلورها افزایش می‌یابد.

مرجع ها

[1] D. Souri, M. Sarfehjou and A. R. Khezripour; *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 29, No. 4 (2018) 3411-3422.
[2] M. Molaei, A.R. Khezripour and M. Karimpour, *Applied Surface Science* 137 (2014) 236-240.
[3] D. Souri, K. Ahmadian and A. R. Khezripour; *Journal of Electronic Materials* 47 , No. 11 (2018) 6759-6766.
[4] M. Behloul, E. Salmani, H. Ez-Zahraouy, A. Benyoussef; *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 419 (2016) 233-239.
[5] J. Choi, S.Yoon, F. Kim, N. Kim; *Journal of Alloys and Compounds* 671 (2016) 360-365.
[6] J.C. Jansen, A.Arafat, A.K. Barakat, H. Van Bekkum; New York, (1992) p.507.
[7] D. Souri and Z. Tahan; *Applied Physics B: Lasers and Optics* 119 , No. 2 (2015) 273-279.
[8] V. Dimitrov and S. Sakka; *Journal of Applied Physics* 79, No. 3 (1996) 1736-1740.
[9] H. Ticha and L. Tichy; *Journal of Optoelectronic Advanced Materials* 4, (2002) 381-387.
[10] P. W. Milonni and J. H. Eberly; Laser Physics (John Wiley, Hoboken (2010).
[11] C.Wang; *Physical Review B* 2 (1970) 2045.
[12]V. Parchanski, B. Frumarova, M. Frumar, M. Hrdlicka, M. Pavlista, M. Vlcek; *Journal of Non- Crystalline Solids* 355 (2011) 1955-1958.

اثر دمای محیط بر گاف نواری انرژی نانوذرات سلنیدروی هم آلاییده با مس و منگنز

صرفه‌جو، مرضیه؛ سوری، داریوش
دانشکده علوم پایه، گروه فیزیک، دانشگاه ملایر، ملایر

چکیده

در این کار، نانوبلورهای نیمرسانای سلنیدروی با استفاده از روش هیدروترمال و تابش امواج مایکروویو سنتز شده‌اند. در این روش برای تهیه منبع یون سلنیوم، سدیم بوروهیدرید و پودر سلنیوم در آب دیونیزه حل شدند. این محلول به منبع یون روی در حضور تیوگلیکولیک اسید (TGA) و سدیم هیدروکسید (NaOH) تزریق می‌شود. برای بررسی تاثیر یون‌های فلزات واسطه به عنوان ناخالصی، منگنز و سولفات مس به ترتیب به عنوان منابع یون‌های منگنز و مس استفاده شدند. پس از اتمام مراحل هسته‌زایی و تشکیل نانوذرات، محلول نهایی به مدت 6 دقیقه در معرض تابش امواج مایکروویو قرار داده شده و طیف‌های فرابنفش-مرئی در دماهای محیطی مختلف گرفته شدند. گاف انرژی نمونه‌ها در دماهای محیطی مختلف به روش دقیق مشتق انطباق طیف جذبی (DASF) بدست آمد، که نشان‌دهنده ماهیت نیمرسانایی و روند کاهشی گاف انرژی با افزایش دمای نمونه‌ها می‌باشد. علاوه براین، با تعیین وابستگی دمایی گاف انرژی نمونه‌ها، گاف انرژی آنها در صفر مطلق برازش شد تا اطلاعات نوری نمونه ها کاملتر گردد. در دماهای همچنین ساختار نانوبلورها از نتایج پراش پرتو X تعیین شدند.

The effect of ambient temperature on the optical band gap of Zinc Selenid nanoparticles codoped with Cu and Mn

Sarfehjou, Marziyeh; Souri, Dariush
Faculty of Science, Department of Physics, Malayer University, Malayer

Abstract

In this work, ZnSe semiconducting nanocrystals (NCs) have synthesized with hydrothermal and microwave irradiation method. In this method, sodium borohydride ($NaBH_4$), used for preparing selenium ions source with dissolving it and selenium powder in deionized water. This solution was injected to zinc acetate solution as zinc ions source that contains Tioglycolic acid (TGA) and sodium hydroxide (NaoH). To investigate the influence of transition metal (TM) ions as impurities, Mn and $CuSO_4$ were used as sources of manganese and copper ions, respectively. After the completion of nucleation and formation of nanoparticles, the ultimate solution was microwave irradiated for 6 minute and UV-Visible spectra of all samples were recorded at different ambient temperatures. Energy band gap of the samples at different ambient temperatures were determined exactly by precis derivation of absorption spectrum fitting method (DASF), which shows the semiconducting nature and the decreasing trend of energy gap with increase of samples temperature. Beside, using the temperature dependence of energy gap of samples, their gap were extrapolated at zero temperature to more complete their optical data. Also, the structure of NCs was obtained from powder XRD results.

PACS No. 81, 78

مقدمه

با گذار از مقیاس میکرومتر به نانومتر، با تغییر برخی خواص فیزیکی و شیمیایی مواد روبه‌رو می‌شویم که دو مورد مهم از آن‌ها عبارتند از: افزایش نسبت سطح به حجم و ورود اندازه ذره به قلمرو اثرات کوانتومی[1]. امروزه به دلیل خواص و ویژگی‌های جدیدی که مواد با ابعاد نانومتری در صنایع از خود نشان داده‌اند، تمایل بسیار زیادی به فرآوری و کاربرد آن‌ها وجود دارد[2]. از این میان، نانوذرات بر پایه کادمیوم به دلیل سمی بودن، از نظر زیست محیطی نامطلوبند و با توجه به سمیت کمتر نانوذرات بر پایه روی، سنتز این نانوذرات مورد توجه محققان قرار گرفته است [3]. روش‌های متعددی برای تهیه و ساخت نانوذرات وجود دارد که روش گرمایش با مایکروویو با توجه به ویژگی‌هایی مانند: گرمایش انتخابی یا گزینش پذیر، افزایش سرعت واکنش‌ها و کاهش زمان مورد نیاز جهت سنتز نمونه‌ها، کاربرد روزافزونی پیدا کرده است و امروزه نانومواد بسیاری با استفاده

از این روش تهیه شده‌اند [4]. در این کار، نانوذرات ZnSe با درصدهای مختلفی از یون‌های ناخالصی مس و منگنز، به روش آبی تهیه و پس از رشد توسط پرتودهی مایکروویو، ویژگی‌های ساختاری و نوری آن‌ها مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

روش آزمایشگاهی

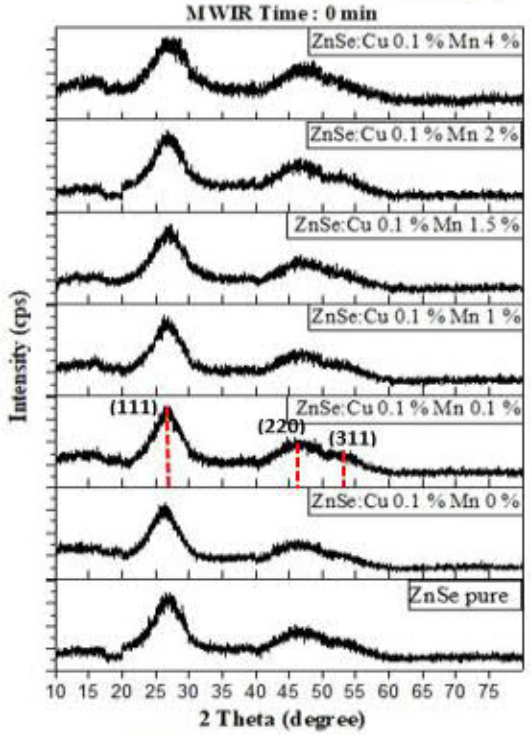
تولید محلول سلنیدروی به روش هیدروترمال شامل چهار مرحله است: الف) با اضافه کردن پودر سلنیوم و سدیم بوروهیدرید در یک بالن سه دهانه حاوی 4 میلی لیتر آب گاز زدایی شده تحت شارش گاز آرگون، منبع یون سلنیوم تولید شد. سپس این محلول به یک سرنگ فیلتردار که حاوی 12 میلی‌لیتر آب گاززدایی شده بود، منتقل شد. ب) پودر استات روی در 75 میلی‌لیتر آب دیونیزه حل شد و سپس TGA به عنوان ماده‌ای که مانع از کلوخه‌ای شدن ذرات می‌شود به محلول اضافه گردید. pH محلول با استفاده از مقدار مناسبی از سدیم هیدروکسید متناسب با pH مورد نظر(11/2) تنظیم گردید. ج) در مرحله بعد محلول حاوی یون سلنیوم را به محلول تهیه شده در مرحله دوم تحت شارش گاز آرگون اضافه کرده و نانو ذرات سلنیدروی خالص تشکیل شدند. د) در مرحله آخر جهت بررسی تاثیر یون‌های ناخالصی، محلول‌های حاوی پودر استات مس و منگنز با توجه به درصد موردنظر ناخالصی مس (0.1٪ معادل 0.1 میلی‌متر) و درصدهای مختلف ناخالصی منگنز (0, 0.1, 1, 1.5, 2, 4 %) به محلول استات روی اضافه و نمونه‌های بدون ناخالصی ودارای ناخالصی تهیه شدند.

محلول نهایی به مدت 6 دقیقه در معرض تابش امواج مایکروویو قرار داده شد تا نانوذرات رشد یابند. سپس در دماهای محیطی مختلف طیف UV-Visible نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفت. همچنین از پودر خشک حاصل از سانتریفیوژ محلول‌های نهایی، جهت تحلیل ساختاری و حصول پراش پرتو ایکس استفاده شد.

نتایج و بحث

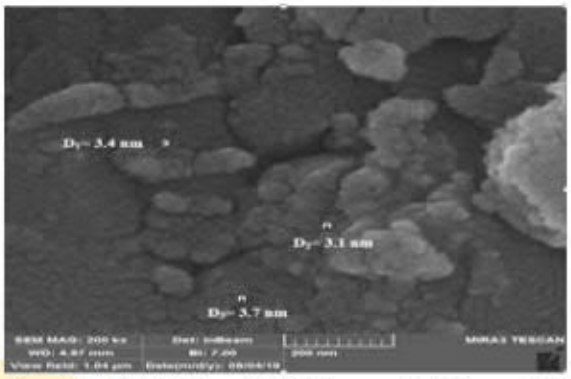
آنالیز XRD

با توجه به آنچه در شکل 1 مشاهده می‌شود، مکان سه قله مهم مشاهده شده در زوایای 2θ در این الگو برای نانوذرات سنتز شده با درصدهای مختلف ناخالصی مس و منگنز، به ترتیب منطبق بر صفحات (111)، (220) و (311) است که نشان‌دهنده ساختار fcc برای این نانوبلورها می‌باشد [5].



شکل1: الگوهای XRD نانوذرات سلنیدروی سنتز شده با درصدهای مختلف ناخالصی مس و منگنز در pH=11.2 بدون تابش مایکروویو

با توجه به اینکه مکان بیشینه‌ها در این الگوها با افزایش میزان ناخالصی منگنز بدون تغییر مانده است، می‌توان نتیجه گرفت که این تغییرات بر ساختار بلوری سلنیدروی تاثیری نخواهد داشت. همچنین با استفاده از رابطه‌ی شرر[6] اندازه نانوذرات سنتز شده در بازه‌ی 1/12 تا 1/40 نانومتر تخمین زده شده است. تصویر FESEM نانوذرات ZnSe:Cu(%0.1)Mn(%0.1) در شکل 2 ساختارهایی با شکل کروی را برای نمونه مورد بررسی نشان می‌دهد که اندازه‌ای در حدود 3 نانومتر دارند.



شکل2: تصویر FESEM نانوذرات نوعی ZnSe:Cu(0.1%)Mn(0.1%)

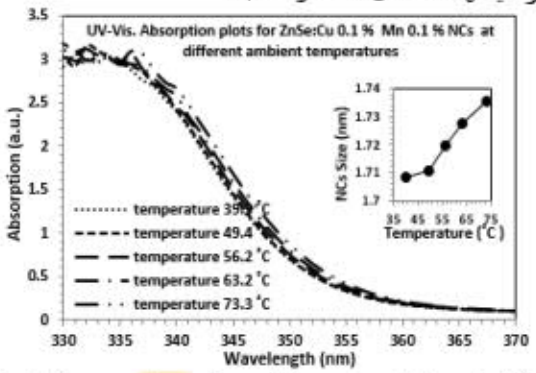
تحلیل طیفسنجی UV-Visible طیف جذب نوری نمونه‌ها و تعیین گاف انرژی آن‌ها

یکی از روش‌های محاسبه گاف نواری انرژی، استفاده از طیف جذب اپتیکی مواد است (شکل 3 برای طیف جذب نمونه های حاضر). در کار حاضر برای بدست آوردن گاف انرژی نمونه‌ها از روش DASF بهره گرفته شده است. در این روش با ساده‌سازی و مشتق‌گیری از رابطه (1) و رسم نمودار d(LnA/λ) / d(1/λ) برحسب 1/λ، طبق آنچه در شکل 4 مشاهده می‌شود، منحنی دارای یک ناپیوستگی در مقدار $1/\lambda_g$ می‌باشد که معرف طول‌موج لبه جذب بوده و با جایگذاری آن در رابطه 2 می‌توان گاف انرژی را محاسبه نمود.

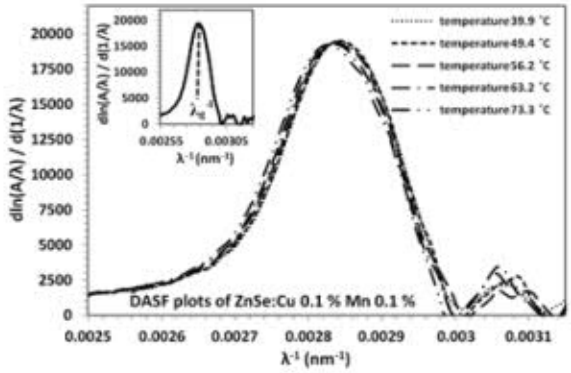
$$A(\lambda) = D\lambda(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_g})^m \qquad (1)$$

$$E_g^{DASF}(eV) = \frac{hc}{\lambda_g} = \frac{1239/83}{\lambda_g} \qquad (2)$$

در روابط بیان شده A، λ، λ_g، D، h و c به ترتیب جذب نوری، طول‌موج تابشی، طول‌موج منتسب به گاف انرژی، یک مقدار ثابت، ثابت پلانک و سرعت نور می‌باشند (جزئیات بیشتر در منبع [7]). طبق آنچه در شکل 3 مشاهده می‌شود، لبه‌ی جذب با افزایش دمای محیط (نمونه) به سمت طول‌موج‌های بلندتر جابه‌جا شده است که نشان‌دهنده کاهش گاف انرژی و افزایش اندازه نانوذرات می‌باشد که در توافق خوبی با گزارشات قبلی است[9و8]. لازم به ذکراست که در پژوهش حاضر، با توجه به نمونه‌های سنتز شده با درصدهای مختلف ناخالصی منگنزکه الگوهای XRD آن‌ها در شکل1 آمده است، محاسبات مربوط به گاف انرژی تمام نمونه‌ها در دماهای محیطی مختلف انجام و روندی مشابه با داده‌های مربوط به نمونه نوعی بیان شده در مقاله داشته است(کاهش گاف انرژی با افزایش دمای نمونه).



شکل3: نمودارهای طیف جذب نوری نانوذرات نوعی ZnSe:Cu(0.1%)Mn(0.1%) در دماهای محیطی مختلف و pH=11.2



شکل4: نمودارهای DASF نانوذرات نوعی ZnSe:Cu(0.1%)Mn(0.1%) سنتز شده به روش هیدروترمال

جدول1: مقادیر λ^{-1}_g و E_{gap}^{DASF} برای نانوذرات ZnSe:Cu(0.1%)Mn(0.1%) در دماهای محیطی مختلف و pH=11.2

	Temperature(°C)	λ^{-1}_g(nm^{-1})	E_{gap}^{DASF}(eV)
ZnSe: Cu 0.1 % Mn 0.1%	39.9	0.002847	3.530
	49.4	0.002845	3.527
	56.2	0.002838	3.519
	63.2	0.002832	3.511
	73.3	0.002826	3.504

رابطه بین گاف نواری انرژی و دمای محیط

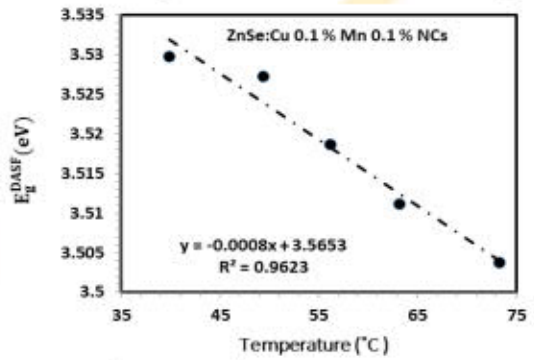
گاف انرژی در نیمرساناها با فشار و دما هر دو تغییر می‌کند. ترازهای انرژی در بلور به وضوح توابعی از فواصل بین اتمی هستند، در نتیجه وقتی که دما و یا فشار تغییر کند، فواصل بین اتمی،

ترازهای انرژی و انرژی گاف تغییر می کنند. انرژی شکاف باند را می‌توان به صورت رابطه 3 نوشت:

$$E_g = E_g^0 + (\frac{\partial E_g}{\partial P})_T \Delta P + (\frac{\partial E_g}{\partial T})_P \Delta T \qquad (3)$$

که E_g^0 انرژی گاف در دمای صفر و غیاب هر گونه فشار خارجی و P فشار محیط است[10].

با توجه به تغییرات E_{gap}^{DASF} با دمای محیط، بستگی دمایی نمونه‌های مورد بررسی از معادلاتی پیروی می‌کند که ضریب منفی پارامتر دما (x=T) معرف ماهیت نیمرسانایی نمونه ها می‌باشد[9] و نشان می‌دهد که با افزایش دما، گاف انرژی روند کاهشی خواهد داشت (شکل5). همچنین با توجه به معادلات بدست آمده برای هر نمونه، می‌توان گاف نواری انرژی را در دمای صفر مطلق تحت عنوان E_{gap}^{EXT} تخمین زد که اطلاعات دقیق این بررسی‌ها در جدول 2 گردآوری شده است. عملا با کمک معادلات حاکم بر وابستگی گاف انرژی نمونه های مورد بررسی و برازش آنها در صفر مطلق (با ضریب همبستگی خطی بالا)، امکان تعیین گاف آنها در هر دمایی امکان پذیر شده است و اطلاعات جامعی در مورد خواص نوری آنها بدست می دهد تا علاوه بر کمک به ساخت ادوات نوری مناسب، در مطالعات شبیه سازی نیز بخوبی مورد استفاده واقع شوند.



شکل5: نمودار تغییرات گاف انرژی با دمای محیط برای نانوذرات نوعی ZnSe:Cu(0.1%)Mn(0.1%) رشد یافته توسط تابش مایکروویو با زمان تابش 6 دقیقه

جدول2: معادله خط، ضریب همبستگی خطی R^2 و گاف انرژی در دمای صفر مطلق (E_g^{EXT}) برای نانوذرات سلنیدروی سنتز شده با درصدهای مختلف ناخالصی مس و منگنز

Sample	Mn dopant (%)	معادله خط	R^2	E_{gap}^{EXT} (eV)
ZnSe	pure	Y=-0.0009x+3.5682	0.9618	3.568
ZnSe:Cu 0.1 %	0	Y=-0.0007x+3.5451	0.9798	3.545
	0.1	Y=-0.0008x+3.5653	0.9623	3.565
	1	Y=-0.0005x+3.6383	0.9777	3.638
	1.5	Y=-0.0006x+3.5277	0.9886	3.528
	2	Y=-0.0006x+3.5577	0.9669	3.558
	4	Y=-0.0006x+3.7881	0.9692	3.788

نتیجه گیری

نانوذرات سلنیدروی با درصدهای مختلف ناخالصی مس و منگنز با موفقیت به روش مایکروویو سنتز شدند. با اضافه کردن یون‌های منگنز متناسب با نسبت مولی این یون‌ها به نانوذرات ZnSe:Cu(0.1%) و همچنین افزایش دمای نمونه‌ها، تغییراتی در ویژگی‌های این نانوذرات به وجود آمد که موید ماهیت نیمرسانایی آن‌ها است. لذا به نظر می‌رسد اندازه‌گیری پارامترهایی نظیر: رسانش الکتریکی، دمای ذوب، رسانش نوری، خواص آنتی باکتریال و نورتابی این مواد بسیار حائز اهمیت بوده و آینده روشنی را برای کاربردهای مختلف این نانوذرات پیش بینی خواهد کرد.

مرجع ها

[1] D. Chen, M. Sivakumar and A. K. Ray;" Heterogeneous photo-catalysis in environmental remediation"; Developments in Chemical Engineering and Mineral Processing 8, No. 5-6 (2000) 505-550.
[2] A. P. Alivisatos; " Perspectives on the physical chemistry of semiconductory 100, No. 31(1996) 13226-13239.
[3] M. Willander, Q. X. Zhao, Q. Hu, P. Klason, V. Kuzmin, S. M. ALHilli, O. Nur and Y. E. Lozorik; "Fundamental and properties of zinc oxide nanostructures: Optical and sensing applications" ; Superlattices and Microsttructures 43, No. 4 (2008) 352-361.
[4] A. M. Derfus, W. C. Chan, S. N. Bhatia; "Probing the cytotoxicity of semiconductor quantum dots"; Nano letters, 4(1) (2004) 11-18.
[5] D. Souri, K. Ahmadian and A. R. Khezripour; "Optical properties of ZnSe nanocrystals (NCs) prepared by microwave irradiation method at different pH and different irradiation times"; Journal of Electronic Materials, 47(11) (2018), 6759-6766.
[6] K. Yadav, Y. Dwivedi and N.Jaggi; " Structural and optical properties of Ni doped ZnSe nanoparticles"; Journal of Luminescence,158 (2015) 181-187.
[7] D. Souri, Z. E. Tahan; " A new method for the determination of optical band gap and the nature of optical transitions in semiconductors"; Applied Physics B 119, no. 2(2015)273-279.
[8] D. Souri, A. R. Khezripour, M. Molaei and M. Karimpour; "ZnSe and copper-doped ZnSe nanocrystals (NCs): optical absorbance and precise determination of energy band gap beside their exact optical transition type and Urbach energy"; Current Applied Physics 17, No. 1(2017) 41-46.
[9] D.Souri, M.Sarfehjou and A.R. Khezripour; "The effect of ambient temperature on the optical properties and crystalline quality of ZnSe and ZnSe: Cu NCs grown by rapid microwave irradiation"; Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 29(4) (2018) 3411-3422.
[10] N. Peyghambarian, S. W. Koch and A. Mysyrowicz, Introduction to semiconductore opticas(Prentice-Hall, Inc, Englewood Cliffs, (1993).

اثر تغییر ضخامت نقره بر روی خواص الکتریکی و اپتیکی ساختار $SnO_2/Ag/SnO_2$ لایه‌نشانی شده به روش GLAD

ربیع‌زاده، مینا[۱]؛ شهیدی، محمدمهدی[۱]؛ احسانی، محمدحسین[۱]

[۱] دانشکده فیزیک دانشگاه سمنان، سمنان

چکیده

ساخت سامانه‌های سه لایه‌ای $SnO_2/Ag/SnO_2$ برروی زیرلایه‌های شیشه‌ای به وسیله لایه نشانی مورب SnO_2 توسط دستگاه کندوپاش RF و لایه نشانی نقره توسط دستگاه کندوپاش DC انجام شد. اثر تغییرات ضخامت لایه Ag بر روی خواص الکتریکی و اپتیکی سامانه‌های سه لایه $SnO_2/Ag/SnO_2$ مورد بررسی قرارگرفت. برای این منظور از ابزارهای آنالیز مختلفی از جمله مقاومت‌سنج چهارنقطه‌ای و طیف‌سنج UV-Vis-NIR در طول‌موج‌های ۲۰۰-۲۵۰۰ نانومتر استفاده شد. تغییرات ویژگی‌های الکتریکی و اپتیکی سامانه‌های سه لایه نشان می‌دهد که ضخامت ۱۰۰nm برای SnO_2 در لایه‌های بالا و پایین و ضخامت ۳۰nm برای لایه میانی نقره، دارای بیشترین ضریب شایستگی $10/7114\ \Omega/sq$ و کمترین مقاومت سطحی $5/82\ \Omega^{-1}$ است.

The influence of Ag thickness on electrical and optical properties of $SnO_2/Ag/SnO_2$ structure deposited by GLAD technique

Rabizadeh, Mina[1]; shahidi, Mohamad mahdi[1] ; Ehsani, Mohamad hoseyn[1]

[1] *Department of Physics, University of Semnan, Semnan*

Abstract

$SnO_2/Ag/SnO_2$ tri-layer films were prepared on glass substrates by RF magnetron sputtering of SnO_2 and DC magnetron sputtering of Ag by the Glad technique. The influence of Ag layer thickness on electrical and optical properties of the tri-layer films was investigated. Several analytical tools such as four point probe and UV-Vis-NIR spectrophotometer in the wavelength 200-2500 nm. Cause of the changes in electrical and optical properties for the tri-layer film with top and bottom SnO_2 thickness of 100 nm and intermediate Ag thickness of 30nm, it exhibits the maximum figure of merit $10.71\times10^{-2}\ \Omega^{-1}$ with sheet resistance of 5.82 Ω/sq.

PACS No. 73

مقدمه

در سال‌های اخیر استفاده از لایه‌های رسانای شفاف به خصوص در زمینه صفحات و وسایل فوتوولتائیک آلی و دیودهای نورگسیل آلی موجب شده است تا تلاشهای بسیاری برای طراحی و ساخت اینگونه لایه‌ها با کیفیت بالا و هزینه تولید پایین انجام شود. امروزه اکسیدهای رسانای شفاف بر پایه In_2O_3 ،ZnO و SnO_2 به طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرند. این مواد رسانندگی قابل توجهی ندارند و به دلیل گاف انرژی پهن Eg>3 eV دارای شفافیت بالا در ناحیه مرئی هست [۱]. برای ایجاد رسانش در این مواد، به آلایش کردن نیاز است که باعث ایجاد الکترون در گاف انرژی پهن آنها می‌شود. اخیرا برای بهبود بخشیدن به خواص الکتریکی و اپتیکی اکسیدهای رسانای شفاف، از یک لایه‌ی فلزی به عنوان لایه بین اکسیدهای رسانای شفاف یا مواد دی الکتریک استفاده می‌شود. ساختارهای اکسید رسانای شفاف/ فلز/ اکسیدرسانای شفاف، خصوصیات الکتریکی و اپتیکی بهتری را نسبت به الکترودهای تک لایه فراهم می‌آورند. در ساختارهای چند لایه‌ای، لایه فلزی، پارامتر اصلی در تعیین مقاومت سطحی است. فلز نقره بهترین انتخاب برای لایه فلزی است زیرا کمترین مقدار

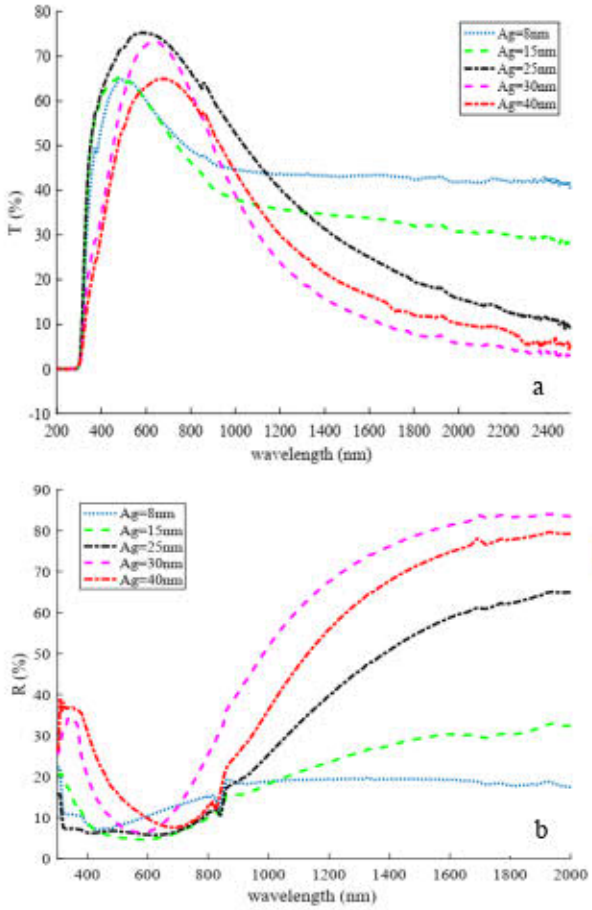
مقاومت ویژه را نسبت به سایر فلزها دارد. پس از فلز نقره، مس دارای کمترین مقدار مقاومت ویژه الکتریکی است. در انتخاب لایه فلزی، علاوه بر رسانندگی فلز، شفافیت و مقاومت سطحی، وابسته به ضخامت لایه است [۲-٤]. بهینه‌سازی ضخامت لایه‌ها به خصوص در ساختارهای چندلایه از عوامل بسیار مهم پیش از ساخت ساختارهاست. با تغییر ضخامت لایه فلزی میانی می‌توان میزان تراگسیل اپتیکی و مقاومت سطحی را کنترل نمود که این کار در پژوهش‌های پیشین انجام شده است [٥-٦]. ضخامت سامانه-های چندلایه‌ای باید به گونه‌ای باشند که ساختار نهایی دارای بیشترین تراگسیل اپتیکی در ناحیه مرئی و کمترین مقاومت سطحی باشد. یکی از روشهایی که می‌توان در ساخت ساختارهای چند لایه برای بهبود خواص نوری و الکتریکی آن‌ها همراه کرد، استفاده از روش لایه نشانی مورب (GLAD) در لایه نشانی اکسید رسانای شفاف است. در این مقاله به بررسی تاثیر لایه نشانی مورب ساختارهای سه لایه $SnO_2/Ag/SnO_2$، توسط دستگاه کندوپاش RF/DC بر روی خواص الکتریکی و اپتیکی آنها و همچنین به منظور بهبود خواص الکترواپتیکی لایه‌های نازک SnO_2 به بررسی اثر تغییر ضخامت لایه نازک Ag در ساختارهای $SnO_2/Ag/SnO_2$ خواهیم پرداخت.

روش انجام آزمایش

قبل از فرآیند لایه نشانی، زیرلایه‌ها از جنس شیشه به خوبی تمیز و سپس با استفاده از دستگاه کندوپاش RF/DC به همراه دو هدف، سامانه‌های سه لایه‌ی $SnO_2/Ag/SnO_2$ بر روی زیرلایه‌ها، با به‌کارگیری روش لایه نشانی مورب در زاویه ۷۵ درجه، لایه-نشانی شدند. برای هدف اول از سرامیک SnO_2 (با خلوص ۹۹/۹۹ ٪ و قطر ۲ اینچ با ضخامت ٦ میلیمتر) و برای هدف دوم از Ag (با خلوص ۹۹/۹۹ ٪ و قطر ۲ اینچ با ضخامت ۳ میلیمتر) استفاده شد. لایه‌نشانی لایه نازک SnO_2 لایه بالا و پایین توسط منبع تغذیه RF با توان ۸۰ وات به ضخامت ۱۰۰ نانومتر و لایه‌نشانی لایه میانی نقره توسط منبع تغذیه DC با توان ۲۰ وات و ضخامت‌های ۸، ۱۵، ۲۵، ۳۰ و ٤۰ نانومتر انجام شد. لایه‌نشانی در هر مرحله بدون شکستن خلا، که در ابتدای کار توسط پمپ توربومولکولی به خلا اولیه 5×10^{-5} تور و فشار کاری 2×10^{-3} تور رسانده بودیم، صورت گرفت.

بحث و تحلیل نتایج

در ساخت ساختارهای متقارن سه لایه‌ای، ضخامت SnO2 در طرفین لایه نقره ثابت و یکسان (۱۰۰nm) در نظر گرفته و ضخامت لایه نقره تغییر داده شده است. طیف بازتاب و تراگسیل نمونه‌ها در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل۱ : a) طیف تراگسیل و b) بازتاب سامانه‌های سه لایه‌ای $SnO_2/Ag/SnO_2$ در ضخامت‌های مختلف نقره.

با توجه به شکل ۱، میزان عبور در ناحیه مرئی در ضخامتهای کم نقره (۸ nm و ۱۵) کاهش و با افزایش ضخامت، میزان عبور در ضخامت‌های ۲۵ nm و ۳۰ افزایش یافته است و سپس با افزایش بیشتر ضخامت نقره تا ٤۰ nm، میزان عبور کاهش می‌یابد. کاهش درصد عبور در ناحیه مرئی در ضخامت‌های کم نقره به دلیل افزایش پراکندگی‌های اپتیکی در مرز نیم‌رسانا، به دلیل ایجاد جزایر جدا از هم فلز نقره است و کاهش میزان عبور در ناحیه مرئی در ضخامت‌های بالای ۳۰ nm، به دلیل کم شدن شفافیت ساختار می‌باشد و لایه نقره همانند آینه بازتابی عمل می‌کند. همچنین با توجه به شکل، با افزایش ضخامت نقره در ۳۰ و ٤۰ نانومتر لبه جذب به سمت طول موج‌های بلندتر جابه‌جا می‌شود.

از آنجائیکه میزان عبور در ناحیه مرئی یعنی طول موج‌های ۳۸۰ ۷۸۰ نانومتر و بازتاب بالا در ناحیه فروسرخ در طول موج ۱۷۰۰nm به عنوان معیاری برای بهینه سازی سامانه‌های رسانای شفاف به‌کار می‌روند، مقدار بازتاب و عبور سامانه‌ها در این طول موج‌ها در نظر گرفته شده و مقادیر آنها برای ضخامت‌های مختلف نقره در جدول ۱ بیان شده است.

به منظور ارزیابی و مقایسه بهتر میان میزان شفافیت و رسانندگی الکترودها و از آنجاییکه به دست آوردن همزمان این دو ویژگی در این ساختارها به راحتی امکان‌پذیر نیست، از تعریف هاک برای عدد شایستگی استفاده می‌کنیم [۶].

$$FOM = \frac{T_{av}^{10}}{R_{sh}} \qquad (۱)$$

که T_{av} تراگسیل اپتیکی است که از رابطه

$$T_{av} = \frac{\int T(\lambda)V(\lambda)d\lambda}{\int V(\lambda)d\lambda} \qquad (۲)$$

محاسبه می‌شود و $V(\lambda)$ برابر عکس طول موج مربوطه است [۶]. همچنین R_{sh} مقاومت الکتریکی سطحی است که برای سامانه‌های سه لایه‌ای به صورت

$$\frac{1}{R_{sh}} = \frac{1}{R_{SnO_2}} + \frac{1}{R_{Ag}} + \frac{1}{R_{SnO_2}} \qquad (۳)$$

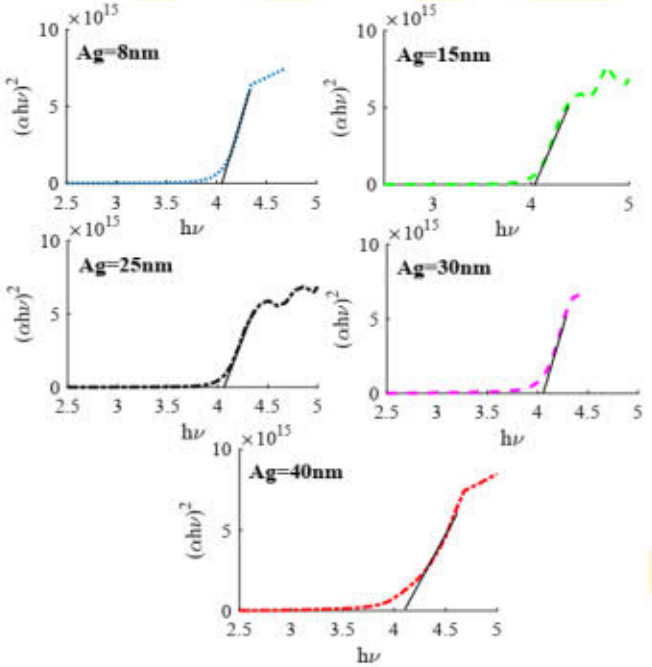
قابل محاسبه است [۷]. ما در این مقاله با استفاده از دستگاه مقاومت‌سنج چهارنقطه‌ای مقادیر R_{sh} نمونه‌ها را اندازه‌گیری کردیم. مقادیر مربوط به مقاومت سطحی، مقدار بازتاب در طول موج ۱۷۰۰nm، FOM و T_{av} نمونه‌ها در ضخامت‌های مختلف نقره در جدول ۱ آمده است.

جدول۱ : نتایج محاسبات و اندازه‌گیری‌ها در سامانه‌های سه لایه‌ای $SnO_2/Ag/SnO_2$.

ضخامت نقره (nm)	T_{av} (%)	R_{1700} (%)	مقاومت سطحی (Ω/sq)	FOM ($\times 10^{-2}\Omega^{-1}$)
۸	۵۸/۷۸۵۰	۱۸/۵٤	۲/۲٦×۱۰^{٦}	۲/٦۰۱۱×۱۰$^{-٥}$
۱۵	۵۹/۱۳۱۱	۲۹/٦۸	۳۱/۵	۱/۸۷
۲۵	۷۱/۱۸۵۱	٦۱/۰٤	۷/۵۳	۹/٤۵
۳۰	٦۲/۳٤۰٦	۸۳/٦	۵/۸۲	۱۰/۷۱۱٤
٤۰	۵۵/۸٤٦۸	۷۷/۵۹	۸/٤۳	٦/٦۲٤۷

با توجه به نتایج بدست آمده در جدول ۱ ، مشاهده می‌شود که مقدار مقاومت برای ساختار سه لایه‌ای $SnO_2/Ag/SnO_2$ در ضخامت ۸nm نقره ، بسیار زیاد است و این امر به دلیل وجود جزایری جدا از هم است که لایه نازک Ag در ضخامت‌های پایین تشکیل می‌دهد و باعث افزایش مقاومت در ساختار می‌شود. با افزایش ضخامت Ag، این جزایر جدا از هم با اتصال به یکدیگر، یک لایه پیوسته با رسانندگی بالا را تشکیل می‌دهند اما به دلیل افزایش ضخامت نقره در ساختار سه لایه، مقدار تراگسیل کاهش می‌یابد. با توجه به مقدار ضریب شایستگی(FOM)، مناسب‌ترین ضخامت نقره در سامانه‌های سه لایه‌ای در لایه نشانی به روش مورب، ۳۰nm می‌باشد.

در شکل ۲ نمودار گاف انرژی ساختار سه لایه در ضخامت‌های مختلف نقره نمایش داده شده است. با توجه به شکل با تغییر ضخامت نقره در لایه میانی، مقدار گاف انرژی بدون تغییر باقی مانده و برابر ٤/۱۵ eV می‌باشد که با مقادیر بدست آمده در مقالات پیشین مطابقت دارد [۸].



شکل۲ : محاسبه گاف انرژی در سامانه‌های سه لایه‌ای $SnO_2/Ag/SnO_2$ در ضخامت‌های مختلف نقره.

نتیجه‌گیری

در این مقاله برای تهیه سامانه‌های سه لایه‌ای $SnO_2/Ag/SnO_2$ برخلاف پژوهشهای انجام شده پیشین در این زمینه که لایه نشانی به صورت نرمال در زاویه صفر درجه انجام میشد، با استفاده از دستگاه کندوپاش به صورت مورب در زاویه ۷۵ درجه لایه نشانی انجام شد و با توجه به نمودارهای طیف عبور و بازتاب سامانه‌ها با ضخامت‌های مختلف نقره و مقادیر ضریب شایستگی و مقاومت سطحی آنها، اگر ضخامت نقره کمتر از ۱۵nm باشد باعث ایجاد ناپیوستگی‌هایی در سطح آن شده و مقاومت لایه نقره و کل سامانه افزایش می‌یابد و همچنین افزایش ضخامت آن بالای ۳۰nm نانومتر باعث کاهش تراگسیل و افزایش بازتاب در ناحیه مرئی می‌شود. در نتیجه بهترین ضخامت نقره در این ساختارهای سه لایه‌ای، ۳۰ نانومتر می‌باشد.

مرجع‌ها

[۱] Kamarulzaman, Norlida, et al. "*Anomalies in wide band gap SnO2 nanostructures.*" Journal of Solid State Chemistry **277** (2019), 271-280.

[۲] C. Charton, and M. Fahland, "*Optical properties of thin Ag films deposited by magnetron sputtering,*"Surface and Coatings Technology (2003).174-175, 181-186

[۳] C. Charton, and M. Fahland, "*Electrical properties of Ag films on polyethylene terephthalate deposited by magnetron sputtering,*" Thin Solid Films **449**, (2004) 100-104

[٤] X. Sun, R. Hong ,H. Hou, Z. Fan, and J. Shao, "*Thickness dependence of structure and optical properties of silver films deposited by magnetron sputtering,*" Thin Solid Films **515** ,(2007) 6962-6966

[٥] Kim, Tae Keun Jang, Gun Eik ,"*Optical and Electrical Properties of Flexible SnO2/Ag/SnO2 Multilayer Thin Films on Polyethylene Terephthalate Substrate*", American Scientific Publishers, Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics, Volume 12, (2017), pp. 881-885(5)

[٦] Yu, Shihui, et al. "*Optimization of SnO2/Ag/SnO2 tri-layer films as transparent composite electrode with high figure of merit.*" Thin Solid Films **552** (2014) 150-154.

[۷] Liu, Lingyun, et al. "*Effect of the annealing process on electrical and optical properties of SnO2/Ag/SnO2 nanometric multilayer film.*" Materials Letters **149**, (2015) 43-46.

[۸] Yu, S. H., et al. *"High quality transparent conductive SnO2/Ag/SnO2 tri-layer films deposited at room temperature by magnetron sputtering."* Materials Letters **85**, (2012) 68-70

بررسی خواص ساختاری و اپتیکی نانوصفحات اکسید مس تهیه شده به روش هیدروترمال

خالقی، حسن ؛ احسانی*، محمد حسین؛ اسماعیلی باغ ابریشمی، شادی

آزمایشگاه تحقیقاتی مواد مغناطیسی، دانشکده فیزیک، دانشگاه سمنان

چکیده

در این کار، تهیه نانو صفحات اکسید مس به روش هیدروترمال گزارش شده است. خواص ساختاری و اپتیکی نمونه به کمک دستگاه اشعه ایکس، آنالیزهای کمی و کیفی FESEM, Map, Edax و طیف جذب اپتیکی UV-Visible نمونه ها بررسی شد. مطالعات نشان می دهد که نمونه دارای ساختار بلوری مونوکلینیک بوده و هیچ گونه ردپای ناخالصی در ماده مشاهده نشد. بررسی آنالیزکمی و کیفی نشان می دهد نمونه به صورت نانو صفحه با ضخامتهای کمتر از ۱۰ نانومتر رشد کرده اند. بررسی آنالیز طیف جذب نشان می دهد که در حدود طول موج های ٦٥٤ nm و ٨٥٩ nm دو قله پهن وجود دارد که شاهدی بر تشکیل ساختار شبیه نیم رساناها است. گاف های تخمینی در حدود ۱/٤٧ و ۱/۲٦ الکترون ولت است که این موضوع می تواند کاربرد این ماده را در حوزه های فوتوکاتالیستی عملی سازد.

Study of the Structural and Optical Properties of Copper Oxide Nanosheet Prepared by Hydrothermal Method

Khaleghi, Hasan; Ehsani*, Mohamad Hossein; Esmaeili Baghabrishami, Shadi

Magnetism research lab, Department of Physics, University of Semnan, Semnan

Abstract

In this work, preparation of CuO nanostructures by hydrothermal method has been reported. Structural and optical properties of the sample is studied by X-Ray Diffraction, FESEM, Map, EDX analyzes and UV-visible spectroscopy. Studies reveals that the samples have monoclinic structure and sample doesn't have any impurities. Quantitative and qualitative analyzes reveals that the sample grow as nano-sheet with thickness of less than 10 nm. Absorption spectrum investigations shows two peak in wavelengths about 654 and 859nm. It reveals semiconductor-like structure. Estimated bandgaps are about 1.26 and 1.47eV. This bandgaps are convenient to application this matter in photocatalytic fields.

۱-مقدمه

در سال های اخیر مطالعه نانو ساختار اکسید مس بسیار مورد توجه واقع شده است. دلیل این توجه خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد اکسید مس است که سبب کاربرد آن را در حوزه های مختلف علم شده است. نانوذرات اکسید مس از مهم‌ترین اکسیدهای فلزی واسطه هستند و در فناوری‌های مختلفی نظیر فناوری‌های مرتبط با سلول های خورشیدی، حسگرهای گازی، آشکارسازهای نوری، ابرخازن ها، حذف آلاینده های ارگانیک از آب، تبدیل انرژی، حفظ محیط زیست و ابزارهای نوری غیر خطی، دارای کاربرد بسیار وسیعی است [۱].

از اکسید مس به طور وسیع به عنوان کاتالیزور در فرآیندهای فوتوکاتالیستی به دلیل خواص مورد توجه آن مانند گاف انرژی باریک، ارزان بودن و ماهیت کمتر سمی آن استفاده می شود و از این نظر دوستدار محیط زیست محسوب می گردد. کارایی این ماده به عنوان فوتوکاتالیز به طور عمده به خواص اپتیکی و ریخت شناسی(مورفولوژی) نانو ساختار ساخته شده بستگی دارد. از این نظر مطالعه خواص اپتیکی و ریخت شناسی آن مهم است [۲].

اخیراً نانوذرات اکسید مس به‌عنوان یک عامل ضدمیکروبی علیه گونه‌های باکتریایی متعددی مورد استفاده قرار گرفته است [۳].

سنتز نانوساختار اکسید مس به روش های مختلف مانند روش ماکروویو ، هیدرو ترمال، کندوپاش، الکتروانباشت، سل-ژل، هم رسوبی، تبخیر حرارتی و اکسیداسیون حرارتی صورت می گیرد [٤ و٥]. از میان این روش ها هیدروترمال به دلیل مزیت های نسبی آن، بیشتر مورد توجه است و به طور معمول برای ساخت مواد نانوساختار استفاده می شود[٦].

در این کار آزمایشگاهی از روش هیدرو ترمال برای سنتز اکسیدمس استفاده شد. ساختار بلوری و گاف انرژی نوری با پراش اشعه ایکس(XRD) و طیف سنجی UV مشخص گردید.

کار تجربی

۱-آماده سازی

برای ساخت اکسیدمس به روش هیدروترمال از پیش ماده $Cu(No_3)_2.3H_2O$ استفاده شد. این پیش ماده در ٤٠ میلی لیتر آب دیونیزه حل گردید. سپس این محلول به مدت ٢٠ دقیقه به وسیله همزن مغناطیسی در دمای اتاق همزده شد. در مرحله دوم KOH به محلول اضافه گردید تا محلول نیم مولار حاصل شود. بعد از آن به مدت ٦ ساعت مجدداً همزده شد. سپس به اتوکلاو منتقل و به مدت ٣ ساعت در دمای ١٦٠ درجه سانتیگراد حرارت داده شد. محلول بعد از خروج از اتوکلاو چندین بار با آب دیونیزه و دستگاه سانتریفیوژ شستشو داده شد تا pH آن خنثی گردد. بعد از آن در دمای ٨٠ درجه سانتیگراد به مدت ٦ ساعت خشک گردید و بدین گونه پودر سیاه رنگ اکسید مس بدست آمد.

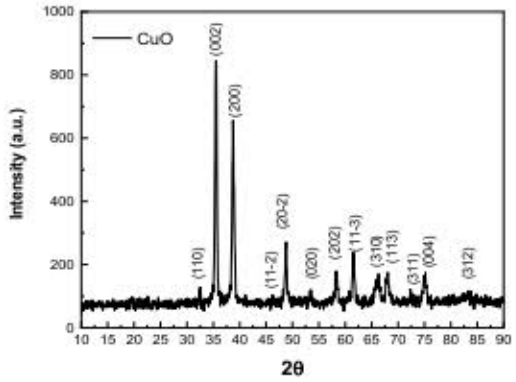
۲-نتایج و بحث

۲-۱ پراش اشعه ایکس(XRD)

ساختار بلوری نمونه با استفاده از پراش اشعه ایکس در شکل ۱ نشان داده شده است و اندازه بلورک آن به کمک معادله شرر محاسبه و در جدول ۱ درج شد [٧].

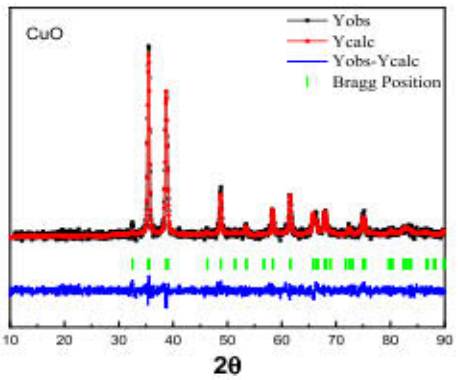
$$D= k\lambda/\beta\cos\theta \qquad (1)$$

که در رابطه ی بالا D ، k ، λ ، θ و β به ترتیب اندازه بلورک ، ثابت شرر(معمولاً نزدیک به ۱)، طول موج اشعه ایکس، زاویه قله براگ که مربوط به اصلی ترین قله در نمودار می شود و پهنای قله در نیم ارتفاع را نشان می دهد.



شکل ۱ : الگوی پراش اشعه ایکس نمونه اکسید مس.

برای نمونه ساختار مونوکلینیک با گروه فضایی C2/c (کد مرجع: 00-048-1548) بدست آمد. به منظور بررسی دقیق‌تر نمونه ها از تحلیل ریتولد به کمک نرم افزار فول پروف استفاده شده است. شکل ۲ تحلیل ریتولد نمونه را نشان می دهد. نتایج بدست آمده در جدول ۱ ذکر شده است. ثابت های شبکه گزارش شده در جدول ۱ در انطباق کامل با ساختار مونوکلینیک اکسید مس استاندارد است.

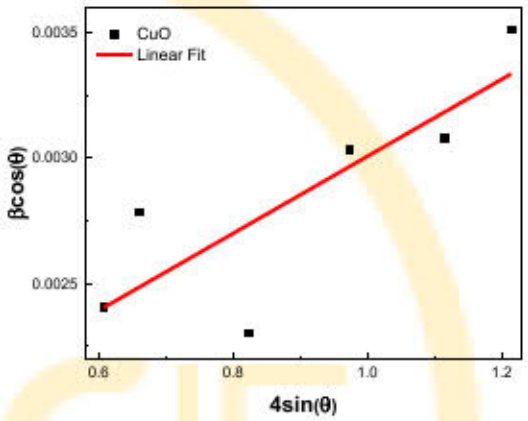


شکل ۲ : تحلیل ریتویلد نمونه .

شکل ۳ نمودار βcosθ بر حسب 4sinθ را نشان می دهد. با برازش این نمودار بر حسب معادله ی ویلیامسون هال مقدار تنش شبکه نمونه ها محاسبه گردیده است [۸].

$$\beta\cos\theta=k\lambda/D+4\varepsilon\sin\theta \qquad (۲)$$

که در رابطه ی بالا ε مقدار تنش شبکه بلوری ماده رانشان می دهد.



شکل ۳: نمودار ویلیامسون- هال نمونه .

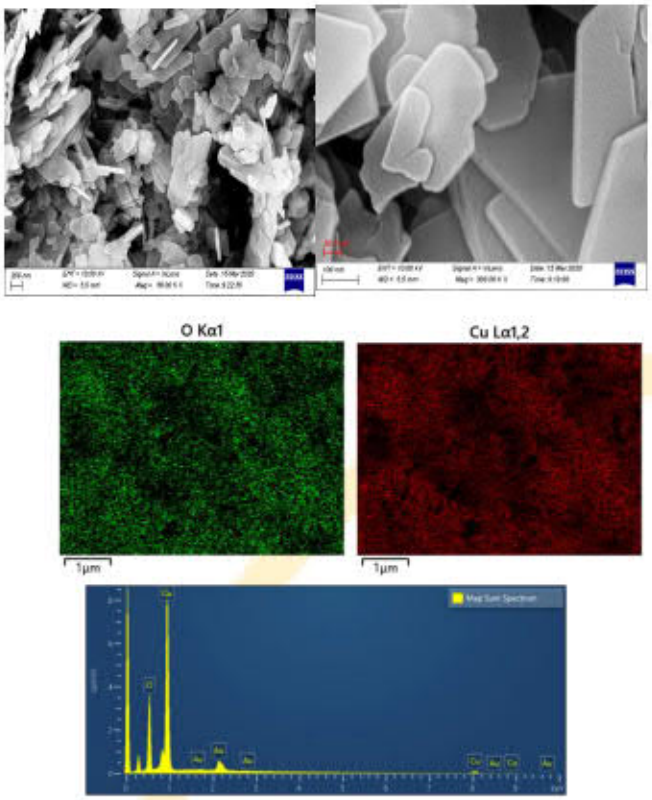
مقدار تنش نمونه در جدول ۱ گزارش شده است.

جدول ۱: ثابتهای شبکه، حجم سلول یاخته، طول پیوند، تنش و اندازه بلورک

پارامترها	
a(Å)	٤/٦٨
b(Å)	٣/٤٢
c(Å)	٥/١٣
V(Å^3)	٨١/٣١
d $_{Cu-O}$ (Å)	٢/٧٣
ε	٠/٠٠٢٠١
⟨D⟩$_{XRD}$ (nm)	٥٧/٢٤

۲-۲ ریخت شناسی سطحی

شکل ٤ تصویر FESEM،Map و Edax نمونه را نشان می دهد.



شکل ٤: تصویر FESEM ،Map ،EDX نمونه

جدول ۲: درصد اتمی و وزنی عناصر موجود در نمونه

Element	Weight%	Atomic %
O	٢٥/٢٦	٥٧/٣٠
Cu	٧٤/٧٤	٤٢/٧٠
Total	١٠٠/٠٠	١٠٠/٠٠

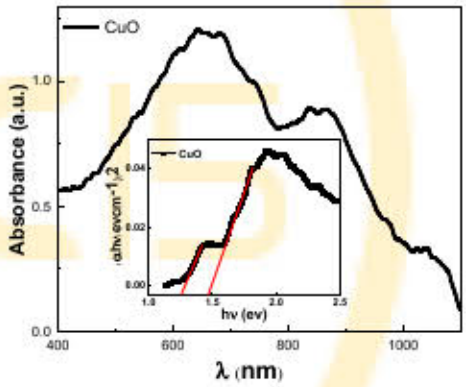
از روی شکلهای ٤ می توان دریافت که نمونه به صورت نانوصفحاتی با ضخامتهای در حد نانومتری رشد کرده و صفحات ابعادی در حد مزومتری دارند. البته به وضوح تصویر FESEM رشد نانوصفحات با ابعاد متفاوت را نشان می دهد و عدم یکنواختی نانوصفحات قابل مشاهده است. این موضوع می تواند به شرایط رشد برگردد. همچنین تصویر Map توضیح یکنواخت عناصر در ماده را به خوبی نشان می دهد. از نتایج کمی بدست آمده از آنالیز EDX (جدول ۲) می توان نزدیک بودن درصد عناصر به فرمول عمومی ماده را مشاهده کرد. افزایش نسبت اکسیژن در این نتایج ممکن است به دلیل وجود گاز اکسیژن اضافی در محیط در زمان اندازه گیری باشد.

۳-۲ طیف سنجی UV

طیف سنجی UV نمونه برای مطالعه جذب نور و تعیین گاف باند نوری در محدوده ٤٠٠ نانومتر تا ١١٠٠نانومتر در شکل ٥ نشان داده شده است. گاف نواری نمونه CuO با استفاده از طیف جذب نمونه و به کمک رابطه ی تاک بدست آمد [۹].

$$(\alpha h\upsilon)^2=A(h\upsilon-E_g) \quad (۳)$$

در رابطه بالا E_g ، h ، α و A به ترتیب انرژی گاف نواری، ثابت پلانک، ضریب جذب و مقدار ثابت را نشان می دهد. با رسم نمودار $(\alpha h\upsilon)^2$ بر حسب $h\upsilon$ وبرخورد خط راست مماس بر منحنی با محور x ($\alpha = 0$) (محل قطع آن با نمودار)می توان گاف نواری نمونه را محاسبه نمود (نمودار کوچک شده در داخل شکل ٥).



شکل ٥ : نمودار $(\alpha h\upsilon)^2$ برحسب $h\upsilon$ در نمونه

الگوی بدست آمده در شکل ٥ گواهی بر داشتن دو گاف نواری در ماده است. گاف های نواری بدست آمده برای نمونه به ترتیب ١/٤٧ eV و ١/٢٦ محاسبه گردیده است. بدست آمدن دو گاف، همانگونه که در تصویر FESEM دیده می شود، می تواند به دلیل رشد غیریکنواخت ذرات در نمونه باشد. گاف نوارانرژی به دست آمده به خوبی با اعداد گزارش شده (٢/١ eV – ١/٣) در مرجع شماره ١٠ تطابق دارد. اعداد بدست آمده می تواند نانوذرات بدست آمده را مستعد فعالیتهای فتوکاتالیستی نماید.

نتیجه گیری

دراین پژوهش نمونه CuO به روش هیدروترمال تهیه شد. بررسی الگوی پراش پرتو ایکس نمونه ساختار مونوکلینیک با گروه فضایی C2/c را نشان می دهد. مطالعه ی آنالیز FESEM رشد ذرات به صورت نانو صفحه با ضخامتهای کمتر از ١٠ نانومتر را نشان می دهد. بررسی خواص اپتیکی نمونه CuO جذب اپتیکی بالایی در طول موج در محدوده ٦٠٠ نانومتری را نشان می دهد. گاف های نواری برای نمونه به ترتیب ١/٤٧ eV و ١/٢٦ بدست آمده است.

مرجع ها

[١] *C.H. Feng, XP. Meng, XL. Song, XT. Feng, Y. Zhao, G. Liu; "Controllable synthesis of hierarchical CuS/ZnS hetero-nanowires as high-performance visible-light photocatalyst"; RSC Adv. **111** (2016) 110266–110273.*

[٢] *K. Sahu, S. Choudhary and S. Mohapatra; "Fabrication of Au-CuO hybrid plasmonic nanostructured thin film with enhanced photocatalytic activity"; Materials Research Bulletin **123**(2020)110707.*

[٣] احمدی، رضا، یارعلی، داود، عیوضی، زهرا، «تولید نانو ذرات اکسید مس به روش انفجار الکتریکی سیم: بررسی اثر انرژی الکتریکی اعمالی، سورفکتانت و خواص آنتی باکتریال»؛ علم و مهندسی سرامیک، دوره۷، شمارهٔ ۱، بهار ۱۳۹۷.

[٤] *F. Wang, H. Li, Z. Yuan, Y. Sun, F. Chang, H. Deng, L. Xie, H. Li; "A highly sensitive gas sensor based on CuO nanoparticles synthesized via a sol-gel method"; RSC Adv. **6** (2016) 79343–79349.*

[٥] *C. Kong, L. Tang, X Zhang, S. Sun, S. Yang, X Song, Z. Yang; "Templating synthesis of hollow CuO polyhedron and its application for nonenzymatic glucose detection"; J. Mater. Chem. **A2** (2014) 7306–7312*

[٦] *C. Wu, Y. Sun, Z. Cui, F. Song and J. Wang; "Fabrication of CuS/CuO nanowire hetrostructures on copper mesh with improved visible light photocatalytic properties"; Journal of physics and chemistry of solid 140(2020)109355.*

[٧] *S. Esmaeili, M.H. Ehsani, and M. Fazli; "Structural, optical and photocatalytic properties of La0. 7Ba0. 3MnO3 nanoparticles prepared by microwave method"; Chemical Physics **529** (2020)110576.*

[٨] *Y.T. Prabhu, K.V. Rao, V.S.S. Kumar, & B. Kumari; "X-ray analysis by Williamson-Hall and size-strain plot methods of ZnO nanoparticles with fuel variation"; World Journal of Nano Science and Engineering, 2014.*

[٩] اسماعیلی باغ ابریشمی، شادی، احسانی، محمدحسین ، فضلی، مصطفی ؛ «ساخت و بررسی خواص ساختاری، اپتیکی و فوتوکاتالیستی نانوذرات $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ تهیه شده به کمک تابش ماکروویو»؛ پنجمین کنفرانس رشد بلور ایران، جلد ٢٥، ص. ٢٢٨-٢٢٥، پاییز ١٣٩٧.

[١٠] D.S. Murali, S. Kumar, R.J. Choudhary, A.D. Wadikar, M.K. Jain and A. Subrahmanyam; "*Synthesis of Cu2O from CuO thin films: Optical and electrical properties*"; *AIP ADVANCES* **5**, (2015) 047143.

خواص الکترونی ومغناطیسی نانوصفحه دسته صندلی آلومینیم نیتریدآلایش یافته با اتم وانادیوم

بیرانوند ، مهرزاد

دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود

چکیده

در این پژوهش خواص الکترونی و مغناطیسی نانوصفحه دسته صندلی (٤،٤) آلومینیم نیترید خالص و آلایش یافته با ۸٪ و ٤٪ با اتم وانادیوم در مکان وسط ساختار با استفاده از رهیافت نظریه تابع چگالی اسپینی و تقریب شیب تعمیم یافته GGA توسط کد محاسباتی SIESTA مطالعه شده است. چگالی حالت‌های اسپینی قطبیده نشان می‌دهد که نانوصفحه دسته صندلی (٤،٤) خالص نیمرسانای غیر مغناطیسی است درحالیکه نانوصفحه آلایش یافته با اتم وانادیوم نیمرسانای مغناطیسی رقیق شده یا نیم فلزاند. باتوجه به نتایج این تحقیق، نانوصفحه آلومینیم نیتراید آلایش یافته با وانادیوم به عنوان کاندیدای مناسب جهت کاربرد در قطعات اسپین ترونیکی پیشنهاد می‌شود.

واژه‌های کلیدی: نانوصفحه آلومینیم نیترید، نظریه تابع چگالی، عناصر واسطه، اسپین‌ترونیک

Electron and magnetic properties of AlN armchair nanosheet doped by atom V

Mehrzad , Beiranvand

Department of Physics, Shahrood University of Technology

In this work, the electron and magnetic properties of pure armchair (4,4) AlN nano sheet and doped by% 4 and 8% of atom V in the center of structure has been studied by spin polarized density functional theory using the generalized gradient approximation (GGA) with SIESTA computational code. The spin polarized density of states calculation revealed that pure (4,4) AlN nanosheet is non magnetic semiconductor while atom V doped (4,4) AlN nanosheet are diluted magnetic semiconductors or half metals. We suggest that (4,4) AlN nanosheet doped with atom V would have application potential as a spin polarized electron source for the spintronic devices in the future.

Keywords: nano sheet AlN ,DFT, transition metals, spin polarized

مقدمه

در چند سال اخیر تحقیق بر روی مواد گرافنی دو بعدی سریع‌ترین رشد را در زمینه فیزیک نیمرساناها داشته است. این به خاطر ترکیب عجیب این ماده و خواص الکترونیکی قابل توجه آن می باشد [۱]. الکترون دارای دو درجه آزادی بار و اسپین می‌باشد. هر کدام از این درجات آزادی به طور جداگانه در فیزیک نیمرساناها و مغناطیس استفاده می‌شوند و باعث کاربردهای عملی زیاد همچنین گسترش افق‌ها در علوم پایه شده اند. اسپین‌ترونیک ناحیه اتصال فیزیک نیمرساناها و مغناطیس می‌باشد زیرا هر دو درجه آزادی الکترون به طور همزمان در آن استفاده می‌شود [۲]. یک مولفه‌ی مهم دراستفاده از اسپین حامل‌ها درقطعات اسپین‌ترونیکی،تزریق اسپین قطبیده از یک منبع فرو مغناطیس می‌باشد.

یک روش تزریق اسپین استفاده از مواد فرومگنتیت وعناصر واسطه همانند اتم V است که تراز dآن‌ها درحال پر شدن است مثل آهن، کبالت، نیکل، وانادیوم و...می‌باشد.

طیف وسیعی از مواد نیم‌رسانا با آلایش عناصر واسطه (عناصر مغناطیسی) وجود دارند. که این مواد را عموما به عنوان نیم‌رسانای مغناطیسی رقیق DMS می‌شناسند. آلایش ترکیبات گروه (III-V) با یون‌های مغناطیسی نیز از این موضوعات قابل توجه در مطالعات محققان در زمینه DMS هاست. نیم‌رساناهای مغناطیسی رقیق شده موادند که نوع نیمرسانا غالبا از عناصر گروه (III-V) وگروه (II-VI) جدول تناوبی می‌باشد که با عناصر واسطه رقیق شده‌اند[۳]. ازترکیبات گروه (III-V) می‌توان به AlN اشاره کرد که با توجه به خصوصیات منحصربه فرد و مفید آن مانند خواص الکتریکی بسیار عالی وداشتن گاف نواری بزرگ (۶/۲ eV) که باعث افزایش جذب در خواص اپتیکی، الکترونیکی و فوتوالکترونیکی می شود و دارای طول پیوند ۱/۷۹۸ Å می‌توان اشاره کرد[۴-۵]. نیم‌رساناهای مغناطیسی رقیق شده بر پایه نانوساختارهای AlN کاربرد گسترده‌ای در صنعت اسپین‌ترونیک دارند.

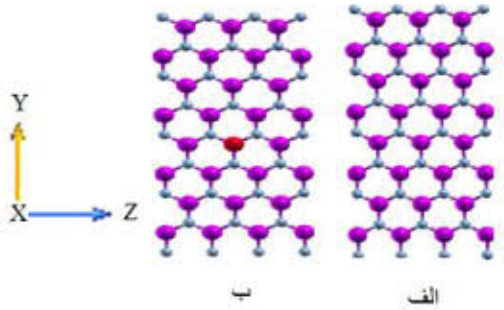
روش محاسبات

دراین مقاله اثر آلایش عناصر واسطه جایگزین شده در جایگاه اتم‌های آلومینیم روی خواص الکترونی ومغناطیسی نانوصفحه (۴،۴) AlN برحسب نظریه تابع چگالی،توسط کد محاسباتی siesta مطالعه شده است. هدف اثر ناخالصی عناصرواسطه آلایش یافته دروسط نانوصفحه AlN (۴،۴) را مورد مطالعه قراردهیم و میزان گشتاور مغناطیسی ساختارهای آلایش یافته را مورد بررسی قرار دهیم.

در این محاسبات از تقریب شیب تعمیم یافته GGA، استفاده شده است. مقدار انرژی قطع بهینه شده ۴۰۰ Ry و بردار نقاط k ۶×۶×۱ در نظر گرفته شده است.

بحث ونتایج

در این تحقیق آلایش عناصر واسطه در موقعیت وسط نانوصفحه (۴،۴) AlN که در راستای Z ۳×۱×۱ سه برابر شده است مورد بررسی قرار گرفته است. برای اینکه از برهم کنش‌های بین صفحات جلوگیری شود در راستای x تناوبی حدود $12A^{o}$ خلا مورد بررسی قرار دادیم. هدف آلایش نمونه در وسط ساختار است. در ابتدا این ساختار را بهینه کردیم تا پایدارترین ساختار با بهترین فاصله که همان فاصله تعادلی است بدست آید. سپس اتم‌های واسطه را در موقعیت وسط نانوصفحه همانطور که در شکل ۱ دیده می‌شود به جای اتم Al جایگزین کردیم. در شکل ۱ موقعیت عناصر واسطه جایگزین شده در مکان اتم Al نشان داده شده است. در این ساختار اتم Al با رنگ بنفش واتم N با رنگ آبی و عناصر واسطه همانند اتم V جایگزین شده بارنگ قرمز نشان داده شده است. درجدول ۱ سهم گشتاور مغناطیسی کل ساختار و همچنین سهم گشتاور مغناطیسی عناصر واسطهV، Al، N درنانو صفحه آلایش یافته آمده است.

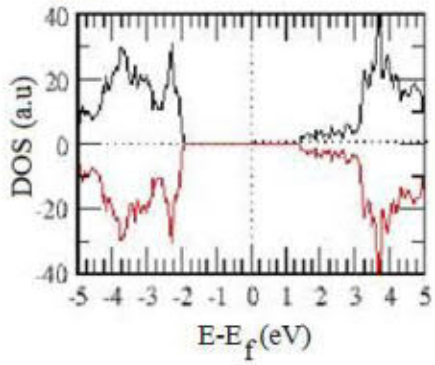


شکل ۱ : الف) نانوصفحه خالص (٤،٤) AlN و ب) نانوصفحه آلایش یافته با V. عنصر واسطه با رنگ قرمز مشخص شده است.

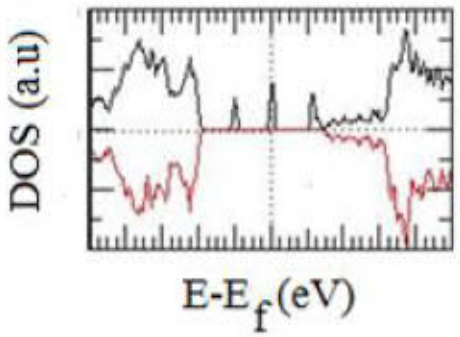
جدول ۱: گشتاور مغناطیسی کل ساختار و همچنین سهم گشتاور مغناطیسی V بر حسب مگنتون بوهر در نانوصفحه آلایش یافته AlN(٤،٤)

آلاینده	V
$\mu_{Al}(\mu B)$	-۰,۰۰۲
$\mu_{N}(\mu B)$	-۰,٦٥٧
$\mu_{TM}(\mu B)$	۲,٦٥٦
$\mu_{total}(\mu B)$	۲

در این قسمت به بررسی چگالی حالت‌های نمونه آلایش یافته که در وسط ساختار نانوصفحه AlN دسته صندلی (٤،٤) می‌پردازیم. با توجه به حالت‌های ایجاد شده اطراف تراز فرمی باعث قطبش اسپینی می‌گردد. که این قطبش اسپینی ناشی از هیبریداسیون درلایه ظرفیت اتم واسطه (V) می‌باشد. که بیشترین سهم را دراطراف تراز فرمی ایجاد کرده است. نمودار چگالی حالتها برای هر یک از ساختارهای خالص درشکل ۲ رسم شده است. درشکل ۲ که برای نمونه خالص است مشاهده می‌شود که در اسپین بالاو پایین نمودار کاملا متقارن است. در این حالت می‌بینیم که گشتاور مغناطیسی کل آن صفراست. بررسی‌ها نشان می‌دهد که با آلایش اتم واسطه (V) نانوصفحه AlNدسته صندلی (٤،٤) شاهد عدم تقارن در چگالی حالت‌های اسپین بالا و پایین اطراف تراز فرمی می‌باشیم. این عدم تقارن با توجه به گشتاورهای ایجاده شده بیانگر ایجاد یک قطبش اسپینی می‌باشد این حالت‌های قطبش در آلایش عناصر واسطه در نوار ظرفیت در حالت‌های اسپینی بالا و در نوار رسانش در حالت‌های اسپین پایین ایجاد می‌شود. چگالی حالت‌های اسپینی قطبیده نشان می‌دهد که نانوصفحه دسته صندلی (٤،٤) خالص نیم‌رسانای غیر مغناطیسی است در حالیکه نانوصفحه آلایش یافته با عنصر واسطه (V) نیم فلزاند. که درشکل۳ مشاهده می‌شود. با توجه به نتایج این تحقیق، نانوصفحه آلومینیم نیترید آلایش یافته با عناصر واسطه به عنوان کاندیدای مناسب جهت کاربرد در قطعات اسپین‌ترونیکی پیشنهاد می‌شود.



شکل ۲: چگالی حالت اسپین بالا وپایین نمونه خالص AlN دسته صندلی (٤و٤)



شکل ۳ :چگالی حالت نانوصفحه دسته صندلی AlN آلایش یافته با عنصر V

نتیجه گیری

دراین پژوهش با استفاده از محاسبات اولیه خواص مغناطیسی نانوصفحه AlN آلایش یافته با عنصر واسطه V که جایگزین اتم Al شده است، مطالعه شده است. نتایج نشان می‌دهد که نانو صفحه AlN خالص غیر مغناطیسی است یک اتم عناصر واسطه می‌تواند به طور عمده با جایگزینی اتم های Al درساختار نانوصفحه AlNخواص مغناطیسی را برجودآورد. روند تغییرات با روند پیش بینی شده مشابه است.

درنتیجه می‌توان گفت که آلایش دادن ساختار با اتم V درمکان Al انتخاب خوبی برای استفاده در قطعات اسپین‌ترونیک است.

مرجع

[۱] U. Treske , F. Ortmann , B. Oetzel , K. Hannewald and F. Bechstedt , Electronic and transport properties of grapheme nanoribbons , Phys. Status Solidi A 207, No. 2 , 304–308 (2010)
[۲] M. SHIRAISHI , Graphene spintronics , Woodhead Publishing Limited , Pages 324-340 (2014)
[۳] Chang-wen Zhang * , Pei-ji Wang Physics Letters A 375 (2011) 3583–3587
[۴] A. J. Du, Z. H. Zhu, Y. Chen, G.Q. Lu, Sean. Smith, Chemical Physics Letters 469 (2009) 183
[۵] Somayeh Faghihzadeh, Nasser Shahtahmasebi,Mahmood Rezaee Roknabadi, Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures (2017),1-19.

آنالیز اپتیکی و گاف‌انرژی نانولایه‌های دی‌اکسیدقلع بااستفاده از تکنیک طیف‌سنجی الیپسومتری(بیضی‌سنجی):اثر مدت‌زمان کهنگی محلول

مرادی، سحر[۱]؛ صدقی، حسن[۱]؛ اسدی، جمشید[۱]

[۱]گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه ارومیه، ارومیه

چکیده

لایه‌های دی‌اکسیدقلع با استفاده از روش سل-ژل پوشش‌دهی دورانی برروی زیرلایه شیشه‌ای ساخته شدند. در این مقاله اثر مدت‌زمان کهنگی محلول دی‌اکسیدقلع قبل از لایه‌نشانی، برروی خواص اپتیکی لایه‌ها شامل ضریب‌شکست، ضریب میرایی ومیزان گذردهی نوری با استفاده از تکنیک الیپسومتری مورد بررسی قرار گرفت. گاف انرژی لایه‌های نازک نیز با جایگذاری مقادیر ضریب‌جذب (α)به دست آمده از فرمول $4\pi k/\lambda$ (k ضریب‌میرایی به‌دست آمده از اندازه‌گیریهای الیپسومتری است) در رابطه تاک محاسبه شد. نتایج حاصل از الیپسومتری لایه‌ها نشان داد که میزان گذردهی نوری لایه دی‌اکسیدقلع با افزایش مدت‌زمان کهنگی محلول از صفر تا ۳۶ ساعت، کاهش پیدا کرده‌است. مقادیر گاف‌انرژی به‌دست آمده برای لایه‌ها نیز نشان داد که لایه‌های ساخته شده بدون و با مدت‌زمان کهنگی ۱۸ ساعته به‌ترتیب کمترین و بیشترین میزان گاف‌انرژی را دارند.

Optical analysis and band gap energy of tin oxide nanostructured films using spectroscopic ellipsometry technique: aging time effects

Moradi, Sahar[1]; Sedghi, Hassan[1]; Asadi, Jamshid[1]

[1]*Department of Physics, Faculty of Science, Urmia University, Urmia*

Abstract

Tin dioxide thin films were synthesized on glass substrates via sol gel spin coating method. In this paper, the effects of tin dioxide sol aging time on optical properties of films including the refractive index, extinction coefficient and transmission spectra were investigated using spectroscopic ellipsometry technique. The band gap energy of prepared films were also calculated by putting absorption coefficient (α) values obtained from $4\pi k/\lambda$ (k is the extinction coefficient determined by ellipsometric measurements) on Tauc equation. Results obtained by ellipsometry showed that transmission values decreased by increment of sol aging time from 0 h to 36 h. band gap energy values of prepared films also revealed that films synthesized with 0 h and 18 h aging times had the lowest and largest E_g values, respectively.

Keywords: *SnO_2, Spectroscopic ellipsometry, Sol-gel spin coating, Band gap energy.*

PACS No. *(78)*

مقدمه

دی‌اکسیدقلع (SnO_2) یک اکسید رسانای شفاف (TCO) شناخته شده‌است. دی‌اکسیدقلع به‌عنوان یک لایه‌نازک مصارف تجاری و صنعتی گسترده‌ای در صنایعی مثل سلول‌های خورشیدی و باتری-های لیتیومی و سنسورها دارد [۳-۱] . این کاربردها عمدتا به دلیل ویژگی‌های قابل‌توجه این ماده است. ویژگی‌هایی مثل انرژی گاف مستقیم نسبتا پهن (> ۳/۵ الکترون‌ولت)، شفافیت نوری نسبتا بالا و رسانندگی الکتریکی خوب [٤] .در این پژوهش از روش لایه-

نشانی سل-ژل پوشش‌دهی دورانی استفاده شده‌است. این روش ساده و کم‌هزینه و نسبتا ایمن بوده و امکان ساخت چندلایه‌ای‌ها و لایه‌های متخلخل با بازدهی بالارا فراهم می‌کند. این روش نیازی به محیط خلاء ندارد و دمای فرایند نسبتا پایین است [۵] .در این روش، پارامترهای کلیدی لایه‌نشانی نظیر غلظت مواد اولیه، دمای بازپخت و مدت‌زمان کهنگی محلول بر خواص ساختاری و اپتیکی لایه‌نازک حاصل تاثیرگذارند[۶و۷] . تکنیک طیف‌سنجی الیپسومتری برای آنالیز اپتیکی لایه‌های نازک به کار میرود. الیپسومتری به‌طور غیرمستقیم ثابت‌های اپتیکی نظیر ضریب-شکست، ضریب‌میرایی، میزان گذردهی و بازتابندگی نوری را تعیین میکند. ثابت‌های دی‌الکتریک، و خواص ساختاری ازجمله ضخامت چندلایه‌های نانویی را نیز میتوان با این تکنیک تعیین کرد. همچنین با استفاده از نتایج حاصل از الیپسومتری می‌توان اطلاعات ارزشمندی درمورد ساختار نواری و گاف‌انرژی لایه‌ها به دست آورد[۹ و۸]. در این مقاله به کمک تکنیک الیپسومتری، تاثیر مدت زمان کهنگی محلول به‌طور ویژه برروی خواص اپتیکی لایه‌های نازک دی‌اکسید قلع ساخته‌شده به روش پوشش‌دهی دورانی مورد بررسی قرار می‌گیرد.

روش تهیه لایه‌ها

برای تهیه محلول ۰٫۵ مولار دی‌اکسیدقلع، در ۲۰ میلی‌لیتر اتانول خالص مقدار متناسب کلریدقلع دوآبه($SnCl_2.2H_2O$, Mw=225.63, 99.9% pure, Merck) ریخته‌شد. این ترکیب به‌مدت ۱ ساعت در دمای اتاق وسپس ۲ ساعت در دمای ۶۰°C بهم زده و بعد از آن بلافاصله لایه‌نشانی انجام شد. سل باقیمانده به مدت ۱۸ و ۳۶ ساعت در دمای اتاق نگهداری شد که اصطلاحا به آن عمل کهنگی یا ایجینگ می‌گویند. عمل ایجینگ معمولا برای افزایش چسبندگی و ژل‌مانند شدن محلول انجام می‌شود. لازم به-ذکر است قبل از لایه‌نشانی، زیرلایه‌های شیشه با آب مقطر و استون یون‌زدایی، تمیز و خشک شدند. لایه‌نشانی‌ها با استفاده از دستگاه پوشش‌دهی دورانی و با سرعت چرخش ۴۸۰۰ دور بر دقیقه انجام شد. پس از لایه‌نشانی لایه‌ها برروی صفحه داغ با دمای ۱۵۰°C ۴۵۰°C به‌مدت ۱ ساعت بازپخت شدند.

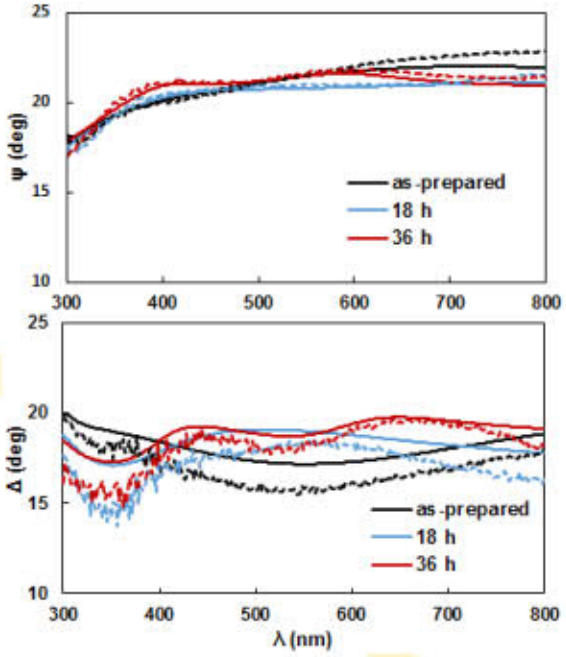
در این مقاله برای بررسی اثر مدت‌زمان کهنگی محلول بر خواص اپتیکی لایه‌های دی‌اکسیدقلع ساخته‌شده، از دستگاه الیپسومتری مدل SE800DUV در محدوده طول‌موج مرئی ۳۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر و با زاویه نور فرودی ثابت ۷۰°، استفاده شد. کلیه‌ی اندازه‌گیری‌های الیپسومتری در دمای اتاق انجام گرفت.

نتایج و بحث

تکنیک الیپسومتری (بیضی‌سنجی) روشی غیرمستقیم برای تعیین ثابت‌های اپتیکی نظیر ضریب‌شکست و ضریب‌میرایی و درصد گذردهی‌نوری است. دستگاه الیپسومتری دو پارامتر Ψ و Δ را اندازه‌گیری می‌کند که به‌ترتیب نسبت دامنه و اختلاف فاز بین نور فرودی با قطبش‌های p و s هستند . معادله الیپسومتری بر حسب (Ψ,Δ) بیان می‌شود [۱۰] :

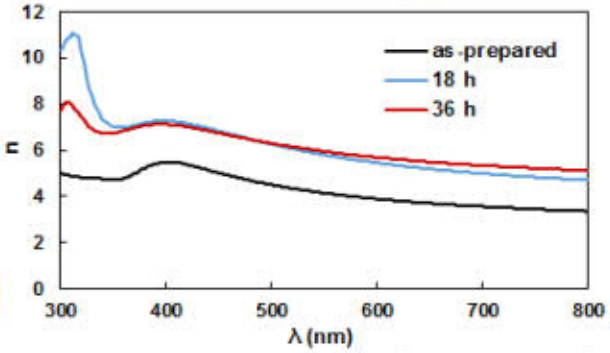
$$\rho \equiv r_p/r_s \equiv \tan\psi \exp(i\Delta) \qquad (۱)$$

که r_p و r_s ضرایب فرنل مختلط نمونه برای نور قطبیده p (در صفحه فرودی) و s (عمود در صفحه فرودی) می‌باشند. پس از اندازه‌گیری پارامترها توسط دستگاه، مراحل مدلسازی و برازش و درانتها گزارش نتایج در نرم‌افزار دستگاه به نام Spectra ray انجام می‌شود. ابتدا در مرحله مدلسازی، مدل اپتیکی برای لایه‌های دی‌اکسیدقلع به‌صورت زیرلایه شیشه/لایه‌نازک دیاکسیدقلع/لایه زبری سطح/هوا تعریف شد. درادامه با انتخاب تابع دی‌الکتریک مناسب ازمیان توابع موجود در نرم‌افزار، پارامترهای Ψ و Δ حاصل از آنالیز مبتنی بر مدل اپتیکی به‌دست می‌آیند. در مرحله برازش، پارامترهای Ψ و Δ تجربی و پارامترهای حاصل از انتخاب مدل تابع دی‌الکتریک، همخوانی می‌شوند. این عمل از طریق مینیمم-سازی خطای برازش با استفاده از آنالیز رگرسیون خطی انجام شد. تابع دی‌الکتریک انتخابی در این پژوهش، مدلی بر پایه مدل لورنتس با نام Leng-Oscillator است. برای مدلسازی لایه-زبری سطح از تقریب محیط موثر براگمن استفاده شد. این مدل لایه زبری سطح را ترکیبی از ۵۰٪ هوا و ۵۰٪ لایه دی‌اکسیدقلع درنظر می‌گیرد. در شکل ۱ نمودار پارامترهای Ψ و Δ تجربی و برازش‌شده برای لایه‌های دی‌اکسیدقلع ساخته‌شده در مدت‌زمانهای کهنگی متفاوت نشان داده شده‌است.



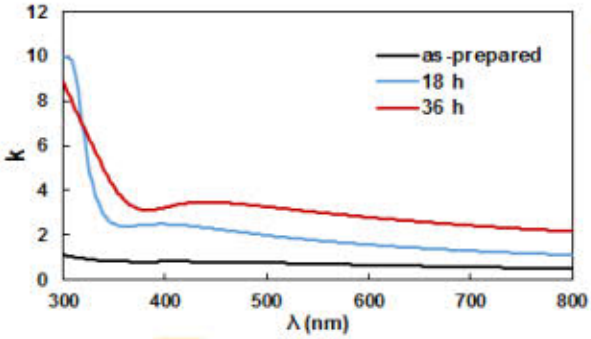
شکل ۱: نمودار پارامترهای ψ و Δ تجربی (خط نقطه چین) و برازش‌شده (خط ممتد) لایه‌های دی‌اکسیدقلع برحسب طول‌موج نور فرودی.

ضریب‌شکست (n) لایه‌های نازک دی‌اکسیدقلع که بلافاصله و درفواصل کهنگی ۱۸ و ۳۶ ساعت لایه‌نشانی شدند در شکل ۲ نمایش داده می‌شود. می‌توان مشاهده کرد لایه دی‌اکسیدقلع ساخته شده بدون مدت‌زمان کهنگی کمترین مقادیر n را در بازه طول‌موج مرئی داراست. شکل ۲ نشان می‌دهد که نگهداری سل به‌مدت کهنگی ۱۸ و ۳۶ ساعت ضریب‌شکست لایه را افزایش داده‌است.



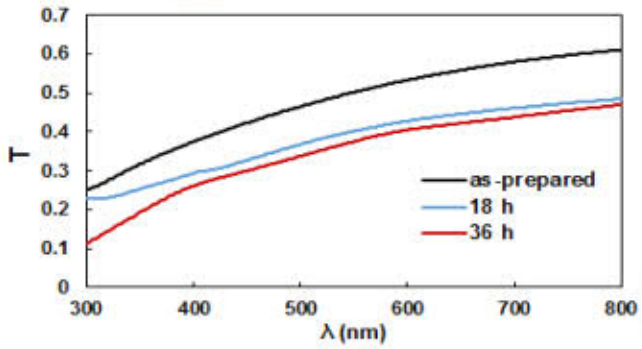
شکل ۲: نمودار ضریب‌شکست لایه‌های دی‌اکسیدقلع برحسب طول‌موج نور فرودی.

مقادیر n لایه‌های دی‌اکسیدقلع ساخته‌شده با کهنگی ۱۸ و ۳۶ ساعت، در محدوده طول‌موج مرئی اختلاف اندکی نسبت به‌یکدیگر نشان می‌دهند. شکل ۳ نمودار ضریب‌میرایی (k) لایه‌های ساخته‌شده را ترسیم می‌کند. برطبق شکل ۳، لایه‌های نازک دی‌اکسیدقلع که بدون و با ۳۶ ساعت زمان کهنگی ساخته شده‌اند به ترتیب کمترین و بیشترین مقدار ضریب‌میرایی را دارند. به طور کلی مقادیر n و k تمام لایه‌ها با افزایش طول‌موج در محدوده‌ی نور مرئی تقریبا به مقدار ثابتی میل می‌کند. این نشان دهنده رفتار پاشندگی نوری نرمال است.



شکل ۳: نمودار ضریب‌میرایی لایه‌های دی اکسیدقلع برحسب طول‌موج نور فرودی.

تکنیک الیپسومتری میزان گذردهی نوری (T) لایه‌های دی‌اکسیدقلع را نیز در محدوده‌ی طول‌موج ۳۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر به دست می‌دهد. در شکل ٤ نمودار T لایه‌های ساخته‌شده برحسب طول‌موج نور فرودی ارائه شده‌است. برطبق این شکل، لایه دی‌اکسیدقلع که بدون زمان کهنگی لایه‌نشانی شده‌بود بیشترین میزان گذردهی‌نوری را داراست . این به این معناست که این لایه



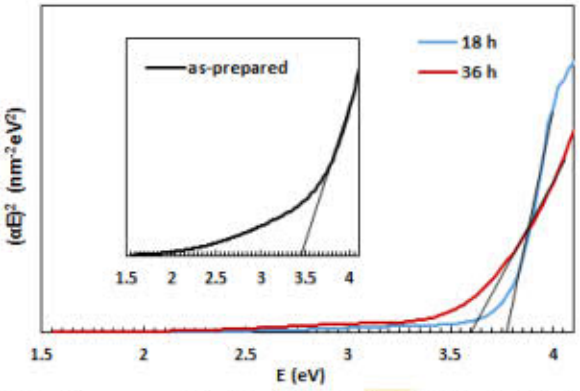
شکل ٤: نمودار میزان گذردهی نوری لایه‌های دی‌اکسیدقلع برحسب طول‌موج نور فرودی.

شفافیت نوری بیشتری در محدوده نور مرئی از خود بروز می‌دهد. شکل ٤ نشان می‌دهد که میزان کهنگی محلول قبل از لایه‌نشانی باعث کاهش میزان شفافیت لایه دی‌اکسیدقلع در برابر نور مرئی

شده‌است. به‌طوری که لایه دی‌اکسیدقلع ساخته شده با کهنگی ۳۶ ساعت کمترین میزان شفافیت نوری را نمایش می‌دهد. مقدارگاف-انرژی (E_g) لایه‌های نازک ساخته‌شده را می‌توان به‌طور غیرمستقیم بااستفاده از تکنیک الیپسومتری از طریق رابطه تاک به‌دست آورد [۱۱]:

$$\alpha E = A\,(E-E_g)^m \qquad (۲)$$

که α ضریب جذب، E انرژی فوتون‌فرودی و A یک ضریب ثابت هستند. لازم به ذکر است که ضریب جذب لایه‌های نازک ازطریق فرمول $\alpha = 4\pi k/\lambda$ به‌دست می‌آید که k ضریب‌میرایی نمونه لایه-هاست که از تکنیک الیپسومتری به دست آمده و λ طول‌موج نور فرودی است. از آنجایی که دی‌اکسیدقلع نیمرسانایی دارای گاف-انرژی مستقیم است $m= ۱/۲$ می‌باشد [۷] . مقدارE_g از روی نمودار $(\alpha E)^2$ برحسب انرژی فوتون‌فرودی (E) و با برون‌یابی-کردن خط راست دراین نمودار برروی محور x تعیین می‌شود.



شکل ۵: نمودار گاف‌انرژی لایه‌های نازک ساخته شده بر حسب انرژی فوتون فرودی.

با توجه به شکل ۵، مقدار گاف انرژی لایه‌های دی‌اکسیدقلع که با لایه‌نشانی بلافاصله و کهنگی ۱۸ و ۳۶ ساعته ساخته‌شدند به ترتیب ۳/۴۵، ۳/۸۷ و ۳/۶ الکترون‌ولت به‌دست آمد. بنابراین به نظر می‌رسد عمل کهنگی یا ایجینگ محلول قبل از لایه‌نشانی، گاف‌انرژی را تحت تاثیر قرار داده و باعث افزایش آن شده‌است.

نتیجه‌گیری

دراین مقاله، لایه‌های نازک دی‌اکسیدقلع با استفاده از روش سل ژل پوشش‌دهی دورانی برروی زیرلایه شیشه‌ای لایه‌نشانی شدند. تاثیر مدت‌زمان کهنگی محلول برروی خواص اپتیکی لایه‌ها شامل ضرایب‌شکست و میرایی و میزان گذردهی‌نوری و همچنین برگاف انرژی آنها با بهره‌گیری از تکنیک طیف‌سنجی الیپسومتری مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که لایه دی‌اکسیدقلع ساخته شده بدون کهنگی محلول، کمترین میزان ضریب‌شکست و ضریب‌میرایی را در محدوده نور مرئی بروز داد که نشان‌دهنده شفافیت بیشتر آن در برابر نور مرئی است. این لایه همچنین کمترین میزان انرژی گاف راداراست. با کهنه شدگی محلول ۰,۵ مولار دی‌اکسیدقلع در فواصل زمانی ۱۸و ۳۶ ساعت، انرژی گاف لایه‌های ساخته شده دستخوش تغییر شده و درکل افزایش یافته است. این نتایج نشان می‌دهد که بسته به کاربرد لایه در مصارف صنعتی و تجاری نظیر سلول‌های خورشیدی می‌توان از اثر کهنه شدگی محلول بر افزایش انرژی گاف لایه دی‌اکسیدقلع با وجود کاهش میزان شفافیت، به‌طور بهینه استفاده کرد.

مرجع‌ها

[۱] *R. Vasanthapriya, N. Neelalandeswari, N. Rajasekaran, K. Uthayarani, M. Chitra, S. Sathiesh Kumar, "Synthesis and characterisation of SnO_2 nanostructures for dye-sensitized solar cells "; Materials Letters **220,** (2018) 218-221.*

[۲] *G. D. Khuspe, R. D. Sakhare, S. T. Navale, M. A. Chogule, Y. D. Kolekar, R. N. Mulik, R. C. Pawar, C. S. Lee, U. B. Patil, "Nanostructured SnO_2 thin films for NO_2 gas sensing applications"; Ceramics International 39 (2013) 8673-8679.*

[۳] *Y. Zhang, H. Zhang, J. Wang, Z. Li, "Carbon-coated SnO_2 thin films developed by magnetron sputtering as anode material for lithium-ion batteries"; Journal of RSC Advances 5 (2015) 106258-106264.*

[۴] *S. Das, V. Jayaraman, "SnO_2: A comprehensive review on structures and gas sensors "; Progress in materials Science **66,** (2014) 112-255.*

[۵] *S. M. H. Al-Jawad, "Influence of multilayer deposition in characteristics of nanocrystalline SnO_2 thin films produced by sol-gel technique for gas sensor application"; Optik 136 (2017) 17-26.*

[۶] *J. Li, D. Yang, X. Zhu, "Effects of aging time and annealing temperature on structural and optical properties of sol-gel ZnO thin films"; AIP Advances 7 (2017) 103104.*

[۷] *B. O. Uysal, U. O. A. Arier, "Structural and optical properties of SnO_2 nano films by spin-coating method"; Applied Surface Science 350 (2015) 74-78.*

[۸] *T. Tumkur, Y. Barnakov, S. T. Kee, M. A. Noginov, V. Liberman, "Permittivity evaluation of multilayered hyperbolic metamaterials: Ellipsometry vs reflectometry"; J. Applied Physics 117 (2015) 103104.*

[۹] *H. S. So, J. W. Park, K. H. Ko, H. Lee, "Optical properties of amorphous and crystalline Sb-doped SnO_2 thin films studied with spectroscopic ellipsometry:optical gap energy and effective mass"; J. Applied Physics 118 (2015) 085303.*

[۱۰] *E. Garcia-Caurel, A. De Martino, J. P. Gaston, L. Yan, "Application of spectroscopic ellipsometry and Mueller ellipsometry to optical characterization"; Applied Spectroscopy 67 (2013) 1-21*

[۱۱] *M. Khechba, A. Bouabellou, F. Hanini, S. Touati, "Study of structural and optical properties of un-doped and Cd-doped SnO_2 thin films prepared by sol-gel dip coating technique"; Research Journal of Applied Science and Engineering Technique 14 (2017) 427-432.*

بررسی اثرات آلاییدن منیزیوم در زیرکونیوم نیترید بر روی ویژگی های دینامیکی ، کشسانی وترمودینامیکی این ترکیب

شیروانی ، فاطمه[۱] ؛ شکری، علی اصغر[۱و۲] ؛ عابدی روان ، بهرام[۳]

[۱] گروه فیزیک ، دانشگاه پیام نور تهران- شرق ، تهران ، ایران
[۲]دانشکده فیزیک، دانشگاه علم و صنعت ایران ، تهران ، ایران
[۳] گروه فیزیک ، دانشگاه علوم و فنون هوایی شهید ستاری، تهران ، ایران

چکیده

در این مقاله ابتدا به بررسی نمودارهای پاشندگی فونونی با درصدهای مختلف ورود منیزیوم به ترکیب زیرکونیوم نیترید می پردازیم و سپس اثرات کشش ثابت شبکه بر روی نمودارهای ساختار نوارهای انرژی را با استفاده نظریه ی تابعی چگالی بررسی می نماییم و با استفاده از رهیافت مشتق مرتبه ی دوم انرژی نمودارهای انرژی – کشش و مقادیر مدول های کشسانی و ثابت های کشسانی مرتبه ی دوم را مورد مطالعه قرار خواهیم داد. در نهایت هم با استفاده از مدل دبای به بررسی رفتار مدول حجمی بر حسب دما می پردازیم . باتوجه به نتایج به دست آمده نشان خواهیم داد که این ترکیبات از پایداری دینامیکی ، مکانیکی و دینامیکی لازم جهت استفاده در صنایعی مانند پوشش دهی سخت سطوح برخوردار می باشند.

واژه های کلیدی: پاشندگی فونونی ، نظریه ی تابعی چگالی ، ساختار نوارهای انرژی، مدول های کشسانی ، مدل دبای

Studying the effect of alloying Magnesium in Zirconium Nitride on dynamic, elastic, and thermodynamic properties of this compound

Shirvani, Fatemeh[1]; Shokri, Aliasghar[1,2]; Abedi Ravan, Bahram[3]

[1] Department of Physics, Payame Noor University (PNU), P. O. Box 19395-3697 Tehran, Iran
[2] Department of Physics, Iran University of Science and Technology (IUST), 19395-3697 Tehran, Iran
[3] Faculty of Basic Sciences, Shahid Sattari Aeronautical University of Science and Technology, Tehran, Iran

Abstract

In this paper, at first we investigate phonon dispersion diagrams with different entrances of Magnesium to Zirconium Nitride, and then we will investigate effect of lattice constant strain on energy band structure using density functional theory, and we will study energy- strain diagrams, elastic modulus and second order elastic constants using second order of derivative energy approach. Finally by utilizing Debye model we will study bulk modulus behavior as a function of temperature. Considering the results we will represent that these compounds have the require dynamic, mechanical, and thermodynamic stability for using in the industries like hard –coating industries.

Keywords:*Phonon dispersion, Density functional theory, Energy band structure, Elastic modulus, Debye model*

PACS No. 60, 63

مقدمه

زیرکونیوم نیترید به عنوان یک ترکیب از گروه ترکیبات فلزات واسطه ی نیتریدی شناخته می شوند و طبق مطالعاتی که پیش از این در مقالات مختلف به آن پرداخته شده است برای کاربرد در وسایل ترموالکتریکی و همچنین سخت سازی بدنه ی کالاهای مختلف از آن استفاده می شود[۱،۲]. تاکنون از عناصر سبک مختلفی به عنوان جایگزین زیرکونیوم در این ترکیب استفاده شده است و ویژگی هایی مانند ویژگی های کشسانی آن را به منظور بهبود کیفیت ترکیب و همچنین صرفه جویی اقتصادی مورد

بررسی قرار داده اند[٤ ,٣]. عنصر منیزیوم نیز اگر چه در گروه فلزات واسطه نمی باشد ، ولی تاکنون تحقیقات متعددی صورت گرفته است که نشان می دهد افزودن این عنصر به ترکیبات مختلف می تواند در بهبود ویژگی های ترموالکتریکی و افزایش میزان سختی این مواد موثر باشد[٥ ٩]. از این رو، در این مقاله درصدهای مختلف منیزیوم (٪۱۲/۵، ٪۲۵، ٪۳۷/۵، و ٪۵۰) را در ساختار مکعبی مرکز سطحی زیرکونیوم نیترید (با ثابت شبکه ٤/٥٨ انگستروم) جایگزین زیرکونیم کرده ایم[۱۰] و اثر آن در نمودارهای پاشندگی فونونی و همچنین ساختار نوار های انرژی در کشش های مختلف ثابت شبکه بررسی نموده ایم و سپس میزان سختی ترکیب را با بررسی رفتار نمودارهای انرژی کشش و مقادیر مدول ها و ثابت های کشسانی به صورت کیفی و کمی مشخص می کنیم. در نهایت هم نمودارهای مدول حجمی را بر حسب دما مورد بررسی قرار خواهیم داد.

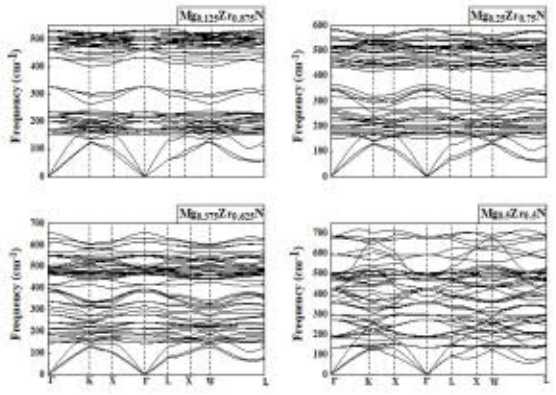
روش محاسبات

در این مطالعه با بهره گیری از نظریه تابعی چگالی و تقریب شیب تعمیم یافته و با استفاده از بسته محاسباتی کوانتوم اسپرسو و شبه پتانسیل فوق نرم، محاسبات فونونی و ساختار نواری را به انجام رسانده ایم [۱۱]. همچنین با در نظر گرفتن منطقه ی اول بریلوئن و مش بندی کاپوینت به ابعاد ۹ ×۹ × ۹ و با انرژی قطع ۳۸ ریدبرگ (برای ابر سلول۲ ×۲ × ۲) و با در نظر گرفتن کمترین انرژی ساختار را بهینه کرده ایم. سپس با استفاده از رهیافت مشتق مرتبه ی دوم انرژی و با کمک بسته محاسباتی الاستیک (Elastic) نمودار انرژی در کشش های مختلف ، مقادیر مدول های کشسانی و ثابت های کشسانی مرتبه ی دوم را به دست آورده ایم[۱۲]. در آخر هم مقادیر حجم و انرژی های کل حاصل از محاسبات خودسازگار را در کد محاسباتی گیبس ۲ (Gibbs2) به عنوان داده های ورودی قرار دادیم و با استفاده از مدل دبای محاسبات ترمودینامیکی را انجام دادیم [۱۳ ۱۵].

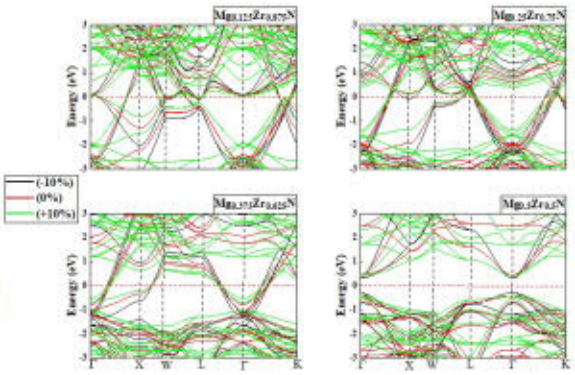
نتایج و بحث ها

نمودارهای پاشندگی فونونی را با در نظر گرفتن نقاط تقارنی شبکه ی وارون در شکل ۱ رسم نموده ایم. همان گونه که در شکل ۱ ملاحظه می نمایید هیچ گونه مد منفی در نمودارهای پاشندگی فونونی برای هیچ کدام از درصدهای منیزیوم رخ نمی دهد که نشان دهنده ی پایداری دینامیکی آن ها می باشد. همچنین برای مقادیر ٪۱۲/۵ و ٪۲۵ منیزیوم به گاف بزرگ به ترتیب در حدود ٦۲ و ٤۳ بر سانتیمتر مشاهده می شود که نشان دهنده ی رسانندگی گرمایی فونونی پایین این دو ترکیب است که برای کاربردهای ترموالکتریکی مناسب می باشد.

شکل ۲ نیز نمودارهای ساختار نواری تحت کشش ۱۰ و ۱۰+ درصد ثابت شبکه و همچنین ساختار نواری بدون کشش را برای درصد های مختلف منیزیوم در راستای نقاط تقارنی در منطقه ی اول بریلوئن نشان می دهد. با توجه به شکل ۲ برای کلیه ی ترکیبات به غیر از مقدار ٪۵۰ منیزیوم خطوط سطح فرمی را قطع می کنند که نشان دهنده ی خاصیت فلزی این ترکیبات می باشد و برای ٪۵۰ درصد منیزیوم نیز گاف نیم رسانا در محدوده ی گاما به اندازه ی ۰/٦۱ ، ۰/۹ ، و ۰/۸۵ به ترتیب برای کشش های ۱۰ ، ۰ ، و ۱۰+ درصد پدیدار می شود. همچنین از کشش منفی تا کشش مثبت جرم موثر الکترون بیشتر می شود زیرا هر چه شیب دره های بالا و پایین سطح فرمی کمتر باشد بیانگر جرم موثر بیشتر الکترون می باشد و بنابراین طبق قانون ویدمان –فرانس رسانندگی گرمایی الکترونی نیز کمتر خواهد شد که نشان می دهد در کشش های مثبت ترکیبات خاصیت ترموالکتریکی بیشتری دارند.



شکل ۱ : نمودارهای پاشندگی فونونی برای ٪۱۲/۵، ٪۲۵، ٪۳۷/۵ و ٪۵۰ منیزیوم در زیرکونیوم نیترید

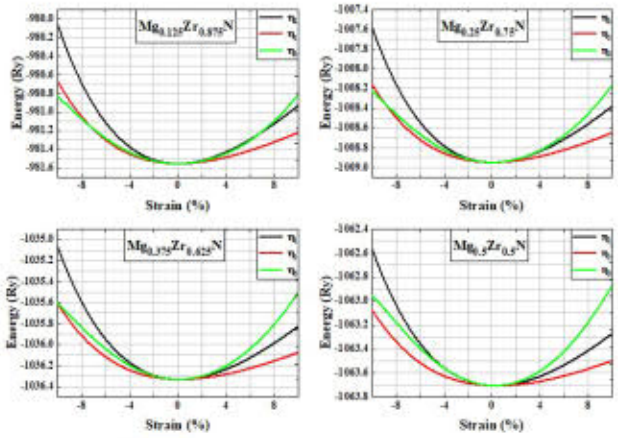


شکل ۲ : نمودارهای ساختار نوارهای انرژی برای ۱۲/۵٪، ۲۵٪، ۳۷/۵٪، و ۵۰٪ منیزیوم در زیرکونیوم نیترید برای کشش های ۱۰-، ۰ ، و ۱۰+ درصد ثابت شبکه

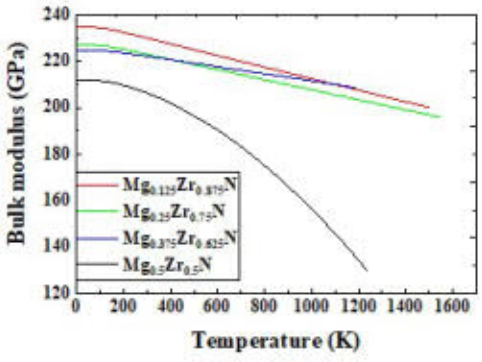
در اینجا با استفاده از رهیافت مشتق مرتبه ی دوم انرژی نمودارهای انرژی – کشش ، مدول های کشسانی و ثابت های کشسانی مرتبه ی دوم را بررسی کرده ایم. سه نوع تغییر کشش (η_1,η_2,η_3) برای ساختار مکعبی مرکز سطحی وجود دارد (به ترتیب در راستای صفحاتxy , xz, yz می باشند) که در شکل ۳ رفتار نمودارهای انرژی – کشش آن ها را نشان داده ایم. برای مقدار ۱۲/۵٪ و ۲۵٪ منیزیوم تغییر کشش نوع ۱ دارای عمق بیشتری نسبت به بقیه ی انواع کشش می باشد که نشان دهنده ی سختی بیشتر این ترکیبات تحت این نوع تغییر کشش می باشد. برای ۳۷/۵٪ منیزیوم نیز تغییر کشش نوع ۱ و ۳ تقریبا دارای عمق یکسانی می باشند و در نهایت برای ۵۰٪ منیزیوم تغییر کشش نوع ۳ عمق بیشتری نسبت به بقیه دارد. تغییر کشش نوع ۲ نیز برای کلیه ی مقادیر منیزیوم دارای عمق کمتری نسبت به دو نوع تغییر کشش دیگر دارد که نشان دهنده ی میزان سختی کمتر ترکیبات در تغییر کشش نوع ۲ است.

مقادیر مدول های حجمی ، برشی ، یانگ و همچنین ثابت های کشسانی مرتبه ی دوم (C_{11},C_{12},C_{44})را با استفاده از روش هیل (Hill)در جدول ۱ گرد آورده ایم و با مقادیر زیرکونیوم نیترید خالص مقایسه کرده ایم. برای همه ی درصدهای منیزیوم مقادیر مدول ها و ثابت های کشسانی بالا می باشد که نشان می دهد ترکیبات در زمره ی ترکیات با میزان سختی بالا (در عین حال که طبق نمودارهای پاشندگی دارای پایداری دینامیکی است که شرط ضروری برای استفاده به عنوان ماده ی سخت می باشد) و مناسب برای صنایع پوشش دهی سخت سطوح می باشد.

در نهایت نمودارهای مدول حجمی و ظرفیت گرمایی بر حسب دما را مورد بررسی قرار می دهیم. شکل٤ رفتار مدول حجمی $Mg_xZr_{1-x}N$ به عنوان تابعی از دما نشان می دهد. طبق شکل ٤ مدول حجمی برای همه ترکیبات تا دمای حدود ۱۵۰ کلوین تقریبا ثابت می ماند و پس از این دما به صورت خطی و با شیب کم شروع به کاهش می کند. مقدار مدول حجمی برای هر آلیاژ حتی تا دماهای بالا مقدار بزرگی است که نشان دهنده ی پایداری ترمودینامیکی و سختی بالای آن ها در حین افزایش دما می باشد.



شکل ۳ : : نمودارهای انرژی – کشش برای ۱۲/۵٪، ۲۵٪، ۳۷/۵٪، و ۵۰٪ منیزیوم در زیرکونیوم نیترید



شکل ٤ : نمودارهای مدول حجمی آلیاژ های $Mg_xZr_{1-x}N$ بر حسب دما

جدول۱ :نمودار مدول های حجمی(B) ، برشی(G) و یانگ(Y) و ثابت های کشسانی (C_{ij}) (بر حسب گیگا پاسکال) برای ٪۱۲/۵، ٪۲۵، ٪۳۷/۵، و ٪۵۰ منیزیوم در زیرکونیوم نیترید و مقایسه آن با مقادیر زیرکونیوم نیترید خالص [۱۶].

درصد منیزیوم	۱۲/۵٪	٪۲۵	۳۷/۵٪	٪۵۰	ZrN
B	۲۳۳/۳۱	۲۱۷/۸۶	۲۰۱/۲٤	۱۸۲/۳۰	۲۵۰
G	۱۵۳/۱۱	۱۵۳/۲۳	۱٤۵/۳۲	۱۲۷/۳۰	۱۵٤
Y	۳۷٦/۹۰	۳۷۲/۳۷	۳۵۱/۳۸	۳۰۹/۸۰	۳۷٦
C_{11}	٤۸۱	٤۲۸/۵۰	۳۷۲/٤۰	۲۹۸/۷۰	۵۵۰
C_{12}	۱۰۹	۱۱۲/۵۰	۱۱۵/۷۰	۱۲٤/۱۰	۱۰۰
C_{44}	۱۳٤	۱۵۰/۱۰	۱۵۷/۷۰	۱٦۳/۹۰	۱۰۸

نتیجه گیری

در این مقاله با استفاده از نظریه ی تابعی چگالی و تقریب شیب تعمیم یافته و همچنین رهیافت مشتق مرتبه ی دوم انرژی محاسبات را برای درصدهای مختلف ورود منیزیوم به زیرکونیوم نیترید به انجام رساندیم. نمودار های پاشندگی فونونی پایداری دینامیکی ترکیبات را نشان داد و همچنین گاف بزرگ بین مد ها برای مقدار ٪۱۲/۵و ٪۲۵ درصد منیزیوم حاکی از رسانندگی گرمایی کم این دو ترکیب می باشد که برای کاربرد های ترموالکتریکی مفید است. نمودار ساختار نوار های انرژی گاف نیم رسانایی را برای مقدار ٪۵۰ منیزیوم نشان داد و علاوه بر این، کشش های مثبت ثابت شبکه دارای جرم موثر الکترون بیشتر و در نتیجه رسانایی گرمایی کمتر هستند که این نیز برای کاربرد های ترموالکتریکی مفید است. نمودارهای انرژی کشش برای انواع تغییر کشش نشان داد که سختی ترکیبات با مقادیر ٪۱۲/۵ و ٪ ۲۵ برای تغییر کشش نوع ۱ بیشتر می باشد. در عین حال برای مقدار ٪۳۷/۵ منیزیم میزان سختی نوع ۱ و ۳ دارای سختی تقریبا یکسان و برای مقدار ٪۵۰ منیزیوم نوع ۳ دارای بیشترین سختی می باشد. مقادیر مدول ها و ثابت های کشسانی در محدوده ی مواد دارای سختی بالا قرار دارند همچنین نتایج مدول حجمی بر حسب دما برای همه آلیاژ ها مقادیر بالای مدول حجمی حتی تا دماهای بالا را نشان داد که حاکی از پایداری ترمودینامیکی ترکیبات می باشد که نشان می دهد این ترکیبات در عین سبک بودن به دلیل وجود منیزیوم در آن ها ، برای صنایع پوشش دهی سخت سطوح مناسب و به لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه هستند.

مراجع

[۱] B. Saha, J. Acharya, T. D. Sands, and U. V. Waghmare, *J. Appl. Phys*, **107**, (2010), 033715.

[۲] D. G. Sangiovanni , *Transition Metal Nitrides* , Department of Physics, Chemistry, and Biology (IFM) Linkoping University, Sweden , (2013).

[۳] M. Benali Kanoun, S. Goumri-Said, *Surface and Coatings Technology*, **255**,(2014), 140-145.

[٤] M. Kumar, S. Ishii, N. Umezawa, T. Nagao, *Optical materials express*, **6**, (2016) , 29-38.

[۵] L. cizek , M. Greger , L.A. Dobrzanski , I. Juricka , R. Kocich , L. Pawlica,T.Tans, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, **18**, (2006) , 203-206.

[٦] A.Lindemann, J .Schmidt, M.Todte, T.Zeuner, *Thermochimica Acta*, **382**, (2002), 269-275.

[۷] A. Banik, U. S. Shenoy, S. Anand, U. V. Waghmare and K.Biswas, *Chem. Mater.*(.2015), 581-587.

[۸] Y. B .Qin, H .X .Yang, Y. Zhang, H F. Tian, C. Ma, Y. G .Zhao, R. I. Walton ,J. Q.Li, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **21**, (2008).

[۹] A. U. Khan, N. Vlachos, and Th. Kyratsi. *High thermoelectric figure of merit of mg2si0.55sn0.4ge0.05 materials doped with bi and sb. Scripta Materialia,* **69(8)**, 2013, 606-609.

[۱۰] G. A. Fernandez, Haglund, and Grimvall. *Cohesive properties of 4d-transition-metal carbides and 194 nitrides in the nacl-type structure. Physical review. B, Condensed matter*, **45(20)**, (1992), 11557-11567.

[۱۱] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti,M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerst mann, Ch. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello,S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smo gunov, P. Umari, and R. M. Wentzcovitch. *Quantum espresso: a modular and open-source softwareproject for quantum simulations of materials. Journal of physics. Condensed matter*: *An Institute of Physics journal*, **21**, Issue number 39, (2009).

[۱۲] R. Golesorkhtabar, P. Pavone, J. Spitaler, P. Puschnig, and C. Draxl. *Elastic: A tool for calculating second-order elastic constants from first principles.Computer Physics Communications*, **84**, Issue number8, (2013) 1861- 1873.

[۱۳] A. Otero-de-la Roza and V. Luana. *Gibbs2: A new version of the quasi-harmonic model code. i. robust treatment of the static data. Computer Physics Communications*, **182(8)**, (2011), 1708-1720.

[۱٤] A. Otero-de-la Roza, D. Abbasi-Perez, and V. Luana. *Gibbs2: A new version of the quasiharmonic model code. ii. models for solid-state thermodynamics, features and implementation. Computer Physics Communications*, **182(10)**, (2011), 2232-2248.

[۱۵] A. Otero-de-la Roza and V. Luana. *Equations of state in solids: Fitting theoretical data, possibly including noise and jumps. Computational and Theoretical Chemistry*, **975(1-3)**, (2011) 111-115.

[۱٦] A.T. Meenaatci Asvini, R. Rajeswarapalanichamy, and K. Iyakutti. Pressure inducedphase transition of zrn and hfn: a firrst principles study. J. At. Mol. Sci., 4 (2018), 321-335.

تاثیر قطبش اسپینی بر انرژی،فشار و ضریب تراکم ناپذیری در گاز الکترونی آزاد

رخش بهار ، حسین ؛ محمدی منش، ابراهیم

گروه فیزیک، دانشگاه ملایر، ملایر

چکیده

یکی از سیستم های بس ذره ای جذاب، گاز الکترونی است. الکترون های آزاد داخل فلزات یک نمونه عینی برای این سیستم می باشند. در این مقاله با استفاده از روش کوانتش دوم و روش وردشی با پایین ترین مرتبه قید، برخی از جنبه های گاز الکترونی نظیر انرژی بر واحد ذره، فشار و ضریب تراکم ناپذیری بر حسب تابعی از پارامتر فاصله (r_s) مورد بررسی قرار گرفته است. برای نیل به این هدف ابتدا سیستم غیر قطبیده در نظر گرفته شده که در آن تعداد الکترون های با اسپین بالا و پایین با هم برابرند. سپس این فرمولبندی برای حالت قطبیده اسپینی با ضریب قطبش های مختلف توسعه داده شده است و انرژی، فشار و مدول حجمی گاز الکترونی در این شرایط محاسبه شده است. نتایج به دست آمده نشان می دهد با افزایش قطبیدگی، سیستم ناپایدارتر می شود. گاز الکترونی، سیستم های بس ذره ای، کوانتش دوم، بسط خوشه ای، قطبیده اسپینی

واژه های کلیدی: *گاز الکترونی، سیستم های بس ذره ای، کوانتش دوم، بسط خوشه ای، قطبیده اسپینی.*

Effect of Spin –Polarized on the energy,pressure and incompressibility in Free-Electron Gas

Hossein, Rakhsh Bahar; Ebrahim, Mohammad Manesh

Department of Physics, University of Malayer, Malayer

Abstract

Electron gas is one of the most interesting many particle systems in the physics. Conduction electrons in metals are one of these types of systems. In this study, some aspects of electron gas such as energy per particle, pressure and incompressibility in terms of distance parameter (r_s) of system are investigated with the second quantization and lowest order constraint variational methods. For simplicity we start with the unpolarized case which the number of spin up and down electrons are the same. After that we turn to the spin polarized system and finally we compare results and present some discussions. Our results show more polarization lead to moreinstability.

Keywords:*Electron gas, Many particle systems, Second Quantization, Lowest Order Constraint Variational, Spin Polarized*

PACS No. 75-72-70

مقدمه

در سال‌های اخیر الکترونیک وابسته به اسپین و قطبش اسپینی جایگاه ویژه ای در تحقیقات علمی از نظر تجربی و تئوری پیدا کرده است و کشف ادوات با خواص الکترونی وابسته به اسپین شاخه جدیدی را در فیزیک بر روی محققین باز نموده [1و2].

افزایش سرعت در انجام عملیات و افزایش بازده از مزایای استفاده از درجه آزادی اسپینی بشمار می‌رود[3]. نظریه های مکانیک کلاسیک و کوانتومی که برای توصیف اکثر قریب به اتفاق سیستم-های فیزیکی استفاده می‌شوند با محدودیت هایی مواجه هستند. یکی از محدودیت های اصلی این است که نمی توان بررسی تحلیلی دقیق برای سیستم های بس ذره ای ارائه داد. زیرا برای

محاسبه کمیت‌های فیزیکی باید انتگرال ۳N بعدی حل شود که برای Nهای بزرگ با مشکل مواجه هستیم. از روش هایی که برای بررسی سیستم های بس ذره ای استفاده می شود، می توان از روش هارتری [4و5] نام برد. گاز الکترونی یکنواخت یکی از سیستم های جالب در فیزیک بس ذره‌ای است. با مطالعه این سیستم برخی از جنبه های مهم سیستم های بس الکترونی فارغ از پیچیدگی های پتانسیل شبکه عیان می گردد.یکی از روش های کارآمد برای مطالعه این سیستم روش کوانتش دوم(SQ) است که یک رهیافت استاندارد برای بررسی بسیاری از سیستم های بس ذره ای به شما می رود و در آن توابع موج با کمک عملگرهای خلق و فنا به شکل عملگر نوشته می شوند[6]. روش دیگر روش وردشی با پایین ترین مرتبه قید (LOCV)[7] است ، تا کنون کارامدی روش وردشی با پایین ترین مرتبه قید در بررسی خواص مواد هسته ای مانند مایع هلیوم[8,9]، ستاره نوترونی[10] مورد مطالعه قرار گرفته در این مقاله با استفاده از روش کوانتش دوم و روش وردشی با پایین ترین مرتبه قید انرژی،فشار و مدول حجمی گاز الکترونی برای حالات مختلف قطبش محاسبه شده است.

فرمولبندی محاسبات

مجموعه ای از N الکترون با توزیع یکنواخت که با هم برهم کنش دارند را در نظر می گیریم. این مجموعه از الکترون ها در یک زمینه مثبت یون ها با توزیع یکنواخت قرار داده شده اند. در حالت کلی تعداد N^+ از این الکترون ها داری اسپین بالا و تعداد N^-از آن ها دارای اسپین پایین هستند. ضریب قطبشξ را به صورت زیر تعریف می کنیم:

$$\xi = \frac{N^+ - N^-}{N} \qquad (۱)$$

هامیلتونی سیستم رامی توان به صورت زیر نوشت:

$$H = H_{el} + H_b + H_{el-b} \qquad (۲)$$

در عبارت فوق H_{el}هامیلتونی الکترون ها، H_bهامیلتونی زمینه مثبت، و H_{el-b}هامیلتونی برهمکنشی الکترون ها با زمینه مثبت است.پس از ساده سازی هامیلتونی فوق به صورت زیر درمی آید[6]:

$$H = H_{el} - \frac{1}{2}e^2\frac{N^2}{V}\frac{4\pi}{\mu^2} \qquad (۳)$$

در این عبارت عامل نماییμ برای گریز از واگرایی انرژی وارد محاسبات شده است که درنهایت بعد از انجام محاسبات حذف خواهد شد و همه اهمیت فیزیکی مسئله درH_{el} نهفته است که به کمک دو روش کوانتش دوم و روش وردشی با پایین ترین مرتبه قید،با در نظر گرفتن پتانسیل بر هم کنشی به صورت پتانسیل یو کاوا به بررسی آن پرداخته ایم. در روش کوانتش دوم توابع موج را به صورت عملگر در نظر می گیریم:

$$\hat{\psi}(x) = \sum_n \hat{b}_n \psi_n(x) \qquad (۴)$$

$\hat{b}_n$ عملگر نابودی است. با کوانتیده کردن توابع موج می توان انرژی را محاسبه نمود. عبارت نهایی به صورت زیراست:

$$E = T + U = \frac{e^2}{2a_0}\left[\frac{2.21}{r_0^2} - \frac{0.916}{r_0}\right] \qquad (۵)$$

در رابطه فوق T انرژی جنبشی، U انرژی پتانسیل، a_0 شعاع بوهر و $r_s = \frac{r_0}{a_0}$ پارامتر فاصله است که نشان دهنده غلظت الکترون ها می باشد، حال این انرژی ها را وابسته به اسپین می نماییم:

انرژی جنبشی به صورت حاصل جمع انرژی جنبشی ذرات با اسپین بالا T^+ و انرژی جنبشی ذرات با اسپین پایین T^- نوشته می شود:

$$T = T^+ + T^- = \frac{3}{10}\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)(3\pi^2)^{\frac{2}{3}}\left[(1+\xi)^{\frac{5}{3}} + (1-\xi)^{\frac{5}{3}}\right]\rho^{\frac{2}{3}} \qquad (۶)$$

که در این رابطه ρ نشان دهنده چگالی الکترون‌هاست که آن را برحسب پارامتر فاصله به صورت زیر بیان می کنیم:

$$\rho = \frac{N}{V} = \frac{3}{4\pi r_0^3 a_0^3} \qquad (۷)$$

انرژی پتانسیل وابسته به اسپین از رابطه زیر به دست می آید:

$$U = -\left(\frac{e^2}{2a_0}\right)\{\frac{7}{16}\left[(1+\xi)^{\frac{4}{3}} + (1-\xi)^{\frac{4}{3}}\right] + \frac{1}{4}\left[(1-\xi)(1+\xi)^{\frac{1}{3}} + (1+\xi)(1-\xi)^{\frac{1}{3}}\right] - \frac{3}{8}\left[(1-\xi)^{\frac{2}{3}}(1+\xi)^{\frac{2}{3}}\right]\}\frac{0.916}{r_0} \qquad (۸)$$

انرژی کل از جمع روابط(۶) و(۸) بدست می آید.با کمی دقت می توان دید که منشأ پیچیدگی این هامیلتونی مربوط به برهم کنش دو به دوی (جفتی) الکترون ها با هم است و در صورت حذف آن، هامیلتونی را می توان به صورت جمع هامیلتونی های

تک الکترونی نوشت و حل سیستم N الکترونی به حل N سیستم تک الکترونی کاهش می یابد. اما حضور برهم کنش الکترون-الکترون مانع از جدا سازی سیستم به بخش های تک الکترونی می شود. از این رو برآن شدیم تا از روش وردشی با پایین ترین مرتبه قید استفاده کنیم. در روش وردشی با پایین ترین مرتبه قید انرژی به صورت زیر بسط داده می شود:

$$E = \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} = E_1 + E_2 + E_3 + \cdots \qquad (۹)$$

E_1 انرژی خوشه های یک جسمی یا همان انرژی جنبشی، E_2 انرژی خوشه های دو جسمی و در حالت کلی E_n انرژی خوشه‌های n جسمی است. در این روش انرژی خوشه های دو جسمی محاسبه شده که توانسته ایم آن را وابسته به اسپین کنیم:

$$E_2 = \frac{\rho^2}{2}\int dr_1\, dr_2 \left[1 - \frac{K(\xi,\rho)}{\xi}\right] W(r_{12}) \qquad (۱۰)$$

که دراین رابطه $K(\xi,\rho)$ از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$K(\xi,\rho) = (1-\xi)^2 \ell^2(k_f^- r_{12}) + (1+\xi)^2 \ell^2(k_f^+ r_{12}) \qquad (۱۱)$$

$k_f^+ = \left(\frac{6\pi^2 N^+}{V}\right)^{\frac{1}{3}}$ و $k_f^- = \left(\frac{6\pi^2 N^-}{V}\right)^{\frac{1}{3}}$ تکانه فرمی متناظر با اسپین بالا و پایین هستند.مبدا انتگرال گیری را به روی یکی از ذرات مثلا ذره یک انتقال می دهیم:

$$r_2 - r_1 \to r_2 \equiv r \qquad (۱۲)$$

و $\ell(x)$ تابع اسلاتر هست که به صورت زیر داده می‌شود:

$$\ell(x) = \frac{3}{x^3}(\sin(x) - x\cos(x)) \qquad (۱۳)$$

$W(r_{12})$ پتانسیل موثر است که بر حسب تابع همبستگی جسترو، $f(r)$و پتانسیل برهم کنشی ، $V(r)$ نوشته می‌شود:

$$w_2(r) = \frac{\hbar^2}{m}(\nabla f(r))^2 + f(r)^2 V(r) \qquad (۱۴)$$

با داشتن انرژی می توان فشار گاز الکترونی را مطابق رابطه زیر محاسبه کرد[۸]. لازم به ذکر است که منظور از فشار و مدول حجمی ، فشار و مدول حجمی بر ذره است.

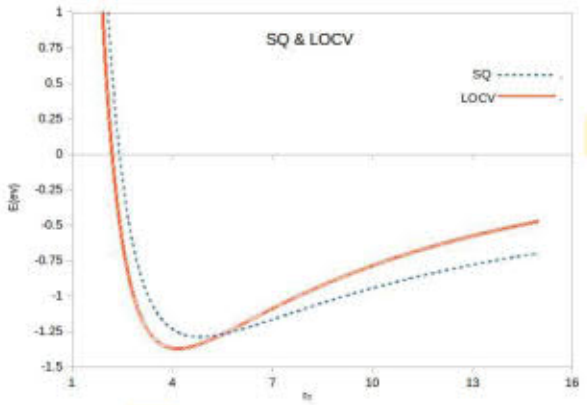
$$P = -\frac{\partial E}{\partial V} = -\frac{r_0}{3V}\frac{dE}{dr_0} = \frac{-1}{\frac{1}{9r_0^2}}\frac{dE}{dr_0}\left(\frac{ev}{A^{0^3}}\right) \qquad (۱۵)$$

همچنین می توانیم تراکم پذیری Kیا مدول حجمی $B = \frac{1}{K}$ را که به صورت زیر تعریف می شوند محاسبه کرد[۸].

$$B = \frac{1}{K} = -V\frac{\partial P}{\partial V} = -V\frac{r_0}{3V}\frac{dP}{dr_0} \qquad (۱۶)$$

نتایج و بحث

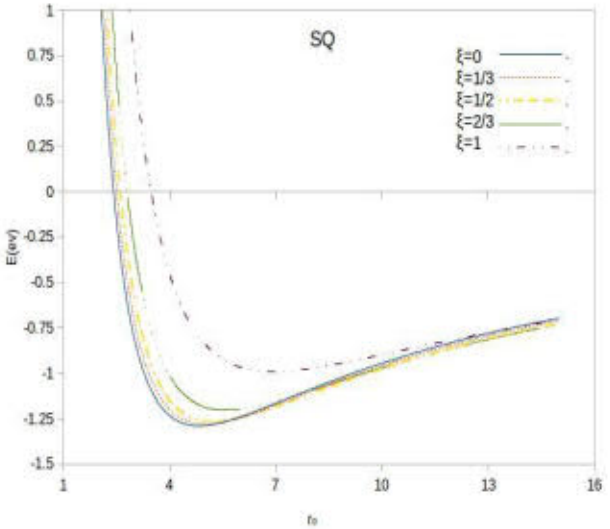
ما با اعمال روش وردشی با پایین ترین مرتبه قید توانستیم انرژی گاز الکترونی را محاسبه نماییم.صحت این روش با راهکار کوانتش دوم همخوانی داشت:



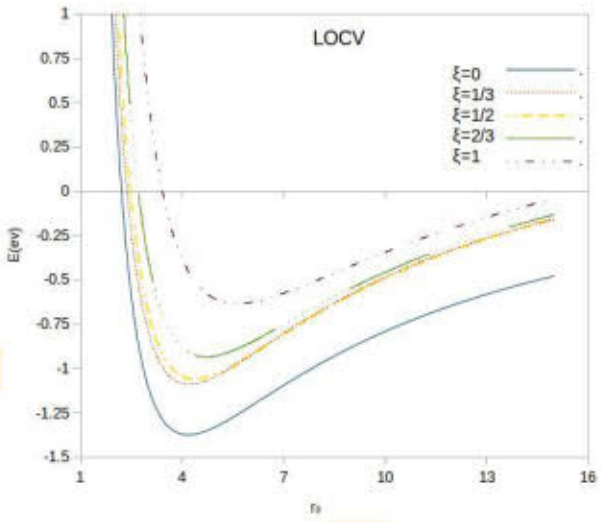
شکل ۱: مقایسه نتایج بدست آمده از روش کوانتش دوم و روش وردشی با پایین ترین مرتبه برای حالت غیر قطبیده.

در روش وردشی با پایین ترین مرتبه قید تابع همبستگی باید طوری باشد که تابع موج نرمال شود یا به عبارت دیگر شرط میانگین پائولی باید برقرار شود. [11]

حال برای هر دو روش SQ و LOCV نمودار انرژی بر حسب پارامتر فاصله را به ازای حالات مختلف قطبش رسم می نماییم:



شکل۲: نتایج بدست آمده از روش کوانتش دوم برای حالات مختلف قطبش.



شکل۳: نتایج بدست آمده از روش وردشی با پایین ترین مرتبه قید برای حالات مختلف قطبش.

همان طور که از شکل های ۲ و ۳ مشاهده می شود با افزایش ضریب قطبش انرژی کل به سمت انرژی های بالاتررفته و برای حالتی که تعداد االکترون های با اسپین بالا و پایین با هم برابر است پایدارترین حالت را داریم که خود تاییدی بر اصل طرد پائولی می باشد.

	$P(\frac{ev}{A^{0\,3}})$			
	SQ		LOCV	
ξ	P_{min}	r_0	P_{min}	r_0
۰	$-۱۰^{-۳}$	۶/۰۵	-۱۴×۱۰^{-۴}	۵/۲۲
$\frac{۱}{۳}$	-۸×۱۰^{-۳}	۶/۲۴	-۱۲×۱۰^{-۴}	۵/۲۶
$\frac{۱}{۲}$	-۷×۱۰^{-۴}	۶/۶۳	-۹×۱۰^{-۴}	۵/۴۶
$\frac{۲}{۳}$	-۶×۱۰^{-۴}	۶/۹۸	-۷×۱۰^{-۴}	۵/۸۷
۱	-۳×۱۰^{-۴}	۸/۶۷	-۵×۱۰^{-۴}	۷/۰۲

جدول۱: نتایج بدست آمده برای فشار با استفاده از روش کوانتش دوم و روش وردشی با پایین ترین مرتبه قید برای حالتهای مختلف قطبش.

همانطور که از نتایج بدست آمده مشاهده می شود توافق خوبی بین دو روش وجود دارد.

	$B(\frac{ev}{A^{0\,3}})$			
	SQ		LOCV	
ξ	B_{min}	r_0	B_{min}	r_0
۰	-۶×۱۰^{-۱}	۷/۵۷	-۸×۱۰^{-۱}	۶/۵۲
$\frac{۱}{۳}$	-۵×۱۰^{-۱}	۷/۸۱	-۷×۱۰^{-۱}	۶/۵۷
$\frac{۱}{۲}$	-۴×۱۰^{-۱}	۸/۲۹	-۵×۱۰^{-۱}	۶/۸۲
$\frac{۲}{۳}$	-۳×۱۰^{-۱}	۸/۷۳	-۴×۱۰^{-۱}	۷/۳۴
۱	-۲×۱۰^{-۱}	۱۰/۸۴	-۳×۱۰^{-۱}	۸/۷۸

جدول۲: نتایج بدست آمده برای فشار با استفاده از روش کوانتش دوم و روش وردشی با پایین ترین مرتبه قید برای حالتهای مختلف قطبش.

نتیجه گیری:

با افزایش ضریب قطبش کمینه انرژی افزایش پیدا کرده که خود نشان دهنده ناپایدار شدن سیستم بوده وپایدارترین حالت به ازای ضریب قطبش صفر رخ می دهد، از طرفی فشار و مدول حجمی محاسبه شده از دو روش نیز رفتاری شبیه به انرژی از خود نشان می دهند و توافق خوبی بین دو روش وجود دارد .

مرجع ها

[1] Prinz G. Phys. Today 48, 58(1995) Science 282, 1660(1998).
[2] Ziese M and M.J Thornton, spin. Electronics(Springer-Verlag,2001).
[3] Shi Y, C. Yanyan, and et al. "Properties of spin polarization and spin transport for zigzag antimonene nanoribbons with single vacancies."*Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* (2019): 113622
[4] N.W.Ashcroft. N.D.Mermin "Solid state physics" , Saunders College, (1976).
[5] kittel .C."*Introduction to solid state physics*", 8th. ed, c2005.
[6]Fetter .A.L, J.D.Walecka "*Quantum Theory of Many-body systems* "(New York McGraw-Hill Co, 1971):1-40
[7] Modarres M and A Rajabi, *Euro.. Phys.J.B* 71 (2009) 7.
[8] Heidari, S., et al. "Role of relativistic effects and three-body forces in nuclear matter properties."
Physical Review C 99.2 (2019): 024307.
[9] Modarres M, Hodjat Mariji, and Naser Rasekhinejad. "The ground state binding energy of the
closed shell nuclei with the density dependent Av18 effective interaction in LOCV method." Journal of Physics: Conference Series. Vol. 312. No. 9. IOP Publishing, 2011.
[10] Goudarzi, S., and H. R. Moshfegh. "Effects of three-body forces on the maximum mass of neutron stars in the lowest-order constrained variational formalism." Physical Review C 91.5 (2015): 054320.
[11] Modarres M,H. R. Moshfegh and A. Sepahvand, LOCV calculation for the uniform electron fluid at finite temperature Eur. Phys. J. B 31 (2003)159.

بررسی نظری تشدید مغناطیسی هسته ^{209}Bi در ترکیبات BiM_2PO_6(M= Zn, Cu and Mn)

و مقایسه با خواص الکترواپتیکی آن‌ها با روش پتانسیل کامل امواج تخت تقویت شده خطی

امیری شکوه، فاطمه[۱]؛ رهنمای علی‌آباد، حسین اصغر[۲]؛ توکلی عنبران، حسین[۱]

[۱] دانشکده فیزیک و مهندسی هسته ای، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود

[۲] گروه فیزیک، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار

چکیده

در این مقاله تشدید مغناطیسی هسته‌ی ^{209}Bi و برخی خواص الکترواپتیکی از جمله تابع چگالی حالت، تابع دی‌الکتریک، طیف اتلاف انرژی الکترون و گاف‌های انرژی برای ترکیب‌های BiM_2PO_6(M= Zn, Cu, Mn) بررسی و مقایسه شده است. محاسبات به روش پتانسیل کامل امواج تخت تقویت شده خطی (FP-LAPW) در چارچوب نظریه تابعی چگالی (DFT) با تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) انجام شده است. گاف انرژی محاسبه شده در این مقاله برای ترکیب‌های $BiZn_2PO_6$، $BiCu_2PO_6$ و $BiMn_2PO_6$ به ترتیب ۲/۵۶، ۲/۳۳ و ۲/۵۳ (در زیر تراز فرمی) می‌باشد.

Theoretical study of nuclear magnetic resonance for ^{209}Bi in BiM_2PO_6 (M=Zn, Cu and Mn) compounds and compared by electro optical properties by using full potential linear augmented plan wave method.

Fatemeh, Amiri-Shookoh[1]; Hossien Asghar, Rahnamaye Aliabad[2]; Hossien, Tavakoli-Anbaran[1]

[1] Faculty of Physics and Nuclear Engineering, Shahrood University of Technology, Shahrood
[2] Department of Physics, Hakim Sabzevari University, Sabzevar

Abstract

In this paper, the nuclear magnetic resonance of ^{209}Bi and some electro optical properties for BiM_2PO_6 (M=Zn, Cu and Mn) compounds such as band structure, density of state function, dielectric function, eloss and energy gaps have been studied and compared. The calculations were performed by using the full potentional linearized augmented plane wave (PF-LAPW) method in the frame of density functional (DFT) with generalized gradient approximation (GGA). Calculated energy gap in this paper for $BiZn_2PO_6$, $BiCu_2PO_6$ and $BiMn_2PO_6$ compounds are 2.56 eV, 2.33 eV and 2.53 eV (before fermi level) respectively.

PACS No. 20, 70

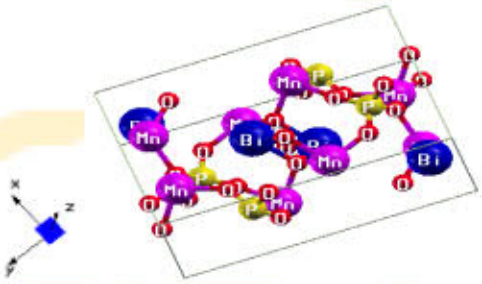
مقدمه

بررسی ترکیباتی بر پایه‌ی بیسموت، خواص گوناگون جالبی مانند رسانندگی بالا یا هدایت یونی خوب را نشان داده است[۱]. از جمله‌ی این ترکیبات، BiM_2PO_6 که M یک اتم فلزی رسانا می‌باشد و M=Zn, Cu, Mn است. ساختار این ترکیب‌ها به گونه‌ای است که از هرم‌های مربعی شکل MO_5 ساخته شده‌اند و یون‌های M^{+2} در مرکز آن هرم‌ها قرار دارند[۲]. به علت وجود یون‌های Bi^{+3} این مواد غالباً در گروه‌های فضایی غیر متقارن متبلور می‌شوند و این امکان را به‌وجود می‌آورند که از خود خواص اپتیکی غیرخطی نشان دهند[۳].

روش محاسبات

محاسبات این مقاله با روش پتانسیل کامل امواج تخت تقویت شده‌ی خطی (FP-LAPW) در چارچوب نظریه تابعی چگالی (DFT) با تقریب گرادیان شیب تعمیم یافته (GGA) صورت

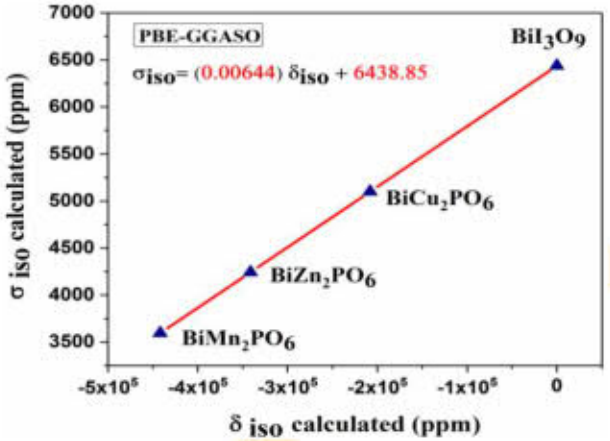
گرفته است [۵و۴]. انرژی جدایی بین الکترون‌های ظرفیت و مغزه برابر Ryd ۶- در نظر گرفته شده است. شعاع کره مافین‌تین به‌گونه‌ای در نظر گرفته می‌شود که انبساط و انقباض ترکیب منجر به روی هم افتادگی ابرالکترون اتم‌های همسایه نگردد. در تجزیه و تحلیل داده‌های بدست آمده و جفت و جور کردن آن‌ها با خواص اپتیکی مختلط از تبدیلات کرامز-کرونیک (kk) استفاده‌شده است که این تبدیلات به ما اجازه می‌دهد قسمت حقیقی تابع اپتیکی را با دانستن قسمت موهومی در تمام بسامدها تعیین کنیم و بالعکس [۶]. دو عامل اساسی در تعیین خواص اپتیکی موثر است. الف) چگالی حالت های بالاتر تراز فرمی، ب) تعداد تقارن‌های بلوری. محاسبات برای تمام ترکیبها با گروه‌فضایی Pnm در فاز اورتروهمبیک [۳] انجام شده است که موقعیت اتم‌ها برای ترکیب $BiMn_2PO_6$ در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱ : نمایشی از ساختار ترکیب $BiMn_2PO_6$

بحث و نتایج

به منظور مطالعه‌ی استحفاظ تشدید مغناطیسی هسته بیسموت ۲۰۹، مقادیر استحفاظ مغناطیسی هسته (σ_{iso}) بیسموت سه ترکیب $BiZn_2PO_6$، $BiCu_2PO_6$ و $BiMn_2PO_6$ به‌همراه مقادیر جابه‌جایی شیمیایی (δ_{iso}) سه ترکیب محاسبه و سپس نمودار حاصل از برازش داده‌های جابه‌جایی شیمیایی بر حسب مقادیر محاسباتی استحفاظ مغناطیسی هسته بیسموت ترسیم شد که نشان از یک وابستگی خطی با شیب مثبت میان این دو کمیت با مقدار ۰/۰۰۶۴۴ در تقریب GGA دارد. در شکل ۲ برازش این داده‌های محاسباتی در تقریب GGA نشان داده شده است. جابه‌جایی شیمیایی تشدید مغناطیسی هسته، یک ویژگی از چگالی الکترونی هسته در نزدیکی هسته‌های NMR فعال است. نتایج نشان داد که ترکیب $BiCu_2PO_6$ با بیشترین مقدار استحفاظ شیمیایی هسته‌ی ^{209}Bi، دارای بالاترین مقدار جابه‌جایی شیمیایی‌هستند. همچنین جابه‌جایی شیمیایی بر حسب استحفاظ مغناطیسی با معادله زیربیان



شکل ۲ : مقادیر محاسبه شده ی σ_{iso} و δ_{iso} برای هسته‌ی ^{209}Bi با استفاده از تقریب GGA.

بیان می شود که واحد آن ppm است[۷].

$$\delta(\text{ppm}) = \frac{\sigma_{ref} - \sigma}{1 - \sigma_{ref}} \times 10^6$$

دراین‌رابطهσ استحفاظ مغناطیسی نمونه و σ_{ref} استحفاظ مغناطیسی نمونه‌ی مرجع می‌باشد. در اینجا ترکیب BiI_3O_9 به عنوان ترکیب مرجع در نظر گرفته شده است[۸]. نتایج به دست آمده از محاسبات برای هسته‌ی بیسموت ۲۰۹، ناهمسانگردی تقلیل‌یافته $\Delta\delta$ و سه مؤلفه‌ی اصلی تانسور استحفاظ هسته، σ_{xx}، σ_{yy} و σ_{zz} در جدول ۱ برای ترکیبات BiM_2PO_6(M= Zn, Cu, Mn) ارائه شده است. با توجه به نمودار ۲ می‌توان دریافت که مقادیر محاسبه شده‌ی σ_{iso} و δ_{iso} رابطه مستقیمی با اتم M دارد و این مقادیراز اتم Mn تا Cu افزایش و از اتم Cu تا Zn کاهش یافته است. برای درک بهتر این تغییرات، چگالی حالت‌های جزیی محاسبه شده‌ی سه ترکیب با استفاده از تقریب GGA مورد بررسی قرار گرفته‌اند. در یک اتم، الکترون‌ها در سطوح انرژی مجزا قرار دارند. این سطوح انرژی یا اوربیتال‌ها از انرژی پایین‌تر شروع به پر شدن می‌کنند. هنگامی که اتم‌ها در کنار یکدیگر قرار می‌گیرند، حالت‌های مجاز انرژی به حالت‌های نزدیک به هم تقسیم می‌شوند و شکل اوربیتال‌ها تغییر می‌کند. اوربیتال‌های یک مولکول با اوربیتال‌های اتم‌های تشکیل دهنده‌اش متفاوت است. از آن‌جا که تعداد حالت‌های الکترونی در یک نوار الکترونی بسیار زیاد است، برای بیان تعداد این حالت‌ها از مفهوم

چگالی حالت استفاده می‌شود. طیف چگالی حالت‌برای تمام ترکیب-ها بر حسب انرژی در گستره ی ۲۵ eV- تا ۱۵ eV در شکل ۳ با روش GGA نمایش داده شده است. گاف انرژی به اختلاف انرژی میان حد پایین نوار رسانش و حد بالای نوار ظرفیت گفته می‌شود. مقادیر گاف الکترونیکی محاسبه شده در جدول ۲ آورده شده است.

جدول۱ : مؤلفه‌های استحفاظ شیمیایی محاسبه شده (σ_{ii})، ناهمسانگردی تقلیل-یافته $\Delta\delta$برای ترکیبات BiM_2PO_7(M= Zn, Cu, Mn) توسط تقریب GGA.

تمامی مقادیر بر حسب ppm هستند.

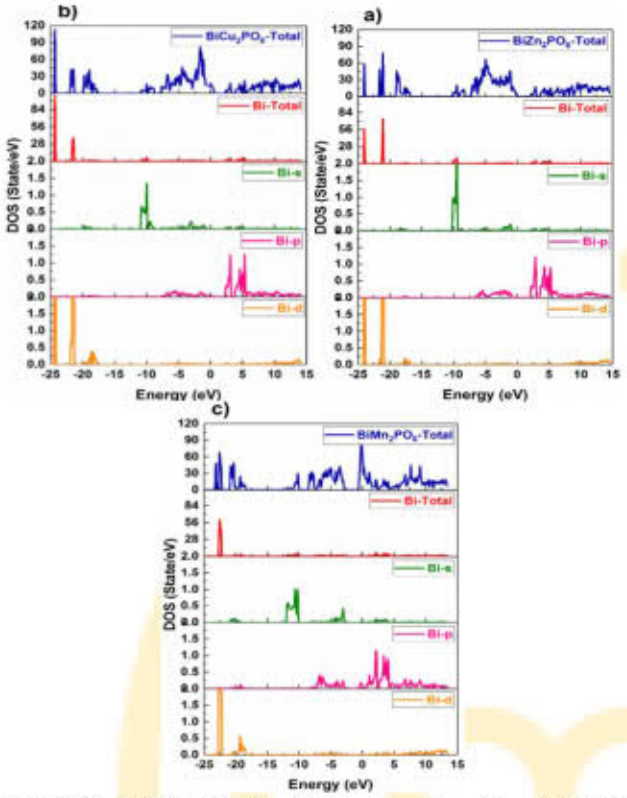
Compounds	BiI_3O_9	$BiZn_2PO_6$	$BiCu_2PO_6$	$BiMn_2PO_6$
σ_{xx}	٦٧١٨/٧٤	٣٥٩٩/٠٨	٤٦٩٨/٠٠	٥٠٤٠/٤٤
σ_{yy}	٦٤٦٥/٠٩	٣٨٢٤/٣٥	٤٧٠٨/٣٧	٤٧٣٠/٤٥
σ_{zz}	٦١٣٢/٧٢	٥٣٠٢/٩٣	٥٨٩٠/٨٩	١٠١٣/٧١
σ_{iso}	٦٤٣٨/٨٥	٤٢٤٢/١٢	٥٠٩٩/٠٩	٣٥٩٤/٨٦
δ_{iso}	٠	-٣٤١٢٣٩/٦١	-٢٠٨١١٨/٠٦	-٤٤١٧٨٤/٨٥
$\Delta\delta$	-٤٥٩/١٩	١٥٩١/٢٢	١١٨٧/٧١	-٣٨٧١/٧٤

نواحی ظرفیت و رسانش به چندین ناحیه‌ی انرژی با قله‌های منحصربه فرد تقسیم می‌شوند که در واقع سهم عمده در استحفاظ کل هسته را بر عهده دارند. بزرگترین سهم در استحفاظ هسته‌ی ^{209}B ناشی از آرایش الکترون‌های بیسموت ($6p\ 1s$) است، اما این سهم معمولاً برای همه‌ی ترکیبات تقریباً یکسان است. نوار رسانش و بالاترین حالت‌های ظرفیت توسط اوربیتال‌های Bi 6p اشغال شده‌است. به این ترتیب نقش غالب در استحفاظ مغناطیسی هسته‌ی بیسموت در این ترکیبات تحت تأثیر الکترون Bi-p می‌باشد.

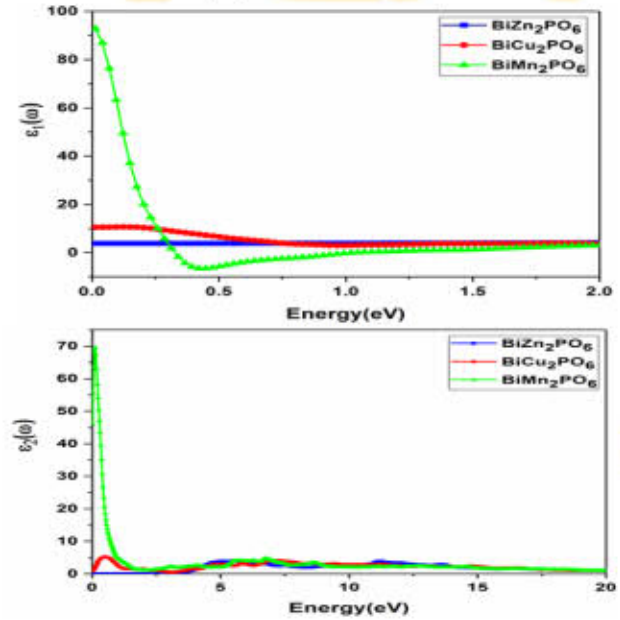
جدول۲ : نتایج محاسباتی بدست آمده گاف انرژی برای ترکیبات BiM_2PO_7(M= Zn, Cu, Mn) توسط تقریب GGA.

BiM_2PO_7	$BiZn_2PO_7$	$BiCu_2PO_7$	$BiMn_2PO_7$
E_g	٢/٥٦	٢/٣٣	(-) ٢/٥٣

در شکل ٤ قسمت حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک نسبت به انرژی فوتون‌های فرودی برای تمام ترکیب‌ها رسم شده است. قسمت حقیقی تابع دی الکتریک بیانگر بخش پراکندگی و اتلاف در جسم و اثر آن روی تابع دی الکتریک است. $Re\ \varepsilon = 0$ شرط لازم برای نوسان های پلاسمونی است اما کافی نیست و تفسیر دقیق آن به همراه طیف اتلاف انرژی الکترون لازم انجام می‌شود. ریشه‌های قسمت حقیقی تابع دی‌الکتریک همان انرژی تحریک پلاسمونی می‌باشد. قسمت موهومی تابع دی‌الکتریک به طور جزیی بیانگر انتقال‌های واقعی بین حالت‌های اشغال شده و حالت

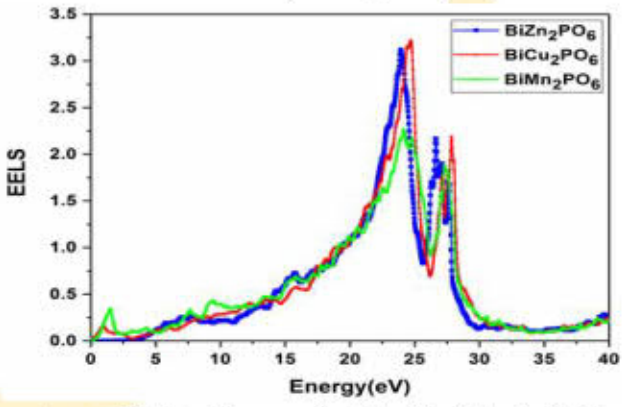


شکل۳: طیف چگالی حالت برای سه ترکیب a) $BiZn_2PO_7$، b) $BiCu_2PO_7$ و c) $BiMn_2PO_7$ با استفاده از تقریب GGA.



شکل٤ : a) قسمت حقیقی تابع دی الکتریک b) قسمت موهومی تابع دی الکتریک سه ترکیب BiM_2PO_7(M= Zn, Cu, Mn) با استفاده از تقریب GGA.

های اشغال نشده می‌باشد. برای بررسی گذارهای بین نواری از بیشینه های نمودار موهومی تابع دی‌الکتریک استفاده می‌شود. بررسی‌ها – نشان می‌دهد که پیک اصلی برای ترکیب‌های $BiZn_2PO_6$، $BiCu_2PO_6$ و $BiMn_2PO_6$ به ترتیب در ۵/۰۵، ۰/۴۱ و ۰/۱۲ الکترون‌ولت قرار دارند، که مانند گاف انرژی روند افزایشی دارند. در واقع با تغییر یون کاتیون فلزی M به دلیل تغییر در لبه‌های گاف انرژی، انرژی‌های گذار نیز تغییر می‌کنند. ثابت دی‌الکتریک استاتیک‌برای‌ترکیب‌های$BiZn_2PO_6$، BiCu2PO6 و$BiMn_2PO_6$ در مکان‌های ۳/۸۱، ۱۰/۵۶ و ۹۳/۴۴ قرار دارد که از Zn به Cu افزایش و از Cu به Mn کاهش یافته است که روندی مشابه رفتار استحفاظ مغناطیسی هسته‌ی بیسموت دارد.همچنین بیشینه‌های نمودار $\varepsilon_1(\omega)$ برای ترکیب‌های$BiZn_2PO_6$،$BiCu_2PO_6$ و $BiMn_2PO_6$ به ترتیب در ۴/۲۳، ۰/۱۳ و ۰/۰۳ الکترون‌ولت قرار دارند که روند کاهشی دارد. طیف سنجی اتلاف انرژی الکترون روش توانمندی در تجزیه و تحلیل حالات اشغال شده بالای تراز فرمی با قدرت تفکیک زیر نانومتر است. این‌طیف در بردارنده‌ی تحریک دسته جمعی الکترون‌های ظرفیت (پلاسمون‌ها) به حالات اشغال نشده در نوار رسانش است. انرژی مربوط به ماکزیمم‌های اصلی تابع اتلاف، همان انرژی پلاسمون حجمی $\hbar\omega$ است.



شکل ۵ : طیف اتلاف انرژی الکترون بر حسب انرژی فوتون فرودی برای ترکیبات BiM_2PO_7(M= Zn, Cu, Mn) برآورد شده با تقریب GGA.

تابع اتلاف انرژی الکترون بر حسب انرژی فوتون فرودی برای سه ترکیب $BiZn_2PO_7$، $BiCu_2PO_7$ و $BiMn_2PO_7$ با استفاده از پتانسیل تبادلی GGA درشکل ۵ ارائه شده است. قله‌های تغییرات، اتلاف انرژی نوسانات پلاسمونی را در فرکانس‌های قطع مشخص می‌کند. شاخص‌ترین پیک در ELOSS، به عنوان پیک پلاسمونی شناخته می‌شود که بیانگر برانگیختگی‌های جمعی چگالی بار الکترونی در بلور است. این پیک به تدریج از ترکیب $BiZn_2PO_7$ تا $BiCu_2PO_7$ به انرژی‌های بالاتر و از ترکیب $BiCu_2PO_7$ تا $BiMn_2PO_7$ به انرژی‌های پایین‌تر جابه‌جا شده است. همچنین انرژی بیشینه‌ی اصلی به ترتیب برای $BiZn_2PO_7$، $BiCu_2PO_7$ و $BiMn_2PO_7$ برابر ۲۳/۹۴، ۲۴/۶۵ و۲۴/۱۲ الکترون‌ولت‌است، که رفتاری مشابه رفتار استحفاظ مغناطیسی هسته‌ی بیسموت و تابع دی الکتریک این ترکیبات دارد.

نتیجه گیری

در این مقاله تشدید مغناطیسی هسته بیسموت ۲۰۹ و برخی خواص الکترواپتیکی (تابع چگالی حالت، تابع دی‌الکتریک، طیف اتلاف انرژی الکترون و گاف‌های انرژی) ترکیب‌های BiM_2PO_7 که (M= Zn, Cu, Mn)محاسبه و با یکدیگر مقایسه شد. همچنین رابطه‌ی بین این خواص با استفاده از تقریب GGA مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان دادند رابطه‌ی مستقیمی بین مقادیر جابه جایی شیمیایی و استحفاظ مغناطیسی هسته بیسموت ۲۰۹ با مقادیر گاف انرژی و خواص اپتیکی دارند و یون‌های M مهم‌ترین تأثیر را بر این رفتار دارد.

مرجع‌ها

[۱] M. Ketatni, O. Mentre and F. Abraham; "*Crystal structure of Bi_2MOPO_6, M=Co, Ni. Lone pair localization*"; Phosphorus Research Bulletin Vol 10. (1999) 155.

[۲] R. Nath, K. M. Ranjith, B. Roy, D. C. Johnston, Y. Furukawa and A. A. Tsirlin; "Magnetic transitions in the spin-5/2 frustrated magnet $BiMn_2PO_6$ and strong lattice softening in $BiMn_2PO_6$ and $BiZn_2PO_6$ below 200K"; *Physical Review* B **90**, (2014).

[۳] F. Abraham, O. Cousin, O. Mentre and El M. Ketatni; "Crystal structure approach of the disordered new compounds $Bi_{1.2}M_{1.2}PO_{5.5}$ (M=Mn, Co, Zn): The role of oxygen-centered tetrahedra linkage in the structure of bismuth-transition metal oxy-phosphates"; *J. S. S. Co* **167** (2002) 168-181.

[۴] P.Blaha and K.Schwarz; Wien2k. Vienna University of Technolog Computer Austria (2002).

[۵] K. Schwarz, P.Blaha and G. K. H. Madsen *Physics Communi Catins*; (2002) 1-6.

[۶] F. Wooten; "*Optical properties of solid*"; Academic Press. New York (1972).

[۷] C. M. Widdified, R. P. Chapman and D. L. Bromine and Bryce, "Chlorin, Bromin and Lodin Solid-State NMR Spectroscopy", Elsevier Ltd. Vol. 66. (2009).

[۸] B. Bentria, D. Benbertal, M. B. Beucher, R. Masse and A. Mosset,"Crystal structure of anhydrous bismuth iodate, $Bi(IO_3)_3$". *J. Cne. Cry, Vol. 33. No. 11*. (2003).

مطالعه خواص الکترونی و تشدید مغناطیسی هسته‌ی ^{31}P ترکیب‌های $BiZn_2PO_6$ و $BiCu_2PO_6$

امیری شکوه، فاطمه[۱]؛ توکلی عنبران، حسین[۱]؛ رهنمای علی‌آباد، حسین اصغر[۲]

[۱] دانشکده فیزیک و مهندسی هسته ای، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود

[۲] گروه فیزیک، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار

چکیده

در این مقاله تشدید مغناطیسی هسته‌ی ^{31}P، تابع چگالی حالت و گاف‌های انرژی برای دو ترکیب $BiZn_2PO_6$ و $BiCu_2PO_6$ بررسی و مقایسه شده است. محاسبات به روش پتانسیل کامل امواج تخت تقویت شده خطی (FP-LAPW) در چارچوب نظریه تابعی چگالی (DFT) با تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) انجام شده است. نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که توافق خوبی بین تشدید مغناطیسی هسته‌ی دو ترکیب $BiZn_2PO_6$ و $BiCu_2PO_6$ و خواص ساختاری و الکترونی آنها وجود دارد.

Study of electronical properties and nuclear magnetic resonance for ^{31}P in the $BiZn_2PO_6$ and $BiCu_2PO_6$ compounds

Fatemeh, Amiri-Shookoh[1]; Hossien, Tavakoli-Anbaran[1]; Hossien Asghar, Rahnamaye Aliabad[2]

[1] Faculty of Physics and Nuclear Engineering, Shahrood University of Technology, Shahrood
[2] Department of Physics, Hakim Sabzevari University, Sabzevar

Abstract

In this paper, the nuclear magnetic resonance of ^{31}P, density of state function and energy gaps for $BiZn_2PO_6$ and $BiCu_2PO_6$ compounds have been studied and compared. The calculations were performed by using the full potentional linearized augmented plane wave (PF-LAPW) method in the frame of density functional (DFT) with generalized gradient approximation (GGA). Obtained results show that there is a good agreement between the NMR in the $BiZn_2PO_6$ and $BiCu_2PO_6$ compounds and their structural and electronical properties.

PACS No. 20, 70

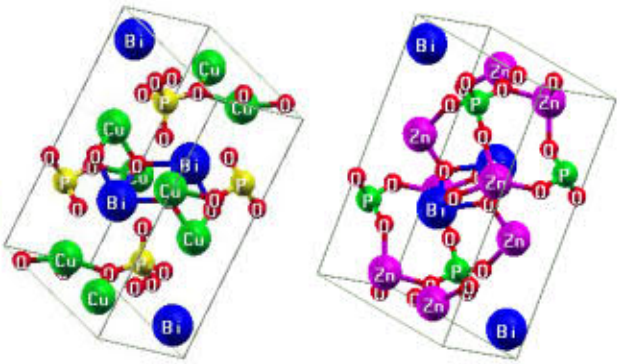
مقدمه

تشدید مغناطیسی هسته (NMR) برای اولین بار در سال ۱۹٤٦ توسط فلیکس بلوخ و ادوارد پارسل کشف شد. NMR یکی از کاربردی‌ترین روش‌های تصویربرداری جهت کشف خواص شیمیایی، فیزیکی مواد است. در کنار دستگاه‌های NMR می‌توان از نرم‌افزارهای شبیه‌سازی و محاسباتی NMR نیز استفاده کرد. یکی از نرم‌افزارهای معرفی شده در زمینه‌ی محاسبه‌ی تشدید مغناطیسی هسته نرم‌افزار WIEN2K است[۱و۲].

روش محاسبات

محاسبات این مقاله با روش پتانسیل کامل امواج تخت تقویت شده‌ی خطی (FP-LAPW) در چارچوب نظریه تابعی چگالی (DFT) با تقریب گرادیان شیب تعمیم یافته (GGA) صورت گرفته است [۳و٤]. انرژی جدایی بین الکترون‌های ظرفیت و مغزه برابر ٦- Ryd در نظر گرفته شده است. شعاع کره مافین‌تین به‌گونه‌ای در نظر گرفته می‌شود که انبساط و انقباض ترکیب منجر به روی هم افتادگی ابرالکترون انم‌های همسایه نگردد. محاسبات برای هر دو ترکیب با گروه‌فضایی Pnm و a =۱۱/۸۹، b =٥/۲۷

و c =۷/۸۱ برای ترکیب $BiZn_2PO_6$ [۵] و a =۱۱/۷۷، b =۵/۱۷ و c =۷/۷۹ برای ترکیب $BiCu_2PO_6$ [۶] انجام شده است که موقعیت اتم‌ها برای هر دو ترکیب در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱ : نمایشی از ساختار دو ترکیب $BiZn_2PO_6$ و $BiCu_2PO_6$

بحث و نتایج

مقادیر استحفاظ شیمیایی هسته ^{31}P برای دو ترکیب $BiZn_2PO_6$ و $BiCu_2PO_6$ با استفاده از تقریب شیب تعمیم‌یافته‌ی PBE-GGA محاسبه گردیده‌است. نتایج به دست آمده از محاسبات برای هسته‌ی ^{31}P، ناهمسانگردی تقلیل‌یافته $\Delta\delta$ و سه مؤلفه‌ی اصلی تانسور استحفاظ هسته، σ_{xx}، σ_{yy} و σ_{zz} در جدول ۱ ارائه شده است. این ترکیبات دارای مینیمم تقارن (تقارن کروی) یعنی $\sigma_{11}\neq\sigma_{22}\neq\sigma_{33}\neq\sigma_{iso}$ هستند.

جدول۱ : مقادیر استحفاظ شیمیایی ^{31}P محاسبه شده برای ترکیبات $BiZn_2PO_6$ و $BiCu_2PO_6$ توسط تقریب GGA، تمامی مقادیر بر حسب ppm هستند.

Compounds	$BiZn_2PO_6$	$BiCu_2PO_6$
σ_{xx}	۳۴۰/۳۷	۲۶۷/۳۷
σ_{yy}	۳۲۰/۰۷	۳۰۱/۹۰
σ_{zz}	۲۹۱/۹۸	۳۵۵/۲۸
σ_{iso}	۳۱۷/۴۷	۳۰۸/۱۸
δ_{iso}	-۳۱۱۸۴۲	-۳۳۲۰۴۳
$\Delta\delta$	-۳۸/۲۴	۷۰/۶۴

نتایج نشان داد که ترکیب $BiZn_2PO_6$ با بیشترین مقدار استحفاظ شیمیایی هسته‌ی ^{31}P، دارای بالاترین مقدار جابه‌جایی شیمیایی است. جابه‌جایی شیمیایی بر حسب استحفاظ مغناطیسی با معادله زیر بیان می شود که واحد آن ppm است[۷].

$$\delta(\text{ppm}) = \frac{\sigma_{ref} - \sigma}{1 - \sigma_{ref}} \times 10^6$$

مقادیر محاسبه شده‌ی σ_{iso} و δ_{iso} از ترکیب $BiZn_2PO_6$ به $BiCu_2PO_6$ افزایش یافته است که با توجه به جدول تناوبی، خصلت الکترونگاتیوی اتم Zn از اتم Cu بیشتر می‌باشد. با توجه به رابطه‌ی مستقیم خصلت الکترونگاتیوی با جابه‌جایی شیمیایی، مشاهده می‌شود که این رابطه در مورد این ترکیب‌ها برای اتم ^{31}P صدق می‌کند. در واقع هر چه اتم متصل به اتم بیسموت دارای الکترونگاتیوی بیشتری باشد، مقادیر به دست‌آمده‌ی استحفاظ مغناطیسی بیشتری هم دارد. مقادیر محاسبه شده‌ی NMR اتم‌های Zn و Cu در جدول ۲ آورده شده است. نتایج به‌دست آمده نشان می‌دهند که مؤلفه‌های استحفاظ شیمیایی برای هسته‌های Zn و Cu از ترکیب $BiZn_2PO_6$ به $BiCu_2PO_6$ افزایش یافته‌اند.

جدول۲ : مقادیر استحفاظ شیمیایی ^{31}P محاسبه شده برای اتم‌های Zn و Cu توسط تقریب GGA، تمامی مقادیر بر حسب ppm هستند.

Compounds	$BiZn_2PO_6$	$BiCu_2PO_6$
σ_{xx}	۱۵۷۹/۴۸	۴۵۵/۵۴
σ_{yy}	۱۶۱۸/۰۸	۳۳۷/۱۴
σ_{zz}	۱۶۸۶/۰۴	-۲۲۶/۸۵
σ_{iso}	۱۶۳۷/۸۷	۱۸۸/۶۱
$\Delta\delta$	۸۷/۲۵	-۶۲۳/۱۹

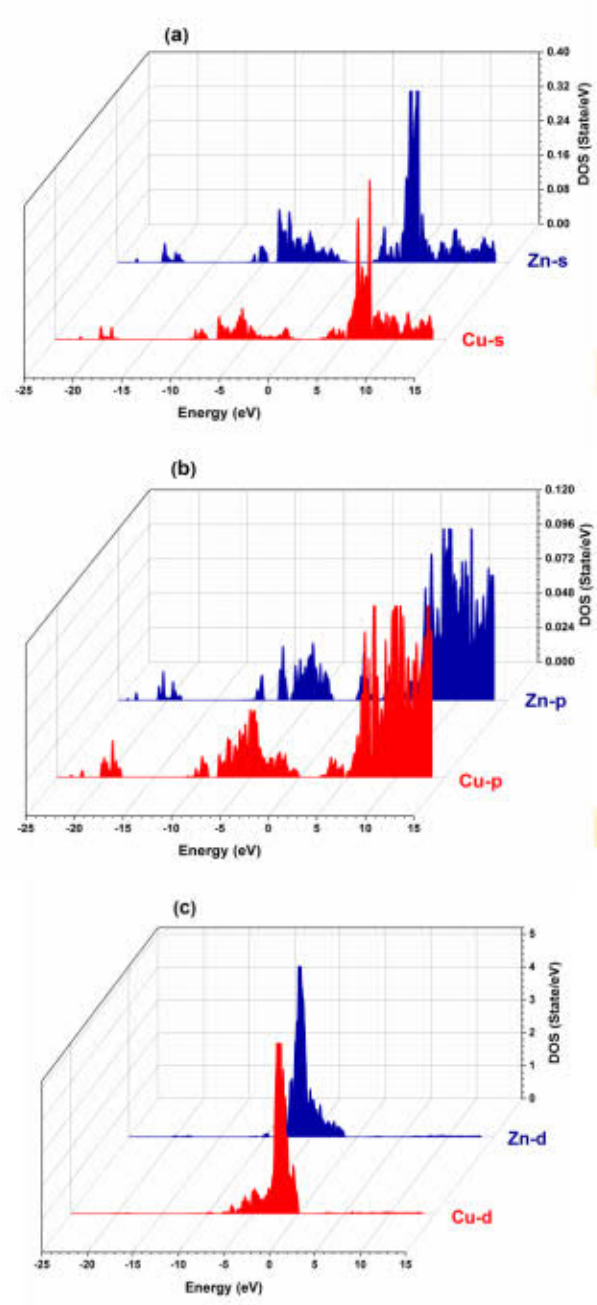
جابه‌جایی شیمیایی تشدید مغناطیسی هسته، یک ویژگی از چگالی الکترونی هسته در نزدیکی هسته‌های NMR فعال است. در محاسبات NMR، سهم اصلی در محاسبات جریان القایی بنا به رابطه‌ی معرفی شده‌ی $\langle\psi_n^{(0)}|J^0(r)|\psi_n^{(1)}\rangle$، بیشتر به توابع موج اشغال شده‌ی مؤلفه‌ی اوربیتالی $\psi_n^{(0)}$ و اختلال آن‌ها $\psi_n^{(1)}$ وابسته است. به همین دلیل تحلیل نتایج و داده‌های استحفاظ NMR، بر پایه‌ی تقسیم‌بندی‌ای منطبق با چگالی حالت‌ها (DOS)، مؤلفه‌های اتمی و اوربیتالی حالت‌های خالی و اشغال شده‌است. برای درک بهتر تغییرات NMR، چگالی حالت‌های جزیی محاسبه شده‌ی سه ترکیب با استفاده از تقریب GGA مورد بررسی قرار گرفته‌اند. در یک اتم، الکترون‌ها در سطوح انرژی مجزا قرار دارند. این سطوح انرژی یا اوربیتال‌ها از انرژی پایین‌تر شروع به پر شدن می‌کنند. اوربیتال‌های یک مولکول با اوربیتال‌های اتم‌های تشکیل دهنده‌اش متفاوت است. از آن‌جا که تعداد حالت‌های الکترونی در یک نوار الکترونی بسیار زیاد است، برای بیان تعداد این حالت‌ها از مفهوم چگالی

حالت استفاده می‌شود. سهم جزیی چگالی حالت‌های ترکیب‌های $BiZn_2PO_6$ و $BiCu_2PO_6$ برای پوسته‌های s، p و d بر حسب انرژی در گستره ی ۲۵ eV- تا ۱۵ eV در شکل ۲ با روش GGA نمایش داده شده است. گاف انرژی به اختلاف انرژی میان حد پایین نوار رسانش و حد بالای نوار ظرفیت گفته می‌شود. مقادیر گاف الکترونیکی محاسبه شده در جدول ۳ آورده شده است. با توجه به جدول ۳ می‌توان دریافت که گاف الکترونیکی محاسبه شده از ترکیب $BiZn_2PO_6$ به ترکیب $BiCu_2PO_6$ در حال افزایش است. به نظر می‌رسد که ارتباط مستقیمی میان مؤلفه‌های استحفاظ ^{31}P و هسته‌ی اتم‌های Zn و Cu با مقادیر گاف انرژی وجود دارد.

جدول۳: نتایج محاسباتی بدست آمده گاف انرژی برای ترکیبات $BiZn_2PO_6$ و $BiCu_2PO_6$ توسط تقریب GGA.

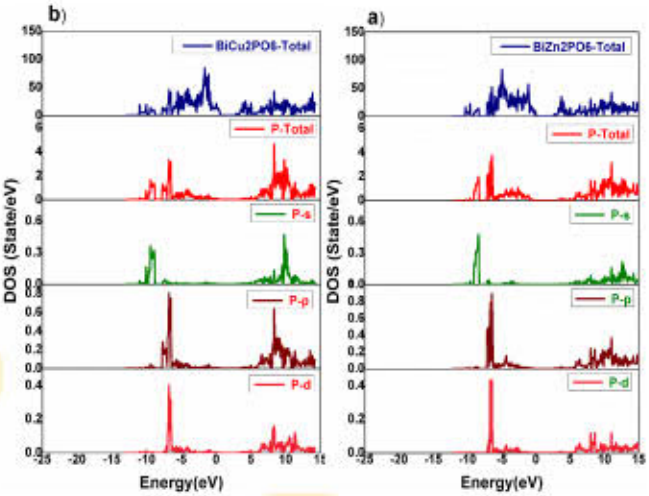
Compounds	$BiZn_2PO_6$	$BiCu_2PO_6$
E_g	۲/۵۶	۲/۳۳

همچنین سهم جزئی چگالی حالت‌های اتم ^{31}P ترکیب‌های $BiZn_2PO_6$ و $BiCu_2PO_6$ در شکل ۳ نشان داده شده است. نواحی ظرفیت و رسانش به چندین ناحیه‌ی انرژی با قله‌های منحصربه‌فرد تقسیم می‌شوند که در واقع سهم عمده در استحفاظ کل هسته را بر عهده دارند. با توجه به شکل ۳ می‌توان دریافت که بزرگترین سهم در استحفاظ هسته‌ی ^{31}P ناشی از آرایش الکترون‌های فسفر ($3s^2 3p^3$) است، که این سهم تقریباً برای همه‌ی ترکیبات یکسان است. در محدوده‌ی نوار رسانش و ظرفیت از اتم‌های P، Zn و Cu در ترکیب‌ها سهم وجود دارد، ولی سهم اربیتال P-p، Zn-d و Cu-d از بقیه سهم‌ها بیشتر است. بر این اساس به نظر می‌رسد چگالی حالت‌های الکترونی P-p، Zn-d و Cu-d نقش بسزایی در استحفاظ مغناطیسی هسته داشته و موقعیت مکانی آن پارامتر مؤثری در میزان استحفاظ مغناطیسی هسته‌ی ^{31}P است. همانطور که گفته شد یون فلزی Zn و Cu نقش قابل توجهی در محاسبات داده‌های استحفاظ مغناطیسی هسته‌ی ^{31}P در ترکیبات $BiZn_2PO_6$ و $BiCu_2PO_6$ دارد. بنابراین در شکل ۲ برای دو ترکیب سهم جزئی حالت‌های (M-d و M-p، M-s) مورد بررسی قرار گرفته است. همان طور که در بخش (b) شکل ۲ دیده می‌شود، شدت پیک‌های



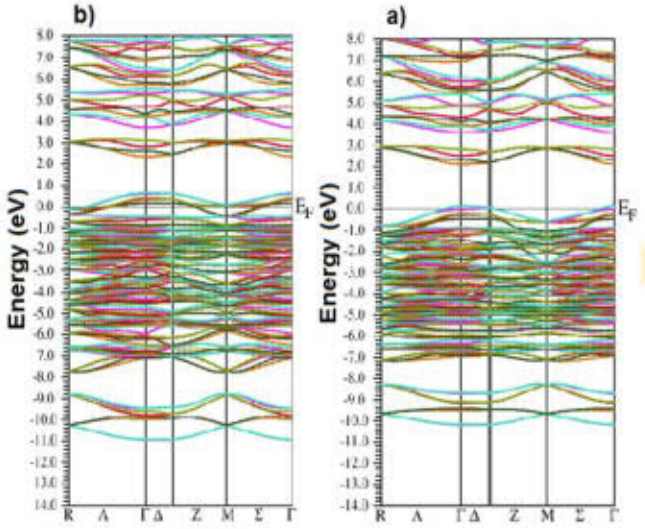
شکل۲: سهم جزیی چگالی حالت‌های ترکیب‌های $BiZn_2PO_6$ و $BiCu_2PO_6$ برای پوسته‌های s(a ، p(b و d(c با استفاده از تقریب GGA.

تمام ترکیب‌ها در تمام محدوده‌ی نوار رسانش و ظرفیت بسیار بالاست. مقایسه‌ی میان حالت‌های Zn-s و Cu-s در بخش (a) شکل ۲ نشان می‌دهد که پیک Zn-s با رنگ آبی، در مقایسه با حالت Cu-s بیشترین سهم را داراست. برای این دو ترکیب ارتفاع قله‌ها در نوار رسانش و ظرفیت از نظر ترتیبی به s ،d و p تعلق دارد. بر این اساس به نظر می‌رسد چگالی‌های حالت الکترونی Zn-d و Cu-d نقش بسزایی در استحفاظ مغناطیسی هسته داشته و



شکل۳: طیف چگالی حالت برای ترکیب‌های a) $BiZn_2PO_6$ b) $BiCu_2PO_6$ با استفاده از تقریب GGA.

موقعیت مکانی آن پارامتر مؤثری در میزان استحفاظ مغناطیسی هسته‌ی ^{31}P است. نتایج نشان می‌دهند که پیک Zn-s با رنگ آبی، در انرژی ۵ eV با بیشترین سهم نسبت به Zn-s قرار گرفته است. با بررسی محاسبات استحفاظ مغناطیسی هسته‌ی ^{31}P در ترکیبات $BiZn_2PO_6$ و $BiCu_2PO_6$ می‌توان دریافت که $BiZn_2PO_6$ بیشترین مقدار در استحفاظ هسته‌ی ^{31}P نسبت به ترکیب دیگر را داشته و از سوی دیگر چگالی حالت‌های جزئی محاسبه شده برای لایه‌های s، p و d در اتم Zn که با رنگ آبی مشخص شده است، نشان می‌دهند که سهم این حالت‌ها بیش از سهم لایه‌های s، p و d در کاتیون‌های فلزی Cu در ترکیب $BiCu_2PO_6$ است. ساختار نواری، ترازهای انرژی الکترونی در جامدات را به‌وسیله‌ی مکانیک کوانتومی توصیف می‌کند. به‌طور کلی در محاسبات ساختار نواری، گاف انرژی به اختلاف انرژی میان قله‌ی نوار ظرفیت و انتهای نوار رسانش اطلاق می‌شود. از ساختار نواری می‌توان اطلاعاتی را در مورد ماهیت بلور از لحاظ فلز یا غیرفلز بودن، اندازه‌ی گاف انرژی در صورت وجود و نوع آن از لحاظ مستقیم یا غیرمستقیم بودن به‌دست آورد. در واقع ساختار نواری نمایی‌از ترازهای انرژی است که الکترون‌ها می‌توانند در آن‌هاحضور داشته باشند. گاف انرژی در حقیقت انرژی لازم برای آزاد کردن یک الکترون در خارجی‌ترین لایه‌ی الکترونی در ناحیه‌ی ظرفیت و رساندن آن به خارجی‌ترین لایه‌ی‌الکترونی در ناحیه‌ی ظرفیت و رساندن آن به ناحیه‌ی رسانش است. ساختار نواری دو ترکیب در شرایط محیطی و حالت تعادل ترمودینامیکی در چندین راستا با تقارن بالا، در گستره‌ی انرژی eV ۱۴- تا eV ۸ در شکل ٤ نمایش داده شده است.



شکل٤: ساختار نواری ترکیب‌های a) $BiZn_2PO_6$ b) $BiCu_2PO_6$ با استفاده از تقریب GGA.

نتیجه گیری

در این مقاله تشدید مغناطیسی هسته ^{31}P، خواص الکترونی و گاف انرژی دو ترکیب $BiZn_2PO_6$ و $BiCu_2PO_6$ محاسبه و با یکدیگر مقایسه شد. نتایج نشان دادند رابطه‌ی مستقیمی بین - استحفاظ مغناطیسی هسته ^{31}P با مقادیر گاف انرژی و خواص الکترونی وجود دارد.

مرجع‌ها

[۱] R. Laskowski and P. Blaha, "Origin of NMR shielding in fluorides", Phys. Rev. B. 85:245117-23. (2012).
[۲] C. Qian , IS. Masad, JT. Rosenberg, M. Elumalai, WW. Brey, SC. Grant, PL. Gorkov. "A volume birdcage coil with an adjustable sliding Tuner ring for neuroimaging in high field vertical magnets: ex and in vivo applications at 21.1T.J. Magn. Reson 2012; 221:655-61.
[۳] P.Blaha and K.Schwarz; Wien2k. Vienna University of Technolog Computer Austria (2002).
[٤] K. Schwarz, P.Blaha and G. K. H. Madsen *Physica Communi Catina*; (2002) 1-6.
[٥] El. Ketatni, B. Mernari, F. Abraham and O. Mentre. "Crystal structure of $BiZn_2PO_6$. Filiation between related compounds", *J. S. S. Chem* **153**, (2000) 48-54.
[٦] B. Koteswararao, S. Salunke, A. V. Mahajan, I. Dasgupta and J. Bobroff, "Spin gap behavior in a 2-leg spin-ladder $BiCu_2PO_6$", *arXiv*; 0709.1338v1, (2007).
[۷] C. M. Widdified, R. P. Chapman and D. L. Bromine and Bryce, "Chlorin, Bromin and Lodin Solid-State NMR Spectroscopy", Elsevier Ltd. Vol. 66. (2009).

خواص اپتوالکترونیکی ترکیبات $BiMVO_5$ (M = Ca و Mg) بر پایه Bi با استفاده از محاسبات اصول اولیه

امیری شکوه، فاطمه[۱]؛ رهنمای علی‌آباد، حسین اصغر[۲]؛ توکلی عنبران، حسین[۱]

[۱] دانشکده فیزیک و مهندسی هسته ای، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود

[۲] گروه فیزیک، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار

چکیده

در این مقاله خواص الکتریکی و اپتیکی ترکیبات $BiMVO_5$ (M = Ca و Mg) از قبیل چگالی حالت ها، گاف‌های انرژی، تابع دی‌الکتریک، ضریب شکست، ضریب خاموشی و تابع اتلاف انرژی الکترون مورد بررسی قرار گرفته است. محاسبات به روش پتانسیل کامل امواج تخت تقویت شده خطی (FP-LAPW) در چارچوب نظریه تابعی چگالی (DFT) با تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) انجام شده است. گاف انرژی محاسبه شده برای ترکیب‌های $BiCaVO_5$ و $BiMgVO_5$ به ترتیب ۳/۳۹ و ۳/۲۶ الکترون ولت می‌باشند. نتایج اپتیکی بدست آمده نشان می دهد که این ترکیبات قابلیت استفاده در قطعات اپتیکی را دارند.

واژه های کلیدی: خواص اپتوالکترونیکی، GGA و Bi.

Optoelectronic properties of $BiMVO_5$ (M=Ca and Mg) compounds based on Bi using first principle calculations

Fatemeh, Amiri-Shookoh[1]; Hossien Asghar, Rahnamaye Aliabad[2]; Hossien, Tavakoli-Anbaran[1]

[1] Faculty of Physics and Nuclear Engineering, Shahrood University of Technology, Shahrood
[2] Department of Physics, Hakim Sabzevari University, Sabzevar

Abstract

In this paper optoelectronic properties of $BiMVO_5$ (M=Ca and Mg) compounds such as density of states, energy gaps, dielectric function, refraction index, extinction index and electron energy loss function have been investigated. The calculations were performed by using the full potentional linearized augmented plane wave (PF-LAPW) method in the frame of density functional (DFT) with generalized gradient approximation (GGA). Calculated energy gaps for $BiCaVO_5$ and $BiMgVO_5$ compounds are 3.39 and 3.36 eV, respectively. Obtained optical results show that it is possible to use this compounds in the optical devices.

Keywords: Optoelectronic properties, GGA, Bi.

PACS No. 70

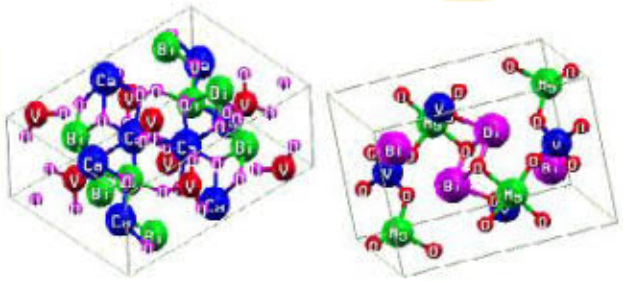
مقدمه

بررسی ترکیباتی بر پایه‌ی بیسموت، بسیار مورد توجه واقع شده است، چرا که این ترکیبات خواص جالبی مانند رسانندگی بالا یا هدایت یونی خوبی را از خود نشان می‌دهند[۱]. از جمله‌ی این ترکیبها می‌توان ترکیب‌های $BiMVO_5$ را که در آن اتم M شامل (M = Ca و Mg) است، را نام برد. این ترکیب‌ها دارای خواص اپتیکی پیچیده‌ای هستند که براساس ساختار الکترونیکی محاسبه شده‌ی آنها قابل درک می‌باشند[۲].

روش محاسبات

محاسبات این مقاله به وسیله‌ی یکی از کدهای کامپیوتری به نام WIEN2K انجام شده است. این کد به زبان فرترن۹۰ نوشته شده است و تحت سیستم عامل لینوکس قابل اجرا می‌باشد، که با

استفاده از نظریه تابعی چگالی (DFT) و بر مبنای روش پتانسیل کامل امواج تخت تقویت‌شده خطی (FP-LAPW) با تقریب گرادیان شیب تعمیم‌یافته (GGA) صورت گرفته است [۴و۳]. انرژی جدایی بین الکترون‌های ظرفیت و مغزه برابر 6- Ryd در نظر گرفته شده است. در تجزیه و تحلیل داده‌های بدست آمده و جفت و جور - کردن آن‌ها با خواص اپتیکی مختلط از تبدیلات کرامز-کرونیک (kk) استفاده‌شده است که این تبدیلات به ما اجازه می‌دهد قسمت حقیقی تابع اپتیکی را با دانستن قسمت موهومی در تمام بسامدها تعیین کنیم[۵]. دو عامل اساسی در تعیین خواص اپتیکی موثر است. الف) چگالی حالت های بالاتر تراز فرمی، ب) تعداد تقارن‌های بلوری. محاسبات برای ترکیب‌های $BiCaVO_5$ و $BiMgVO_5$ به ترتیب در فازهای راست لوزی و تک شیب با گروه‌های فضایی P bca و P 2₁/n [۶] انجام شده است. موقعیت اتم‌ها برای دو ترکیب $BiCaVO_5$ و $BiMgVO_5$ در شکل ۱ نشان داده شده است.



الف) $BiMgVO_5$ ب) $BiCaVO_5$

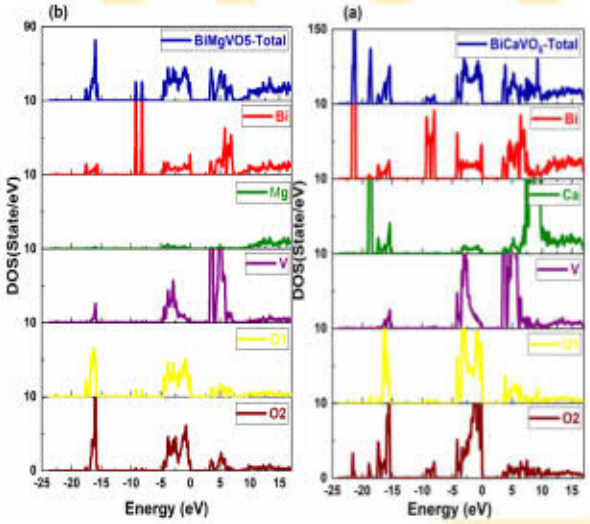
شکل ۱: نمایشی از ساختار بلوری دو ترکیب الف) $BiCaVO_5$ و ب) $BiMgVO_5$

بحث و نتایج

طیف چگالی حالت‌های کلی برای ترکیب‌های $BiCaVO_5$ و $BiMgVO_5$ با تقریب GGA در گستره‌ی ۲۵eV- تا ۱۵eV+ در شکل ۲ نشان داده شده است. مقیاس انرژی صفر نشان دهنده‌ی مکان تراز فرمی است. نوار ظرفیت در ناحیه زیر تراز فرمی با گاف انرژی از نوار رسانش که بالای تراز فرمی قرار دارد جدا شده است. همان‌طور که از شکل مشخص می‌شود چگالی کل حالت‌ها در نواحی زیر تراز فرمی برای دو ترکیب با انرژی ۵- تا صفر الکترون ولت با اوربیتال‌های V-4d و O-2P شکل گرفته است. در نواحی رسانش با انرژی میانی ۲ تا ۵ الکترون‌ولت اوربیتال‌های Bi-6p، V-4d و در انرژی‌های بالاتر از این مقدار سهم اوربیتال-های Ca-1d و Mg-2s بیشتر است. افزایش چگالی حالت‌ها در بالای تراز فرمی احتمال پاسخ الکترون‌ها در نوار ظرفیت را به میدان‌های الکترومغناطیسی خارجی افزایش می‌دهد. مقادیر گاف الکترونیکی محاسبه شده در جدول ۱ آورده شده است. نتایج نشان داد، مقادیر بدست آمده برای گاف دو ترکیب $BiCaVO_5$ و $BiMgVO_5$ در توافق خوبی با گاف تجربی و گاف بدست آمده توسط کارهای دیگران است[۷-۸-۹]. با توجه به نتایج می‌توان دریافت که مقادیر گاف الکترونیکی از ترکیب Ca به Mg کاهش یافته است که مشاهده می‌شود با کاهش الکترونگاتیوی اتم‌ها گاف انرژی افزایش یافته است.

جدول ۱ : نتایج محاسباتی بدست آمده گاف انرژی برای ترکیبات $BiMVO_5$ (M = Ca و Mg) توسط تقریب GGA.

C0M	$BiCaVO_5$	$BiMgVO_5$
Eg(eV)	۳/۳۹	۳/۳۶



شکل ۲: طیف چگالی حالت‌های کلی برای ترکیب‌های a) $BiCaVO_5$ و b) $BiMgVO_5$ با استفاده از تقریب GGA.

تابع دی‌الکتریک توصیف کننده‌ی خواص اپتیکی یک ترکیب است. این تابع برای توصیف پاسخ بلور به میدان الکترومغناطیسی به کار برده می‌شود. در دهه‌ی اخیر طیف نمایی اپتیکی به عنوان مهمترین وسیله تجربی برای تعیین ساختار نواری گسترش یافته است و

برای افزاره‌های اپتیکی بسیار مهم و به خصوص در کنترل ضخامت فیلم‌های ترکیبی ضرورت دارد. این پارامتر به صورت زیر بیان می شود:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$$

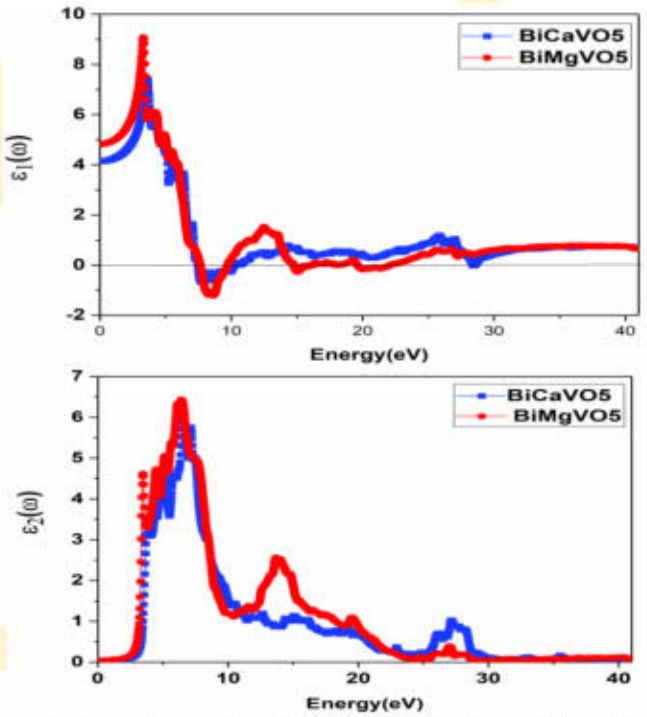
قسمت موهومی تابع دی‌الکتریک $\varepsilon_2(\omega)$ با رابطه‌ی زیر بیان می‌شود[۵]:

$$\varepsilon_2(\omega) = \left(\frac{4\Pi^2 e^2}{m^2\omega^2}\right)\sum\int \langle i|M|j\rangle^2 f_i(1-f_i) \times \delta(E_f - E_i - \omega)d^3k$$

که در آن M ماتریس دو قطبی، i و j به ترتیب حالت‌های اولیه و نهایی، f_i تابع توزیع فرمی برای حالت i ام و E_i انرژی الکترون در حالت iام می‌باشد. قسمت حقیقی تابع دی الکتریک از قسمت موهومی با استفاده از رابطه‌ی کرامرز- کرونیک به دست می‌آید:

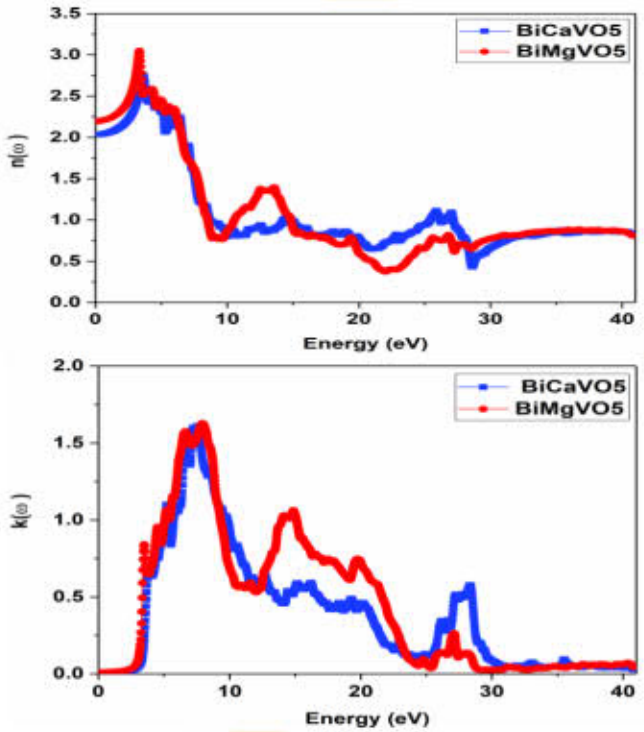
$$\varepsilon_1 = 1 + \frac{2}{\pi}P\int_0^\infty \frac{\acute{\omega}\varepsilon_2(\acute{\omega})d\acute{\omega}}{(\acute{\omega}^2 - \omega^2)}$$

که در آن P مقدار اصلی انتگرال می باشد.



شکل۳ : a) قسمت حقیقی تابع دی الکتریک b) قسمت موهومی تابع دی الکتریک ترکیب‌های $BiCaVO_5$ و $BiMgVO_5$ با استفاده از تقریب GGA

قسمت حقیقی تابع دی الکتریک نشان دهنده‌ی پراکندگی در جسم و اثرات آن روی تابع دی‌الکتریک است. شرط لازم $Re\ \varepsilon = 0$ برای نوسان‌های پلاسمونی است اما کافی نیست و تفسیر دقیق نیازمند بررسی طیف اتلاف انرژی الکترون است. قسمت حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک نسبت به انرژی فوتون‌های فرودی برای ترکیب‌های $BiCaVO_5$ و $BiMgVO_5$ درشکل ۳ رسم شده است. ریشه‌های قسمت حقیقی تابع دی الکتریک برای ترکیب $BiCaVO_5$ در انرژی‌های ۷/۴۸، ۱۰/۱۶ و ۲۸/۴۰ و برای ترکیب $BiMgVO_5$ در انرژی‌های ۷/۶۰، ۹/۶۸، ۱۴/۷۳، ۱۵/۹۶، ۱۸/۱۹، ۱۹/۵۸ و ۲۲/۴۲ می‌باشد که همان انرژی‌های تحریک پلاسمونی هستند. قسمت موهومی تابع دی الکتریک بیانگر انتقالهای واقعی بین حالت‌های اشغال شده و حالت‌های اشغال نشده می‌باشند.



شکل ٤ : a) ضریب شکست b) ضریب خاموشی ترکیب‌های $BiCaVO_5$ و $BiMgVO_5$ با استفاده از تقریب GGA

قله‌های قسمت موهومی تابع دی الکتریک نقاط حساس (cp) هستند. بررسی‌ها نشان می‌دهد که پیک اصلی برای ترکیب‌های $BiCaVO_5$ و $BiMgVO_5$ به ترتیب در ٦/٤٩ و ٦/٤٢ الکترون-ولت قرار دارند، که مانند گاف انرژی روند افزایشی دارند. ثابت دی‌الکتریک استاتیک برای ترکیب‌های $BiCaVO_5$ و $BiMgVO_5$ به ترتیب در مکان‌های ٤/١١ و ٤/٨٢ قرار دارد که از Ca به Mg افزایش یافته است که‌روندی عکس رفتار گاف انرژی دارد. خواص اپتیکی دیگر در یک نیمرسانا به وسیله‌ی شاخص پراکندگی تعیین می‌شود که طبق رابطه‌ی زیر محاسبه می‌شود:

$$N = n(\omega) - ik(\omega)$$

که در آن $n(\omega)$ ضریب شکست و $k(\omega)$ ضریب خاموشی هستند و توسط تابع دی الکتریک بیان می‌شود:

$$k(\omega) = \left(1/\sqrt{2}\right)\sqrt{\varepsilon_1(\omega) - \sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}}$$

$$n(\omega) = \left(1/\sqrt{2}\right)\sqrt{\varepsilon_1(\omega) + \sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}}$$

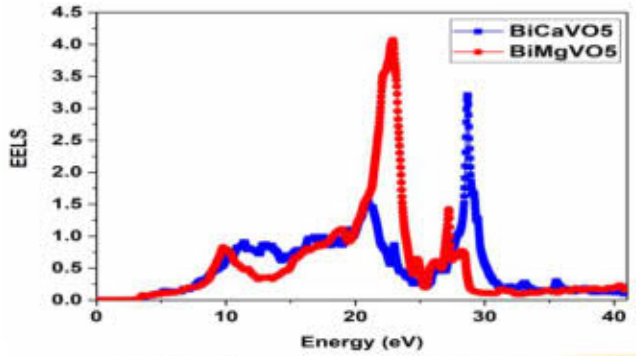
ضریب شکست و ضریب خاموشی برای ترکیب های $BiCaVO_5$ و $BiMgVO_5$ در شکل ٤ ترسیم شده است. در این شکل‌ها دیده می‌شود که در ناحیه‌ی بسامد کم ضریب خاموشی کم و ضریب شکست زیاد است. از طرفی ضریب شکست دو ترکیب با افزایش طول موج کاهش می یابد که به علت ضریب خاموشی کم در این رنج فرکانسی تلفات کمی دارند و این ویژگی‌باعث می‌شود که آن‌ها گزینه‌ی خوبی برای ساخت فیلترهای لیزری توان بالا با طیف ترکیبی باشند. طیف سنجی اتلاف انرژی الکترون ELOSS روش توانمندی در تجزیه و تحلیل حالات اشغال شده بالای تراز فرمی با قدرت تفکیک زیر نانومتر است. این طیف در بردارنده‌ی تحریک دسته جمعی الکترون‌های ظرفیت (پلاسمون‌ها) به حالات اشغال نشده در نوار رسانش است. رابطه‌ی بین تابع دی الکتریک و تابع اتلاف انرژی به صورت زیر است:

$$EELS(\omega) = Im\left[-1/\varepsilon(\omega)\right] = \frac{\varepsilon_2^2}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}$$

همچنین انرژی مربوط به ماکزیمم‌های اصلی تابع اتلاف، همان انرژی پلاسمون حجمی $\hbar\omega$ است که طبق رابطه‌ی زیر محاسبه می‌شود:

$$\hbar\omega_p = \hbar\sqrt{\frac{ne^2}{\varepsilon_0 m}}$$

این طیف در شکل ٥ برای دو ترکیب نمایش داده شده است. که در آن m و e به ترتیب جرم و بار الکترون، $\hbar$ ثابت پلانک و n چگالی الکترون‌ها می‌باشد. شاخص‌ترین پیک در ELOSS، به عنوان پیک پلاسمونی شناخته می‌شود که بیانگر برانگیختگی‌های جمعی چگالی بار الکترونی در بلور است. این پیک به صورت $BiMgVO_5 < BiCaVO_5$ جابه‌جا شده است و انرژی بیشینه‌ی اصلی به ترتیب برای ترکیب‌های $BiCaVO_5$ و $BiMgVO_5$ برابر ۲۸/٦۳ و ۲۲/۹۲ الکترون‌ولت‌است.



شکل ٥ : طیف اتلاف انرژی الکترون بر حسب انرژی فوتون فرودی برای ترکیب‌های $BiCaVO_5$ و $BiMgVO_5$ برآورد شده با تقریب GGA.

نتیجه گیری

در این مقاله برخی خواص الکترواپتیکی (تابع چگالی حالت، تابع دی‌الکتریک، طیف اتلاف انرژی الکترون و گاف‌های انرژی) ترکیب‌های $BiMVO_5$ که در آن $(M = Ca$ و $Mg)$ محاسبه و با یکدیگر مقایسه شد. نتایج نشان دادند یون‌های M مهم‌ترین تأثیر را بر مقادیر گاف انرژی و خواص اپتیکی دارند و می توان در ساخت فیلتر های لیزری از این ترکیبات استفاده نمود.

مرجع‌ها

[١] S. Sanna, V. Esposito, M. Christensen and N. Pryds, "High ionic conductivity in confined bismuth oxide-based heterostructures"; *Apl Materials* **4**, 121101 (2016).

[٢] J. Olchowka, M. Colmont, H. Kabbour and O. Mentre; "Bismuth and vanadate activators in BiMVO5 (M=Ca, Mg, Cd) phases: Structural, electronic and optical specificities"; *Journal of Alloys and Compounds* **709** (2017) 373-380.

[٣] D. Bagayoko, "Understanding density functional theory (DFT) and completing it in practice", *Aip advances* **4**, 127104 (2014)

[٤] M. Petersen, F.Wagner, L. Hufnagle, M. Scheffler, P. Blaha and K. Schwarz, "Improving the efficiency of FP-LAPW calculation", *Computer Physics Communications* **126** (2000) 294-309.

[٥] H. A. Rahnamaye Aliabad, R. Tayebee and M. Boroumand Khalili: "Ab initio studies of optoelectronic properties of fluorine-substituted ferrocene", *Res. Chem. Intermed.* **42** (2015) 3743-3761.

[٦] K. Cheng, Ch. Li, Hu. Xiang, Y. Tang, Y. Sun and L. Fang, "Phase formation and microwave dielectric properties of $BiMVO_5$ (M=Ca, Mg) ceramics potential for LTCC application", *Journal of the American Ceramic Society*, (2018).

[٧] S. Banmokhtar, A. El Jazouli, J. P. Chaminade, P. Gravereau, F. Guillen and D. de Waal, "Synthesis, crystal structure and optical properties of $BiMgVO_5$", *Journal of Solid State Chemistry* **177** (2004) 4175-4182.

[٨] Z. Pei, A. van Dijken, A. Vink and G. Blasse, "Luminescence of calcium bismuth vanadate ($CaBiVO_5$)", *Journal of Alloys and compounds*, **204** (1994) 243-246.

[٩] J. Olchowka, M. Colmont, H. Kabbour and O. Mentre, "Bismuth and vanadate activators in $BiMVO_5$ (M-Ca, Mg, Cd) phases: Structural, electronic and optical specificities", *Journal of Alloys and compounds* **709,** (2017) 373-380.

اثرجفت شدگی اسپین مدار بر افزایش مغناطش و پایداری ماده چگالیده شگفت

جهانشیر، آرزو

مرکز آموزش عالی فنی و مهندسی بوئین زهرا ، قزوین

گروه فیزیک و علوم مهندسی

چکیده

مباحث پژوهشی مرتبط با ماده فوق چگالیده شگفت (ستاره کوارکی شگفت) با خوشه‌هایی که می‌تواند از یک ذره استرنجلت تا کل ستاره باشد، عموما بدون در نظر گرفتن اثرات برهم کنش اسپین مدار درون و برون کلاستری است. از آنجا که ماده فوق چگالیده در ساختار بنیادی خود، برهم کنش اسپین مدار قوی دارد، به همین دلیل اثرات مهمی را بر روی انرژی، مغناطش و پارامترهای اصلی ستاره خواهد داشت. به همین منظور در این مقاله برهم کنش اسپین مدار را در معادلات حالت ستاره دخالت داده و از آن در بررسی تکمیلی خصوصیات فرومغناطیسی و پایداری ماده کوارکی شگفت استفاده خواهیم کرد.

واژه های کلیدی: *ستاره کوارکی، ستاره شگفت، اسلت، برهمکنش اسپین مدار، روش بازنمایی نوسانگر.*

Spin-Orbit Coupling Effect on Magnetization and Increasing the Stability of Strange Dense Matter

Arezu Jahanshir

Department of Physics and Engeeinring Sciences
Buein Zahra Technical University, Qazvin

Abstract

The effect of the spin orbital interactions of the internal structures in relation quark slets has not been practically studied. In this paper, we try to show that the effects of spin orbit interaction play an important role in the study of ferromagnetic properties and stability of quark matter.

***Keywords**: quark star, strange star, Stranglet, spin-orbit coupling, method oscillator representation.*

PACS No. 14.20.Jn, 14.65.Bt, 21.65.Qr, 26.60.Dd, 14.40.-n, 97.60.Gb.

مقدمه

امروزه ساختار و فرایند شکل‌گیری هسته اولیه ماده چگالیده کوارکی متشکل از کوارک شگفت در مباحث ستارگان فشرده بسیار اهمیت داشته و خصوصیات آن با تکیه بر نظریه‌های مدل کیسه‌ای ام ای تی، مدل ماده سیال، مدل خوشه‌ای و غیره بررسی و تحلیل می‌شود. ماده چگالیده شگفت را می‌توان نمونه‌ای از ماده اولیه جهان که لحظات ابتدایی خلقت در فشار و دمای بسیار بالا تشکیل شده است در نظر گرفت. این موضوع از دیدگاه مباحث ذرات بنیادی و اخترفیزیک مهم بوده و در آخرین دستاوردهای تکان دهنده آزمایشات تجربی انرژی بالا که شرایط ماده کوارکی و پلاسمای کوارک-گلئونی را شبیه سازی کرده‌اند حاکی از آن است: اثرات اسپین مدار تاثیر بسیار چشمگیری در بازبینی نتایج نظری دارد[۱]. «ماده کوارکی شگفت» ساختاری با تعداد نسبتا برابر و بسیار زیاد از کوارک‌های سبک $((u,d,s))$ و متمرکز شده در یک حجم بینهایت کوچک در حداقل شعاع از مرتبه فمتومتر و در حداکثر آن حدود۱۰ کیلومتر می‌تواند باشد. کوچکترین ساختار ذره‌ای از چنین ستاره‌ای به نام «استرنجلت، اسلت یا شگفتچه» است که حاوی شش کوارک (دو ذره Λ^0 در یک کیسه) با جرم $m=(1.9:2.2)MeV$ است[۲]. ویژگی منحصر به فرد استرنجلت قدرت پایداری در چگالی هادرونی بسیار بالا است که تنها در ستارگان کوارکی وجود دارد که نقطه تمایزآن از ستارگان نوترونی است. ساختارهای فوق چگال شگفت برخلاف نوکلئونهای هسته که تحت نیروی قوی کاملا متمرکز شده و باریونها را شکل

می‌دهد، همگی تقریبا تا حدودی غیر متمرکز هستند. به همین دلیل برهم کنش بین ذرات داخل اسلتها و بین کلاستری طبق تعابیر گاز فرمی، گاز ایده‌ال یا مدل کیسه‌ای مطرح می‌شود و از اثرات هامیلتونی برهم کنش اسپین مدار صرف نظر می‌گردد. به همین منظور در این مقاله اثرات اسپین مدار بطور کامل در ساختار ماده کوارکی شگفت بر اساس روش محاسباتی بازنمایی نوسانگر در فیزیک کوانتوم (Oscillator Representation in Quantum Physics) تحلیل شده است. نتایج محاسبات و تغییرات موثر بر روی داده‌های همکاران[۳] که بدون دخالت برهمکنش اسپین مدار به منظور مقایسه منحنی‌های بدست آمده ارائه شده است که بطور قطع در مطالعات ویژگی مغناطش پوسته فشرده و پایداری ستاره تاثیر به سزایی خواهد داشت.

هامیلتونی اثرات اسپین مدار در ستاره شگفت

برای رسیدن به تغییرات مشهود در ویژگی ماده شگفت، برهم کنش‌های قوی و متعارف داخل اسلتها بررسی شده است. هامیلتونی برهمکنش‌های معین داخلی و خارجی سامانه چگالیده را بر اساس پتانسیل برخورد قوی معادله(۲) و پتانسیل اسپین مداری در داخل اسلتها با «بریت–فرمی»(۳) [٤] و برای سیستم تعادلی فوق چگالیده کوارکی ثابت مدل کیسه‌ای را $(B_{bag}=75MeV.fm^{-3})$ (٤) با تعداد باریونهای $A\approx 10^{57}$ و با فرض $(\hbar=c=1)$ بصورت زیر در نظر گرفته‌ایم[٤]:

$$H\psi(r_i)=E(\tilde{\mu}_i)\psi(r_i)$$

$$H=H_0+\Delta H_{slet}=\sum_{i=1}^{n}\left(m_i+\frac{p_i}{2m_i}\right)-\alpha\sum_{i\prec j}\left(\hat{\lambda}_{ci}\cdot\hat{\lambda}_{cj}\right)\cdot V_{slet}(r)$$

$$\Delta H_{\hat{\lambda}\,slet}=-(\mu_{\hat{\lambda}}\cdot B),V_{slet}(r)=V_{strong}(r)+V_{Breit-Fermi}(r)\quad(1)$$

$\Delta H_{\hat{\lambda}\,slet}$–انرژی ناشی از برهم کنش اسپین مدار است. پتانسیل تبادل گلوئونی و کولنی بین کوارکها را مشابه پتانسیل کرنل خطی $(n=-1)$ به صورت زیرانتخاب کرده‌ایم:

$$V_{strong}(r_{ij})=\sum_{i\prec j=1}^{n}\left(ar_{ij}^{-n}+br_{ij}+V_0\right)$$

$$V_v(r_{ij})=ar_{ij}^{-1},V_s(r_{ij})=br_{ij}\quad(2)$$

در معادلات (۱،۲،۳) q_i-بار الکتریکی، $\hat{\lambda}_{ci}$-عملگر برهمکنش بار رنگ، m_{q_i}-جرم کوارک، $\vec{q}_{ij}=\vec{p}_i'-\vec{p}_i=\vec{p}_j-\vec{p}_j'$-تکانه انتقالی از ذره $\hat{i}$-ام به ذره $\hat{j}$-ام در برهم کنش داخل اسلتها، r_{ij} - فاصله برهم کنش بین کوارکی، $\hat{S}_i,\hat{L}_i$ -عملگر اسپین است.

$$\Delta H_{slet}=H_{SS}+H_{LS}+H_T$$

$$V_{Breit-Fermi}(\vec{r}_{ij})=\sum_{i\prec j}V_{SS}(\vec{r}_{ij})+\sum_{i\prec j}V_{LS}(\vec{r}_{ij})+\sum_{i\prec j}V_T(\vec{r}_{ij})=$$

$$\sum_{i\prec j}\frac{-8\pi a q_i q_j\delta(r_{ij})}{3m_i m_j}(\hat{S}_i\hat{S}_j)+\sum_{i\prec j}\frac{q_i q_j}{m_i m_j}\left(-\frac{3}{2}\frac{a}{r_{ij}^3}-\frac{1}{2}\frac{b}{r_{ij}}\right)(\hat{L}_i\hat{S}_j)+$$

$$+\sum_{i\prec j}\frac{q_i q_j}{m_i m_j r_{ij}^3}\left(-3\frac{a}{r_{ij}^3}\right)(\hat{S}_{12})\quad(3)$$

برهم کنش فرمیونها اسکالری در سیال فوق چگال شگفت را در میدان کالیبری خارجی در نظر گرفته و معادلات میدان را برای سیستم نسبتا مقید n–کوارکی بسط می‌دهیم. با استفاده از خواص مجانبی تابع پلاریزاسیون حلقه در میدان خارجیِ ذرات اسکالرِ باردار در شرایط نسبیتی اندرکنش و اعمال میانگین بر عملگر پلاریزاسیون حلقه در میدان کالیبری خارجی تابع حلقه به راحتی تابع پلاریزاسیون n–ذره‌ای را بدست می‌آوریم[۱،۳]:

$$\Pi(x)=\int_0^\infty\int_0^\infty\cdots\int_0^\infty\frac{1}{\left(8x\pi^2\right)^n}\prod_{i=1}^{n}d\xi_i e^{\left\{\sum_{i=1}^{q_n}-\frac{|x|}{2}\left(\frac{m_i^2}{\xi_i}+\xi_i\right)\right\}J(\xi_i)}$$

$$J(\xi_i)=\prod_{i=1}^{n}N_i\int\int\cdots\int\prod_{i=1}^{n}dr_i e^{\left\{-\frac{1}{2}\int d\tau\left(\sum_{i=1}^{n}\xi_i\hat{r}_i(\tau)\right)\right\}}\times\quad(4)$$

$$\times e^{\left\{-\sum_{i=j=1}^{i=j=n}V_{ij}+2\sum_{(i,j=1,i\neq j)}^{n}V_{ij}\right\}}$$

m_i–جرم کوارکها، ξ_i–جرم ذرات در سیستم اسلتی و $V_{ij}(i=j)$ – پتانسیل برخوردی متمرکز و $V_{ij}(i\neq j)$–پتانسیل برخوردی غیر متمرکز ذرات است. در ادامه با استفاده از آن معادلات نهایی توابع انرژی پیوندی و انرژی برهم کنش اسلتها سیستم را با استفاده از روش محاسباتی بازنمایی نوسانگر[۸،۷]

$$r=q^{2\rho},\quad\Psi\Rightarrow\Psi(q^2)=q^{2\rho\ell}\Phi(q^2)$$

بصورت زیر مشخص می‌نماییم:

$$\varepsilon(\xi_i)=\sum_i^n\sqrt{m_i^2-2\xi_i^2E'(\tilde{\xi}_i)}+\sum_k^n\tilde{\xi}_kE'(\tilde{\xi}_i)+E(\tilde{\xi})$$

$$M_{slet}=\sum_{i=1}^{n}\xi_i+\sum_{k=2}^{n}\tilde{\xi}_k\frac{\partial E(\tilde{\xi}_k)}{\partial\tilde{\xi}_k}$$

$$\xi_i-\frac{m_i^2}{\xi_i}+2\xi_i\frac{\partial E(\xi_i)}{\partial\tilde{\xi}_i}=0\quad(5)$$

$\xi_i,\tilde{\xi}_k$–جرم کاهیده کوارکها در سیستم اسلت است.

انرژی و مغناطش ماده چگال شگفت

با استناد بر حالت هیدرواستاتیکی و ترمودینامیکی تعادلی ماده شگفت با کلاسترهای اسلتی متشکل از تعداد $Q\sim 6$ تا $Q\le 3\cdot 10^7$ کوارک و در نظر گرفتن برهم کنش اسپین مدار کل ذرات در سیستم انرژی کل (ε) و انرژی پتانسیل ترمودینامیکی کل (Ω) را بدست می‌آوریم که در روابط (۶،۷) مشخص شده است. (B_{sler}) میدان مغناطیسی [۵]کل ناشی از برهم کنش اسپین مدار اسلتها و (B) میدان مغناطیسی کل سطح ستاره و ناشی از حرکت سیال چگال باردار است (مطالعه بیشتر و اثبات معادلات[۱،۶]):

$$\varepsilon=\sum_i \varepsilon_i+\varepsilon(\xi_i)=(B+B_{slet})\sum_i \frac{3q_i m_i^2}{4\pi^2}\times$$
$$\times\sum_{s=\pm1}\sum_n\left[\frac{\mu_i}{m_i}\sqrt{(\frac{\mu_i}{m_i})^2-h_i^2}+h_i^2\ln\frac{\frac{\mu_i}{m_i}+\sqrt{(\frac{\mu_i}{m_i})^2-h_i^2})}{h_i}\right] \quad (6)$$

$$\Omega=\sum_i \Omega_i=(B+B_{slet})\sum_i \frac{3q_i m_i^2}{4\pi^2}\times$$
$$\times\sum_n\left(\left(-\frac{\mu_i}{m_i}-\sqrt{(\frac{\mu_i}{m_i})^2-h_i^2(+)}+h_i^2(+)\ln\frac{\frac{\mu_i}{m_i}+\sqrt{(\frac{\mu_i}{m_i})^2-h_i^2(+))}}{h_i(+)}\right)+\left(-\frac{\mu_i}{m_i}-\sqrt{(\frac{\mu_i}{m_i})^2-h_i^2(-)}+h_i^2(-)\ln\frac{\frac{\mu_i}{m_i}+\sqrt{(\frac{\mu_i}{m_i})^2-h_i^2(-))}}{h_i(-)}\right)\right) \quad (7)$$

$$h_i(\pm)=\sqrt{\frac{|q_i|(B+B_{slet})}{m_i^2}(2n\pm s+1)}$$

دخالت اثرات اسپین مدار در معادلات ماده سیال چگالیده باعث تغییرات مشهود در وابستگی پارامترهای اصلی ستارگان کوارکی است که اصلی ترین این موضوعات پایداری ستاره می‌باشد. وابستگی توابع کمیتهای میدان مغناطیسی، چگالی باریونی، پتانسیل شیمیایی، جرم و غیره به یکدیگر شرایط پایداری و نیمه پایداری را معین می‌کند که افزایش میدان مغناطیسی یکی از عوامل موثر در افزایش پایداری است. اگر چه تا به امروز منشاء قطعی میدان مغناطیسی بسیار شدید ستاره‌های کوارکی مشخص نشده است. اما با توجه اینکه ماده کوارکی فوق چگالیده دارای نسبت جرمی و بسامد چرخشی بسیار بالایی است:

$$M_s=(1.4\div 1.964)M_\odot,\quad f=(400\div 1252)Hz$$

می‌توان بخشی از ویژگیهای منحصر به فرد ذکر شده در بالا را ناشی از تشدید اثرات کوانتومی اسپین مداری دانست[۷،۵]. با مشخص شدن اثر پتانسیل مغناطیسی برهم کنش اسپین مدار در (۶) مطلب بالا در خصوص تشدید خواص کوانتومی تقویت می‌گردد. بنابراین تخمین اثرات اسپین مدار را در قالب تابع مغناطش زیر از معادله (۷) بدست می‌آوریم:

$$\mathfrak{M}=\sum_i \mathfrak{M}_i=\sum_i -\frac{d\Omega_i}{dB} \quad (8)$$

نتایج گنجاندن برهم کنش اسپین مدار اسلتها در ماده کوارکی در حالت پایه ذرات در نظر گرفته شده است با مشخصات اسپینی زیر:

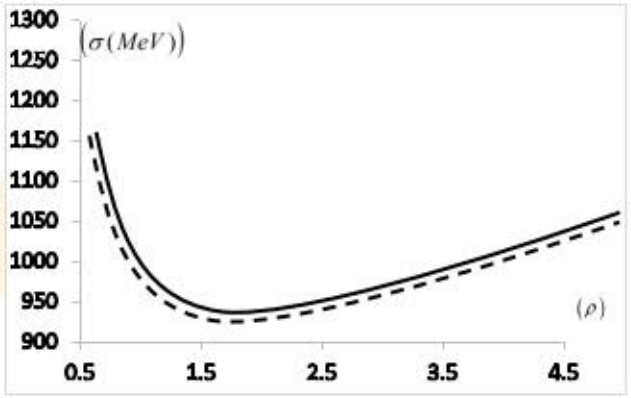
$$(\hat{L}\hat{S})=\frac{1}{2}\left(j(j+1)-S(S+1)-\ell(\ell+1)\right)$$
$$(\hat{S}_1\hat{S}_2)=\frac{1}{2}\left(S(S+1)-S_1(S_1+1)-S_2(S_2+1)\right)$$
$$\hat{S}_{12}=\frac{12}{(2\ell-1)(2\ell+3)}\left[\hat{L}^2\hat{S}^2-\frac{3}{2}(\hat{L}\hat{S})-3(\hat{L}\hat{S})^2\right] \quad (9)$$

ساختار ستاره کوارکی معمولا متشکل از کوارکهای آزاد و در حالت پایه در نظر می‌گیرند. اما با توجه به اینکه ماده ابر چگالیده با دمای بالا همچنان برهم کنش قوی دارد. به همین دلیل نتایج برهم کنش اسپین مدار در حالت برانگیخته ($\ell=1$)محاسبه و در منحنی نمودارهای (۱)، (۲)، (۳) ارائه شده است. نتایج با نمودارهای مرجع [۳] مقایسه شده است.

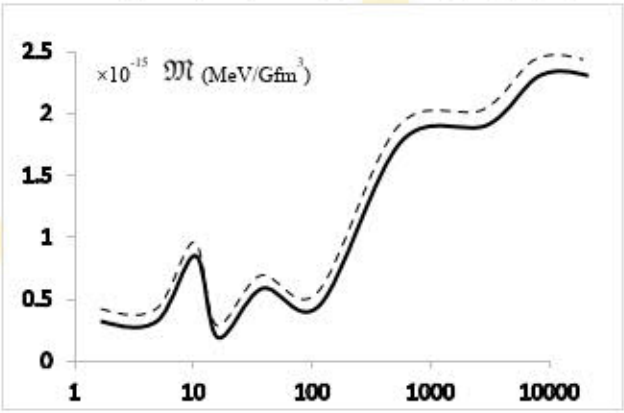
نتیجه‌گیری

میدان مغناطیسی، مغناطش و تکانه مغناطیسی ماده چگالیده کوارکی کمیتهای مهمی هستند که بواسطه آنها می‌توان برهمکنش میدان قوی کرومومغناطیس ماده چگالیده کوارکی و انرژی کل را برای مطالعه در فرایندهای رمبش، تکامل، پایداری و تابش امواج الکترومغناطیسی به کارگرفت. نمودار (۱) به وضوح اثر برهم کنش اسپینی را بر افزایش انرژی سیستم نشان می‌دهد. از طرفی رابطه تخمینی ($\mu\approx BR^3$) که وابستگی تکانه مغناطیسی، میدان مغناطیسی و شعاع ستاره است، نشان می‌دهد اثرات برهم کنش اسپین مدار در افزایش مغناطش ماده و تغییرات شعاع نقش مهمی دارد نمودار (۲) و با تکیه بر آن خواص فرومغناطیسی میدان مناطیسی باررنگ دقیق‌تر

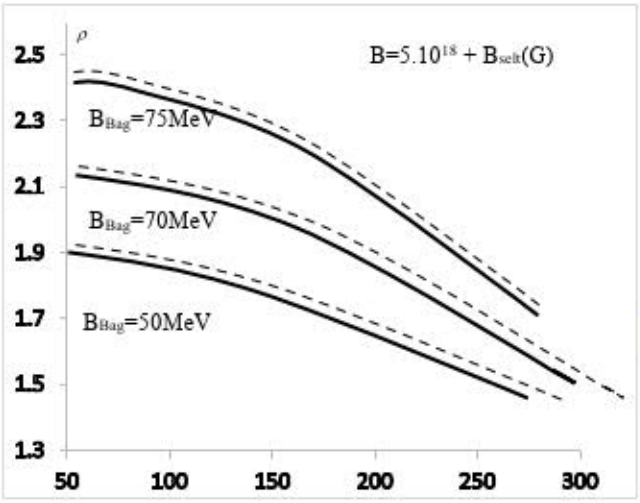
محاسبه خواهد شد.. به همین دلیل بنظر می‌رسد در حالت برانگیختگی کوارکها نقش برهم کنش اسپین مدار پر رنگ تر باشد. دیدگاه ارائه شده در این مقاله نشان می‌دهد با توجه به این که علت میدان فوق مغناطیسی ماده کوارکی همچنان ناشناخته است لذا بررسی دقیق و تکمیلی اثرات اسپینی اهمیت زیادی برای نزدیک شدن به منشاء میدان خواهد داشت. در نظر گرفتن اثرات مغناطیسی و انرژی اسپین مدار (B_{slet}) ماده فوق چگالیده شگفت در کنار میدان مغناطیسی ستاره ($\approx 5\cdot10^{18}\,G$) شکل (٤) نشان می‌دهد در شرایط ثابت بودن میدان مغناطیسی کل ($B=5\cdot10^{18}+B_{slet}$) و با در نظر گرفتن سه حالت متفاوت ثابت کیسه، اثرات برهم کنش اسپین مدار همانطور که انتظار داشتیم منحنی را به سمت بالا شیفت می‌دهد نمودار(۳) و این تغییر رفتار حاکی از پایداری بیشتر ستاره در شرایط تعادلی است.(نتایج با [۳] مقایسه شده است.)



نمودار۱: نمودار نسبت $\sigma=\varepsilon/\rho_B$ به نسبت $\rho=\rho_s/\rho_0$. منحنی پیوسته بدون برهم کنش اسپین مدار و منحنی خط چین با اثرات اسپین مدار.



نمودار۲: وابستگی مغناطش به میدان مغناطیسی کل است. منحنی پیوسته بدون و خط چین با برهم کنش اسپین مدار است.



نمودار ۳: صفحه پنجره پایداری ستاره: نمودار نسبت $\rho=\rho_s/\rho_0$ به جرم کوارک شگفت m_s. منحنی پیوسته بدون و منحنی خط چین با برهم کنش اسپین مدار است. $m_s=150MeV, m_u=m_d=5MeV$.

سپاسگزاری

مراتب قدردانی و سپاس خود را نسبت به پروفسور سرمسیکوف و پروفسور ژوسوپف از انستیتوی فیزیک نظری و کاربردی قزاقستان در ارایه نظرات سودمند و تکمیل مطالب ابراز می‌نمایم.

مرجع‌ها

[1] E. Witten; "Cosmic separation of phases.", *Physical Review D*, **30(2),** (1984) 272–285., C. Alcock, et al., "Strange stars", *Astrophysical Journal*, **(310)** , 1986 261-272., Usui, A., et al., "Spin–orbit coupling in the presence of strong atomic correlations.", *New Journal of Physics*, **22(1)**, (2020).

[2] A. K. Rai, et al., "Multiquark states as di-hadronic molecules.", *Nuclear Physics A*, **782(1-4)**, (2007), 406–410.

[3] R. Gonzalez, et al., "Magnetized Strange Quark Matter and Magnetized Strange Quark Stars", *Int. Jour. of Modern Physics*, **D19**, (2010), 1511–1519.

[4] G. Breit, "The Effect of Retardation on the Interaction of Two Electrons", *Physical Review*, **34(4)**, (1929), 553–573.

[5]N. R. Panda, et al., "Maximum Mass and Radial Modes of Hybrid Star in Presence of Strong Magnetic Field", *Proc Indian Natn Sci Acad*, **81(1)**, (2015), 256-266.

[6]A. Jahanshir, "Hamiltonian Interaction and Mass Spectrum of Cond. State of Quark-Gluons Plasma", **12th** National Conference on Condensed Matter, 2015, Isfahan Technical University, Isfahan Iran .

[7]M. Dineykhan et al., *"Oscillator Representation in Quantum Physics"*, *Springer-Verlag Berlin Heidelberg*, (1995).

[8]A. Valcarce, et al. , "Spin-orbit force in a quark model based nucleon-nucleon potential.", *Physical Review C*, **51(3)**, (1995),1480–1487. G.

بسته‌های موج در معادله‌ی شرودینگر کسری غیرخطی با پتانسیل مستطیلی

سلیمانی، مهدی[۱] ؛ قلندری ، محبوبه[۱]

[۱]گروه فیزیک، دانشکده مکانیک، دانشگاه صنعتی قم، قم

چکیده

در این مقاله، انتشار بسته‌های موج را از موجبری با ضریب شکست مستطیلی در محیطی کسری بررسی کردیم. معادله‌ی شرودینگر کسری غیرخطی را با روش عددی حل کردیم. اثر تعداد چاه های مختلف به ازاء ضرایب لوی $\alpha=1.2, 1.8, 2$ را بر انتشار بسته موج از درون موجبر مستطیلی بررسی کردیم و نتایج متفاوتی را برای اثر تعداد چاه به ازاء ضرایب لوی $\alpha=1.2, 1.8, 2$ مشاهده نمودیم.

واژه های کلیدی: بسته موج، معادله شرودینگر کسری، پتانسیل مستطیلی، موجبر

Wavepackets in the nonlinear fractional Schrödinger equation with rectangular potential

Solaimani, Mehdi[1]; Ghalandari, Mahboubeh[1]

[1] *Department of Physics, Faculty of Mechanical Engineering, Qom University of Technology, Qom*

Abstract

In this paper, we have investigated the propagation of wave packets through a waveguide with rectangular refractive index in a fractional medium. We have solved nonlinear fractional Schrödinger equation by Fourier split-step numerical method. We have investigated the effect of different number of wells for levy coefficients α=1.2, 1.8, 2 on the propagation of the wave packet through the rectangular waveguide and we have observed different results for the effect of the number of wells for levy coefficients α=1.2, 1.8, 2.

Keywords: *wavepacket, fractional Schrödinger equation, rectangular potential, waveguide*

PACS No. 42 , 78

مقدمه

اثرات کسری در شاخه‌های مختلف فیزیک یافت شده است [1]. لاسکین[۱] معادله کسری شرودینگر (FSE) را برای توصیف مکانیک کوانتومی کسری با استفاده از انتگرال مسیر بر روی مسیرهای لوی[۲] به جای مسیرهای براونی[۳] فرمول بندی کرد [2,3].

معادله‌ی شرودینگر کسری دارای مشتق مکانی از مرتبه‌ی α به جای مشتق مکانی از مرتبه‌ی ۲ (α=2) در معادله‌ی شرودینگر استاندارد (SE) می‌باشد. به تازگی ، لونگی[۴] یک طرح آزمایش اپتیکی برای درک معادله‌ی شرودینگر کسری پیشنهاد داده است ، که مبتنی بر دینامیک نور عرضی در حفره های نوری کروی است [4]. او متوجه شد که تابع ایری دوگانه[۵] یک ویژه حالت نوسانگر

Laskin [۱]

Levy [۲]

Brownian [۳]

Longhi [۴]

dual Airy function [۵]

هارمونیک بدون جرم است. این دستیابی به موفقیت راه را برای بررسی تجربی مدل های کسری توسعه یافته در فیزیک کوانتومی هموار کرد و باعث افزایش علاقه به مطالعه انتشار باریکه‌ی لیزر تحت معادله‌ی شرودینگر کسری شد. در سال ۲۰۱۶، لیمرت[۶] و همکارانش، معادله‌ی شرودینگر کسری را در حضور پتانسیل خطی بررسی کردند [5]. رفتارهای جذاب و قابل توجهی از حل معادله شرودینگر کسری مشاهده نمودند که کاملا متفاوت با نتایج حاصل از حل معادله‌ی شرودینگر استاندارد بوده است. بنابراین ما نیز علاقه مند شده‌ایم که در این مقاله، انتشار بسته‌های موج از موجبری با ضریب شکست مستطیلی بر پایه‌ی معادله‌ی شرودینگر کسری غیرخطی را مطالعه کنیم و با جواب معادله‌ی شرودینگر استاندارد ($\alpha=2$) مقایسه کنیم.

معادله‌ی حاکم

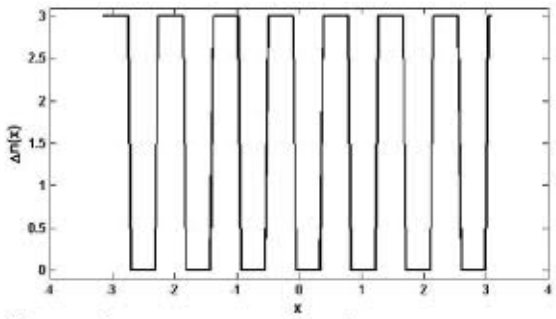
مقاله‌ی حاکم بر انتشار بسته موج از موجبری غیرخطی بر اساس معادله‌ی شرودینگر کسری (FSE) به صورت زیر است[6]:

$$i\frac{\partial u}{\partial z}=\left[\frac{1}{2}\left(-\frac{\partial^2}{\partial x^2}\right)^{\frac{\alpha}{2}}-|u|^2+V(x)\right]u \qquad (1)$$

که در آن α ضریب لوی است $(1<\alpha\leq 2)$ و $V(x)=-\Delta n(x)$ و $\Delta n(x)$ تغیر ضریب شکست خطی عرضی است. متغیرهای x و z به ترتیب مختصات عرضی و فاصله‌ی انتشار هستند. تغییر ضریب شکست با نمایه‌ی مستطیلی با رابطه‌ی زیر بیان می‌شود:

$$\Delta n(x)=\begin{cases}\Delta n_0 & i=1,3,\ldots\\ 0 & i=2,4,\ldots\end{cases};\ \frac{i-1}{2N+1}R_1<x<\frac{i}{2N+1}R_2, \qquad (2)$$

که Δn_0 تغییر ضریب شکست بیشینه است و R_1 و R_2 به ترتیب شعاع داخلی و شعاع خارجی موجبر هستند. شکل (۱) نمایه‌ی تغییر ضریب شکست مستطیلی را با تعداد چاه well num=6 ، تغییر ضریب شکست بیشینه $\Delta n_0=3$ و طول کل سیستم $L=2\pi$ را نشان می‌دهد.



شکل ۱ : نمایه‌ی تغییر ضریب شکست مستطیلی با تعداد چاه well num=6 ، تغییر ضریب شکست بیشینه $\Delta n_0=3$ و طول کل سیستم $L=2\pi$

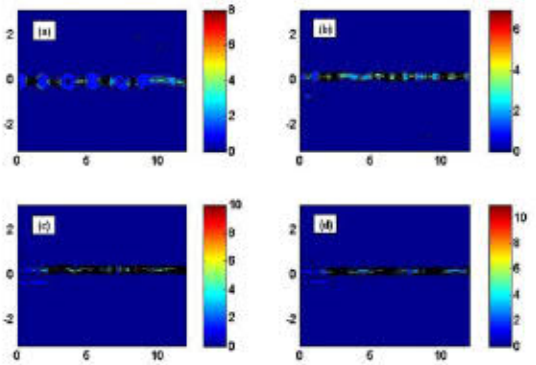
در این مقاله، انتشار بسته موج از درون موجبری با نمایه‌ی مستطیلی بر اساس معادله‌ی شرودینگر کسری غیرخطی را با روش عددی مطالعه می‌کنیم. بسته موج ورودی به صورت زیر می‌باشد:

$$u(x,0)=N\sec h(x) \qquad (۳)$$

که در آن، N دامنه است.

نتایج عددی

در این بخش، نتایج عددی حاصل از حل معادله‌ی شرودینگر کسری را مورد بررسی قرار می‌دهیم.

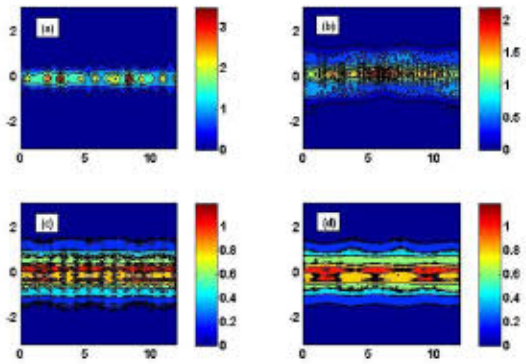


شکل ۲ : نمودارهای کانتوری بسته موج دارای دامنه‌ی N=1 منتشر شونده از موجبر مستطیلی با تغییر ضریب شکست بیشینه $\Delta n_0=3$ ، طول کل سیستم $L=2\pi$ و $\alpha=1.2$ برای تعداد چاه‌های مختلف (a) well num=3، (b) wellnum=6 ، (c) well num=9 و (d) well num=12 .

شکل (۲) نمودارهای کانتوری بسته موج با دامنه‌ی N=1 را نشان می‌دهد که از موجبری مستطیلی با تغییر ضریب شکست بیشینه $\Delta n_0=3$ و طول کل سیستم $L=2\pi$ منتشر می‌شود. ضریب لوی در

[۶] Liemert

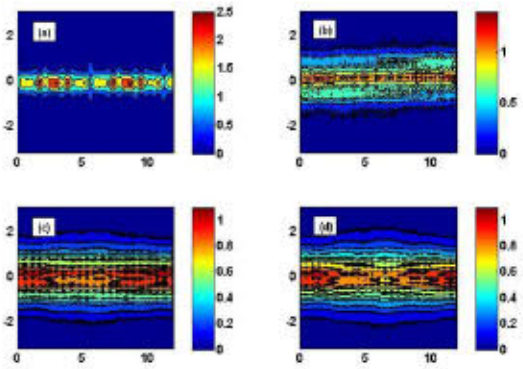
اینجا مساوی با $\alpha=1.2$ است و نمودارهای کانتوری بسته موج منتشر شونده از موجبر مستطیلی با تعداد چاههای مختلف (a) well num=3، (b) wellnum=6 ، (c) well num=9 و (d) well num=12 را نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل (۲) پیداست برای $\alpha=1.2$، با افزایش تعداد چاه از ۳ به ۱۲، شدت بیشینه افزایش می‌یابد. همچنین مشاهده می‌شود که عرض سالیتون کاهش می‌یابد و حتی برای تعداد چاههای بیشتر از رفتار سالیتونی منحرف شده و به فروریزش[۷] نزدیک می‌شود. شکل (۳) نمودارهای کانتوری بسته موج را برای پارامترهای ذکر شده در شکل (۲) نشان می‌دهد ولی ضریب لوی در شکل (۳)، $\alpha=1.8$ است. مشاهده می‌کنیم که برعکس شکل (۲) ، با افزایش تعداد چاه از ۳ به ۹، شدت بیشینه کاهش می‌یابد و با افزایش تعداد چاه از ۹ به ۱۲، شدت اندکی افزایش می‌یابد. در اینجا رفتار سالیتونی به ازای تمام تعداد چاه‌ها حفظ می‌شود و عرض سالیتون با افزایش تعداد چاه بیشتر می‌شود.



شکل 3 : نمودارهای کانتوری بسته موج دارای دامنه‌ی N=1 منتشر شونده از موجبر مستطیلی با تغییر ضریب شکست بیشینه $\Delta n_0=3$ ، طول کل سیستم $L=2\pi$ و $\alpha=1.8$ برای تعداد چاه‌های مختلف (a) well num=3، (b) wellnum=6 ، (c) well num=9 و (d) well num=12 .

شکل (۴) نمودارهای کانتوری بسته موج را برای پارامترهای ذکر شده در شکل (۲) نشان می‌دهد ولی ضریب لوی در شکل (۴)، $\alpha=2$ است. شکل (۴) نیز مشابه با شکل(۳) ، رفتار سالیتونی حفظ می‌شود و با افزایش تعداد چاه، پهنای سالیتون بیشتر می‌شود.

بخصوص با افزایش تعداد چاه از ۳ به ۶، افزایش محسوسی در پهنای سالیتون دیده می‌شود ولی با افزایش تعداد چاه از ۹ به ۱۲، تغییر محسوسی در پهنای سالیتون دیده نمی‌شود. همچنین با افزایش تعداد چاه از ۳ به ۹، شدت سالیتون کاهش می یابد و با افزایش تعداد چاه از ۹ به ۱۲، تغییر محسوسی در شدت سالیتون دیده نمی‌شود.



شکل 4 : نمودارهای کانتوری بسته موج دارای دامنه‌ی N=1 منتشر شونده از موجبر مستطیلی با تغییر ضریب شکست بیشینه $\Delta n_0=3$ ، طول کل سیستم $L=2\pi$ و $\alpha=2$ برای تعداد چاه‌های مختلف (a) well num=3، (b) wellnum=6 ، (c) well num=9 و (d) well num=12 .

نتیجه گیری

در این کار، ما اثر ضریب لوی α و اثر تعداد چاه را بر انتشار بسته موج از موجبر مستطیلی در محیط کسری بررسی کردیم. بدین منظور، معادله‌ی شرودینگر کسری غیرخطی را با روش عددی حل نمودیم. نتایج عددی نشان داد که برای ضرایب لوی $\alpha=1.2$ برای تعداد چاه‌های بیشتر، از رفتار سالیتونی دور می‌شود و شدت بیشینه افزایش می‌یابد و پهنای سالیتون کاهش می‌یابد. ولی برای $\alpha=1.8, 2$ رفتار سالیتونی به وضوح دیده می‌شود. همچنین مشاهده کردیم که برای $\alpha=1.8, 2$ با افزایش تعداد چاه، پهنای سالیتون افزایش می‌یابد و شدت بیشینه سالیتون کاهش می‌یابد.

مرجع‌ها

[۱] R. Metzler and J. Klafte, "The random walk's guide to anomalous diffusion: a fractional dynamics approach," *Phys. Rep.* **339**, No. 2 (2000) 1–77.

[۷] collapse

[2] N. Laskin, "Fractional Schrödinger equation," *Phys. Rev. E Stat. Nonlin. Soft Matter Phys.* **66**, No. 5 (2002) 056108.
[3] N. Laskin, "Fractional quantum mechanics," *Phys. Rev. E Stat. Phys. Plasmas Fluids Relat. Interdiscip. Topics* **62**, No. 3 (2000). 3135–3145.
[4] S. Longhi, "Fractional Schrödinger equation in optics," *Opt. Lett.* **40**(6) (2015) 1117–1120.
[5] A. Liemert and A. Kienle, "Fractional Schrödinger equation in the presence of the linear potential," Mathematics **4**, No. 2 (2016) 31.
[۶] Y. Zhan, X. Liu, Milivoj, R. Belić, W. Zhong, Y. Zhang and M. Xiao, "Propagation Dynamics of a Light Beam in a Fractional Schrödinger Equation", *Phys. Rev. Lett.* **115** (2015) 180403.

انتشار موج در بلورهای فوتونی یک بعدی پلاسمایی با طول کل ثابت: مطالعه‌ی تغییرات گاف فرکانسی

قلندری، محبوبه ؛ سلیمانی، مهدی [۱] ، آقاجمالی، علیرضا [۲]

[۱] گروه فیزیک، دانشکده مکانیک، دانشگاه صنعتی قم، قم

[۲] گروه فیزیک و ستاره شناسی، دانشگاه کورتین، استرالیا

چکیده

در این کار، اثر پارامترهای گوناگون نظیر چگالی پلاسمایی، ضریب دی‌الکتریک و ... روی گاف‌های فرکانسی بلورهای فوتونی یک بعدی با طول کل سیستم ثابت بررسی شد. برای این منظور از روش ماتریس انتقال برای محاسبه ضرایب عبور موج الکترومغناطیسی از میان سیستم‌های چند لایه‌ای مفروض استفاده شد. نشان داده شد که برای داشتن سیستمی با یک گاف دلخواه می‌توان بجای افزایش طول کل سیستم با افزودن لایه‌های بیشتر، طول کل سیستم را ثابت نگه داشت و هندسه‌ی داخلی سیستم را تغییر داد.

واژه های کلیدی: بلورهای فوتونی پلاسمایی یک بعدی با طول کل ثابت، روش ماتریس انتقال، تنظیم گاف فرکانسی.

Wave Propagation through one-dimensional Plasma Photonic Crystals with Fixed Total Length: Studying the Frequency Gap Variations

Ghalandari, Mahboubeh [1]; Solaimani, Mehdi [1]; Aghajamali, Alireza [2]

[1] Department of Physics, Faculty of Mechanical Engineering, Qom University of Technology, Qom
[2]Department of Physics and Astronomy, Curtin University, Australia

Abstract

Abstract: In this work, the effects of different parameters such as plasma density, dielectric index, etc. on the frequency gaps of the one-dimensional plasma photonic crystals with fixed total lengths are studied. For this purpose, the transfer matrix method is employed to evaluate the transmission coefficients of the electromagnetic waves propagating through assumed multilayer systems. It is shown that, to have a system with desired gap, one can fix the total length of the system and change the internal geometry instead of increasing the total length of the system.

***Keywords**: One-dimensional plasma photonic crystals with fixed total length, Transfer matrix method, Frequency gap tuning*

PACS No. 42

مقدمه

بلورهای فوتونی ساختارهای دوره‌ای متشکل از مواد با ضرایب شکست مختلف هستند. به دلیل کاربردهای مختلفی که این ساختارها در صنایع اپتوالکترونیکی، ارتباطاتی، فیلترها، موجبرها و ... پیدا کرده‌اند، در دهه‌های اخیر مورد توجه بسیاری از دانشمندان حوزه‌های مختلف فیزیک و مهندسی قرار گرفته‌اند. رفتار این بلورها در مقابل امواج الکترومغناطیسی را می‌توان مشابه رفتار الکترون‌ها دربرابر ساختارهای ناهمگون نیمرسانا شبیه‌سازی کرد.

در هر دو این ساختارها، گاف ممنوعه در طیف تراگسیلی از ویژگی‌های مهم آنها محسوب می‌شود و از روی این ویژگی می‌توان ساختار مطلوب را برای یک ابزار اپتیکی و الکترونیکی انتخاب کرد. در بلورهای فوتونی، در ناحیه‌ی فرکانسی گاف ممنوعه، امواج الکترومغناطیس نمی‌توانند در بلور دوره‌ای منتشر شوند. عرض نوار ممنوعه برای یک ساختار نوری نوعی در نمودار ضریب عبور بر حسب فرکانس، به پارامترهای مختلفی از جمله زاویه‌ی موج فرودی، ضخامت لایه‌ها، ضریب شکست لایه‌ها، چینش لایه‌ها و ... بستگی دارد. بلورهای فوتونی پلاسمایی ساختارهای دوره‌ای متشکل از پلاسما و مواد مختلفی نظیر دی‌الکتریک، ابررسانا، نیمرسانا، فرامواد با ضریب شکست منفی و ...در یک، دو یا سه بعد قابل ساخت هستند. پلاسما نوعی ماده پاشنده با ضریب شکست وابسته به فرکانس است. از همین ویژگی برای تنظیم ویژگی‌ها ترابردی بلورهای فوتونی پلاسمایی استفاده می‌شود. در طی سال‌های اخیر اثر پارامترهای مختلفی نظیر میدان مغناطیسی و چگالی الکترونی [۱]، لایه نقص دی‌الکتریک [۲]، بلور فوتونی سه گانه [۳]، چگالی سینوسی [۴] و ... روی ویژگی‌های ترابردی بلورهای فوتونی پلاسمایی بررسی شده است.

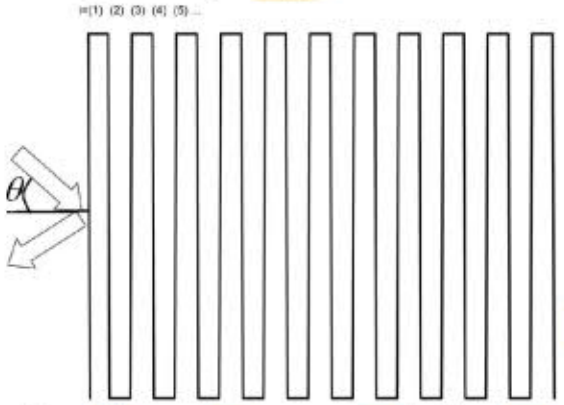
در مطالعه‌ی حاضر، با ثابت نگه داشتن طول کل سیستم [۵] و تغییر تعداد لایه‌های موجود در سیستم، ویژگی‌های گاف‌های فرکانسی ساختارهای مختلف بلورهای فوتونی یک بعدی با طول کل ثابت مورد بررسی قرار گرفته است. ثابت نگهداشتن طول کل سیستم کمک می کند تا به ازای یک طول کل معلوم بتوان حالت بهینه برای داشتن یک رفتار فیلتر کنندگی بخصوص را یافت.

فرمالیزم

در این مقاله، یک بلور فوتونی پلاسمایی یک بعدی با طول کل ثابت را مطالعه می‌کنیم. از تابع زیر برای تغییرات تابع دی‌الکتریک در سیستم مورد نظر استفاده می‌کنیم:

$$n_{geometrical}(x)= \begin{cases} n_{dielectric} & i=1,3,\ldots \\ n_{plasma} & i=2,4,\ldots \end{cases} ; \ \frac{i-1}{2N+1}L_{eff} < x < \frac{i}{2N+1}L_{eff} \qquad (۱)$$

در این رابطه، N تعداد چاه‌ها (ماده با ضریب دی‌الکتریک کمتر) است. همچنین $n_{dielectric}$ و n_{plasma} ضریب شکست لایه‌های پلاسما و دی‌الکتریک هستند. ضریب شکست پلاسما را بصورت $n_{plasma}=\left(1-\omega_p^2/\omega^2\right)^{1/2}$ در نظر می‌گیریم که در آن فرکانس پلاسما از رابطه $\omega_p=\left(n_e e^2/m\varepsilon_0\right)^{1/2}$ تبعیت می کند. پارامترهای m و e به ترتیب، جرم و بار الکترون هستند. n_e نیز چگالی الکترونی پلاسما است [۶]. در رابطه (۱) داریم $L_{eff}=L_2-L_1$ که L_1 و L_2 مرزهای خارجی سیستم مورد بررسی می‌باشند. شکل (۱) یک نمای شماتیک از سیستم مفروض را نشان می دهد.



شکل۱: نمای شماتیکی یک بلور فوتونی و موج فرودی و انعکاسی از لایه اول. لایه ها یک در میان پلاسما و دی الکتریک هستند.

لایه‌های شکل (۱) بطور یک در میان پلاسما و دی الکتریک می‌باشد. در این مطالعه از روش ماتریس انتقال برای محاسبه ضرایب عبور استفاده کرده ایم [۷]. ماتریس انتقال M برای مد TM در زاویه فرودی θ_0 از خلا به داخل ساختار به صورت زیر می‌باشد[۸]:

$$M[d]=\prod_{i=1,2}\begin{bmatrix}\cos(\gamma_i) & \frac{-i\sin(\gamma_i)}{p_i}\\ -ip_i\sin(\gamma_i) & \cos(\gamma_i)\end{bmatrix} \qquad (۲)$$

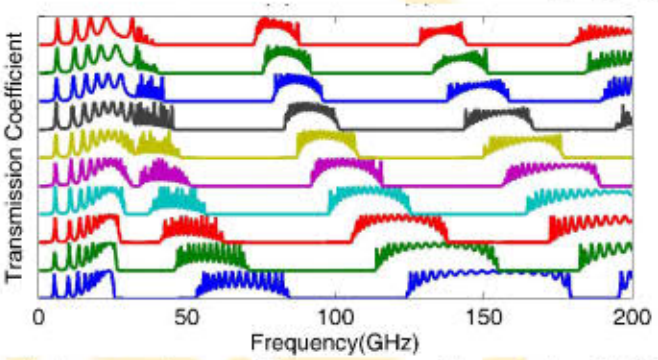
که در این رابطه داریم $\gamma_i=(\omega/c)\, n_i d_i \cos(\theta_i)$. همچنین c سرعت نور در خلا است. θ_i زاویه شکست در لایه با ضریب شکست n_i است. در اینجا $p_i=\sqrt{\mu_i/\varepsilon_i}\cos\theta_i$ که $\cos\theta_i=\sqrt{1-(n_0^2\sin^2\theta_0/n_i^2)}$. بنابراین، ماتریس انتقال برای یک ساختار N دوره ای برابر $[M(d)]^N$ است. اکنون، ضریب عبور برای کل سیستم می شود:

$$t = \frac{2p_0}{(m_{11}+m_{12}p_s)p_0+(m_{21}+m_{22}p_s)} \qquad (۳)$$

در این رابطه، m_{ij} با فرض $(i , j=1,2)$ عناصر ماتریس $[M(d)]^N$ هستند. همچنین داریم: $p_0=\cos\theta_i/n_0$ و $p_s=\cos\theta_s/n_s$ [۹].

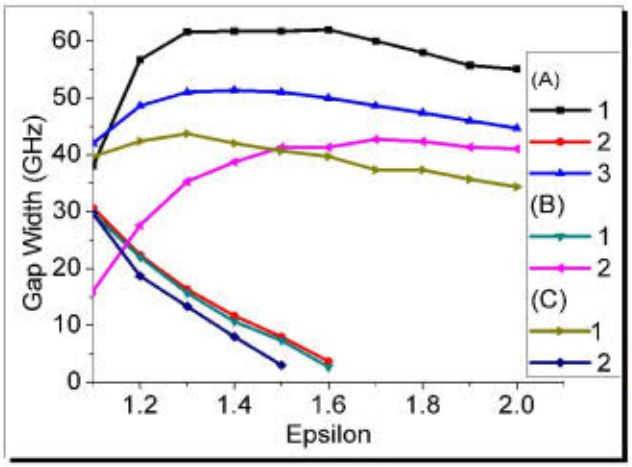
نتایج و بحث

شکل(۲) نمودار ضریب شکست بر حسب فرکانس موج فرودی را نشان می‌دهد. در اینجا فرض کرده‌ایم: $L_{eff}=80$ mm ، $n_e=9\times10^{17}$ m^{-3} ،$N=20$ همچنین ضریب دی‌الکتریک را از ۱/۱ تا ۲ تغییر داده ایم. مقدار ضریب دی الکتریک از پایین به بالا زیاد می شود.



شکل۲: نمودار ضریب شکست بر حسب فرکانس موج فرودی. در اینجا $L_{eff}=80$ mm ، $n_e=9\times10^{17}$ m^{-3} ،$N=20$ و تغییر ضریب دی الکتریک ε از ۱/۱ تا ۲.

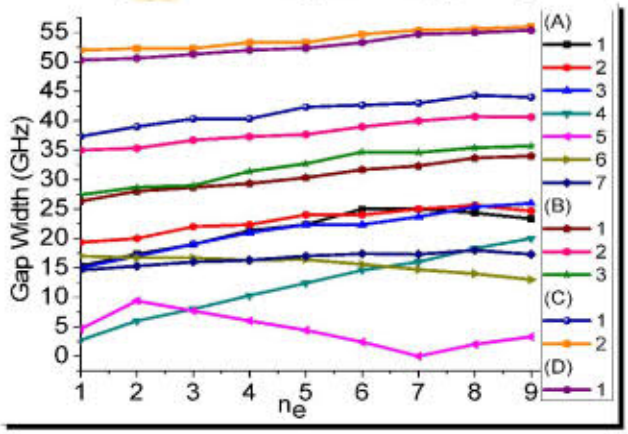
نمودار تغییر گاف های این شکل در بخش A شکل (۳) آمده است. همانطور که در این شکل دیده می شود عرض گافهای ۱و۳ با افزایش ε یک قله دارد و عرض گاف دوم بطور یکنوا کاهش می‌یابد. قسمت های B و C شکل ۲ به ازای تعداد چاه های ۳۰ و ۴۰ رسم شده اند. ولی طول کل سیستم همچنان ۸۰ mm نگه داشته شده است. برای خلاصه نویسی نمودار عبور این بخش ها را در ایجا نیاورده ایم. نتایج بدست آمده بیانگر این نکته می‌باشند که در سیستم‌های B و C بر خلاف سیستم A تنها دو گاف فرکانسی در طیف تراگسیل پدیدار می‌گردد. گاف اول در سیستم B یکنوای کاهشی و گاف دوم رفتار افزایشی و سپس اشباع را نشان می دهد.



شکل۳: نمودار تغییر عرض گاف‌های تعدادی بلور فوتونی بر حسب تغییرات ضریب دی‌الکتریک. پارامترهای اولیه در متن آمده است.

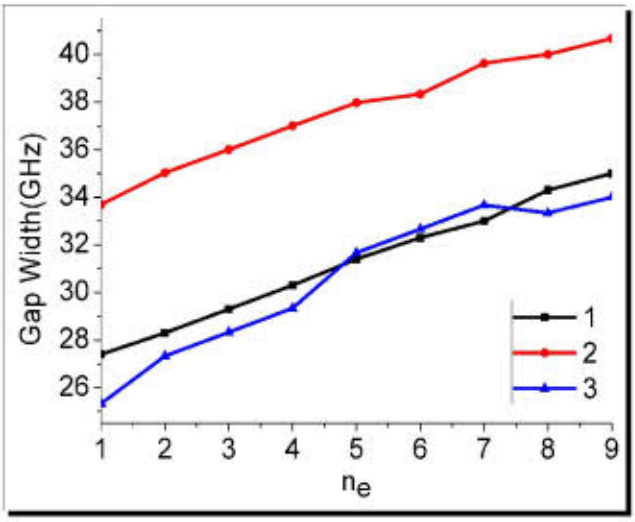
گاف اول در سیستم C رفتار افزایشی و سپس کاهشی و گاف دوم رفتار یکنوای کاهشی را نشان می دهد.

اگر سیستمی با مشخصات: $L_{eff}=80$ mm ،$\varepsilon=2$ ، $N=10$ فرض کرده و چگالی پلاسما را از $1\times10^{17}m^{-3}$ تا $9\times10^{17}m^{-3}$ تغییر دهیم، عرض گاف‌ها بصورت قسمت A شکل (۴) بدست می آید. قسمت های B ، C و D به ازای تعداد چاه های ۲۰، ۳۰ و ۴۰ بدست آمده‌اند. با صرف نظر از چند استثناء، مشاهده می‌کنیم که با افزایش چگالی پلاسما، عرض گاف‌ها افزایش می یابند.



شکل۴: نمودار تغییر عرض گاف های تعدادی بلور فوتونی بر حسب تغییرات چگالی پلاسمایی. پارامترهای اولیه در متن آمده است.

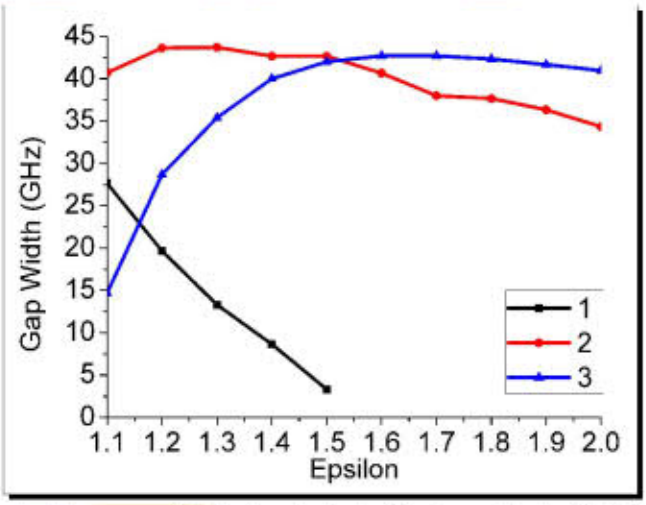
به منظور مشاهده اثر طول کل سیستم، شکل (۵) مشابه شکل (۴) ولی به ازای طول کل سیستم $L_{eff}=40$ mm و تعداد چاه ۱۰ رسم شده است.



شکل۵: نمودار تغییر عرض گاف‌های تعدادی بلور فوتونی بر حسب تغییرات ضریب دی الکتریک. پارامترهای اولیه در متن آمده است.

در اینجا نیز مشاهده می‌کنیم که با افزایش چگالی پلاسما، عرض گاف‌ها افزایش می‌یابد.

به منظور مشاهده اثر طول کل سیستم، شکل (۶) مشابه شکل (۱) ولی به ازای طول کل سیستم L_{eff}=40 mm و تعداد چاه ۱۰ رسم شده است.



شکل۶: نمودار تغییر عرض گاف‌های تعدادی بلور فوتونی بر حسب تغییرات چگالی پلاسما. پارامترهای اولیه در متن آمده است.

در این شکل نیز مشاهده می‌کنیم که با افزایش ضریب دی‌الکتریک، عرض گاف اول یکنوای کاهشی است، عرض گاف دوم یک قله کوچک دارد و عرض گاف سوم اول افزایش می‌یابد و سپس اشباع می‌شود.

نتیجه‌گیری

بطور خلاصه، در این مقاله با ثابت نگه داشتن طول کل سیستم و تغییر پارامترهایی نظیر طول کل سیستم، چگالی پلاسما و ضریب دی‌الکتریک، تغییرات گاف‌های فرکانسی چند ساختار مختلف بلورهای فوتونی یک بعدی بررسی شد. مشاهده گردید که اگر طول کل سیستم را ثابت هم فرض کنیم باز هم می‌توان گاف‌های فرکانسی یک بلور فوتونی پلاسمایی را تنظیم کرد و نیازی به افزایش طول کل سیستم نیست.

مرجع‌ها

[1] C. Nayak, A. Aghajamali, F. Scotognella, A. Saha; "Effect of standard deviation, strength of magnetic field and electron density on the photonic band gap of an extrinsic disorder plasma photonic structure"; *Optical Materials* **72** (2017) 25-30.
[2] L. Qi, Z. Yang, and T. Fu; "Defect modes in one-dimensional magnetized plasma photonic crystals with a dielectric defect layer"; *Phys. Plasmas* **19** (2012) 012509.
[3] L. Shiveshwari and S. K. Awasthi; "Transmission properties of one-dimensional ternary plasma photonic crystals"; *Phys. Plasmas* **2**, (2015) 092129.
[3] L. Qi, L. Shang, and S. Zhang; "One-dimensional plasma photonic crystals with sinusoidal densities"; *Physics of Plasmas* **21** (2014) 013501.
[5] M. Solaimani, M. Izadifard, H. Arabshahi, M. R. Sarkardehi; " Study of optical non-linear properties of a constant total effective length multiple quantum wells system"; *Journal of Luminescence* **134** (2013) 699-705
[6] Z. Naderi Dehnavi, H. Ranjbar Askari, M. Malekshahi, and D. Dorranian; "Investigation of tunable omnidirectional band gap in 1D magnetized full plasma photonic crystals"; *Physics of Plasmas* **24** (2017) 093517.
[7] M. Born and E. Wolf; "*Principles of Optics: Electromagnetic theory of propagation, Interference and diffraction of light*", Cambridge University Press. (2005).
[8] A. Aghajamali, M. Barati, "Effects of normal and oblique incidence on zero-n gap in periodic lossy multilayer containing double-negative materials"; *Physica B* **407** (2012) 1287-1291.
[9] P. Yeh, "Optical waves in layered media", Wiley Series in Pure and Applied Optics, 1988.

دوربری کوانتمی، رابطه‌ی عدم قطعیت آنتروپی و اختلاف کوانتومی در حضور محیط وافازی

پورکریمی ، محمدرضا[۱] ؛ حدادی، سعید[۲]

[۱] گروه فیزیک، دانشگاه سلمان فارسی کازرون، کازرون، ایران

[۲] دانشکده فیزیک، دانشگاه سمنان، ص. پ. ۳۶۳-۳۵۱۹۵، سمنان، ایران

چکیده

در این مقاله به مطالعه‌ی رابطه عدم قطعیت آنتروپی در حضور حافظه‌ی کوانتمی، اختلاف کوانتمی و دوربری کوانتمی در یک محیط وافازی می‌پردازیم. به صورت تحلیلی نشان می‌دهیم که بین اختلاف کوانتمی و عدم قطعیت آنتروپی رابطه پاد همبسته وجود دارد. علاوه بر این، یک رابطه‌ی صریح برای ارتباط بین میانگین دوربری کوانتمی و عدم قطعیت حالت کانال ارائه می‌دهیم.

واژه های کلیدی: دوربری، محیط وافازی، رابطه عدم قطعیت آنتروپی، اختلاف کوانتمی.

Quantum teleportation, entropic uncertainty and quantum discord under dephasing environment

Pourkarimi, Mohammad Reza[1]; Haddadi, Saeed[2]

[1] Department of Physics, Salman Farsi University of Kazerun, Kazerun, Iran
[2] Faculty of Physics, Semnan University, PO Box 35195-363, Semnan, Iran

Abstract

In this paper, we examine the entropic uncertainty relation in the presence of quantum memory (EUR-QM), quantum discord (QD), and fidelity of teleportation under dephasing environment. We relate the EUR-QM to QD and quantum teleportation and show analytically that there is a fully anti-correlated relation between QD and entropic uncertainty. Furthermore, we find an explicit relationship between the average fidelity of teleportation and the entropic uncertainty of the channel state.

***Keywords**: teleportation, dephasing environment, entropic uncertainty relation, quantum discord.*

PACS No. 03.67.Ac, 03.67.-a, 03.67.Yz, 03.67.Hk

مقدمه

همبستگی کوانتمی یک خصوصیت بسیار مهم مکانیک کوانتم است که کاربردهای فراوانی در نظریه اطلاعات کوانتمی نظیر محاسبات کوانتمی، دوربری کوانتمی و غیره دارد. در این مقاله از نوعی همبستگی کوانتمی استفاده خواهیم کرد که به اختلاف کوانتمی معروف است و با درهم‌تنیدگی کوانتمی ارتباط نزدیکی دارد. اختلاف کوانتمی برای سیستم‌های دو کیوبیتی با ماتریس چگالی ρ به‌صورت رابطه (۱) معرفی شده است [۱]:

$$QD(\rho_{AB}) = I(\rho_{AB}) - C(\rho_{AB}), \qquad (۱)$$

که در آن $C(\rho_{AB})$ همبستگی کلاسیکی است و به این صورت تعریف می‌شود:

$$C(\rho_{AB}) = S(\rho_{AB}) - \min S(\rho_{A|B}), \qquad (۲)$$

که $S(\rho) = -tr(\rho \log_2 \rho)$، آنتروپی فون نیومن است. کمینه، از اعمال مجموعه عملگرهای مثبت روی قسمت B به‌دست می‌آید و $S(\rho_{AB})$ آنتروپی شرطی است. $I(\rho_{AB})$ مجموع همبستگی‌های کلاسیکی و کوانتمی است و عبارت است از:

$$I(\rho_{AB}) = S(\rho_A) + S(\rho_B) - S(\rho_{AB}) \qquad (۳)$$

که در آن ρ_A و ρ_B ماتریس‌های چگالی تقلیل یافته‌ی ماتریس چگالی ρ_{AB} هستند. یافتن مقدار کمینه در رابطه (۲) نسبتاً مشکل است که بوسیله روش‌های مختلفی بررسی شده است [۲]. در اینجا از روش استفاده شده در مرجع [۳]، این مقدار را به‌دست می‌آوریم. مقدار اختلاف کوانتمی برای حالت‌های کاملاً درهمتنیده، برابر با عدد ۱ است.

رابطه عدم قطعیت یک رابطه بنیادی در مکانیک کوانتمی است که توسط هایزنبرگ در سال ۱۹۲۷ ارائه شد [٤]. این رابطه نشان می‌دهد که مشاهده‌پذیرهای ناسازگار X و Y را نمی‌توان همزمان به‌طور دقیق اندازه‌گیری کرد. رابطه عدم قطعیت بر حسب رابطه جابجایی به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\Delta X \, \Delta Y \geq \frac{1}{2}\left|\langle [X, Y] \rangle\right|, \qquad (٤)$$

که در آن $\Delta X = \sqrt{\langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2}$ ، $\langle X \rangle$ مقدار متوسط عملگر X نسبت به ماتریس چگالی ρ است و $[X,Y] = XY - YX$. در نظریه اطلاعات، رابطه‌ای برحسب آنتروپی توسط برخی محققین به‌صورت زیر معرفی شده است [٥و٦]:

$$H(X) + H(Y) \geq \log_2 \frac{1}{c}, \qquad (٥)$$

که $H(X) = -\sum_i x_i \log_2 x_i$ آنتروپی شنون است و $x_i = \langle \psi_i | \rho | \psi_i \rangle$ است. همچنین $c = \max_{ij} \left|\langle \psi_i | \varphi_j \rangle\right|^2$ که $|\psi_i\rangle$ و $|\varphi_i\rangle$ به ترتیب ویژه حالت‌های عملگرهای X و Y هستند. در سال‌های اخیر رابطه دیگری برای رابطه عدم قطعیت در حضور حافظه کوانتمی ارائه شده است که عبارت است از [۷]:

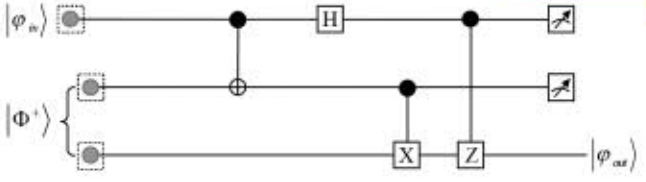
$$S(X|B) + S(Y|B) \geq S(A|B) + \log_2 \frac{1}{c}, \qquad (٦)$$

که $S(A|B) = S(\rho_{AB}) - S(\rho_B)$، آنتروپی شرطی فون نیومن است. در رابطه (٦) برای دو حالت که کاملاً درهمتنیده باشند، $S(A|B) = -1$ و $S(X|B) + S(Y|B) \geq 0$. بنابراین در این وضعیت نتایج اندازه‌گیری‌ها به‌طور دقیق قابل پیش بینی است. در صورتی که حالت‌های A و B درهمتنیده نباشند، $S(A|B) \geq 0$ و نامساوی (٦) به نامساوی (٥) تقلیل می‌یابد. در این مقاله عملگرهای ناسازگار X و Y را به ترتیب σ_x و σ_z که عملگرهای پائولی هستند در نظر می‌گیریم. نامساوی آنتروپی عدم قطعیت کاربردهای فراوانی در نظریه اطلاعات همچون شاهد درهمتنیدگی، رمزنگاری کوانتمی [۸ و۹] و غیره دارد.

دوربری کوانتمی

یکی از کاربردهای همبستگی کوانتمی، دوربری کوانتمی است که می‌توان یک حالت اختیاری را از یک مکان به مکان دیگر انتقال داد. برای انجام چنین عملی، به یک کانال کوانتمی که از دو کیوبیت درهمتنیده تشکیل شده است، نیاز داریم. این حالت کوانتمی در دنیای واقعی تحت تأثیر محیط هایی قرار می‌گیرند که باعث تخریب همدوسی و در نهایت همبستگی کوانتمی بین اجزاء کانال می‌شود.

روش انجام دوربری کوانتمی به این صورت است که شخصی به نام آلیس تمایل دارد یک حالت اختیاری $|\varphi_{in}\rangle = \cos(\theta/2)e^{i\phi/2}|0\rangle + \sin(\theta/2)e^{-i\phi/2}|1\rangle$ را بوسیله یک سری دستورالعمل ها به باب بفرستد. آنها یکی از حالت های بل ($|\phi^+\rangle = (|00\rangle + |11\rangle)/\sqrt{2}$) را به عنوان کانال کوانتمی بین خود به اشتراک می‌گذارند. کیوبیت اول به آلیس و کیوبیت دوم به باب تعلق دارد. اکنون آلیس اجازه می‌دهد تا کیوبیتی که قرار است برای باب فرستاده شود با کیوبیت در دست خود برهمکنش کند. سپس آلیس این دو کیوبیت را اندازه گیری می کند و نتایج آن را برای باب می فرستد. باب بر اساس این نتایج عملگرها یا گیت-های مناسب را بر کیوبیت خود اعمال می کند تا نتیجه دلخواه بدست آید. این فرآیند به‌صورت یک مدار کوانتمی در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱: مدار کوانتمی برای انتقال یک کیوبیت [۱۰].

همچنین حالت خروجی از رابطه‌ی زیر بدست می آید:

$$\rho_{out} = Tr_{1,2}\{U\varepsilon(\rho_{in}\otimes\rho_{en})U^{\dagger}\}, \quad (۷)$$

که در آن $U = C_{13}^{Z}C_{23}^{X}H_1C_{12}^{X}$ عملگر یکانی است، C_{ij}^{m} گیت کنترل m است که i کیوبیت کنترل و j کیوبیت هدف هستند و $m \in \{X, Z\}$ است. H_1 گیت هادامارد است که روی کیوبیت ورودی اعمال می شود و $Tr_{1,2}$ رد جزیی روی کیوبیت های ۱و ۲ را نشان می دهد. $\rho_{in} = |\varphi_{in}\rangle\langle\varphi_{in}|$ و $\rho_{en} = |\phi^{+}\rangle\langle\phi^{+}|$ و ε عملگر تحول غیر یکانی است که عبارت است از [۱۱]:

$$\frac{d\rho}{dt} = \sum_{k,i}\frac{\gamma_k}{2}(2L_{k,i}\rho L^{\dagger}_{k,i} - \{L^{\dagger}_{k,i}L_{k,i},\rho\}), \quad (۸)$$

که برای یک محیط وافاز کننده $L_k = \sigma_k^{+}\sigma_k^{-}$ و $\sigma^{\pm}$ عملگرهای بالابرنده و پایین آورنده هستند. γ_k قدرت جفت شدگی سیستم و محیط است و {} پادجابجایی عملگرها را نشان می دهد.

با حل معادله فوق، ماتریس چگالی حالت خروجی بدست می آید. اما مسئله مهمتر این است که حالت خروجی چقدر به حالت اولیه شباهت دارد. بنابراین کمیت وفاداری را بصورت $F(\theta,\phi) = \langle\varphi_{in}|\rho_{out}|\varphi_{in}\rangle$ تعریف می‌کنیم. اگر $F(\theta,\phi)=1$ باشد، حالت خروجی کاملاً بر حالت ورودی منطبق است. از آنجا که حالت اولیه نامشخص است، از متوسط این کمیت بصورت زیر استفاده می‌کنیم:

$$F_{av} = \frac{1}{4\pi}\int_0^{2\pi}d\phi\int_0^{\pi}d\theta\sin\theta F(\theta,\phi), \quad (۹)$$

بنابراین بر اساس روابط فوق، متوسط وفاداری دوربری کوانتمی را به صورت زیر بدست می‌آوریم [۱۲]:

$$F_{av} = \frac{1}{3}(2+e^{-\gamma t}), \quad (۱۰)$$

که در آن فرض شده است که فقط کیوبیت های کانال تحت وافازی قرار دارند. یعنی $\gamma = \gamma_2 = \gamma_3$ و $\gamma_1 = 0$.

برای اینکه یک حالت کوانتمی را بوسیله یک کانال کوانتمی انتقال دهیم باید $F_{av} \geq 2/3$ باشد تا بازدهی کافی برای انتقال یک حالت کوانتمی را داشته باشد. عناصر غیر صفر ماتریس چگالی حالت خروجی عبارتند از:

$$\rho_{11} = \rho_{44} = \frac{1}{2},$$

$$\rho_{14} = \rho_{41} = \nu = \frac{1}{2}e^{-\gamma t},$$

بنابراین با توجه به روابط (۱) و (٦)، اختلاف کوانتمی و سمت چپ (LHS) و سمت راست (RHS) رابطه‌ی عدم قطعیت را به صورت زیر بدست می‌آوریم [۱۲]:

$$QD = 1+\frac{1}{2}(1-\nu)\log_2(\frac{1-\nu}{2}) + \frac{1}{2}(1+\nu)\log_2(\frac{1+\nu}{2}), \quad (۱۱)$$

$$LHS \equiv RHS = -\frac{1}{2}(1-\nu)\log_2(\frac{1-\nu}{2}) - \frac{1}{2}(1+\nu)\log_2(\frac{1+\nu}{2}). \quad (۱۲)$$

اکنون با توجه به روابط فوق، یک رابطه‌ی ساده بین اختلاف کوانتمی و عدم قطعیت آنتروپی به صورت زیر بدست می‌آید:

$$LHS \equiv RHS = 1 - QD. \quad (۱۳)$$

هم‌چنین ارتباط بین میانگین دوربری کوانتمی و عدم قطعیت حالت کانال عبارت است از:

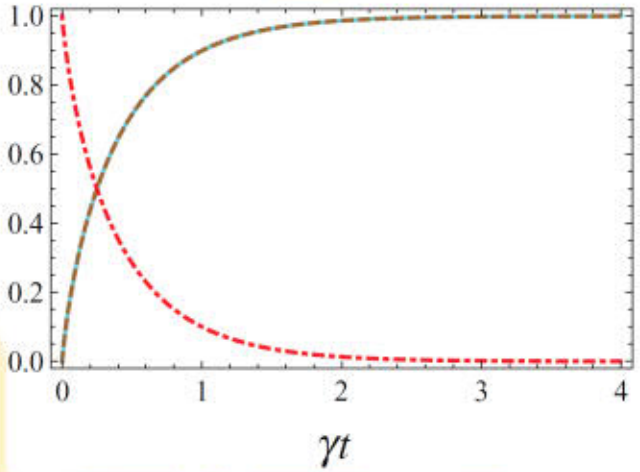
$$LHS \equiv RHS = -\frac{3}{2}(1-F_{av})\log_2\frac{3(1-F_{av})}{2} = -\frac{1}{2}(3F_{av}-1)\log_2\frac{(3F_{av}-1)}{2}. \quad (۱٤)$$

نتایج و بحث

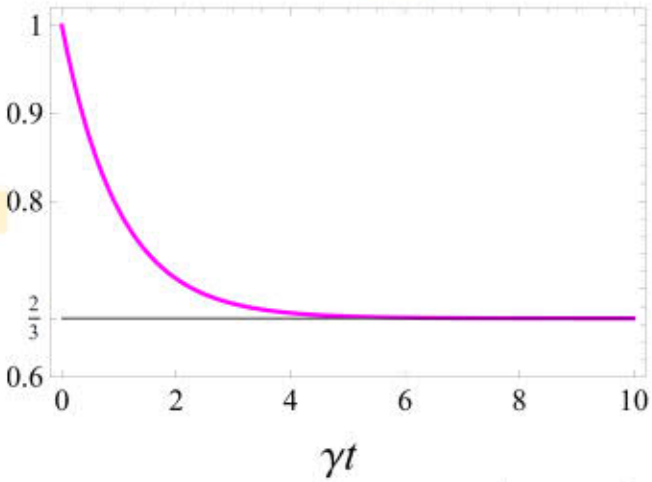
بر اساس روابط ۱۰ الی ۱۲، تحول زمانی اختلاف کوانتمی، عدم قطعیت مشاهده‌پذیرهای ناسازگار و کران پایین آن را در شکل ۲ رسم کرده ایم. این شکل نشان می دهد که با گذشت زمان همانطور که از رابطه‌ی (۱۱) انتظار داریم، اختلاف کوانتمی بطور مجانبی کاهش میابد و به مقدار صفر نزدیک می شود. اما عدم قطعیت و کران پایین آن با گذشت زمان افزایش می‌یابند تا به بیشینه مقدار خود برسند ($LHS \equiv RHS = 1$). بنابراین بر اساس رابطه (۱۳) و شکل مذکور، رفتار این دو کمیت در طی زمان در جهت خلاف یکدیگر است.

در شکل ۳ رفتار F_{av} بر حسب زمان رسم شده است که نشان می دهد F_{av} در طی زمان کاهش می‌یابد و بعد از گذشت زمان نسبتاً طولانی به مقدار $F_{av}=2/3$ می رسد.

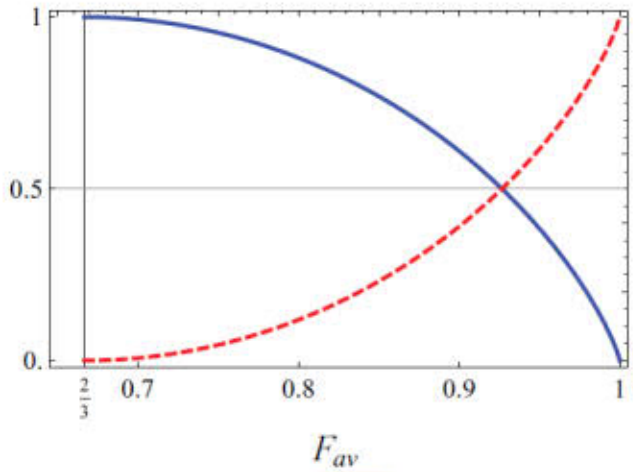
بر اساس رابطه‌ی (۱٤)، در شکل ٤ عدم قطعیت و اختلاف کوانتمی را به عنوان توابعی از F_{av} رسم کرده‌ایم. این نمودار نشان می‌دهد که به منظور افزایش وفاداری حالت خروجی، می‌بایست عدم قطعیت کانال کاهش و اختلاف کوانتمی آن افزایش یابد.



شکل۲: عدم قطعیت کانال (خط آبی)، کران پایین عدم قطعیت کانال (خط‌چین قهوه‌ای) و ناهم‌خوانی کوانتومی کانال (خط-نقطه قرمز) بر حسب γt.



شکل۳: مقدار میانگین وفاداری F_{av} بر حسب γt.



شکل٤: اختلاف کوانتمی کانال (خط چین) و عدم قطعیت کانال (خط) برحسب میانگین وفاداری F_{av}.

مرجع‌ها

[1] H. Ollivier and W. H. Zurek; "Quantum discord: a measure of the quantumness of correlations"; *Phys. Rev. Lett.* **88**, (2001) 017901

[2] M. R. Pourkarimi, M. Rahnama and H. Rooholamini; "Decoherence effect on quantum correlation and entanglement in a two-qubit spin chain"; *Int. J. Theor. Phys.* **54**, (2015) 1085

[3] C. Z. Wang, C.X. Li, L. Y. Nie and J. F. Li; "Classical correlation and quantum discord mediated by cavity in two coupled qubits"; *J. Phys. B* **44**, (2011) 015503

[4] W. Heisenberg; "Mehrkörperprobleme und Resonanz in der Quantenmechanik"; *Z. Phys.* **43,** (1927) 172

[5] K. Kraus; **"**Complementary observables and uncertainty relations"; *Phys. Rev. D.* 35, (1987) 3070

[6] H. Maassen and J. B. M. Uffink; **"**Generalized entropic uncertainty relations"; *Phys. Rev. Lett.* **60**, (1988) 1103

[7] M. Berta, M. Christandl, R. Colbeck, M. J. Renes and R. Renner; "The uncertainty principle in the presence of quantum memory" *Nat. Phys.* **6**, (2010) 659

[8] R. Prevedel, D. R. Hamel, R. Colbeck, K. Fisher and K. J. Resch; "Experimental investigation of the uncertainty principle in the presence of quantum memory and its application to witnessing entanglement"; *Nat. Phys.* **7**, (2011) 757

[9] C. F. Li, J. S. Xu, X. Y. Xu, K. Li and G. C. Guo; "Experimental investigation of the entanglement-assisted entropic uncertainty principle"; *Nat. Phys.* **7**, (2011) 752

[10] M. L. Hu; **"**Environment-induced decay of teleportation fidelity of the one-qubit state**"**; Phys. Lett. A **375**, (2011) 2140

[11] G. Lindblad; "On the generators of quantum dynamical semigroups"; *Math. Phys.* **48**, (1976) 119

[12] M. R. Pourkarimi and S. Haddadi; "Quantum-memory-assisted entropic uncertainty, teleportation, and quantum discord under decohering environments"; *Laser Phys. Lett.* **17**, (2020) 025206

اثر دمای واکنش بر خواص ساختاری نانوکامپوزیت $CuFe_2O_4/RGO$ ساخته‌شده به روش آبی-حرارتی و بررسی عملکرد فوتوکاتالیستی آن

سیاح، زهرا[۱]؛ کاظمی‌نژاد، ایرج[۱و۲]؛ رحیمی، عاطفه[۱]

[۱] گروه فیزیک، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز
[۲] مرکز تحقیقات لیزر و پلاسما، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز

چکیده

در این پژوهش، نانوکامپوزیت $CuFe_2O_4/RGO$ به‌روش آبی–حرارتی ساخته شد. اثر دمای واکنش بر خواص ساختاری نانوکامپوزیت توسط آنالیز پراش پرتوی ایکس موردبررسی قرار گرفت. ریخت‌شناسی نمونه‌های ساخته‌شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مشخص شد. علاوه‌براین، عملکرد فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت $CuFe_2O_4/RGO$ تحت تابش نور مرئی موردبررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که نانوکامپوزیت $CuFe_2O_4/RGO$ راندمان فوتوکاتالیستی بیشتری را نسبت به نانو ذرات $CuFe_2O_4$ در تخریب رنگ اریوکرم بلک T دارد.

Effect of reaction temperature on the structural properties of $CuFe_2O_4$/RGO nanocomposite synthesized via hydrothermal method and investigation of its photocatalytic performance

Sayah, Zahra[1]; Kazeminezhad, Iraj[1, 2]; Rahimi, Atefeh[1]

[1] *Department of Physics, Shahid Chamran University of Ahvaz, Iran*
[2] *Center for Research on Laser and Plasma, Shahid Chamran University of Ahvaz, Iran*

Abstract

In this study, $CuFe_2O_4/RGO$ nanocomposite was synthesized via hydrothermal method. Effect of reaction temperature on structural properties of nanocomposite were investigated by X-ray diffraction (XRD). The morphology of as-synthesized samples were characterized by field emission scanning electron microscopy (FESEM). In addition, the photocatalytic performance of $CuFe_2O_4/RGO$ nanocomposite was investigated dye under visible light irradiation. The results showed that the $CuFe_2O_4/RGO$ nanocomposite has greater photocatalytic efficiency compared to $CuFe_2O_4$ nanoparticles on degradation of the Eriochrome Black T.

PACS No. 61

مقدمه

امروزه حذف آلاینده‌های سمی از منابع آبی به دلیل کمبود آب آشامیدنی یک مسئلهٔ زیست‌محیطی محسوب می‌شود. رنگ‌های آلی به‌علت عدم تجزیهٔ بیولوژیکی، سمیت و رنگ ناخوشایند در فاضلاب‌های صنعتی از مهم‌ترین آلاینده‌ها در نظر گرفته می‌شوند. تلاش‌های زیادی برای حل این مشکل انجام‌شده است مانند اکسیداسیون شیمیایی، جذب و تخریب فوتوکاتالیستی [۱،۲]. اخیراً تخریب فوتوکاتالیستی به‌عنوان روشی برای کنترل آلودگی‌های برگشت‌پذیر، همچون رنگ‌های آلی موردتوجه قرارگرفته است و به‌عنوان روشی مقرون‌به‌صرفه و دوستدار محیط‌زیست نتایج موفقیت‌آمیزی در بسیاری از موارد نشان داده است [۳،٤].

فریت مس با فرمول شیمیایی $CuFe_2O_4$ نیم‌رسانایی از نوع p با ساختار اسپینل مکعبی بر پایهٔ آهن است که با داشتن گاف انرژی در حدود ۱٫۹ eV از توانایی بالای جذب نور در ناحیهٔ مرئی و همچنین پایداری فوتوشیمیایی بالایی برخوردار است، امروزه این نیم‌رسانای فرومغناطیس با داشتن خواص منحصر به‌فرد در باتری-های یون لیتیم، حسگرهای گاز و ابرخازن‌ها مورداستفاده قرار می-گیرد [۸-۵]. نتایج پژوهش‌های اخیر نشان می‌دهد که کوچک بودن گاف انرژی فریت مس منجر به افزایش سرعت بازترکیب حامل‌های بار شده و این امر موجب کاهش عملکرد فوتوکاتالیستی آن می‌گردد. در سال‌های اخیر جهت بهبود خواص نوری و عملکرد فوتوکاتالیستی این دسته از مواد ، آن‌ها را به‌صورت نانوکامپوزیت با ذرات اکسید فلزی، فلزات نجیب و اکسید گرافن ترکیب می‌کنند [۱۱-۹].

گرافن تک لایه‌ای متشکل از اتم‌های کربن است که در یک شبکهٔ لانه‌زنبوری قرارگرفته‌اند [۱۲،۱۳]، به‌دلیل داشتن خواص الکتریکی، حرارتی و مکانیکی [۱۴،۱۵]، در زمینه‌های مختلفی ازجمله دستگاه‌های الکترونیکی، حسگرهای گاز، تبدیل و ذخیره-سازی انرژی توجه زیادی را به خود جلب کرده است. افزودن اکسید گرافن می‌تواند منجر به افزایش طول عمر حامل‌های بار شده و در نتیجه مانع از بازترکیب سریع حامل‌های بار و بهبود عملکرد فوتوکاتالیستی نیم‌رسانا شود [۲۱-۱۶].

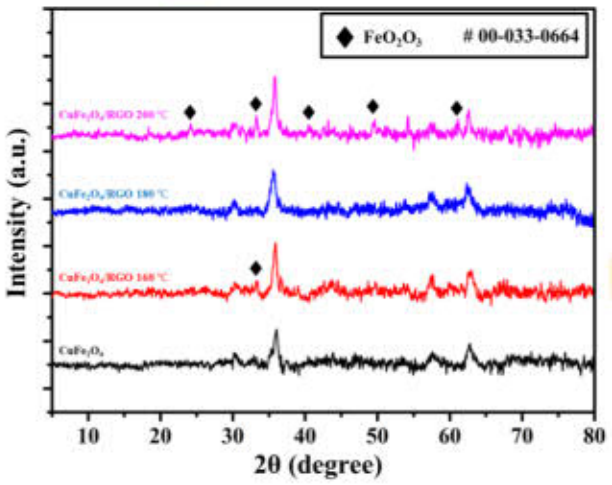
روش تجربی

به‌منظور ساخت نانوکامپوزیت $CuFe_2O_4$/RGO، مقدار مشخصی از اکسید گرافن (GO) که به‌روش هامرز ساخته شده است به همراه آب یون‌زدایی شده توسط حمام فراصوت پراکنده گردید. سپس استات مس و نیترات آهن ۹ آبه به محلول حاوی اکسید گرافن افزوده و بعد از آن به‌منظور تنظیم pH سدیم هیدروکسید به محلول افزوده گردید و بعد از هم‌خوردن محلول به‌درون اتوکلاو از جنس استیل ضدزنگ منتقل شد. اتوکلا در دمای معین به مدت‌زمان ۱۸ ساعت درون آون قرار داده شد. درنهایت رسوبات توسط سانتریفیوژ جمع‌آوری‌شده و چندین مرتبه با آب یون‌زدایی شده و اتانول شست‌وشو داده شد و محصول نهائی در آون خشک گردید، پودر به‌دست‌آمده نانوکامپوزیت $CuFe_2O_4$/RGO می‌باشد. به‌منظور بررسی اثر دمای واکنش در روش آبی-حرارتی، نمونه‌هایی در دماهای ۱۶۰°C، ۱۸۰°C و ۲۰۰°C تهیه شدند. هم‌چنین با حذف اکسید گرافن از فرآیند ساخت نانوکامپوزیت، نانوساختارهای فریت مس تولید گردید.

بحث و نتایج

بررسی الگوی پراش پرتو ایکس

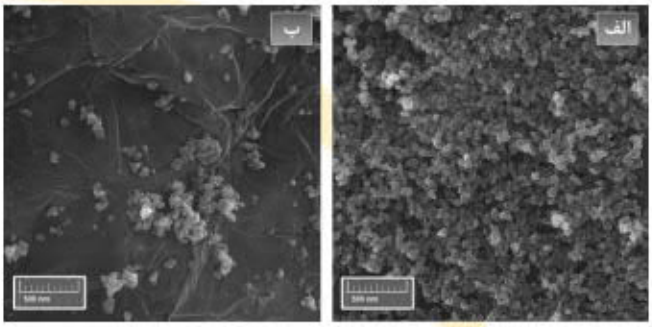
به‌منظور تعیین ساختار بلوری نمونه‌ها، از آنالیز XRD استفاده شد. شکل ۱ الگوی پراش پرتوی ایکس مربوط به نمونه‌های تهیه‌شده را نشان می‌دهد. مطابقت الگوی پراش پرتوی ایکس مربوط فریت مس با اطلاعات کارت استاندارد (JCPDS Card No. 250283) نشان‌دهندهٔ تشکیل فاز $CuFe_2O_4$ با ساختار مکعبی است و هیچ ناخالصی مربوط به Cu، Fe، Fe_2O_3 و Cu_2O مشاهده نگردید. هم‌چنین الگوی پراش پرتوی ایکس نانوکامپوزیت‌های ساخته‌شده در دماهای متفاوت نشان می‌دهد در دمای ۱۶۰°C و ۲۰۰°C قله-های ناخالصی مربوط به Fe_2O_3 وجود دارد. بنابراین دمای بهینه رشد نانوکامپوزیت ۱۸۰°C می‌باشد. عدم حضور قلهٔ مربوط به اکسید گرافن در الگوی پراش نانوکامپوزیت به‌دلیل کم بودن درصد اکسید گرافن نسبت به فریت مس می‌باشد.



شکل ۱: الگوی پراش پرتوی ایکس مربوط $CuFe_2O_4$ و نانوکامپوزیت‌های $CuFe_2O_4$/RGO تهیه‌شده در دماهای متفاوت.

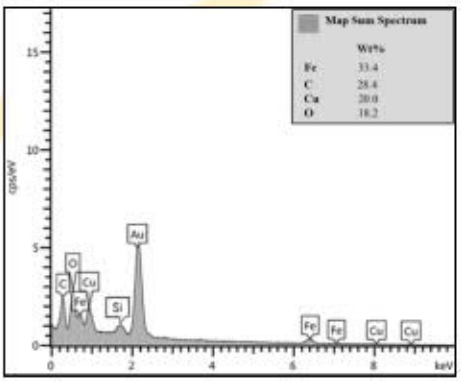
نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی

شکل ۲ (الف) تصویر مربوط به نانو ذرات $CuFe_2O_4$ می‌باشد. با استفاده از نرم‌افزار Digimizer، متوسط اندازهٔ نانو ذرات $CuFe_2O_4$ حدود ۳۵ نانومتر اندازه‌گیری شد. شکل ۲ (ب) تصویر مربوط به نانوکامپوزیت $CuFe_2O_4$/RGO ساخته‌شده در دمای ۱۸۰°C می‌باشد و نشان می‌دهد که نانو ذرات $CuFe_2O_4$ بر روی نانو ورقه‌های اکسید گرافن پراکنده شده‌اند.



شکل ۳: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی الف) $CuFe_2O_4$ و ب) $CuFe_2O_4$/RGO.

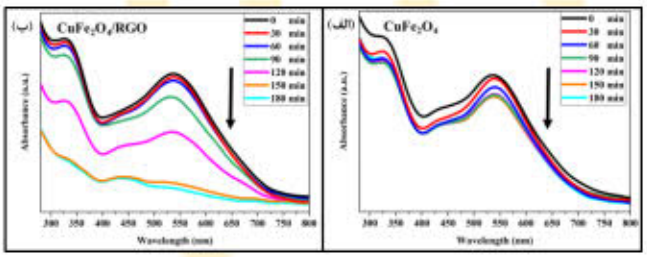
شکل ۳ آنالیز EDX مربوط به نانوکامپوزیت $CuFe_2O_4$/RGO ساخته‌شده در دمای ۱۸۰°C را نمایش می‌دهد. همان‌طور که از نتایج آنالیز EDX مشاهده می‌شود عناصر Cu، Fe، O، C در نانوکامپوزیت وجود دارد که مربوط به ساختار فریت مس و اکسید گرافن می‌باشد. عناصر Si و Au به ترتیب مربوط به زیرلایه و پوشش طلا به‌منظور رسانا نمودن نمونه است. پس می‌توان نتیجه گرفت که نمونه کامپوزیتی ساخته‌شده به روش آبی-حرارتی فاقد هرگونه ناخالصی است.



شکل ۳: آنالیز EDX مربوط به نانوکامپوزیت $CuFe_2O_4$/RGO.

بررسی عملکرد فوتوکاتالیستی

به‌منظور بررسی عملکرد فوتوکاتالیستی نمونه‌های ساخته‌شده، ۲۰ میلی‌گرم فوتوکاتالیست به ۵۰ میلی‌لیتر محلول رنگی اریوکرم بلک T با غلظت mg/L ۲۰، افزوده گردید. به‌منظور تعیین زمان تعادل جذب و واجذب، مخلوط در تاریکی به مدت‌زمان ۱۸۰ دقیقه قرار داده شد. مخلوط مشابهٔ دیگری تهیه گردید، پس از مدت‌زمان تعیین‌شده در تاریکی و به تعادل رسیدن جذب و واجذب، اولین نمونه‌برداری به‌عنوان نقطهٔ صفر صورت گرفت، و پس از آن با روشن کردن لامپ زنون با توان ۵۵ وات درون فوتوراکتور، به مدت ۱۸۰ دقیقه از محلول، نمونه‌برداری صورت گرفت. شکل ٤ طیف‌های جذبی محلول‌های رنگ اریوکرم بلک T برای نانو ذرات $CuFe_2O_4$ و نانوکامپوزیت $CuFe_2O_4$/RGO را نشان می‌دهد. این محلول‌ها با فاصلهٔ زمانی ۳۰ دقیقه از مخلوط رنگ و نانو ذرات در معرض تابش نور مرئی، برداشته شدند و پس از جدا کردن نانو ذرات با استفاده از دستگاه سانتریفیوژ، طیف‌های مربوطه توسط طیف‌سنج UV-Vis اندازه‌گیری شدند.

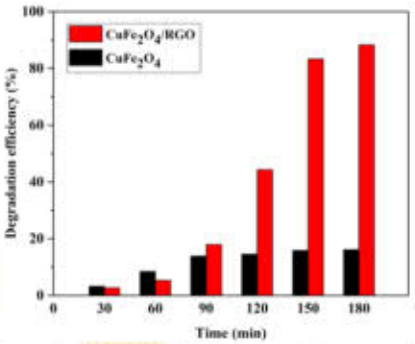


شکل ٤: طیف‌های جذبی محلول‌های رنگ اریوکرم بلک T مربوط به الف) نانو ذرات $CuFe_2O_4$ و ب) نانوکامپوزیت $CuFe_2O_4$/RGO.

شکل ۵ نمودار ستونی میزان تخریب رنگ اریوکرم بلک T مربوط به نانو ذرات $CuFe_2O_4$ و نانوکامپوزیت $CuFe_2O_4$/RGO را نشان می‌دهد. همان‌طور که دیده می‌شود، تجزیهٔ رنگ اریوکرم بلک T توسط نانو ذرات $CuFe_2O_4$ و نانوکامپوزیت $CuFe_2O_4$/RGO ساخته‌شده در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد به ترتیب برابر با ۱٦٪ و ۸۸٪ می‌باشد.

عملکرد فوتوکاتالیستی نمونه‌ها نشان داد که نانوکامپوزیت $CuFe_2O_4$/RGO عملکرد فوتوکاتالیستی بهتری نسبت به فریت مس دارد. حضور گرافن در نانوکامپوزیت تا حد زیادی مانع از

بازترکیب سریع الکترون‌ها و حفره‌های تولید شده می‌شود که منجر به بهبود عملکرد فوتوکاالیستی می گردد.



شکل ۵: نمودار ستونی میزان تخریب رنگ اریوکرم بلک T مربوط به نانو ذرات $CuFe_2O_4$ و نانوکامپوزیت $CuFe_2O_4$/RGO.

نتیجه گیری

در این تحقیق از اکسید گرافن تهیه‌شده به روش هامرز به‌عنوان پیش ماده در ساخت نانوکامپوزیت $CuFe_2O_4$/RGO به‌روش آبی–حرارتی استفاده شد. نتایج الگوی پراش پرتوی ایکس تأیید کرد که ساختار تمام نمونه‌ها مکعبی می‌باشد. در بررسی عملکرد فوتوکاتالیستی نمونه‌های تهیه‌شده مشاهده شد، حضور گرافن منجر به بالا رفتن راندمان فوتوکاتالیستی نمونه کامپوزیتی نسبت به نانو ذرات $CuFe_2O_4$ در تخریب رنگ اریوکرم بلک T شده است.

مراجع

[1] V. Garg, R. Gupta, A. B. Yadav and R. Kumar," Dye Removal From Aqueous Solution By Adsorption On Treated Sawdust," Bioresource Technology **89(2)**, 121-124 (2003).

[2] A. Kabil, S. Ghazy, A. Abeidu and N. Elmetwaly," Comparative Study Of Selective Separation Of Magnesium From Brine And Seawater," Separation Science And Technology **30(20)**, 3787-3799 (1995).

[3] K. Vinodgopal, D. E. Wynkoop and P. V. Kamat," Environmental Photochemistry On Semiconductor Surfaces: Photosensitized Degradation Of A Textile Azo Day , Acid Orange 7, On TiO_2 Particles Using Visible Light," Environmental Science & Technology **30(5)**, 1660-1666 (1996).

[4] D. Zhao, C. Chen, Y. Wang, W. Ma, J. Zhao and T. R. Ling," Enhanced Photocatalytic Degradation Of Dye Pollutants Under Visible Irradiation On Al(II) Modified TiO_2 : Structure, Interaction, And Interfacial Electron Transfer," Environmental Science & Technology **42(1)**, 308-314 (2007).

[5] C. K. Cheng, Z. Y. Kong and M. R. Khan," Photocatalytic–fenton degradation of glycerol solution over visible light –responsive $CuFe_2O_4$," Water, air, & soil pollution **226 (10)**, 327 (2015).

[6] C. T. Cherian, J. Sundaramurthy and M.R. Palanisamy," Morphologically robust $NiFe_2O_4$ nanofibers as high capacity Li –Ion battery anode material" ACS applied material & interfaces **5(20)**, 9957-9963 (2013).

[7] j. Wu, D. Gao, T. Sun, J. Bi, Y. Zhao, Z. Nina and G. Fan, "Highly selective gas sensing properties of partially inversed spinel zinc ferrite towards H_2S," sensore and Astuators B: Chemical **235**, 258-262 (2016).

[8] L. Li, H. Bi, S. Gai, F. He, P. Gao, Y. Dai, X. Zhang and D. Yang, "Uniformly dispersed Zn Fe_2O_4 nanoparticles on nitrogen modified graphene for high performance supercapactior as electrode, "Scientific repoerts **7**, 43116 (2017).

[9] R. K. Upadhyay, N. Soin and S. S. Roy, "Role of graphene/metel oxide composites as photocatalysts, adsor bent and disinfectants in water tretment : a review," Rsc Advances **4(8)**, 3823-3851 (2014).

[10] P. chen, X. Xing, H. Xie, Q. Sheng and H. Qu, " High catalytic activity of magnetic $CuFe_2O_4$/ graphene oxide composite for the degradation of organic dyes under visible light irradiation," Chemical physics letters **660**, 176-181 (2016).

[11] Y. Zhao, G. He, W. Dai and H. Chen, " High Catalytic Activity in the Phenol Hydroxylation of Magneticaiiy Separable $CuFe_2O_4$- Reduced Graphene Oxide," Industrial & Engineering Chemistry Research **53(32)**, 12566-12574 (2014).

[12] D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski and R. S. Ruoff, "The chemistry of graphene oxide," Chemical society reviews **39(1)**, 228-240 (2010).

[13] Y. B. Luo, J. S. Chang, Q. Ma, Y. Q. Feng and J. H. Li, "Graphene-polymer composite: extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from water samples by stir rod sorptire extraction ," Analytical methods **3(1)**, 92-98 (2011).

[14] J. Chen, J. Zou, J. Zeng, X. Song, J. Ji, Y. Wang and J. Ha, Xi, "Preparation and evaluation of graphene-coated solid-phase microetraction fiber," Analytion chimicaacta **678(1)**, 44-49 (2010).

[15] X. Shen, J. Wu, S. Bai and H. Zhou, " one-pot solvothermal syntheses and magnatic properties of graphene-based magnetic nanocomposites," Journal of Alloys and Compound **506(1)**, 136-140 (2010).

[16] K. S. Novoslov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang and S. V,"Electric field effect in atomically thin carbon films," science **306(5696)**, 666-669 (2004).

[17] J. S. Bunch, A. M. V. D. Zande, S. S. Verbridge, I. W. Frank and D. M, "Electromechanical resonators from graphene sheete," Science **315(5811)**, 490-493 (2007).

[18] M. I. Katsnelson, "Graphene: carbon in two dimensions," Materials today **10(1-2)**, 20-27 (2007).

[19] Y. Kopelevich and P. Esquinazi, "Graphene physics in graphite," Advanced Materials 19(24), 4559-4563 (2007).

[20] S. Morozov, K. Novoselov, M. Katsnelson, F. Schdin, D. Elias, J. A. Jaszczak and A. Geim, "Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer," Physical review letters **100(1)**, 016602 (2008).

[21] H. A. Becerril, J. Mao, Z. Liu, R. M. Stoltenberg and Z. Bao, "Evaluation of solution – processed reduced graphene oxide filme as transparent conductors," ACS nano **2(3)**, 463-470 (2008).

اثر غلظت کم گادولینیوم بر خواص ساختاری، اپتیکی و مغناطیسی نانوبلورهای اکسیدروی

مژدی، میثم[۱]؛ جعفر تفرشی، مجید[۱]

[۱] آزمایشگاه رشد بلور، دانشکده فیزیک دانشگاه سمنان، سمنان

چکیده

در این مقاله نانو بلورهای اکسیدروی خالص و آلائیده با گادولینیوم به روش همرسوبی تولید شدند. نمونه‌های تهیه شده توسط روش‌های پراش پرتو X (XRD)، طیف‌سنجی فرابنفش- مرئی، طیف سنجی رامان، تصاویر میکروسکوپ الکترونی رویشی میدان گسیلی (FESEM) و مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM) مورد بررسی قرار گرفتند. تجزیه و تحلیل نتایج XRD ساختار ورتزایت هگزاگونال نانوبلورها را تایید نمودند. آنالیز VSM تغییر رفتار دیامغناطیس به فرومغناطیس را در نانوبلورهای اکسیدروی با افزایش ناخالصی گادولینیوم نشان داد.

واژه های کلیدی: اکسید روی، نانو ذرات، گادولینیوم، خواص مغناطیسی.

The effect of low gadolinium concentration on the structural, optical and magnetic properties of zinc oxide nanocrystals

Mazhdi, Meysam[1]; Jafar Tafreshi, Majid[1]

[1] *Crystal Growth Lab., Department of Physics, Semnan University, Semnan*

Abstract

In this paper, pure and gadolinium (Gd) doped zinc oxide (ZnO) nanoparticles were prepared by co-precipitation method. The synthesized samples were characterized by X-ray diffraction, UV-Vis spectroscopy, FESEM images, Raman spectroscopy and vibrating sample magnetometer. XRD analysis revealed that the nanocrystals are in a Hexagonal wurtzite structure. The VSM analysis showed the conversion of diamagnetic to ferromagnetic behavior by increasing doping of gadolinium impurity into ZnO nanocrystals.

Keywords: ZnO, Nanoparticles, gadolinium, Magnetic Properties.

PACS No. 61, 75.

مقدمه

اکسیدروی نیمرسانایی از ترکیب دوتایی گروه II–VI جدول تناوبی و اکسیدی شفاف از نظر نوری با گاف انرژی مستقیم ۳/۳۷ الکترون ولتی در دمای اتاق و انرژی بستگی اکسیتونی ۶۰ میلی-الکترون ولتی است. گاف انرژی پهن اکسید روی در محدوده جذب طیف فرابنفش قرار داشته که این قابلیت موجب کاربری این ترکیب در دو محدوده طیفی فرابنفش و مرئی گردیده است. انرژی بستگی اکسیتونی بزرگ این ترکیب، در مقایسه با سایر ترکیبات نیمرسانا نشر اکسیتونی موثری را در دمای اتاق امکان‌پذیر نموده است. این ویژگی‌ها سبب توجه به این ترکیب و کاربردهای آن در حوزه‌های فوتوالکترونیک، الکترواپتیک، فوتوکاتالیست و لیزر شده است [۱].

نیمرساناهای مغناطیسی رقیق شده، مواد نیمرسانایی هستند که می‌توانند یون‌های مغناطیسی را جایگزین کسری از کاتیون‌های

میزبان نمایند. بیشتر توجه به مواد نیمرساناهای مغناطیسی رقیق شده مرتبط با پتانسیل کاربردی آنها در ابزارهای اسپین ترونیک می‌باشد که کنترل بار و اسپین می‌تواند همزمان صورت پذیرد. به منظور تحقق کاربردهای ابزارهای اسپین ترونیک، نیمرساناهای مغناطیسی رقیق شده باید به صورت فرومغناطیس و در دمای کوری در حدود دمای اتاق رفتار نمایند. نیمرساناهای II-VI می‌توانند با آلایش یون‌های 3d فلزات واسط و یون‌های 4f عناصر خاکی نادر مغناطیسی شوند. در این خصوص اکسیدروی به منظور رسیدن به دمای بالای فرومغناطیسی به عنوان نیمرساناهای مغناطیسی رقیق شده مورد توجه بسیار قرار گرفته است [۲-۱].

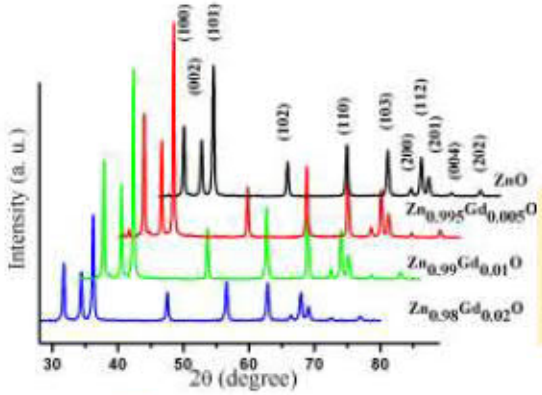
گادولینیوم یکی از عناصر خاکی نادر است که رفتار فرومغناطیسی شدیدی دارد [۳]. در این مقاله ماهیت مغناطیسی نانوبلورهای اکسیدروی با تغییر غلظت کم از گادولینیوم به عنوان ناخالصی در شبکه بلوری اکسیدروی و نیز وجود فاز فرومغناطیس در دمای اتاق مورد بررسی قرار گرفت.

روش تولید

نانوبلورهای اکسیدروی خالص و آلانیده با گادولینیوم [$Zn_{1-x}Gd_xO$ (x = 0, 0.005, 0.01, 0.02)] به روش همرسوبی تولید شدند. بدین منظور ابتدا محلول ترکیبی ۰/۱ مولار نیترات روی و نیترات گادولینیوم با درصدهای ناخالصی مولی مشخص را در دمای اتاق توسط همزن مغناطیسی تهیه نمودیم. سپس محلول ۲ مولار هیدرواکسید سدیم تهیه شده را به صورت قطره قطره به محلول در حال همزدن، اضافه نموده به صورتی که در نهایت محلولی بی‌رنگ بدست آمد. محلول نهایی را به مدت ۳۰ دقیقه توسط همزن مغناطیسی به صورت یکنواخت هم زده و سپس به مدت ۲ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد در داخل آون قرار دادیم. پس از اتمام زمان مورد نظر، رسوبی سفید رنگ در ته ظرف حاوی محلول شکل گرفت. با تخلیه محلول داخل ظرف، رسوب بدست آمده را توسط آب مقطر دوبار یونیزه و اتانول شستشو دادیم. سپس رسوب شسته شده را به مدت ۲ ساعت و در دمای ۲۵۰ درجه سانتیگراد تحت اتمسفر هوا بازپخت نمودیم.

نتایج و بحث

مشخصه‌یابی پرتو ایکس پودری نمونه‌ها توسط دستگاه Bruker D8-Advance تحت تابش CuKα و طول موج 1.5406 Å انجام گرفت. شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های اکسیدروی خالص و اکسیدروی آلانیده با گادولینیوم را نشان می‌دهد. قله‌های موجود در الگوی پراش نمونه‌ها مطابق با الگوی پراش استاندارد بلوری هگزاگونال ورتزایت اکسیدروی بوده و هیچگونه قله اضافی ناشی از فاز ناخالصی وجود ندارد [۴]. با ورود ناخالصی گادولینیوم به شبکه بلوری اکسیدروی، قله‌های طیف اندکی به سمت زوایای کوچکتر جابجا شده و پهنا در نیم‌بیشینه قله‌ها نیز کاهش یافته است.



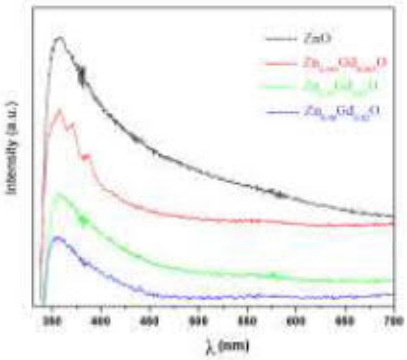
شکل ۱: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های اکسیدروی خالص و آلانیده

با استفاده از روش دبای شرر، میانگین اندازه بلوری ذرات اکسیدروی خالص و آلانیده با گادولینیوم در محدوده ۳۰/۲-۲۶/۴ نانومتر بدست آمد. اندازه نانوبلورها با افزودن ناخالصی گادولینیوم، در ابتدا تا غلظت ۱ درصد افزایش یافته و سپس در غلظت ۲ درصد کاهش می‌یابد. در غلظت‌های پایین از ناخالصی گادولینیوم، اندازه نانوبلورها توسط فرآیند هسته‌سازی افزایش می‌یابد در حالیکه در غلظت‌های بالاتر اندازه آنها توسط تهی‌جاهای کاتیونی کاهش می‌یابد [۴].

طیف‌سنجی جذبی فرابنفش – مرئی نانوبلورها توسط دستگاه Shimadzu UV-1650 pc در محدوده طول موج ۸۰۰-۳۰۰ نانومتر انجام گرفت که در شکل ۲ نشان داده شده است.

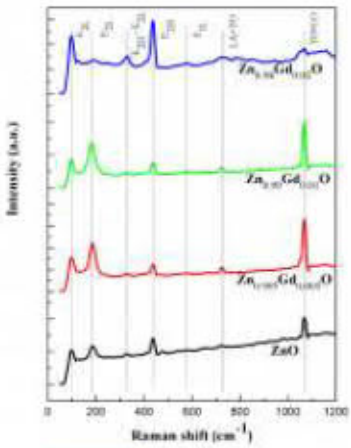
قله طیف جذبی از ۳۵۹ نانومتر برای نانوبلورهای اکسیدروی خالص تا ۳۵۲ نانومتر برای نانوبلورهای با ۲ درصد

ناخالصی گادولینیوم جابجا شده است. شدت طیف جذبی نانوبلورها نیز با افزایش ناخالصی گادولینیوم کاهش یافته که نشان دهنده افزایش شفافیت اپتیکی نانوبلورهای اکسیدروی آلانیده با گادولینیوم در مقایسه با نانوبلورهای خالص می‌باشد.



شکل۲: طیف‌سنجی جذبی فرابنفش – مرئی نانوبلورهای اکسیدروی خالص و آلانیده

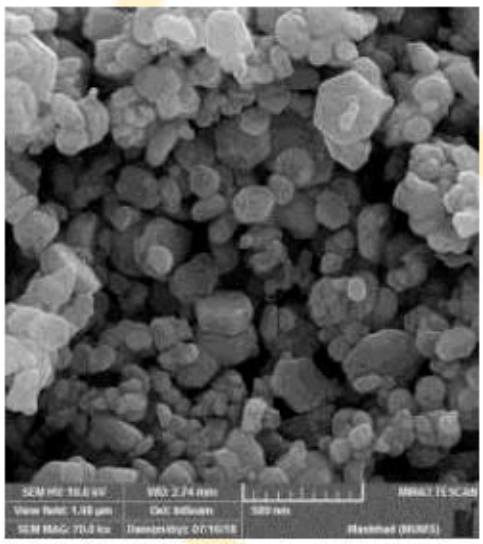
طیف‌سنجی رامان نانوبلورها توسط دستگاه میکرو رامان Avantes model uRaman-532-Ci صورت پذیرفت که در شکل ۳ نشان داده شده است.



شکل۳: طیف‌سنجی رامان نانوبلورهای اکسیدروی خالص و آلانیده

قله‌های در نواحی cm^{-1} ۴۳۷ و ۱۸۳ مربوط به مدهای E_{2L} و E_{2H} بوده که مرتبط با نوسان عناصر روی و اکسیژن در ساختار ورتزایت اکسیدروی هستند. افزایش شدت قله در ناحیه cm^{-1} ۴۳۷ برای نانوبلورهای اکسیدروی آلانیده با گادولینیوم نسبت به نانوبلورهای خالص، بلورینگی خوب آنها را در ساختار بلوری ورتزایت تایید می‌کند. قله‌های در نواحی cm^{-1} ۵۸۳ و ۹۶ مربوط به مدهای E_{1L} و E_{2L} بوده که مرتبط با نقایص روی بین‌نشین و تهی‌جای اکسیژن هستند. شدت این دو قله با آلایش ناخالصی گادولینیوم افزایش یافته که نشان می‌دهد نقایص در شبکه بلوری اکسید روی افزایش یافته‌اند. قله در ناحیه cm^{-1} ۳۳۲ مربوط با ارتعاش مرتبه دوم مد $E_{2H} - E_{2L}$ بوده که نشان دهنده افزایش حالت تک بلور بودن نانوبلورهای اکسیدروی آلانیده با گادولینیوم نسبت به نانوبلورهای خالص می‌باشد. قله‌های در نواحی cm^{-1} ۱۰۶۸ و ۷۲۳ مربوط به مدهای تقارنی A_1 بوده که نشان می‌دهند فعالیت مدهای A_1 رامان با افزایش ناخالصی گادولینیوم افزایش یافته است [۵].

مطالعات ریخت‌شناسی نانوبلورها توسط دستگاه FESEM MIRA3 TESCAN صورت پذیرفت که در شکل ۴ نشان داده شده است.



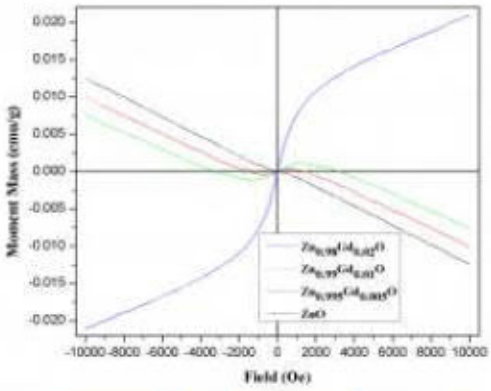
شکل۴: تصویر FESEM از نانوبلورهای اکسیدروی آلانیده با ۲٪ گادولینیوم

با توجه به تصاویر FESEM اندازه نمونه‌ها در مقیاس نانومتر بوده و ساختار شش وجهی آنها تشکیل گردیده است. با ورود گادولینیوم به شبکه بلوری اکسیدروی، تبدیل شکل نانوبلورها به ساختار شش وجهی کامل‌تر شده که مرتبط با ساختار ورتزایت اکسید روی می‌باشد.

مشخصه‌یابی خواص مغناطیسی نانوبلورها توسط دستگاه VSM Lake Shore model-7407 تحت میدان مغناطیسی ±۲۰ اورستد صورت گرفت. شکل ۵ منحنی مغناطش – میدان اعمالی

نانو بلورهای اکسیدروی خالص و آلانیده با گادولینیوم را نشان می‌دهد.

با توجه به شکل ۵ مشاهده می‌شود که کلیه نمونه‌ها تحت میدان مغناطیسی ۱۰± اورستد به بیشینه شدت مغناطش خود رسیده‌اند. نانوبلورهای اکسیدروی خالص رفتار دیامغناطیس داشته که ناشی از فقدان الکترون‌های جفت نشده در ساختار بلوری آنها بوده و پاسخ آنها به افزایش شدت میدان اعمالی، افزایشی است.



شکل۵: منحنی مغناطش – میدان اعمالی نانوبلورهای اکسیدروی خالص و آلانیده

مشاهده می‌شود که با ورود گادولینیوم به ساختار بلوری اکسیدروی رفتار مغناطیسی نانوبلورها به صورت ترکیبی از فازهای دیامغناطیسی و فرومغناطیسی تغییر می‌نماید. این رفتار به صورت پیوسته با افزودن ناخالصی گادولینیوم به ساختار اکسیدروی افزایش یافته تا در غلظت ۲ درصد به صورت رفتار فرومغناطیسی تغییر یابد. اندازه مغناطش نانو بلورهای تولیدی در مقایسه با کارهای مشابه گزارش شده بیشتر بوده و به بیشینه مقدار خود رسیده است [۶]. انتقال ماهیت دیامغناطیس به فرومغناطیس و افزایش اندازه مغناطش ناشی از جانشینی موفق اتم‌های گادولینیوم در شبکه بلوری اکسیدروی می‌باشد. افزایش مقادیر مغناطش با افزایش یون‌های گادولینیوم در شبکه بلوری نشان می‌دهد که برهمکنش تبادلی قوی *sp-f* بین اکسیدروی و یون‌های گادولینیوم مسئول رفتار فرومغناطیسی هستند.

نتیجه گیری

نانوبلورهای اکسیدروی خالص و آلانیده با گادولینیوم با موفقیت به روش همرسوبی تولید شدند. الگوی پراش پرتوی ایکس نمونه-ها تشکیل ساختار ورتزایت شش گوشی اکسیدروی را بدون هرگونه فاز ناخالصی تایید نمودند. با ورود ناخالصی گادولینیوم به شبکه بلوری اکسیدروی، ساختار ورتزایت شش گوشی تک فاز باقی ماند. اندازه میانگین نانوبلورهای اکسید روی خالص و آلانیده با گادولینیوم با استفاده از روش دبای – شرر در محدوده ۳۰/۲– ۲۶/۴ نانومتر بدست آمد.

طیف‌سنجی رامان تشکیل ساختار ورتزایت شش گوشی نانوبلورهای اکسید روی را با بلورینگی خوب تایید نمودند که با نتایج بدست آمده از طیف سنجی پراش پرتو ایکس توافق داشت.

طیف جذبی فرابنفش – مرئی نمونه‌ها جابجایی در طول موج‌های آبی را با ورود ناخالصی گادولینیوم به شبکه بلوری اکسید روی نشان داد.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی میدان گسیلی نیز نشان دادند که میانگین اندازه نمونه‌ها در محدوده نانو بوده و با نتایج طیف سنجی پراش پرتو ایکس در توافق است.

آنالیز مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی تغییر رفتار دیامغناطیس به فرومغناطیس و افزایش مغناطش را با ورود بیشتر یون‌های گادولینیوم به شبکه بلوری اکسید روی نشان دادند.

مراجع

[1] M. S. Ramachandra Rao and T. Okada; *"ZnO Nanocrystals and Allied Materials"*; 1st edition, Springer (2014) 2
[2]C. F. Klingshirn, B. K. Meyer, A. Waag, A. Hoffmann and J. Geurts; *"ZincOxide From Fundamental Properties Towards Novel Applications"*; 1st edition, Springer, Heidelberg (2010) 267
[3] G. Vijayaprasth, R. Murugan, Y. Hayakawa, G. Ravi; "Optical and magnetic studies of Gd doped ZnO nanoparticles synthesized by coprecipitation method"; *Journal of luminescence* **178**, (2016) 375-383.
[4] M. Mazhdi, M. J. Tafreshi; "The effects of gadolinium doping on the structural, morphological, optical, and photoluminescence properties of zinc oxide nanoparticles prepared by co-precipitation method"; *Applied Physics A* **124**, (2018) 863.
[5] M. Mazhdi, M. J. Tafreshi; "The investigation of scintillation properties of gadolinium doped zinc oxide nanoparticles for nuclear radiation detection"; *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*, **959**, (2020) 163604.
[6] B. Poornaprakash, U. Chalapathi, S. Babu, S. Park; "Structural, morphological, optical, and magnetic properties of Gd-doped and (Gd, Mn) co-doped ZnO nanoparticles"; *Physics E* **93**, (2017) 111–115.

بررسی خواص سطحی و ساختار بلوری لایه‌های اتصال پشتی مولیبدن و جاذب CZTS جهت استفاده در سلول‌های خورشیدی لایه‌نازک

قربانی، سجاد[۱]؛ مرادی، مهرداد[۱]؛ زاهدی‌فر، مصطفی[۲،۱]؛ رجبی، زهرا[۳]

[۱]پژوهشکده علوم و فناوری نانو، دانشگاه کاشان ، کاشان

[۲]دانشکده فیزیک، دانشگاه کاشان، کاشان

[۳]مرکز نانوتکنولوژی و مهندسی بافت، پژوهشکده علوم تولید مثل یزد، دانشکده علوم پزشکی شهید صدوقی یزد

چکیده

در این مقاله خواص سطحی و ساختار بلوری لایه اتصال پشتی مولیبدن و لایه جاذب CZTS جهت استفاده در سلول‌های خورشیدی لایه‌نازک بررسی شده است. لایه‌نشانی مولیبدن با استفاده از دستگاه کندوپاش به صورت دومرحله ای ابتدا در فشار کاری بالا به‌منظور چسبندگی بیشتر لایه مولیبدن به بستر و سپس در فشار کاری پایین با هدف کاهش مقاومت سطحی لایه مولیبدن انجام شد. نتایج حاصل از تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی و آنالیز پراش پرتو ایکس نشان‌دهنده تشکیل لایه مولیبدن با یکنواختی سطحی مطلوب با میانگین زبری ۵/۷۸ nm و تشکیل فاز خالص مولیبدن بود. لایه‌نشانی پیش ماده‌های فلزی Zn، Cu و Sn به‌صورت متوالی بر روی لایه مولیبدن به‌روش تبخیر حرارتی انجام شد و سپس نمونه‌ها تحت دو فرآیند متفاوت گوگردار شد. فرآیند گوگرددار کردن لایه جاذب CZTS برای نمونه اول به‌روش بازپخت حرارتی سریع و برای نمونه دوم به‌روش پیش‌بازپخت انجام شد. نتایج حاصل از آنالیز پراش پرتو ایکس نشان داد که استفاده از روش پیش‌بازپخت در فرآیند گوگرددادر کردن لایه جاذب، منجر به بلورینگی بیشتر لایه جاذب و همچنین کاهش حضور فازهای اضافی مانند MoS_2 در ساختار لایه جاذب CZTS می‌شود.

واژه‌های کلیدی: لایه جاذب، CZTS، بلورینگی، تبخیر حرارتی، لایه‌نشانی

Investigation of surface properties and crystal structure of molybdenum back contact and CZTS absorber layers for use in thin-film solar cells

Ghorbani, Sajad[1]; Moradi, Mehrdad[1]; Zahedifar, Mostafa[1,2]; Rajabi, Zahra[3]

[1]Institute of Nanoscience and Nanotechnology, University of Kashan, Kashan, Iran

[2]Department of Physics, University of Kashan, Kashan, Iran

[2]Medical nanotechnology and tissue engineering research center, Yazd reproductive sciences institute, Shahid Sadoughi University of Medical Sciences, Yazd, Iran

Abstract

In this paper, the surface properties and crystal structure of Molybdenum back contact and CZTS absorber layers for use in thin-film solar cells were investigated. Molybdenum deposition was performed by the sputtering method in two stages, first at high working pressure to further adhesion the molybdenum layer to the substrate and then at low working pressure to reduce the sheet resistance of the molybdenum layer. The results of atomic force microscopy and XRD analysis showed the formation of Mo layer with desirable surface uniformity with mean roughness of 5.78 nm and formation of pure Mo phase. The deposition of Zn, Cu and Sn metal precursors were sequentially performed on Mo layer by thermal evaporation method and then the samples were sulfurized under two different processes. Sulfurization process of CZTS absorber layer was performed for the first sample by rapid thermal annealing and for the second sample by pre-annealing method. The results of XRD analysis showed that the use of pre-annealing in sulfurization process leads to higher crystallinity of the absorber layer as well as reduction of the presence of additional phases such as MoS_2 in the CZTS absorber layer.

Keyword: Absorber layer, CZTS, Crystallinity, Thermal evaporation, Deposition

PACS No. 81

مقدمه

امروزه لایه‌های جاذب مانند CIGS و CdTe اغلب در سلول‌های خورشیدی لایه‌نازک مورد استفاده قرار می‌گیرند. محدودیت‌های تجاری‌سازی برای دستگاه‌های سلول خورشیدی مبتنی برلایه های نازک CIGS و CdTe وجود دارد و این خود عاملی است که محققان را برای پیدا کردن لایه های جاذب جایگزین، ترغیب می‌کند. لایه‌نازک CZTS با نیم‌رسانایی نوع p توانایی حل این مشکلات را با توجه به ویژگی های کم‌نظیر خود دارد. از ویژگی های لایه نازک CZTS می‌توان به عناصر تشکیل دهنده ارزان‌قیمت و فراوان، گاف نواری مستقیم ۱/۵ -۱/٤ الکترون‌ولت و ضریب جذب بالا اشاره نمود[۱]. لایه‌نازک CZTS توسط روش‌های گوناگونی ساخته می‌شود که از جمله این روش‌ها می توان به کندو پاش، تبخیر حرارتی، تبخیر با تفنگ الکترونی، سل-ژل، لایه‌نشانی شیمیایی بخار و لیزر پالسی اشاره نمود [۲]. روش لایه‌نشانی لایه جاذب نقش مهمی را در بهبود کیفیت و خواص دستگاه فتوولتائیک ساخته شده بازی می‌کند. بنابراین پرداختن به جزئیات بیشتری برای ساخت و بهینه‌سازی لایه جاذب CZTS نیاز است [۳]. همچنین در بیشتر موارد، حدود ۹۰۰ nm مولیبدن لایه‌نشانی شده به‌روش کندوپاش جهت اتصال پشتی استفاده می‌شود. دلیل استفاده از مولیبدن به‌عنوان اتصال پشتی، مقاومت خیلی پایین (۰/۲۵ Ω/□)، نقطه ذوب بسیار بالا و سختی مکانیکی آن می‌باشد [٤]. در این مقاله به‌ترتیب خواص ساختاری و سطحی لایه مولیبدن و اثر تغییر دمای فرآیند گوگرددار کردن بر خواص ساختاری لایه جاذب CZTS بررسی شده است.

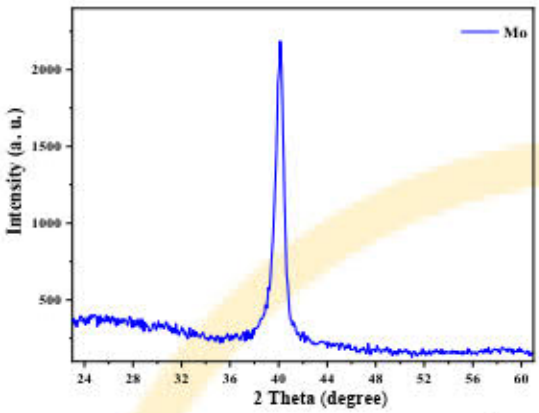
بخش تجربی

لایه‌نشانی مولیبدن به‌عنوان اتصال پشتی بر روی لام‌های شیشه‌ای با استفاده از دستگاه کندوپاش در دو فشار کاری متفاوت ۶×۱۰^{-۳} و ۳×۱۰^{-۳} میلی‌بار و توان کندوپاش ۳۰۰w با ضخامت تقریبی ۹۵۰ nm انجام شد. جهت لایه نشانی پیش‌ماده‌های Zn، Cu و Sn، مولیبدن‌های لایه‌نشانی شده بر روی بستر شیشه‌ای در دستگاه تبخیر حرارتی در فشار کاری ۷×۱۰^{-۵} میلی‌بار قرار داده شدند و پس از آماده‌سازی دستگاه، جهت رشد بهتر و یکنواختی لایه‌ها، دمای بستر به ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد افزایش داده شد؛ چراکه افزایش دمای بستر باعث چسبندگی بهتر پیش‌ماده‌های فلزی به سطح بستر می شود. فاصله بوته‌ها تا سطح بستر حدود ۱۵ سانتی متر قرار داده شد. لایه‌نشانی پیش‌ماده‌های فلزی با استفاده از سه بوته جداگانه برای هر پیش‌ماده، با ترتیب لایه‌نشانی Zn، Cu و Sn به صورت متوالی در دستگاه تبخیر حرارتی در یک مرحله انجام شد و پس از آن نمونه ها در کوره افقی لوله‌ای جهت تکمیل فرآیند ساخت لایه جاذب CZTS گوگرددار شدند. مقدار گوگرد استفاده شده ۰/۵گرم و شار گاز آرگون استفاده شده در طی فرآیند گوگرددار کردن برابر با ۱۵ SCCM بود. به‌منظور بررسی اثر شرایط زمانی-دمایی فرآیند گوگرددار کردن و تکمیل لایه جاذب CZTS از دو فرآیند گوگرددار کردن متفاوت استفاده شد. شرایط زمانی-دمایی فرآیند گوگرددار کردن لایه جاذب نمونه اول به‌صورت بازپخت حرارتی سریع (Rapid Thermal Annealing) انجام شد. به طوری‌که افزایش

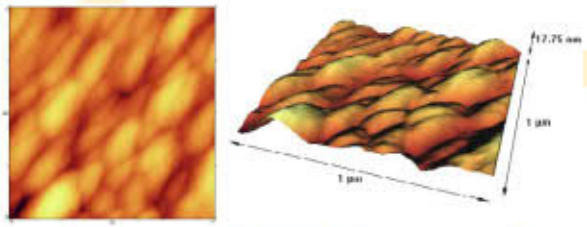
دمای کوره به ٤٥٠ درجه سانتیگراد در مدت زمان ١٥ دقیقه انجام شد و سپس نمونه‌ها ٣٠ دقیقه در این دما بازپخت شدند. فرآیند گوگرددار کردن نمونه دوم با یک توقف دمایی به مدت ٢٠ دقیقه در دمای ١٧٠ $^{\circ}C$ و سپس ٣٠ دقیقه در دمای ٥١٠ $^{\circ}C$ انجام شد. همچنین افزایش دمای کوره به دمای ١٧٠ $^{\circ}C$ و ٥١٠ $^{\circ}C$ هر دو در مدت ١٥ دقیقه اعمال شد.

نتایج و بحث

به‌منظور بررسی خواص سطحی و ساختار بلوری لایه اتصال پشتی مولیبدن و لایه جاذب CZTS، به‌ترتیب از آنالیزهای میکروسکوپ نیروی اتمی و پراش پرتو ایکس استفاده شد. الگوی پراش پرتو ایکس مولیبدن در شکل ١ نشان داده شده است. نتایج حاصل از آنالیز پراش پرتو ایکس لایه مولیبدن نشان داد که لایه‌ی مولیبدن با قله (١١٠) در زاویه (٢θ) برابر با ٤٠/٥٧° و پهنای قله ٠/٢٣١° با ساختار بلوری مکعبی تشکیل شده است. با استفاده از رابطه شرر، اندازه دانه ساختار ٣٨/٦٢ nm محاسبه شد. شکل ٢ تصاویرحاصل از آنالیز میکروسکوپ نیروی اتمی لایه مولیبدن در دو و سه بعد را نشان می‌دهد. با توجه به شکل ٢ مشاهده می‌شود که لایه مولیبدن مورد نظر از رشد یکنواخت با میانگین میزان زبری ٥/٧٨ nm برخوردار است. مقاومت سطحی لایه مولیبدن با استفاده از دستگاه پروب چهارنقطه‌ای Ω/□ ٠/٦٥ به‌دست آمد که نشان‌دهنده مقدرا بهینه مقاومت سطحی لایه مولیبدن جهت استفاده به‌عنوان اتصال پشتی در سلول خورشیدی مبتنی بر لایه‌نازک CZTS می‌باشد. همچنین لایه‌نشانی در فشار کاری بالا منجر به افزایش چسبندگی لایه مولیبدن به بستر لایه‌نشانی و لایه‌نشانی در فشار کاری پایین منجر به کاهش مقاومت سطحی لایه مولیبدن می‌شود. کاهش مقاومت سطحی لایه مولیبدن به دلیل افزایش اندازه دانه‌های لایه مولیبدن و در واقع کاهش مرزدانه‌ها می‌باشد و در واقع این بزرگ شدن دانه منجر به کاهش مقاومت در برابر شار جریان هنگام عبور از مرزدانه‌ها می‌شود [٥].



شکل ١: الگوی پراش پرتو ایکس لایه مولیبدن



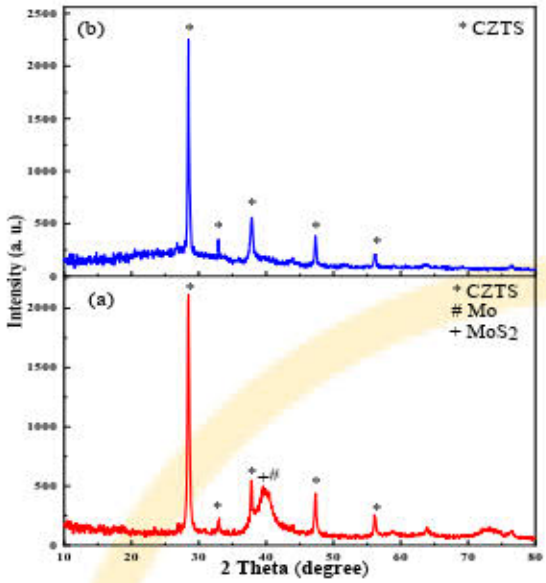
شکل ٢: تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی لایه مولیبدن در دو و سه‌بعد

الگوی پراش پرتو ایکس لایه جاذب نمونه‌های اول و دوم به‌ترتیب در شکل‌های ٣-الف و ٣-ب نشان داده شده است. نتایج حاصل از آنالیز پراش پرتو ایکس لایه جاذب CZTS نمونه اول نشان داد که لایه جاذب CZTS با ترکیب Cu_2ZnSnS_4 با قله های اصلی (١١٢)، (٢١١)، (٢٢٠) و (٣١٢) به‌ترتیب در زوایای (٢θ) برابر با ٢٨/٤٣°، ٣٧/٨٢°، ٤٧/٣١° و ٥٦/١٧° با ساختار بلوری کسیرایت تشکیل شده است. با مقایسه شدت قله‌ها در الگوی پراش پرتو ایکس دیده می‌شود که بیشترین شدت مربوط به قله (١١٢) می‌باشد و پس از آن بقیه قله‌های ذکر شده در بالا دارای بیشترین شدت هستند. همچنین قله‌های مربوط به مولیبدن و مولیبدن‌دی‌سولفید (MoS_2) به‌ترتیب با قله اصلی

(۱۱۰) و (۱۰۳) در زوایای (2θ) برابر با°۴۰/۵۱ و °۳۹/۵۴ و با ساختارهای بلوری مکعبی و هگزاگونال نیز در الگوی پراش لایه جاذب نمونه اول نیز مشاهده می شود. در شکل ۳-ب مشاهده می‌شود که لایه جاذب CZTS با ترکیب Cu_2ZnSnS_4 با قله‌های اصلی (۱۱۲)، (۲۱۱) ، (۲۲۰) و (۳۱۲) و به‌ترتیب در زوایای (2θ) برابر با °۲۸/۴۴، °۳۷/۸۶، °۴۷/۳۴ و °۵۶/۱۵ با ساختار بلوری کسترایت تشکیل شده است. با مقایسه شدت قله‌ها در الگوی پراش پرتو ایکس دیده می‌شود که بیشترین شدت مربوط به قله (۱۱۲) می‌باشد و پس از آن بقیه قله‌های ذکر شده در بالا دارای بیشترین شدت هستند. همچنین قله اصلی الگوی پراش پرتو ایکس نمونه دوم، از شدت بلورینگی بیشتری نسبت به نمونه اول برخوردار می‌با شد. همان‌طور که در الگوی پراش پرتو ایکس نمونه دوم مشخص است، عدم تطابق قله مربوط به فاز اضافی MoS_2با قله‌های اصلی مشاهده می‌شود، درحالی‌که در نمونه اول تطابق فاز ا ضافی MoS_2 با قله‌های اصلی نمونه مشخص شد. علت عدم تطابق فاز اضافی با قله های اصلی و در واقع نبود این فاز اضافی در طیف پراش پرتو ایکس، تغییر شرایط زمانی-دمایی فرآیند گوگرددار کردن و بازپخت لایه جاذب CZTS و در واقع استفاده از روش پیش‌بازپخت می‌باشد.

نتیجه‌گیری

لایه‌نشانی لایه مولیبدن در دو فشار کاری متفاوت منجر به افزایش چسبندگی بیشتر لایه مولیبدن به بستر لایه‌نشانی، یکنواختی سطحی بیشتر و کاهش مقاومت سطحی به‌دلیل افزایش اندازه دانه‌های لایه مولیبدن شد. استفاده از شرایط زمانی-دمایی پیش‌بازپخت به‌جای روش بازپخت حرارتی سریع در فرآیند گوگرددار کردن لایه جاذب CZTS، منجر به افزایش میزان بلورینگی لایه جاذب و همچنین کاهش حضور فازهای اضافی مانند MoS_2 شد.



شکل ۳: الگوی پراش پرتو ایکس لایه جاذب CZTS الف) نمونه اول با شرایط بازپخت سریع و ب) نمونه دوم با شرایط بازپخت آهسته.

مرجع ها

[1] DG. Miao, Xu. Jiangtao, J. Shouxiang, X. Ning, J. Liu, and S. Shang, "Crystallization temperature investigation of Cu_2ZnSnS_4 by using Differential scanning calorimetry (DSC). *Ceramics International* **44**, 2018, 4256-4261.

[2] A. Remzi, and I. Akyuz. "Two-stage production and characterization of Cu-poor kesterite CZTS absorber layers". *Optik* **200**, 2020, 163407.

[3] S. Chaudhari, K. P. Kannan, S. R. Dey, "Investigation of optimum annealing parameters for formation of dip coated Cu_2ZnSnS_4 thin film", *Thin Solid Films* **612**, 2016, 456–462.

[4] L. Junhui, Xu. Jiaxiong, and Y. Yang. "Numerical analysis of the effect of MoS_2 interface layers on copper-zinc-tin-sulfur thin film solar cells", *Optik* **201**, 2020, 163496.

[5] L. Xiaolei, H. Cui, X. Hao, Sh. Huang and G.Conibeer."Effect of vacuum thermal annealing on a molybdenum bilayer back contact deposited by radio-frequency magnetron sputtering for chalcogenide-and kesterite-based solar cells", *Journal of the Korean Physical Society* **71**, 2017, 968-973.

اثر دمای لایه‌نشانی روی خواص حسگری لایه نازک نانوساختاری ZnO برای گاز استن تهیه شده به روش CBD

توحیدی ، توکل[۱]؛ محمودیان ممقانی ، مهدی[۲] ؛ جمشیدی- قلعه، کاظم[۲]

[۱] پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده کاربرد پرتوها- مجتمع پژوهشی شمال‌غرب کشور (بناب)، ایران

[۲] گروه فیزیک، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران

چکیده

در این کار، با استفاده از روش لایه‌نشانی حمام شیمیایی، لایه‌های نازک نانوساختاری خالص ZnO بر روی زیرلایه شیشه‌ای با استفاده از محلول‌های سولفات روی، آمونیوم سولفات و آمونیاک تهیه شدند. لایه‌ها، با تغییر پارامتر دمای حمام در محیط قلیایی تهیه گردیدند. تغییر شدت فوتولومینسانس نمونه‌های تهیه شده با دمای حمام مورد بررسی قرار گرفت. ساختار و مورفولوژی نمونه‌ها با استفاده از آنالیزهای پراش اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوپی نیروی اتمی (AFM) مورد مطالعه قرار گرفت. در نهایت، توسط دستگاه تست حسگر گازی دست‌ساز پاسخ نمونه‌های تهیه شده نسبت به گاز استن به روش مقاومت‌سنجی مورد ارزیابی قرار گرفت.

واژه های کلیدی: اکسید روی، حسگر گازی، لایه نشانی حمام شیمیایی، لایه نازک نانوساختاری.

Effect of deposition temperature on acetone gas sensing properties of ZnO nanostructured thin film prepared by CBD method

Tohidi, Tavakkol[1]; Mahmoudian Mamaqani, Mahdi[2]; Jamshidi-Ghaleh, Kazam[2]

[1]*Northwest Research Complex, Radiation Applications Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute (NSTRI), Bonab, Iran*

[2] *Department of Physics, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran*

Abstract

In this work, ZnO nanostructured thin films were prepared on glass substrate using the zinc sulfate, ammonium sulfate and ammonia solutions by chemical bath deposition (CBD) method. The layers were prepared by changing the bath temperature parameter in an alkaline medium. The variation of the photoluminescence intensity of the samples with bath temperature were investigated. The structure and morphology of the thin films were studied by XRD and AFM analysis. Finally, the response of the prepared samples to acetone gas was evaluated by a homemade gas sensing test device using the resistivity method.

Keywords: *Chemical bath deposition (CBD), gas sensors, thin film nanostructures, Zinc Oxide (ZnO)*
PACS No. 68, 51

مقدمه

اکسید روی (ZnO) یک نیم‌رسانای اکسیدی با گاف انرژی مستقیم و پهن با ویژگی‌هایی امید بخش برای اپتوالکترونیک ماوراء بنفش و کاربردهای حسگری به دلیل حساسیت بالا نسبت به محیط شیمیایی می‌باشد. این ماده می‌تواند روی زیرلایه‌ای ارزان مانند شیشه و در دمای پائین با ساختار بلوری شش گوشی (نوع ورتسایت) رشد کند [۱]. اندازه، شکل و جهت رشد بلورهای ZnO، به طور کلی به شرایط لایه‌نشانی و مواد مورد استفاده بستگی دارد [۲]. طیف گسترده‌ای از مورفولوژی بلوری شامل سوزن‌ها، میله‌ها، لوله‌ها و برج‌ها، منشورهای ترخالی، گل‌ها،

ستاره‌ها، ورقه‌ها و غیره برای ZnO ساخته شده است [۳-۱]. بنابراین تعجب‌آور نیست که این نانوساختار بیشتر مورد توجه تحقیقات بوده و روش‌های زیاد برای تهیه آن به کار گرفته شود [۳]. ZnO را می‌توان از طریق روش‌هایی مانند حمام شیمیایی (CBD)، اسپری پیرولیز، پالس لیزری، سل- ژل، اسپاترینگ مگنترون، اسپاترینگ پرتو یونی و رسوب شیمیایی بخار(CVD) تهیه کرد [۴و۵].

کاربردهای حسگری ZnO بسیار مورد توجه بوده و تحقیقات در این خصوص هم‌چنان ادامه دارد. در سال ۲۰۱۶ نانو ذرات ZnO توسط Bian و همکارانش با روش الکتروریسی تهیه و خواص حسگری آن نسبت به گاز استن بررسی شد [۶]. در سال ۲۰۱۷ اکسید روی دوپ شده با Ag به شکل نانو سوزنی با روش هیدروترمال توسط Al-Hadeethi و همکارانش تهیه و خواص حسگری آن مورد بررسی قرار گرفت [۷]. Li و همکارانش در سال ۲۰۱۸ ترکیب سه گانه Au/Fe_2O_3-ZnO را با روش رسوب دهی همزمان و فرآیند تابش با امواج میکرو سنتز کرده و حسگری برای گاز استن ساختند [۸]. Mutkule و همکارانش در سال ۲۰۱۸ لایه نازک ZnO را که با روش CBD در PH پایین تهیه شده بود به عنوان حسگر برای گاز NO_2 مورد استفاده قرار دادند [۹].

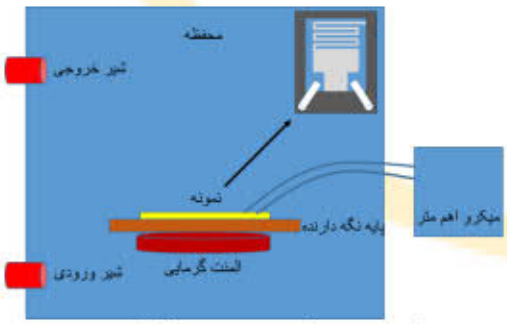
در این کار از روش آسان و ارزان قیمت لایه‌نشانی حمام شمیایی با تغییر دمای حمام شیمیایی برای تهیه لایه نازک ZnO استفاده شده و خواص حسگری آن بررسی شده است.

مواد و روش‌ها

جهت تمیزکاری زیرلایه‌های شیشه‌ای، ابتدا آن‌ها را به مدت شش ساعت درون اسیدنیتریک رقیق شده قرار داده و بعد به مدت ۱۵ دقیقه داخل استن در دستگاه التراسونیک نگه می‌داریم. سپس با آب مقطر آبکشی نموده و به مدت ۱۵ دقیقه دیگر در اتانول داخل دستگاه التراسونیک قرار می‌دهیم و در پایان زیرلایه‌ها را با آب دیونیزه آبکشی نموده و با گاز نیتروژن خشک می‌کنیم. جهت تهیه لایه نازک مقدار ۲۰ میلی لیتر از محلول ۰/۱۵ مولار سولفات روی به عنوان منبع یون‌های روی و ۲۰ میلی لیتر از محلول آمونیوم سولفات ۰/۰۵ مولار به عنوان عامل بافر درون بشر ریخته شد. زیرلایه تمیز شده به صورت عمودی در داخل محلول قرار داده شده و ۴۰ میلی لیتر محلول ۱/۵ مولار آمونیاک به صورت قطره قطره به داخل محلول اضافه شد. پس از ۲۰ دقیقه زیرلایه از داخل محلول خارج شده و پس از شستشو با آب دیونیزه در هوای آزاد خشک شد. معادله واکنش‌های صورت گرفته در داخل محلول به صورت زیر می‌باشد:

$$NH_3 + H_2O \leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$$
$$ZnSO_4 + NH_3 \leftrightarrow Zn(NH_3)_4^{2+} + (SO_4)^2$$
$$(NH_4)_2SO_4 + H_2O \leftrightarrow 2NH_4^+ + (SO_4)^{2-}$$
$$Zn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2$$
$$Zn(OH)_2 \rightarrow ZnO(s) + H_2O$$

سه نمونه لایه نازک نانو ساختاری ZnO در دماهای مختلف حمام یعنی ۶۰ °C، ۷۰ °C و ۸۵ °C تهیه شدند. میزان حساسیت نمونه‌های تهیه شده نسبت به غلظت‌های مختلف گاز استن، با قرارگیری در دستگاه دست ساز حسگر گازی، مورد بررسی قرار گرفت. عملکرد سیستم حسگری از طریق مقاومت سنجی لایه در دمای ۲۵۰ °C مورد بررسی قرار گرفت. با استفاده از چسب نقره بر روی لایه ZnO به فاصله ۱ میلی‌متر الکترود گذاری کرده و توسط اتصالات فلزی به میکرو اهم‌متر متصل گردید. شماتیکی از سیستم حسگر گازی که در آزمایشگاه ساخته شده در شکل ۱ مشاهده می‌شود.

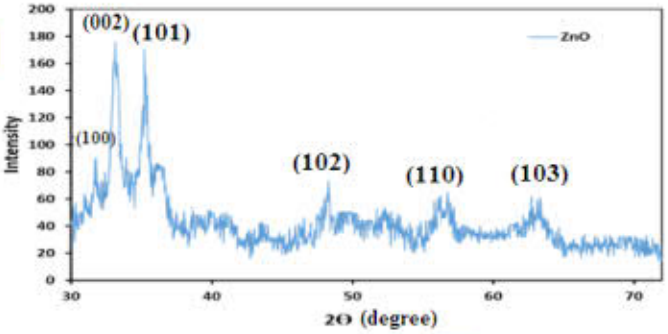


شکل ۱: شماتیکی از سیستم حسگر گازی

نتایج و بحث

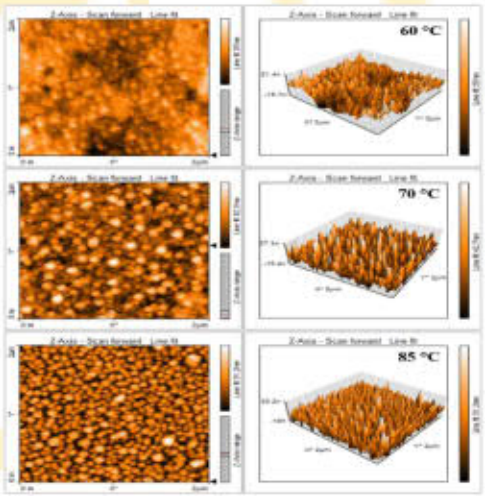
طیف XRD مربوط به نمونه نوعی ZnO در شکل ۲ نشان داده شده است. با توجه به شکل مشاهده می‌شود شش پیک عمده

تقریباً در زاویه‌های ۳۲، ۳٤، ۳٦، ٤۷، ٥٦ و ٦۳ به ترتیب متناظر با اندیس‌های میلر (۱۰۰)، (۰۰۲)، (۱۰۱)، (۱۰۲)، (۱۱۰) و (۱۰۳) وجود دارد که بنا بر کارت استاندارد شماره ۱٤٥۱-۳٦ مربوط به ساختار شش گوشی ورتسایت اکسید روی می‌باشد [۱۰]. رشد ترجیحی در زاویه ۳٤ درجه مربوط به صفحه میلر (۰۰۲) می‌باشد.



شکل ۲: طیف XRD برای لایه نازک ZnO

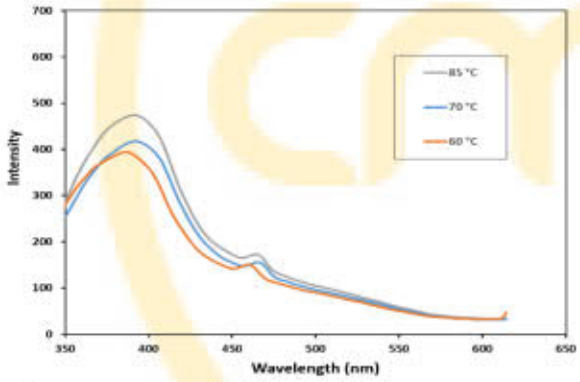
در شکل ۳ نتایج مربوط به آنالیز AFM نشان داده شده است. با مقایسه تصاویر AFM مربوط به نمونه‌های تهیه شده در محدوده‌ی دمای ٦۰ °C تا ۸٥ °C مشاهده می‌کنیم که با افزایش دما لایه نازک یکنواخت‌تری ایجاد شده است.



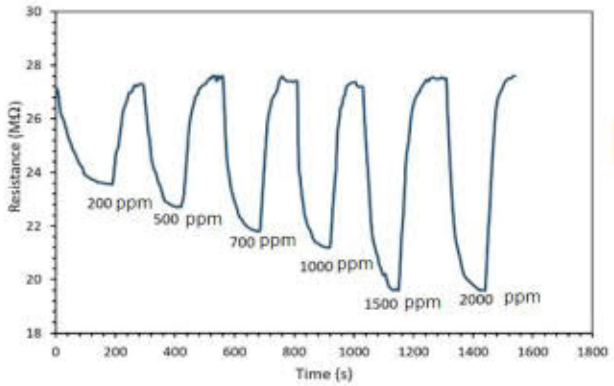
شکل ۳: تصاویر AFM برای لایه نازک ZnO تهیه شده در دماهای ٦۰ °C، ۷۰ °C و ۸٥ °C

در شکل ٤ نمودار فوتولومینسانس مربوط به سه نمونه تهیه شده در سه دمای مختلف نشان داده شده است. طول موج تحریک برابر با ۳۲٥ نانومتر می‌باشند. یک پیک اصلی در ۳۸٥ نانومتر و یک پیک ضعیف در ٤۳۷ نانومتر ظاهر شدند که به ترتیب مربوط به PL باند-باند یا لبه‌ی نوار در ناحیه UV و PL اکسایتونی در ناحیه سبز است [۱]. پیک UV معمولا به عنوان مشخصه‌ای از گسیل ZnO در نظر گرفته می‌شود که مربوط به گذار الکترون از پایین‌ترین نوار رسانش به بالاترین نوار ظرفیت می‌باشد. پیک ناحیه سبز هم معمولا از اثرات ناخالصی‌ها یا نقص‌های بلوری ایجاد می‌گردد. بنابراین وجود یک پیک قوی در ناحیه UV و پیک ضعیف در ناحیه سبز نشان دهنده ساختار بلوری خوب و کاهش نقص‌های بلوری می‌باشد. مشاهده می‌کنیم که با افزایش دما، شدت پیک UV افزایش یافته که بهبود ساختار بلوری را نشان می‌دهد.

نمودار مربوط به تغییر مقاومت با زمان برای نمونه ساخته شده در دمای حمام ۸٥ °C برای غلظت‌های ۲۰۰ppm تا ۲۰۰۰ ppm گاز استن در شکل ٥ نشان داده شده است. به دلیل کاهنده بودن گاز استن، با اعمال آن به نمونه میزان مقاومت نمونه کاهش پیدا می‌کند.



شکل ٤: نمودار فوتولومینسانس لایه نازک ZnO تهیه شده در دماهای ٦۰ °C، ۷۰ °C و ۸٥ °C

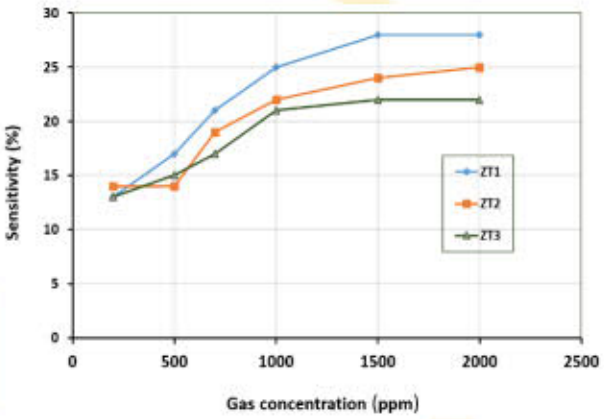


شکل ٥: نمودار تغییر مقاومت با زمان برای نمونه ساخته شده در دمای ۸٥ درجه سلسیوس برای گاز استن

نمونه‌های تهیه شده در دماهای ۸۵ °C، ۷۰ °C و ۶۰ °C را به ترتیب ZT1، ZT2 و ZT3 می‌نامیم. میزان حساسیت نمونه‌ها با توجه به فرمول زیر محاسبه می گردد:

$$S = [(R_{air} - R_{gas}) / R_{air}] \times 100$$

که در آن R_{air} مقاومت نمونه در هوا و R_{gas} مقاومت نمونه در معرض گاز مورد نظر می‌باشد. نمودار مربوط به میزان تغییر حساسیت نمونه‌ها با غلظت‌های مختلف برای گاز استون در شکل ٦ نشان داده شده است. بیشترین میزان حساسیت برای گاز استن مربوط به نمونه ZT1 با حساسیت ۲۸٪ و کمترین آن برای نمونه ZT3 با حساسیت ۲۱٪ می‌باشد.



شکل ۶: نمودار تغییر حساسیت سه حسگر ZT1، ZT2 و ZT3 بر حسب غلظت‌های مختلف گاز استون

مکانیسم حسگری لایه نازک نسبت به گاز استن معمولاً به صورت زیر بیان می‌شود. در ابتدا اکسیژن با گرم شدن لایه در هوا روی سطح اکسید روی جذب می شود. جذب اکسیژن اجزاء یونی مانند O^{2-} ، O_2^- و O^- را بدست می‌دهد که الکترون‌ها را از نوار رسانش کسب کرده‌اند و هر کدام در دمای کاری مشخص حسگر از سطح دفع می‌شوند. معمولاً O^- در دماهای حدود ۵۰۰ °C از سطح دفع می‌شود بنابراین در محدوده دمایی استفاده شده در اینجا یون‌های O^- که نسبت به بقیه پایدار هست، با استون واکنش انجام می‌دهند و خواص الکتریکی ZnO را تحت تاثیر قرار می‌دهند [۲].

نتیجه‌گیری

نمونه‌های ZnO با روش آسان و ساده CBD در سه دمای مختلف حمام شیمیایی با سطح یکنواخت تهیه گردید. خاصیت حسگری نمونه‌ها برای گاز استن مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که نمونه تهیه شده در دمای ۸۵ °C حساسیت بیشتری دارد.

سپاسگزاری

از سرکار خانم دکتر فرزانه بیات هیأت علمی گروه فیزیک دانشگاه شهید مدنی آذربایجان برای راهنمایی ایشان در ساخت دستگاه تست حسگر گازی صمیمانه تشکر می‌کنیم.

مرجع‌ها

[1] C. Jagadish, and S.J. Pearton; "*Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures: processing, properties, and applications*"; Elsevier, (2011).
[2] L. Schmidt-Mende, and J.L. MacManus-Driscoll; "ZnO–nanostructures, defects, and devices"; *Materials today* **10**, No. 5 (2007) 40-48.
[3] C.D. Lokhande, P.M. Gondkar, R.S. Mane, V.R. Shinde, and S.H. Han; "CBD grown ZnO-based gas sensors and dye-sensitized solar cells"; *Journal of alloys and compounds* **475,** No. 1-2 (2009) 304-311.
[4] V. S. Kindalkar, Sandeep K M, K. Kumara and S.M. Dharmaprakash; "Sol-gel synthesized spin coated GO: ZnO composite thin films: optical, structural and electrical studies"; *Materials Research Express* **6**, No. 9 (2019) 096435 (8 pages).
[5] E. G. Barbagiovanni, V. Strano, G. Franzo, I. Crupi, and S. Mirabella; "Photoluminescence transient study of surface defects in ZnO nanorods grown by chemical bath deposition"; *Applied Physics Letters* **106**, No. 9 (2015) 093108 (4 pages).
[6] H. Bian, et al.; "Improvement of acetone gas sensing performance of ZnO nanoparticles"; *Journal of Alloys and Compounds* **658**, No. 15 (2016), 629-635.
[7] Y. Al-Hadeethi, et al.; "Synthesis, characterization and acetone gas sensing applications of Ag-doped ZnO nanoneedles"; *Ceramics International* **43**, No. 9, (2017), 6765-6770.
[8] Y. Li, L. L. Chen, F.-xian Zhao; "Highly selective acetone sensor based on ternary Au/Fe_2O_3-ZnO synthesized via co-precipitation and microwave irradiation"; *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* **28**, No. 1, (2018), 137-144.
[9] S. Mutkule, S. Navale, V. Patil, K. Tehare, X. Liu, K.C. Gunturu, and R. Mane; "Chemical bath deposition of ZnO films at low pH for high chemoresistivity towards NO_2 gas"; *Materials Research Express* **5**, No. 7, (2018), 075021.
[10] B. Cao and W. Cai; "From ZnO Nanorods to Nanoplates: Chemical Bath Deposition Growth and Surface-Related Emissions"; *J. Phys. Chem. C* **112**, No. 3 (2008) 680-685.

مطالعه نظری خواص ترابرد الکتریکی در نانوساختارهای نامتجانس مولکولی

باقری، سیدحسین[۱]؛ شکری، علی اصغر[۲]؛ سلامی، نادیا[۳]

[۱] گروه فیزیک، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

[۲] گروه فیزیک، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

[۳] گروه فیزیک، واحد یاسوج، دانشگاه آزاد اسلامی، یاسوج، ایران

چکیده

دراین‌مقاله، ما ترابرد الکتریکی را از طریق یک پل مولکولی نامتجانس فولرن- پنتاسن به عنوان گیرنده الکترون و دهنده ی الکترون، به همراه با دوالکترود نیمه بی نهایت مس مطالعه می کنیم. محاسبات ما براساس رویکرد تابع گرین با تقریب تنگ بست نزدیکترین همسایه است. به همین دلیل، یک استنباط کلی و نظری برای محاسبه خود انرژی یک الکترود شبکه مکعبی مرکز سطحی با استفاده از تابع تبدیل یکانی معرفی شده است بر اساس این مدل، تأثیرات مختلف هندسه تماس ها و همچنین مقادیر مختلف ولتاژ گیت اعمال شده به طور جامع بررسی می شود.

واژه های کلیدی: *فولرین، تنگ بست، تابع گرین*

Theoretical study of properties Electric transport in molecular heterogeneous nanostructures

Bagheri, Seyed Hossein[1]; Shokri, Ali Asghar[2]; Salami, Nadia[3]

[1] *Department of Physics, Payame Noor University (PNU), P.O.BOX 19395-3647, Tehran, Iran*

[2] *Department of Physics, Payame Noor University (PNU), P.O.BOX 19395-3647, Tehran, Iran*

[3] *Department of Physics, Yasooj Branch, Islamic Azad University, Yasooj, Iran*

Abstract

In this paper, we study electrical transport through a fullerene-pentacene heterogeneous molecular bridge as an electron receiver and electron donor, along with two semi-infinite copper electrodes. Our calculations are based on the Greens function approach with the nearest neighbor constriction approximation. For this reason, a general and theoretical inference for calculating the energy of a surface center cubic lattice electrode using the unit conversion function is introduced. Based on this model, the different effects of contact geometry as well as different values of applied gate voltage are comprehensively investigated.

***Keywords**: Fullerene, tight binding, Greens function*

PACS No. 744/5000

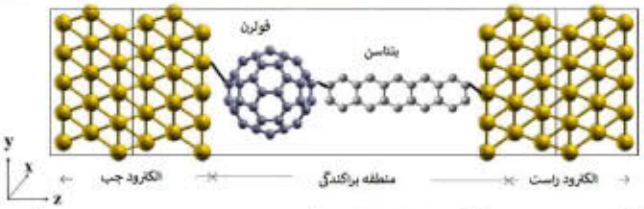
مقدمه

درک نحوه هدایت الکترون ها درنانودستگاه ها با اندازه اتمی و مولکولی یک موضوع تحقیق بسیار فعال درحال حاضراست. در چندین آزمایش اخیر[۳-۲-۱]، جریان الکتریکی از طریق رساناهای واقعا اتمی و مولکولی درحد واندازه یک اتم واحد، اندازه گیری شده است. برای ارائه بینش مکانیزم های هدایت الکترون درمقیاس اتمی و مولکولی، ویژگی های انتقال کوانتومی دستگاه مولکولی مبتنی بر

ساختارهای نامتجانس مولکولی فولرن وپنتاسن را با استفاده اصول اولیه [۶-۵-۴] مورد بررسی قرارداده ایم.

ما دراین پژوهش قصد داریم درابتدا، خواص ترابرد الکتریکی (شامل احتمال عبوردهی الکتریکی، جریان الکتریکی، و...) در ساختارهای نامتجانس مولکولی متصل به الکترودهای مس با درنظرگرفتن ولتاژ درگاهی، ولتاژ خارجی وپهنای مولکول های بکاررفته را دریک ساختار شامل (الکترود، پنتاسن، فولرن، الکترود) دررژیم همدوس، مورد بررسی قرار دهیم [۷].

درشکل ۱، سیستم پیشنهادی ما یک ساختارنامتجانس مولکولی پنتاسن -فولرن به عنوان منطقه مرکزی است که بین دوالکترود نیمه بی نهایت مس با یک ساختارکریستال مکعبی مرکز سطحی با محورهای (۱۱۱) قرار دارد. محاسباتمان مبتنی بر روش تابع گرین در چارچوب تقریب بستگی قوی (تنگ‌بست) با نزدیک‌ترین همسایه است. به کمک روش تابع گرین، ضرایب عبوردهی الکترون فرودی را محاسبه کرده، سپس جریان الکتریکی را بااستفاده ازرابطهٔ لاندئور بوتیکربه دست می‌آوریم وبا محاسبات عددی، اثرات اتصال‌های مختلف، پهنای مولکول، ولتاژ درگاهی، ولتاژ بایاس را روی جریان الکتریکی دراین ساختار مورد بررسی قرارمی دهیم.



شکل ۱: تصویر شماتیک، نمای اتصال مولکول نامتجانس فولرن-پنتاسن به الکترود های مس را نشان می دهد

محاسبات

هامیلتونی کل سیستم را دراین تقریب موثر می توان به صورت زیر نوشت:

$$H=H_{electrodes}+H_{MD}+H_{contact} \qquad (۱)$$

$$H_l=\sum_i \varepsilon_i c_i^{\dagger} c_i+\sum_{<ii'>} t_{i\,i'}(c_i^{\dagger} c_{i'}+hc.) \qquad (۲)$$

به طوریکه هامیلتونی $H_{electrodes}$ و H_{MD} را می توان با H_l برای الکترودهای چپ و راست وهمچنین ساختار مولکولی مورد نظر که در آن رابطه l (=L,R,MD) است، نشان داد. دررابطه (۲) ε_i انرژی‌جایگاهی و $t_{i\,i'}$ عنصرماتریس پرش بین مکان های $<i\,i'>$ نزدیکترین‌همسایه اتم‌های کربن مولکول C60 ومولکول پنتا سن به الکترودهای چپ و راست را نشان می دهد. همچنین $H_{Contact}$ هامیلتونی تماس مولکول ها با الکترود چپ و راست می باشد.

در جدول (۱) مقادیر t (انرژی هاپینگ بین اتمهای کربن با پیوند تک و دوگانه) را با t_1 و t_2 وانرژی هاپینگ بین مولکول و الکترودها را با t_c نشان داده ایم [۸] ازاین رو، برهم کنش بین اتمهای سطح مقطع الکترودها واتمهای انتهایی ساختارنامتجانس مولکولی را می توان با هامیلتونی تماس $H_{Contact}$ به صورت زیر نوشت:

$$H_{Contact}=\sum_{<i_L i_C>} t_{i_L i_M}(C_{i_L}^{\dagger} C_{i_M}+h.c)+\sum_{<i_R i_C>} t_{i_R i_M}(C_{i_L}^{\dagger} C_{i_M}+h.c) \qquad (۳)$$

دراینجا ماتریس تابع گرین مسئله G_M^{-1} را به صورت تابع گرین ساختار مولکولی $G_{\circ}^{-1}{}_M$ (بدون در نظر گرفتن اتصالات) وتصحیح های خودانرژی به علت حضور الکترودهای چپ (Σ_L) وراست (Σ_R) نوشته می شود:

$$G_M^{-1}=G_{\circ}^{-1}{}_M-\Sigma_L-\Sigma_R \qquad (۵)$$

به طوریکه در آن

$$G_{\circ}^{-1}{}_M=(E+i\theta^{+})I+H_{MD} \qquad (۶)$$

با دا شتن این ماتریس می توان ضریب عبوردهی الکترون فرودی را برای این ساختاربه صورت زیر نوشت [۹]

$$T(E,V_a)= \qquad (۷)$$

$$Tr\left(\Gamma_L\left(E+\frac{eV_a}{2}\right)G_M(E,V_a)\,\Gamma_R\left(E-\frac{eV_a}{2}\right)G_M^{\dagger}(E,eV_a)\right)$$

که در اینجا:

$$\Gamma_{L,R}(E)=i\Sigma_{L,R}(E)-\Sigma_{L,R}^{\dagger}(E) \qquad (۸)$$

چگالی حالتها مطابق با فرمول بالا از حالتها ی پر شده الکترود چپ با پتانسیل شیمیایی μ_L و حالتهای پر شده الکترود راست باپتانسیل شیمیایی μ_R رامی توان بفرم تابع گرین زیر معرفی کرد:

$$\mathrm{DOS}(E)=-\frac{1}{\pi}ImTr[G_M(E)] \qquad (۹)$$

$$\Sigma_{\alpha}=\sum_{n_\alpha n'_\alpha} t'_{n_\alpha} t'^{*}_{n_\alpha}(g_\alpha)_{n_\alpha n'_\alpha} \qquad (۱۰)$$

برای ارا نه تابع موج سیستم ویژه حالت های دقیق الکترودرا از ضرب تانسوری زیر بدست می آوریم:

$$|K>=|K'_z>\otimes|K'_x \text{ و } K'_y> \qquad (۱۱)$$

ویژه حالت عرضی $|K'_x \text{ و } K'_y>$ طبق روابط زیر بدست میآید:

$$|K'_x \text{ و } K'_y> = \sqrt{\frac{۲\sqrt{۲}}{(N_x-N_Y+N_Z+\sqrt{۲})}}\sqrt{\frac{۲\sqrt{۲}}{(N_x+N_Y-N_Z+\sqrt{۲})}} \quad (۱۲)$$

$$\times \sin\ (an_xk_x) \times \sin\ (an_yk_Y)\ |n_xn_y>$$

این امر باعث می شـود که حالت های عرضـی با ویژه مقادیر زیر حاصل شود.

$$\varepsilon\left(k_x \text{ و } k_y\right) = ۲t_x \cos\ (k_xa)\ + ۲t_y \cos\ (k_xa) \quad (۱۳)$$

در رابطه بالا aپارامترشبکه است. تابع موج طولی در راستای محور z همانند یک زنجیره اتمی یک بعدی می باشد:

$$|K_z>=\sqrt{\frac{۲\sqrt{۲}}{(-N_x+N_Y+N_Z+\sqrt{۲})}} \times \sin\ (an_zk_z)\ |n_z> \quad (۱۴)$$

با ویژه حالت زیر

$$\varepsilon(K_z) = ۲t_z \cos(k_za) + \varepsilon. \quad (۱۵)$$

بنابراین ماتریس تابع گرین سـطحی الکترودها از رابطه زیر قا بل محاسبه می باشد.

$$< m_B|(g_\alpha)_{n_\alpha n'_\alpha}|n_B >= \quad (۱۶)$$

$$\sum_k \frac{<m_b|K><K|n_B>}{E+i\theta^+-۲t_z\cos(k_za)-\varepsilon.-\varepsilon\left(k_x,k_y\right)}$$

برای محاسـبه جریان الکتریکی از رابطه (۷) ضـریب عبوردهی الکتریکی کمک گرفته و سپس با استفاده از رابطهٔلاندئور- بوتیکر به صورت زیر محاسبه می کنیم [۱۰].

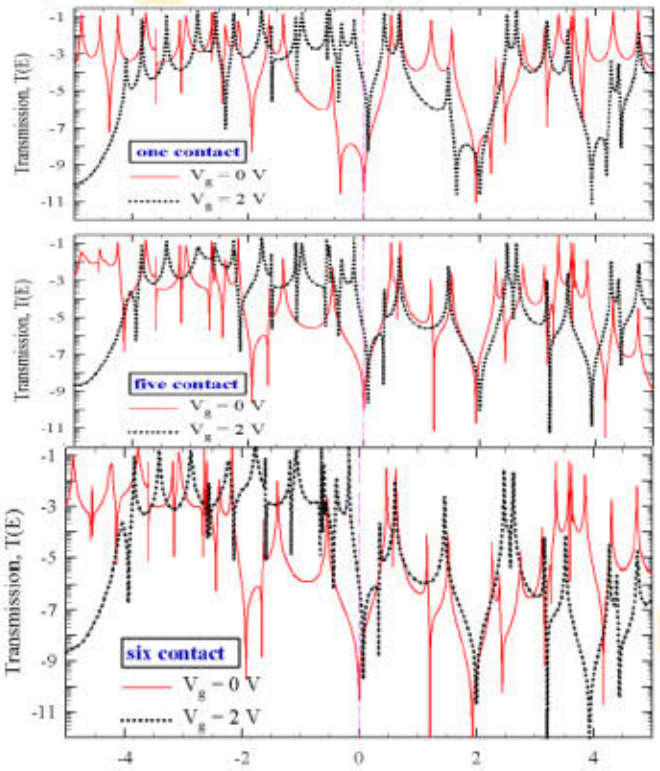
$$I=2e/h\int_{-\infty}^{+\infty} dET\ (E)\ [f_L\left(E+\frac{V_a}{۲}\right)-f_R\left(E-\frac{V_a}{۲}\right)] \quad (۱۷)$$

جدول۱:انرژی هاپینگ و انرژی جایگاهی مولکول فولرین و مولکول پنتاسن

اتم	$t_۱$	$t_۲$	t_c	$\varepsilon.$
C60	۲.۵۰	۲.۷۵	۱.۲۵	۰.۰۰
$C_{22}H_{14}$	۲.۲۵	۲.۵۰	۱.۲۵	۰.۰۰

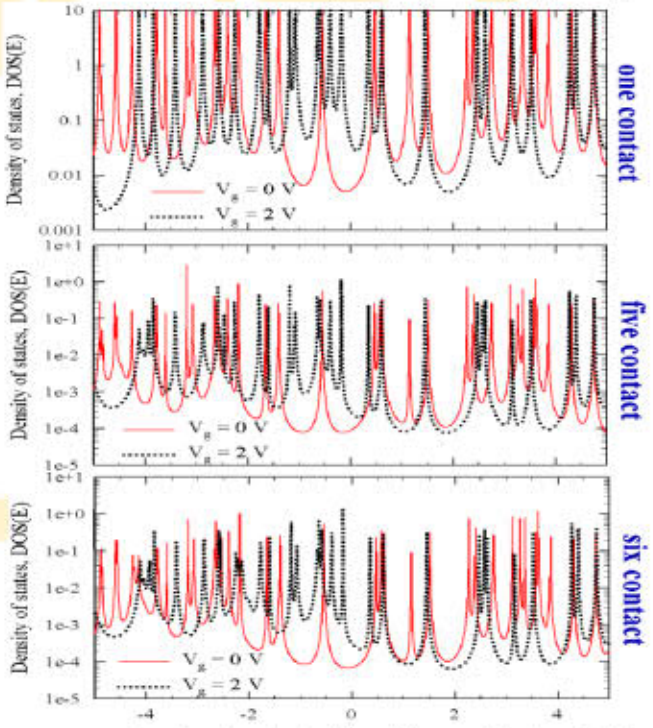
نتایج و بحث

دراین مطالعه، خصـوصـیات ترابرد الکتریکی یک دسـتگاه مولکولی نامتجانس و همچنین تأثیر هندسه های تماس با آنها به طور گسترده بررسی شده است. نتایج نشان می دهد که جفت شدن دو مولکول به الکترودهای نیمه بی نهایت باعث می شود که حالتهای انرژی متمایز مولکولها، جدا و گسترده شده و به طور محسوسی تغییر کنند. در این زمینه، به نظر می رسـد که تماس های مختلف می توانند خصوصیات الکترونیکی را تعدیل کنند بنابراین، مطابق با نمودارهای بدسـت آمده (شـکل های ۲ و۳)، نشـان می دهد که قدرت پیک ها برای تماس های منفرد نسـبتاً به قدرت تماس های متعدد بیشتر برده و جفت شدگی بهتری را نشان می دهد. برآوردها نشان می دهد که مقدار ضریب احتمال عبورحامل های بار برای تماس منفرد نسبت به تماس چند گانه مخصـوصـاً نزدیک به سـطح فرمی، متفاوت اسـت. دلیل آن مربوط به تغییر فاز امواج الکترونی که از طریق سـاختار نامتجانس مولکول فولرین-پنتاسـن درتماس چندگانه، باعث تداخل کوانتومی سـازنده یا ویرانگر می شـود. می توان انتظار داشـت که، حامل های بار از طریق تونل زنی کوانتومی و رزونانس در رژیم منسجم منتقل شوند، زیرا انرژی آنها نزدیک به سطح مولکولی است. علاوه بر روشـهای مختلف اتصـال، ولتاژگیت می تواند به طور قابل توجهی تونل زنی رزونانس دسـتگاه را با تمام موارد در نظر گرفته شـده تنظیم و کنترل کند. به عنوان یک مقدار اندازه گیری شـده، مشـخص جریان- ولتاژ دسـتگاه با یک و شـش تماس، ازمولکول فولرن بـه الکترود چپ برای هر دو مقـدار و لتـاژ گیت

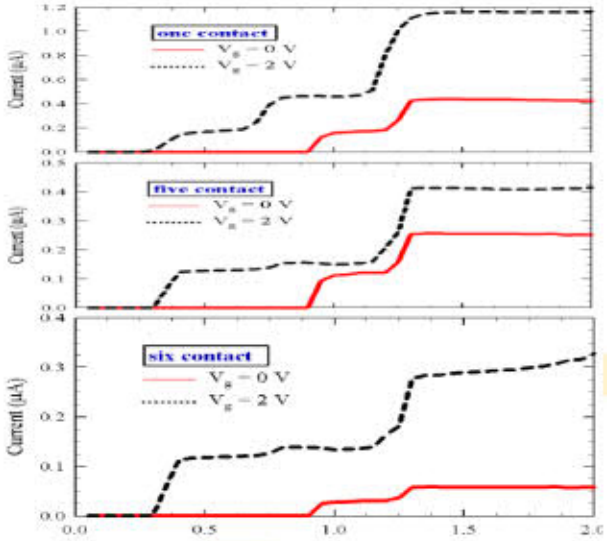


شـکل ۲: نمودار لگاریتمی ضـریب احتمال عبور را برای تماس های تک و پنج و شش تایی اتم کربن مولکول فولرین و پنتاسن به الکترودها

$V_g = 0$ و $V_g = 2$ v محاسبه می شود (نگاه کنید به شکل۴). در نمودار شکل ۴، مشخصه جریان-ولتاژ تماس تک تایی مولکول فولرن نسبت به تماس های دیگر، جریان بیشتری را نشان می دهدزیرا هندسه های تماس، دیمر شدن پیوند و دوپینگ انتقال بار با ولتاژ گیت، نقش مهمی در هدایت الکترون داشته مقدار جریان خروجی را تغییر می دهد. بنابراین، این نمودارها رفتار اهمی را در ولتاژآستانه کمتراز ۰٫۶ ولت را نشان می دهند و برای ولتاژهای بزرگتر از ۰٫۶ ولت غیراهمی هستند. با تنظیم ولتاژ گیت می توان جریان عبوری از سیستم را کنترل و هدایت کرد، همچنین در شکل های ۲ و۳ تماس پنج تایی مولکول فولرن به الکترودچپ، نشان می دهد که، وجود انسداد کولنی باعث کاهش رسانندگی و جریان الکتریکی شده و تعداد پیک ها را به وضوح کاهش می دهد. به عنوان یک نتیجه گیری نهایی می توان گفت مدل پیشنهادی ما پیش بینی می کند که دستگاه های دهنده و گیرنده دیودمولکولی و ترانزیستورها نسبت به هندسه تماس های متفاوت مولکول با الکترودها و همچنین وابستگی متفاوت به ولتاژ گیت، می توانند جریان الکتریکی را کنترل و هدایت کنند.



شکل ۳: نمودار لگاریتمی چگالی حالات را برای تماس های تک و پنج و شش تایی اتم کربن مولکول فولرین و پتاسن به الکترودها



[1]

شکل۴: نمودار مشخصه جریان-ولتاژ را برای تماس های تک و پنج و شش تایی مولکول فولرین و پتاسن به الکترودها در ولتاژ های گیت صفرو ۲ ولت

مرجع ها

[1] P. A. Petrini, R. Silva, and R.Oliveira; "Hybrid Nano membrane-based capacitors for the determination of the dielectric constant of semiconducting molecular ensembles"; Nanotechnology 29, (2018) 265201-265209.

[2] C. Jaochim, J. K. Gimzewski and A. Aviram; "Electronics using hybrid-molecular and mono-molecular devices"; *Nature Vol* **408,** (2000) 541-548.

[3] C. Zhou, M. A. Reed, C. J. Muller, T. P. Burgin, and J. M. Tour; "Conductance of a Molecular Junction"; Science Vol. **278**, (1997) 252-254.

[4] H. Song, Y. Kim, Y. H. Jang, H. Jeong, M. A. Reed and T. Lee; "Observation of molecular orbital gating"; *Nature Vol.* **462,** (2009) 1039-1043.

[5] N. Weibel, A. Mishchenko, T. Wandlowski, M. Neuburger, Y. Leroux and M. Mayor; "Catechol-Based Macrocyclic Rods: En Route to Redox-Active Molecular Switches"; *European Journal Organization Chemistry* **35,** (2009) 6140-6150.

[6] C. A. Nijhuis, W. F. Reus, A. C. Siegel and G. M. Whitesides; "A Molecular Half-Wave Rectifier"; *Journal American. Chemistry Society* **133**, (2011) 15397-15411.

[7] J. A. Smerdon, N. C. Giebink, N. P. Guisinger, P. Darancet and J. R. Guest; "Large Spatially Resolved Rectification in a Donor-Acceptor Molecular Heterojunction"; *Nano Letter* **16**, (2016) 2603-2607.

[8] B. S. Bhardwaj, T. Sugiyama, N. Namba, T. Umakoshi, T. Uemura, T. Sekitani and P. Verma; "Orientation analysis of pentacene molecules in organic field effect transistor devices using polarization-dependent Raman spectroscopy"; *Science Reports* **9**, (2019) 15149-15157.

[9] M. Kotiuga, P. Darancet, R. Carlos, R. Arroyo, L. Venkataraman and J. B. Neaton; "Adsorption-Induced Solvent-Based Electrostatic Gating of Charge Transport through Molecular Junctions"; *Nano Lett* **15,** (2015) 4498-4502.

[10] M. Buttiker, Y. IMRY and R. Landauer; "JOSEPHSON BEHAVIOR IN SMALL NORMAL ONE-DIMENSIONAL RINGS"; *Physics Letter A* **96**, (1983) 365-367.

[11] A. Shokri and S. M. Mirzanian; "Transport engineering design of AND and NOR gates with a 1,4-2-phenyl-dithiolate molecule"; *The Journal* of *Molecular Modeling* **21**, (2015) 29-35.

عملکرد فتوولتائیک سلول خورشیدی بر پایه نقره بیسموت یدید در حضور ناخالصی تیوره

حسینی ، سیده سکینه[۱] ؛ عادلی فرد ، مهدی[۲]

[۱و۲] دانشکده فیزیک دانشگاه دامغان، میدان دانشگاه، دامغان

چکیده

ترکیبات نقره بیسموت یدید (SBI) به علت ماهیت غیر سمی و پایداریشان، مواد مناسبی برای جایگزینی پروسکایت سربی هستند. در پژوهش حاضر، سلول خورشیدی بر پایه SBI ساخته شد و تأثیر ناخالصی تیوره روی خواص فتوولتائیک این نوع سلول خورشیدی مورد بررسی قرار گرفت. مشخصه‌یابی‌ها نشان می‌دهد افزودن ناخالصی سبب بهبود ریخت شناسی شده‌است. همچین مشاهدات نشان داد که لایه‌های جاذب دارای ضریب جذب بالای $10^4\ cm^{-1}$ در ناحیه طول موج مرئی هستند و مقادیر انرژی گاف نواری در محدوده ۱/۹۲-۱/۸۵ الکترون ولت می‌باشند. این ویژگی‌ها سبب می‌شوند که این ترکیبات موارد مناسبی برای استفاده در سلول خورشیدی باشند. مشاهده شد که افزودن ناخالصی سبب بهبود بازده سلول‌های خورشیدی می‌شود و مقدار آن از ۰/٤٤ درصد در نمونه خالص به ۰/۸۷ درصد در حضور ناخالصی تیوره افزایش پیدا کرد.

Photovoltaic performance of silver bismuth iodide based solar cell in the presence of thiourea impurity

Hosseini, Seyyedeh Sakineh[1]; Adelifard, Mehdi[2]

[1,2]Department of Physics, Damghan University, Damghan,

Abstract

Due to the non-toxic and air-stable nature of silver bismuth iodide (SBI) compounds, they are suitable materials to replace lead-based perovskite. In this research, SBI based solar cell was prepared and the influence of thiourea as impurity on the photovoltaic properties of this solar cell were investigated. Characterizations revealed that improvement in morphology was also observed with adding impurity. All layers had a relatively high absorption coefficient $>10^4\ cm^{-1}$ in the visible wavelengths, and the bandgap values varied in the range from 1.85 to 1.92 eV. These characteristics make these materials especially suited for solar cells. Also, it was observed that the addition of impurity improved the efficiency of solar cells and it increased from 0.44% in the pure sample to 0.87% in the presence of thiourea impurity.

مقدمه

مواد بر پایه پروسکایت‌های سربی به علت ویژگی‌های منحصر به فردی چون ضریب جذب اپتیکی بالا، گاف نواری مناسب، طول پخش زیاد حامل‌ها، تحرک پذیری بالای حامل‌ها و سرعت کم بازترکیب حامل‌ها انقلابی در سلول‌های خورشیدی ایجاد کرده‌اند. سلول‌های خورشیدی پروسکایتی بر پایه سرب با توجه به بهبود بی سابقه بازده تا ۲۳/۳ درصد، پیشتاز تحقیقات بوده‌اند [۵-۱].

با این حال، سمیت سرب و پایداری کم سلول‌های خورشیدی پروسکایت بر پایه سرب، یک مانع اساسی برای تجاری سازی و تولید گسترده این نوع از سلول‌های خورشیدی می‌باشد [٦و٧].

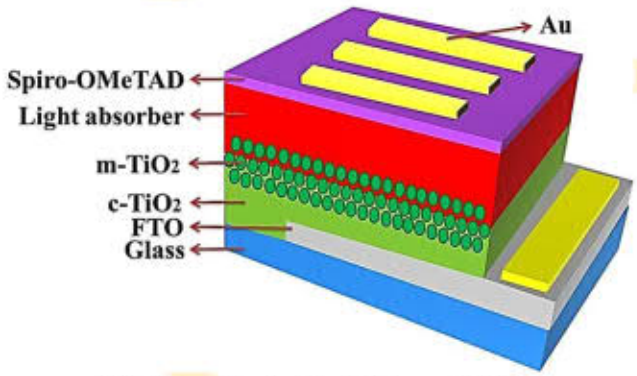
وجود چنین مشکلاتی سبب گرایش محققان به سمت زمینه‌های پژوهشی جدید بر روی سلول‌های خورشیدی پروسکایتی بدون سرب شد. اخیراً تحقیق و بررسی‌های مختلفی در زمینه عناصر ممکن برای جایگزینی سرب در ساختار پروسکایت‌های هالید فلزی انجام شده است [۱۲-۸].

با توجه به مطالعات صورت گرفته، ترکیبات بر پایه بیسموت به دلیل پایداری خوب، غیرسمیت و نیز ضریب جذب اپتیکی بالا، به عنوان مواد نوید بخش برای لایه فعال سلول خورشیدی به شمار می‌آیند [۱۹-۱۳]. با این حال، کارهای زیادی با هدف ارزیابی پتانسیل ترکیبات بر پایه بیسموت در سلول‌های خورشیدی برای انجام دادن باقی مانده است. مسئله اصلی ترکیبات بیسموتی بازده پایین به علت گاف نواری تقریباً بزرگ (نسبت به ترکیبات سربی) آن‌ها می‌باشد. این ضروری است که بتوان روش‌هایی برای بهبود مورفولوژی و تنظیم گاف نواری با هدف دستیابی به انرژی گاف نواری بهینه (~۱/۵ eV) برای بهبود کارایی اپتیکی ترکیبات بیسموتی به کار گرفت تا سبب افزایش بازده این نوع از سلول خورشیدی شود.

در بین ترکیبات بیسموتی مختلف مشاهده شده است که ترکیبات نقره بیسموت یدید (SBI) در مقایسه با سایر ترکیبات دارای خواص و ویژگی‌های مناسب‌تری برای استفاده در ساختار سلول خورشیدی می‌باشند. بر همین اساس، در پژوهش حاضر سلول‌های خورشیدی بر پایه ترکیبات نقره بیسموت یدید ساخته شده و تأثیر ناخالصی تیوره روی بهبود عملکرد سلول مربوطه بررسی شد.

روش آزمایش

برای ساخت سلول خورشیدی، ساختار مزوپروس مستقیم FTO/c-TiO_2/m-TiO_2/SBI/spiro-OMeTAD/Au به کار گرفته شد. ابتدا قسمتی از بستر رسانای شفاف FTO با استفاده از هیدروکلریک اسید و پودر روی سونش شد و سپس با استفاده از آب دیونیزه و استون و ایزوپروپانول شستشو داده شدند و سپس نمونه‌ها در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد خشک شدند. سپس محلول مربوط به لایه c-TiO_2 با استفاده از ترکیب تترا تیتانیوم ایزوپروپکساید تهیه شد و محلول حاصل با استفاده از دستگاه لایه نشانی چرخشی روی لایه FTO لایه نشانی شده و در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد خشک شد. برای تهیه محلول m-TiO_2 خمیر اکسید تیتانیوم و اتانول خشک با نسبت ۱:۶ مخلوط شدند. محلول حاصل روی لایه c-TiO_2 لایه نشانی شده و در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد خشک شد. برای تهیه محلول پروسکایتی، مقدار ۰/۵ گرم از مخلوط پودرهای یدید نقره و یدید بیسموت با نسبت مولی ۲ =AgI/BiI_3 در ۱/۵ میلی لیتر DMSO در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد حل شد و به مدت ۲ ساعت روی همزن قرار گرفت. برای افزودن ناخالصی، مقدار مشخصی از تیوره به محلول اضافه شد. جهت تهیه لایه نازک، محلول تهیه شده با سرعت ۴۵۰۰ دور بر دقیقه و به مدت ۳۰ ثانیه لایه نشانی شد. برای یکنواختی بهتر لایه‌ها و رسیدن به ضخامت بهینه لایه نشانی سه بار تکرار شد. در نهایت لایه‌ها در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد خشک گردید. برای تهیه محلول مربوط به لایه انتقال دهنده حفره، مقدار مشخصی از اسپایرو در کلرو بنزن حل شده و سپس روی لایه جاذب لایه نشانی شد. در نهایت لایه نشانی الکترود طلا با استفاده از روش تبخیر حرارتی در خلاء انجام شد. شکل ۱ تصویر شماتیکی از سلول نهایی ساخته شده را نشان می‌دهد.

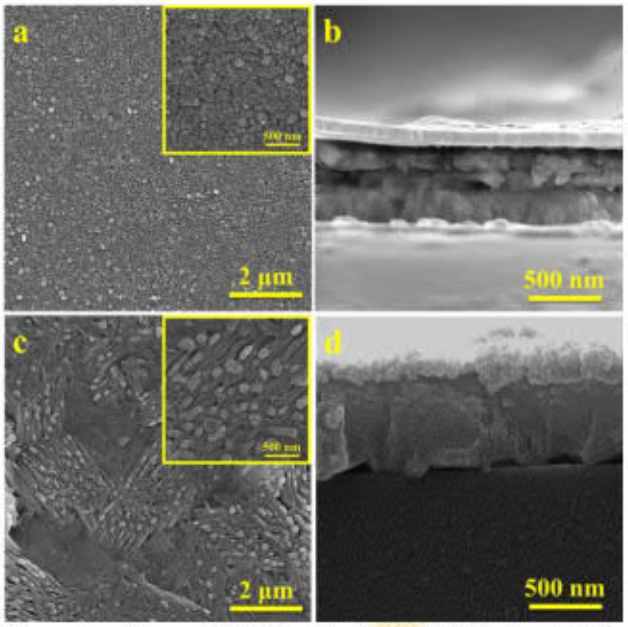


شکل ۱ : تصویر شماتیک سلول خورشیدی ساخته شده

خواص ساختاری، ریخت شناسی و اپتیکی لایه‌های جاذب پروسکایتی تهیه شده با بهره گیری از آنالیز الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD)، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) از نمونه‌ها و طیف سنجی مرئی-فرابنفش (UV-Vis) مورد مطالعه قرار گرفتند. خواص فتوولتائیک مربوط به سلول‌های خورشیدی ساخته شده نیز با استفاده از دستگاه شبیه ساز نور خورشید بررسی شد.

نتایج و بحث

شکل۲ تصاویر FESEM لایه نازک SBI را به صورت خالص و در حضور ناخالصی تیوره نشان می‌دهد. مطابق تصویر شکل ۲(a) مشاهده می‌شود که نمونه نقره بیسموت یدید خالص از دانه‌های کرچکی تشکیل شده است. ضخامت مربوط به لایه‌های مختلف در تصویر مقطع عرضی در شکل ۲(b) نشان داده شده است. براساس تصویر شکل ۲(c) برای نمونه‌ها در حضور ناخالصی مشاهده شد که سطح لایه با دانه‌های نسبتا بزرگتری پوشش داده شدند و ضخامت مربوط به لایه‌های مختلف سلول نیز در شکل ۲(d) قابل مشاهده است.



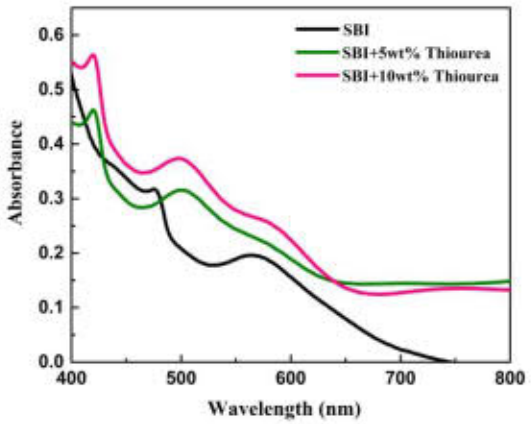
شکل۲ : تصاویر a FESEM) لایه نازک SBI، b) تصویر مقطع عرضی سلول خورشیدی بر پایه SBI، c) لایه نازک SBI با ناخالصی تیوره (۱۰ درصد وزنی) و d) تصویر مقطع عرضی سلول خورشیدی بر پایه SBI به همراه ناخالصی تیوره

میزان جذب نوری نمونه‌ها توسط طیف سنج نوری مرئی-فرابنفش اندازه گیری شد. مطابق شکل ۳، همه نمونه‌ها لبه جذبی در محدوده ۶۷۰-۶۴۵ نانومتر دارند.

ضریب جذب اپتیکی با استفاده از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$\alpha = \frac{2.303 \times A}{d} \qquad (۱)$$

که در آن d ضخامت لایه، A میزان جذب می‌باشد. مشاهده شد که برای همه نمونه‌ها ضریب جذب در ناحیه نور مرئی از مرتبه بیشتر از 10^4 cm^{-1} می‌باشد.

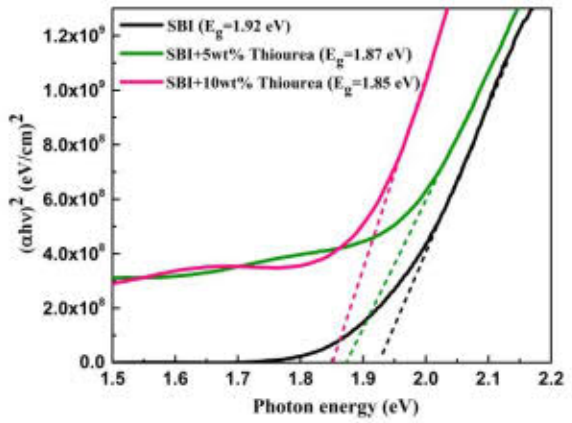


شکل۳ : نمودار جذب بر حسب طول موج برای نمونه‌های مختلف

گاف نواری با استفاده از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

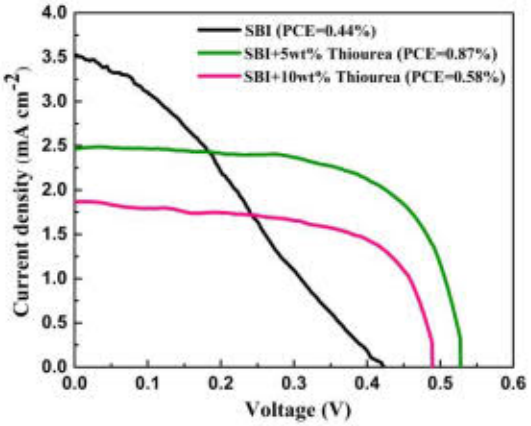
$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \qquad (۲)$$

که در آن α ضریب جذب، A یک مقدار ثابت، hν انرژی فوتون، E_g انرژی گاف نواری می‌باشد. مطابق شکل ٤ برای یافتن مقادیر انرژی گاف نواری هر نمونه، نمودار تغییرات انرژی $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون (hν) رسم می‌شود و با محاسبه شیب نمودار در انرژی‌های بالا می‌توان گاف نواری را محاسبه کرد. مشاهده می‌شود که نواقص می‌توانند در مقدار انرژی گاف نواری نقش داشته باشند و با حضور نواقص این کمیت باریک‌تر می‌شود و از ۱/۹۲ الکترون ولت در نمونه خالص به ۱/۸۵ الکترون ولت در نمونه به همراه ناخالصی کاهش می‌یابد.



شکل٤ : نمودار تغییرات انرژی $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون (hν) برای نمونه‌های مختلف

نتایج مربوط به آنالیز جریان-ولتاژ مربوط به سلول‌های خورشیدی ساخته شده با استفاده از دستگاه شبیه ساز نور خورشید در شکل ۵ و جدول ۱ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، عملکرد سلول خورشیدی با استفاده از ناخالصی تیوره بهبود پیدا کرده و بازده سلول مربوطه از ۰/٤٤ در صد در نمونه خالص به ۰/۸۷ درصد در نمونه به همراه ناخالصی تیوره افزایش پیدا کرده است. این می‌تواند به علت بهبود مورفولوژی نمونه‌ها و کاهش گاف نواری و در نتیجه بهبود انتقال الکترون و حفره در سلول خورشیدی باشد.



شکل ۵ : نمودار جریان-ولتاژ سلول‌های خورشیدی

جدول ۱ : داده‌های مربوط به آنالیز جریان-ولتاژ سلول‌های خورشیدی

نام ترکیب	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA cm^{-2})	FF (%)	PCE (%)
SBI	۰/٤۲	۳/۵	۳۰	۰/٤٤
SBI+5wt% Thiourea	۰/۵۳	۲/۵	۰/٦۷	۰/۸۷
SBI+10wt% Thiourea	۰/٤۹	۱/۹	۰/٦٤	۰/۵۸

نتیجه گیری

در این پژوهش، سلول خورشیدی بر پایه ترکیبات نقره بیسموت یدید تهیه شد. تأثیر ناخالصی تیوره در خصوصیات ساختاری، ریخت شناسی و اپتیکی ترکیبات نقره بیسموت یدید و همچنین عملکرد سلول خورشیدی بررسی شد. با توجه به تصاویر FESEM ریخت شناسی سطح نمونه های خالص، در حضور ناخالصی‌ها بهبود یافته است. تمام لایه‌ها در ناحیه نور مرئی لبه جذبی در محدوده ٦۷۰-٦٤۵ نانومتر و ضریب جذب نسبتاً بالایی ازمرتبه بیشتر از 10^4 cm^{-1} دارند و انرژی گاف نواری در لایه ها از ۱/۹۲ به ۱/۸۵ ولت کاهش یافت. همچنین عملکرد سلول خورشیدی در حضور تیوره بهبودد یافت و بازه سلول‌های خورشیدی از ۰/٤٤ در صد در نمونه خالص به ۰/۸۷ درصد در نمونه به همراه ناخالصی تیوره افزایش پیدا کرد.

مرجع‌ها

[1] Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y., & Miyasaka, T. (2009). Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *Journal of the American Chemical Society*, *131*(17), 6050-6051.

[2] Kim, H. S., Lee, C. R., Im, J. H., Lee, K. B., Moehl, T., Marchioro, A., ... & Grätzel, M. (2012). Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%. *Scientific reports*, *2*, 591.

[3] Chen, B., Yu, Z., Liu, K., Zheng, X., Liu, Y., Shi, J., ... & Huang, J. (2019). Grain Engineering for Perovskite/Silicon Monolithic Tandem Solar Cells with Efficiency of 25.4%. *Joule*, *3*(1), 177-190.

[4] Berhe, T. A., Su, W. N., Chen, C. H., Pan, C. J., Cheng, J. H., Chen, H. M., ... & Hwang, B. J. (2016). Organometal halide perovskite solar cells: degradation and stability. *Energy & Environmental Science*, *9*(2), 323-356.

[5] Binek, A., Petrus, M. L., Huber, N., Bristow, H., Hu, Y., Bein, T., & Docampo, P. (2016). Recycling perovskite solar cells to avoid lead waste. *ACS applied materials & interfaces*, *8*(20), 12881-12886.

[6] Konstantakou, M., & Stergiopoulos, T. (2017). A critical review on tin halide perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, *5*(23), 11518-11549.

[7] Yang, S., Fu, W., Zhang, Z., Chen, H., & Li, C. Z. (2017). Recent advances in perovskite solar cells: efficiency, stability and lead-free perovskite. *Journal of Materials Chemistry A*, *5*(23), 11462-11482.

[8] Hoefler, S. F., Trimmel, G., & Rath, T. (2017). Progress on lead-free metal halide perovskites for photovoltaic applications: a review. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, *148*(5), 795-826.

[9] I. Turkevych, I., Kazaoui, S., Ito, E., Urano, T., Yamada, K., Tomiyasu, H., ... & Aramaki, S. (2017). Photovoltaic Rudorffites: Lead-Free Silver Bismuth Halides Alternative to Hybrid Lead Halide Perovskites. *ChemSusChem*, *10*(19), 3754-3759.

[10] Zhu, H., Pan, M., Johansson, M. B., & Johansson, E. M. (2017). High Photon-to-Current Conversion in Solar Cells Based on Light-Absorbing Silver Bismuth Iodide. *ChemSusChem*, *10*(12), 2592-2596.

[11] Jung, K. W., Sohn, M. R., Lee, H. M., Yang, I. S., Do Sung, S., Kim, J., ... & Lee, W. I. (2018). Silver bismuth iodides in various compositions as potential Pb-free light absorbers for hybrid solar cells. *Sustainable Energy & Fuels*, *2*(1), 294-302.

[12] Lu, C., Zhang, J., Sun, H., Hou, D., Gan, X., Shang, M. H., ... & Han, L. (2018). Inorganic and lead-free AgBiI4 rudorffite for stable solar cell applications. *ACS Applied Energy Materials*, *1*(9), 4485-4492.

[13] Pai, N., Lu, J., Gengenbach, T. R., Seeber, A., Chesman, A. S., Jiang, L., ... & Simonov, A. N. (2019). Silver Bismuth Sulfoiodide Solar Cells: Tuning Optoelectronic Properties by Sulfide Modification for Enhanced Photovoltaic Performance. *Advanced Energy Materials*, *9*(5), 1803396.

تأثیر ناخالصی سزیم و مس روی خواص فیزیکی لایه جاذب Ag_2BiI_5

حسینی ، سیده سکینه[۱] ؛ عادلی فرد ، مهدی[۲]

[۱و۲] دانشکده فیزیک دانشگاه دامغان، میدان دانشگاه، دامغان

چکیده

پروسکایت‌های بر پایه بیسموت به علت ماهیت غیر سمی و پایداریشان، مواد مناسبی برای جایگزینی سرب هستند. در پژوهش حاضر، لایه‌های Ag_2BiI_5 ساخته شدند و تأثیر ناخالصی سزیم و مس روی خواص ساختاری و اپتیکی ترکیبات نقره بیسموت یدید مورد بررسی قرار گرفت. مشخصه‌یابی‌ها شکل‌گیری ساختار هگزاگونال در لایه پروسکایت را نشان می‌دهد و افزودن ناخالصی سبب بهبود ریخت شناسی شده‌است. مشاهدات نشان داد که لایه‌ها دارای ضریب جذب بالای $10^4\ cm^{-1}$ در ناحیه طول موج مرئی هستند و مقادیر انرژی گاف نواری در محدوده ۱/۹۲-۱/۸۳ الکترون ولت می‌باشند. این ویژگی‌ها سبب می‌شوند که این ترکیبات موارد مناسبی برای استفاده در سلول خورشیدی باشند.

Influence of cesium and copper as impurities on physical properties of Ag_2BiI_5 absorber layer

Hosseini, Seyyedeh Sakineh[1]; Adelifard, Mehdi[2]

[1,2]Department of Physics, Damghan University, Damghan,

Abstract

Due to the non-toxic and air-stable nature of bismuth-based perovskites, they are suitable materials to replace lead-based ones. In this research, Ag_2BiI_5 thin films were prepared and the influence of cesium and copper as impurities on the structural, morphological, and optical properties of silver bismuth iodide compounds was investigated. Structural characterizations revealed the formation of the hexagonal structure in the studied perovskite layers, and improvement in morphology was also observed with adding impurities. All perovskite layers had a relatively high absorption coefficient $>10^4\ cm^{-1}$ in the visible wavelengths, and the bandgap values varied in the range from 1.83 to 1.92 eV. These characteristics make these materials especially suited for solar cells.

مقدمه

مواد پروسکایت هالید فلزی انقلابی در سلول‌های خورشیدی ساخته شده مبتنی بر روش‌های بکارگیری محلول‌های مورد نظر ایجاد کرده‌اند و با توجه به بهبود بی سابقه بازده تا ۲۳/۳ درصد، پیشتاز تحقیقات بوده‌اند و فوتوولتائیک‌های لایه نازک و سیلیکون بس بلور را به چالش کشیدند. این موفقیت تنها در فوتوولتائیک-های بر پایه پروسکایت‌های سربی به دست آمده است [۵-۱].

علیرغم این مزیت، سلول خورشیدی پروسکایت بر پایه سرب به علت سمیت و ناپایداری مواد، با چالشی بزرگ در راستای تجاری سازی و کاربردهای صنعتی مواجه می‌باشد. این مسلماً یک مانع اساسی برای کاربردهای متنوع فوتوولتائیک‌های بر پایه پروسکایت و پذیرش آن‌ها در جامعه است [۶و۷].

وجود چنین چالش‌هایی منجر به عطف توجهات زیادی به سمت زمینه‌های پژوهشی جدید روی پروسکایت‌های هالید فلزی بدون گردید. در این راستا، مطالعات صورت گرفته بر روی سلول‌های خورشیدی پروسکایتی سربی و عاری از سرب را ایجاد نمود تا تمرکز بیشتری بر روی این زمینه تحقیقی نو ظهور داشته باشیم و در مورد عناصر جایگزین ممکن به جای سرب در پروسکایت‌های

هالید فلزی و خواص مواد پروسکایتی مربوطه بر پایه مطالعات تجربی اخیر تحقیق و بررسی‌هایی ترتیب دهیم [۱۲-۸].

با توجه به مطالعه گسترده صورت گرفته، پروسکایت‌های بر پایه بیسموت به دلیل پایداری خوب، غیرسمیت و نیز ضریب جذب بالا، به عنوان مواد نوید بخش برای لایه فعال سلول خورشیدی به شمار می‌آیند [۱۹-۱۳]. با این حال، کارهای زیادی با هدف ارزیابی پتانسیل پروسکایت‌های بر پایه بیسموت در سلول‌های خورشیدی برای انجام دادن باقی مانده است. مسئله اصلی پروسکایت‌های بیسموتی بازده پایین به علت گاف نواری تقریباً بزرگ آن‌ها می‌باشد. این ضروری است که بتوان روش‌هایی برای تنظیم گاف نواری با نیل به انرژی گاف نواری بهینه (~۱/۵ eV) برای بهبود کارایی اپتیکی پروسکایت‌های بیسموتی به کار گرفت. همچنین، بهینه سازی بیشتر در رابطه با روش‌های جدید رسوب-گذاری لایه برای بهبود مورفولوژی و مهندسی ساختار دستگاه جدید، برای افزایش بازده بالای پروسکایت‌های بر پایه بیسموت ضروری می‌باشد.

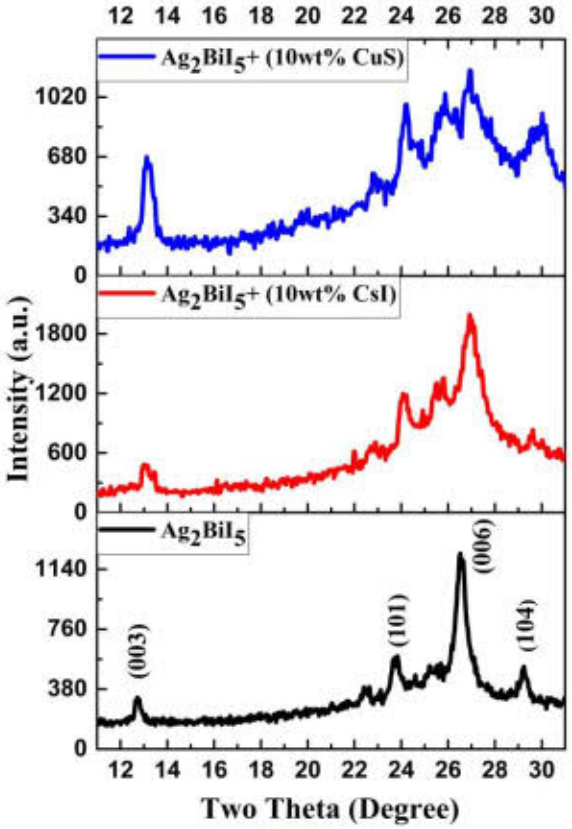
روش آزمایش

برای تهیه محلول پروسکایتی، مقدار ۰/۵ گرم از مخلوط پودر یدید نقره و یدید بیسموت با نسبت مولی ۲ =AgI/BiI_3 در ۱/۵ میلی لیتر DMSO در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد حل شد و به مدت ۲ ساعت روی همزن قرار گرفت. برای افزودن ناخالصی، مقدار مشخصی از ترکیبات CsI و CuS به محلول‌ها اضافه شدند. جهت تهیه لایه نازک، ۴۰ میکرون از محلول تهیه شده با استفاده از دستگاه لایه نشانی چرخشی با سرعت ۴۵۰۰ دور بر دقیقه و به مدت ۳۰ ثانیه لایه نشانی شد. برای یکنواختی بهتر لایه‌ها و رسیدن به ضخامت بهینه لایه نشانی سه بار تکرار شد. در نهایت لایه‌ها در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد خشک گردید.

خواص ساختاری، ریخت شناسی و اپتیکی لایه‌های جاذب پروسکایتی تهیه شده با بهره گیری از آنالیز الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD)، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) از سطح نمونه‌ها و طیف سنجی مرئی-فرابنفش (UV-Vis) مورد مطالعه و بحث قرار گرفتند.

نتایج و بحث

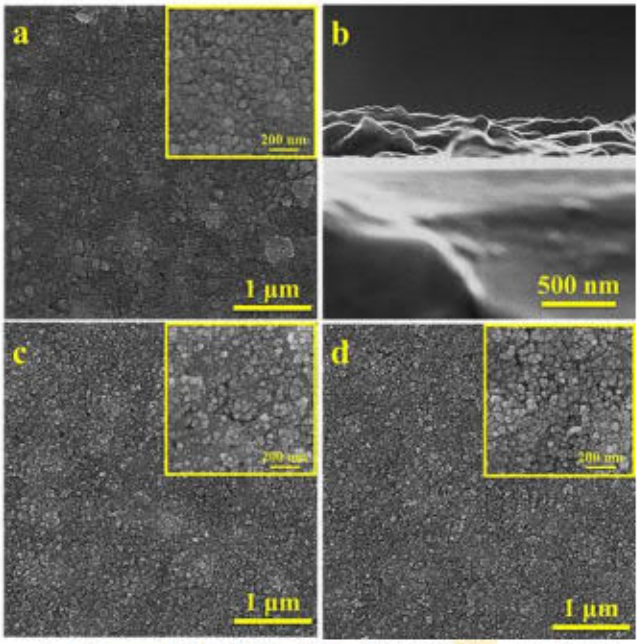
شکل ۱ الگوهای XRD لایه‌های نازک نقره بیسموت یدید خالص و در حضور ناخالصی را نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود شدت و محل قله‌های اصلی تقریبا ثابت بوده است. مطابق این شکل، در تمامی نمونه‌ها ، اکثر قله‌های مشاهده شده مربوط به فاز هگزاگونال Ag_2BiI_5 مطابق کارت استاندارد به شماره (۱۰۲۵-۰۳۵-۰۰) می‌باشند.



شکل ۱ : الگوهای پراش پرتو ایکس برای نمونه‌های مختلف

شکل۲ تصاویر FESEM لایه نازک Ag_2BiI_5 را به صورت خالص و در حضور ناخالصی‌ها نشان می‌دهد. مطابق تصویر شکل ۲(a) مشاهده می‌شود که نمونه نقره بیسموت یدید خالص از دانه-های کروچکی تشکیل شده است. از تصاویر مقطع عرضی در شکل ۲(b)، ضخامت این لایه‌ها حدود ۳۰۸ نانومتر تخمین زده شد. براساس تصویر شکل ۲(c,d) برای نمونه‌ها در حضور ناخالصی

مشاهده شد که سطح لایه با دانه‌های نسبتا بزرگتری پوشش داده شدند.



شکل ۲ : تصاویر FESEM a) لایه نازک Ag_2BiI_5، b) تصویر مقطع عرضی نمونه، c) لایه نازک Ag_2BiI_5 با ناخالصی سزیم و d) لایه نازک Ag_2BiI_5 با ناخالصی مس

ضریب جذب اپتیکی با استفاده از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

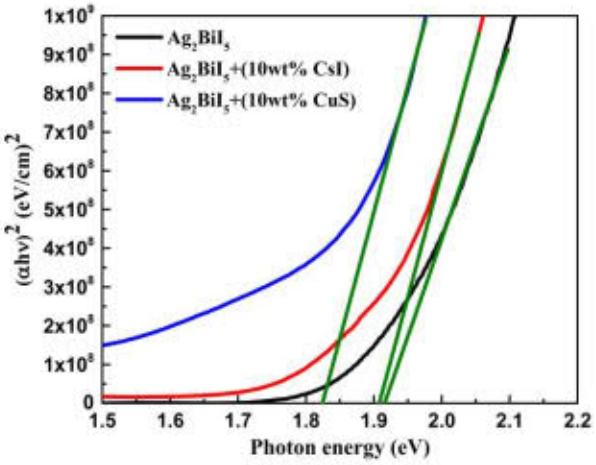
$$\alpha = \frac{2.303 \times A}{d} \qquad (۱)$$

که در آن d ضخامت لایه، A میزان جذب می‌باشد. مشاهده شد که برای همه نمونه‌ها ضریب جذب در ناحیه نور مرئی از مرتبه بیشتر از $10^4\ cm^{-1}$ می‌باشد.

گاف نواری با استفاده از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \qquad (۲)$$

که در آن α ضریب جذب، A یک مقدار ثابت، hV انرژی فوتون، E_g انرژی گاف نواری می‌باشد. مطابق شکل ۳ برای یافتن مقادیر انرژی گاف نواری هر نمونه، نمودار تغییرات انرژی $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون (hν) رسم می‌شود و با محاسبه شیب نمودار در انرژی‌های بالا می‌توان گاف نواری را محاسبه کرد. جدول۱ مقادیر انرژی گاف نواری برای لایه‌های نقره بیسموت یدید خالص و در حضور ناخالصی را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که نواقص می‌توانند در مقدار انرژی گاف نواری نقش داشته باشند و با حضور نواقص این کمیت باریک‌تر می‌شود.



شکل۳ : نمودار تغییرات انرژی $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون (hν) برای نمونه‌های مختلف

جدول۱ : انرژی گاف نواری نمونه‌های مختلف

نام ترکیب	Ag_2BiI_5	Ag_2BiI_5 (with 10wt% CsI)	Ag_2BiI_5 (with 10wt% CuS)
گاف نواری (eV)	۱/۹۲	۱/۹۱	۱/۸۳

نتیجه گیری

لایه‌های نازک نقره بیسموت یدید با روش لایه نشانی چرخشی لایه نشانی شد. تأثیر ناخالصی سزیم و مس را در خصوصیات ساختاری، ریخت شناسی و اپتیکی ترکیبات نقره بیسموت یدید بررسی کردیم. طبق الگوهای XRD ، مشخص شده است که فاز اصلی برای همه نمونه ها، ساختار شش ضلعی Ag_2BiI_5 است. با توجه به تصاویر FESEM ، ریخت شناسی سطح نمونه های خالص، در حضور ناخالصی‌ها بهبود یافته است. تمام لایه‌ها در ناحیه نور مرئی ضریب جذب نسبتاً بالایی ازمرتبه بیشتر از $10^4\ cm^{-1}$ دارد و انرژی گاف نواری در لایه ها از ۱/۹۲ به ۱/۸۳ ولت کاهش یافت.

مرجع‌ها

[1] Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y., & Miyasaka, T. (2009). Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *Journal of the American Chemical Society*, *131*(17), 6050-6051.

[2] Kim, H. S., Lee, C. R., Im, J. H., Lee, K. B., Moehl, T., Marchioro, A., ... & Grätzel, M. (2012). Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%. *Scientific reports*, *2*, 591.

[3] Liu, D., Yang, J., & Kelly, T. L. (2014). Compact layer free perovskite solar cells with 13.5% efficiency. *Journal of the American Chemical Society*, *136*(49), 17116-17122.

[4] Chen, B., Yu, Z., Liu, K., Zheng, X., Liu, Y., Shi, J., ... & Huang, J. (2019). Grain Engineering for Perovskite/Silicon Monolithic Tandem Solar Cells with Efficiency of 25.4%. *Joule*, *3*(1), 177-190.

[5] Fu, H. (2019). Review of lead-free halide perovskites as light-absorbers for photovoltaic applications: From materials to solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, *193*, 107-132.

[6] Berhe, T. A., Su, W. N., Chen, C. H., Pan, C. J., Cheng, J. H., Chen, H. M., ... & Hwang, B. J. (2016). Organometal halide perovskite solar cells: degradation and stability. *Energy & Environmental Science*, *9*(2), 323-356.

[7] Binek, A., Petrus, M. L., Huber, N., Bristow, H., Hu, Y., Bein, T., & Docampo, P. (2016). Recycling perovskite solar cells to avoid lead waste. *ACS applied materials & interfaces*, *8*(20), 12881-12886.

[8] Hu, H., Dong, B., & Zhang, W. (2017). Low-toxic metal halide perovskites: opportunities and future challenges. *Journal of Materials Chemistry A*, *5*(23), 11436-11449

[9] Lyu, M., Yun, J. H., Chen, P., Hao, M., & Wang, L. (2017). Addressing Toxicity of Lead: Progress and Applications of Low-Toxic Metal Halide Perovskites and Their Derivatives. *Advanced Energy Materials*, *7*(15), 1602512

[10] Konstantakou, M., & Stergiopoulos, T. (2017). A critical review on tin halide perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, *5*(23), 11518-11549.

[11] Yang, S., Fu, W., Zhang, Z., Chen, H., & Li, C. Z. (2017). Recent advances in perovskite solar cells: efficiency, stability and lead-free perovskite. *Journal of Materials Chemistry A*, *5*(23), 11462-11482.

[12] Hoefler, S. F., Trimmel, G., & Rath, T. (2017). Progress on lead-free metal halide perovskites for photovoltaic applications: a review. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, *148*(5), 795-826.

[13] Hoefler, S. F., Trimmel, G., & Rath, T. (2017). Progress on lead-free metal halide perovskites for photovoltaic applications: a review. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, *148*(5), 795-826.

[14] I. Turkevych, I., Kazaoui, S., Ito, E., Urano, T., Yamada, K., Tomiyasu, H., ... & Aramaki, S. (2017). Photovoltaic Rudorffites: Lead-Free Silver Bismuth Halides Alternative to Hybrid Lead Halide Perovskites. *ChemSusChem*, *10*(19), 3754-3759.

[15] Sansom, H. C., Whitehead, G. F., Dyer, M. S., Zanella, M., Manning, T. D., Pitcher, M. J., ... & Rosseinsky, M. J. (2017). AgBiI4 as a lead-free solar absorber with potential application in photovoltaics. *Chemistry of Materials*, *29*(4), 1538-1549.

[16] Zhu, H., Pan, M., Johansson, M. B., & Johansson, E. M. (2017). High Photon-to-Current Conversion in Solar Cells Based on Light-Absorbing Silver Bismuth Iodide. *ChemSusChem*, *10*(12), 2592-2596.

[17] Jung, K. W., Sohn, M. R., Lee, H. M., Yang, I. S., Do Sung, S., Kim, J., ... & Lee, W. I. (2018). Silver bismuth iodides in various compositions as potential Pb-free light absorbers for hybrid solar cells. *Sustainable Energy & Fuels*, *2*(1), 294-302.

[18] Lu, C., Zhang, J., Sun, H., Hou, D., Gan, X., Shang, M. H., ... & Han, L. (2018). Inorganic and lead-free AgBiI4 rudorffite for stable solar cell applications. *ACS Applied Energy Materials*, *1*(9), 4485-4492.

[19] Pai, N., Lu, J., Gengenbach, T. R., Seeber, A., Chesman, A. S., Jiang, L., ... & Simonov, A. N. (2019). Silver Bismuth Sulfoiodide Solar Cells: Tuning Optoelectronic Properties by Sulfide Modification for Enhanced Photovoltaic Performance. *Advanced Energy Materials*, *9*(5), 1803396.

بررسی ویژگی‌های نورگرمایی در نانومیله‌های طلا

هوشیار، محبوبه،ابارشی، افسانه، ارشدپیرلر، مقصود

دانشکده فیزیک، دانشگاه شهید بهشتی، تهران

چکیده

در این تحقیق، نانومیله‌های طلا به روش دانه‌ای سنتز شدند سپس خواص ساختاری و اپتیکی نمونه‌ها شامل: XRD، UV-Vis، TEM و EDX مورد مطالعه قرار گرفت و کاربرد آن به عنوان یک عامل گرمازا برای درمان سرطان به روش نورگرمایی بررسی شد. نتایج نورگرمایی نمونه‌ها نشان داد که افزایش غلظت نانومیله‌های طلا در محلول آب مقطر، خاصیت نورگرمایی را افزایش می‌دهد. سپس، برای اطمینان از نتایج به‌دست آمده ازآزمایش نورگرمایی برای محلول شامل آب مقطر و طلا، از شبیه‌سازی عددی استفاده شد. مقایسه نتایج آزمایش نورگرمایی تجربی با نتایج تئوری، نشان داد که توافق بسیار خوبی بین نتایج تئوری و تجربی وجود دارد.

واژه های کلیدی: *نانومیله‌های طلا، اثر نورگرمایی، تشدید پلاسمون سطحی، شبیه‌سازی عددی.*

Investigation of Photothermal Property in Gold Nanorods

Mahboubeh, Houshiar*;Afsaneh, Abareshi; Maghsoud, Arshadi Pirlar

Department of Physics, Shahid Beheshti University, Evin, Tehran, Iran

Abstract

In this work, gold nanorods (GNRs) were synthesized via seed-mediated route then the structural and optical properties of the samples were studied including: XRD, UV-Vis, TEM and EDX and their application as a thermal agent in cancer therapy was investigated via photothermal route. The photothermal results of the samples showed that increasing the concentrations of GNRs in distilled water solution, increases the photothermal properties. Then, in order to ensure the obtained photothermal results for solution containing distilled water and gold, the numerical simulation was used. Comparing the experimental photothermal results with their theoretical counterparts, showed that there is a fairly good agreement between experimental and theoretical results.

keywords: *Gold nanorods, Photothermal effect, Surface plasmon resonance, Numerical simulation.*
PACS No. 60, 61, 65

مقدمه

نانومیله‌های طلا (GNRs) نوعی از نانوذرات طلا هستند که در یک جهت کشیده شده‌اند و می‌توانند ویژگی‌های جالبی را از خود نشان دهند که عبارتند از: حضور دو نوار تشدید پلاسمون سطحی طولی و عرضی و نیز ضریب تبدیل مؤثر نور به گرما تحت تابش نوردر ناحیه نزدیک مادون قرمز [۳-۱]. همچنین محققین مشاهده کردند که نانومیله‌های طلا به دلیل زیست‌سازگاری‌شان در بدن، روش سنتز آسان، پایداری بالا، ویژگی‌های جذب و پراکندگی قوی در ناحیه نزدیک‌مادون‌قرمز، می‌توانند در زمینه‌های مختلفی به‌ویژه در درمان سرطان به روش نورگرمایی مورد استفاده قرار گیرند زیرا بافت‌های سالم بدن، میزان جذب خیلی کمی را در ناحیه‌ی نزدیک مادون قرمز از خود نشان می‌دهند [۸-۳].

تاکنون، خاصیت نورگرمایی نانوذرات کروی طلا در کارهای بسیاری بررسی شده است ولی نانومیله‌های طلا به‌دلیل میزان جذب قابل کنترل در ناحیه طول‌موج‌های مختلف، می‌توانند در زمینه‌های بسیاری کاربرد داشته باشند زیرا با کنترل نسبت ابعاد این نانومیله‌ها می‌توان طول‌موج جذب را کنترل کرد که این خاصیت کنترل طول‌موج جذب، با استفاده از لیزر در کارهای تجربی بسیار اهمیت دارد. در همین زمینه، این نیاز دیده شد که به صورت تجربی و تئوری خاصیت نورگرمایی نانومیله‌های طلا بررسی شده و از آنجا که ویژگی‌های هیدرودینامیکی و اپتیکی این نانومیله‌ها، وابستگی زیادی به غلظت آن‌ها در سیال پایه (آب‌مقطر) دارد، ویژگی هیدرودینامیکی غلظت‌های مختلف نانومیله‌های طلا مورد بررسی قرار گیرد تا غلظت بهینه معرفی شود.

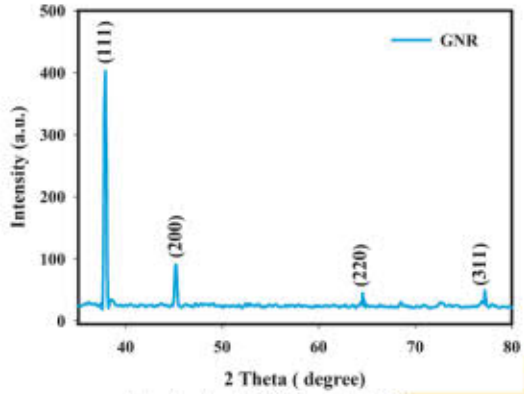
روش سنتز:

برای تهیه نانومیله‌های‌طلا از روشی که Picciolini و همکارانش بکار برده‌اند استفاده شد [۹]. بدین صورت که در مرحله اول، محلول دانه‌ای تهیه می‌شود که این محلول از مخلوط کردن محلول‌های آبی $HAuCl_4.3H_2O$ (۰/۴۹۲ میلی‌گرم، ۲/۵میلی‌لیتر آب دوبار تقطیر) و ۱۰ میلی مولار محلول سدیم بروهیدرید (۰/۱۱ میلی‌گرم، ۳۰۰ میکرولیترآب منجمد 4 °C) در محلول آبی CTAB (۱۸۲/۲میلی‌گرم، ۲/۵ میلی‌لیتر آب دوبار تقطیر)حاصل می‌شود. در مرحله دوم، محلول رشد به صورت زیر فراهم می‌گردد. ۱۱ میلی‌گرم از پودر هیدروکوینون و ۹۱/۱ میلی‌گرم از پودر CTAB در ۲/۵ میلی‌لیتر آب دوبار تقطیر حل شدند. سپس، محلول‌های آبی نیترات نقره (۰/۰۶۷۹ میلی‌گرم، ۱۰۰ میکرولیتر آب دوبار تقطیر) و $HAuCl_4.3H_2O$ (۲/۵ میلی‌لیتر، ۱ میلی‌مول) به محلول حاوی CTAB و هیدروکوینون که در بالاستتز شدند اضافه گردید. در پایان، ٦ میکرولیتر از محلول دانه‌ای به محلول تازه تهیه شده اضافه شد. برای کامل شدن فرایند رشد، محلول به‌دست آمده بدون تکان خوردن به مدت ٢٤ ساعت در دمای ۲۷°C نگاه داشته شد تا فرایند رشد کامل گردد.

بحث و نتیجه گیری

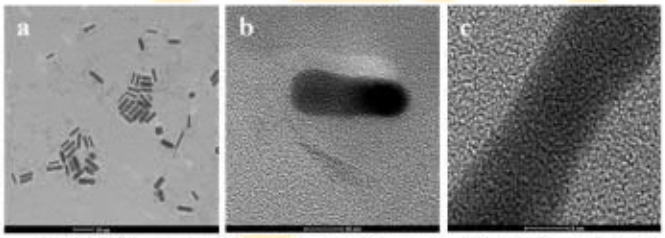
مشخصه‌های ساختاری

شکل ۱ طیف XRD نانومیله‌های طلا را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود قله‌های‌پراش در زوایای ۳۷/۹۸، ٤٥/٠٩، ٦٤/٥٠ و ۷۷/۲۵ درجه منطبق بر بازتاب از صفحات بلوری (۱۱۱)، (۲۰۰) ، (۲۲۰) و (۳۱۱) می‌باشد که مربوط به نانومیله‌های طلا می‌باشد [۱۱-۱۰]. با استفاده از اطلاعات قله‌های پراش بدست آمده و نیز با استفاده از اندیس‌های میلر و رابطه دبای شرر ثابت شبکه (٤/٠٧٨ Å) و اندازه بلوری (۳٤/۱ nm) نمونه محاسبه شد.



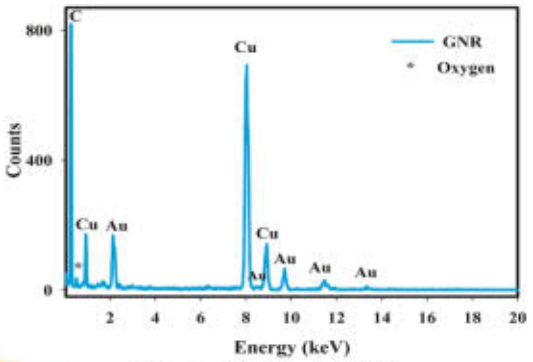
شکل ۱. طیف XRD نانومیله‌های طلا.

شکل ۲ تصویر TEM نانومیله‌های طلا رابا مقیاسهای ۵۰، ۱۰ و ۵ نانومتر به‌روشنی نشان می‌دهد. همان‌گونه که در این تصاویر مشاهده می‌شود بعد عرضی نانومیله‌ها خیلی باریکتر از بعد طولی آن است، ط ول نانومیله‌ها ی سنتز شده حدود ۳۳nm و عرض (قطر) آن حدود ۱۱/۵ nm اندازگیری شد که نسبت بعد طول به عرض(قطر)آن حدود ۲/۸۱ است و نیز فاصله بین صفحات بلوری در نانومیله‌های سنتز شده حدود ۰/۲nm اندازگیری شد که با نتایج سایرین مطابقت دارد [۱۲].



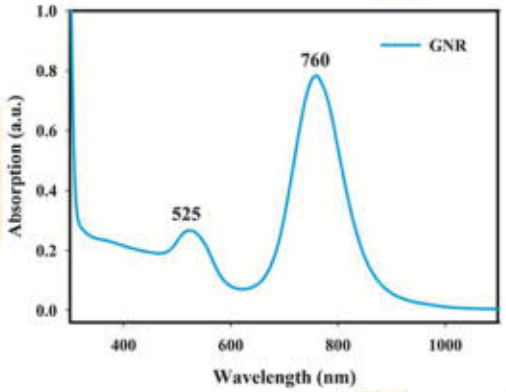
شکل۲. تصاویرTEM نانومیله‌های طلا با مقیاسهای: a) ۵۰ nm b) ۱۰ nm و c) ۵ nm.

شکل ۳ توزیع عنصری (EDX) نانومیله‌های طلا را نشان می‌دهد. قله‌های موجود در این تصویر، حضور عنصر طلا را نشان می‌دهد و نیز قله‌های کربن و مس مشاهده شده، مربوط به آلودگی‌های واردشده به نمونه در هنگام سنتز و زیرلایه‌های مشبکی که برای تصویربرداری نمونه استفاده شده است می‌باشدو با نتایج سایرین مطابقت دارد [۱۳].



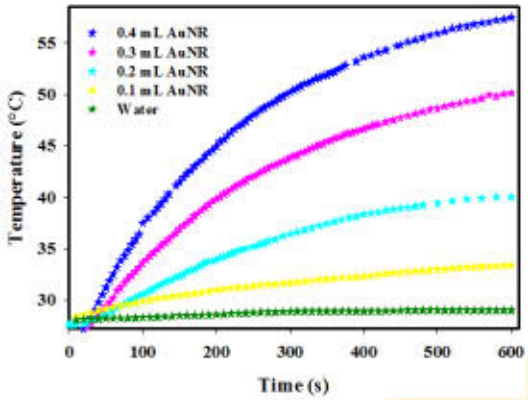
شکل۳. طیف EDXنانومیله‌هایطلا.

شکل ٤ طیف UV-Vis نانومیله‌های طلا را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود دو قله تشدید پلاسمون سطحی طولی و عرضی در طول‌موج‌های ٧٦٠ و ٥٢٥ نانومتر ایجاد شده که در سایر گزارشات نیز دیده شده [١٤] که تأییدی بر تشکیل نانومیله‌های طلا می‌باشد.



شکل ٤. طیف UV-Vis نانومیله‌های طلا با دو قله تشدید پلاسمونی.

جهت بررسی اثر نورگرمایی نمونه، حجم‌های مختلف از محلول نانومیله‌های طلای سنتز شده (٠/٠٥، ٠/١، ٠/١٥، ٠/٢)، در ٢ میلی‌لیتر آب‌مقطر حل شدند، سپس محلول به‌دست آمده، داخل محفظه‌ای با سطح مقطع ، تحت تأثیر تابش یک لیزر موج پیوسته با طول موج ٨٠٨ نانومتر و چگالی توان $1\,W/cm^2$به مدت ١٠ دقیقه قرار داده شد. شکل ٥ نشان می‌دهد که با افزایش غلظت نانومیله‌های طلا، میزان گرمای تولیدشده در نمونه افزایش می‌یابد.



شکل ٥. نمودار افزایش دما بر حسب زمان برای حجم‌های مختلف از محلول نانومیله‌های طلا در سیال پایه (آب‌مقطر).

جهت بررسی اثر نانوذرات کلویدی بر افزایش دمای سیال پایه (آب‌مقطر)، از روابط تئوری استفاده شد. به عنوان نتیجه‌ای از عملکرد نور در محیط، می‌توان به مواردی از جمله افزایش دما و افزایش گرادیان غلظت در محیط اشاره نمود که فرایند انتقال جرم و گرما را تعیین می‌کند. این پدیده‌ها توسط معادلات تعادل برای غلظت ذرات و دما به فرم زیر تعیین می‌شوند [١٦-١٥]:

(١)

$$\cdot C)\overrightarrow{\nabla T}) - \vec{\nu}\cdot\overrightarrow{\nabla C}$$

(٢)

با تابش لیزر در ناحیه‌ای از سیال، دمای آن ناحیه بالا می‌رود که سبب ایجاد گرادیان دمایی و به دنبال آن ایجاد یک جریان همرفتی در محیط سیال می‌گردد. سپس دما از طریق رسانش و همرفت بین مناطق گرم و سرد جریان پیدا می‌کند، که جذب پرتو تابشی و سرعت انتقال گرما نقش‌های مهمی را در روند این فرآیند برعهده دارند. فرض می‌کنیم پرتو لیزر در یک سیال ساکن هم‌دما انتشار می‌یابد، در این حالت، معادله انتقال گرما بصورت زیر بیان می‌شود [١٦]:

$$C_p\rho(C)\left(\frac{\partial T(y,z,t)}{\partial t}+V_z(C)\frac{\partial T(y,z,t)}{\partial z}\right)-\mathcal{K}(C)\nabla^2T(z,y,t)=\alpha(C)I(y,z)$$

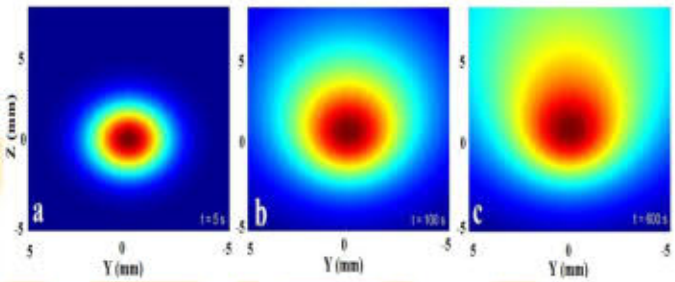
(٣)

با استفاده از تابع گرین در معادله انتقال گرمای رسانشی و همرفت (٣)، تغییرات توزیع دما برحسب انرژی لیزر جذب شده به فرم زیر بیان می‌شود [١٧]:

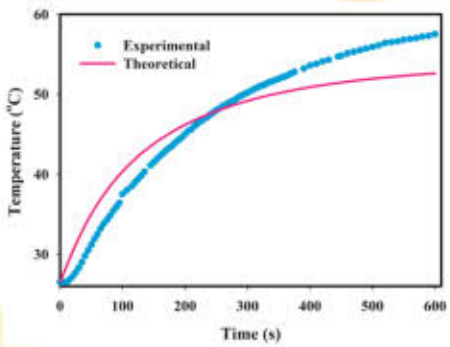
$$T(y,z,t)=\frac{\alpha(C)P}{\pi}\left\{\int_0^t \frac{d\tau}{8\mathcal{K}\tau+\omega^2 C_p\rho}\exp\left[-\frac{2C_p\rho(y^2+(z-V_z\tau)^2)}{8\mathcal{K}\tau+\omega^2 C_p\rho}\right]\right\} \quad (4)$$

در این شبیه‌سازی از پارامترهای $\lambda=800nm$ ،$\alpha=۷۸m^{-1}$ ،$J.Kg^{-1}$ ،$C_p=4032K^{-1}$ ،$K=۰/۶۲۰W.m^{-1}.K^{-1}$ و $\rho=۱۰۳۲/۶kg.m^{-3}$ استفاده شده است.

شکل ٦ توزیع دمایی نمونه را به کمک شبیه‌سازی عددی نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود این شکل تأثیر سرعت همرفت را بر روی توزیع گرما نشان می‌دهدکه بیانگر این است که با گذشت زمان، گرمای بیشتر در جهت محور Z توزیع می‌گردد ولی در جهت محور y تقارن وجود دارد. شکل ۷ منحنی تغییرات دما برحسب زمان را نشان میدهد که مطابقت خوب نتایج تجربی با نتایج تئوری را برای نانومیله طلادر بر دارد.



شکل ٦. نحوه توزیع حرارت در زمان‌های مختلف برای محلول نانومیله‌های طلا.



شکل ۷. منحنی تغییرات دما برحسب زمان برای نمونه نانومیله‌های طلا (نمودار ممتد نتایج تئوری و نمودار دایره‌ای نتایج تجربی).

نتیجه گیری

در این مقاله، نانومیله‌های طلا به روش دانه‌ای سنتز شدند سپس ویژگی‌های اپتیکی، ساختاری و گرمایی آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نورگرمایی نمونه‌ها نشان داد که با افزایش غلظت نانومیله‌های طلا برای تمامی نمونه‌ها، دما با گذشت زمان افزایش می‌یابد. بنابراین نمونه با حجم ۰/٤ میلی‌لیتر از نانومیله‌های طلا بعنوان غلظت بهینه، می‌تواند یک کاندید مناسب در زمینه درمان به روش نورگرمایی باشد.برای اطمینان از نتایج بدست آمده از شبیه‌سازی عددی استفاده کردیم تا نتایج تجربی در آزمایش نورگرمایی با نتایج تئوری مقایسه شود. نتایج این مقایسه نشان داد که توافق خوبی بین جوابهای تئوری با داده‌های تجربی وجود دارد.

مراجع

1. Xiaolong Xu, et al., J. Mater. Chem. A, 2014. **2**: p. 3528–3535.
2. Lu An, et al., *Biological Imaging, and Cancer Therapy.* Materials ,, 2017,. **10(12)**: p. 1372-1393.
3. Xuan Yang, et al., Chem. Rev., 2015. **115**: p. 10410−10488.
4. Nathan D. Burrows, et al., Langmuir 2017. **33**: p. 1891-1907.
5. Georgy Terentyuk, et al., Nano Research, 2014. **7**: p. 325-337.
6. Hongyan Tang, et al., J. Mater. Chem., 2012. **22**: p. 16095-16103.
7. Boseung Jang, et al., ACS Nano, 2011. **5**: p. 1086-1094.
8. Megan A. Mackey, et al., J. Phys. Chem. B, 2014. **118**: p. 1319-1326.
9. Silvia Picciolini, et al., Journal of Visualized Experiments, 2016. **114**: p. 1-7.
10. Mohd Samim, et al., International Journal of Nanomedicine, 2011. **6**: p. 1825–1831.
11. H W Wang , C.F.S., H Y Chen, W C Shiu ,B Russo , G. Standing Cao Nanotechnology, 2006. **17**: p. 2689–2694.
12. Yumin Leng, et al., RSC Adv., 2017. **7**: p. 25469-25474.
13. Chien-Jung Huang , et al., Journal of Colloid and Interface Science, 2007. **306** p. 56–65.
14. Jie Cao, Tong Sun, and K. T.V.Grattan, Sensors and Actuators B: Chemical, 2014. **195**: p. 332–351.
15. Y. Rudyak, A. V. Minakov, and M. I. Pryazhnikov, Technical Physics Letters 2017. **43**: p. 23-26.
16. A. Abareshi, M. Arshadi Pirlar, and M.Houshiar, Mat. Res. Exp, 2019. **6**: p. 1.
17. Karimzadeh, R., Opt. Commun, 2013. **286**: p. 329–333.

مطالعه‌ی خواص الکترونی و مغناطیسی ساختارهای تک‌لایه و نانولوله‌ی Ti_2C و Ti_2CO_2

مالمیر، مریم[۱]؛ دادستانی، مهرداد[۱]؛ نجاتی‌پور، ریحان[۱]

[۱] گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه لرستان، خرم‌آباد، لرستان

چکیده

مطالعه‌ی حاضر، در چارچوب نظریه‌ی تابعی چگالی و با استفاده از روش امواج تخت بهساخته‌ی خطی با پتانسیل کامل ، به محاسبه و بررسی ویژگی‌های الکترونی و مغناطیسی تک‌لایه و نانولوله‌های کربید تیتانیوم، در دسته‌ی موادی موسوم به MXenes، در فازهای خالص و عامل‌دارشده‌ی آن می‌پردازد. بررسی و تحلیل داده‌ها نشان می‌دهد که تک‌لایه‌ی Ti_2C فلزی تقریباً غیرمغناطیسی است، درحالیکه در فاز نانولوله‌ی دسته‌صندلی (۱۲،۱۲) یک فلز مغناطیسی با مگنتون بوهر ۳۵/۶۶ در یاخته واحد است. ساختار Ti_2C با عامل سطحی اکسیژن، Ti_2CO_2، در فاز نانولوله نیم‌رسانایی غیرمغناطیسی و دارای گاف نواری غیرمستقیم به اندازه‌ی ۰/۳۶ eV است.

واژه های کلیدی: MXeneها، تک‌لایه و نانولوله‌ی خالص و عامل‌دار Ti_2C، خواص الکترونی، خواص مغناطیسی، نظریه‌ی تابعی چگالی.

Study of the electronic and magnetic properties of monolayer and nanotube structures of Ti_2C and Ti_2CO_2

Malmir, Maryam[1]; Dadsetani, Mehrdad[1]; Nejatipour, Reihan[1]

[1] *Physics group, Faculty of Science, Lorestan University, Khoramabad, Lorestan*

Abstract

In the framework of the density functional theory (DFT) and using the full potential augmented plane wave (FP-LAPW) method, the present study calculates and investigates the electric and magnetic properties of Ti_2C monolayer and nanotubes, belonged to the so-called MXenes, in pure and functionalized phases. Data shows that Ti_2C monolayer nearly is a nonmagnetic metal, while in the armchair nanotube (12,12), Ti_2C is a magnetic metal with a Bohr magneton of 35.66 in unitcell. Ti_2C structure with oxygen termination, Ti_2CO_2, is a nonmagnetic semiconductor in nanotube phase and it has an indirect band gap of 0.36 eV.

Keywords: *MXenes, Pristine and functionalized monolayer and nanotube Ti_2C, Electronic properties, Magnetic properties, Density functional theory.*

مقدمه

پس از کشف گرافین به‌عنوان اولین ماده‌ی دوبعدی، تلاش برای تولید مواد کم‌بعد با پرکردن ضعف‌های صنعتی گرافین افزایش و منجر به ساخت مواد لایه‌ای جدید از جمله MXenesها با فرمول شیمیایی $M_{n+1}X_n$ شد، که M یک عنصر از فلزات واسطه و X اتم‌های کربن یا نیتروژن است [۱]. با استفاده از اسید هیدروفلوئوریک و با حذف لایه‌ی اتم A (اغلب عنصر گروه ۳ یا ٤ جدول تناوبی) از فازهای انبوهه‌ی MAX، سطوح دوبعدی $M_{n+1}X_n$ حاصل سریعاً به عناصر گروه T=O, OH, F متصل می‌شوند [۲]. بسته به گروه اتمی T، خواص بلوری، پایداری فاز و خواص الکترونی و مغناطیسی ترکیب MXene جدید متفاوت خواهد بود. با توجه به خواص فیزیکی منحصربه‌فرد در زمینه‌ی وسایل الکترونیک و آند جاذب یونی، پیش‌بینی می‌شود که نانولوله‌های MXene گونه نیز خواص و عملکرد جالبی داشته باشند. بررسی‌های نظری اولیه بر روی خواص الکترونی نانولوله‌های محتمل Ti_2C و Ti_3C_2 انجام شد، تا اینکه در سال ۲۰۱۱ بصورت آزمایشگاهی با قطری کمتر از ۲۰ نانومتر ساخته شدند [۵-۳].

کاربردهای فراوانی برای خانواده‌ی MXenesها در صنایع الکترونی مانند ترانزیستورهای اثرمیدانی، ابررایانه‌ها، باتری‌های لیتیوم-یون، حفاظت تداخل الکترومغناطیسی و نیز تبدیل انرژی در ابزار ترموالکتریکی و ذخیره‌ی انرژی به اثبات رسیده است [٦].

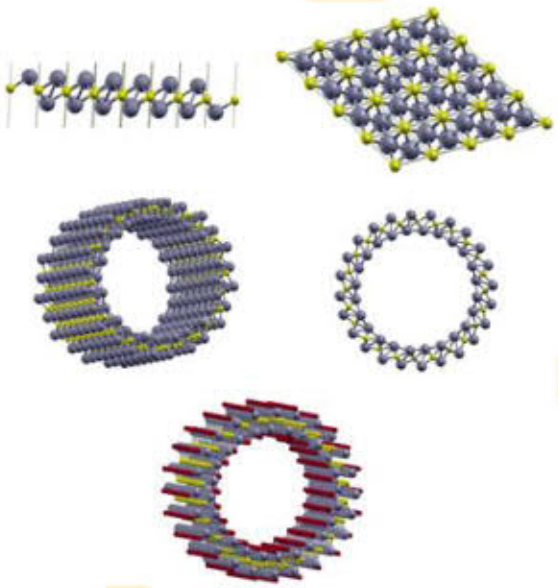
علی‌رغم گستردگی مطالعات انجام‌شده بر روی خواص نانولایه‌های متنوع MXene، مطالعات اندکی با تمرکز بر خواص و ویژگی‌های نانولوله‌های آن موجود است. بنابراین، در مطالعه‌ی حاضر، به بررسی خواص الکترونی و مغناطیسی تک‌لایه و نانولوله‌ی Ti_2C و مقایسه‌ی آن با خواص متناظر از Ti_2CO_2 می‌پردازیم.

روش محاسبات

محاسبات با استفاده از روش موج تخت به‌ساخته‌ی خطی با پتانسیل کامل (FP-LAPW) برای حل معادلات تک‌ذره‌ی کان-شم در چارچوب نظریه‌ی تابعی چگالی (DFT) و با استفاده از بسته‌ی محاسباتی Wien2k انجام شده است [۷]. مقادیر RK_{max} و l_{max} به‌ترتیب برابر با ۷ و ۱۰ قرار داده شد که R شعاع کوچکترین کره موفین-تین و K_{max} بردار قطع در بسط موج‌تخت است. تعداد نقاط k در ناحیه‌ی کاهش‌ناپذیر بریلوئن برای نانولایه و نانولوله‌ها به‌ترتیب در (۳۲×۳۲×۱) ۱۰۲ و (۴۰×۱×۱) ۲۱ نقطه همگرا شدند. برای محاسبه پتانسیل تبادلی-همبستگی از تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) با تابعی پردو و همکاران استفاده شد [۸]. موقعیت‌های اتمی و پارامترهای شبکه نیز تا همگرایی .mRy/a.u ۱/۰ بهینه شدند. شکل ۱ ساختارهای تک‌لایه و نانولوله‌ی دسته‌صندلی (۱۲،۱۲) را برای Ti_2C و Ti_2CO_2 نشان می‌دهد. در واقع دیواره های این نانولوله‌ها استوانه‌های هم محور اتمی هستند، که با استفاده از مختصات قطبی از لایه‌ی متناظر ساخته شده‌اند، برای مثال دیواره‌های نانولوله‌ی Ti_2C شامل استوانه‌های هم محور Ti@C@Ti است. به دلیل شروع پایداری نانولوله‌های Ti_2C از نوع دسته‌صندلی (۱۲،۱۲) تا به ابعاد بزرگتر، به بررسی خواص الکترونی و مغناطیسی این ترکیب پرداختیم.

نتایج

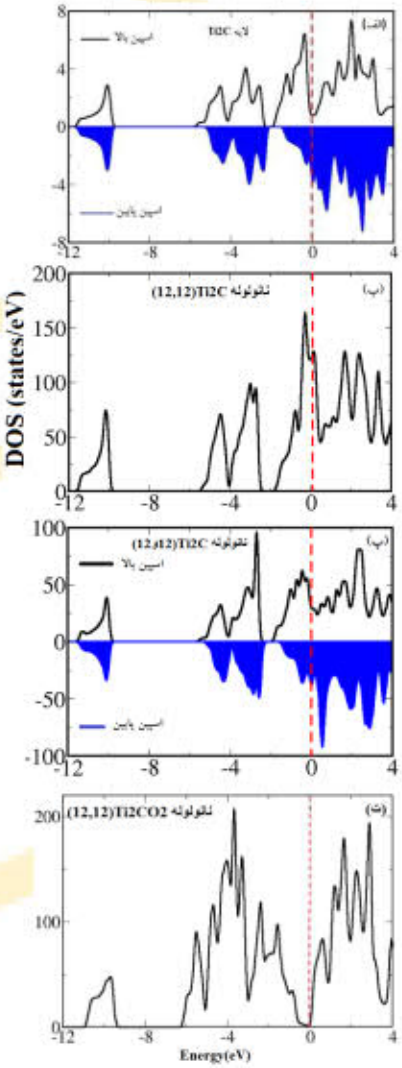
ترکیبات MXene دارای ساختار شش‌گوشه با تقارن $P6_3/mmc$ هستند که از برداشت لایه‌ی اتم‌های A در فاز بلوری MAX که با نیروهای ضعیف واندروالسی با لایه‌های اتمی M و X در اتصال هستند، تشکیل می‌گردند. چگالی حالات الکترونی تک‌لایه و نانولوله‌ی Ti_2C (۱۲،۱۲) با قطر Å ۲۲/٤ و نانولوله‌ی Ti_2CO_2 (۱۲،۱۲) با قطر Å ۲٦/۱، با و بدون درنظر گرفتن اثرات اسپین‌قطبیدگی، در شکل ۲ نشان داده شده است. برای ساختار لایه و نانولوله‌ی Ti_2C، در سطح فرمی چگالی حالات الکترونی (DOS) غیرصفر وجود دارد که عمدتاً شامل ترازهای d فلز واسطه‌ی Ti است. بنابراین هر دو ساختار تک‌لایه ونانولوله‌ی Ti_2C فلز هستند. وجود گاف نواری غیرصفر در سطح فرمی در نمودار چگالی حالات نانولوله‌ی Ti_2CO_2 نشان می‌دهد که این ترکیب دارای خاصیت نیم‌رسانایی است.



شکل ۱. بالا: لایه‌ی گرافین‌گونه‌ی Ti_2C از نماهای مختلف، وسط: نانولوله‌ی Ti_2C (۱۲،۱۲) و پایین: نانولوله‌ی Ti_2CO_2 (۱۲،۱۲). گوی‌های خاکستری، زرد و قرمز به‌ترتیب اتم‌های Ti، C و O هستند.

شکل ۲ چگالی حالات الکترونی، و جدول۱، مقادیر چگالی حالتهای الکترونی در سطح فرمی در محاسبات مغناطیسی(M) و غیرمغناطیسی (NM)، و ممان مغناطیسی کل در یاخته‌ی واحد ترکیبات مورد مطالعه را نمایش می‌دهند. همانطور که از این نتایج دریافت می‌شود، تک‌لایه‌ی Ti_2C در فاز مغناطیسی دارای انرژی ٦۹۸۲/۸۸٤- و در فاز غیر مغناطیسی دارای انرژی ٦۹۸۲/۹٤٤- می‌باشد، پس این لایه در فاز غیرمغناطیسی دارای انرژی پایین‌تر بوده و بنابراین در این فاز پایدارتر است. جداشدگی ناچیزی در چگالی حالات اسپینی بالا و پایین برای این ترکیب وجود دارد. مغناطش کل این ترکیب در یاخته‌ی واحد بسیار کوچک و به

اندازه‌ی ۳/۷٤ مگنتون بوهر است، و چگالی حالت‌های الکترونی آن در سطح فرمی (در محاسبه‌ی غیرمغناطیسی) برابر با مقدار کوچک (states/eV) ۹/٦٤ است، و بنابراین، این ساختار مستعد مغناطیسی‌شدن نیست. بر خلاف تک‌لایه، نانولوله‌ی Ti_2C (۱۲،۱۲) دارای شکافتگی اسپینی فاحشی در چگالی حالات الکترونی است. این شکافتگی اسپینی غیرموازنه، نشان از یک مغناطش کل، برابر با ۳۵/٦۷ مگنتون بوهر(μ_B) به ازای یاخته‌ی واحد است. از آنجا که چگالی حالت‌های الکترونی نانولوله‌ی Ti_2C در سطح فرمی در محاسبات غیرمغناطیسی عدد



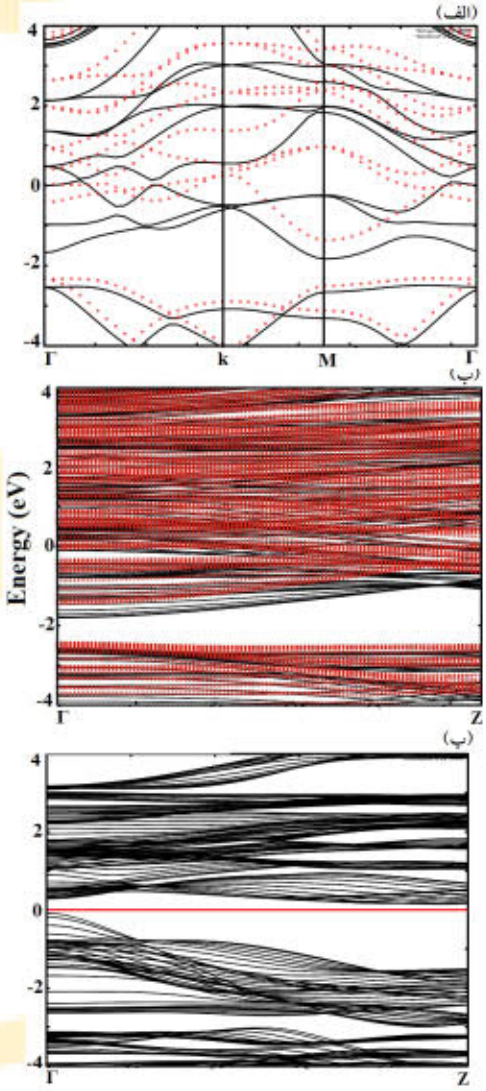
شکل۲. چگالی حالات الکترونی برای: الف) تک‌لایه Ti_2C، و نانولوله‌ی Ti_2C ب) بدون، و پ) با درنظر گرفتن اثرات اسپین قطبیدگی، ت) نانولوله‌ی Ti_2CO_2. سطح فرمی در صفر تنظیم شده است.

بزرگی است، (states/eV)٦۵/ ۱۲۰، و بصورت یک بیشینه‌ی تیز در سطح فرمی این ترکیب نمود یافته است، طبق معیار استونر [۹] می‌توان نانولوله‌ی Ti_2C را مستعد بروز خاصیت فرومغناطیسی خودبخودی دانست. در چنین سیستم‌هایی، شکافتگی بین الکترون‌ها با اسپین مخالف منجر به کاهش تعداد الکترون‌ها در سطح فرمی و به دنبال آن کاهش انرژی سیستم و ایجاد حالت پایه‌ی فرومغناطیسی می‌گردد. بعلاوه، انرژی کل این ترکیب در محاسبات مغناطیسی کمتر از مقدار مذکور در محاسبات غیرمغناطیسی است و بنابراین سیستم در شکل مغناطیسی خود پایدارتر است. از شکل۲ قسمت (پ) پیداست که در نزدیکی سطح فرمی، مقدار چگالی حالات الکترونی اسپین پایین بیشتر از چگالی حالات اسپین بالا است و در نتیجه هدایت الکترونی اسپین‌قطبیده بیشتر بر عهده‌ی الکترون‌های با اسپین پایین است. بر اساس این نتایج، نانولوله‌ی دسته‌صندلی Ti_2C (۱۲،۱۲) فلزی مغناطیسی، و مناسب برای طراحی و تهیه‌ی نانومغناطیس‌های تک‌بعدی و نیز دارای پتانسیل کاربردی در صنعت اسپینترونیک است. در عوض، محاسبات چگالی حالات الکترونی نشان می‌دهد که نانولوله‌ی Ti_2CO_2 (۱۲،۱۲) نیم‌رسانایی غیرمغناطیسی است، پیوند اتم‌های تیتانیوم نانولوله با اتم‌های اکسیژن سبب اشباع پیوندهای آزاد این نانولوله و جفت شدگی اسپین‌ها شده است، در نتیجه این نانولوله حالت مغناطیسی از خود نشان نداده و مناسب جهت کاربرد در صنایع نانوالکترونیک و سلول‌های خورشیدی است.

جدول۱. انرژی کل (Ry)، چگالی حالات در سطح فرمی در فازهای غیرمغناطیسی (states/eV)، و مغناطش کل بر واحد یاخته (μ_B).

ساختار	انرژی کل	DOS در سطح فرمی	مغناطش کل
تک‌لایه Ti_2C (NM)	-٦۹۸۲/۹٤٤	۹/٦٤	۰
تک‌لایه Ti_2C (M)	-٦۹۸۲/۸۸	----	۳/۷٤
نانولوله Ti_2C	-۸۳۷۹۳/۳۲۱	۱۲۰/٦۵	۳۵/٦٦
نانولوله Ti_2CO_2	-۹۱۰۲۰/٤۹	۰	۰

به‌علاوه می‌توان از جدول ۱ نتیجه گرفت که ساختار نانولوله‌ی Ti_2CO_2 (۱۲،۱۲) پایدارتر از ساختارهای تک‌لایه و نانولوله‌ی بدون عامل اکسیژن است. شکل ۳ ساختار نواری ترکیبات مورد مطالعه را نشان می‌دهد. قطع سطح فرمی توسط نوارهای انرژی، تاییدی بر خاصیت فلزی تک‌لایه‌ی Ti_2C است. از تک‌لایه به نانولوله‌ی Ti_2C، تعداد نوارها و درنتیجه تعداد حالات الکترونی دردسترس افزایش می‌یابد.



شکل۳. ساختار نواری الکترونی: الف) تک‌لایه‌ی Ti_2C، ب) نانولوله‌ی Ti_2C (۱۲،۱۲) و پ) نانولوله‌ی Ti_2CO_2 (۱۲،۱۲).

در این مورد، همچنان در سطح فرمی نوارهای الکترونی حاضر و خاصیت فلزی حاکم است. از نانولوله‌ی Ti_2C به نانولوله‌ی عامل‌دارشده، Ti_2CO_2، شکافتگی ترازها در سطح فرمی ایجاد و خاصیت نیم‌رسانایی هویدا می‌گردد. گاف نواری Ti_2CO_2 برابر با ۰/۳۶ eV و غیرمستقیم از Γ به Z است. بنابر این نتایج، می‌توان دریافت که ساختارهای متفاوت MXene، در فازهای تک‌لایه یا نانولوله، با و بدون گروه‌های عاملی، بطور چشم‌گیری دارای خواص الکترونی و مغناطیسی متفاوت هستند و با نانومهندسی این ساختارها می‌توان به اهداف بسیاری در زمینه‌ی کاربردهای الکتریکی و مغناطیسی دست یافت.

نتیجه‌گیری

اگرچه تک‌لایه و نانولوله‌ی Ti_2C هر دو خاصیت فلزی از خود نشان می‌دهند، اولی غیرمغناطیسی و دومی مغناطیسی است. افزودن عامل اکسیژن به نانولوله‌ی Ti_2C، منجر به ایجاد گاف نواری در ترکیب Ti_2CO_2 شده و آن را در زمره‌ی نیم‌رساناهای دارای گاف نواری غیرمستقیم و دارای پتانسیل برای استفاده در صنعت الکترونیک قرار می‌دهد.

مرجع‌ها

[1] M. Naguib, O. Mashtalir, J. Carle, V. Presser, J. Lu, L. Hultman, Y. Gogotsi, M. W. Barsoum, "Two-dimensional transition metal carbides," ACS Nano, VOL.6, PP. 1322–1331, 2012.
[2] M. Khazaei, M. Arai, T. Sasaki, C.-Y. Chung, N. S. Venkataramanan, M. Estili, Y. Sakka, Y. Kawazoe, "Novel Electronic and Magnetic Properties of Two-Dimensional Transition Metal Carbides and Nitrides," Adv. Funct. Mater,VOL. 23, PP. 2185–2192, 2013.
[3] A. N. Enyashin, A. L. Ivanovskii, "Structural and electronic properties of the TiC nanotubes: Density functional-based tight binding calculations," Phys. E, VOL. 30, PP. 164–168, 2005.
[4] A. N. Enyashin, A. L. Ivanovskii, "Atomic structure, comparative stability and electronic properties of hydroxylated Ti2C and Ti3C2 nanotubes," Comput. Theor. Chem, VOL. 989, PP. 27-32, 2012.
[5] M. Naguib, M. Kurtoglu, V. Presser, J. Lu, J. Niu, M. Heon, L. Hultman, Y. Gogotsi, M. W. Barsoum, "Two-Dimensional Nanocrystals Produced by Exfoliation of Ti3AlC2," Adv. Mater, VOL. 23, PP. 4248–4253, 2011.
[6] J. Peng, X. Chen, W.J. Ong, X. Zhao, and N. Li, "Surface and Heterointerface Engineeringof 2D MXenes and Their Nanocomposites:Insights into Electro- and Photocatalysis,"Chem, VOL. 5, PP. 18–50, 2019.
[7] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.B. Trickey, Comput. Phys. Commun, VOL. 59, PP. 339-415, 1990.
[8] H. J. Monkhorst , J. D. Pack, Physical Review B, VOL. 13, PP. 5188-5192, 1976.
[9] R. Skomski, JMD. Coey, Permanent Magnetism, IOPP, *Studies in Condensed Matter Phys*, 1999.

سونش شیمیایی سیلیکون نانومتخلخل- بررسی خواص نوری

هوشیار، محبوبه؛ الستی، پرنیان

دانشکده فیزیک، دانشگاه شهیدبهشتی، اوین، تهران

چکیده

در این پژوهش، سیلیکون نانومتخلخل به روش سونش شیمیایی به کمک فلزات نجیب ساخته شد. برای تهیه سیلیکون نانومتخلخل از سیلیکون نوع P اسید هیدروفلوئوریک به عنوان الکترولیت و نیترات نقره به عنوان یون فلز نجیب استفاده شد. سپس با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی سایز حفرات مورد بررسی قرار گرفت. حفرات این نمونه در بازه ۲۰ الی ۲۵۰ نانومتر بدست آمد. در مرحله بعد، خواص نوری سیلیکون نانومتخلخل به کمک آزمایش‌های فوتولومینسانس و فرابنفش مورد بررسی قرار گرفت. از نتایج این دو آزمایش نوار انرژی برای سیلیکون نانومتخلخل ۱/۷ الکترون ولت اندازه گیری شد.

واژه های کلیدی: *سیلیکون نانومتخلخل، مزوحفرات، سونش شیمیایی به کمک فلزات نجیب*

Chemical etching of nano porous silicon - Optical properties

Mahboubeh, Houshiar*; Parnian, Alasti

Faculty of Physics, Shahid Beheshti University, Evin, Tehran

Abstract

In this research, nano porous silicon was fabricated by nobel metal-assisted chemical etching. For preparation of nano porous silicon, p-type silicon, hydrofluoric acid (HF) as the electrolyte and silver nitrate (AgNO3) were used as the noble metal ion. Then size of pores were examined,using Scanning Electron Microscope (SEM). Pores of this sample was found to be in the range of 20 to 250 nm. Next, the optical properties of nano porous silicon were investigated using Photoluminescence (PL) and Ultraviolet (UV) experiments. Results of these two experiments showed the value of energy band gap for nano porous silicon was found to be 1.7 eV.

Keyword: *nano porous silicon, mesoporous, metal-assisted chemical etching*
PACS No. (61, 63, 78, 81)

مقدمه

چند دهه است که نانوتکنولوژی پیش‌رفت‌های چشم‌گیری داشته است. از جمله این پیش‌رفت‌ها، پیدایش نانومواد متخلخل است که این تخلخل‌ها جایگاه مناسبی جهت ذخیره‌سازی مواد است و در زمینه‌های صنعتی و پزشکی کاربردهای بسیار دارد. این مواد متخلخل براساس سیستم آیوپاک به سه دسته: ماکروحفره، مزوحفره و میکروحفره تقسیم می‌شوند. ماکروحفرات، قطری بیش از ۵۰ نانومتر، مزو حفرات بین ۲ الی ۵۰ نانومتر و میکروحفرات نیز قطرشان کمتر از ۲ نانومتر است.

یکی از این مواد متخلخل که امروزه مورد استفاده قرار می‌گیرد، نانو سیلیکون متخلخل است. اولین تحقیقات درباره نانو سیلیکون متخلخل، توسط کانهام در سال ۱۹۹۰ صورت گرفت. در این تحقیق، خاصیت‌های نوری سیلیکون مورد بررسی قرار گرفت [۱]. بعد از خاصیت‌های نوری، خاصیت شیمی‌لومینسانس و الکترولومینسانس

مطرح شد [۲]. هم‌چنین، حفرات سیلیکون جایگاه خوبی برای جای‌گذاری مواد است. از این ویژگی‌ها در دارورسانی، تصویربرداری پزشکی، ساخت حسگرهای گازی و شیمیایی و سلول‌های خورشیدی استفاده می‌شود [۶-۳].

سیلیکون نانومتخلخل از روش‌های گوناگونی چون: الکتروشیمیایی، لیتوگرافی، هیدروترمال و سونش شیمیایی به کمک فلزات تولید می‌شود [۷]. دیموا و همکارانش اولین بار در سال ۱۹۹۷ از روش سونش شیمیایی به کمک فلزات استفاده کردند [۸, ۹]. این روش، کاملاً شیمیایی [۸] و جزء در دسترس‌ترین روش‌ها است [۱۰]. برای ایجاد حفرات در این روش از یون یا نمک فلزات نجیب به عنوان کاتالیزور استفاده می‌شود، زیرا این مواد سرعت سونش شیمیایی را بالا می‌برند در حالی‌که، خودشان در محصول نهایی باقی نمی‌مانند [۱۱]. هم‌چنین، برای برقراری جریان بین سیلیکون و یون فلزات از اسید هیدروفلوریک و آب اکسیژنه به عنوان الکترولیت استفاده می‌شود [۱۲, ۱۳].

در این مقاله، برای ایجاد حفرات سیلیکون روش سونش شیمیایی استفاده می‌شود و سپس، خواص نوری آن بررسی خواهد شد.

مواد و روش آزمایش

در این پژوهش، از ویفر سیلیکون نوع P با ناخالصی بور (ساخت شرکت Siltronic) در جهت کریستالی (۱۰۰) به ضخامت ۲۵ ± ۵۲۵ میکرومتر و مقاومت ۱ تا ۱۰ اهم سانتی‌متر در ابعاد ۱×۱ سانتی‌متر استفاده شده است.

قبل از شروع آزمایش، سیلیکون به مدت ۱۰ دقیقه در محلول استون قرار گرفت و سپس به مدت ۱۰ دقیقه با محلول اتانول تمیزکاری فراصوت شد.

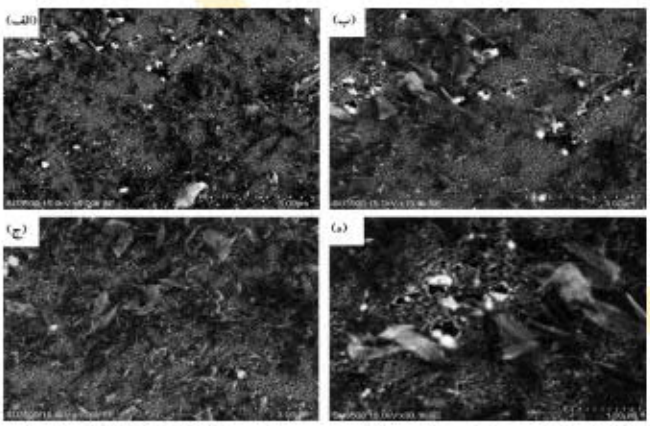
لایه نشانی یون نقره در این آزمایش توسط دو محلول انجام شده است، محلول اول شامل: 5×10^{-4} مولار از $AgNO_3$ (مرک) و ۰/۱۴ مولار HF (۴۰٪، مرک) است و محلول دوم شامل: ۲۵ میلی‌لیتر HF (۴۰٪، مرک)، ۱۰ میلی‌لیتر H_2O_2 (۳۵٪) و ۴ میلی‌لیتر H_2O یونیزه است.

برای تهیه نانو ذرات نقره از نیترات نقره که به مدت ۲۰ دقیقه در حمام فراصوت قرار گرفت، استفاده شد. ویفر سیلیکون به مدت ۵ دقیقه در محلول اول با دمای ۱۸ °C گذاشته شد. پس از آن در محلول دوم به مدت ۱۰ ثانیه در دمای اتاق و محیط تاریک قرار گرفت. سیلیکون خارج شده از محلول دوم با آب یونیزه شسته شد و به مدت ۲ دقیقه در کوره با دمای ۹۰ °C خشک گردید. سپس، در محلول NaOH ۱ درصد وزنی به مدت ۵ دقیقه غوطه‌ور شد. این محلول کمک می‌کند تا یون‌های نقره‌ای که در حفرات قرار گرفته‌اند از بین بروند. مجدداً، با آب یونیزه شسته و در کوره با دمای ۹۰ °C خشک شد.

جهت بررسی قطر حفرات از میکروسکوپ الکترونی روبشی (مدل SU۳۵۰۰، هیتاچی) استفاده شد. دستگاه طیف‌سنجی فوتولومینسانس (G۹۸۰۰A، Agilent)، برای بررسی خواص نوری به کاربرده شد. به منظور سنجش میزان جذب و بازتاب از دستگاه اندازه‌گیری فرابنفش (UV- ۱۶۰ A ، Shimadzu) مجهز به منبع نوری لامپ دوتریوم / هالوژن تنگستن بهره گرفته شد.

نتایج و بحث

شکل ۱، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی را با سه بزرگنمایی ۹، ۱۵ و ۳۰ برابر نشان می‌دهد. اندازه حفرات در بازه ۲۰ الی ۲۵۰ نانومتر مشاهده شد، که میانگین آن‌ها حفرات ۵۰ نانومتر بدست آمد. از این‌رو، حفرات سیلیکون متخلخل در گروه مزوحفرات قرار می‌گیرد.



شکل ۱. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی سیلیکون نانومتخلخل الف) بزرگنمایی ۹ برابر ب و ج) بزرگنمایی ۱۵ برابر د) بزرگنمایی ۳۰ برابر

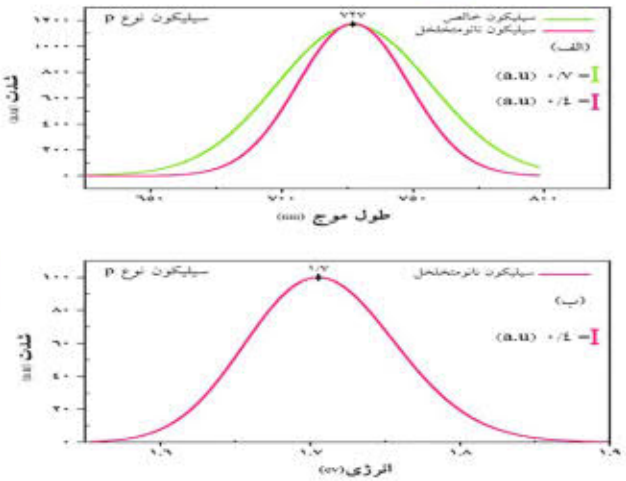
شکل ۲، نمودار فوتولومینسانس دو نوع سیلیکون خالص و نانومتخلخل را نشان می‌دهد. طول موج برانگیختگی در این آزمایش

۳٦٤ نانومتر در نظر گرفته شده است. در قسمت (الف) نمودار شدت بر حسب طول موج رسم شده است که خط صورتی مربوط به سیلیکون نانومتخلخل و خط سبز سیلیکون خالص است. همان‌طور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود، قله هر دو نوع سیلیکون در ۷۲۷ نانومتر واقع شده است و هم‌چنین پهنا نصف مقدار بیشینه از ٦۹/۷ به ٤۹/۹ نانومتر کاهش یافته است. کاهش پهنا نصف مقدار بیشینه نشان می‌دهد، شدت طیف فوتولومینسانس در سیلیکون نانومتخلخل بیش از سیلیکون خالص گردید که نشان دهنده، افزایش ویژگی نوری به خاطر ایجاد تخلخل است.

جدول ۱. مقادیر شدت، طول موج بیشینه و پهنا در نصف مقدار بیشینه طیف فوتولومینسانس سیلیکون خالص و سیلیکون نانومتخلخل.

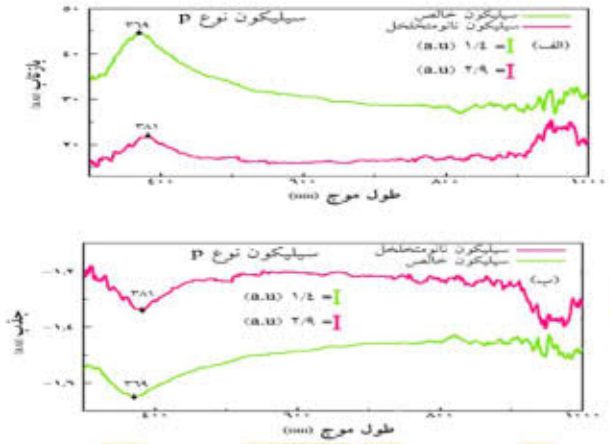
نوع سیلیکون	شدت (a.u)	طول موج بیشینه (nm)	پهنای نصف مقدار بیشینه (nm)
خالص	۱۱٦۲/۹	۷۲۷/٤	٦۹/۷
نانومتخلخل	۱۱۷٥/٤	۷۲۷/۲	٤۹/۹

شکل ۲ (ب) نمودار شدت بر حسب انرژی برای سیلیکون نانومتخلخل را نشان می‌دهد. قله این نمودار در ۱/۷ الکترون‌ولت دیده می‌شود که مقدار نوار انرژی سیلیکون نانو متخلخل را نشان می‌دهد. این میزان نوار انرژی، سیلیکون نانومتخلخل را بستر مناسبی برای سلول‌های خورشیدی می‌سازد.



شکل ۲. نمودار فوتولومینسانس سیلیکون خالص نوع p (خط سبز) و سیلیکون نانومتخلخل (خط صورتی) الف) برحسب طول موج ب) بر حسب انرژی و علامت I میزان خطا

در شکل ۳، نمودار فرابنفش سیلیکون مشاهده می‌شود. نمودار ۳ (الف) درصد بازتاب و نمودار ۳ (ب) درصد جذب براساس طول موج را نشان می‌دهد. در این نمودار میزان بازتاب سیلیکون نانومتخلخل کمتر از سیلیکون خالص است. درمقابل، میزان جذب سیلیکون نانومتخلخل از سیلیکون خالص بیشتر است. این میزان جذب نشان می‌دهد، سیلیکون می‌تواند گزینه خوبی برای استفاده در سلول‌های خورشیدی باشد که طبق اظهار سایرین نیز است [۱٥]. در این نمودار قله سیلیکون نانومتخلخل در ۳۸۱ نانومتر و سیلیکون خالص در ۳٦۹ نانومتر مشاهده می‌شود.



شکل ۳. نمودار طیف‌سنجی فرابنفش سیلیکون خالص نوع p (خط سبز) و سیلیکون نانومتخلخل (خط صورتی) الف) برحسب بازتاب ب) برحسب جذب و علامت I میزان خطا

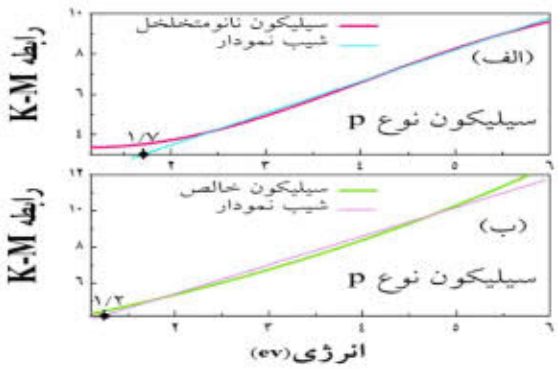
برای محاسبه تئوری مقدار نوار انرژی از رابطه کوبلکا – مونک [۱٤] کمک گرفته می‌شود.

$$K\text{-}M=[(1-R)^2/(2R)]\ h\omega \qquad (1)$$

در این رابطه، R میزان بازتاب، h ثابت پلانک و ω بسامد پرتو فرودی است.

بار رسم رابطه (۱) مقدار نوار انرژی مشخص می‌گردد. شکل ٤، نمودار رابطه کوبلکا–مونک بر حسب انرژی را نشان می‌دهد. شیب نمودار، محورهای انرژی را برای سیلیکون نانومتخلخل و خالص به ترتیب در ۱/۷ الکترون‌ولت و ۱/۲ الکترون‌ولت قطع می‌کند که به‌این‌ترتیب مقدار نوار انرژی معین می‌شود. این نتیجه با جواب بدست آمده در شکل (۲) برای سیلیکون نانومتخلخل هم‌خوانی دارد

که نشان می‌دهد که مطالعات نوری برای یافتن مقادیر نوار انرژی راه‌کار قابل‌قبولی است. هم‌چنین، مقدار نوار انرژی به‌دست آمده برای سیلیکون نانومتخلخل با نتایج سایرین مطابقت دارد [۱۵, ۱۶].



شکل ٤: نمودار رابطه کوبلکا–مونک برحسب انرژی برای الف) سیلیکون نانومتخلخل (خط صورتی) و ب) سیلیکون خالص (خط سبز)

نتیجه‌گیری

در این مقاله، با روش سونش شیمیایی به کمک نمک نیترات نقره از سیلیکون نوع p سیلیکون نانومتخلخل ساخته شد. قطر حفرات ایجاد شده در بازه ۲۰ الی ۲۵۰ نانومتر (مزوحفره و میکروحفره) از طریق میکروسکوپ الکترونی روبشی به‌دست آمد. بررسی خواص نوری سیلیکون خالص و نانو متخلخل به کمک طیف‌سنجی فوتولومینسانس و طیف‌سنجی فرابنفش مورد سنجش قرار گرفت. طول موج بیشنه در طیف‌سنجی فوتولومینسانس برای سیلیکون خالص و سیلیکون نانومتخلخل در حدود ۷۲۷ نانومتر ثبت گردید. هم‌چنین، مقدار نوار انرژی سیلیکون نانومتخلخل از طریق طیف‌سنجی فوتولومینسانس ۱/۷ الکترون‌ولت بدست آمد. با طیف‌سنجی فرابنفش، میزان جذب و بازتاب برای سیلیکون خالص و نانومتخلخل مورد بررسی قرار گرفت. میزان جذب در سیلیکون نانومتخلخل بیشتر از سیلیکون خالص دیده شد. با استفاده از طیف‌سنجی فرابنفش و رابطه کوبلکا–مونک مقدار نوار انرژی برای سیلیکون نانومتخلخل ۱/۷ الکترون‌ولت محاسبه گردید که با نتایج تجربی طیف‌سنجی فوتولومینسانس مطابقت دارد. برای تائید نوع تخلخل ایجاد شده، طیف‌سنجی رامان این نمونه در حال انجام است. از آن‌جا که مقدار نوار انرژی سیلیکون نانومتخلخل ۱/۷ الکترون‌ولت بدست آمد، به‌نظر می‌رسد این نمونه می‌تواند میزبان مناسبی برای استفاده در ساخت سلول‌های خورشیدی باشد. انجام لایه‌نشانی‌های متناسب با کاربرد لازم، روی این نوع سیلیکون نانومتخلخل توصیه می‌شود.

منابع

۱. Canham, L.T., *Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers.* Applied physics letters, ۱۹۹۰. ۵۷(۱۰): p. ۱۰٤۸-۱۰٤٦.

۲. Meulenkamp, E., P. Bressers, and J. Kelly, *Visible chemiluminescence and electroluminescence of porous silicon.* Applied surface science, ۱۹۹۳. ٦٤(٤): p. ۲۹۵-۲۸۳.

۳. Salcedo, W.J., F.J.R. Fernandez, and J.C. Rubim, *Photoluminescence quenching effect on porous silicon films for gas sensors application.* Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, ۲۰۰٤. ٦۰(۵): p. ۱۰۷۰-۱۰٦۵.

٤. Kelly, M.T. and A.B. Bocarsly, *Mechanisms of photoluminescent quenching of oxidized porous silicon applications to chemical sensing.* Coordination chemistry reviews, ۱۹۹۸. ۱۷۱: p. ۲۵۹-۲۵۱.

۵. Kiraly ,B., S. Yang, and T.J. Huang, *Multifunctional porous silicon nanopillar arrays: antireflection, superhydrophobicity, photoluminescence, and surface-enhanced Raman scattering.* Nanotechnology, ۲۰۱۳. ۲٤(۲٤): p. ۲٤۵۷۰٤.

٦. Stewart, M.P. and J.M. Buriak, *Chemical and biological applications of porous silicon technology.* Advanced Materials, ۲۰۰۰. ۱۲(۱۲): p. ۸٦۹-۸۵۹.

۷. Canham, L., *Handbook of porous silicon.* ۲۰۱٤: Springer.

۸. Huo, C., et al., *Metal-Assisted Chemical Etching of Silicon in Oxidizing HF Solutions: Origin, Mechanism, Development, and Black Silicon Solar Cell Application.* Advanced Functional Materials, ۲۰۲۰: p. ۲۰۰۵۷٤٤.

۹. Dimova-Malinovska, D., et al., *Preparation of thin porous silicon layers by stain etching.* Thin Solid Films, ۱۹۹۷. ۲۹۷(-۱ ۲): p.۱۲-۹.

۱۰. Huang, Z., et al., *Metal-assisted chemical etching of silicon: a review: in memory of Prof. Ulrich Gösele.* Advanced materials, ۲۰۱۱. ۲۳(۲): p. ۲۸۵-۲۰۸.

۱۱. Yae, S., et al., *Catalytic activity of noble metals for metal-assisted chemical etching of silicon.* Nanoscale research letters, ۲۰۱۲. ۷(۱): p. ۳۵۲.

۱۲. Li, X. and P. Bohn, *Metal-assisted chemical etching in HF/H ۲ O ۲produces porous silicon.* Applied Physics Letters, ۲۰۰۰. ۷۷(۱٦): p. ۲۵۷٤-۲۵۷۲.

۱۳. Patzig, S., G. Roewer, and E. Kroke, *NOHSO/٤HF–a novel etching system for crystalline silicon.* Zeitschrift für Naturforschung B, ۲۰۰۷. ٦۲(۱۱): p. ۱٤۲۱-۱٤۱۱.

۱٤. Youssef, G., et al., *Investigation of size and band gap distributions of Si nanoparticles from morphology and optical properties of porous silicon layers formed on a textured N+ P silicon solar cell.* Int. J. Semicond. Sci. Technol, ۲۰۱٦. ٦: p. ۱-۱۲.

۱۵. Gonchar, K., et al., *Growth, structure and optical properties of silicon nanowires formed by metal-assisted chemical etching.* Journal of nanoelectronics and optoelectronics, ۲۰۱۲. ۷(٦): p. ٦۰٦-٦۰۲.

۱٦. Joo, J., et al., *Enhanced quantum yield of photoluminescent porous silicon prepared by supercritical drying.* Applied Physics Letters, ۲۰۱٦. ۱۰۸(۱۵): p. ۱۵۳۱۱۱.

دمای دبی و مسیر آزاد میانگین ناکشسان گرافن و مشتقاتش

شمس، محمد[۱]؛ واعظ زاده، مجید[۱]

[۱] گروه فیزیک حالت جامد، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، تهران

چکیده

برای تولید گرافن و مشتقاتش روش‌های متفاوت بسیاری شناسایی شده است. بررسی‌ها نشان می‌دهد که ورقه‌های گرافن تولید شده به روش‌های متفاوت، ویژگی‌های متفاوتی را ارائه می‌کنند. در این مقاله، با محاسبه دمای دبی و مسیر آزاد میانگین ناکشسان الکترون برای گرافن و اکسید گرافن، این مواد را مورد بررسی قرار می‌دهیم. ما یافتیم که ورقه گرافنی که به روش مکانیکی تولید شده است، دارای بالاترین دمای دبی است و مسیر آزاد میانگین ناکشسان کوچکتری نسبت به اکسید گرافن دارد.

Debye temperature and the electron inelastic mean free path for graphene and its derivatives

Shams, Mohammad[1]; Vaezzadeh, Majid[1]

[1] Department of Solid State Physics, Faculty of Physics, K. N. Toosi University of Technology, Tehran

Abstract

Many different methods have been identified for the production of graphene and its derivatives. Studies show that graphene sheets produced in different ways offer different properties. In this paper, we investigate these materials by calculating the Debye temperature and electron inelastic mean free path for graphene and graphene oxide. We find that the mechanically produced graphene sheet has the highest Debye temperature and has a less inelastic mean free path than graphene oxide.

مقدمه

پس از شناخت ویژگی‌های منحصربفرد الکترونیکی، مکانیکی، حرارتی و اپتیکی گرافن، تلاش‌های بسیاری برای تولید انبوه گرافن و مشتقاتش صورت گرفت. محققان روش‌های متفاوتی را برای تولید این مواد شناسایی کردند. ورقه‌های گرافن بدست آمده، ویژگی‌های متفاوتی را ارائه می‌کنند[۱, ۲]. این ویژگی‌ها به نوع روشی که برای ساخت بکار می‌رود، بستگی دارد. شناخت دقیق این وابستگی‌ها، ما را در انتخاب روش مناسب برای تولید این مواد متناسب با نیازمان یاری خواهد کرد.

الکترون در بلور، توسط اتم‌ها و دیگر الکترون‌ها به صورت کشسان و ناکشسان پراکنده می‌شود. پراکندگی‌های ناکشسان به عنوان عامل جذب کننده انرژی الکترون در بلور شناخته می‌شوند. دمای دبی و مسیر آزاد میانگین ناکشسان الکترون دو پارامتر مهم در جذب انرژی الکترون به واسطه پراکندگی‌های ناکشسان هستند، به

طوری که هر چه دمای دبی و مسیر آزاد ناکشسان الکترون در بلور بزرگتر باشد، الکترون انرژی کمتری را از دست خواهد داد[۳].

در این مقاله، گرافن و اکسید گرافن را با محاسبه دمای دبی و مسیر آزاد میانگین ناکشسان الکترون مورد ارزیابی قرار می‌دهیم. این محاسبات را براساس داده‌های تجربی گزارش شده برای این مواد بدست آوردیم.

روش محاسبه

یکی از روش‌های استاندارد محاسبه دمای دبی بر پایه داده‌های ثابت کشسان است. دمای دبی Θ_D و سرعت صوت ϑ_m توسط معادله زیر با هم مرتبط هستند[۴]:

$$\Theta_D = \frac{h}{k_B}\left[\frac{3q}{4\pi}\frac{N_A\rho}{M}\right]^{\frac{1}{3}}\vartheta_m \qquad (۱)$$

در اینجا h ثابت پلانک، k_B ثابت بولتزمن، N_A عدد آووگادرو، ρ چگالی، M وزن مولکولی جامد و q تعداد اتم‌ها در مولکول است. سرعت صوت یک ماده همسانگرد کشسان خطی را می‌توان با استفاده از رابطه زیر محاسبه کرد[۴]:

$$\vartheta_m = \left(\frac{1}{3}\left[\frac{2}{\vartheta_s^3}+\frac{1}{\vartheta_l^3}\right]\right)^{-\frac{1}{3}} \qquad (۲)$$

در اینجا ϑ_s و ϑ_l به ترتیب سرعت صوت برشی و طولی است. سرعت صوت برشی و طولی را می‌توان به روش تقریب VRHG و با استفاده عناصر ماتریس سختی و نرمی ماده محاسبه کرد[۴]. عناصر ماتریس سختی و نرمی ماده را به وسیله مدول یانگ و نسبت پواسون ماده که در مطالعات تجربی برای ماده گزارش شده، محاسبه کردیم. نتایج محاسبات برای گرافن و اکسید گرافن در جدول ۱ ارائه شده است.

مسیر آزاد میانگین ناکشسان را می‌توان به صورت تجربی و یا از پیش‌بینی‌های نظری تعیین کرد. مسیر آزاد میانگین ناکشسان الکترون برحسب نانومتر λ_n به صورت زیر ارائه شده است[۵]:

$$\lambda_n = a\lambda_m \qquad (۳)$$

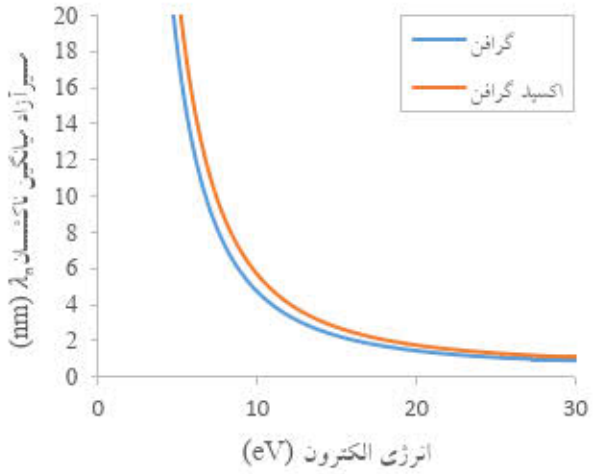
اینجا λ_m مسیر آزاد میانگین ناکشسان الکترون در یک تک‌لایه و a ضخامت تک‌لایه برحسب نانومتر است که به صورت زیر داده شده است:

$$a^3 = \frac{A}{\rho n N_A}\times 10^{24} \qquad (۴)$$

اینجا A جرم اتمی یا مولکولی، n تعداد اتم در مولکول، N_A عدد آووگادرو و ρ چگالی برحسب Kg/m^3 است. λ_m برای ترکیبات معدنی به صورت زیر ارائه شده است[۵]:

$$\lambda_m = \frac{2170}{E^2} + 0.72(aE)^{\frac{1}{2}} \qquad (۵)$$

اینجا E انرژی الکترون است. نمودار شکل ۱ مسیر آزاد میانگین ناکشسان الکترون را برحسب نانومتر در محدوده انرژی ۰ تا ۳۰ الکترون‌ولت برای گرافن و اکسید گرافن نمایش می‌دهد.



شکل ۱. مسیر آزاد میانگین ناکشسان الکترون در گرافن و اکسید گرافن به صورت تابعی از انرژی الکترون در محدود انرژی ۰ تا ۳۰ الکترون‌ولت.

جدول ۱. دمای دبی گرافن و مشتقاتش براساس داده‌های تجربی گزارش شده در دمای اتاق

نمونه	فرمول شیمیایی	تعداد لایه	ضخامت لایه (nm)	مدول یانگ (GPa)	نسبت پواسون	روش اندازه‌گیری	چگالی $(\frac{g}{cm^3})$	دمای دبی (K)	توضیحات	رفرنس
گرافن	C_6	1	0.34	~1000	0.165	AFM[1]	2.2[6]	2180	به روش مکانیکی از ورقه ورقه کردن گرافیت	[۷]
اکسید گرافن کاهش یافته	C_6O_1	1		250 ± 150	0.165	AFM	1.33[8]	1167	به روش شیمیایی کاهش یافته	[۹]
	C_6O_2	1		250	0.165		1.33	1154		
	C_6O_3	1		250	0.165		1.33	1144		
غشاء تک‌لایه G-O	C_6O_1	1	0.7[10]	207.6 ± 23.4	0.165[7, 11]	AFM	1.33[8]	1063	به روش هومرز[2] رطوبت ثابت ٪۳۵ ٪۴۰	[۱]
	C_6O_2	1	0.7	207.6	0.165		1.33	1052		
	C_6O_3	1	0.7	207.6	0.165		1.33	1043		
غشاء دو لایه G-O	C_6O_1	2	1.4	444.8 ± 25.3	0.165[7, 11]	AFM	1.33[8]	1557	به روش هومرز رطوبت ثابت ٪۳۵ ٪۴۰	[۱]
غشاء سه لایه G-O	C_6O_1	3	2.1	666.5 ± 34.6	0.165[7, 11]	AFM	1.33[8]	1906	به روش هومرز رطوبت ثابت ٪۳۵ ٪۴۰	[۱]
گرافن	C_6	1	0.34[7]	1002.3	0.178	DFT[3]	2.2[6]	2170		[۱۲]
اکسید گرافن	C_6O_1	1	0.7[10]	390.8	0.195	DFT	1.33[8]	1441		[۱۲]
	C_6O_2	1	0.7[10]	377.3	0.139	DFT	1.33[8]	1434		[۱۲]
	C_6O_3	1	0.7[10]	353.6	0.084	DFT	1.33[8]	1411		[۱۲]
اکسید گرافن کاهش یافته	C_6O_1	چند لایه		185 ± 58	0.165[7, 11]	تداخل سنج لیزری	1.8[13, 14]	954	با آنیل حرارتی کاهش یافته	[۱۵]
	C_6O_2			185	0.165		1.8	944		
	C_6O_3			185	0.165		1.8	936		
گرافن	C_6	چند لایه	6000	41.8	0.165[7, 11]	آنالیزر مکانیکی-دینامیکی	~2.2[6]	446	روش هومرز کاهش توسط هیدرازین آنیل حرارتی در هوا در دمای 220°C برای یک ساعت	[۲]
	C_6		6000	41.8	0.165		~1.8[13, 14]	461		
اکسید گرافن کاهش یافته	C_6O_1	چند لایه		~10	0.165[7, 11]	آنالیزر مکانیکی-دینامیکی	~1.8[13, 14]	222	روش هومرز کاهش توسط هیدرازین آنیل حرارتی در هوا در دمای 220°C برای یک ساعت	[۲]
	C_6O_1			10	0.165		1.33[8]	233		
	C_6O_2			10	0.165		1.8	219		
	C_6O_3			10	0.165		1.8	218		

1. Atomic force microscopy
2. Hummers method
3. Density functional theory

نتیجه گیری

دمای دبی گرافن و مشتقاتش به تعداد لایه، ضخامت لایه، چگالی و روشی که برای ساخت مواد بکار می‌رود، بستگی دارد. بعلاوه، ترکیب شیمیایی لایه نیز بر دمای دبی لایه اثرگذار است. به طوری که، با افزایش تعداد اکسیژن در ترکیب شیمیایی اکسید گرافن، دمای دبی کاهش می‌یابد. ورقه‌های گرافنی که به روش مکانیکی از ورقه ورقه کردن گرافیت بدست آمده، بالاترین دمای دبی را در بین دیگر روش‌ها نمایش می‌دهند. اما ورقه‌های گرافنی که به روش شیمیایی و حرارتی بدست می‌آیند دمای دبی بسیار پایینی را ارائه می‌کنند که ناشی از تخریب ساختار ورقه‌های گرافن است. ورقه اکسید گرافنی که به روش شیمیایی کاهش یافته، دمای دبی بالای را نسبت به ورقه اکسید گرافنی که تحت آنیل حرارتی در دمای ۲۲۰ درجه سانتیگراد کاهش یافته نشان می‌دهد، که بیانگر حذف بیشتر گروه‌های تابعی اکسیژن‌دار در روش شیمیایی است. البته با افزایش دمای آنیل حرارتی تحت شرایط کنترل شده دمای دبی ورقه‌های اکسید گرافن را می‌توان افزایش داد.

در بین مسیرهای آزاد میانگین ناکشسان نمایش داده شده در شکل ۱، گرافن تک‌لایه کوچکترین مسیر آزاد میانگین ناکشسان را دارد. این مسیر آزاد میانگین ناکشسان کوچک را می‌توان ناشی از فضای عبور کم الکترون در ورقه‌های دو بعدی گرافن و برهمکنش بیشتر الکترون با ورقه‌های گرافن دانست. اکسید گرافن کاهش یافته نسبت به گرافن تک‌لایه مسیر آزاد میانگین ناکشسان بزرگتری دارد که مزیت این ماده را نسبت به گرافن تک‌لایه نشان می‌دهد.

مرجع‌ها

[۱] J.W. Suk, R.D. Piner, J. An, R.S. Ruoff; "Mechanical properties of monolayer graphene oxide"; *ACS nano* **4**, No. 11 (2010) 6557-6564.
[۲] H. Chen, M.B. Müller, K.J. Gilmore, G.G. Wallace, D. Li; "Mechanically strong, electrically conductive, and biocompatible graphene paper"; *Advanced Materials* **20**, No. 18 (2008) 3557-3561.
[۳] A. Ichimiya, P.I. Cohen, P.I. Cohen, C.U. Press; *"Reflection High-Energy Electron Diffraction"*; Cambridge University Press. (2004)
[۴] O.L. Anderson; "A simplified method for calculating the Debye temperature from elastic constants"; *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **24**, No. 7 (1963) 909-917.
[۵] M.P. Seah, W. Dench; "Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids"; *Surface and interface analysis* **1**, No. 1 (1979) 2-11.
[۶] C. Teng, D. Xie, J. Wang, Z. Yang, G. Ren, Y. Zhu; "Ultrahigh Conductive Graphene Paper Based on Ball-Milling Exfoliated Graphene"; *Advanced Functional Materials* **27**, No. 20 (2017) 1700240.
[۷] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone; "Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene"; *science* **321**, No. 5887 (2008) 385-388.
[۸] Y. Huang, Q. Gong, Q. Zhang, Y. Shao, J. Wang, Y. Jiang, M. Zhao , D. Zhuang, J. Liang; "Fabrication and molecular dynamics analyses of highly thermal conductive reduced graphene oxide films at ultra-high temperatures"; *Nanoscale* **9**, No. 6 (2017) 2340-2347.
[۹] C. Gómez-Navarro, M. Burghard, K. Kern; "Elastic properties of chemically derived single graphene sheets"; *Nano letters* **8**, No. 7 (2008) 2045-2049.
[۱۰] Y. Huang, J. Wu, K.-C. Hwang; "Thickness of graphene and single-wall carbon nanotubes"; *Physical review B* **74**, No. 24 (2006) 245413.
[۱۱] O. Blakslee, D. Proctor, E. Seldin, G. Spence, T. Weng; "Elastic constants of compression-annealed pyrolytic graphite"; *Journal of applied physics* **41**, No. 8 (1970) 3373-3382.
[۱۲] Q. Peng, L. Han, J. Lian, X. Wen, S. Liu, Z. Chen, N. Koratkar, S. De; "Mechanical degradation of graphene by epoxidation: insights from first-principles calculations"; *Physical Chemistry Chemical Physics* **17**, No. 29 (2015) 19484-19490.
[۱۳] D.A. Dikin, S. Stankovich, E.J. Zimney, R.D. Piner, G.H. Dommett, G. Evmenenko, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff" ;Preparation and characterization of graphene oxide paper"; *Nature* **448**, No. 7152 (2007) 457.
[۱۴] J.D. Renteria, S. Ramirez, H. Malekpour, B. Alonso, A. Centeno, A. Zurutuza, A.I. Cocemasov, D.L. Nika, A.A. Balandin; "Strongly anisotropic thermal conductivity of free-standing reduced graphene oxide films annealed at high temperature"; *Advanced Functional Materials* **25**, No. 29 (2015) 4664-4672.
[۱۵] J.T. Robinson, M. Zalalutdinov, J.W. Baldwin, E.S. Snow, Z. Wei, P. Sheehan, B.H. Houston; "Wafer-scale reduced graphene oxide films for nanomechanical devices"; *Nano letters* **8**, No. 10 (2008) 3441-3445.

بررسی پراکندگی نور لیزر با طول موج ۸۰۸ نانومتر در میکروساختار گرافنی

ساقی، زهرا[1]

[1] گروه فیزیک، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز

چکیده

گرافن آرایه‌ای دوبعدی از اتم‌های کربن است که در روش‌های درمانی نوین نابودسازی تومورهای سرطانی برپایهٔ تابش نور لیزر مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این مقاله با استفاده از آنالیز عددی به روش المان محدود (FEM)، توزیع میدان الکتریکی فرودی و پراکنده شده نور لیزر با طول موج ۸۰۸ نانومتر که با میکروساختار شبیه‌سازی شدهٔ گرافن برهم‌کنش می‌کند، بررسی شده است. در ادامه، توزیع چگالی انرژی کل و نیز بیشینه و کمینه مقدار آن در محوطهٔ شبیه‌سازی متشکل از گرافن و هوا ارزیابی شدند و در پایان نیز نتایج بدست آمده از محاسبات و شکل‌ها مورد بحث قرارگرفتند.

واژه های کلیدی: گرافن، لیزر، پراکندگی، نابودی تومورهای سرطانی، روش المان محدود

Investigation of Scattering of laser light for Graphene Microstructure at a wavelength of 808 nm

Saghi, Zahra[1]

[1] *Department of Physics, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz*

Abstract

Graphene is a two-dimensional array of carbon atoms used in modern therapies for the tumor ablation based on radiation of laser light. In this paper, using numerical analysis by finite element method (FEM), the distribution of incident and scattered electric field of laser light at a wavelength of 808 nm that interacts with a simulated graphene microstructure was investigated. Then, the distribution of total energy density as well as its maximum and minimum values in the simulation area consisting of graphene and air were evaluated. Finally, the results of the calculations and figures were discussed.

***Keywords**: graphene, laser, scattering, tumor ablation, finite element method*

PACS No. 78

مقدمه

پراکندگی امواج الکترومغناطیسی از ذرات با استفاده از معادلات ماکسول توصیف می‌گردد [۲،۱]. تابش امواج الکترومغناطیسی به ماده و برهم‌کنش میدان الکتریکی موج فرودی با بارهای الکتریکی آن منجر به برانگیختگی این بارها می‌شود که در نتیجهٔ این برانگیختگی، بارها نوسان می‌کنند [۳،۱]. بارهای الکتریکی در حال نوسان، انرژی الکترومغناطیسی را در تمام جهات تابش می‌کنند که این تابش ثانویه، پراکندگی تابش نامیده می‌شود [۱]. علاوه بر این، بارهای برانگیخته شده می‌توانند تابش فرودی را جذب کنند و بخشی از این انرژی را به صورت‌های دیگر انرژی مانند انرژی گرمایی تبدیل کنند. مطالعهٔ پراکندگی نور از مواد در تکنولوژی پزشکی مانند مطالعات مرتبط با سلول و هستهٔ سلولی و اندازه‌گیری فیبرهای کلاژنی موجود در بافت‌های بدن در سامانه‌های زیستی و نیز در پژوهش‌های در ارتباط با سرطان و تومورهای سرطانی پرکاربرد می‌باشد [۳].

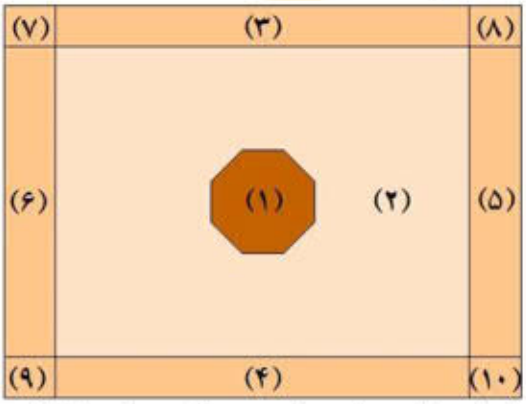
گرافن آرایه‌ای دوبعدی از اتم‌های کربن است که در شبکهٔ لانه زنبوری ساختار یافته‌اند [٤]. ساختار دوبعدی گرافن برای قرارگیری داروها و مولکول‌های زیستی روی سطح آن و نیز تصویربرداری زیستی پتانسیل بالایی دارد [٥]. جذب بالای نور در ناحیهٔ نزدیک فروسرخ (NIR) گرافن را به ماده‌ای ایده‌آل برای درمان با استفاده از نور و گرما (PPT) تبدیل کرده است [٦،٥]. در یک آزمایش پزشکی، تزریق صفحات گرافنی به مدل موش‌های دارای تومورهای سرطانی به همراه تابش لیزر با طول موج ۸۰۸ نانومتر و توان پایین بسیار کارآمد بود به طوری که در اولین روز تزریق، تومورها از بین رفتند و پس از گذشت چهل روز از آزمایش، هیچ اثری از رشد دوبارهٔ آن‌ها در موش‌ها مشاهده نشد [۷،٥]. از اینرو، بررسی نظری پراکندگی و نیز جذب تابش لیزر توسط گرافن در مقیاس کوچک و در این طول موج خاص می‌تواند کمک کننده باشد.

شبیه‌سازی پراکندگی نور از میکروساختار گرافنی

معادلهٔ موج ماکسول برای موج الکترومغناطیسی صفحه‌ای با قطبش p (TM) و با توجه به میدان مغناطیسی پراکنده شده به صورت زیر نوشته می‌شود [۲،۱]:

$$\nabla \times (n^{-2}\nabla \times \boldsymbol{H}) - k^2 \cdot \boldsymbol{H} = 0 \qquad (۱)$$

که در این رابطه، n، ضریب شکست ماده، k، ثابت انتشار موج و $\boldsymbol{H}$ نیز مولفهٔ میدان مغناطیسی در راستای محور zهای موج پراکنده شده است. محوطهٔ شبیه‌سازی و ابعاد صفحهٔ گرافنی مورد استفاده در این مدل در شکل ۱ نشان داده شده است.

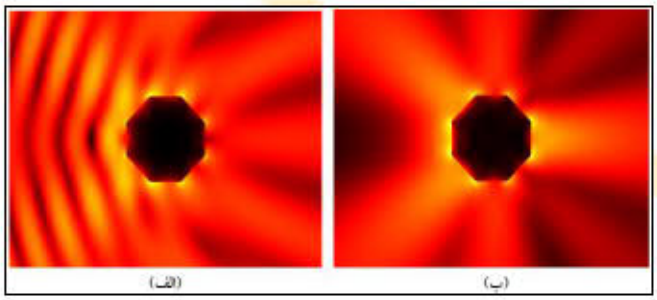


شکل ۱: نمایش ابعاد و نواحی متفاوت محوطهٔ شبیه‌سازی پراکندگی نور لیزر از میکروساختار گرافنی.

در شکل ۱، ناحیهٔ (۱)، برشی متقارن از گرافن با مساحت $A_{graphene} = 0.82\ \mu m^2$ و ضریب شکست $n_{graphene} = 2.8773 + 1.5615i$ را نشان می‌دهد [۸] و نیز ناحیهٔ (۲) ناحیه‌ای متشکل از هوا با مساحت $A_{air} = 12\ \mu m^2$ و ضریب شکست $n_{air} = 1$ می‌باشد. نواحی (۳) تا (۱۰) نیز لایه‌های با جذب بالا (PML) هستند که تابش فرودی را بدون انعکاس آن جذب می‌کنند و با حذف اثر لبه‌ها روی موج فرودی سبب می‌شوند که مقادیر بدست آمده از حل مسئلهٔ پراکندگی به روش عددی دقیق‌تر و واقعی‌تر بدست آیند. ناحیه‌های (۳) و (٤) جاذب موج انتشار یافته در راستای y، نواحی (٥) و (٦) جاذب موج انتشار یافته در راستای x و ناحیه‌های (۷) تا (۱۰) نیز جاذب موج منتشر شده در هر دو راستا می‌باشند.

روی مرزهای داخلی برای میدان‌های الکترومغناطیسی شرط پیوستگی حاکم و برای مرزهای خارجی PMLها شرط مرزی پراکندگی برای موج‌های صفحه‌ای برقرار است تا عملکرد PMLها را بهبود ببخشد.

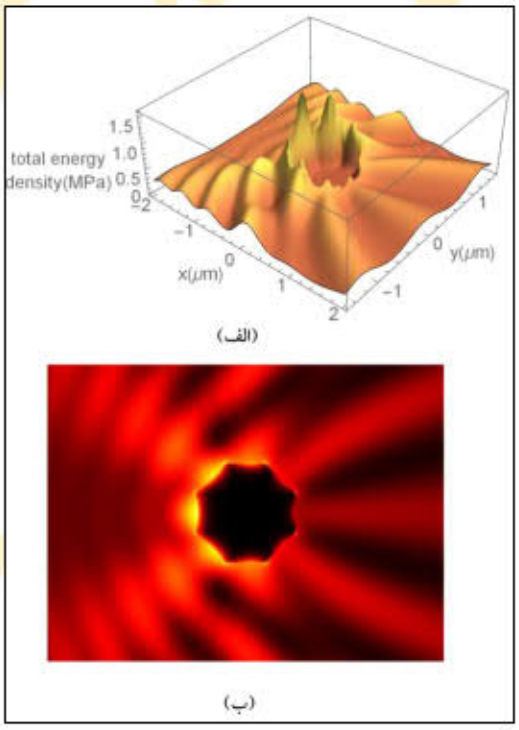
در این شبیه‌سازی، موج الکترومغناطیسی از سمت چپ به راست در هوا انتشار می‌یابد که این موج فرودی نیز نور لیزر با طول موج ۸۰۸ نانومتر است. میکروساختار گرافنی که در این محیط قرار دارد، این موج را در جهات متفاوتی منتشر می‌کند. با بهره‌گیری از روش المان محدود می‌توان توزیع میدان‌های الکترومغناطیسی را در حضور پراکننده بدست آورد. شکل ۲، توزیع اندازهٔ میدان الکتریکی فرودی در حضور گرافن و نیز میدان الکتریکی پراکنده شده را نشان می‌دهد.



شکل ۲: توزیع میدان الکتریکی فرودی و پراکنده شده نور لیزر با طول موج ۸۰۸ نانومتر که با میکروساختار گرافنی برهم‌کنش می‌کند: الف: اندازهٔ میدان الکتریکی فرودی، ب: اندازهٔ میدان الکتریکی پراکنده شده در حضور گرافن.

در شکل۲-الف، توزیع اندازهٔ میدان الکتریکی فرودی نشان داده شده است. همانطور که انتظار می‌رود، هنگامیکه جبهه‌های موج فرودی که از چپ به راست درون محوطهٔ شبیه‌سازی یعنی هوا انتشار می‌یابند، به دلیل وجود مانعی مانند گرافن بر سر راه خود، از حالت تخت به حالت خمیده متناسب با شکل صفحهٔ گرافن تغییر شکل می‌یابند تا اندازهٔ میدان الکتریکی فرودی در محدودهٔ اطراف صفحهٔ گرافن و مرزهای آن به بیشترین مقدار خود برسد و همچنین اندازهٔ میدان الکتریکی فرودی درون صفحهٔ گرافن کمینه باشد. شکل۲-ب، توزیع اندازهٔ میدان الکتریکی پراکنده شده از صفحهٔ گرافن را نشان می‌دهد. همانطور که ملاحظه می‌گردد، هنگامیکه جبهه‌های موج با لبه‌های صفحهٔ گرافن برخورد می‌کنند، پراکندگی رخ می‌دهد. همچنین اندازهٔ میدان الکتریکی پراکنده شده از گرافن در لبه‌های صفحه بیشینه و درون صفحه کمینه می‌باشد.

در شکل۳، نمودار و توزیع چگالی انرژی کل برای تمامی قسمت‌های گرافن و محوطهٔ شبیه‌سازی بر حسب x و y ترسیم شده است.



شکل۳: نمودار و توزیع چگالی انرژی کل برحسب ابعاد صفحهٔ گرافن و محوطهٔ شبیه‌سازی در راستای محورهای x و y؛ الف: نمودار چگالی انرژی کل بر حسب مگاپاسکال (MPa) و ابعاد محوطه بر حسب میکرومتر در نظر گرفته شده است. ب: توزیع چگالی انرژی کل در محوطهٔ شبیه‌سازی.

همانطور که در شکل۳ نیز ملاحظه می‌گردد، بیشترین مقدار چگالی انرژی کل، در مرزها و لبه‌های صفحهٔ گرافن متمرکز شده است که این مقدار ۱/۶۰۷ مگاپاسکال (MPa) است. همچنین مقدار چگالی انرژی کل در مرکز صفحهٔ گرافن به کمترین مقدار خود یعنی به $۸/۵۹\times۱۰^{۷}$ مگاپاسکال می‌رسد. بنابراین با دور شدن از مرزهای درونی صفحهٔ گرافن، چگالی انرژی کل با افزایش سریعی مواجه می‌شود که نحوهٔ توزیع و اندازه‌های آن در شکل۳ مشهود است. همچنین با دور شدن از مرزهای صفحهٔ گرافن، چگالی انرژی کل به تدریج کاهش می‌یابد تا روی مرزهای محوطهٔ شبیه‌سازی کمینه مقدار خود را در هوا تجربه کند.

نتیجه گیری

در این کار، توزیع چگالی انرژی کل برای میکروساختار گرافنی که نور لیزر را پراکنده می‌کند با استفاده از آنالیز عددی به روش المان محدود (FEM) بررسی و نیز مشاهده شد که شکل صفحهٔ گرافنی در تقارن و نحوهٔ توزیع میدان‌های الکتریکی فرودی و پراکنده شده و نیز چگالی انرژی کل بسیار موثر است. بیشترین مقدار چگالی انرژی کل نیز برای این طول موج خاص لیزر، ۱/۶۰۷ و کمترین مقدار نیز $۸/۵۹\times۱۰^{۷}$ مگاپاسکال بدست آمد.

در ادامهٔ کار دربارهٔ نحوهٔ توزیع میدان الکتریکی فرودی و میدان الکتریکی پراکنده شده از صفحهٔ گرافنی بحث شد و ملاحظه گردید که میزان پراکندگی میدان الکتریکی درون میکروساختار گرافنی کمینه مقدار را دارا است.

همانطور که در این کار نیز ذکر شد، مطالعهٔ پراکندگی نور لیزر در طول موج خاص ۸۰۸ نانومتر از صفحهٔ گرافنی در مقیاس کوچک دارای جنبه‌های بسیاری است که به ویژه می‌تواند در حوزهٔ مطالعات پزشکی مفید و حائز اهمیت باشد.

مرجع‌ها

[1] V. D. Hulst; "*Light Scattering by Small Particles*"; Dover, New York (1981).
[2] C. F. Bahrem and D.R. Huffman; "*Absorbing and Scattering of Light by Small Particles*"; Wiley, New York (1983).
[3] S. Yushanov and J. S. Crompton and K. C. Koppenhoefer; "Mie Scattering of Electromagnetic Waves"; *Proc. Comsol conference*, (2013).

[4] K. S. Novoselov and D. Jiang and F. Schedin and T. J. Booth and V. V. Khotkevich and S. V. Morozov and A. K. Geim; *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 102, 10451 (2005).
[5] S. Syama and P. V. Mohanan; "Comprehensive Application of Graphene: Emphasis on Biomedical Concerns"; *Nano-Micro Letters* **11**, No. 6 (2019).
[6] Y. Liu and Y. Qi and C. Yin and S. Wan and S. Zhang and A. Xu and W. Chen and S. Liu; "Bio-Transformation of Graphene Oxide in Lung Fluids Significantly Enhances Its Photothermal Efficacy"; *Nanotheranostics* **2**, (2018) 222–232.
[7] K. Yang and S. Zhang and G. Zhang and X. Sun and S-T. Lee and Z. Liu; "Bio-Transformation of Graphene Oxide in Lung Fluids Significantly Enhances Its Photothermal Efficacy"; *Nano Letters* **10**, (2010) 3318–3323.
[8] J. W. Weber and V. E. Calado and M. C. M. van de Sanden; "Optical Constants of Graphene Measured by Spectroscopic Ellipsometry"; *Applied Physics Letters* **97**, No. 091904 (2010).

ساخت اکسید گرافن کاهش یافته به روش شیمیایی با ماده هیدرات هیدرازین

خاوری، سلیمه[۱]؛ خرسند زاک، علی[۲]

[۱] گروه فیزیک دانشگاه پیام نور ، مرکز مهریز، یزد

[۲] آزمایشگاه تحقیقاتی نانو تکنولوژی، مجتمع آموزش عالی فنی و مهندسی اسفراین، اسفراین

چکیده

در این پژوهش ساخت اکسید گرافن کاهش یافته با هیدرات هیدرازین ($rGO(N_2H_4)$) به روش شیمیایی با استفاده از اکسید گرافن (GO) تهیه شده به روش بهینه‌ی هامرز مورد بحث قرار گرفت. برای تعیین خواص اپتیکی از آنالیزهای طیف سنجی مرئی-فرابنفش (UV-vis)، مادون قرمز (FTIR)، رامان (Raman) و خواص ساختاری آنها از آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. در طیف سنجی مرئی-فرابنفش قله‌های جذب اکسید گرافن یکی در C=C و دیگری در C=O مشاهده شد که پس از کاهش، قله‌ی C=O حذف و قله‌ی C=C به سمت راست انتقال یافت. همچنین در طیف سنجی مادون قرمز مشاهده شد گروه‌های عاملی (کربوکسیل و کربونیل) متصل به سطح صفحات اکسید گرافن پس از کاهش شیمیایی با هیدرات هیدرازین حذف یا ضعیف شدند. در نتایج بدست آمده از رامان مشاهده شد که شدت I_D/I_G در اکسید گرافن کاهش یافته افزایش می‌یابد که به حذف گروه‌های اکسیژن و کاهش اندازه متوسط دامنه sp^2 تشکیل شده در اکسید گرافن کاهش یافته منجر می‌شود. در الگوی پراش اشعه ایکس قله‌ی اکسید گرافن پس از کاهش شیمیایی گسترده و ضعیف می‌شود و این یکپارچگی، کاهش ساختار کریستالی از اکسید گرافن به اکسید گرافن کاهش یافته را نشان می‌دهد. تصاویر SEM صفحات انباشته شده و کاهش یافته‌ی اکسید گرافن را نشان می‌دهد که شبیه به پوسته‌های ناهموار است.

واژه های کلیدی: اکسید گرافن، اکسید گرافن کاهش یافته

Production of chemically reduced graphene oxide with hydrazine hydrate

Khavari, Salimeh[1]; Khorsand Zak, Ali[2]

[1] Department of Physics, Payame Noor University, Mehriz Center, Yazd

[2] Nanotechnology Research Laboratory, Esfarayen Technical and Engineering Higher Education Complex, Esfarayen

Abstract

In this research, the fabrication of reduced Graphene Oxide with hydrazine hydrate ($_rGO$ (N_2H_4)) by chemical method using graphene oxide (GO) prepared by Hummers modified method was discussed. To determine the optical properties analyzed by UV-vis, FTIR and Raman spectroscopies, the structure properties of the prepared samples were investigaed using XRD and SEM. Two absorption peaks related to C=C and C=O bands were observed in the GO spectrum. The C=O peaks were disappeared after the reduction process while C=C peaks were shifted to the right. also, in FTIR spectrum the peaks that are related to the carboxyl and hydroxyl groups, were removed after the reduction process. Raman spectroscopy shows that I_D/I_G ratio increased for $_rGO$ sample which is related to the elimination of the oxygen groups and decrease of sp^2 band area. In XRD pattern, GO peak broadening is increased for $_rGO$ while the intensity of the peak decreased, that proves the reduction of the GO to $_rGO$ sheet. The SEM images show $_rGO$ wrinkle surfaces with high surface area.

Keywords: Graphene oxide, reduced Graphene oxide

مقدمه

گرافن، نانو کربن دو بعدی به ضخامت یک اتم است که در آن اتم‌های کربن در یک شبکه‌ی شش‌ضلعی قرار گرفته‌اند و به دلیل ویژگی‌های برتر نظیر مساحت سطحی بالا، مقاومت الکتریکی و پایداری حرارتی بسیار عالی، شفافیت نوری بالا (۹۷/۷٪)، قدرت و استحکام ذاتی(۱۳۰GPa) به یک ماده‌ی جذاب در زمینه‌های علم مواد، فیزیک، شیمی و نانوتکنولوژی تبدیل شده است [۱-۳]. گرافن از طریق روش‌های مختلفی مانند لایه‌برداری مکانیکی، رسوب بخار شیمیایی، رشد همبافته و کاهش شیمیایی اکسید گرافن تولید می‌شود [۴]. امروزه یک روش رایج و ایمن برای تولید اکسید گرافن استفاده از روش هامرز می‌باشد و سه خاصیت اصلی آن آبدوستی، پراکندگی و سمیت است [۵]. کاهش شیمیایی اکسید گرافن با استفاده از عوامل کاهنده به دلایلی نظیر ساخت آسان و هزینه‌ی پایین مواد یک روش مناسب برای تولید اکسید گرافن کاهش یافته می‌باشد [۴]. در روش کاهش شیمیایی با حذف و یا تضعیف گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار و از بین رفتن آبدوستی اکسید گرافن، اکسید گرافن کاهش یافته حاصل می‌شود که کاملا آب گریز است [۶]. در این پژوهش نانو صفحات $rGO(N_2H_4)$ به روش شیمیایی و با استفاده از GO تهیه شده به روش هامرز ساخته شد.

کارهای آزمایشگاهی

مواد مورد استفاده

پودر گرافیت، پرمنگنات پتاسیم، اسید سولفوریک ٪۹۸، اسید فسفریک ٪۸۵، آب اکسیژنه ٪۳۰، هیدروژن کلراید ٪۳۷، آب مقطر، آب دیونیزه، هیدرات هیدرازین، سدیم کربنات و اسید استیک می‌باشد.

ساخت اکسید گرافن کاهش یافته

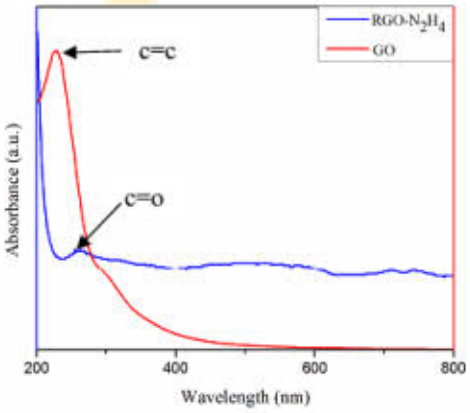
در این پژوهش از روش بهبود یافته‌ی هامرز برای ساخت اکسید گرافن استفاده شد. برای تولید اکسید گرافن کاهش یافته به روش شیمیایی از عامل کاهنده‌ی هیدرات هیدرازین استفاده شد.

۲/۷۶ میلی لیتر اکسید گرافن در ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر حل کرده و به مدت ۱۵ دقیقه آلتراسونیک شد. ٪۵wt سدیم کربنات به آرامی به محلول اکسید گرافن اضافه نموده تا pH محلول به ۱۰-۹ برسد. سپس ۱ میلی لیتر هیدرات هیدرازین به محلول اضافه کرده و محلول را داخل بالن ریخته و در حمام روغن با دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد برای مدت ۲۴ ساعت رفلاکس شد. سپس محصول اکسید گرافن کاهش یافته با هیدرات هیدرازین را سه بار با آب مقطر شستشو و سانتریفیوژ شد.

نتایج وبحث

مشخصه‌یابی‌های $rGO(N_2H_4)$

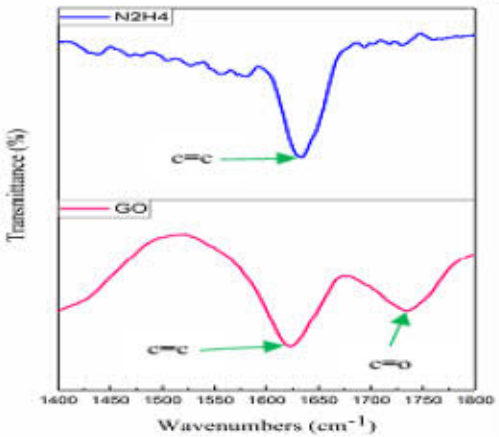
شکل (۱) طیف جذب UV-vis محلول GO و $rGO(N_2H_4)$ را نشان می‌دهد. در طیف جذب GO، قله‌ی جذب در ۲۳۰nm است که این قله منجر به گذار $\pi - \pi^*$ برای زنجیره‌ی آروماتیک C=C است و نیز یک قله‌ی ضعیف در ۳۰۰ nm مشاهده می‌شود که به گذار n- π^* گروه‌های کربونیل C=O نسبت داده می‌شود [۹]. پس از کاهش شیمیایی اکسید گرافن قله‌ی جذب ۲۳۰ nm به ۲۷۰nm انتقال می‌یابد، بنابراین جذب در کل ناحیه طیف افزایش یافته است که استقرار پیوندهای C=C در صفحات $rGO(N_2H_4)$ را نشان می‌دهد [۷].



شکل (۱): طیف جذب UV-vis نمونه های GO و $rGO(N_2H_4)$

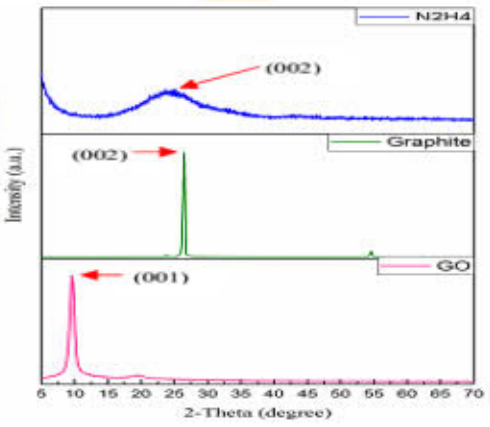
شکل ۲ طیف FTIR نمونه‌های GO و $rGO(N_2H_4)$ را نشان می‌دهد. در طیف FTIR اکسید گرافن، یک قله‌ی قوی در

cm^{-1} ۱۷۳۰ مربوط به ارتعاش گروه‌های کربوکسیل و کربونیل است. قله‌ی cm^{-1}۱۶۲۵ پیوند $sp^2(C=C)$ می‌باشد [۱۰].
این قله‌ها در طیف FTIR نمونه‌ی $rGO(N_2H_4)$ به شدت کاهش و تضعیف یافته‌اند. همچنین قله‌ی cm^{-1} ۱۶۲۵ در $rGO(N_2H_4)$ افزایش یافته که بازدهی پیوند $sp^2(C=C)$ را نشان می‌دهد. همه ی این نتایج کاهش GO به $rGO(N_2H_4)$ را نشان می‌دهد [۷].



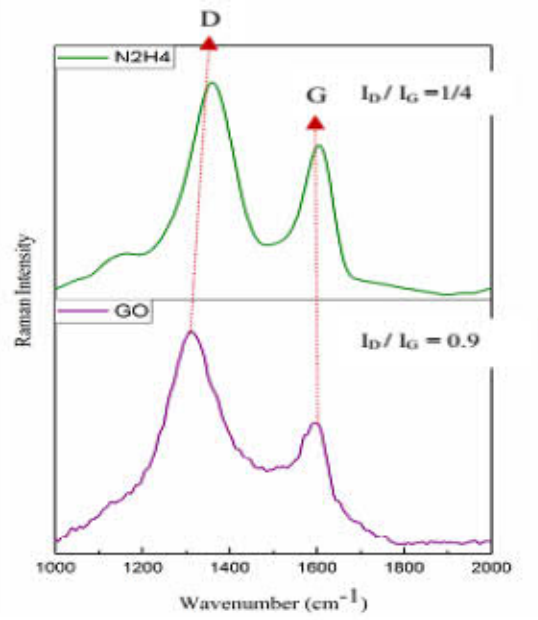
شکل ۲: طیف FTIR نمونه‌های GO و $rGO(N_2H_4)$

شکل (۳) الگوی XRD نمونه‌های گرافیت، GO و $rGO(N_2H_4)$ را نشان می‌دهد. قله‌ی پراش گرافیت به زاویه‌ی ۲۶/۶ درجه مربوط به صفحه‌ی (۰۰۲) و قله‌ی پراش GO به زاویه‌ی ۱۰/۲ درجه مربوط به صفحه‌ی (۰۰۱) می‌باشند. قله‌ی پراش $rGO(N_2H_4)$ با نشان صفحه‌ی (۰۰۲) به زاویه‌ی ۲۳/۲ درجه می‌باشد و نزدیک قله‌ی پراش گرافیت است. قله‌ی پراش $rGO(N_2H_4)$ گسترده‌تر و ضعیف می‌شود و این یکپارچگی، کاهش ساختار کریستالی از گرافیت به اکسید گرافن کاهش یافته را نشان می‌دهد [۱۰].



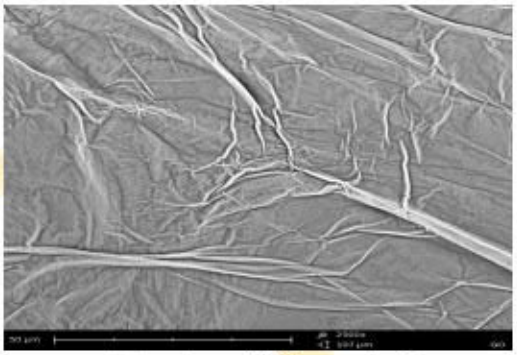
شکل ۳: الگوی XRD نمونه‌های گرافیت، GO و $rGO(N_2H_4)$

شکل (۴) طیف Raman نمونه‌های GO و $rGO(N_2H_4)$ را نشان میدهد. طیف رامان اکسید گرافن دو قله به نام D و G دارد که نشان‌دهنده‌ی کاهش اندازه دامنه sp^2 به علت اکسیداسیون گسترده است و فرم باند G به علت پراکندگی فونون E_{2g} توسط اتم‌های کربن sp^2 است. باند D به حالت تنفس نقطه k فونون‌های متقارن A_{1g} نسبت داده می‌شود. این دو قله در cm^{-1} ۱۵۹۷/۰۸ و cm^{-1} ۱۳۰۸/۴۱ به ترتیب باندهای G و D نامیده می‌شوند.
در طیف رامان $rGO(N_2H_4)$ قله‌ی G حالت E_{2g} از پیوند اتم‌های کربن sp^2 در cm^{-1} ۱۶۱۰ و قله‌ی D تقارن حالت A_{1g} در cm^{-1} ۱۳۶۵ را نشان می‌دهد. به طور کلی، طیف رامان GO و $rGO(N_2H_4)$ بسیار نزدیک به یکدیگر هستند و تنها تفاوت متمایز نسبت شدت I_D/I_G است زیرا $rGO(N_2H_4)$ معمولا دارای درجه‌ی اکسیداسیون خیلی کمتر از GO است. شدت I_D/I_G در $rGO(N_2H_4)$ افزایش یافته است که به حذف گروه‌های عاملی اکسیژن در GO و کاهش اندازه‌ی متوسط دامنه sp^2 تشکیل شده در $rGO(N_2H_4)$ نسبت داده شده است. تغییر موقعیت قله‌ها در $rGO(N_2H_4)$ به علت اکسیداسیون است بنابراین تخریب پیوند sp^2 و تشکیل نقایص در صفحات $rGO(N_2H_4)$ را نشان می‌دهد [۱۰،۸،۷].



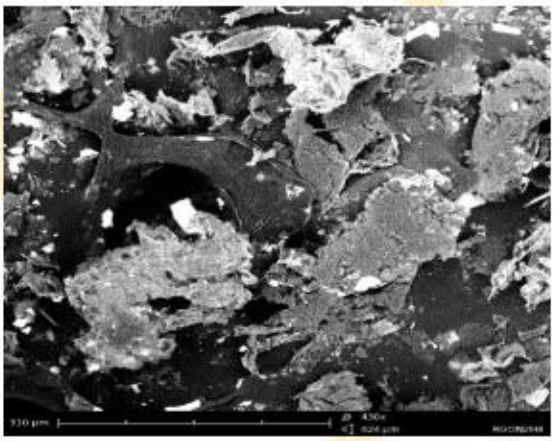
شکل ۴: طیف Raman نمونه‌های GO و $rGO(N_2H_4)$

شکل (۵) تصویر SEM چین‌خوردگی‌های صفحات GO را نشان می‌دهد و مکانیسم قابل قبول برای تشکیل ناحیه بزرگ GO است که شرایط اکسیداسیون کامل منجر به تشکیل صفحات اکسید گرافن پوسته‌پوسته شده است.



شکل ۵ تصویر SEM نمونه اکسید گرافن

شکل(۶) تصاویر SEM صفحات انباشته شده و کاهش یافته‌ی اکسید گرافن را نشان می‌دهد که صفحات بدست آمده شبیه پوسته‌های ناهموار (چین و چروک‌دار) است.



شکل (۶): تصاویر SEM نمونه اکسید گرافن کاهش یافته هیدرات هیدرازین

نتیجه‌گیری

در این تحقیق اکسید گرافن و اکسید گرافن کاهش یافته توسط عامل کاهش هیدرات هیدرازین ساخته شد. با بررسی نتایج مشخصه‌یابی‌های اپتیکی و ساختاری، بدست آمدن نمونه با کیفیت و ساختار مناسب را تایید نمود.

مرجع‌ها

1. El Rouby, W.M., *Crumpled graphene: preparation and applications.* RSC Advances, 2015. **5**(82): p. 66767-66796.
2. Paredes, J., et al., *Environmentally friendly approaches toward the mass production of processable graphene from graphite oxide.* Journal of Materials Chemistry, 2011. **21**(2): p. 298-306.
3. Qin, X., et al., *Green, low-cost synthesis of photoluminescent carbon dots by hydrothermal treatment of willow bark and their application as an effective photocatalyst for fabricating Au nanoparticles–reduced graphene oxide nanocomposites for glucose detection.* Catalysis Science & Technology, 2013. **3**(4): p. 1027-1035.
4. Edwards, R.S. and K.S. Coleman, *Graphene synthesis: relationship to applications.* Nanoscale, 2013. **5**(1): p. 38-51.
5. Choi, W. and J.-w. Lee, *Graphene: synthesis and applications.* 2011: CRC Press.
6. Kuila, T., et al., *Recent advances in the efficient reduction of graphene oxide and its application as energy storage electrode materials.* Nanoscale, 2013. **5**(1): p. 52-71.
7. Guo, Y., et al., *One pot preparation of reduced graphene oxide (RGO) or Au (Ag) nanoparticle-RGO hybrids using chitosan as a reducing and stabilizing agent and their use in methanol electrooxidation.* Carbon, 2012. **50**(7): p. 2513-2523.
8. Tan, S.M., et al., *Electron transfer properties of chemically reduced graphene materials with different oxygen contents.* Journal of Materials Chemistry A, 2014. **2**(27): p. 10668-10675.
9. Ming, H.N., *Simple room-temperature preparation of high-yield large-area graphene oxide.* International journal of nanomedicine, 2010. **6**.
10. Li, X., et al., *Green synthesis and photo-catalytic performances for ZnO-reduced graphene oxide nanocomposites.* Journal of colloid and interface science, 2013. **411**: p. 69-75.

تخمین اندازه بلورک و کرنش شبکه‌ای نانو ذرات ZnSe سنتز شده در pHها و زمان‌های مختلف تابش مایکروویو به روش هالدر-واگنر

زهرا، کریمی؛ سوری، داریوش

دانشکده علوم پایه، گروه فیزیک، دانشگاه ملایر

چکیده

در این پژوهش، نانوبلورهای نیمرسانای سلنیدروی ($ZnSe$) با استفاده از روش آبی سنتز و توسط تابش امواج مایکروویو رشد یافته‌اند. مواد اولیه به کارگرفته شده پودر سلنیوم، استات روی، محلول سدیم هیدروکسید ($NaOH$: به عنوان تنظیم کننده pH) و تیوگلیکولیک اسید (TGA: به عنوان عامل پوششی و مانع از کلوخه‌ای شدن ذرات) می‌باشند. در این پژوهش، برای نمونه‌های سنتز شده در pHهای مختلف و در دو زمان صفر و شش دقیقه تابش مایکروویو، مشخصه‌هایی مانند اندازه نانو بلورک (D) و کرنش شبکه‌ای (ε) به کمک رهیافت هالدر-واگنر مورد ارزیابی قرار گرفته‌اند که نمونه با $pH = 11/2$ دارای بهترین کیفیت بلوری می‌باشد.

Estimation of crystallite size and lattice strain of ZnSe nanoparticles synthesized at different pHs and microwave irradiation times by Halder-Wagner method

Karimi, Zahra; Souri, Dariush

Department of Physics, Faculty of science, Malayer University, Malayer

Abstract

*In this research, $ZnSe$ nanocrystals have been synthesized and grown by aqueous method and microwave irradiation, respectively. Initial materials used, are powder selenium, zinc acetate, sodium hydroxide solution ($NaOH$: for pH adjustment) and Tioglycolic acid (TGA: as capping agent to prevent agglomeration of the particles). In this study, structural characteristics such as nano-crystallite **size (D) and lattice strain (ε)** have been evaluated upon the Halder-Wagner approach for samples synthesized at different pHs and at two microwave irradiations of 0 and 6 min, in which sample with $pH = 11.2$ has the best crystalline quality.*

PACS: 61.8

مقدمه

سلنیدروی (از مهم‌ترین ترکیبات گروه II-VI) یک ترکیب شیمیایی نیمرساناست که در حالت توده‌ای، جامد زرد روشن است و دارای انرژی اکسایتونی بوهر ۲۱ meV، گاف نوری مستقیم در حالت توده‌ای ۲/۷ eV در دمای اتاق و گاف انرژی حدود ۳/۷ eV – ۳/۴ در فاز نانو است. دو حالت زینک بلند و هگزاگونال برای رشد بلوری سلنیدروی گزارش شده است[۵-۱]. برای نانوبلورک-های سلنیدروی خواص آنتی باکتریایی نیز گزارش شده‌است[۴]. در این پژوهش از روش آبی مایکروویو، در دو زمان تابش مایکروویو صفر و شش دقیقه و در pHهای مختلف ۸/۰، ۱۰/۲، ۱۱/۲ و ۱۲/۲، برای سنتز و رشد نانوبلورک‌های سلنیدروی استفاده شده است. از تحلیل نتایج XRD به روش هالدر-واگنر، ویژگی‌های ساختاری همچون کرنش شبکه‌ای و اندازه بلورک مورد ارزیابی قرار گرفته‌اند.

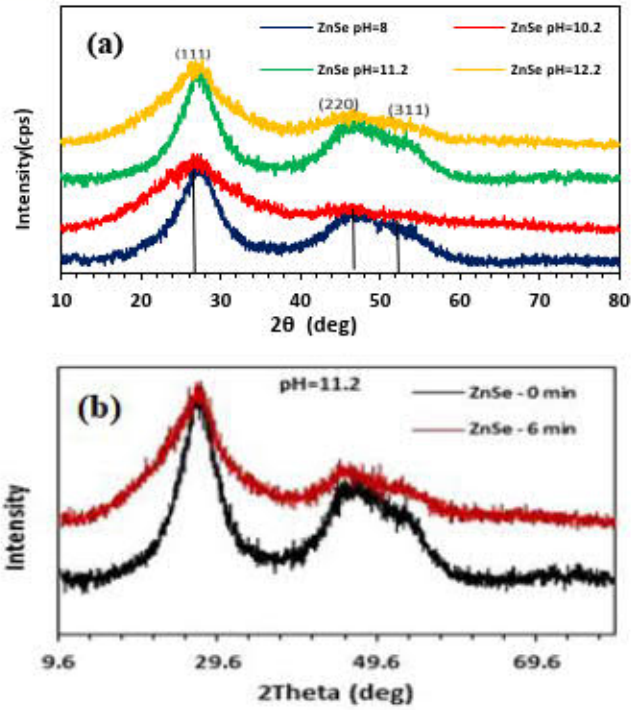
روش‌های متعددی برای تهیه و ساخت نانوذرات وجود دارد که نمونه های مورد تحلیل ساختاری در این کار، از پژوهش‌های قبلی روی همین نمونه ها اخذ شده است، بطوری‌که برای تولید محلول سلنید روی به روش آبی ابتدا با اضافه کردن پودر سلنیوم و سدیم بروهیدرید را به mL ۴ آب گاززدایی شده تحت شارش گاز نیتروژن که در یک بالن سه دهانه قرار داشت، محلول منبع یون سلنیوم تولید شده است [۲]. سپس این محلول به وسیله‌ی فیلتر به یک سرنگ که حاوی mL ۱۲ آب گاززدایی شده، انتقال یافه است و بدین صورت آماده انتقال به منبع یون روی شده است. برای تهیه منبع یون روی، پودر استات روی درون mL ۷۵ آب دیونیزه حل می‌شود و پس از آماده شدن محلول، سدیم هیدروسلنید در حضور عامل پوششی (تیوگلیکولیک اسید) و به آرامی و پیوستگی به آن تزریق می‌شود. برای تنظیم pH محلول حاوی سلنیدروی، از سدیم هیدروکسید سدیم یک مولار، استفاده شده

است. دو محلول منبع یون سلنیوم و منبع یون روی تحت شارش گاز آرگون با هم ترکیب می‌شوند و هسته‌ی سلنیدروی تشکیل می‌شود. مرحله‌ی بعدی تابش مایکروویو در زمان‌های مختلف است که جهت رشد نانوبلورک‌ها انجام می‌شود. بعد از سانتریفیوژ محلول‌های حاصل، نمونه‌های خشک و جمع‌آوری شده در معرض آنالیز پراش پرتوی ایکس از دستگاه (XRD(Bruker diffractometer(AXS D8, Cuk$_{\alpha R}$,Germany))) قرار می‌گیرند.

نتایج و بحث

شکل (۱)الگوی پراش پرتو ایکس نانوبلورهای ZnSe را در pHها وزمان‌های مختلف بصورت نوعی نشان می‌دهد. الگوهای XRD نمونه‌ها نشان می‌دهند که ساختار ZnSe سنتز شده بصورت نانوبلوری و دارای ساختار مکعبی مرکز وجهی زینک‌بلند می‌باشند[۶]. مطابق شکل اندیس میلر برای سه قله‌ی اصلی به ترتیب منطبق بر صفحات (۱۱۱) و (۲۲۰) و (۳۱۱) است که با استاندارد (JCPDS No. 05-0566) مطابقت داشته و نشان دهنده ساختار fcc برای این نانوبلورها می‌باشد. همچنین در قله‌های الگوی پراش نانو بلورهای سلنید روی با افزایش، pH تغییر محسوس و جابجایی قابل ملاحظه‌ای مشاهده نمی‌شود. بر این اساس می‌توان نتیجه گرفت که این تغییرات تاثیری بر ساختار بلوری نانوبلورهای سلنیدروی از لحاظ نوع شبکه براوه نداشته است.

با توجه به هدف کار حاضر مبنی بر بدست آوردن برخی ویژگی‌های ساختاری نمونه‌ها، ضمن مرور نتایج روش‌های شرر و ویلیامسون–هال روی همین نمونه‌ها[۶]، به ارائه نتایج روش هالدر–واگنر پرداخته خواهد شد. طبق نظریه‌ی شرر، دلیل پهن‌شدگی قله‌ها در الگوهای نمونه‌های پراش پرتوی ایکس، کوچک شدن نانوبلورک‌هاست. با استفاده از رابطه‌ی (۱) اندازه‌ی نانوبلورک‌ها قابل محاسبه است. همچنین روابط (۲) و (۳) به ترتیب روابطی برای کرنش شبکه‌ای و چگالی دررفتگی شبکه‌ای می‌باشند. در این روابط D_{hkl}^{SCH} اندازه‌ی نانو بلورها، K=۰٫۸۹ برای ذرات کروی (برمبنای تصویر TEM)، λ =۱٫۵۴ Å طول موج تابشی پرتو ایکس، θ_{hkl} زاویه پراش، β_{hkl}=FWHM پهنای قله در نیم بیشینه‌ی شدت برای نانوبلورک‌های ZnSe می‌باشند[۵و ۶].



شکل ۱: الگوی پراش پرتو ایکس نانوبلورهای سلنیدروی a) در pHهای مختلف و زمان تابش مایکروویو صفر دقیقه [۲] و b) در pH ثابت ۱۱/۲ در زمان‌های مختلف تابش مایکروویو

$$D_{hkl}^{SCH} = k\lambda / \cos\theta_{hkl}\,\beta_{hkl} \quad (۱)$$

$$\varepsilon^{SCH} = \beta_{hkl} / 4\tan\theta_{hkl} \quad (۲)$$

$$\delta^{SCH} = 15cos\theta_{hkl}\beta_{hkl} / 4aD_{hkl} \quad (۳)$$

در روش ویلیامسون–هال پهن‌شدگی قله‌های پراش پرتوی ایکس نمونه‌ها را ناشی از اندازه‌ی نانوبلورک‌ها و کرنش شبکه‌ای ناشی از نقص شبکه می‌دانند که روش دقیق‌تری نسبت به روش شرر می‌باشد. با توجه به رابطه‌ی (۴) اگر نمودار $\beta_{hkl}\cos\theta_{hkl}$ برحسب $4\sin\theta_{hkl}$ رسم شود، به طور مستقیم از شیب آن کرنش شبکه‌ای و از عرض از مبدأ خط ترسیم شده اندازه‌ی نانو بلورک‌ها به دست می‌آیند. در رابطه‌ی زیر D^{W-H} اندازه‌ی نانو بلورک و ε^{W-H} کرنش شبکه‌ای می‌باشند. بقیه‌ی پارامترها مشابه روش شرر می‌باشند[۱].

$$\beta_{hkl}\cos\theta_{hkl} = \frac{k\lambda}{D^{W-H}} + 4\varepsilon^{W-H}\sin\theta_{hkl} \quad (۴)$$

نتایج روش‌های شرر و ویلیامسون–هال در جدول (۱) آمده است[۶] و نتایج روند مشابهی را برای کرنش شبکه‌ای در روشهای شرر و ویلیامسون–هال نشان می‌دهند.

آنالیز XRD در رهیافت هالدر–واگنر

روش دیگر و شاید جامع‌تر نسبت به روش‌های قبل رهیافت هالدر–واگنر می‌باشد. در این روش اطلاعات ساختاری مهم

و مفیدی نظیر کرنش شبکه‌ای و اندازه ذرات بدست آید و با رابطه‌ی (۵) معرفی می‌گردد.

$$\left(\frac{\beta_{hkl}\cos\theta_{hkl}}{\sin\theta_{hkl}}\right)^2 = \frac{K\lambda}{D_{H-W}}\left(\frac{\beta_{hkl}\cos\theta_{hkl}}{\sin^2\theta_{hkl}}\right) + 16\varepsilon^2_{H-W} \qquad (۵)$$

در این رابطه ε_{H-W} بزرگی کرنش شبکه ای در روش هالدر-واگنر، λ طول موج منبع مورد استفاده در آزمایش پراش پرتو X، β_{hkl} پهن‌شدگی در نیم بیشینه ارتفاع بر حسب رادیان، D_{H-W} اندازه دانه و θ_{hkl} زاویه پراش پرتو X است. بنابراین با رسم نمودار $\left(\frac{\beta_{hkl}\cos\theta_{hkl}}{\sin\theta_{hkl}}\right)^2$ برحسب $\left(\frac{\beta_{hkl}\cos\theta_{hkl}}{\sin^2\theta_{hkl}}\right)$، می‌توان با استفاده از شیب و به نوعی از طریق عرض از مبدا نمودار خطی حاصل، بترتیب اندازه بلورک و کرنش شبکه‌ای را بدست آورد [۷].

جدول(۱) نتایج تحلیل الگوهای پراش پرتوی ایکس سلنیدروی در pHهای مختلف و زمان‌های تابش امواج مایکروویو مختلف در روش‌های شرر و ویلیامسون-هال[۶]

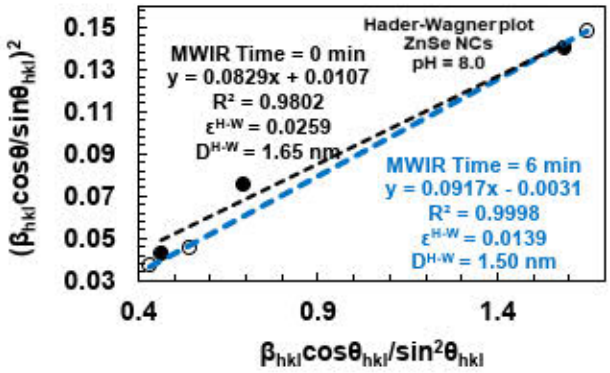
sample	D^{W-H} (nm)	D^{SCH} (nm)	ε^{SCH}	ε^{W-H}
pH=۸(۰min)	۱/۷۱	۱/۷٤	۰/۰۸۳٤	۰/۰۱۱٦
pH=۸(٦min)	۱/٤٦	۲/۰٥	۰/۰۷۱۲	۰/۰۰٥۱
pH=۱۰/۲(۰min)	۰/٦۹	۱/٥۰	۰/۰۹۷۷	۱/۹۳۷۳
pH=۱۰/۲(٦min)	۱/٤۲	۱/۹۹	۰/۰۷۱۷	۰/۰۰۳۹
pH=۱۱/۲(۰min)	۲/۰٦	۱/۹٤	۰/۰۷٤۹	۰/۰۰۹٤
pH=۱۱/۲(٦min)	۰/۹۹	۲/۱٤	۰/۰٦۸۷	۰/۰۱٦۲
pH=۱۲/۲(۰min)	۱/۰۸	۱/۷۸	۰/۰۸۰٥	۰/۰۰٥٤
pH=۱۲/۲(٦min)	۱/٦٦	۲/۱۸	۰/۰٦٦٤	۰/۰۰۰۳

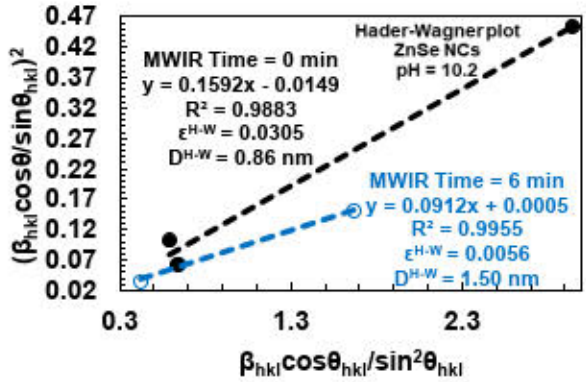
اگر نمودارهای هالدر-واگنر برای نمونه‌های سنتز شده با pHهای مختلف ۸/۰، ۱۰/۲، ۱۱/۲ و ۱۲/۲ در زمان‌های تابش مایکروویو صفر و شش دقیقه (شکل ۲) رسم شوند، با توجه به رابطه هالدر-واگنر (رابطه (۵))، اندازه بلورک و کرنش شبکه‌ای را می‌توان با استفاده از شیب خط و عرض از مبدا، محاسبه کرد که مقادیر آن در جدول (۲) آمده است. به طور کلی، روند تغییرات کرنش شبکه‌ای و ارتباط آن با اندازه‌ی نانو بلورک‌ها در روش هالدر-واگنر، مشابه با روند مبحث شرر و ویلیامسون-هال[۶] است. با توجه به نتایج حاصل از پراش پرتوی ایکس، می‌توان نتیجه گرفت که نمونه سنتز شده در pH=۱۱/۲ از نظر کیفیت بلورین (کمترین کرنش شبکه‌ای) نمونه‌ی خوب و کاربردی می‌باشد.

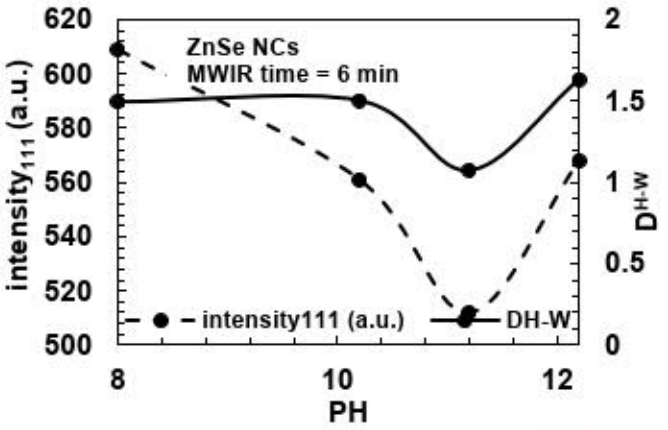
جدول(۲) جدول داده‌های اندازه‌ی نانوبلورک‌ها و کرنش شبکه‌ای برای نمونه‌ی ZnSe (در pHها و زمان‌های مختلف تابش مایکروویو) در روش هالدر-واگنر

sample	D^{H-W} (nm)	ε^{H-W}
pH=۸(۰min)	۱,۶۵۴	۰,۰۲۵۹
pH=۸(۶min)	۱,۴۹۵۲	۰,۰۱۳۹
pH=۱۰/۲(۰min)	۰,۸۶۱۲	۰,۰۳۰۵
pH=۱۰/۲(۶min)	۱,۵۰۳۴	۰,۰۰۵۶
pH=۱۱/۲(۰min)	۱,۹۶۴۳	۰,۰۱۹۸
pH=۱۱/۲(۶min)	۱,۰۷۴۵	۰,۰۲۶۰
pH=۱۲/۲(۰min)	۱,۰۲۷۸	۰,۰۲۷۰
pH=۱۲/۲(۶min)	۱,۶۳۴۲	۰,۰۰۷۰

همچنین مقایسه‌ی نتایج کمیت‌های ساختاری مورد بحث برای هر نمونه در زمان‌های تابش مایکروویو صفر و شش دقیقه نشان می‌دهد که در زمان شش دقیقه براساس جدول (۲)، کاهش چشم‌گیر کرنش شبکه‌ای مشهود است که می‌توان آن را به گرمای مایکروویو و ایجاد امکان انتظام اتمی بیشتر نانو بلورک‌ها با افزایش اندازه‌ی نانوبلورک‌ها نسبت داد (با ملاحظه‌ی جدول (۱))، روندهای مورد بحث در روش‌های شرر و ویلیامسون-هال[۶] به طور مشابه ملاحظه می‌گردند.







شکل ۴: تغییرات اندازه نانوبلورها و شدت بلندترین قله پراش برحسب pH در شش دقیقه در رهیافت هالدر-واگنر

نتیجه گیری

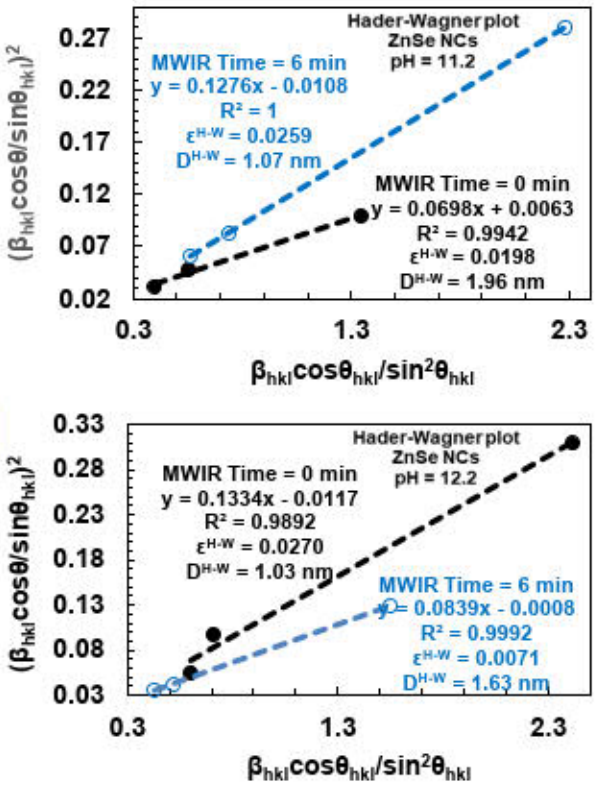
۱. الگوهای XRD نمونه‌ها در pHها و زمان‌های مختلف تابش مایکروویو مؤید تشکیل نانو بلورهای ZnSe با ساختار مکعبی زینک بلند بوده و دارای بلورینگی مناسب می‌باشند.

۲. کرنش شبکه‌ای در رهیافت هالدر-واگنر معین روند مشابه نتایج در pHها و زمان‌های مختلف تابش مایکروویو در مقایسه با روش‌های شرر و ویلیامسون-هال بوده و نمونه سنتز شده در pH=۱۱/۲ دارای بهترین کیفیت بلوری بوده است.

۳. شدت پراش پرتو X نمونه‌های مورد مطالعه نیز بالاترین شدت و درنتیجه بهینه بودن نمونه‌ی سنتز شده در pH=۱۱/۲ را تأیید می‌نماید.

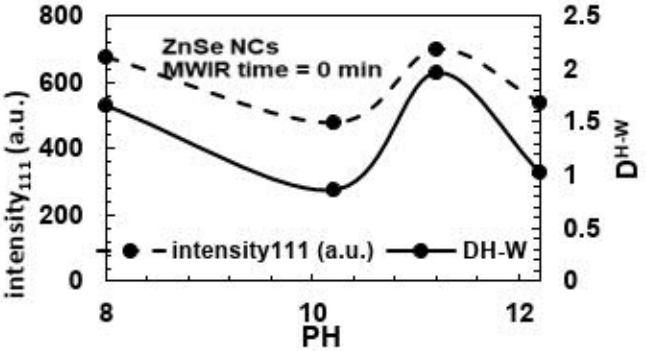
مراجع

[1] V.D. Mote, Y. Purushotham, B. N. Dole, *Journal of Theoretical and Applied Physics*,**6:6** (2012) 2251-7235.
[2] D. Souri, K.Ahmadia,n, A.Khezripour, *Journal of Electronic materials* **47**(2018) 6759-67660.
[3] D. Souri, A.Khezripour, M.Molaei, M. Karimipour, *Current Applied Physics* **17**(2018) 41-46.
[4]A.R.Khezripour, D.Souri, H.Tavafi, M. Ghabooli, *Measurement* **148** (2019)106939.
[5] K. Yadav, Y. Dwivedi, N. Jaggi, *Journal of Luminescence* **158** (2015) 181-187.
[6]M. Ghasemi Hajiabadi, M. Zamanian, D. Souri, *Ceramics International* **45** (2019) 14084-14089.
[7]P. M. Kibasomba , S. Dhlamini , M. Maaza , Chuan-P. Liu, M. M. Rashad , D. A. Rayan , B. W. Mwakikunga, *Results in Physics* **9** (2018) 628–635.



شکل ۲: نمودارهای هالدر-واگنر نانوبلورهای ZnSe سنتز شده در pHهای مختلف و زمان‌های تابش مایکروویو صفر و ۶ دقیقه

شکل (۳) و (۴) نشان می‌دهد که شدت قله اصلی پراش پرتو X نمونه‌های مورد مطالعه نیز بهینه بودن نمونه‌ی سنتز شده در pH=۱۱/۲ را تأیید نموده و بیشترین شدت پراش در این نمونه ملاحظه شده است که با توجه به جدول‌های (۱) و (۲) همین روند برای زمان ۶ دقیقه مشهود است. نتایج بررسی‌های قبلی روی خواص اپتیکی نمونه‌ها بر مبنای انرژی اورباخ (معیار بی‌نظمی شبکه) نیز کمترین انرژی اورباخ (بیشترین کیفیت بلوری) را به نمونه‌ی pH=۱۱/۲ منسوب می‌داند[۲] و نتایج کار حاضر را تایید می‌نماید.



شکل ۳: تغییرات اندازه نانوبلورها و شدت بلندترین قله پراش برحسب pH در صفر دقیقه در رهیافت هالدر-واگنر

ساخت نانوکامپوزیت اکسید گرافن/کبالت به روش الکترواکسیداسیون و بررسی اثر ولتاژ بر خواص ساختاری و مغناطیسی آن

ایرانشاهی، سعیده؛ موسیوند، صبا[1]

[1] گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه لرستان، خرم‌آباد، لرستان

چکیده

هنگامی‌که نانوذرات مغناطیسی در ترکیب با مواد کربنی پایه گرافن قرار می‌گیرند، نانوکامپوزیت حاصل عملکرد مغناطیسی و الکتریکی خوبی را از خود نشان می‌دهد. روش الکترواکسیداسیون برای تولید نانوکامپوزیت‌های مبتنی بر گرافن به‌عنوان روشی آسان، ارزان و سازگار با محیط‌زیست مناسب می‌باشد. در این پژوهش تأثیر ولتاژ اعمال‌شده بر خواص ساختاری و مغناطیسی نانوکامپوزیت اکسید گرافن/کبالت، بررسی می‌شود. نمونه‌های مختلف با اعمال ولتاژهای ۱۳، ۱۸ و ۲۳ ولت ساخته می‌شوند. خواص ساختاری و مغناطیسی نمونه‌ها با استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و مغناطیس‌سنج نمونه‌ی ارتعاشی (VSM) مورد بررسی قرار گرفت. الگوهای پراش پرتو ایکس تشکیل ساختار نانوکامپوزیت اکسید گرافن/کبالت را تأیید کردند. بر اساس تصاویر SEM نانوذرات کبالت به‌صورت متراکم روی صفحات گرافنی پوسته‌پوسته‌شده رسوب می‌کنند. نتایج VSM نشان داد که در ولتاژهای بالا به دلیل تولید کبالت خالص، مغناطش نمونه‌ها افزایش می‌یابد و در ولتاژهای پایین به دلیل تولید هیدروکسید کبالت مغناطش نمونه‌ها کاهش می‌یابد. این نانوکامپوزیت قابلیت کاربرد در سیستم‌های ذخیره‌ی انرژی، تصفیه آب و دارورسانی را دارد.

واژه‌های کلیدی: نانوکامپوزیت، کبالت، اکسید گرافن، روش الکترواکسیداسیون، ولتاژ

Synthesis of cobalt / graphene oxide nanocomposite by electro-oxidation method and investigation of the effect of voltage on its structural and magnetic properties

Iranshahi, Saeede; Mosivand, Saba[1]

[1] *Department of Physics, University of Lurestan, khorramabad,*

Abstract

When magnetic nanoparticles are combined with graphene-based carbon, the nanocomposite exhibits good magnetic and electrical performance. The electro-oxidation method is suitable for the production of graphene-based nanocomposites as an easy, inexpensive and environmentally friendly method. In this study, the effect of applied voltage on the structural and magnetic properties of graphene oxide/cobalt nanocomposite is investigated. Different samples are made by applying 13, 18 and 23 volts. The structural and magnetic properties of all samples were analyzed using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and vibrating sample magnetometer (VSM). The X-ray diffraction patterns confirm the formation of graphene oxide/cobalt nanocomposite. Based on SEM images cobalt nanoparticles are densely deposited on flake graphene sheets. VSM results show that the magnetization of samples increases at higher voltages duo to the production of pure cobalt and decreases at lower voltages due to the production of cobalt hydroxide. This nanocomposite can be used for energy storage systems, water treatment and drug delivery.

***Keywords**: nanocomposite, cobalt, graphene oxide, elecrto-oxidation method, voltage*

PACS No. 61

مقدمه

در سال‌های اخیر نانوکامپوزیت‌های بر پایه اکسید گرافن به دلیل داشتن خصوصیات فیزیکی و شیمیایی منحصربه‌فرد و غنی، ازجمله هدایت الکتریکی و گرمایی بسیار خوب، خصوصیات نوری منحصربه‌فرد، زیست‌سازگاری بسیارعالی، تغییرات شیمیایی انعطاف‌پذیر و... توجهات زیادی را در زمینه‌های مختلف مثل زیست‌پزشکی و زیست‌حسگرها، دارورسانی هدفمند، تصفیه آلاینده‌ها و سیستم‌های ذخیره‌ی انرژی مانند ابرخازن‌ها و پیل‌های سوختی به خود جلب کرده‌اند. [۱] صفحات گرافن به دلیل داشتن نسبت مساحت سطح به حجم بسیارزیاد می‌توانند به‌عنوان زمینه‌ی مناسب در نانوکامپوزیت‌ها انتخاب شوند. از طرف دیگر نانوذرات مغناطیسی همچون کبالت از محبوب‌ترین تقویت‌کننده‌های کاربردی در نانوکامپوزیت‌های مغناطیسی هستند که خواص مغناطیسی نانوکامپوزیت‌های حاصل، تحت تأثیر آن‌ها قرار می‌گیرد و گاهی این خواص مغناطیسی توسط بسیاری از عوامل مانند میزان پراکندگی و تجمع نانوذرات، نیروهای برهم‌کنش بین‌ذره‌ای و اثر سطح بر مغناطیس نانوذرات، محدود می‌شود. [۲]

روش‌های ساخت نانوکامپوزیت‌ها بسته به نوع ماده اولیه، ماده تقویت‌کننده و کاربرد موردنظر، متنوع و گوناگون می‌باشند. از بین روش‌های مختلف ارائه‌شده برای ساخت نانوکامپوزیت‌ها می‌توان به روش‌های سنتز شیمیایی، روش تجزیه حرارتی، رسوب بخارشیمیایی و روش الکترواکسیداسیون اشاره کرد. در بین روش‌های موجود، روش الکترواکسیداسیون به‌عنوان روشی تک‌مرحله‌ای، کارآمد، درعین‌حال مقرون‌به‌صرفه و سازگار با محیط‌زیست در ساخت نانو کامپوزیت مغناطیسی گرافن مطرح می‌باشد. همچنین در این روش می‌توان با تغییر پارامترهای مختلف مانند جنس کاتد، ولتاژ سیستم، PH و دمای محیط، بر مورفولوژی، رسانندگی و مغناطش نمونه‌ها کنترل داشت. در این روش به‌طور هم‌زمان، آند گرافیتی طی واکنش‌های الکتروشیمیایی، لایه‌لایه شده و صفحات گرافن تشکیل می‌شوند و با رسوب نانوذرات مغناطیسی روی سطح گرافن، نانوکامپوزیت موردنظر ساخته می‌شود. در سال‌های اخیر جهت مطالعه‌ی رفتار نانوکامپوزیت‌های بر پایه گرافن از روش‌هایی مانند تغییر مولاریته‌ی الکترولیت، تغییر PH و افزودن سورفکتانت‌ها استفاده شده است. بر اساس کارهای قبلی، ولتاژ اعمال‌شده نقش مهمی در تولید اکسیدگرافن به روش الکترواکسیداسیون دارد. بااین‌حال تنها معدودی از محققان بر روی تأثیر ولتاژ اعمالی بر کیفیت اکسیدگرافن تولیدشده از طریق روش الکترواکسیداسیون بررسی داشته‌اند. ولتاژ اعمال‌شده یکی از عوامل اصلی تأثیرگذار جهت بهبود خواص مغناطیسی، هدایت الکتریکی و ساختار نانوکامپوزیت‌های تولیدشده به روش الکترواکسیداسیون می‌باشد. به‌عنوان‌مثال تحقیقات قبلی نشان داده‌اند که با افزایش ولتاژ اعمالی اندازه‌ی اکسیدگرافن در مایع یونی کاهش می‌یابد. در همین حال ماتسوموتو و همکارانش اکسیدگرافن را در مدت‌زمان کوتاهی کمتر از یک ساعت به‌طور موفقیت‌آمیزی تولید کردند اما از ولتاژ بسیار بالا ۱۵۰ ولت استفاده کردند که از نقایص این کار محسوب می‌شد. همچنین نورافیزا و همکارانش اثر ولتاژ را بر ساختار و رسانایی نانوکامپوزیت بر پایه‌ی گرافن بررسی کردند و بهترین پراکندگی و اندازه ذرات را در ولتاژ ۱۰ ولت به دست آوردند. [۳]

در این مقاله به بررسی اثر ولتاژ اعمالی بر تشکیل فازهای مختلف کبالت و گرافن و همچنین خواص مغناطیسی نانوکامپوزیت اکسید گرافن/کبالت ساخته‌شده به روش الکترواکسیداسیون پرداخته می‌شود و نمونه‌های تولیدشده با استفاده از ابزارهای آنالیز XRD، EDX، SEM و VSM مشخصه یابی می‌شوند.

مواد و روش‌ها

ساخت نمونه‌ها به روش الکترواکسیداسیون در سلول الکتروشیمیایی شامل آند از جنس گرافیت و کاتد از جنس نیکل در محلول الکترولیت ۰/۱ مولار سولفات کبالت ۷ آبه انجام شد. برای سنتز نمونه‌ها از سولفات کبالت ۷ آبه ($CoSO_4.7H2O$)، فویل گرافیت، نیکل صنعتی و آب مقطر استفاده شد. ولتاژهای مستقیم ثابت ۱۳، ۱۸ و ۲۳ ولت هرکدام در مدت‌زمان ۹۰ دقیقه به سیستم اعمال شدند. با اعمال ولتاژ واکنش‌های (۱) و (۲) انجام می‌شوند:

$$H_2O \rightarrow H^+ + OH^- \quad (۱)$$

$$CoSO_4 \rightarrow Co^{2+} + SO_4^{2-} \quad (۲)$$

یون‌های (OH^-) به سمت گرافیت با بار مثبت رفته و با اکسید و هیدروکسید کردن لبه‌های گرافیت باعث باز شدن ورقه‌ها از هم می‌شوند، دراین‌بین یون‌های SO_4^{2-} موجود در محلول وارد لایه‌های گرافیت شده و سپس واکنش کاهش (۳) اتفاق می‌افتد:

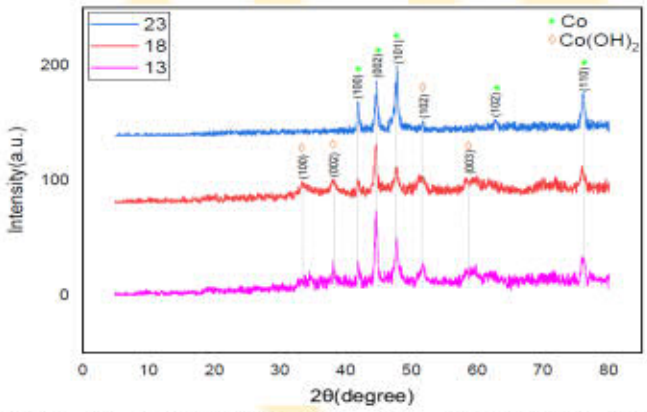
$$SO_4^{2-} \rightarrow SO_2 + O_2 + 2e \qquad (۳)$$

گازهای SO_2 و O_2 تولیدشده بین لایه‌های گرافیت با واردکردن نیرو به صفحات گرافیت، آن‌ها را به‌صورت گرافن کم‌لایه وارد محلول می‌کنند، از طرفی دو الکترون آزادشده از واکنش روی صفحات گرافن نشسته و گرافن دارای بار منفی شده و یون‌های Co^{2+} روی آن جذب می‌شوند. دراین‌بین تعدادی از یون‌های Co^{2+} یا یون‌های OH^- درون محلول واکنش داده و هیدروکسیدکبالت را تشکیل می‌دهند. در ولتاژهای بالا به دلیل سرعت بالای واکنش یون‌های هیدروکسید فرصت کافی برای تشکیل پیوند با کبالت را نداشته و هیدروکسید کبالت به مقدار خیلی کم تولید می‌شود. از ابتدای کار روی آند شاخک‌هایی را می‌بینیم که حضور آن‌ها به دلیل وجود یون‌های Co^{2+} درون محلول است که در تماس با سطح کاتد احیا شده و یک لایه‌ی عاری از بار تشکیل می‌دهند، سپس به علت چگالی جریان بیشتر در نقاط نوک‌تیز، احیای یون‌ها در این نقاط رشد بیشتری خواهدداشت که ادامه‌ی این روند موجب تشکیل شاخک‌ها می‌شود. ازآنجایی‌که شاخک‌ها دارای رسانندگی الکتریکی هستند به‌طور پیوسته قطع می‌شوند. درنهایت رسوب تشکیل‌شده در انتهای آزمایش با استفاده از آهن‌ربا جدا شده و با آب مقطر چندین بار شستشو داده‌می‌شود و در دمای محیط خشک می‌گردد تا برای مشخصه یابی ساختاری و مغناطیسی آماده شود.

نتایج و بحث

ماهیت ساختار بلوری نانوکامپوزیت‌های اکسید گرافن/کبالت تولیدشده با استفاده از دستگاه XRD مورد مطالعه قرار گرفت. شکل ۱ الگوهای پراش نمونه‌های تولیدشده در ولتاژهای ۱۳، ۱۸ و ۲۳ ولت را نشان می‌دهد. مقایسه این الگو با الگوی موجود در کارت شماره (JCPDS 00-005-0727) نشان می‌دهد که این ماده دارای ساختار بلوری هگزاگونال کبالت با فرمول شیمیایی Co و در مقایسه با کارت شماره (JCPDS 00-030-0443) دارای ساختار بلوری هگزاگونال هیدروکسیدکبالت با فرمول شیمیایی $Co(OH)_2$ می‌باشد. در نتایج حاصل از XRD همان‌طور که در شکل دیده می‌شود هیچ قله آشکاری از اکسید گرافن ظاهرنشده و فقط قله‌های مربوط به کبالت و هیدروکسید کبالت دیده می‌شوند که می‌تواند به این دلیل باشد که ذرات کبالت روی صفحات اکسید گرافن لنگرانداخته‌اند و از دوباره جمع شدن صفحات اکسید گرافن ورقه‌ورقه شده طی فرآیند کاهش جلوگیری می‌کنند. این امر مؤید آن است که اتصالی داخلی بین ذرات کبالت و صفحات اکسید گرافن وجود دارد. علاوه بر این، مقدار کم اکسید گرافن و شدت پراش کم آن در مقایسه با کبالت، می‌تواند باعث ناپدید شدن قله‌ی اکسید گرافن شود. نتایج به‌دست‌آمده با نتایج نورافیزا و همکارانش در توافق است. [۴]

همچنین نتایج حاصل از XRD نشان می‌دهد که با افزایش ولتاژ اعمالی، تعداد فازهای الگوی پراش کمتر می‌شود و در ولتاژهای پایین هیدروکسید کبالت به مقدار بیشتری تولید می‌شود.

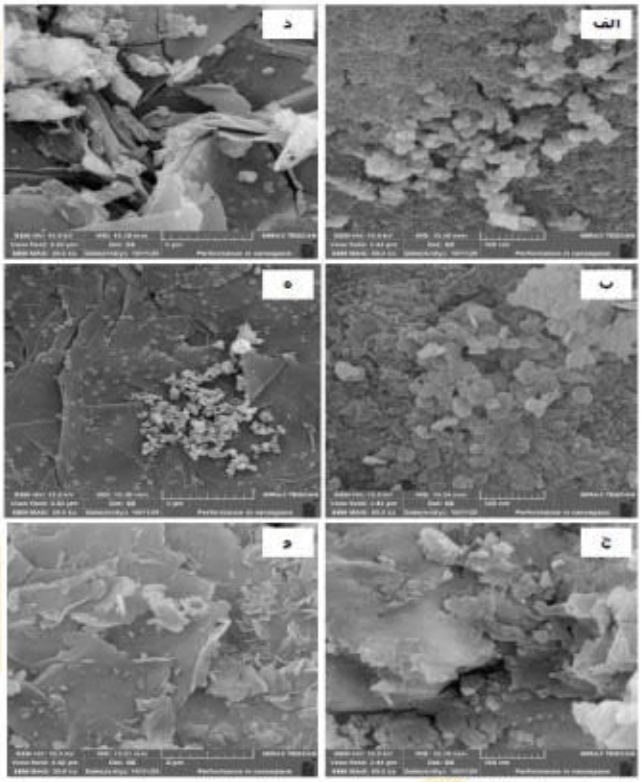


شکل ۱: الگوی XRD نمونه‌های ساخته‌شده با ولتاژهای اعمالی ۱۳، ۱۸ و ۲۳ ولت

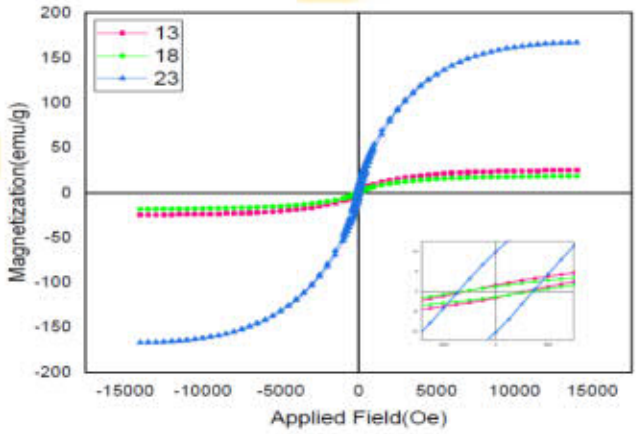
به‌منظور اطلاع دقیق از مورفولوژی سطح نمونه‌ها و نحوه پراکندگی نانوذرات کبالت روی صفحات گرافن، تصاویر SEM این نمونه‌ها در شکل ۲ نشان داده شده است.

در شکل ۲_الف، ۲_ب و ۲_ج به ترتیب تصاویر مربوط به نمونه‌های ساخته‌شده با ولتاژهای اعمالی ۱۳، ۱۸ و ۲۳ ولت نشان داده‌شده‌اند. این تصاویر حاکی از شکل پولکی نانوذرات کبالت و وابستگی اندازه نانوذرات به میزان ولتاژ اعمالی می‌باشد. پولک‌های کبالت روی سطح صفحات اکسید گرافن قرارگرفته‌اند و نتایج

نشان می‌دهد که با افزایش ولتاژ، اندازه‌ی نانوذرات کبالت بزرگ‌تر می‌شود. زیرا نانوکامپوزیت اکسیدگرافن/کبالت خاصیت مغناطیسی دارد و با افزایش ولتاژ اعمالی، خاصیت مغناطیسی نمونه و دمای محلول الکترولیت افزایش یافته و تحرک نانوذرات بیشتر می‌شود و تمایل به تجمع پیدا می‌کنند. درنتیجه اندازه میانگین نانوذرات افزایش می‌یابد.



شکل ۲: تصاویر SEM گرفته‌شده از نمونه‌ها با ولتاژهای مختلف، در شکل‌های (الف، ب و ج) نانوذرات کروی کبالت پولکی در ولتاژهای ۱۳، ۱۸ و ۲۳ ولت مشاهده می‌شود. شکل‌های (د، ه، و) نشان‌دهنده‌ی تشکیل نانوکامپوزیت اکسید گرافن/کبالت می‌باشند.



شکل ۳: منحنی پسماند مغناطیسی نانوکامپوزیت اکسید گرافن/کبالت در ولتاژهای اعمالی ۱۳، ۱۸ و ۲۳ ولت.

به‌منظور مطالعه‌ی خواص مغناطیسی نانوکامپوزیت‌های اکسیدگرافن/کبالت تولیدشده در ولتاژهای ۱۳، ۱۸ و ۲۳ ولت از دستگاه VSM استفاده شده است. منحنی پسماند مغناطیسی و بزرگنمایی مرکز منحنی در شکل ۳ نشان داده شده است. با توجه به نمودار، مغناطش اشباع در ولتاژهای ۱۳، ۱۸ و ۲۳ ولت به ترتیب برابر با ۲۴، ۱۸ و ۱۶۷ emu/g می‌باشد. مشاهده می‌کنیم که در ولتاژ ۲۳ ولت به دلیل تولید بیشتر کبالت مغناطیسی و بزرگ‌تر شدن نانوذرات کبالت، مغناطش اشباع افزایش یافته است و در ولتاژهای ۱۳ و ۱۸ ولت به دلیل تولید هیدروکسیدکبالت غیرمغناطیسی، مغناطش اشباع به‌طور چشم‌گیری کاهش یافته است.

نتیجه‌گیری

در این مقاله اثر مقدار ولتاژ اعمالی بر خواص ساختاری و مغناطیسی نانوکامپوزیت اکسیدگرافن/کبالت تهیه‌شده به روش الکترواکسیداسیون بررسی شده است. ولتاژهای ۱۳، ۱۸ و ۲۳ ولت به نمونه‌ها اعمال گردید. نانوکامپوزیت‌های تهیه‌شده با دستگاه‌های XRD، SEM و VSM مورد بررسی ساختاری و مغناطیسی قرار گرفتند. الگوی XRD حاکی از تشکیل هیدروکسید کبالت در ولتاژهای پایین است که باعث کاهش شدید مغناطش ماده می‌شود و در ولتاژهای بالا به دلیل تولید کبالت خالص، ماده‌ی تولیدی از مغناطش بالای ۱۶۷ emu/g برخوردار است. نانوکامپوزیت اکسید گرافن/کبالت دارای مورفولوژی سطحی یکنواخت می‌باشد که نانوذرات کبالت با بلورینگی بالا روی صفحات اکسید گرافن پخش‌شده‌اند.

مرجع‌ها

[۱] J.sc, K. s, L.jy, O.sy, V.ate, L.i, P.jh, C.ws, R.c, H.ys; "Nano-graphe oxide composite for in vivo imaging";volume13(2018) 221-234.
[۲] G.barrena, P.tiberto, P.allia, B.bonelli, S.esposito, A.marocco, M.pansini, Y.leterrier; "Magnetic properties of nanocomposites"; applied sciences(2019), 9, 212.
[۳] Y.mussa, F.ahmed, M.arsalan, E.alsharaeh; "Two dimensional (2D) reduced graphene oxide (RGO)/hexagonal boron nitride (h-BN) based nanocomposites as anodes for high temperature rechargeable lithium-ion batteries"; Scientific Reports(2020)10.
[۴] M.D.Nurahafiza, A.B.Suriani, A.Mohamed,T.Soga;"Effect of voltage applied for graphene oxide/latex nanocomposites as conductive electrods";Diamond & Related Materials101(2020)107624.

ساخت نانوساختارهای کبالت/کبالت اکسید و بررسی اثر اندازه‌ی ذرات بر بایاس تبادلی

قشنی ، مارال[۱]؛ مظفری، مرتضی[۱]

[۱]گروه فیزیک،دانشکده علوم، دانشگاه اصفهان، دروازه شیراز

چکیده

در این پژوهش برای ساخت نانوساختارهای Co/Co-oxide نخست هیدروکسید کبالت به روش رسوب‌گیری تهیه و سپس در هیدروژن و اکسیژن به‌ترتیب احیا و اکسید شد. برای ساخت نانوذرات هسته/پوسته با اندازه‌های گوناگون فرآیند احیا و اکسایش در دماهای گوناگون انجام شد. آنالیز XRD تغییر درصد فازهای کبالت و اکسید کبالت و تغییر اندازه‌ی بلورک‌ها را در نمونه‌ها نشان می‌دهد. ریخت و اندازه‌ی ذرات با میکروسکوپ الکترونی عبوری بررسی شده است. بررسی ویژگی‌های مغناطیسی نشان داد که اندازه‌ی ذرات به شدت بر اندازه‌ی بایاس تبادلی و وادارندگی موثر است و بیشترین بایاس تبادلی (۶۲۰ Oe) در کوچکترین ذرات دیده شد.

واژه های کلیدی:نانوساختار،هسته/پوسته، مغناطش، بایاس تبادلی

Synthesis of Co/Co-oxide core/shell nanostructures and an investigation on the effect of particle size on the exchange bias

Ghoshani, Maral[1]; Mozaffari, Morteza[1]

[1] *Department of Physics, Faculty of science, University of Isfahan, Isfahan*

Abstract

In this work, to synthesize Co-Co-oxide core/shell nanostructures, cobalt hydroxide was prepared by the precipitation method and was then reduced and oxidized in hydrogen and oxygen atmospheres, respectively. To obtain core/shell nanostructures with various sizes, the reduction and oxidation were performed at different temperatures. XRD analysis shows the evolution of phase ratio of Co to Co-oxide and changes the mean crystallite sizes of these nanostructures. The particle's size of the samples was studied by the field emission transmission electron microscope. Magnetic investigations show that exchange bias and coercivity changed significantly with respect to particle's size and the largest exchange bias is related to the smaller one.

***Keywords**: nanostructure, core/shell, magnetism, exchange bias*

PACS No. 75

مقدمه

امروزه نانوساختارهای مغناطیسی به دلیل کاربردهای گسترده شان در حوزه‌های گوناگون، بسیار مورد توجه و بررسی قرارگرفته‌اند [۱]. در چنین اندازه‌هایی، نانومواد ویژگی‌های تازه‌ای از خود بروزمی‌دهند که برآمده از نسبت سطح به حجم بزرگ و/یا اثر اندازه است [۱]. امروزه با گسترش و پیشرفت روش‌های شیمیایی ساخت نانوذرات، می‌توان ساختارهای چندلایه و چندفازی، مانند ساختارهای هسته/ پوسته[1] با شکل و اندازه‌ی دلخواه ساخت. در چنین ساختارهایی برهم‌کنش میان لایه‌ها و/یا نانوذرات نقش مهمی در تعیین ویژگی آن‌ها بازی می‌کند. یکی از این برهم‌کنش‌ها که در مواد مغناطیسی خود را نشان می‌دهد، برهم‌کنش تبادلی[2]است که می‌تواند درجه یا درجه‌های آزادی و دربی آن ناهمسان‌گردی مغناطیسی[3] تازه‌ای به ساختار بیافزاید. بیشتر ویژگی‌های نانوذرات هسته/ پوسته‌ی مغناطیسی با ویژگی-های تک تک فازهای سازنده‌ی آن، متفاوت است. بدین‌ترتیب می-توان با کنار هم قراردادن فازهای گوناگون، ساختارهای مغناطیسی تازه‌ای را با ویژگی‌های مغناطیسی بهبودیافته و/یا با کاربردهای نو ساخت [۱]. در این ساختارها بسیاری از پدیده‌هایی که آشکار می-

[1] Core/Shell

[2] Exchange interaction

[3] Magnetocrystalline anisotropy

شود برآمده از اثرهای سطحی مرز مشترک دو فاز مغناطیسی است. بنابراین برای بهبود ویژگی‌های آن‌ها تلاش می‌کنند برهم‌کنش میان فازهای همسایه در مرز مشترک را افزایش دهند [۱و۲]. از ویژگی-های سامانه‌های چندلایه‌ای چندفازی، جابجایی چرخه‌ی پسماند یا بایاس تبادلی[4] است. سامانه‌های بایاس تبادلی، سامانه‌هایی هستند که از کنار هم قرارگرفتن دست‌کم دو فاز مغناطیسی به‌وجود می-آید. بارزترین ویژگی این سامانه‌های بایاس تبادلی جابجایی چرخه پسماندش در راستای افقی است که اولین‌بار در سال ۱۹۵٦ در ذرات بسیار ریز Co به‌صورت سامانه‌ی Co/CoO دیده شد [۳]. پدیده‌ی بایاس تبادلی برآمده از برهم‌کنش گشتاورهای دو فاز پادفرومغناطیسی و فرومغناطیسی است که از دمای بالاتر از T_N به دماهای زیر T_N در یک میدان مغناطیسی(FC) سرد شده‌اند. هنگامی‌که میدان در گستره‌ی $T_N < T < T_C$ به کاربسته می-شود، گشتاورهای فاز فرومغناطیس با میدان هم‌سو می‌شوند، در-صورتی‌که گشتاورهای فاز پادفرومغناطیس (که درواقع در این بازه-ی دمایی پارامغناطیس‌اند) جهت‌گیری کاتوره‌ای دارند. برپایه‌ی مدل مایکل‌جان و بین هنگامی‌که در بود میدان، دما به زیر T_N می-رسد، به‌سبب برهم‌کنش گشتاورهای فازهای فرومغناطیس و پادفرومغناطیس در مرز مشترک‌شان، اولین سری از گشتاورهای پادفرومغناطیس هم‌سو با گشتاورهای فرومغناطیس می‌شوند و گشتاورهای دیگر در پادفرومغناطیس به‌گونه‌ای چیده می‌شوند که همانند هر پادفرومغناطیسی، مغناطش کل آن صفر شود. هنگامی‌که جهت میدان کاربستی وارون می‌شود، گشتاورهای فرومغناطیس برای هم‌سوشدن با میدان، می‌خواهند شروع به چرخش کنند، اما برهم‌کنش تبادلی در مرز دو فاز میان گشتاورهای فرومغناطیس و پادفرومغناطیس با این چرخش مخالفت می‌کند. بدین‌ترتیب برای چرخاندن کامل گشتاورهای فرومغناطیس و هم‌راستا شدن کامل آنها با میدان کاربستی نیاز به میدان بزرگتری (در مقایسه با فاز فرومغناطیس بی‌جفت‌شدگی با پادفرومغناطیس) است. این باعث جابه‌جا شدن حلقه‌ی پسماند به‌سوی Hهای منفی می‌شود [٤]. عوامل گوناگونی مانند اندازه‌ی ذرات، ترتیب و تعداد لایه‌ها، ناخالصی و کیفیت سطوح بر بایاس تبادلی موثر است [۱]. اندازه ذارت با تاثیر بر نسبت سطح بر حجم و هم چنین تغییر در شمار و چگونگی نظم‌گیری گشتاورهای جبران نشده، از پارامترهای موثر بر بایاس تبادلی است. بدین منظور نانوساختارهای هسته/پوسته‌ی کبالت/ کبالت‌اکسید با اندازه‌های گوناگون ساخته شدند. نخست با روش‌رسوب‌گیری کبالت‌اکسید ساخته‌شده و سپس با فرآیند کاهش در گاز هیدروژن و اکسایش در گاز اکسیژن و در دماهای گوناگون نانوساختارهای هسته/پوسته‌ی کبالت/ کبالت‌اکسید با اندازه‌های گوناگونی ساخته‌شدند. مقدار بایاس تبادلی و وادارندگی در نمونه-های گوناگون مطالعه و مقایسه شدند. تغییرات اندازه ذرات باعث تغییر چشم‌گیر در مقدار بایاس تبادلی و وادارندگی در نمونه‌ها شده‌است.

روش‌های ساخت و اندازه‌گیری

نخست با روش رسوب‌گیری، رسوب $Co(OH)_2$ ساخته و با روش XRD شناسایی شد. سپس این رسوب در یک کوره‌ی الکتریکی در دمایی ٤٥۰° سیلیسیوس اکسید و دوباره با روش XRD شناسایی شد. برای به‌دست آوردن نانوذرات کبالت روش احیای مستقیم در هیدروژن به‌کار گرفته شد. برای جلوگیری از کلوخه ای شدن نانوذرات ، شرایط ساخت باید کاملا پایش شود. بدین منظور یک دستگاه شارسنج جرمی گاز به‌کارگرفته شد که میزان حجم گاز ورودی را کنترل می‌کرد. در این گام، زمان مورد نیاز برای احیای کامل نانوذرات اکسید کبالت و تبدیل آن به نانوذرات کبالت به‌دست آمد. برای ساخت نانوساختارهای کبالت/کبالت‌اکسید، روش اکسایش مستقیم به‌کارگرفته شد. برای به دست آوردن نانوذرات با اندازه‌های گوناگون فرآیند احیا و اکسایش در دماهای گوناگون انجام شد و نانوذرات برپایه‌ی دمای به کارگرفته شده در این مرحله به صورت d(300)، d(350)، d(450) و d(650) نامگذاری شدند که عددهای داخل کمان دمای ساخت هر نمونه را نشان می‌دهد.

فازیابی نمونه‌های ساخته شده با روش پراش سنجی پرتو ایکس و پراش سنج بروکر با لامپ کبالت (CoKα;λ=1.789Å) انجام شد. شناسایی فازها با نرم افزار X'pert انجام‌شد. ریخت ذرات با دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری و ویژگی مغناطیسی در

[4] Exchange bias

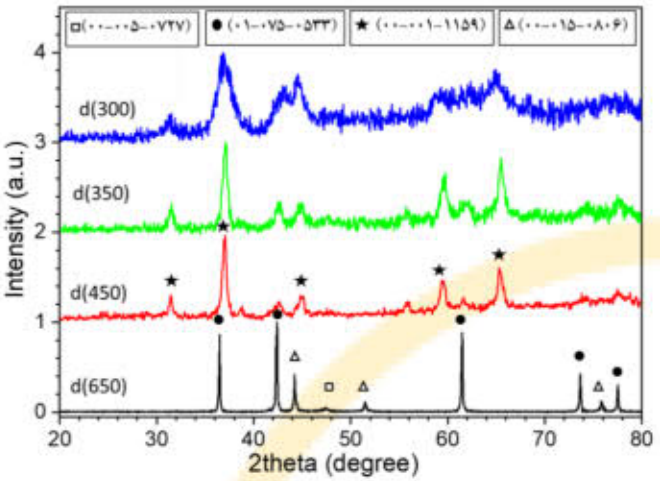
نمونه‌ها با دستگاه اسکوئید (Quantum Design MPMS Evercool) در میدان ۵۰ kOe و در دمای ۵ K اندازه‌گیری شد.

نتایج و بحث

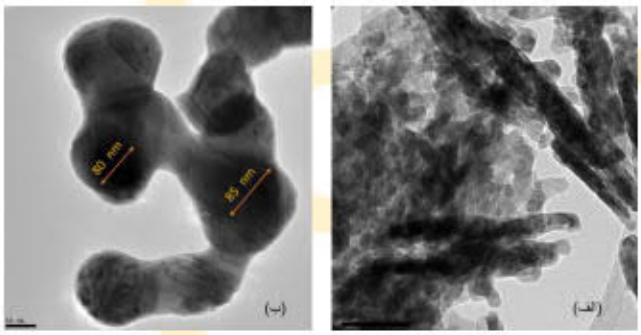
شکل ۱ الگوهای پراش پرتو ایکس نانوساختارها را نشان می‌دهد که نام هر نمونه بر روی آن برچسب زده شده‌است و قله‌های مربوط به هریک از فازها مشخص شده‌اند. همان‌گونه که دیده می‌شود تمامی الگوها شامل فازهای کبالت و کبالت‌اکسیدهای CoO و Co_3O_4 هستند، به جز نمونه‌ای که در دمای ۶۵۰°C احیا و اکسیدشده است (d(650 که در آن قله‌های مربوط به فاز Co_3O_4 وجود ندارد. شدت قله‌های فاز کبالت در نمونه‌ی (d(650 به نسبت بسیار بیش‌تر از نمونه‌های دیگرست. همان‌گونه که دیده می‌شود، پهنا و شدت قله‌ها با تغییر دمای ساخت، تغییر چشم‌گیری داشته‌است. برای برآورد میانگین اندازه‌ی بلورک‌های هر یک از فازها (d) رابطه‌ی شرر: $d=K\lambda/\beta\cos\theta$ به‌کار گرفته‌شد که در آن K ضریب شکل بلورک برابر ۰,۹ گرفته‌شد، λ طول موج پرتو ایکس (۱,۵۴ Å) ، β پهنای کامل قله در نیم بیشینه و θ زاویه‌ی براگ است [۵].

برپایه‌ی این رابطه میانگین اندازه‌ی بلورک‌ها برای نمونه‌های کاهیده‌شده در دماهای ۳۰۰، ۳۵۰، ۴۵۰ و ۶۵۰ درجه سلسیوس، به ترتیب برابر ۸، ۱۷، ۳۰ و ۸۰ نانومتر است. همان‌گونه که انتظار می‌رفت نانوساختارهای ساخته‌شده در دمای بالا دارای بلورک‌های بزرگ‌تری است و نانوساختارهایی که در دماهای گوناگون ساخته شده‌اند، دارای اندازه‌های متفاوتی هستند.

شکل ۲-الف، تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری، TEM، نمونه‌ی (d(650 را نشان می‌دهد. همان‌گونه که دیده می‌شود این دسته از نانوذرات تقریبا شکل کروی دارند که به دلیل دمای بالای به‌کارگرفته‌شده در ساخت ذرات، در هم رفته و به یکدیگر چسبیده‌اند ساخت ذرات است. شکل ۲-ب، تصویر TEM نمونه‌ی (d(300 را نشان می‌دهد. همان‌گونه که دیده می‌شود این نمونه دارای نانوذرات کروی کوچکی هستند که به دلیل برهم‌کنش قوی برآمده از اثرهای سطحی و مغناطش بالا در این نانوذرات به یکدیگر چسبیده‌اند. مقایسه تصاویر TEM، آشکارا نشان‌می‌دهد که نانوذراتی که در دمای پایین‌تر ساخته‌شده‌اند میانگین اندازه‌ی ذرات کوچک‌تری نسبت به نانوذراتی که در دمای بالاتر ساخته شده‌اند، دارد.



شکل ۱: الگوی پراش پرتوی ایکس نمونه‌ها که بر الگوها برچسب زده‌شده‌است. ● نشان‌دهنده‌ی فاز CoO، ★ فاز Co_3O_4، △ فاز کبالت مکعبی و □ فاز کبالت هگزاگونال.



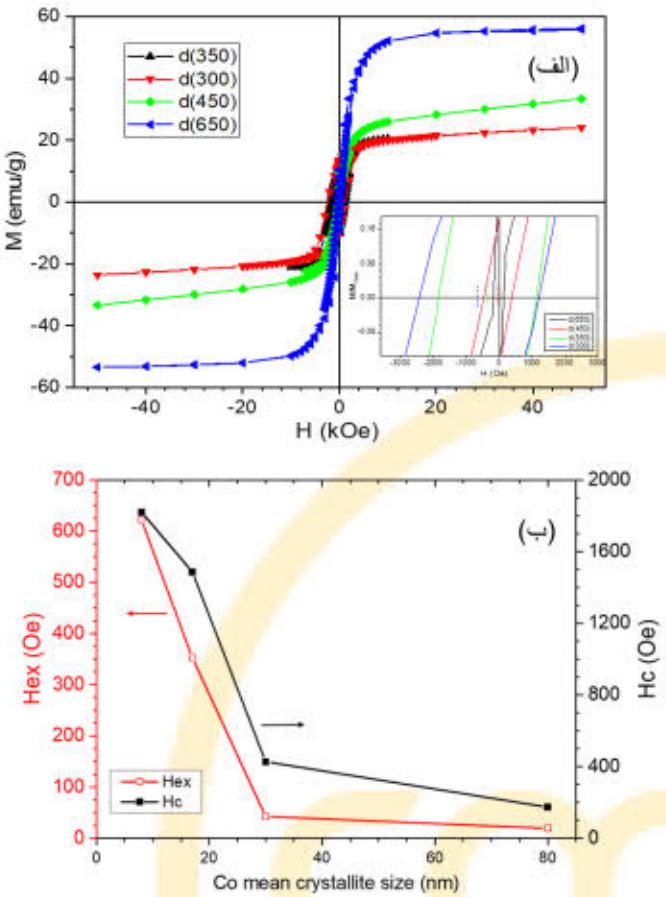
شکل ۲: تصویرهای TEM نمونه‌ی الف) d(650) و ب) d(300)

شکل ۳-الف چرخه‌های پسماند نمونه‌ها را نشان می‌دهد که نام هر یک روی آن برچسب زده شده‌است. چرخه‌های پسماند در میدان ۵۰ kOe در دمای ۵ K اندازه‌گیری شدند. برای بررسی دقیق چرخه‌های پسماند نمونه‌ها میدان‌های مغناطیسی کوچک، تصویر بزرگ‌نمایی شده از چرخه‌ها در این میدان‌ها نیز در شکل ۳ آورده شده‌است. همه‌ی نمونه‌ها چرخه‌های پسماند با وادارندگی چشم‌گیری دارند و می‌توان گفت نمونه‌های (d(650 در میدان ۵۰ kOe اشباع شده‌است اما مغناطش با افزایش درصد فاز کبالت‌اکسید در نمونه‌ها، به دلیل اندازه‌ی کوچک‌تر هسته، حتی در آن میدان نیز اشباع نشده‌است. (d(650 بیش‌ترین مغناطش (emu/g ۵۶) را دارد، با کاهش دمای احیا به ۴۵۰°C، مغناطش نمونه به ۳۸ emu/g کاهش یافته است و مغناطش نمونه‌های احیاشده در

دمای ۳۵۰ و ۳۰۰ درجه سلسیوس پیرامون ۲۸ emu/g است. با توجه به این‌که سهم اصلی در مغناطش دیده‌شده در نانوساختارهای کبالت/کبالت‌اکسید برآمده از سهم کبالت است، کاهش تند مغناطش نمونه‌ها تاییدمی‌کند که با کاهش دما نانوذرات کوچک‌تری با هسته کبالت کوچک‌تری ساخته شده‌است. افزون بر مغناطش، همان‌گونه که دیده‌می‌شود وادارندگی نمونه‌ها نیز با افزایش دمای احیا، تغییر می‌کند و می‌توان دید که چرخه‌های پسماند نمونه‌ها بایاس دارند. تغییرات وادارندگی و بایاس تبادلی برحسب اندازه‌ی میانگین بلورک‌های کبالت در شکل ۳-الف نشان داده‌شده‌است. همان‌گونه که دیده‌می‌شود بایاس تبادلی و وادارندگی به میانگین اندازه‌ی بلورک‌ها بستگی بسیاری دارد. کم‌ترین بایاس تبادلی مربوط به نمونه‌ی d(650) است که اندازه‌ی بلورک‌های آن‌ها بیشینه بود. با کاهش دمای ساخت و برای نانوساختارهایی با اندازه‌ی بلورک کوچک‌تر، بایاس تبادلی و وادارندگی آن افزایش می‌یابد به گونه‌ای که برای نانوذراتی با میانگین اندازه‌ی بلورکی کمتر از ٤٠ نانومتر افزایش چشم‌گیری داشته و رشد آن بسیار تند است و برای نمونه‌ای با کمترین اندازه‌ی بلوری، بایاس تبادلی و وادارندگی به بیشینه مقدار خود که به ترتیب ٦٢٠ و ١٨٢٠ است می‌رسد. این بخش آشکارا نشان‌می‌دهد که اندازه‌ی ذرات و هسته کبالت به شدت بر بایاس تبادلی و وادارندگی موثر هستند. با توجه به این‌که در هسته‌های فرومغناطیس بایاس تبادلی با افزایش قطر هسته کاهش می‌یابد [٦]، یکی از دلایل کوچک بودن بایاس تبادلی در نانوذرات بزرگ‌تر وجود مقدار چشم‌گیری فاز فرومغناطیس در هسته است.

نتیجه گیری

در این پژوهش نانوذرات کبالت اکسید به روش رسوب‌گیری ساخته و سپس با احیا و اکسایش در دماهای گوناگون، نانو ساختارهای هسته/پوسته با اندازه‌های گوناگون ساخته‌شد. بررسی ویژگی‌های مغناطیسی نشان داد که اندازه‌ی ذرات به‌شدت بر مقدار بایاس تبادلی و وادارندگی موثر است و هرچه ذرات کوچکتر باشند بایاس تبادلی و وادارندگی افزایش می‌یابد. بیشترین بایاس تبادلی و وادارندگی در ذراتی کوچکتر از ٢٠ نانومتر دیده شد که به ترتیب برابر ٦٢٠ و ١٨٢٠ ارستد است.



شکل ۳: الف) چرخه‌های پسماند نمونه‌ها در میدان ٥٠ کیلوارستد به همراه تصویرهای بزرگ‌نمایی شده چرخه‌ها در میدان‌های کوچک و ب) تغییرات وادارندگی و بایاس تبادلی برحسب اندازه‌ی میانگین بلوری کبالت

مرجع‌ها:

[١] A. Lopez-Ortega, M. Estrader, G. Salazar-Alvarez, A. G. Roca, and J. Nogues, "Applications of exchange coupled bi-magnetic hard/soft and soft/hard magnetic core/shell nanoparticles," *Physics Reports* **553**, 1-32 (2015).
[٢] J. A. De Toro, D. P. Marques, P. Muñiz, V. Skumryev, J. Sort, D. Givord, and J. Nogués, "High temperature magnetic stabilization of cobalt nanoparticles by an antiferromagnetic proximity effect," *Physical review letters* **115**, 057201 (2015).
[٣] W. H. Meiklejohn, and C. P. Bean, "New magnetic anisotropy," *Physical review* **102**, 1413 (1956).
[٤] J. Nogués, J. Sort, V. Langlais, V. Skumryev, S. Surinach, J. Munoz, and M. Baró, "Exchange bias in nanostructures," *Physics Reports* **422**, 65-117 (2005).
[٥] A.Monshi, M.Foroughi, M. Monshi, "Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD", World Journal of Nano Science and Engineering **2**, 154-160 (2012).
[٦] O. Iglesias, A. Labarta, and X. Batlle, "Exchange bias phenomenology and models of core/shell nanoparticles," *Journal of nanoscience and nanotechnology* **8**, 2761-2780 (2008).

اثر افزودن یک پوسته‌ی کبالت‌اکسید به نانوساختار هسته/پوسته‌ی وارون کبالت‌اکسید/کبالت بر بایاس تبادلی

قشنی، مارال[۱]؛ مظفری، مرتضی[۱]؛ آنخل دی تورو، خوزه[۲]؛ نرمایلی، پیتر[۲]

[۱] گروه فیزیک،دانشکده علوم، دانشگاه اصفهان، دروازه شیراز، اصفهان

[۲] گروه فیزیک کاربردی، دانشگاه کاستیا لامناچا، اسپانیا

چکیده

در این پژوهش نانوساختارهای هسته/پوسته‌ی کبالت‌اکسید/کبالت و هسته/پوسته/پوسته‌ی کبالت اکسید/کبالت/ کبالت‌اکسید، با احیا و اکسایش به‌ترتیب در گاز هیدروژن و اکسیژن ساخته شد. آنالیز XRD تغییر درصد فازهای کبالت و اکسید کبالت و تغییر اندازه‌ی بلورک‌ها را نمونه‌ها نشان می‌دهد. ریخت و اندازه‌ی ذرات با میکروسکوپ الکترونی عبوری بررسی شده است. بررسی ویژگی‌های مغناطیسی نمونه‌ها در دمای پایین نشان داد که هر دو نمونه دارای وادارندگی و بایاس تبادلی هستند که برآمده از جفت‌شدگی میان فازهای کبالت و کبالت‌اکسید است. افزودن پوسته به نانوساختار هسته/پوسته‌ی پیشین به سه برابر شدن بایاس تبادلی و افزایش چشم‌گیر در وادارندگی انجامیده است. این افزایش به دلیل تغییر در درصد فاز کبالت و افزایش اثرهای سطحی در مرز مشترک دو لایه است.

واژه های کلیدی: نانوساختار،هسته/پوسته، مغناطش، بایاس تبادلی

Effect of adding a cobalt oxide shell to the inverted CoO/Co core/shell nanostructure on the exchange bias

Ghoshani, Maral[1]; Mozaffari, Morteza[1]; Jose A, De Toro[2]; Normile, Peter

[1] *Department of Physics, Faculty of science, University of Isfahan, Isfahan*
[2] *Departamento de Física Aplicada, Universidad de Castilla-La Mancha, 13071 Ciudad Real, Spain*

Abstract

In this research, nanostructures of CoO/Co and CoO/Co/CoO, by reduction and oxidation method in hydrogen and oxygen atmospheres were syntesized, respectively. XRD analysis shows the evolution of phase ratio of Co and Co-oxide and change in the mean crystallite sizes of each nanostructure. The morphology and particle's size of the samples were studied by the Field emission transmission electron microscope. Magnetic properties investigations at low temperature show that both samples have exchange bias and coercivity arisen from exchange coupling between Co and CoO phases. Adding CoO shell to the previous core/shell nanostructure leads to a triple increase in the exchange bias and a significant increase in the coercivity this increase is due to the change in the percentage of cobalt phase and the enhancement of surface effects at the interface between the two layers.

Keywords: *nanostructure, core/shell, magnetism, exchange bias*

PACS No. 75

مقدمه

امروزه با گسترش روش‌ها و فنون ساخت نانوذرات، پژوهش‌های بسیاری در راستای ساخت ساختارهای چندلایه‌ای و چندفازی، مانند ساختارهای هسته/پوسته[1] با شکل و اندازه‌ی دلخواه انجام می‌شود. در چنین ساختارهایی برهم‌کنش میان

[1] Core/Shell

فازهای‌ها مغناطیسی و نانوذرات نقش مهمی در تعیین ویژگی آن‌ها بازی می‌کند. یکی از این برهم‌کنش‌ها که در مواد مغناطیسی خود را نشان می‌دهد، برهم‌کنش تبادلی[2] است [1]. جفت‌شدگی تبادلی در میان فازها به ویژگی‌های مغناطیسی تازه‌ای در ذرات می‌انجامد که با ویژگی تک‌تک فازهای متفاوت است. یکی از ویژگی‌های بارز در این ساختارها جابجایی چرخه‌ی پسماند یا بایاس تبادلی است که برآمده از اثرات سطحی در مرز مشترک دو فاز مغناطیسی گوناگون است. بایاس تبادلی نخستین بار در سال ۱۹۵٦ در ذرات بسیار ریز کبالت به‌صورت سامانه‌ی Co/CoO دیده شد [1]. پدیده‌ی بایاس تبادلی برآمده از برهم‌کنش گشتاورهای دو فاز پادفرومغناطیس و فرومغناطیس است که از دمای بالاتر از دمای گذار فاز پادفرومغناطیس(T_N) به دماهای زیر آن در یک میدان مغناطیسی(FC) سرد شده‌اند. هنگامی‌که یک میدان مغناطیسی به اندازه‌ی کافی بزرگ روی نمونه در گستره‌ی دمایی میان دمای نیل و دمای کوری $T_N<T<T_C$ به‌کاربسته می‌شود، گشتاورهای فاز فرومغناطیس با میدان هم‌سو می‌شوند، درصورتی‌که گشتاورهای فاز پادفرومغناطیس جهت‌گیری کاتوره‌ای دارند. هنگامی‌که در بود میدان، دما به زیر T_N کاهش یابد، به‌سبب برهم‌کنش گشتاورهای فرومغناطیس و پادفرومغناطیس در مرز مشترک‌شان، اولین سری از گشتاورهای پادفرومغناطیس هم‌سو با گشتاورهای فرومغناطیس - می‌شوند. هنگامی‌که جهت میدان کاربستی وارون می‌شود، گشتاور-های فرومغناطیس برای هم‌سوشدن با میدان، می‌خواهند شروع به چرخش کنند، اما برهم‌کنش تبادلی در مرز دو فاز میان گشتاورهای فرومغناطیس و پادفرومغناطیس با این چرخش مخالفت می‌کند. بدین‌ترتیب برای چرخاندن کامل گشتاورهای فرومغناطیس و هم-راستا شدن کامل آنها با میدان نیاز به میدان بزرگتری (در مقایسه با همان فرومغناطیس بی‌جفت‌شدگی با پادفرومغناطیس است. این باعث جابه‌جایی حلقه‌ی پسماند به سوی Hهای منفی می‌شود [1]. بایاس تبادلی در ساختارهای هسته/پوسته‌ی معمول که هسته‌ی فرومغناطیس و پوسته‌ی پادفرومغناطیس دارند بسیار مورد مطالعه قرار گرفته است [2]. این ساختارها معمولا از اکسایش فلزهای واسطه به روش‌های گوناگون به‌دست‌می‌آیند و کاربردهای گسترده‌ای در زمینه‌ی آهنرباهای دایمی، ضبط مغناطیسی، هایپرترمیا و شیرهای اسپینی دارند [2]. اما پوسته‌ی اکسید شکل-گرفته روی این نانوذرات معمولاً بلورینگی پایینی دارد. بلورینگی پایین به جفت‌شدگی ضعیف در این ساختارها می‌انجامد. از این روی، به تازگی پژوهش‌های بسیاری بر روی ساختارهایی با عنوان هسته/پوسته‌های وارون با هسته‌ی پادفرومغناطیس و پوسته‌ی فرومغناطیس انجام شده‌است [3–6]. فاز پادفرومغناطیس در هسته با کیفیت بالاتری نسبت به پوسته رشد می‌کند تا بر محدودیت‌های ساختارهای هسته/پوسته‌ی معمول چیره‌شود[3,6]. ساختارهای وارون برپایه‌ی دمای گذار آن‌ها به دو دسته‌ی وارون یکتا، که در آن‌ها دمای گذار پادفرومغناطیس کوچک‌تر از دمای فرومغناطیس است و وارون دوتایی که در آن دمای گذار پادفرومغناطیس بزرگ‌تر از دمای گذار فرومغناطیس است، دسته‌بندی می‌شوند [6]. ویژگی‌های مغناطیسی گوناگونی از ساختارهای وارون یکتا و دوتایی بررسی شده‌است که از آن جمله تغییرات بایاس تبادلی برحسب ضخامت پوسته‌ی فرومغناطیس و قطر هسته‌ی فرومغناطیس است [5,7]. اگرچه پژوهش‌های بسیاری بر روی ساختارهای هسته/پوسته‌ی وارون انجام شده، اما ساختار هسته/پوسته/پوسته‌ی وارون کمتر مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

در این پژوهش نانوساختارهای CoO/Co و CoO/Co/CoO با احیا و اکسایش به‌ترتیب در گازهای هیدروژن و اکسیژن ساخته‌شدند و ویژگی‌های ساختاری و مغناطیسی آن‌ها اندازه‌گیری با یکدیگر مقایسه شده‌است. در این راستا با رسم چرخه‌ی پسماند نمونه‌ها در دمای ۵ K، تغییرات وادارندگی و بایاس تبادلی اندازه‌گیری و مقایسه شدند. نتایج نشان‌می‌دهند که در هر دو سری به دلیل برهم-کنش تبادلی میان فازهای کبالت و کبالت‌اکسید منحنی پسماند دارای بایاس تبادلی است. ساختار هسته/پوسته/پوسته با افزایش اثرهای سطحی به افزایش ۳ برابری بایاس تبادلی نسبت به نمونه‌ی هسته/پوسته انجامیده‌است.

ساخت و اندازه‌گیری

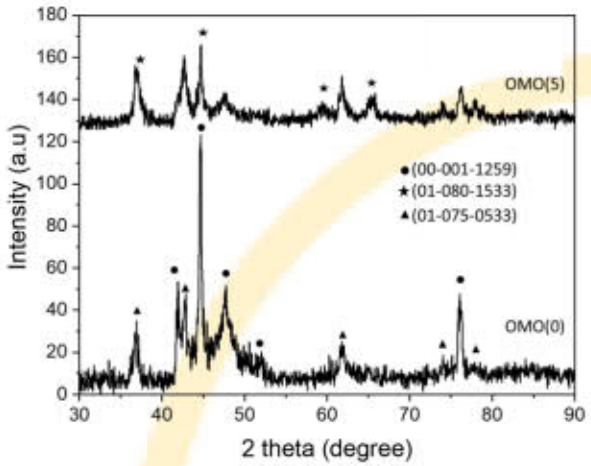
برای ساخت نانوساختارهای اکسید کبالت (CoO)، ماده‌ی خام اولیه Co_2O_3 از شرکت مرک آلمان با خلوص 99.9% به کار

[2] Exchange interaction

رفته‌است. بدین‌روی نخست مقادیر معینی از پودر Co2O3 درون کوره‌ی الکتریکی لوله‌ای در گاز هیدروژن خالص و در دما و زمان کافی احیاشد. بدین‌منظور یک دستگاه شارسنج جرمی به‌کارگرفته شد که میزان حجم گاز ورودی را کنترل می‌کرد. سپس برای ساخت نانوساختار هسته/پوسته‌ی کبالت‌اکسید/کبالت تمام پودر CoO سنتزشده در گاز هیدورژن کاهیده شد به گونه‌ای که بر طبق تخمین‌های زده شده ۸۰ درصد وزنی آن احیا شود. پودر احیاشده به دو بخش برابر تقسیم و بخشی از آن به‌صورت هسته/پوسته‌ی CoO/Co نگه داشته شد. بخش دیگر درون کوره و در گاز اکسیژن به مدت ۲۰ دقیقه اکسید شد تا نانوساختار CoO/Co/CoO به‌دست آید. این دو نمونه به ترتیب OMO(0) و OMO(20) نامگذاری شدند.

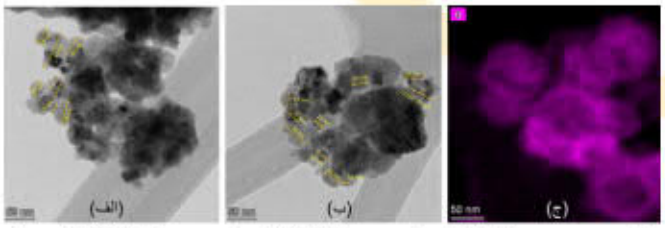
نتایج و بحث

شکل ۱ الگوی پراش پرتوی ایکس نمونه‌های OMO(0) و OMO(20) را نشان می‌دهد که نام هر نمونه بر روی آن برچسب زده شده‌است. قله‌های مربوط به هریک از فازهای بر روی آن مشخص شده‌است. همان‌گونه که دیده می‌شود، در نمونه‌ی OMO(20) قله‌های هر سه فاز کبالت (Co) و کبالت‌اکسیدهای Co_3O_4 و CoO وجود دارد. در این نمونه فاز اصلی با قله‌ای با بیش‌ترین شدت مربوط به فاز CoO باشد. این درحالی است که پرشدت‌ترین قله در نمونه‌ی هسته/پوسته‌ی OMO(0) مربوط به فاز Co است. نسبت فاز کبالت به فاز کبالت‌اکسید در این نمونه در مقایسه با نمونه‌ی OMO(20) بسیار بیش‌تر است. مقایسه‌ی قله‌ی آشکار شده در زاویه‌ی ۴۵° که قله‌ی اصلی کبالت است با قله‌ی اصلی کبالت‌اکسید در زاویه‌ی ۴۳,۵° در هر دو نمونه آشکارا نشان می‌دهد که با اکسایش نمونه نسبت فاز کبالت‌اکسید در نمونه‌ی OMO(20) به شدت افزایش یافته است. افزون بر این در نمونه‌ی OMO(0)، فاز Co_3O_4 آشکار نشده‌است در حالی که در نمونه‌ی OMO(20) با اکسایش نمونه بخشی از فاز CoO به Co_3O_4 تبدیل شده‌است. هم‌چنین مقایسه‌ی شدت قله‌های بدون هم‌پوشانی با فازهای دیگر (برای نمونه قله‌های آشکارشده در زاویه‌های ۴۷,۵ و ۷۶ درجه) نشان‌می‌دهد در نمونه‌ی OMO(20) نسبت به نمونه‌ی OMO(0) فاز کبالت کاهش یافته‌است. قله مربوط به فاز کبالت در نمونه‌ی OMO(0) تیزتر و باریک‌تر است و در نمونه‌ی OMO(20) دارای شدت کم‌تر و پهنای بیش‌تر است که می‌توان برپایه‌ی آن تخمینی از ضخامت پوسته‌ی کبالت زد. همان‌گونه که انتظار می‌رفت با اکسایش نمونه‌ی هسته/پوسته، پوسته‌ی کبالت درونی نازک‌تر شده‌است.



شکل ۱: الگوهای پراش پرتو ایکس نانوساختارهای OMO(0) و OMO(20). ● نشان‌دهنده‌ی فاز Co ، ★ نشان‌دهنده‌ی فاز Co_3O_4، ▲ نشان‌دهنده‌ی فاز CoO است.

در شکل ۲ عکس‌های میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نمونه‌ها آمده‌است و نشان می‌دهد که هر دو نمونه توزیع نایکنواختی از ذراتی با اندازه‌هایی از ۲۰ تا ۶۰ نانومتر دارند و میانگین اندازه‌ی ذرات ۳۰ نانومتر است. این نانوذرات به دلیل مغناطش بالای نمونه‌ها و گرمادهی به هنگام احیا واکسایش در کنارهم انباشته شده‌اند. شکل ۲-ج نگاشت (map) عنصر اکسیژن نمونه‌ی OMO(20) را نشان‌می‌دهد که نواحی بنفش اکسیژن بیش‌تری دارد و نواحی تیره‌تر اکسیژن کمتری دارد که تایید می‌کند بیرونی‌ترین لایه در نمونه‌ی OMO(20) کبالت‌اکسید است.



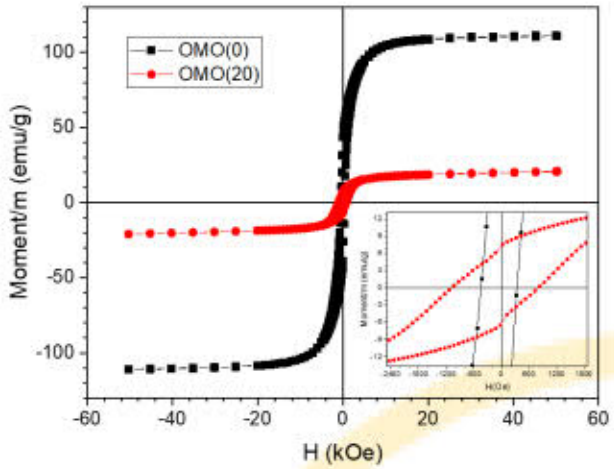
شکل ۲: تصویرهای TEM الف) نمونه‌ی OMO(0) ، ب) نمونه‌ی OMO(20) و ج) نگاشتی از پخش اکسیژن در نمونه‌ی OMO(20).

شکل ۳ چرخه‌ی پساند نمونه‌ها را نشان‌می‌دهد. چرخه‌های پساند در میدان سردکننده‌ی ۵۰ kOe در دمای ۵ K (FC) رسم

شدند. برای بررسی دقیق چرخه‌ی پسماند، تصویر بزرگ‌شده‌ای از چرخه‌ها در میدان‌های مغناطیسی کم نیز در شکل ۳ آورده شده‌است. هر دو نمونه در میدان ۵۰ کیلوارستد اشباع شده‌است. OMO(0) مغناطش بالا (۱۱۱ emu/g) دارد، درحالی که مغناطش OMO(20) با اکسایش نمونه و افزایش فاز پادفرومغناطیس کبالت-اکسید، به‌شدت کاهش یافته‌است. افزون بر این تفاوت بسیار چشم‌گیری در میزان وادارندگی نمونه‌ها دیده می‌شود. وادارندگی در نمونه‌ی OMO(20)، ۲ مرتبه بزرگ‌تر از نمونه‌ی OMO(0) است. پدیده‌ی چشم‌گیر در این نمونه‌ها وجود بایاس تبادلی در هر دو نمونه است که بایاس تبادلی در نمونه‌ی OMO(0) پیرامون ۵۵ ارستد و در نمونه‌ی OMO(20)، ۱۶۰ ارستد است. وجود بایاس در OMO(0) برآمده از جفت‌شدگی تبادلی گشتاورهای هسته‌ی کبالت‌اکسید و پوسته‌ی کبالت است که به دلیل سهم بالای پوسته‌ی کبالت بایاس تبادلی اندک است. این نتیجه با داده‌هایی که در پژوهش‌های دیگر در مورد فاز فرومغناطیس در سیستم‌های لایه نازک گزارش‌کرده‌اند هم‌خوانی دارد [۱]. در این پژوهش‌ها با کمینه‌کردن مقدار انرژی بر یکای سطح در سامانه‌های لایه نازک رابطه‌ای به‌دست می‌آید که مقدار بایاس با ضخامت لایه فرومغناطیس نسبت وارون دارد [۱و۲]:

$$H_E = -J_{INT} / \mu_0 M_{FM} t_{Fm} \qquad (۳)$$

پس به‌نظر می‌رسد در یک سامانه وارون یکتا نیز بایاس تبادلی از روابط همانندی پیروی می‌کند. با اکسایش نمونه برای مدت ۲۰ دقیقه، با کاهش ضخامت پوسته‌ی کبالت و افزوده‌شدن پوسته‌ی کبالت‌اکسید، بایاس تبادلی ۳ برابر شده است. این افزایش جدا از اثر کاهش فاز کبالت، برآمده از جفت‌شدگی تازه‌ای است که میان پوسته‌ی کبالت میانی و پوسته‌ی کبالت‌اکسید بیرونی به وجود می-آید. از آن‌جا که بایاس تبادلی برآمده از اثرهای سطحی است، افزایش مساحت سطح میان دو فاز مغناطیسی به افزایش بایاس تبادلی می‌انجامد.



شکل ۲: چرخه‌های پسماند (FC) نمونه‌ها در دمای ۵ کلوین و میدان ۵۰ کیلوارستد به-همراه تصویر بزرگنمایی‌شده از چرخه‌های پسماند در میدان‌ها کوچک.

نتیجه گیری

در این پژوهش نانوساختارهای هسته/پوسته‌ی وارون Co/CoO و هسته/پوسته/پوسته‌ی CoO-Co-CoO با روش کاهش و اکسایش در گازهای هیدروژن و اکسیژن ساخته شدند. بررسی ویژگی‌های مغناطیسی نشان داد که هر دو نمونه به دلیل برهم‌کنش تبادلی میان فازهای کبالت و کبالت‌اکسید بایاس تبادلی دارد. ساختار هسته/پوسته/پوسته با افزایش اثرهای سطحی به افزایش ۳ برابری بایاس تبادلی نسبت به نمونه‌ی هسته/پوسته انجامیده‌است.

مرجع‌ها

[1] J. Nogués, J. Sort, V. Langlais, V. Skumryev, S. Suriñach, J.S. Muñoz, M.D. Baró, Exchange bias in nanostructures, Phys. Rep. 422 (2005) 65–117.
[2] A. López-Ortega, M. Estrader, G. Salazar-Alvarez, A.G. Roca, J. Nogués, Applications of exchange coupled bi-magnetic hard / soft and soft / hard magnetic core / shell nanoparticles, Phys. Rep. 553 (2015) 1–32.
[3] G. Salazar-alvarez, J. Sort, S. Surin, M.D. Baro, J. Nogue´s, Synthesis and Size-Dependent Exchange Bias in Inverted Core-Shell MnO|Mn3O4 Nanoparticles, JACS. 129 (2007) 9102–9108.
[4] H. Khurshid, S. Chandra, W. Li, M.H. Phan, G.C. Hadjipanayis, H. Khurshid, S. Chandra, W. Li, M.H. Phan, G.C. Hadjipanayis, Synthesis and magnetic properties of core / shell FeO / Fe3O4 nano- octopods, J. Appl. Phys. 113 (2013) 17B508.
[5] C. Liu, J. Cui, X. He, H. Shi, Large exchange bias with remarkable thermostability in an inverted quasi core/shell CoO/γ-Fe2O3 granular system, J. Nanoparticle Res. 16 (2014) 2320–7. https://doi.org/10.1007/s11051-014-2320-7.
[6] M. Vasilakaki, K.N. Trohidou, J. Nogue, Enhanced Magnetic Properties in Antiferromagnetic-Core/Ferrimagnetic-Shell Nanoparticles, Sci. Rep. 5 (2015) 96091–7.
[7] D.W. Kavich, J.H. Dickerson, Exchange bias of singly inverted FeO Ô Fe 3 O 4 core-shell nanocrystals, Phys. Rev. B. 78 (2008) 1744141–6.

مطالعه اثر غلظت ناخالصی بر روی خواص مغناطیسی نانوسیم‌های آلیاژی نیکل-قلع

حسین‌پناهی، فروزان[۱]؛ آستین‌چپ، بندر[۲]؛ عالمی‌پور، زهرا[۳]

[۱] گروه فیزیک، دانشگاه کردستان، سنندج
[۲] گروه فیزیک، دانشگاه کردستان، سنندج
[۳] گروه فیزیک، دانشگاه کردستان، سنندج

چکیده

در این مقاله اثر غلظت ناخالصی قلع بر روی خواص مغناطیسی و ساختار بلوری نانوسیم‌های نیکل ساخته شده به روش الکتروانباشت جریان متناوب درون قالب‌های اکسید آلومینیم آندی طی فرآیند آنادایز دو مرحله‌ای بررسی می‌شود. خواص مغناطیسی نانوسیم‌ها به وسیله‌ی دستگاه مغناطوسنج نیروی گرادیان متناوب (AGFM) اندازه‌گیری می‌شود. همچنین ساختار بلوری، ساختار مورفولوژی نانوسیم‌ها به ترتیب توسط طیف سنج پراش اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مطالعه می‌شود. برای بررسی اثر غلظت ناخالصی قلع بر خواص مغناطیسی نانوسیم‌ها، نمونه‌هایی با درصدهای مولی متفاوتی از قلع ساخته می‌شوند. سپس به منظور یافتن نمونه‌ی بهینه، نمونه‌های ساخته شده در محدوده‌ی دمایی ۳۰۰ تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد مورد تابکاری حرارتی قرار می‌گیرند و پس از هر بار تابکاری خواص مغناطیسی آن‌ها اندازه گیری و ثبت می‌شوند. در نهایت نمونه ساخته شده با ۰/۵ درصد غلظت مولی قلع به عنوان نمونه بهینه تعیین گردید.

واژه های کلیدی: نانوسیم، خواص مغناطیسی، آنادایز، الکتروانباشت.

Study of the effect of concentration on the magnetic properties of Ni-Sn alloy nanowires

Hoseinpanahi, Foruzan[1]; Astinchap, Bandar[2]; Alemipour, Zahra[3]

[1] *Department of Physics, University of Kurdistan, Sanandaj*
[2] *Department of Physics, University of Kurdistan, Sanandaj*
[3] *Department of Physics, University of Kurdistan, Sanandaj*

Abstract

In this paper, Nickel-Tin nanowires are fabricated by alternating current electrodeposition method inside anodic aluminum oxide template during a two-step anodizing process. The magnetic properties of nanowires are studied by an Alternating Gradient Force Magnetometer (AGFM). Crystal structure and morphological structure of nanowires are also studied by X-ray Diffraction (XRD) spectroscopy and Scanning Electron Microscopy (SEM), respectively. To investigate the effect of Tin impurity concentration on the magnetic properties of nanowires, samples with different molar percentages of tin are made. Then, the samples are annealed in the temperature range of 300 to 600 ° C. After thermal annealing at any temperature, their magnetic properties are measured. The fabricated sample with 0.5% molar concentration of Tin was determined as the optimal sample of concentration effect.

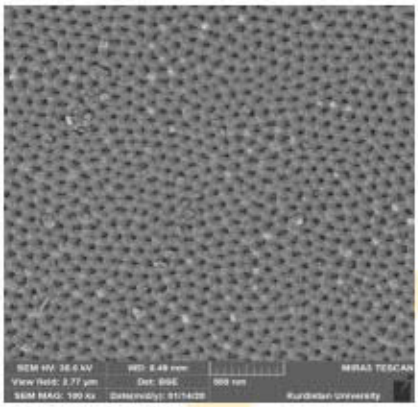
Keywords: *Nanowire, Magnetic properties, Anodize, Electrodeposition*

مقدمه

سیم‌ها ساختارهایی هستند که در جهت طول گسترده شده‌اند و در جهات دیگر محدود می‌باشند. نانوسیم‌ها نانوساختارهایی تک بعدی هستند که قطر آن‌ها در محدوده‌ی نانو قرار دارد و به دلیل ویژگی‌ها و کاربردهای مختلف در حوزه‌های گوناگون علمی بخش گسترده‌ای از تحقیقات علم نانو را به خود اختصاص داده‌اند. از جمله خواص جالب توجه نانوسیم‌ها، خواص مغناطیسی آن‌هاست. برخی خواص مغناطیسی نانوسیم‌ها از جمله مغناطش اشباع، میدان وادارندگی، حلقه‌ی پسماند و میدان مغناطیسی اشباع وابسته به راستای میدان مغناطیسی اعمالی خارجی است [۱].

مراحل تجربی

برای ساخت نانوسیم‌های نیکل-قلع از روش الکترونباشت جریان متناوب در قالب‌های اکسید آلومینیم آندی استفاده شد. روش استفاده از قالب برای ساخت نانوسیم‌ها یک روش الکتروشیمیایی است. مراحل اساسی برای ایجاد نانوحفره‌ها بر سطح آلومینیم عبارتند از: ۱) آماده‌سازی آلومینیم، شامل جداسازی نمونه از ورقه آلومینیمی، چربی زدایی و تابکاری حرارتی. ۲) پولیش الکتروشیمیایی. در این مرحله نمونه‌ها سطحی صیقلی و یکنواخت پیدا می‌کنند و حفره‌ها بر روی این سطح صاف تشکیل می‌شوند. ۳) آندایز مرحله اول. آندایز یک فرآیند الکتروشیمیایی جهت بالا بردن ضخامت لایه‌ی اکسیدی است که به طور طبیعی بر روی سطح فلزات شکل می‌گیرد. ۴) سونش شیمیایی. جهت افزایش نظم حفره‌ها، بعد از انجام مرحله‌ی آندایز اول انجام می‌شود. ۵) آندایز مرحله دوم برای رشد حفره‌های منظم. ۶) نازک سازی لایه‌ی سدی [۲]. ۷) الکترونباشت با جریان متناوب. در این مرحله نانوحفره‌ها به وسیله‌ی جریان الکتریکی از ماده موردنظر پر شده و نانوسیم‌ها تولید می‌شوند [۳]. در این پژوهش برای محلول الکترولیت نانوسیم‌های نیکل-قلع از نیکل استات چهار آبه ($Ni(OCOCH_3)_2\ 4H_2O$) به جرم مولی ۲۴۸/۸۴ در هر ۱۰۰۰cc و قلع سولفات ($SnSO_4$) به جرم مولی ۲۱۴/۷۵ استفاده گردید. این مقادیر برای حجم ۲۵ cc محاسبه شدند. همچنین از اسید بوریک (H_3BO_3) به مقدار ۰/۷۵ گرم جهت جلوگیری از تغییر اسیدیته استفاده شد. شکل ۱ تصویر SEM قالب ساخته شده‌ی حاوی نانوحفره‌ها را نشان می‌دهد.

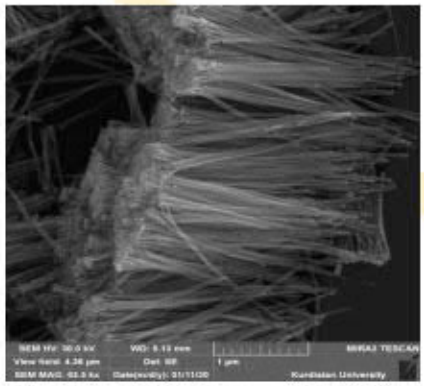


شکل ۱: تصویر SEM قالب ساخته شده‌ی حاوی نانوحفره‌ها در مقیاس ۵۰۰ نانومتر

شکل ۲ و شکل ۳ تصویر SEM نانوسیم‌های تشکیل شده را در مقیاس‌های مختلف نشان می‌دهند.



شکل ۲: تصویر SEM نانوسیم‌های تشکیل شده در مقیاس ۵۰۰ نانومتر



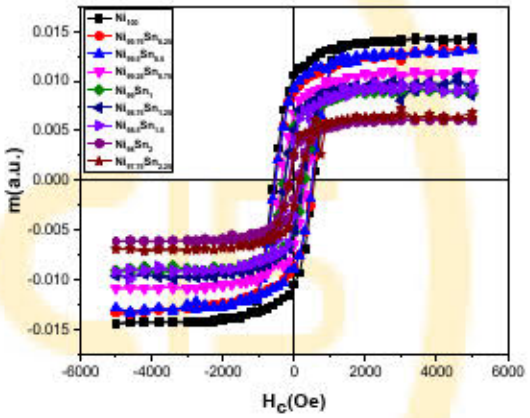
شکل ۳: تصویر SEM نانوسیم‌های تشکیل شده در مقیاس ۱ میکرومتر

بعد از آماده‌سازی قالب و انجام مراحلی که قبلا توضیح داده شد، در مرحله‌ی انباشت با تغییر غلظت قلع در محلول انباشت به

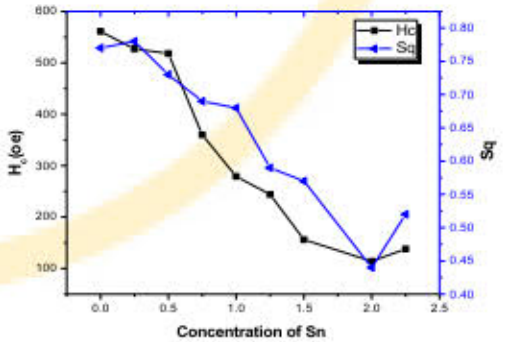
بررسی اثر غلظت ناخالصی قلع بر خواص نانوسیم‌های نیکل پرداخته شد. نانوسیم‌های نیکل-قلع با درصدهای مولی ۰، ۰/۲۵، ۰/۵، ۰/۷۵، ۱، ۱/۲۵، ۱/۵، ۲ و ۲/۲۵ از قلع به عنوان ناخالصی در محلول الکتروانباشت در بسامد ۲۰۰ هرتز ساخته شدند. خواص مغناطیسی این نانوسیم‌ها از جمله میدان وادارندگی (H_c) و نسبت مربعی بودن (S_q) به وسیله‌ی دستگاه AGFM اندازه‌گیری شدند.

نتایج و بحث

شکل ۴ منحنی‌های پسماند اثر غلظت را نشان می‌دهد. همچنین در شکل ۵ نمودار تغییرات میدان وادارندگی و نسبت مربعی بر حسب درصدهای مختلف از غلظت قلع مشاهده می‌شود.



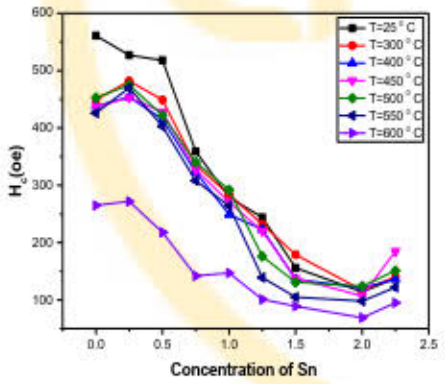
شکل ۴: منحنی پسماند نانوسیم‌های NiSn با غلظت‌های مختلف از قلع



شکل ۵: نمودار تغییرات میدان وادارندگی و نسبت مربعی بر حسب درصد غلظت قلع.

همانگونه که از نمودار شکل ۵ مشخص است، افزایش میزان ناخالصی قلع موجب کاهش نسبت مربعی بودن و میدان وادارندگی می‌شود. دلیل این اتفاق کاهش اتم‌های فرومغناطیس نیکل درون محلول الکترولیت انباشت است.

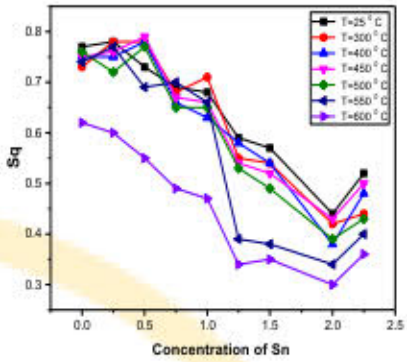
سپس نمونه‌های ساخته شده تحت تابکاری قرار گرفتند. با تابکاری حرارتی نانوسیم‌های ساخته شده در غلظت‌های مختلف، غلظت بهینه تعیین می‌شود. غلظت بهینه عبارت است از میزان غلظت ناخالصی انباشت شده که در آن نانوسیم‌ها خواص مغناطیسی قوی‌تری دارند. به این منظور نمونه‌های تهیه شده پس از بررسی در دمای اتاق در دماهای ۳۰۰، ۴۰۰، ۴۵۰، ۵۰۰، ۵۵۰ و ۶۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد در مجاورت گاز آرگون تابکاری شدند. در شکل ۶ میدان وادارندگی نانوسیم‌های تابکاری شده در دماهای مختلف برحسب غلظت‌های مختلف قلع نشان داده شده است. همانطور که از نمودارها پیدا است، میدان وادارندگی برای غلظت‌های ۲ و ۲/۲۵ پس از تابکاری در دمای ۵۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و غلظت ۱/۵ با تابکاری در دمای ۳۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد، افزایش نسبتا کمی یافته‌اند. برای غلظت‌های دیگر تابکاری در همه‌ی دماها موجب کاهش میدان وادارندگی شده است.



شکل ۶: اثر تابکاری حرارتی بر میدان وادارندگی نانوسیم‌های ساخته شده در غلظت‌های مختلف قلع.

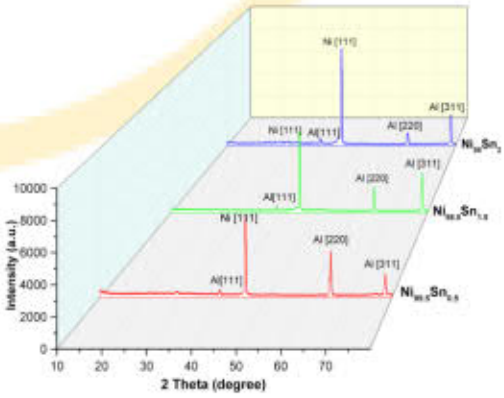
شکل ۷ نیز نشان دهنده‌ی نسبت مربعی نانوسیم‌های تابکاری شده در دماهای مختلف برحسب غلظت‌های مختلف قلع می‌باشد. طبق این نمودارها بیشترین میزان Sq مربوط به نمونه با ۰/۵ درصد غلظت قلع پس از تابکاری در دمای ۴۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد می‌باشد و مقدار آن ۰/۷۹ است. تغییرات محسوسی برای نسبت

مربعی نانوسیم‌های ساخته شده در غلظت‌های دیگر پس از تابکاری مشاهده نشد.

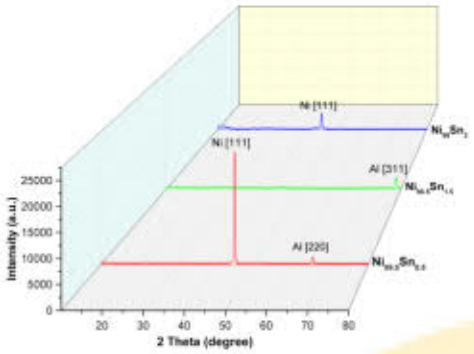


شکل ۷: اثر تابکاری حرارتی بر نسبت مربعی نانوسیم‌های ساخته شده در غلظت‌های مختلف قلع.

در ادامه به منظور مطالعه‌ی اثر غلظت ناخالصی قلع بر روی ساختار بلوری نانوسیم‌ها، نمونه‌های ساخته شده حاوی ۰/۵، ۱/۵ و ۲ درصد ناخالصی قلع در محلول الکترولیت انباشت در دمای اتاق و نیز پس از تابکاری در دمای ۶۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد، تحت آنالیز XRD قرار گرفتند. شکل ۸ طرح پراش پرتو ایکس این نمونه‌های ساخته شده در دمای اتاق و شکل ۹ طرح پراش آن‌ها را پس از تابکاری نشان می‌دهد. طبق این شکل‌ها پس از تابکاری، قله‌ی مربوط به فاز عنصر نیکل به جز نمونه‌ی $Ni_{99.5}Sn_{0.5}$ به شدت کاهش یافته به طور کامل از بین رفته است. یعنی ساختار بلوری مرکز حجمی نیکل به یک ساختار آمورف تبدیل شده است. این اتفاق دلیلی بر کاهش شدید خواص مغناطیسی از جمله میدان وادارندگی می‌باشد.



شکل ۸: طرح پراش پرتو ایکس نمونه‌های ساخته شده با غلظت ۰/۵، ۱/۵ و ۲ درصد قلع در دمای اتاق



شکل ۹: طرح پراش پرتو ایکس نمونه‌های ساخته شده با غلظت ۰/۵، ۱/۵ و ۲ درصد قلع پس از تابکاری در دمای ۶۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش نانوسیم‌های آلیاژی نیکل-قلع به روش الکترونباشت جریان متناوب در قالب آلومینیم آندی ساخته شدند و اثر غلظت ناخالصی قلع بر نانوسیم‌های نیکل بررسی شد. مشاهده شد که افزایش غلظت قلع موجب کاهش میدان وادارندگی نانوسیم‌ها می‌شود. سپس برای تعیین نمونه‌ی بهینه، نانوسیم‌های ساخته شده در بازه‌ی ۳۰۰ تا ۶۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد تحت تابکاری حرارتی قرار گرفتند و نمونه‌ی ساخته شده با ۰/۵ درصد غلظت مولی قلع به دلیل بیشترین تغییرات میدان وادارندگی و نسبت مربعی پس از تابکاری نسبت به دمای اتاق و نیز دارا بودن خواص مطلوب‌تر مغناطیسی در مقایسه با دیگر نمونه‌ها، به عنوان نمونه بهینه تعیین شد. در طرح پراش نانوسیم‌های تابکاری شده شدت قله‌های پراش به شدت کاهش یافته‌اند یا از بین رفته‌اند، که این به معنی بی‌نظم شدن ساختار بلوری و کاهش ناهمسانگردی بلوری است. همین امر توجیهی برای کاهش میدان وادارندگی پس از تابکاری حرارتی است.

مرجع‌ها

[۱] J. Sarkar, G. G. Khan, and A. Basumallick. Nanowires: properties, applications and synthesis via porous anodic aluminium oxide template. *Bulletin of Materials Science*, *30*(3), (2007) 271-290.

[۲] F. Keller, M. S. Hunter, and D. L. Robinson. Structural features of oxide coatings on aluminum. *Journal of the Electrochemical Society*, *100*(9), (1953) 411.

[۳] D. Bera, S. C. Kuiry, and S. Seal. Synthesis of nanostructured materials using template-assisted electrodeposition. *Jom*, *56*(1), (2004) 49-53.

ساخت نانوذرات فریت کبالت آلاییده به کادمیوم و کروم و بررسی خواص ساختاری و مغناطیسی آنها

قربانی ، حمزه[۱] ؛ اشراقی ، مهین[۱] ؛ کاملی ، پرویز[۲]

[۱] دانشکده فیزیک دانشگاه پیام نور ، بلوار ارتش (مینی سیتی) ، تهران

[۲] گروه فیزیک دانشگاه صنعتی اصفهان ، اصفهان

چکیده

در این پژوهش نانو ذرات فریت کبالت خالص و آلاییده به عناصر کادمیوم و کروم ($Co_{1-x}Cd_xFe_{2-x}Cr_xO_4$) ($x=0, 0.2, 0.5$) به روش هیدرو ترمال ساخته شد. سپس با استفاده از آزمون پراش پرتو ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی برخی از خواص ساختاری آنها بررسی شد ، که در نتیجه آن اندازه نانوذرات بین ۵۳ تا ۵۹ نانومتر و مقدار ثابت شبکه بین ۸/۳۹ تا ۸/۵۲ آنگستروم بدست آمد . سپس با آزمون مغناطش سنج ارتعاشی نمونه موفق به ترسیم حلقه پسماند نمونه های بدست آمده شدیم و به کمک آن برخی پارامترهای مغناطیسی نمونه ها را بدست آوردیم . بیشینه مغناطش اشباع حاصل مربوط به نمونه $x=0$ و معادل با $72\ emu/g$ و بیشینه میدان وادارندگی بدست آمده نیز مربوط به نمونه $x=0$ و معادل با $1110\ Oe$ بود .

واژه های کلیدی: نانوذرات ، فریت کبالت ، کادمیوم ، کروم ، هیدروترمال .

Synthesis of cadmium and chromium doped cobalt ferrite nanoparticles and investigation of their structural and magnetic properties

Ghorbani, Hamzeh[1]; Eshraghi, Mahin[1]; Kameli, Parviz[2]

[1] *Department of Physics, Payam noor University, Tehran*

[2] *Department of Physics, Isfahan University of Technology, Isfahan*

Abstract

In this study, cadmium and chromium doped cobalt ferrite nanoparticles ($Co_{1-x}Cd_xFe_{2-x}Cr_xO_4$) ($x = 0, 0.2, 0.5$) were synthesized. Then, using X-ray diffraction and scanning electron microscopy, some of their structural properties were investigated. The nanoparticles size was between 53 and 59 nm and the lattice constant value was between 8.39 and 8.52 Å. Then, by using the vibrating sample magnetometer we obtained some magnetic parameters of the samples. The maximum saturation magnetization of 72 emu / g and the maximum coercivity field of 1110 Oe was obtained in the sample $x = 0$.

***Keywords**: Nanoparticles, Cobalt-ferrite, Cadmium, Chromium, Hydrothermal*

PACS No : 61, 75, 81.

مقدمه

همانطور که می دانیم فریتهای اسپینلی که نوعی ماده مغناطیسی (از دسته فری مغناطیس ها) می باشند ، امروزه به یکی از مهمترین و پرکاربردترین نوع از مواد مغناطیسی تبدیل شده اند . این دسته از مواد برای استفاده های گوناگون (از علوم و صنایع نظامی ، الکترونیکی وکامپیوتری گرفته تا در شاخه های مختلف علوم پزشکی) کاربردهای متنوعی دارند . در نتیجه با توجه به اهمیت و کاربردهای گسترده آنها ، تلاش برای بهینه سازی خواص این مواد به دغدغه جاری محققان این رشته تبدیل شده است . یکی از فریت هایی که دانشمندان به آن توجه ویژه ای دارند و تحقیقات گسترده ای بر روی آن انجام می دهند ، فریت کبالت می باشد .

دلیل این امر هم ویژگی های خاصی است که این ماده از خود نشان می دهد (میدان وادارندگی بالا ، مغناطش اشباع نسبتا زیاد ، پایداری شیمیایی خوب ، سختی مکانیکی نسبتا زیاد و ...) . از این ماده برای کاربردهای گوناگونی مانند حافظه های مغناطیسی ، هایپرترمیا ، تحویل هدفمند دارو ، تصویربرداری های پزشکی و ... استفاده می شود [۱] . همانطور که می دانیم با آلایش عناصر مختلف در ترکیب فریتها خواص آنها دچار تغییراتی می گردد . از آنجا که آلایش هر عنصر می تواند تغییرات منحصر به فردی در خواص ساختاری ، مغناطیسی ، الکتریکی و ...در فریت ها به وجود بیاورد، در سالهای اخیر دانشمندان اثر آلایش عناصر گوناگونی را بر روی فریتهای مغناطیسی مطالعه و بررسی کرده و به نتایج مفید و کاربردیی دست یافته اند . پس از آن این سوال به ذهن محققان خطور کرد که آیا می توان با آلایش همزمان دو یا چند عنصر مختلف ، از اثراتی که این عناصر در ترکیب ایجاد می کنند به صورت همزمان استفاده کرد . به همین دلیل پژوهش های اخیر دانشمندان به این سمت و سو کشیده شده است . ما در این پژوهش سعی بر این داریم که با آلایش همزمان دو عنصر کادمیوم و کروم در ترکیب فریت کبالت ، تغییرات ایجاد شده در برخی خواص ساختاری و مغناطیسی این ماده را بررسی کنیم . می دانیم که روش های متنوعی برای ساخت نانوذرات وجود دارد ولی با توجه به اینکه روش هیدروترمال امکان ساخت نانوذرات با قدرت کنترل ترکیب و مورفولوژی بالا و با صرف هزینه ای نسبتا متوسط را فراهم می کند، ما این روش ساخت را انتخاب کردیم.

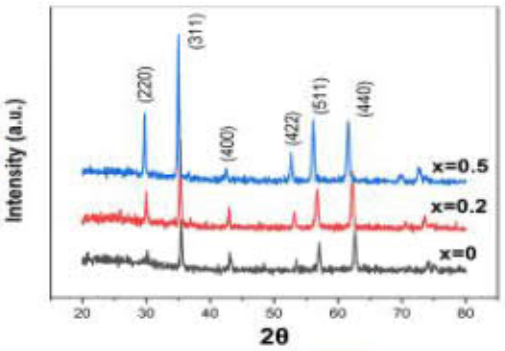
روش کار آزمایشگاهی

برای تهیه نمونه های $Co_{1-x}Cd_xFe_{2-x}Cr_xO_4$ با مقادیر ($x=0, 0.2, 0.5$) از مواد اولیه به شرح زیر استفاده کردیم :
$FeCl_3\text{-}6H_2O$(merck) , $CrCl_3\text{-}6H_2O$(merck) , $CoCl_2\text{-}6H_2O$(merck) , $CdCl_2\text{-}2.5H_2O$(xilong) , NaOH(merck) . در ابتدا ۵۰ میلی لیتر محلول هیدروکسید سدیم نیم مولار آماده کردیم . سپس نمک های فلزی را در ۳۰ سی سی آب دیونیزه حل کردیم و در مرحله بعد هیدروکسید سدیم را به آرامی به آن اضافه نمودیم و ۶۰ دقیقه روی همزن مغناطیسی گذاشتیم تا یک محلول کاملا همگن بدست آید . در این مرحله محلول بدست آمده را داخل اتوکلاو ریختیم و به مدت ۲ ساعت در دمای ۲۵۰ درجه سانتی گراد پخت دادیم (البته آهنگ افزایش دما از دمای اتاق تا ۲۵۰ درجه سانتیگراد را هم ۱/۸ درجه سانتیگراد در هر دقیقه در نظر گرفتیم) . پس از پخت کامل نمونه و سرد شدن ، آنرا به وسیله آب دیونیزه و اتانول شستشو دادیم و سپس روی هیتر در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد به مدت ۳ ساعت خشک کردیم . در این مرحله محصول نهایی که همان فریت کبالت آلایش داده شده با کادمیوم و کروم بود ، به صورت پودری تیره رنگ آماده شد . برای بررسی خواص ساختاری و مغناطیسی نمونه های ساخته شده ، آنالیز های XRD ، SEM و VSM را انجام دادیم .

نتایج و بحث :

پس از آماده شدن نتیجه آنالیز پراش پرتو ایکس نمونه ها و تطبیق الگو با کارت استاندارد فریت کبالت (کارت شماره ۰۸۶۴ ۰۳) مشاهده شد که علاوه بر پیکهای مشخصه فریت کبالت ، پیک های ناخالصی نیز در الگوی پراش وجود داشت. برای از بین بردن فازهای ناخالصی، نمونه های ساخته شده را در دمای ۷۰۰ درجه سانتی گراد بازپخت دادیم . الگوی پراش نمونه های بازپخت شده در شکل ۱ دیده می شود. همانطور که مشاهده می شود ، بازتاب های اساسی از صفحات (۲۲۰) ، (۳۳۱) ، (۴۰۰) ، (۴۲۲) ، (۵۱۱) و (۴۴۰) که مشخصه ساختار های اسپینل مکعبی است ، در شکل مشخص شده است . پس می توان گفت که نانوذرات فریت کبالت ساخته شده دارای ساختار اسپینلی مکعبی تک فاز هستند . با توجه به پیک های الگوی پراش و با کمک از رابطه دبای شرر که به صورت $D = (k \lambda / \beta \cos \theta)$ می باشد ، اندازه بلورک ها را محاسبه کردیم . در این رابطه λ طول موج آند مربوط به دستگاه XRD و تقریبا برابر با ۱/۵۴۰۶ نانومتر ، K فاکتور شکل و تقریبا برابر با ۰.۹ ، β پهنای پیک در نیم ارتفاع قله (برحسب رادیان) و θ مکان پیک می باشد . نتایج بدست آمده را در جدول شماره ۱ لیست کرده ایم . پس از آن برای محاسبه اندازه ثابت

شبکه از رابطه $a = d_{hkl} (h^2+k^2+l^2)^{1/2}$ استفاده کردیم که نتایج در جدول ۱ آمده است .



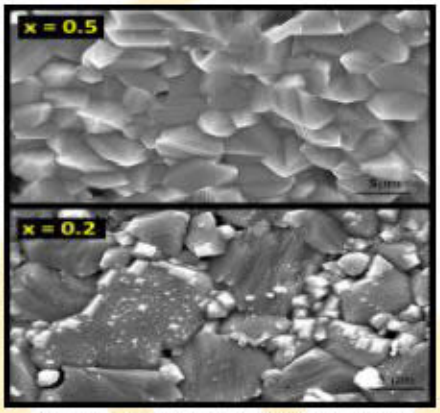
شکل ۱ : الگوی پراش ایکس نمونه های بازپخت شده

در رابطه فوق d فاصله بین صفحات و hkl اندیس های میلر هستند . از داده های جدول پیداست که با افزایش میزان آلایش کادمیوم و کروم ، پارامتر شبکه افزایش یافته است . اگر به جدول شعاع یونی عناصر نگاه کنیم ، می بینیم که شعاع یونی Cd^{+2} (که وارد ترکیب می شود) برابر با ۹۵ پیکومتر و شعاع یونی CO^{+2} (که از ترکیب خارج می شود) برابر با ۷۰ پیکومتر است همچنین شعاع یونی Cr^{+3} (که وارد ترکیب می شود) برابر با 62 پیکومتر و شعاع یونی Fe^{+3} (که از ترکیب خارج می شود) برابر با ۶۰ پیکومتر است . لذا با توجه به اینکه شعاع یونی عناصری که جایگزین می شوند بزرگتر از شعاع یونی عناصری است که خارج می شوند ، پس افزایش میزان آلایش کادمیوم و کروم در ترکیب ، موجب افزایش پارامتر شبکه می شود، این موضوع با توجه به رابطه براگ ($2d\sin\theta = \lambda$) که بیان می کند اگر ثابت شبکه افزایش یابد، باید قله ها در الگوی پراش به سمت زوایای کمتر حرکت کنند، با کمی دقت در شکل ۲ مشاهده می شود. (به نظر میرسد با توجه به اینکه شعاع یونی CO^{+2} و Fe^{+3} به یکدیگر نزدیک است ، لذا ثابت شبکه بیشترین تاثیر را ازجایگذاری کادمیوم می پذیرد). به چنین رخدادی (افزایش پارامتر شبکه فریت کبالت با افزایش میزان آلایش کادمیوم) در مقاله قربانی و همکاران اشاره شده است [۲] .

جدول ۱ : اندازه دانه ها(D) و اندازه ثابت شبکه(a) نمونه های ساخته شده

X=0.5	X=0.2	X=0	
۵۳	۵۷	۵۹	D (nm)
۸.۵۱	۸.۴۲	۸.۳۹	a (Å)

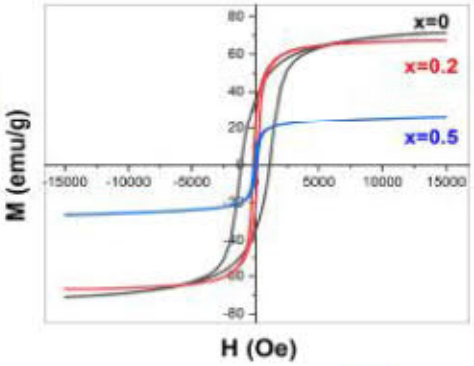
عکس های حاصل از میکروسکوپ الکترونی رویشی (SEM) در شکل ۲ نشان داده شده است . چنانچه مشاهده می شود آگلومرگی بسیار زیاد در مواد سنتز شده اتفاق افتاده است . احتمالا بازپخت در دمای بالا دلیل مضاعفی برای این اتفاق بوده است .



شکل ۲ : تصاویر SEM از نمونه های سنتز شده

برای بدست آوردن میدان وادارندگی(H_C) ، مغناطش اشباع(M_S) و مغناطش باقیمانده(M_r) نمونه ها ، آنها را در حداکثر میدان اعمال شده ۱۵ کیلوارستد در دمای اتاق با استفاده از مغناطش سنج نمونه ارتعاشی(VSM) تحت آنالیز قرار دادیم . حلقه پسماند بدست آمده در شکل ۳ نشان داده شده است . پارامترهای مغناطیسی حاصل در جدول ۲ لیست شده است . همانطور که میدانیم ساختار فریت کبالت به صورت اسپینلی معکوس می باشد . پس یون های Fe^{+3} که در جایگاه هشت وجهی هستند ، با آنهایی که در جایگاه چهاروجهی هستند به صورت پادموازی قرار می گیرند و خاصیت مغناطیسی همدیگر را خنثی می کنند . لذا اثرات مغناطیسی فریت کبالت خالص ، تماما ناشی از یون های Co^{+2} ترکیب (که در جایگاه هشت وجهی هستند) می باشد. از طرفی می دانیم که کادمیوم (که جانشین کبالت می شود) ترجیح می دهد در جایگاه چهاروجهی قرار گیرد [۳]. به همین دلیل وقتی وارد

ترکیب می شود ، به همان میزان آهن از جایگاه چهاروجهی به جایگاه هشت وجهی (به جای کبالتی که از ترکیب خارج شده است) منتقل می شود.



شکل ۳ : حلقه پسماند نمونه های سنتز شده

جدول ۲ : پارامترهای مغناطیسی نمونه های ساخته شده

	X=0	X=0.2	X=0.5
Hc (Oe)	۱۱۱۰	۱۶۲	۹۴
Ms (emu/g)	۷۲	۶۸	۲۷
Mr (emu/g)	۳۵	۲۱	۵

می دانیم که یون کادمیوم یک یون غیر مغناطیسی می باشد (ممان مغناطیسی Cd^{-2} ، $0\mu_B$ می باشد) و جانشین آهن (با ممان مغناطیسی $5\mu_B$) در جایگاه چهاروجهی می شود. پس مغناطش جایگاه چهاروجهی $5\mu_B$ کمتر از قبل می شود . از طرفی آهنی که از جایگاه چهاروجهی به جایگاه هشت وجهی می رود و جانشین کبالت خارج شده از ترکیب (با ممان مغناطیسی $3\mu_B$) می شود ، $2\mu_B$ به مغناطش جایگاه هشت وجهی اضافه می کند. در نتیجه در اثر آلایش کادمیوم (البته با مقادیر پایین) [۳] مغناطش جایگاه هشت وجهی افزایش می یابد (ولی با افزایش میزان آلایش کادمیوم در ترکیب به دلیل تغییر در ساختار پادموازی یونهای آهن (آرایش غیر خطی اسپین ها در جایگاه های هشت وجهی و چهاروجهی که توسط ساختار سه زیر شبکه ای Y-K توضیح داده می شود) مغناطش کاهش خواهد یافت) [٤] . ولی با وارد شدن کروم در ترکیب روند مغناطش متفاوت می شود . می دانیم که کروم (با ممان مغناطیسی $3\mu_B$) ترجیح می دهد وارد جایگاه هشت وجهی شود [۵]. پس هنگام ورود در ترکیب ، جایگزین آهن (با ممان مغناطیسی $5\mu_B$) میشود . پس مغناطش جایگاه هشت وجهی کاهش می یابد . لذا کاهش مغناطش نمونه های ساخته شده بنا به دلایل فوق توجه پذیر می باشد . کاهش میدان وادارنگی نیز می تواند مربوط به تفاوت مقدار ناهمسانگردی مغناطوبلوری بین یون های اضافه شده در ترکیب و یون های حذف شده از ترکیب باشد.

نتیجه گیری

در این تحقیق نانوذرات $Co_{1-x}Cd_xFe_{2-x}Cr_xO_4$ (x=0, 0.2, 0.5) به روش هیدروترمال ساخته شدند. پس از بررسی طیف پراش پرتو ایکس آنها مشخص شد که این نانوذرات دارای ساختار اسپینلی مکعبی هستند و ثابت شبکه آنها از ۸/۳۹ تا ۸/۵۲ آنگستروم بود. بیشینه مغناطش اشباع نمونه ها 72 emu/g و بیشینه میدان وادارندگی آنها 1110 Oe بود.

سپاسگزاری

از همکاری اعضای گروه فیزیک دانشگاه صنعتی اصفهان صمیمانه تشکر می‌کنیم. این تحقیق در آزمایشگاه های دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی اصفهان انجام شد .

مرجع‌ها

[۱] قربانی، حمزه؛ اشراقی، مهین؛ کاملی، پرویز؛ " ساخت نانوذرات فریت کبالت خالص و آلایش یافته با پیتربیوم و بررسی خواص ساختاری و مغناطیسی آنها" ، *مقاله نامه کنفرانس فیزیک ایران* ، شهرپور ۱۳۹۹، صفحه ۷٤۸ تا ۷۵۱ .

[۲] قربانی، حمزه؛ اشراقی، مهین؛ کاملی، پرویز؛ " ساخت نانوذرات فریت کبالت (خالص و آلایش داده شده با کادمیوم) به روش هیدروترمال و بررسی مشخصات ساختاری آنها" ، *مقاله نامه دهمین همایش ملی فیزیک دانشگاه پیام نور*، بهمن ۱۳۹۸، صفحه ۱۹٤ تا ۱۹۷ .

[۳] M.Rahimi , M.Eshraghi , P.Kameli , "Structural and magnetic characterizations of Cd substituted nickel ferrite nanoparticles" , *Ceramics International* **(2014)07.033** .

[۴] Y.Yafet, C.Kittel , "Antiferromagnetic arrangements in ferrites , *Phys. Rev.* **87 (1952) 290**.

[۵] V. S. Shinde, V. Vinayak, S. P. Jadhav, N. D. Shinde, A. V. Humbe, K. M. Jadhav , " Structure, Morphology, Cation Distribution and Magnetic Properties of Cr3+-Substituted CoFe2O4 Nanoparticles" , *Superconductivity and Novel Magnetism*, **10948-018-4778-5**.

ساخت و مشخصه‌یابی ابررسانای پایه آهن $SmFeAsO_{0.7}F_{0.3}$

فیاضی، فائزه؛ دشتبانی، الهه؛ شاکری‌پور، حمیده

دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان

چکیده

ابررسانای پایه آهن $SmFeAsO0.7F0.3$ با روش واکنش حالت جامد تک مرحله‌ای و پخت دما پایین ساخته شد. در گام اول، طیف پراش پرتو ایکس نمونه‌ها با استفاده از نرم‌افزار MAUD مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. سپس پارامترهای شبکه، حجم سلول واحد، ارتفاع صفحات در ساختار بلوری، زوایای پیوندی و درصد خلوص فاز موردنظر محاسبه و برای اطمینان از صحت روش ساخت با نمونه‌ی ایده‌آل مقایسه شدند. با کاهش دمای زینتر، شاهد افزایش درصد خلوص ماده و کاهش فازهای ناخالصی بودیم.

واژه های کلیدی: *ابررسانای پایه آهن، واکنش حالت جامد، درصد خلوص.*

Preparation and Characterization of $SmFeAsO_{0.7}F_{0.3}$ Iron Based Superconductor

Fayazi, Faezeh; Dashtbani, Elahe; Shakeripour, Hamideh

Department of Physics, Isfahan University of Technology, Isfahan

Abstract

The $SmFeAsO_{0.7}F_{0.3}$ iron-based superconductor was synthesized by one-step solid state reaction method and low sinter temperature. In the first step, the X-ray diffraction spectrum of the samples was analyzed using MAUD software. Then the lattice parameters, unit cell volume, plates height in the crystal structure, bonding angles and purity of the material were calculated and compared with the ideal sample to ensure the accuracy of the synthesis method. With decreasing sinter temperature, we saw an increase in the purity of the material and a decrease in impurity phases.

Keywords: Iron base superconductor, Solid state reaction, Purity.

مقدمه

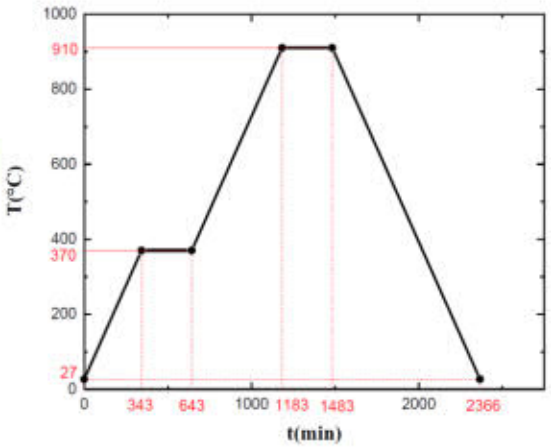
در سال ۲۰۰۸، ساخت ترکیب ابررسانای $LaFeAsO_{1-x}F_x$ با دمای گذار ۲۶K توسط هیدئو هوسونو و همکارانش، موجب شگفتی در زمینه ابررسانایی شد [۱, ۲]. تا قبل از آن تصور می‌شد، وجود آهن با خاصیت مغناطیسی، منجر به شکستن جفت الکترون‌ها و باعث تضعیف ابررسانایی می شود، درصورتیکه کشف این ماده، شاهدی مسلم بر مکانیزم جفت شدگی مغناطیسی در این خانواده از ابررساناها بود [۳].

انواع مختلفی از ابررساناهای بر پایه‌ی آهن کشف شده است. نوع ۱۱۱۱ با فرمول شیمیایی RFeAsO (R- عناصر نادر) [٤] با داشتن بالاترین دمای گذار در بین ترکیبات مختلف این خانواده، در این تحقیق مورد توجه قرار گرفته است. بیشترین دمای گذار این مواد برابر با ٥٦K در ترکیب $Sr_{0.5}Sm_{0.5}FeAsF$ گزارش شده است [٥]. ساختار بلوری این خانواده از ابررساناها در تشابه با ابررساناهای دمابالای کوپراتی، لایه ای بوده اما خواص الکتریکی آن بسیار همسانگردتر و چکش خوار هستند. بررسی خواص الکتریکی، مغناطیسی و ساختاری این ترکیبات، فهم درستی از مکانیزم ابررسانایی در ترکیبات ابررساناهای مشابه و نیز بکارگیری بهتر و بیشتر این مواد در صنعت را رهنمون می‌کند. هدف این تحقیق، ساخت و بهینه سازی جزئیات ساخت ترکیب $SmFeAsO_{0.7}F_{0.3}$ و بررسی خواص ساختاری آن می باشد.

روش ساخت نمونه

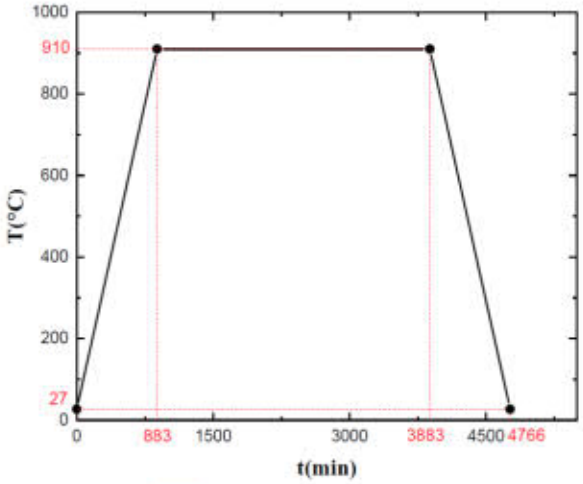
ابررسانای پایه آهن $SmFeAsO_{0.7}F_{0.3}$ با روش واکنش حالت جامد تک مرحله‌ای و پخت دما پایین تهیه می‌شود. در ساخت این ترکیب، پودرهای Fe_2O_3 ،FeF_3 ،Fe ،As و Sm دانه شکری با خلوص ۹۹.۹۸ درصد استفاده می‌شوند. به علت سمی بودن آرسنیک و حساس بودن مواد اولیه به اکسیژن، تمام مراحل ساخت نمونه‌ها داخل گلاوباکس و تحت گاز آرگون انجام می‌شود. بعد از محاسبه‌ی جرم استوکیومتری مواد اولیه، توزین مواد اولیه با دقت 10^{-4} گرم انجام و سپس مواد اولیه به مدت ۲ ساعت در هاون آلومینا سایش داده می‌شوند.

در حین سایش، مقداری ایزوپروپانول به مواد اضافه می‌کنیم. این امر موجب سهولت در سایش و همگن‌تر شدن مواد می‌شود. بعد از اتمام سایش، مواد را به قالب قرص منتقل کرده و تحت فشار ۷۰ بار قرار می‌دهیم. قرص قهوه‌ای رنگ تهیه شده را به لوله کوارتز منتقل کرده، لوله خلأ شده و با حرارت، دهانه‌ی لوله را مسدود می‌کنیم. لوله در داخل کوره قرار گرفته و طبق روند حرارت‌دهی زیر، مرحله‌ی کلسینه کردن انجام می شود؛ در ابتدا دمای نمونه با آهنگ ۱ درجه بر دقیقه افزایش یافته و به ۳۷۰ درجه‌ی سانتیگراد می‌رسد و به مدت ۵ ساعت تحت این دما باقی می‌ماند. مجدد، دمای نمونه با آهنگ ۱ درجه بر دقیقه افزایش یافته و به ۹۱۰ درجه‌ی سانتیگراد می‌رسد و به مدت ۵ ساعت تحت این دما باقی می‌ماند. در مرحله‌ی آخر دمای نمونه با آهنگ ۱ درجه بر دقیقه کاهش یافته و به دمای اتاق می‌رسد.



شکل ۱ : روند حرارت‌دهی به نمونه در مرحله‌ی کلسینه کردن.

بعد از اتمام مرحله‌ی کلسینه کردن، نمونه سیاه رنگ و تکه تکه می‌شود. نمونه را از لوله خارج کرده و مراحل سایش، تهیه‌ی قرص و قرار دادن نمونه در لوله و مسدود کردن آن را مانند قبل تکرار می‌کنیم. در مرحله‌ی کلوخه سازی روند حرارت‌دهی به نمونه به این صورت است که در ابتدا دمای نمونه با آهنگ ۱ درجه بر دقیقه افزایش یافته و به ۹۱۰ درجه‌ی سانتیگراد می‌رسد و به مدت ۵۰ ساعت تحت این دما باقی می‌ماند. سپس دمای نمونه با آهنگ ۱ درجه بر دقیقه کاهش یافته و به دمای اتاق می‌رسد. بعد از اتمام حرارت‌دهی، نمونه سیاه رنگ، سالم و محکم است. نمودار روند پخت دو مرحله کلیسنه و زینترینگ در شکل ۱ و ۲ آمده است.

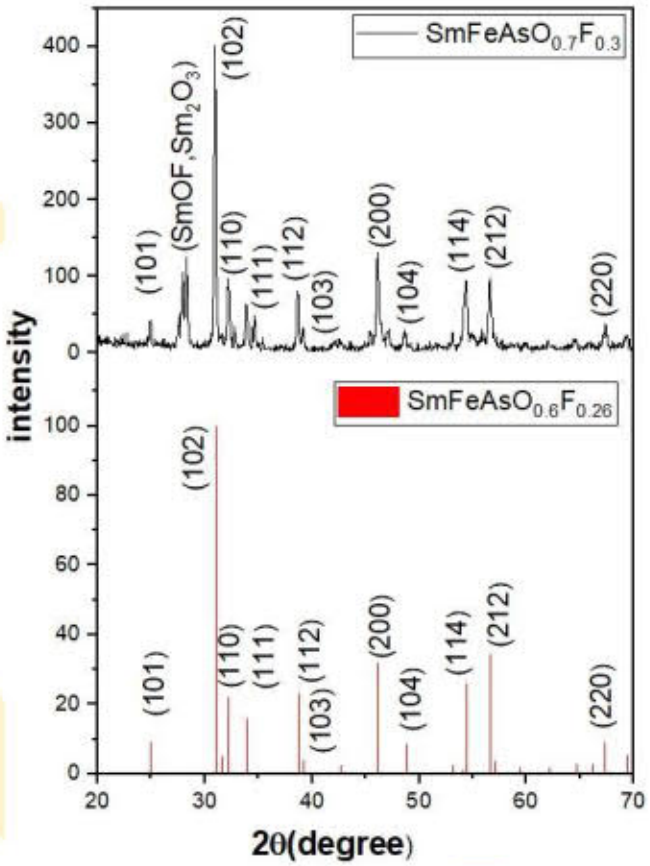


شکل ۲ : روند حرارت‌دهی به نمونه در مرحله‌ی کلوخه سازی.

بحث و بررسی

طیف پراش اشعه ایکس ترکیب سنتز شده دراین مقاله، در شکل۳ نشان داده شده است. در ابتدا با مقایسه الگوی xrd ترکیب سنتز شده و ترکیب استاندارد موجود، از صحت سنتز مطمئن شدیم. با استفاده از نرم‌افزارهای Maud و همچنین Fullprof و تحلیل ریتولد، الگوی پراش پرتو x ترکیب سنتز شده بررسی شد. با توجه به تحلیل‌های انجام شده ساختار کریستالی ترکیب، تتراگونال با گروه فضایی P4/nmm است. همچنین مشخص شد که کمی فاز ناخالصی در ترکیب وجود دارد و با بررسی مقالات به

این نتیجه رسیدیم که اغلب ترکیبات ابررسانای بر پایه‌ی آهن دارای فاز ناخالصی هستند [٦].

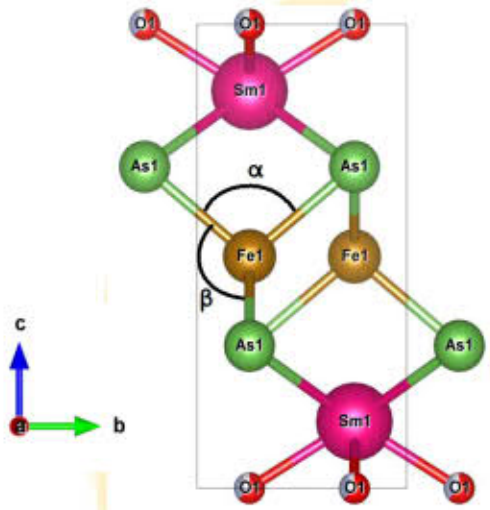


شکل۳ : مقایسه دو الگوی xrd ترکیب سنتز شده $SmFeAsO_{0.7}F_{0.3}$ در این مقاله با ترکیب استاندارد $SmFeAsO_{0.64}F_{0.26}$.

با استفاده از تحلیل‌هایی که انجام شد، پارامترهای شبکه و زوایای ساختار بلوری بدست آمد که در جدول ۱ آمده اند. این پارامترها با پارامترهای گزارش شده در مقالات، تطابق خوبی نشان می‌دهد [۷-۹] که در جدول ۱ مقایسه شده اند. ساختار کریستالی نیز شبیه سازی شد، در شکل٤ تصویر شبیه‌سازی ساختار کریستالی ترکیب سنتز شده، آمده‌است.

جدول۱: مقایسه اطلاعات مربوط به ساختار ترکیب سنتز شده $SmFeAsO_{0.7}F_{0.3}$ با مقالات موجود.

مراجع	زوایای پیوندی		حجم سلول واحد	ثابت	شبکه
	β (°)	α (°)	V (Å^3)	c (Å)	$a=b$ (Å)
-	۱۰۸.۹۶۲	۱۱۰.۴۹۹	۱۳۱.۵۴۹۰	۸.۵۰۰	۳.۹۳۴
[۹ ،۷]	۱۰۹.۴۷	۱۰۹.۴۷	۱۳۰.۳۴۲۱	۸.۴۶۵	۳.۹۲۴
[۹ ،۸]	۱۰۹.۴۷	۱۰۹.۴۷	۱۳۱.۱۲۶۳	۸.۴۷۷	۳.۹۳۳



شکل٤ : ساختار شبیه سازی شده ترکیب $SmFeAsO_{0.7}F_{0.3}$.

نتیجه گیری

در این تحقیق، ساخت و بررسی ساختار بلوری ترکیب ابررسانای پایه آهن $SmFeAsO_{0.7}F_{0.3}$ با دمای گذار ٥٦ کلوین با روش حالت جامد تک مرحله‌ای، انجام شد. طبق مطالعات بررسی شده، ساخت این ترکیب برای اولین بار در کشور انجام می شود. پس از تلاش فراوان برای تهیه‌ی نمونه‌ها، طبق گزارشات فراوان موجود در مقالات، دیده شد که دمای بالای از مرتبه ۱۲۰۰ °C مناسب پخت این ترکیب نمی‌باشد. با ساخت نمونه در دمای ۹۱۰°C، ترکیب اصلی با حدود ده درصد ناخالصی ساخته شد. نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس و پارامترهای شبکه بدست آمده با نتایج در مقالات موجود، تطابق خوبی را نشان می‌دهد.

سپاسگزاری

از راهنمایی‌های آقای سیدسجاد حسینی در آنالیز داده‌ها و در مراحل ساخت نمونه صمیمانه تشکر می‌شود.

مرجع ها

[۱] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono, "Iron-based layered superconductor La [O1-x F x] FeAs (x= 0.05–0.12) with T c= 26 K," *Journal of the American Chemical Society*, vol. **130**, no. 11, pp. 3296-3297, 2008.

[۲] C. Day, "Iron-based superconductors," *Physics today*, vol. **62**, no. 8, pp. 36-40, 2009.

[۳] H. Hosono and K. Kuroki, "Iron-based superconductors: Current status of materials and pairing mechanism," *Physica C: Superconductivity and its Applications*, vol. **514**, pp. 399-422, 2015.

[۴] A .S. Sefat, "Bulk synthesis of iron-based superconductors," *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. **17**, no. 2, pp. 59-64, 2013.

[۵] G. Wu *et al.*, "Superconductivity at 56 K in samarium-doped SrFeAsF," *Journal of Physics: Condensed Matter* ,vol. **21**, no. 14, p. 142203, 2009.

[۶] N. Varghese, P. Aswathy, J. Anooja, and U. Syamaprasad, "The role of Yttrium doping on the structural and superconducting properties of Sm1111 and its comparison with other (RE, Y) 1111 (RE La, Ce, and Nd) Iron Oxypnictides" *Journal of Low Temperature Physics*,**178**(5-6):285-294. 2015.

[۷] Z. Liu *et al.*, "Preparation and Superconducting Properties of F-doped SmO1-xFxFeAs," *Journal of Materials Science & Technology*, vol. **27**, no. 3, pp. 227-232, 2011.

[۸] L. Wang *et al.*, "Low-temperature synthesis of SmFeAsO0. 7F0. 3− δ wires with a high transport critical current density," *Superconductor Science and Technology*, vol. **23**, no. 7, p. 075005, 2010.

[۹] G. Garbarino *et al.*, "Direct observation of the influence of the As-Fe-As angle on the T c of superconducting SmFeAsO 1− x F x," *Physical Review B*, vol. **84**, no. 2, p. 024510, 2011.

مطالعه خواص الکترونی و اپتیکی انبوهه و تک لایه دی کالکوژنید گوگرد آهن با نظریه تابعی چگالی

بیرانوند، راضیه[۱]؛ مهرابی، وحید[۱]

گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آیت ا... بروجردی، بروجرد، ایران

چکیده

در این مطالعه خواص ساختاری، الکترونی و اپتیکی ترکیب FeS_2 در حالت انبوهه و تک لایه با استفاده از روش امواج تخت بهساخته خطی با پتانسیل کامل در چارچوب نظریه تابعی چگالی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می دهند که ترکیب FeS_2 در حالت انبوهه یک نیمه رسانای غیرمغناطیسی با گاف مستقیمی به اندازه ۱/۲۴۸ الکترون-ولت می باشد در حالی که در حالت تک لایه دارای خاصیت فلزی است. کلیه طیف های اپتیکی نظیر قسمت های حقیقی و موهومی تابع دی الکتریک ضریب جذب، بازتاب و ... محاسبه و مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته است. نتایج نشان می دهد که خواص اپتیکی تک لایه FeS2 کاملاً ناهمسانگرد است و این ترکیب کاندیدای مناسبی برای استفاده در ابزار فوتوالکتریک و سلول های خورشیدی به شمار می رود.

واژه های کلیدی: دی کلکوژنیدهای آهن، نظریه تابعی چگالی(DFT)، اسپین پلاریز، GGA-mbj

Electronic and optical properties of bulk and monolayer FeS_2 with density functional theory

Beiranvand, Razieh[1]; Mehrabi, Vahid[1]

[1]*Physics group, Department of basic science, Ayatollah Boroujerdi university, Boroujerd, Iran*

Abstract

Using the full potential density functional theory (DFT), we study the structural, electronic and optical properties of bulk and monolayer structure of FeS_2 .Calculated results show that bulk structure of FeS_2 is a non-magnetic semiconductor material with gap of 1.248 eV while monolayer structure shows metallic character. All optical properties such as real and imaginary parts of dielectric function, absorption, reflectivity and so on obtained and analyzed. The results present obvious anisotropy in optical features of monolayer FeS2.The results show that monolayer FeS2 is ideal candidate for photovoltaic instruments and solar cells.

Keywords: *Iron dichalcogenide , density functional theory (DFT), spin-polarized, optical properties.*

مقدمه

در سال های اخیر استفاده از ساختارهای دوبعدی دی کلکوژنیدهای آهن با فرمول ساختاری $FeX_2(X=S,Se,Te)$ به علت ویژگی های اپتیکی منحصر بفرد این ترکیبات درابزارهای اپتیکی نظیر سلول های خورشیدی مورد توجه بسیارقرار گرفته است. به علت نبود اطلاعات کافی در مورد این ترکیبات در کار حاضریک بررسی جامع و کامل بر روی خواص ساختاری، الکترونی و اپتیکی حالت انبوهه و تک لایه ترکیب FeS2 صورت گرفته است.

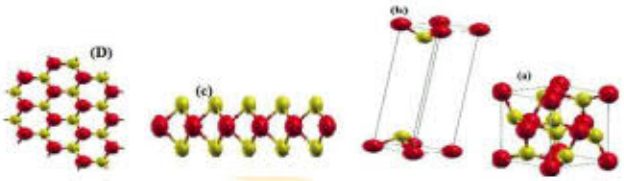
روش محاسبات

محاسبات بر پایه ی نظریه تابعی چگالی و بکارگیری روش امواج تخت بهساخته خطی با پتانسیل کامل با استفاده از کد محاسباتی Wien2k انجام شده است.به منظور بررسی خواص الکترونی برای محاسبه انرژی تبادلی – همبستگی از تقریب شیب تعمیم یافته با تابعی پردو- بورک- انزرهوف [۳] همچنین از تابعی اصلاح شده بک- جانسون (GGA-mbj) استفاده شده است. در ساختارهای تک لایه برای جلوگیری از برهمکنش بین لایه ها، ضخامت خلاء ۱۵ آنگستروم در نظر گرفته شده است.

خواص ساختاری

برای یافتن خواص ساختاری حالت پایه ترکیب دی کلکوژنید آهن با فرمول ساختاری FeS_2(جدول۱)انرژی یاخته بسیط به ازای حجم های مختلف اطراف حجم تعادلی محاسبه و انرژی های محاسبه شده با معادله حالت مورناگان برازش دادهشد.در ادامهمقادیر کلی و جزیی گشتاور مغناطیسی ترکیب انبوهه و تک لایه محاسبه که نتایج در توافق خوبی با نتایج تجربی و محاسباتی گزارش شده می باشد.با توجه به مقادیر بدست آمده(جدول ۱) مشاهده می شود که ترکیب انبوهه به علت تقریباً صفر بودن

مقدار گشتاور مغناطیسی کل، فاقد خاصیت مغناطیسی در حالی که ساختار تک لایه با مقدار $1.45\ \mu_B$ فرو مغناطیس بوده ، از این رو محاسبات مربوط به ترکیب تک لایه به صورت اسپین پلارایز انجام شده است. همان طور که از مقادیر جزیی گشتاور مغناطیسی ترکیب تک لایه قابل برداشت است گشتاور مغناطیسی کل ترکیب تک لایه به طور عمده ناشی از اتم آهن موجود در ساختار می باشد.



شکل ۱: (a)یاخته واحد انبوهه (b) یاخته واحدتک لایه (c) ساختار تک لایه از نمای کنار(D) ساختار تک لایه ازنمای بالای ترکیب FeS_2 . کره های تیره اتم Fe و کره های روشن اتم S

خواص الکترونی

نوارهای انرژی در راستاهای تقارنی و همچنین چگالی حالات کلی و جزیی برای ساختار انبوهه و تک لایه در شکل ۲ نمایشداده شده است.با توجه به شکل مشاهده می شود که ساختار انبوهه
دارای چگالی حالات صفر در سطح فرمی می باشند که با توجه به مقدار گاف انرژی نشان دهنده خاصیت نیم رسانایی این ترکیب است در حالی که ساختار تک لایه به علت غیر صفر بودنچگالی حالات در سطح فرمی دارای خاصیت فلزی می باشد . باتوجه به چگالی حالات جزیی مشخص شد که در ساختار انبوهه سهم عمده چگالی حالات در نزدیکی سطح فرمی ناشی ازاوربیتال های d اتم Fe و اوربیتال های p اتم S می باشد در حالی که در ساختار تک لایه این سهم مربوط به حامل های اسپین های بالا و پایین اوربیتال d اتم Fe وحامل های اسپین بالای اوربیتال p اتم S می باشد. ساختار نواری و گاف انرژی ترکیب انبوهه با استفاده از دو تقریب GGA-PBE و GGA-mbj محاسبه و تاثیر تابعی تبادلی – همبستگی بر روی گاف انرژی بررسی شده است.
مقادیر گاف برای ترکیب انبوهه (ترکیب تک لایه به خاطر فلز بودن فاقد گاف انرژی می باشد) همراه با مقادیر تجربی و محاسباتی موجود، در جدول (۱) ارائه شده است. مشاهده می شود مقادیر گاف انرژی با تغییر تابعی از PBE به mbj بهبودیافته و به مقادیر تجربی نزدیکتر شده است.

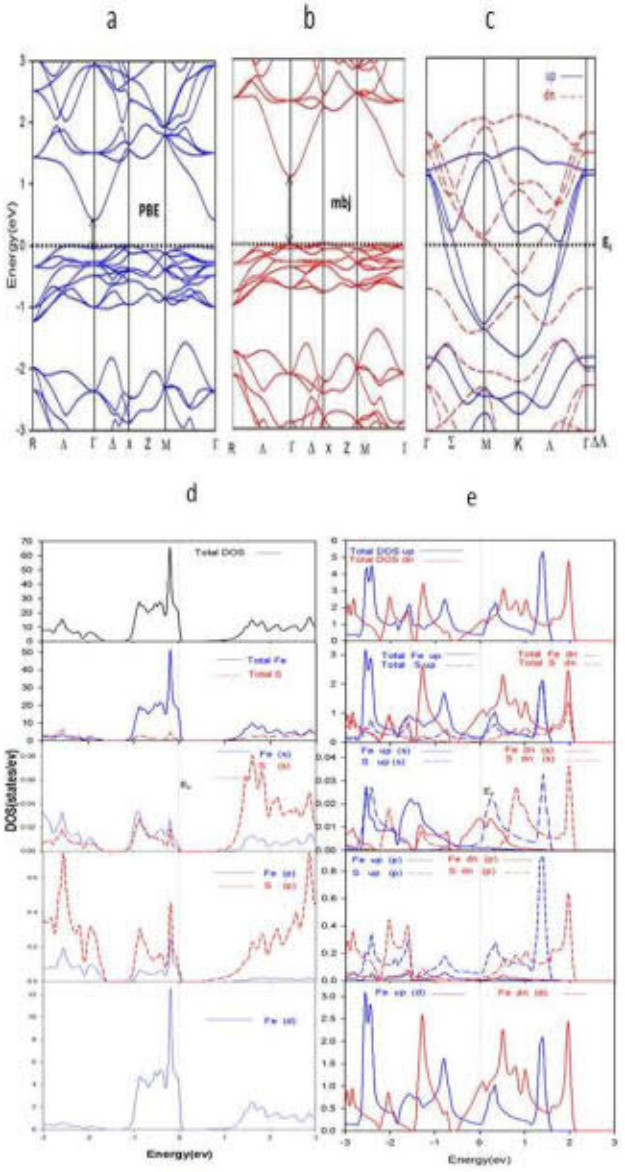
جدول۱: خواص ساختاری ترکیب FeS_2 در حالت انبوهه و تک لایه

ترکیب		انبوهه		تک لایه
ثابت شبکه تعادلی (A^0) انبوهه a=b=c تک لایه a=b c=15	مطالعه حاضر	۵.۴۲۸۶		۳.۱۴
	محاسباتی دیگران	۵.۳۸۵(۴) ۵.۴۲(۶)		۳.۰۶(۱) ۳.۱۰(۲) ۳.۱۵(۵)
	تجربی	۵.۴۱۸۲(۹)		-----
مدول حجمی B(Gpa)	مطالعه حاضر	۱۶۵.۶۱۸۷		۳۰.۱۹۲۷
	محاسباتی دیگران	۱۶۶.۸۷(۴) ۱۴۶.۵(۷) ۱۵۰.۱(۸)		-------
مشتق مدول حجمی $B'(p)$	مطالعه حاضر	۷.۴۸۸۶		۵.۶۹۵۰
گاف انرژی(ev)	مطالعه حاضر	GGA-PBE ۰.۵۸۹	GGA-mbj ۱.۲۴۸	صفر
	محاسباتی دیگران	۱.۴۰(۴)		------
	تجربی	۱.۰۳-۱.۲(۹)		------
$\mu(\mu_B)$ گشتاور مغناطیسی کلی و جزیی		مطالعه حاضر	محاسباتی دیگران	تجربی	مطالعه حاضر	محاسباتی دیگران
	Total	۰.۰۰۰۰۴ –	–	۰(۹)	۱.۴۵	۱.۵۶(۶), ۱.۱۲(۱)
	Fe	۰.۰۰۰۰۱۰ –	–	۰(۹)	۱.۴۷	۱.۶۷(۵), ۱.۴۲(۲)
	S	۰.۰۰۰۰۲	–	۰(۹)	-۰.۰۲	-۰.۰۵(۵)

از طرفی نوع گاف محاسبه شده با استفاده از تابعی پردو غیرمستقیم است که با استفاده از تابعی mbj اصلاح شده است. نتایج نشان می دهد که ترکیب FeS_2 در حالت انبوهه نیم رسانا با گاف مستقیم در نقطه Γ (گاما) با مقدار ۱.۲۴۸ الکترون ولت می باشد.

خواص اپتیکی

تابع دی الکتریک مختلط مهم ترین پارامتر برای توصیف خواص اپتیکی یک ماده است در این مطالعه در چارچوب تقریب فاز کاتوره ای رفتار مولفه های مهم اپتیکی نظیر قسمت حقیقی و موهومی تابع دی الکتریک، ضریب جذب، ضریب بازتاب، ضریب شکست، ضریب خاموشی، ضریب رسانندگی و تابع اتلاف انرژی الکترون بر حسب انرژی در محدوده صفر تا ۳۰ الکترون ولت برای ساختارهای انبوهه و تک لایه بررسی و نتایج در شکل ۳ گزارش شده است. نتایج حاکی از آن است که خواص اپتیکی ساختار FeS_2 در حالت انبوهه همسانگرد بوده و در راستاهای x,y,z رفتار یکسانی دارد در حالی که در حالت تک لایه خواص اپتیکی ترکیب ناهمسانگرد بوده و ساختار در راستاهای x و y ویژگی های یکسان و متفاوت با راستای z از خود نشان می دهد (بلورهای تک محوری) بنابراین ساختار تک لایه در راستاهای x و z مورد بررسی قرار گرفت. لازم بذکر است که در ساختار تکلایه چونکه خواص اپتیکی ترکیب در دو راستای x و z بر هم منطبق نیستند و خاصیت غیرهمسانگردی دارند این امر سبب ایجاد ثابت های دی الکتریکاستاتیک و ضریب شکستمتفاوت(پدیده دوشکستی) در دو جهت x و z می شود. درهر دو ساختار انبوهه و تک لایه با توجه به طیف قسمت حقیقی تابع دی الکتریک، در نواحی غیر مجاز قسمت حقیقی تابع دی الکتریک (بازه ای از انرژی که در آن مقدار ε_1 منفی می باشد) امواج الکترومغناطیس منتشر نمیشوند و بلور شفافیت خود را از دست می دهد در این مناطق قسمت موهومی تابع دی الکتریک دارای ماکزیمم و ما بیشترین جذب و بیشترین رسانندگی(به وجود آمدن حفره ها و شرکت در رسانندگی) را داریم. در حالی که در نواحی که قسمت حقیقی تابع دی الکتریک دارای قله است ساختار بیشترین شفافیت و کمترین جذب و رسانندگی را از خود نشان می دهد. نتایج نشان می دهد در ساختارهای تک لایه در انرژی های حدود ۵-۰ الکترون ولت مولفه های اپتیکی xx و در انرژی های بالاتر تا حدود ۱۱ الکترون ولت مولفه های اپتیکی zz در تمامی طیف ها مولفه های غالب هستند. با توجه به طیف اتلاف انرژی پیک پلاسمونی در مکانی واقع شده

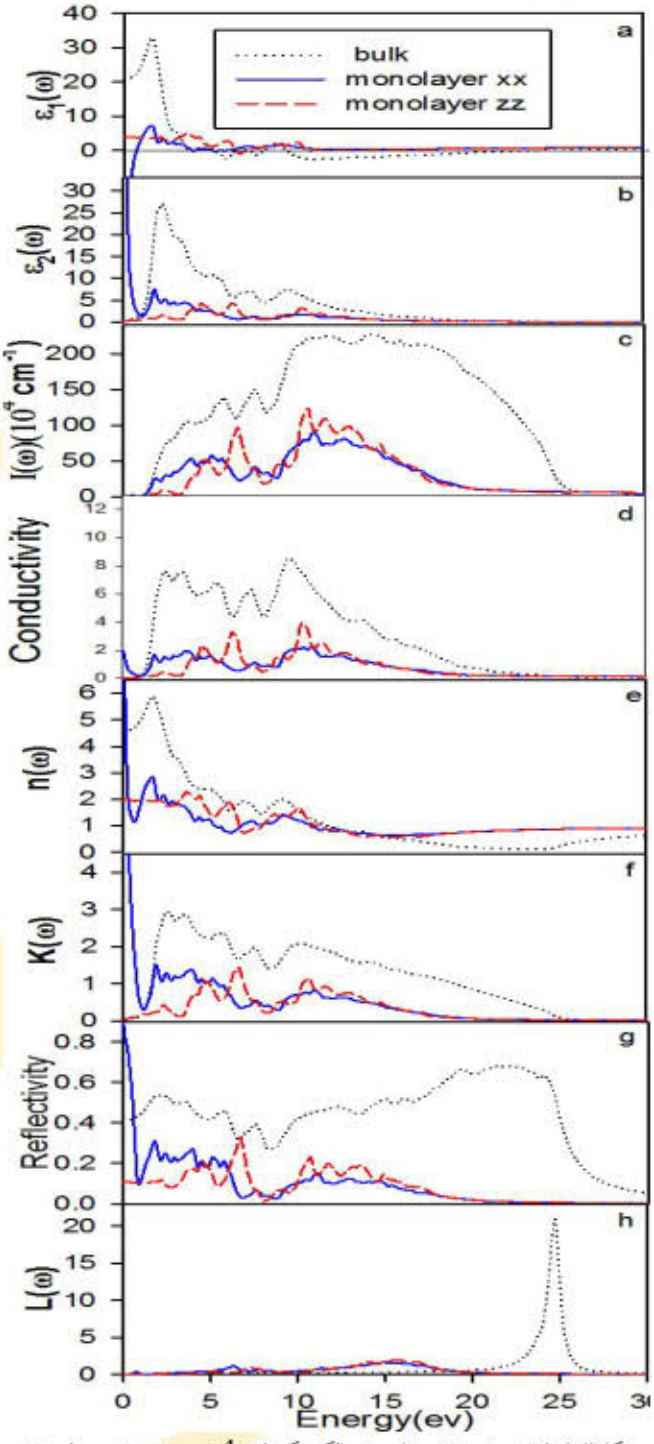


شکل۲: ساختار نواری انبوهه با (a) تابعی PBE (b) پتانسیل تبادلی mbj (c) ساختار نواری تک لایه،(d) چگالی حالات کلی و جزیی انبوهه،(e)چگالی حالات کلی و جزیی تک لایه برای ترکیب FeS_2

است که هر دوتابع ε_1وε_2 (قسمت حقیقی و موهومی تابع دی الکتریک) دارایدامنه کوچکی می باشد مابقی پیک ها مربوط به گذارهای درون نواری و برانگیختگی های الکترونی می باشد. در ضمن با توجه به طیف ضریب خاموشی می توان نتیجه گرفت که مقادیر بیشینه ضریب خاموشی متناظر با صفرهای قسمت حقیقی تابع دیالکتریک است علاوه بر این در انرژی های بالاتر از قله پلاسمونی ضریب خاموشی به سمت صفر میل می کند. همانطور

نتایج

در این مطالعه خواص ساختاری، الکترونی و اپتیکی ترکیب FeS_2 در حالت انبوهه و تک لایه با استفاده از روش امواج تخت بهساخته خطی با پتانسیل کامل در چارچوب نظریه تابعی چگالی با استفاده از کد محاسباتی Wien2k مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می دهد که ساختار انبوهه دارای خاصیت نیم رسانایی و ساختار تک لایه دارای خاصیت فلزی می باشند . ساختار نواری ترکیب انبوهه با استفاده از دو تقریب GGA-PBE و GGA-mbj محاسبه که گاف انرژی با تغییر تابعی بهبود یافته (از لحاظ اندازه و نوع گاف) و به مقادیر تجربی نزدیکتر شده است. محاسبه مقادیر کلی و جزیی گشتاور مغناطیسی ترکیب انبوهه و تک لایه نشان دهنده غیرمغناطیسی بودن ساختار انبوهه و فرومغناطیس بودن ساختار تک لایه می باشد. بررسی رفتار مولفه های اپتیکی نشان دهنده همسانگرد بودن ساختار انبوهه و غیرهمسانگرد بودن ساختار تک لایه (بلورهای تک محوری دو شکستی) می باشد. با تغییر ساختار از انبوهه به تک لایه قله پلاسمونی و نواحی غیر مجاز و ریشه های تابع دی الکتریک (انرژی هایی که به ازای آنها تابع ε_1 صفر می شود) به سمت انرژهای کمتر (گذار قرمز) منتقل می شوند که این تغییرات به پایین آمدن نوارهای رسانش مرتبط است. ضریب جذب بالا و پهن، این ترکیب را کاندیدای مناسبی برای استفاده در ابزار فوتوالکتریک و سلول های خورشیدی می کند.



شکل۳: (a) قسمت حقیقی تابع دی الکتریک (b) قسمت موهومی تابع دی الکتریک (c) ضریب جذب (d) رسانندگی (e) ضریب شکست (f) ضریب خاموشی (g) ضریب بازتاب (h) تابع اتلاف انرژی ساختارهای تک لایه و انبوهه ترکیب FeS_2

که مشاهده می شود با تغییر ساختار از انبوهه به تک لایه قله پلاسمونی و نواحی غیر مجاز و ریشه های تابع دی الکتریک (انرژی هایی که به ازای آنها تابع ε_1 صفر می شود) به سمت انرژهای کمتر (گذار قرمز) منتقل می شوند که این تغییرات به پایین آمدن نوارهای رسانش مربوط می شود که ساختار نواری ترکیب این موضوع را تایید می کند.

مرجع ها

[1] C.Ataca, H.Sahin and S. Ciraci;"stable,single-layer MX2 Transition-Metal Oxides and Dichalcogenides in Honeycomb-like structure"*The Journal of Physical ChemistryC*(2012)8983-8999.
[2] Mu.Lan, Gang. Xiang, Ya. Nie, Dingyu.Yang and Xi. Zhang;"The static and dynamic magnetic properties of monolayer iron dioxide and iron dichalcogenides"*RSC Advances*(2013)1-3.
[3]J.P.Perdew, K.Burke and M. Ernzerhof,"Generalized gradient approximation made simple"*Phys.Rev:Lett.*77 (1996)3865
[4]A. Ghosh and R. Thangavel;"Electronic structure and optical properties of iron based chalcogenide FeX2(X=S,Se,Te) for photovoltaic application:a first principle study"*Indian J Phys* (2017).
[5]Gokhan.Gokoglu and Ethem .Akturk;"Half metallicity and pressure-induced electronc structure of monolayer FeX2(X=S,Se)"*Mater.Res.Express* (2017)116305.
[6]Y. N. Zhang, J. Hu, M. Law and R. Q. Wu;"Effect of surface stoichiometry on the band gap of the pyrite FeS2 (100) surface"*Phys. Rev: B*85 (2012) 085314.
[7]T. Chattopadhyay and H.G. Vson. Schnering"High pressure X-ray diffraction study on p-FeS2, m-FeS2 and MnS2 TO 340 kbar: a possible high spin-low spin transition in MnS2"*J. Phys. Chem. Solids*46(1985) 113.
[8]V. K. Gudelli, V. Kanchana, S. Appalakondaiah, G. Vaitheeswaran and M. C. Valsakumar;"Phase Stability and Thermoelectric Properties of the Mineral FeS_2: An Ab Initio Study"*J. Phys. Chem. C*117 (2013) 21120.
[9]T. A. Bither,R. J. Bouchard,W. H. Cloud, P.C. Donohue,W. J. Siemons;"Transition Metal Pyrite Dichalcogenides High-Pressure Synthesis and Correlation of properties"*Inorganic Chemistry* 11(1968).

اثر میدان مغناطیسی بر حالت‌های اکسایتونی در چاه‌های کوانتومی جفت شده

اخضری ، سیما ؛ کریمی ، محمدجواد ؛ قجرپور ، سجاد

دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شیراز، شیراز

چکیده

در این مقاله اثرات میدان‌های الکتریکی و مغناطیسی روی طیف انرژی یک اکسایتون در چاه‌های کوانتومی جفت شده بررسی شده است. تابع موج اکسایتون برحسب حالت‌های تک ذره‌ای الکترون و حفره بسط داده شده و انرژی اکسایتون با حل معادلات دیفرانسیل جفت شده به دست آمده است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش میدان مغناطیسی انرژی اکسایتون به صورت خطی افزایش می‌یابد.

واژه های کلیدی: *اکسایتون، چاه های کوانتومی جفت شده، میدان های الکتریکی و مغناطیسی*

Effect of magnetic field on the exciton states in coupled quantum wells

Akharzi, Sima; Karimi, Mohammad Javad; Ghajarpour, Sajad

Department of Physics, Shiraz University of Technology, Shiraz, Iran

Abstract

In this paper, the effects of the electric and magnetic fields on the energy spectrum of an exciton in coupled quantum wells are investigated. The exciton wave function is expanded in terms of the single-particle electron and hole states, and the energy of the exciton is obtained by solving coupled differential equations. The results show that the exciton energies increase linearly with increasing the magnetic field.

Keywords: *Exciton, Coupled Quantum Wells, Electric and Magnetic fields*

PACS No. 70, 73

مقدمه

اکسایتون یک حالت مقید هیدروژن گونه از یک الکترون و یک حفره است. مفهوم اکسایتون در ساختارهای کم بعد از اهمیت زیادی برخوردار است و در این زمینه مطالعات زیادی صورت گرفته است[۱]. از سویی دیگر یکی از مهم‌ترین ساختارهای کم بعد، چاه‌های کوانتومی جفت شده است که در طراحی و ساخت قطعات الکترونیکی و اپتوالکترونیکی کاربرد دارند[۲]. اکسایتون‌ها در چاه کوانتومی جفت شده به دو صورت اکسایتون مستقیم (اکسایتون متشکل از یک الکترون و حفره در چاه‌های کوانتومی مشابه) و اکسایتون غیرمستقیم (اکسایتون متشکل از یک الکترون و حفره در

چاه‌های کوانتومی مجاور) هستند[۳]. در سال ۲۰۰۱ لوزوویک و همکارانش تاثیرات میدان مغناطیسی را روی اکسایتون‌های شبه دوبعدی به صورت تئوری و آزمایشگاهی مورد مطالعه قرار دادند و ساختارهای داخلی و روابط پراکندگی شار مغناطیسی اکسایتون‌های مستقیم و غیرمستقیم در چاه‌های کوانتومی تکی و جفت شده در حضور میدان مغناطیسی عمود بر صفحه چاه کوانتومی را محاسبه کردند[۴]. در سال ۲۰۱۲ سیوالرتپرن و همکارانش حالت پایه و حالت‌های برانگیخته اکسایتونی در چاه‌های کوانتومی جفت شده را در میدان الکتریکی خارجی محاسبه کردند[۵]. ما در این مقاله به بررسی طیف انرژی اکسایتون در چاه کوانتومی جفت شده در حضور میدان های الکتریکی و مغناطیسی می‌پردازیم.

مبانی نظری

یک چاه کوانتومی دوگانه $8-4-8\ \mathrm{nm\ GaAs/Al_{0.33}Ga_{.067}As}$ در حضور میدان‌های الکتریکی و مغناطیسی در راستای رشد در نظر می‌گیریم. هامیلتونی اکسایتون در این سیستم به صورت زیر است[۶و۵]:

$$\hat{H}(\vec{r}_e,\vec{r}_h)=\hat{H}_e(\vec{r}_e)+\hat{H}_h(\vec{r}_h)+v_c(|\vec{r}_e-\vec{r}_h|)+v_B(\rho)+E_g \quad (۱)$$

جمله اول هامیلتونی الکترون، جمله دوم هامیلتونی حفره، جمله ی سوم برهمکنش الکترون-حفره و جمله آخر انرژی گاف را نشان می‌دهد. با جداسازی متغیرها در مختصات استوانه‌ای خواهیم داشت:

$$\hat{H}_x^{\vec{P}}(\rho,z_e,z_h)=H_e^{\perp}(z_e)+H_h^{\perp}(z_h)+\hat{k}(\rho)+v_B(\rho)-\frac{e^2}{\varepsilon_b\sqrt{\rho^2+(z_e-z_h)^2}}+E_g \quad (۲)$$

که در آن جمله ی انرژی جنبشی برابر است با:

$$\hat{k}(\rho)=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{\partial^2}{\partial\rho^2}+\frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho}-\frac{m^2}{\rho^2}\right] \quad (۳)$$

μ همان جرم کاهش یافته اکسایتون است:

$$\mu=(1/m_e^{\parallel}+1/m_h^{\parallel})^{-1} \quad (۴)$$

و جمله ی پتانسیل به صورت زیر است:

$$v_B(\rho)=\frac{e\hbar mB}{2Xc}+\frac{e^2B^2\rho^2}{8\mu c^2} \quad (۵)$$

X جرم دوقطبی مغناطیسی نام دارد و به این صورت است:

$$X=(1/m_e^{\parallel}-1/m_h^{\parallel})^{-1} \quad (۶)$$

جمله $\hat{H}_{e,h}^{\perp}(z)$ هامیلتونی حرکت عمودی الکترون و حفره است که رابطه آن به صورت زیر است:

$$\hat{H}_{e,h}^{\perp}(z)=-\frac{\hbar^2}{2}\frac{\partial}{\partial z}\frac{1}{m_{e,h}^{\perp}(z)}\frac{\partial}{\partial z}+V_{e,h}^{QW}(z)\pm eFz \quad (۷)$$

برای به‌دست آوردن تابع موج و انرژی اکسایتونی تابع موج سیستم را بر حسب توابع موج الکترونی و حفره‌ای بصورت زیر بسط می‌دهیم:

$$\Psi(z_e,z_h,\rho)=\sum_{n=1}^{N}\phi_n(z_e,z_h)\phi_n(\rho) \quad (۸)$$

$$\phi_n(z_e,z_h)=\tilde{\Psi}_i^e(z_e)\tilde{\Psi}_j^h(z_h)\quad n=(i,j) \quad (۹)$$

$\tilde{\Psi}_i^{e,h}(z)$ توابع موج الکترون و حفره در حضور میدان‌های خارجی است. پس معادله شرودینگر اکسایتون $\hat{H}\psi=E_X\psi$ به صورت زیر در می‌آید:

$$\left[\hat{K}(\rho)+v_B(\rho)+E_n^{(0)}-E_X\right]\phi_n(\rho)+\sum_{m=1}^{N}V_{nm}(\rho)\phi_m(\rho)=0 \quad (۱۰)$$

$$E_n^{(0)}=\tilde{E}_i^e+\tilde{E}_j^h+E_g \quad (۱۱)$$

عناصر ماتریسی انرژی پتانسیل برهم‌کنش بین الکترون و حفره، V_{nm} از رابطه ی زیر به دست می‌آید:

$$V_{nm}(\rho) = -\frac{e^2}{\varepsilon_b}\iint_{z_{min}}^{z_{max}} \frac{\Phi_n(z_e,z_h)\Phi_m(z_e,z_h)}{\sqrt{(z_e-z_h)^2+\rho^2}} dz_e dz_h \quad (۱۲)$$

برای به دست آوردن انرژی‌های اکسایتونی E_X ابتدا معادلات شرودینگر مربوط به الکترون و حفره (معادله ۷) را به صورت جداگانه حل می‌کنیم و انرژی‌های ترازهای الکترونی و حفره-ای و توابع موج آن‌ها را به دست می‌آوریم. سپس عناصر ماتریسی V_{nm} و مقادیر $E_n^{(0)}$ را محاسبه می‌کنیم. پس از آن به حل معادلات جفت شده (۱۰) می‌پردازیم. برای مثال اگر تعداد حالت های الکترونی و حفره‌ای هر کدام دو تا باشد، نیاز به حل چهار معادله جفت شده است. ما در این مقاله با استفاده از نرم افزارهای کامسول و متلب معادلات جفت شده را حل کرده‌ایم و توابع موج و انرژی‌های اکسایتون را به‌دست آورده ایم.

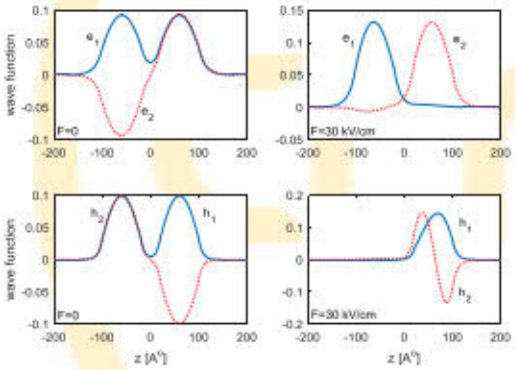
نتایج

مقادیر پارامترهای مورد استفاده عبارتند از[۶]:

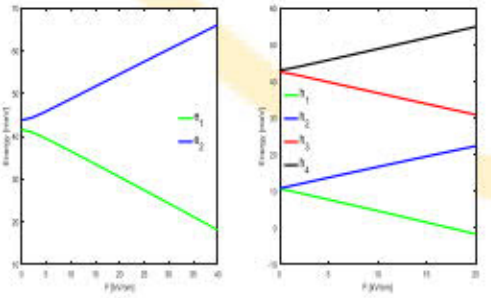
$$m_{e\_GaAs} = 0.066m_0,\ m_{e\_AlGaAs} = 0.094m_0,$$
$$m_{h\_GaAs} = 0.34m_0,\ m_{h\_AlGaAs} = 0.48m_0,$$
$$\mu = 0.042m_0$$

m_0 جرم الکترون آزاد است.

در شکل(۱) توابع موج الکترونی و حفره‌ای را درمیدان‌های $F = 0\frac{kV}{cm}$ و $F = 30\frac{kV}{cm}$ رسم کرده‌ایم. با افزایش میدان، توابع موج نامتقارن می‌شوند و بیشینه تابع موج برای حالت-های پایه و برانگیخته الکترون و حفره در خلاف جهت یکدیگر حرکت می‌کند. با افزایش میدان حالت پایه (برانگیخته) الکترون در چاه سمت راست (چپ) جایگزیده می شود اما توابع موج حفره در چاه سمت راست جایگزیده می شوند. پس همانطور که دیده می‌شود برای $F = 30\frac{kV}{cm}$ برهم کنش e2h2 مستقیم و برهم کنش e1h1 غیرمستقیم است. شکل (۲) انرژی‌های پایین ترین حالت‌های الکترونی و حفره‌ای را به عنوان تابعی از میدان الکتریکی اعمال شده نشان می‌دهد. مشاهده می‌کنیم که با افزایش میدان الکتریکی انرژی به صورت خطی تغییر می‌کند. در شکل(۳) نمودار عناصر ماتریسی V_{nm} بر حسب ρ رسم شده است. همانطور که مشاهده می‌شود در فاصله های دور با افزایش ρ اندازه عناصر ماتریسی V_{nm} کاهش می‌یابد که دلیل آن کاهش هم-پوشانی توابع موج الکترونی و حفره‌ای است. همچنین رفتار V_{nm} در فواصل دور به صورت $\delta_{nm}e^2/(\varepsilon_b\rho)$ است در حالی که در فاصله های نزدیک V_{nm} رفتار لگاریتمی دارد.

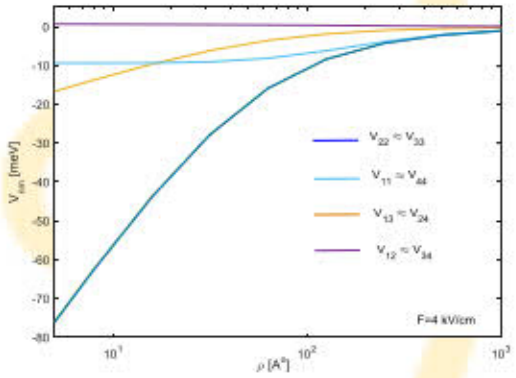


شکل ۱: توابع موج حالت پایه و اولین حالت برانگیخته الکترونی و حفره ای.

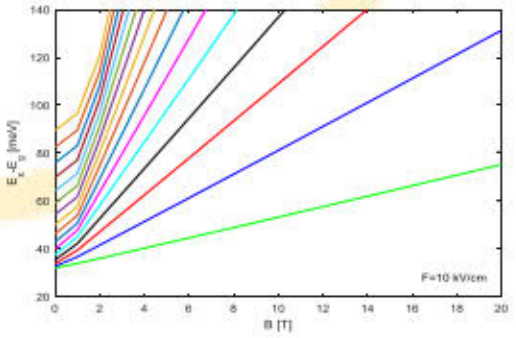


شکل ۲: انرژی‌های الکترون و حفره بر حسب میدان الکتریکی.

در شکل(۴) انرژی اکسایتونی بر حسب میدان مغناطیسی رسم شده است. این شکل نشان می‌دهد که با افزایش میدان مغناطیسی، انرژی حالت پایه به صورت یکنواخت و خطی افزایش یافته است. اما انرژی حالت‌های برانگیخته ابتدا کمی افزایش یافته و سپس به صورت خطی با شیب بسیار زیادی افزایش می‌یابد و برای حالت‌های برانگیخته بالاتر شیب نمودار بیشتر است. در واقع با افزایش میدان مغناطیسی $v_B(\rho)$ افزایش می‌یابد و عناصر قطری ماتریس هامیلتونی زیاد می‌شود که این منجر به افزایش انرژی اکسایتون می‌شود. در میدان های بزرگتر جمله خطی میدان غالب‌تر است و در نتیجه انرژی اکسایتونی به صورت خطی با میدان تغییر می‌کند.



شکل۳: عناصر ماتریسی انرژی پتانسیل کولنی V_{nm} برای حالت‌های مختلف جفت الکترون–حفره در $F = 10\frac{kV}{cm}$.



شکل۴: انرژی اکسایتون بر حسب میدان مغناطیسی در $F = 10\frac{kV}{cm}$.

نتیجه گیری

در این مقاله حالت‌های اکسایتون در میدان‌های الکتریکی و مغناطیسی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد با افزایش میدان مغناطیسی، انرژی حالت پایه به صورت یکنواخت و خطی زیاد می‌شود در حالی که انرژی حالت‌های برانگیخته ابتدا کمی افزایش یافته و سپس به صورت خطی با شیب بسیار زیادی افزایش می‌یابد.

مرجع ها

[۱] J.Wilkes , E.A . Muljarov; "*Excitons and polaritons in planar heterostructures in external electric and magnetic fields: A multi-sub-level approach*" Superlattices and Microstructures, No. 108 (2017) 32-41.
[۲] P. Poopanya, K. Sivalertporn, *Exciton states in asymmetric GaInNAs/GaAs coupled quantum wells in an applied electric field*, Physics Letters A, No. 382 (2018) 734–738.
[۳] Kanchana Sivalertporn, *Effect of barrier width on the exciton states in coupled quantum wells in an applied electric field*, Physics Letters A, No. 380 (2016) 1990–1994.
[۴] Yu. E. Lozovik, I. V. Ovchinnikov, S. Yu. Volkov, L. V. Butov, and D. S. Chemla, *Quasi-two-dimensional excitons in finite magnetic fields*, Physical Review B, No. 65 (2002) 235-304.
[۵] K. Sivalertporn, L. Mouchliadis, A.L. Ivanov, R. Philp, E.A. Muljarov, *Direct and indirect excitons in semiconductor coupled quantum wells in an applied electric field*, Physical Review B, No. 85 (2012) 045207.
[۶] J Wilkes and E A Muljarov, *Exciton effective mass enhancement in coupled quantum wells in electric and magnetic fields*, New Journal of Physics, No. 18 (2016) 023-03.
[۷] Yu. E. Lozovik, A. M. Runinski, *magnetoexciton absorption in coupled quantum well*, Journal of Experimental and Theoretical Physics, No.85 (1995) 979-988.
[۸] Bejamin P. Carter, *Partial separation of the schrodinger Equation for two charged particles in a magnetic field*, Journal of Mathematical Physics, No. 4 (1969) 786-791.
[۹] P. Poopanya, K. Sivalertporn, *Exciton states in asymmetric GaInNAs/GaAs coupled quantum wells in an applied electric field*, Physics Letters A, No. 382 (2018) 734–738.
[۱۰] S.Y. Lo´pez, M.E. Mora-Ramos, C.A. Duque, *Calculation of direct and indirect excitons in GaAs–GaAlAs coupled double quantum wells: Electric and magnetic fields and hydrostatic pressure effects*, Solid State Sciences No. xxx (2009) 1–12.

مطالعه خواص مغناطیسی هیبریدهای آلی-معدنی دوبعدی و سه بعدی

ارشادی، فاطمه [۱]؛ ستاری، فرهاد [۱]؛ میرارشادی، صغری [۲]؛ میرزائی، شراره [۲]

[۱] گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل

[۲] گروه علوم مهندسی، دانشکده فناوریهای نوین، دانشگاه محقق اردبیلی، نمین

چکیده

در این مقاله با توجه به اهمیت کاربرد ساختارهای هیبریدی آلی- معدنی در نسل جدید دیودهای نورگسیل و ادوات مغناطیسی، خواص مغناطیسی ساختارهای پروسکایتی بدون سرب مورد بررسی قرار گرفته است. در این پژوهش ساختار پروسکایتی سه بعدی هیبریدی آلی-معدنی $CH_3NH_3FeCl_3$ و نیز ساختارهای هیبریدی دوبعدی $(CH_3(CH_2)_3NH_3)_2FeCl_4$ و $(C_6H_5(CH_2)_2NH_3)_2FeCl_4$ سنتز شده‌اند. تاثیر نوع کاتیون آلی بر روی خواص مغناطیسی ساختارهای ذکر شده بطور تجربی مطالعه شده است. نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که با تغییر نوع کاتیون آلی، به راحتی می‌توان خواص مغناطیسی این ساختارها را کنترل کرد. ازاینرو امکان استفاده از این ساختارها در ادوات مغناطیسی نیز فراهم می‌شود.

واژه های کلیدی: پروسکایت دوبعدی و سه بعدی، سوپرپارامغناطیس ، خواص مغناطیسی.

Study of magnetic properties of organic and inorganic hybrids

Ershadi, Fatemeh [1]; Sattari, Farhad [1]; Mirershadi, Soghra [2]; Mirzaee, Sharareh[2]

[1] Department of Physics, Faculty of Sciences, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil

[2] Department of Engineering Sciences, Faculty of Advanced Technologies, University of Mohaghegh Ardabili, Namin

Abstract

In this paper, due to the importance of the organic-inorganic hybrid structures application in the next-generation light emitting diodes (LEDs) and magnetic devices, magnetic properties of lead-free perovskite structures have been studied. In this research, the three-dimensional perovskite structure of the organic-inorganic hybrid, $CH_3NH_3FeCl_3$, as well as the two-dimensional hybrid structures, $(CH_3(CH_2)_3NH_3)_2FeCl_4$ and $(C_6H_5(CH_2)_2NH_3)_2FeCl_4$ have been synthesized. The effect of organic cation type on the magnetic properties of the mentioned structures has been studied experimentally. The results show that by changing the type of organic cation, the magnetic properties of these structures can be easily tuned. Therefore, it is possible to use these structures in magnetic devices.

Keywords: Two-dimensional and three-dimensional perovskite, superparamagnetic, magnetic properties.

PACS No. 70, 75

مقدمه

در حال حاضر هیبریدهای آلی-معدنی با خواص منحصر به فرد شیمیایی، فیزیکی، الکتریکی، اپتیکی و مغناطیسی دارای جذابیت بیشتری در فناوری می‌باشند. از طرفی این ساختارهای هیبریدی به دلیل اتصال بین اجزای آلی و معدنی دارای مزایای هریک از بخش‌های آلی و معدنی بوده و فاقد محدودیت‌های هر کدام از این بخش‌ها می‌باشد. ساختار هیبریدهای آلی- معدنی از لحاظ ترکیب و فرمول و اجزا دارای تنوع زیادی است، اما بطور کلی ساختاری نسبتا ساده دارد که فرمول ساختار هیبریدی سه بعدی این کانی بصورت AMX_3 می‌باشد. در این فرمول A بیانگر یک کاتیون تک ظرفیتی که شامل عناصری مانند (Ca, Cs, Rb,

Li) و یا کاتیون آمینی با اندازه‌ی مناسب و M بیانگر فلزات دو ظرفیتی جدول تناوبی از جمله (Fe^{2+}, Mn^{2+}, Cd^{2+}, pb^{2+}, Eu^{2+},) (Pd^{2+}, Ca^{2+}, Ge^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+},) است. همچنین X از عناصر هالوژنی مانند (Cl, Br, I) می‌باشد. در فرمول عمومی پروسکایت-ها که بصورت AMX_3 بیان شد، کاتیون A می‌تواند بوسیله ملکول‌های آلی نیز اشغال شود. یعنی می‌تواند دارای فرمول عمومی به صورت $C_nH_{2n+1}NH_3MX_3$ باشد، که به آن شکل آلی پروسکایت سه بعدی گفته می‌شود. در سال ۱۹۸۸ هانامورا و همکارانش [۱]، برای نخستین بار ساختار دوبعدی جدیدی از لایه-های معدنی احاطه شده توسط مولکول‌های آلی با انرژی گاف بالا و ثابت دی‌الکتریک پایین، به منظور افزایش انرژی پیوند اکسایتونی معرفی کردند. این ساختارهای هیبریدی دو بعدی دارای فرمول عمومی $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2(CH_3NH_3)_{m-1}M_mX_{3m+1}$ می‌باشند، که در آن M بیانگر فلزات دو ظرفیتی جدول تناوبی و X از عناصر هالوژنی می‌باشد. تاکنون بسیاری از پژوهش‌های انجام شده بر مطالعه ساختارهای هیبریدی سنتز شده با فلز سرب استوار بوده است. در این مقاله ما برای بررسی خواص مغناطیسی این هیبریدها از آهن (Fe) به عنوان فلز دو ظرفیتی در این ساختارها استفاده کردیم، چون هم دارای خواص مغناطیسی قابل توجهی است و از طرفی کمتر مورد توجه و بررسی پژوهشگران قرار گرفته است، واز همه مهمتر دارای آلایندگی کمتری است.

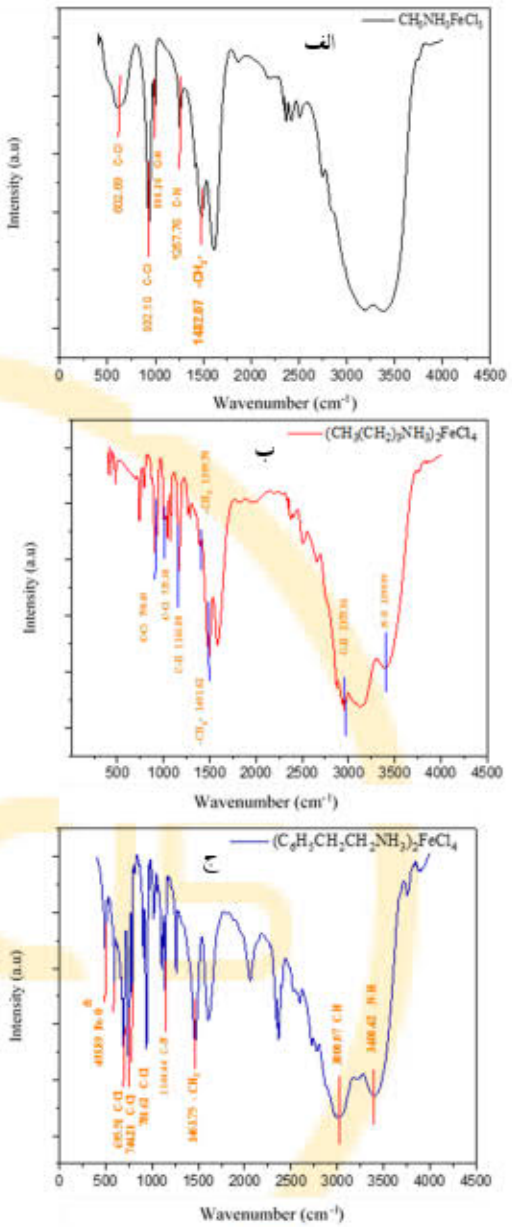
روش آزمایش

به منظور مطالعه خواص مغناطیسی ساختارهای هیبریدی مختلف، ابتدا ساختارهایی با سه نوع کاتیون آلی مختلف سنتز شدند که در آن‌ها متیل‌آمین (MA) =(CH_3NH_2) به عنوان ماده آلی با هیدروکربن کوتاه، برای سنتز ساختار سه بعدی بکار رفت. همچنین بوتیل آمین (BA) =($CH_3(CH_2)_3NH_2$) به عنوان ماده آلی با هیدروکربن متوسط و هیدروکربن بلند فن‌اتیل آمین (PEA) =($C_6H_5(CH_2)_2NH_2$)، برای سنتز ساختار دو بعدی بکار برده شدند. به طور کلی سنتز ساختارهای دوبعدی هیبریدی آلی- معدنی مورد مطالعه در این تحقیق، شامل دو مرحله است: در مرحله اول کلرید آهن چهار آبه با نسبت مولی ۱ به ۲ با هیدروکلریک اسید در دمای ۷۰ درجه وارد واکنش می‌شود. زمان این واکنش در حدود ۱ ساعت است. سپس برای شروع مرحله‌ی بعد، دما تا حدود ۱۵ درجه سانتی گراد پایین آورده می‌شود. در مرحله دوم ماده آلی به محصول مرحله قبل اضافه می‌شود. زمان واکنش برای تشکیل ساختار هیبریدی، برای هریک از مواد آلی متفاوت بود. پس از انجام واکنش و شستشو با دی اتیل اتر، هریک از ساختارهای سنتز شده به مدت ۵ ساعت، در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد و تحت خلا قرار داده شدند[۲].

در ادامه برای بررسی نوع پیوندها و ارتعاش آنها از طیف سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) استفاده کردیم، چون هر پیوندی دارای بسامد ارتعاشی خاصی است، بنابراین هیچ وقت دو مولکول متفاوت طیف فروسرخ دقیقا یکسانی را نخواهند داشت. پس مانند اثر انگشت در انسان، طیف فروسرخ را می‌توان برای شناسایی مولکول‌ها و تعیین نوع پیوند بین آنها به کار گرفت[۳]. علاوه بر این برای بررسی میزان پایداری حرارتی ساختارهای سنتز شده، روش آنالیز حرارتی TGA بکار برده شد. به دلیل اینکه معمولا در فرایند سنتز ساختارهای پروسکایتی، دمای واکنش این ترکیبات با اکسیژن محیط متفاوت است، با استفاده از این آنالیز می‌توان به نوع و میزان این ترکیبات پی برد. همچنین برای بررسی خواص مغناطیسی از دستگاه دستگاه مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی (VSM) استفاده کردیم. بسیاری از ویژگی‌های مغناطیسی مواد از جمله میدان بازدارنده و ممان مغناطیسی توسط دستگاه مغناطیس سنج تعیین می‌شود که تابعی از میدان مغناطیسی اعمالی، دما و نیز زمان می‌باشد. فیلم‌های نازک، پودرها و مایعات از جمله موادی هستند که با بکارگیری از دستگاه VSM، می‌توان خواص مغناطیسی آنها را تعیین کرد.

بحث و بررسی

شکل ۱ (الف، ب، ج) نتایج طیف سنجی FTIR سه نمونه سنتز شده را نمایش می‌دهد. نوع پیوندها و ارتعاش آنها بترتیب در جدول‌های ۱، ۲ و ۳ ملاحظه می‌گردد. نکته قابل توجه وجود ارتعاش در cm^{-1} ۴۹۳/۸۹ در طیف نمونه $(PEA)_2FeCl_4$ است که می‌تواند مربوط به پیوند Fe-O باشد.



شکل ۱ : طیف مادون قرمز الف) ساختار هیبریدی سه بعدی $MAFeCl_3$ و ب) ساختار هیبریدی دوبعدی $(BA)_2FeCl_4$ و ج) $(PEA)_2FeCl_4$

جدول ۱ : فرکانس مشخص پیوندهای $MAFeCl_3$

گروه	فرکانس (cm^{-1})
C-Cl	۶۰۲/۶۹
C-Cl	۹۳۲/۱۰
C-N	۹۹۶/۲۶
C-N	۱۲۵۷/۷۶
$-CH_2-$	۱۴۸۲/۰۷

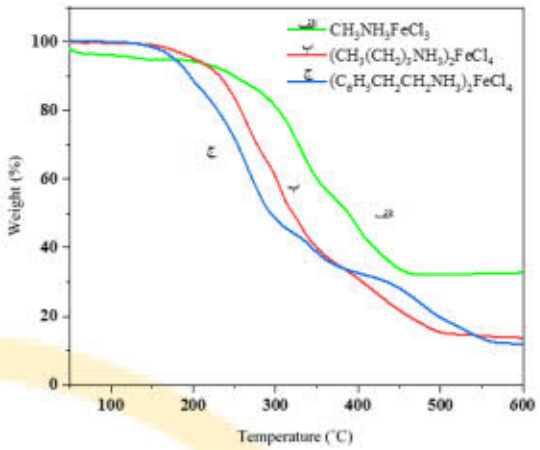
جدول ۲: فرکانس مشخص پیوندهای $(BA)_2FeCl_4$

گروه	فرکانس (cm^{-1})
C-Cl	۷۳۷/۳۰
C-Cl	۷۹۰/۶۹
C-H	۱۱۶۶/۰۸
$-CH_2-$	۱۴۹۱/۶۲
$-CH_3$	۱۳۹۹/۷۰
C-H	۲۳۷۵/۹۶
N-H	۳۳۹۹/۹۹

جدول ۳: فرکانس مشخص پیوندهای $(PEA)_2FeCl_4$

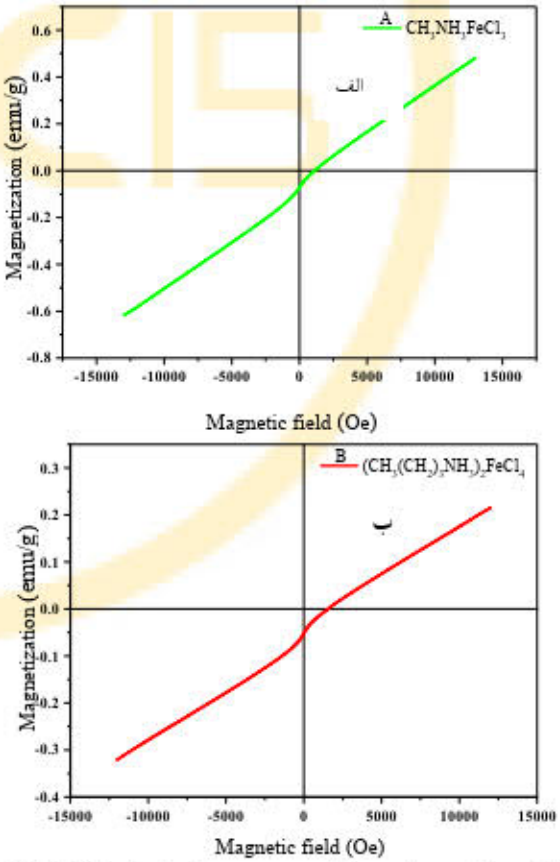
گروه	فرکانس (cm^{-1})	نوع اتصال
Fe-O	۴۹۳/۸۹	کششی
Fe-Cl	۵۹۲/۹۲	کششی
C-Cl	۶۹۵/۱۵	کششی
C-Cl	۷۴۴/۱۲	کششی
C-Cl	۷۸۱/۶۲	کششی
C-N	۱۱۴۴/۴۴	کششی
$-CH_3-$	۱۴۳۶/۶۵	خمشی
C-H	۳۰۰۰/۰۷	کششی
N-H	۳۴۰۰/۴۲	کششی

با توجه به نمودار TGA شکل ۲ برای ساختار هیبریدی سه بعدی $CH_3NH_3FeCl_3$، کاهش وزن از دمای ۲۳۰ درجه سانتی گراد تا دمای ۴۶۰ درجه سانتی‌گراد، و برای ساختار دو بعدی هیبریدی $(BA)_2FeCl_4$ کاهش وزن از دمای ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد تا دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد اتفاق افتاده و همچنین برای ساختار هیبریدی $(PEA)_2FeCl_4$، کاهش وزن از دمای ۱۹۰ درجه سانتی گراد تا دمای ۵۷۰ درجه سانتی‌گراد روی داده است. بنابراین می-توان نتیجه گرفت که دو ساختار دو بعدی هیبریدی $(BA)_2FeCl_4$ و $(PEA)_2FeCl_4$، در مقایسه با ساختار سه بعدی دارای پایداری حرارتی بیشتری هستند.



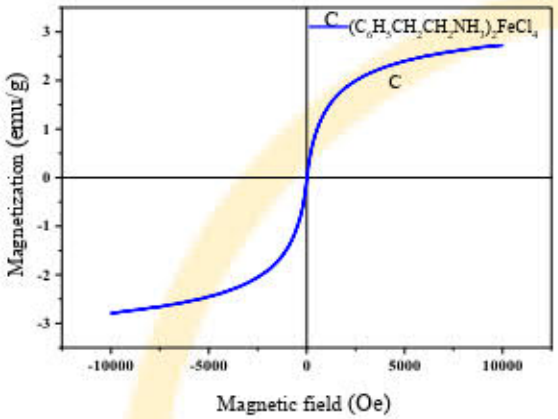
شکل۲ : طیف تجزیه حرارتی الف) ساختار هیبریدی سه بعدی $MAFeCl_3$ و ب) ساختار هیبریدی دوبعدی $(BA)_2FeCl_4$ و ج) $(PEA)_2FeCl_4$

شکل‌های ۳ الف) و ب) حلقه هیسترزیس برای نمونه‌های حاوی ماده آلی متیل آمین و بوتیل آمین را نمایش می‌دهد.با توجه به این نمودارها می‌توان گفت که این ساختارهای هیبریدی دارای خاصیت پارامغناطیسی می‌باشند.



شکل۳ : حلقه پسماند مغناطیسی نمونه های الف) $MAFeCl_3$ و ب) $(BA)_2FeCl_4$ در دمای اتاق

حلقه هیسترزیس شکل ٤ نشان می‌دهد، ساختار هیبریدی سنتز شده با ماده آلی فنتیل آمین که دارای مولکول‌های درشت‌تر و مغناطش اشباع بزرگتر و میدان وادارندگی آن نیز ناچیز و قابل صرف نظر است. با هماهنگی نتایج حاصل از طیف پراش اشعه ایکس [٤] و طیف FTIR بنظر می‌رسد وجود فاز اکسید آهن یا اکسی هیدرواکساید آهن بین لایه‌های این ساختار منشا رفتار ابرپارامغناطیسی با مغناطش ضعیف در این نمونه باشد[٥].



شکل٤ : حلقه پسماند مغناطیسی نمونه $(PEA)_2FeCl_4$ در دمای اتاق

نتیجه گیری

نتایج نشان می‌دهد که تغییر مواد آلی در این ساختارها، باعث تغییر خواص مغناطیسی می‌شود. بطوریکه ساختار $MAFeCl_3$ و $(BA)_2FeCl_4$ دارای خواص پارامغناطیس است. در صورتیکه $(PEA)_2FeCl_4$ دارای خواص ابرپارامغناطیس می‌باشد.

مرجع‌ها

[١] E. Hanamura, N. Nagaosa, M. Kumagai, T. Takagahara, "Quantum wells with enhanced exciton effects and optical non-linearity"; *J. Mater. Sci. Eng: B* **1**(1988) 255-258.

[٢] L. Guo, H. Liu, Y. Dai, Sh. Ouyang, "Preparation and characterization of the layered hybrids $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2FeCl_4$"; *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **68** (2007) 1663-1673.

[٣] P. Donald, G. Lampman, G. Kriz, *"Introduction to Spectroscopy"*, Belmont, USA. (1979).

[٤] ارشادی، فاطمه؛ میرارشادی، صغری؛ ستاری، فرهاد؛ میرزایی، شراره؛ «اثر نوع کاتیون‌های آلی بر گاف انرژی اپتیکی در هیبریدهای آلی معدنی» ۱۳۹۸. بیست و ششمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ، دانشگاه خوارزمی، تهران، ایران.

[٥] R. D. Waldron, *"Infrared spectra of ferrites"*; *Physical review*. **99** NO. 6, (1955) 1727-1734.

اهمیت برهم‌کنش ژیالوشینکسی-موریا در پایداری فازهای مغناطیسی: مایع اسپینی کوانتومی و پادفرومغناطیس گردابی

زارع ، محمدحسین [۱]؛ مصدق، حمید [۲]

[۱] دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی قم، قم

[۲] گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهرکرد، شهرکرد

چکیده

کنترل شدت برهم‌کنش کولنی، ضریب پرشدگی و پهنای نوار انرژی در سامانه‌های دولایه‌ی پیچ خورده، این‌گونه سامانه‌ها را به عنوان بستر مناسبی برای مطالعه‌ی فازهای مغناطیسی و توپولوژیک معرفی می‌کند. در این مقاله، به بررسی سیمای فاز کوانتومی این سامانه‌ها در حد همبسته‌ی قوی می‌پردازیم. ابتدا با استفاده از نظریه‌ی موج اسپینی خطی، پایداری فازهای کلاسیکی را در مقابل افت و خیزهای کوانتومی و همچنین پدیده‌ی نظم به‌وسیله‌ی بی‌نظمی را برای نواحی با تبهگنی نامحدود بررسی خواهیم کرد. در ادامه، با روش عددی گروه بازبهنجارش ماتریس چگالی به محاسبه‌ی عامل ساختار اسپینی برای ثابت‌های جفت‌شدگی مختلف خواهیم پرداخت. نتایج نشان می‌دهد که برهم‌کنش ژیالوشینسکی-موریا نقش مهمی را در پایداری فازهای مغناطیسی مایع اسپینی کوانتومی و پادفرومغناطیس گردابی بازی می‌کند.

واژه های کلیدی: سامانه دولایه پیچ خورده، طیف مگنونی، گروه بازبهنجارش ماتریس چگالی، مایع اسپینی کوانتومی.

Importance of the Heisenberg-Dzyaloshinskii-Moriya interaction in the stability of magnetic phases: Quantum spin liquid and Antiferromagnetic Vortex

Zare, Mohammad-Hossein [۱]; Mosadeq, Hamid [۲]

[۱] *Department of Physics, Qom University of Technology,*

[۲] *Qom Department of Physics, Faculty of Science, Shahrekord Univerity, Shahrekord*

Abstract

Interaction strength, band filling, and band width of twisted materials are well controlled by means of varying the twist angle and using three dimensional dielectric environment. Therefore, these systems can be as a two-dimensional platform for studying of exotic insulator phases. In this work, we first study the stability regions of the different classical phases against quantum fluctuations by employing the linear spin-wave analysis. Finally, we calculate the spin structure factors using the numerical method of the density matrix renormalization group method. The obtained results show that the Dzyloshinskii-Moriya interaction plays an important role in the stability of quantum spin liquid and Antiferromagnetic vortex.

Keywords: *Twisted bilayer system, magnon spectrum, density matrix renormalization group, quantum spin liquid.*

PACS No: ۷۰, ۷۵.

مقدمه

فیزیک‌دانان در گرایش فیزیک ماده چگال، علاقه شدیدی به مطالعه‌ی فاز مایع اسپین کوانتومی در مواد مغناطیسی کوانتومی ناکام دارند. وجود این فاز کوانتومی در مواد همبسته قوی با نوارهای نیمه‌پر، که به عنوان عایق مات شناخته می‌شوند، محتمل است. برهمکنش کولنی قوی در عایق‌های مات، باعث یخ‌زدگی درجات آزادی بار الکترون‌ها می‌شود. بنابراین تنها درجه آزادی مؤثر برای توصیف رفتار فیزیکی الکترون‌ها در این دسته از مواد، درجه‌ی آزادی اسپینی است. در بعضی از سامانه‌های مغناطیسی،

حتی در دماهای خیلی کم که افت و خیزهای گرمایی سهمی در بی‌نظمی مغناطیسی ندارند، اسپین‌ها نمی‌توانند طوری نسبت به هم جهت‌گیری کنند که نظم بلند برد مغناطیسی در سامانه به وجود آید. عدم نظم بلند برد در این سامانه‌ها، به وجود افت و خیزهای کوانتومی برمی‌گردد که مانع از نظم‌های بلند برد اسپینی می‌شوند. بنابراین فاز مایع اسپینی کوانتومی، یک حالت غیربدیهی از سامانه‌های همبسته‌ی قوی می‌باشد که در فهم روند تشکیل جفت‌های کوپر در ابررساناهای دمای بالا به ما کمک می‌کند. اسپین‌ها در فاز مایع اسپینی کوانتومی، در یک گستره‌ی بلندبردی در هم‌تنیده شده‌اند. درهم‌تنیدگی اسپین‌ها، یکی از مؤلفه‌های مهم در ارتباطات کوانتومی به حساب می‌آید [۱]. ویژگی بارز مایع اسپین کوانتومی با درهم‌تنیدگی‌های بلندبرد، وجود برانگیختگی‌های اسپینی کسری است. این برانگیختگی‌های کسری در مایع اسپینی کوانتومی کیتانو به عنوان مایوران‌های فرمیونی شناخته می‌شوند که همانند آنیون‌ها از آمار غیرآبلی پیروی می‌کنند. اهمیت مایوران‌های فرمیونی در محاسبات کوانتومی توپولوژی است [۲].

سامانه‌های دو لایه‌ی پیچ خورده که از نیمه‌هادی‌ها یا شبه فلزات دو بُعدی که نسبت به هم دوران داده شده‌اند یا دارای ثابت‌های شبکه مختلف هستند، تشکیل شده‌اند که دو لایه‌های واندروالس را می‌سازند اخیراً به خاطر مشاهدات تجربی مربوط به جریان الکتریکی بدون اتلاف در دو لایه‌ی پیچ خورده گرافین، این سامانه‌های دو لایه‌ی مورد توجه فیزیک‌دانان قرار گرفته است [٤]. در این مقاله قصد داریم با روش‌های تحلیلی و عددی سیمای فاز کوانتومی دمای صفر دو لایه‌ی پیچ خورده دی‌کالکوژنیدهای فلزات واسطه را در حد همبسته قوی به‌دست آوریم.

هامیلتونی اسپینی مؤثر

نوارهای موج‌دار توپولوژیکی در دی‌کالکوژنیدهای فلزات واسطه که دو نیم‌رسانای مشابه تشکیل شده‌اند، با مدل کین-ملِ با یک پتانسیل پیمانه‌ی مؤثر اضافی روی شبکه لانه زنبوری همانند زیر توصیف می‌شود [۵]:

$$H_k = t_1 \sum_{\langle i,j\rangle,\alpha} c^{\dagger}_{i,\alpha} c_{j,\alpha} + t_2 \sum_{\langle\langle i,j\rangle\rangle,\alpha} e^{\frac{2\pi i}{3}\nu_{ij}} c^{\dagger}_{i,\alpha} c_{j,\alpha}. \qquad (۱)$$

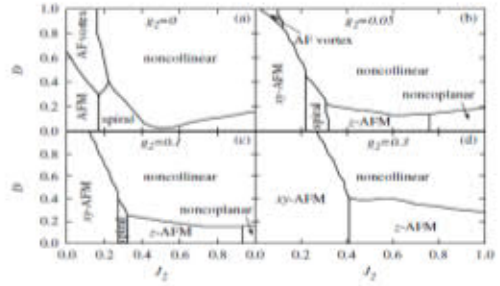
جمله‌ی اول، انتگرال پرش به نزدیک‌ترین همسایه با دامنه t_1 که مربوط به پرش بین لایه‌ی سامانه پیچ خورده می‌باشد و همچنین جمله‌ی دوم، انتگرال پرش درون لایه‌ی همسایه‌ی دوم با دامنه t_2 را نشان می‌دهد. باید توجه کرد که جمله‌ی دوم، پرش وابسته به پیوند می‌باشد که در آن $\nu_{ij} = (d_1 \times d_2)_z$، که بردارهای d_1 و d_2 هر جایگاه را به همسایه‌ی دوم روی شبکه لانه زنبوری متصل می‌کنند. در حالت کلی، منشاء جمله‌ی پرش وابسته به اسپین به خاطر شکست تقارن وارونی موضعی می‌باشد. نکته خیلی مهم در مورد این دسته از مواد، این است که می‌توان شدت برهم‌کنش، پرشدگی و پهنای نوارها را با استفاده از زاویه‌ی پیچ خوردگی و همچنین محیط‌های دی‌الکتریک سه بُعدی کنترل کرد [۳]. نویسندگان مرجع [۵] نشان داده‌اند که دو لایه‌ی پیچ خورده دی‌کالکوژنیدهای فلزات واسطه با تعداد صحیح حفره به ازای هر یاخته واحد را می‌توان به عنوان بستری مناسب برای مطالعه‌ی فازهای عایق ناشناخته از قبیل عایق‌های فرومغناطیس، عایق هال اسپین کوانتومی، عایق پادفرومغناطیس و عایق‌های توپولوژیک کسری مورد استفاده قرار داد. در این مقاله، به منظور مطالعه‌ی اثرات برهم‌کنش روی فیزیک کم انرژی دو لایه‌ی پیچ خورده دی‌کالکوژنیدهای فلزات واسطه، برهم‌کنش کولنی روی جایگاهی هابارد همانند:

$$H_U = U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \qquad (۲)$$

را در نظر می‌گیریم. در این معادله، $n_{i\alpha}$، عملگر تعداد و U شدت برهم‌کنش کولنی روی جایگاهی می‌باشد. برای این‌گونه سامانه‌ها با نوارهای انرژی نسبتاً صاف، شدت برهم‌کنش کولنی بسیار بزرگ‌تر از انتگرال‌های پرش می‌باشد [۵]. در حد همبسته‌ی قوی، با استفاده از نظریه‌ی اختلال مرتبه‌ی دوم می‌توان هامیلتونی اسپینی را برای حالت نیمه‌پر به‌دست آورد که این هامیلتونی همانند زیر می‌باشد:

$$H = \sum_{\langle ij\rangle} J_1 \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j + \sum_{\langle\langle ij\rangle\rangle} [J_2 \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - g_2(S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y - S_i^z S_j^z) - D\nu_{ij}(\vec{S}_i \times \vec{S}_j)_z], \qquad (۳)$$

دو جمله‌ی اول به ترتیب، برهمکنش تبادلی هایزنبرگ همسانگرد بین همسایه‌های اول و دوم را با شدت برهم‌کنش برابر



شکل۱: سیمای فاز کلاسیکی با استفاده از روش وردشی در صفحه‌ی J_2 و D به ازای مقادیر متفاوت g_2.

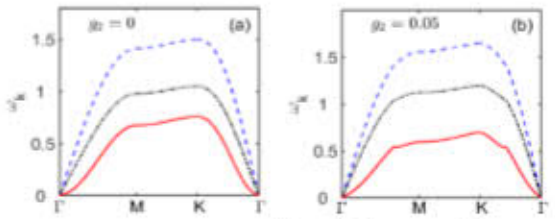
با $J_1 = 4t_1^2/U, J_2 = 4t_2^2/U$ نشان می‌دهد. برهم‌کنش‌های تبادلی کین-مل و ژیالوشینسکی-موریا به ترتیب با بزرگی $g_2 = 3J_2, D = 2\sqrt{3}J_2$ می‌باشند که از انتگرال پرش وابسته به اسپین همسایه دوم ناشی می‌شود.

ناپایداری طیف مگنونی

برای به‌دست آوردن سیمای فاز کلاسیکی با استفاده از روش عددی کمینه‌سازی وردشی، بردارهای اسپینی را بر حسب بردار موج، زوایای قطبی و سمتی طوری پارامتری می‌کنیم که قید قوی، که طول هر اسپین در هر جایگاه برابر با مقدار واحد باشد، برقرار باشد. سیمای فاز کلاسیکی حاصل شامل ۵ ناحیه‌ی مغناطیسی مجزاء می‌باشد: دو فاز جور AFM و zAFM و سه فاز ناجور پیچشی، پادفرومغناطیس گرادیی و غیر هم‌خط که به ترتیب با AF Spiral, vortex و noncollinear نام‌گذاری شده‌اند، در شکل ۱ نشان داده شده است. برای بررسی ناحیه پایداری ساختارهای مغناطیسی حالت پایه کلاسیکی در مقابل افت و خیزهای کوانتومی، طیف برانگیختگی مگنونی را با استفاده از نظریه‌ی موج اسپینی خطی به‌دست می‌آوریم. در این روش، با استفاده از تبدیلات هولشتاین-پریماکوف

$$S_i^z = S - a_i^\dagger a_i, S_i^+ = \sqrt{2S}a_i, S_i^- = \sqrt{2S}a_i^\dagger,$$

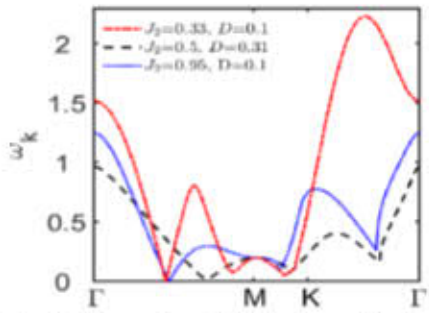
مؤلفه‌های اسپینی در هامیلتونی مؤثر را بر حسب عملگرهای بوزونی جایگزین می‌کنیم و با استفاده از تبدیلات فوریه، هامیلتونی مربعی در فضای تکانه به‌دست می‌آوریم. در نهایت، با بهره‌گیری از تبدیلات بوگولیوف، هامیلتونی را قطری‌سازی می‌کنیم که طیف مگنونی را به ازای ثابت‌های جفت‌شدگی مختلف به‌دست می‌آید.



شکل۲: طیف مگنونی برای $D = 0.1$ در گذار از فاز پادفرومغناطیس به فاز پیچشی. منحنی‌ها از بالا به پایین به ترتیب مربوط به (a) $J_2 = 0, 0.1, 0.165$ و (b) $J_2 = 0, 0.1, 0.215$ می‌باشند.

همان‌طور که در شکل ۲ واضح است، در نقاطی دور از مرز گذار مربوط به فاز پادفرومغناطیس، طیف مگنونی نزدیک نقطه Γ خطی است که وجود مُدهای گلدستون را نشان می‌دهد، یعنی شکست خود به خودی تقارن دورانی اسپینی رخ داده است. با افزایش مقدار J_2، طیف مگنونی حول و حوش نقطه Γ، سهمی شکل می‌شود که وجود مُدهای نرم را نشان می‌هد. در نتیجه ناپایداری فاز پادفرومغناطیس را به یک فاز متفاوتی را نشان می‌دهد یعنی گذار فاز از پادفرومغناطیس به پیچشی. چون مرز ناپایداری فاز پادفرومغناطیس منطبق بر نتیجه کلاسیکی شکل ۱ می‌باشد، می‌توان گفت که یک گذار فاز مرتبه‌ی دوم وجود دارد. در ضمن به خاطر عدم انطباق مرز ناپایداری فاز پادفرومغناطیس به فاز غیر هم‌خط در حضور برهم‌کنش کین-مل، یک گذار فاز مرتبه‌ی اول را نتیجه می‌دهد.

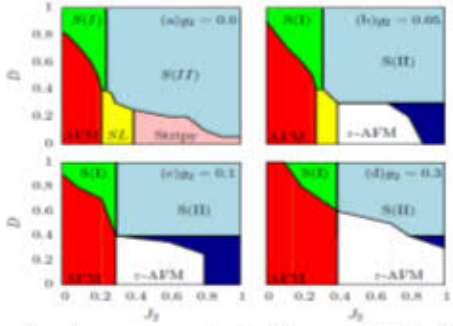
محاسبات نظریه‌ی موج اسپین خطی مربوط به فاز zAFM نشان می‌دهد که طیف مگنونی دور از مرزهای ناپایداری کاملاً گاف‌دار است که بیان‌گر شکست تقارن می‌باشد. در شکل ۳، طیف مگنونی مربوط به ناپایداری فاز zAFM به فازهای مجاورش را نشان می‌دهد، همان‌طور که واضح است این ناپایداری در بردار موج ناجوری بین Γ و M رخ می‌دهد. در ضمن به خاطر انطباق مرز ناپایداری بین zAFM و فازهای مجاور غیرهم‌خط و غیر صفحه‌ی با نتایج کلاسیکی، این گذار فاز از نوع مرتبه اول می‌باشد و گذار به فاز پیچشی به خاطر موهومی شدن طیف مگنونی فراتر از مرز کلاسیکی، این گذار فاز مرتبه دوم می‌باشد.



شکل۳: طیف‌های مگنونی برای $g_2 = 0.05$ در گذار از فاز zAFM به فازهای مجاورش برای مقادیر مختلف J_2, D.

سیمای فاز کوانتومی

در این بخش، برای تشخیص فازهای دمای صفر $S = 1/2$ مدل اسپینی معادله ۳، از روش عددی گروه بازبهنجارش ماتریس چگالی استفاده کرده‌ایم. برای حذف اثرات اندازه‌ی محدود، پارامترهای نظم مورد نظر را برای چندین خوشه با اندازه‌های متفاوت مورد مطالعه قرار داده‌ایم. در این محاسبات عددی، خطای برشی با نگه داشتن ۱۰۰۰ ماتریس چگالی، به مقدار $10^{-5} J_1$ کاهش یافته و در ضمن عمل جاروب کردن ۱۰ بار انجام گرفته است. سیمای فاز کوانتومی مدل اسپینی مؤثر را با مطالعه‌ی عامل ساختار اسپینی در منطقه اول بریلوئن به‌دست آمده که در شکل ٤ نشان داده شده است. نتایج حاصل برای حالتی که فقط برهم‌کنش هایزنبرگ همسایه اول و دوم را داریم، با نتایج کارهای قبلی سازگار است [٥]. در این بخش قصد داریم اهمیت برهم‌کنش ژیالوشینسکی-موریا را در پایداری فازهای مغناطیسی متفاوت بحث کنیم. نکته قابل توجه در شکل ٤(a) این می‌باشد که ناحیه‌ی پایداری فاز مایع اسپینی کوانتومی برای مدل هایزنبرگ $J_1 - J_2$ شبکه لانه زنبوری برای مقادیر $D < 0.4$ همچنان پایدار باقی می‌ماند. در نتیجه موادی نظیر دو لایه‌ی پیچ خورده دی‌کالکوژنیدهای فلزات را می‌توان به عنوان موادی با حالت پایه مایع اسپین کوانتومی نام برد. همچنین محاسبات عددی بیان‌گر این نکته است که فاز پادفرومغناطیس گردابی، S(I)، به ازای $J_2 < 0.2$ و $D > 0.4$ در مقابل افت و خیزهای کوانتومی پایدار می‌باشد. این مورد نشان می‌دهد که در غیاب میدان مغناطیسی هم فاز پادفرومغناطیس گردابی می‌تواند به خاطر برهم‌کنش ژیالوسینسکی-موریا پایدار شود. برای مقادیر



شکل٤: سیمای فاز کوانتومی با استفاده از روش عددی گروه بازبهنجارش در صفحه‌ی J_2 و D به ازای مقادیر متفاوت g_2.

میانی J_2, D، فاز پیچشی با مؤلفه‌ی اسپینی بیرون صفحه‌ی کوچک، S(II) ، پایدار می‌باشد. از شکل‌های (b-d)٤ می‌توان نتیجه گرفت که در حضور برهم‌کنش کین-مل، ناحیه‌ی پایداری فاز مایع اسپینی کوانتومی کاهش می‌یابد و فقط برای g_2های کوچک پایدار می‌باشد و همچنین در پایداری فاز zAFM در J_2 بزرگ و D کوچک نقش مهمی بازی می‌کند. اهمیت این برهم‌کنش در پایداری پادفرومغناطیسی آیزینگی با نتایج قبلی سازگار است [٦].

نتیجه‌گیری

در این مقاله، سیمای فاز کوانتومی سامانه‌های پیچ‌خورده دی‌کالکوژنیدهای فلزات واسطه را با روش تحلیلی نظریه‌ی موج اسپینی و روش عددی گروه بازبهجارش مطالعه کرده‌ایم. نتایج به‌دست آمده با روش تحلیلی نشان می‌دهد که پدیده‌ی نظم به وسیله‌ی بی‌نظمی برای ناحیه‌ی تبهگن نامحدود رخ نمی‌دهد و فاز مایع اسپینی کوانتومی حتی برای برهم‌کنش ژیالوشینسکی-موریا محدود هم پایدار خواهد بود. همچنین برهم‌کنش تبادلی ژیالوشینسکی-موریا موجب پایداری فاز پادفرومغناطیس گردابی در سامانه‌های پیچ خورده می‌شود.

مرجع‌ها

[١] H. C. Jiang, Z. Wang and L. Balents, *Nature Phys.* ٨ (٢٠١٢) ٩٠٢.
[٢] A.Y. Kitaev, *Annals of Phys.* ٣٠٣ (٢٠٠٣) ٢.
[٣] B. Hunt, et al, *Science* ٣٤٠ (٢٠١٣) ١٤٢٧.
[٤] Y. Cao, et al. *Nature* ٥٥٦ (٢٠١٨) ٨٠.
[٥] F. Wu, T. Lovorn, E. Tutue, I. Martin, and A. H. MacDonald, *Phys. Rev. Lett.* ١٢٢ (٢٠١٩) ٠٨٦ ٤٠٢.
[٦] M.-H. Zare, H. Mosadeq, F. Shabazi, an S. A. Jafari, *J. Phys: Condens. Matter* ٢٦ (٢٠١٤) ٤٥٦٠٠٤.

پاشندگی حالتهای سطحی در بلورهای فوتونی یک بعدی با لایه پوششی شبه فلز دیراک

فرهادی، پریسا ؛ رضائی، بهروز؛ سلطانی والا، علی

دانشکده فیزیک، دانشگاه تبریز

چکیده

در این مقاله حالتهای سطحی بلور فوتونی یک بعدی نیمه بی نهایت حاوی لایه پوششی شبه فلز دیراک به روش ماتریس انتقال در ناحیه فرکانسی تراهرتز مورد مطالعه قرار گرفته است. نشان داده می شود که حالتهای سطحی با قطبش مغناطیسی را می توان با تغییر انرژی فرمی شبه فلز دیراک، که نقش عمده ای را در کنترل و جایگزیدگی حالتهای سطحی بازی می کند، تنظیم کرد. همچنین اثر ضخامت لایه پوششی روی حالتهای سطحی مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج محاسبات نشان می دهد که انرژی فرمی و ضخامت لایه پوششی تاثیر قابل توجهی در تنظیم پذیری حالتهای سطحی دارد.

واژه های کلیدی: *بلور فوتونی، باند ممنوعه فوتونی، حالتهای سطحی، شبه فلز دیراک.*

Surface states dispersion in one-dimensional photonic crystals with Dirac semimetal cap layer

Farhadi, Parisa; Rezaei, Behrooz; Soltani Vala, Ali

Department of Physics, University of Tabriz

Abstract

In this paper, the surface states in a semi-infinite one-dimensional photonic crystal containing Dirac semimetal cap layer has been investigated in terahertz frequency region using the transfer matrix method. It is shown that the surface states with magnetic polarization can be tuned by varying the Fermi energy of Dirac semimetal, which plays an important role in controlling and localization of the surface states. In addition, the effect of cap layer thickness on surface states was investigated. The numerical results show that the Fermi energy and thickness of the cap layer have considerable effect on tuning of the surface states.

Keywords: *Photonic crystal, photonic band gap, surface states, Dirac semimetal.*

PACS No. *78*

مقدمه

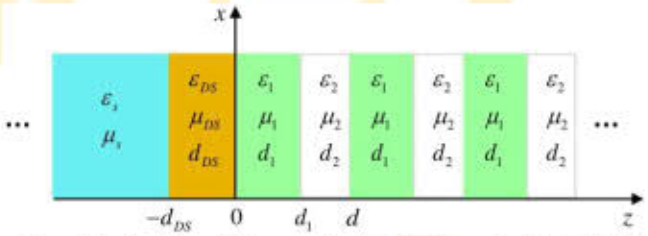
بلورهای فوتونی متشکل از لایه های دی الکتریک متناوب با ثابت دی الکتریک مختلف می باشند. دوره ای بودن تابع دی الکتریک منجر به ایجاد باند ممنوعه فوتونی در ساختار باند فوتونی آنها می شود، بطوریکه امواج الکترومغناطیس در این ناحیه فرکانسی اجازه انتشار را ندارند [1]. وقتی بلور فوتونی بی نهایت قطع می شود، حالت های سطحی جایگزیده می توانند در سطح مشترک بلور فوتونی و یک محیط همگن ایجاد شوند، بطوریکه این امواج سطحی در راستای عمود بر سطح مشترک دو محیط بصورت نمایی میرا می شوند [1]. امواج سطحی بطور گسترده ای در زمینه حسگر [2] و موجبر [3] کاربرد دارند.

در این مقاله حالتهای سطحی تشکیل شده در سطح مشترک بلور فوتونی یک بعدی و محیط همگن هوا در حضور لایه پوششی شبه فلز دیراک بصورت نظری مورد بررسی قرار گرفته است. شبه فلز دیراک دارای منحنی پاشندگی خطی در فضای ممنتوم سه بعدی است و الکترونهای کپه ای آن تشکیل ساختار مخروطی سه

بعدی می دهند. بنابراین، می توان شبه فلز دیراک را بعنوان گرافن سه بعدی در نظر گرفت. این مواد در فرکانس های پایین تر از انرژی فرمی رفتار فلزی از خود نشان می دهند، در حالیکه در فرکانس های بالاتر از آن شبیه دی الکتریک عمل می کنند. تابع دی الکتریک شبه فلز دیراک به صورت تابعی از فرکانس، دما و انرژی فرمی است که می توان آن را از طریق تغییر انرژی فرمی بوسیله ولتاژ گیت بطور دینامیکی کنترل نمود [4]. در این مقاله به بررسی پاشندگی حالتهای سطحی ایجاد شده با قطبش مغناطیسی (TM) در محدوده فرکانسی تراهرتز به روش ماتریس انتقال می پردازیم. نتایج محاسبات نشان می دهد که موقعیت و جایگزیدگی حالت های سطحی بطور قابل توجهی با تغییر انرژی فرمی کنترل می شوند. همچنین تاثیر ضخامت لایه پوششی روی حالتهای سطحی نیز بررسی شده است.

روش محاسبات

شکل 1 ساختار مورد مطالعه را بصورت طرحوار نشان می دهد، بطوریکه بلور فوتونی در جهت z متناوب است.



شکل 1. نمایش طرحوار بلور فوتونی یک بعدی با لایه پوششی شبه فلز دیراک.

در شکل فوق ثابت دی الکتریک، تراوایی مغناطیسی و ضخامت لایه های دی الکتریک برای بلور فوتونی و شبه فلز دیراک به ترتیب با $(\varepsilon_i,\mu_i,d_i;\ i=1,2)$ و $(\varepsilon_{DS},\mu_{DS},d_{DS})$ و پارامترهای محیط همگن هوا با (ε_s,μ_s) مشخص شده است. ساختار باند تصویر یافته بلور فوتونی از رابطه زیر حاصل می شود [5]:

$$\cos(k_B d)=\frac{1}{2}Tr(M)\ ,\ M=\begin{bmatrix} A & B \\ B^* & A^* \end{bmatrix}$$

$$A=e^{ik_{1z}d_1}[\cos(k_{2z}d_2)+\frac{i}{2}(\frac{F_{1z}}{F_{2z}}+\frac{F_{2z}}{F_{1z}})\sin(k_{2z}d_2)] \quad (1)$$

$$B=\frac{i}{2}e^{-ik_{1z}d_1}(\frac{F_{2z}}{F_{1z}}-\frac{F_{1z}}{F_{2z}})\sin(k_{2z}d_2)$$

با در نظر گرفتن قطبش TM (میدان مغناطیسی در راستای محور y) خواهیم داشت: $F_i=k_{iz}/\varepsilon_i$ و $k_{iz}=\sqrt{\varepsilon_i\mu_i\omega^2/c^2-k_\parallel^2}$ ، که در آن k_B بردار موج بلوخ، c سرعت نور، ω فرکانس زاویه ای، $k_\parallel$ مولفه موازی بردار موج و $d=d_1+d_2$ ثابت شبکه بلور فوتونی می باشد. با اعمال شرایط مرزی بر روی مولفه های مماسی میدانهای مغناطیسی و الکتریکی در نقاط $z=0$ و $z=-d_{DS}$ به رابطه پاشندگی حالتهای سطحی زیر می رسیم [6]:

$$\frac{F_s}{(k_{DS}/\varepsilon_{DS})}=\frac{P+iU}{V-iP}$$

$$P=(\alpha+\beta)\sin(2k_{DS}d_{DS})$$

$$U=2\alpha\cos^2(k_{DS}d_{DS})-2\beta\sin^2(k_{DS}d_{DS}) \quad (2)$$

$$V=-2\alpha\sin^2(k_{DS}d_{DS})+2\beta\cos^2(k_{DS}d_{DS})$$

$$\alpha=F_1(B-\lambda+A)$$

$$\beta=(k_{DS}/\varepsilon_{DS})(B+\lambda-A)$$

در رابطه فوق $F_s=k_s/\varepsilon_s$ ، $k_s=\sqrt{k_\parallel^2-\varepsilon_s\mu_s\omega^2/c^2}$ و $k_{DS}=\sqrt{\varepsilon_{DS}\mu_{DS}\omega^2/c^2-k_\parallel^2}$ می باشد. همچنین λ بصورت زیر تعریف می شود:

$$\lambda=e^{ik_{1z}d}=\mathrm{Re}(A)\pm\sqrt{\mathrm{Re}(A)^2-1} \quad (3)$$

تابع دی الکتریک لایه ی پوششی شبه فلز دیراک بصورت زیر تعریف می شود [7]:

$$\varepsilon_{DS}(\omega)=\varepsilon_b+i\frac{\sigma_{DS}}{\omega\varepsilon_0} \quad (4)$$

که ε_b ثابت دی الکتریک موثر زمینه، ε_0 گذردهی خلا و σ_{DS} رسانندگی نوری شبه فلز دیراک بوده و قسمتهای حقیقی و موهومی آن در حد دماهای پایین $T\ll E_F$ بصورت زیر است:

$$\mathrm{Re}\,\sigma_{DS}(\Omega)=\frac{e^2}{\hbar}\frac{gk_F}{24\pi}\Omega\theta(\Omega-2)$$

$$\mathrm{Im}\,\sigma_{DS}(\Omega)=\frac{e^2}{\hbar}\frac{gk_F}{24\pi^2}[\frac{4}{\Omega}+\Omega\ln(\frac{4\varepsilon_c^2}{|\Omega^2-4|})] \quad (5)$$

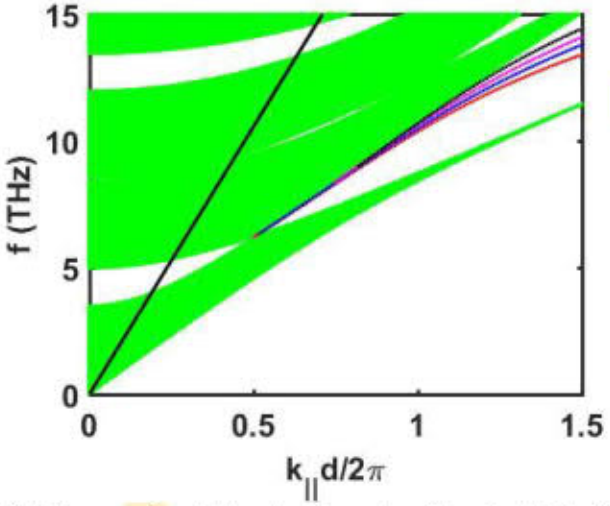
در رابطه فوق $\Omega=\hbar\omega/E_F$ ، e بار الکترون، $\hbar$ ثابت کاهش یافته پلانک، g ضریب تبهگنی، E_F انرژی فرمی، $k_F=E_F/\hbar v_F$ ممانتوم فرمی، v_F سرعت فرمی و ε_c انرژی قطع می باشد.

نتایج و بحث

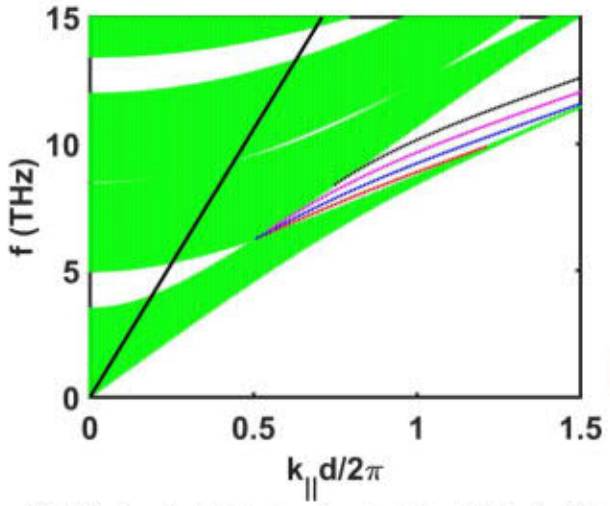
در این بخش نتایج محاسبات عددی برای حالتهای سطحی با قطبش TM در ساختار مورد مطالعه ارائه می شود. پارامترهای انتخاب شده عبارتند از: $\mu_1=1$، $\varepsilon_1=3.9(SiO_2)$، $\mu_2=1$، $\varepsilon_2=11.9(Si)$ [8]، $d_1=9.2\mu m$ و $d_2=5\mu m$ برای بلور فوتونی، $\mu_{DS}=1$، $\varepsilon_b=13$، $g=4$، $v_F=10^6 m/s$ و $\varepsilon_c=3$ برای لایه پوششی شبه فلز دیراک [9] و $\varepsilon_s=\mu_s=1$ برای محیط همگن هوا. با در نظر گرفتن این پارامترها، پاشندگی حالتهای سطحی در محدوده فرکانسی 0-15 تراهرتز به ازای مقادیر مختلف انرژی فرمی E_F و ضخامت لایه پوششی d_{DS} محاسبه شده است. شکل 2 ساختار باند تصویر یافته بلور فوتونی یک بعدی (ناحیه سبز رنگ) و منحنی پاشندگی حالتهای سطحی در داخل باند ممنوعه فوتونی را به ازای ضخامت لایه پوششی $d_{DS}=3\mu m$ برای مقادیر مختلف انرژی فرمی لایه پوششی $E_F=30,45,60,75meV$ نشان می دهد. خط سیاه مستقیم نشان دهنده خط نوری است. نتایج ارائه شده در شکل 2 نشان می دهد که حالتهای سطحی با تغییر انرژی فرمی جابجا می شوند. این جابجایی فرکانسی نسبتاً قابل توجه بوده و با افزایش انرژی فرمی حالتهای سطحی به سمت فرکانسهای بالا جابجا می شوند.

در گام بعدی اثر ضخامت لایه پوششی را بر روی حالتهای سطحی مورد بررسی قرار می دهیم. شکل 3 پاشندگی حالتهای سطحی را برای ضخامت لایه پوششی $d_{DS}=5\mu m$ و مقادیر مختلف انرژی فرمی نشان می دهد. مقایسه شکلهای 2 و 3 نشان می دهد که ضخامت لایه پوششی تاثیر قابل ملاحظه ای بر روی حالتهای سطحی دارد، بطوریکه مقایسه پاشندگی حالتهای سطحی مربوط به $E_F=30meV$ نشان می دهد که با افزایش ضخامت لایه پوششی حالتهای سطحی به سمت فرکانسهای پایین جابجا شده است. همچنین مشاهده می شود که میزان حساسیت حالت های سطحی نسبت به تغییرات انرژی فرمی زیاد است. با توجه به این نتایج ملاحظه می شود که حالتهای سطحی می تواند با تغییر انرژی فرمی لایه پوششی شبه فلز دیراک از طریق اعمال ولتاژ گیت بطور دینامیکی کنترل شود. در ادامه میزان جایگزیدگی حالتهای سطحی را با تغییر انرژی فرمی لایه پوششی مورد بررسی قرار می دهیم.

شکل 4 پروفایل میدان مغناطیسی مربوط به مد سطحی $kd/2\pi=0.8$ را در ساختار مورد مطالعه با ضخامت لایه پوششی $d_{DS}=5\mu m$ به ازای انرژی فرمی $E_F=45meV$ نشان می دهد.

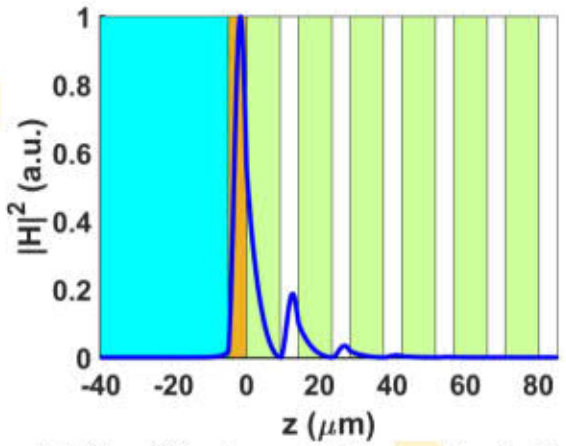


شکل 2: پاشندگی حالت های سطحی بلور فوتونی یک بعدی شامل لایه پوششی شبه فلز دیراک با ضخامت $d_{DS}=3\mu m$ به ازای انرژیهای فرمی $30meV$ (رنگ قرمز)، $45meV$ (رنگ آبی)، $60meV$ (رنگ بنفش) و $75meV$ (رنگ سیاه). ناحیه سبزرنگ ساختارباند تصویریافته و خط مستقیم، خط نوری را نشان می دهد.

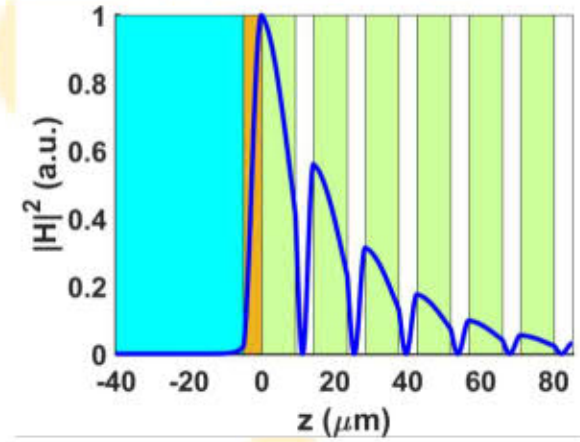


شکل 3: پاشندگی حالت های سطحی بلور فوتونی یک بعدی شامل لایه پوششی شبه فلز دیراک با ضخامت $d_{DS}=5\mu m$ به ازای انرژیهای فرمی $30meV$ (رنگ قرمز)، $45meV$ (رنگ آبی)، $60meV$ (رنگ بنفش) و $75meV$ (رنگ سیاه).

ملاحظه می شود که مد سطحی در فصل مشترک بلور فوتونی و محیط همگن جایگزیده هست و بصورت نمایی در داخل هر دو محیط میرا می شود. شکل 5 نیز پروفایل میدان مغناطیسی همان مد سطحی را به ازای انرژی فرمی $E_F = 75meV$ نشان می دهد.



شکل 4: پروفایل میدان مغناطیسی مد سطحی $k_0 d / 2\pi = 0.8$ به ازای $E_F = 45meV$ و $d_{DS} = 5\mu m$.



شکل 5: پروفایل میدان مغناطیسی مد سطحی $k_0 d / 2\pi = 0.8$ به ازای $E_F = 75meV$ و $d_{DS} = 5\mu m$.

مقایسه شکل های 4 و 5 نشان می دهد که میزان جایگزیدگی مد سطحی مورد نظر با افزایش انرژی فرمی کاهش یافته است. این موضوع می تواند با استفاده از مفهوم باند ممنوعه فوتونی توصیف شود، یعنی مدهایی که دور از لبه باند ممنوعه فوتونی هستند، جایگزیده هستند و جایگزیدگی بیشتر وقتی حاصل می شود که مد سطحی در وسط باند ممنوعه فوتونی باشد.

بنابراین، با توجه به شکل 3، چون مد سطحی مورد بررسی به ازای $E_F = 45meV$ در داخل باند ممنوعه فوتونی و به ازای $E_F = 75meV$ در نزدیکی لبه باند واقع است، جایگزیدگی آن با افزایش انرژی فرمی کاهش می یابد.

نتیجه گیری

تنظیم پذیری حالتهای سطحی با قطبش مغناطیسی در ساختار بلور فوتونی یک بعدی نیمه بی نهایت حاوی شبه فلز دیراک بعنوان لایه پوششی، از طریق تغییرات انرژی فرمی آن مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج محاسبات نشان می دهد که انرژی فرمی تاثیر قابل توجهی در تنظیم پذیری و جایگزیدگی حالت های سطحی دارد و می توان مدهای سطحی را بطور دینامیکی کنترل نمود. بعلاوه، نتایج حاصل نشان می دهد که ضخامت لایه پوششی نیز تاثیر قابل ملاحظه ای بر روی حالتهای سطحی دارد.

مرجع ها

[1] J. D. Joannopoulos, R. D. Meade, and J. N. Winn, *Photonic Crystals: Molding the flow of light*, Princeton University Press, 2nd ed., Princeton, 2008.
[2] R. Dubey, E. Barakat, M. Häyrinen, M. Roussey, S. K. Honkanen, M. Kuittinen, and H. P. Herzig; "Experimental investigation of the propagation properties of Bloch surface waves on dielectric multilayer platform"; *J. Eur. Opt. Soc.* **13** (2017) 1.
[3] L. Yu, E. Barakat, W. Nakagawa, and H. P. Herzig; "Investigation of ultra-thin waveguide arrays on a Bloch surface wave platform"; *J. Opt. Soc. Am. B* **31** (2014) 2996.
[4] L. X. Wang, C. Z. Li, D. P. Yu, and Z. M. Liao; "Aharonov-Bohm oscillations in Dirac semimetal Cd_3As_2 nanowires"; *Nat. Commun.* **7**, (2016) 10769.
[5] J. Martorell, D. W. L. Sprung and G. V. Morozov; "Surface TE waves on 1D photonic crystals", *Pure and Appl. Optics* **8** (2006) 630-638.
[6] J. Bashiri, B. Rezaei, J. Barvestani and C. J. Zapata-Rodriguez; "Bloch surface waves engineering in one-dimensional photonic crystals with chiral cap layer"; *J. Opt. Soc. Am. B* **36** (2019) 2106.
[7] G. D. Liu, X. Zhai, H. Y. Meng, Q. Lin, Y. Huang, C. J. Zhao, and L. L. Wang; "Dirac semimetals based tunable narrowband absorber at terahertz frequencies"; *Opt. Express* **26** (2018) 11471.
[8] N. M. R. Peres and Yu. V. Bludov; "Enhancing the absorption of graphene in the terahertz range"; *EPL* **101** (2013) 58002.
[9] Y. Zhao, Y. Zhang, X. Guo, M. Liu, H. Chen, S. Liu, and H. Zhang; "Tunable omnidirectional photonic band gap of one-dimensional photonic crystals containing Dirac semimetals"; *J. Appl. Phys.* **122** (2017) 223108.

بررسی ساختار الکترونی، خواص مغناطیسی و اپتیکی ترکیب تمام‌هویسلر Fe_2ScSi

فاطمه کرمی[۱]، محمود مرادی[۲]، قاسم فروزانی[۱]

[۱]گروه فیزیک، دانشگاه پیام‌نور، صندوق پستی ۳۶۹۷-۱۹۳۹۵، تهران، ایران

[۲]گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران

چکیده

خواص الکترونی، مغناطیسی و اپتیکی ترکیب تمام‌هویسلر Fe_2ScSi بر پایه نظریه تابعی چگالی مورد بررسی قرار گرفته است. این ترکیب در ثابت شبکه تعادلی گاف نیم‌فلزی ندارد. بررسی‌ها نشان داد که تحت تنش نیز این ترکیب خاصیت نیم‌فلزی پیدا نمی‌کند. این ترکیب در حالت فرومغناطیس پایدار می‌باشد. Fe_2ScSi دارای مغناطش کل ۰/۸۳ مگنتون بور می‌باشد. بررسی خواص اپتیکی نشان می‌دهد که این ترکیب برای استفاده به عنوان جاذب امواج الکترومغناطیسی گزینه مناسبی است.

واژه‌های کلیدی: ترکیب تمام‌هویسلر، خواص مغناطیسی، خواص اپتیکی، اسپینترونیک.

Investigation of Electronic structure, Magnetic and Optical Properties of Fe_2ScSi Full-Heusler Compound

Fateme Karami[1], Mahmood Moradi[2], Ghasem Forozani[1]

[1]*Department of Physics, Payame Noor University, P.O. Box 19395-3697, Tehran, Iran*

[2]*Department of Physics, College of Sciences, Shiraz University, Shiraz 71946, Iran*

Abstract

Based on density functional theory, the electronic, magnetic and optical properties of the Fe_2ScSi full-Heusler compound have been investigated. This compound has no half-metallic gap at equilibrium lattice constant. This compound doesn't have half-metallic properties under stress. Fe_2ScSi is stable in ferromagnetic state. The total magnetic moment of Fe_2ScSi is 0.83 μ_B. The results of optical properties showed that this compound is a good choice for use as an electromagnetic waves absorbent.

***Keywords**: Full-Heusler compound, magnetic properties, Optical properties, Spintronic.*

PACS No.

مقدمه

امروزه برخی از ترکیب‌های تمام‌هویسلر[1] [۱،۲] و نیم‌هویسلر[2] [۳] توسط محققان مورد بررسی قرار گرفته‌اند. تعدادی از این ترکیب‌ها به دلیل دارا بودن خواص نیم‌فلزی و دمای کوری[3] بالا در ساخت ابزار اسپینترونیک[4] [۴،۵] و همچنین شیرهای اسپینی[5] [۶] به کار برده می‌شوند. ترکیب‌های فرومغناطیس نیم‌فلز دارای قطبش اسپینی کامل در سطح فرمی هستند، یعنی ترکیب مورد نظر در سطح فرمی، در یک جهت اسپینی رفتار فلزی و در جهت دیگر اسپینی رفتاری شبیه عایق‌ها دارد. فرمول کلی تمام‌هویسلرها به صورت X_2YZ است و دارای ساختار $L2_1$ هستند.

با توجه به اینکه ترکیب‌های Ir_2ScZ (Z = Si, Ge, Sn) در سال ۲۰۲۰ مورد مطالعه قرار گرفتند [۷،۸] و خواص قابل توجهی داشتند بر آن شدیم که در این مقاله ساختار الکترونی، خواص مغناطیسی و اپتیکی ترکیب تمام‌هویسلر Fe_2ScSi را مورد مطالعه قرار دهیم و این ترکیب را از نظر خاصیت نیم‌فلزی مورد بررسی قرار دهیم. این ترکیب تا کنون از نظر آزمایشگاهی مورد بررسی قرار نگرفته است.

[1] Full-Heusler
[2] Half-Heusler
[3] Curie temperature
[4] Spintronic device
[5] Spin valves

روش محاسبات

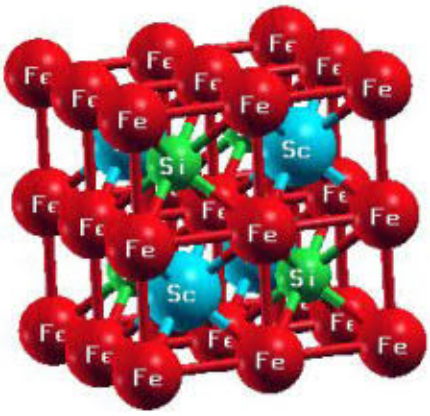
محاسبات با استفاده از بسته محاسباتی کوانتوم اسپرسو [۹] و کد PWscf انجام شده است. شبه‌پتانسیل‌های مورد استفاده، فوق‌نرم هستند. انرژی قطع برای تابع‌موج ۶۰ ریدبرگ و انرژی قطع برای چگالی بار ۴۸۰ ریدبرگ است. تعداد نقاط k به صورت ۱۰×۱۰×۱۰ برای ساختن منطقه اول بریلوئن به کار برده شده است.

نتایج و بحث

جهت پیدا کردن ساختار پایدار برای ترکیب تمام‌هویسلر Fe_2ScSi دو ساختار معمول برای این ترکیب‌ها از نظر انرژی با هم مقایسه شد و ساختاری که انرژی کل کمتری دارد و در نتیجه پایدارتر است به عنوان ساختار پایدار در نظر گرفته شد. در این ساختار پایدار اتم‌های Fe در $(0, 0, 0)$ و $(0.5, 0.5, 0.5)$، اتم‌های Sc در $(0.25, 0.25, 0.25)$ و اتم‌های Si در $(0.75, 0.75, 0.75)$ قرار می‌گیرند. برای مشاهده مکان اتم‌ها، ساختار بلوری این ترکیب در شکل ۱ نشان داده شده است. حالت مغناطیسی پایدار برای این ترکیب، حالت فرومغناطیس است. این نتیجه بعد از مقایسه انرژی کل در سه حالت غیرمغناطیس، فرومغناطیس و پادفرومغناطیس به دست آمد. این سه حالت مغناطیسی در ثابت شبکه تعادلی از نظر انرژی بسیار به هم نزدیک هستند به طوری که در پایین‌ترین انرژی، حالت‌های پادفرومغناطیس و غیرمغناطیس برهم منطبق هستند و با حالت فرومغناطیس در حدود ۰/۰۰۸ الکترون‌ولت اختلاف دارند. از آنجا که حالت فرومغناطیس، کمی پایدارتر است این حالت را به عنوان حالت پایدار مورد بررسی قرار داده‌ایم. بنابراین بقیه محاسبات برای ساختار پایدار و در حالت فرومغناطیس انجام شده است.

برای بررسی خاصیت نیم‌فلزی ترکیب Fe_2ScSi، منحنی چگالی حالت‌های الکترونی کل آن در شکل ۲ رسم شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در هر دو حالت اسپین بالا و پایین، در انرژی فرمی چگالی حالت الکترونی وجود دارد و رفتاری شبیه نیم‌رساناها مشاهده می‌شود. مقدار چگالی حالت الکترونی در حالت اسپین بالا در حدود ۰/۱۶۶ الکترون‌ولت و در حالت اسپین پایین ۳/۸۶۹ الکترون‌ولت است. این نمودار حاکی از این مطلب است که این ترکیب در ثابت شبکه تعادلی و در سطح فرمی گاف نیم‌فلزی ندارد و در نتیجه خاصیت نیم‌فلزی ندارد. در شکل ۳ نمودار ساختار نواری برای این ترکیب رسم شده است. این نمودار نیز نتیجه حاصل از محاسبات چگالی حالت کل را تایید می‌کند و در سطح فرمی گاف انرژی ندارد. با هدف بررسی امکان‌سنجی خاصیت نیم‌فلزی ترکیب Fe_2ScSi تحت تنش، خاصیت نیم‌فلزی را در بازه‌ای از ثابت شبکه مورد بررسی قرار دادیم. بازه مورد بررسی از $a_0 - 1\%a_0$ تا $a_0 + 3\%a_0$ در نظر گرفته شد. بعد از انجام محاسبات در این بازه، همچنان خاصیت نیم‌فلزی مشاهده نشد و در سطح فرمی چگالی حالت‌ها مقادیری بزرگ‌تر از حالت پایدار داشتند.

دمای کوری با استفاده از رابطه $T_c = \frac{\Delta E_{NM-FM}}{3k_B}$ محاسبه شده است [۱۰]. در این رابطه ΔE_{NM-FM} اختلاف انرژی بین حالت غیرمغناطیس و حالت فرومغناطیس است. دمای کوری این ترکیب را حدود ۱۳۶ کلوین تخمین زده‌ایم. این ترکیب دارای گشتاور مغناطیسی کل μ_B ۰/۸۳ می‌باشد. برای پیروی از قاعده اسلیتر-پائولینگ[6] به صورت $M_{tot} = (Z_{tot} - 24)\mu_B$ [۱۱،۱۲]، برای گشتاور مغناطیسی کل این ترکیب باید عدد صحیح ۱ به دست می‌آمد. در این رابطه Z_{tot} تعداد کل الکترون‌های ظرفیت و μ_B مگنتون بور است. برای بررسی خواص اپتیکی ترکیب Fe_2ScSi، تابع دی‌الکتریک مورد بررسی قرار می‌گیرد. تابع دی‌الکتریک $\varepsilon(\omega)$ دو بخش حقیقی[7] $\varepsilon_1(\omega)$ و موهومی[8] $\varepsilon_2(\omega)$ دارد.

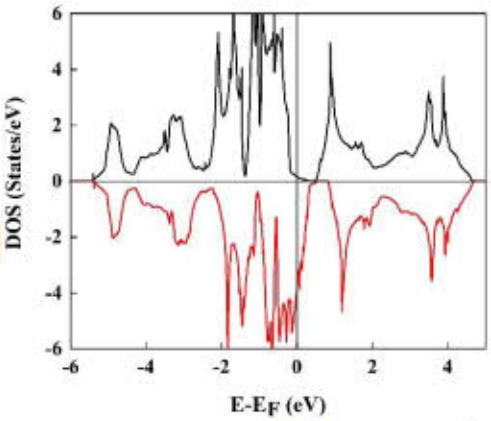


[6] Slater-Pauling rule

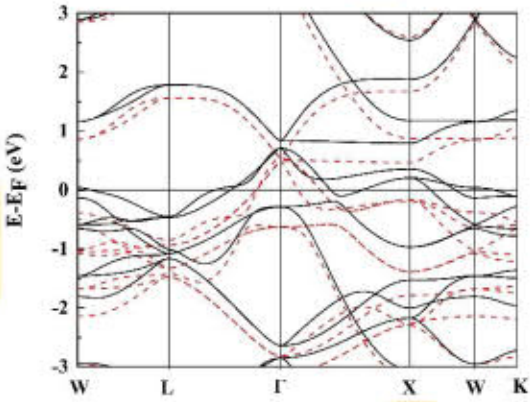
[7] Real part

[8] Imaginary part

شکل ۱: ساختار بلوری ترکیب Fe_2ScSi



شکل ۲: چگالی حالت‌های الکترونی کل برای ترکیب Fe_2ScSi مقادیر منفی نشان دهنده حالات با اسپین پایین است.



شکل ۳: نمودار ساختار نواری برای ترکیب Fe_2ScSi. خط‌چین قرمز نشان دهنده اسپین بالا و خط مشکی نشان دهنده اسپین پایین است.

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + \varepsilon_2(\omega) \quad (۱)$$

$$\varepsilon_1 = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\acute{\omega}\varepsilon_2(\acute{\omega})d\acute{\omega}}{\acute{\omega}^2 - \omega^2} \quad (۲)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2\omega^2} \sum \int \langle i|M|j\rangle^2 f_i(1-f_i) \times \delta(E_f - E_i - \omega) d^3k \quad (۳)$$

قسمت حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک برای ترکیب Fe_2ScSi در شکل ٤ رسم شده است، ضریب شکست[9] $n(\omega)$ و ضریب خاموشی[10] $k(\omega)$ نیز در شکل ٥ رسم شده‌اند. همچنین ضریب جذب[11] در شکل ٦ رسم شده است. روابط ضریب شکست، ضریب خاموشی و ضریب جذب به صورت زیر هستند [۱۳]:

$$n(\omega) = \left[\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} + \varepsilon_1(\omega)}{2}\right]^{\frac{1}{2}} \quad (٤)$$

$$k(\omega) = \left[\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega)}{2}\right]^{\frac{1}{2}} \quad (٥)$$

$$\alpha(\omega) = 2\omega\left[\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega)}{2}\right]^{\frac{1}{2}} \quad (٦)$$

بررسی خواص اپتیکی با استفاده از محاسبات غیرمغناطیسی انجام شده است. همان‌طور که می‌دانیم ضریب شکست رفتاری شبیه به قسمت حقیقی تابع دی‌الکتریک دارد چون ضریب شکست جذر قسمت حقیقی تابع دی‌الکتریک است، که این شباهت با مقایسه شکل‌های ٤ و ٥ نیز قابل مشاهده است. رفتار ضریب خاموشی نیز شبیه قسمت موهومی تابع دی‌الکتریک است.

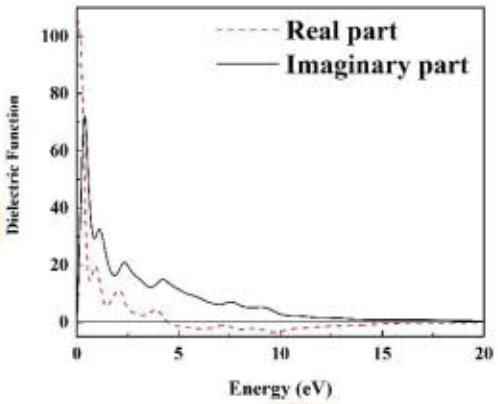
در منحنی ضریب خاموشی یک قله در انرژی ۰/۵ الکترون‌ولت وجود دارد که نشان دهنده جذب بالا در این انرژی است. در شکل ٤ می‌بینیم که در یک محدوده‌ای از انرژی، قسمت حقیقی تابع دی-الکتریک منفی می‌شود، این موضوع می‌تواند نشان دهنده جذب بالا در این محدوده از انرژی باشد. با توجه به این نکته می‌توان نتیجه گرفت که این ترکیب یک جاذب نسبتا خوب برای امواج است. در منحنی قسمت موهومی تابع دی‌الکتریک قله‌های ریز و درشتی مشاهده می‌شود که نشان دهنده گذارهای درون‌نواری و بین‌نواری است. قله بلندی که در ابتدای این منحنی است نشان دهنده یک گذار بین‌نواری است. در شکل ٦ ضریب جذب برای ترکیب Fe_2ScSi رسم شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در انرژی حدود ۹/٦ الکترون‌ولت یک قله بلند در نمودار ضریب جذب وجود دارد، همچنین در انرژی‌های حدود ۳۸ و ۵۹ الکترون‌ولت نیز قله‌هایی

[9] Refraction coefficient

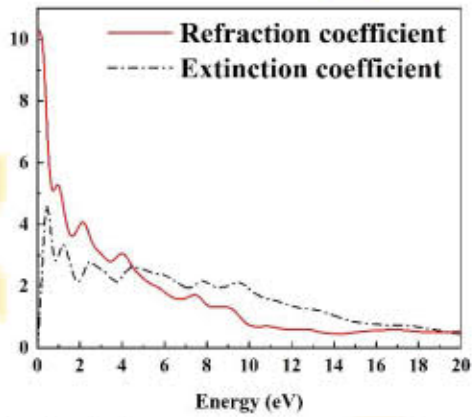
[10] Extinction coefficient

[11] Absorption coefficient

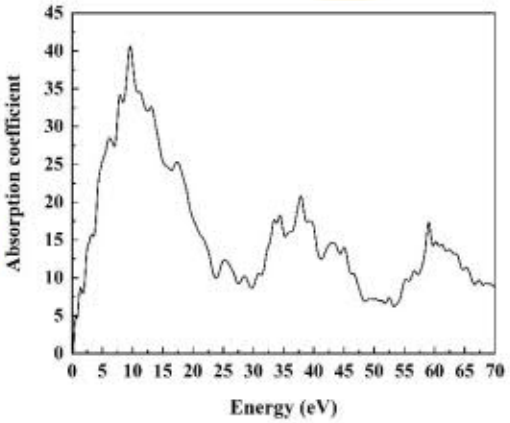
مشاهده می‌شود که وجود این قله‌ها نشان دهنده جذب بالا در این انرژی‌ها است.



شکل ٤: قسمت حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک برحسب انرژی.



شکل ٥: ضریب شکست و ضریب خاموشی برحسب انرژی برای ترکیب تمام-هویسلر Fe_2ScSi



شکل ٦: ضریب جذب برحسب انرژی برای ترکیب تمام‌هویسلر Fe_2ScSi

نتیجه گیری

با استفاده از نظریه تابعی چگالی به بررسی خواص ساختاری، مغناطیسی و اپتیکی ترکیب تمام‌هویسلر Fe_2ScSi پرداختیم. نتایج محاسبات نشان داد که این ترکیب در ثابت شبکه تعادلی، گاف نیم-فلزی ندارد و در نتیجه خاصیت نیم‌فلزی ندارد. منحنی چگالی حالت‌های الکترونی و ساختار نواری گویای این مطلب هستند. برای بررسی دقیق‌تر، امکان نیم‌فلز شدن این ترکیب تحت تنش را مورد مطالعه قرار دادیم. نتایج نشان داد که ترکیب تمام‌هویسلر Fe_2ScSi تحت تنش نیز خاصیت نیم‌فلزی از خود نشان نمی‌دهد. دمای کوری Fe_2ScSi، ١٣٦ کلوین تخمین زده شد. نتایج بررسی خواص اپتیکی نشان دهنده این مطلب هستند که این ترکیب در محدوده‌هایی از انرژی می‌تواند جاذب امواج الکترومغناطیسی باشد. در نمودار ضریب جذب در انرژی حدود ٩/٦ الکترون‌ولت، ضریب جذب مقدار قابل توجهی دارد که تایید کننده این نتیجه است.

مرجع‌ها

[1] N. Kervan, S. Kervan, Half-metallic properties in the Fe2TiP full-Heuslercompound, *Intermetallics* **37** (2013) 88-91.
[2] O. Canko, F. Ta,skin, M. Ati,s, N. Kervan, S. Kervan, Magnetism and halfmetallicity in the Fe2ZrP Heusler alloy, *J. Supercond. Nov. Magn.* **29** (2016) 1-6.
[3] A. Birsan, V. Kuncser, First principle investigations of the structural, electronic and magnetic properties of predicted new zirconium based full-Heusler compounds, Zr2MnZ (Z=Al, Ga and In), *J. Mang. Mang. Mat.* **406** (2016) 282–288.
[4] F. Bagverdi, F. Ahmadian, First principles study of half-metallic ferromagnetism of the full-Heusler compounds RbSrX2 (X = C, N, and O), *J. Supercond. Nov. Magn.* **28** (2015) 2773–2781.
[5] J. Jalilian, Comment on 'Study of electronic, magnetic, optical and elastic properties of Cu2MnAl a gapless full Heusler compound, *J. Alloys. Compd.* **626** (2015) 277–279.
[6] M. Moradi, N. Taheri, M. Rostami, Structural, electronic, magnetic and vibrational properties of half-Heusler NaZrZ (Z = P, As, Sb) compounds, *Physics Letters A* **382** (2018) 3004-3011.
[7] Gh. Forozani, F. Karami, M. Moradi, Structural, Electronic, Magnetic, and Optical Properties of Ir_2ScZ (Z = Si, Ge, Sn) Full-Heusler Compounds: A First-Principles Study, *Journal of Electronic Materials*, **49** (2020) 5947–5956.
[8] Gh. Forozani, F. Karami, M. Moradi, Structural, Electronic, Magnetic and Vibrational Properties of Full-Heusler Ir2CrX (X = Si, Ge) Compounds, *Acta Physica Polonica A*, **137** (2020) 430–435.
[9] M. Safavi, M. Moradi, M. Rostami, Structural, Electronic and Magnetic Properties of NaKZ (Z = N, P, As, and Sb) Half-Heusler Compounds: a First-Principles study, *J. Superconduct. Nov. Magn.* **30** (2016) 989-997.
[10] K. Sato, et al. Exchange interactions in diluted magnetic semiconductors, *J. Phys. Condens. Matter* **16** (2004) S5491–S5497.
[11] J. C. Slater, The Ferromagnetism of Nickel. II. Temperature Effects, *Phys. Rev.* **49** (1936) 931-937.
[12] L. Pauling, The Nature of the Interatomic Forces in Metals, *Phys. Rev.* **54** (1938) 899-904.
[13] A. Delin, O. Eriksson, R. Ahuja, B. Johansson, M.S.S. Brooks, T. Gasche, S. Auluck, and J.M. Wills, Optical properties of the group-IVB refractory metal compounds, *Phys. Rev. B* **54** (1996) 1673-1681.

بررسی وجود فاز عایق همبسته قوی در گرافینِ دولایه چرخیده با بهره‌گیری از روش اختلالی خوشه بندی شبکه

پهلوان‌زاده، بهمن؛ صاحب‌سرا، پیمان

دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی اصفهان، بزرگراه امام خمینی، اصفهان

چکیده

ما با بهره‌گیری از روش خوشه بندی شبکه و محاسبات اختلالی، چگالی حالت‌های انرژی برای سامانهٔ دوبعدی گرافینِ دولایهٔ چرخیده، در یکی از زاویه‌های جادویی را حساب کرده‌ایم. مدلی که برای توصیف دینامیک این سامانه به کار برده‌ایم یک هامیلتونی تنگابست است که توسط کانگ و وافک پیشنهاد شده است. نتیجه محاسبات نشان می‌دهد که با وارد کردن برهمکنش کولنی بین الکترون‌ها در هامیلتونی سامانه، چگالی حالت‌های انرژی به ازای محدوده‌های خاصی از انرژی تا حد صفر کاهش می‌یابد که تاییدی بر وجود فاز عایق همبسته قوی در این سامانه است.

واژه های کلیدی: *عایق همبسته قوی، خوشه بندی شبکه، گرافینِ دولایهٔ چرخیده، زاویه جادویی، الگوی مواره.*

Study of strongly correlated insulator state in twisted bilayer graphene from cluster perturbation theory

Pahlevanzadeh, Bahman; Sahebsara, Peyman

Department of Physics, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran

Abstract

We calculate the density of states for the twisted bilayer graphene system at one of the magic angles using cluster perturbation theory. The model we have used to describe the dynamics of this system is a tight-binding Hamiltonian proposed by Kang and Vafak. The result of the calculations shows that by applying the Coulomb interaction between electrons in the Hamiltonian, the density of states is reduced to zero for certain ranges of energy, which confirms the existence of a strongly correlated insulator phase in this system.

***Keywords**: strongly correlated insulator, cluster perturbation theory, twisted bilayer graphene, magic angle, moiré pattern.*

PACS No. 70, 73

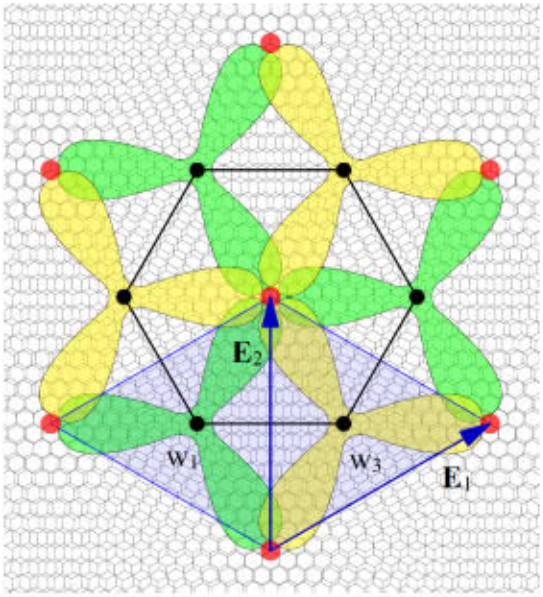
مقدمه

گرافین دولایه چرخیده (TBG[1]) سامانه‌ای است که در آن دو لایهٔ گرافین بر روی هم قرار گرفته‌اند و سپس یکی از لایه‌ها نسبت به دیگری به اندازه زاویهٔ مشخصی چرخیده است. چرخش این دو صفحه نسبت به یکدیگر باعث برجود آمدن ساختار متناوبی می‌شود که به آن ساختار مارّه[2] می‌گویند. دوره تناوب ساختار مارّه به زاویهٔ چرخش وابسته است و تغییر این زاویه، تاثیر چشمگیری روی ساختار نوارهای انرژی سامانهٔ TBG دارد [۱]. به ازای زاویه‌های چرخش خاصی، نوارهای انرژی با پهنای بسیار کم در ساختار نواری مشاهده می‌کنیم که توسط یک گاف انرژی از باقی نوارها جدا شده‌اند.

[1] Twisted Bilayer Graphene (TBG)

[2] Moiré pattern

بزرگی انرژی جنبشی برای الکترون‌های موجود در این نوارهای تخت مقدار کوچکی است و به همین دلیل می‌توانیم آنها را بعنوان



شکل ۱: نمای شماتیک از توابع وانیر که هامیلتونی سامانه بر اساس آنها ساخته شده است. در این شکل اربیتال‌های وانیر با رنگ‌های سبز و زرد نمایش داده شده‌اند. محل تلاقی این اربیتال‌ها که بیشترین مقدار چگالی بار الکتریکی را دارا می‌باشد یک شبکه مثلثی را تشکیل می‌دهند که با دایره‌های قرمز رنگ نمایش داده شده است. اربیتال‌های وانیر در نقاط مرکزی این شبکه مثلثی که با رنگ سیاه مشخص شده‌اند قرار می‌گیرند بطوریکه در هر نقطه دو اربیتال قرار دارد. (در شکل فقط یکی از اربیتال‌ها نشان داده شده است.) سلول واحد مربوط به شبکه لانه زنبوری با رنگ آبی نشان داده شده است و شبکه مارّه به رنگ خاکستری در پس زمینه مشخص است. (E_1, E_2) بردارهای پایه مربوط به ساختار مارّه هستند.

یک سیستم الکترونی با برهمکنش قوی در نظر بگیریم [۲]. مشاهده تجربی این برهمکنش قوی بین الکترونهای موجود در نوارهای تخت، نخستین بار در سال ۲۰۱۸ توسط کائو و همکارانش انجام گرفت [۳و٤]. آنها نشان دادند که سامانه TBG به ازای چگالی‌های الکترونی خاص، رفتاری شبیه به عایق مات از خود نشان می‌دهد. علاوه بر این، اندازه گیری دیگری که در سال ۲۰۱۹ انجام گرفته وجود فاز عایق برای این سامانه در چگالی‌های الکترونی دیگری را نیز تایید می‌کند [۵]. در محدوده انرژی مربوط به نوارهای تخت، چهار نوار انرژی تخت وجود دارد. زمانی که سامانه از نظر بار الکتریکی در حالت خنثی قرار دارد، نوارهای تخت در حالت نیمه پر قرار می‌گیرند و این یعنی به ازای هر سلول واحد در ابرشبکهٔ مارّه، چهار الکترون وجود دارد. تعداد این الکترون‌ها با اعمال ولتاژ گیت قابل کنترل است بطوریکه با افزودن یا کاستن چهار الکترون به ازای هر سلول واحد، نوارهای تخت می‌توانند در حالت کاملا پر یا خالی قرار بگیرند. تعداد این الکترون‌های اضافه یا کاسته شده را با شاخص n که میتواند بین ٤- تا ٤ تغییر کند، برچسب می‌زنیم. با اندازه گیری مقاومت الکتریکی سامانه نشان داده شده است که برای تمام مقادیر صحیح n، سیستم در فاز عایق قرار می‌گیرد [۵]. هدف ما در این پژوهش این است که با محاسبه چگالی حالت‌ها، وجود این فازهای عایق را بررسی کنیم و همچنین نشان خواهیم داد که این فازهای عایق نتیجه‌ای از برهمکنش کولنی بین الکترون‌ها است.

مدل‌سازی و روش محاسبات

ساختار مارّه مربوط به این سامانه در زوایای جادویی، یک شبکهٔ مثلثی است که با دایره‌های قرمز رنگ در شکل ۱ نشان داده شده است. سلول واحد مربوط به این شبکه مثلثی نیز با رنگ آبی در شکل مشخص است. وجود چهار نوار تخت در ساختار نواری نشان می‌دهد که برای مدل‌سازی این سامانه، به ازای هر سلول واحد، به چهار اربیتال وانیر نیاز داریم [٦و۷]. با اندازه گیری چگالی الکترونی و همچنین با در نظر گرفتن تقارن‌های موجود در سامانه، نتیجه می‌گیریم که هر کدام از این اربیتال‌ها باید سه پال داشته باشند و در نقاط مرکزی شبکه مثلثی قرار بگیرند بطوریکه جهتگیری هر پال بسمت یکی از رئوس شبکه مثلثی باشد [۸]. نقاط مرکزی شبکه مثلثی یک شبکه‌ی شش گوش لانه زنبوری تشکیل می‌دهند و در هر راس از این شبکه، که با نقاط سیاه رنگ نشان داده شده است دو اربیتال وانیر قرار می‌گیرد. پیکربندی این اربیتال‌ها و همچنین انتگرال پرش بین آنها در مرجع [۸] محاسبه شده است و این محاسبات در واقع نقطه شروع برای کار پژوهشی ما محسوب می‌شود. ما تنها مهمترین مقادیر انتگرال پرش بین این اربیتال‌ها را در نظر گرفته‌ایم (جدول۱) و هامیلتونی سیستم را بر اساس آنها تعریف کرده‌ایم.

$$H = \sum_{i,j} t_{i,j} C_i^\dagger C_j + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + V. \sum_{\langle\langle ij \rangle\rangle} n_i n_j \quad (۱)$$

هامیلتونی سیستم شامل جملات پرش الکترون بین اربیتال‌ها و برهمکنش الکترون–الکترون است. در این رابطه C_i^+ ،C_i بترتیب

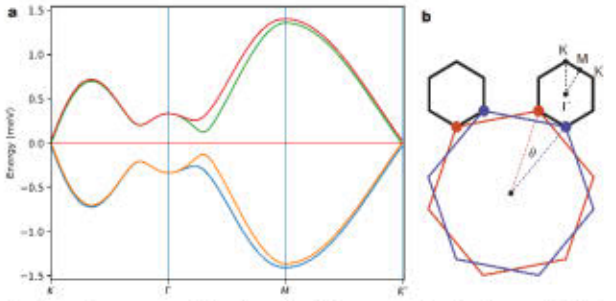
عملگرهای خلق و فنای الکترون در اربیتال‌های وانیر و n_i عملگر شمارش می‌باشد. نماد $\langle\langle i,j \rangle\rangle$ برای دو اربیتال i و j که در یک رأس از شبکه لانه زنبوری قرار دارند استفاده شده است. برای محاسبات از یک روش اختلالی موسوم به خوشه بندی شبکه استفاده

جدول۱ : دامنه پرش بین اربیتال‌های وانیر. این موارد بهترین مقادیر محاسبه شده در مرجع (۸) هستند. بردارهای $[a,b]$ که بر مبنای بردارهای (E_1,E_2) ، نوشته شده‌اند، جابجایی بین سلول‌های واحد در شبکهٔ مارّه را نمایش می‌دهند.

در این جدول، $\omega = e^{2\pi i/3}$ ، $t_{۲۲} = t_{۱۳}^*$ و $t_{۲۳} = t_{۱۴}^*$	
اندازه (meV)	نماد
$-۰٫۱۱$	$t_{۱۳}[۰,۰] = \omega t_{۱۳}[۱,-۱] = \omega^* t_{۱۳}[۱,۰]$
$۰٫۱۷۷ + ۰٫۲۹۱i$	$t_{۱۴}[۰,۰] = \omega t_{۱۴}[۱,۰] = \omega^* t_{۱۴}[۱,-۱]$
$-۰٫۱۱۴۱ - ۰٫۳۴۷۹i$	$t_{۱۴}[۲,-۱] = \omega t_{۱۴}[۰,۱] = \omega^* t_{۱۴}[۰,-۱]$

می‌کنیم [۹]. اساس این روش بر محاسبهٔ تابع گرین استوار است بدین ترتیب که ابتدا شبکه مارّهٔ لانه زنبوری را به بخشهای کوچکی به اسم خوشه تقسیم می‌کنیم و هامیلتونی مربوط به هر خوشه را بصورت یک ماتریس می‌نویسیم. بدلیل محدود بودن اندازهٔ هر خوشه، ماتریس هامیلتونی ابعاد محدود خواهد داشت. می‌توانیم با قطری سازی آن ویژه مقدارها و همچنین ویژه بردارهای مربوط به آن را بدست آوریم و در نهایت تابع گرین مربوط به یک خوشه را حساب کنیم. با داشتن تابع گرین یک خوشه، تابع گرین کل شبکه با استفاده از یک روش اختلالی حساب می‌شود و با داشتن تابع گرین می‌توانیم کمیت‌های مطلوب همانند چگالی حالت‌ها را محاسبه نماییم.

در این محاسبات هر شش ضلعی از شبکهٔ مارّه را بعنوان یک خوشه انتخاب کرده‌ایم بگونه‌ای که هر خوشه متشکل از ۱۲ اربیتال وانیر است. با بهره‌گیری از هامیلتونی سامانه (رابطهٔ ۱) و مقادیر انتگرال پرش که در جدول شماره ۱ آورده شده است ابتدا ساختار نواری سامانه را بدست می‌آوریم. ساختار نواری شامل چهار نوار انرژی کم پهنا برده و تطابق خوبی با محاسبات دیگر مراجع دارد [۲و۸]، بنابراین استفاده از این مدل ساده برای توصیف این سامانهٔ نسبتاً پیچیده می‌تواند روش قابل قبولی باشد. در ادامه با استفاده از همان روش اختلالی خوشه بندی که قبلاً توضیح داده‌ایم، چگالی حالت‌ها را برای این سیستم حساب می‌کنیم. در ابتدا محاسبه را بدون در نظر گرفتن پتانسیل کولنی بین الکترون‌ها انجام می‌دهیم. نتیجهٔ این محاسبه با رنگ آبی در شکل ۳ مشخص شده است که شباهت قابل توجهی با چگالی حالت‌ها در گرافین معمولی دارد. در گام دوم پتانسیل کولنی بین الکترون‌ها نیز در نظر گرفته می‌شود،



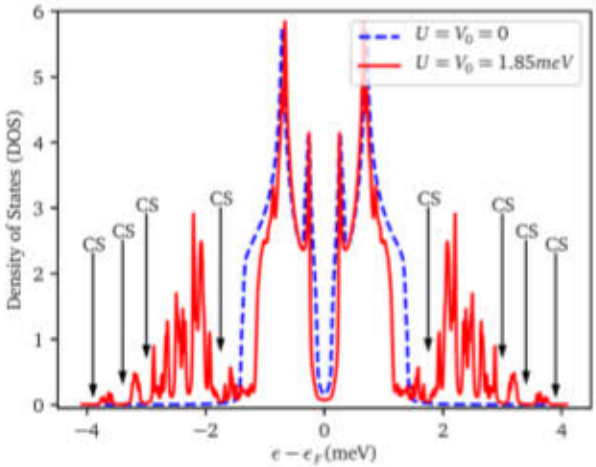
شکل۲: a) ساختار نواری بدست آمده از مدل تنگابست پیشنهادی. نوارها در گسترهٔ انرژی بسیار کوچکی، (بین $-۱٫۵\ meV$ تا $۱٫۵\ meV$) قرار گرفته‌اند و به همین دلیل نوارهای انرژی تخت نامیده می‌شوند. b) شش ضلعی‌های کوچک سیاه رنگ، منطقه اول بریلوئن مربوط به ابرشبکهٔ مارّه را نشان می‌دهند. دو شش ضلعی بزرگتر که با رنگ‌های آبی و قرمز مشخص‌اند، هر کدام منطقه اول بریلوئن مربوط به یکی از لایه‌های گرافین هستند.

یعنی علاوه بر جمله اول در هامیلتونی که مربوط به انرژی جنبشی است، جملات دوم و سوم نیز غیر صفر در نظر گرفته می‌شوند. جمله دوم در واقع برهمکنش کولنی بین دو الکترونی هست که در یک اربیتال وانیر قرار می‌گیرند و اسپین مخالف یکدیگر دارند در حالی که جمله سوم برهمکنش کولنی است که بین الکترون‌های واقع در دو اربیتال مختلفِ واقع در یک رأس از شبکهٔ لانه زنبوری قرار دارند. با در نظر گرفتن پتانسیل کولنی بین الکترون‌ها ($U = V_0 = 1.85\ meV$)، چگالی حالت‌ها شکل متفاوتی خواهد داشت که توسط نمودار قرمز رنگ در شکل ۳ مشخص است. بررسی این نمودار نشان می‌دهد که علاوه بر صفر بودن چگالی حالت‌ها در نقطه مرجع انرژی، در محدوده‌های دیگری نیز که با علامت CS در روی شکل مشخص شده است، چگالی حالت‌ها صفر می‌شود که تایید کنندهٔ فاز عایق همبسته در این محدوده‌ها است.

نتیجه گیری

وجود نوارهای تخت در ساختار نواری این سامانه نشانه‌ای از همبستگی قوی بین الکترون‌ها است. یعنی در واقع برهمکنش کولنی بین الکترون‌ها مقدار قابل توجهی دارد و می‌تواند دلیلی بر وجود فاز عایق همبسته قوی در این سامانه باشد. برای بدست آوردن ساختار

نوارهای تخت از اربیتال‌های وانیر استفاده کرده‌ایم که در نقاط مرکزی شبکه مارهٔ مثلثی قرار می‌گیرند. هر کدام از این اربیتال‌ها سه یال دارند که این یال‌ها به سمت رئوس شبکهٔ مثلثی جهت گیری کرده‌اند. از یک مدل هابارد تعمیم یافته برای توصیف دینامیک الکترون‌های موجود در این اربیتال‌ها استفاده می‌کنیم و با بهره گیری از روش اختلالی خوشه بندی شبکه، چگالی حالت‌های مربوط به



شکل۳: چگالی حالت‌ها که با استفاده از روش اختلالی خوشه بندی شبکه، بدست آمده است. هر خوشه در این محاسبه متشکل از ۱۲ اربیتال وانیر است که در گوشه‌های یک شش ضلعی قرار گرفته‌اند (دو اربیتال در هر رأس) و این شش ضلعی به عنوان واحد تکرار شوندهٔ شبکه انتخاب می‌شود. نمودار آبی رنگ چگالی حالت‌ها را بدون در نظر گرفتن برهمکنش کولنی بین الکترون‌ها نشان می‌دهد که تشابه قابل قبولی با چگالی حالت‌ها در گرافین تک لایه دارد. نمودار قرمز رنگ مربوط به حالتی است که پتانسیل کولنی بین الکترون‌ها وارد مسئله شده است. در محدوده‌های خاصی از انرژی که با پیکان‌های سیاه رنگ نشان داده شده‌اند چگالی حالت‌ها برابر با صفر می‌شود که نشانه‌ای از وجود فاز عایق همبستهٔ قوی در این سامانه است.

سامانه را حساب می‌کنیم.

بدون اعمال برهمکنش کولنی بین الکترون‌ها، تنها زمانی که نوارهای تخت در حالت نیمه پر قرار دارند سیستم در فاز عایق همبسته قرار می‌گیرد. (در حالتی که نوارهای تخت کاملاً پر یا کاملاً خالی باشند سیستم در فاز عایق نواری قرار دارد.) با اعمال برهمکنش کولنی، علاوه بر این فاز عایق همبسته، در محدوده‌های دیگری از انرژی نیز رفتار عایق از سیستم مشاهده خواهیم کرد که می‌توان گفت نتیجه‌ای از برهمکنش کولنی بین الکترون‌ها است.

سپاسگزاری

از همکاری و مشاورهٔ ارزندهٔ پروفسور دیوید سینشال[۳] از دانشگاه شربروک کانادا صمیمانه تشکر می‌کنیم. محاسبات اینکار با بهره گیری از ابر رایانه‌های کشور کانادا[۴] انجام شده است.

مرجع‌ها

[۱] R. Bistritzer and A. H. MacDonald, "Moiré bands in twisted double-layer graphene," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. **108**, no. 30, pp. 12233– 12237, 2011.
[۲] P. Moon and M. Koshino, "Energy spectrum and quantum hall effect in twisted bilayer graphene," *Physical Review B*, vol. **85**, no. 19, p. 195458, 2012.
[۳] Y. Cao, V. Fatemi, A. Demir, S. Fang, S. L. Tomarken, J. Y. Luo, J. D. Sanchez-Yamagishi, K. Watanabe, T. Taniguchi, E. Kaxiras, et al., "Correlated insulator behaviour at half-filling in magic-angle graphene superlattices," *Nature*, vol. **556**, no. 7699, p. 80, 2018.
[۴] Y. Cao, V. Fatemi, S. Fang, K. Watanabe, T. Taniguchi, E. Kaxiras, and P. Jarillo-Herrero, "Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices," *Nature*, vol. **556**, no. 7699, p. 43, 2018.
[۵] X. Lu, P. Stepanov, W. Yang, M. Xie, M. A. Aamir, I. Das, C. Urgell, K. Watanabe, T. Taniguchi, G. Zhang, et al., "Superconductors, orbital magnets and correlated states in magic-angle bilayer graphene," *Nature*, vol.**574**, no. 7780, pp. 653–657, 2019.
[۶] N. Marzariand D. Vanderbilt, "Maximally localized generalized wannier functions for composite energy bands," *Physical review B*, vol. **56**, no. 20, p. 12847, 1997.
[۷] A. A. Mostofi, J. R. Yates, Y.-S. Lee, I. Souza, D. Vanderbilt, and N. Marzari, "wannier90: A tool for obtaining maximally-localised wannier functions," *Computer physics communications*, vol. **178**, no. 9, pp. 685–699, 2008.
[۸] Jian Kang and Oskar Vafek, "Symmetry, maximally localized wannier states, and low energy model for the twisted bilayer graphene narrow bands," Phys. Rev. X 8, 031088 (2018).
[۹] D. Sénéchal, "An introduction to quantum cluster methods," *arXiv preprint* arXiv:**0806.2690**, 2008.

[۳] David Sénéchal
[۴] https://www.computecanada.ca

هامیلتونی تنگ بست برای همسایگی مرتبه پنجم در گرافن

آرش، فاطمه ؛ حمزه، معیری؛ علیرضا، حکیمی فرد؛ نعمت، طهماسبی
دانشکده علوم پایه ، دانشگاه صنعتی جندی شاپور دزفول ، خوزستان، دزفول، روبروی پایگاه چهارم شکاری
گروه فیزیک، دانشگاه صنعتی جندی شاپور دزفول

چکیده

کربن نقش یگانه ای در طبیعت بازی می‌کند. شکل دو بعدی کربن گرافن نامیده می‌شود که بهترین آلوتروپ قابل مطالعه برای کربن است و به شکل شش ضلعی منتظم (لانه زنبوری) می‌باشد. روش تنگ بست برای سال‌های متمادی یک مدل مناسب برای توصیف ساختار الکترونیکی در مولکول‌ها و جامدات بوده است که در توصیف ویژگی‌های خاص گرافن مثل بدون گپ بودن طیف انرژی‌اش و پاشندگی خطی که به تجربه ثابت شده‌اند موفق بوده‌است. در این مقاله به دنبال ساختن ماتریس هامیلتونی و بدست آوردن رابطه پاشندگی گرافن با در نظر گرفتن توابع همپوشانی توابع موج تا همسایگی مرتبه پنجم هستیم .

واژه های کلیدی: هامیلتونی تنگ بست، رابطه پاشندگی، همسایگی مرتبه بالا

Tight binding Hamiltonian for fifth order neighborhood in Graphene

Arash, Fatemeh; Moayeri, Hamzeh; Ailreza, Hakimifard; Nemat, Tahmasebi
Jundi-Shapur University of Technology, Dezful, Iran

Abstract

Carbon plays a unique role in nature. The two-dimensional shape of carbon is called graphene , which is the best allotrope for carbon, and is a regular hexagonal shape. For many years, the tightening method has been a suitable model for describing the electronic structure of molecules and solids, which has been successful in describing the specific properties of graphene, such as the energy-free spectrum and linear scattering that have been proven by experience. In this paper, we seek to construct the Hamiltonian matrix and obtain the graphene dispersion relationship by considering the overlap functions of the wave to fifth order functions.

Keywords: *Tight binding Hamiltonian , Dispersion relation , Higher order neighborhood*

مقدمه

گرافن نام یکی از آلوتروپ‌های کربن است. این ماده با استفاده از یک ساختار بلوری لانه زنبوری دوبعدی تشکیل‌شده است [۱،۲]تقریب تنگ بست به مواردی می‌پردازد که در آن همپوشانی توابع موج اتمی آن قدر هست که اعمال تصحیحات در تصویر اتم‌های منزوی لازم باشد ولی به قدری نیست که توصیف اتمی را کاملاً بی‌ربط نماید. این تقریب عمدتاً برای توصیف ساختار الکترونی نارساناها مفید است. تقریب تنگ بست سوای کاربرد عملی، روش آموزنده ای برای مشاهده‌ی پتانسیل دوره‌ای بلور مطابق قضیه بلاخ، مکمل آن چه که مدل الکترون تقریباً آزاد می‌دهد ارائه می‌کند.[۳]

برخی از دلایل محبوبیت این مدل عبارتند از :

۱- اجرای آن کاملا ساده است.

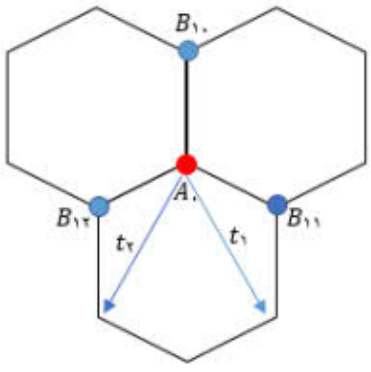
۲- تصویراتمی فضای واقعی مناسب است به عنوان مثال در محاسبات سطح و خوشه برای ابرشبکه‌های کوتاه مدت

۳ - شامل تقارن صحیح کریستال درگروه فضایی است و از این رو ، اثرات مخلوط کردن باند و عدم تقارن وارون را تولید می‌کند.

از ویژگی‌های عمومی نوارهای تنگ بست می‌توان به باریک بودن و غیرسهمی بودن آنها اشاره کرد. از این رو آنها اغلب برای توصیف فلزات انتقال و نیمه هادی‌های شکاف باند غیر مستقیم استفاده شده‌اند. بدیهی است که توصیف اتمی اطلاعات دقیق‌تری نسبت به مدل‌های با جرم موثر ارائه می‌دهد.به عنوان مثال، این امر خصوصا در بررسی تاثیر انواع پیوندهای مختلف سطحی در ساختارهای فاقد یون مشترک بسیار مفید است .[٤]

ساختار نوارهای انرژی الکترونیکی و مناطق بریلوئن برای گرافن با استفاده از تقریب تنگ بست توسعه یافته است . گرافیت یک نیمه هادی با انرژی تجمعی صفر است ، یعنی هیچ الکترون آزادی در دمای صفر وجود ندارد، اما آنها در دماهای بالاتر با تحریک به یک باند مجاور با بالاترین درجه که به طور معمول پر می‌شود ایجاد می‌شوند. الکترو رسانا با پیش فرض‌هایی در مورد میانگین مسیر آزاد به دست می‌آید . [۵]

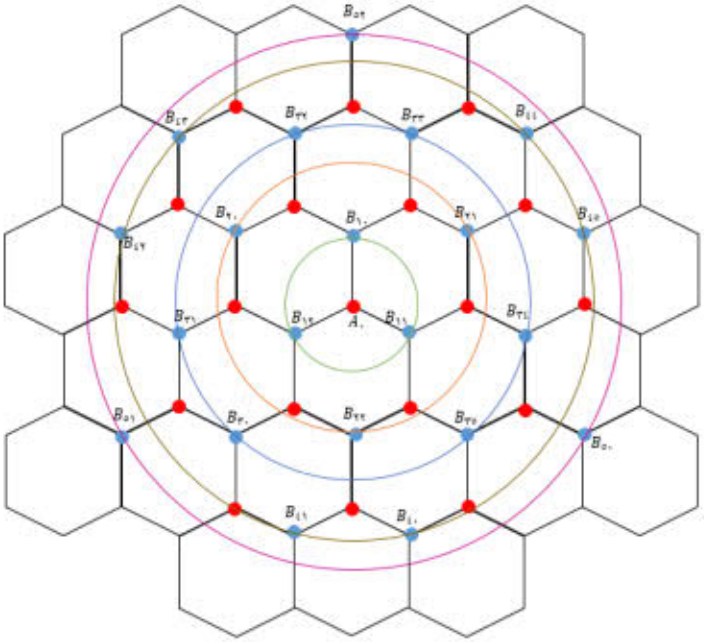
محاسبات



شکل(۱) نمایش بردارهای پایه در شبکه گرافن

بردارهای پایه‌ی t_1 و t_2 را به صورت زیر تعریف می‌کنیم

$$\vec{t}_1 = \frac{\sqrt{3}}{2} a\,\hat{i} - \frac{3}{2} a\,\hat{j}$$
$$\vec{t}_2 = -\frac{\sqrt{3}}{2} a\,\hat{i} - \frac{3}{2} a\,\hat{j} \qquad (۱)$$



شکل (۲) نمایش مرتبه‌های یک تا پنج در گرافن

براساس شکل (۲) همسایگی‌ها را مشخص می‌کنیم سپس می‌توانیم روابط زیر را بنویسیم :

همسایگی مرتبه اول $= B_{10}, B_{11}, B_{12}$

همسایگی مرتبه دوم $= B_{20}, B_{21}, B_{22}$ (۲)

همسایگی مرتبه سوم $= B_{30}, B_{31}, B_{32}, B_{33}, B_{34}, B_{35}$

همسایگی مرتبه چهارم $= B_{40}, B_{41}, B_{42}, B_{43}, B_{44}, B_{45}$

همسایگی مرتبه پنجم $= B_{50}, B_{51}, B_{52}$

$$H_2 = -\sum_{R_l} e^{-ik.R_l} \int d^3r\, \varphi^*\,[(r-a)-R_l]\, H\, \varphi(r) \qquad (3)$$

عبارت داخل انتگرال را هم ارز با λ در نظر می‌گیریم و رابطه (۳) را به عنوان انرژی لازم برای پرش به همسایه غیرهمنام تعریف می‌کنیم طبق این رابطه می‌توانیم بنویسیم:

$$H_2 = \{[\lambda_1(e^{-ik.B_{10}} + e^{-ik.b_{11}} + e^{-ik.B_{12}})] + [\lambda_2(e^{-ik.B_{20}} + e^{-ik.B_{21}} + e^{-ik.B_{22}})] + [\lambda_3(e^{-ik.B_{30}} + e^{-ik.B_{31}} + e^{-ik.B_{32}} + e^{-ik.B_{33}} + e^{-ik.B_{34}} + e^{-ik.B_{35}})] + [\lambda_4(e^{-ik.B_{40}} + e^{-ik.B_{41}} + e^{-ik.B_{42}} + e^{-ik.B_{43}} + e^{-ik.B_{44}} + e^{-ik.B_{45}})] + [\lambda_0(e^{-ik.B_{00}} + e^{-ik.B_{01}} + e^{-ik.B_{02}})]\}. \qquad (4)$$

$$\cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}ak_x\right) = \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}ak_{0,x}\right) - \frac{\sqrt{3}}{2}a\sin\left(\frac{\sqrt{3}}{2}ak_{0,x}\right)(k_x - k_{0,x}) + \cdots$$

$$\cos\left(\frac{3}{2}ak_y\right) = \cos\left(\frac{3}{2}ak_{0,y}\right) - \frac{3}{2}a\sin\left(\frac{3}{2}ak_{0,y}\right)(k_y - k_{0,y}) + \cdots$$

$$\sin\left(\frac{3}{2}ak_y\right) = \sin\left(\frac{3}{2}ak_{0,y}\right) + \frac{3}{2}a\cos\left(\frac{3}{2}ak_{0,y}\right)(k_y - k_{0,y}) + \cdots \qquad (5)$$

$$q_x \equiv a(k_x - k_{0,x}) \quad و \quad q_y \equiv a(k_y - k_{0,y}) \qquad (6)$$

با بدست آوردن مختصات هر یک از همسایه‌ها بر حسب $\vec{t}_1$ و $\vec{t}_2$ و جایگذاری در معادله بالا و سپس بسط تیلور آن با کمک رابطه‌های (۵) و(۶) و جایگذاری نقاط دیراک در معادله بدست آمده به روابط زیر می‌رسیم:

برای نقاط:

$$\left(\frac{4\pi}{3a\sqrt{3}}, 0\right) \quad , \quad \left(\frac{-2\pi}{3a\sqrt{3}}, \frac{2\pi}{3a}\right) \quad , \quad \left(\frac{-2\pi}{3a\sqrt{3}}, \frac{-2\pi}{3a}\right) \qquad (7)$$

$$H_2 = \left\{\left[\lambda_1\left(-\frac{3}{2}q_x - \frac{3}{2}iq_y\right)\right] + [\lambda_2(3q_x + 3iq_y)] + \left[\lambda_3\left(\frac{3}{2}q_x + \frac{3}{2}iq_y\right)\right] + \left[\lambda_4\left(-\frac{15}{2}q_x - \frac{15}{2}iq_y\right)\right] + [\lambda_0(-6q_x - 6iq_y)]\right\} \qquad (8)$$

و برای سه نقطه :

$$\left(\frac{-4\pi}{3a\sqrt{3}}, 0\right) \quad , \quad \left(\frac{2\pi}{3a\sqrt{3}}, \frac{2\pi}{3a}\right) \quad , \quad \left(\frac{2\pi}{3a\sqrt{3}}, \frac{-2\pi}{3a}\right) \qquad (9)$$

$$H_2 = \left\{\left[\lambda_1\left(+\frac{3}{2}q_x - \frac{3}{2}iq_y\right)\right] + [\lambda_2(-3q_x + 3iq_y)] + \left[\lambda_3\left(-\frac{3}{2}q_x + \frac{3}{2}iq_y\right)\right] + \left[\lambda_4\left(+\frac{15}{2}q_x - \frac{15}{2}iq_y\right)\right] + [\lambda_0(+6q_x - 6iq_y)]\right\} \qquad (10)$$

حال می‌توانیم این دو معادله را در ماتریس هامیلتونی بنویسیم:

$$\text{ماتریس هامیلتونی} = \begin{pmatrix} -H_1 & -H_2^* \\ -H_2 & -H_1 \end{pmatrix} \qquad (11)$$

حاصل بدست آمده ازمعادله‌های (۸)و(۱۰) را طبق رابطه (۱۱) می‌توانیم در دوماتریس جداگانه بنویسیم. برای سه نقطه ذکر شده در رابطه(۷)به ماتریس و برای سه نقطه ذکر شده در رابطه (۹) یک ماتریس دیگر تعریف می‌کنیم.

نتیجه‌گیری

گرافن ساختار دو بعدی از یک لایه منفرد شبکه لانه زنبوری کربنی می‌باشد. گرافن به علت داشتن خواص فوق‌العاده در رسانندگی

الکتریکی و رسانندگی گرمایی، چگالی بالا و تحرک‌پذیری حامل‌های بار، رسانندگی اپتیکی[٦] و خواص مکانیکی[٧] به ماده‌ای منحصربفرد تبدیل شده‌است. به دلیل همین ویژگی‌های خاص است که موردتوجه فیزیکدانان قرار گرفته است و ما نیز سعی کردیم یکی از این ویژگی ها را بررسی کنیم . ابتدا یک نقطه را به عنوان مبدا در نظر گرفتیم و تا مرتبه پنجم همسایگی‌های غیرهمنام را یافتیم و سپس با استفاده از روش تنگ بست نشان دادیم که نقاط دوگانه دیراک یعنی $\acute{K}$ها ,Kها که به درجه آزادی «وادی» یا « شبه اسپین» نیز مشهور است برای تمامی همسایگی‌ها ثابت می‌مانند یعنی همان شش نقطه‌ای که در روابط (۷) و(۹) به آن اشاره کردیم. متوجه می‌شویم که مهم نیست نقطه مبدا را کجا در نظر بگیریم زیرا این نقاط در هر جایی ثابت می‌ماند.

مرجع

١-graphene definition, meaning – what is graphene in the British English Dictionary & Thesaurus – Cambridge Dictionaries Online. ambridge.org.

٢- Merriam-Webster, Graphene

٣-. Sirichok Jungthawan and Sukit Limpijumnong , Atomic Arrangement and Its Effects on Electronic Structures of Graphene ,٢٠١٦

٤-Loc c. Lew Yan Voon, B.A , M.A , M.Sc, Electronic And Optical Properyices of Semiconductors: A Study Based On The Empirical Tight Binding Model .١٩٩٣

٥-P.R.Wallace, The Band Theory Of Graphite , , ١٩٤٦

٦-R.R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, et al. Fine structure constant defines visualtransparency of graphene. Science ٣٢٠ (٥٨٨١):١٣٠٨

٧-Geim, A. K. , and P. Kim. - Carbon wonderland. Scientific American. Novoselov. ٢٠٠٧

اثر هال کوانتومی صحیح در گرافن دولایه با چینش ساده

محمدی، یاور

گروه فیزیک، دانشگاه فرهنگیان، تهران

چکیده

با استفاده فرمول کوبو رابطه‌ای تحلیلی برای رسانش هال گرافن دولایه با چینش ساده بدست می آوریم. رابطه بدست آمده نشان می دهد که رسانش هال این ساختار گرافنی برابر مجموع رسانش هال دو گرافن تک لایه با پتانسیلهای شیمیایی $\mu+t_1$ و $\mu-t_1$ می باشد که t_1 انرژی پرش بین لایه‌ای و μ پتانسیل شیمیایی گرافن دولایه است. در نتیجه اثر هال کوانتومی این ساختار خواص جالبی از جمله وجودتغییرات پله‌ای با دو برابر مقدار معمول در رسانش هال گرافن تک لایه و به تبع غیبت برخی از فلاتها در برخی مقادیر پتانسیل شیمیایی، وابسته بودن رابطه کوانتش هال به پتانسیل شیمیایی و به ویژه یکنوا نبودن رابطه کوانتش اثر هال در مقادیر کم پتانسیل شیمیایی را نشان می دهد که در دیگر ساختارهای گرافنی مشاده نشده است و می تواند به عنوان خصیصه برجسته‌ای جهت شناسایی این ساختار به کار رود.

واژه های کلیدی: *گرافن دو لایه با چینش ساده، اثر هال کوانتومی، فرمول کوبو، مدل تنگ بست قوی.*

Integer quantum Hall effect in AA-stacked bilayer graphene

Mohammadi, Yawar

Department of Physics, Farhangian University, Tehran

Abstract

We obtain an analytical expression for the Hall conductivity in AA-stacked bilayer graphene within the linear response Kubo formalism. According to this expression Hall conductivity of AA-stacked bilayer graphene is sum of Hall conductivity of two graphene sheets with $\mu+t_1$ and $\mu-t_1$ chemical potential, where t_1 is the inter-layer hopping energy and μ is the chemical potential. Consequently, Hall conductivity of AA-stacked bilayer graphene exhibits interesting properties such as $8e^2/h$-steps change for special values of the chemical potentials and chemical-dependent quantization relation which has not been observed in other graphene-based nanostructures and can be used as a signature to identify this structure.

***Keywords**: AA-stacked bilayer graphene, Integer quantum Hall effect, Kubo formula, tight-binding model.*

PACS No. 75, 81

مقدمه

گرافن چند لایه به صورت طبیعی در پیکربندی‌های ABA و ABC در طبیعت یافت می شود و می توان آنرا با استفاده از روش هایی مثل لایه برداری مکانیکی و رشد بلوری ورآراستی به ترتیب جداسازی و سنتز کرد. بررسی‌های اخیر نشان می دهد که خواص ساختارهای گرافنی چند لایه به تعداد لایه و نوع چینش لایه‌ها بستگی دارند[۲،۱]. برخی از ویژگیهای جالب ساختارهای گرافنی چند لایه را می توان در مراجع [۴،۳،۲،۱] یافت. نوع دیگری از گرافن چند لایه که در برخی از روش‌های سنتز مشاهده شده است [۶،۵] ساختارهای گرافنی چند لایه با چینش AAA می باشند که در آنها هر اتم کربن از لایه بالایی دقیقا بالای اتم مشابه از لایه زیرین قرار دارد. به دلیل این چینش بخصوص ساختار نواری این ساختار ترکیبی از ساختار نواری گرافنهای تک لایه با پتانسیلهای شیمیایی متفاوت و متناسب با تعداد لایه‌ها و انرژی پرش بین لایه-ای آن است[۷]. این ساختار نواری بخصوص منجر به بروز خواص جالبی [۱۰،۹،۸] در گرافن دو لایه با چینش ساده می شود.

یکی از خواص جالب گاز الکترونی دو بعدی اثر هال کوانتومی است[۱۱]. بررسی این اثر از اولین مشاهدات تجربی برد

که تایید کننده بررسی‌های نظری صورت گرفته در گرافن بود. این کمیت فیزیک در دیگر ساختارهای گرافنی هم مطالعه شده است[۱۱،۱۲،۱۳،۱۴]. هدف از این مقاله بررسی ویژگیهای رسانش هال در گرافن دو لایه با چینش ساده است. نتایج مقاله نشان می دهد که رابطه کوانتش رسانش هال و بستگی آن به پتانسیل شیمیایی در این ساختار با دیگر ساختارهای گرافنی متفاوت است در نتیجه این کمیت فیزیک می تواند به عنوان خصیصه برجسته‌ای جهت شناسایی این ساختار به کار رود.

هامیلتونی و فرمول بندی رسانش هال کوانتومی

هامیلتونی گرافن دولایه با چینش ساده در تقریب نزدیکترین همسایه مدل تنگ بست قوی را می توان به صورت[۸]

$$\hat{H}=\begin{pmatrix}\hat{H}_{SLG} & t_1\hat{1}\\ t_1\hat{1} & \hat{H}_{SLG}\end{pmatrix} \qquad (۱)$$

نوشت که در آن $\hat{1}$ ماتریس یکه 2×2 و t_1 انرژی پرش بین لایه‌ای و $\hat{H}_{SLG}=v_F\vec{\sigma}^*.\vec{p}$ و $\hat{H}_{SLG}=v_F\vec{\sigma}.\vec{p}$ به ترتیب هامیلتونی الکترونی گرافن تک لایه در اطراف نقطه دیراک $\vec{K}$ و $\vec{K}'$ در این تقریب است که در آن v_F سرعت فرمی، $\vec{p}=(p_x,p_y)$ تکانه کانونیک دو بعدی و $\vec{\sigma}=(\sigma_x,\sigma_y)$ ماتریسهای پائولی هستند.

حال فرض کنید که میدان مغناطیسی یکنواختی در راستای محور z و عمود بر صفحات گرافن دو لایه، $\vec{B}=\pm B\vec{e}_z$، اعمال شود. هامیلتونی معادله (۱) در حضور میدان مغناطیسی را می توان با جایگزینی تکانه کانونیک با تکانه جنبشی مستقل از پیمانه، $\vec{p}\to\vec{\Pi}=\vec{p}+e\vec{A}(\vec{r})$، (مشهور به جایگزینی پیرلز) بدست آورد که در آن $\vec{A}(\vec{r})$ پتانسیل برداری مربوط به میدان مغناطیسی مورد نظر، $B=\vec{\nabla}\times\vec{A}(\vec{r})$، است. با انتخاب پیمانه ناوردایی $\vec{A}(\vec{r})=(-By;0,0)$ انتقالی در رستای محور x حفظ می شود. بنابراین می توان ماتریس تابع موج الکترونی را به صورت $\hat{\psi}(x,y)=\frac{e^{ik_x x}}{\sqrt{L_x}}\hat{\phi}(y)$ نوشت. ابتدا حالت $\vec{B}=B\vec{e}_z$ را در نظر می گیریم. با تغییر متغیر $\eta=\frac{y}{l_B}-l_Bk_x$ که در آن $l_B=\sqrt{\frac{\hbar}{eB}}$ طول مغناطیسی است می توان هامیلتونی گرافن تک لایه را به صورت[۱]

$$\hat{H}_{SLG}=-\hbar\omega_c\begin{pmatrix}0 & a^{\mp}\\ a^{\pm} & 0\end{pmatrix} \qquad (۲)$$

نوشت که در آن $\omega_c=\sqrt{2}v_F/l_b$ بسامد سیکلوترونی است و عملگرهای $a^+=(\eta-\partial/\partial\eta)/\sqrt{2}$ و $a^-=(\eta+\partial/\partial\eta)/\sqrt{2}$ همانند عملگرهای نردبانی نوسانگر هماهنگ ساده دارای خاصیت جابجایی $\left[a^-,a^+\right]_-=1$ می باشند. در رابطه (۲) علامتهای بالایی (پایینی) برای هامیلتونی مربوط به نقطه دیراک $\vec{K}$ ($\vec{K}'$) است. بنابراین رابطه ویژه مقداری معادله شرودینگر مربوطه را می توان به صورت

$$\begin{pmatrix}0 & -\hbar\omega_c a^{\mp} & t_1 & 0\\ -\hbar\omega_c a^{\pm} & 0 & 0 & t_1\\ t_1 & 0 & 0 & -\hbar\omega_c a^{\mp}\\ 0 & t_1 & -\hbar\omega_c a^{\pm} & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\phi^{A}\\ \phi^{B}\\ \phi^{A}\\ \phi^{B}\end{pmatrix}=E\begin{pmatrix}\phi^{A}\\ \phi^{B}\\ \phi^{A}\\ \phi^{B}\end{pmatrix} \qquad (۳)$$

نوشت. با حل معادله بالا (برای نقطه دیراک $\vec{K}'$) می توان طیف ویژه مقادیر و ویژه توابع مربوطه،

$$E_n^{\lambda,\nu}=\lambda\hbar\omega_c\sqrt{n}+\nu t_1,\quad n=0,1,2,\ldots,\ \lambda=\pm,\ \nu=\pm \qquad (۴\text{ الف})$$

$$\hat{\psi}_n^{\lambda,\nu}(x)=\frac{e^{ikx}}{\sqrt{L_x}}\begin{pmatrix}a_n\varphi_{n-1}(\bar{y})\\ -\lambda b_n\varphi_n(\bar{y})\\ \nu a_n\varphi_{n-1}(\bar{y})\\ -\lambda\nu b_n\varphi_n(\bar{y})\end{pmatrix} \qquad (۴\text{ ب})$$

را بدست آورد، که در اینجا $\varphi_n(\bar{y})$ توابع نوسانگر هماهنگ ساده یک بعدی هستند که در آنها $\bar{y}=y-k_xl_B^2$ و همچنین $a_n=\sqrt{(1-\delta_{n,0})/2}$ و $b_n=\sqrt{(1+\delta_{n,0})/2}$ می باشند. توابع موج مربوطه برای نقطه دیراک $\vec{K}'$را می توان با جابجا کردن $a_n\varphi_{n-1}(\bar{y})$ و $b_n\varphi_n(\bar{y})$ بین سطرهای ۱ با ۲ و ۳ با ۴ بدست آورد. علاوه بر آن به راحتی می توان نشان داد که در حالتی که میدان مغناطیسی در خلاف جهت محور z اعمال شده باشد، ماتریس تابع موج مربوط به هر نقطه دیراک را می‌توان تنها با جایگزینی‌های $\lambda\to-\lambda$ و $\bar{y}=y-k_xl_B^2\to\bar{y}=y+k_xl_B^2$ از ماتریس تابع موج نقطه دیراک دیگر در حالتی که میدان مغناطیسی در جهت محور z اعمال شده باشد بدست آورد.

در این مقاله رفتار مولفه عرضی رسانش یعنی رسانش هال در محدوده پاسخ خطی بررسی می شود. بنابراین می توان با استفاده از فرمول کوبو رسانش هال را به صورت[۳]

$$\sigma_{xy}=g_sg_v\frac{i\hbar e^2}{L_xL_y}\sum_{\zeta,\zeta'}[f(E_\zeta)-f(E_{\zeta'})]\frac{\langle\zeta|\hat{v}_x|\zeta'\rangle\langle\zeta'|\hat{v}_y|\zeta\rangle}{(E_\zeta-E_{\zeta'})^2} \qquad (۵)$$

نوشت که در آن $g_s=2$ $(g_v=2)$ ناشی از تبهگنی دوگانه اسپین(نقاط دیراک)، $f(\varepsilon_\zeta)=1/(1+e^{(\varepsilon_\zeta-\mu)/k_BT})$ تابع توزیع فرمی-

دیراک ، $|\zeta\rangle=|n,\lambda,\nu,k_x\rangle$ ویژه توابع سیستم در نمادگذاری دیراک و E_ζ ویژه مقدار انرژی مربوطه است. ماتریسهای $\hat{v}_x$ و $\hat{v}_y$ را می توان به کمک روابط $\hat{v}_x=\partial\hat{H}/\partial p_x$ و $\hat{v}_y=\partial\hat{H}/\partial p_y$ از معادله (۱) و بعد از انجام برخی محاسبات به صورت

$$\langle\zeta|\hat{v}_y|\zeta'\rangle=\mathrm{sgn}(B)\frac{iv_F}{2}(\lambda' a_n b_{n+1}\delta_{n',n+1}-\lambda a_n b_n\delta_{n',n-1})\delta_{\nu,\nu'}\delta_{k_x k_x'} \quad (۶\text{ الف})$$

$$\langle\zeta|\hat{v}_x|\zeta'\rangle=\frac{v_F}{2}(\lambda' a_n b_{n+1}\delta_{n',n+1}+\lambda a_n b_n\delta_{n',n-1})\delta_{\nu,\nu'}\delta_{k_x k_x'} \quad (۶\text{ ب})$$

نوشت. با انجام انتگرال k_x و اعمال اصل طرد پائولی می توان رسانش هال را به صورت

$$\sigma_{xy}=\mathrm{sgn}(B)\frac{4\hbar e^2 v_F^2}{4\pi l_B^2}\sum_{\nu,\lambda,\lambda',n,n'}\frac{f(E_n^{\lambda,\nu})-f(E_{n'}^{\lambda',\nu'})}{(E_n^{\lambda,\nu}-E_{n'}^{\lambda',\nu'})^2}a_n^2 b_{n+1}^2\delta_{n',n+1} \quad (۷)$$

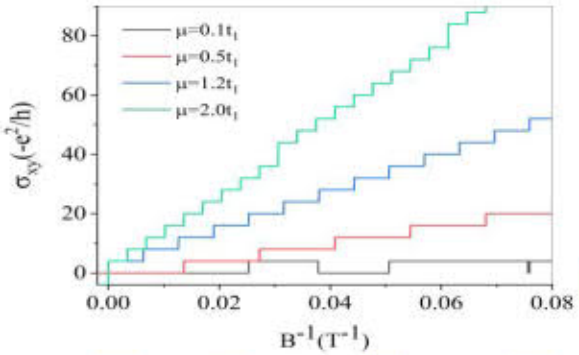
نوشت. با جایگذاری ویژه مقادیر انرژی در رابطه بالا و انجام برخی محاسبات می توان آن را به صورت

$$\sigma_{xy}=\frac{4e^2\,\mathrm{sgn}(B)}{h}\sum_{\nu,n}(n+\frac{1}{2})[f(E_n^{+,\nu})-f(E_{n+1}^{+,\nu})+f(E_n^{-,\nu})-f(E_{n+1}^{-,\nu})] \quad (۸)$$

نوشت که نشان می دهد رسانش هال گرافن دولایه با چینش ساده برابر با مجموع رسانش هال دو گرافن تک لایه با پتانسیلهای شیمیایی $\mu+t_1$ و $\mu-t_1$ است. همانطور که در مرجع[۳] نشان داده شده است رسانش هال گرافن تک لایه تابع فردی از پتانسیل شیمیایی است. بنابراین و با توجه به اینکه $\sigma_{xy}(-\mu)=\sigma_{xy}^{SLG}(-[\mu+t_1])+\sigma_{xy}^{SLG}(-[\mu-t_1])$ نتیجه می گیریم که رسانش هال گرافن دو لایه با چینش ساده نیز دارای این خاصیت است. پس هنگام بررسی وایستگی رسانش هال به پتانسیل شیمیایی و میدان مغناطیسی تنها کافی است که نمودارهای مربوطه را برای $B\succ 0$ و $\mu\succ 0$ رسم نمود.

نتایج و بحث

شکل (۱) نمودار رسانش هال را به صورتی تابعی از وارون میدان مغناطیسی و برای مقادیر مختلف پتانسیل شیمیایی در دمای صفر نشان می دهد. در این شکل چند ویژگی جالب رسانش گرافن دو لایه با چینش ساده مشاهده می شود که عبارتند از: الف) وقتی مقدار پتانسیل شیمیایی بزرگتر (کوچکتر) از انرژی پرش بین لایه ای است اولین فلات رسانش هال در $\frac{4e^2}{h}$ (0) نمایان می شود(به تفاوت منحنیهای سبز و آبی با بقیه دقت کنید)، ب) برای بعضی از مقادیر پتانسیل شیمیایی پله هایی با دوبرابر ارتفاع پله های رسانش هال گرافن تک لایه نمایان می شود که به صورت تناوبی تکرار می شوند و در نتیجه برخی از فلاتهای رسانش هال ناپدید می شوند و *از همه مهمتر* اینکه ج) در مقادیر کم پتانسیل شیمیایی (برخلاف نتایج رسانش هال برای سایر ساختارهای دو بعدی) رسانش هال تابع یکنوایی از وارون میدان مغناطیسی نیست. چنین ویژگی هایی باعث می شوند که رابطه کوانتش رسانش هال گرافن دو لایه با چینش کاملا وابسته به پتانسیل شیمیایی باشد. در ادامه منشأ هر کدام از این اثرات را برمبنای خصوصیات ویژه ترازهای لانداوی این ساختار توضیح می دهیم.



شکل ۱ : رسانش هال گرافن دو لایه به ازای مقادیر مختلف پتانسیل شیمیایی

در ابتدا باید توضیح دهیم که ترازهای لانداوی گرافن دولایه شمال دو دسته تراز لانداوی گرافن مانند هستند که یک مجموعه به اندازه t_1 و دیگری به اندازه $-t_1$ در راستای محور انرژی جابجا شده اند. بنابراین تراز $n=0$ مجموعه اول در انرژی t_1 و تراز $n=0$ مجموعه دیگر در انرژی $-t_1$ قرار گرفته است. از طرف دیگر در دمای صفر رابطه (۸) را می توان به صورت

$$\sigma_{xy}=-\frac{4e^2\,\mathrm{sgn}(B)}{h}[\mathrm{sgn}(\mu+t_1)(N+\frac{1}{2})+\mathrm{sgn}(\mu-t_1)(N'+\frac{1}{2})]$$

نوشت که در آن $N=\left[\frac{(\mu+t_1)^2}{2\hbar|eB|v_F^2}\right]$ و $N'=\left[\frac{(\mu-t_1)^2}{2\hbar|eB|v_F^2}\right]$ نشان دهنده آخرین(اولین) تراز لانداوی اشغال شده(خالی) در مجموعه ترازهای مربوطه وقتی $(\mu\pm t_1)\succ 0$ $((\mu\pm t_1)\prec 0)$ است. که $[x]$ نشان دهنده جزء صحیح x می باشد.

اکنون ویژگی اول را توضیح می دهیم. فرض کنید میدان مغناطیسی اعمال شده بسیار بزرگ و $\mu\prec t_1$ باشد. در این صورت برای مجموعه ترازهای جابجا شده به بالا(پایین)، آخرین(اولین)

تراز اشغال شده(خالی) تراز $N=0$ ($N'=0$) می باشد. بنابراین رسانش هال برابر است با $\sigma_{xy}=-\mathrm{sgn}(B)\frac{4e^2}{h}[(0+\frac{1}{2})-(0+\frac{1}{2})]=0$ اما وقتی $\mu>t_1$ و میدان اعمال شده بسیار بزرگ است اولین تراز (یعنی $N=0$ و $N'=0$) از هر دومجموعه اشغال شده است پس رسانش هال $\sigma_{xy}=-\mathrm{sgn}(B)\frac{4e^2}{h}[(0+\frac{1}{2})+(0+\frac{1}{2})]=-\mathrm{sgn}(B)\frac{4e^2}{h}$ می باشد.

برای توضیح ویژگی دوم باید ابتدا منشأ تغییرات معمول $\frac{4e^2}{h}$-پله‌ای در رسانش هال گرافن تک لایه را توضیح دهیم. گرافن تک لایه‌ای تزریق شده با الکترون را در میدان مغناطیسی خیلی بزرگی تصور کنید به گونه ای که تنها تراز لاندوی $n=0$ اشغال شده باشد. با کاهش میدان مغناطیسی اختلاف انرژی بین ترازهای مجاور کاهش می یابد آنها یکی یکی از سطح فرمی عبور کرده و اشغال می شوند. این اتفاق به علت تبهگنی های سیستم برای الکترونهای با هر دو جهت اسپین و در اطراف هر دو نقطه دیراک به طور همزمان رخ می دهد. در نتیجه تغییرات معمول در رسانش هال به صورت پله‌هایی با ارتفاع $\frac{4e^2}{h}$ می باشد. برای مورد گرافن دو لایه با چینش ساده به ازای برخی از مقادیر پتانسیل شیمیایی که شرط $\lambda\hbar\omega_c\sqrt{n_1}+t_1=\lambda\hbar\omega_c\sqrt{n_2}-t_1=\mu$ را برآورده می کنند این اتفاق به صورت همزمان برای ترازهای هر دو مجموعه از ترازهای این ساختار (معادله (٤ الف)) رخ می افتد. در نتیجه با تغیر میدان مغناطیسی ۸ تراز به صورت همزمان اشغال می شوند و شاهد تغیرات $8e^2/h$ در رسانش هال گرافن دو لایه خواهیم بود.

برای توضیح ویژگی سوم ابتدا باید دقت کرد که رسانش هال گرافن تک لایه برای ترازهای تزریق شده با الکترون($\mu>0$) و حفره($\mu<0$) دارای علامت خلاف هم هستند. برای گرافن دو لایه وقتی پتانسیل شیمیایی کمتر انرژی پرش بین لایه باشد داریم $(\mu+t_1)>0$ و $(\mu-t_1)<0$. در نتیجه ترازهای جابجا شده به بالا(پایین) مانند ترازهای تزریق شده با الکترون(حفره) عمل می کند. رقابت بین رسانش هال حاصل از این دو مجموعه تراز در مقادیر کم پتانسیل شیمیایی (که تعدا ترازهای دو مجموعه که با تغیر میدان مغناطیسی از تراز فرمی عبور کرده و اشغال می شوند تقریبا یکسان هستند) سبب بروز رفتار غیر یکنوای رسانش هال(منحنی سیاه رنگ) می شود.

نتیجه گیری

در این مقاله با استفاده از فرمول کوبو رابطه‌ای تحلیلی برای رسانش هال گرافن دولایه با چینش ساده بدست آمد. بررسی رفتار رسانش هال این ساختار در مقادیر مختلف پتانسیل شیمیایی حاکی ازوابستگی شدید کوانتش رسانش هال به پتانسیل شیمیایی بود که بر مبنای رفتار ویژه ترازهای لاندوی این ساختار توضیح داده شد.

سپاسگزاری

این کار با پشتیبانی دانشگاه فرهنگیان انجام شد.

مرجع‌ها

[۱] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov and A. K. Geim; "The electronic properties of graphene"; *Rev. Mod. Phys.* **81** (2009) 109.
[۲] S. D. Saram, S Adam, E. H. Hwang and E. Rossi;" Electronic transport in two-dimensional graphene"; Rev. Mod. Phys. **83** (2011) 407.
[۳] V. P. Gusynin and S. G. Sharapov; *Phys. Rev. Lett.* **95** (2005) 146801.
[٤] Y. Cao, V. Fatemi, Sh. Fang, K. Watanabe, T. Taniguchi, E. Kaxiras and P. Jarillo-Herrero; "Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices"; *Nature* **556** (2018) 43.
[٥] Zh. Liu, K. Suenaga, P. J. F. Harris, and S. Iijima; Open and closed edges of graphene layers; *Phys. Rev. Lett.* **102** (2009) 015501.
[٦] P. Lauffer, K. V. Emtsev, R. Graupner, Th. Seyller, and L. Ley; Atomic and electronic structure of few-layer graphene on SiC(0001) studied with scanning tunneling microscopy and spectroscopy; *Phys. Rev. B* **77**, 155426 (2006).
[٧] Y. Mohammadi, R. Moradian and F. Shirzadi Tabar; "Effects of doping and bias voltage on the screening in AAA-stacked trilayer graphene"; *Solid State Commun.* **193** (2014) 1.
[٨] A. V. Rozhkov, A. O. Sboychakov, A. L. Rakhmanov and F. Nori,; "Electronic properties of graphene-based bilayer systems"; *Phys. Rep.* **648** (2016) 1.
[٩] C. J. Tabert and E. J. Nicol; Dynamical conductivity of AA-stacked bilayer graphene; *Phys. Rev. B* **86** (2012) 075439.
[١٠] A. L. Rakhmanov, A. V. Rozhkov, A. O. Sboychakov and F. Nori; Instabilities of the AA-stacked graphene bilayer; *Phys. Rev. Lett.* **109** (21012) 206801.
[١١] K. von Klitzing, G. Dorda and M. Pepper; New method for high-accuracy determination of the fine-structure constant based on quantized Hall resistance; *Phys. Rev. Lett.* **45** (1980) 494.
[١٢] P. A. Kou, B. E. Feldman, A. J. Levin, B. I. Halperin, K. Watanabe, T. Taniguchi, A. Yacoby; electron-hole asymmetric integer and fractional quantum Hall effect in bilayer graphene; *Science* **345** (2014) 55.
[١٣] A. Kumar, W. Escoffier, J. M. Poumirol, C. Faugeras, D. P. Arovas, M. M. Fogler, F. Guinea, S. Roche, M. Goiran, and B. Raquet; Integer quantum Hall effect in trilayer graphene; *Phys. Rev. Lett.* **107** (2011) 126806.
[١٤] D. S. Lee, C. Ried, T. Beringer, A. H. Castro Neto, K. von Klitzing, U. Starke and J. H. Sme; Quantum Hall effect in twisted bilayer graphene; *Phys. Rev. Lett.* **107** (2011) 216607.

Email address: y.mohammadi@cfu.ac.ir

بررسی ویژگی‌های ترموالکتریکی نانولوله آلی فلزی $C_{20}H_{10}CdN_6O_{8.5}$

وحیدی، حسین ؛ رهنمای علی آباد، حسین اصغر

دانشکده علوم پایه دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار

چکیده

در این مقاله خواص ترموالکتریکی نانولوله آلی فلزی $C_{20}H_{10}CdN_6O_{8.5}$ که شامل چگالی حامل‌ها، ضریب سیبک، هدایت الکتریکی، هدایت گرمایی و بازده ترموالکتریکی در دماهای ۳۰۰ تا ۸۰۰ کلوین پرداخته‌ایم. تمام این فاکتورها نسبت به پتانسیل شیمیایی ترکیب مورد نظر سنجیده شده‌اند. برای محاسبه خواص ترموالکتریکی ترکیب مورد نظر از تقریب ترابرد نیمه کلاسیکی بولتزمن و کد Boltztrap استفاده شده است. بررسی ضریب سیبک نشان می‌دهد که در این ترکیب با افزایش دما، ضریب سیبک برای حامل‌های نوع p کاهش و برای حامل‌های نوع n افزایش می‌یابد. بیشینه بازده ترموالکتریکی ترکیب مورد نظر در جایگاه حامل‌های نوع p، ۱/۰۰۶ و برای حامل‌های نوع n، ۱/۰۰۵ بدست آمده‌اند.

واژه های کلیدی: ویژگی‌های ترموالکتریکی، ضریب سیبک، حامل‌های نوع n

Investigation of the thermoelectric properties of $C_{20}H_{10}CdN_6O_{8.5}$ organometallic nano-tube

Vahidi, Hossein; Rahnamaye Aliabad, Hossein Asghar

Faculty of Science, Hakim Sabzevari university, Sabzevar

Abstract

In this paper, we have investigated the thermoelectric properties of C20H10CdN6O8.5 organic metal nanotubes, including carrier density, Seebeck coefficient, electrical conductivity, thermal conductivity, and thermoelectric efficiency at temperatures of 300 to 800 K. All of these factors have been weighed against the chemical potential of the compound. To calculate the thermoelectric properties of the desired compound, Boltzmann semi-classical transport approximation and Boltztrap code have been used. The study of tuberculosis coefficient shows that in this combination, with increasing temperature, Seebeck coefficient decreases for p-type carriers and increases for n-type carriers. The maximum thermoelectric efficiency of the desired compound was obtained in the position of p-type carriers, 1.006 and for n-type carriers, 1.005.

***Keywords**: thermoelectric properties, Seebeck coefficient, n-type carriers*

PACS No. 70

مقدمه

در سالهای اخیر، اکثر تحقیقات بر روی نانوتکنولوژی و نانوکامپوزیت‌ها معطوف شده است [۱]. نانولوله‌های کربنی از صفحات کربن که ضخامتی به اندازه یک اتم دارند و دارای شکل استوانهای توخالی هستند، در سال ۱۹۹۱ توسط سامیو ایجیما و همکارانش کشف شدند [۲]. این مواد از لوله شدن گرافن تشکیل میشوند که خود گرافن یک تک لایه از ورقه‌های روی هم نشسته گرافیت است [۳]. نانولوله‌ها با توجه به ساختار الکترونی متفاوتی که دارند، دارای خواص نیمه‌هادی یا فلزی هستند [٤].

روش‌های مختلفی برای سنتز و رشد این دسته از مواد وجود دارد که هر کدام خصوصیات خود را دارد. قوس تخلیه الکتریکی

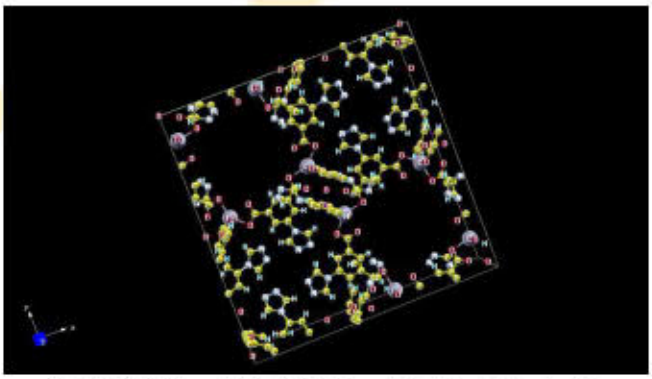
[۵]، تبخیر با لیزر [۶] و رسوب شیمیایی بخار [۷] از جمله این روش‌ها برای ساخت نانولوله کربنی هستند.

این ترکیبات که از ساختارهای خاصی بهره می‌برند، دارای کاربردهای جالب هستند و می‌توان از آن‌ها در مواد کاتالیزوری، مواد ترموالکتریک آلی و جذب انرژی مکانیکی استفاده کرد [۸].

به طور کلی نانولوله‌های کربنی به دو دسته تک دیواره و چند دیواره تقسیم می‌شوند و هر کدام دارای ویژگی های منحصر به فردی هستند که اخیرا، خواص ترموالکتریکی این دسته از نانولوله‌ها توجه محققان را به خود جلب کرده است. ما نیز در این مطالعه به بررسی این مهم می‌پردازیم [۹،۱۰].

روش انجام محاسبات

برای محاسبات این تحقیق ابتدا ساختار نواری ترکیب $C_{20}H_{10}CdN_6O_{8.5}$ را با استفاده از نظریه تابعی چگالی (DFT) با روش امواج تخت بهبود یافته خطی با پتانسیل کامل (FP-LAPW) که از تقریب شیب تعمیم یافته استفاده شده است، بوسیله کد Wien2k [۱۱] بدست آوردیم. در ادامه از نتایج ساختار نواری بدست آمده در تقریب ترابرد نیمه کلاسیکی بولتزمن و کد Boltztrap [۱۲] بهره بردیم و خواص ترموالکتریکی این ترکیب را بدست آوردیم. این ترکیب از ثابت‌های شبکه $a = b = ۲۱/۴۲$ Å و $c = ۹/۸۹$ Å که زاویه‌های بین آن‌ها به صورت $\alpha = \beta = \gamma = ۹۰^\circ$ تعریف شده است. در ساختار بلوری تتراگونال با محورهای متعامد قرار دارد. در شکل (۱) ساختار بلوری این ترکیب نشان داده شده است.



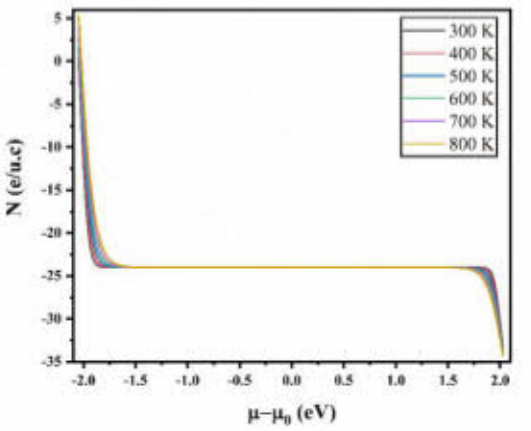
شکل ۱: ساختار بلوری ترکیب نانولوله آلی فلزی $C_{20}H_{10}CdN_6O_{8.5}$

بحث و نتایج

اثر ترموالکتریک تبدیل مستقیم اختلاف دما به ولتاژ الکتریکی یا برعکس آن است. یک دستگاه ترموالکتریک وسیله‌ای است که در صورت وجود اختلاف دما در دو سر آن، یک اختلاف پتانسیل پدید می‌آید و برعکس در صورت اعمال ولتاژ به دو سر آ ن اختلاف دما ایجاد می‌شود.

چگالی حامل‌ها

در شکل (۲) نمودار چگالی حاملها نسبت به پتانسیل شیمیایی در دماهای ۳۰۰ تا ۸۰۰ کلوین برای ترکیب $C_{20}H_{10}CdN_6O_{8.5}$ نشان داده شده است.



شکل ۲: نمودار چگالی حاملها نسبت به پتانسیل شیمیایی در دماهای ۳۰۰ تا ۸۰۰ کلوین برای ترکیب $C_{20}H_{10}CdN_6O_{8.5}$

چگالی حامل‌های منفی نشانگر الکترون‌ها و چگالی حامل‌های مثبت نشان از حضور حفره‌ها دارد که این نوع حامل‌ها در پتانسیل شیمیایی کمتر از ۲- الکترون‌ولت یافت می شود. با توجه به نزدیک بودن مقادیر N در دماهای مختلف می‌توان بیان داشت که اثر دما بر چگالی حامل‌ها پایین است.

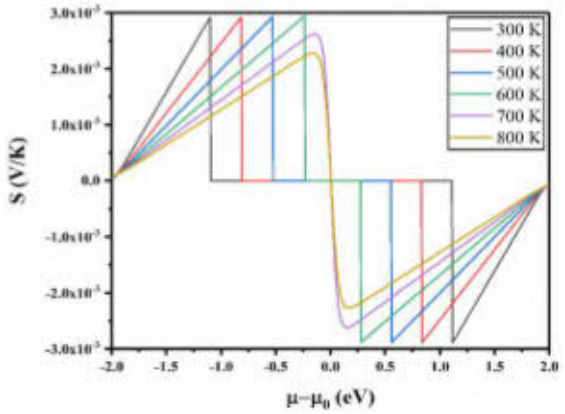
ضریب سیبک

اثر سیبک، تبدیل مستقیم تغییرات دمایی به جریان الکتریسیته است که بعد از کشف آن توسط فیزیکدان آلمانی، توماس جان

سیبک، در سال ۱۸۲۱ میلادی به این نام شناخته می‌شود. معمولاً اثر سیبک به صورت زیر تعریف میشود :

$$\nabla V = -S\nabla T$$

در این رابطه S ضریب سیبک و ∇T تغییرات دمایی است. به طور کلی، ضریب سیبک با دما تغییر میکند و بسیار به ترکیب ماده مورد نظر بستگی دارد. شکل (۳) نشان دهنده ضریب سیبک ترکیب $C_{20}H_{10}CdN_6O_{8.5}$ بر حسب پتانسیل شیمیایی در دماهای ۳۰۰ تا ۸۰۰ کلوین است.

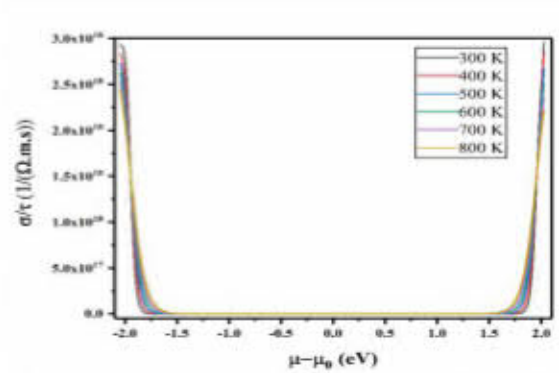


شکل ۳: نمودار ضریب سیبک نسبت به پتانسیل شیمیایی در دماهای ۳۰۰ تا ۸۰۰ کلوین برای ترکیب $C_{20}H_{10}CdN_6O_{8.5}$

علامت ضریب سیبک نوع حامل‌های غالب در ترابرد الکتریکی را تعیین میکند؛ به این صورت که ضریب سیبک برای الکترون‌ها منفی و برای حفره‌ها مثبت است. بررسی ضریب سیبک نشان می‌دهد که در این ترکیب با افزایش دما، ضریب سیبک برای حامل‌های نوع p کاهش و برای حامل‌های نوع n افزایش می‌یابد.

هدایت الکتریکی

ترکیباتی که هدایت الکتریکی بالایی دارند، مقاومت آنها پایین است. در نتیجه گرمای کمتری را هدر می‌دهند و تغییرات دمایی بهتر حفظ می‌کنند. بنابراین ماده‌ای از خصوصیات ترموالکتریکی خوبی برخوردار است که دارای هدایت الکتریکی بالایی باشد. در شکل ٤ نمودار هدایت الکتریکی ترکیب $C_{20}H_{10}CdN_6O_{8.5}$ بر حسب پتانسیل شیمیایی در دماهای ۳۰۰ تا ۸۰۰ کلوین رسم شده است .



شکل ٤: نمودار هدایت الکتریکی بر حسب پتانسیل شیمیایی در دماهای ۳۰۰ تا ۸۰۰ کلوین برای ترکیب $C_{20}H_{10}CdN_6O_{8.5}$

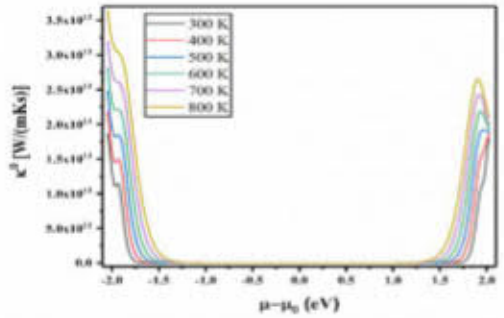
در محدودهٔ گاف نواری هدایت الکتریکی صفر است. در محدودهٔ پتانسیل شیمیایی ۰/۵ − تا ۲− الکترون‌ولت و در محدودهٔ پتانسیل شیمیایی ۰/۵ تا ۲ الکترون‌ولت، رفتار هدایت الکتریکی یکسان است.

هدایت گرمایی

هدایت گرمایی خاصیتی از اجسام برای انتقال گرما می‌باشد که می‌تواند ناشی از سهم الکترونی و یا فونونی ترکیب باشد. در فلزات هدایت گرمایی الکترون‌ها از اهمیت بیشتری برخوردار است و توسط قانون ویدمن فرانتس [۱۳] که بیان می‌دارد نسبت سهم الکترونی هدایت گرمایی κ به هدایت الکتریکی σ در دمای یکسان مقدار ثابت L است و به صورت زیر تعیین می‌شود :

$$L = \kappa/\sigma T = 2.44 \times 10^{-8} W\,\Omega\,K^{-2}$$

شکل (۵) نمودار هدایت گرمایی ترکیب $C_{20}H_{10}CdN_6O_{8.5}$ را بر حسب پتانسیل شیمیایی در دماهای ۳۰۰ تا ۸۰۰ کلوین نشان می‌دهد.



شکل ۵: نمودار هدایت گرمایی بر حسب پتانسیل شیمیایی در دماهای ۳۰۰ تا ۸۰۰ کلوین برای ترکیب $C_{20}H_{10}CdN_6O_{8.5}$

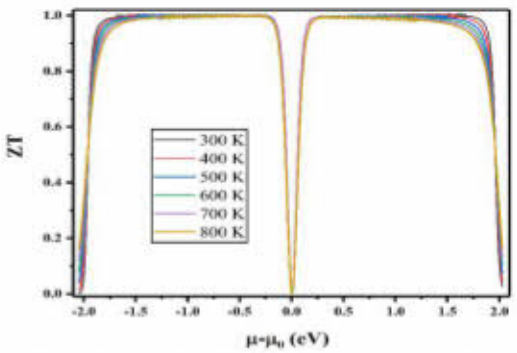
هدایت گرمایی در محدودهٔ گاف نواری صفر است. در محدودهٔ پتانسیل شیمیایی ۰/۵ تا ۲ الکترون‌ولت، اثر دما بر هدایت گرمایی به طور ملموسی تغییر می‌کند و افزایش دما در این محدودهٔ پتانسیل شیمیایی، باعث افزایش هدایت گرمایی ترکیب مورد نظر می‌شود.

بازده ترموالکتریکی

از جمله خصوصیات ترموالکتریکی یک سیستم شامل ضریب سیبک، هدایت الکتریکی و هدایت گرمایی می‌باشد. برای اینکه بتوانیم تمام خصوصیات ترموالکتریکی یک ترکیب را بسنجیم، از فاکتور بازده ترموالکتریکی استفاده میکنیم که در رابطه زیر نشان داده شده است :

$$ZT=S^2\sigma/\kappa T$$

شکل (٦) نمودار بازده ترموالکتریکی ترکیب $C_{20}H_{10}CdN_6O_{8.5}$ را بر حسب پتانسیل شیمیایی در دماهای ۳۰۰ تا ۸۰۰ کلوین نشان می‌دهد.



شکل ٦: نمودار بازده ترموالکتریکی بر حسب پتانسیل شیمیایی در دماهای ۳۰۰ تا ۸۰۰ کلوین برای ترکیب $C_{20}H_{10}CdN_6O_{8.5}$

بازده ترموالکتریکی نسبت به مبدأ پتانسیل متقارن است، بنابراین حامل‌های اکثریت ترکیب بستگی به این دارد که ترکیب در کدام محدودهٔ پتانسیل قرار گرفته باشد. اگر در محدودهٔ پتانسیل مثبت باشد، حامل‌های اکثریت الکترون‌ها و اگر در محدودهٔ پتانسیل منفی باشد، حامل‌های اکثریت حفره‌ها هستند. بیشینه بازده ترموالکتریکی ۰۰٦ / ۱ برای حامل‌های نوع p است و برای حامل‌های نوع n ۱/۰۰۵ است.

نتیجه گیری

خواص ترموالکتریکی ترکیب $C_{20}H_{10}CdN_6O_{8.5}$ در دماهای ۳۰۰ تا ۸۰۰ کلوین محاسبه شده است. با افزایش دما، ضریب سیبک کاهش می‌یابد. در محدودهٔ پتانسیل شیمیایی ۰/۵ تا ۲ الکترون‌ولت و در محدودهٔ پتانسیل شیمیایی ۰/۵ تا ۲ الکترون ولت، رفتار هدایت الکتریکی یکسان است. افزایش دما در محدودهٔ پتانسیل شیمیایی ۰/۵ تا ۲ الکترون‌ولت، باعث افزایش هدایت گرمایی ترکیب مورد نظر می‌شود. بیشینه بازده ترموالکتریکی ۰۰٦ / ۱ برای حامل‌های نوع p است.

مرجع‌ها

[۱] Wagner FE, Haslbeck S, Stievano L, Calogero S, Pankhurst QA, Martinek KP. Before striking gold in gold-ruby glass. *Nature*. 2000 Oct;407(6805):691

[۲] Galpern EG, Bochvar DA. On hypothetical systems: Carbodecahedron, s-icosahedron and carbo-s-icosahedron. InDokl Akad Nauk SSSR 1973 (Vol. 209, pp. 610-612).

[۳] Khan ZH, Husain M. Carbon nanotube and its possible applications.

[٤] Avouris P. Molecular electronics with carbon nanotubes. Accounts of chemical research. 2002 Dec 17;35(12):1026-34.

[٥] Kroto HW, Heath JR, O'Brien SC, Curl RF, Smalley RE. C60: Buckminsterfullerene. Nature. 1985 Nov;318(6042):162.

[٦] Guo T, Nikolaev P, Thess A, Colbert DT, Smalley RE. Catalytic growth of single-walled manotubes by laser vaporization. Chemical physics letters. 1995 Sep 8;243(1-2):49-54.

[۷] Ebbesen TW, Ajayan PM. Large-scale synthesis of carbon nanotubes. Nature. 1992 Jul;358(6383):220.

[۸] Chen J, Gui X, Wang Z, Li Z, Xiang R, Wang K, Wu D, Xia X, Zhou Y, Wang Q, Tang Z. Superlow thermal conductivity 3D carbon nanotube network for thermoelectric applications. ACS applied materials & interfaces. 2012 Jan 25;4(1):81-6.

[۹] Kröning K, Krause B, Pötschke P, Fiedler B. Nanocomposites with p- and n-Type Conductivity Controlled by Type and Content of Nanotubes in Thermosets for Thermoelectric Applications. Nanomaterials. 2020 Jun;10(6):1144.

[۱۰] Chen X, Duan S, Yi W, Singh DJ, Guo J, Liu X. Enhanced Thermoelectric Performance in Black Phosphorus Nanotubes by Band Modulation through Tailoring Nanotube Chirality. Small. 2020 Jun 10:2001820.

[۱۱] Blaha P, Schwarz K, Madsen GK, Kvasnicka D, Luitz J. wien2k. An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties. 2001.

[۱۲] Madsen GK, Singh DJ. BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities. Computer Physics Communications. 2006 Jul 1;175(1):67-71.

[۱۳] Graf MJ, Yip SK, Sauls JA, Rainer D. Electronic thermal conductivity and the Wiedemann-Franz law for unconventional superconductors. Physical Review B. 1996 Jun 1;53(22):15147.

بررسی اثر آلاییدگی بر خواص اپتوالکترونیکی پروسکایت‌های هالید سرب

شریف‌زاده، رقیه[۱]؛ اختریان‌فر، فرشاد[۱]؛ شجاعی، سعید[۱و۲]

[۱] گروه فوتونیک و فناوری پلاسما، دانشکده فیزیک دانشگاه تبریز ، تبریز

[۲] پژوهشکده فیزیک کاربردی و ستاره شناسی دانشگاه تبریز

چکیده

ماده پروسکایت هالید سرب به دلیل خواص اپتوالکترونیکی مناسب آن از جمله موادی است که در سال‌های اخیر برای استفاده در ادوات اپتوالکترونیکی بخصوص در سلول های خورشیدی مورد استفاده قرار گرفته است و تا سال ۲۰۲۰ بازده ۲۲٪ برای سلول‌های خورشیدی پروسکایتی هالید سرب گزارش شده است.اما این ماده علاوه بر خواص فتوفیزیکی عالی آن از مشکل جدی پایداری و سمی بودن سرب رنج میبردو در نتیجه از موضوعات مورد علاقه محققان برای تحقیقات بیشتر است.در این مطالعه ما با هدف کاهش اثر سرب، ساختار $MaPbI_3$ را با کاتیون‌های فلزی Sn^{2+} و Ca^{2+} با غلظت‌های آلاییدگی۱۲,۵٪ و ۲۵٪ آلاییده کرده و براساس رهیافت نظریه تابعی چگالی خصوصیات ساختارنواری، چگالی حالات الکترونی و نمودار جذب اپتیکی ساختارها را بررسی کردیم. به طوری که برای آلاییدگی ساختار با کاتیون Ca افزایش باند گاف و کاهش جذب اپتیکی و برای آلاییدگی ساختار با Sn کاهش باند گاف و افزایش جذب اپتیکی برای طول موج‌های بیش از ۵۰۰ نانومتر را بدست آوردیم.

واژه های کلیدی: پروسکایت، هالید سرب، آلاییدگی پروسکایت، خواص اپتوالکترونیکی، ساختار نواری، چگالی حالات الکترونی، جذب اپتیکی

The effect of doping on the optoelectronic properties of lead halide perovskites

Sharifzadeh, Roghayeh[1]; Akhtarianfar, Farshad[1]; Shojaei, Saeed[1, 2]

[1] Department of Photonics & Plasma Engineering, Faculty Physics, University of Tabriz, Tabriz

[2] Research Institute for Applied Physics& Astronomy, University of Tabriz, Tabriz

Abstract

Lead halide perovskite, due to its suitable electronic properties, is one of the materials used in optoelectronic devices especially in solar cells in recent years. The reports show that the efficiency of perovskite solar cells has been rised to 22% in 2020. Despite to their excellent photophysical properties, this material suffers from a serious problem of lead stability and toxicity so researcher are studying these materials with considerable interest. In this study, with the aim of reducing the effect of lead toxicity, we mixed the structure of $MaPbI3$ with metal cations Sn^{2+} and Ca^{2+} with doping concentrations of 12.5% and 25%. We studied the structural properties, band structure, partial density of state (PDOS), and optical absorption diagram by density functional theory (DFT). Eventually for the doping the structure with Ca cation, we obtained the increase of the gap and the decrease of the optical absorption, and for the doping by Sn, we obtained the decrease of the gap and the optical absorption increase for more than 500 nm wavelength of incident light.

Keywords: Perovskite, Lead halide, Optoelectronic properties, Band structure, Density of State, Optical Absorption

PACS No. 70

مقدمه

مواد پروسکایت هیبرید آلی-معدنی از جمله موادی است که به عنوان لایه جاذب نور در سلول‌های خورشیدی مورد توجه قرار گرفته است. از دلایل استفاده این مواد می‌توان به نیم‌رسانا بودن، داشتن باند ممنوعه پهن و متغییر و همچنین طیف جذبی در محدوده مرئی اشاره کرد[۱]. از مزیت استفاده این مواد ارزان قیمت بودن، پربازده بودن و سنتز در دمای اتاق است به گونه ای که بازده این مواد در سال ۲۰۰۹ از ۳.۸٪ به بیش از ۲۲٪ در سال ۲۰۲۰ رسیده‌است[۲]. البته در مقابل مشکل عدم پایداری و سمیت برای این مواد وجود دارد که همین موضوع از تجاری‌سازی مواد پروسکایت هیبرید آلی-معدنی برای استفاده در ادوات اپتوالکترونیکی جلوگیری کرده است. از همین رو همچنان تحقیقات گسترده بر روی این مواد در حال انجام ست[۳].

ساختار پروسکایت به‌صورت ABX_3 است که در آن A کاتیون تک ظرفیتی، B فلزات دو ظرفیتی و X از عناصر هالوژنی است که معمول ترین آن‌ها هیبرید آلی و معدنی سرب ($APbX_3$) میباشد. بهترین نمونه از نظر خواص اپتوالکترونیکی پروسکایت هالید معدنی $CsPbI_3$ و از پروسکایت های هالید آلی ساختارهای $MaPbI_3$ و $FaPbI_3$ است.

این مواد علی‌رغم خواص فتوفیزیکی عالی از معضل جدی پایداری و سمیت سرب رنج میبرند. با توجه به پژوهش های انجام شده از راه حل‌های این مشکل جایگزینی جزئی (آلاییدگی) سرب است[٤].در همین راستا در این مطالعه آلاییدگی پروسکایت $MaPbI_3$ با جایگزینی با کاتیون فلزی کلسیم و قلع با فرمول شیمیایی $(Ma)_4Pb_3NI_3$ و $(Ma)_8Pb_7NI_3$ که N کاتیون فلزی جایگزین است، به روش نظری و استفاده از نظریه تابع چگالی(DFT[۱])، ساختار باند، چگالی حالات و جذب اپتیکی آن-ها بررسی شده است.

مدل‌ها و روش‌ها

ساختار $MaPbI_3$ را به‌صورت سلول واحد، ابرشبکه متشکل از ٤ سلول واحد و ۸ سلول واحد در نرم‌افزار ATK (2014) طراحی نموده و ساختار را با اتم‌های Sn و Ca با غلظت‌های آلاییدگی ۱۲,۵٪ و ۲۵٪ آلایش کردیم.سپس تمامی محاسبات ازجمله بهینه سازی، محاسبه انرژی کل، ساختار باندی، چگالی حالات الکترونی و جذب اپتیکی براساس رهیافت نظریه تابعی چگالی با نرم افزار کوانتوم اسپرسو انجام شده است.تقریب استفاده شده GGA[۲] و شبه پتانسیل استفاده شده تابع PBE[۳] است.انرژی قطع ۳۰ ریدبرگ و ناحیه بریلوئن ٤×٤×٤ است[٥].

نتایج و بحث‌ها

با آلاییدن ساختار به کاتیون‌های Ca و Sn پارامترهای شبکه تغییر میکند (جدول ۱). با توجه به نتایج به دست آمده اندازه شبکه ساختار آلاییده با غلظت ۲۵٪ کوچکتر از ساختار خالص است و در غلظت ۱۲,۵٪ اندازه شبکه ساختار آلاییده با Sn بزرگتر و با Caکوچکتر از ساختار خالص است. برای ساختار آلاییده با Ca در هر دو غلظت کاهش اندازه شبکه را داریم که به دلیل شعاع یونی کوچکتر C (۱۱٤pm)نسبت به Pb (۱۳۳pm)است. افزایش اندازه شبکه برای ساختار آلاییده با Snدر غلظت ۱۲,۵٪ به دلیل الکترونگاتیوی بزرگتر آن نسبت به Ca میباشد.

جدول ۱: اندازه شبکه

اندازه شبکه (°A)	ساختار	اندازه شبکه (°A)	ساختار
۱۹۹۸,۳۸	$(Ma)_8Pb_8I_{24}$	۹۹۹,٦٦	$(Ma)_4Pb_4I_{12}$
۱۹۹۱,۳۹	$(Ma)_8Pb_7Ca_1I_{24}$	۹۸۹,۹۷	$(Ma)_4Pb_3Ca_1I_{12}$
۱۹۹۹,۵۳	$(Ma)_8Pb_7Sn_1I_{24}$	۹۹٦,٦٥	$(Ma)_4Pb_3Sn_1I_{12}$

جدول ۲: انرژی باند ممنوعه

انرژی باند ممنوعه (eV)	ساختار	انرژی باند ممنوعه (eV)	ساختار
۱,٤۲	$(Ma)_8Pb_8I_{24}$	۱,٤۹	$(Ma)_4Pb_4I_{12}$
۱,٥۹	$(Ma)_8Pb_7Ca_1I_{24}$	۱,۷	$(Ma)_4Pb_3Ca_1I_{12}$
۱,۲۳	$(Ma)_8Pb_7Sn_1I_{24}$	۱,۱	$(Ma)_4Pb_3Sn_1I_{12}$

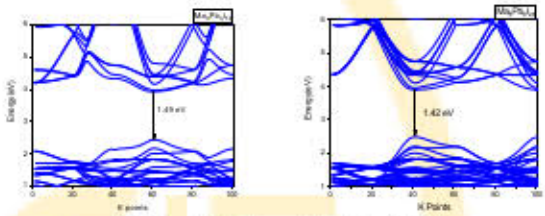
[۱] Density Functional Theory

[۲] Generalized Gradient Approximation

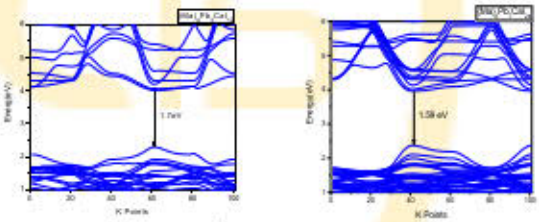
[۳] Perdew-Burke-Ernzerhof

شکل ۱ ساختار نواری را برای ماده خالص و شکل۲و۳ ساختار نواری را به ترتیب برای ماده آلاییده با Ca و Sn با غلظت آلاییدگی ۱۲,۵٪ و ۲۵٪ نشان میدهد. با توجه به جدول۲ و شکلهای ۱ تا۳ انرژی ساختار نواری[4] برای ساختار آلاییده با Ca در هر دو غلظت افزایش داشته و برای Sn کاهش باند گاف نسبت به ساختار خالص به دلیل خاصیت الکترونگاتیوی بیشتر نسبت به Ca و رسانش بیشتر نسبت به Pb مشاهده میشود. با توجه به رفتار اندازه شبکه ساختارها، برای ساختار آلاییده با Ca باند گاف با کاهش غلظت کاهش میابد و برای ساختار آلاییده با Sn با کاهش غلظت افزایش باند گاف را داریم.

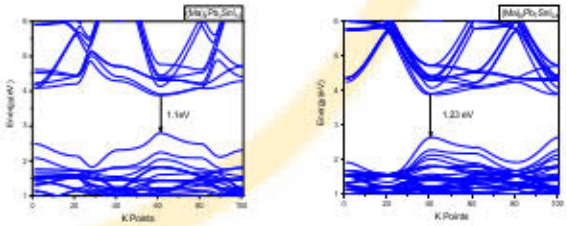
شکل ۱: ساختار نواری ماده خالص



شکل۲: ساختار نواری ماده آلاییده با Ca



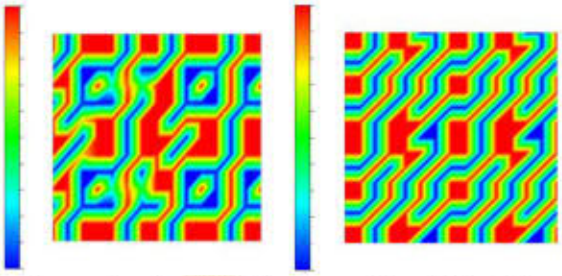
شکل ۲: ساختار باند ماده آلاییده با Sn



شکل ٤ چگالی الکترونی[5] ساختار $Ma_8Pb_8I_{24}$ و $Ma_8Pb_7SnI_{24}$ را نشان می‌دهد.

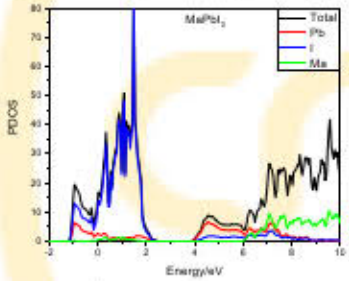
بین اتمهای سرب و ید پیوند کووالانسی برقرار است. اما مولکول آلی(Ma) دارای پیوند یونی بوده که این پیوند را با اتم ید موجود در ساختار برقرار میکند و ارتباط Ma با PbI3 با نیروی واندروالسی است. در ساختار آلاییده با Sn اندرکنش کاتیون دو ظرفیتی میکس شده با ید افزایش و پیوند مولکول آلی با ید کاهش یافته است .

شکل٤: چگالی الکترونی ماده خالص(سمت راست) و ماده آلاییده با Sn (سمت چپ)

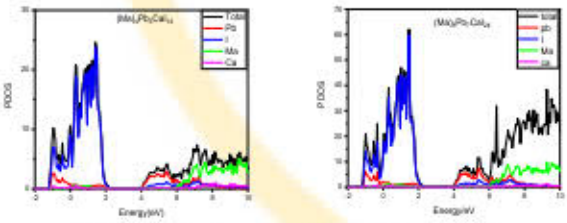


شکل ۵ تا ۷ چگالی حالات جزئی[6] PDOS برای ماده خالص و آلاییده را نشان میدهد.

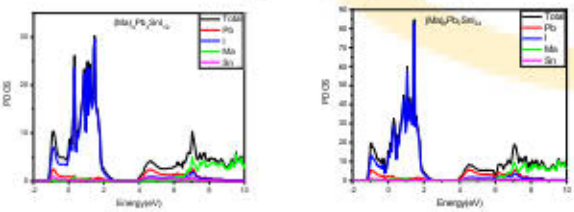
شکل ۵:چگالی حالات جزئی ماده خالص



شکل ٦: چگالی حالات جزئی ماده آلاییده با Ca



شکل۷: چگالی حالات جزئی ماده آلاییده با Sn

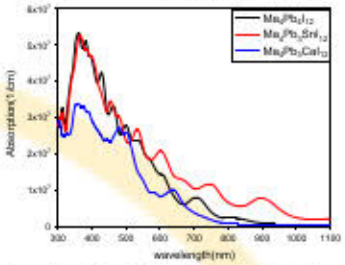


شکل ۸ و ۹جذب اپتیکی ساختارهای بررسی شده را نشان میدهد. نمودار جذب اپتیکی ساختار آلاییده با Sn در هر دو غلظت شبیه

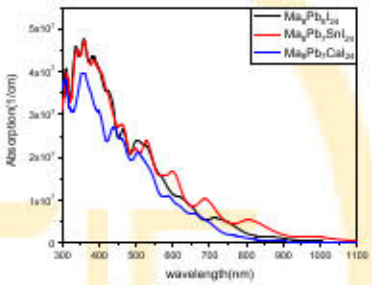
[4] Band structure
[5] Charge Density
[6] Partial Density of state

به ساختار خالص می‌باشد و قله جذبی در حدود ۴۰۰ نانومتر است و برای طول موج‌های بلندتر از حدود ۵۰۰ نانومتر جذب ساختار آلاییده با Sn بیشتر است و شیفت قرمز داریم. برای آلاییدگی با Ca با افزایش غلظت آلاییدگی جذب کاهش می‌یابد و جذب از ساختار خالص پایین تر است.

شکل۸ : جذب اپتیکی برای غلظت آلاییدگی ۲۵٪



شکل۹ : جذب اپتیکی برای غلظت آلاییدگی ۱۲,۵٪



نکته دیگر در نمودار جذب رفتار ساختار آلاییده با قلع در طول موج‌های بزرگتر از ۷۰۰ نانومتر است. این ساختار برای طول موج بیش از ۱۰۰۰ نانومتر هم جذب را نشان میدهد که مطابق با مقاله تجربی گزارش شده است[٦].

نتیجه گیری

کاتیون‌های فلزی Sn و Ca با غلظت های ۱۲,۵٪ و ۲۵٪ با ساختار $MaPbI_3$ برای کاهش اثر سرب آلاییده شده اند و اندازه شبکه ، ساختار باندی، چگالی حالات جزئی و نمودار جذب اپتیکی برای آن‌ها به روش نظریه تابعی چگالی محاسبه شده است. محاسبات کاهش اندازه شبکه را نشان میدهد بجز برای ساختار آلاییده با Sn برای غلظت آلاییدگی ۱۲,۵٪.طبق محاسبات ساختار باندی و چگالی حالات انرژی باند گاف برای آلاییدگی با Ca افزایش و برای Sn افزایش مشاهده میشود. جذب اپتیکی نیز برای آلاییدگی با Sn افزایش و برای Ca کاهش می‌یابد.

مرجع ها

[۱]. Wang, Y., Gould, T., Dobson, J. F., Zhang, H., Yang, H., Yao, X., & Zhao, H. (2013). *Density functional theory analysis of structural and electronic properties of orthorhombic perovskite CH3NH3PbI3. Physical Chemistry Chemical Physics*, **16(4)**, 1424-1429.

[۲]. Yin, W. J., Yang, J. H., Kang, J., Yan, Y., & Wei, S. H. (2015). *Halide perovskite materials for solar cells: a theoretical review. Journal of Materials Chemistry A*, **3(17)**, 8926-8942.

[۳]. Niu, G., Guo, X., & Wang, L. (2015). *Review of recent progress in chemical stability of perovskite solar cells. Journal of Materials Chemistry A*, **3(17)**, 8970-8980.

[٤]. Yang, W., Tang, Y., Zhang, Q., Wang, L., Song, B., & Wong, C. (2017). *Reducing Pb concentration in α-CsPbI3 based perovskite solar cell materials via alkaline-earth metal doping: A DFT computational study. Ceramics International*, **43(16)**, 13101-13112.

[٥]. Mehdizadeh, A., Akhtarianfar, S. F., & Shojaei, S. (2019). *Role of Methylammonium Rotation in Hybrid Halide MAPbX3 (X= Br, Cl, and I) Perovskites by a Density Functional Theory Approach: Optical and Electronic Properties. The Journal of Physical Chemistry C*, **123(11)**, 6725-6734.

[٦]. Ogomi, Y., Morita, A., Tsukamoto, S., Saitho, T., Fujikawa, N., Shen, Q., & Hayase, S. (2014). *CH3NH3Sn x Pb (1−x) I3 Perovskite solar cells covering up to 1060 nm. The journal of physical chemistry letters*, **5(6)**, 1004-1011.

تنظیم پذیری گافهای نواری فوتونی در بلور فوتونی یک بعدی فیبوناچی مرتبه سوم شامل شبه فلز دیراک

مومیوند ، زهره ؛ رضائی، بهروز

دانشکده فیزیک، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

چکیده

در این مقاله طیف عبوری بلور فوتونی یک بعدی فیبوناچی مرتبه سوم شامل شبه فلز دیراک برای قطبش مغناطیسی با استفاده از روش ماتریس انتقال در ناحیه فرکانسی تراهرتز مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج محاسبات نشان می دهد که طیف عبوری ساختار دارای دو گاف نواری فوتونی (براگ و دیراک) است. تنظیم پذیری گافهای نواری فوتونی با تغییر انرژی فرمی شبه فلز دیراک، که می تواند با اعمال ولتاژ گیت خارجی کنترل شود، مورد بررسی قرار گرفت. بعلاوه، اثر زاویه تابش بر روی گافهای فوتونی بررسی گردید. نتایج حاصل نشان می دهد که انرژی فرمی تاثیر قابل ملاحظه ای بر روی هر دو گاف فوتونی دارد، اما زاویه تابش فقط گاف فوتونی براگ را تحت تاثیر قرار می دهد.

واژه های کلیدی: : ***بلور فوتونی، گاف نواری فوتونی، طیف عبوری، شبه فلز دیراک.***

Tuning of photonic band gaps in third-order Fibonacci one-dimensional photonic crystal containing Dirac semimetal

Moomivand, Zohreh; Rezaei, Behrooz

Department of Physics, University of Tabriz, Tabriz, Iran

Abstract

In this paper, the transmission spectrum of the third-order one-dimensional Fibonacci photonic crystal containing Dirac semimetal has been investigated for magnetic polarization in terahertz frequency region, using the transfer matrix method. The calculation results show that the transmission spectrum of the structure has two photonic band gaps (Bragg and Dirac). The tuning of photonic band gaps was investigated by varying the Fermi energy of Dirac semimetal, which can be controlled by applying an external gate voltage. In addition, the effect of incident angle on photonic band gaps was investigated. The obtained results show that the Fermi energy has considerable effect on both photonic band gaps, but the incident angle just affects the Bragg photonic band gap.

Keywords: *Photonic crystal, photonic band gap, transmission spectrum, Dirac semimetal.*

PACS No. *78*

مقدمه

بلورهای فوتونی ساختارهای متناوبی هستند که از مواد با ضرایب شکست مختلف ساخته می شوند [۱]. به دلیل خاصیت تناوبی، این ساختارها بر اساس پراکندگی براگ دارای نواحی فرکانسی ممنوعه بنام گافهای نواری فوتونی هستند، بطوریکه انتشار امواج الکترومغناطیس در این نواحی فرکانسی مجاز نیست. تنظیم پذیری

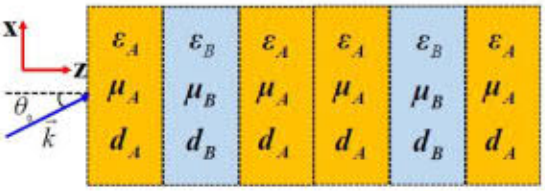
گاف نواری فوتونی در ابزارهای اپتو-الکترونی از اهمیت ویژه ای برخوردار است. لذا برای تنظیم پذیری گاف نواری فوتونی تاکنون از مواد مختلفی نظیر بلور مایع [۲و۳]، گرافن [۴و۵] و غیره در ساختار بلورهای فوتونی استفاده شده است. با وجود این بلور مایع و گرافن از نظر عملی به ترتیب دارای مشکلاتی از قبیل سونیچ زنی زمانی کوتاه و پیچیدگی ساخت در تهیه لایه تک اتمی گرافن می باشند.

اخیراً حالت جدیدی از ماده کوانتومی، بنام شبه فلز دیراک سه بعدی کشف شده است که به گرافن سه بعدی نیز معروف است. این مواد عملکردی مشابه گرافن دارند و مانند گرافن می توان انرژی فرمی آن را با اعمال ولتاژ گیت خارجی بصورت دینامیکی کنترل نمود. نوار رسانش و ظرفیت این مواد در یک یا چند نقطه (معروف به نقاط دیراک) با یکدیگر در تماس هستند. الکترونهای واقع در نزدیکی این نقاط دارای پاشندگی خطی هستند. بنابراین، در مقایسه با فلزات و گرافن دارای تحرک بسیار بالا می باشند. علاوه براین شبه فلز دیراک ترکیبی از خواص فلزی و دی الکتریک را نشان می دهد، یعنی در فرکانس های پایین تر و بالاتر از انرژی فرمی به ترتیب رفتار فلزی و دی الکتریکی نشان می دهند [۶].

از طرفی شبه بلورهای فوتونی که فاقد تناوب کامل هستند و مطابق قاعده معین مثل توالی فیبوناچی یا تو-مورس تولید می شوند، می توانند خواص هر دو ساختار متناوب و تصادفی، مانند مدهای نقص متناوب، نوارهای ممنوعه چندگانه و پیکهای منزوی با ضریب کیفیت بالا را از خود بروز دهند [۷]. در این مقاله طیف عبوری بلور فوتونی یک بعدی فیبوناچی مرتبه سوم شامل شبه فلز دیراک برای قطبش مغناطیسی (میدان مغناطیسی در راستای محور y) را با استفاده از روش ماتریس انتقال در ناحیه فرکانسی تراهرتز مورد مطالعه قرار می دهیم. تنظیم پذیری گافهای نواری فوتونی با تغییر انرژی فرمی شبه فلز دیراک مورد بررسی قرار گرفت. بعلاوه، اثر زاویه تابش بر روی طیف عبوری ساختار مورد نظر بررسی گردید.

روش محاسبات

ساختار مورد مطالعه در این مقاله بلور فوتونی فیبوناچی مرتبه سوم شامل شبه فلز دیراک می باشد که بصورت طرحوار در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱. نمایش طرحوار بلور فوتونی فیبوناچی یک بعدی مرتبه سوم متشکل از لایه های دی الکتریک A و شبه فلز دیراک B

سلول اولیه هر ساختار فیبوناچی مرتبه n ام، F_n ، توسط رابطه $F_{n+1}=\{F_n, F_{n-1}\}$ مشخص می شود، بطوریکه $F_0=\{B\}$ و $F_1=\{A\}$ است. بر این اساس سلول اولیه ساختار شبه تناوبی فیبوناچی مرتبه سوم بصورت $F_3=\{ABA\}$ خواهد بود. پارامترهای فیزیکی مواد تشکیل دهنده ساختار با $\varepsilon_j, \mu_j, d_j$; $(j=A,B)$ مشخص شده است، بطوریکه لایه A از جنس دی الکتریک و لایه B شبه فلز دیراک است و تابع دی الکتریک آن بصورت زیر تعریف می شود [۸]:

$$\varepsilon_B(\omega)=\varepsilon_\infty+i\frac{\sigma}{\varepsilon_0\omega} \qquad (۱)$$

در رابطه فوق ε_∞ ثابت دی الکتریک موثر زمینه، ε_0 گذردهی خلا و σ رسانندگی نوری شبه فلز دیراک بوده و قسمتهای حقیقی و موهومی آن در حد دماهای پایین $T \ll E_F$ بصورت زیر است:

$$\mathrm{Re}\,\sigma(\Omega)=\frac{e^2}{\hbar}\frac{gk_F}{24\pi}\Omega\theta(\Omega-2)$$
$$\mathrm{Im}\,\sigma(\Omega)=\frac{e^2}{\hbar}\frac{gk_F}{24\pi^2}\left[\frac{4}{\Omega}+\Omega\ln\left(\frac{4\varepsilon_\infty^2}{|\Omega^2-4|}\right)\right] \qquad (۲)$$

در رابطه فوق $\Omega=\hbar\omega/E_F$ ، e بار الکترون، $\hbar$ ثابت کاهش یافته پلانک، g ضریب تبهگنی، E_F انرژی فرمی، $k_F=E_F/\hbar v_F$ ممنتوم فرمی و v_F سرعت فرمی و ε_∞ انرژی قطع می باشد. برای محاسبه طیف عبوری ساختار مورد مطالعه از روش ماتریس انتقال مبتنی بر ماتریس انتشار و ماتریس دینامیکی

استفاده می کنیم [۹]. ماتریس انتشار در هر لایه و ماتریس دینامیکی در گذار از یک لایه به لاهی دیگر بصورت زیر است:

$$P_j = \begin{bmatrix} \exp(-ik_{j,z}d_j) & 0 \\ 0 & \exp(ik_{j,z}d_j) \end{bmatrix}, (j = A, B) \qquad (۳)$$

$$D_{j,j+1} = \frac{1}{2}\begin{bmatrix} 1+\eta_j & 1-\eta_j \\ 1-\eta_j & 1+\eta_j \end{bmatrix} \qquad (۴)$$

در روابط فوق $k_{j,z} = (\omega/c)\sqrt{\varepsilon_j \mu_j - \sin^2\theta_0}$، ω فرکانس زاویه ای، c سرعت نور در خلاء، θ_0 زاویه تابش و $\eta_j = \varepsilon_j k_{j+1,z} / \varepsilon_{j+1} k_{j,z}$ است. ماتریس انتقال کل سیستم با رابطه زیر داده می شود:

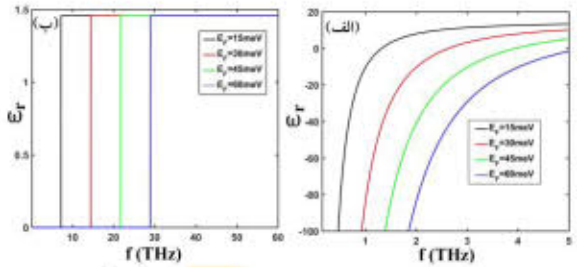
$$M = D_{0,1}P_1 D_{1,2}\cdots P_N D_{N,sub} = \begin{bmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{bmatrix} \qquad (۵)$$

در این رابطه N تعداد لایه های ساختار را نشان می دهد. با استفاده از ماتریس انتقال می توان طیف عبوری کل سیستم را بصورت زیر محاسبه کرد:

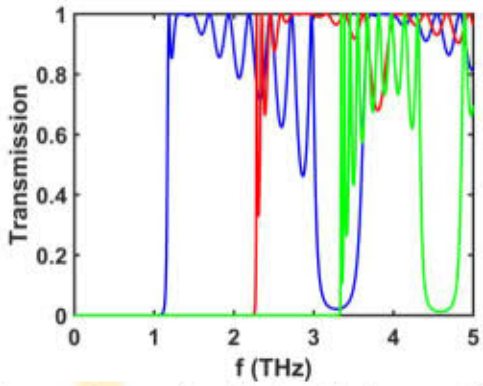
$$T = \left|\frac{1}{m_{11}}\right|^2 \qquad (۶)$$

نتایج و بحث

در این بخش نتایج محاسبات عددی طیف عبوری برای قطبش مغناطیسی گزارش می شود. فرض می شود که لایه A دی الکتریک سیلیکون دی اکسید باشد. پارامترهای فیزیکی مربوط به سیلیکون دی اکسید بصورت $\varepsilon_A = ۲/۲۵$، $\mu_A = ۱$، $d_A = ۵\mu m$ و لایه شبه فلز دیراک برابر با $\mu_B = ۳$، $d_B = ۵\mu m$، $\varepsilon_\infty = ۱۳$، $g = ۴$، $v_F = ۱۰^۶ m/s$ و $\varepsilon_c = ۳$ انتخاب می شوند [۶]. شکل ۲ (الف) و (ب) به ترتیب تغییرات قسمتهای حقیقی و موهومی تابع دی الکتریک شبه فلز دیراک را بر حسب فرکانس نشان می دهند که بازای مقادیر مختلف انرژی فرمی گزارش شده است. ملاحظه می شود که در فرکانس های پائین تراهرتز، قسمت حقیقی تابع دی الکتریک منفی و قسمت موهومی آن صفر است و بازه فرکانسی آن بر حسب انرژی فرمی تغییر می کند. شکل ۳ طیف عبوری ساختار مورد مطالعه را با تعداد لایه های $N = ۳۰$ در محدوده فرکانسی ۰-۵ تراهرتز بازای مقادیر مختلف انرژی فرمی $E_F = ۱۵,۳۰,۴۵ meV$ تحت تابش عمود $\theta_0 = ۰^\circ$ نشان می دهد. با توجه به نتایج ارائه شده در شکل ۲ مشخص است که مقدار تابع دی الکتریک شبه فلز دیراک در فرکانسهای پایین تراهرتز منفی است و نور نمی تواند در این محدوده فرکانسی منتشر شود.



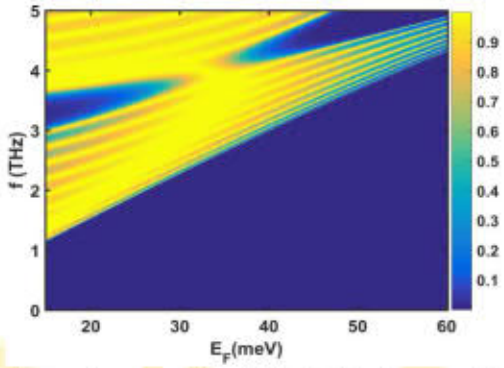
شکل۲ : قسمت (الف) حقیقی و (ب) موهومی تابع دی الکتریک شبه فلزدیراک بر حسب فرکانس به ازای مقادیر مختلف انرژی فرمی.



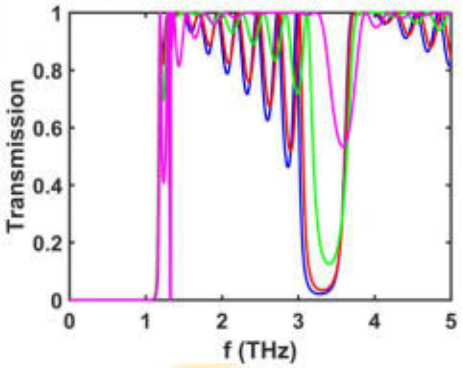
شکل۳ : طیف عبوری بلور فوتونی فیبوناچی یک بعدی مرتبه سوم برای قطبش مغناطیسی به ازای انرژی های فرمی ۱۵ meV(رنگ آبی)، ۳۰ meV (رنگ قرمز) و ۴۵ meV (رنگ سبز) تحت تابش عمودی.

بنابراین گاف فوتونی ایجاد شده در فرکانسهای پایین ناشی از حضور شبه فلز دیراک است و آن را گاف فوتونی دیراک نامگذاری می کنیم. گاف فوتونی دیگر ناشی از تناوب سیستم است و به گاف فوتونی براگ معروف است. مشاهده می شود که پهنای هر دو گاف فوتونی شدیداً به تغییرات انرژی فرمی وابسته است. با افزایش انرژی فرمی پهنای گاف فوتونی دیراک به شدت افزایش می یابد، اما پهنای گاف فوتونی براگ به تدریج کاهش یافته و تقریباً در مقدار $E_F = ۳۰ meV$ از بین می رود. برای انرژیهای فرمی بیشتر از این مقدار، گاف فوتونی براگ دوباره ایجاد شده و پهنای آن افزایش می یابد. بررسی کاملی از تغییرات طیف عبوری سیستم برای تابش عمودی بصورت تابعی از فرکانس و انرژی

فرمی در شکل ۴ نشان داده شده است. ملاحظه می شود که با افزایش انرژی فرمی پهنای گاف فوتونی دیراک به شدت افزایش می یابد، اما گاف فوتونی براگ بصورت متقارن تغییر می کند. در پایان اثر زاویه تابش بازای $E_F = 15\,meV$ برروی گافهای فوتونی بررسی شده و در شکل ۵ نشان داده شده است. طیف عبوری ساختار بازای زوایای تابش $\theta_0 = 0^\circ, 20^\circ, 40^\circ, 60^\circ$ محاسبه شده است و مشاهده می شود که با افزایش زاویه تابش گاف فوتونی دیراک بدون تغییر می ماند، اما گاف فوتونی براگ به تدریج کاهش می یابد.



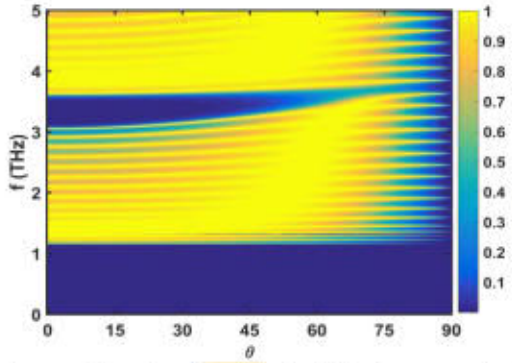
شکل۴ : طیف عبوری بلور فوتونی فیبوناچی یک بعدی مرتبه سوم برای قطبش مغناطیسی بر حسب انرژی فرمی و فرکانس تحت تابش عمودی.



شکل۵ : طیف عبوری بلور فوتونی فیبوناچی یک بعدی مرتبه سوم برای قطبش مغناطیسی بازای $E_F = 15\,meV$ برای زوایای تابش 0° (رنگ آبی)، 20° (رنگ قرمز)، 40° (رنگ سبز)، 60° (رنگ بنفش).

در واقع افزایش زاویه تابش معادل با تغییر ثابت شبکه بلور فوتونی است و در نتیجه گاف فوتونی براگ تغییر می کند، اما همانطور که قبلاً نیز گفته شد، چون گاف فوتونی دیراک ناشی از حضور شبه فلز دیراک است، بنابراین مستقل از تغییرات زاویه تابش خواهد بود. به منظور بررسی بیشتر این موضوع، در شکل ۶ تغییرات طیف عبوری سیستم را بر حسب زاویه تابش و فرکانس نشان داده ایم.

مشاهده می شود که با افزایش زاویه تابش پهنای گاف فوتونی دیراک ثابت، در حالیکه گاف فوتونی براگ به تدریج کاهش می یابد.



شکل۶ : طیف عبوری بلور فوتونی فیبوناچی یک بعدی مرتبه سوم برای قطبش مغناطیسی برحسب زاویه تابش و فرکانس.

نتیجه گیری

تنظیم پذیری طیف عبوری بلور فوتونی فیبوناچی یک بعدی مرتبه سوم با تغییرات انرژی فرمی شبه فلز دیراک مورد بررسی قرار گرفت. همچنین اثر زاویه تابش بر روی گافهای فوتونی بررسی گردید. نتایج محاسبات نشان داد که انرژی فرمی تاثیر قابل ملاحظه ای بر روی هر دو گاف فوتونی براگ و دیراک دارد، اما زاویه تابش فقط بر روی گاف فوتونی براگ تاثیر دارد.

مرجع ها

[1] J. D. Joannopoulos, R. D. Meade, and J. N. Winn, *Photonic Crystals: Molding the flow of light*, Princeton University Press, 2nd ed., Princeton, 2008.
[2] B. Rezaei, I. H. Giden, and H. Kurt, "Tuning Light Focusing with Liquid Crystal Infiltrated Graded Index Photonic Crystals", *Opt. Commun.* **382** (2017) 28.
[3] K. Busch, S. John, "Liquid-Crystal Photonic-Band-Gap Materials: The Tunable Electromagnetic Vacuum", *Phys. Rev. Lett.* **83** (1999) 967.
[4] L.-an Bian, P. Liu, G. Li, "Design of tunable devices using one-dimensional Fibonacci photonic crystals incorporating graphene at terahertz frequencies", *Superlattices Microstruct.* **98** (2016) 522.
[5] H. Mahmoodzadeh, B. Rezaei, "Tunable Bragg defect mode in one-dimensional photonic crystal containing graphene-embeded defect layer", *Appl. Optics* **57** (2018) 2172.
[6] Y. Zhao, Y. Zhang, X. Guo, M. Liu, H. Chen, S. Liu, and H. Zhang, "Tunable omnidirectional photonic band gap of one-dimensional photonic crystals containing Dirac semimetals", *J. Appl. Phys.* **122** (2017) 223108.
[7] W. Steurer, D. Sutter-Widmer, "Photonic and photonic quasicrystals", *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** (2007) R229.
[8] G. D. Liu, X. Zhai, H. Y. Meng, Q. Lin, Y. Huang, C. J. Zhao, and L. L. Wang, "Dirac semimetals based tunable narrowband absorber at terahertz frequencies", *Opt. Express* **26** (2018) 11471.
[9] X.-H. Deng, J.-T. Liu, J.-R. Yuan, Q.-H. Liao and N.-H. Liu, "A new transfer matrix method to calculate the optical absorption of graphene at any position in stratified media", *EPL* **109** (2015) 27002.

تعیین نوع آلاینده‌ها و اثر آلاییدگی بر رسانش الکتریکی نیمرسانای کپه مولیبدینیت

پاک مهر، مهدی[۱]؛ فاموری، دینا[۱]، ترابی، مهناز[۲]

[۱] دانشکده فیزیک دانشگاه شیراز، پردیس ارم دانشگاه شیراز، شیراز

[۲] دانشکده فیزیک دانشگاه آزاد اسلامی واحد تبریز، تبریز

چکیده

مولیبدینیت در مورفولوژی کپه به عنوان یک ماده نیمرسانا شناخته می‌شود که امکان استفاده از آن را در ساخت قطعات و ادوات الکترونیکی میسر می‌سازد. جهت ساخت ادوات الکترونیکی نیاز به مطالعه و بررسی دقیق آلاینده‌های مختلف موجود در یک ماده نیمرسانا می‌باشد. این موضوع به علت تغییر خواص فیزیکی به خصوص رسانش الکتریکی یک ماده نیمرسانا تحت تاثیر آلاییدگی مهم می‌باشد. در این تحقیق به بررسی تعیین نوع اتم‌های آلاینده در نمونه نیمرسانای مولیبدینیت (MoS_2) با مورفولوژی کپه پرداخته شده‌است. با استفاده از روش PIXE وجود اتم‌های آهن و مس تحت عنوان آلاینده نوع n در نمونه اثبات شده است. این آلاینده‌ها باعث افزایش چگالی الکترونی و در نتیجه رسانندگی نمونه تهیه شده می‌شوند. نتایج حاصل از روش PIXE با روش اثر هال جهت تعیین چگالی حامل های بار مطابقت نسبتا خوبی دارد.

واژه‌های کلیدی: مولیبدینیت، اتم آلاینده، آلاییدگی، رسانش الکتریکی

Study of dopant types and their effects on electrical conductivity of bulk Molybdenite

Pakmehr, Mehdi[1]; Famouri, Dina[1]; Torabi, Mahnaz[2]

[1] *Department of Physics, Shiraz University, Shiraz*
[2] *Department of Physics, Islamic Azad university of Tabriz, Tabriz*

Abstract

Molybdenite in bulk morphology has semiconducting property, which make it suitable for electronic devices fabrication. To make a practical device out of specific semiconducting material, one needs to study different effects of dopants which possibly contained within it. Dopants could alter physical properties of a semiconducting material, specially its electrical conductivity. In this study, different types of dopants detected within bulk Molybdenite (MoS_2) sample. Existence of Iron and copper metals as n-type dopants proved through PIXE analysis method. These dopants increase charge carrier density within our bulk sample and its conductivity as a result. The results obtained through PIXE analysis method matches well with the Hall effect measurements.

Keywords: *Molybdenite, Dopant, Doping, electrical conductivity*

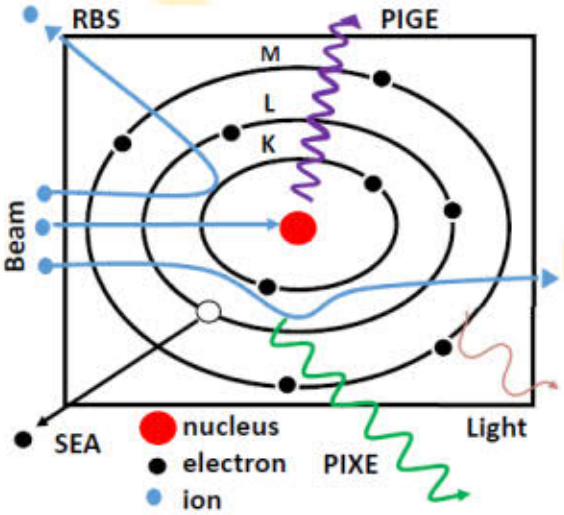
PACS No. ۷۰

مقدمه

مواد نیمرسانا به علت کاربردهای فراوانی که در زمینه ساخت قطعات مختلف الکترونیکی و اپتوالکترونیکی دارند همواره مورد توجه می‌باشند [1]. در سالیان اخیر تلاش جهت پیدا نمودن مواد نیمرسانایی که علاوه بر امکان جایگزینی با سیلیکون دارای خواص فیزیکی بهینه‌تری نسبت به آن باشند همواره مورد توجه دانشمندان در شاخه‌های مختلف علوم از جمله فیزیک حالت جامد بوده‌است. یکی از این مواد نیمرسانای جایگزین سیلیکون مولیبدینیت است [2,3]. در اوایل قرن گذشته از نمونه مولیبدینیت کپه جهت ساخت یک قطعه الکتریکی تحت عنوان کت ویسکر با کارایی مشابه دیود استفاده شده‌است [4]. تهیه نمونه کپه بلورین از مولیبدینیت به علت دمای ذوب بالای آن اقدامی چالش برانگیز می‌باشد. مهم‌تر از تهیه یک نمونه ماده نیمرسانا، بررسی نوع و نحوه تاثیر گذاری اتم‌های آلاینده موجود در نمونه فوق است که در عمل خاصیت رسانندگی نمونه تا حد زیادی متاثر از این فاکتور می‌باشد[5]. در این مقاله به بررسی نوع اتم‌های آلاینده موجود در نمونه کپه مولیبدینیت با استفاده از روش تابش القایی اشعه ایکس توسط ذرات پرانرژی(*PIXE) پرداخته شده‌است. نتایج حاصل از این روش با اندازه‌گیری چگالی حامل‌های بار درون نمونه با استفاده از روش اثر هال مطابقت نسبتا خوبی دارد.

روش تهیه نمونه و آزمایش

نیمرسانای مورد بررسی در این تحقیق، نمونه کپه مولیبدینیت می‌باشد که توسط روش پخت پلاسمایی با اعمال فشار(۱۰bar) در خلا (۱۰$^{-۳}$ تور) و دمای بالا (۲۵۰۰K) تهیه شده‌است [7,6]. نمونه فوق دارای مقاومت ویژه پایین (ρ~۱۴۴ mΩ.cm$^{-۱}$) و در نتیجه رسانندگی بالایی در دمای اتاق می‌باشد. با سرد کردن نمونه تا دمای ازت مایع (۸۰ کلوین) میزان مقاومت آن بر خلاف انتظار چندان افزایش نمی‌یابد. این پدیده به علت وجود اتم‌های ناخالصی یا آلایندگی به میزان زیاد در نمونه تهیه شده می‌باشد. وجود اتم-های آلاینده به مقدار زیاد باعث افزایش چگالی حامل‌های بار در نمونه نیمرسانا شده که مانع از افزایش مقاومت نمونه با کاهش دما می‌گردد [5]. به همین علت تعیین نوع اتم‌های آلاینده و چگالی آن‌ها در تعیین میزان چگالی حامل‌های بار در نمونه تهیه شده مهم می‌باشد. بدین منظور به کمک روش تابش القایی اشعه ایکس از نمونه با استفاده از ذرات پرانرژی (تحت عنوان PIXE)، نوع اتم-های آلاینده و چگالی آنها تعیین شده‌است. در روش PIXE پروتون‌های موجود در باریکه یونی تا انرژی بالا (در حد ۲٫۵ مگاالکترون ولت) با استفاده از یک شتابدهنده الکترواستاتیک ذرات شتاب داده می‌شوند. سپس ذرات پروتون (H^+) خروجی از شتابدهنده الکتروستاتیک تشکیل یک باریکه یونی را داده و به یک نمونه جامد تابانده می‌شوند [8]. بعضی از ذرات پرانرژی موجود در باریکه پس از برخورد با نمونه، با توجه به نوع اتم‌های موجود در آن باعث برانگیختگی الکترون‌های لایه‌های داخلی آن اتم‌ها به لایه‌های بالاتر می‌شوند. جای خالی الکترون در لایه‌های داخلی توسط الکترون‌های لایه‌های بالاتر در اتم برانگیخته پر شده و طبق قانون بقای انرژی یک فوتون انرژی تابش می‌شود، این فرآیند به صورت شماتیک در شکل ۱ نشان داده شده است.انرژی این فوتون در ناحیه طیف اشعه ایکس امواج الکترومغناطیسی می‌باشد. این تابش تحت عنوان ($K_\alpha, K_\beta, L_\alpha, \ldots$) شناخته می‌شود. فوتون‌های تولیدی طی این فرآیند توسط یک آشکار ساز اشعه ایکس با حساسیت بالا آشکار سازی شده و به رایانه جمع آوری داده فرستاده می‌شوند [8].



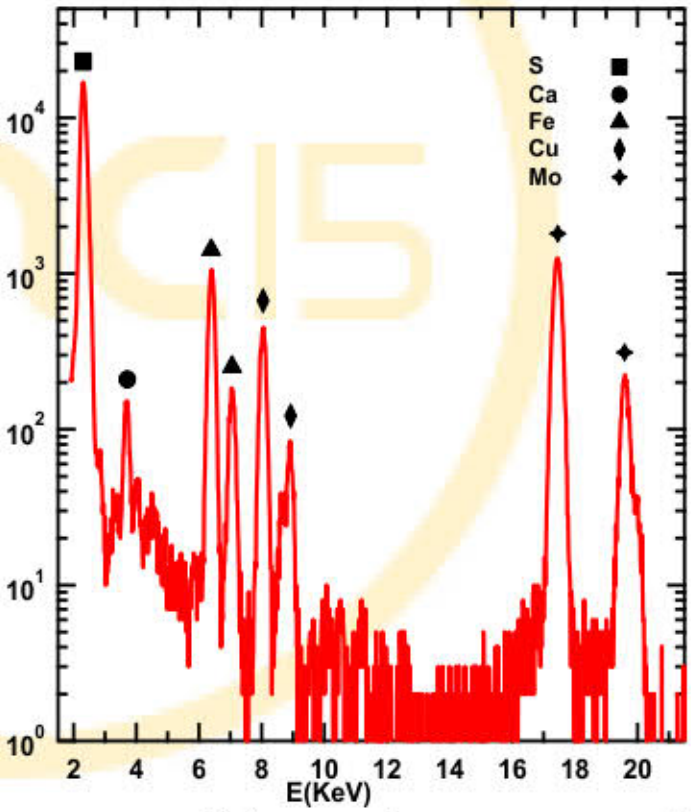
شکل ۱ : مکانیسم‌های مختلف ناشی از برخورد ذرات پرانرژی به نمونه جامد

* Particle induced X-ray Emission (PIXE)

طیف اشعه ایکس حاصله، جهت شناسایی اتم‌های عناصر مختلف موجود در نمونه با استفاده از جدول تابشی مشخصه آن‌ها ($K_\alpha, K_\beta, L_\alpha, ...$) و در نهایت تعیین نوع ناخالصی بررسی می‌گردد [9]. در این پروسه می‌توان میزان و درصد ناخالصی را تعیین نمود.

نتایج

طیف اشعه ایکس حاصل از برخورد ذرات پرانرژی به نمونه مولیبدینیت در شکل۲ نشان داده شده‌است. همانطور که از شکل۲ برمی‌آید وجود قله‌ها در انرژی بالا و کم، دلیلی بر وجود عناصر گوگرد و مولیبدینم می‌باشند [9] که نمونه مولیبدینیت از آنها ساخته شده‌است.



شکل۲ : نمودار طیف انرژی اشعه ایکس حاصل از MoS_2 با استفاده از روش PIXE

علاوه بر آن وجود قله‌های میانی مربوط به عناصر فلزی آهن، مس و کلسیم به عنوان ناخالصی و آلاییدگی در نمونه مولبدینیت می‌باشند. وجود عناصر فوق به خاطر نحوه تولید پودر مولیبدینیت از ماده معدنی اولیه آن می‌باشد. به همین علت وجود این عناصر به میزان کم در نمونه فوق دور از انتظار نمی‌باشد. قله‌های کوچک دیگر گواهی بر وجود عناصر دیگر (به میزان کمتر) در نمونه فوق است که به علت کوچکی نسبت کسر سیگنال به نویز قابل استناد نمی‌باشند و جهت تشخیص آنها به روش های دیگری با قدرت تفکیک بالاتر نیاز است.

علاوه بر اثبات وجود و نوع آلاییدگی در نمونه، می‌توان درصد و یا غلظت آلاییدگی (با غلظت قسمت در میلیون ppm,) را با استفاده از روش PIXE تعیین نمود. بدین منظور می‌بایست پارامترهای آشکارساز اشعه ایکس (شامل زاویه استقرار نسبت به نمونه، نوع پنجره و...) و همچنین شدت جریان و انرژی باریکه ذرات را به عنوان پارامترهای تعیین کننده در آزمایش به همراه سطح مقطع پراکندگی اتم‌های مختلف موجود در نمونه در محاسبات در نظر گرفته شود [10]. میزان آلاییدگی موجود در نمونه با این روش دارای یک میزان خطا (در حد چندین درصد) می‌باشد. در جدول شماره ۱ درصد ناخالصی‌های موجود در نمونه مولیبدینیت مورد آزمایش نشان داده شده‌است.

جدول ۱. نوع و درصد اتم‌های ناخالصی بر حسب تعداد در میلیون

اتم	میزان ppm	اتم	میزان ppm	اتم	میزان ppm
Fe	۵۲۲۷	Cu	۳۷۳۸	Ca	۱۱۰۲

علاوه بر روش فوق، جهت اطمینان از صحت و درستی چگالی ناخالصی‌های اندازه‌گیری شده با استفاده از روش PIXE در نمونه فوق، از آزمایش اثر هال کلاسیک، جهت تعیین چگالی حامل‌های بار در نمونه بهره برده شده‌است [5]. بدین منظور از نمونه کپه مولیبدینیت (با هندسه مکعب مستطیل شکل) به همراه چهار اتصال اهمی استفاده شده‌است. چگالی حامل های بار به میزان ($n=۱/۲۲\times۱۰^{۱۸}\ cm^{-۳}$) در دمای اتاق اندازه گیری شده‌است. با در نظر گرفتن میزان ناخالصی‌ها و با توجه به تعداد الکترون‌های اهدایی هر کدام از ناخالصی‌ها ($Ca^{۲+}$، Cu^{+}، $Fe^{۲+}$) می‌توان میزان

چگالی حامل‌های بار در واحد حجم را محاسبه نمود. بدین منظور با در نظر گرفتن حجم سلول واحد و تعداد اتمهای موجود در هر سلول واحد مولیبدینیت و درصد جایگزینی با اتم‌های ناخالصی میزان حامل های بار تقریبا به میزان ($n=۱/۷\times۱۰^{۱۷}\ cm^{-۳}$) محاسبه شده است. میزان فرق با در نظر گرفتن خطای موجود در روش اول همخوانی مناسبی با میزان چگالی حامل‌های بار اندازه-گیری شده توسط روش اثر هال دارد (حدود ٤٪ خطا). با استفاده از روش PIXE می‌توان نوع اتم‌های ناخالصی درون یک نمونه نیمرسانا را با دقت ppm مشخص نمود. علاوه بر تعیین نوع اتم-های آلاینده، آلاییدگی نمونه را از نظر نوع n و یا p می‌توان با این روش مشخص نمود. نتایج حاصل از روش PIXE را می‌توان با استفاده از اثر هال کلاسیک راستی آزمایی نمود.

نتیجه گیری

در این مقاله با استفاده از تابش اشعه ایکس مشخصه اتم‌های مختلف (که ناشی از تابش ذرات پر انرژی خروجی از یک شتاب-دهنده الکترواستاتیک به نمونه نیمرسانا می‌باشد) به تعیین نوع اتم-های آلاینده و یا ناخالصی(که ازجنس فلزهای آهن، مس و کلسیم هستند) در نمونه کپه نیمرسانای مولیبدینیت پرداخته شد. چگالی حامل‌های بار در دمای اتاق برای یک ماده نیمرسانا با میزان ناخالصی موجود در آن وابسته است که خود تعیین کننده میزان کمیت رسانش الکتریکی نمونه است. در نتیجه می‌توان با استفاده از روش PIXE به تعیین نوع و چگالی اتم‌های آلاینده در یک نمونه نیمرسانا که دارای اهمیت کاربردی در ساخت قطعات الکترونیکی هستند پرداخت.

سپاسگزاری

نویسندگان از همکاری سرکار خانم کاظمی صمیمانه تشکر می‌نمایند.

مرجع‌ها

[1] Peter Yu and Emanuel Cardona; "Fundamentals of Semiconductors"; 2nd edition, Springer publisher, (2005) chpt 1

[2] K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan and T. F. Heinz; "Atomically thin MoS_2: A New direct-gap semiconductor"; *Phys. Rev. Lett.* **105**, (2010) 136805.

[3] Rui Cheng, Shan Jiang, Yu Chen, Yuan Liu, Nathan Weiss, Hung-Chieh Cheng, Hao Wu, Yu Huang and Xiangfeng Duan; " Few-layer molybdenum disulfide transistors and circuits for high-speed flexible electronics"; *Nat. commun.* **5**, (2014) 5143.

[4] F. W. Grovere; "*The Principles Underlying Radio Communication*"; 2nd edition, Government printing office, (1921) 436

[5] Neil Ashcroft and D Mermin; "*Solid State Physics*"; 1st edition, Brooks/Coles, (1976) 562-565

[6] Masao Tokita; "*Trends in Advanced SPS Spark Plasma Sintering Systems and Technology*"; *J. of Soc. of Powder Tech. Jpn.* **30**, (1993) 790.

[۷] پاک مهر، مهدی، فهندژ، مارال، «ساخت و بررسی مقدماتی نمونه بالک مولیبدینیت» *مقاله نامه نهمین کنفرانس ملی خلا ایران* ، پاییز ۱۳۹۸، صفحه ٤٧ تا ٥٠.

[8] Sven A. E. Johansson, John L. Campbell, Klas G. Malmqvist and James D. Winefordner ; "*Particle-Induced X-ray Emission Spectrometry (PIXE)*"; 2nd edition, John Wiely and Sons Ltd (1995) chpt 1

[9] J Thompson and Hermann Winick; "*X- ray data booklet*"; 3rd edition, Lawrence Berkeley national laboratory publisher (2006) 1-14

[10] J. L. Campbell, N.I. Boyd, N. Grassi, P. Bonnick, J.A. Maxwell; "*The Guelph PIXE Software Package IV*"; *Nucl. Instr. Meth. B* **268**, (2010) 3356-3363.

مطالعه اثر اندازه صفحات گرافن اکساید بر سازوکار عملکرد آنتی باکتریایی آن در مقابل سودوموناس آئروژینوزا

هما، کینزا[۱]؛ فهیمه نجفی[۱]؛ علی مقسومی[۱]؛ لیلا عظیمی[۲]؛ عبدالله کریمی[۲]؛ نعیمه ناصری[۱]

[۱] دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شریف

[۲] مرکز تحقیقات عفونی اطفال، مرکز تحقیقات سلامت کودکان، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی

* naseri@sharif.edu

چکیده

با توجه به بستگی اثر آنتی باکتریایی نانومواد دوبعدی به اندازه آنها، لازم است تا ابعاد مناسب برای مقابله با هر باکتری خاص بدست آید. در این پژوهش صفحات گرافن اکساید با روش هامرز اصلاح شده در دو محدوده اندازه میکرومتری و نانومتری ساخته شده و برای مقابله با باکتری گرم منفی سودوموناس آئروژینوزا بکار گرفته شده است. نتایج نشان میدهد صفحات بزرگتر با ابعادی از مرتبه سایز باکتری اثری بر رشد آن ندارند و به دلیل فقدان چسبندگی کافی به آن قادر به ایزوله کردن باکتری از محیط رشد نیستند. حال آنکه صفحات نانومتری منجر به کاهش رشد سودوموناس آئروژینوزا شده و تصاویر میکروسکوپ الکترونی سازوکار بریده شدن غشاء و پارگی دیواره را پیشنهاد میدهد.

واژه های کلیدی: صفحات گرافن اکساید، باکتری گرم منفی، دیواره سلولی، شمارش توده

Studying Effect of GO Flake Size on Antibacterial Mechanism against *Pseudomonas aeruginosa* Article

Najafi, Fahimeh[1]; Maghsoumi, Ali[1]; Naseri, Naimeh[1]* ; Azimi, Leila[2]; Karimi, Abdollah[2]

[1] Department of Physics, Sharif University of Technology, Tehran

[2] Pediatric Infections Research Center, Research Institute for Children Health, Shahid Beheshti University of Medical Sciences

* naseri@sharif.edu

Abstract (12, bold, Times New Roman)

Considering correlation between 2D nanomaterials's antibacterial performance and their size, it is essential to obtain the proper dimension for treating special bacteria. Here, GO flakes have been prepared using a modified Hummers method in a micro to nano range to inhibit growth of Pseudomonas aeruginosa as a Gram-negative bacteria. Based on results, large flakes with a size near to bacteria size itself could not stop its growth and also, could not isolate bacteria due to lack of affinity. On the other hand, nanoflakes decreased the bacteria growth, while scanning electron microscopy suggested cutting effect as a possible antibacterial mechanism.

Keywords: GO sheets, Gram-negative bacteria, cell wall, colony counting

PACS No. *61.46.+w; 87.64.−t; 87.80.−y; 68.65.Pq*

مقدمه

مقاومت باکتری های بیماری زا به آنتی بیوتیک های موجود از مشکلات مهم حوزه ی پزشکی و سلامت است. به همین دلیل ساخت مواد جدیدی برای مقابله با این باکتری ها ضروری است. گرافن و مشتقات آن، به خصوص اکسید گرافن(GO)، به دلیل خواص فیزیکی منحصر به فردی که دارند در این زمینه مورد توجه

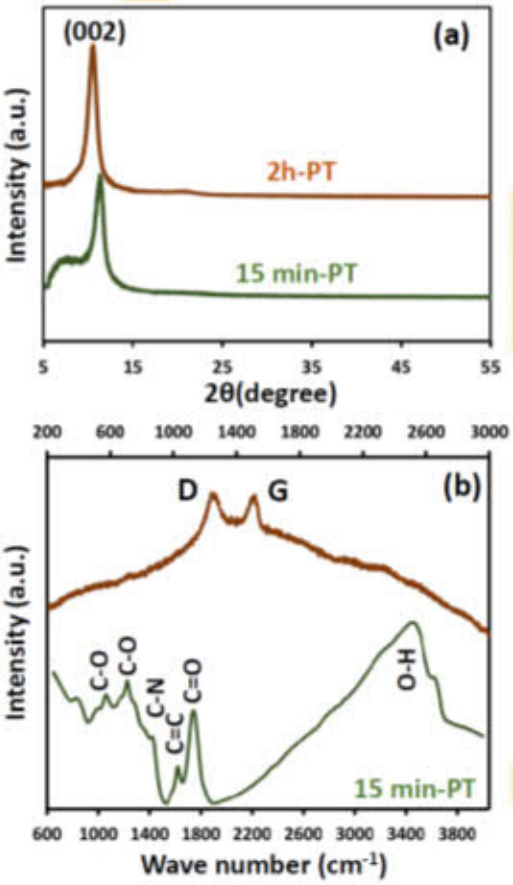
قرار گرفته اند[۱و۲] . از رایج ترین مواد بر پایه گرافن، اکسید گرافن است. اکسید گرافن همان ساختار دوبعدی شش ضلعی کربنی گرافن را دارد که گروه های عاملی اکسیژن دار مختلف طی فرایند های اکسایش به آن اضافه شده اند. با افزایش تحقیقات مربوط به فعالیت های آنتی باکتریال مواد گرافنی در سال های اخیر، مکانیزم های مختلفی برای مشاهدات صورت گرفته توسط گروه های مختلف ارائه شده اند [۱و۲]. با وجود داده های آزمایشگاهی زیادی که مبنی بر احتمال تاثیر گذاری عواملی چون مورفولوژی، اندازه و عملکرد سطح)گروه های عاملی روی سطح(بر خاصیت آنتی باکتریال مواد گرافنی به دست آمده اند، به دلیل ناسازگاری هایی در این نتایج، مکانیزم تاثیر این مواد همچنان مورد بحث است. در این گزارش تلاش شده است تا صفحات GO با دو اندازه متفاوت در محدوده ابعاد باکتری و نیز در حدود یک دهم آن ساخته شود و اثر اندازه بر عملکرد آنتی باکتریایی در مقابل باکتری سودوموناس آنروژینوزا و همچنین سازوکار اثر مشاهده شده مشاهده و پیشنهاد گردد.

روش تجربی

صفحات اکسید گرافن به روش هامرز اصلاح شده ساخته شدند[۳]. از صفحات گرافیت (Alfa Aesar 43319) $K_2S_2O_8$، P_2O_5، H_2SO_4 98% ،$KMnO_4$ و H_2O_2 برای سنتز استفاده شده است. برای ساخت صفحات میکرو و نانومتری، در مرحله اکسیداسیون گرافیت، به ترتیب از ۱۵ دقیقه و ۲ ساعت سونیکیت کردن نمونه ها استفاده شد. با چندین مرحله شستشو با استفاده از سانتریفیوژ، تا حد ممکن pH مخلوط تهیه شده افزایش داده شد به صورتی که pH سوسپانسیون نهایی که برای تست آنتی باکتریال استفاده می شود حدود ۵ باشد. صفحات بزرگ و کوچک با سانتریفوژ محصول نهایی به ترتیب با دور بر دقیقه ۸۰۰۰ و ۹۰۰۰ جداسازی و با عنوان 15min-PT و 2h-PT نامگذاری شدند. شکل گیری GO و حضور گروههای عاملی توسط تکنیک های پراش اشعه x، طیف سنجی مادون قرمزو رامان تایید شد. اندازه و ضخامت صفحات با تکنیک AFM و برهم کنش صفحات با باکتری به کمک تصویربرداری FESEM مطالعه شدند. سویه ATCC باکتری از بیمارستان مفید تهیه شد. برای بررسی خاصیت آنتی باکتریال اکسید گرافن تست شمارش توده در طول دو ساعت انجام گرفت. به این ترتیب از مخلوط باکتری/GO با غلظت ٦٤ µg/ml از گرافن اکساید بر محیط کشت قرار داده شده و تعداد توده های رشد یافته در طول ۲ ساعت مطالعه شد.

بحث و نتایج

شکل ۱ طیف XRD دو نمونه سنتز شده را نشان میدهد. قله مشاهده شده در محدوده ۱۱-۱۰ درجه مشخصه ی صفحات GO است. جابجای این قله به سمت زوایای کوچکتر برای صفحات ریزتر به دلیل افزایش چگالی گروههای عاملی برسطح آن و درنتیجه افزایش d-spacing رخ داده است.

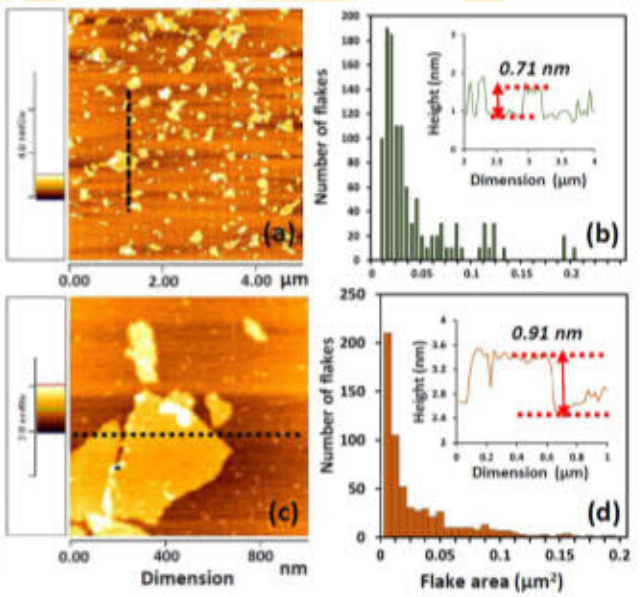


شکل ۱ : (a) طیف XRD حاصل از صفحات GO با دو اندازه متفاوت، (b) طیف رامان و مادون قرمز صفحات میکرومتری بطور انتخابی از یک صفحه

همچنین شانه مشاهده شده در حدود ۸ درجه برای صفحات بزرگ به دلیل تنوع بالاتر اندازه صفحات در این نمونه بوده است. طبق

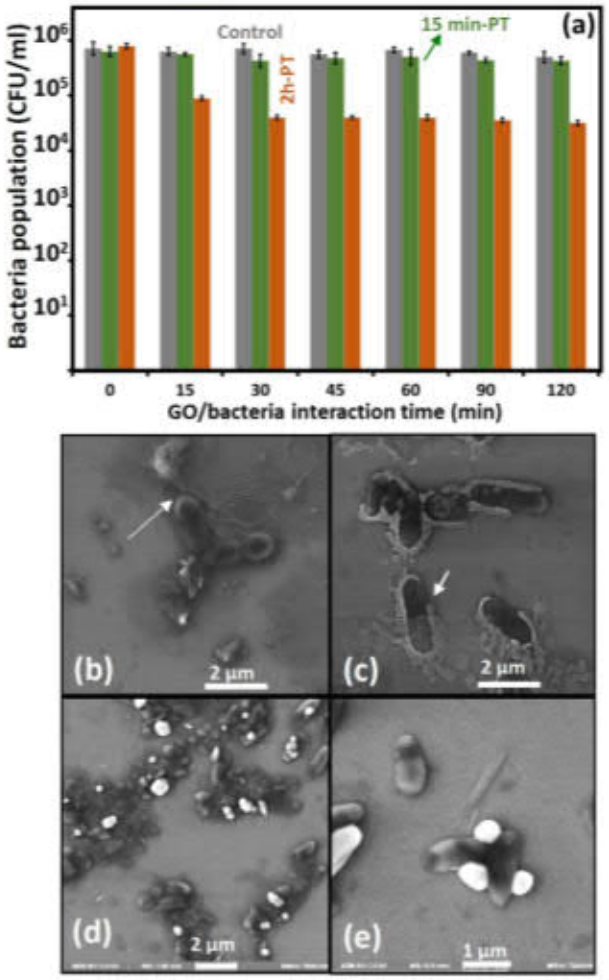
نتایج طیف سنجی رامان، دو قله یکی در حدود $1600\,cm^{-1}$ و دیگری در حدود $1330\,cm^{-1}$ (در طیف رامان نمونه ها دیده شد که نشانگر وجود اکسید گرافن هستند. در واقع وجود قله G به تنهایی نشانگر ساختارهای کربنی گرافنی(بدون عیوب و بدون تغییر در ساختار) است، ولی وجود عیوب، اکسید شدن و یا تغییر در ساختار مربوط به قله D است [٤]. برای اطمینان از ساخت اکسید گرافن ، آنالیز طیف سنجی مادون قرمز نیز انجام شد. همان طور که در شکل (b) ۱ مشخص است، قله مربوط به پیوند C=C کششی در $1620\,cm^{-1}$که نشانگر جزء کربنی است دیده می شود. قله های مربوط به C-O کششی آلکوکسی، C=O کششی کربوکسیل و کربونیل، C-N و O-H نیز برای این نمونه دیده می شوند و نشان دهنده انجام شدن فرایند اکسیداسیون برای گرافیت اولیه هستند [٥و٦].

تصاویر AFMبرای مشاهده صفحات و مشخصات ساختاری آنها نظیرشکل، اندازه جانبی، توزیع فراوانی اندازه صفحات و ضخامت تهیه شدند که برای دو نمونه GO در شکل ۲ قابل مشاهده است.



شکل۲ : تصاویر AFM نوعی و توزیع سایز صفحات برای نمونه های GO 15min-PT (a,b) 2h-PT (c,d). منحنی های داخل فراوانی توزیع مربوط به پروفایل مقطع و نشانگر ضخامت صفحات در هر نمونه هستند.

همانطورکه در شکلها مشخص است متوسط صفحات در نمونه 15min-PT از اندازه بزرگتری نسبت به 2h-PT برخوردار هستند. با توجه به شکلهای متنوع صفحات، مساحت آنها به عنوان معیاری از اندازه مد نظر قرار گرفت و بر اساس پردازش حداقل ۱۰ تصویر بطور متوسط ۰/۰۵ و ۰/۰۱ میکرومتر مربع به ترتیب برای نمونه های 15min و 2h بدست آمد. این در حالی است که پراکندگی اندازه در این دو نمونه به ترتیب ۰/۲۰ و ۰/۰۲ میکرومتر مربع بوده است. به این معنی تنوع اندازه در نمونه های با صفحات بزرگتر بیشتر است. به علاوه ضخامت صفحات در محدوده ۰/۷ تا ۱ نانومتر است که بیان گر تک صفحه بودن گرافن اکساید در این نمونه ها است. بزرگتر بودن ضخامت نسبت به گرافن تک لایه به دلیل قرارگرفتن گروههای عاملی اکسیژن دار است.



شکل۳ :(a) فراوانی توده های شمارش شده باکتری در طول زمان برای دو دسته صفحه بزرگ و کوچک در مقایسه با نمونه کنترل (فاقدGO) و برهمکنش باکتری با نمونه های 15min-PT (b,c) 2h-PT (d,e).

شکل ۳ نتایج آزمون شمارش کلونی را برای باکتری سودوموناس آئروژینوزا نشان می دهد. همانگونه که مقایسه نتایج با نمونه کنترلی فاقد GO نشان میدهد رشد این باکتری از صفحات بزرگتر متاثر نشده است در حالی که تعداد کلونی های باکتری پس از برهم کنش با صفحات کوچکتر GO محدود شده است. برای درک نحوه برهم کنش میان نانوماده و باکتری از تصویر برداری FESEM از نمونه های سوسپانسیون حاوی باکتری و GO استفاده شده که نتایج آن در شکل ۳ مشهود است. مشخصا صفحات بزرگتر در اندازه ای از مرتبه ب خود باکتری با سازوکار پوشاندن و ایزوله کردن باکتری رشد آن را محدود میکنند اما در این نمونه به دلیل تمایل اندک GO برای چشبیدن به غشاء باکتری گرم منفی سودوموناس آئروژینوزا، این امر امکان پذیر نشده و باکتری از محیط رشد ایزوله نگردیده است. در مقابل صفحات کوچکتر با لبه های تیز و چگالی گروههای عاملی بالاتر به دیواره باکتری حمله کرده و منجر به پاره شدن آن و در نتیجه آسیب به ساختار باکتری شده اند. در شکل میتوان از هم گسیختگی و تغییر شکل باکتری میله ای در مجاورت نانوصفحات GO را دید.

نتیجه گیری

صفحات اکسید گرافن در دو اندازه ی متوسط ۰/۰۵ و ۰/۰۲ میکرومتر مربع به روش هامرز اصلاح شده سنتز شد و تست آنتی باکتریال شمارش کلونی برای این ماده گرافنی روی باکتری سودوموناس آئروژینوزا انجام شد. تصاویر FESEM نشان داد که سازوکار مرجح در سایزهای بزرگ پوشاندن باکتری و ایزوله کردن آن از محیط رشد است که به دلیل عدم چسبندگی کافی بین این باکتری و GO بر هم کنش کافی برای توقف رشد رخ نداده است. در مقابل صفحات با اندازه کوچکتربا نفوذ به غشاء منجر به پاره شدن ساختار باکتری و از بین رفتن آن میشود به نحوی که رشد باکتری را تا حدی محدود می سازد.

سپاسگزاری

نویسندگان مقاله از موسسه ملی توسعه تحقیقات علوم پزشکی جمهوری اسلامی ایران (گرنت شماره ۹۵۷۶۱۰) به خاطر حمایت های مالی از پژوهش انجام شده سپاسگزار هستند.

مرجع ها

[1] H. Ji, H. Sun, X. Qu, "Antibacterial applications of graphene-based nanomaterials: Recent achievements and challenges"; *Adv. Drug Delivery Rev.* **105** (2016) 176–189.
[2] L. Shi, J. Chen, L. Teng, L. Wang, G. Zhu, S. Liu, Z. Luo, X. Shi, Y. Wang, L. Ren, "The Antibacterial applications of graphene and its derivatives" *Small*, **12** (2016) 4165–4184.
[3] S. Liu, M. Hu, T.H. Zeng, R. Wu, R. Jiang, J. Wei, L. Wang, J. Kong, Y. Chen, "Lateral dimension-dependent antibacterial activity of graphene oxide sheets" *Langmuir* **28** (2012) 12364−12372.
[4] K. Krishnamoorthy, K. Jeyasubramanian, M. Premanathan, G. Subbiah, H. S. Shin, S. J. Kim, "Graphene oxide nanopaint", *Carbon* **72** (2014) 328-337.
[5] A. C. Ferrari, D. M. Basko, "Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene" *Nature Nanotech.* **8** (2013) 235-246.
[6] A. Kromka, J. Jira, P. Stenclova, V. Kriha, H. Kozak, J. Beranova, V. Vretenar, V. Skakalova, B. Rezek "Bacterial response to nanodiamonds and graphene oxide sheets" *Phys. Status Solidi B* **253** (2016) 2481–2485.

تاثیر دمای بازپخت بر خواص فیزیکی فیلم‌های نازک $MgCo_2O_4$ تهیه شده با روش چرخشی سل-ژل

مهین زاد قاضیانی، ماجده[۱] ؛ اسمعیلی قدسی، فرهاد[۲] ؛ مظلوم، جمال[۳]

[۱،۲،۳] دانشکده فیزیک دانشگاه گیلان، خیابان نامجو، رشت

چکیده

در این پژوهش، فیلم‌های نازک $MgCo_2O_4$ با استفاده از روش چرخشی سل-ژل بر روی بسترهای شیشه‌ای تهیه گردید و اثر دمای بازپخت بر روی خواص ساختاری و اپتیکی توسط آنالیزهای الگوی پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی، طیف‌سنجی پاشندگی انرژی پرتو ایکس، طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز و طیف‌سنجی بازتاب پخشی مورد مطالعه قرار گرفت. الگوی پراش پرتو ایکس، ساختار اسپینلی فیلم‌های نازک تهیه شده را نشان می‌دهد. پارامترهای ساختاری نمونه‌ها با روش ویلیامسون-هال مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج الگوی پراش پرتو ایکس نشان داد که اندازه بلورک نمونه‌ها با افزایش دمای بازپخت، افزایش می‌یابد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی سطوح یکنواخت را نشان می‌دهند. همچنین افزایش دمای بازپخت موجب کاهش ضخامت فیلم شده است. طیف‌های پاشندگی انرژی پرتو ایکس حضور عناصر Mg، Co و O را تایید می‌کنند. مطالعات اپتیکی کاهش مقدار گاف نواری از ۲٫۶۰ به ۲٫۴۵ eV در اثر افزایش دمای بازپخت را نشان داد.

واژه‌های کلیدی: سل-ژل، فیلم‌نازک، کبالتیت منیزیم، ویژگی‌های ساختاری، گاف نواری.

The effect of annealing temperature on the physical properties of $MgCo_2O_4$ thin films prepared by the sol-gel spin coating method

Mahinzad ghaziani, Majedeh[1]; Esmaeili ghodsi, Farhad[2]; Mazloom, Jamal[3]

[1.2.3] *Department of Physics, University of Guilan, Namjoo Avenue, Rasht*

Abstract

In this research, $MgCo_2O_4$ thin films were prepared on glass substrates by the sol-gel spin-coating method, and the effect of annealing temperature on the structural and optical properties was studied by X-ray diffraction, field emission scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, and diffuse reflectance spectroscopy analyses. The XRD pattern revealed the spinel structure of the prepared thin films. The structural parameters of samples were evaluated by the Williamson-Hall method. The results of XRD show that crystallite size samples are increased with increasing annealing temperature. The FESEM images showed uniform surfaces. Also, the increasing annealing temperature led to a decrease in film thickness. Energy dispersive spectra confirmed the presence of Mg, Co, and O elements. Optical studies showed the decrease of the bandgap from 2.60 to 2.45 eV in the effect of annealing temperature increase.

Keywords: *sol-gel, thin film, magnesium cobaltite, band gap, structural properties.*

PACS NO. 07-61-68-73-78

مقدمه

در سال‌های اخیر مواد در ابعاد نانو به دلیل دارا بودن ویژگی‌ها و کاربردهای مختلف در فناوری‌های نوین، مورد توجه قرار گرفته‌اند

و تحقیقات گسترده‌ای در زمینه تولید، مشخصه‌یابی و بهبود ویژگی-های ساختاری، اپتیکی، الکتریکی و الکتروشیمیایی آن‌ها صورت گرفته است. نانوساختارهای کبالتیت (MCo_2O_4 که M کاتیون فلزی است) کاربردهای بسیاری در زمینه‌های مختلف از جمله فوتوکاتالیست‌ها، دستگاه‌های الکتروکرومیک، باتری‌های یون لیتیومی و ابرخازن‌ها دارند. نانوساختارهای $MgCo_2O_4$ به‌وسیله‌ی روش‌های مختلفی همچون روش الکتروریسندگی، احتراقی، هیدروترمال و سولوترمال تهیه شده‌اند [۱-۳]. در این میان سل-ژل روشی بر اساس فاز محلول است که در آن نیازی به دما و خلا بسیار بالا نمی‌باشد و به همین علت به عنوان روشی مناسب برای نهشت فیلم‌های نازک بر روی بسترهای مختلف شناخته شده است. در این کار، فیلم‌های نازک کبالتیت منیزیم با روش چرخشی سل-ژل تهیه شده است. هدف این پژوهش، تحقیق در مورد تاثیر دمای بازپخت بر خواص فیزیکی نمونه‌ها است.

کار تجربی و مشخصه‌یابی

برای تهیه سل مناسب کبالتیت منیزیم از استات کبالت، استات منیزیم، ۲-متوکسی اتانول، دی اتانول آمین به ترتیب به عنوان پیش ماده، حلال و پایدارساز استفاده شد. ابتدا ۲٫۴۹۰ گرم استات کبالت و ۱٫۰۷۲ گرم استات منیزیم به‌طور جداگانه در ۲۰ میلی لیتر ۲-متوکسی اتانول حل گردید و روی همزن مغناطیسی به مدت ۶۰ دقیقه در دمای اتاق هم زده شدند. سپس پایدارساز به محلول اکسید کبالت اضافه گردید. در مرحله بعد محلول‌های کبالت و منیزیم با یکدیگر ترکیب شدند و ترکیب حاصل به مدت ۹۰ دقیقه هم زده شد تا در نهایت سلی یکنواخت حاصل گردد. پس از ۲۴ ساعت از سل‌های تهیه شده برای نهشت استفاده شد. فیلم‌های نازک کبالتیت منیزیم با استفاده از روش چرخشی سل-ژل روی بسترهای شیشه‌ای سولادیم با ابعاد ۲٫۵ × ۲٫۵ سانتی‌متر مربع نهشته شد. در هر مرحله لایه‌نشانی مقدار ۲۰۰ میکرولیتر محلول روی بستر ریخته شد. چرخش بستر در یک مرحله با سرعت ۲۵۰۰ دور بر ثانیه و به مدت ۳۰ ثانیه انجام شد. پس از هر بار نهشت به منظور خشک‌سازی، فیلم‌ها به مدت ۱۰ دقیقه در دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس قرار گرفتند و عملیات نهشت و خشک‌سازی برای رسیدن به ضخامت مورد نظر، ۸ مرتبه تکرار شد. در پایان برای تثبیت ساختار نهایی، فیلم‌های تهیه شده در دمای ۴۰۰ و ۵۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۶۰ دقیقه تحت عملیات بازپخت قرار گرفتند.

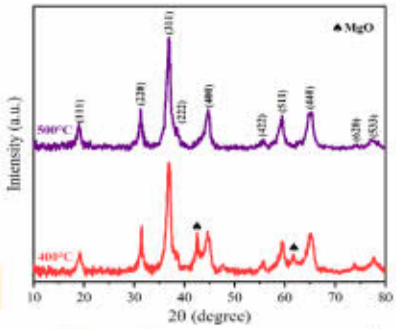
نتایج و بحث

الگوی پراش پرتو ایکس فیلم‌های نازک $MgCo_2O_4$ بازپخت شده در دمای ۴۰۰ و ۵۰۰°C در شکل ۱ نشان داده شده است. مطابقت خوب قله‌های مشاهده شده با الگوی پراش استاندارد (JCPDS NO. 81 0667)، نشان‌دهنده شکل‌گیری فاز $MgCo_2O_4$ با ساختار اسپینلی می‌باشد [۳]. این امر نشان می‌دهد اتم‌های منیزیم درون شبکه اسپینل اکسید کبالت قرار گرفته‌اند و جایگزین یون‌های کبالت موجود در شبکه شده‌اند و ساختار تکفاز کبالتیت منیزیم ایجاد شده است. در نمونه بازپخت شده در دمای ۴۰۰°C فاز MgO در 2θ برابر با ۴۲٫۵۷ و ۶۱٫۶۸° متناظر با صفحات (۲۰۰) و (۲۲۰) نیز شکل گرفته است. برای تعیین اندازه متوسط بلورک و کرنش شبکه، رابطه ویلیامسون-هال به‌کار گرفته شد [۴]:

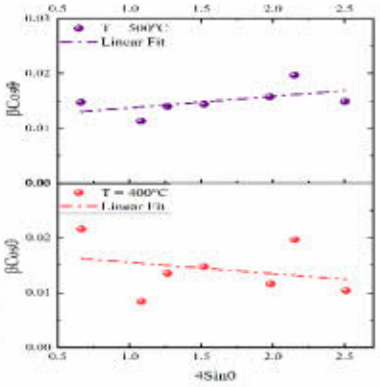
$$\beta \mathrm{Cos}\theta = (\frac{K\lambda}{D}) + 4\varepsilon \mathrm{Sin}\theta \qquad (1)$$

که در آن β پهنا در نصف بیشینه هر یک از قله‌ها، K ثابتی برابر ۰٫۹، λ طول موج پرتو فرودی و برابر ۱٫۵۴۰۶ آنگستروم، D اندازه متوسط بلورک، ε کرنش و θ زاویه براگ است. در شکل ۲، نمودار $\beta\cos\theta$ بر حسب $4\sin\theta$ رسم شده است. با استفاده از شیب و عرض از مبدا بهترین برازش نقاط نمودار با خط مستقیم، به ترتیب اندازه متوسط بلورک و کرنش موجود در شبکه به دست آمد. با افزایش دمای بازپخت، اندازه میانگین بلورک‌ها از ۷٫۸ به ۱۱٫۹ نانومتر افزایش می‌یابد. همچنین مقدار کرنش موجود در شبکه برای فیلم‌های بازپخت‌شده در دمای ۴۰۰ و ۵۰۰°C به‌ترتیب ۰٫۰۰۲۰- و ۰٫۰۰۲۱ بدست آمد. مقدار مثبت کرنش دلالت بر انبساط شبکه دارد و مقدار منفی برای کرنش بیانگر وجود کرنش فشارنده است که منشا آن

می‌تواند اثر فشارندگی سطح بلورک‌ها باشد که به دلیل اندازه بسیار کوچک بلورک‌ها ایجاد می‌شود.



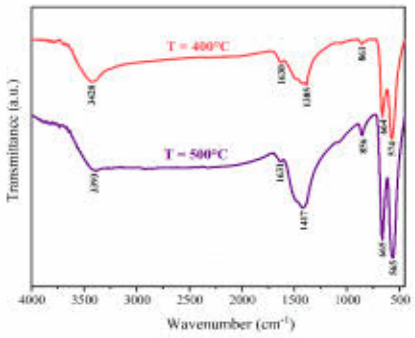
شکل ۱ : الگوی پراش پرتو ایکس فیلم‌های نازک کبالتیت منیزیم.



شکل ۲ : نمودار ویلیامسون-هال فیلم‌های نازک کبالتیت منیزیم.

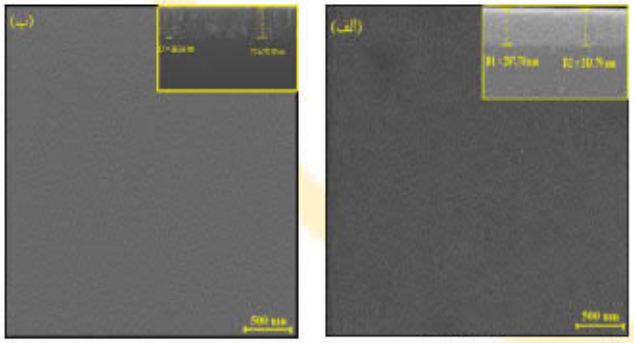
به منظور بررسی پیوندهای شیمیایی و گروه‌های عاملی فیلم‌های نازک بازپخت شده در دمای ۴۰۰ و ۵۰۰°C از طیف‌سنجی FTIR استفاده شد. طیف نمونه‌ها در محدوده عدد موج $400-4000\ cm^{-1}$ در شکل۳ نشان داده شده است. برای نمونه بازپخت‌شده در دمای ۴۰۰°C طیف FTIR دارای دو قله جذب قوی در ۵۷۴ و $664\ cm^{-1}$ و برای نمونه بازپخت‌شده در دمای ۵۰۰°C دو قله در عدد موج‌های ۵۶۵ و $665\ cm^{-1}$ مشاهده می‌شود. این قله‌های جذب مشخصه شبکه اسپینل $MgCo_2O_4$ هستند. قله‌ای که در $565\ cm^{-1}$ مشاهده می‌شود به ارتعاشات کششی پیوند بین یون فلزی در جایگاه هشت وجهی و اکسیژن و قله موجود در عدد موج $665\ cm^{-1}$ به پیوند میان یون‌های فلزی در جایگاه چهار وجهی و اکسیژن نسبت داده می‌شود. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش دمای بازپخت شدت این قله‌ها به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد. همچنین جابه‌جایی اندکی در قله‌های مشخصه مشاهده می‌شود که به علت اختلاف طول پیوند ناشی از جانشینی یون‌های کبالت توسط یون‌های منیزیم است.

دو قله نیز در عدد موج‌های حدود ۱۶۳۰ و $3428\ cm^{-1}$ دیده می‌شود که به پیوندهای خمشی H-O-H و پیوندهای کششی O-H نسبت داده می‌شود [۵].



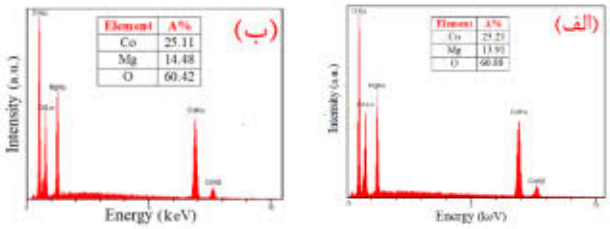
شکل۳: طیف FTIR فیلم‌های نازک کبالتیت منیزیم.

در شکل۴ مورفولوژی سطح فیلم‌های نازک کبالتیت منیزیم بازپخت‌شده در دمای ۴۰۰ و ۵۰۰°C در مقیاس ۵۰۰ nm نشان داده شده‌است. همان‌طور که مشاهده می‌شود سطح فیلم‌ها کاملاً یکنواخت و بدون ترک‌خوردگی می‌باشد و نانوذرات به‌طور همگن در سراسر سطح توزیع شده‌اند. برای تعیین ضخامت فیلم‌ها و بررسی بهتر اثر دمای بازپخت از تصاویر سطح مقطع FESEM استفاده شده‌است. ضخامت تقریبی اندازه‌گیری شده توسط نرم‌افزار دستگاه تصویربرداری برای فیلم‌های بازپخت‌شده در دمای ۴۰۰ و ۵۰۰°C به‌ترتیب مقادیر ۲۸۵ و ۲۴۱ nm می‌باشد.



شکل۴ : تصاویر FESEM از سطح فیلم‌های نازک کبالتیت منیزیم بازپخت شده در دمای الف) ۴۰۰ و ب) ۵۰۰°C (شکل الحاقی: تصاویر از سطح مقطع).

طیف EDS نمونه‌های تهیه شده در شکل۵ نشان داده شده است. نتایج این آنالیز وجود Co، Mg و O را در فیلم کبالتیت منیزیم نشان می‌دهد. مقادیر درصد اتمی عناصر موجود به دست آمده از آنالیز در بخش الحاقی شکل۵ گزارش شده است. نسبت Co/Mg در توافق خوبی با استوکیومتری مدنظر است.



شکل۵ : طیف EDS فیلم‌های نازک کبالتیت منیزیم بازپخت شده در دمای الف) ۴۰۰ و ب) ۵۰۰°C (شکل الحاقی: درصد اتمی عناصر).

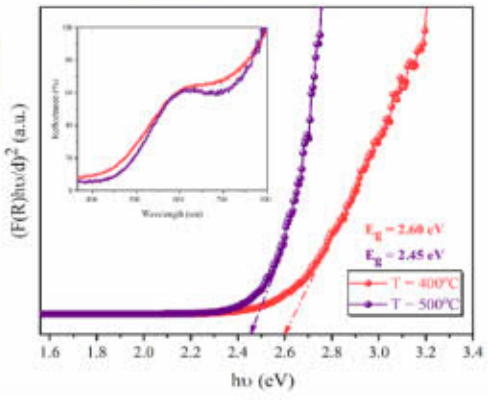
برای بررسی ویژگی‌های نوری فیلم‌های نازک کبالتیت منیزیم از طیف‌سنجی بازتاب پخشی در بازه طول موج ۳۶۰ تا ۸۰۰ نانومتر استفاده شد. طیف بازتاب، R، نمونه‌های تهیه شده در شکل۶ نشان داده شده است. انرژی گاف نواری (E_g) نمونه‌ها در گذارهای مستقیم مجاز با رسم و برون‌یابی قسمت خطی منحنی $(F(R)h\upsilon/d)^2$ بر حسب انرژی فوتون و با استفاده از رابطه تاوک تعیین می‌شود [۶]:

$$(F(R)h\upsilon/d) = A(h\upsilon - E_g)^n \qquad (۲)$$

در این رابطه $h\upsilon$ انرژی فوتون، A مقدار ثابت، d ضخامت فیلم و n با توجه به گذارهای مستقیم مجاز در نمونه‌های کبالتیت منیزیم، مقدار ۰٫۵ می‌گیرد. F(R) تابع کوبلکا مانک می‌باشد که با استفاده از رابطه۳ به‌دست‌آمد [۶]:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \qquad (۳)$$

گاف نواری فیلم‌های نازک $MgCo_2O_4$ بازپخت‌شده در دمای ۴۰۰ و ۵۰۰°C به‌ترتیب ۲٫۶۰ و ۲٫۴۵ eV محاسبه شد. این گاف انرژی در نتیجه گذار الکترونی بین O^{2-} و Co^{2+} است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش دمای بازپخت، انرژی گاف نواری نمونه‌ها کاهش می‌یابد که می‌تواند به دلیل افزایش متوسط اندازه نانو بلورک‌ها و تغییر در ساختار بلوری باشد.



شکل۶ : نمودار محاسبه انرژی گاف نواری (شکل الحاقی: طیف بازتاب فیلم‌های کبالتیت منیزیم بازپخت شده در دماهای مختلف)

نتیجه‌گیری

در این پژوهش فیلم‌های نازک $MgCo_2O_4$ با روش چرخشی سل-ژل تهیه شدند و اثر دمای بازپخت بر ویژگی‌های فیزیکی فیلم‌های تهیه‌شده مورد بررسی قرار گرفت. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها نشان داد که فیلم‌های نازک تهیه‌شده دارای ساختار اسپینلی هستند. افزایش دمای بازپخت موجب بزرگتر شدن اندازه بلورک‌ها می‌شود. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی نشان داد که سطح فیلم‌ها کاملا یکنواخت است و افزایش دمای بازپخت موجب کاهش ضخامت فیلم‌های نازک شده است. حضور عناصر کبالت، منیزیم و اکسیژن در آنالیز پاشندگی انرژی پرتو ایکس تایید شد. مطابق نتایج طیف‌سنجی بازتاب پخشی تغییر در مقدار انرژی گاف نواری را می‌توان به تغییر در ساختار (حذف فاز MgO) و اندازه نانوذرات تشکیل‌دهنده فیلم‌ها نسبت داد.

مرجع‌ها

[۱] Zamudio, Miguel A., Samir Bensaid, Debora Fino, and Nunzio Russo; "Influence of the $MgCo_2O_4$ preparation method on N_2O catalytic decomposition"; *Industrial & engineering chemistry research* **50**, No. 5 (2011) 2622-2627.

[۲] Krishnan, Syam G., Midhun Harilal, Izan Izwan Misnon, M. V. Reddy, S. Adams, and Rajan Jose; "Effect of processing param eters on the charge storage properties of $MgCo_2O_4$ electrodes"; *Ceramics International* **43**, No. 15 (2017) 12270-12279.

[۳] Wang, Ya, Xingyi Ma, Shanshan Li, Jiale Sun, Yanfei Zhang, Huiyu Chen, and Chunju Xu; "Facile solvothermal synthesis of novel $MgCo_2O_4$ twinned-hemispheres for high performance asymmetric supercapacitors"; *Journal of Alloys and Compounds* **818** (2020) 152905.

[۴] Wiranwetchayan, Orawan, Surin Promnopat, Titipun Thongtem, Arnon Chaipanich, and Somchai Thongtem; "Effect of polymeric precursors on the properties of TiO2 films prepared by sol-gel method"; *Materials Chemistry and Physics* **240** (2020) 122219.

[۵] Naveen, A. N., Selladurai, S; "Novel synthesis of highly porous three-dimensional nickel cobaltite for supercapacitor application"; *Ionics* ***22 (2016)*** 1471-1483.

[۶] Bouzidi, A., I. S. Yahia, and M. S. A. El-Sadek; "Novel and highly stable indigo (CI Vat Blue I) organic semiconductor dye: Crystal structure, optically diffused reflectance and the electrical conductivity/dielectric behaviors"; *Dyes and Pigments* **146** (2017) 66-72.

ساختارهای نامتجانس پروسکایتهای هالوژنی با یونهای آلی- غیر آلی (MA/Rb)

صفایی اردکانی، یدالله[۱]؛ مرادی، محمود[۱]

[۱] دانشگاه شیراز ، دانشکده علوم ، بخش فیزیک ، شیراز ، میدان ارم

چکیده

خصوصیات الکترونیکی و مغناطیسی سه ساختار نامتجانس $MAPbI_2Cl/RbPbI_3$ ، $MAPbI_2Cl/RbSnI_3$ و $MAPbI_3/RbSnI_2Cl$ با استفاده از نظریه تابعی چگالی بررسی شدند. محاسبات نشان می دهد که $MAPbI_3/RbSnI_2Cl$ یک نیم رسانا با گاف $0.188eV$ می باشد. ساختارهای $MAPbI_2Cl/RbPbI_3$ و $MAPbI_2Cl/RbSnI_3$ نیز علی رغم خاصیت رسانایی به ترتیب دارای گافهای 1.481 و 0.556 eV می باشند. همچنین هر سه ساختار می توانند به عنوان انتقال دهنده الکترون-حفره های تولید شده در دستگاههای فوتوولتائیک، استفاده شوند. به علاوه ساختار $MAPbI_3/RbSnI_2Cl$ کاندید خوبی برای استفاده در دیودهای ساطع کننده نور(LEDs) و ترازیستورها نیز می باشد.

واژه های کلیدی: پروسکایت هالوژنی، ساختارهای نامتجانس، نظریه تابعی چگالی، نیم رسانا

Heterogeneous structures of halide perovskites with organic-inorganic ions (MA/Rb)

Safaei Ardakani, Yadollah[1]; Moradi, Mahmood[1]

[1] *Shiraz University, College of science, Department of Physics, Shiraz, Eram square*

Abstract

Electronic and magnetic properties of three heterogeneous structures of $MAPbI_2Cl/RbPbI_3$, $MAPbI_2Cl/RbSnI_3$ and $MAPbI_3/RbSnI_2Cl$ were investigated using density functional theory. Our calculations show that $MAPbI_3/RbSnI_2Cl$ is a semiconductor with a gap of 0.188 eV. Also, the structures of $MAPbI_2Cl/RbPbI_3$ and $MAPbI_2Cl/RbSnI_3$, despite their conductivity, have gaps of 1.481 and 0.556 eV, respectively. We also found that all three structures could be used as transferor of electron-holes produced in photovoltaic devices. In addition, the $MAPbI_3/RbSnI_2Cl$ structure is a good candidate for use in light emitting diodes (LEDs) and transistors.

Keywords: *Halide perovskites, Heterostructures, Semiconductors, Density functional theory*

PACS No. *(11 Times New Roman, italic)*

مقدمه

پروسکایتهای هالوژنی ABX_3 (X=F, Cl, Br, I) گروه وسیعی ازجامدات بلوری هستند که کاربردهای وسیعی در زمینه اپتیک، الکترونیک و مغناطیس دارند [۲-۱]. این ساختار ها بسته به نوع کاتیون تک ظرفیتی آنها، A ، به دو گروه عمده تقسیم می شوند. کاتیون A می تواند غیر ارگانیک مثل Cs و Rb باشد و یا اینکه از نوع ارگانیک (آلی) مثل CH_3NH_3 (MA) و یا $CH_3(NH_2)_2$ (FA) باشد که در این حالت به آنها پروسکایتهای هیبریدی آلی- غیرآلی می گویند [۳]. در سالهای اخیر تحقیقات وسیعی در مورد ساختارهای نامتجانس پروسکایتی انجام شده است [۵-۴]. در سلولهای خورشیدی پس از تابش فوتون بر روی سطح بیرونی سلول، یک زوج الکترون-حفره ایجاد می شود. در ادامه، الکترونها و حفره های تولید شده نباید با هم بازترکیب شوند زیرا در این صورت بازده سلولهای مذکور کم می شود. ساختارهای نامتجانسی که دارای قطبش الکتریکی باشند، می توانند مانع از بازترکیب الکترون و حفره های تولید شده شوند. [۶]. در این مقاله خواص

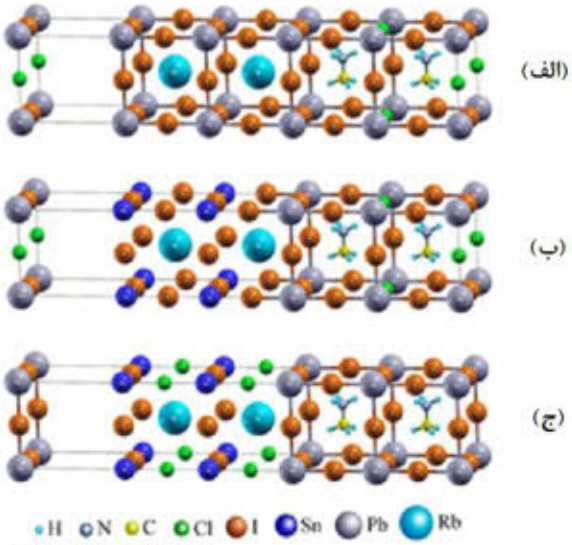
الکترونیکی و مغناطیسی سه ساختار چند لایه پروسکایتی نامتجانس $MAPbI_2Cl/RbPbI_3$ ، $MAPbI_2Cl/RbSnI_3$ و $MAPbI_3/RbSnI_2Cl$ بررسی می شوند.

خصوصیات الکترونیکی

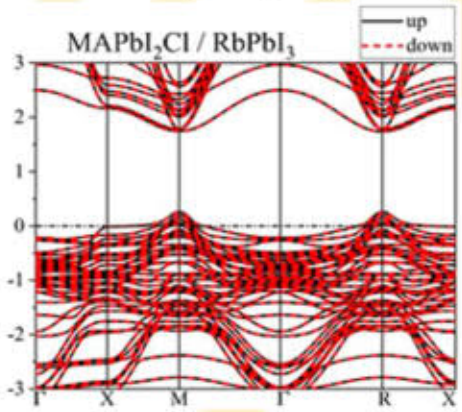
محاسبات ما مبتنی بر نظریه تابعی چگالی (DFT) است و از بسته نرم افزاری کوانتوم اسپرسو (Quantum ESPRESSO) استفاده شده است. برای انجام محاسبات، شبه پتانسیلهای گروه PBE که حاوی تقریب GGA هستند، به کار رفته اند. بسط انرژی جنبشی نیز در 40 Ry قطع شده است. همچنین برای محاسبات فضای وارون، مش بندی مربوط به آنرا 3×6×6 در نظرگرفته ایم.

ابتدا شش ساختار پروسکایتی حجیم $MAPbI_3$ ، $MAPbI_2Cl$ ، $RbPbI_3$ ، $RbPbI_2Cl$ ، $RbSnI_3$ و $RbSnI_2Cl$ را مورد بررسی قرار می دهیم. محاسبات ما نشان می دهد که گافهای نواری آنها به ترتیب برابر 1.421 ، 1.834 ، 1.423 ، 1.420 ، 0.407 و 0.358 eV می باشند. از این ٦ ساختار، ترکیبات حجیم $MAPbI_2Cl$ و $RbSnI_2Cl$ از نوع گیرنده یا p-type ، و مابقی از نوع دهنده یا n-type هستند. در گام بعد سه ساختار نامتجانس $MAPbI_2Cl/RbPbI_3$ ، $MAPbI_2Cl/RbSnI_3$ و $MAPbI_3/RbSnI_2Cl$ را انتخاب کرده ایم که اولا از نوع اتصال p-n می باشند، ثانیا در آنها دو نوع متفاوت پروسکایتهای هالوژنی ارگانیک و غیر ارگانیک به هم متصل هستند. در شکل ۱، طرحواره هایی از این ساختارها را مشاهده می کنید. هر کدام از این ساختارها دارای چهار لایه پروسکایتی و یا نه لایه ساده هستند.

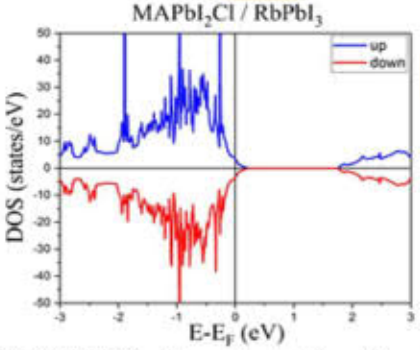
در شکل ۲ نمودار ساختار نواری، و در شکل ۳ نمودار DOS مربوط به ترکیب $MAPbI_2Cl/RbPbI_3$ رسم شده اند. در شکل ۲ دیده می شود که تعدادی از نوارهای ظرفیت، سطح فرمی را قطع کرده اند. با این وجود، این ماده دارای گافی به اندازه 1.481 eV است. همچنین در شکل ٤ نمودار ساختار نواری، و در شکل ٥ نمودار DOS مربوط به ساختار نامتجانس $MAPbI_2Cl/RbSnI_3$ رسم شده اند. در این ساختار، یکی از نوارهای ظرفیت، سطح فرمی را قطع می کند و این ماده دارای گافی به اندازه 0.556 eV است. نمودارهای ساختار نواری و چگالی حالتهای $MAPbI_3/RbSnI_2Cl$ نیز به ترتیب در شکلهای ٦ و ٧ رسم شده اند. این ترکیب یک ماده نیم رسانا است که دارای گاف کوچکی به اندازه 0.188 eV می باشد.



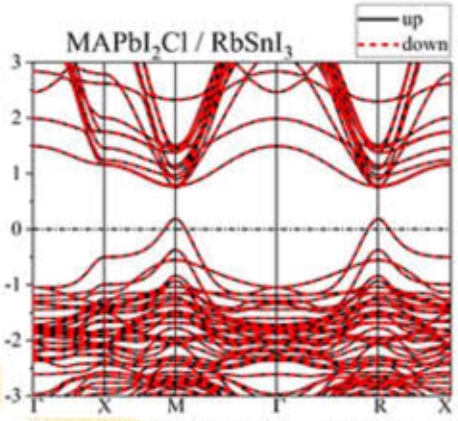
شکل ۱: ساختارهای نامتجانس چند لایه الف) $MAPbI_2Cl/RbPbI_3$ ب) $MAPbI_2Cl/RbSnI_3$ و ج) $MAPbI_3/RbSnI_2Cl$.



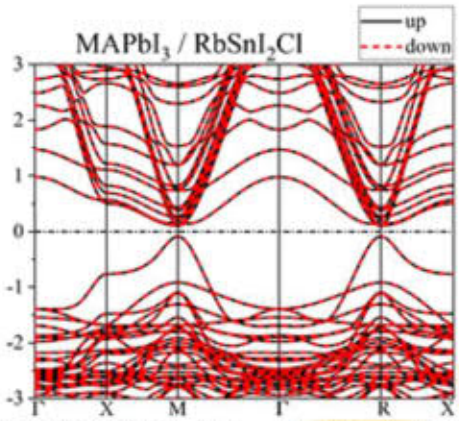
شکل ۲: نمودار ساختار نواری چند لایه $MAPbI_2Cl/RbPbI_3$



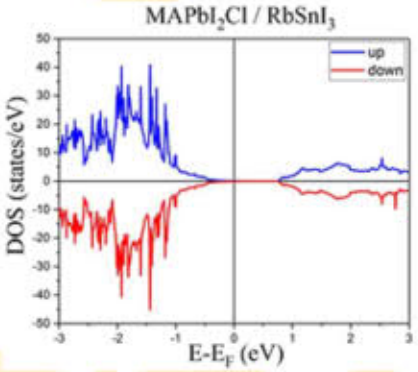
شکل ۳: نمودار چگالی حالتهای انرژی چند لایه $MAPbI_2Cl/RbPbI_3$



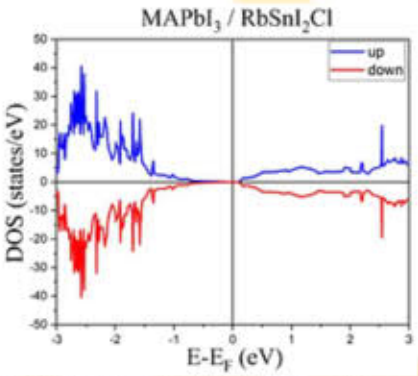
شکل ٤: نمودار ساختار نواری چند لایه $MAPbI_2Cl/RbSnI_3$



شکل ٦: نمودار ساختار نواری چند لایه $MAPbI_3/RbSnI_2Cl$



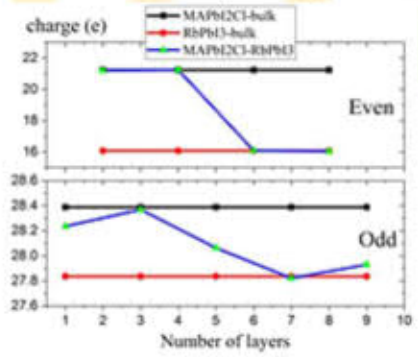
شکل ٥: نمودار چگالی حالتهای انرژی چند لایه $MAPbI_2Cl/RbSnI_3$



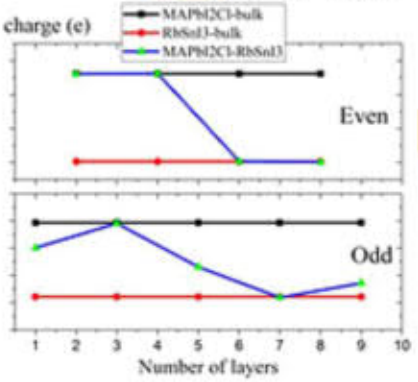
شکل ٧: نمودار چگالی حالتهای انرژی چند لایه $MAPbI_3/RbSnI_2Cl$

توزیع مکانی بار الکتریکی

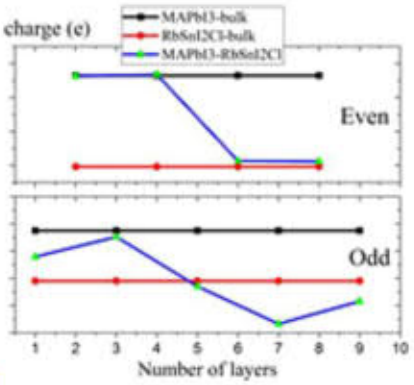
ساختارهای نامتجانس، خصوصا از نوع پیوند های p-n می توانند در تولید دیودهای نوری و همچنین به عنوان ماده ای مناسب برای انتقال الکترون- حفره های تولید شده در دستگاههای فوتوولتائیک، به کار روند. در این بخش ما توزیع بار الکتریکی مربوط به هر لایه را ترسیم و بررسی می کنیم. از آنجاییکه تعداد و نوع اتمها در لایه های ساده با هم تفاوت دارند، آنها را به دو گروه لایه های زوج و فرد تقسیم می کنیم. معیار ما در شماره گذاری لایه ها، مطابق با شکل ۱ و از راست به چپ است. در شکلهای ۸، ۹ و ۱۰ توزیع بار الکتریکی مربوط به تمامی لایه های ساده (فرد و زوج) برای هر سه ساختار نامتجانس، ترسیم شده اند. برای مقایسه، به همراه نمودارهای ساختارهای نامتجانس، نمودارهای توزیع بار الکتریکی مربوط به نمونه های حجیم طرفین نیز ترسیم شده اند.



شکل ۸: توزیع بار مربوط به لایه های $MAPbI_2Cl/RbPbI_3$



شکل ۹: توزیع بار مربوط به لایه های $MAPbI_2Cl/RbSnI_3$



شکل ۱۰: توزیع بار مربوط به لایه های $MAPbI_3/RbSnI_2Cl$

همانطور که در شکلهای۸، ۹ و ۱۰ دیده می شود، برای هر سه مورد، توزیع بار لایه های کناری به نمونه های حجیم خودشان نزدیک می شوند. در ساختارهای $MAPbI_2Cl/RbPbI_3$ و $MAPbI_2Cl/RbSnI_3$ ، بار لایه ۱، کمتر از بار نمونه حجیم $MAPbI_2Cl$ است و برای لایه ۹ این کمیت، بیشتر از نمونه های حجیم $RbPbI_3$ و $RbSnI_3$ است، به نحوی که بار هردو لایه ۱ و ۹ بین دو خط موازی بارهای نمونه حجیم قرار دارند. اما برای ساختار $MAPbI_3/RbSnI_2Cl$ ، هر دو لایه ۱ و ۹ نسبت به نمونه های حجیم بار کمتری دارند. اگرچه با توجه به لایه های زوج می توان منطقه پیوند را از لایه ٤ تا لایه ٦ تخمین زد، اما با نگاه به شکل لایه های فرد می توان ادعا کرد که این اثرات تا لایه های ۳ و ۷ نیز ادامه دارند. شیب تند نمودارها در پیوندگاه، ما را به این نتیجه می رساند که در این منطقه یک میدان الکتریکی دانسی وجود دارد.

نتیجه گیری

در این مقاله، خصوصیات الکترونیکی و مغناطیسی سه ساختار نامتجانس $MAPbI_2Cl/RbPbI_3$ ، $MAPbI_2Cl/RbSnI_3$ و $MAPbI_3/RbSnI_2Cl$ با استفاده از رهیافت نظریه تابعی چگالی DFT محاسبه و بررسی شدند. معیار انتخاب ما این است که ساختارهای چند لایه نامتجانسی بسازیم که اولا از نوع اتصال p-n باشند و ثانیا در آنها دو نوع متفاوت پروسکایتهای هالوژنی ارگانیک و غیر ارگانیک به هم متصل شده باشند. محاسبات نشان می دهد که $MAPbI_3/RbSnI_2Cl$ یک نیم رسانا با گاف 0.188eV می باشد. همچنین در ساختارهای نامتجانس $MAPbI_2Cl/RbPbI_3$ و $MAPbI_2Cl/RbSnI_3$ مشاهده می شود که سطح فرمی توسط نوار ظرفیت قطع می شود که از نوع گیرنده p-type محسوب می شوند، با این وجود گاف نواری این ساختارها به ترتیب برابر با 1.481 و 0.556 eV می باشند.

با رسم نمودارهای توزیع بار الکتریکی می توان فهمید که در هر سه مورد، یک عدم تقارن در توزیع بار بین لایه ها وجود دارد. این عدم تقارن در نهایت منجر به ایجاد یک میدان الکتریکی دانسی می شود. وجود این میدان در امتداد قائم بر پیوندگاه باعث می شود که ساختارهای نامتجانس مورد بحث به عنوان ماده ای مناسب برای انتقال الکترون–حفره های تولید شده در دستگاههای فوتوولتائیک، مطرح شوند. همچنین وجود خاصیت نیم رسانایی ساختار $MAPbI_3/RbSnI_2Cl$ باعث می شود که این ساختار چند لایه، کاندید خوبی برای استفاده دردیودهای ساطع کننده نور(LEDs) و ترازیستورها باشد.

مرجع ها

[۱] E. Pytte, Phys. Rev. B 5(9) (1972) 3758.
[۲] Y. Kang, S. Han, Phys. Rev. Applied 10 (2018) 044013.
[۳] G.R. Berdiyorov, M.A. Carignano, M.E. Madjet, Computational Materials Science 137 (2017) 314–317.
[٤] Y. Xue, Y. Guo, S. Hou, Y. Niu, Applied Surface Science 450 (2018) 260–264.
[٥] S. Zhang, C. Zhang, E. Bi, X. Miao, H. Zeng, L. Han, Journal of Power Sources 339 (2017) 61-67.
[٦] H.J. Feng, Journal of Power Sources 291 (2015) 58-65.

خواص ساختاری، مغناطیسی و فروالکتریکی ارتوفریت‌های $Sm_{1-x}Er_xFeO_3$

تبریزی دهنو، راحله[۱]؛ ثانوی خشنود، داود[۱]

[۱]دانشکده فیزیک، دانشگاه سمنان، سمنان

چکیده

اکسیدهای پروسکایت $Sm_{1-x}Er_xFeO_3$ $(x=0, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0)$ به روش واکنش حالت جامد آماده شده است و اثر آلایش یون Er ویژگی‌های مغناطیسی و الکتریکی و اعوجاج ساختاری ترکیب $SmFeO_3$ بررسی شده است. آنالیزهای XRD نشان می‌دهد که ثابت شبکه با افزایش یون Er کاهش یافته واعوجاج ترکیبات $Sm_{1-x}Er_xFeO_3$ قابل توجه است. تقویت مغناطش بیشینه در دمای اتاق بعد از جانشانی قابل مشاهده است. نتایج نشان می‌دهد که نمونه‌ها از حالت فرومغناطیسی به حالت آنتی‌فرومغناطیسی گذار کرده‌اند.

واژه های کلیدی: ارتوفریت‌های خاکی‌نادر، مغناطش، فرومغناطیس، آنتی‌فرومغناطیس، فروالکتریک.

The structural, magnetic and ferroelectric properties of $Sm_{1-x}Er_xFeO_3$ orthoferrites

Tabrizi Dehno, Raheleh[1]; Sanavi , Khoshnoud Davoud[1]

[1] Department of Physics, University of Semnan, Semnan

Abstract

Perovskite oxides of $Sm_{1-x}Er_xFeO_3$ $(x=0, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0)$ were prepared by conventional solid state reaction method to investigate the influence of Er-doping on magnetic and electrical properties, and structural distortion of $SmFeO_3$. The analysis of XRD shows that the lattice constant of samples was decreased and the distortion of Er-doped $SmFeO_3$ became significant. An enhancement of maximum magnetization at room temperature was observed after doping. The results shows that the samples was transformed ferromagnetic materials to anti-ferromagnetic materials.

Keywords: *Rare Earth Orthoferrite, Magnetization, ferromagnetic, antiferromagnetic, ferroelectric.*

PACS No. 6061

مقدمه

ارتوفریت‌های خاکی نادر $RFeO_3$، دسته‌ای از مواد مغناطیسی با خاصیت چندفرویی هستند [۱]. اخیراً، این مواد به علت ویژگی-های مغناطیسی منحصربفرد و قابلیت‌های کاربردی خود در حسگرها [۲] و اسپینترونیک [۳] بسیار مورد توجه قرارگرفته اند. بیشتر ترکیبات $RFeO_3$ دارای ساختار ارتورومبیک اعوجاج یافته با گروه فضایی Pbnm هستند. ویژگی‌های منحصر بفرد این ترکیبات به دلیل حضور دو یون مغناطیسی (R^{3+} و Fe^{3+}) و برهم‌کنش مغناطیسی بین آنها است که به سه برهم‌کنش ابرتبادلی Fe-O-Fe، R-O-R و R-O-Fe منجر می‌شود. به دلیل حضور برهم‌کنش قوی بین یونهای Fe و همچنین مکانیسم تبادلی DM، $RFeO_3$ ها نظم آنتی فرومغناطیسی با فرومغناطیسی ضعیف دارند. علاوه‌براین، نتیجه برهم‌کنش بین یون‌های Fe و R، ویژگی‌های جالبی مانند گذار بازجهت‌گیری اسپینی (SRT) و بازگشت مغناطش است [٤]. در بین همه $RFeO_3$، $SmFeO_3$ ترکیبی با بالاترین دمای گذار بازجهت‌گیری (T_{SR}) (٤٨٠-٤٥٠ کلوین) است که می توان آن را با جانشانی یون خاکی نادر Dy^{3+} در جایگاه Sm^{3+} تا دمای اتاق تنظیم کرد. این ترکیب، در پایین T_{SR}، رفتار فروالکتریکی و در T_N رفتار فرومغناطیسی ضعیف را از خود نشان می‌دهد[٥].

اثرات جانشانی بر ویژگی‌های مغناطیسی و الکتریکی ترکیب $SmFeO_3$ در جایگاه Fe^{3+} توسط یون‌هایی از جمله Al^{3+} [۶] و همچنین در جایگاه Sm^{3+} توسط Gd^{3+} [۷] گزارش شده است. در ترکیبات $RFeO_3$، جانشانی دو کاتیون خاکی نادر در جایگاه R، به عنوان روشی مؤثر برای دستکاری ویژگی‌های فیزیکی آنها درنظرگرفته شده است جانشانی یون Er^{3+} در $SmFeO_3$ باعث اعوجاج ساختار بلوری و معرفی برهم‌کنش‌های مغناطیسی جدیدی Er^{3+} Er^{3+} ، Er^{3+} Sm^{3+} و Er^{3+} Fe^{3+} می‌شود. از این رو، ما در این مقاله اثرات جانشانی Er بر ویژگی‌های مغناطیسی، فروالکتریکی و ساختار بلوری $SmFeO_3$ را بررسی کردیم.

روش‌های آزمایشی

اکسیدهای پروسکایت $Sm_{1-x}Er_xFeO_3$ (x=0, 0.3,0.5,0.7,1.0) به روش واکنش حالت جامد آماده می‌شود. Sm_2O_3، Er_2O_3 و Fe_2O_3 با نسبت‌های استوکیومتری مناسب مخلوط شده و سپس ساییده می‌شود.سپس پودر در بوته آلومینا قرار داده می‌شود و در دمای ۱۰۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت کلسینه می‌شود. در مرحله بعد پودر دوباره ساییده شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۰ ساعت در کوره قرار داده می‌شود. نمونه های پودری به شکل قرص‌هایی با ضخامت ۹mm و قطر ۱/۷mm درآمده و به مدت ۱۵ ساعت در دمای ۱۴۵۰ درجه سلسیوس سینتر می‌شود. نوع فاز و ساختار بلوری نمونه‌ها با استفاده از تکنیک پراش پرتو ایکس (XRD) با تابش در محدوده ۱۰° تا ۷۰° با فواصل/s ۰/۰۳° انجام شده است. آنالیزهای الگوهای XRD با نرم‌افزار FullProf انجام شده است. مشخصات مغناطیسی نمونه‌های $Sm_{1-x}Er_xFeO_3$ در دمای اتاق با استفاده از VSM بررسی شده است.

نتایج و بحث

در شکل ۱ الگوهای XRD بدست آمده در دمای اتاق برای نمونه-های سنتز شده و ساختار بلوری نمونه $Sm_{1-x}Er_xFeO_3$ نشان داده شده است. قله‌های XRD تأیید می‌کند که همه نمونه‌ها ساختار ارتورومبیک با گروه فضایی Pbnm دارند. علاوه براین، هیچ گذار فازی یا ناخالصی در الگوهای XRD مشاهده نشده است. با توجه به شکل ۱-الف، با افزایش یون Er^{3+} جابجایی کوچک در مکان قله-ها به زاویه پراش بالاتر مشاهده می‌شود که به علت کوچک‌تر بودن شعاع یونی Er^{3+} نسبت به Sm^{3+} است. پارامترهای ساختاری از جمله ثابت‌های شبکه در ۳ راستای [۱۰۰]، [۰۱۰] و [۰۰۱]، حجم سلول واحد و طول‌های پیوند R-O و F-O در جدول ۱ لیست شده است. با افزایش Er، حجم سلولی $SmFeO_3$ کاهش می‌یابد و باعث متراکم شدن سلول واحد آن می‌شود. شکل ۲ تغییرات ثابت شبکه $Sm_{1-x}Er_xFeO_3$ را به صورت تابعی از غلظت Er نشان می‌دهد. با توجه به شکل، فاصله بین صفحه‌ای در دو راستای [۱۰۰] و [۰۰۱] بطورچشمگیری کاهش یافته است درحالی‌که در راستای [۰۱۰] تغییر چندانی مشاهده نشده است.

اعوجاج سیستم با استفاده از زوایای انحراف هشت وجهی φ_1 و φ_2، میانگین زاویه انحراف $\langle\phi\rangle$ و فاکتور تحمل $\tau=(R-O)/\sqrt{2}(Fe-O)$، بررسی شده است. مقدار τ به ترتیب ۰/۸۷۷، ۰/۸۶۲، ۰/۸۴۵ و ۰/۸۳۳ و ۰/۸۳۴ برای نمونه‌ها x=0,0.3,0.5,0.7,1 است که با افزایش مقدار Er کاهش می‌یابد. شکل ۳ تغییرات زاویای انحراف φ_1 ، φ_2 و $\langle\phi\rangle$ و زاویای ابرتبادلی θ_1 ، θ_2 و $\langle\theta\rangle$ را به صورت تابعی از غلظت Er (x) نشان می‌دهد. با توجه به شکل درمی‌یابیم که $\langle\phi\rangle$ با افزایش Er زیاد می‌شود در حالی‌که $\langle\theta\rangle$ کم می‌شود. کاهش مقدار τ و افزایش $\langle\varphi\rangle$ نشان‌دهنده افزایش مقدار انحراف هشت‌وجهی از $SmFeO_3$ به $ErFeO_3$ است. ازاین‌رو، جانشانی یون Er در $SmFeO_3$ باعث کاهش تقارن سلول واحد بدون تغییر گروه فضایی ارتورومبیک می‌شود و شبکه بیشتر اعوجاج می‌یابد.

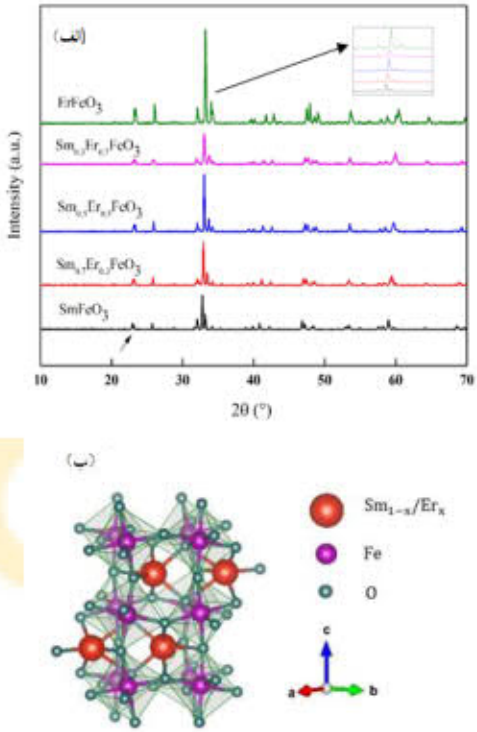
مطالعه ویژگی مغناطیسی

شکل ۵، حلقه پسماند نمونه‌های $Sm_{1-x}Er_xFeO_3$ را نشان می‌دهد. با توجه به شکل، به جز نمونه $ErFeO_3$ حلقه‌های پسماند مغناطیسی بقیه نمونه‌ها رفتار فرومغناطیسی ضعیف را نشان می-دهد. می‌توان مشاهده کرد شیب بخش خطی منحنی‌های پسماند با افزایش یون Er زیاد می‌شود و نهایتاً به علت رفتار آنتی فرومغناطیسی خالص $ErFeO_3$، بخش خطی غالب است.

مغناطش باقیمانده (M_r)، مغناطش بیشینه (M_s) و میدان وادارندگی (H_c) نمونه‌ها در جدول ۳ لیست شده است.

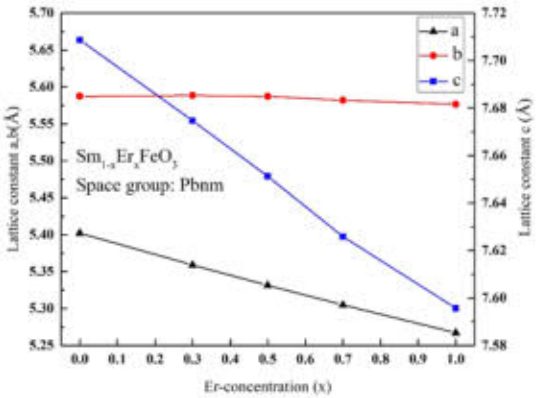
جدول ۱ ثابت‌های شبکه، طول‌های پیوند و حجم سلولی (V) ترکیبات $Sm_{1-x}Er_xFeO_3$

غلظت یون Er (x)	[۱۰۰]	[۰۱۰]	[۰۰۱]	V	$\langle Fe-O\rangle$	$\langle R-O\rangle$
x=0	۵/۴۰۲	۵/۵۸۸	۷/۷۰۸	۲۳۲	۲/۰۰٤	۲/٤۸٤
x=0.3	۵/۳۵۹	۵/۵۸۹	۷/۷۶۵	۲۳۰	۲/۰۰۲	۲/٤٤۲
x=0.5	۵/۳۳۲	۵/۵۸۷	۷/۶۵۲	۲۲۸	۲/۰۱۵	۲/٤۰۷
x=0.7	۵/۳۰۵	۵/۵۸۲	۷/۶۲۶	۲۲٦	۲/۰۱۸	۲/۳۷۷
x=1	۵/۲٦۷	۵/۵۷۷	۷/۵۹۶	۲۲۳	۲/۰۱٤	۲/۳۷۱

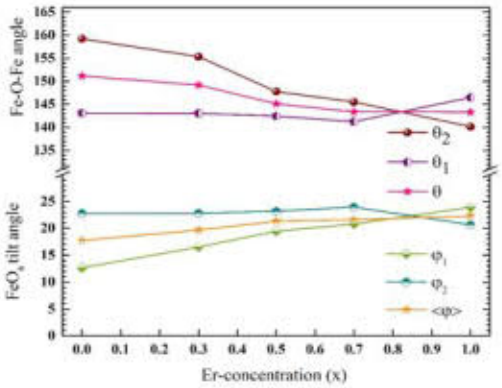


شکل ۱: الف) الگوهای XRD برای نمونه‌های $Sm_{1-x}Er_xFeO_3$ ، شکل داخلی بزرگنمایی ناحیه موردنظر نشاندهنده جابجایی در مکان قله‌ها. ب) ساختار بلوری ترکیبات $Sm_{1-x}Er_xFeO_3$.

کاهش M_r با افزایش یون Er ممکن است به رفتار آنتی-فرومغناطیسی القاشده توسط یون Er مربوط باشد. اختلاف بین ناهمسانگردی بلوری ناشی از یون Sm^{3+} در $SmFeO_3$ و یون Er^{3+} در $ErFeO_3$ باعث رفتار مغناطیسی متفاوت در ناحیه نظم مغناطیسی آنها می‌شود. به عنوان مثال، T_{SR} برای $ErFeO_3$ و $SmFeO_3$ به ترتیب ۸۷ و ٤۸۰ کلوین است. به عنوان مثال، T_{SR} برای $ErFeO_3$ و $SmFeO_3$ به ترتیب ۸۷ و ٤۸۰ کلوین است. ازآنجایی‌که یون‌های Er^{3+} در بازه دمایی SRمنظم نمی‌شوند با تقریب خوبی می‌توان از ناهمسانگردی Er در ناحیه RT صرفنظر کرد و با توجه به تأثیر ناچیز ناهمسانگردی برهم‌کنش DM، رفتار آنتی‌فرومغناطیسی در ترکیب $ErFeO_3$ و کاهش در M_r با افزایش یون Er مشاهده شده است.



شکل۲: تغییرات ثابت شبکه برای نمونه‌های $Sm_{1-x}Er_xFeO_3$ به صورت تابعی از غلظت یون اربیوم



شکل۳: زاویای انحراف φ_1 ، φ_2 و میانگین زاویه انحراف $\langle\phi\rangle$و میانگین زاویه ابرتبادلی $\langle\theta\rangle$ را به صورت تابعی از غلظت یون اربیوم (X).

باتوجه به جدول ۲، مقدار H_c یک کمینه موضعی برای نمونه $x=0.3$ دارد. حضور کمینه موضعی در این ترکیب به کاهش میدان ناهمسانگردی در ناحیهRT مربوط می‌شود. می‌دانیم که میدان ناهمسانگردی در ناحیه RT تقریباً کوچک است. بنابراین، H_c متناسب با میدان ناهمسانگردی کمینه است [۸]. در نمونه‌های مورد مطالعه ما T_{SR} با افزایش یون Er کاهش می‌یابد. چنین رفتاری در ترکیب $Sm_{1-x}Tm_xFeO_3$ نیز مشاهده شده است[۹]. بنابراین H_c برای نمونه $x=0.5$ بزرگتر از نمونه $x=0.7$ در ناحیه RT است. همچنین مغناطش بیشینه با کاهش H_c افزایش می‌یابد.

جدول ۲ ویژگی‌های مغناطیسی ترکیبات $Sm_{1-x}Er_xFeO_3$

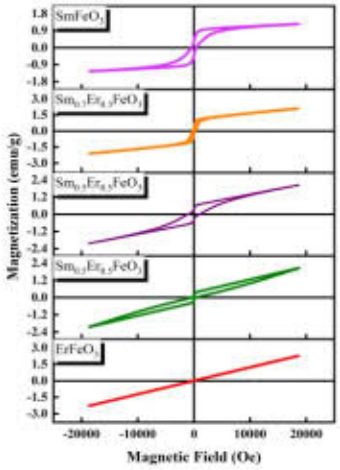
نمونه	$M_r(emu/g)$	$M_s(emu/g)$	$H_c(Oe)$
$SmFeO_3$	۰/۳۸٤۵۹	۱/۲٤۷۹	٤۳۲/٤۷
$Sm_{0.7}Er_{0.3}FeO_3$	۰/۳۷۵۵۵	۲/۱۱۷۰	۱۸۸/۱۸
$Sm_{0.5}Er_{0.5}FeO_3$	۰/۳٦٤۹۵	۲/۰۳۸۵	۱۰٤۵/۵
$Sm_{0.3}Er_{0.7}FeO_3$	۰/۱۸۵۰۹	۲/۰۵۰۳	٤۳۰/٤۷
$ErFeO_3$	۰/۰۳۵۷۳	۲/۲۸۷۲	۲٦/۳۷۲

مطالعه ویژگی فروالکتریکی

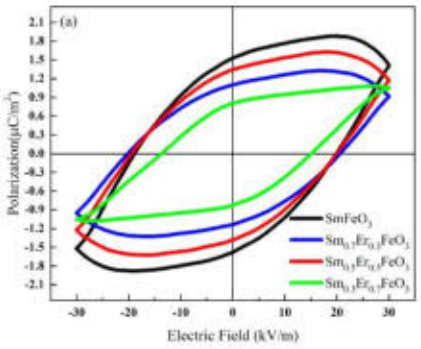
شکل ۵، منحنی پسماند فروالکتریکی (P-E) ، $Sm_{1-x}Er_xFeO_3$ را در دمای اتاق نشان می‌دهد. واضح است که ویژگی فروالکترکی ترکیبات با افزایش Er افزایش می‌یابد. با توجه به شکل مقدار قطبش باقیمانده (P_r) به ترتیب ۱/۵۵، ۱/۱۲، ۱/۳٦ و ۰/۸۲ $\mu C/mc^2$ برای نمونه‌ها $x=0,0.3,0.5,0.7$ است. در نمونه-های مورد مطالعه ما، قطبش الکتریکی مشاهده شده احتمالاً از ویژگی‌های مغناطیسی در ناحیه RT ناشی می‌شود. مقایسه روند P_r و H_c بر حسب x نشان می‌دهد که آنها همبستگی خوبی با هم دارند و منشأ هر دوی آنها برهم‌کنش‌های مغناطیسی مانند برهم-کنش اسپین–مدار است. به عبارت دیگر اگر فروالکتریکی در این ترکیبات از برهم‌کنش تبادلی ($\propto(s_i\times s_j)$) DM ناشی شود[۱۰]. رفتار آنتی‌فرومغناطیسی $ErFeO_3$ مسئول عدم مشاهده قطبش در این ترکیب است.

نتیجه‌گیری

در این مقاله، ترکیبات $Sm_{1-x}Er_xFeO_3$ $(x=0, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0)$ را با روش واکنش حالت جامد سنتز شده و اثر جانشانی یون اربیوم بر ویژگی‌های ساختاری، مغناطیسی و فروالکتریک $SmFeO_3$ را بررسی کردیم. با مشاهده کاهش ثابت‌های شبکه در راستای a و c، و فاکتور تحمل و افزایش میانگین زاویه انحراف نشان دادیم که با افزایش یون اربیوم انحراف هشت‌وجهی FeO_6 افزایش می‌یابد. علاوه براین ویژگی‌های مغناطیسی و فروالکتریک $SmFeO_3$ به مقدار یون Er وابسته است که با تقویت مغناطش بیشینه و رفتار آنتی‌فرومغناطیسی همراه است.



شکل ٤: منحنی پسماند مغناطیسی نمونه‌های $Sm_{1-x}Er_xFeO_3$ در دمای اتاق



شکل ۵: منحنی P-E نمونه‌های $Sm_{1-x}Er_xFeO_3$ در دمای اتاق

مراجع

[1] C. Zhang, et al., "Multiferroicity in $SmFeO_3$ synthesized by hydrothermal method", *J.jallcom* **665** (2016) 152-157.
[2] N. Aparnadevi, et al., "Room temperature dual ferroic behavior of ball mill synthesized $NdFeO_3$ orthoferrite", *J. Appl. Phys.* **120** (2016) 034101.
[3] Y. Hosoya, et al., "Ozone detection in air using SmFeO3 gas sensor", *Sensors and Actuators B* **108** (2005) 198-201.
[4] B. Rajeswaran, et al., "Interplay of 4f-3d Magnetism and Ferroelectricity in $DyFeO_3$", *Europhys. Lett.* **101** (2013) 17001.
[5] J. H. Lee, et al., "Spin-Canting-Induced Improper Ferroelectricity and Spontaneous Magnetization Reversal in $SmFeO_3$", *Phys. Rev. Lett.* **107** (2011) 117201.
[6] L. N. Na, et al., "Doping effects on structural, magnetic evolutions of orthoferrite $SmFe_{1-x}Al_xO_3$", *Chin. Phys. B* **23** (2014) 046105.
[7] J. W. Zhu, et al., "Magnetic anisotropy and magnetization enhancement of Gd^{3+} doped $SmFeO_3$", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **476** (2019) 568–573.
[8]Ya. B. Bazaliy and L. T. Tsymbal, "Triangular hysteresis loops in the spin-rotation region of orthoferrites", *Low Temp. Phys.* **36**, (2010) 1001.
[9] A. A. Khan, et al, "Tuning of spin reorientation temperature of $SmFeO_3$ by doping of Tm^{3+} ion: Role of exchange interaction between 4f & 3d electrons", *J. Alloys Compd.* **808** (2019) 151603.
[10] Johnson, R. D et al, Comment on "SpinCanting-Induced Improper Ferroelectricity and Spontaneous Magnetization Reversal in $SmFeO_3$". *Phys. Rev. Lett.* **108** (2012) 219701-219701.

بررسی خواص اپتوالکترونیکی، ترموالکتریکی و تشدید مغناطیسی هسته در ترکیب انعطاف‌پذیر $AgCl\ (C_7H_{10}N_2)$ با استفاده از نظریه تابعی چگالی

صمصامی ، مهری ؛ رهنمای علی آباد، حسین اصغر؛ آزادگان، بهنام

گروه فیزیک، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار

چکیده

برای بررسی خواص اپتوالکترونیکی و ترموالکتریکی و طیف های تشدید مغناطیسی هسته ترکیب انعطاف پذیر $AgCl\ (C_7H_{10}N_2)$ از نظریه تابعی چگالی استفاده شده است. گاف نواری بدست آمده با استفاده از تقریب های GGA و mBJ ، به ترتیب ۳.۳۲ و ۴.۳۳ الکترون‌ولت هستند. که این مقادیر قابل مقایسه با گاف نواری نیمرساناهای با گاف نواری پهن هستند. در میان این عناصر، نقره و کلر بالاترین حفاظ تشدید مغناطیسی هسته را دارا می باشند. انرژی های پلاسمونی ۲۴.۲۵ و ۲۴.۰۴ الکترون‌ولت بدست آمدند. شاخص ZT بدست آمده در دمای اتاق ۰.۹۸ است. نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که این ترکیب می‌تواند در قطعات نیمرسانای شفاف انعطاف‌پذیر استفاده شود.

واژه های کلیدی: *خواص اپتوالکترونیکی و ترموالکتریکی، تشدید مغناطیسی هسته، نظریه تابعی چگالی*

Investigation of the optoelectronic, thermoelectric properties and the nuclear magnetic resonance in $AgCl\ (C_7H_{10}N_2)$ flexible compound by density functional theory

Samsami, Mehri; Rahnamaye Aliabad, Hossein Asghar; Azadegan Behnam

Department of Physics, Hakim Sabzevari University, Sabzevar

Abstract

The density functional theory was used for investigation of the optoelectronic and thermoelectric properties and the nuclear magnetic resonance spectra of $AgCl\ (C_7H_{10}N_2)$ flexible compound. Obtained band gaps are 3.32 and 4.33 eV by GGA and mBJ, respectively, which are consistent with the experimental data of wide band gap semiconductors. Among the elements, Ag and Cl have the highest NMR shielding. Plasmon energies are obtained about 24.25 and 24.04 eV. The figure of merit ZT of 0.98 was achieved at room temperature. Obtained results show that this compound can be used in the flexible transparent semiconductor devices.

Keywords: *Optoelectronic and thermoelectric properties, nuclear magnetic resonance, density functional theory*

PACS No. 71, 72, 78

مقدمه

امروزه تحقیقات گسترده‌ای برای تعیین خواص الکترونیکی، اپتیکی و گرمایی ترکیبات عالی فلزی انعطاف پذیر در حال انجام است. لیگاندها و فلزات و انتقال بار بین آنها نقش مهمی در خواص اپتیکی غیر خطی این ترکیبات دارد [۱ ۳].

از میان این ترکیبات، ترکیب انعطاف پذیر $AgCl\ (C_7H_{10}N_2)$ کاربردهای زیادی در نیمرساناها و سلول های فوتو رسانا دارد. از آنجایی که این ترکیب در دسته ترکیبات آلی فلزی قرار دارد و می تواند به عنوان یک قطعه الکترونیکی و اپتیکی انعطاف پذیر خوب در صنایع میکروالکترونیک و گوشی های تلفن همراه مورد استفاده قرار گیرد، بنابراین در کار حاضر این گونه از خواص ترکیب مورد

نظر بررسی شده است. محاسبات نظری همراه با تحقیقات تجربی، در تعیین خواص فیزیکی و شیمیایی این گونه از ترکیبات آلی فلزی به طور گسترده ای انجام می شوند[۴]. بنابراین در کار حاضر، با استفاده از نظریه تابعی چگالی، خواص اپتوالکترونیکی، ترموالکتریکی و تشدید مغناطیسی هسته در ترکیب پلیمری انعطاف پذیر AgCl ($C_7H_{10}N_2$)، بررسی شده است. لازم به ذکر است که اطلاعات ساختاری استفاده شده در این تحقیقات در دمای اتاق است.

روش انجام محاسبات

خواص اپتوالکترونیکی ترکیب AgCl ($C_7H_{10}N_2$)، با روش امواج تخت بهبود یافته خطی با پتانسیل کامل (FP-LAPW) و از تقریب‌های شیب تعمیم یافته (GGA) و بک- جانسون اصلاح شده (mBJ) و با استفاده از کد Wien2k محاسبه شده است[5]. انرژی جدایی بین حالت‌های ظرفیت و مغزه برابر 6- ریدبرگ در نظر گرفته شده است. شعاع کره مافین تین برای اتم های Ag، Cl، N، C و H به ترتیب عبارتند از: 2.32، ۲.۱۵، ۱.۱۱، ۱.۰۶ و ۰.۶۲ واحد اتمی است. در انجام محاسبات خودسازگار، $R_{mt} \times K_{max} = 7$ برده و مقدار انرژی همگرایی برابر ۰.۰۰۰۱ ریدبرگ می‌باشد. برای انجام محاسبات الکتریکی، اپتیکی و ترموالکتریکی تعداد نقاط k در نظر گرفته شده در منطقه اول بریلوئن به ترتیب عبارتند از: ۴۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۲۰۰۰. در ادامه از نتایج ساختار نواری بدست آمده در تقریب ترابرد نیمه کلاسیکی بولتزمن و کد Boltztrap [6] بهره بردیم و خواص ترموالکتریکی این ترکیب را بدست آوردیم. این ترکیب دارای ساختاری بلوری راست گوشه با گروه فضایی *Pbca* است و از ثابت‌های شبکه $a=16.32$ Å ، $b=16.23$ Å و $c=7.21$ Å با زوایای $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ تشکیل شده است [7]. در شکل (۱) ساختار بلوری این ترکیب نشان داده شده است. در تجزیه و تحلیل داده-های بدست آمده و جفت و جور کردن آن‌ها با خواص اپتیکی مختلط از تبدیلات کرامز-کرونیک استفاده شده است که این تبدیلات به ما اجازه می‌دهد قسمت حقیقی تابع اپتیکی را با دانستن قسمت موهومی در تمام بسامدها تعیین کنیم [8]. امروزه از تشدید مغناطیسی هسته به منظور مطالعه‌ی ساختار مولکول‌ها و جامدات استفاده می‌شود. ساختار الکترونی مولکول‌ها در نزدیکی هسته‌هایی که برای آن‌ها تشدیدرخ داده، می‌تواند به‌واسطه‌ی طیف تشدیدمغناطیسی هسته مورد بررسی قرار گیرد. ثابت‌های استحفاظ مغناطیسی هسته با روش‌های همبستگی الکترونی محاسبه می‌شود. جابه‌جایی شیمیایی هسته‌ها وابسته به میدان مغناطیسی القایی ناشی از چرخش الکترون‌های پیرامون هسته است. استحفاظ مغناطیسی هسته و پیکربندی الکترونی اطراف آن نقش بسزایی در خواص اپتوالکترونیکی ترکیبات دارد [9].

بحث و نتایج

چگالی حالت ها و تشدید مغناطیسی هسته

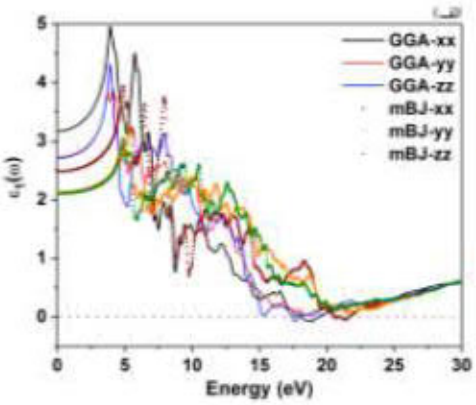
بررسی طیف چگالی حالت‌ها در فرآیندهای الکترونی به ویژه در پدیده‌های ترابردی بسیار مهم است. با استفاده از آن برای الکترون‌های یک بلور علاوه بر محاسبه مقدار گاف نواری، می‌توان سهم مربوط به اوربیتال هریک از اتم‌های شرکت‌کننده در ترکیب را به‌درستی تعیین نمود. در شکل‌های۲، طیف چگالی حالت‌های کل برحسب انرژی در تقریب‌های مختلف در گستره‌ی ۲۵- تا ۱۰ الکترون‌ولت رسم شده است. در این شکل‌ها صفر انرژی، مقیاس تراز فرمی است و با نقطه‌چین نشان داده‌شده است. قله‌های موجود در این شکل، بیانگر مشارکت اوربیتال‌ها در ساختار نواری است. گاف نواری بدست آمده با استفاده از تقریب های GGA و mBJ به ترتیب ۳.۳۲ و ۴.۳۳ الکترون‌ولت هستند که این مقادیر قابل مقایسه با گاف نواری نیمرساناهای با گاف نواری پهن (مقدار ۳.۲۷ الکترون ولت برای اکسید ایندیم) هستند[10]. طیف چگالی حالت های مربوط به تمام اتمها و اوربیتالها مورد بررسی قرار گرفته است و چون بیشترین سهم مربوط به دو اتم نقره و کلر است، بنابراین در شکل ۲ب فقط سهم آنها را نمایش داده‌ایم. همانگونه که در شکل ۲ب نشان داده شده است ، بیشترین مشارکت در بالای نوار ظرفیت مربوط به حالت های d نقره و حالت های p کلر است، که با هم هیبرید شده‌اند. البته این خواص در طیف‌های ساختار نواری نیز قابل مشاهده است که در اینجا به دلیل ازدیاد نتایج آورده نشده‌اند.

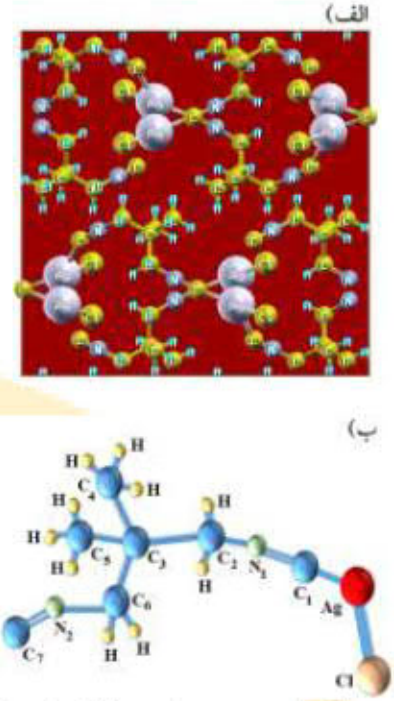
۲۳۸۳.۶۱ ، ۱۰۹۵.۱۳ ، ۳۰۵.۰۳ ، ۲۶۶.۲۶ و ppm۱۳۷.۴۵
(یک بخش در میلیون). بیشترین حفاظ مربوط به عناصر Ag و Cl است که با نتایج چگالی حالتها در بالای نوار ظرفیت هم خوانی دارد.

طیف های اپتیکی و ترموالکتریکی

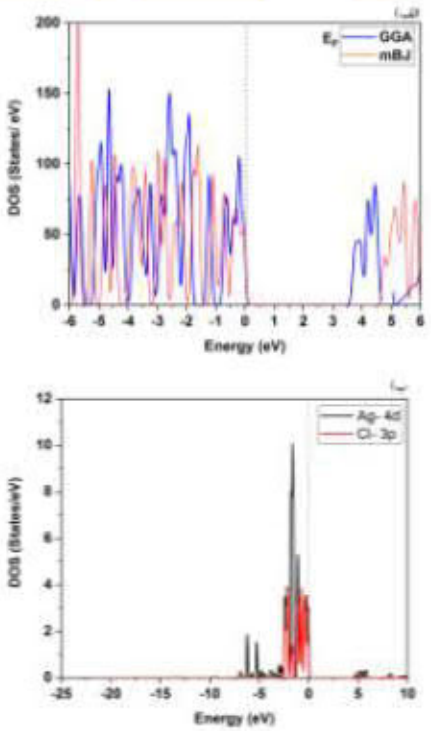
در بررسی طیف‌های اپتیکی، تابع دی‌الکتری خواص اپتیکی مهمی را شامل می‌شود و بصورت مختلط است. این تابع دارای دو سهم درون نواری و بین نواری است که می‌توان از گذارهای بین نواری غیر مستقیم به دلیل این که سهم کوچکی در خواص نوری مواد دارند و در برگیرنده‌ی پراکندگی فونونی هستند صرف‌نظر کرد. با بررسی تغییرات سهم موهومی می‌توان تغییرات سهم حقیقی را بدست آورد. از سهم حقیقی تابع دی‌الکتریک می‌توان مقدار دی‌الکتریک استاتیک را بدست آورد و همچنین بخش موهومی بیانگر پراکندگی و اتلاف در جسم است. در تمام طیف‌های اپتیکی بدست آمده، محور افقی انرژی فوتون فرودی است.

باتوجه به شکل۳:الف مشاهده می‌شود که تابع دی‌الکتریک استاتیک در راستاهای x، y و z برای GGA (mBJ) به ترتیب برابر هستند با (2.48) 3.13، (2.12) 2.70 و (2.10) 2.69. مقدار موهومی تابع دی‌الکتریک در شکل ۳ب نشان داده شده است. پیک های نشان دهنده در شکل فوق مربوط به گذارهای مهم اپتیکی است. اولین پیک E_0 همان گاف اپتیکی است که در تقریب های GGA (mBJ) برابر است با $E_0 = 3.10\ (3.83)$ eV.



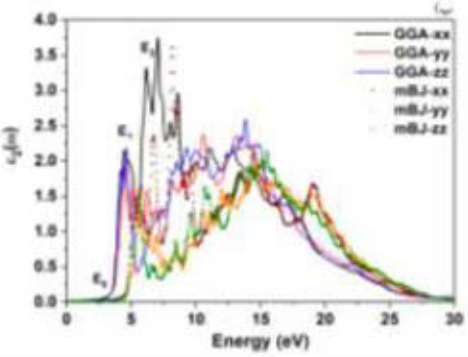


شکل ۱: الف- ساختار بلوری و ب- واحد مولکولی ترکیب انطاف پذیر $AgCl\ (C_7H_{10}N_2)$



شکل ۲: الف –چگالی حالت های کل اتمی و ب- چگالی حالت های اوربیتالی ترکیب انطاف پذیر $AgCl\ (C_7H_{10}N_2)$

تانسور های حفاظ بدست امده در طیف‌های تشدید مغناطیسی هسته برای عناصر Ag ، Cl ، C ، N و H به ترتیب برابر هستند با

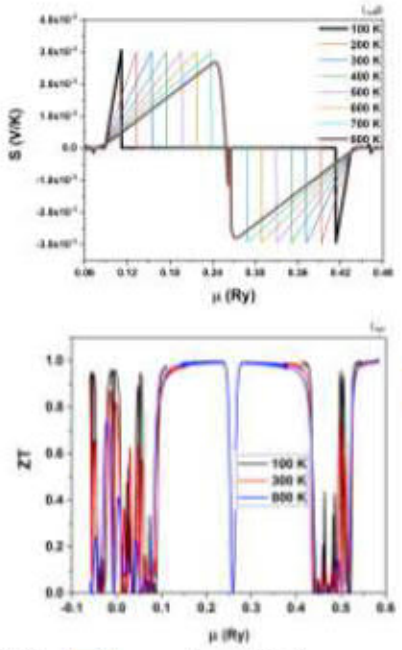


شکل ۳: الف –قسمت های حقیقی و ب- قسمت های موهومی تابع دی‌الکتریک در راستاهای x ، y و z با استفاده از تقریب های GGA و mBJ برای ترکیب انعطاف پذیر $AgCl\ (C_7H_{10}N_2)$

از طرف دیگر، اثر ترموالکتریک تبدیل مستقیم اختلاف دما به ولتاژ الکتریکی یا برعکس آن است. یک دستگاه ترموالکتریک وسیله‌ای است که در صورت وجود اختلاف دما در دو سر آن، یک اختلاف پتانسیل پدید می‌آید و برعکس در صورت اعمال ولتاژ به دو سر آن اختلاف دما ایجاد می‌شود. ضریب سیبک S و بازده ترموالکتریکی ZT [11] بدست آمده بر حسب پتانسیل شیمیایی در شکل ۴ الف و ب نشان داده شده است. نتایج بدست آمده نشان می دهند که بیشترین مقدار ضریب سیبک به ترتیب برابر است با ۳۰۸۳ ، ۳۰۱۱ و $\mu V/K$ ۲۶۶۷ در دماهای ۱۰۰ ، ۳۰۰ و ۸۰۰ K. همچنین بیشترین مقدار بازده ترموالکتریکی به ترتیب برابر است با ۰.۹۹ ، ۰.۹۸ و ۰.۹۷ در در دماهای ۱۰۰ ، ۳۰۰ و ۸۰۰ K.

نتیجه گیری

محاسبات با استفاده از روش امواج تخت بهبودیافته‌ی خطی با پتانسیل کامل در چارچوب نظریه‌ی تابعی چگالی وبا تقریب‌های GGA و mBJ و با استفاده از نرم‌افزارهای Wien2K و Boltztrap صورت گرفته است. نتایج بدست آمده از طیف چگالی حالت‌ها نشان می‌دهد که این ترکیب از نظر گاف نواری رفتاری مشابه با اکسید ایندیم در قطعات الکتریکی دارد. همچنین نتایج اپتیکی نشان می دهد که این ترکیب خاصیت چند ضریب شکستی داشته و بیشترین بازده ترمو الکتریکی آن ۰.۹۹ در دمای ۸۰۰ کلوین است و در دمای اتاق به ۰.۹۸ می‌رسد. بنابراین به استفاده از این ترکیب در قطعات اپتوالکترونیکی و ترموالکتریکی پیشنهاد می‌شود.



شکل 4: الف –ضریب سیبک S و ب- بازده ترموالکتریکی ZT با استفاده از تقریب mBJ برای ترکیب انعطاف پذیر $AgCl\ (C_7H_{10}N_2)$

مرجع ها

[1] L. Baiyan, M. Chrzanowski, Y. Zhang, and S. Ma. *Coordination Chemistry Reviews* **307,** (2016)106-129.

[2] K. K. Gangu, S. Maddila, S. B. Mukkamala, and S. B. Jonnalagadda. *Inorganica Chimica Acta* **446,** (2016) 61-74.

[3] A. Popczyk, A. Aouatif, A. Migalska-Zalas, P. Płóciennik, A. Zawadzka, J. Mysliwiec, and B. Sahraoui. *Nanomaterials* **9**, (2019) 254.

[4] D. Fortin, M. Drouin, and P. D. Harvey. *Inorganic chemistry* **39**, (2000) 2758-2769.

[5] P. Blaha, K. Schwarz, F. Tran, R. Laskowski, G. K. H. Madsen, and L. D. Marks. *The Journal of Chemical Physics* **152**, (2020) 074101.

[6] G. K. H. Madsen, and D. J. Singh. *Computer Physics Communications* **175**, (2006) 67-71.

[7] Al-Ktaifani, M. M., M. K. Rukiah, and A. K. Shaaban. Pol. J. Chem. **82**, (2008) 547-557.

[8] H. A. Rahnamaye Aliabad, R. Tayebee and M. Boroumand Khalili, *Res. Chem. Intermed*. **42** (2015) 3743-3761.

[9] M. Bashi, H. A. Rahnamaye Aliabad, A. A. Mowlavi, and Iftikhar Ahmad. *Solid state nuclear magnetic resonance* **82**, (2017) 10-15.

[10] H. A. Rahnamaye Aliabad, S. M. Hosseini, Ahmad Kompany, A. Youssefi, and E. Attaran Kakhki. *physica status solidi (b)* **246**, (2009) 1072-1081.

[11] A. Abareshi, and H. A. Rahnamaye Aliabad. *Materials Research Express* **4**, (2017) 096303.

ساخت و مشخصه‌یابی نانوساختارهای SnO_2-TiO_2 جهت استفاده در سلول‌های خورشیدی

معماریان، نفیسه ؛ پازوکی، سپیده
دانشکده فیزیک، دانشگاه سمنان، سمنان

چکیده

سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای متعلق به نسل سوم سلول‌های خورشیدی هستند که بر پایهٔ جذب نور توسط مولکول‌های رنگدانه عمل می‌کنند. در این مقاله نانو ذرات دی اکسید قلع به روش هیدروترمال تهیه شد و با نشاندن آنها روی یک رسانای شفاف، فوتوآند تولید شد. سپس از این پودرها و لایه‌ها آنالیز XRD و FESEM گرفته شد. همچنین جهت بررسی تاثیر حضور اکسید تیتانیوم، ترکیب دی اکسید تیتانیوم و دی اکسید قلع با استفاده از غوطه وری نمونه ها در محلول پیش ماده تیتانیوم تهیه شد. در نهایت سلول خورشیدی رنگدانه‌ای ساخته شد. آنالیز جریان-ولتاژ نمونه ها نشان داد که بهترین سلول خورشیدی ساخته شده مربوط به نمونه SnO_2-TiO_2 ساخته شده به روش هیدروترمال با ۲۴ ساعت بارگذاری رنگدانه و مورفولوژی کروی ذرات بود که بازده ۰/۶۸۵ ٪ را نشان داد.

واژه های کلیدی: *نانوذرات، اکسید قلع، روش هیدروترمال، سلول خورشیدی رنگدانه ای.*

Fabrication and characterization of SnO_2-TiO_2 nanostructures for use in dye-sensitized solar cells

Memarian, Nafiseh; Pazoki, Sepideh
Department of Physics, Semnan University, Semnan

Abstract

Dye-sensitized solar cells belong to the third generation of solar cells, which work based on light absorption by dye molecules. In this paper tin dioxide nanoparticles have been synthesized by using hydrothermal method and photoanodes have been fabricated by depositing on the transparent conductors. Then XRD and FESEM analysis were conducted on the powders and layers. Furthermore, to investigate the effect of titanium dioxide, a combination of titanium dioxide and tin dioxide was prepared by immersion of samples in titanium precursor solution. Finally, dye-sensitized solar cells were assembled. I-V measurement of the cells showed the best solar cell was SnO_2-TiO_2 sample with 24 hours' dye loading and nanosphere morphology, yielded 0.685% efficiency.
Keywords: *nanoparticles, tin oxide, hydrothermal method, dye sensitized solar cell.*

PACS No. 81

مقدمه

در گذشته نیاز عمدهٔ بشر به انرژی با استفاده سوخت‌های فسیلی تأمین می‌شدند. با توجه به روند مصرف انرژی و محدود بودن این منابع و مسائلی که برای محیط زیست ایجاد می‌کنند، یافتن منابع انرژی جدید که تجدیدپذیر و دوست‌دار محیط زیست باشند از اهمیت بالایی برخوردار هستند. یکی از مهم‌ترین این منابع خورشید است. خورشید یک منبع نامحدود، در دسترس و انرژی پاک است که اگر بتوان از قابلیت‌های آن استفاده کرد افقی از زندگی پاک را می‌توانیم مجسم کنیم. سلول خورشیدی انرژی نور خورشید را مستقیماً به الکتریسیته تبدیل میکند [۱]. سلول خورشیدی رنگدانه ای (DSSC) [۲] در دسته بندی نسل سوم سلولهای خورشیدی یا سلول های خورشیدی نانوساختاری قرار دارد. مکانیزم عملکرد سلول DSSC به صورت زیر است: رنگ در حالت پایه روی لایه دی اکسید تیتانیوم قرار دارد و پس از جذب

فوتون به حالت بر انگیخته میرود. الکترون های برانگیخته به نوار رسانش الکترود دی اکسید تیتانیوم تزریق شده و رنگ اکسید می شود. از طرف دیگر الکترون ها از الکترود شمارشگر به محلول الکترولیت می رسد. یون تری یدید موجود در الکترولیت الکترونها را از الکترود شمارشگر می گیرد به یون یدید کاهش می یابند. رنگ اکسیده شده الکترون ها را از یون یدید گرفته و به حالت پایه برمیگردد و یون یدید مجددا به یون تری یدید تبدیل می شود. این چرخه مرتبا تکرار می شود [۳]. تا کنون تحقیقات متعددی بر روی سلول های خورشیدی DSSC انجام شده است [٤]. همان طور که ذکر شد عموما از دی اکسید تیتانیوم به عنوان فوتوآند در DSSC ها استفاده می شود. یکی از زمینه های تحقیقاتی در حوزه عملکرد سلولهای خورشیدی جایگزینی یک اکسید نیمرسانای دیگر به جای فوتوآند دی اکسید تیتانیوم می باشد [٥]. در این مقاله به دنبال سنتز نانوساختارهای اکسید قلع و تهیه نانوساختارهای هیبریدی SnO_2-TiO_2 و استفاده از آنها به عنوان فوتوآند در سلول خورشیدی DSSC هستیم.

بخش تجربی

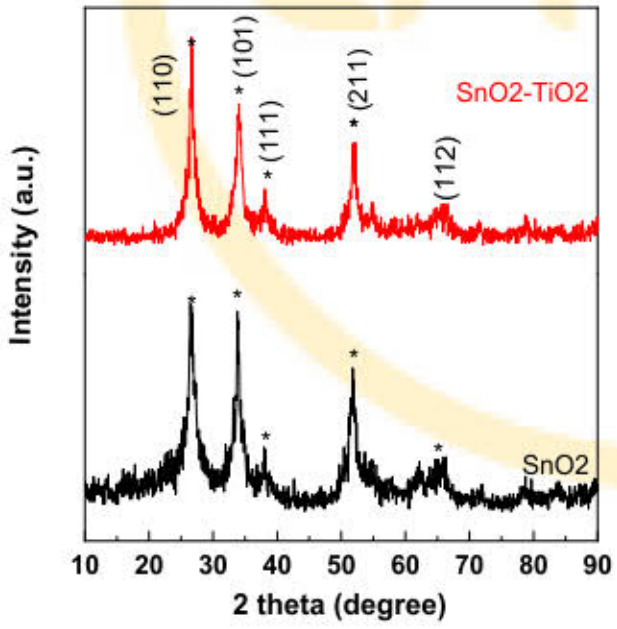
با استفاده از پودر $Na_2SnO_3.3H_2O$ محلول ۱/۷٤ میلی مولار در آب تهیه شد. محلول سفید رنگ حاصل شده درون اتوکلاو ریخته شد، سپس به مدت ۲۰ ساعت در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد داخل آون قرار داده شد. بعد از گذشت این مرحله، محلول سانترفیوژ شد و داخل آون به مدت ۱ ساعت در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. نمونه مورد نظر درون کوره به مدت ۱ ساعت در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد قرار گرفت و نمونه SnO_2 نامگذاری شد.

۳۰در مرحله بعد، سی‌سی محلول ۱ میلی مولار از تترابوتیل اورتوتیتانات در حلال اتانول آماده شد و محلول حاصل شده روی نمونه ها ریخته و درون حمام آب گرم به مدت ٤٥ دقیقه در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد قرار گرفتند. بعد از خارج شدن از حمام آب گرم، نمونه درون آوون خشک شد و SnO_2-TiO_2 نامگذاری شد.

برای ساخت سلول خورشیدی، ابتدا مقدار ۰/٦٥ گرم از پودر SnO_2 ۰/۵ میلی لیترآب دیونیزه، ۲/۵ میلی لیتر اتانول، ۰/۵ میلی لیتر آلفا-ترپینئول و ۰/۲۵ گرم اتیل سلولز مخلوط و به مدت ۲٤ ساعت روی همزن قرار داده شد. لایه نشانی فوتوآندها به روش داکتربلید روی سطح FTO انجام شد. سپس به مدت ۲ ساعت در دمای ٤٥۰ درجه سانتی‌گراد داخل کوره قرار داده شدند و نمونه‌ها به مدت ۲٤ ساعت در محلول ۰/۵ میلی مولار رنگدانه N719 قرار داده شدند. سطح فعال سلول به ابعاد ۰/۵ در ۰/۵ آماده شده و پس از چسباندن الکترود پلاتین، الکترولیت به آن تزریق شد.

بحث و بررسی نتایج آنالیزها

از نمونه‌ها آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) گرفته شد که الگوی پراش آنها در شکل۱ گزارش داده شده است. از آنالیز XRD جهت‌های بلوری (110) و (101) و (211) و (۱۱۱) و (۱۱۲) در نمونه ها قابل مشاهده است. همچنین برای هر دو نمونه فاز بلوری دی اکسید قلع با ساختار کریستالی تتراگونال بدست آمد. حضور TiO_2 تاثیری بر روی فاز بلوری نمونه ها نداشته و می توان نتیجه گرفت که این ماده به صورت نانوساختارهای آمورف در نمونه تشکیل شده است.



شکل ۱ : آنالیز پراش اشعه ایکس نانوذرات ساخته شده.

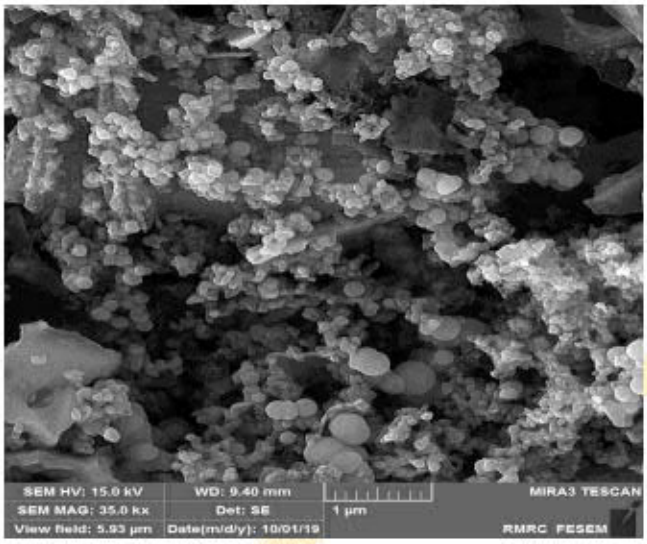
اندازه بلورک با استفاده از رابطه (۱) (دبای-شرر) محاسبه شد و نتیجه آن در جدول ۱ بیان شده است.

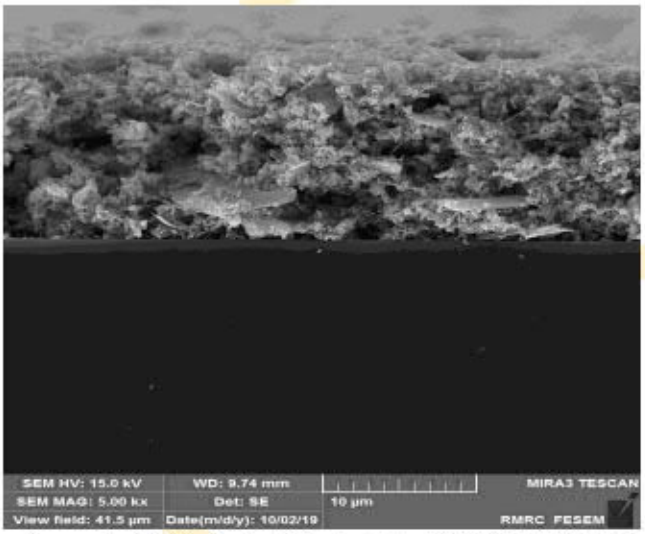
$$D=\frac{k\lambda}{\beta\cos\theta} \qquad (۱)$$

جدول ۱ : اندازه بلورک بدست آمده برای نمونه ها از آنالیز XRD

نام نمونه	اندازه بلورک(nm)
SnO_2	۱۷/۸
SnO_2-TiO_2	۶/۶

از نمونه ها آنالیز FE-SEM گرفته شد که تصاویر آن در شکل ۲ مشاهده می شود. از تصویر FESEM نمونه SnO_2 نشان می دهد که مورفولوژی این نمونه نانوکره است. بعد از تصحیح با TiO_2 نانو ورقه‌های TiO_2 در تصویر نمایان شدند که در تصویر سطح مقطع نمونه SnO_2-TiO_2 نیز قابل مشاهده است. همچنین با استفاده از نرم افزار digimizer میانگین اندازه ذرات برای نمونه ها با استفاده از توزیع آماری log-normal برازش شده و در شکل ۳ نشان داده شده است. نتایج در جدول ۲ نیز گزارش شده است. از آنجا که ذرات دیده شده در تصاویر FESEM درواقع توده های تجمع یافته از بلورکها می‌باشند، مشاهده می‌شود که اندازه ذرات بدست آمده از تصاویر FESEM بسیار بزرگتر از اندازه بلورک محاسبه شده در XRD است.



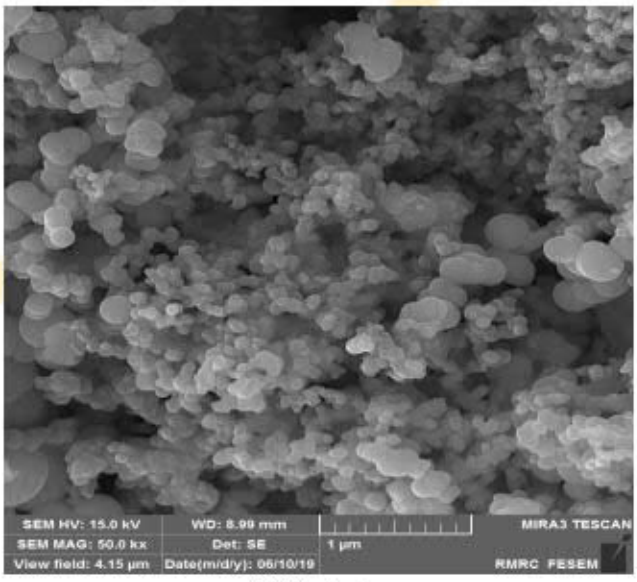


شکل ۲: آنالیز FE-SEM به ترتیب از بالا برای نمونه SnO_2 و تصویر سطح SnO_2-TiO_2 و تصویر سطح مقطع نمونه هیبریدی

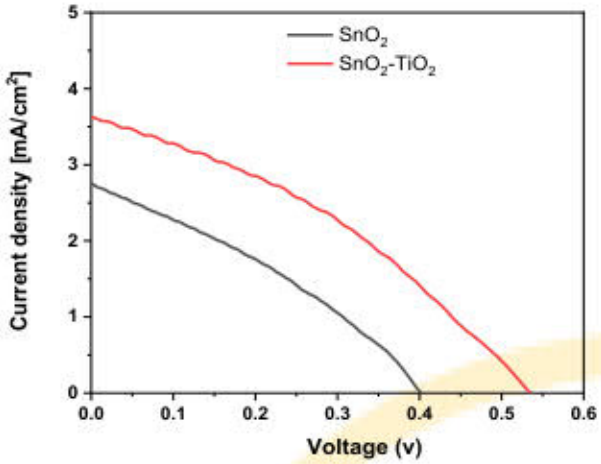
جدول ۲: متوسط اندازه ذرات و انحراف معیار

نمونه	متوسط اندازه ذرات(nm)	انحراف معیار
SnO_2	۱۰۲/۶۴	۰/۴۶۰۹
SnO_2-TiO_2	۱۱۲/۹۶	۰/۴۶۹۲

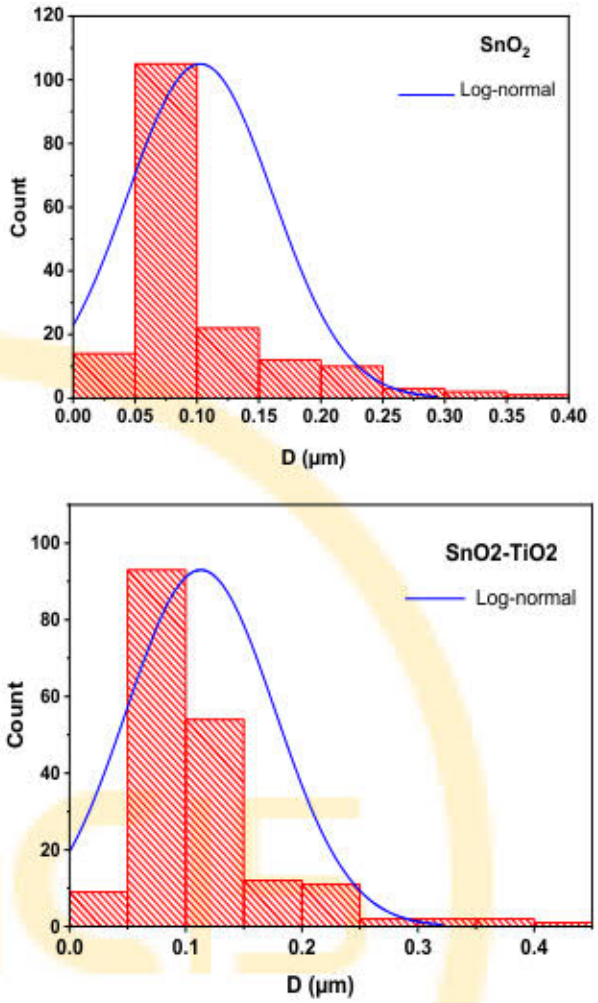
در نهایت پس از ساخت سلول خورشیدی از نمونه ها آنالیز جریان-ولتاژ گرفته شد که منحنی آن در شکل ٤ رسم شده است. نتایج آنالیز جریان ولتاژ نمونه ها در جدول ۳ گزارش شده است.



نمونه SnO_2



شکل ٤: منحنی جریان-ولتاژ سلول های خورشیدی ساخته شده از نمونه ها



شکل۳: نمودار اندازه ذرات و فراوانی آن‌ها برای دو نمونه

مشاهده می شود که هم جریان اتصال کوتاه (J_{SC}) و هم ولتاژ مدار باز (V_{OC}) در نمونه با فوتوآند هیبریدی نسبت به نمونه با فوتوآند SnO_2 می باشد. علت این رفتار به دلیل بالاتر بودن لبه انرژی نوار رسانش در نیمرسانای اکسید تیتانیوم نسبت به اکسید قلع می باشد.

جدول ۳: نتایج آنالیز جریان-ولتاژ سلولهای ساخته شده

نمونه	J_{SC} (mA/cm^2)	V_{OC} (V)	FF	η(%)
SnO_2	۲/۷٤٤	۰/٤۰۱	۰/۳۲۷	۰/۳٦
SnO_2-TiO_2	۳/٦۲	۰/۵۳	۰/۳۵٦	۰/٦۸۵

نتیجه گیری

در این مقاله نانوذرات SnO_2 به روش هیدروترمال سنتز شد. سپس نانوساختارهای هیبریدی SnO_2-TiO_2 تهیه گردید. آنالیز FE-SEM مورفولوژی ذرات را به صورت نانو کره نشان داد و TiO_2 به صورت نانوورقه هایی بین نانوکره ها توزیع شده است. بالاترین بازده برای نمونه هیبریدی به میزان ۰/٦۸۵ ٪ گزارش شد. علت افزایش ولتاژ و جریان و بهبود عملکرد سلول خورشیدی ناشی از حضور دی اکسید تیتانیوم و بالاتر بودن لبه انرژی آن نسبت به اکسید قلع می باشد.

مرجع‌ها

[۱] V. Sugathan, E. John, K. Sudhakar, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **52** (2015) 54–64.
[۲] Nelson, J. "*The Physics of Solar Cells (Properties of Semiconductor Materials)*", Imperial College Press, (2003).
[۳] Hara, K., Arakawa, H., Luque, A., Hegedus, S. "*Handbook of Photovoltaic Science and Engineering* (Chapter 15: Dye-sensitized Solar Cells)", (2003).
[٤] M. Memari, N. Memarian, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **31** (3), 2298-2307.
[۵] G. Selopal, N. Memarian, R. Milan, I. Concina, G. Sberveglieri, A. Vomiero, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** (2014) 11236−11244.

ساخت و مشخصه یابی نانوساختارهای اکسید قلع – اکسید روی جهت استفاده در سلول های خورشیدی رنگدانه ای

نفیسه معماریان، سحر خواجوئی

گروه فیزیک، دانشکده فیزیک، دانشگاه سمنان، سمنان

چکیده

تأمین انرژی پاک به یکی از مهم ترین مسائل بشر در قرن حاضر تبدیل شده است. انرژی خورشیدی یکی از منابع انرژی پاک و در دسترس می باشد. در این پژوهش به منظور ساخت سلول خورشیدی حساس شده با رنگدانه (DSSC) نانوذرات دی اکسید قلع به روش هیدروترمال ساخته شد. سپس نانو ساختارهای هیبریدی SnO_2/ZnO با روش شیمیایی مرطوب تهیه شد. از پودرها آنالیز پراش پرتو ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی برای مشخصه یابی ساختاری و تعیین مورفولوژی نانوذرات گرفته شد. در ادامه کار از دو پودر تهیه شده فوتوآند برای سلول خورشیدی DSSC ساخته شد و از سلول های بسته شده آنالیز جریان ولتاژ گرفته شد. نتایج بدست آمده نشان داد که بازدهی ۰/۴۵ درصد برای سلول ترکیبی SnO_2/ZnO و با زمان بارگذاری رنگ ۲ ساعت بدست آمد.

واژه های کلیدی: *نانوذرات هیبریدی، اکسید روی/قلع، سلول خورشیدی رنگدانه ای.*

Fabrication and characterization of SnO_2/ZnO nanostructures for using in dye sensitized solar cells

Memarian, Nafiseh; Khajuee, Sahar

Department of Physics, University of Semnan, Semnan

Abstract

The supply of clean energy has become one of the most important human issues in the present century. Solar energy is one of the cleanest and most accessible sources of energy. In this study, tin dioxide nanoparticles have been fabricated by hydrothermal method for composing dye sensitized solar cell (DSSC). Then SnO_2 / ZnO hybrid nanostructures were prepared by wet chemical method. X-ray diffraction analysis and field emission scanning electron microscopy were used for the structural characterization and morphology determination of the nanoparticles. Next, DSSC solar cells have been made by these two powders and the cells were analyzed. Results showed that the efficiency of 0.45 % was obtained for the SnO_2 / ZnO hybrid cell with 2 h dye loading time.

Keywords: *hybrid nanoparticles, tin/zinc oxide, dye sensitized solar cell.*

PACS No. 81

مقدمه

سلول‌های خورشیدی نانوساختار که اغلب نسل سوم نامیده می‌شوند مبتنی بر مواد آلی و دارای تقسیم بندی های متفاوتی هستند [۱]. از آن جمله میتوان به سلول های خورشیدی پلیمری، سلول های خورشیدی حساس شده به رنگدانه (DSSC)، سلول های خورشیدی مبتنی بر نقاط کوانتومی و سلول های خورشیدی پروسکایت اشاره کرد [۲]. به طور کلی، از ویژگی‌های سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگ در مقایسه با سلول‌های خورشیدی معدنی می‌توان به هزینه‌ی پایین تولید، تنوع رنگ و شکل، انعطاف‌پذیری و سبک وزنی اشاره کرد. اجزای تشکیل دهنده‌ی سلول خورشیدی حساس شده با رنگ شامل بخش‌های مهمی همچون شیشه‌ی پوشیده شده با اکسید رسانای

شفاف(TCO) [۳]، یک نیمرسانا با گاف نواری پهن، رنگدانه حساس به نور[٤]، الکترولیت اکسایش- کاهش، الکترود شمارشگر (کاتد) و مواد ضد نشت، جهت آب‌بندی سلول خورشیدی است[٥]. نیمرساناهایی نظیر اکسید قلع و اکسید روی میتوانند جایگزینهایی برای فوتوآند متداول اکسید تیتانیوم در ساختار DSSC باشند [٦]. در این پژوهش نانو ساختارهای SnO_2 و همچنین ترکیب SnO_2/ZnO تهیه شده و به عنوان فوتوآند در DSSC استفاده شده است.

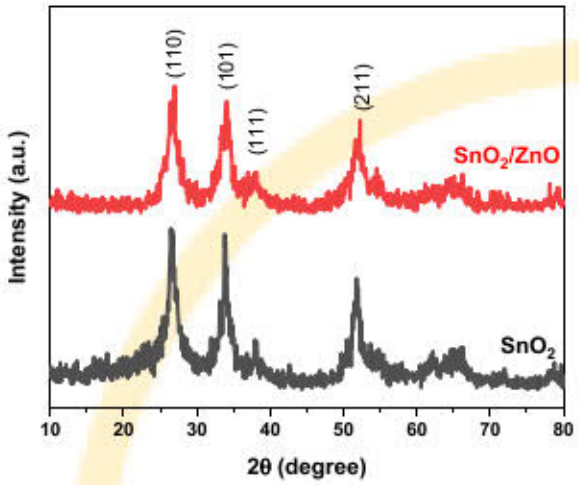
بخش تجربی

در این پژوهش ابتدا با استفاده از ماده اولیه $Na_2SnO_3.3H_2O$ ، آب دیونیزه و اتانول خالص محلولی با غلظت ۰/۱۷ مولار تهیه شد و در زمان ۲۰ ساعت و دمای ۱۵۰ درجه سانتی گراد نانوذرات دی اکسید قلع به روش هیدروترمال تهیه شد. سپس نانوذرات تهیه شده در آب مقطر حل شده و ۳۰ سی سی محلول زینک استات و NaOH هر دو با غلظت ۰/۰۵ مولار به آن افزوده شد. محلول فوق به مدت ۱ ساعت در حمام آبگرم در دمای ۸۰ درجه قرار داده شد و پس از آن پودر نهایی شسته و خشک گردید. از پودرهای ساخته شده با استفاده از آب دیونیزه، اتانول خالص، آلفا ترپینیول و اتیل سلولز، خمیرهایی به جهت لایه نشانی فوتوآند بر روی زیرلایه FTO تهیه شد [۷]. لایه نشانی به روش داکتر بلید انجام گردید. در نهایت با ۲ ساعت بارگذاری رنگدانه و بستن پلاتین (به عنوان کاتد) سلول آب‌بندی شده و الکترولیت تزریق شد. آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) نانوذرات سنتز شده توسط دستگاه XRD D8-Advance ,Bruker با تابش Cu Kα انجام شد. همچنین تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) توسط دستگاه MIRA3TESCAN ثبت شد. از دستگاه شبیه ساز خورشیدی مدلSIM-1000 و دستگاه اندازه گیری جریان ولتاژ سلول خورشیدی مدل iv-26 برای آنالیز I-V استفاده شد.

نتایج و بحث

در شکل ۱ تصاویر الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) پودرهای ساخته شده گزارش شده است.

نتایج آنالیز با نرم افزار Xpert نشان می دهد که نمونه ها دارای فاز دی اکسید قلع می‌باشند و ساختار بلوری تتراگونال، منطبق با شماره کارت ۰۱-۰۷۲-۱۱۴۷ با گروه فضایی p42/mnm دارند.



شکل ۱: آنالیز پراش پرتو ایکس **(XRD)** نانوذرات تهیه شده.

از پودرهای سنتز شده با استفاده از رابطه دبای-شرر که در معادله ۱ آمده است، اندازه بلورکهای پودرها محاسبه شد. اندازه بلورکها برای راستای (۱۱۰) محاسبه و نتایج آن در جدول ۱ گزارش شده است.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \qquad (1)$$

در رابطه بالا k یک مقدار ثابت است که ۰/۹ درنظر گرفته شده است، λ طول موج پرتو ایکس تابشی(۱/٥٤ آنگستروم) ، β پهنای قله در نیمه بیشینه ارتفاع (FWHM) و θ زاویه براگ مربوط به قله ناشی از پراش است.

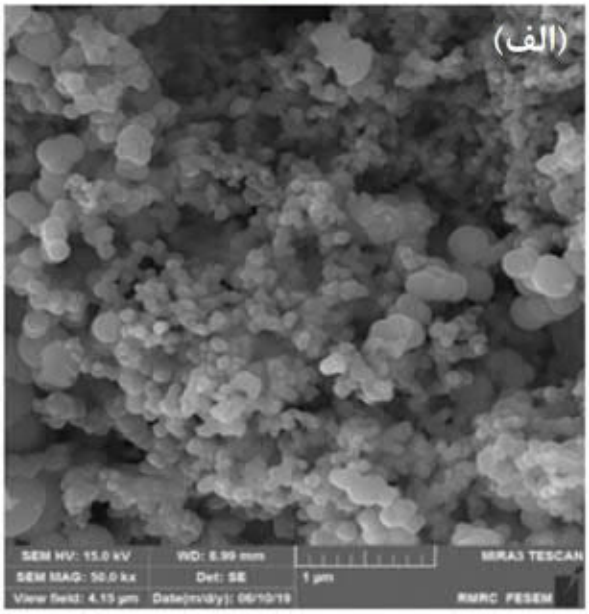
جدول ۱: اندازه بلورک محاسبه شده با استفاده از رابطه دبای شرر

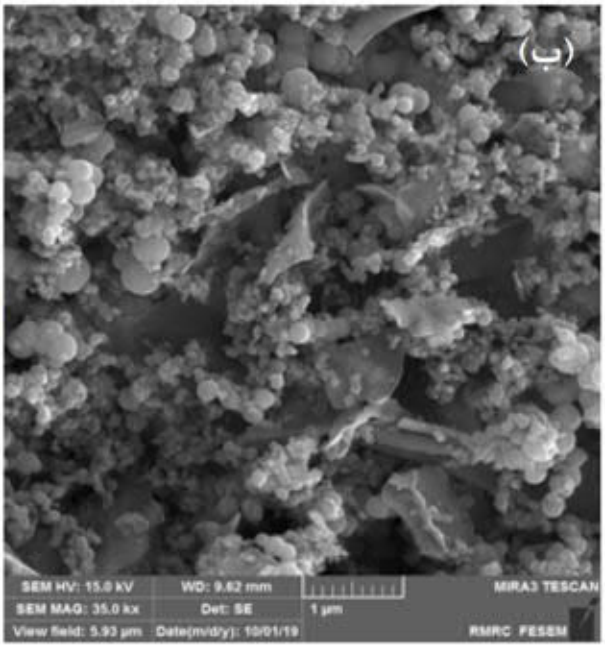
نمونه	SnO_2	SnO_2/ZnO
اندازه ذرات(nm)	۱۷/۸	٦/۷

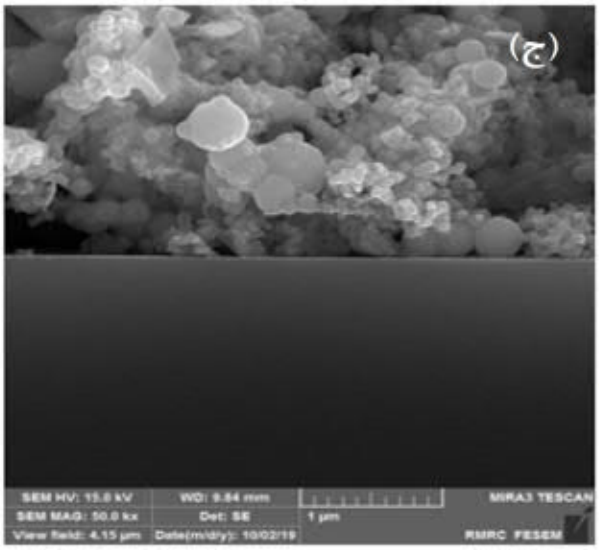
همانطور که از شکل ۱ ملاحظه می شود پودر SnO_2 از لحاظ پهن شدگی و تیزی پیک ها در دسته صفحات مشابه (۱۱۰) نسبت به

نمونه SnO_2/ZnO شرایط بهتری دارد. بدین ترتیب افزودن اکسید روی در نمونه ها هیچگونه فاز ناخالصی یا فاز مربوط به اکسید روی در ساختار بلوری نمونه ایجاد نکرده است و می توان نتیجه گرفت که اکسید روی به صورت آمورف در نمونه شکل گرفته است.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مربوط به پودر SnO_2 ، پودر SnO_2/ZnO و همچنین تصویر از سطح مقطع لایه تهیه شده از پودر هیبریدی در شکل ۲ (به ترتیب الف، ب و ج) گزارش شده است.

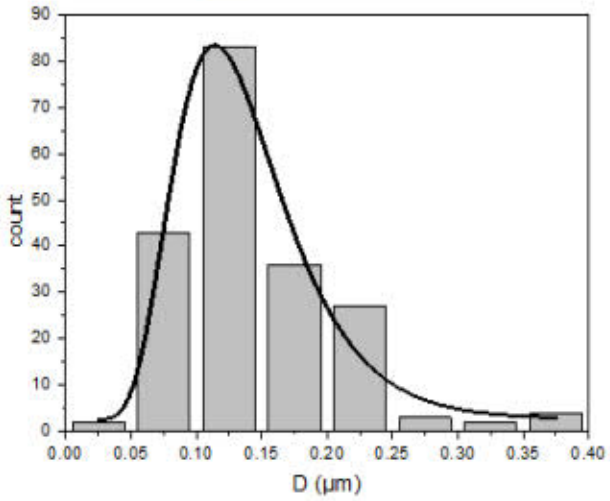


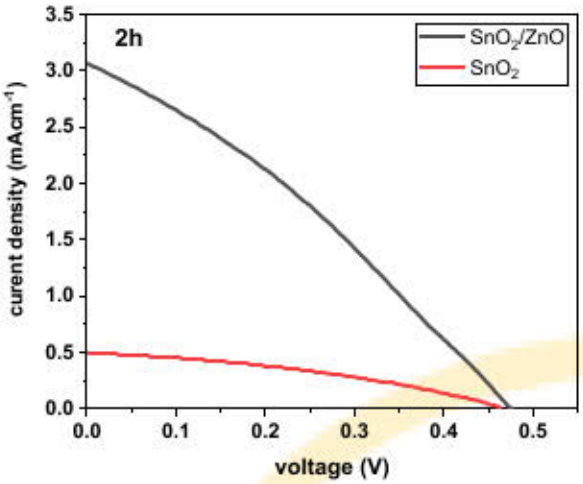




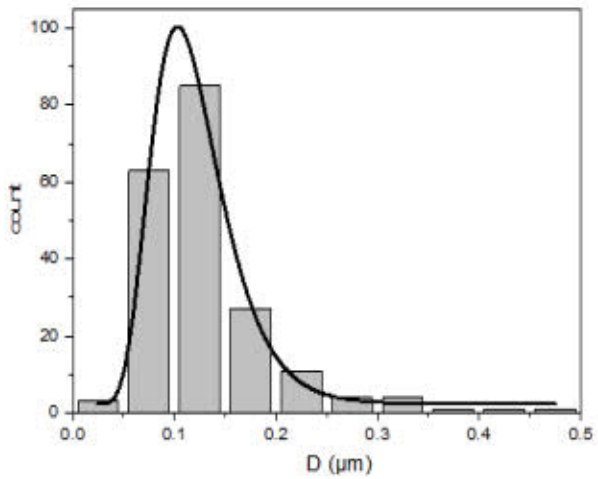
شکل۲: آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی، (الف) نمونه SnO_2، (ب) تصویر سطح نمونه SnO_2/ZnO و (ج) تصویر سطح مقطع از لایه تهیه شده از پودر SnO_2/ZnO

همانطور که ملاحظه می شود نمونه SnO_2 دارای مورفولوژی نانوکره و توزیع اندازه یکنواختی است. در تصویر سطح مقطع لایه SnO_2/ZnO، نانوورقه های ZnO مشاهده می شود. با استفاده از نرم افزار Digimizer توزیع اندازه ذرات برای هر نمونه محاسبه شده و نتایج آن در شکل ۳ گزارش شده است. در جدول ۲ نیز نتایج میانگین اندازه ذرات و انحراف معیار نمونه ها که با استفاده از توزیع آماری log-normal برازش شده، گزارش شده است.





شکل ٤: آنالیز I-V سلول های بسته شده با بارگذاری رنگ ۲ساعت



شکل ۳: توزیع اندازه ذرات و فراوانی آن ها، به ترتیب از بالا برای نمونه SnO_2 و SnO_2/ZnO

جدول ۲: متوسط اندازه ذرات و انحراف معیار نمونه ها

نمونه	SnO_2	SnO_2/ZnO
میانگین اندازه ذرات(nm)	۳۲۵	۱۲۹
انحراف معیار	۰/۱۱٤	۰/۳٦۱

از سلول های ساخته شده آنالیز I-V گرفته شد که نتایج آن ها در شکل ٤ گزارش شده است. نتایج عددی از آنالیز I-V در جدول ۳ گزارش شده است. نتایج حاصل از آنالیز I-V نشان می دهد که بیشترین جریان اتصال کوتاه و بالاترین بازدهی مربوط به سلول ساخته شده با فوتوآند ترکیبی SnO_2/ZnO است. افزایش جریان در نمونه با فوتوآند ترکیبی به دلیل حضور ZnO است که دو نقش عمده دارد، اول به دلیل بیشتر بودن رسانندگی، باعث ترابرد بهتر الکترونها در فوتوآند می‌شود و ثانیا به دلیل بالاتر بودن لبه نوار رسانش آن نسبت به SnO_2 باعث کاهش بازترکیب فوتوالکترونهای تولید شده و درنتیجه جداسازی بار بهتر صورت گرفته و جریان مدار افزایش می‌یابد.

جدول۳: نتایج عددی از آنالیز ولتاژ- جریان سلولهای خورشیدی

نمونه	J_{SC} (mA/cm^2)	V_{OC} (V)	FF	η(%)
SnO_2	۰/٤۹	۰/٤٦	۰/۳۷	۰/۰۸
SnO_2/ZnO	۳/۰٦	۰/٤۷	۰/۳۱	۰/٤٥

نتیجه گیری

در این مقاله نانوذرات SnO_2 به روش هیدروترمال سنتز شد. سپس نانوساختارهای هیبریدی SnO_2/ZnO با استفاده از روش شیمیایی تهیه گردید. نتایج آنالیز پراش پرتو ایکس نمونه ها نشان داد که نانوذراتی با اندازه بلورک ۱۷/۸ و ٦/۷ نانومتر به ترتیب برای نمونه SnO_2 و SnO_2/ZnO تشکیل شده است. تصاویر FESEM نمونه ها حاکی از تشکیل نانوذرات کروی برای SnO_2 و حضور نانو ورقه های ZnO در نمونه SnO_2/ZnO است. در آنالیز I-V گرفته شده از سلول های خورشیدی ساخته شده از نمونه ها، مشاهده شد که جریان اتصال کوتاه از ۰/٤٦ به ۳/۰٦ (mA/cm^2) و بازدهی از ۰/۰۸ ٪ به ۰/٤٥ ٪ در سلول بسته شده با فوتوآند SnO_2/ZnO افزایش یافت.

مرجع‌ها

[۱] V. Sugathan, E. John, K. Sudhakar, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **52** (2015) 54–64.
[۲] S. Ruhle, M. Shalom, A. Zaban, Quantum-Dot-Sensitized Solar Cells, *Chem Phys Chem*, **11** (2010), 2290-2304.
[۳] J. Gong, K. Sumathy, Q. Qiao, Z. Zhou, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 68 (2017) 234–246.
[۴] D. Sengupta, P. Dasa, B. Mondal, K. Mukherjee, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **60** (2016) 356–376.
[۵] Hara, K., Arakawa, H., Luque, A., Hegedus, S. "*Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*" (Chapter 15), (2003).
[٦] A. Banik, M. Shaad Ansari, M. Qureshi, *ACS Omega* **3** (2018) 14482−14493.
[۷] S. Ito, P. Chen, P. Comte, M.K. Nazeeruddin, P. Liska, P. Pechy, M. Gratzel, Prog. Photovolt: Res. Appl. **15**, 603–612 (2007).

اثر ساختارهای مختلف در خواص الکترونی و مغناطیسی $ZrSe_2$ در حضور ناخالصی

شهرزاد معقول، حنیف هادی پور و حمید رحیم پور

گروه فیزیک، دانشگاه گیلان، رشت، ایران

چکیده

دراین مقاله خواص الکترونی و مغناطیسی ساختار دو بعدی $ZrSe_2$ در دو فاز T, H به صورت خالص و همچنین در حضور بعضی از ناخالصی های گروه $3d$ (Mn, Cr, Ti) به جای زیرکونیوم در چارچوب نظریه تابعی چگالی با تقریب انرژی تبادلی همبستگی GGA مورد بررسی قرار می گیرند . محاسبات نشان می دهند که ساختارها به صورت خالص در هر دو فاز نیم رسانا و غیرمغناطیسی هستند. در هر دو فاز در حضور ناخالصی تیتانیم، مغناطشی مشاهده نمی شود ، اما در حضور کروم و منگنز ساختارها مغناطیسی شده و میزان مغناطش برای ناخالصی کروم در فاز H و T به ترتیب در حدود $2.41\ \mu_B$ و $3.04\ \mu_B$ و برای ناخالصی منگنز $3.01\ \mu_B$ و $3.30\ \mu_B$ می باشد و در تمام حالت ها مغناطش کل و مغناطش ناخالصی در فاز T بیشتر است. مغناطش کمی در اتم های همسایه اول ناخالصی در زیرکونیوم و سلنیم دیده می شود که مقدار این مغناطش در فاز H بالاتر می باشد.

واژگان کلیدی: ساختارهای دوبعدی ، مغناطش ، کالکوژن های فلزات واسطه

Effect of different structures on the electronic and magnetic properties of $ZrSe_2$ in the presence of impurities

Shahrzad Maghool, Hanif Hadipour, and Hamid Rahimpour

Department of Physics, University of Guilan, Rasht, Iran

Abstract

In this paper, the electronic and magnetic properties of the two-dimensional structure $ZrSe_2$ in two phases H, T in the pristine form and also in the presence of some 3d group impurities (Mn, Cr, Ti) instead of zirconium are discussed in the framework of density functional theory base on the GGA exchange-correlations. Calculations show that the systems are semiconductor and non-magnetic in the pristine form, but in the presence of chromium and manganese, the structures are magnetized and the value of magnetic moments for chromium impurities in the phase of H and T are 2.41 μB and 3.04 μB respectively, and for manganese impurities are 3.01μB and 3.30 μB, and in all cases the total magnetization and the magnetization localized on impurity are higher in the T phase. Small magnetization is observed in the next neighboring atoms of impurities on zirconium and selenium, the amount of this magnetization is higher in the H phase.

Keywords: Two-dimensional structure, Magnetization, Chalcogenides of transition metals

مقدمه

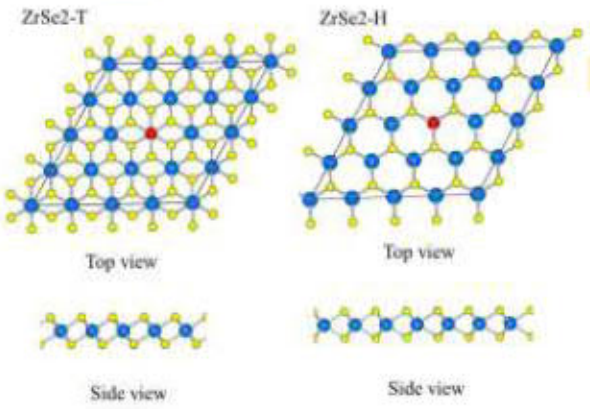
مواد دوبعدی موادی هستند که در یک بعد محدودیت دارند و با کشف گرافن به عنوان اولین ماده ی دوبعدی و خواص جالب و مختلفی که از آن مشاهده شد اهمیت پیدا کرد [1]. مواد دو بعدی را می توان با اضافه کردن ناخالصی و یا نقص نیمه رسانا و یا مغناطیسی کرد. این گروه از مواد را می‌توان برای ساخت ادوات بسیار کوچک با کارایی بالا مورد استفاده قرار داد. نیمه رسانا ها و مواد مغناطیسی در دو بعد به دلیل پتانسیل بالا و کاربرد در زمینه هایی از قبیل الکترونیک،کاتالیزوری، فتوولتانیک و وسایل ذخیره انرژی اخیرا مورد توجه بیشتر محققین قرار گرفته اند[2].

دیکلکوژنیدهای فلزات واسطه[1] با فرمول شیمیایی MX_2 که M یک عنصر واسطه و X کالکوژن می باشد که در آن اتم واسطه بین دو کالکوژن فشرده می شود اتم های X و M دارای پیوند کووالانسی و پیوند بین لایه های آنها از نوع پیوند ضعیف واندروالسی می باشد و به علت ضعیف بودن لایه ها می توان آنها را به یک لایه تبدیل نمود [3]. همچنین با وارد کردن بعضی ناخالصی ها در این مواد می توان لایه های نازک مغناطیسی ایجاد کرد[4,5] که لایه های نازک مغناطیسی می توانند به عنوان محیط های ذخیره اطلاعات به کار گرفته شده و کاربرد بسیار گسترده در زمینه های الکترونیک و اسپینترونیک داشته باشند تک لایهٔ $ZrSe_2$ یک نمونه از این مواد می باشد [6].

دو فاز معروف شناخته شده از تک لایه های $ZrSe_2$ عبارتند از فاز H (هگزاگونال) و T (تریگونال) که هدف این مقاله بررسی خواص الکترونی و مغناطیسی تک لایه ی $ZrSe_2$ به صورت خالص در این دو فاز ساختاری بوده و همچنین اثر ساختارها در انتقال به فاز مغناطیسی برای این ماده از طریق آلایش قابل کنترل از برخی اتم های عنصرهای واسطه ی گروه $3d$ مورد بحث قرار می گیرد.

روش محاسباتی

محاسبات این مقاله با نرم افزار سیستا براساس نظریه تابعی چگالی[2] (DFT) برده و تقریب انرژی تبادلی همبستگی GGA به کار برده شده است. تک لایه $ZrSe_2 - H$ با گروه فضایی p-6m2 و تک لایه ی $ZrSe_2$ - T با گروه فضایی p-3m1 به صورت ابرسلول ۴×۴ مطابق شکل ۱ در نظر گرفته شده است و خواص الکتریکی و مغناطیسی ساختارها بدون ناخالصی و همچنین با جایگزینی تیتانیم، کروم و منگنز به جای زیرکونیوم بررسی و در دو فاز مورد مقایسه قرار گرفته است.

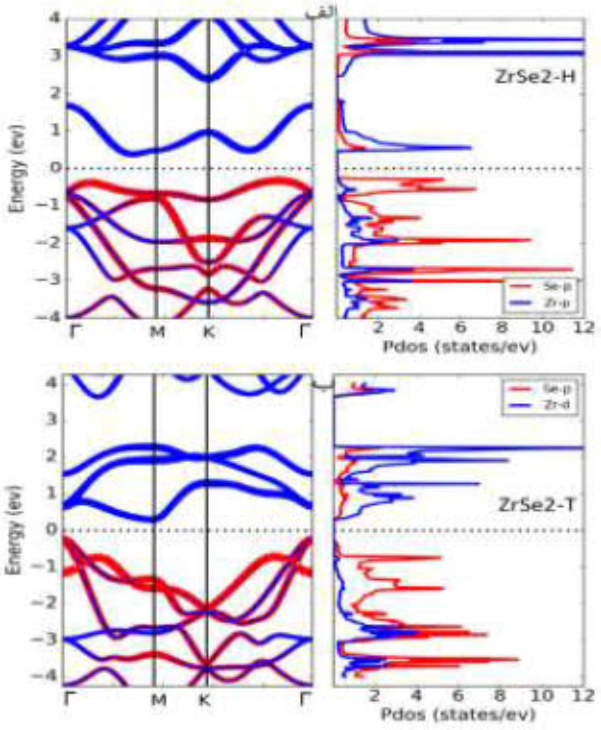


شکل (۱): نانولایه های $ZrSe_2$ در دو فاز H و T گلوله های آبی معرف اتم های Zr و گلوله های زرد رنگ اتم های Se، و ناخالصی با رنگ قرمز نشان داده شده است.

ساختار باند و همچنین نمودار چگالی حالات مربوط به اوربیتالِ d برای Zr و اوربیتالِ p برای Se در لایه های $ZrSe_2$ به صورت خالص برای دو فاز H و T به ترتیب در شکل۲ الف و ب آمده است که در آن مقیاس انرژی صفر نشان دهنده ی مکان انرژی فرمی بوده که با خط چین افقی نشان داده شده است.

[1] *Transition metal dichalcogenides*(TMDs)

[2] Density functional theory



شکل (۲): الف و ب به ترتیب نمودارهای ساختار باند و چگالی حالات اوربیتال های $(Zr-d)$ و $(Se-p)$ در دو نمونهٔ خالص لایهٔ $ZrSe_2$ در فاز H و T.

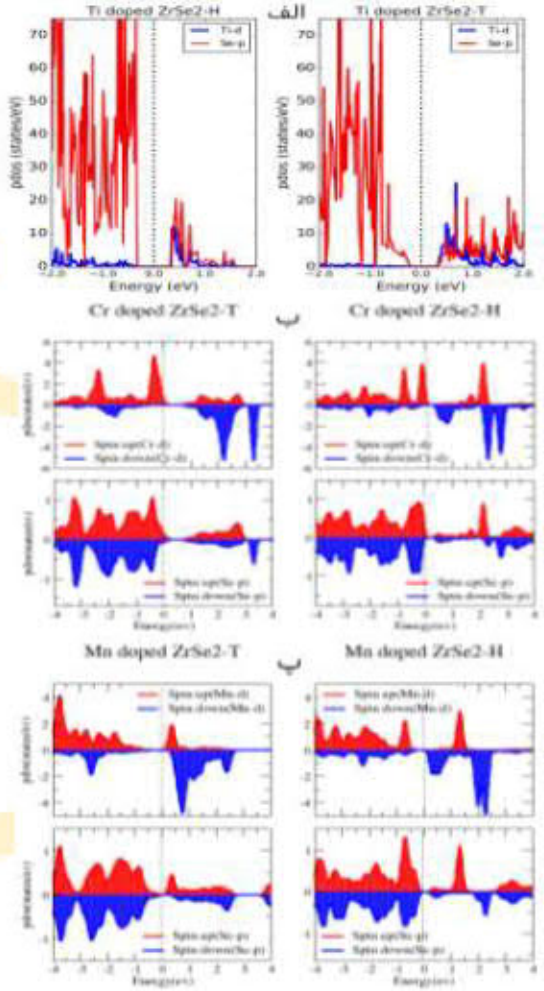
نتایج به دست آمده از منحنی های ساختار باند و چگالی حالات نشان می دهند که تک لایهٔ $ZrSe_2$ به صورت خالص در هر دو فاز نیم رسانا بوده به طوری که در فاز H دارای گاف غیرمستقیم $0.70\ eV$ و در فاز T دارای گاف غیرمستقیم $0.52\ eV$ می باشد. در هر دو فاز پایین ترین نوارها در ناحیه رسانش که بالای سطح فرمی هستند از اوربیتال های d برای Zr نشأت گرفته اند در حالی که بیشترین سهم نوار ظرفیت مربوط به اوربیتال p برای Se می باشند. خاصیت مغناطیسی در هیچ کدام از دو فاز H و T در حالت خالص دیده نشده است.

در ادامه به بررسی تغییرات خواص مغناطیسی ساختارها به وسیله آلایش در دو فاز می پردازیم. در این مرحله با جایگزینی برخی ناخالصی ها از اتم های عناصر واسطه $3d$ به جای زیرکونیوم، گذار از فاز غیرمغناطیس به فاز مغناطیس مورد بحث و بررسی قرار می گیرد.

با جایگزینی عناصر تیتانیم، کروم و منگنز به طور جداگانه در دو نمونه ی $ZrSe_2$ H و $ZrSe_2$ T نمودار چگالی حالاتِ اوربیتال d مربوط به ناخالصی و همچنین اوربیتال p مربوط به سلنیم در دو ساختار به ترتیب مطابق شکل ۳ می باشد. در جدول ۱ نتایج مربوط به مغناطش برای ناخالصی (M_d) و میزانِ مغناطش برای شش همسایه ی اولِ ناخالصی در سلنیم (M_{Se}) و زیرکونیوم (M_{Zr}) و همچنین نتایج مربوط به تغییرات انرژی در حالت اسپینی و غیراسپینی $(\Delta E = E_{sp} - E_{nsp})$ برای دو فاز در حضور ناخالصی ها آمده است. با توجه به نمودارها با جایگزینی تیتانیم به جای زیرکونیوم در نمونه ها در اوربیتال d ناخالصی اختلاف اسپینی دیده نشده و ساختارها غیرمغناطیسی می باشند اما با جایگزین کردن کروم و منگنز در نمونه ها، در دو فاز دارای اختلافِ اسپین در اوربیتال d ناخالصی بوده و با توجه به شکسته شدن تقارن اسپینی، ساختارها مغناطیسی می باشند. میزانِ مغناطش برای ناخالصی کروم در فاز H و T به ترتیب در حدود $2.41\ \mu_B$ و $3.04\ \mu_B$ بوده و برای ناخالصی منگنز $3.01\ \mu_B$ و $3.30\ \mu_B$ می باشد که مقدارِ مغناطشِ ایجاد شده درحضور ناخالصی ها در فاز T برای کروم و منگنز به ترتیب $0.63\ \mu_B$ و $0.29\ \mu_B$ بیشتر از مغناطش ایجاد شده در فاز H می باشد. مغناطش ناچیزی در اتم های همسایه ی اولِ ناخالصی در سلنیم و زیرکونیوم ایجاد می شود که در تمام موارد فاز H مقدار بالاتری دارد. $ZrSe_2$ تک لایه در جایگزینی ناخالصی کروم به جای زیرکونیوم در فاز H دارای گاف غیر مستقیم $0.47\ eV$ و در فاز T نیم فلز می باشد. با جایگزینی منگنز در ساختارها در دو فاز نیم رسانا می باشند به طوریکه در فاز H دارای گاف مستقیم $0.54\ eV$ و درفاز T دارای گاف مستقیم $0.42\ eV$ می باشد.

جدول 1: مغناطش برای ناخالصی (M_d) و میزان مغناطش برای شش همسایه اول ناخالصی در سلنیم (M_{Se}) و زیرکونیوم (M_{Zr}) و تغییرات انرژی اسپینی و غیراسپینی ($\Delta E = E_{sp} - E_{nsp}$) با جایگزینی تیتانیم ، کروم و منگنز به جای زیرکونیوم در دو فاز T و H

System	M_d	M_{Se}	M_{Zr}	$\Delta E(mev)$
$(Zr_{15}\,Ti\,Se_{32})H$	0	0	0	0
$(Zr_{15}\,Ti\,Se_{32})T$	0	0	0	0
$(Zr_{15}\,Cr\,Se_{32})H$	2.41	-0.47	0.56	-429.25
$(Zr_{15}\,Cr\,Se_{32})T$	3.04	-0.34	0.07	-996.28
$(Zr_{15}\,Mn\,Se_{32})H$	3.01	-0.47	0.43	-809.73
$(Zr_{15}\,Mn\,Se_{32})T$	3.30	-0.37	0.08	-1523.71



شکل (۳) : الف ، ب و پ چگالی حالات مربوط به اوربیتال (d) ناخالصی که به ترتیب تیتانیم ، کروم ومنگنز بوده و همچنین اوربیتال (p) مربوط به سلنیم در دو نمونهٔ $ZrSe_2$-H و $ZrSe_2$-T می باشد.

نتیجه گیری

محاسبات ما نشان می دهد که تک لایهٔ $ZrSe_2$ بدون ناخالصی در هر دو فاز نیم رسانا و غیرمغناطیسی می باشد و با جایگزینی تیتانیم به عنوان ناخالصی به جای زیرکونیوم تفاوت اسپینی در اوربیتال d تیتانیم مشاهده نشده و ساختارها غیرمغناطیسی باقی می مانند. با جایگزینی کروم و منگنز در نمونه ها هر دو فاز دارای اختلاف اسپینی در اوربیتال d ناخالصی برده و به علت شکسته شدن تقارن اسپینی ساختارها مغناطیسی می شوند و مغناطش در اتم های کروم و منگنز، همچنین مغناطش بسیار کمی در اتم های همسایهٔ ناخالصی در سلنیم و زیرکونیوم دیده می شود. مغناطش ایجاد شده برای کروم و منگنز در فاز T بالاتر از فاز H می باشد در حالیکه مغناطش همسایه ها در فاز H مقدار بالاتری دارد.

مراجع:

[1] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, "The electronic properties of graphene.," *Reviews of modern physics*, vol. 81, p. 109, 2009.

[2] Y. Gao, Xu. Zhao, H. Wang, T. Wang, and Sh. Wei, "Electronic and magnetic properties of structural defects in pristine ZrSe2 monolayer," *Computational Materials Science(146)*, p. 36–41, 2018.

[3] D. Bin Liu, D. Xiao, Y. Yao, X. Xu, and W. Yao, "Electronic structures and theoretical modelling of two-dimensional group-VIB transition metal dichalcogenides," *Chem. Soc. Rev:(44)*, p. 2643-2663, 2015.

[4] B. Yang, H. Zheng, R. Han, X. Du, and Y. Yan, "Tuning the magnetism of a ZrS2 monolayer by substitutional doping," *RSC Adv (4)*, p. 54335–54343, 2014.

[5] X. Zhao, H. Zhang, T. Chen, Y.Gao, H. Wang, T. Wang, and Sh. Wei, "Modulating the electronic and magnetic properties of monolayer ZrSe2 by doping," *Superlattices and Microstructures*, 2018.

[6] X. Zhao, T. Wang, C. Xia, X. Dai, Sh .Wei, and L. Yang " Magnetic doping in two-dimensional transition-metal dichalcogenide zirconium diselenide " *Alloys and Compounds(698)*, p. 611-616, 2017.

اثرات ترمیم سطح توسط پلاسمای آرگون، اکسیژن و هوا بر خصوصیات ITO و عملکرد OLED

یحیی، مسعود[۱]؛ فدوی اسلام، محمد رضا[۱]

[۱]دانشکده فیزیک دانشگاه دامغان ، میدان سعدی ، دامغان
گروه فیزیک، دانشگاه دامغان ، دامغان

چکیده

در این پژوهش، لایه های ITO بطور جداگانه توسط پلاسمای آرگون، اکسیژن و هوا تحت توان ۸۰ وات به مدت ۸ دقیقه ترمیم شدند. سپس تاثیر ترمیم ITO ها بر عملکرد دیود نور گسیل آلی مطالعه شده است. نتایج مشخصه یابی لایه‌های ITO توسط پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، میکروسکپ نیروی اتمی (AFM) و طیف سنجی مرئی – فرابنفش نشان داد که بطور کلی ترمیم سبب بهبود ساختار، کاهش متوسط اندازه نانو بلورکها و کاهش زبری سطح آنها شده است ولی تغییر جزیی در عبور اپتیکی ایجاد کرده است. لایه‌های ITO در ساخت دیود با ساختار Glass/ITO/PEDOT:PSS/Alq3/Al بکار گرفته شدند. ولتاژ آستانه برای دیود ترمیم نیافته و دیود های ترمیم یافته با پلاسمای آرگون، اکسیژن و هوا به ترتیب برابر است با۶،۵، ۴،۵، ۴ و ۳ ولت می باشند که نشان می دهد ولتاژ آستانه در اثر ترمیم ITO کاهش یافته است. همچنین شدت نور گسیلی دیودهای ساخته شده با ITO ترمیم یافته افزایش یافته است. بیشترین و کمترین افزایش شدت نور گسیلی بترتیب مربوط به دیودهای ساخته شده با ITO های ترمیم شده توسط پلاسمای هوا و آرگون می باشند.

واژه های کلیدی: اکسید ایندیوم آلایيده با قلع، ترمیم، پلاسمای آرگون، پلاسمای اکسیژن، پلاسمای هوا، دیود نور گسیل آلی.

Effects of surface treatment by argon, oxygen and air plasma on ITO properties and OLED performance

Yahya, Masuod; Fadavieslam, Mohammad Reza

Department of Physics, University of Damghan, Damghan
Department of Physics, Damghan University, Damghan

Abstract

In this study, the ITO films were treated separately by argon, oxygen and air plasma at 80 w for 8 min. Then, the effect of ITOs treatment on the performance of organic light emitting diodes has been studied. The results of characterization of ITO films by X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FESEM), atomic force microscopy (AFM) and visible-ultraviolet (UV-vis) spectroscopy showed that in general the treatment improved the structure, the average size of nanocrystals has been reduced and their surface roughness has been reduced, but there has been a slight change in the optical transmission. The ITO films were used in the fabrication of the diode with the structure Glass/ ITO/PEDOT:PSS/Alq3/Al. The threshold voltage for untreated diode and diodes treated with argon, oxygen and air plasma are equal to 6.5, 4.5, 4 and 3 v. respectively, that indicating the threshold voltage has decreased due to ITO treatment. Also, the emission intensity of diodes fabricated with treated ITO is increased. The highest and lowest intensities of emitted light are related to diodes fabricated with ITOs treated by air and argon plasma, respectively.

Keywords:*Indium tin oxide (ITO), treatment, oxygen plasma, atmospheric plasma, argon plasma, organic emission light emitting diode (OLED)*

مقدمه

دیود نور گسیل آلی (OLED) ویژگی های سهولت ساخت، هزینه ساخت پایین، انعطاف پذیری و وزن سبک دارد که باعث جذابیت آن در زمینه های علمی و صنعتی شده است [۱]. این مزایا کاربردهای فراوانی را در زمینه‌های تلفن همراه، نمایشگرهای رایانه و تلوزیون، قطعات نوری انعطاف پذیر و دوربین‌های دیجیتال فراهم کرده است [۲]. ساختار دیودهای نورگسیل آلی بطور کلی متشکل از لایه‌های بستر، آند، تزریق حفره، گسیل کننده حفره، تزریق الکترون و کاتد می‌باشد [۳].

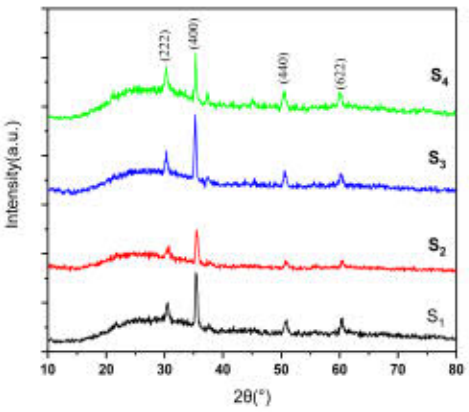
لایه نازک اکسید ایندیوم آلایش شده با قلع (ITO) به دلیل میزان عبور زیاد نور در ناحیه نور مرئی، عملکرد نسبتاً زیاد، رسانایی بالا و پایداری شیمیایی معمولاً به عنوان آند در ساخت OLED ها استفاده می‌شود [٤]. در این میان ویژگیهای سطح ITO نقش مهمی در عملکرد OLED دارد. روشهای مختلفی برای اصلاح سطح ITO از جمله با استفاده از پلاسما وجود دارد [٥].

هدف این پژوهش تاثیر نوع محیط پلاسما بر ترمیم سطح ITO و بررسی تاثیر ترمیم بر عملکرد دیود نور گسیل آلی با ساختار Glass/ITO/PEDOT:PSS/Alq3/Al می باشد.

روش تجربی:

با هدف ترمیم سطح ITOها، آنها در محیط پلاسمای آرگون، اکسیژن و هوا در توان ۸۰ وات و در طی مدت ۸ دقیقه قرار گرفتند. لایه ترمیم نشده و لایه های ترمیم شده توسط آرگون، اکسیژن و هوا بترتیب S_1، S_2، S_3 وS_4 نامگذاری شدند.

ساختار نمونه‌ها توسط طیف سنجی پرتو ایکس بررسی و نتایج آن در شکل (۱) ارائه شده است. مطالعه این شکل نشان می‌دهد که آنها دارای ساختار بس بلوری میباشند که چهار قله ارجح متناظر با صفحه‌های (۲۲۲)، (٤۰۰)، (٤٤۰) و (٦۲۲) مربوط به فاز مکعبی دارند که با کارت استاندارد JCPDS 06-0416 همخوانی دارند [٦]. قله‌های دیگری مربوط به ساختار قلع در نمونه ها دیده نمی-شود که دلیلی بر جایگزینی مناسب اتمهای قلع در ساختار می‌باشد [۷]. علاوه بر آن ترمیم به روش پلاسما تغییر قابل ملاحظه‌ای در ساختار ایجاد نکرده است و فقط سبب افزایش شدت قله مربوط به صفحه (٤۰۰) در پلاسما اکسیژن شده است که حدس زده می‌شود ساختار بلوری و کیفیت پوشش سطح لایه نازک را بهبود بخشیده است [۸].



شکل ۱: طیفهای مقایسه ای پراش پرتو ایکس ITO ها

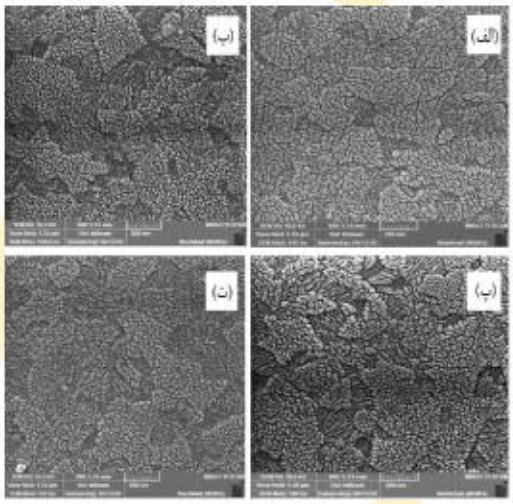
بااستفاده از ویلیامسون هال [۹] متوسط اندازه نانو بلورکها برای نمونه‌های S_1، S_2، S_3 وS_4 بترتیب ۹,۹۸، ۱٦,٤۲، ۲۰,۷۲ و ۲۲,٦۸ نانو متر بدست آمد. محاسبات نشان میدهد که ترمیم به روش پلاسما سبب افزایش اندازه نانو بلورکها شده است.

ریختار سطح لایه‌های ITO توسط تصاویر میکروسکپ روبشی الکترونی اثر میدان (FESEM) مطالعه شد. تصاویر نمونه‌ها در مقیاس ۲۰۰ نانو متر در شکل (۲) ارائه شده است. مطالعه این شکل نشان می‌دهد که نمونه ها بدون ترک و دارای ساختار دانه‌ای کروی شکل هستند و ریختار سطح در اثر پلاسما تغییر قابل ملاحظه‌ای نداشته است [۷]. با این وجود بطور کلی پلاسمای سبب کاهش اندازه دانه‌ها شده است و سطح نمونه را نرم‌تر کرده است. اندازه دانه‌ها برای نمونه های S_1 ، S_2 ، S_3 و S_4 بترتیب برابر با ٤۲، ۳۸، ۳۷ و۳۲ نانومتر است.

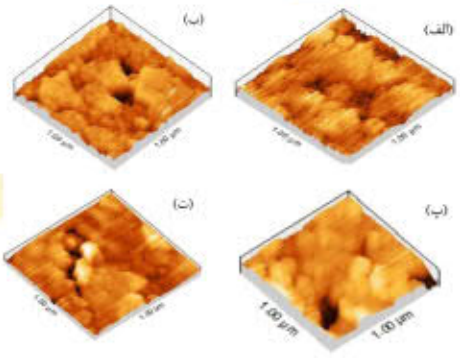
بررسی توپولوژی سطح لایه‌های ITO توسط میکروسکپ نیروی اتمی (AFM) انجام و در شکل (۳) ارائه شده است. متوسط زبری نمونه‌های S_1، S_2، S_3 و S_4 بترتیب ۲,۳٤، ۱,۷، ۰,۸۹ و ۰,۸۵ nm

بدست آمد. بررسی نتایج AFM نمونه‌ها نشان می‌دهد که ترمیم سبب بهبود مورفولوژی سطح نمونه شده است.

شفافیت از خواص مهم آند می باشد تا نور دیود بتواند به راحتی از آن عبور کند. بنابراین طیف عبوری آنها نمونه ها در گستره طول موج ۳۰۰ تا ۱۰۰۰ نانومتر با طیف سنج فرابنفش –مرئی اندازه گیری شدند . طیفهای مقایسه ای عبوراپتیکی آندها برحسب طول موج در شکل (٤) نمایش داده شده است. مطالعه این شکل نشان می‌دهد که عبور نمونه ها در گستره نور مرئی تقریباً برابر ۹۸٪ می-باشد و شفافیت آنها برای نور سبز گسیلی از لایه Alq_3 مناسب هستند. علاوه بر آن مقادیر عبور اپتیکی لایه های ITO تحت تاثیر پلاسما تغییر ناچیزی می‌کند [۱۰].



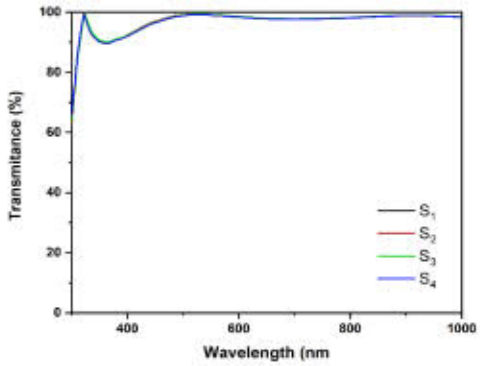
شکل ۲: تصاویر FESEM نمونه‌ها (الف) S_1، (ب) S_2، (پ) S_3 و (ت) S_4



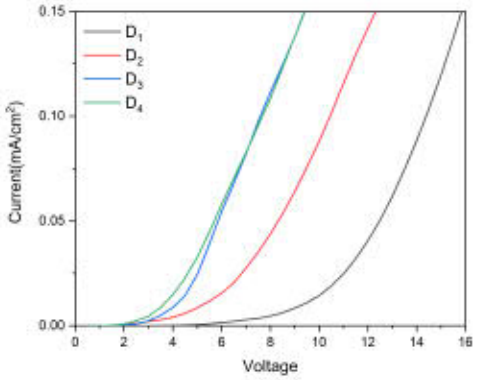
شکل ۳: تصاویر AFM نمونه‌ها (الف) S_1، (ب) S_2، (پ) S_3 و (ت) S_4

دیودهای ساخته شده با نمونه های S_1، S_2، S_3 و S_4 به عنوان آند بترتیب D_1، D_2، D_3 و D_4 نامگذاری شدند. برای لایه‌ی انتقال دهنده حفره از PEDOT:PSS استفاده شد که به روش چرخشی بر روی لایه ITO پوشش داده شد. برای لایه نور گسیل سبز از Alq_3 استفاده شد که به روش تبخیر حرارتی بر روی لایه PEDOT:PSS لایه نشانی شد. برای کاتد از Al استفاده و به روش تبخیر حرارتی بر روی لایه Alq_3 لایه نشانی شد.

شکل (٥) نمودارهای مقایسه‌ای جریان–ولتاژ قطعات را نشان می-دهد. مطالعه این شکل رفتار دیودی قطعات را نشان می دهد. ولتاژ آستانه برای دیودهای D_1، D_2، D_3 و D_4 بترتیب برابر است با ٦،٥، ٤،٥، ٤ و ٣،٧ که نشان میدهد ترمیم سبب کاهش ولتاژ آستانه شده است. این کاهش را می توان به حذف آلاینده‌ها از سطح و افزایش عملکرد ITO نسبت داد [۱۱]. به عبارت دیگر ترمیم باعث کاهش زبری سطح آندها می‌شود که منجر به اتصال بهتر و چسبندگی مناسبتر بین PEDOT:PSS و آند می شود که سبب افزایش کارآیی تزریق حفره از آند به لایه PEDOT:PSS می‌گردد. از طرفی دیگر ترمیم به دلیل افزایش تابع کار ITO باعث تعادل بین جریان های الکترون حفره می شود و منجر به باز تزریق بهتر حفره‌ها می‌شود [۱۲، ۱۳، ۱٤].

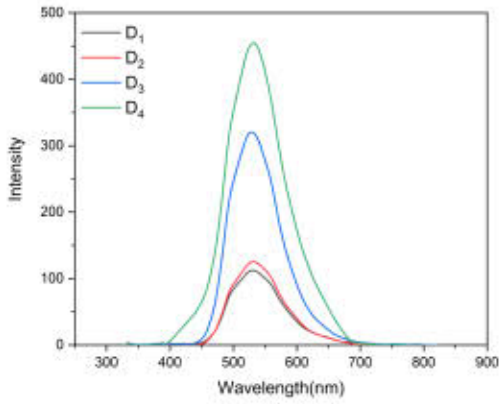


شکل ٤: طیف های مقایسه ای عبور اپتیکی ITO ها بر حسب طول موج



شکل ۵: نمودار مقایسه ای جریان ولتاژ دیود ها

نمودارهای مقایسه ای شدت روشنایی بر حسب طول موج دیودها در شکل (٦) نشان داده شده است. تمام این طیف ها در فاصله ۱/۵ سانتیمتری و به ازای چگالی جریان عبوری ۰/۱۲ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع از دیودها اندازه گیری شده اند. مطالعه قله طیفهای گسیلی نشان می دهد نور گسیل شده دیودها متناظر با نور سبز است که ناشی از ماده نور گسیل Alq_3 بکار رفته در دیودها می-باشد. بنابراین ترمیم ITO تاثیری برخواص نور گسیلی Alq_3 ندارد. علاوه بر آن ترمیم با پلاسما سبب افزایش شدت نور گسیلی دیود ترمیم یافته شده است. ترمیم با پلاسمای هوا شدت به مراتب بیشتری نسبت به ترمیم با پلاسمای اکسیژن و آرگون دارد.



شکل ٦: نمودارهای مقایسه ای شدت نور گسیلی دیودها بر حسب طول موج

نتیجه گیری

در این پژوهش لایه های ITO با پلاسمای آرگون، اکسیژن و هوا ترمیم شدند که باعث بهبود ساختار مورفولوژی و توپولوژی لایه‌ها شده است. علاوه بر این بکار گیری لایه های ترمیم شده در ساخت دیود نور گسیل آلی نشان داد که ترمیم آند سبب کاهش ولتاژ آستانه دیود، افزایش شدت نور گسیلی و بهبود عملکرد دیود می شود. ترمیم با پلاسمای هوا به مراتب زیری سطحی نمونه رو بیشتر از پلاسمای آرگون و اکسیژن کاهش داد که سبب افزایش تابع کار ITO شده که نتیجه آن کاهش بیشتر ولتاژ آستانه و شدت نور بیشتر از نمونه های ترمیم نشده و دو نمونه دیگر است.

مرجع‌ها

[1] D. Hewidy, A.S. Gadallah, G.A. Fattah; "Electroluminescence enhancement of glass/ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/PEDOT:PSS/Al OLED by thermal annealing"; *Journal of Molecular Structure* **1130**, (2017) 327-332.
[2] T.-L. Chiu, Y.-T. Chuang; "Spectral observations of hole injection with transition metal oxides for an efficient organic light-emitting diode"; *Journal of Physics D: Applied Physics* **48**, No. 7 (2015) 075101.
[3] H. Musavi, M.R. Fadavieslam; "Improving organic light-emitting diode performance with ZnO nanoparticles"; *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **28**, No. 11 (2017) 7797-7801.
[4] M.R. Fadavieslam; "The effect of thickness of light emitting layer on physical properties of OLED devices"; *Optik* **182**, (2019) 452-457.
[5] F. Zhu, H. Qiao, L. Fei, K. Ong, X. Hao; "Effect of surface electronic properties of ITO on luminance efficiency of OLEDs"; *In Photonics: Design, Technology, and Packaging* **5277**, International Society for Optics and Photonics, (2004) 163-173.
[6] H. Taha, K. Ibrahim, M.M. Rahman, D.J. Henry, C.-Y. Yin, J.-P. Veder, A. Amri, X. Zhao, Z.-T. Jiang; "Sol-gel derived ITO-based bi-layer and tri-layer thin film coatings for organic solar cells applications"; *Applied Surface Science* **530**, (2020) 147164.
[7] Y.S. Park, E. Kim, B. Hong, J. Lee; "Characteristics of ITO films with oxygen plasma treatment for thin film solar cell applications"; *Materials Research Bulletin* **48**, No. 12 (2013) 5115-5120.
[8] S. Arunrungrusmi, P. Chansri, N. Mungkung; "Transparent ITiO film electrodes on polyethylene terephthalate by oxygen plasma treatment for high-performance flexible electroluminescence device"; *Japanese Journal of Applied Physics* **58**, No. SA (2018) SAAB02.
[9] Nath, D., Singh, F., & Das, R; "X-ray diffraction analysis by Williamson-Hall, Halder-Wagner and size-strain plot methods of CdSe nanoparticles-a comparative study"; *Materials Chemistry and Physics239*,No. (2020) 122021.
[10] J. Lee, D. Lim, K. Yang, and W. Choi, Journal of Crystal Growth **326,** 50 (2011).
[11] I.-M. Chan, W.-C. Cheng, F.C. Hong; "Enhanced performance of organic light-emitting devices by atmospheric plasma treatment of indium tin oxide surfaces"; *Applied Physics Letters* **80**, No. 1 (2002) 13-15
[12] A. Sharma, B. Kippelen, P. J. Hotchkiss, and S. R. Marder; "Stabilization of the work function of indium tin oxide using organic surface modifiers in organic light-emitting diodes";*Applied Physics Letters* **93**;No. (2008)163308.
[13] J. H. Choi, E. S. Lee, S. H. Choi, H. K. Baik, K. M. Song, Y. S. Lim, and S.-M. Lee; "Work function increase of indium–tin–oxide surfaces by atmospheric air plasma treatment with steady-state airflow"; *Journal of Vacuum Science & Technology* **23**; No. (2005) 1479.
[14] T. P. Nguyen, P. Le Rendu, N. N. Dinh, M. Fourmigué, and C. Mézière; "Thermal and chemical treatment of ITO substrates for improvement of OLED performance"; *Synthetic Metals* **138**; No. (2003) 229.

بررسی خواص اپتیکی نانو لوله P_2SiS دسته صندلی(۶ ، ۶) بر اساس محاسبات اصول اولیه

بهزادی، پروین ؛ کتابی، سید احمد [۱] ؛ امیری، پیمان[۲]

[۱] دانشکده فیزیک، دانشگاه دامغان ،دامغان

[۲] گروه فیزیک ، دانشکده علوم ، دانشگاه شهید چمران اهواز،اهواز،ایران

چکیده

در این مقاله برخی خواص اپتیکی نانولوله P_2SiS دسته صندلی (۶،۶) ، مانند قسمت حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک، بازتابندگی اپتیکی ، پراکندگی اتلاف انرژی و ضریب شکست، بر اساس نظریه تابعی چگالی، مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان می‌دهد که خواص اپتیکی این نانو لوله، به خصوص در انرژی‌های پایین و میانی، ناهمسانگرد است. رفتار تابع دی‌الکتریک این ماده مانند مواد نیمرسانا است. در قسمت موهومی تابع دی‌الکتریک قله‌های برجسته در راستای z ودر انرژی‌های پایین واقع شده‌اند. که عمده این قله‌ها به انتقال‌های اپتیکی، اوربیتال‌های p برای اتم‌های Si, P و S در زیر تراز فرمی و به اوربیتال‌های p اتم‌های S و P در بالای تراز فرمی مربوط هستند. نتایج ما نشان می‌دهد که بیشترین ضریب شکست در راستای z در انرژی ۱/۴۴ eV برابر با ۱/۷۷ است.

واژه های کلید *خواص اپتیکی، نانو لوله، P_2SiS ، نظریه تابعی چگالی*

Investigation of optical properties of (6,6) armchair P_2SiS nanotube based on first principles calculations

Behzadi, Parvin ; Ketabi, Seyed Ahmad [1]; Amiri, Peiman[2]

[1] *School of Physics, Damghan University, Damghan*
[2] *Department of Physics, Faculty of Science, Shahid Chamran University of Ahvaz,Ahwaz,Iran*

Abstract

In this paper some optical properties of (6,6) armchair P_2SiS nanotube, such as the real and imaginary part of dielectric function, optical reflectance, Spectrum of energy loss and refractive index, are investigated based on the density function theory. the results show that the optical properties of this tube are anisotropic, especially in low and middle energies. The behavior of the dielectric function of this material is like a semiconductor material. in the imaginary part, the dielectric function of the prominent peaks along the z direction and low energies are located. Most of these peaks relate to the p orbitals of the Si, P and S atoms optical transfers below the Fermi level and to p orbitals of the S and P atoms above the Fermi level. Our results show that the maximum refractive index in the z direction at eV energy is 1.44 eV equal to 1.77.

***Keywords**: Optical properties, nanotube, P_2SiS compound, Density functional theory*

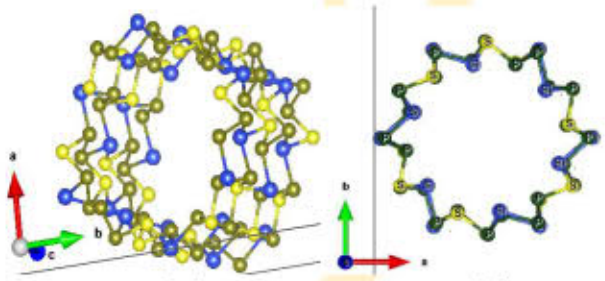
مقدمه

مواد دو بعدی به دلیل تنظیم پذیری خواص الکترونی مورد توجه هستند. تبدیل نانو صفحه دوبعدی به یک نانو لوله یک بعدی برای تنظیم پذیری خواص الکترونی است. نانو لوله‌ها و نانو سیم‌ها، اجزای سازنده ایده آلی برای قطعات اپتوالکترونیک و الکترونیکی نانو مقیاس هستند. نانولوله‌های فسفرین مانند نانو لوله‌های کربنی، به دلیل داشتن خواص مکانیکی، حرارتی و الکترونی مناسب بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. چین‌خوردگی،یک خصوصیت ذاتی نانو صفحات فسفرین است که این ویژگی باعث شده است که خواص فیزیکی این ماده بسیار مطلوب باشد[۱]. کینگ زینگ در سال ۲۰۱۷ با تجزیه و تحلیل ساختار بلوری نانوصفحه Si_2BN و جانشانی متفاوت از اتم‌های گروه IV ، V و VI ترکیبات جدیدی را پیش بینی کرد. این ترکیبات با فرمول شیمیایی مشابه با Si_2BN و ساختاری مشابه با فسفرین ،شبه دوبعدی هستند که سطح آن‌ها دارای چین خوردگی است. پایداری این ترکیبات توسط کینگ زینگ و همکاران با استفاده از نظریه تابعی چگالی مورد بررسی

قرار گرفت[۲]. و با توجه به اهمیت و کاربرد بالقوهٔ نانولوله‌ها، بررسی و محاسبهٔ خواص اپتیکی نانو لوله P_2SiS مورد توجه ما قرار گرفته است. تا کنون در مورد خواص اپتیکی این نانو لوله بحث نشده است. در این مقاله سعی شده است تا با تکیه بر نظریه تابعی چگالی خواص اپتیکی نانو لوله P_2SiS را درسیستم دسته صندلی مورد بررسی قرار دهیم.

روش محاسبه

محاسبات بر اساس نظریهٔ تابعی چگالی و با استفاده از پایه‌های موج تخت توسط نرم‌افزار کوانتوم اسپرسو انجام گرفته است [۳]. در این محاسبات از شبه‌پتانسیل‌های ساخته شده به روش بقای نرم با تقریب PBE استفاده کرده‌ایم[۴]. محاسبات با تقریب GGA ،تعداد نقاط بهینه k برابر ۸×۱×۱ و انرژی قطع Ry ۷۰ برای نانو لوله P_2SiS در محاسبات مورد استفاده قرار گرفت برای جلوگیری از برهم کنش با ساختار مجاور یک لایه خلا ۱۵ آنگستری در نظر گرفته شده است. در محاسبات اپتیکی از تقریب فاز تصادفی استفاده شده است. ساختار بهینه شده و واهلش یافته‌ی نانو لوله دسته صندلی P_2SiS در شکل ۱ نشان داده شده است .



شکل ۱: ساختار نانو لوله P_2SiS دسته صندلی(۶،۶) ،الف) عرضی، ب) طولی

بحث و نتایج

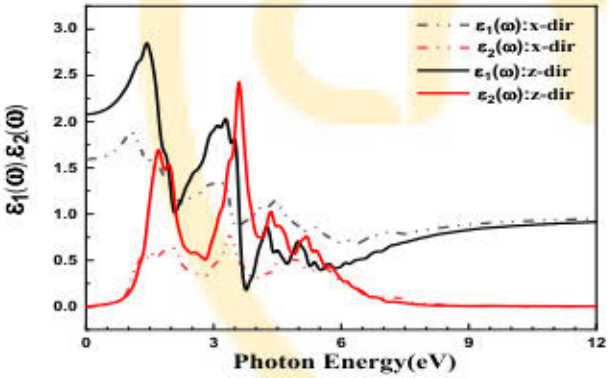
خواص اپتیکی مواد زمینه‌ای مناسب برای مطالعه ساختار نواری، برانگیختگی‌ها ونوسانات شبکه است. تابع دی‌الکتریک برای توصیف پاسخ ماده به تابش فوتون (موج الکترومغناطیسی) است. تابع دی‌الکتریک یک تابع مختلط است که به صورت زیر تعریف می‌شود: $\varepsilon(\omega)=\varepsilon_1(\omega)+i\varepsilon_2(\omega)$ که $\varepsilon_1(\omega)$ قسمت حقیقی و مفهوم فیزیکی دارد. در واقع در ناحیه‌ای که $\varepsilon_1(\omega)$ منفی است امواج منتشر نمی‌شود و فرایندهای جذب واتلاف صورت می‌گیرد. سهم قسمت موهومی تابع دی‌الکتریک مستقیماً ناشی از گذارهای بین نواری است.روابط کرامرز–کرونیگ قسمت‌های حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک را به هم مرتبط می‌کند و تمام ثابت‌های اپتیکی را می‌توان از این داده‌ها به دست آورد. با توجه به روابط کرامرز– کرونیک، قسمتهای حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک بصورت زیر داده می‌شوند [۵].

$$\varepsilon_1(\omega)=1+\frac{2}{\pi}P\left\{\int_0^{\infty}\frac{\omega'\varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2-\omega^2}d\omega'\right\} \qquad (۱)$$

که در آن قسمت موهومی تابع دی‌الکتریک بصورت زیر داده می‌شود:

$$\varepsilon_2(\omega)=\frac{4\pi^2e^2}{m^2\omega^2}\sum\int\langle i|M|j\rangle^2 f_i(1-f_j)\delta(E_f-E_i-\omega)d^3k \qquad (۲)$$

در رابطه (۲)، M ماتریس دو قطبی، i و j حالت‌های اولیه و نهایی و f_i تابع توزیع فرمی برای حالت i ام و E_i انرژی الکترون در آن حالت است. تغییرات قسمت حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک نانو لوله دسته صندلی P_2SiS را در دو راستای (x عمود بر محور نانو لوله) و (z موازی محور نانو لوله)، درشکل (۲) نشان داده شده و مقایسه شده‌اند.

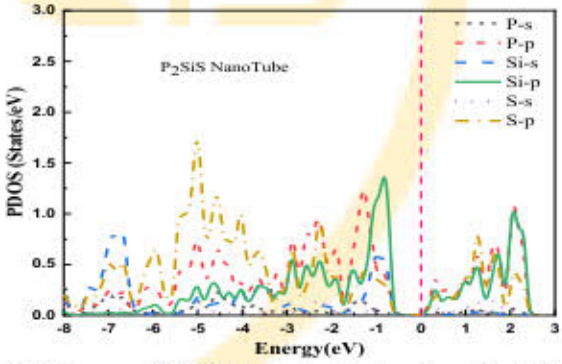


شکل ۲ : قسمت حقیقی و قسمت موهومی تابع تابع دی‌الکتریک نانو لوله P_2SiS دسته صندلی (۶،۶)

تابع دی‌الکتریک در بازه انرژی صفر تا حدود ۶ eV ناهمسانگرد است و از ۶ eV به بعد تابع دی‌الکتریک در دو راستا تقریباً بر هم منطبق می‌شوند و رفتار اپتیکی نانو لوله همسانگرد می‌شود. مقدار تابع دی‌الکتریک استاتیک در راستای z ، ۲/۰۸ و در راستای x ،۱/۸۷ به دست آمده است. با افزایش انرژی فوتون فرودی، قسمت حقیقی تابع دی‌الکتریک در هر دو راستا در یک بازه انرژی حدوداً ۱/۵ eV به آرامی افزایش می‌یابد و به اولین بیشینه خود می‌رسند که این از رفتار مواد نیمرسانا ست. ساختار نانو لوله P_2SiS دسته

مبلی (۶,۶) در انرژی ۶ eV تمایلی به برهم کنش با فوتون ندارد، زیرا زودتر میرا می‌شود چون ارتعاشی ندارد.

با توجه به قسمت موهومی تابع دی‌الکتریک نانو لوله P_2SiS دسته مبلی (۶,۶) درشکل ۲. برای نانو لوله کاملاً مشخص است که تا حدود ۰/۸۷eV مقدار قسمت موهومی تابع دی‌الکتریک بسیار کم است. این مقدار از انرژی قابل مقایسه با گاف انرژی محاسبه شده در ساختار نواری است[۶]. بعد از حدود ۰/۸۷eV قله‌هایی در نمودار دیده می‌شوند که مربوط به انتقال‌های اپتیکی بین نواری در ساختار است. همان طور که می‌دانیم قسمت موهومی تابع دی‌الکتریک به فرایندهای جذب و انتقال‌های اپتیکی مربوط می‌شود. قله‌های $\varepsilon_2(\omega)$ به محتمل‌ترین انتقال‌های اپتیکی در ترکیب مربوط می‌شوند. در شکل ۳ چگالی حالت‌های جزئی این نانو لوله آورده شده است. با توجه به شکل ۲و۳ مشاهده می‌شود که قله‌های برجسته در راستای z و در انرژی‌های پایین واقع شده‌اند. که عمده این قله‌ها به انتقال‌های اپتیکی، اوربیتال p برای اتم‌های Si, P, S در زیر تراز فرمی و به اوربیتال p اتم‌های S, P در بالای تراز فرمی مربوط هستند. بازه مهم انرژی برای انتقال‌های اپتیکی بین eV ۰/۸۷ تا eV ۶ است.



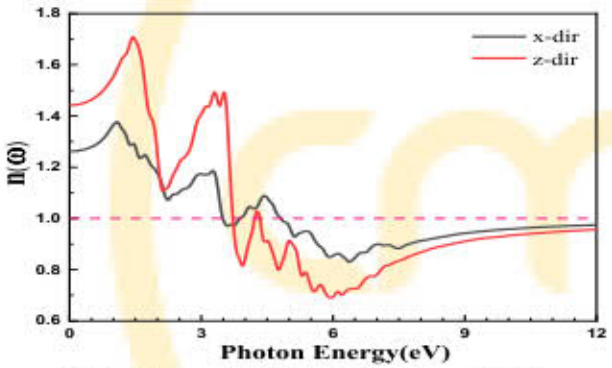
شکل ۳: چگالی حالت‌های الکترونی نانو لوله P_2SiS دسته صندلی (۶,۶)

با محاسبه قسمت حقیقی تابع دی‌الکتریک در انرژی صفر و با استفاده از رابطه $n(\omega)=\sqrt{\varepsilon(\omega)}$ می‌توان ضریب شکست استاتیک را بدست آورد. ضریب شکست پارامتر فیزیکی مهمی است که وابسته به اثر متقابل میکروسکوپیکی اتمی می‌باشد.

با استفاده ازرابطه زیر می‌توان به ضریب شکست را تعیین نمود[۵].

$$n(\omega)=\frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{\varepsilon_1(\omega)+\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega)+\varepsilon_2^2(\omega)}}. \qquad (۳)$$

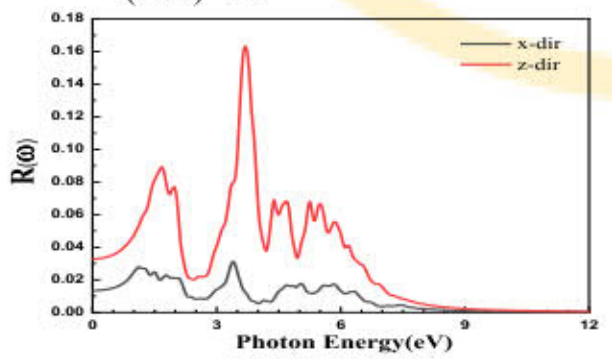
شکل ۴ تغییرات ضریب شکست نانو لوله P_2SiS دسته صندلی (۶,۶) را بر حسب انرژی فوتون فرودی در دو راستای z و x نشان می‌دهد. مقدار ضریب شکست استاتیک در راستای x، ۱/۳۶ و در راستای z، ۱/۴۴ به دست آمده است. علاوه بر این بیشترین ضریب شکست در راستای z با مقدار ۱/۷۰ در انرژی ۱/۴۴eV اتفاق می‌افتد. مقدار ضریب شکست در راستای x در انرژی ۳/۵ eV زیر واحد قرار می‌گیرد و به عبارت دیگر پدیده سوپرلومینال مشاهده می‌شود. این در صورتی است که آستانه ظهور پدیده سوپرلومینال در راستای z در انرژی ۳/۹ eV دیده می‌شود که ۰/۴ eV از آستانه x بالاتر است. این انرژی‌ها دقیقاً با انرژی‌هایی که در آنها بازتابندگی به مقدار بیشینه‌ی خود می‌رسد، برابر هستند. (در پدیده سوپرلومینال سرعت فاز نور در محیط از سرعت نور در خلا بیشتر میشود).



شکل۴: ضریب شکست نانو لوله P_2SiS دسته صندلی (۶,۶)

ضریب بازتاب مشخص کننده شدت موج بازتابیده نسبت به موج فرودی می باشد. با استفاده ازرابطه (۵) می‌توان ضریب بازتاب را تعیین نمود[۵].

$$R(\omega)=\frac{(n-1)^2+k^2}{(n+1)^2+k^2} \qquad (۴)$$

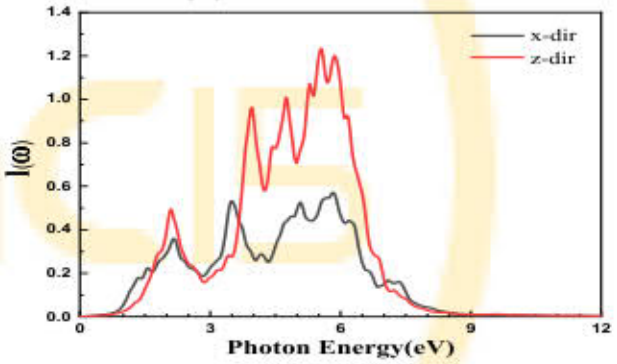


شکل۵: ضریب بازتاب نانو لوله P_2SiS دسته صندلی (۶,۶)

تغییرات بازتابش اپتیکی بر حسب انرژی فوتون فرودی در دو راستای z وx برای نانو لوله P_2SiS دسته مبلی (۶،۶) در شکل ۵ نمایش داده شده است. بازتابندگی در راستای z بیشتر از راستای x است به طوری که بیشینه بازتابندگی در این راستا با ۱۷ درصد در انرژی ۳/۶۹ eV دیده می‌شود. از ۶/۵ eV به بعد بازتابندگی به شدت کاهش یافته و نانو لوله شفاف است.

پلاسمون‌ها نوسانات افت وخیز در چگالی بار هستند. بسامد پلاسما ω_p عبارت است ازبسامد آستانه بین انتشار درون ماده وبازتاب قوی از سطح نمونه. بنابراین پلاسمون‌ها را می‌توان به صورت قله‌های متوالی در طیف اتلاف انرژی الکترون مشاهده کرد. تابع دی‌الکتریک در اتلاف انرژی یک ذرهٔ باردار که به داخل جامد نفوذ می‌کند از رابطه زیر به دست می‌آید[5].

$$I(\omega) = -\mathrm{Im}\left(\frac{1}{\varepsilon(\omega)}\right) \qquad (۵)$$



شکل۶ پراکندگی اتلاف نانو لوله P_2SiS دسته صندلی (۶،۶)

پراکندگی اتلاف نانو لوله P_2SiS در شکل ۶ گزارش شده است. با توجه به نمودار ۶ قله تیز مربوط به پلاسمون جمعی در راستای z با انرژی $\hbar\omega_p$ در حدود ۵/۵eV اتفاق می‌افتد.

نتیجه گیری

در این مقاله، خواص اپتیکی نانو لوله P_2SiS با رهیافت نظریه تابعی چگالی بررسی گردیده است. نتایج به دست آمده نشان می‌دهدکه رفتار اپتیکی این نانو لوله در انرژی‌های پایین و میانی ناهمسانگرد است ولی با افزایش انرژی فوتون فرودی همسانگردی افزایش می‌یابد. قسمت موهومی تابع دی‌الکتریک نشان داد که بازه مهم برای فرایند انتقال‌های اپتیکی بین حدود ۰/۸۷eV تا ۶eV است و قله‌های برجسته در قسمت موهومی تابع دی‌الکتریک در راستای z و در انرژی‌های پایین واقع شده‌اند.که عمده این قله‌ها به انتقال‌های اپتیکی، اوربیتال p برای اتم‌های Si, P, S در زیر تراز فرمی و به اوربیتال p اتم‌های S, P در بالای تراز فرمی مربوط هستند. بررسی بازتابش اپتیکی نشان می‌دهد که بیشینه بازتابندگی در راستای z، ۱۷ درصد در انرژی ۳/۶۹ eV دیده می‌شود. از ۶/۵eV به بعد بازتابندگی به شدت کاهش یافته و نانو لوله شفاف است. علاوه بر این برای این نانو لوله در راستای x و z به ترتیب مقدار ضریب شکست ۱/۳۶ و ۱/۴۴ به دست آمده است که نشان دهنده ناهمسانگردی برای این نانو لوله است. از نمودار ضریب اتلاف این نانولوله مشخص شد که قله تیز مربوط به پلاسمون جمعی در راستای z با انرژی $\hbar\omega_p$ در حدود ۵/۵ eV اتفاق می‌افتد. نانو لوله P_2SiS نیمرسانا معرفی شد. تاکنون هیچ داده تجربی و نظری برای خواص اپتیکی این ترکیب جهت مقایسه با نتایج حاصل از کار حاضر وجود ندارد.

مرجع ها

[1] Hao J,Wang Z,Jin Q," DFT study of structural,elastic,electronic and dielectric properties of blue phosphorus nanotubes". SCIENTIFIC REPORTS,2019
[2] Xie Q, Yuan J, Yu N, Wang L, Wang L," Prediction of new group IV-V-VI nanosheet semiconductors based on first principle Calculation". *Comput Mater Sci*, 2017, 135:160e4.
[3] P. Giannozzi, et al., 'QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials', *J. Phys. Condens. Matter* 21 (2009) 395502.
[4] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865
[5] P. Ravindran, A. Delin, R. Ahuja, B. Johansson, S. Auluck, J. Wills, *et al.*, *Physical Review B*, vol. 56, p. 6851, 1997.
[6] P. behzadi, S.A.Ketabi. P. Amiri, " Electronic properties of P_2SiS (6, 6) compound as armchair nanotube: An *ab initio* study" International Conference on Nanostructures (ICNS8),April 2020,TEHRAN.IRAN

بررسی تحلیلی رابطه پاشندگی بلند-طول موج مدهای پلاسمونی گرافن دو لایه با چینش ساده

محمدی، یاور

گروه فیزیک، دانشگاه فرهنگیان، تهران

چکیده

در این مقاله با بکارگیری مدل تنگ بست قوی رابطه پاشندگی بلند-طول موج مدهای پلاسمونی گرافن دو لایه با چینش ساده را در چارچوب تقریب فاز تصادفی به صورت تحلیلی بررسی می کنیم. گرافن دو لایه، همانند دیگر ساختاهای دو لایه، دارای دو مد پلاسمونی آکوستیکی و اپتیکی است. رابطه پاشندگی بلند-طول موج پلاسمون آکوستیکی بیانگر آن است که وابستگی رابطه پاشندگی به چگالی حاملهای بار وقتیکه پتانسیل شیمیایی (انرژی پرش بین لایه ای) کوچکتر از دیگری است توسط انرژی پرش بین لایه ای (پتانسیل شیمیایی) تعیین می شود. علاوه بر آن رابطه بدست آمده برای رابطه پاشندگی پلاسمون اپتیکی دارای خواص کلی پلاسمون اپتیکی دیگر ساختارهای دولایه جفت شده یعنی وابستگی به مجذور تکانه انتقالی و دارای گاف بودن است. وابسته بودن رابطه پاشندگی مدهای پلاسمونی به پتانسیل شیمیایی نشان دهنده خاصیت تنظیم پذیری برانگیختگی های جمعی پلاسمونی در این ساختار است.

واژه های کلیدی: *گرافن دولایه با چینش ساده، رابطه پاشندگی، تقریب فاز تصادفی، مدل تنگ بست قوی.*

Analytical investigation of the long-wavelength dispersion relation of the plasmon modes of AA-stacked bilayer graphene

Mohammadi, Yawar
Department of Physics, Farhangian University, Tehran

Abstract

Employing tight-binding model, we investigate analytically the long-wavelength dispersion relation of the plasmon modes in AA-stacked bilayer graphene within the random phase approximation. As it usual in bilayer structures, AA-stacked bilayer graphene supports both acoustic and optical plasmon modes. Our result for the acoustic plasmon indicates that the charge-density dependence of the dispersion relation of the acoustic plasmon when μ is less (greater) than t_1 is determined by t_1 (μ) where μ and t_1 are the chemical potential and the interlayer hopping energy, respectively. Furthermore, we find that the long-wavelength dispersion relation of the optical plasmon shows general aspects of the optical plasmon of coupled bilayer structures (being gapped and dispersing as q^2), with chemical-dependent constants indicating its tenability via a gate voltage.

***Keywords**: AA-stacked bilayer graphene; Dispersion relation; Random phase approximation; Tight-binding model.*

PACS No., 70, 73

مقدمه

بعد از جداسازی موفقیت‌آمیز اولین ساختارهای دوبعدی واقعی یعنی گرافن تک لایه و دو لایه[۱] تحقیقات در مورد خواص ساختارهای دو بعدی به سرعت گسترش یافت. بخشی عمده‌ای از این تحقیقات بر بررسی خواص ساختارهای گرافنی چند لایه با پیکربندی‌های ABA و ABC که به صورت طبیعی یافت می شود متمرکز شده است[۳،۲]. نوع دیگری از ساختارهای گرافنی چند لایه که اخیرا در برخی از روش‌های سنتز مشاهده شده است [۵،٤] ساختارهای گرافنی چند لایه با چینش AAA (ساده) می باشند. دراین ساختارها هر اتم کربن از لایه بالایی دقیقا بالای اتم مشابه از لایه زیرین قرار دارد. به دلیل این چینش بخصوص ساختار نواری این ساختار ترکیبی از ساختار نواری گرافنهای تک لایه با پتانسیلهای شیمیایی متفاوت و متناسب با تعداد لایه‌ها و انرژی پرش بین لایه‌ای آنهاست[٦]. این ساختار

نواری بخصوص منجر به بروز خواص جالبی [۸،۷،۶] در گرافن چند لایه با چینش ساده می شود.

یکی از آثار برهمکنش کولنی در گاز الکترونی برانگیختگی جمعی الکترونها یا همان پلاسمونهاست که به طور وسیعی در ساختارهای گرافنی مورد بررسی قرار گرفته است[۹،۱۰،۱۱،۱۲]. هدف از پژوهش حاضر بررسی تحلیلی رابطه پاشندگی بلند-طول موج مدهای پلاسمونی گرافن دولایه با چینش ساده است. بر پایه محاسبات ما این ساختار دارای مدهای پلاسمونی آکوستیکی و اپتیکی است که روابط پاشندگی آنها به ترتیب به صورت $\omega_p^- \approx \Delta + Cq^2$ و $\omega_p^+ \approx [g_\sigma g_v e^2 \max(\mu, t_1) q/\kappa]^{1/2}$ می باشند.

هامیلتونی و تابع دی الکتریک

هامیلتونی گرافن دولایه با چینش ساده در تقریب نزدیکترین همسایه مدل تنگ بست قوی را می توان به صورت[۶]

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \hat{H}_{SLG} & t_1\hat{1} \\ t_1\hat{1} & \hat{H}_{SLG} \end{pmatrix} \qquad (۱)$$

نوشت که در آن $\hat{1}$ ماتریس یکه 2×2 و t_1 انرژی پرش بین لایه‌ای و $\hat{H}_{SLG} = v_F \vec{\sigma}.\vec{k}$ هامیلتونی الکترونی گرافن تک لایه در این تقریب است که در آن v_F سرعت فرمی، $\vec{k} = (k_x, k_y)$ بردار تکانه دو بعدی است که نسبت به نقطه دیراک $\vec{K}$ اندازه گرفته می شود و $\vec{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y)$ ماتریسهای پائولی هستند. برای نقطه دیراک $\vec{K}'$ کافی است که در روابط بالا $\vec{\sigma}$ با $\vec{\sigma}^*$ جایگزین شود. با حل معادله شرودینگر مستقل از زمان هامیلتونی معادله (۱) می توان ویژه مقادیر انرژی و ویژه توابع مربوطه را بدست آورد که عبارتند از[۶]

$$E_{\lambda,\nu}(\vec{k}) = \lambda v_F k + \nu t_1, \qquad \lambda = \pm, \quad \nu = \pm, \qquad (۲\text{ الف})$$

$$\hat{\psi}_{\lambda,\nu}(\vec{k}) = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 \\ \lambda e^{\pm i\phi_k} \\ \nu \\ \lambda\nu e^{\pm i\phi_k} \end{pmatrix} \qquad (۲\text{ ب})$$

که در این روابط $k = \sqrt{k_x^2 + k_y^2}$، $\phi_k = \tan^{-1}(k_y/k_x)$ و علامت بالایی(پایینی) مربوط به نقطه دیراک $\vec{K}$ ($\vec{K}'$) می باشد.

برای بدست آوردن مدهای پلاسمونی ابتدا باید تابع دی الکتریک مربوطه را محاسبه کرد. در تقریب فاز تصادفی تابع دی الکتریک را می توان به صورت[۱۱]

$$\hat{\varepsilon}^{RPA}(\vec{q},\omega) = \hat{1} - \hat{V}(q)\hat{\Pi}^0(\vec{q},\omega) \qquad (۳)$$

نوشت که $\hat{1}$ ماتریس یکه 2×2 می باشد و $\hat{V}(q)$ و $\hat{\Pi}^0(\vec{q},\omega)$ به ترتیب ماتریس برهمکنش کولنی و ماتریس تابع قطبش پذیری غیر برهمکنشی هستند که برای ساختارهای دو لایه مانند ساختار مورد بحث ماتریسهای دو بعدی هستند. در ماتریس برهمکنش کولنی،

$$\hat{V}(q) = \begin{pmatrix} V_{11}(q) & V_{12}(q) \\ V_{21}(q) & V_{22}(q) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{2\pi e^2}{\kappa q} & \frac{2\pi e^2}{\kappa q}e^{-qd} \\ \frac{2\pi e^2}{\kappa q}e^{-qd} & \frac{2\pi e^2}{\kappa q} \end{pmatrix}, \qquad (۴)$$

$V_{mn}(q)$ برهمکنش کولنی بین الکترونهای لایه‌های m و n، d فاصله بین لایه‌ای، κ ثابت دی الکتریک محیط پس زمینه و q تکانه انتقالی است. مولفه‌های ماتریس تابع دی الکتریک غیر برهمکنشی،

$$\hat{\Pi}^0(\vec{q},\omega) = \begin{pmatrix} \Pi_{11}^0(\vec{q},\omega) & \Pi_{12}^0(\vec{q},\omega) \\ \Pi_{21}^0(\vec{q},\omega) & \Pi_{22}^0(\vec{q},\omega) \end{pmatrix}, \qquad (۵)$$

را می توان با محاسبه ادامه تحلیلی ($i\omega_n \to \omega + i\eta$) توابع همبستگی چگالی-چگالی در فرمولبندی ماتسوبارا بدست آورد[۹]. پس از جایگذاری عملگرهای چگالی ذره‌ای، اعمال نظریه ویک و محاسبه انتگرال زمان موهومی می توان این کمیت را برحسب مولفه‌های ماتریس تابع گرین به صورت[۱۲]

$$\Pi_{mn}^0(\vec{q}, i\omega_n) = \frac{g_\sigma g_v}{\beta S}\sum_{\vec{k},ip_n}\sum_{X,Y=A,B} G_{X_mY_n}^0(\vec{q}+\vec{k}, i\omega_n + ip_n) G_{X_nY_n}^0(\vec{k}, ip_n) \qquad (۷)$$

نوشت که $g_\sigma g_v = 2\times2 = 4$ تبهگنی مربوط به اسپینهای بالا و پایین و همچنین دو نقطه دیراک است و $G_{X_mY_n}^0(\vec{q}, ip_n)$ مولفه‌های ماتریس تابع گرین هستند که در آنها X_m به عنصر X از سلول پایه شبکه در لایه mام اشاره می کند و p_n فرکانسهای فرمیونی ماتسوبارا هستند. مولفه‌های ماتریس تابع گرین را با استفاده از رابطه $\hat{G}(\vec{k}, ip_n) = \left[ip_n - \hat{H}(\vec{k})\right]^{-1}$ بدست می آوریم. پس از جایگذاری این مولفه‌ها در معادله (۷) عبارتهای زیر را بدست می آوریم

$$\Pi_{11}^0(\vec{q}, i\omega_n) = \frac{g_\sigma g_v}{4S}\sum_{\vec{k}_n}\sum_{\lambda,\lambda',\nu,\nu'} \frac{f_{\lambda,\nu}(\vec{k}) - f_{\lambda',\nu'}(\vec{k}+\vec{q})}{E_{\lambda,\nu}(\vec{k}) - E_{\lambda',\nu'}(\vec{k}+\vec{q}) + i\omega_n} F_{\vec{k},\vec{k}+\vec{q}}^{\lambda,\lambda'} \qquad (۸\text{ الف})$$

$$\Pi_{12}^0(\vec{q}, i\omega_n) = \frac{g_\sigma g_v}{4S}\sum_{\vec{k}_n}\sum_{\lambda,\lambda',\nu,\nu'} \frac{\nu\nu'[f_{\lambda,\nu}(\vec{k}) - f_{\lambda',\nu'}(\vec{k}+\vec{q})]}{E_{\lambda,\nu}(\vec{k}) - E_{\lambda',\nu'}(\vec{k}+\vec{q}) + i\omega_n} F_{\vec{k},\vec{k}+\vec{q}}^{\lambda,\lambda'} \qquad (۸\text{ ب})$$

که $F_{\vec{k},\vec{k}+\vec{q}}^{\lambda,\lambda'} = [1 + \lambda\lambda'\cos(\phi_{\vec{k},\vec{k}+\vec{q}})]/2$، $\phi_{\vec{k},\vec{k}+\vec{q}}$ زاویه بین بردارهای $\vec{k}$ و $\vec{k}+\vec{q}$ و $f_{\lambda,\nu}(\vec{k}) = [1 + e^{\beta(E_{\lambda,\nu}(\vec{k})-\mu)}]^{-1}$ تابع توزیع فرمی-دیراک می باشد. دیگر مولفه‌ها به علت تقارن ساختار مربوطه به صورت $\Pi_{11}^0(\vec{q}, i\omega_n) = \Pi_{22}^0(\vec{q}, i\omega_n)$ و $\Pi_{12}^0(\vec{q}, i\omega_n) = \Pi_{21}^0(\vec{q}, i\omega_n)$ تعیین می شوند.

روابط پاشندگی مدهای پلاسمونی

وقتی شدت میرایی مدهای پلاسمونی کوچک است با تقریبی خوبی می‌توان مدهای پلاسمونی را از رابطه $\left|\mathrm{Re}[\hat{\varepsilon}^{RPA}(\vec{q},\omega_p)]\right|=0$ بدست آورد. با جایگذاری معادلات (۸ الف) و (۸ ب) در رابطه بالا و تعریف $\Pi_{\pm}(\vec{q},\omega)=\Pi_{11}(\vec{q},\omega)\pm\Pi_{12}(\vec{q},\omega)$ به روابط زیر می رسیم:

$$\varepsilon_{+}^{RPA}(\vec{q},\omega_p^{+})=1-V_{+}(q)\,\mathrm{Re}[\Pi_{+}(\vec{q},\omega_p^{+})]=0, \qquad (۹\text{ الف})$$

$$\varepsilon_{-}^{RPA}(\vec{q},\omega_p^{-})=1-V_{-}(q)\,\mathrm{Re}[\Pi_{-}(\vec{q},\omega_p^{-})]=0, \qquad (۹\text{ ب})$$

که در آنها $V_{\pm}(q)=\frac{2\pi e^2}{\kappa q}(1\pm e^{-qd})$ و

$$\Pi_{\pm}^{0}(\vec{q},\omega)=\frac{g_\sigma g_v}{2S}\sum_{\vec{k}}\sum_{\lambda,\vec{\lambda},\nu}\frac{f_{\lambda,\nu}(\vec{k})-f_{\vec{\lambda},\pm\nu}(\vec{k}+\vec{q})}{E_{\lambda,\nu}(\vec{k})-E_{\vec{\lambda},\pm\nu}(\vec{k}+\vec{q})+\omega+i\eta}F_{\vec{k},\vec{k}+\vec{q}}^{\lambda,\vec{\lambda}}, \qquad (۱۰)$$

که η پهن شدگی ناشی از پراکندگی‌های مختلف است. گرافن دولایه با چینش ساده دارای دو مد پلاسمونی است. یکی از اینها مربوط به برانگیختگی‌های جمعی است که در آن چگالی بار الکترونی در دو لایه به صورت همفاز نوسان می کنند(مد حاصل از معادله (۹ الف) که آن را پلاسمون اکوستیکی می‌نامیم) و دیگری مربوط به برانگیختگی‌های جمعی ناهمفاز چگالی‌های بار در دولایه است (مد حاصل از معادله (۹ ب) که آن را پلاسمون اپتیکی می‌نامیم). در ادامه رابطه پاشندگی بلند-طول موج هریک از این مدهای پلاسمونی را در دمای صفر مطلق بدست می آوریم. از این به بعد محاسبات را به حالت $\mu>0$ محدود می کنیم. به راحتی می توان نشان داد که برای $\mu<0$ نتایج یکسانی برای روابط پاشندگی مدهای پلاسمونی بدست می آید.

ابتدا رابطه پاشندگی پلاسمون آکوستیکی، ω_p^{+}، را بدست می‌آوریم. با جایگذاری روابط حدی

$$\lim_{q\to 0}F_{k,k+q}^{\lambda,\lambda'}\approx\delta_{\lambda,\lambda'} \quad \text{and} \quad \lim_{q\to 0}\left|\vec{k}+\vec{q}\right|\approx k+q\cos\theta \qquad (۱۱)$$

در معادله (۱۰) به رابطه زیر می‌رسیم

$$\mathrm{Re}[\Pi_{+}^{0}(\vec{q}\to 0,\omega_p^{+})]\approx\frac{g_\sigma g_v}{8\pi^2}\int_0^{k_c}kdk\int_0^{2\pi}d\theta\sum_{\lambda,\nu}\frac{-\lambda v_F q\cos\theta}{\omega_p^{+}-\lambda v_F q\cos\theta}\times\delta(\mu-\lambda v_F k-\nu t_1) \qquad (۱۲)$$

که در آن θ زاویه بین $\vec{k}$ و $\vec{q}$ است. رابطه را می توان به صورت

$$\mathrm{Re}[\Pi_{+}^{0}(\vec{q}\to 0,\omega_p^{+})]\approx-\frac{g_\sigma g_v}{8\pi^2 v_F}\left((\pm\mu\mp t_1)\int_0^{2\pi}d\theta\frac{-q\cos\theta}{\omega_p^{+}-v_F q\cos\theta}+(+\mu+t_1)\int_0^{2\pi}d\theta\frac{-q\cos\theta}{\omega_p^{+}-v_F q\cos\theta}\right) \qquad (۱۳)$$

نوشت که علامتهای بالا(پایین) مربوط به حالت $\mu>t_1$ ($\mu<t_1$) می باشد. با محاسبه انتگرال زاویه سمتی و جایگذاری رابطه بدست آمده در معادله (۹ الف) عبارت

$$\omega_p^{+}\approx\sqrt{\frac{g_\sigma g_v e^2\max(\mu,t_1)}{\kappa}q} \qquad (۱۴)$$

را برای رابطه پاشندگی بلند-طول موج پلاسمون آکوستیکی بدست می‌آوریم که $\max(\mu,t_1)$ مقدار بزرگتر μ یا t_1 را انتخاب می کند.

برای بدست آوردن رابطه پاشندگی پلاسمون اپتیکی راه متفاوتی را دنبال می کنیم. با جایگذاری رابطه حدی (۱۱) و مقدار توابع توزیع فرمی-دیراک در دمای صفر یعنی $f_{\lambda,\nu}(\vec{k})=\theta(\mu-\lambda v_F k-\nu t_1)$ و $\lim_{q\to 0}f_{\lambda,\nu}(\vec{k}+\vec{q})=\theta(\mu-\lambda v_F(k+q\cos\theta)-\nu t_1)$ (که در اینها $\theta(x)$ تابع پله ای است) در معادله (۱۰) به رابطه

$$\mathrm{Re}[\Pi_{-}^{0}(\vec{q}\to 0,\omega_p^{-})]\approx\frac{g_\sigma g_v}{8\pi^2}\int_0^{k_c}kdk\int_0^{2\pi}d\theta\sum_{\lambda,\nu}\frac{\theta(\mu-\lambda v_F k-\nu t_1)-\theta(\mu-\lambda v_F(k+q\cos\theta)+\nu t_1)}{\omega_p^{-}+2\nu t_1-\lambda v_F q\cos\theta} \qquad (۱۵)$$

می رسیم. حال اگر فرض کنیم $\mu<t_1$ رابطه بالا به صورت

$$\mathrm{Re}[\Pi_{-}^{0}(\vec{q}\to 0,\omega_p^{-})]\approx\frac{g_\sigma g_v}{8\pi^2}\left(\sum_\nu\int_0^{2\pi}\frac{\nu d\theta}{\omega_p^{-}+2\nu t_1-q\cos\theta}\int_0^{t_1+\nu\mu}kdk-\sum_\nu\int_0^{2\pi}\frac{\nu d\theta}{\omega_p^{-}+2\nu t_1-q\cos\theta}\int_0^{t_1+\nu\mu-q\cos\theta}kdk\right) \qquad (۱۶)$$

ساده می‌شود. رابطه (۱۵) برای حالت $\mu>t_1$ را نیز می توان به صورت

$$\mathrm{Re}[\Pi_{-}^{0}(\vec{q}\to 0,\omega_p^{-})]\approx\frac{g_\sigma g_v}{8\pi^2}\left(\sum_\nu\int_0^{2\pi}\frac{d\theta}{\omega_p^{-}+2\nu t_1-q\cos\theta}\int_0^{\mu+\nu t_1}kdk-\sum_\nu\int_0^{2\pi}\frac{d\theta}{\omega_p^{-}+2\nu t_1-q\cos\theta}\int_0^{\mu+\nu t_1-q\cos\theta}kdk\right) \qquad (۱۷)$$

نوشت. با محاسبه انتگراهای معادلات (۱۶) و (۱۷) و جایگزین کردن روابط بدست آمده در معادله (۹ ب) روابط

$$\omega_p^{-2}\approx 4\pi^2(1+\frac{g_\sigma g_v e^2 t_1 d}{\kappa v_F^2}\frac{t_1^2+\mu^2}{2t_1^2})+\frac{g_\sigma g_v e^2 t_1 d}{\kappa v_F^2}\left(\frac{(t_1^2+\mu^2)(4t_1^2+3\omega_p^{+2})}{(\omega_p^{+2}-4t_1^2)^2}+\frac{4t_1^2+\omega_p^{+2}}{2(\omega_p^{+2}-4t_1^2)}-\frac{2\mu\omega_p^{+}}{\omega_p^{+2}-4t_1^2}\right)q^2 \qquad (۱۸\text{ الف})$$

$$\omega_p^{-2}\approx 4\pi^2(1+\frac{g_\sigma g_v e^2 t_1 d}{\kappa v_F^2}\frac{\mu}{t_1})+\frac{g_\sigma g_v e^2 t_1 d}{\kappa v_F^2}\left(\frac{2\mu t_1(4t_1^2+3\omega_p^{+2})}{(\omega_p^{+2}-4t_1^2)^2}+\frac{\mu(4t_1^2+\omega_p^{+2})}{2t_1(\omega_p^{+2}-4t_1^2)}-\frac{2t_1\omega_p^{+}}{\omega_p^{+2}-4t_1^2}\right)q^2 \qquad (۱۸\text{ ب})$$

را به ترتیب برای حالتهای $\mu<t_1$ و $\mu>t_1$ بدست می‌آوریم. حال اگر رابطه بدست آمده را به جای ω_p^{-} در سمت راست معادلات

وارد کنیم و تنها جملات تا مرتبه q^2 را نگهداریم روابط پاشندگی بلند-طول موج پلاسمون اپتیکی برای مقادیر مختلف پتانسیل شیمیایی را بدست می آوریم که به صورت $\omega_\rho^- \approx \Delta + Cq^2$ می باشند که ثوابت رابطه پاشندگی به ترتیب برای $\mu < t_1$ و $\mu > t_1$ به صورت $\Delta = 2\pi\sqrt{1+\frac{g_\sigma g_v e^2 t_1 d}{\kappa v_F^2}\frac{\mu}{t_1}}$ ، $\Delta = 2\pi\sqrt{1+\frac{g_\sigma g_v e^2 t_1 d}{\kappa v_F^2}\frac{t_1^2+\mu^2}{2t_1^2}}$

$$C = \frac{g_\sigma g_v e^2 t_1 d}{2\kappa\Delta}\left(\frac{(t_1^2+\mu^2)(4t_1^2+3\Delta^2)}{(\Delta^2-4t_1^2)^2}+\frac{(4t_1^2+\Delta^2)}{2t(\Delta^2-4t_1^2)}-\frac{2\mu\Delta}{\Delta^2-4t_1^2}\right) \quad (۱۹)$$

و

$$C = \frac{g_\sigma g_v e^2 t_1 d}{2\kappa\Delta}\left(\frac{2\mu t_1(4t_1^2+3\Delta^2)}{(\Delta^2-4t_1^2)^2}+\frac{\mu(4t_1^2+\Delta^2)}{2t_1(\Delta^2-4t_1^2)}-\frac{2t_1\Delta}{\Delta^2-4t_1^2}\right) \quad (۲۰)$$

می باشند.

بحث درباره نتایج بدست آمده برای روابط پاشندگی

همانطور که در ساختارهای دو لایه قابل انتظار است گرافن دو لایه با چینش ساده نیز دارای دو مد پلاسمونی آکوستیکی و اپتیکی است. رابطه (۱٤) نشان می دهد وابستگی پلاسمون آکوستیکی به تکانه انتقالی برای گرافن دو لایه با چینش ساده همانند دیگر ساختارهای الکترونی دو بعدی مثل گرافن[۳]، گرافن دو لایه جفت نشده[۱۱] و گاز الکترونی در ساختارهای دو بعدی عادی[۱۳] به صورت $\omega_\rho^+ \propto \sqrt{q}$ است که بازتاب دهنده طبیعت دوبعدی گاز الکترونی در این ساختار است. از طرف دیگر در این ساختار و برخلاف گرافن و گرافن دو لایه جفت نشده (که در آنها $\omega_\rho^+ \propto \mu^{1/2} \propto n^{1/4}$) وابستگی رابطه پاشندگی به چگالی های حاملهای بار برای حالت $\mu < t_1$ ($\mu > t_1$) تنها توسط t_1 (μ) تعیین می شود که ناشی از ساختار نواری بخصوص گرافن دو لایه با چینش ساده می باشد که ترکیبی از ساختار نواری دو گرافن تزریق شده با پتانسیلهای شیمیایی μ و $-\mu$ است.

از طرف دیگر پلاسمون اپتیکی این ساختار دارای خواص اصلی این مد در ساختارهای دو لایه جفت شده[۱۳] یعنی وابستگی به تکانه انتقالی و دارای گاف بودن آن است. این رابطه در حالت حدی صفر شدن انرژی پرش بین لایه ای به رابطه مربوطه در گرافن دو لایه جفت نشده[۱۱] تبدیل می شود. وابستگی رابطه پاشندگی مدهای پلاسمونی این ساختار به پتانسیل شیمیایی(روابط ۱٤، ۱۹ و ۲۰) نشان دهنده خاصیت تنظیم پذیری برانگیختگی های جمعی پلاسمونی در این ساختار است.

نتیجه گیری

در این مقاله روابط پاشندگی بلند-طول موج مدهای پلاسمونی گرافن دو لایه با چینش ساده به صورت تحلیلی و در چارچوب تقریب فاز تصادفی محاسبه شد. وابستگی روابط پاشندگی بدست آمده به پتانسیل شیمیایی نشان دهنده خاصیت تنظیم پذیری برانگیختگی های جمعی پلاسمونی در این ساختار است.

سپاسگزاری

این کار با پشتیبانی دانشگاه فرهنگیان انجام شده است.

مرجع ها

[۱] K. S. Novoselov, A. K. Geim1, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov; "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films"; *Science* **306** (2004) 666.
[۲] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov and A. K. Geim; "The electronic properties of graphene"; *Rev. Mod. Phys.* **81** (2009) 109.
[۳] S. D. Saram, S Adam, E. H. Hwang and E. Rossi;" Electronic transport in two-dimensional graphene"; *Rev. Mod. Phys.* **83** (2011) 407.
[٤] Zh. Liu, K. Suenaga, P. J. F. Harris, and S. Iijima; Open and closed edges of graphene layers; *Phys. Rev. Lett.* **102** (2009) 015501.
[٥] P. Lauffer, K. V. Emtsev, R. Graupner, Th. Seyller, and L. Ley; Atomic and electronic structure of few-layer graphene on SiC(0001) studied with scanning tunneling microscopy and spectroscopy; *Phys. Rev. B* **77**, 155426 (2006).
[٦] Y. Mohammadi; "Charge screening and carrier transport in AA-stacked bilayer graphene: Tuning via a perpendicular electric field"; *Solid State Commun.* **202** (2015) 14.
[۷] A. V. Rozhkov, A. O. Sboychakov, A. L. Rakhmanov and F. Nori,; "Electronic properties of graphene-based bilayer systems"; *Phys. Rep.* **648** (2016) 1.
[۸] I. Redouania, A. Jellal, A. Bahaoui and H. Bahlouli; "Multibands tunneling in AAA-stacked trilayer graphene"; *Superlattice Microst.* **116** (2018) 44.
[۹] B. Wunsch, T. Stauber, F. Sols and F. Guinea; "Dynamical polarization of graphene at finite doping"; *New J. Phys.* **8** (2006) 318.
[۱۰] X. F. Wang and T Chakraborty; "Coulomb screening and collective excitations in biased bilayer graphene"; *Phys. Rev. B* **75** (2007) 033408.
[۱۱] E. H. Hwang and S. Das Sarma; "Plasmon modes of spatially separated double-layer graphene": *Phys. Rev. B* **80** (2009) 205405.
[۱۲] R. Roldan, M. O. Goerbig, and J.-N. Fuchs; "The magnetic field particle–hole excitation spectrum in doped graphene and in a standard two-dimensional electron gas"; *Semicond. Sci. Technol.* **80** (2009) 085408.
[۱۳] E. H. Hwang and S. Das Sarma; "Plasmons in coupled bilayer structures"; *Phys. Rev. Lett.* **81** (1998) 4216.

Email address: y.mohammadi@cfu.ac.ir

اثر ناخالصی مس بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید کادمیم تهیه شده به روش اسپری پایرولیزیز

فاطمه داوری[۱]، محمدرضا فدوی اسلام[۲]

[۱] دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده فیزیک، دانشگاه دامغان
da1394vari@gmail.com
[۲] استادیار دانشگاه، دانشکده فیزیک، دانشگاه دامغان
m.r.fadavieslam@du.ac.ir

چکیده

در این پژوهش، لایه‌های نازک نیمرسانای اکسید کادمیم به روش اسپری پایرولیزیز بر روی بسترهای شیشه‌ای با دمای ۳۴۰ درجه سانتی‌گراد و غلظت-های مولی صفر، یک، دو، سه، چهار و پنج ناخالصی مس تهیه شده است. لایه‌های نازک توسط پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان (FESEM)، میکروسکوپ نیروهای اتمی (AFM) و طیف سنجی UV-vis مشخصه‌یابی شده‌اند. نتایج XRD نشان می‌دهد که نمونه‌ها دارای ساختار بس‌بلور با جهت‌گیری صفحات ارجح (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰)، (۳۱۱) و (۲۲۲) بوده و متوسط اندازه نانو بلورک‌ها با افزایش غلظت مس کاهش می‌یابد. وقتی غلظت مس از صفر به پنج درصد افزایش یافته است اندازه دانه‌ها از ۷۵ به ۲۵ nm و زبری سطح از ۱۶۳ به ۵۴ nm کاهش و گاف نوری از ۲.۴۲ به ۲.۵۶ eV و متوسط عبور اپتیکی در گستره نور مریی از ۳۸٪ به ۶۴٪ افزایش می یابند. آزمایش اثر هال رسانش نوع n را در تمام نمونه‌ها تایید کرد.

واژه‌های کلیدی: لایه نازک، اکسیدکادمیم، مس، اسپری پایرولیزیز

Effect of Cu impurity on physical properties of CdO thin films prepared by spray pyrolysis technique

F. Davari[1]; M. R. Fadavieslam[2]
[1] *M.Sc student, School of physics, Damghan University*
da1394vari@gmail.com
[2] *Assistant professor, School of physics, Damghan University*
m.r.fadavieslam@du.ac.ir

Abstract

In this research, cadmium oxide semiconductor thin films were prepared by spraying pyrolysis technique on glass substrates with substrate temperatures 340 °C and 0, 1, 2, 3, 5, and 5 copper impurity concentrations. Thin films are characterized by X-ray diffraction (XRD), field-emission scanning electron microscopy (FESEM), atomic force microscopy (AFM), and UV-vis spectroscopy. The XRD results show that the samples have a polycrystalline structure with orientation of preferred planes (111), (200), (220), (311) and (222) and the average crystallite size decreases by increasing copper concentration. When the copper concentration increased from 0 to 5%, the grain size decreased from 75 to 25 nm and the surface roughness decreased from 163 to 54 nm and the optical gap increased from 2.42 to 2.56 eV and the average optical transmission in the range of visible light increased from 38 % Increase to %64. Hall effect experiment confirm n-type conduction in all of the samples.

***Keywords**: Thin film, CdO, Cu, spraying pyrolysis*

مقدمه

اکسید کادمیم یک نیمرسانای نوع n متشکل از عناصر گروه دوم و ششم جدول تناوبی است. گاف نوری آن در حدود ۲٫۵ الکترون ولت است [۱]. این ترکیب دارای ساختار بلوری مکعب مرکز وجهی می‌باشد [۲]. انتقال نوری و هدایت الکتریکی بالا، آن را برای استفاده در دستگاه‌های الکترونیک مانند سلول خورشیدی مناسب نموده است [۳]. خواص اکسید کادمیم را می‌توان با ناخالصی‌هایی مانند آلومینیوم، کبالت و مس بهینه کرد. تهیه لایه‌های اکسید کادمیوم به روش‌های سل-ژل، کندوپاش، پالس لیزر، بخار شیمیایی و اسپری پایرولیزیز گزارش شده است [٤]. در این پژوهش با هدف بررسی تاثیر ناخالصی مس بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید کادمیم این لایه ها را به روش اسپری پایرولیزیز تهیه کردیم و خواص فیزیکی آنها را مطالعه کردیم.

بخش تجربی

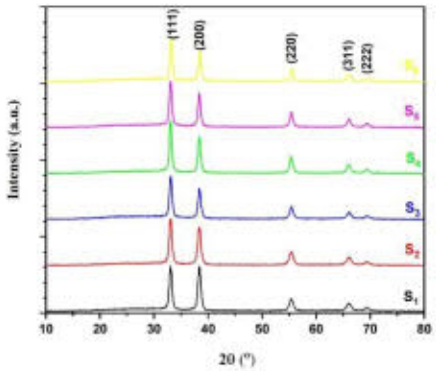
برای تهیه محلول اسپری ابتدا ۲٫٦٦٥۳ گرم استات کادمیم ($(CH_3COO)_2Cd.2H_2O$) را در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه حل نمودیم تا محلول ۰٫۱ مولار کادمیوم بدست آید. سپس مقادیر ۰٫۰۱۷، ۰٫۰۳٤، ۰٫۰۵۱، ۰٫۰٦۸ و ۰٫۰۸۵ گرم کلرید مس ($CuCl2.2H_2O$) به محلول اضافه نمودیم تا غلظت مس به کادمیوم در محلولها بترتیب ۱، ۲، ۳، ٤، و۵ درصد مولی شود. محلول بدست آمده توسط دستگاه اسپری پایرولیزیز در شرایط آهنگ اسپری ۱۰ ml/min، دمای بستر ۳٤۰ °C، فشار هوا atm ۳ و فاصله نازل تا بستر ۳۵ cm بر روی بستر داغ اسپری شد تا لایه‌های نازک اکسید کادمیوم خالص و آلایش شده با مس تهیه شوند. نمونه‌های خالص و آلایش شده با ۱، ۲، ۳، ٤ و ۵ درصد ناخالصی بترتیب S_1، S_2، S_3، S_4، S_5 و S_6 نامگذاری شدند.

بحث و نتیجه‌گیری

مشخصه‌یابی ساختاری

طیف‌های مقایسه‌ای پراش پرتو ایکس نمونه‌ها در شکل(۱) نشان داده شده است. مطالعه این شکل نشان می دهد که نمونه‌ها دارای ساختار بس بلوری می‌باشند و علاوه بر آن قله‌های ارجح (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰)، (۳۱۱) و (۲۲۲) مربوط به فاز اکسید کادمیم در تمام نمونه‌ها تشکیل شده است.

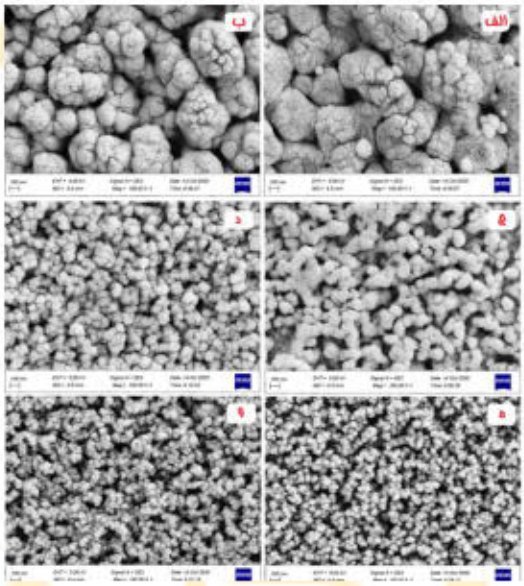
متوسط اندازه نانو بلورک‌ها با استفاده از رابطه هالدر-واگنر [۵] محاسبه شدند. متوسط اندازه نانو بلورک‌ها برای نمونه‌های S_1، S_2، S_3، S_4، S_5 و S_6 بترتیب ۱۹٫۲٦، ۱۹٫٤٦، ۱۹٫۳۳، ۱۹٫٤۱، ۱۸٫۸۳ و ۱۷٫٤۵ نانومتر بدست آمد. این نتایج نشان می‌دهند که بطور کلی با افزایش ناخالصی مس در نمونه‌ها متوسط اندازه نانو بلورک‌ها کاهش می‌یابد [٦و۷].



شکل ۱: طیف مقایسه‌ای XRD نمونه‌های S_1، S_2، S_3، S_4، S_5 و S_6

ریختار نمونه‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان لایه‌ها مطالعه شد و تصاویر آن در شکل (۲) نشان داده شده است. این تصاویر نشان می‌دهد که سطح نمونه‌ها بدون ترک و تخلخل و دارای دانه‌های

کروی هستند [۸]. متوسط اندازه دانه‌ها برای نمونه‌های S_1، S_2، S_3، S_4، S_5 و S_6 به ترتیب ۷۵، ٦٢، ٥٠، ٣٧، ٢٥ و ١٨نانومتر بدست آمده است و نشان می‌دهد که با افزایش غلظت مس اندازه‌ی دانه‌ها کاهش یافته است. ضخامت نمونه‌ها با استفاده از تصاویر برش عرضی بدست آمده و در جدول(۱) ارائه شده است.

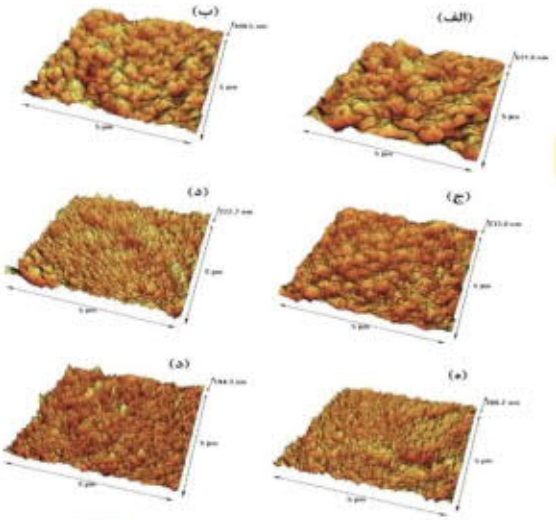


شکل ۲: تصاویر FESEM نمونه ها (الف) S_1، (ب) S_2، (ج) S_3، (د) S_4، (ه) S_5 و (و) S_6

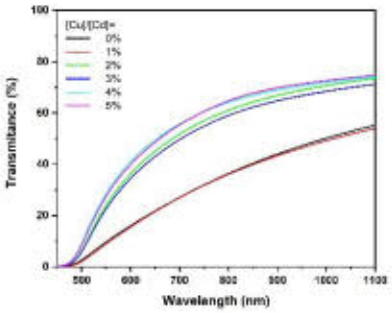
ریخت شناسی سطح نمونه‌ها توسط میکروسکپ نیروی اتمی مطالعه شد. تصاویر سه بعدی از سطح آن‌ها در شکل (۳) نمایش داده شده است. زبری متوسط سطح نمونه‌های S_1، S_2، S_3، S_4، S_5 و S_6 به ترتیب ١٦٣، ٨٩، ٥٥، ٩١، ٧٠ و ٥٤ نانومتر بدست آمد. نتایج مشخصه یابی AFM نشان می‌دهد که بطور کلی با افزایش غلظت ناخالصی مس زبری سطح کاهش می‌یابد.

مشخصه‌یابی نوری

به‌منظور بررسی خواص نوری نمونه‌ها طیف سنجی Uv-vis آنها بدست آمد. طیف مقایسه‌ای تغییرات عبور نمونه‌ها برحسب طول موج در شکل (٤) نمایش داده شده است. مطالعه این شکل نشان می‌دهد در اثر ناخالصی مس یک جابجایی آبی در لبه جذب مشاهده می‌شود [۹و۱۰]. همچنین به‌طور کلی با افزایش غلظت مس میزان عبور روند افزایشی از خود نشان می‌دهد که احتمالا به دلیل کاهش پراکندگی نور در اثر کاهش زبری سطح می‌باشد.



شکل ۳: تصاویر AFM نمونه ها (الف) S_1، (ب) S_2، (ج) S_3، (د) S_4، (ه) S_5 و (و) S_6



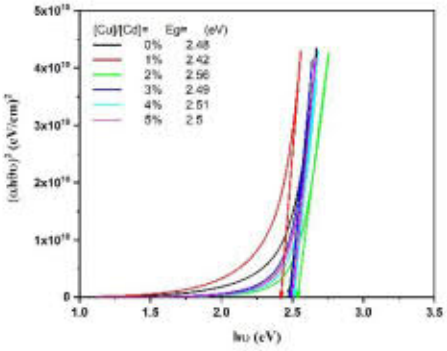
شکل ٤: نمودار مقایسه‌ای عبور نوری نمونه‌ها بر حسب طول موج

گاف نوری نمونه ها با استفاده از رابطه تاوک بدست آمد. شکل (٥) نمودارهای مقایسه‌ای تغییرات $(\alpha h\vartheta)^2$ بر حسب hυ لایه‌های نازک را نشان می‌دهد. مقدار گاف نمونه‌ها از مقدار گاف توده (٢,٢ eV) بزرگتر است [۱۱].

مشخصه‌یابی الکتریکی

اندازه‌گیری مقاومت ویژه، چگالی حامل‌ها و نوع رسانش نمونه‌ها به روش واندر پاو انجام شد و نتایج آن در جدول (۱) ارائه شده است. نتایج اندازه‌گیری اثر هال

نشان داد که نمونه‌ها نیم‌رسانای نوع n می‌باشند. مطالعه نتایج نشان می‌دهد که بطور کلی با افزایش ناخالصی مس مقاومت ویژه نمونه‌ها بدلیل افزایش پراکندگی حامل‌ها افزایش می‌یابد. افزایش پراکندگی در اثر افزایش مرز دانه-ها بدلیل کوچکتر شدن اندازه متوسط نانو بلورک‌ها و دانه‌ها می‌باشد.



شکل ٤: نمودار مقایسه‌ای تغییرات بر حسب نمونه ها

جدول ۱: مشخصات بر گرفته از نمونه‌ها

نمونه	t (nm)	ρ ($\times 10^{-1}$ Ω.cm)	n ($\times 10^{21}$ cm^{-3})
S_1	۷۵۰	۱٫۰٤	۱۷٫۵۱
S_2	۵۹۰	۱٫۰۳	۸٫۲۵
S_3	۹۰۲	۷٫٤۸	٤٫۷۱
S_4	٦٦۰	٦٫۸٦	٤٫٦
S_5	٦٦۰	۱۰٫٤۷	۳٫۱
S_6	٦۱۲	۹٫۸۱	۵٫٦

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، لایه‌های نازک اکسید کادمیم به روش اسپری پایرولیزیز تهیه شدند. بررسی ساختاری لایه‌ها نشان داد که آنها ساختار بس‌بلوری دارند. با افزایش غلظت مس شدت قله‌ها کاهش یافته است. مطالعه تصاویر FESEM نشان می‌دهد که لایه‌ها دارای ریختار دانه‌ای و همگن بوده است. نمونه تهیه شده در غلظت یک درصد مولی کمترین مقدار عبور را از خود نشان می‌دهد. گاف نوری نمونه‌ها در گستره ی ۲٫٤۲ تا ۲٫۵۱ eV قرار دارد.

مرجع‌ها

[1] Murat Soylu; *"Solution molarity dependent structural and optical properties of CdO nanostructured thin films"*; Optik - International Journal for Light and Electron Optics **216** (2020).

[2] N. Raja, V. S. Nagarethina, N. Manjula, C. Rajashree, M. Suganya, S. Balamurugan, K. Usharani and A. R. Balu; *"Structural, optical, electrical and catalytic properties of precursor solution-aged spray deposited undoped, Zn-doped and Ag-doped CdO thin films"*; Indian Academy of Sciences **43**. No. 117, (2020).

[3] P. Sakthive, S. Asaithambi, M. Karuppaiah, S. Sheikfareed, R. Yuvakkumar, G. Ravi; *"Different rare earth (Sm, La, Nd) doped magnetron sputtered CdO thin films for optoelectronic applications"*; Journal of Materials Science: Materials in Electronics **30**, No. 10 (2019) 9999-10012.

[4] Raghavendra Bairy, A. Jayarama, M. S. Murari; *"Significant effect of film thickness on morphology and third-order optical nonlinearities of $Cd_{1-x}Zn_xO$ semiconductor nanostructures for optoelectronics"*; Journal of Materials Science & processing **126**. No. 603 (2020).

[5] A. A. Dakhel; *"The crucial role of hydrogenation in the creation of ferromagnetic properties in W-doped TiO_2 nano-composite"*; Journal of the Australian Ceramic Society **56**, No. 4 (2020) 1291-1300.

[6] S. Sahare, R. K. Choubey, G. Jadhav, T. M. Bhave, S. Mukherjee, and S. Kumar; *"A comparative investigation of optical and structural properties of Cu-doped CdO-derived nanostructures"*; Journal of Superconductivity and Novel Magnetism **30**. No. 6 (2017) 1439-1446.

[7] R. K. Gupta, F. Yakuphanoglu and F. M. Amanullah; *"Band gap engineering of nanostructure Cu doped CdO films"*; Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures **43**. No. 9 (2011) 1666-1668.

[8] G. Jadhav, S. Sahare, D. Desai, T. M. Bhave, S. N. Kale, and R. K. Choubey; *"In Effect of Copper Doping on Physical Properties of Cadmium Oxide Thin Films"*; In book: Recent Trends in Materials and Devices; (2017) 163-167.

[9] M. Benhaliliba, C. E. Benouis, A. Tiburcio-Silver, F. Yakuphanoglu, A. Avila-Garcia, A. Tavira, R. R. Trujillo and Z. Mouffak; *"Luminescence and physical properties of copper doped CdO derived nanostructures"*; Journal of Luminescence **132,** No.10 (2012) 2653-2658.

[10] S. Sahare, R. K. Choubey, G. Jadhav, T. M. Bhave, S. Mukherjee and S. Kumar; *"A comparative investigation of optical and structural properties of Cu-doped CdO-derived nanostructures"*; Journal of Superconductivity and Novel Magnetism **30,** No. 6 (2017) 1439-1446.

[11] M. R. Sayasi and M. R. Fadavieslam; *"Influence of deposition conditions on structural, electrical, and optical properties of cadmium oxide thin films deposited using the spray pyrolysis technique"*; Journal of Materials sience: Materials in Electronics **31,** No. 21 (2020) 18320-18335.

سنتز چارچوب آلی-فلزی Ni-MOF به روش الکتروشیمیایی

صالحی ، شیوا[1] ؛ احسانی، محمدحسین[2] ؛ آقازاده، مصطفی[3]
[1] دانشکده فیزیک دانشگاه سمنان ، سمنان-روبروی پارک سوکان-پردیس شماره یک
[2] گروه فیزیک، دانشگاه سمنان، سمنان
3 پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای، تهران

چکیده
چارچوب های آلی-فلزی دسته ی جدیدی از مواد متخلخل هستند که کاربردهای فروانی دارند. از جمله این کاربردها ،استفاده از این مواد برای ساخت مواد فعال الکترودی در وسایل ذخیره کننده انرژی است. تا کنون این مواد با روش های متفاوتی سنتز شده اند اما ما در این پژوهش برای اولین بار توانستیم ذرات چارچوب های الی فلزی را بطور مستقیم با روش الکتروشیمی بر روی بستر الکترود سنتز کنیم. اصلی ترین مزیت این روش نسبت به روش های دیگر، سنتز مستقیم مواد بر روی الکترود است زیرا برای مصارف ذخیره انرژی حتما نیاز است که این مواد بر روی الکترود ترسیب شده باشند و نه بصورت پودری باشند. در این پژوهش با استفاده از روش الکتروشیمی، چارچوب آلی-فلزی Ni-MOF به طور مستقیم بر روی الکترود ترسیب شد. آنالیز پراش اشعه ایکس برای مشخص شدن ساختار کریستالی نمونه و تست FT-IR جهت آشکار شدن نوع پیوند های نمونه گرفته شد و جهت بررسی مورفولوژی تصویرگیری با میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام گرفت.
واژه های کلیدی: چارچوب های آلی فلزی ، سنتز الکتروشیمیایی،

Synthesis of Metal-Organic-FrameworKs(Ni-MOF) by Electrodeposition Method

Salehi, Shiva[1]; Ehsani, Mohammad hosein[2]; Aghazadeh, Mostafa[3]

[1] *Department of Physics, University of semnan, Semnan,*
[2] *Department of Physics, University of semnan, Semnan*
[3] *Institute of Nuclear Science and Technology, Tehran*

Abstract
We fabricate an innovative binder free metal organic frameworks Ni-MOF by a novel and facial reductive electrodeposition method. The prepared Ni-MOF had analyzed through X-ray diffraction and FT-IR . the result showed a crystalline structure and a good chemical binding in Ni-MOF molecules. The Fe-SEM analyses indicated a spherical morphology of Ni-MOF and a well size distribution of the particles with average size of 0.19μm.

Keywords: *electrodeposition method, Metal organic frameworks*

PACS No.

مقدمه
در سال های اخیر مواد چارجوب‌های آلی فلزی یا MOF1 به دلیل ویژگی-های منحصر بفردشان بسیار مورد توجه محققین قرار گرفته اند[1]. این نوع مواد ساختارهای نانو، جامد، بلوری و متخلخل هستند که ساختمان مولکولی آنها از دو بخش اصلی یون فلزی و لیگاندهای آلی تشکیل شده است. یون های فلزی به عنوان مراکز و لیگاندهای آلی به عنوان اتصال دهنده ها در ساختارها نقش دارند[2]. از ویژگی های این مواد می-توان به تخلخل بسیار بالا و در نتیجه ی آن، نسبت بالای سطح به حجم آنهاو اندازه یکنواخت تخلخل ها و تنوع بسیار زیاد این ترکیبات اشاره کرد. تنوع در نوع انتخاب یون های فلزی و لینکرها و روش های مختلف سنتز باعث بوجود آمدن انواع مختلفی از این دسته ساختارها شده است.

این نوع بلورها به دلیل ویژگیهای منحصر بفردشان دارای کاربردهای گسترده ایی در زمینه های مختلف

[1] Metal Organic Framework

پژوهش از جمله در حوزه کاتالیستی، سنسورها، فوتوکاتالیستی، جداسازی و ذخیره گازها، پزشکی ودارویی، سلول های سوختی و الکتروشیمیایی دارند [3-5]. امروزه ساختارهای MOF در حوزه الکتروشیمیایی به خصوص در ساخت ابر خازن ها علاقه محققین را به خود جلب کرده است و مقالات زیادی در این زمینه چاپ شده است [6]. این مواد تاکنون با روش های متفاوتی از جمله هیدروترمال و سولوترمال[7]، روش ماکروویو [8]،میکانوشیمیایی[9] و سونوشیمیایی [10] سنتز شده اند. یکی دیگر از روش های جدید سنتز، روش الکتروشیمیایی می‌باشد که در این پژوهش از این متد بهره گرفتیم.

سنتز چارچوب های آلی فلزی به روش الکتروشیمیایی، یک روش منحصر بفرد، جدید و کارامد در ترسیب مستقیم مواد چارچوب الی فلزی بر روی بستر است. در این روش واکنش گرها در الکترولیت حل می‌شوند و با برقراری جریان الکتریکی بین دو یا چند الکترود یک محصول جامد در سطح الکترود ترسیب می‌شود. چندین ویژگی که باعث برتری سنتز الکتروشیمیایی با سایر روش هاي سنتزي است عبارتند از: ترسیب مستقیم محصول بر روی بستر، کنترل محصولات در حال سنتز با تغییر جریان و ولتاژ کار، نظارت مستقیم بر روی محصول در حین انجام ازمایش، سادگی شرایط سنتز ،ارزان بودن تجهیزات آزمایش و عدم نیاز به فشار و دما خیلی بالا یا پایین .در سنتز الکتروشیمیایی کاتیون فلزی به صورت نیترات فلز در محلول اصلی ریخته می‌شود. به این صورت که در این روش محلول به صورت ترکیبی از نمک یا کلرید یون فلزی مورد نظر و مقدار مشخصی از مولکول آلی و الکترولیت تهیه می‌شود. پس از اعمال جریان بین دو الکترود، ابتدا طی واکنش الکتروشیمیایی، در نزدیک سطح کاتد، مولکولهای آب احیا می‌شوند و باعث افزایش pH می‌شوند. با افزایش pH مولکول های آلی دی پروتونه می‌شوند یعنی H^+ خود را از دست می‌دهند و سطح منفی آنها تمایل ترکیب با کاتیون فلزی محلول در الکترولیت را دارند به این ترتیب بلورهای MOF تشکیل می‌شوند و بر روی سطح کاتد ترسیب می‌شوند.مزیت اصلی سنتز کاتدی، تنوع در انتخاب یون ها فلزی و در نتیجه تنوع در مواد سنتز شده است. ما در این پژوهش چاچوب آلی-فلزی Ni-MOF را با روش الکتروشیمیایی بر روی الکترود ترسیب کردیم. هدف از انتخاب این روش سنتز، ترسیب مستقیم محصولات بر روی بستر بود تا در پژوهش های بعدی بتوانیم از مواد فعال بر روی بستر کاتد به عنوان الکترود در کاربردهای ابرخازنی استفاده کنیم. در روش های قدیمی متدوال، محصول نهایی به صورت پودر تهیه می‌شود و نیازمند پروسه های پیچیده دیگری است تا محصول بر روی الکترود ترسیب شود.

آماده سازی و سنتز نمونه Ni-MOF

جهت آماده سازی نمونه در ابتدا 1میلی مول از نمک نیترات نیکل $Ni(NO_3)6H_2O$ و به اندازه 1میلی مول از پودر ترفتالیک اسید H_2BDC در 30 سی سی محلول DMF توسط همزن مغناطیس به مدت 10 دقیقه حل شد. سپس برای انجام مرحله سنتز از منبع تغذیه کمک گرفته شد. الکترود کمکی گرافیت به آند و الکترود استیل تمیز به عنوان کاتد به دستگاه منبع تغذیه متصل شدند. دو الکترود با فاصله ی بهینه 10 سانتی متر داخل محلول قرار داده شدند. سپس بعد از برقراری جریان الکتریکی بین دو الکترود و با تنظیم جریان الکتریکی مناسب 0.1 آمپر بر سانتی متر مربع، ماده سبز رنگ Ni-MOF بر روی الکترود استیل (کاتد) به صورت الکتروانباشت، ترسیب شد. محصول بعد از خشک شدن در دمای اتاق، جهت انجام آنالیز، نگه داشته شد.

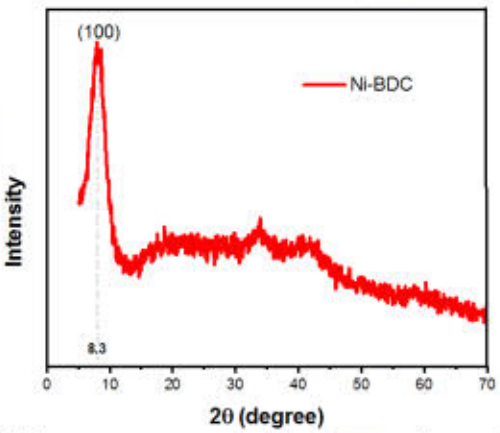
مشخصه یابی

برای مشخص شدن الگو ساختار شبکه، از نمونه Ni-MOF طیف پراش اشعه ایکس گرفته شد. همچنین برای تعیین

نوع پیوندها و شناسایی گونه های شیمیایی، از نمونه آنالیز طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز گرفته شد. جهت آگاهی از مورفولوژی نمونه، تصویر برداری با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام گرفت.

آنالیز پراش اشعه ایکس

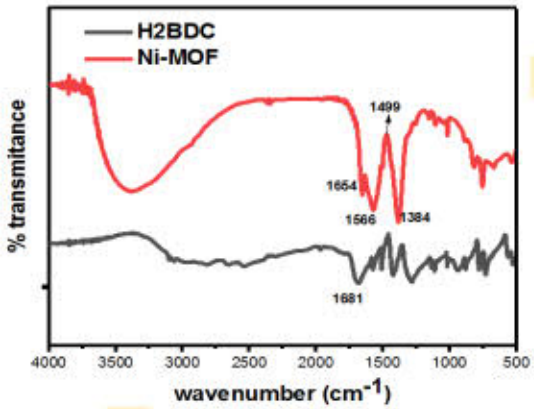
برای تایید ساختار بلوری از نمونه پراش اشعه ایکس گرفته شد. شکل 1) الگوی XRD نمونه را نشان می‌دهد. موقعیت پیک های نمونه در انطباق کامل با نمونه گزارش شده در مقالات را دارد[11]. پیک شارپ در مکان حدودا $2\Theta= 8.3°$ که منطبق بر صفحه (100) است، بزرگترین پیک در ساختار های چارچوب های آلی فلزی است را در الگوی Ni-MOF مشاهده می‌شود[12,13].



شکل 1) الگو پراش اشعه ایکس نمونه Ni-MOF

طیف سنجی مادون قرمز

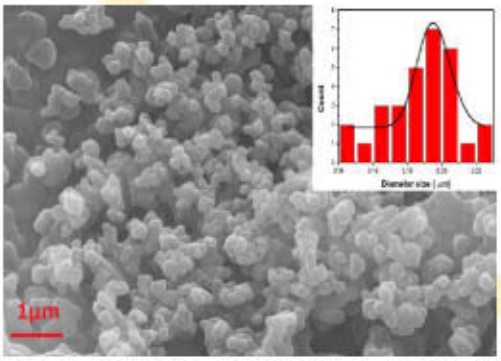
به کمک طیف سنجی مادون قرمز نوع پیوندهای مراکز یونی به لیگاندها آلی در نمونه ی Ni-MOF مشخص شد. در شکل 2) الگو طیف مادون قرمز نمونه خالص لیگاند H_2BDC و نمونه سنتز شده Ni-MOF را نشان می‌دهد. عدد موج در مکان $1681\ cm^{-1}$ (C=O) که مربوط به لیگاند خالص است ، در نمونه سنتز شده مشاهده نشد که نشان میدهد نمونه سنتز شده عاری از لیگاند خالص است.عدد موج در گستره $3340\ cm^{-1}$ مربوط به ارتعاشات کششی پیوند OH در مولکول آب است [14]. ارتعاشات نامتقارن و متقارن پیوندها در گروه عاملی $-COO^-$ در حدود $1586\ cm^{-1}$ و $1384\ cm^{-1}$ قابل مشاهده است [15]. این شواهد نشان می‌دهد که یون های فلزی Ni^{2+} بخوبی با لیگاند آلی BDC^{2-} پیوند برقرار کرده و نمونه Ni-MOF با موفقیت سنتز شده.



شکل 2) طیف مادون قرمز نمونه Ni-MOF

تصویر برداری با میکروسکوپ الکترونی روبشی

شکل 3) تصویر SEM از نمونه Ni-MOF را نشان می‌دهد. ذرات همه به صورت کروی و با اندازه قطر میانگین 0.19 میکرومتر هستند. همچنین توزیع یکنواخت این ذرات حاکی از شرایط پایدار و مناسب سنتز است.

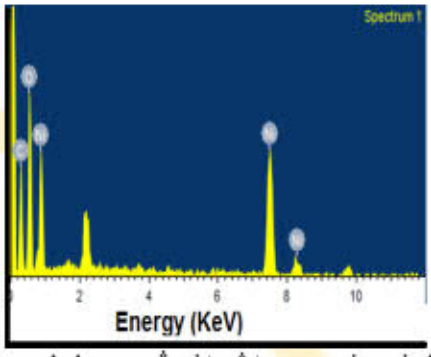


شکل3) تصویر SEM نمونه Ni-MOF و نمودار توزیع اندازه ذرات

طیف سنجی پراش انرژی و طول موج اشعه ایکس

برای شناسایی عناصر موجود در نمونه Ni-MOF از آنالیز EDX استفاده کردیم.شکل 4) طیف سنجی پراش انرژی و طول موج اشعه ایکس را نشان می-

دهد. بر اساس داده های حاصل از آنالیز که در جدول 1) نشان داده شده است، نمونه از اتم های Ni، O و C با درصد وزنی به ترتیب 34.73، 32.34 و 32.93 تشکیل شده بود و هیچ گونه اتم ناخالصی در نمونه مشاهده نشد.



شکل 4) طیف سنجی پراش انرژی و طول موج اشعه ایکس.

جدول1 : نتایج حاصل از طیف سنجی پراش انرژی و طول موج اشعه ایکس

عناصر	درصد وزنی	درصد اتمی
کربن	32.93	51.21
اکسیژن	32.34	37.75
نیکل	34.73	11.05
مجموع	100	

نتیجه گیری

ما در این پژوهش موفق شدیم نمونه Ni-MOF با روش جدید و کارامد الکتروشیمیایی سنتز کنیم. نمونه سنتز شده Ni-MOF تحت آنالیز های XRD و FT-IR قرار گرفت که نتایج بخوبی تشکیل یک ساختار بلوری منحصربفرد مواد چارچوب های فلزی را نشان داد و آنالیز طیف سنجی مادون قرمز بخوبی کوردینه شدن هسته فلزی با لیگاندهای آلی را ثابت کرد. جهت بررسی مورفولوژی سطحی، نمونه تحت روبش با میکروسکوپ الکترونی قرار گرفت. نتایج توزیع یکنواخت ذرات با اندازه تقریبی 0.19 میکرومتر را نشان داد. طیف سنجی پراش انرژی و طول موج اشعه ایکس، نمونه را عاری از هرگونه اتم ناخالصی نشان داد. از ماده Ni-MOF سنتز شده می-توان در زمینه ذخیره انرژی بخصوص کاربردهای ابرخازنی استفاده کرد زیرا این مواد به دلیل تخلخل بالا و ساختار توام آلی و فلزی که دارند خصوصیات ذخیره انرژی خوبی از خود نشان می‌دهند که ما قصد داریم در پژوهش های بعدی از این مواد در راستای کاربرد های ابرخازنی شان تحقیق کنیم.

مرجع ها

[1] D. Capková, M. Almáši, T. Kazda, O. Čech, N. Király, P. Čudek, A.S.Fedorková, V. Hornebecq, " Metal-Organic Framework MIL-101(Fe)-NH2 as an Efficient Host for Sulphur Storage in Long-Cycle Li-S Batteries", *Electrochimica Acta*, **doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136640**

[2] Y. Seo, P. A. Shinde, S. Park, S. Ch. Jun, "Selfassembled bimetallic cobalt–manganese metal–organic framework as a highly efficient, robust electrode for asymmetric supercapacitors", (2019), **doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135327**

[3] P.B. So, H.T. Chen, C.H. Lin, "synthesis and particle size control of iron metal organic framework for diclofenac drug delivery", "*Microporous and Mesoporous Materials*" (2020),**doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110495**.

[4] Y.Y. Tong, Y.F. Li, L. Sun, R. Yang, S. Zhang, Y. Fu, L. Cao, R. Chen, "The prominent photocatalytic activity with the charge transfer in the organic ligand for [Zn4O(BDC)3] MOF-5 decorated Ag3PO4 hybrids" , *Separation and Purification Technology* (2020),**doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117142**

[5] X. Li, J. Zheng, Ch. He, Ke Wang, W. Chai, Y. Duan, B. Tang, Y. Rui," MOF-derived CueC loaded with SnOx as a superior anode material for lithium-ion batteries" *Electrochimica Acta* **326 (2019) 134960**

[6] W. Jiang, J. Pan, X. Liu," A novel rod-like porous carbon with ordered hierarchical pore structure prepared from Al-based metal-organic framework without template as greatly enhanced performance for supercapacitor" *Journal of Power Sources*, **409 (2019) 13–23**

[7] Y. Wang, X. Fu, T.Zhang, T. Xin, Ch. Lu, D. Yan," Solvothermal syntheses and properties of europium metal organic framework with 1, 3-bis(carboxymethyl)imidazolium chloride ionic liquid*" Journal of Molecular Structure* ,**1200 (2020) 127081**

[8] Y Thi Dang, H.T. Hoang, H.C. Dong, K.-B. Thi Bui, L.H.T. Nguyen, T.B. Phan, Y. Kawazoe, T.L.H. Doan," Microwave-assisted Synthesis of Nano Hf- and Zr-based Metal-Organic Frameworks for Enhancement of Curcumin Adsorption", *Microporous and Mesoporous Materials*,**doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110064**.

[9] D. Chen, J. Zhao, P. Zhang, S. Dai," Mechanochemical Synthesis of Metal-organic Frameworks", *Polyhedron* (2019), **doi.org/10.1016/j.poly.2019.01.024**

[10] F. Parsa, M. Ghorbanloo, M.Y. Masoomi, A. Morsali, P.C. Junk, J. Wang, "Ultrasoundassisted synthesis and characterization of new metal-organic framework based on azobenzene-4,4-dicarboxylic acid: Precursor for the fabrication of Co3O4 nano-particles", Ultrasonics Sonochemistry (2018), **doi.org/ 10.1016/j.ultsonch.2018.03.014**

[11] Y. Jiao, J. Pei, D. Chen, Ch. Yan, Y. Hu, Q. Zhang, G. Chen," Mixed-metallic MOF based electrode materials for high performance hybrid supercapacitors" *J. Mater. Chem.* A, **2017, 5, 1094**

[12] J. Yang, P. Xiong, Ch. Zheng, H. Qiu , Mi. Wei," Metal–organic frameworks: a new promising class of materials for a high performance supercapacitor electrode*" J. Mater. Chem.* A, 2014, **DOI: 10.1039/c4ta04140b**

[13] M. Azadfalah , A. Sedghi, H. Hosseini," Synergistic effect of Ni-based metal organic framework with grapheme for enhanced electrochemical performance of supercapacitors*" Journal of Materials Science* (2019), **doi.org/10.1007/s10854-019-01593-6**

[14] J. Yang, P. Xiong, Ch. Zheng, H. Qiu, M. Wei," Metal–organic frameworks: A new promising class of material for high performance supercapacitor electrode*" Journal of Materials Chemistry A*, **DOI: 10.1039/x0xx00000x**

[15] Y. Jiao, J. Pei, Ch. Yan, D.Chen, Y. Hu, G. Chen," Layered Nickel metal-organic framework for high performance alkaline battery-supercapacitor hybrid deceives," *J. Mater. Chem. A*, **2013, 00, 1-3**

شناسایی فوتوالکتروشیمیایی گلوکز با استفاده از نانوسیم‌های شاخه دار TiO_2

سعادتی، علی اکبر[۱]؛ ناصری، نعیمه[۱*]

[۱] دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شریف، تهران

*نویسنده مسول: naseri@sharif.edu

چکیده

بیماری دیابت یکی از مهمترین اختلالات در حوزه سلامت در قرن ۲۱ است. با گسترش بیماری دیابت و ضرورت تحقیقات در صنایع غذایی، نیاز به حسگرهای گلوکز بیش از پیش احساس می‌شود. در این پژوهش نانوسیم‌های شاخه‌دار TiO_2 به روش هیدروترمال بر روی زیرلایه FTO رشد داده شدند و به منظور ساخت حسگر فوتوالکتروشیمیایی بدون آنزیم گلوکز مورد استفاده قرار گرفتند. آزمون‌های پراش پرتو ایکس (XRD) و طیف‌سنجی بازتابی نفوذی (DRS) تشکیل تیتانیوم دی اکسید را در فاز کریستالی آناتاز تایید کردند. با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) شاخه‌های ریزی با اندازه‌ای در حدود ۶۵ نانومتر بر روی هر یک از نانوسیم‌های TiO_2 مشاهده گردید. حساسیت نانوسیم‌ها نسبت به گلوکز با استفاده از آزمون جریان‌سنجی بر حسب زمان در یک سلول فوتوالکتروشیمیایی سه الکترودی حاوی محلول ۰/۱ مولار سدیم نیترات بررسی شد. در این روش هر بار مقدار ۲۰ میکرولیتر محلول ۰/۱ مولار گلوکز به محلول اضافه گردید و جریان الکتریکی نانوسیم‌ها تحت تابش نور فرابنفش (با طول موج ۳۶۸ نانومتر) اندازه‌گیری شد. در هر مرحله تزریق گلوکز، نانوسیم‌های TiO_2 از خود پاسخ‌دهی نشان دادند تا اینکه غلظت گلوکز در الکترولیت به مقدار ۰/۱ میلی مولار رسید. تحت این شرایط حساسیت نانوسیم‌های شاخه‌دار TiO_2 برابر با ۶/۲ $\mu A/mM\,cm^2$ اندازه‌گیری شد و ناحیه خطی قابل تشخیص نیز ۰/۱ - ۰ mM انتخاب گردید.

واژه های کلیدی: نانوسیم های شاخه دار TiO_2، حسگر گلوکز، روش فوتوالکتروشیمیایی

Photoelectrochemical sensing of glucose using branched TiO_2 nanowires

Saadati, Ali-Akbar[1]; Naseri, Naimeh[1*]

[1] *Department of Physics, Sharif University of Technology, Tehran, Iran*
[*] *Corresponding author E-mail: naseri@sharif.edu*

Abstract

Diabetes is one of the most important public health disorders in the 21st century. Emergence of diabetes mellitus and necessity of research in food call for the need of fast glucose detection. Here, a non-enzymatic photoelectrochemical (PEC) glucose sensor based on TiO_2 branched nanowires has been synthesized by hydrothermal method. X-ray diffraction (XRD) pattern and diffuse reflectance spectroscopy confirmed formation of titanium dioxide in anatase crystalline phase. Based on scanning electron microscopy (SEM) tiny branches with average size of about 65 nm were also observed on each TiO_2 nanowire. Sensitivity of the nanowires toward glucose was examined using choronoamperometry method in a three electrode photoelectrochemical cell filled by 0.1 M sodium nitrate solution as supporting electrolyte. 20 µL of aqueous glucose solution (0.1 M) was added to electrolyte step by step and for each, the photocurrent of the structure was measured under ultraviolet light (λ = 368 nm) irradiation. TiO_2 nanowires showed photoresponse in each step until the amount of glucose level in electrolyte was reached to 0.1 mM. In this method, sensitivity of the TiO_2 branched nanowires was measured to be 6.2 $\mu A/mM.cm^2$ with a detection in the range of 0-0.1 mM.

Keywords: *TiO_2 Branched-nanowire, Glucose Sensor, Photoelectrochemical*

PACS No. *61.46.+w; 87.64.−t; 87.80.−y; 68.65.Pq*

مقدمه

با توجه به گزارشات سازمان بهداشت جهانی[۱] (WHO)، دیابت یکی از مهم‌ترین اختلالات حوزه سلامت در قرن ۲۱ است [۱]. حسگرهای آنزیمی گلوکز بعد از اینکه برای اولین بار توسط کلارک[۲] و لیان[۳] در سال ۱۹۶۲ ساخته شدند، برای تشخیص دیابت توسعه یافتند. این نسل از حسگرها جدا از انتخاب‌گری و حسگری خوبی که دارند، به شدت تحت تاثیر عوامل محیطی همانند دما و pH قرار می‌گیرند [۲]. همچنین، پیچیدگی فرایند نشاندن آنزیم بر سطح آنها، قابلیت بازتولید و پایداری شیمیایی آنها را محدود می‌کند [۳]. بنابراین توسعه حسگرهای بدون آنزیم و ارزان در این حوزه که از نظر اقتصادی به صرفه باشد امری بسیار ضروری است. در بین سه روش مرسوم شناسایی بدون آنزیم گلوکز، شامل روش الکتروشیمیایی، اپتیکی و فوتوالکتروشیمیایی، حسگرهای فوتوالکتروشیمیایی با بهره‌گیری از فواید دو روش دیگر، حسگرهایی حساس، ارزان و سریع هستند. جریان الکتریکی زمینه در آنها کم است و به روش‌های ساده ساخته می‌شوند [۴، ۵].

نانوساختارهای TiO_2 با ویژگی‌هایی چون زیست سازگاری، پایداری فیزیکی و شیمیایی، گاف نواری عریض و قابلیت اکسید کنندگی بالا، موادی با خاصیت فوتوکاتالیستی قوی هستند. بر همین اساس، این نانومواد تاکنون در زمینه‌های بسیاری ازجمله سلول‌های خورشیدی وسیستم‌های تجزیه آب [۶]، ابرخازن‌ها و زیست حسگرها [۷] مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. نانوسیم‌های TiO_2 به دلیل یک بعدی بودن ساختار آنها، نسبت سطح به حجم بالایی دارند و از این رو سطح قابل توجهی را در تماس با محیط پیرامون ایجاد می‌کنند. شاخه‌دار کردن نانوسیم‌ها همچنین می‌تواند به هرچه بیشتر شدن سطح کمک کند. در این پژوهش ما به ساخت نانوسیم‌های شاخه‌دار TiO_2 به روش هیدروترمال پرداخته‌ایم و از آن برای شناسایی فوتوالکتروشیمیایی گلوکز استفاده کرده‌ایم.

روش آزمایشگاهی

ساخت نانوسیم‌های شاخه‌دار TiO_2

در فرایند ساخت محلول هیدروترمال، ابتدا ۳/۵ میلی‌لیتر آب و ۰/۳۶۵ گرم پتاسیم‌تیتانیوم‌اکساید اکسالات دی‌هیدرات (PTO) با یکدیگر مخلوط شده و به مدت ۳۰ دقیقه در دمای $^{\circ}C$ ۵۰ هم زده شدند. سپس محلول تا دمای $^{\circ}C$ ۴ سرد شده و مقدار ۱۶/۵ میلی لیتر دی‌اتیلن‌گلیکول به آن اضافه گردید. محلول بدست آمده به مدت ۹۰ دقیقه در دمای اتاق در شرایط همزنی قرار گرفت و در انتها محلول شفاف کاملا یکنواختی بوجود آمد. برای رشد نانوسیم‌های شاخه‌دار TiO_2 قطعه FTO درون ۲۰ میلی لیتر محلول هیدروترمال، با زاویه ۶۰ درجه طوری که سطح رسانای آن رو به پایین باشد به دیواره اتوکلاو تکیه داده شد. فرایند هیدروترمال با انتقال گرما با نرخ $^{\circ}C/min$ ۲/۵ به اتوکلاو شروع شد و تا رسیدن دما به $^{\circ}C$ ۲۰۰ ادامه یافت. سپس قطعه به مدت ۶ ساعت در این دما باقی ماند و پس از آن دمای اتوکلاو بعد از گذشت ۴ ساعت به دمای اتاق رسید. پس از اتمام فرایند هیدروترمال، نانوسیم‌ها چندین بار با آب و اتانول شسته شده و در آخرین مرحله به مدت یک ساعت در دمای $^{\circ}C$ ۵۰۰ پخت شدند.

مشخصه‌یابی نانوسیم‌های شاخه‌دار TiO_2

ساختار کریستالی و شکل نانوسیم‌ها به ترتیب توسط طیف سنجی پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مورد بررسی قرار گرفت. ویژگی جذب نانوسیم‌ها در طول موج‌های مختلف بر اساس تکنیک طیف سنجی عبوری با حد تفکیک ۱nm مطالعه شد. برای بررسی عملکرد نانوسیم‌ها نسبت به گلوکز از روش فوتوالکتروشیمیایی استفاده گردید که در آن حساسیت نانوسیم‌ها درون سلول شیشه‌ای مجهز به دریچه کوارتز حاوی ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۰/۱ مولار سدیم نیترات ($NaNO_3$) با استفاده از الکترود مرجع Ag/AgCl و الکترود مقابل Pt و دستگاه اندازه‌گیری جریان الکتریکی، تحت تابش نور فرابنفش با طول موج ۳۶۸ نانومتر اندازه‌گیری شد. در سنجش حساسیت هر بار مقدار ۲۰ میکرولیتر محلول ۰/۱ مولار گلوکز به محلول الکترولیت اضافه گردید و پس

---

[۱] World Health Organization

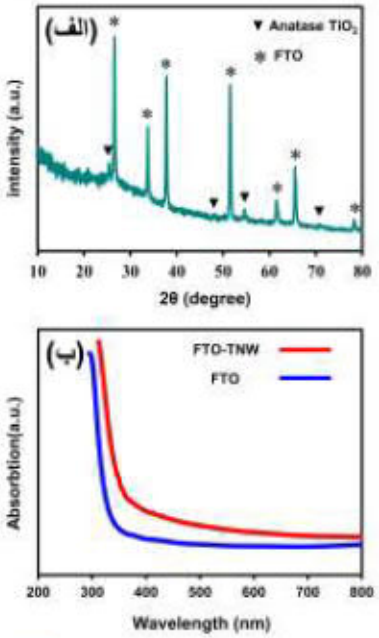
[۲] Clark

[۳] Lyons

از همزنی، جریان الکتریکی آن اندازه‌گیری شد. این روند به همین شکل ادامه یافت تا جایی که دیگر تغییری در جریان مشاهده نگردید.

نتایج

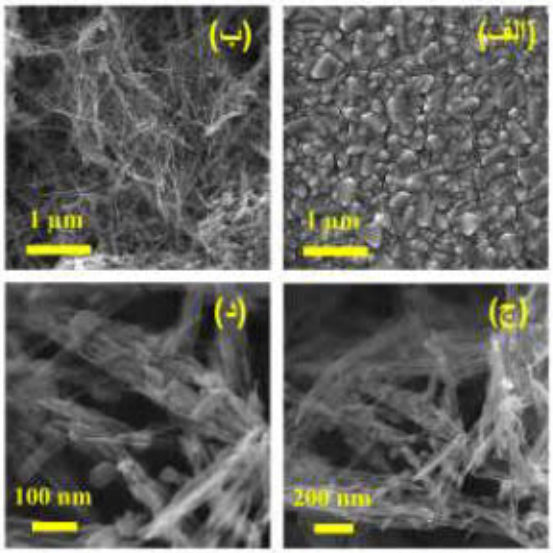
شکل ۱ الف) طیف پراش پرتو ایکس نانوسیم‌های TiO_2 را نشان می‌دهد که بر روی زیرلایه FTO رشد کرده‌اند. در این نمودار پیک‌های مربوط به زیرلایه FTO که با علامت * مشخص شده‌اند به خوبی نمایان و آشکار هستند [۸]. در این طیف پیک‌هایی با شدت بسیار کم نیز مشاهده می‌شوند که مربوط به فاز کریستالی آناتاز TiO_2 هستند [JCPDS-21-1272]. گرچه پیک‌های مربوط به TiO_2 نسبت به پیک‌های زیرلایه FTO بسیار کم شدت هستند اما به خوبی فاز آناتاز TiO_2 را نشان می‌دهند. این موضوع می‌تواند به دلیل ضخامت کم ساختار TiO_2 باشد که باعث شده تا بیشترین بازتاب پرتو تابشی در طیف سنجی XRD از سطح FTO صورت پذیرد و پیک‌های مربوط به آن شدت‌های بیشینه دارند. شکل ۱ ب) طیف جذب اپتیکی نانوسیم‌ها را در مقایسه با زیرلایه FTO نشان می‌دهد. با توجه به این شکل نانوسیم‌های TiO_2 طول موج‌های بلندتری را نسبت به زیرلایه FTO جذب می‌کنند که این امر نیز خود حاکی از تشکیل نانوسیم‌ها بر روی زیرلایه است [۹]. شکل ۲ تصویر SEM زیرلایه FTO و نانوسیم‌های TiO_2 را با بزرگنمایی‌های مختلف نشان می‌دهد. شکل ۲ الف) تصویر سطح زیرلایه FTO است که به عنوان مرجع آورده شده است. شکل ۲ ب) شبکه نانوسیم‌های TiO_2 را در بزرگنمایی برابر با شکل ۲ الف) نشان می‌دهد. همانطور که از این شکل پیداست ساختاری کاملا متخلخل بر روی زیرلایه FTO تشکیل شده است. با تمرکز بیشتر روی ساختار مشاهده می‌شود که این شبکه متخلخل از کنار هم قرار گرفتن تعداد زیادی نانوسیم که در جهت‌های مختلف در هم فرورفته‌اند ایجاد شده است (شکل ۲ ج)). با نگاهی دقیق‌تر با بزرگنمایی بیشتر، به وضوح دانه‌هایی بر روی نانوسیم‌ها قابل مشاهده هستند که به طور یکنواخت در سرتاسر شبکه پخش شده‌اند (شکل ۲ د)). هرچند با توجه به این شکل‌ها طول نانوسیم‌ها قابل اندازه‌گیری نیست اما ضخامت انها به طور متوسط برابر با ۸۰ نانومتر واندازه شاخه‌ها (دانه‌ها) نیز حدودا ۶۵ نانومتر اندازه‌گیری شد.



شکل ۱ : الف) طیف پراش پرتو ایکس (XRD) و ب) طیف جذب اپتیکی زیرلایه FTO و نانوسیم‌های شاخه‌دار TiO_2.

متاسفانه به دلیل استفاده از زیرلایه شیشه‌ای (زیرلایه FTO) امکان تصویربرداری از قسمت عرضی نانوسیم‌ها میسر نگردید و طول نانوسیم‌های رشد یافته بر روی زیرلایه مشخص نشد. شکل ۳ نتیجه عملکرد نانوسیم‌ها را نسبت به گلوکز تحت تابش نور فرابنفش نشان می‌دهد. شکل ۳ الف) نمودارهای جریان-زمان نانوسیم‌ها را نشان می‌دهد که تحت تابش و قطع تابش نور و در غلظت‌های مختلف گلوکز در ولتاژ ۰/۵ ولت اندازه‌گیری شده‌اند. هر بار مقدار ۲۰ میکرولیتر محلول ۰/۱ مولار گلوکز به الکترولیت اضافه گردید و غلظت آن در محلول هر بار به اندازه ۰/۰۲ میلی مولار افزایش یافت. پس از همزنی کامل، جریان الکتریکی نانوسیم‌ها اندازه‌گیری و ثبت شد. با توجه به این شکل نانوسیم‌ها به سرعت نسبت به تغییر وضعیت تابش نور از خود عکس العمل نشان داده که نشان دهنده خاصیت فوتوکاتالیستی خوب آنهاست. این شکل حساسیت نانوسیم‌ها را نسبت به گلوکز تحت تابش نور فرابنفش نشان می‌دهد. برای آشکار ساختن بهتر این رفتار نمودار جریان الکتریکی نانوسیم‌ها بر حسب غلظت گلوکز در شکل ۳ ب)

رسم شده است. مطابق با این شکل جریان نانوسیم‌ها با افزایش غلظت گلوکز (از صفر تا ۰/۱۰ میلی مولار) به طور خطی افزایش می‌یابد تا اینکه در نهایت به مقدار ثابت حدودا $3\mu A/cm^2$ رسیده است.

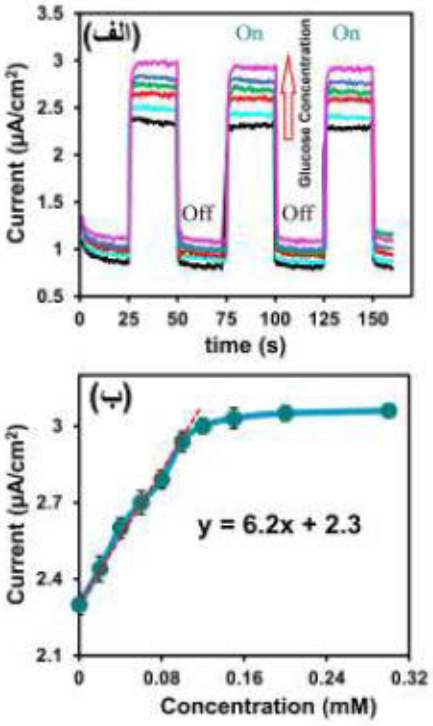


شکل۲ : تصاویر SEM مربوط به الف) زیرلایه FTO و (ب – د) نانوسیم‌های شاخه‌دار TiO_2 با بزرگنمایی‌های مختلف.

با اندازه‌گیری شیب این ناحیه حساسیت نانوسیم‌ها نسبت به گلوکز $6/2\mu A/mM.cm^2$ اندازه‌گیری شده است. با توجه به اینکه ناحیه خطی قابل تشخیص به آن قسمت از نمودار جریان–غلظت اطلاق می‌شود که در آن جریان الکتریکی حسگر با افزایش غلظت گلوکز افزایش می‌یابد، بنابراین ناحیه تشخیص با توجه به توضیحات فوق و آنچه از این شکل استنباط می‌شود برابر با mM ۰/۱۰ - ۰ است.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش نانوسیم‌های شاخه‌دار TiO_2 به روش هیدروترمال بر روی زیرلایه FTO رشد داده شدند و حساسیت آنها نسبت به گلوکز تحت تابش نور فرابنفش بررسی شد. تصاویر SEM شبکه متخلخلی را نشان دادند که از در هم فرو رفتن نانوسیم‌ها با شاخه های کوچکی بر سطح بوجود آمده است. در انتها حساسیت نانوسیم‌های شاخه‌دار با استفاده از روش جریان سنجی در غلظت‌های مختلف گلوکز مورد بررسی قرار گرفت و حساسیت و ناحیه خطی شناسایی آن به ترتیب $6/2\mu A/mM.cm^2$ و mM ۰/۱۰ - ۰ اندازه‌گیری شد.



شکل۳ : الف) نمودار جریان الکتریکی نانوسیم‌ها تحت حالت روشن و خاموش نور در غلظت‌های مختلف گلوکز و ولتاژ اعمالی ۰/۵ ولت (غلظت گلوکز از پایین به بالا به ترتیب ۰، ۰/۰۲، ۰/۰۴، ۰/۰۶، ۰/۰۸ و ۰/۱ میلی مولار می‌باشد) و ب) نمودار جریان الکتریکی الکترود بر حسب غلظت گلوکز.

مرجع‌ها

[1] D. Atlas, International diabetes federation. IDF Diabetes Atlas, 7th edn. Brussels, Belgium: International Diabetes Federation, (2015).

[۲] S. Park, H. Boo and T.D. Chung; "Electrochemical non-enzymatic glucose sensors"; *Analytica chimica acta* **556**, No.1 (2006) 46-57.

[۳] P. Chakraborty, S. Dhar, K. Debnath, T. Majumder and S.P. Mondal; "Non-enzymatic and non-invasive glucose detection using Au nanoparticle decorated CuO nanorods"; *Sensors and Actuators B: Chemical* **283**, (2019) 776-785.

[۴] F.E. Osterloh; "Inorganic nanostructures for photoelectrochemical and photocatalytic water splitting"; *Chemical Society Reviews* **42**, No. 6 (2013) 2294-2320.

[۵] W.W. Zhao, J.J. Xu and H.Y. Chen; "Photoelectrochemical bioanalysis: the state of the art"; *Chemical Society Reviews* **44**, No. 3 (2015) 729-741.

[۶] M. Ni, M.K. Leung, D.Y. Leung and K. Sumathy; "A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO_2 for hydrogen production"; *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **11**, No. 3 (2007) 401-425.

[۷] K.S. Mun, S.D. Alvarez, W.Y. Choi and M.J. Sailor; "A stable, label-free optical interferometric biosensor based on TiO_2 nanotube arrays"; *Acs Nano* **4**, No. 4 (2010) 2070-2076.

[۸] Y. Kong, H. Sun, W. Fan, L. Wang, H. Zhao, X. Zhao and S. Yuan; "Enhanced photoelectrochemical performance of tungsten oxide film by bifunctional Au nanoparticles"; *RSC advances* **7**, No. 25 (2017) 15201-15210.

[۹] Y. Xie, L. Wei, G. Wei, Q. Li, D. Wang, Y. Chen, S. Yan, G. Liu, L. Mei and J. Jiao; "A self-powered UV photodetector based on TiO_2 nanorod arrays"; *Nanoscale research letters* **8**, No. 1 (2013) 188.

تحلیل تاثیر تابش بر آسیب میکروساختاری و تولید بهمن برخوردی در ساختار زیرکونیوم خالص با استفاده از شبیه سازی اتمی

باسعادت ، محمدرضا ؛ پیامی، محمود

سازمان انرژی اتمی ایران، پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای، پژوهشکده فیزیک و شتابگرها، تهران

چکیده

زیرکونیوم به دلیل ویژگیهای منحصر به فرد، کاربرد وسیعی در راکتورهای هسته ای، به ویژه در ساختار غلاف سوخت، دارد. نحوه تغییر و تحول در میکروساختار زیرکونیوم بر اثر تابش که منجر به تولید نقیصه از جمله زوج فرنکل می شود، از جمله مواردی است که در خواص مکانیکی غلاف سوخت بسیار حائز اهمیت است. در این پژوهش به بررسی نحوه تشکیل این نقیصه در اثر تابش تحت زوایا و انرژی های مختلف در ساختار زیرکونیوم خالص پرداخته و پدیده بهمن برخوردی را بررسی کرده ایم. همچنین با توجه به اینکه راکتورها در دماهای بالا کار می کنند، اثر دما بر تعداد و نحوه تشکیل این نقیصه مورد بررسی قرار گرفته است.

واژه های کلیدی: *آسیب تابشی، زیرکونیوم، دینامیک مولکولی، زوج فرنکل، بهمن برخوردی*

Analysis of the irradiation damage effects and collision cascade on Zr microstructure using atomistic simulation

Basaadat, Mohammad-Reza; Payami, Mahmoud

Physics & Accelerators Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, Tehran

Abstract

Because of unique properties, zirconium has a lot of applications in nuclear reactors and especially in fuel cladding structure. The evolution process of Zr microstructure due to irradiation, which causes to create defects such as Frenkel pair (FP), is very important in mechanical properties of fuel cladding. In this study, we have considered the details of irradiation-induced defects at different incident angles and energies as well as the collision-cascade phenomenon in pure Zr structure. Because the reactors always work on high temperatures, we have also taken a look at temperature effects on creation of FP.

***Keywords**: Irradiation damage, Zirconium, Molecular Dynamics, Frenkel Pair, Collision Cascade*

PACS No.

مقدمه

یکی از مهمترین اجزای راکتور غلاف سوخت است و به دلیل سطح مقطع پایین جذب نوترون، سختی زیاد، شکل پذیری مناسب و مقاومت در برابر خوردگی، مواد غلاف را از آلیاژهای زیرکونیومی تهیه می کنند [۱-۳]. بسیاری از مولفه های مورد استفاده در راکتورها در معرض تابش ذرات پر انرژی تولید شده از پدیده شکافت هستند. بنابراین از آنجا که راکتورها در دماهای بالا و تحت تابش کار می کنند، بررسی اثر دما و حضور ذرات پر انرژی تابیده شده بر ساختار زیرکونیوم، تاثیر به سزایی در درک ما از نحوه تغییرات میکروساختاری غلاف دارد. غلاف سوخت عموما از آلیاژهای زیرکونیومی ساخته شده است (مانند Zr-1%Nb) که بررسی تاثیر تابش بر نحوه تغییر میکروساختاری زیرکونیوم و تعداد زوج فرنکل تولید شده به ازای انرژی های مختلف ذرات تابشی، نقش موثری در تغییر پایداری مکانیکی [۴] و در نتیجه عمر مفید غلاف خواهد داشت. از جمله کارهایی که در این زمینه انجام شده [۵-۶] پژوهشی است که توسط وودیینگ و همکارانش صورت گرفته و در آن به بررسی تعداد زوج فرنکل تولید شده در دمای ۱۰۰ کلوین در ساختار زیرکونیوم پرداخته شده است و

همچنین بررسی دقیقی بر روی کلاسترهای تولیدی شده از تهی جای ها و بین نشین ها انجام شده است.

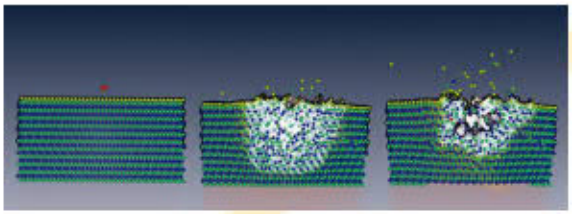
در این مقاله ابتدا ساختار تعادلی زیرکونیوم خالص در دمای صفر را تحت تابش در زوایای مختلف با انرژی های متفاوت قرار داده و پس از واهلش سیستم، تعداد زوج فرنکل های تشکیل شده را مورد بررسی قرار می دهیم. سپس به بررسی نحوه تشکیل بهمن برخوردی پرداخته و نهایتا به بررسی اثر دما بر تشکیل این زوجهای فرنکل می پردازیم.

روش های محاسباتی

محاسبات انجام شده از طریق شبیه سازی اتمی با استفاده از بسته نرم افزاری لمپس [۷] انجام شده است. پتانسیل بین اتمی استفاده شده برای بلور زیرکونیوم خالص از نوع فینیس-سینکلر می باشد [۸]. این پتانسیل ها در زمره پتانسیل های EAM است و برای عناصر فلزی و آلیاژ های آن به کار می رود.

محاسبات بر اساس دینامیک مولکولی در دماهای مختلف انجام شده است. به این ترتیب که ابتدا ساختار زیرکونیوم خالص با ۲۴۰۰۰ اتم تشکیل شده و بهینه سازی آن از طریق آنسامبل NPT انجام می شود. ثابت های شبکه در راستاهای a و c به ترتیب ۳/۲۰۹ و ۵/۲۴۰ آنگستروم می باشند که در توافق خوبی با نتایج تجربی (۳/۲۳۲ و ۵/۱۴۰ [۹]) هستند. پس از انجام بهینه سازی های شبکه، تابش اولیه به سیستم وارد شده و اتم اولیه را از مکان خود در ساختار حرکت می دهد. این اتم که به عنوان اولین اتم جابجا شده (PKA) شناخته می شود، در صورت داشتن انرژی کافی به اتمهای مجاورش برخورد کرده و باعث جابجایی آنها نیز می شود و به این ترتیب بهمن برخوردی تولید خواهد شد. این فرآیند بصورت شماتیک در شکل ۱ نشان داده شده است.

بر این اساس پس از تولید بهمن برخوردی و بهم ریختن نظم بلوری، اتمها با از دست دادن انرژی جنبشی در جاهایی از ساختار ساکن شده و می توانند تولید خودبین-نشینی و همچنین تهی جای (و در نتیجه زوج فرنکل) کنند. به دلیل اینکه انرژی تشکیل تهی جای برای اکثر فلزات بسیار پایین (حدود ۱ الکترون-ولت) است، اکثرا غلظتی از تهی جای را می توان در ساختار های فلزی یافت. غلظت تعادلی آن (تعداد تهی جای ها به کل اتمهای شبکه) در دمایی نزدیک دمای ذوب در حدود 10^{-3} بوده و در نقطه مقابل انرژی تشکیل خودبین-نشین بسیار بیشتر (حدود ۴ الکترون-ولت) می باشد و بنابراین در هر دمایی غلظت آن اساسا صفر است. بنابراین می توان گفت که حضور نقیصه خودبین-نشینی می تواند دلیلی بر تابش در ساختار باشد [۱۰].



شکل ۱- بروز بهمن برخوردی در اثر برخورد ذرات پر انرژی با ساختار و بهم ریخته شدن نظم ساختار اولیه

محاسبات مربوط به تولید PKA و نحوه اثر آن، در آنسامبل NVE انجام می شود. با توجه به اینکه ابرسلول در نظر گرفته شده به اندازه کافی بزرگ می باشد، پس از ایجاد PKA، به اندازه ۱۵ پیکوثانیه طول کشیده است تا سیستم به طور کامل به تعادل برسد. PKA تولید شده می تواند در راستاهای مختلف حرکت کرده و با سایر اتمهای شبکه برخورد کند. بنابراین برای اینکه بررسی درستی از تعداد مختلف زوج فرنکل تولید شده داشته باشیم به بررسی جهت گیری های مختلف PKA (راستاهای X، Y، Z، XY، XZ، YZ و راستای قطری XYZ) می پردازیم.

نتایج محاسبات و بحث

پس از برخورد تابش پر انرژی به اتمهای یک ساختار، نظم اتمی ساختار از بین می رود. اگر فرض کنیم که انرژی ذرات برخورد کننده را بصورت غیرنسبیتی مورد بررسی قرار می دهیم، در یک برخورد کشسان بین دو ذره بیشینه انرژی انتقالی از ذره ۱ به ذره ۲ بصورت زیر محاسبه خواهد شد:

$$E_m = 4E_0 A_1 A_2 /(A_1 + A_2)^2 \qquad (1)$$

که A_1 و A_2 جرمهای اتمی دو ذره هستند. آلیاژهای زیرکونیومی در قلب راکتور هسته ای در معرض تابش شار نوترونی سریع با انرژی بیش از ۱ مگاالکترون-ولت قرار دارند که برای نمونه در اثر تابش نوترون ۱ MeV به آلیاژ زیرکونیومی میانگین انرژی انتقالی حدود ۲۲ کیلوالکترون-ولت به اتمهای زیرکونیوم در ساختار می

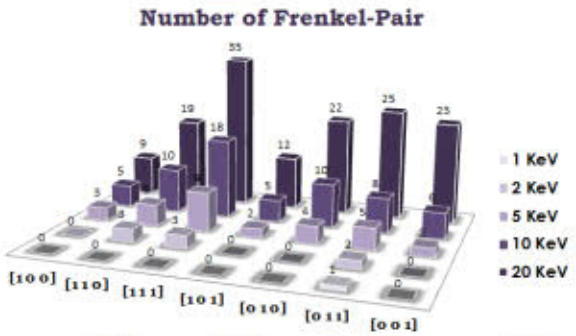
باشد [۱۱]. مدل کینچین-پیس [۱۲] بیان کرد که بین انرژی آستانه مشخصی و یک حد بالای انرژی قطع، رابطه ای خطی بین تعداد زوج فرنکل تولید شده و انرژی PKA وجود دارد. کمتر از انرژی آستانه هیچ جابجایی برای اتمها در شبکه صورت نمی پذیرد و در بازه بالاتر از انرژی قطع نیز، انرژی اضافه تر صرف برانگیختگی و یونش الکترونی ساختار می شود.

در بخش اول به بررسی بستگی تعداد زوج فرنکل به زوایای مختلف PKA در ساختار زیرکونیوم خالص می پردازیم. می دانیم با توجه به اینکه ساختار فاز آلفا زیرکونیوم همگن نیست، تابش در راستاهای مختلف منجر به بروز تعداد متفاوتی زوج فرنکل می شود. برای بعضی جهت ها مانند راستای X و یا Z برخوردها تقریبا بصورت سر به سر با انتقال تقریبا تمام انرژی از ذره اول به دوم (به دلیل یکسان بود دو ذره برخوردی) انجام می شود و برای بقیه برخوردها چنین چیزی صدق نمی کند. نمودار شکل ۲ نحوه تغییر تعداد زوج فرنکل تولید شده در راستاهای مختلف بلوری و به ازای انرژی های مختلف PKA را نشان می دهد.

محاسبات نشان داد که در حدود ۲ پیکوثانیه پس از تولید PKA اولیه، نقیصه های خودبین-نشینی تولید شده شروع به بازترکیب با تهی جای ها کرده و از بین می روند. همانطور که در شکل ۲ دیده می شود برای راستاهای مختلف مثلا در راستای X ([1 0 0]) هر چه میزان انرژی PKA بیشتر می شود، تقریبا به صورت خطی تعداد زوجهای فرنکل تولید شده افزایش می یابد. این مورد درباره سایر جهت های دیگر نیز کم و بیش به صورت منظم دیده می شود.

همانطور که مشخص است به ازای وجود PKA در جهت گیری های مختلف تعداد زوج فرنکل ایجاد شده متفاوت می باشد. به عنوان مثال در راستای [1 1 0] به ازای انرژی ۱ کیلوالکترون-ولت یک زوج فرنکل تولید می شود اما در سایر جهت ها این اتفاق نمی افتد. البته علت این موضوع می تواند مربوط به حضور نقاط بین نشینی ساختار HCP باشد، بطوریکه می دانیم در این ساختار پایدارترین نقاط بین نشینی در نقاط مشخصی مانند تتراهدرال، اکتاهدرال است و با برخورد PKA ای که در این راستاها باشد می تواند تولید خودبین-نشین در این راستاها بنماید.

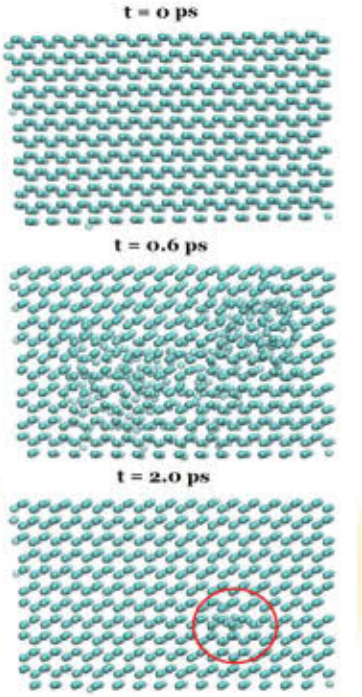
پر واضح است که هر چه انرژی PKA افزایش یابد نظم ساختار بیشتر بهم ریخته و در نتیجه تعداد زوج فرنکل تشکیل شده نیز بیشتر خواهد شد. بیشترین تعداد زوج فرنکل تشکیل شده در راستای [1 1 1] و کمترین آن در راستای [0 0 1] دیده شده است. به طور میانگین به ازای انرژی های ۱، ۲، ۵، ۱۰ و ۲۰ کیلوالکترون-ولت به ترتیب ۰/۱۴، ۱/۱۴، ۴/۲۸، ۸/۸۶ و ۲۰/۷۱ زوج فرنکل تولید شده است. این نتایج در تطابق بسیار خوبی با نتایج محاسبات دینامیک مولکولی دیگر [۵] می باشد. از روی مقادیر میانگین زوج فرنکل تولید شده، مشخص است که رابطه خطی بین انرژی PKA اولیه و تعداد زوج فرنکل تولید شده وجود دارد که تایید مدل کینچین-پیس نیز در نتایج دیده می شود.



شکل۲: نحوه تغییر تعداد زوج فرنکل تولید شده در جهت گیری های مختلف بلوری و با انرژی های مختلف PKA اولیه

در بخش دوم نحوه تغییر میکروساختار در اثر تابش و تولید بهمن برخوردی را بررسی می کنیم. ملاحظه شده است که در اثر برخورد PKA در راستاهای مختلف با انرژی های مختلف خودبین-نشین ها هم رفتار تجمعی و هم انفرادی از خود نشان می دهند. به عنوان نمونه نحوه تغییر میکروساختاری و تولید بهمن برخوردی و همچنین واهلش ابرسلول زیرکونیوم تحت تابش در جهت [1 1 0] در زمانهای مختلف، در شکل ۳ نشان داده شده است. شکل ۳ بخشی از ابرسلول زیرکونیوم را نشان می دهد که تحت تاثیر تابش قرار می گیرد. از روی شکل مشخص است که پس از برخورد تابش و ایجاد بهمن برخوردی در ساختار، اتمهای زیادی در نقاط بین نشینی قرار می گیرند. در این مورد ملاحظه می شود که در زمان ۰/۶ پیکوثانیه پس از حضور PKA ساختار تا حد زیادی بهم ریخته و اتمها شروع به واهلش کرده و در نزدیکترین نقاط شبکه با تهی جای مربوطه بازترکیب می شوند و از تعداد

زوج فرنکل کاسته می شود. در نهایت پس از گذشت زمان کافی تعداد بسیار زیادی از اتمها واهلش پیدا کرده و ساختار به حالت تعادل نهایی خود می رسد که در این حالت اتمها اکثرا به صورت خوشه ای و با فاصله هایی در حد ثابت شبکه کنار یکدیگر قرار می گیرند. این میزان تغییر و نحوه چینش اتمهای بین نشینی می تواند منجر به تغییر در پایداری مکانیکی بلور زیرکونیوم شود.



شکل۳. نحوه تغییر میکروساختاری زیرکونیوم خالص پس از تابش و ایجاد بهمن برخوردی در راستای [1 1 0].

در بخش انتهایی این پژوهش اثر دما را بر تولید زوج فرنکل برای انرژی های مختلف مورد بررسی قرار داده ایم. برای این ساختار تعداد زوجهای فرنکل را برای دماهای ۲۰۰ و ۶۰۰ کلوین محاسبه کرده و در جدول ۱ نتایج، خلاصه شده است. با افزایش دما میزان جابجایی های اتمها بیشتر شده و در بسیاری از موارد پس از انجام تابش PKA و واهلش سیستم، تعداد زوجهای فرنکل کمتری بدست می آید. در دمای ۶۰۰ کلوین نتایج متفاوتی به دست آمده است که یک دلیل آن را می توان در نوع پتانسیل بین اتمی مورد استفاده جستجو کرد که در دماهای بالاتر، توصیف سطح انرژی پتانسیل ساختار به خوبی انجام نمی شود. همچنین با در نظر گرفتن این نکته که میزان متوسط جابجایی اتمها در طول این فرآیندها در دماهای صفر، ۲۰۰ و ۶۰۰ کلوین برابر با ۰/۰۷۲۱، ۰/۱۷۳۷ و ۰/۲۹۵۹ آنگستروم است، معیار حداقل جابجایی اتمها برای اینکه به عنوان خودبین-نشین شناخته شوند این است که از این مقادیر بسیار بیشتر باشند.

جدول۱: تعداد زوجهای فرنکل تولید شده بر اثر تابش در انرژی های مختلف. واحد های انرژی بر حسب KeV بیان شده است.

انرژی-دما	۱	۲	۵	۱۰	۲۰
۰	۰/۱۴	۱/۱۴	۴/۲۸	۸/۸۶	۲۰/۷۱
۲۰۰	۰/۰	۱/۷۱	۱/۸۶	۳/۷۱	۱۷/۰
۶۰۰	۱/۲۹	۲/۷۱	۳/۱۴	۱۳/۵۷	۳۴/۴۳

نتیجه گیری

محاسبات بر اساس دینامیک مولکولی انجام شد و اکثر نتایج به دست آمده بسیار قابل اعتماد بودند. ثابت های شبکه و تعداد زوجهای فرنکل پس از فرایند بهمن برخوردی نتایج مطلوبی را نشان دادند. این تغییرات میکروساختاری که در اثر تابش ذرات پر انرژی ایجاد می شود، باعث کاهش استحکام مکانیکی غلاف سوخت می شود که جزئیات آن در کارهای بعدی خواهد آمد. به دلیل محدود بودن حوزه اعتبار پتانسیل فینیس-سینکلر استفاده شده، در بعضی موارد جوابهای کمتر دقیقی حاصل گردید و لذا نیاز به ساخت پتانسیلهای دقیقتری می باشد تا پیش بینی های ما را دقیقتر نماید.

مرجع ها

[1] H. G. Rickover, L. D. Geiger, B. Lustman, History of the development of zirconium alloys for use in nuclear reactors, Tech. Rep. TID-26740, Energy Research and Development dministration (March 1975).
[2] B. Lustman, F. Kerze, The metallurgy of zirconium, Vol. 4, McGraw-Hill Book Company, 1955.
[3] B. Cox, Some thoughts on the mechanisms of in-reactor corrosion of zirconium alloys, Journal of Nuclear Materials **336** (2) (2005) 331-368.
[4] M.R. Basaadat, and M. Payami. "Elastic stiffness tensors of Zr–x Nb alloy in the presence of defects: A molecular dynamics study." International Journal of Modern Physics C **31**.02 (2020): 2050028.
[5] S. J. Wooding, L. M. How, F. Gao, A. F. Calder, D. J. Bacon ; J. Nucl. Mater, **254**(2–3) (1998), 191–204.
[6] F. Gao; D. J. Bacon ; L. M. Howe and C. B. So,; J. Nucl. Mater. **294** (2001) 288–298.
[7] http://lammps.sandia.gov.
[8] M. I. Mendelev and G. J. Ackland. "Development of an interatomic potential for the simulation of phase transformations in zirconium" Philosophical Magazine Letters 87, No.5 (2007) 349-359.
[9] J. Goldak; L. Lloyd and C. Barrett, Phys. Rev. **144**, (1966) 478.
[10] Stoller, R. E. "1.11-primary radiation damage formation." Comprehensive nuclear materials (2012): 293-332.
[11] F. Onimus, and J. L. Béchade. "Comprehensive Nuclear Materials, R. Konings ed., vol. 4." (2012) 1-31.
[12] Kinchin, G. H., and R. S. Pease. "The displacement of atoms in solids by radiation." Reports on progress in physics **18**.1 (1955): 1.

ساخت نانوسیم نیکل با ناخالصی تنگستن و بررسی اثر غلظت ناخالصی بر خواص مغناطیسی آن‌ها

مقصودی، شهلا[۱]؛ عالمی‌پور، زهرا[۲]؛ آستین‌چپ، بندر[۳]

[۱] گروه فیزیک، دانشگاه کردستان، سنندج
[۲] گروه فیزیک، دانشگاه کردستان، سنندج
[۳] گروه فیزیک، دانشگاه کردستان، سنندج

چکیده

در این مقاله نانوسیم‌های آلیاژی نیکل-تنگستن به روش الکتروانباشت جریان متناوب بوسیله‌ی قالب اکسید آلومینیوم آندی ساخته می‌شوند. خواص مغناطیسی و تحلیل عنصری نانوسیم‌ها بوسیله دستگاه مغناطومتر نیروی گرادیان متناوب (AGFM)، طیف‌سنجی پراکندگی انرژی اشعه ایکس (EDX) و میکروسکوپ الکترونی رویشی (SEM) مورد مطالعه قرار می‌گیرند. ساختار بلوری و رفتار حرارتی نانوسیم‌ها با استفاده از طیف‌سنجی پراش اشعه ایکس (XRD) مشخص می‌شوند. برای بررسی اثر غلظت محلول‌هایی با درصدهای متفاوتی از ناخالصی تنگستن شامل (۰/۵، ۱، ۱/۵، ۲) ساخته می‌شوند و نمونه‌ها با آن محلول‌ها انباشت می‌شوند. اثر تابکاری حرارتی بر روی خواص مغناطیسی نانوسیم‌ها در گستره‌ی دمایی ۳۰۰ تا ۶۰۰ درجه صورت می‌گیرد.

واژه های کلیدی: *الکتروانباشت، قالب آلومینیوم آندی، آنادایز، نانوسیم*

Fabrication of Ni nanowire with tungsten as impurity and investigation of the effect of impurity concentration on their magnetic properties

Maghsodi, shahla[1] ; Alemipour, Zahra[2] ; Astinchap, Bandar[3]

[1] *Department of Physics, University of Kurdistan, Sanandaj*
[2] *Department of Physics, University of Kurdistan, Sanandaj*
[3] *Department of Physics, University of Kurdistan, Sanandaj*

Abstract

In this paper, nickel-tungsten alloy nanowires are made by alternating current electrodeposition method with anodic aluminum oxide template. Magnetic properties and elemental analysis of nanowires are studied by alternating force gradient magnetometer (AGFM), X-ray scattering spectroscopy (EDX) and scanning electron microscopy (SEM). Crystal structure and thermal behavior of nanowires are determined using X-ray diffraction (XRD) spectroscopy. For the effect of concentration, solutions with different percentages of tungsten impurities including (0.5, 1, 1.5, 2) are made and the samples are synthesized with those solutions. The effect of thermal annealing on the magnetic properties of nanowires are studied at the temperature range 300 to 600 ° C under the inert gas of argon.

***Keywords**: Electrodeposition, Anodic Aluminum template, Anodize, Nanowire*

مقدمه

در حالت کلی اگر یکی از این ابعاد مواد در مقیاس نانو (۱۰۰-۱ نانومتر) باشد به آن ماده نانوساختار می‌گویند [۱]. مواد نانوساختار بر حسب اینکه چند بعد در مقیاس نانو داشته باشند، تقسیم‌بندی می‌شوند. به موادی که دو بعد در مقیاس نانو و یک بعد آزاد دارند، نانومواد تک بعدی گفته می‌شود. از جمله نانومواد تک بعدی می‌توان از نانولوله‌ها، نانوسیم‌ها، نانومیله‌ها، و نانوالیاف نام برد. نانوسیم‌ها دارای کاربردهای فراوانی در بخش‌های گوناگون مانند ساخت رایانه‌های خیلی کوچک با سرعت بسیار زیاد، ساخت لیزرهای خیلی کوچک، حافظه‌های مغناطیسی، تشخیص بیماری‌ها و ... دارند. نانوسیم‌ها هم می‌توانند به‌صورت خالص و یا به‌صورت ترکیبی از چند ماده مختلف باشند [۲].

خواص مغناطیسی در انواع نانوسیم‌ها، کاملاً وابسته به شرایط ساخت نانوسیم می‌باشد.

مراحل تجربی

در این پروژه برای ساخت نانوسیم‌ها از روش الکتروشیمیایی انباشت در قالب اکسید متخلخل آندی استفاده شده است. در ادامه مراحل تجربی انجام کار را به اختصار توضیح می‌دهیم.

۱-آماده‌سازی ورقه آلومینیم

در ابتدا از یک ورقه‌ی آلومینیومی با خلوص ۹۹/۹۹۹ درصد و ضخامت ۰/۳ mm، نمونه‌هایی دایره‌ای شکل با قطری حدود mm ۸ پانچ شدند. در مرحله بعدی برای پاک‌کردن نمونه‌ها از آلودگی-ها، در دستگاه فراصوت چربی‌زدایی شدند. در ادامه به‌منظور رفع تنش‌های موجود در نمونه‌ها عملیات تابکاری حرارتی روی آنها صورت می‌گیرد. سپس نمونه‌های تابکاری شده، به مدت ۵ دقیقه در محلول سود ۳ مولار قرار می‌گیرند. مرحله‌ی بعدی الکتروپولیش، است و سطح نمونه در این مرحله آیینه‌ای شکل می-شود.

۲-آندایزمرحله اول

در آندایز مرحله‌ی اول حفره‌های شش‌وجهی هگزاگونال روی لایه‌ی اکسید آلومینیوم تشکیل می‌شوند و این حفره‌ها منظم نیستند [۳].

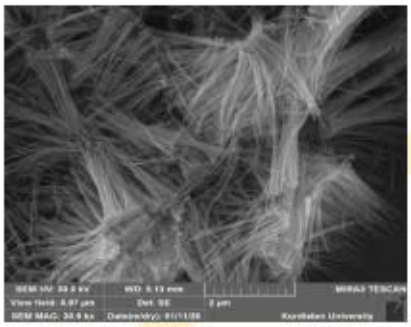
۳-سونش

برای نظم دادن بیشتر به حفره‌های ایجاد شده در آندایز مرحله اول از سونش شیمیایی استفاده می‌کنیم. با استفاده از سونش فقط یک طرح از حفره‌ها بر روی لایه اکسید آلومینا باقی می‌ماند. در نتیجه این‌کار، زمینه برای رشد حفره‌های منظم آندایز مرحله‌ی دوم ایجاد می‌شود.

۴-آندایز مرحله‌ی دوم

در آندایز مرحله‌ی دوم، یک نمونه سونش شده را در یک سلول الکتروشیمیایی که حاوی اسیداکسالیک ۰/۳ مولار در دمای ۱۵درجه سانتی‌گراد است به مدت ۷۴ دقیقه و ۳۰ ثانیه قرار داده می‌شود. با انجام این مراحل قالب اکسید آلومینیم متخلخل آندی خود نظم‌یافته ساخته شده و برای انباشت و ساخت نانوسیم‌ها با استفاده از محلول الکترو‌انباشت نیکل- تنگستن آماده شده است.

در شکل ۱ تصویر SEM نمونه‌ای از نانوسیم ساخته شده در مقیاس ۲میکرومتر نشان داده شده است.

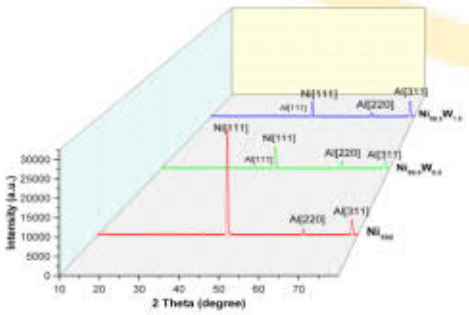


شکل ۱: نمونه‌ای از نانوسیم ساخته شده در مقیاس۲میکرومتر.

نتایج و بحث

برای بررسی اثر افزودن ناخالصی تنگستن بر خواص ساختاری و مغناطیسی نانوسیم‌های نیکل، محلول الکترو‌انباشت با استفاده از نمک‌های نیکل استات چهار آبه ($Ni(OCOCH_3)_2\ 4H_2O$)، سدیم تنگستات دو آبه ($Na_2WO_4\ .2\ H_2O$) و ۰/۷۵ گرم اسید بوریک (H_3BO_3) تهیه شد. سپس، نانوسیم‌های نیکل-تنگستن با درصدهای مولی مختلف ۰، ۰/۵، ۱، ۱/۵ و ۲ از تنگستن به‌عنوان ناخالصی در محلول الکترو‌انباشت ساخته شدند.

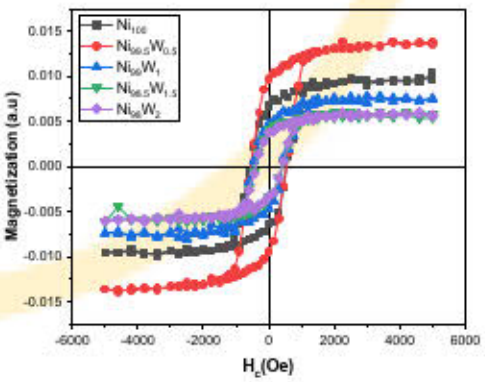
به‌منظور مطالعه‌ی اثر غلظت ناخالصی تنگستن بر روی ساختار بلوری نانوسیم‌ها از آنالیز XRD استفاده گردید. شکل ۲ طرح‌های پراش بدست آمده از نمونه‌های نانوسیم نیکل- تنگستن حاوی ۰، ۰/۵ و ۱/۵ درصد مولی تنگستن در محلول الکترولیت انباشت را، در دمای اتاق نشان می‌دهد.



شکل ۲: طرح پراش پرتو ایکس نمونه‌ها با غلظت ۰، ۰/۵و ۱/۵ درصد تنگستن در دمای اتاق.

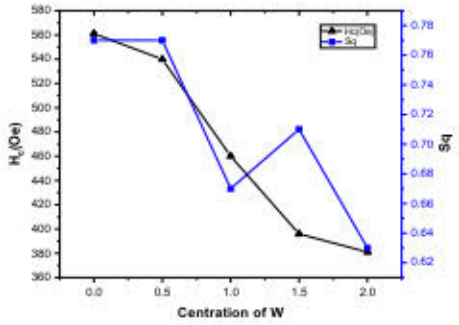
در طرح پراش پرتو ایکس ، قله‌های مربوط به فاز عنصر نیکل با ساختار بلوری مرکز سطحی (fcc) و فاز عنصر تنگستن با ساختار بلوری مکعبی ساده (sc) مشخص شده‌اند. همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود با افزایش درصد مولی تنگستن به‌عنوان ناخالصی شدت قله‌های پراش صفحات بلوری کاهش یافته است که نشان‌دهنده‌ی کاهش میزان ناهمسانگردی بلوری و میزان بلورینگی و در نهایت کاهش مقدار وادارندگی نانو-سیم‌ها است. هم‌چنین، قله‌ی مربوط به فاز عنصر نیکل با افزایش غلظت تنگستن کاهش می‌یابد. به‌منظور تأیید این مطالب، نانو-سیم‌ها تحت آنالیز EDX قرار گرفتند و نتایج حاصل از آن نشان می‌دهد که با افزایش مقدار تنگستن به‌عنوان ناخالصی در محلول الکترونباشت، از میزان انباشت یون‌های مغناطیسی نیکل کاسته شده و بر میزان انباشت یون‌های غیرمغناطیسی تنگستن افزوده شده است. این امر باعث کاهش خاصیت مغناطیسی نانوسیم‌ها می‌شود.

نسبت مربعی و میدان وادارندگی این نانوسیم‌ها با رسم حلقه‌ی پسماند آنها توسط دستگاه AGFM اندازه‌گیری گردید (شکل۳). همان‌طور که در شکل مشخص است با افزایش مقدار درصد مولی تنگستن به‌عنوان ناخالصی در محلول الکترونباشت، نسبت مربعی نانوسیم‌ها و همچنین مساحت منحنی‌ها کاهش یافته است.



شکل ۳: حلقه پسماند نانوسیم‌های نیکل-تنگستن با غلظت‌های مختلف از تنگستن در محلول الکترونباشت.

در شکل ۴ نمودار تغییرات غلظت و هم‌چنین نسبت مربعی نانوسیم‌های ساخته شده بر حسب درصد مولی تنگستن در محلول الکترو انباشت با pH = ۵/۵ رسم شده است.

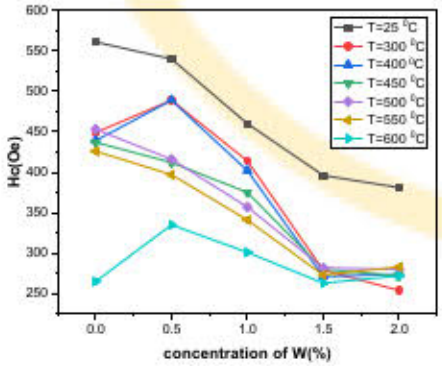


شکل ۴: نمودار تغییرات وادارندگی و نسبت مربعی نانوسیم‌های نیکل- تنگستن در غلظت‌های مختلف از محلول الکترونباشت با pH =۵/۵

با توجه به نمودارهای بالا مشاهده می‌شود که با افزودن درصد مولی تنگستن در محلول الکترولیت انباشت، میدان وادارندگی و نسبت مربعی هر دو کاهش یافته‌اند که می‌تواند به‌دلیل کاهش اتم‌های فرومغناطیس نیکل در محلول الکترولیت انباشت می‌باشد.

پس از اینکه پارامترهایی مانند میدان وادارندگی و نسبت مربعی نانوسیم‌ها با استفاده از دستگاه AGFM اندازه‌گیری شد، به منظور یافتن نمونه بهینه، نمونه‌ها در دماهای ۳۰۰، ۴۰۰، ۴۵۰، ۵۰۰، ۵۵۰ و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد در حضور گاز آرگون تابکاری شدند و مجدداً خواص مغناطیسی نمونه‌ها با دستگاه AGFM اندازه‌گیری گردید.

شکل ۵ نمودار تغییرات میدان وادارندگی نانوسیم‌های ساخته شده در دماهای مختلف،را نشان می‌دهد.

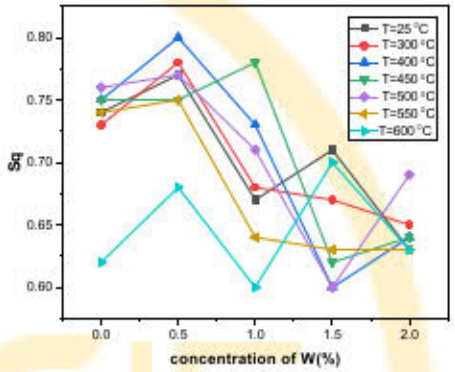


شکل ۵: اثر تابکاری بر میدان وادارندگی نانوسیم‌ها با غلظت‌های متفاوت تنگستن.

با توجه به شکل ۴ مشاهده می‌شود که عملیات تابکاری حرارتی بر روی نمونه‌ها باعث کاهش میدان وادارندگی و نسبت

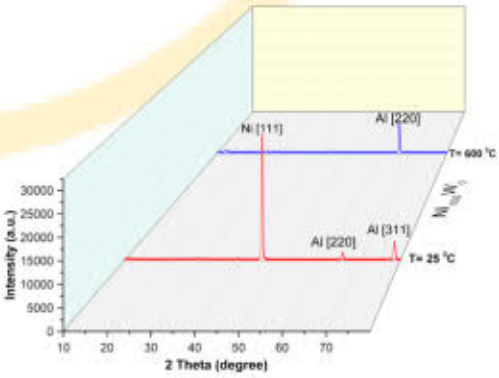
مربعی نمونه‌ها شده است. علت این کاهش تغییر در ساختار بلوری نیکل از fcc به آمورف است که باعث کاهش ناهمسانگردی بلوری و در نتیجه باعث کاهش میدان وادارندگی می‌شود.

شکل ۶ نمودار تغییرات نسبت مربعی نانوسیم‌های ساخته شده رادر دماهای مختلف نشان می‌دهد. بر طبق این نمودارها بیشترین مقدار Sq مربوط به نمونه با ۰/۵ درصد غلظت تنگستن و مقدار آن برابر ۰/۸۰ است. به همین دلیل این نمونه به عنوان درصد بهینه غلظت انتخاب گردید.



شکل ۶: اثر تابکاری حرارتی بر نسبت مربعی نانوسیم‌ها با غلظت‌های متفاوت تنگستن.

در شکل ۷ طرح پراش پرتو ایکس نمونه‌ی نیکل خالص ساخته شده در دمای اتاق و پس از تابکاری در دمای ۶۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد نشان داده شده است. طبق این شکل پس از تابکاری، قله‌ی مربوط به فاز عنصر نیکل به طور کامل از بین رفته است و همان‌طور که اشاره شد ساختار بلوری مرکز سطحی نیکل به یک ساختار آمورف تبدیل شده است.



شکل ۷: طرح پراش پرتو ایکس نانوسیم ساخته شده با نیکل خالص در دمای اتاق و پس از تابکاری در دمای ۶۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد

نتیجه‌گیری

در این مقاله نانوسیم‌های آلیاژی نیکل-تنگستن با استفاده از قالب آلومینیوم آندی و روش الکترواناشت جریان متناوب ساخته شدند و اثر غلظت بر روی آن‌ها بررسی شد. در بررسی اثر غلظت ناخالصی تنگستن بر نانوسیم‌های نیکل مشخص شد که افزایش غلظت تنگستن موجب کاهش میدان وادارندگی نانوسیم‌ها می‌شود. با مشاهده طرح پراکندگی انرژی اشعه ایکس می‌توان نتیجه گرفت که کاهش میدان وادارندگی ناشی از کاهش یون‌های مغناطیسی نیکل می‌باشد. برای تعیین نمونه‌ی بهینه اثر غلظت، نانوسیم‌های ساخته شده تحت تابکاری حرارتی قرار گرفتند و نمونه‌ی ساخته شده با ۰/۵ درصد غلظت مولی تنگستن به عنوان نمونه بهینه تعیین شد.

مرجع‌ها

[1] Poole Jr, C. P., & Owens, F. J. (2003). *Introduction to nanotechnology*. John Wiley & Sons.

[2] Callister, W. D., & Rethwisch, D. G. (2007). The structure of crystalline solids. *Materials science and engineering: an intr oduction. New York: John Wiley & Sons, Inc*, 38-79.

[3] Chang, W. S., Park, J. W., Rawat, V., Sands, T., & Lee, G. U. (2006). Templated synthesis of gold–iron alloy nanoparticles using pulsed laser deposition. *Nanotechnology*, *17*(20), 5131.

برهم کنش بین ورتکس ها در فاز چگالیده نظریه کرومودینامیک کوانتومی با استفاده از روش های موجود در ابررساناهای معمولی

لوکزاده ، هادی[1]؛ صامت پناه، ایوب[2]

[1,2]دانشکده فیزیک دانشگاه یزد، صفاییه ، یزد

چکیده

برای بر هم کنش بین ورتکس ها در ابررساناهای معمولی روش های مختلفی بیان شده است که یکی از این روش ها روش وردشی ربی است. ما به دنبال استفاده از این روش و تعمیم آن برای بدست آوردن برهم کنش بین ورتکس ها در فازی از ابررسانای رنگی به نام فاز قفل شدگی طعم و رنگ هستیم. بر این اساس با استفاده از این روش محاسباتی، برهمکنش بین این ورتکس ها را برای بنیادی ترین ریسمان های نیمه ابرشاره غیرآبلی در فاز قفل شدگی طعم و رنگ محاسبه می کنیم.

Interaction of Vortices in the Condensed phase of Quantum Chromo Dynamics Using the Available Methods in Usual Superconductivity

Lookzadeh, Hadi [1]; Samet Panah, Ayoub[2]

[1,2] Department of Physics, University of Yazd, Safaeih, *Yazd,*

Abstract

There are different methods for the interaction between vortices in ordinary superconductors, one of which is the Variational Rebbi method. We are looking for the use of this method and modification of it for obtaining the interaction between vortices in a color superconductor phase named color flavor locked phase. Accordingly, using this computational method, we calculate the interaction between these vortices for the most fundamental non-Abelian semi-superfluid strings in the color-flavor locking phase.

مقدمه

پروتون و نوترون ها و بطور کلی ماده اطراف ما از کوارک ها ساخته شده اند. کوارک ها در این حالت در فاز محبوس شدگی[1] هستند. یعنی کوارک آزاد در این فاز قابل مشاهده نیست. اما ماده کوارکی دارای حالت و فاز های مختلفی است که یکی از این حالت ها که در محدوده چگالی های بسیار زیاد رخ می دهد. پیش بینی می شود در این فاز بجای محبوس بودن کوارک ها، کوارک ها چگالش یافته زوج های کوپری از کوارک ها داشته باشیم. در مقایسه با ابررسانای معمولی که جفت های الکترونی باعث بروز خواص و ویژگی های ابررسانایی می شود، ایجاد جفت های کوپر از کوارک ها منجر به ایجاد نوعی ابررسانایی که به آن ابررسانایی رنگی می گویند می شود. رنگ در واقع بخاطر تقارن نیروی هسته ای قوی که به آن تقارن رنگی یا تقارن کرومودینامیک کوانتومی می گویند است. همچنین فاز های زیادی برای ابررسانای رنگی پیشنهاد می شود و هنوز هیچ توافقی روی اینکه کدام حالت پایه صحیح را می دهد، وجود ندارد. با این وجود، هنگامیکه پتانسیل شیمیایی کوارک بسیار بزرگ تر از جرم کوارک شگفت می شود $(\mu > m_s)$ به نظر می رسد فاز قفل شدگی رنگ و طعم[2] ایجاد می شود [1] .

فاز CFL تقارن QCD توسط جفت کوارک-کوارک ، تقارن را به صورت $U(1)_B \times SU(N)_C \times SU(N)_F \to H = U(N)_{C+F} \times Z_N$ می شکند که $N = 3$ و $U(1)_B$ تقارن عدد باریونی است و همچنین $SU(N)_C$ و $SU(N)_F$ و $SU(N)_{C+F}$ تقارن رنگ، طعم و رنگ-طعم قفل

[1] Confinement

[2] Color Flavor Locked (CFL)

شده می باشند. همچنین شکست $U(1)_B$ سبب تولید ورتکس های ابرشاره می شود [2],[3]. اما ریسمان های ابرشاره ، ریسمان های بنیادی نیستند درواقع ریسمان های نیمه ابرشاره که ورتکس های غیرآبلی با تیوپ های شار رنگی هستند ریسمان های بنیادی به شمار می روند. ورتکس یک ساختار سالیتونی توپولوژیکی میدانی است که در سه بعد خطی و در چهار بعد سطحی و با ضخامت محدود است.

در این مقاله روشی جهت بررسی برهم کنش ورتکس های نیمه ابرشاره غیر آبلی در ابررسانای رنگی پیشنهاد می شود. برای این کار ما از روش وردشی مورد استفاده برای محاسبه برهم کنش بین ورتکس های موجود در ابررسانای معمولی استفاده می کنیم همچنین لاگرانژی گینزبرگ لاندائو(GL) در فاز CFL را می توان با لاگرانژی این گونه ابررسانا ها مشابهت داد.

برهم کنش بین ورتکس ها در QCD

از یک لاگرانژی گینزبرگ-لاندائو بر پایه ی تقارن عمومی QCD آغاز می کنیم. کلی ترین لاگرانژی گینزبرگ-لاندائو سه بعدی به شکل زیر است

$$\mathcal{L} = Tr(D\phi)^{\dagger}(D\phi) - m^2 Tr(\phi^{\dagger}\phi) - \lambda_1 (Tr\phi^{\dagger}\phi)^2 - \lambda_2 Tr[(\phi^{\dagger}\phi)^2] - \frac{1}{4}F_{ij}F^{ij} \qquad (1)$$

که $D = \partial - ig_s A^a T_a$ مشتق هموردای تقارن رنگ است و $T_a (a = 1,2,\dots,N^2-1)$ مولدهای $SU(N)_C$ در نمایش پایه اند که به صورت $Tr\{T_a T_b\} = \delta_{ab}$ بهنجار می شوند. ϕ یک ماتریس قطری 3×3 می باشد، که هر کدام از درایه های غیر صفر بیانگر یک حالت چگالش است. شرایط پایداری خلاء $\lambda_1 + \frac{\lambda_2}{N} > 0$ را نتیجه می دهد. هنگامیکه $m^2 < 0$ و $\lambda_2 > 0$ مقدار انتظاری خلا بصورت زیر در نظر می گیریم [4].

$$\langle \phi \rangle = v_1 = \phi_0 , \qquad v = \sqrt{-\frac{m^2}{2(N\lambda_1 + \lambda_2)}} \cong 1 \qquad (2)$$

و تقارن اولیه به تقارن $H = SU(N)_{C+F} \times Z_N$ می شکند. در مختصات قطبی، ϕ را می توان به شکل زیر نوشت

$$\phi(r,\theta) = \exp\left(i\frac{\theta}{N}\right)\exp\left(-iT_{N^2-1}\frac{\sqrt{N(N-1)}}{N}n\theta\right) \times diag\big(f(r), g(r), \dots, g(r)\big) = diag(e^{in\theta} f, g, \dots, g) \qquad (3)$$

همچنین با درنظرگرفتن $T_{N^2-1} = \frac{1}{\sqrt{N(N-1)}} diag(1-N, 1, \dots, 1)$ ، f و g تابعی از r است همچنین شرایط مرزی را به صورت زیر در نظر میگیریم :

$$g(r \to \infty) = f(r \to \infty) = 1, f(r \to 0) = 0 \qquad (4)$$

همچنین در فاصله کافی از هسته $r \gg \lambda$ ، طول همدوسی به صورت $\lambda \equiv m^{-1}$ است. همچنین ریسمان در فواصل $r \gg \lambda$ به صورت $\phi(r,\theta) = diag(e^{i\theta}, 1, \dots, 1)$ است. همچنین می توان دید که حلقه های غیر بدیهی توسط عملگر های $SU(N)_{C+F}$ و $U(1)_B$ ساخته می شوند. با استفاده از دو تقارن $U(1)_B$ (سرتاسری) و $SU(N)_C$(موضعی) می توان این ریسمان ها را تولید کرد که به این ریسمان ها نیمه ابرشاره گفته می شود. نیمه بخاطر اینکه نیمی از ویژگی این ورتکس یا ریسمان ها بخاطر خاصیت ابرشارگی است و نیمی از ویژگی ها بخاطر خاصیت ابررسانندگی است.

بنابراین برای میدان پیمانه ای می توان شکلی به صورت زیر در نظر گرفت :

$$A_{\theta}^{N^2-1} = \frac{\xi h(r)}{g_s r} \qquad (5)$$

که سایر مولفه های میدان پیمانه ای صفر می شود و همچنین شرایط مرزی به صورت زیر می باشد :

$$h(r \to \infty) = 1 \qquad (6)$$

که ثابت ξ با کمینه کردن انرژی جنبشی بدست می آید . در ادامه برهم کنش بین دو ریسمان به این منظور ابتدا چگالی انرژی ورتکس های نیمه ابرشاره را بدست می اوریم در نتیجه با استفاده از تغییر متغیر :

$$m^2 = diag(m_1^2, m_2^2, m_3^2) \qquad (9)$$

شکل چگالی لاگرانژی(1) را به صورت زیر بازنویسی می کنیم :

$$\mathcal{L} = (D_\mu\phi_1)^{\dagger}(D_\mu\phi_1) + (D_\mu\phi_2)^{\dagger}(D_\mu\phi_2) + (D_\mu\phi_3)^{\dagger}(D_\mu\phi_3) - \sum_{p=1}^{3}\left(m_p^2|\phi_p|^2\right) - \lambda_1(\phi_1^2+\phi_2^2+\phi_3^2)^2 - \lambda_2(\phi_1^4+\phi_2^4+\phi_3^4) - \tfrac{1}{4}F_{ij}F^{ij} \qquad (10)$$

و با قرار دادن : $\phi_1 = f_1 e^{i\theta}$ ، $\phi_2 = f_2$ ، $\phi_3 = f_3$ و معادله(5) در معادلات بالا می توان معادلات حرکت به صورت زیر بازنویسی کرد :

$$f_1'' + \frac{f_1'}{r} - \frac{f_1}{r^2}\left(\frac{2\xi h(r)}{\sqrt{6}} - 1\right)^2 - f_1(m^2 + 2\beta f_1^2) - \alpha f_1(f_2^2 + f_3^2) = 0 \qquad (11)$$

$$f_2'' + \frac{f_2'}{r} - \frac{f_2\zeta^2 h(r)^2}{6r^2} - f_2(m^2 + 2\beta f_2^2 +) - \alpha f_2(f_1^2 + f_3^2) = 0 \quad (12)$$

$$f_3'' + \frac{f_3'}{r} - \frac{f_3\zeta^2 h(r)^2}{6r^2} - f_3(m^2 + 2\beta f_3^2 +) - \alpha f_3(f_1^2 + f_2^2) = 0 \quad (13)$$

$$h(r)'' - \frac{h(r)'}{r} - \frac{-4g_s^2 f_1^2}{\sqrt{6}\xi} - \frac{2g_s^2 h(r)}{6}(4f_1^2 + f_2^2 + f_3^2) = 0 \quad (14)$$

با استفاده از معادلات (12) و (13) و با قرار دادن شرط $r \to 0$ و شرایط مرزی که در معادله (4) داده شده است همچنین با کمینه کردن A_0 $(h(0) = 0)$ داریم :

$$f_2 = f_3 = 0 \quad (15)$$

همچنین از معادله (14) وبا استفاده از معادلات (4) و (6) داریم :

$$\xi = -\frac{2}{\sqrt{6}} \quad (16)$$

که منطبق بر معادله(8) به ازای $N = 3$ است.

در ادامه برای محاسبه چگالی انرژی از روش وردشی استفاده می کنیم و به این منظور از معادلات نمونه [5] استفاده می کنیم :

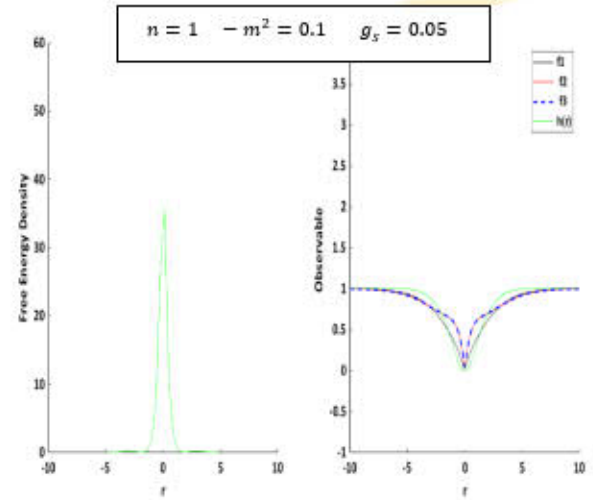
$$f_i(r) = 1 + e^{-r}\sum_{\iota=0}^{n}\frac{f_{i\iota}r^\iota}{\iota!} \quad (17)$$

$$h(r) = 1 + e^{-r}\sum_{\iota=0}^{n}\frac{h_\iota r^\iota}{\iota!} \quad (18)$$

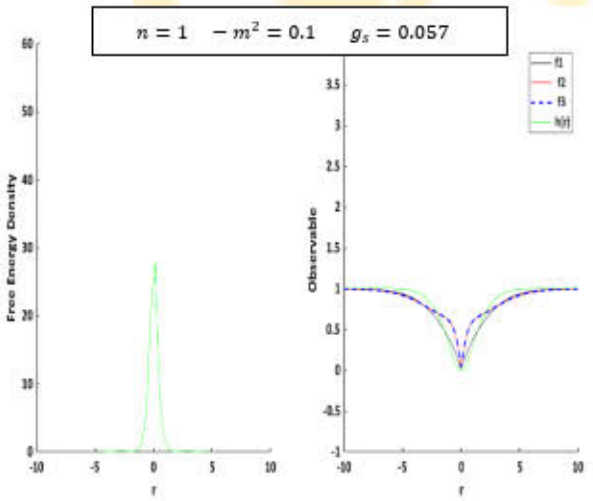
با استفاده از شرایط مرزی می توان مقادیر اولیه توابع بالا را بدست آورد در نتیجه با استفاده از شرط $r \to 0$ مقادیر ضریب جمله مرتبه صفر توابع فوق برابر -1 است در نتیجه می توان با قرار دادن توابع نمونه در معادله(16) انرژی سیستم را می توان به صورت زیر بدست آورد :

$$E = 2\pi\int \pounds r dr \quad (19)$$

ضرایب چند جمله ای در (17) و (18) را با استفاده از روش وردشی می توان بدست آورد به این منظور ما معادلات به روش نیوتن رافسون انرژی سیستم را کمینه می نماییم. با محاسبات عددی و پیگیری روش وردشی ربی [5] ضرایب چند جمله ای را می توان بدست آورد. ما در محاسبات تا ضریب جمله مرتبه شش را بدست می آوریم. با داشتن این ضرایب و جایگذاری آن ها در معادلات (17) و (18) توابع $f_1(r)$ ، $f_2(r)$ و $f_3(r)$ و $h(r)$ را با استفاده از روش وردشی محاسبه می کنیم به این منظور ابتدا ضرایب λ_1 و λ_2 را با استفاده از معادله (2) و با در نظر گرفتن شرایط مرزی محاسبه میکنیم . سپس با توجه به معادله (10) و با استفاده از برنامه های کامپیوتری به روش نیوتن رافسون انرژی ساختارهای مورد نظر را با روش وردشی کمینه می نماییم. جزییات روش وردشی ربی را در [5,6] می توان مطالعه نمود. روش جاکوب و ربی یک روش عددی جهت بدست آوردن شکل توابع یا به عبارتی حل های معادلات است. شکل یک نتیجه حل معادلات به روش ربی را به ازای پارامترهای معین نمایش می دهد.

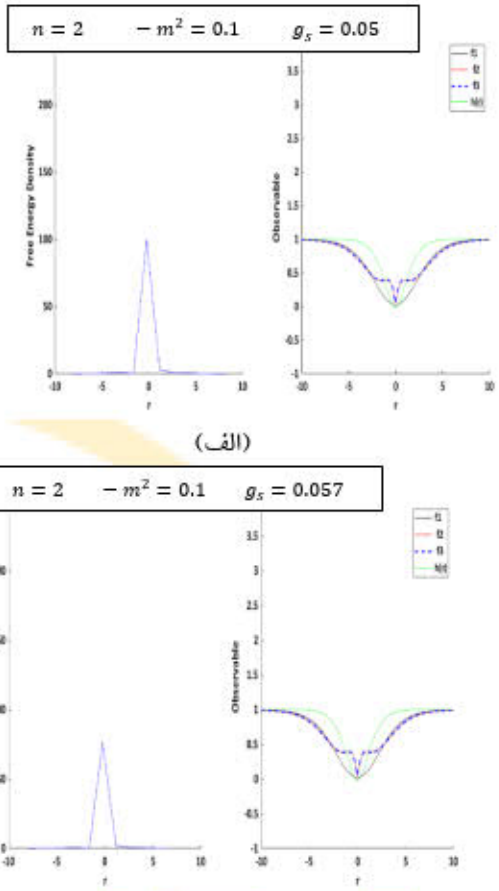


(الف)



(ب)

شکل(1): توابع $f_1(r)$ و $f_2(r)$ و $f_3(r)$ و $h(r)$ در سمت چپ و همچنین نمودار چگالی انرژی در سمت راست که به به ازای $g_s = 0.05$ (الف) و به ازای $g_s = 0.057$ (ب) به صورت وردشی بدست آمده است که نشان می دهد با افزایش ثابت جفت شدگی g_s چگالی انرژی آزاد کاهش می یابد .



شکل (2): توابع $f_1(r)$ و $f_2(r)$ و $f_3(r)$ و $h(r)$ در سمت چپ و همچنین نمودار چگالی انرژی در سمت راست که به ازای $g_s = 0.05$ (الف) و به ازای $g_s = 0.057$ (ب) برای ورتکس با عدد چرخشی دو به صورت وردشی بدست آمده است

همچنین با قرار دادن عدد چرخشی ورتکس برابر با $n = 2$ و با در نظر گرفتن این مقدار در معادلات ورتکس نیمه ابرشاره یعنی معادلات (11) تا (14) و با بازنویسی معادلات و سپس پیگیری محاسبات به روش وردشی ربی برای ورتکس با عدد چرخشی دو مطابق شکل 2 است.

برای محاسبه برهم کنش بین ورتکس ها باید انرژی دو ورتکس در فاصله دور از همدیگر را با انرژی ورتکس هنگامیکه دو ورتکس در فاصله صفر درون هم ادغام شده و ورتکسی با عدد چرخشی دو را می سازند را محاسبه نماییم. در این صورت اگر انرژی دو ورتکس از انرژی یک ورتکس با عدد چرخشی دو بیشتر باشد، ورتکس ها تمایل به قرار گیری در شرایط با انرژی کمتر دارند. پس دو ورتکس تمایل به نزدیک شدن به سمت هم و ادغام دارند. یعنی برهم کنش جاذبه است. اگر انرژی دو ورتکس از انرژی یک ورتکس با عدد چرخشی دو کمتر باشد، یعنی ورتکس ها تمایل به دور شدن از همدیگر و قرار گرفتن در حالت با انرژی کمتر را دارند. پس برهم کنش دافعه می شود.

با استفاده از محاسبات عددی انرژی برهمکنش ورتکس را به ازای $n = 1$ و $n = 2$ و همچنین مقادیر $m = 0.1$ و $g_s = 0.057$ بدست آورده ایم که نتیجه به ترتیب برابر 0.9672 و 156.2302 است که اختلاف انرژی یک ورتکس با عدد چرخشی ($n = 2$) و دو ورتکس با عدد چرخشی واحد($n = 1$) به صورت زیر است :

$$156.2302 - 2 \times 0.9672 = 154.2958 \qquad (20)$$

که نشان دهنده وجود نیروی دافعه در این نوع ورتکس های نیمه ابرشاره است.

نتیجه گیری

با استفاده از روش وردشی ربی و جاکوب که روشی رایج برای محاسبه برهم کنش بین ورتکس ها در ابررسانای معمولی است توانستیم برهم کنش بین ورتکس های نیمه ابرشاره غیر آبلی را بدست آوریم. توانستیم شکل توابع $\mathbf{f_1(r)}$ و $\mathbf{f_2(r)}$ و $\mathbf{f_3(r)}$ و $\mathbf{h(r)}$ را بدست آوریم. با داشتن این توابع به روش عددی و قرار دهی در چگالی انرژی ورتکس توانستیم انرژی ورتکس ها را به ازای دو پارمتر نمونه و عدد چرخشی یک و دو محاسبه کنیم. سپس با مقایسه این انرژی ها توانستیم برهم کنش بین ورتکس ها در این فاز را به شکل دافعه بدست آوریم. بدین ترتیب با روش عددی ارایه شده در [5,6] توانستیم جوابی در توافق با روش تحلیلی محاسبه برهم کنش در [4] بیابیم. اهمیت این روش نسبت به روش تحلیلی امکان مطالعه برهم کنش به ازای تمام فوصل است که در روش تحلیلی این امکان وجود ندارد.

مرجع ها

[1] M. G. Alford, K. Rajagopal and F. Wilczek, Nucl. Phys. **B 537**, 443 (1999)
[2] M. M. Forbes and A. R. Zhitnitsky, Phys. Rev. D 65, 085009 (2002) [arXiv:hep-ph/0109173].
[3] K. Iida and G. Baym, Phys. Rev. **D 66**, 014015 (2002) [arXiv:hep-ph/0204124]; K. Iida, Phys. Rev. **D 71**, 054011 (2005) [arXiv:hep-ph/0412426].
[4] E. Nakano, M. Nitta, T. Matsuura, Phys.Rev. D **78** (2008) 045002.
[5] L. Jacobs and C. Rebbi, Phys. Rev. B **19,** 4486 (1979).
[6] H. Lookzadeh, S. Deldar, Euro Phys J C **74,** 3093 (2014).

بررسی اثر تغییر فاز بلوری برخواص اپتوالکترونیکی پروسکایت‌های هیبرید آلی $MAPBI_3$

صابری، مهسا[۱] ؛ اختریان‌فر، فرشاد[۱] ؛ شجاعی، سعید[۱و۲]

[۱] گروه فوتونیک و فناوری پلاسما، دانشکده فیزیک دانشگاه تبریز، تبریز

[۲] پژوهشکده فیزیک کاربردی و ستاره شناسی دانشگاه تبریز

چکیده

پروسکایت‌های هیبرید آلی $MAPBI_3$ دسته‌ایی از جاذب‌های نوری هستند که اخیرا مورد توجه قرار گرفته‌اند و به علت وجود باند ممنوعه عریض، متغییر و طیف جذبی محدوده‌ی مرئی کاربرد زیادی در ادوات اپتوالکتریکی را دارا هستند. انواع مختلف پروسکایت‌ها به علت تنوع زیاد در خواص الکتریکی (رسانایی، نیم رسانایی، ابر رسانایی و عایق) و بی نظمی‌های ساختاری و تغییرات فازی در اثر تغییر دما اهمیت زیادی دارند. پیشرفت فوق العاده سریع در مواد فتوولتائیک پروسکایت مورد توجه بسیار، هم از نظر تجربی و هم نظری مورد مطالعه قرار گرفته است. در این مطالعه، برای فازهای اورترومبیک و تتراگونال پارامترهای پایه مانند ثابت شبکه ، ساختار نواری ، گاف انرژی ، چگالی حالات ، جرم بار موثر ، ضریب عبور الکتریکی نیز بر اساس محاسبات نظریه تابعی چگالی (DFT) بررسی کرده‌ایم.

واژه های کلیدی: پروسکایت، هیبرید آلی، خواص اپتوالکتریکی، ثابت شبکه، ساختار نواری، چگالی حالات، جذب اپتیکی

The effect of crystal phase change on the optoelectronic properties of organic hybrid perovskites $MAPBI_3$

Saberi, Mahsa[1] ; Akhtarianfar, Farshad[1] ; Shojaei, saeed[1,2]

[1] Department of Photonics & Plasma Engineering, Faculty Physics, University of Tabriz, Tabriz
[2] Research Institute for Applied Physics & Astronomy, University of Tabriz, Tabriz

Abstract

Organic hybrid perovskites $MAPBI_3$ are a group of optical absorbers that have recently received attention and are widely used in optoelectric devices due to the presence pf a wide, variable band and absorption spectrum of the visible range.. Different types of perovskites are very important due to the great variety in electrical properties (conductivity, semiconductor, superconductivity and insulation) and structural irregularities and phase changes as a result of to temperature changes. Ultra rapid advances in perovskite photovoltaic materials have received much attention, both empirically and theoretically. In this study for orthorhombic and tetragonal phases, we have investigated the basic parameters such as network constant, band structure energy gap, density of states, effective charge mass, electrical conductivity based on the calculations of (DFT) density functional theory.

Keywords: Perovskites, Organic hybrid, Optoelectronic properties, Constant network, Band structure, Density of states, Optical absorption

PACS No. 70

مقدمه

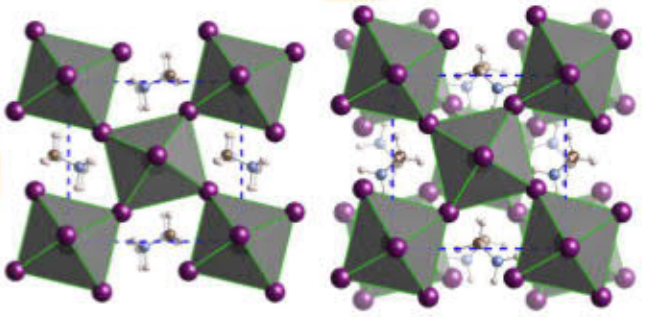
با ظهور پروسکایت متیل آمونیوم[۱] سرب هالید، سلول‌های خورشیدی می‌توانند به راحتی از فاز مایع ساخته شده و قدرت بازده تبدیل نیرو از ۳/۸٪ در سال ۲۰۰۹ به ۲۰٪ در سال ۲۰۱٤ افزایش بیابد. این هم بدلیل افزایش سریع بهره‌وری به عنوان سلول‌های خورشیدی در حالت جامد، ضریب جذب نوری بالا، طول طولانی انتشار هر دو الکترون و حفره است [1].

پروسکایت‌ها به دلیل خواص الکترونی و اپتیکی[۲] خوبی که از خود نشان می‌دهند، همچنین طیف جذبی در محدوده‌ی مرئی[۳]، ارزان بودن و سنتز در دمای اتاق و بازده توان بالا، در ادوات اپتوالکتریکی[٤] کاربرد زیادی دارند.

ساختار پروسکایت‌ها $MAPBI_3$ دسته‌ایی از مواد بلوری[٥] با فرمول عمومی ABX_3 هست ند که در آن‌ها A کاتیون آلی یکبار مثبت و ساختار بلوری‌شان عمدتا به شکل (CH_3NH_3) متیل آمونیوم با عنوان MA و $(CH(CH_2)_2)$ فرمامیدنیوم[٦] با عنوان FA می‌باشد و B یک کاتیون فلزی دوبار مثبت مثل Pb ، Sn و یا Gn می‌باشد و X_3 از عناصر هالوژن‌ها می‌باشد. انتقال از فاز اورترومبیک به فاز تتراگونال و به فاز مکعبی ساده به عنوان یک عملکرد دما با استفاده از روش‌هایی از جمله دما، طیف سنجی مادون قرمز، پراش اشعه x تک‌بلوری و طیف سنجی دی الکتریک[۷] مورد مطالعه قرار گرفت[4].

در این مقاله دو فاز پروسکایت مورد مطالعه قرار گرفته که در شکلهای زیر ساختار آنها نشان داده شده است.

الف) ساختارفاز تتراگونال ب) ساختار فاز اورترومبیک



۱ Methyl ammonium
۲ Electrical and Optical properties
۳ Visible range
٤ Optoelectric
٥ Crystal
٦ Fermamidinium
۷ Dielectric

مدل‌ها و روش‌ها

دراین مطالعه، برای ثابت نیروها با نظریه عملکرد چگالی (DFT)، از توابع PBEsol استفاده می‌کنیم. از شبکه های K-point ٤×٤×٤ برای اورترومبیک و تتراگونال استفاده شده است. پارامترهای شبکه با مقادیر تجربی ثابت شده است. جدول ۱ پارامترهای شبکه برای فازهای مکعبی، تتراگونال و اورترومبیک را نشان می‌دهد[3] .

تمام محاسبات با استفاده از کد PWSCF انجام می‌شود و با استفاده از کوانتوم اسپرسو اجرا می‌شود. پس از بهینه سازی با استفاده از برنامه‌های متلب[۸] و وستا[۹] ، قوانین و فرمول‌های حاکم بر فیزیک الکترونیک و نور اطلاعات مفیدی از این نظیر ساختار نواری، چگالی حالات کلی DOS ، چگالی حالات جزئی PDOS ، چگالی الکترونی، طیف جذبی، تابع دی الکتریک، طیف انرژی برای ترکیبات پروسکایت هالید معدنی-آلی مد نظر محاسبه می‌شود. پس از محاسبات نمودارها با استفاده از نرم‌افزار (ORIGIN 2018) رسم شده است.

جدول ۱ : پارامترهای شبکه

فازها	a	b	c
مکعبی ساده	٦/۳۳ Å	٦/۳۳ Å	٦/۳۳ Å
تتراگونال	۸/۸٦ Å	۸/۸٦ Å	۱۲/٦۷ Å
اورترومبیک	۸/۸٦ Å	۸/٥۸ Å	۱۲/٦۲ Å

نتایج و بحث‌ها

در مطالعات قبلی هم مشخص شد که تقارن و ساختار بلوری $CH_3NH_3PbI_3$ به درجه حرارت بستگی دارد. این مواد در دمای پایین‌تر از۱٦۲/۲ کلوین فاز اورترومبیک[۱۰] با گروه فضایی (pnma)، در دمای بالاتر از۱٦۱/٤ تا ۳۲۷/٤ کلوین فاز تتراگونال[۱۱] با گروه فضایی (14/mcm) و در دمای بالاتر از ٤

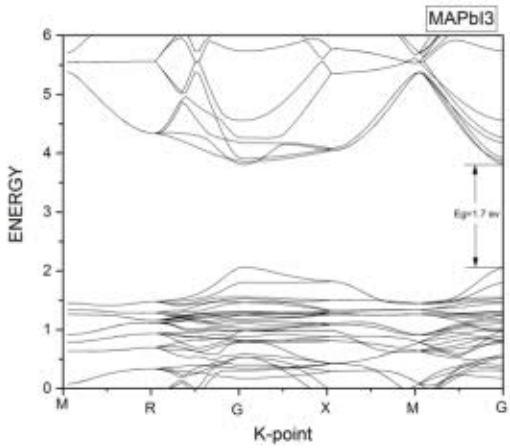
۸ Matlab
۹ VESTA
۱۰ Orthorombic
۱۱ Tetragonal

۳۲۷/ کلوین فاز مکعبی ساده[۱۲] با گروه فضایی (pm_3m) ظاهر می‌شود[1,5] .

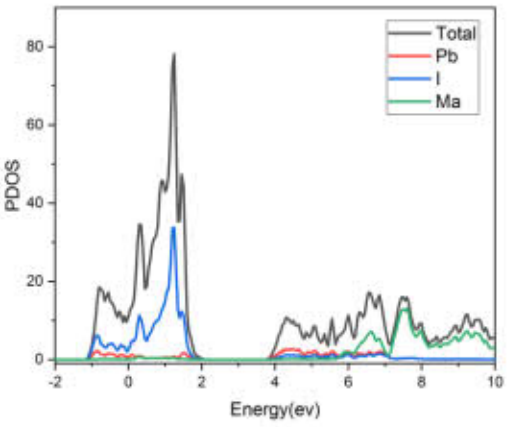
ساختار پروسکایت اورترومبیک در دمای پایین‌تر از صفر درجه سانتی‌گراد در حالت $MAPbI_3$ و پایداری آن در حدود ۱۶۵ کلوین حفظ می‌کند. گاف نواری فاز اورترومبیک نسبت به تتراگونال و فاز مکعبی ساده بزرگتر است و در حدود $Eg = ۱/۷$ الکترون ولت است. شکل ۱ گاف نواری اورترومبیک را نشان می‌دهد.

چگالی حالات اورترومبیک در حالت پدید شیب تند است، در باند ظرفیت پد بیشترین تاثیر را دارد و در باند رسانش اثر سرب بیشتر است. شکل ۲ چگالی حالات اورترومبیک را نشان می‌دهد. جذب اپتیکی برای اورترومبیک در شکل ۳ نشان داده شده است که در محدوده‌ی ٤۰۰ نانومتر پیک وجود دارد.

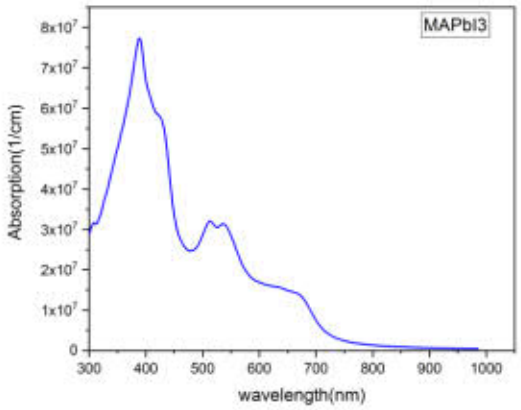
شکل ۱ : ساختار نواری برای فاز اورترومبیک



شکل ۲ : چگالی حالات جزئی برای فاز اورترومبیک

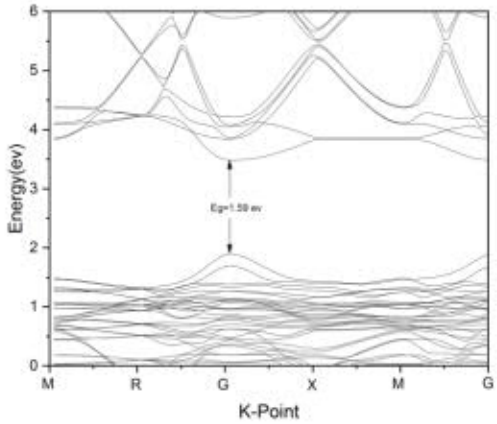


شکل ۳ : جذب اپتیکی برای فاز اورترومبیک



تبدیل فاز از اورترومبیک به تتراگونال منجر به کاهش گاف نواری می‌شود. شکل ٤ گاف نواری تتراگونال را نشان می‌دهد که گاف نواری آن در حدود $Eg = ۱/۵۹$ الکترون ولت است. چگالی حالات تتراگونال، در باند ظرفیت[۱۳] سرب کاهش می‌یابد و در باند رسانش[۱٤] افزایش یافته است و همچنین در باند ظرفیت پدید افزایش و در باند رسانش کاهش یافته است. شکل ۵ چگالی حالات تتراگونال را نشان می‌دهد. جذب اپتیکی برای تتراگونال در شکل ٦ نشان داده شده است که در محدوده‌ی ۳۵۰ پیک[۱۵] وجود دارد.

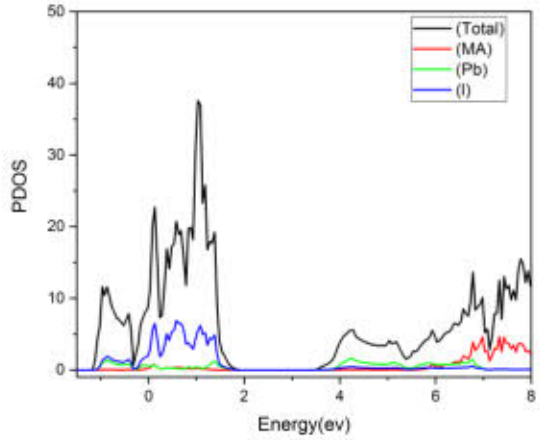
شکل ٤ : ساختار نواری برای فاز تتراگونال



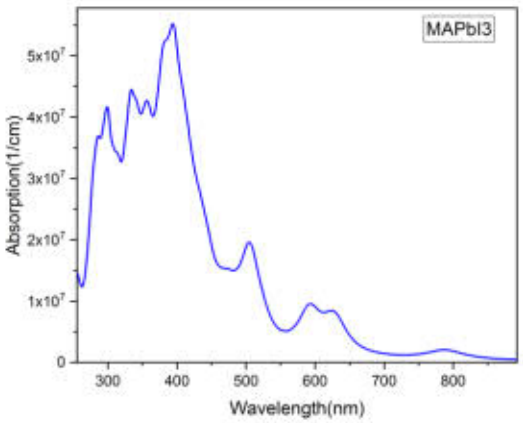
۱۲ Cubic

۱۳ Valance band
۱٤ Conduction band
۱۵ Peak

شکل۵ : چگالی حالات جزئی برای فاز تتراگونال



شکل٦ : جذب اپتیکی برای فاز تتراگونال



نتیجه گیری

به طور کلی ساختار نواری، چگالی حالات و نمودار جذب اپتیکی برای ساختار پروسکایت $MAPbI_3$ فازهای اورترومبیک و تتراگونال به روش نظریه تابعی چگالی بررسی شده است.

مستقیم بودن گاف یک ویژگی تاثیرگذار برای جذب، رسانندگی الکتریکی و نورتابی الکتریکی است. انحطاط نواری در این نقاط در پایین‌ترین نوار رسانش (CBM) و بالاترین باند نوار ظرفیت (VBM) دوگانه و سه گانه می‌باشد که این باعث می‌شود انتقالات الکترون از ظرفیت به رسانش و بالعکس راحت‌تر باشد. گاف نواری فاز اورترومبیک نسبت به فازهای دیگر بزرگتر است و تبدیل از فاز اورترومبیک به فاز تتراگونال منجر به کاهش گاف نواری می‌شود. در چگالی حالات در باند ظرفیت ید بیشترین تاثیر را دارد و در باند رسانش اثر سرب بیشتر است. نکته مهم در طیف جذبی برای ساختار پروسکایت‌های هیبریدی تنظیم پذیر بودن طیف جذبی آن می‌باشد. در واقع با تغییرات هالوژنها و نسبت مقادیر آن‌ها می‌توان طیف جذبی را از طول موج‌های فروسرخ نزدیک محدوده‌ی ۸۵۰ تا محدوده‌ی ٤۰۰ نانومتر یعنی فرابنفش منتقل کرد.

مرجع‌ها

[1] Xu, Z. W., Zhang, C. R., Wu, Y. Z., Gong, J. J., Wang, W., Liu, Z. J., & Chen, H. S. (2019). Density functional theory study on the electronic structures and related properties of Ag-doped CH3NH3PbI3 perovskite. Results in Physics, 15, 102709.

[2] Yi, Z., & Fang, Z. (2017). Theoretical studies on the structural, electronic and optical properties of orthorhombic perovskites CH3NH3PbX3 (X= I, Br, Cl). Journal of Physics and Chemistry of Solids, 110, 145-151.]

[3] Teng, Q., Shi, T. T., Tian, R. Y., Yang, X. B., & Zhao, Y. J. (2018). Role of organic cations on hybrid halide perovskite CH3NH3PbI3 surfaces. Journal of Solid State Chemistry, 258, 488-494.

[4] Brivio, F., Frost, J. M., Skelton, J. M., Jackson, A. J., Weber, O. J., Weller, M. T., ... & Walsh, A. (2015). Lattice dynamics and vibrational spectra of the orthorhombic, tetragonal, and cubic phases of methylammonium lead iodide. Physical Review B, 92(14), 144308.

[5] Mehdizadeh, A., Akhtarianfar, S. F., & Shojaei, S. (2019). Role of Methylammonium Rotation in Hybrid Halide MAPbX3 (X= I, Br, and Cl) Perovskites by a Density Functional Theory Approach: Optical and Electronic Properties. The Journal of Physical Chemistry C, 123(11), 6725-6734.

بررسی ویژگی‌های ساختاری و مغناطیسی نانوذرات فریت استرانسیوم شش‌گوشی آلاییده شده با اربیوم و کروم

نیک منش، حسین

گروه فیزیک، دانشگاه خلیج فارس، بوشهر

چکیده

در این پژوهش، کاتیون های سه ظرفیتی اربیوم و کروم در ساختمان فریت شش گوشی استرانسیوم آلایش یافته و نانو ذرات مغناطیسی $SrEr_xCr_xFe_{12-2x}O_{19}$ *با مقادیر مختلف از* x (0.5 و 0.4، 0.3، 0.2، 0.1، 0 =x) *به روش سل-ژل خود احتراقی تهیه شده‌اند. ویژگیهای ساختاری و مغناطیسی نانوذرات فریت باریم خالص و آلاییده مطالعه شده است. آنالیزهای پراش پرتو ایکس، آنالیز حرارتی ، میکروسکوپ الکترونی رویشی و مغناطش سنج نمونه ارتعاشی برای ارزیابی ویژگی های ساختاری و مغناطیسی این نمونه ها به کار رفته است. آنالیزهای TGA/DSC و XRD که با نرم افزار* **FULLPROF** *ارزیابی شده است تایید میکنند که کروم و اربیوم در ساختار فریت شش گوشی استرانسیوم به خوبی جانشانی شده است.. آنالیز حرارتی سه مرحله افت وزنی با افزایش دما را نشان می‌دهد که به خاطر حذف آب باقیمانده در پیش ماده و سوختن PVA، تبدیل هیدروکسید به اکسید باشد و درنهایت شکل گیری فریت استرانسیوم نسبت داده می شود.*

Structural and magnetic properties of Erbium and chromium substituted strontium hexaferrite nanoparticles

Hossein Nikmanesh

Department of Physics Persian Gulf University, Bushehr 75169

Abstract

In the present work, Er^{+3} and Cr^{+3} cations substituted in strontium hexaferrite structure and magnetic nanoparticles with the nominal composition of ($SrEr_xCr_xFe_{12-2x}O_{19}$ where x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 and 0.5) was synthesized using the sol-gel auto-combustion method. The structural and magnetic properties of strontium hexaferrite nanoparticles were studied. The X-ray diffraction (XRD), thermal analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM) and vibrating sample microscopy (VSM) were employed to evaluate the structural properties of prepared samples. The TGA/DSC and XRD evaluations by the FULLPROF confirmed the successful substitution of Er and Cr cations in the strontium hexaferrite lattice. TGA Analysis shows the theree-step reduction with increasing temperature that was attributed to moisture evaporation, burning PVA, the decomposition of some hydroxide precursors, and formation of M-type hexagonal structure.

PACS No. (81.05, 70.00, 60.00)

مقدمه

فریت های استرانسیم دارای کاربردهای فراوانی فراوانی در حوزه های صنعتی و نظامی هستند و امروزه تحقیقات فراوانی بر روی آنها انجام می شود. در سال‌های اخیر با توسعه روزافزون تکنولوژی‌های رادار، الکترونیک، وایرلس و امواج ماکروویو فریت-های ژیرومغناطیسی با پهنای خط تشدید مغناطیسی باریک به طور گسترده مورد نیاز هستند. از جمله کاربرد های این فریت ها می توان به استفاده از این مواد در زمینه ساخت آهنرباهای قوی و حسگرهای مغناطیسی اشاره کرد [1]. اما مهمترین کاربرد فریت های استرانسیم در زمینه ساخت جاذب های امواج الکترومغناطیسی می باشد. با توجه به پیشرفتهای حاصل شده در

دهه های اخیر در زمینه رادار و امواج مایکروویو، لزوم دسترسی به موادی که جاذب امواج الکترومغناطیسی می باشند بیش از پیش مشخص می شود. برای مثال ، این مواد می توانند مانع از رسیدن امواج مایکروویو به قسمت های خاصی از مدار شده و مانع از آسیب رسیدن به آنها در اثر برهمکنش با امواج الکترومغناطیسی شوند. یکی از راهها برای افزایش جذب امواج الکترومغناطیسی، آلاییدن فریت ها به وسیله فلزات واسطه می باشد. در این روش، با تنظیم غلظت آلاییدگی، ماکسیمم پیک جذب به فرکانس های دلخواه منتقل می شود [4-2]. بنابراین، با توجه به کاربردهای فریتها در زمینه ساخت حسگرهای مغناطیسی و جاذب های امواج الکترومغناطیسی، بایستی که میزان تغییرات در خواص ساختاری و مغناطیسی آنها در اثر اعمال آلاییدگی مورد بررسی قرار گیرد.

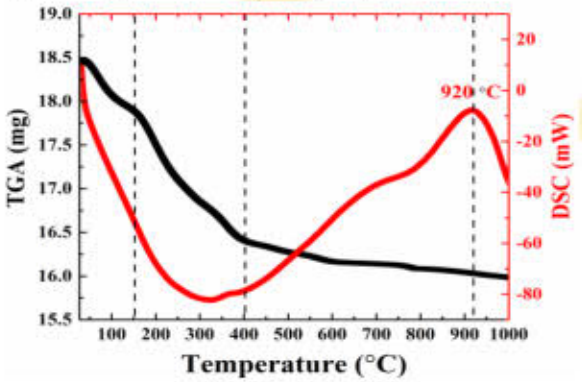
در این تحقیق به بررسی اثر آلاییدگی به وسیله فلزات اربیوم و کروم بر خواص ساختاری و مغناطیسی نانو ذرات فریت استرانسیم می پردازیم. این نانوذرات توسط روش سل ژل تولید شده اند و مقادیر متفاوتی از آلاییدگی به گونه ای که توسط فرمول شیمیایی $SrEr_xCr_xFe_{12-2x}O_{19}$ (x=0.0,0.2,0.3,0.5) مشخص می شود، مورد بررسی قرار گرفته است. از آنالیز های حرارتی (TGA) میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) و پراش پرتو X (XRD) برای بررسی خواص ساختاری استفاده شده است.

مواد و روش آزمایش

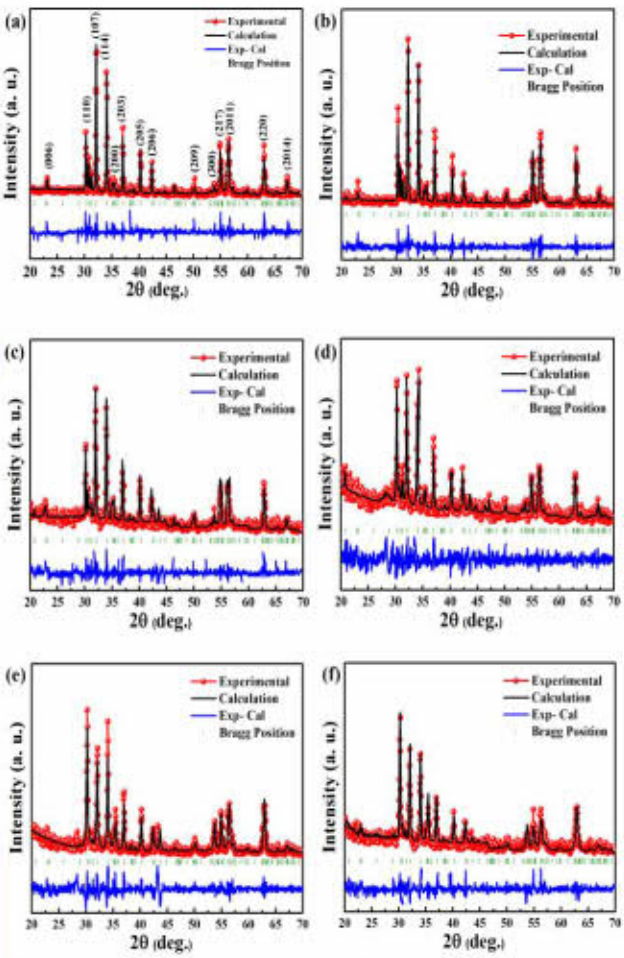
نانو ذرات $SrEr_xCr_xFe_{12-2x}O_{19}$ به روش سل-ژل احتراقی تهیه شده‌اند. ابتدا مواد $SrCl_2.2H_2O$, $ErCl_3.6H_2O$, $CrCl_3.6H_2O$ و $FeCl_3$ همراه با اسید نیتریک با نسبت استوکیومتری مشخص در آب دو بار یونیزه شده حل کرده و با نرخ 3000 rpm در دمای 70 درجه به مدت یک ساعت بروی همزن برقی می‌چرخانیم تا یک محلول همگن ایجاد شود. مقدار مناسبی از پلی وینیل الکل(PVA) ، 2٪ وزنی، به عنوان سورفکتانت به محلول اضافه می‌کنیم. سپس PH محلول سل را با اضافه کردن قطره قطره آمونیاک (1.5 M) به آرامی به 7 می‌رسانیم تا یک محلول قهوه‌ای رنگ به دست آید. برای بدست آوردن ژل غلیظ ، محلول در طی فرایند تبخیر آب در دمای 90 درجه سانتیگراد قرار گرفت. ژل غلیظ تیره با حرارت کم در حدود 12 ساعت در دمای 180 درجه سانتیگراد گرم شد تا زمانی که ژل سوخت و پودر اولیه به دست آمد و در نهایت پودر به‌دست آمده را تا دمای 950 درجه به مدت سه ساعت کلسینه می‌کنیم تا پودر فریت مورد نظربه دست آید.

بحث ونتایج

در شکل 1. منحنی آنالیز گرمایی (TGA/DSC) برای پیش ماده از نمونه $SrEr_{0.5}Cr_{0.5}Fe_{11}O_{19}$ نشان داده شده است. آنالیز گرمایی برای ارزیابی مکانیسم شکل گیری فاز فریت و برای مشاهده اثر گرما به روی تغییر ساختار نمونه‌های ساخته شده انجام گرفته است. منحنی TGA سه مرحله افت را نشان می‌دهد. اولین مرحله افت در محدوده دمای 30 درجه تا 150 درجه است که به خاطر حذف آب باقیمانده در پیش ماده و سوختن PVA می‌باشد. افت وزن دوم در محدوده 400-150 درجه ممکن است مربوط به تبدیل هیدروکسید به اکسید باشد و آخرین مرحله افت وزن در محدوده 1000-400 درجه است که به شکل‌گیری فریت باریم نسبت داده می‌شود. در منحنی DSC، واکنشهای گرمازا و گرماده پیش ماده را نشان می‌دهند، که عمدتا به دلیل اکسیداسیون و تجزیه مواد آلی، تشکیل اکسیدهای فلز و تبلور ذرات فریت، در نتیجه منجر به فعل و انفعالات اکسیدهای فلزی می شود و ساختار هگزافریت را تشکیل می‌دهد. طبق منحنی‌های TGA/DSC ، هیچ تغییری در دمای بالاتر از 920 درجه سانتیگراد رخ نداد و این نشان دهنده حذف کلیه اجزای آلی است و تشکیل فاز نهایی است.



شکل 1. منحنی TGA/DSC از پیش ماده $SrEr_{0.5}Cr_{0.5}Fe_{11}O_{19}$



شکل 2: نمودارهای XRD مربوط به $SrEr_xCr_xFe_{12-2x}O_{19}$ برای x=0.0، x=0.2، x=0.3 و x=0.5.

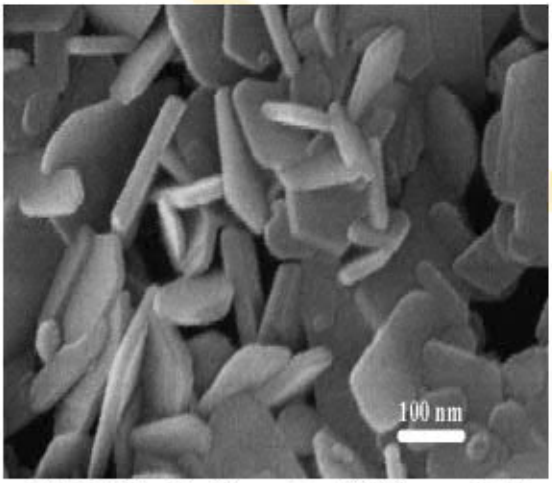
سپس آنالیز XRD بر روی نمونه ها انجام شد که نتایج مربوط به آن در شکل 2 نمایش داده شده است. نتایج بررسی ها نشان می دهد که تمامی این نمونه ها تک فاز بوده و دارای فاز ششگوشی نوع M می باشند. پیک‌های (110)، (107)، (114)، (203)، (205)، (206)، (217) و (220) نشان می‌دهد فاز فریت استرانسیوم به خوبی تشکیل شده و هیچ گونه فاز ناخالصی مشاهده نمی‌شود.

با استفاده از تحلیل ریتولد و با کمک نرم افزار Fullpruf می‌توان ثابت های شبکه بلوری (a و c) و اندازه بلورینگی و دیگر پارامترهای ساختاری را تعیین کرد که در جدول 1 آمده است. همانطور که از این جدول دیده می شود، ثابت شبکه a تنها به میزان کمی با تغییر میزان آلاییدگی تغییر می کند، اما ثابت شبکه c به میزان بیشتری با افزایش میزان آلاییدگی افزایش می یابد. شعاع اتمی اتم های Cr و Er بیشتر از شعاع اتمی Fe است و به همین علت افزایش آلاییدگی باعث افزایش شعاع ساختار و در نتیجه افزایش ثابت شبکه می شود.

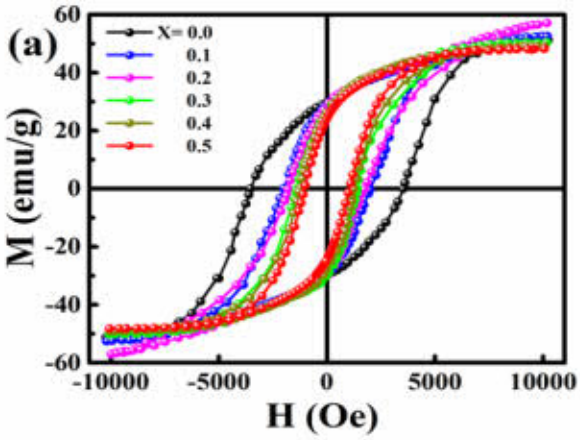
جدول 1. ثابت های شبکه ششگوشی، حجم یاخته بسیط و اندازه بلورینگی برای آلاییدگی های مختلف.

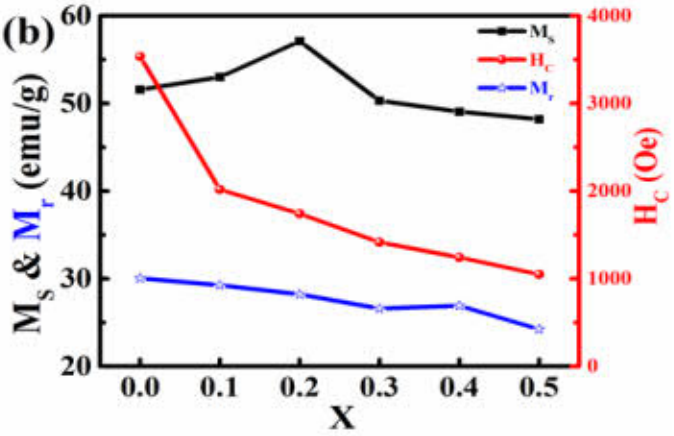
X	a(Å)	c(Å)	V_{cell} (Å^3)	c/a
0.0	5.8957	23.2301	699.7461	3.9401
0.1	5.8987	23.3324	703.5431	3.9555
0.2	5.9002	23.3735	705.1415	3.9614
0.3	5.9028	23.4269	707.3755	3.9687
0.4	5.9088	23.4452	709.3673	3.9678
0.5	5.9142	23.4615	711.1586	3.9669

شکل 3. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی میدان تابشی(FE-SEM) مربوط به نانو ذرات فریت استرانسیوم خالص و آلاییده شده با اربیوم و کروم با ترکیب $SrEr_{0.5}Cr_{0.5}Fe_{11}O_{19}$ را نشان می‌دهد. همانطور که دیده می شود ذرات صفحه مانند شش ضلعی با توزیع تقریباً مشابه و دامنه اندازه دانه های کریستال 50-200 نانومتر هستند، در حالی که ذرات از نظر ضخامت توزیع باریکی داشتند (کمتر از 30 نانومتر). علاوه بر این ، دانه های شش ضلعی تیز و کاملاً مشخص با مرزهای برجسته دانه مشاهده شد و این ساختارهای شش ضلعی منفرد تشکیل SFO های متبلور M را تأیید کرد.



شکل3. منحنی SEM از ترکیب $SrEr_{0.5}Cr_{0.5}Fe_{11}O_{19}$





در مرحله بعدی، به بررسی خواص مغناطیسی نمونه ها می پردازیم. برای این کار از آنالیز نمونه مرتعش (VSM) استفاده می کنیم. شکل 4 نتایج حاصل از این آنالیز را برای فریت استرانسیم خالص و همچنین فریت استرانسیم آلاییده شده به وسیله اتم های Er و Cr با مقادیر آلاییدگی مختلف را نشان می دهد.

مقادیر مربوط به مغناطش اشباع (Ms)، وادارندگی (Hc)، مغناطیش باقیمانده (Mr) برای مقادیر مختلف x با استفاده از شکل 3 (b) نمایش داده شده است. همانطور که از این شکل مشخص است، مقادیر Hc و Mr با افزایش میزان آلاییدگی کاهش می یابند. این مطلب بیانگر این است که با افزایش میزان آلاییدگی، ماده از یک فری مغناطیس سخت به یک فری مغناطیس نرم تبدیل می شود. علت این مطلب این است که با افزایش میزان آلاییدگی، یون های بیشتری از Er، Cr جایگزین یون های مغناطیسی Feمی شوند. در نتیجه فاصله یون های آهن در نمونه های آلاییده بیشتر از نمونه های خالص می باشد، که این مطلب باعث تضعیف برهمکنش های ابرتبادلی و در نتیجه تبدیل ماده از فری مغناطیس سخت به فری مغناطیس نرم می شود.

اما در مورد مغناطش اشباع، همانطور که دیده می شود، ابتدا Ms افزایش و سپس برای مقادیر بیشتری از آلاییدگی، کاهش می یابد. در ساختمان بلوری فریت استرانسیم خالص در کل پنج نوع مکان برای یون های آهن وجود دارد که آنها را با $4f_1$، $4f_2$، 2a، 2b و 12k نشان می دهند.

یون Fe^{+3} در مکان های $4f_1$ و $4f_2$ دارای اسپین بالا و در مکان های 2a، 2b و 12k دارای اسپین پایین می باشند. بنابراین، برای آلاییدگی های کم، یونهای ، Cr^{+3} و Er^{+3} تمایل به قرار گرفتن در مکان های $4f_1$ و $4f_2$ دارند، و برای آلاییدگی های بیشتر، در مکان های 2a، 2b و 12k قرار می گیرند.

نتیجه گیری

نانو ذرات $SrEr_xCr_xFe_{12-2x}O_{19}$ برای مقادیر x=0/0، x=0/2، x=0/3 و x=0/5 با استفاده از روش سل ژل احتراقی ساخته شد. تاثیر آلاییدگی بر خواص ساختاری با استفاده از آنالیز XRD مورد بررسی قرار گرفت. همچنین تاثیر آلاییدگی بر خواص مغناطیسی با استفاده از آنالیز VSM نیز مورد بررسی قرار گرفت و مشخص شد که برای میزان آلاییدگی های کم، مغناطش اشباع افزایش، و برای آلاییدگی های بیشتر، مغناطش اشباع کاهش می یابد. در نتیجه با اعمال ناخالصی، فریت مغناطیسی سخت به فریت مغناطیسی نرم تبدیل می شود.

مرجع ها

[1] A. N. Yusoff, M. H. Abdullah, S. H. Ahmed, S. F. Jusoh, A. A. Mansor, S. A. A. Hamid, Electromagnetic and absorption properties of some microwave absorbers, J. Appl. Phys. 92 (2002) 876-882.
[2] D. D. L. Chung, Electromagnetic interference shielding effectivenees of carbon material, Carbon, 39 (2001) 297-285.
[3] S. Choopani, N. Keyhan, A. Ghasemi, A. Sharbati, R. S. Alam, Structural, magnetic and microwave absorption characteristics of $BaCo_xMn_xTi_{2x}Fe_{12-4x}O_{19}$, Mater. Chemistry and Physics. 113 (2009) 717–720.
[4] R. S. Alam, M. K. Tehrani, M. Moradi, E. Hosseinpour, A. Sharbati, The role of matching thickness on the wide band electromagnetic wave suppresser using single layer doped barium ferrite, J. Magn. Magn. Mater. 323 (2011) 1040–104.

مطالعه ابتدا به ساکن خواص اپتیکی و الکترونی پروسکایت دو بعدی $(PEA)_2Pb_2CsI_7$

نظری دولیسکانی، صفیه؛ تقی پور آذر، یاور؛ درودی، علیرضا

سازمان انرژی اتمی ایران، پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای، پژوهشکده ی فیزیک و شتابگرها

چکیده

مواد نیم رسانای α-$CsPbI_3$ در فاز مکعبی دارای گاف انرژی مناسب به عنوان جاذب نور، برای استفاده در سلولهای خورشیدی می باشند. اما این ساختارها در دمای پایین دارای پایداری خیلی پایینی می باشند. ایده اصلی برای پایدار شدن، کاهش بعد این ساختار از سه به دو بعد می‌باشد. در این پژوهش با استفاده از نظریه تابعی چگالی و محاسبات اصول اولیه مبتنی بر قطبش فاز بری و با اعمال میدان الکتریکی بر روی پروسکایت دو بعدی $(PEA)_2Pb_2CsI_7$ ثابت دی الکتریک و پارامترهای راشبا محاسبه شده‌اند. بنابر نتایج به دست آمده قطبش ساختار دو بعدی منجر به تولید گاف انرژی غیر مستقیم می‌شود که این اثر می‌تواند منجر به کاهش نرخ بازترکیب حاملان بار گردد.

واژه های کلیدی: *پروسکایت دوبعدی، قطبش فاز بری، پارامتر راشبا، ثابت دی الکتریک.*

Ab initio study of the electronic and optical properties of the 2D-layered $(PEA)_2Pb_2CsI_7$ perovskite

Safieh, Nazari Doliskani; Taghipour Azar, Yavar; Doroudi, Alireza

Physics & Accelerator School, Nuclear Science and Technology research institute, AEOI, Tehran

Abstract

α-Cesium lead iodide (α-$CsPbI_3$) in cubic phase as a semiconductor has the suitable energy gap for absorption of light in solar cell applications. The main idea of stability is the reduction from three to two dimension. In this study, the rashba parameters and the dielectric constant of the 2D-layered $(PEA)_2Pb_2CsI_7$ perovskite are calculated by using the density functional theory and first principle calculations based on the berry phase polarization. According to the results of calculations, the polarization of the 2D-layered perovskite leads to produce of indirect gap and thus this effect can cause a reduction in the from recombination rate of charge carriers.

Keywords: *2D-layered perovskite, berry phase polarization, rashba parameters, dielectric constant.*

PACS No. 71-20.-b, 71-20,Rv; 71.20.Nr

مقدمه

مقدار انرژی که در هر سال از خورشید به زمین می‌رسد حدود 10^{24} J می‌باشد که تقریبا ۱۰۰۰۰ برابر بیشتر از مقدار انرژی مصرف شده توسط مردم دنیاست. بنابراین، این منبع می‌تواند انرژی مورد نیاز برای مصرف سالیانه‌ی مردم جهان را تامین کند[۱]. یک سلول خورشیدی (یا سلول فتوولتاییک)، مبدلی است که در اثر پدیده فتوولتاییک، انرژی تابشی خورشید را مستقیما به الکتریسیته تبدیل می‌کند. یک دسته مهم از این سلول‌ها خورشیدی، سلول‌های مبتنی بر پروسکایت می‌باشند که در دو دهه‌ی اخیر مورد توجه بوده‌اند. هر ماده ای با ساختار کریستالی مشابه با $CaTiO_3$ را پروسکایت می‌نامند. بر این اساس امروزه هر ساختاری با ساختار کریستالی ABX_3 به عنوان یک پروسکایت نامیده می‌شود که در جایگاه A و B یک کاتیون و در جایگاه X یک آنیون قرار می‌گیرد.

در چنین ساختارهائی در جایگاه A می‌تواند یک کاتیون تک ظرفیتی معدنی(Cs^+ (سزیم))، یا آلی (MA^+ (متیل آمونیوم) و یا FA^+ (فرمامیدیوم))، در جایگاه B یک کاتیون فلزی دو ظرفیتی (Pb^{2+} ، Sn^{2+} ، Ge^{2+} ، Cu^{2+} ، Eu^{2+}) و در نهایت در جایگاه C یک آنیون (I^-، Br^-، Cl^-) قرار گیرد. ترکیبات آلی-معدنی از قبیل $MAPbI_3$ علی رغم ویژگی‌های عالی از قبیل ضریب جذب نور

بالا، طول پخش بزرگ و هم چنین گاف انرژی قابل تنظیمی که دارند پروسکایت‌های هیبریدی دارای دو ویژگی اصلی بازدهی بالا و تولید ارزان و آسان می‌باشند، اما پایداری بسیار پایینی در دماهای بالا و هم چنین در معرض رطوبت از خود نشان می‌دهند. بر این اساس در سال‌های اخیر ساختارهای پروسکایت معدنی α-$CsPbI_3$ به دلیل گاف انرژی مناسب و پایداری در دماهای بالا مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. اما این ساختار در دماهای پایین بسیار ناپایدار است و به یک فاز غیر پروسکایت (با شبکه‌ی کریستالی راست گوشه و گاف انرژی (۲/۸۲ eV) تبدیل می شود و برای استفاده در سلول‌های خورشیدی مناسب نیست. یک روش برای افزایش پایداری این دسته از پروسکایت‌ها، کاهش بعد این ساختارها از سه به دو بعد است[۲].

خواص الکترونی و اپتیکی ساختار حجمی $CsPbI_3$ توسط گروههای پژوهشی مختلفی مورد بررسی قرار گرفته است[۳]. با توجه به تعداد اندک مطالعات نظری در خصوص ساختارهای دو بعدی، مطالعات و شبیه سازی این ساختارها اهمیت بالایی در توسعه فناوری مرتبط با صنعت فتوولتائیک می‌تواند داشته باشد. براین‌اساس در این پژوهش با استفاده از نظریه تابعی چگالی و محاسبات اصول اولیه بر مبنای قطبش فاز بری ثابت دی الکتریک اپتیکی (پاسخ چگالی بار سیستم به میدان اعمال شده) و پارامترهای راشبا برای پروسکایت دو بعدی $(PEA)_2Pb_2CsI_7$ ($PEA^+= C_8H_{12}N$) محاسبه شده است.

روش محاسبات

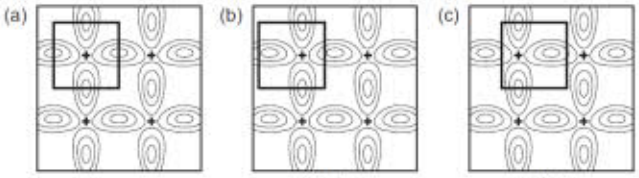
زمانی‌که بر یک ماده دی‌الکتریک (در یک سیستم محدود) میدان الکتریکی اعمال می‌شود قطبش با استفاده از رابطه ۱ به صورت گشتاور دو قطبی در واحد حجم تعریف می‌شود[٤]:

$$P_{dip} = \frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} r\, \rho(r) d^3r \qquad (۱)$$

اما چنین توصیفی در جامدات به دلیل یکتا نبودن تعریف سلول واحد با مشکل روبرو می‌شود. در واقع زمانی‌که جامد را بتوان به صورت اتم‌ها یا مولکول‌های قطبیده شده در نظر گرفت در این حالت تعریف دو قطبی برای سلول واحد مشکلی ایجاد نمی‌کند.

اما مسئله واقعی این است که چگالی بار در منطقه‌ی بین اتم‌ها صفر نمی‌شود. بنابراین به صورت مشخص شده در شکل ۲ وابسته به اینکه سلول واحد را چگونه تعریف کنیم، جواب‌های متفاوتی خواهیم داشت.

صرف نظر از یکتا نبودن تعریف سلول واحد قطبش محاسبه شده توسط وندربیت[1] و رستا[2] برای ساختار کریستالی سیلیکون با استفاده از رابطه ۱ خیلی کوچک‌تر از مقدار اندازه گیری شده در آزمایشگاه بوده است.



شکل ۱: سه مدل برای تعریف سلول واحد در یک ساختار کریستالی[٤].

جواب این دسته از سوالات با مطرح شدن تئوری مدرن قطبش مبتنی بر مفاهیم فاز بری پاسخ داده شد. در این تئوری قطبش کل سیستم شامل بارهای یونی و الکترونی با استفاده از رابطه ۲ به دست می‌آید[٤]:

$$P = \frac{1}{V_{cell}} \left(\sum_i (q_i r_i)^{ions} + \sum_n^{occ} (q_n \bar{r}_n)^{WFs}\right) \qquad (۲)$$

در رابطه ۲ بردارهای r_i مربوط به مکان یون‌ها و $\bar{r}_n$ مکان میانگین الکترون‌ها که با استفاده از توابع جایگزیده ونیر (تبدیل فوریه توابع بلاخ) تعریف شده‌اند (مطابق با رابطه ۳)، می‌باشند[٤]:

$$\bar{r}_n = \int w_n^*(r) r w_n(r) d^3r \qquad (۳)$$

(در رابطه ۳ زیر اندیس، مربوط به نوار n می‌باشد.).

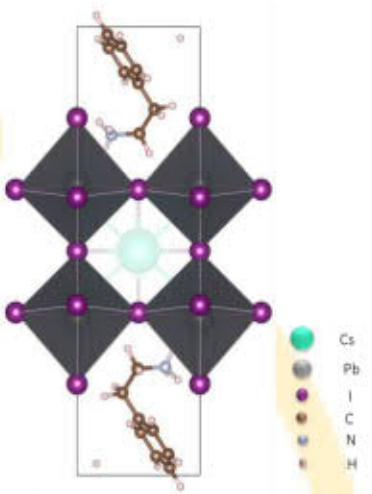
در این رویکرد حالت پایه سیستم با کمینه شدن تابعی آنتالپی معرفی شده در رابطه ٤ به دست آورده می‌شود[٥]:

$$E^{\mathcal{E}}[\{\psi_i\}] = E^0[\{\psi_i\}] - \mathcal{E}.P[\{\psi_i\}] \qquad (٤)$$

بر این مبنا محاسبات با بکارگیری بسته‌ی نرم افزاری Quantum-ESPRESSO در تقریب گرادیان تعمیم یافته PBE [٦] با استفاده از شبه پتانسیلهای فوق-نرم نسبیتی برای اتم‌های سنگین Pb (سرب) و I (ید) و نرم-پایسته[۷] برای سایر اتم‌ها انجام شده است. در

[1] Vanderbilt
[2] Resta

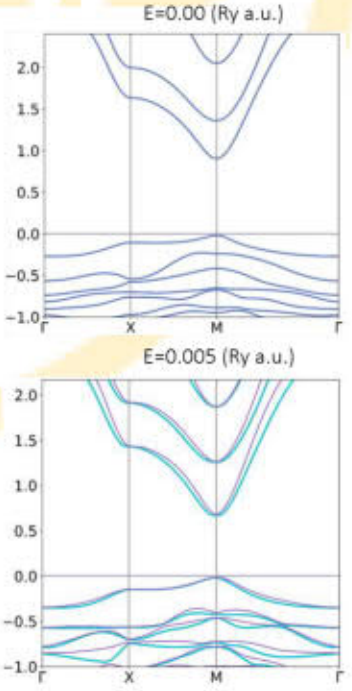
بسط توابع موج و چگالی الکترونی، انرژی‌های قطع به ترتیب برابر با ۳۵ و ۳۵۰ ریدبرگ و در انجام محاسبات انتگرال‌گیری منطقه‌ی اول بریلوئن مش ۱×۵×۵ در نظر گرفته شده است. نمایه‌ای از ساختار پروسکایت دو بعدی $(PEA)_2Pb_2CsI_7$ در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲: نمایه‌ای از ساختار دوبعدی $(PEA)_2Pb_2CsI_7$.

نتایج

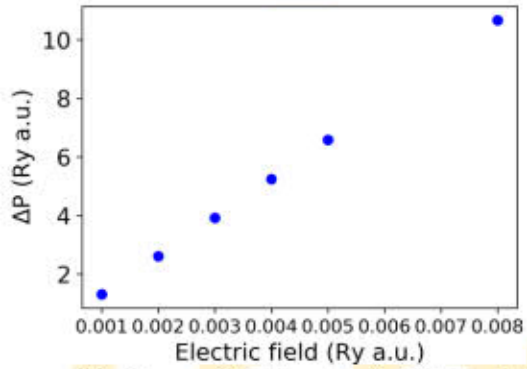
در غیاب میدان و در حضور اثرات نسبیتی به گونه‌ای که در شکل ٤ نشان داده شده، شکافت اسپینی رخ نمی‌دهد.



شکل ۳ : ساختار نواری در غیاب میدان (بالا)، ساختار نواری در حضور میدان (E=0.005 (Ry a.u.).

اما زمانی‌که میدان بر روی سیستم اعمال می‌شود نوارهای انرژی مربوط به اسپین‌های بالا و پایین از هم جدا می‌شوند و به عبارتی قطبش اسپینی در سیستم قابل مشاهده می‌شود.

برای محاسبه ثابت دی الکتریک فرکانس بی نهایت (یا ثابت دی الکتریک اپتیکی) یک دامنه از مقادیر میدان بین (E=0.00 (Ry a.u. تا (E=0.008 (Ry a.u. بر ساختار دوبعدی در راستای محور z اعمال شده است. به صورت مشخص شده در شکل ٥ در این گستره از مقادیر برای میدان الکتریکی اعمال شده، رابطه بین میدان اعمال شده و قطبش الکتریکی سیستم خطی است.



شکل ٤: تغییرات قطبش (نسبت به مقدار قطبش در میدان صفر) برحسب میدان الکتریکی برای پروسکایت دو بعدی $(PEA)_2Pb_2CsI_7$.

بنابراین می‌توانیم ثابت دی الکتریک (ε) سیستم را با استفاده از رابطه زیر محاسبه کنیم[٥]:

$$\epsilon_\infty = \frac{4\pi}{\Omega}\frac{\Delta P^E}{E} + 1 \qquad (٥)$$

در رابطه ٥، ΔP تغییر قطبش بین E=0.0 و E≠0.0 و Ω حجم سلول مربوط به ساختار دو بعدی را نشان می‌دهد. نتایج مربوط به این محاسبات برای گستره E=0.003 تا E=0.005 در جدول ۱ درج گردیده است. با توجه به این نتایج می‌توانیم با دقتی از مرتبه ۰/۰۱ ثابت دی الکتریک سیستم را برابر با ٤ ($\epsilon_\infty \approx 4.0$) تخمین بزنیم.

زمانی‌که در یک سیستم بلوری در جهت عمود بر یک صفحه از فضای معکوس تقارن وارونگی شکسته شود در این صورت به دلیل به وجود آمدن اختلاف پتانسیل و بنابراین تشکیل یک میدان الکتریکی، به هامیلتونی سیستم یک جمله اضافه می‌شود که منجر به از بین رفتن تبهگنی‌های اسپینی می‌شود. این اثر اولین بار توسط راشبا در سال ۱۹٦۰ معرفی گردید. برهم‌کنش اسپین-مدار از نوع راشبا برای یک میدان الکتریکی در راستای محورz (راستای عمود

بر صفحه‌ی PbI_2) با هامیلتونی معرفی شده در رابطه ٦ به دست می‌آید[۸]:

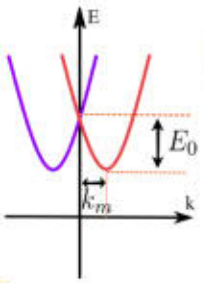
$$\hat{H}_R = \alpha(p \times \sigma).\hat{z} \qquad (٦)$$

در این رابطه $p = -i\hbar\nabla$ عملگر تکانه (در صفحه عمود بر راستای محور z دارای دو مؤلفه p_x و p_y می‌باشد) و $\sigma = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ ماتریس‌های پاؤلی را معرفی می‌کنند.

در نزدیکی ترازهای انرژی مربوط به لایه ظرفیت و لایه رسانش انرژی را می‌توان به صورت تقریبی سهمی در نظر گرفت و بنابراین در نزدیکی این نقاط شکل کلی هامیلتونی با در نظر گرفتن $p = \hbar k$ و قطری کردن هامیلتونی ویژه مقادیر از رابطه ٥ تبعیت می‌کنند[۸]:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \pm \alpha_R k, \quad \alpha_R = \frac{E_0}{2k_m} \qquad (٧)$$

در رابطه ٥ α_R پارامتر راشبای سیستم را معرفی می کند. نتایج مربوط به محاسبه پارامترهای راشبا برای نوارهای ظرفیت (α_v) و رسانش (α_c)در جدول ١ درج گردیده است. بنابر نتایج به دست آمده با افزایش میدان شکافتگی بین نوارهای اسپینی بیشتر شده است و به عبارتی گاف انرژی از حالت مستقیم خارج شده و به گاف غیر مستقیم تبدیل شده است. این اثر به عنوان عدم تطابق اسپینی شناخته شده است که می‌تواند منجر به کاهش نرخ بازترکیب حاملان بار شده و به عبارتی افزایش بازده سلول فتولتائیک گردد.



شکل ٥ : شکافت ترازهای انرژی در پایینترین لایه رسانش در اثر راشبا.

جدول ١: پارامتر راشبا، ثابت دی الکتریک و گاف انرژی در حضور میدان و SOC پروسکایت دو بعدی $(PEA)_2Pb_2CsI_7$

E (a.u.)	٠,٠	٠,٠٠٣	٠,٠٠٤	٠,٠٠٥
α_v (eV.bohr)	٠,٠	٠/٣٤	٠/٣٩	٠/٤٨
α_c (eV.bohr)	٠,٠	٠,٤٢	٠,٨٦	١,١٥
ϵ_∞	–	٤,٠٤	٤,٠٥	٤,٠٦
E_g (eV)	٠,٩٢	٠,٨٣	٠/٧٦	٠/٦٨

نتیجه گیری

در این پژوهش با استفاده نظریه تابعی چگالی مبتنی بر قطبش فاز بری ثابت دی الکتریک و پارامترهای راشبا برای ساختار دو بعدی $(PEA)_2Pb_2CsI_7$ محاسبه شده است. بنابر نتایج به دست آمده با افزایش مقدار میدان قطبش ساختار افزایش می‌یابد. این افزایش قطبش منجر به عدم تطابق تکانه حاملان بار در نوار رسانش و نوار ظرفیت و به عبارتی گاف انرژی غیرمستقیم می‌گردد. این اثر می‌تواند منجر به کاهش نرخ بازترکیب حاملان بار شود.

مرجع‌ها

[1] Li. Chen, et.al. Chemical reviews 110, no. 11, 6817-6855 (2010).
[2] Shpatz Dayan, Adva, et al. *Chemistry of Materials* 30.21 (2018): 8017-8024.
[3] Wilson, Jacob N., et al. APL Materials 7.1 (2019): 010901
[4] Vanderbilt, David. Cambridge University Press, 2018.
[5] Umari, P, et.al. Physical Review Letters 89.15 (2002): 157602.
[6] P.Giannozzi, et.al., Journal of physics: Condensed matter, 21(39), 395502 (2009).
[7] J.P.Perdew, K.Burke, M.Ernzerhof, Physical review letters, 77(18), 3865 (1996).
[8] Rashba, E. I. Soviet Physics - Solid State 1960, 2, 1109–1122.

بررسی خواص الکتریکی و مغناطیسی ابرشبکه‌های $LaMnO_3/SrMnO_3$, $LaMnO_3/CaMnO_3$

ساکی، نرگس[۱]؛ اعظمی، آزاده[۱*]

[۱] گروه فیزیک، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران

چکیده

در این تحقیق ابرشبکه‌های $LaMnO_3/SrMnO_3$, $LaMnO_3/CaMnO_3$ را با استفاده از روش شبه‌پتانسیل، در چارچوب نظریهٔ تابعی چگالی و با استفاده از کد محاسباتی کوانتوم-اسپرسو ساخته‌ایم. سپس به بررسی خواص الکترونی و مغناطیسی این ابرشبکه‌ها و ساختارهای بلوری $SrMnO_3$, $LaMnO_3$ و $CaMnO_3$ پرداختیم، هدف اصلی این تحقیق بررسی خواص ساختاری، الکتریکی و مغناطیسی ابرشبکه‌های ساخته شده با تغییر شعاع یونی از Ca به Sr است. ترکیب بلوری $CaMnO_3$ و $SrMnO_3$ دارای خواص مغناطیسی و الکتریکی مشابهی می‌باشند (پاد فرومغناطیس نوع G و از نظر الکتریکی عایق). محاسبات چگالی حالات پس از ساخت ابرشبکه‌های $LaMnO_3/SrMnO_3$, $LaMnO_3/CaMnO_3$ با استفاده از ساختارهای بلوری اولیه نشان می‌دهد که ابرشبکه های $LaMnO_3/SrMnO_3$ و $LaMnO_3/CaMnO_3$ از نظر مغناطیسی فرومغناطیس و از نظر الکتریکی به ترتیب خاصیت فلزی و نیم‌فلزی را نشان می‌دهند. نتایج نشان می‌دهد که فصل مشترک بین لایه‌ها با جایگزینی لایه ی CaO با SrO خواص الکترونی و مغناطیسی ابرشبکه‌ها را تغییر داده و واهلش ساختاری تأثیری برخواص الکتریکی و مغناطیسی ابرشبکه ها ندارد.

Investigation of the electrical and magnetic properties of $LaMnO_3/SrMnO_3$, $LaMnO_3/CaMnO_3$ supperlattice

Saki, Narges[1]; Aezami, Azadeh[1*]

[1*] *Departments of Physics, Ahvaz Branch, Islamic Azad University, Ahvaz, Iran*

Abstract

In this paper, $LaMnO_3/SrMnO_3$ and $LaMnO_3/CaMnO_3$ super-lattices are constructed via quasi-potential method, within framework of density functional theory, by utilizing the Quantum-Espresso computational code. Then surveyed the electron and magnetic properties of these super-lattices, as well as the $LaMnO_3$, $SrMnO_3$, and $CaMnO_3$ structures. The main purpose of this study is investigate the properties of structures and super-lattices made by changing the ionic radius from Ca to Sr elements. which by changing this ionic radius, $CaMnO_3$ and $SrMnO_3$ structures have similar magnetic and electrical properties. In magnetic properties, they are insulated in the G-type antiferromagnetic order. Density of states calculations after construction the super lattices of $LaMnO_3$/ $SrMnO_3$, $LaMnO_3$/ $CaMnO_3$ using the primary crystal structures show that the super lattice $LaMnO_3$/ $SrMnO_3$ configuration magnetically are ferromagnetic, and electrically metal, and the $LaMnO_3$/ $CaMnO_3$ super lattice is also magnetically ferromagnetic and electrically half-metallic. The results showed that the interface between the layers with the substitution of CaO or SrO the electron and magnetic properties of super-lattices are changed.

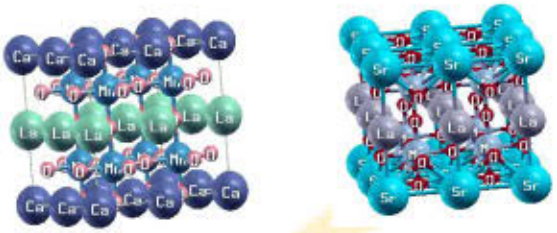
مقدمه

منگنایت های پروسکایتی با فرمول شیمیایی ABO_3 که در آن A یک یا چند عنصر سه ظرفیتی مانند La ، Pr، Nd و B یک یا چند عنصر دو ظرفیتی مانند Sr، Ca، Ba و یا یک عنصر یک ظرفیتی مثل Ag، K و Na است[۱]. بطور کلی منگنایت ها در مواردی نادردارای ساختار بلوری پروسکایت مکعبی هستند و بر اثر عوامل مختلفی مثل آلایش، دما، فشار، میدان مغناطیسی، تغییر میانگین شعاع کاتیون ها در جایگاه A ساختار پروسکایتی و اثر

یان- تلر[1]، ساختار بلوری آن ها تغییر می کند[۲]. این ترکیبات به دلیل داشتن فیزیک غنی و پیچیده مورد توجه دانشمندان وپژوهشگران زیادی قرارگرفته اند. ابرشبکه، ساختاری متشکل از لایه های متناوب از دو یا چند ساختار مختلف است. یکی از زمینه های تحقیقاتی جدید در لایه های اکسید پروسکایت، بررسی خواص این ترکیبات بصورت ساختارهای چندگانه و ترکیبات لایه ای بصورت "ابرشبکه" است که خواص فیزیکی بسیار جالبی را در فصل مشترک لایه ها نشان می‌دهند[۳]. یک خصوصیت مهم ابرشبکه ها توزیع بار در فصل مشترک لایه ها به واسطه اختلاف پتانسیل الکتروشیمیایی بین مواد تشکیل دهنده آنها است که سبب رسانش و خلق حالتهای الکترونی جدید می گردد [٤و٥]. مطالعات تجربی نشان می‌دهد که یکی از عوامل تأثیرگذار بر خواص مغناطیسی و الکتریکی ابرشبکه ها انتخاب زیر لایه است. به عنوان مثال رشد ابرشبکه $(LaMnO_3)_3/(SrTiO_3)_2$ بر روی زیرلایه $SrTiO_3$ سبب می‌شود که پارامتر شبکه در صفحه xy بزرگتر از پارامتر شبکه در راستای محور z شده و تحت تأثیر نظم مغناطیسی اتمهای منگنز سبب ایجاد پیکربندی فرومغناطیس برای ابرشبکه می‌شود، در حالیکه اگر همان ابرشبکه بر روی زیر لایه $LaAlO_3$ رشد داده شود، پارامتر شبکه در صفحه xy کوچکتر از پارامتر شبکه در راستای محور z خواهد شد و پیکربندی مغناطیسی ابرشبکه $(LaMnO_3)_3/(SrTiO_3)_2$ پاد فرومغناطیس خواهد شد [۱و۲]. در این تحقیق پس از محاسبات اولیه و بهینه سازی ترکیب های بلوری $LaMnO_3$، $CaMnO_3$ و $SrMnO_3$ از لایه های اتمی ترکیب های فوق جهت ساخت ابرشبکه های $LaMnO_3/CaMnO_3$ و $LaMnO_3/SrMnO_3$ استفاده کردیم و به بررسی خواص اولیه و پیکربندی مغناطیسی این دو ابرشبکه که از لایه های اتمی ترکیب های بلوری اولیه ساخته شده پرداختیم.

روش انجام محاسبات

در این تحقیق محاسبات با استفاده از روش امواج تخت با شبه پتانسیل فوق نرم در چارچوب نظریه ی تابعی چگالی با نرم افزار کوانتوم اسپرسو [٦] وتقریب LDA+U انجام شده است. برای محاسبه پتانسیل تبادلی– همبستگی در تقریب چگالی موضعی هابارد (LDA+U) از روش پاسخ خطی، پارامتر هابارد برای اتم Mn را ۳/٥ eV بدست آوردیم که تطابق خوبی با سایر نتایج گزارش شده دارد [۷].



(الف) (ب)

شکل۱: (الف) لایه های ابرشبکه $LaMnO_3/SrMnO_3$ و (ب) لایه های ابرشبکه $LaMnO_3/CaMnO_3$.

برای ساخت ابرشبکه های $LaMnO_3/CaMnO_3$ و $LaMnO_3/SrMnO_3$ از ترکیب بلوری $LaMnO_3$ با نظم فرومغناطیس و ترکیب بلوری $CaMnO_3$ و $SrMnO_3$ با پیکربندی پادفرومغناطیس نوع G استفاده شده است. با فرض اینکه زیر لایه استفاده شده در ساخت ابرشبکه ها $SrTiO_3$ باشد، در ابرشبکه $LaMnO_3/CaMnO_3$ و $LaMnO_3/SrMnO_3$ ثابتهای شبکه درون صفحه ای (a=b) را برابر ثابت شبکه زیرلایه (۳/۹۱۱ $\mathring{A}$) در نظرگرفتیم و c پارامتر شبکه در جهت محور z را طوری محاسبه کردیم که حجم محاسبه شده در هر بلور ثابت باقی بماند [۸]. پس از انجام محاسبات ثابت ابرشبکه در راستای محور z برای لایه های اتمی ترکیب $LaMnO_3$، C_{lmo}=۳/۸۷٥ $\mathring{A}$ و برای لایه های اتمی ترکیب $CaMnO_3$، C_{cmo}=۳/٥۷۷ $\mathring{A}$ و برای لایه های اتمی ترکیب $SrMnO_3$، C_{smo}=۳/٦٥۰ $\mathring{A}$ بدست آمد. شکل ۱ الف و ب بطور شماتیک ساختار بلوری ابرشبکه $LaMnO_3/CaMnO_3$ و $LaMnO_3/SrMnO_3$ را به ترتیب لایه های مختلف نشان می دهد. پس از بهینه سازی پارامترهای اولیه ابرشبکه ها ، انرژی قطع هر دو ابرشبکه ٤۰ Ry، تعداد نقاط ویژه k برابر ٦٤ و تابع پهن شدگی را mp با مقدار ۰/۰۱٥ برای ابرشبکه $LaMnO_3/CaMnO_3$ و تابع پهن شدگی mv با مقدار ۰/۰۱٥ برای ابرشبکه

[1] Jahn-Teller

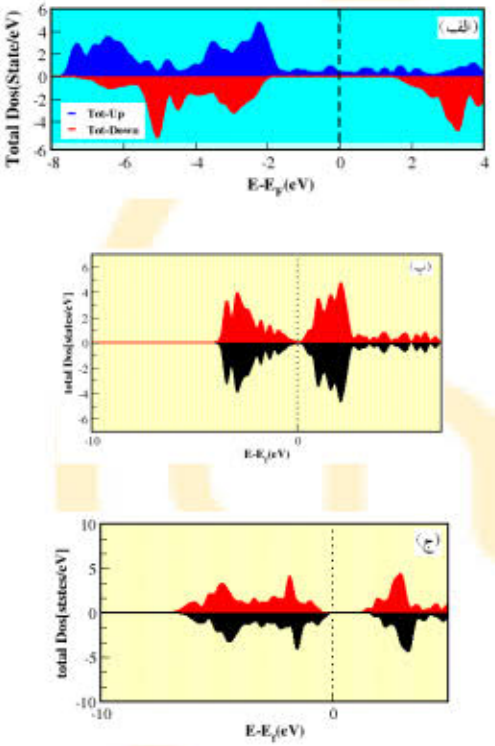
$LaMnO_3/SrMnO_3$ درنظر گرفتیم. پارامترهای بهینه شده را تحت واهلش ساختاری قرار دادیم، نتایج حاصل نشان می‌دهد که فشار از مرتبه ۰/۲ کیلوبار و نیروی وارد بر هر یون از مرتبه 10^{-4} Ry/a-u است.

بحث و نتایج

برای بررسی و مقایسه ابرشبکه های $LaMnO_3/CaMnO_3$ و $LaMnO_3/SrMnO_3$ ابتدا به بررسی ترکیب های بلوری سازنده آنها پرداختیم. پس از انجام بهینه سازی پارامترهای اولیه به محاسبهٔ چگالی حالات ترکیب $LaMnO_3$، $SrMnO_3$ و $CaMnO_3$ و انرژی حالت پایه در پیکربندی های مغناطیسی مختلف هریک از ترکیب های بلوری پرداختیم و با توجه به نتایج محاسبات مربوط به هریک از ترکیب های بلوری $LaMnO_3$ ، $SrMnO_3$ و $CaMnO_3$ و پایداری نوع پیکربندی مغناطیس برای هریک از ساختارهای بلوری چگالی حالات کلی آنها رسم شد که در شکل ۲ الف و ب و ج ملاحظه می گردد. نتایج نشان می‌دهد که ترکیب $LaMnO_3$ با ساختار پروسکایت مکعبی یک بلور با پیکربندی فرومغناطیس و از نظر الکتریکی نیم‌فلز است، ترکیب $SrMnO_3$ و $CaMnO_3$ در حالت نظم پادفرومغناطیس نوع G و عایق است که نتایج محاسبات تطابق بسیار خوبی با نتایج تجربی دارد[۷و۸].

ابرشبکه های $LaMnO_3/CaMnO_3$ و $LaMnO_3/SrMnO_3$ را پس از محاسبات اولیه تحت واهلش قرار دادیم که با رساندن نیروهای وارد بر اتم‌ها به سمت صفر پارامترهای ورودی دقیق تری بدست آمد

شکل ۳ و ٤ چگالی حالات کلی را برای اسپین بالا و پایین ابرشبکه $LaMnO_3/SrMnO_3$ و $LaMnO_3/CaMnO_3$ نشان می‌دهد. در اکسیدهای منگنز میدان بلوری هشت‌وجهی (که توسط هشت-وجهی MnO_6 ودافعهٔ کولنی قوی U ایجاد می‌شود) سبب شکافتگی تبهگنی پنج‌گانه در اربیتال‌های 3d اتم‌های منگنز می‌شود که به دو اربیتال اصلی e_g، t_{2g} تفکیک می‌شوند که همان اثر یان-تلر است. با توجه به اینکه در حالت بلوری $LaMnO_3$ یک نیم‌فلز و فرومغناطیس است و $SrMnO_3$ و$CaMnO_3$ ترکیب‌های پاد فرومغناطیس و عایق هستند، اما همان‌طور که نتایج محاسبات چگالی حالات کل برای ابرشبکه‌های ساخته شده $LaMnO_3/SrMnO_3$ و$LaMnO_3/CaMnO_3$ دیده می‌شود ابرشبکه‌ها از نظر مغناطیسی فرومغناطیس و از نظر الکتریکی ابرشبکه $LaMnO_3/SrMnO_3$ به فلز و ابرشبکه $LaMnO_3/CaMnO_3$ به نیم‌فلز تبدیل شده است. باتوجه به اینکه بیش‌ترین کاربرد ابرشبکه‌ها در صنعت اسپینترونیک می‌باشد تلفیق لایه‌ها در یک ابرشبکه سبب ایجاد پیکربندی مغناطیسی و تغییر خواص الکتریکی در فصل مشترک لایه ها می‌شود که یک امتیاز بسیار قابل توجه برای این ابرشبکه‌ها است.

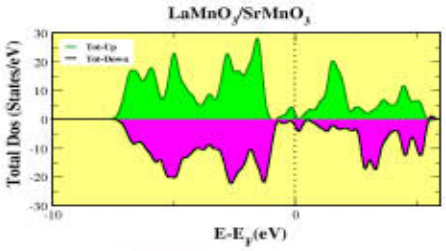


شکل ۲: (الف) چگالی حالات در حالت بلوری ترکیب $LaMnO_3$، (ب) چگالی حالات در حالت بلوری ترکیب $SrMnO_3$ و (ج) چگالی حالات در حالت بلوری ترکیب $CaMnO_3$.

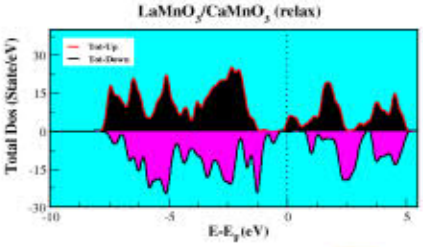
نتایج محاسبات پس از واهلش برای ابرشبکه $LaMnO_3/CaMnO_3$ و $LaMnO_3/SrMnO_3$ نشان می‌دهد که اعمال واهلش تاثیر چندانی در خواص الکتریکی و مغناطیسی ابرشبکه ندارد.

به عنوان نمونه چگالی حالات کلی ابرشبکه $LaMnO_3/CaMnO_3$ پس از واهلش در شکل ٥ نشان می دهد که فرق چندانی با چگالی حالات محاسبه شده قبل از واهلش در شکل ٤ ندارد و تنها

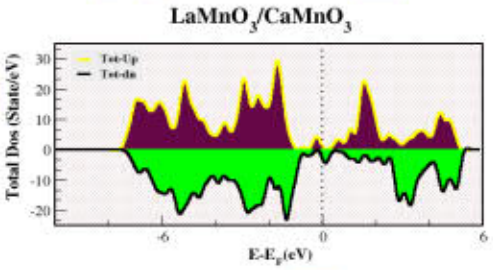
واهلش ساختاری سبب پهن شدگی و شیفت قله ها در نمودار چگالی حالات می گردد که این مطلب دلالت بر درستی روش ساخت ابرشبکه ها با روش ذکر شده در قسمت انجام محاسبات دارد.



شکل ۳: چگالی حالت کلی ابرشبکه ($LaMnO_3/SrMnO_3$).



شکل ٤: چگالی حالت کلی ابرشبکه ($LaMnO_3/CaMnO_3$)



شکل ٥: چگالی حالت کلی ابرشبکه ($LaMnO_3/CaMnO_3$) بعد از واهلش ساختاری.

همان‌طور که در شکل ٥ دیده می‌شود ابرشبکه $LaMnO_3/CaMnO_3$ پس از اعمال واهلش از نظر مغناطیسی دارای پیکربندی فرومغناطیس و از نظر الکتریکی نیز هم‌چنان نیم-فلز است.

نتیجه گیری

با بررسی‌های انجام شده ساختار پروسکایت مکعبی $LaMnO_3$ دارای پیکربندی فرومغناطیس و از نظر الکتریکی نیم فلز است. هر دو ساختار پروسکایت مکعبی $CaMnO_3$ و $SrMnO_3$ پاد فرومغناطیس نوع G و عایق هستند. نتایج محاسبات پس از ساخت ابرشبکه های $LaMnO_3/CaMnO_3$ و $LaMnO_3/SrMnO_3$ با قرار دادن لایه های اتمی مختلف از ترکیب های $LaMnO_3$، $CaMnO_3$ و $SrMnO_3$ بر روی هم نظم مغناطیسی ابرشبکه های ساخته شده، فرومغناطیس و از نظر الکتریکی ابرشبکه $LaMnO_3/SrMnO_3$ خاصیت فلزی و ابرشبکه $LaMnO_3/CaMnO_3$ خاصیت نیم فلزی را در فصل مشترک لایه ها نشان می دهد. همچنین با اعمال واهلش بر روی ساختار ابرشبکه ها دیده می شود که خواص مغناطیسی و الکتریکی ابرشبکه ها در فصل مشترک لایه ها بدون تغییر باقی خواهد ماند. می‌توان نتیجه گرفت با وجود اینکه با تغییر شعاع یونی Ca به Sr ساختارهای $CaMnO_3$ و $SrMnO_3$ دارای خواص مشابهی هستند، اما ابرشبکه‌های $LaMnO_3/SrMnO_3$ و $LaMnO_3/CaMnO_3$ از نظر الکتریکی متفاوت خواهند برد که نتیجه گذار بار در فصل مشترک لایه هاست.

مرجع ها

[1] G. Jonker and J. Van Santen, "Magnetic compounds wtth perovskite structure III. ferromagnetic compounds of cobalt"; Physica, 19 (1953) 120-130.
[2] J. Volger, "Further experimental investigations on some ferromagnetic oxidic compounds of manganese with perovskite structure" ; Physica, 20 (1954) 49-66.
[3] C. N. Rao and B. Raveau, "Transition metal oxides: structure, properties, and synthesis of ceramic oxides"; Wiley-VCH New York (NY), (1998).
[4] G. Jonker and J. Van Santen, "Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure"; physica, 16 (1950) 337-349.
[5] N. Lebedev, M. Stehno, A. Rana, et al, "Inhomogeneous superconductivity and quasilinear magnetoresistance at amorphous LaTiO3/SrTiO3 interfaces"; Journal of Condensed Matter Physics, 33 (2020) 55001.
[6] P. Giannozzi, et al, "QUANTUM ESPRESSO: a Modular and OpenSource Software Project for Quantum Simulations of Materials"; Journal of Physical Condens. Matter 21 (2009).
[7] A. Aezami, et al., " Effect of electron correlations application to Ti atoms on physical properties of $(LaMnO_3)_m/(SrTiO_3)_n$ superlattices"; Journal of Magnetism and Magnetic Materials 406 (2016) 72-75.
[8] B. R. K. Nanda, S. Satpathy., "Electronic and magnetic structure of the (LaMnO3)2n/(SrMnO3)n superlattices"; Physical Review B 79 (2009) 054428.

همبستگی های کوانتومی در سیستم دو کیوبیتِ ابررسانا

محبی، صدیقه

دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران

چکیده:

در این مقاله یک سیستم ابررسانای دو کیوبیتی را در نظر می گیریم. با معرفی دو سنجه ناهم خوانی و پارامتر تلاقی به بررسی هم بستگی های این سیستم می پردازیم و تغییرات همبستگی ها را نسبت به دما و جفت شدگی مدارها می سنجیم.

Quantum Correlation in Superconducting Two- Qubit Systems

Mohebi , Sedigheh
Malek Ashtar University of Technology

Abstract:

In this paper, we consider a two-qubit superconducting system. Introducing the two measures of concurrence and the discord, we examine the correlations of this system and measure the changes in the correlations with respect to the temperature and the coupling of the circuits.

مقدمه:

همبستگی کوانتومی از ویژگی های مهم در مکانیک کوانتومی است. سیستم های همبسته را به دو دسته همبسته درهم تنیده و همبسته غیردرهمتنیده تقسیم بندی می کنند. برای بررسی این دو دسته به سنجه هایی نیاز داریم. معروفترین سنجه برای سنجش میزان درهم تنیدگی سیستم پارامتر تلاقی است.[2,3] برای سنجش همبستگی غیر درهم تنیده نیز از سنجه ناهم خوانی استفاده می شود. نکته اینجاست که ناهمخوانی برای دسته اول غیر صفر است اما پارامتر تلاقی برای دسته دوم همیشه صفر است. سیستم مورد بررسی در اینجا سیستم های ابررسانا است که با استفاده از یک نوع چینش خاص می توانیم حالت دو کیوبیتی درهم تنیده ایجاد کنیم.

مدل:

دو کیوبیت ابررسانا رابه وسیله دومدار می سازیم، این دو کیوبیت بوسیله یک خازن واسطه به یکدیگر جفت شده اند. هامیلتونی این سیستم برابر است با[۱]

$$H = -0.5\left(E_{j1}\,\sigma_{z1} + E_{j2}\,\sigma_{z2} + E_m\,\sigma_{xx}\right) \quad (۱)$$

که E_jانرژی جوفسون هر مدار، E_m انرژی خازن واسطه و σ_x, σ_z ماتریس پائولی است. ویژه مقادیر این هامیلتونی برابر است با

$$E_{1,2} = \pm\frac{1}{2}\sqrt{\left(E_{j1} - E_{j2}\right)^2 + E_m^2},$$

$$E_{3,4} = \pm\frac{1}{2}\sqrt{\left(E_{j1}+E_{j2}\right)^2 + E_m^2}, \qquad (۲)$$

و ویژه بردارها نیز بصورت زیر بدست می آیند

$$\left\{0.,\frac{(-\mathrm{N}\pm\mathrm{M})}{\mathrm{E_m}},1.,0.\right\}$$

$$\left\{\frac{(-\mathrm{L}\pm\mathrm{M})}{\mathrm{E_m}},0.,0.,1.\right\} \qquad (۳)$$

که در آن N ,M, L به صورت زیر می باشد.

$$\mathrm{M} = \sqrt{\left(E_{j1}-E_{j2}\right)^2 + E_m^2}$$

$$\mathrm{N} = \left(-E_{j1}+E_{j2}\right)$$

$$\mathrm{L} = \left(-E_{j1}-E_{j2}\right) \qquad (٤)$$

ماتریس چگالی گرمایی $\rho_{th} = \frac{1}{Z}\exp\left(-\frac{H}{kT}\right)$ در دمای تعادلی است که در آن $Z = Tr\left(\exp\left(-\frac{H}{kT}\right)\right)$ تابع پارش است.

سنجه ها:

در این مقاله تغییرات همبستگی های کوانتومی را بررسی می کنیم. بدین منظور دو سنجه پارامترتلاقی و ناهم خوانی کوانتومی را معرفی می کنیم.

پارامتر تلاقی اولین بار توسط ووترز برای محاسبه درهم تنیدگی بیان شد. درهم تنیدگی کوانتومی نوعی از همبستگی های کوانتومی است. پارامتر تلاقی از فرمول زیر بدست می آید.

$$\mathrm{C} = \max(0, \lambda_1 - \lambda_2 - \lambda_3 - \lambda_4) \qquad (٥)$$

که λ_i ها ویژه مقادیر به ترتیب نزولی ماتریس هرمیتی $\sqrt{\sqrt{\rho}\hat{\rho}\sqrt{\rho}}$ هستند که در آن $\hat{\rho} = (\sigma_y \otimes \sigma_y)\rho^*(\sigma_y \otimes \sigma_y)$ در پایه های $|0,0>$ و $|0,1>$ و $|1,0,>$ و $|1,1>$ است.[5]

ناهمخوانی کوانتومی به صورت اختلاف همبستگی های کل و کلاسیکی تعریف می شود:

$$\mathrm{QD} = \mathrm{I}(\rho) - \mathrm{J}(\rho) \qquad (٦)$$

که در آن

$$\mathrm{I}(\rho_{ab}) = S(\rho_a) + \mathrm{S}(\rho_b) - \mathrm{S}(\rho_{ab}) \qquad (٧)$$

و $\mathrm{S}(\rho) = -\mathrm{Tr}(\rho\,\mathrm{Log}_2\rho)$ آنتروپی فان نیومن است.

علاوه بر آن

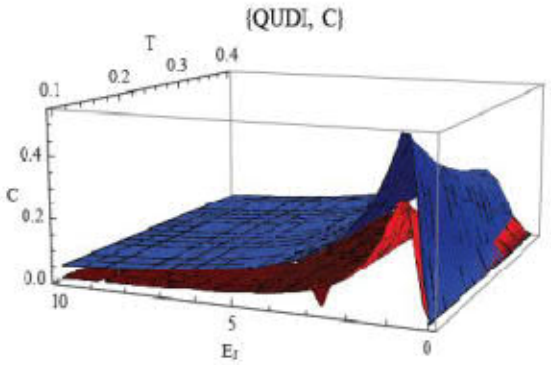
$$J(\rho) = S(\rho_a) - \min_{(\Pi_j)} S_{\Pi}(\rho_{(a|b)}) \qquad (٨)$$

است.[4]

بحث:

نمودار ۱ همبستگی های کوانتومی را نسبت به افزایش دما و انرژی پیوند جوزفسون نمایش می دهد. هر دو سنجه در انرژی ۲میلی ژول رفتار متشابهی نشان می دهند. بیشینه هر دو سنجه در $E_j = 2$ است که مقدار این بیشینه با افزایش دما کاهش می یابد.در انرژی کمتر ۱ با افزایش مقدار ناهم خوانی از تلاقی بیشتر می شود(البته این نکته این مقایسه از نظر کمی است و نه کیفی زیرا این دو سنجه تفاوت های بنیادینی بایکدیگر دارند. این نمودار در حالت $\frac{E_m}{k} = 1$ و یکسان بودن انرژی هر دو مدار $E_{j1} = E_{j2} = E_j$ رسم شده است.

[4] G. S. Paraoanu. arXiv:0801.4541v2 [cond-mat.mes-hall] 30 Jan 2008
[5] W. K. Wootters, Phys. Rev. Lett. 80(1998)2245
[6] Method electronic structure calculations, Michael Springborg, University of Saarbrucken,



نمودار۱: پارامتر تلاقی (نمودار آبی) و ناهمخوانی کوانتومی (نمودارقرمز)نسبت به تغییرات دما و انرژی جوزفسون

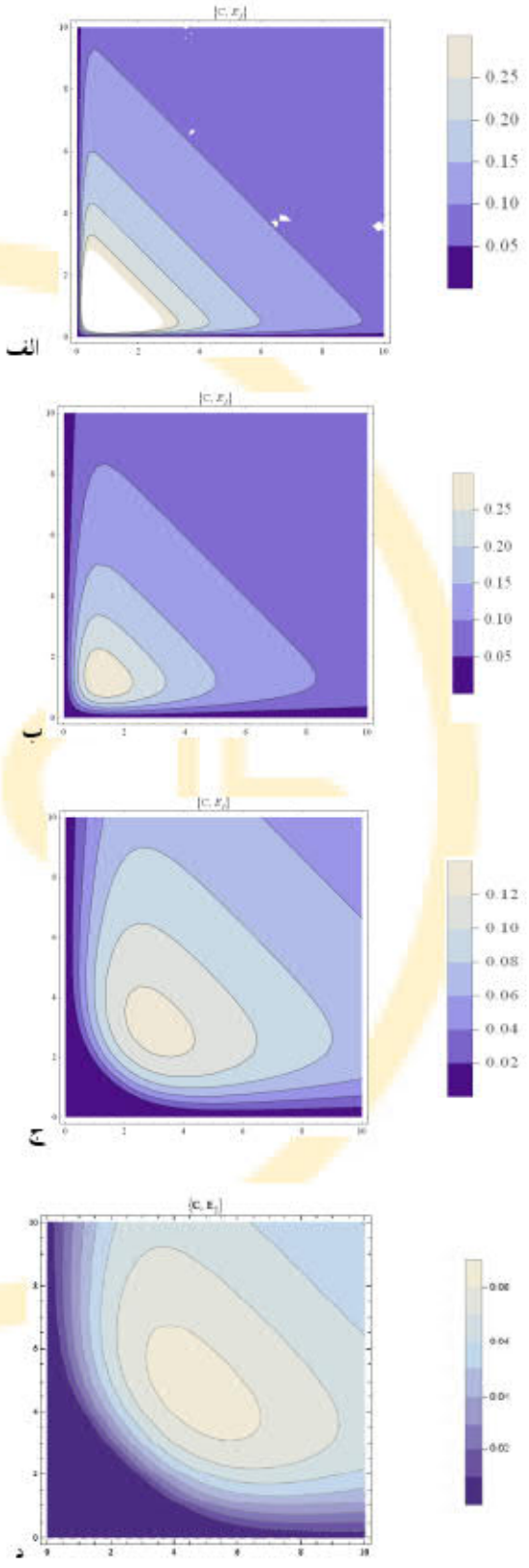
نمودار ۲پارامتر تلاقی را نسبت به افزایش انرژی پیوند جوزفسون را در ٤دمای مختلف بررسی کردیم . در حالتی که انرژی دو مداربرابر نیست. نکته مهم اینست که بیشینه در حالتی رخ می دهد که انرژی هر دو مدار برابر است. با افزایش دما ناحیه بیشینه (ناحیه کمرنگ داخلی) به سمت انرژی های بیشتر انتقال می یابد،بگونه ای که در دمای 0.1mK در انرژی حدود ۱و۲ ودر دمای 1mKدر حدود٤ و٦ است. علاوه بر اینکه با افزایش دما در انرژی های پایین میزان همبستگی به صفر میل می کند.

نتیجه گیری:

در این مقاله به بررسی همبستگی های گرمایی در سیستم دوکیوبیتی ابررسانا می پردازیم، برای این منظور دوسنجه ناهمخوانی وپارامتر تلاقی را معرفی کردیم. دونتیجه مهم اینکه هر دو سنجه رفتار مشابهی دارند اگرچه که از نظر کمی میزان پارامتر تلاقی بیشتر است،نتیجه دوم اینکه بیشینه درهم تنیدگی زمانی رخ می دهد که انرژی پیوند جوزفسون هر دو کیوبیت برابر باشد.

مراجع:

[1] A Ekert and P L Knight, Am. J. Phys. 63, 415 (1994)
[2] S Lloyd, Phys. Rev. A61, 010301/1-4 (2000)
[3]Mooney, G.J., Hill, C.D. & Hollenberg, L.C.L.. Sci Rep 9, 13465 (2019)



نمودار۲: تغییرات پارامتر تلاقی نسبت به افزایش تغییرات پیوند جوزفسون در هر دو مدار،در دماهای مختلف الف) T=0.1 ب) T=0.3 ج) T=0.7 د) T=1

خواص الکترونی نانو نوارهای گرافن لبه دسته مبلی ناقص شده با شبکه ای از پادنقطه‌های کوانتومی

کلامی ، رضا ؛ کتابی، سید احمد

دانشکده فیزیک دانشگاه دامغان، دامغان، ایران

چکیده

در این مقاله، خواص الکترونی نانو نوارهای گرافن لبه دسته مبلی ناقص شده با شبکه ای از پادنقطه‌های کوانتومی مورد مطالعه قرار گرفته است. نقص نانو نوارها با شبیه سازی شبکه ای از پاد نقطه های کوانتومی بصورت شش ضلعی و لوزی نامتقارن در وسط نانو نوارهای اولیه و پیوندهای اتصال دهنده انجام شده است. بدیهی است که محدودیت‌های کوانتومی نانو نوارها در حضور این نواقص کاملا تغییر می‌کند. این محدودیت های کوانتومی منجر به خواص الکترونی جدیدی برای نانو نوارهای گرافنی می‌شود. به علاوه، خواص الکترونی نانو نوارها با پارامترهایی نظیر فاصله بین دو پاد نقطه مجاور بررسی می‌شوند. نتایج بدست آمده نشان می دهد که با تغییر این پارامترها می توان خواص الکترونی جدیدی از نانو نوارهای گرافن لبه دسته مبلی را استخراج کرد نمود. محاسبات با استفاده از تقریب تنگ بست در چارچوب فرمولبندی تابع گرین غیرتعادلی انجام شده است.

واژه های کلیدی: *گرافن، پادنقطه‌های کوانتومی، محدودیت کوانتومی*

Electronic properties of armchair edge graphene nanoribbons defected by quantum antidot lattices

Kalami, Reza; Ketabi, Seyed Ahmad

School of Physics, Damghan University, Damghan, Iran

Abstract

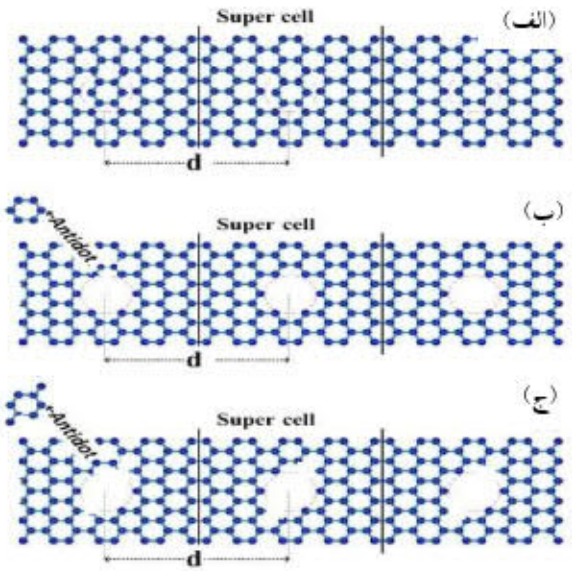
In this paper, the electronic properties of AGNRs defected by quantum antidote lattices are studied. The defected AGNRs are simulated by imposing hexagonal and asymmetric rhomboid topologies of antidots creating in the middle of pristine nanoribbons which lead to antidot and doped super-lattice of AGNRs. It can be realized that the quantum confinement of nanoribbons is quite changed by the presence of the defects. This new quantum confinement leads to the new electronic properties for AGNRs. In addition, the electronic properties of nanoribbons are investigated by scaling dimensional parameters such as the distance between two adjacent antidots (d). Finally, one can extracted that the electronic properties of armchair graphene nanoribbons can be tuned by changing the dimensional parameters. Numerical tight-binding model, coupled with the non-equilibrium Green's function formalism are applied to extract the electronic properties of the nanoribbons.

Keywords: *Graphene, Quantum antidots, Quantum confinement*
PACS No. *72*

مقدمه

گرافن یکی از اشکال دو بعدی ساختارهای کربنی است که دارای خواص و ویژگی‌های منحصر به فردی مانند هدایت و تحرک بالا می باشد[۱]. بررسی خواص نانو نوارهای گرافنی با توجه به هندسه آنها صورت می گیرد و با توجه به جهت برش گرافن به طور کلی دو نوع نانو نوار گرافن لبه زیگزاگ و لبه دسته مبلی به وجود می‌آیند[۲]. با اعمال نواقص در ساختار گرافن اولیه، خواص متفاوتی برای این ساختارهای گرافنی القا می‌شود[۳]. اخیرا کارهای نظری و تجربی زیادی بر روی ایجاد یک یا چند حفره در ابعاد کوانتومی در ساختارهای نانو نوارهای گرافن انجام

شده است. این حفره‌ها را پادنقطه کوانتومی می‌نامند[۴]. ساختار حاضر یک ساختار پایدار است و سامانه کاملا غیر مغناطیسی می‌باشد[۵]. در مقاله حاضر، خواص الکترونی و ترابردی نانو نوارهای ناقص شده با پاد نقطه‌های کوانتومی به شکلهای شش ضلعی و لوزی نامتقارن مورد مطالعه قرار می‌گیرند. ساختار نواری و چگالی حالت‌های الکترونی در حضور پادنقطه‌های کوانتومی، ظهور گاف انرژی و حالت‌های الکترونی قابل دسترس جدیدی را نشان می‌دهد. به علاوه، می‌توان خواص الکترونی نانو نوارهای گرافن حاوی پاد نقطه‌های کوانتومی را با پارامترهایی نظیر فاصله بین دو نقص مجاور بررسی نمود.



شکل۱ : (الف) ساختار گرافن لبه دسته مبلی اولیه بدون نواقص (ب) ساختار گرافن لبه دسته مبلی ناقص شده با شبکه ای از پادنقطه‌های کوانتومی به شکل شش ضلعی (ج) ساختار گرافن لبه دسته مبلی ناقص شده با شبکه ای از پادنقطه‌های کوانتومی به شکل لوزی نامتقارن

مدل و روش محاسبه

در این بخش با استفاده از رهیافت تابع گرین غیر تعادلی و تقریب تنگ بست، مدل محاسباتی و فرمولبندی مورد نظر ارائه می‌شود. ماتریس هامیلتونی سامانه با در نظر گرفتن تقریب نزدیکترین همسایه‌ها و با استفاده از هامیلتونی تنگ بست به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$H = \epsilon_0 \sum_i c_i^\dagger c_i + t \sum_{i,j} (c_i^\dagger c_j + c_j^\dagger c_i) \qquad (۱)$$

که در آن $c_i^\dagger$ (c_i) عملگر خلق (نابودی) الکترون در جایگاه i ام است. i و j اشاره به برهم‌کنش نزدیکترین همسایه‌ها دارد. $\epsilon_0 = 0ev$ انرژی جایگاهی و $t = -2.7ev$ پارامتر پرش الکترون بین جایگاه‌های همسایه است. لذا برای اتم‌های کربن دور از هم این مقدار صفر در نظر گرفته شده است.

هامیلتونی پیوندگاه‌ها و نیز هامیلتونی ناشی از بر هم کنش این پیوندگاه‌ها با ناحیه مرکزی به صورت زیر بیان می‌شود:

$$H_\beta = \epsilon_0 \sum_i c_i^\dagger c_i + t \sum_{i,j} (c_i^\dagger c_j + c_j^\dagger c_i) \qquad (۵)$$

$$H_{C\beta} = t \sum_{i,j} (c_i^\dagger c_j + c_j^\dagger c_i) \qquad (۶)$$

تابع گرین سطحی تأخیری و نیز خود- انرژی الکترودها به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$g_\beta^r(E) = \left[(E + i\eta)I - H_\beta\right]^{-1} \qquad (۷)$$

$$\Sigma_\beta^r(E) = H_{C\beta} g_\beta^r(E) H_{\beta C} \qquad (۸)$$

که در این روابط $\beta = L, R$ و η یک مقدار بسیار کوچک و I ماتریس یکه ای در ابعاد هامیلتونی می‌باشد. با توجه به پارامترها و معادلات معرفی شده، می‌توان تابع گرین تأخیری و تابع پهن شدگی Γ را تعریف و در محاسبات تابع گسیل و همچنین چگالی حالت‌های الکترونی مورد استفاده قرار داد:

$$G^r(E) = [(E + i\eta)I - H_C - \Sigma_L^r(E) - \Sigma_R^r(E)]^{-1} \qquad (۲)$$

$$\Gamma_\beta(E) = i\left[\Sigma_\beta^r(E) - (\Sigma_\beta^r(E))^\dagger\right] \qquad (۳)$$

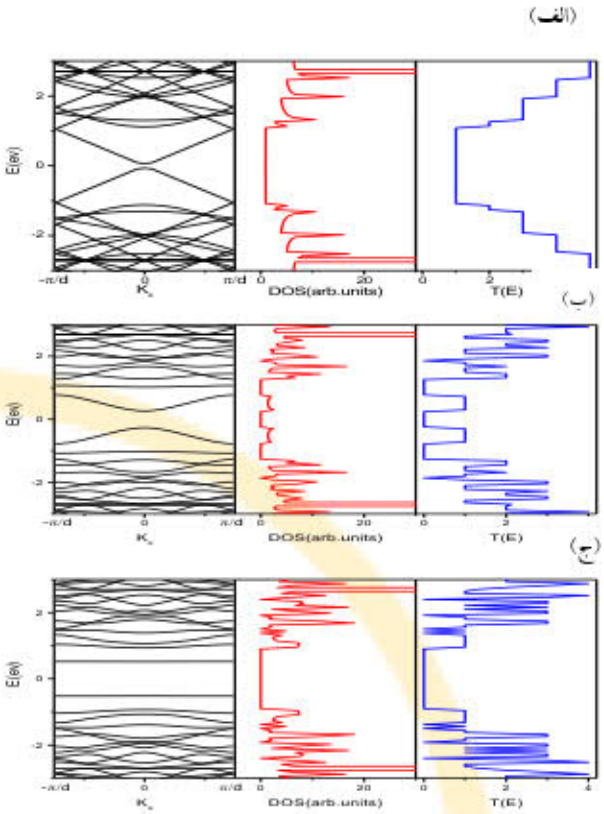
تابع گسیل و همچنین چگالی حالت‌های الکترونی به صورت زیر بیان می‌شوند:

$$T(E) = \mathrm{Re}\{Tr[\Gamma_L . G^r . \Gamma_R . (G^r)^\dagger]\} \qquad (۴)$$

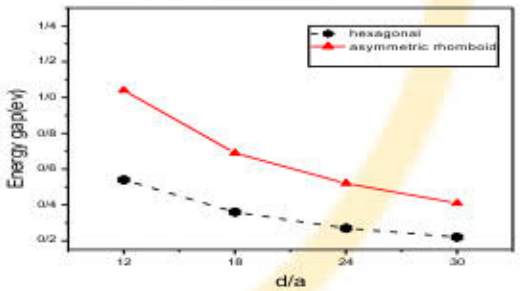
$$DOS(E) = -\frac{1}{\pi} Im\{Tr[G^r]\} \qquad (۵)$$

نتایج و بحث

ساختار نواری، چگالی حالت‌های الکترونی و تابع گسیل نانو نوارهای گرافن لبه دسته مبلی با $N = 11$ و در حضور پادنقطه های کوانتومی به شکل شش ضلعی و لوزی نامتقارن در شکل ۲ نشان داده شده است. گاف انرژی ساختار گرافن اولیه لبه دسته مبلی با عرض $N = 11$ بسیار پایین می‌باشد (حدود $0.14\ ev$). در حضور شبکه ای از پادنقطه‌های کوانتومی، گاف انرژی افزایش می‌یابد.



شکل۲ : نمودارهای ساختار نواری، چگالی حالت‌های الکترونی و تابع گسیل برای ساختارهای (الف) گرافن لبه دسته مبلی اولیه (ب) گرافن لبه دسته مبلی در حضور شبکه‌ای از پادنقطه‌های کوانتومی به شکل شش ضلعی (ج) گرافن لبه دسته مبلی در حضور شبکه ای از پادنقطه‌های کوانتومی به شکل لوزی نامتقارن



شکل۳ : نمودارتغییرات گاف انرژی بر حسب فاصله بین دو نقص مجاور برای دو نوع ساختار گرافن لبه دسته مبلی ناقص شده با پادنقطه‌های کوانتومی به شکل شش ضلعی و لوزی نامتقارن

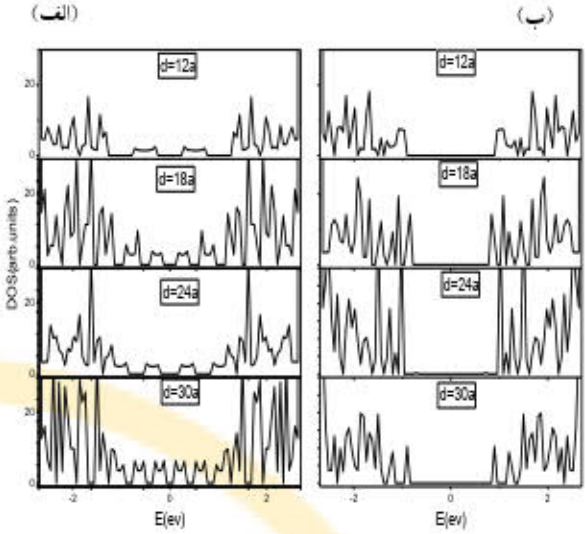
	d=12a	d=18a	d=24a	d=30a
شش ضلعی	0.54ev	0.36ev	0.27ev	0.22ev
لوزی نامتقارن	1.04ev	0.69ev	0.52ev	0.41ev

جدول۱ : مقادیر عددی گاف انرژی در فواصل مختلف بین پادنقطه‌ها، برای دو نوع ساختار گرافن لبه دسته مبلی ناقص شده با پادنقطه‌های کوانتومی به شکل شش ضلعی و لوزی نامتقارن

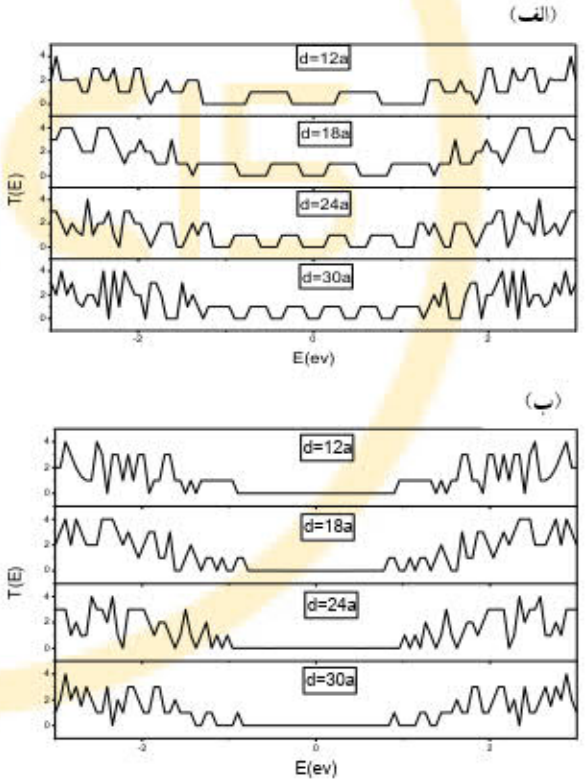
گاف انرژی در ساختارهای حاوی پادنقطه کوانتومی به شکل شش ضلعی و لوزی نامتقارن به ترتیب $0.54ev$ و $1.04ev$ می‌باشد. در واقع در حضور شبکه‌ای از پادنقطه‌های کوانتومی، الگوی زیرنوارها بازسازی شده و شکست تبهگنی اتفاق می‌افتد. در واقع پادنقطه‌های کوانتومی می‌توانند به عنوان سد پتانسیل دوره‌ای عمل کنند. بنابراین در حضور آنها، محدودیت کوانتومی جدیدی در سر تا سر نانو نوار به وجود می‌آید. همانطور که در شکل مشخص است چگالی حالت‌های الکترونی نیز قویاً به تقارن نواقص وابسته است. یعنی در حضور پادنقطه‌های کوانتومی، حالت‌های الکترونی جدیدی در سر تا سر نانو نوار به وجود می‌آید. رفتار ترابردی این سامانه‌های پیچیده توسط حالت‌های انرژی الکترونی جدید و نواحی انرژی ممنوعه تعریف می‌شود که این نواحی به سبب محدودیت‌های کوانتومی و انواع جدید تقارن ایجاد شده به وسیله نواقص در ساختار، ایجاد می‌شود.

فاصله بین نواقص، یک پارامتر بسیار مهم است که بر روی خواص الکترونیکی نانو نوارهای گرافن لبه دسته مبلی دارای نواقص تأثیر می‌گذارد. شکل ۳ نمودار گاف انرژی دو نوع نانو نوار در حضور شبکه ای از پادنقطه‌های کوانتومی به شکل شش ضلعی و لوزی نامتقارن بر حسب فاصله بین نواقص نشان می‌دهد. همانطور که از شکل ملاحظه می‌شود، افزایش فاصه بین نواقص، باعث کاهش گاف انرژی می‌شود. وقتی فاصله بین نواقص افزایش می‌یابد، محدودیت کوانتومی ساختارهای دارای نواقص به محدودیت کوانتومی ساختار گرافن اولیه نزدیک می‌شود. در نتیجه اگر فاصله بین نواقص شبکه افزایش یابد، اثرات نواقص پادنقطه‌های کوانتومی بر روی خواص الکترونیکی نانو نوار کاهش می‌یابد.

شکل ۴ نمودار چگالی حالت‌های الکترونی در دو نوع ساختار معرفی شده در فواصل مختلف بین نواقص را نشان می‌دهد. همانطور که در نمودارها مشخص است، افزایش فاصله بین نواقص شبکه باعث ایجاد حالت‌های الکترونی جدیدی در سامانه می‌شود. ضمنا از نمودار مشخص است که چگالی حالت‌های الکترونی وابستگی شدیدی به تقارن نواقص دارد، به طوری که حالت‌های الکترونی در دسترس برای ساختار نواقص لوزی نامتقارن بسیار کمتر از ساختار نواقص شش ضلعی می‌باشد.



شکل۴ : نمودارهای چگالی حالت‌های الکترونی برای ساختارهای گرافن لبه دسته مبلی ناقص شده با پادنقطه‌های کوانتومی به شکل (الف) شش ضلعی و (ب) لوزی نامتقارن در فواصل مختلف بین نواقص



شکل۵ : نمودارهای تابع گسیل برای ساختارهای گرافن لبه دسته مبلی ناقص شده با پادنقطه‌های کوانتومی به شکل (الف) شش ضلعی و (ب) لوزی نامتقارن در فواصل مختلف بین نواقص

شکل ۵ تابع گسیل ساختارهای معرفی شده در فواصل مختلف بین نواقص را نشان می‌دهد. افزایش فواصل بین نواقص، باعث بزرگتر شدن سلول واحد شده و همانطور که در انرژی‌های پایین ($|E_f| < 1ev$) مشاهده می‌شود زیرنوارها با افزایش فاصله بین نواقص، افزایش می‌یابد. برای انرژی‌های بالاتر ($|E_f| > 1ev$) تابع گسیل ساختار پیچیده‌تری را به سبب افزایش تعداد کانال‌های مجاز رسانایی نشان می‌دهد.

نتیجه گیری

در این مقاله وابستگی خواص ترابردی و الکترونی نانو نوارهای گرافن لبه دسته مبلی ناقص شده با شبکه ای از پادنقطه-های کوانتومی با اشکال شش ضلعی و لوزی نامتقارن مورد بررسی قرار گرفت.

نشان داده شد که گاف انرژی نانو نوارهای گرافن با تغییر الگوی دوره ای نواقص به جای تغییر در عرض نانو نوار می‌تواند تنظیم شود.

به علاوه، نقش پارامتر فاصله بین دو نقص در نانو نوار روی خواص الکترونیکی نانو نوارهای دارای نواقص بررسی گردید. مشخص گرید که وقتی فاصله بین نواقص افزایش می‌یابد، محدودیت کوانتومی ساختارهای دارای نواقص به محدودیت کوانتومی ساختار گرافن اولیه نزدیک می‌شود. در نتیجه اگر فاصله بین نواقص شبکه افزایش یابد، اثرات نواقص پادنقطه‌های کوانتومی بر روی خواص الکترونیکی نانو نوار کاهش می‌یابد.

بر اساس نتایج، اگر ساختار نواقص به شکل شش ضلعی یا لوزی نامتقارن در وسط نانو نوارها با ابعاد مناسب ایجاد شوند، می‌توان اندازه گاف انرژی و طیف گسیل نانو نوارهای گرافن لبه دسته مبلی را تنظیم کرد.

مرجع‌ها

[۱] A. H. Castro Neto, F. Guinea, et al. "The electronic properties of graphene." *RvMP*, **81**, NO.1 (2009) 109-162.

[۲] K. Wakabayashi, Y. Takane, et al. "Electronic transport properties of graphene nanoribbons." *New Journal of Physics*, **11**, No.9 (2009) 095016.

[۳] X. Deng, Z. Zhang, et al. "Rectifying behaviors induced by BN-doping in trigonal graphene with zigzag edges," *Applied Physics Letters*, **100**, NO.6 (2012) 063107.

[۴] T. G. Pedersen, C. Flindt, et al. "Graphene antidot lattices: designed defects and spin qubits." *Phys. Rev. Lett.* **100**, NO.13 (2008) 136804 .

[۵] L. Rosales, M. Pacheco, et al. "Transport properties of antidot superlattices of graphene nanoribbons" *Physical Review B*, **80**, NO.7, (2009) 073402.

پاسخدهی نوری آشکارساز مادون قرمز مبتنی بر نانونوار گرافینی دسته صندلی نوع p و n

مسعودی، مریم ؛ شکری، علی اصغر ؛ آخوندی خضرآباد، محمد صادق

دانشکده فیزیک، دانشگاه پیام نور، تهران، واحد شرق

چکیده

در این مقاله، با استفاده از محاسبات اصول اولیه ویژگی های الکترونی و پاسخدهی نوری در آشکارساز مبتنی بر نانونوار گرافینی، در حضور اتم نیتروژن و اتم بور مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج ویژگی های متمایزی از قبیل تبدیل سیستم به نیم رساناهای نوع n و p را که ناشی از حالت های گاف میانی هستند، نشان می‌دهد. این ویژگی در آشکارسازهای مادون قرمز کاربردی خواهد بود. علاوه بر این پاسخدهی نوری برای این نانونوار دسته صندلی گرافینی در حضور ناخالصی، به صورت تئوری محاسبه شده است. محاسبات نشان می دهد که ماکزیمم پاسخدهی در حضور اتم نیتروژن افزایش می یابد.

The optical responsivity in IR-photodetector based on n-type and p-type AGNR

Maryam Masoudi, Aliasghar Shokri and M.S. Akhoundi Khezrabad
Department of Physics, Payame Noor University, P.O.Box 19395-3697, Tehran, Iran

Abstract

By first-principles calculations, the electrical properties and optical responsivity in the photodetector based on armchair graphene nanoribbon (AGNR) have studied in the presence of nitrogen (N) and boron (B) atoms. The results show distinct properties, such as converting the system into n-type and p-type semiconductors with energy gaps due to mid-gap state. These characteristics are useful in infrared photodetectors. Moreover, the optical responsivity for this AGNR nanodevice have been calculated in the presence of impurities, theoretically. The calculations show that the maximum of responsivity increase in the presence of N atoms.

PACS No. 70, 78

مقدمه

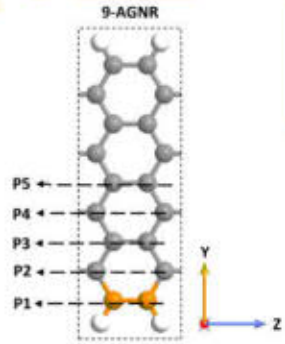
در دهه های اخیر، آشکارسازهای مادون قرمز به دلیل استفاده در طیف سنجی، دستگاههای دید در شب، عکس برداری های حرارتی و ... بسیار مورد توجه قرار گرفته اند. آشکارسازهای مبتنی بر سیلیکون به دلیل گاف نواری محدودشان تنها در طول موج های زیر ۱.۱ µm کارایی دارند و موارد دیگر مانند HgCdTe و InGaAs به دلیل شرایط ساخت پیچیده، مقرون به صرفه نیستند [۱]. لذا یافتن ساختارهایی با گاف نواری در ناحیه مادون قرمز ضروری است. گرافین و نانونوارهای گرافینی به دلیل ویژگی های منحصر به فردشان از جمله ذرات با سرعت فرمی بالا 10^6m/s [۲] و قابلیت کنترل گاف نواری[۳،۱] گزینه های بسیار قابل توجهی برای نسل‌های بعدی اپتوالکترونیک و فوتونیک به شمار می‌آیند.

نانو نوارهای گرافینی به دلیل قابلیت تغییر گاف نواری به علت اثرات مرزی، برای استفاده در زمینه‌ی قطعات الکترونیکی و فوتونیکی از جمله آشکارسازهای نوری و سنسورها به خوبی مورد استقبال قرار گرفته اند[٤،٥]. علاوه بر اینها سطح فرمی گرافین را می‌توان به راحتی تنظیم کرد. زیرا چگالی حالت ها در آن محدود و ساختار نواری منحصر به فرد دارد، که منجر به شکل گیری آسان گرافین نوع n و نوع p می‌شود[۱]. با کنترل گاف نواری گرافین به روش محدودیت کوانتومی و ایجاد نانو نوارهای گرافینی، ضمن حفظ تحرک پذیری حامل‌ها می‌توان بر کاربرد آن در مقیاس نانو و در زمینه الکترونیک افزود[٦،٧]. برای تهیه نانونوارهای گرافینی نوع n و p از روش آلایش سازی از طریق جانشینی با اتم متفاوت استفاده می‌شود، که محتمل ترین راه برای کنترل ویژگی های نیمه

رسانه‌هاست. الکترون خواهی اتم کربن در شبکه گرافینی می‌تواند با اضافه کردن اتم هایی که الکترون خواهی شبیه به اتم کربن ندارند، از بین برود و این شرایط می‌تواند ناحیه باردارشده ناپایدار در آن ایجاد کند[۸]. از میان اتم های مختلف اتم بور و نیتروژن کاندیداهای بسیار مناسبی برای آرایش سازی نانو نوارگرافین هستند. زیرا اندازه اتم ها مشابه اتم کربن در شبکه نانونوار گرافینی است. این اتم ها نزدیکترین شعاع و جرم اتمی را به اتم کربن دارند و در واقع با تشکیل پیوند به خوبی خود را با شبکه های کربنی وفق می‌دهند.

روش انجام محاسبات

برای بررسی ویژگی های الکترونی و پاسخدهی نوری، یک سلول از نانونوار دسته صندلی گرافینی با پهنای n=۹ (9-AGNR) انتخاب شده است. بطوریکه پهنای آن W=۱۱/۱۳ A° می‌باشد. برای جلوگیری از اثرات لبه در اتصال های آویزان، نانو نوار های گرافینی منتخب به اتم‌های هیدروژن متصل شده‌اند. چنانچه در شکل ۱ نشان داده شده است، اتم های ناخالصی به ترتیب در جایگاههای ۱ تا ۵ جانشینی خواهند شد تا اینکه با محاسبه انرژی سیستم جایگاه مناسب برای اتم نیتروژن و اتم بور تعیین شود.



شکل ۱ : ساختار سلول 9-AGNR با دو اتم N یا B در جایگاه لبه نانونوار

در این مقاله محاسبات در چارچوب نظریه تابعی چگالی با کد محاسباتی SIESTA انجام شده است. در این سیستم بس ذره ای از شبه پتانسیل ساخته شده به روش فوق هموار برای توصیف برهمکنش الکترون-یون استفاده می‌شود. همچنین برای انرژی همبستگی تبادلی تقریب شیب تعمیم یافته GGA(PBE) به کار برده شده است. در انجام محاسبات از پایه های اتمی double-ζpluspolarization(DZP)basisset استفاده شده و انرژی جدایی بین الکترون های ظرفیت و مغزه، ٤٠٠ ریدبرگ در نظر گرفته شده است. برای واهلش ساختار تا جایی که نیروهای اتمی کمتر از ۰/۰۱ eV/Ang شوند، ساختار همگرا شده است. تعداد نقاط k برای مش بندی منطقه اول بریلوئن، ٤٠×١×١ در نظر گرفته شده است. همچنین مقدار خلاء در راستای غیرپریودیک X و Y به ترتیب ۱۰ A° و ۱۲ A° اعمال شده است. در ادامه، با انجام محاسبات اپتیکی، بازدهی کوانتومی (η) برای نانونوار مورد نظر با استفاده از رابطه زیر محاسبه شده است که کاملا به ضریب جذب و تعداد لایه های نانونوار به کار برده شده بستگی دارد[۱۰].

$$\eta = 1 - exp(-K\alpha(\omega)d) \qquad (۱)$$

در اینجا، d ضخامت یک لایه از نانونوار گرافینی است که فوتون فرودی بر آن تابیده و معادل ۰/۳۳۵ nm می باشد [۱۱]. K تعداد لایه ها که یک لایه درنظر گرفته شده و α(ω) ضریب جذب به ازای فوتون فرودی است. جذب فوتون فرودی بر روی لایه نانونوار گرافینی حامل هایی تولید می کند که به سمت ناحیه تشخیص جریان پیدا می کنند و سیگنال خروجی ایجاد می کنند. در این صورت پاسخدهی نوری آشکارساز می تواند از طریق رابطه زیر محاسبه شود[۱۲].

$$R = \frac{e\lambda}{hc}\eta \qquad (۲)$$

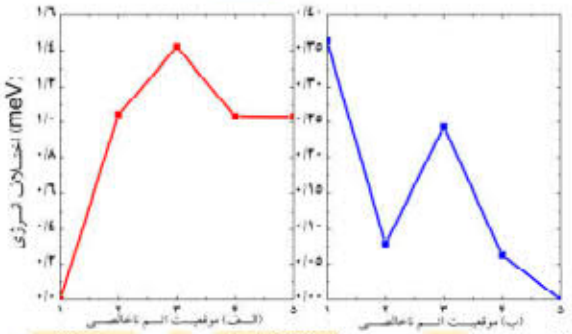
که در اینجا e، h، λ و C به ترتیب بار الکترون، ثابت پلانک، طول موج و سرعت نور می باشند.

خواص الکترونی

برای بررسی اثر ناخالصی بر روی ویژگی های الکترونی و نوری نانونوار گرافینی باید جایگاه مناسبی برای اتم ناخالصی انتخاب نمود. بدین منظور انرژی نسبی سیستم در حضور ناخالصی N و B به ازای جایگاههای مختلف در شکل ۲ ارائه شده است. با توجه به شکل ۲-الف انرژی سیستم در حضور ناخالصی N در موقعیت ۱ کمترین مقدار انرژی، و انرژی سیستم در حضور ناخالصی B در موقعیت ۵ کمترین مقدار انرژی را دارند، بنابراین پایدارترین حالت هستند.

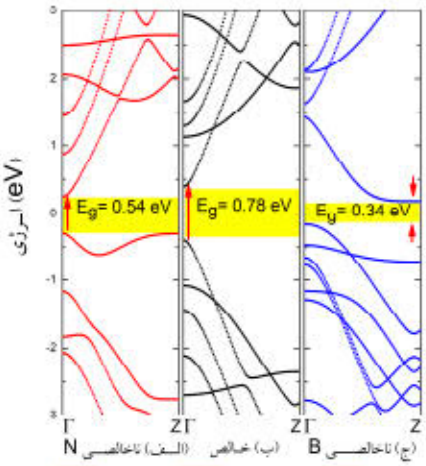
منحنی ساختار نواری در راستای Γ-Z برای AGNR-9 در سه حالت، الف) حضور اتم N ، ب) خالص و ج) حضور اتم B در شکل ۳ آورده شده است. در این شکل سطح فرمی در انرژی

صفر قرار داده شده است. با توجه به گاف انرژی اطراف سطح فرمی، نانو نوارهای گرافینی ذکر شده دارای خاصیت نیم رسانایی هستند. در شکل ۳-ب میزان گاف انرژی در ساختار نواری برابر با ۰/۷۸ eV و یک گاف مستقیم است و گاف انرژی نسبت به تراز فرمی دارای تقارن است. در این شکل پایینترین نوار رسانش و بالاترین نوار ظرفیت به ترتیب از اوربیتالهای Π و Π* نشات می گیرند. محاسبات انجام شده در کار حاضر با مقدار گزارش شده در مرجع [۱۰]، با استفاده از تقریب تنگ بست، به خوبی همخوانی دارد.



شکل ۲ : انرژی نسبی سیستم AGNR-9، الف) در حضور اتم N، ب) در حضور اتم B

با اعمال ناخالصی (شکل۳-الف و ج) تقارن الکترون-حفره در رسانش الکترونی شکسته شده‌است. در نمودار ساختار نواری سطح فرمی در شکل ۳-الف (در حضور ناخالصی N)، به سمت بالا شیفت پیدا می‌کند و با از بین رفتن تقارن الکترون-حفره سبب قرار گرفتن سطح فرمی در ناحیه نوارهای رسانش می‌شود. با تغییر اتم ناخالصی در سیستم، رفتار نوارهای انرژی در اطراف سطح فرمی تغییر می‌کند. چنانچه در شکل۳-ج (در حضور ناخالصی B) دیده می‌شود، با اعمال ناخالصی B، تراز فرمی در مقایسه با حالت خالص به سمت پایین جابجا شده و در ناحیه نوار ظرفیت قرار می‌گیرد. در شکل ۳-ب با قرار گرفتن تراز فرمی در محدوده نوار رسانش، الکترون ها نقش رسانندگی در سیستم را ایفا می‌کنند. بالعکس در شکل ۳-ج با قرار گرفتن تراز فرمی در محدوده نوار ظرفیت، حفره ها نقش رسانندگی را در سیستم بر عهده می گیرند. در شکل ۳ دیده می‌شود که حضور ناخالصی N منجر به یک نوار جدید اضافی می‌شود که به دلیل برهم کنش بین اتمهای نیتروژن و کربن است و به عنوان بالاترین نوار در ناحیه ظرفیت ظاهر می‌شود. در نتیجه پایین‌ترین نوار رسانش به تراز فرمی نزدیک می-شود و یا از آن عبور می‌کند. بنابراین حضور اتم N منجر به ناخالصی نوع n و حضور اتم B منجر به ناخالصی نوع p می‌شود. با بررسی ساختار نواری نانونوار گرافینی در حالت‌های الف) در حضور اتم N و ج) در حضور اتم B، شاهد قرار گرفتن نوار انرژی در ناحیه ممنوعه بین نوار ظرفیت و رسانش هستیم که باعث ایجاد چند گاف میانی (mid-gap states) می‌شود و ناشی از وجود نقص توپولوژیکی در سیستم است.



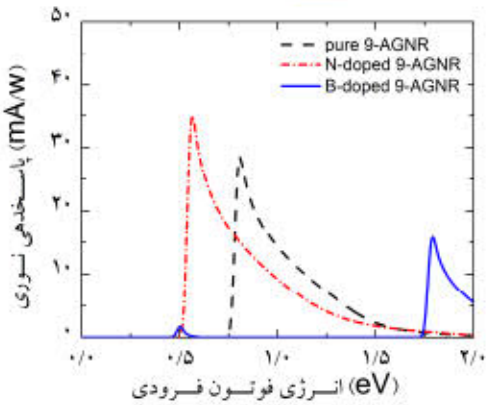
شکل ۳ : ساختار نواری برای AGNR-9، الف) حضور اتم N، ب) در حالت خالص، ج) در حضور اتم B

چنانچه در شکل ۳-الف و ج نشان داده شده است، حضور ناخالصی N منجر به یک گاف نواری مستقیم (E_g=۰/۵۴eV) و حضور ناخالصی B نیز منجر به یک گاف نواری غیر مستقیم (E_g=۰/۳۴eV) در اطراف تراز فرمی می‌شود که ناشی از بر همکنش بین اتم های کربن و اتم های ناخالصی نیتروژن/بور می باشد. نانونوارهای گرافینی نوع n و p بررسی شده، که دارای حالت‌های گاف میانی هستند، انرژی مورد نیاز برای برانگیختگی الکترون در تراز اشغال شده نوار ظرفیت به تراز های اشغال نشده را کاهش می‌دهد. لذا با توجه به مقدار گاف انرژی، ساختار مورد بررسی قابلیت استفاده به عنوان آشکارسازهای ماندون قرمز مبانی مبتنی بر نانونوارهای گرافینی را دارد.

پاسخدهی نوری

پاسخدهی نوری یکی از پارامترهای بسیار مهم برای بررسی کارایی آشکارسازهای نوری ماندون قرمز است. پاسخدهی نوری

بزرگی جریان نوری تولید شده به ازای نور تابشی را بیان می کند. در شکل ٤ پاسخدهی نوری نانو نوار گرافینی در حضور اتم N ، به صورت خالص و در حضور اتم B بر حسب انرژی فوتون فرودی بررسی شده است. زمانیکه انرژی فوتون فرودی کوچکتر از انرژی گاف نواری است، هیچ جذبی صورت نگرفته است. بنابراین پاسخدهی مرتبط با فوتون فرودی صفر است. برای فوتون های با انرژی معادل با انرژی گاف، پاسخدهی بیشترین مقدار خود را دارد. برای انرژی های بزرگتر از انرژی گاف مقدار پاسخدهی کاهش می یابد، تا اینکه انرژی فوتون معادل با گاف دوم انرژی باشد، که متعلق به گذار نواری دیگر است. این رفتار از تکینگی های ون-هوف در طیف مادون قرمز ناشی می شود[۱۳].



شکل ٤: پاسخدهی نوری برای 9-AGNR در سه حالت خالص، در حضور اتم N و در حضور اتم B

مطابق با شکل ٤، مقدار پیک پاسخدهی برای حالت خالص، در حضور اتم N و در حضور اتم B، به ترتیب برابر با mA/W ۲۸/٦۰، ۳٤/۸۳ و ۲/۱۷ است که به ترتیب در طول موج های µm ۱/۵۵، ۲/۲۱ و ۲/۳۸ اتفاق می افتد. چنانچه در شکل ٤ دیده می شود، در حضور ناخالصی N و B موقعیت قله پاسخدهی به سمت انرژی های کوچکتر جابجا می شود. اما همچنان در ناحیه مادون قرمز واقع شده اند. مقدار ماکزیمم پاسخدهی در حضور اتم N افزایش و در حضور اتم B به شدت کاهش می یابد. با توجه به شکل دومین پیک پاسخدهی در حضور اتم B مقدار قابل توجهی دارد، اما این پیک در ناحیه مرئی واقع شده است.

نتیجه گیری

در این مقاله ویژگی های الکترونی و پاسخدهی نوری آشکارساز مبنی بر نانونوار گرافینی دسته صندلی خالص، در حضور اتم نیتروژن و در حضور اتم بور، در چارچوب نظریه تابعی چگالی مطالعه شده است. با اعمال ناخالصی تقارن الکترون- حفره در رسانش الکترونی شکسته شده که منجر به شکل گیری نیم رساناهای نوع n و p می‌شود. بررسی پاسخدهی برای نانونوار دسته صندلی گرافینی نشان می‌دهد که پاسخدهی نانو نوار گرافینی نوع n نسبت به حالت خالص ۲۰ درصد افزایش و نوع p نسبت به حالت خالص به شدت کاهش یافته است.

مرجع ها

[1] L. Lin, L. Liao, J. Yin, H.n Peng, Z. Liu; "Building graphene p-n junctions fornext-generation photodetection; " Nanotoday. V10, 6 (2015) 701-716.
[2] C. Hwang, D.A. Siegel, S.K. Mo, W. Regan, A. Ismach, Y. Zhang, A. Zettl, A. Lanzara; "Fermi velocity engineering in graphene by substrate modi_cation"; Scienti_c Reports. v2, 590 (2012).
[3] R. Sharma, S. Khan, V. Goyal, V. Sharma, K.S. Sharma; "Investigation on e_ect of boron and nitrogen substitution on electronic structure of graphene; "; FLATCHEM. 1 (2016) 20-33.
[4] N. Unsuree, H. Selvi, M. Crabb, J.A. Alanis, P. Parkinson, T.J. Echtermeyer; "Visible and infrared photocurrent enhancement in a graphene-silicon Schottky photodetector through surface-states and electric field engineering"; 2D Materials. 6(4) (2019) 041004.
[5] V. Ryzhii, M. Ryzhii, N. Ryabova, V. Mitin, T. Otsuji; "Graphene Nanoribbon Pho-totransistor: Proposal and Analysis, Japanese Journal of Applied Physics"; 48 (2009).
[6] D. Jariwala, A. Srivastava, P.M. Ajayan; "Graphene Synthesis and Band Gap Opening"; Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 11 (2011) 6621-6641.
[7] M. Zeng, Y. Xiao, J. Liu, W. Lu, L. Fu; "Controllable Fabrication of Nanostruc- tured Grapheme Towards Electronics"; Adv. Electron. Mater. 2 (2016) 1500456.
[8] S. Maharubin, X. Zhang, F. Zhu, H.C. Zhang, G. Zhang, Y. Zhang; "Synthesis and Applications of Semiconducting Grapheme, Journal of Nanomaterials"; Article ID 637596 (2016).
[9] E. Paek, A.J. Pak, G.S. Hwang; "A Computational Study of the Interfacial Structure and Capacitance of Graphene in [BMIM][PF6] Ionic Liquid, Journal of The Electro-chemical Society"; v160 1 (2013) A1-A10.
[10] S.M. Mousavi-Khoshdel, E. targholi, M.J. Momeni; "A First Principle Calculation of Quantum Capacitance of Co-doped Graphenes as Supercapacitor Electrodes"; J. Phys. Chem. C. v119 47 (2015) 26290-26295.
[10] E. Ahmadi, A. Asgari, K. Ahmadiniar, "The optical responsivity in IR-photodetector based on armchair graphene nanoribbons with p-i-n structure"; Superlattices and Microstructures v52 (2012) 605–611.
[11] M. Grundmann, kramers-kraning Rilation, "The Physics of Semiconductors"; Graduate Texts in physics. Springer Berlin Heidelberg (2010) 775-776.Second Edition.
[12] V. Ryzhii, N. Ryabova, M. Ryzhii, N.V. Baryshnikov, V.E. Karasik, V. Mitin, T. Otsuji, " Terahertz and infrared photodetectors based on multiple graphene layer and nanoribbon structures"; Opto-Electronics Review. v20 (2012) 15-25.
[13] M. Masoudi, A. Shokri, M.S. Akhoundi, Quantum electrical transport of n-type and p-type AGNRs junctions, Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures 124 (2020) 114324.

کنترل یک ساختار کوانتومی نقطه‌ای نامتقارن مضاعف با استفاده از روش تحریکی حاصل از گذار بی‌دررو رامان

زکی، مینا[1] ؛ میرزازاده، سیامک[1] ؛ گلزان، سید مقصود[1]
[1] دانشکده فیزیک دانشگاه ارومیه

چکیده

در سال‌های اخیر انتقال جمعیت به روش‌های مختلفی همچون گذار بی‌دررو تحریکی رامان، تنظیم مساحت پالس و زنجیره پالس‌های همپوشان و ... در اتم‌ها و مولکول‌ها انجام گرفته شده است. در این پژوهش به انتقال تمام الکترونیکی، سریع و بی‌دررو و انتقال جمعیت بین نقاط منفصل مهم فضایی در سیستم نقطه‌ای کوانتومی سه‌گانه پرداخته شده است. بدین منظور با در نظر گرفتن صفحه الکترونیکی، انتقال جمعیت بین سه نقطه کوانتومی روش گذار بی‌دررو تحریکی رامان بکار برده می‌شود. جهت انتقال جمعیت (گذار الکترون) بین نقاط کوانتومی با در نظر گرفتن نقاط کوانتومی $|1\rangle$،$|2\rangle$ و $|3\rangle$ طی فرآیند ذکر شده، گذار جمعیت بین نقاط کوانتومی $|1\rangle$ و $|3\rangle$ و بدون جمعیت‌دار شدن نقطه کوانتومی $|2\rangle$ انجام خواهد شد. برای این کار از دو پالس لیزری گوسی با تاخیر زمانی استفاده می‌شود و بهینه‌سازی فرآیند انتقال جمعیت در سیستم‌های ناهمدوس به روش محاسباتی انجام شده است. توجه شود که وقتی سیستم از ویژه حالت تاریک طبق گذار بی‌دررو با ترتیب پالس‌های غیر شهودی انجام می‌گیرد، نقطه کوانتومی میانی به هیچ وجه جمعیت‌دار نشده و در نتیجه در اثر برهمکنش بین نقاط کوانتومی با میدان‌های خارجی منجر به انتقال الکترون بین نقاط کوانتومی اولیه و نهایی انجام می‌گیرد ولی در قبال این تکنیک، هنگامی که ترتیب پالس‌ها شهودی بوده و سیستم از ویژه حالت روشن در لحظات بعدی تحول تبعیت بکند، در یک برهه زمانی سبب جمعیت‌دار شدن نقطه کوانتومی میانی شده و با توجه به کم بودن طول عمر این نقطه کوانتومی سبب واپاشی به دیگر نقاط کوانتومی شده و مکانیزم گذار جمعیت را بهم خواهد زد، لذا بهترین راهکار برای نشان دادن حل عددی یک چنین حالتی از سیستم و اثرات ناهمدوسی با استفاده تکنیک گذار بی‌دررو تحریکی رامان نشان داده خواهد شد.

واژه‌های کلیدی: نقطه کوانتومی، تقریب موج چرخان، گذار بی‌دررو رامان، تونل‌زنی همدوس، انتقال همدوس.

Control of an asymmetric double quantum dot structure by the use of stimulated Raman adiabatic method

Zaki , Mina[1] ; Mirzazadeh, Siyamak[1] ; Golzan, Sayed Maqsood[1]
[1] Department of Physics, University of urmia

Abstract

In recent years, population transfer has been done in different ways such as smooth Raman excitation transition, pulse area regulation and overlapping pulse chain, etc. in atoms and molecules. In this research, all-electronic, fast and unambiguous transfer and population transfer between important space spatial points in the triple quantum point system have been investigated. For this purpose, considering the electronic plane, population transfer between three quantum dots, Raman excitatory method is used. In order to transfer the population (electron transition) between quantum dots, taking into account the quantum dots, and during the mentioned process, the population transfer between the quantum dots will take place and without quantum dots being populated. For this purpose, two Gaussian laser pulses with time delay are used and the optimization of population transfer process in asynchronous systems has been done by computational method. Note that when the system is performed from a special dark state according to the amorphous transition in the order of non-intuitive pulses, the intermediate quantum dot is not populated at all, and as a result, the interaction between quantum dots and external fields leads to electron transfer between primary quantum dots. And the final is done, but in response to this technique, when the order of the pulses is intuitive and the system follows the special light state in the next moments of evolution, at some point it causes the middle quantum dot to become populated and due to its short lifespan The quantum dot decays to other quantum dots and disrupts the population transition mechanism Therefore, the best solution to show the numerical solution of such a state of the system and the effects of inconsistency will be shown using Raman excitatory transverse technique.

Keywords : Rotating wave approximation, stimulated Raman adiabatic method, Quantum dot, Coherent transfer, coherent tunneling.

مقدمه

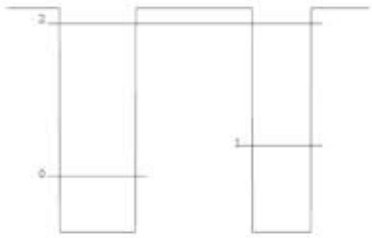
در سال‌های اخیر نحوه انتقال همدوس جمعیت در سیستم‌های سه ترازی اتمی با استفاده از پالس‌های لیزری با روش گذار بی‌دررو تحریکی رامان [7,8] که یکی ازتکنیک‌های مورد استفاده در اپتیک کوانتومی برای انتقال همدوس جمعیت می‌باشد، بررسی شده است [9].

هنگامی که ابعاد یک ماده به صورت پیوسته از مقیاس بزرگ به مقیاس کوچک کاهش یابد خواص ماده در ابتدا ثابت می‌ماند اما به تدریج با نزدیک شدن به ابعاد نانو تغییرات چشمگیری می‌یابد. همانطور که می‌دانیم همه مواد پیرامون ما دارای سه بعد هستند. هرگاه هر سه بعد ماده در مقیاس نانومتری قرارگیرد، ساختار حاصل را نقطه کوانتومی می‌نامیم. که در این صورت خواص ایجاد شده در این ابعاد از رهیافت فیزیک کوانتوم قابل بررسی و تشریح است.

در این پژوهش با استفاده از این تکنیک به بررسی نحوه‌ی انتقال جمعیت بی‌دررو، سریع و کاملا الکترونیکی در یک سیستم سه پایه نقطه‌ای کوانتومی پرداخته شده و محاسبات به صورت تحلیلی به سیستم‌های چند نقطه‌ای در اطلاعات کوانتومی تعمیم داده خواهد شد [11] . برای این کار از دو پالس لیزری گوسی با تاخیر زمانی استفاده می‌شود ابتدا برای پالس‌های غیر شهودی [12] و سپس برای پالس‌های شهودی [13] و بهینه‌سازی فرآیند انتقال جمعیت در سیستم‌های ناهمدوس به روش محاسباتی بررسی خواهد شد. همچنین تحول زمانی سیستم عددی توسط ماتریس چگالی و اثرات ناهمدوسی به صورت عددی توسط ماتریس چگالی بررسی خواهد شد [14,10].

انتقال الکترون بین نقاط کوانتومی

با توجه به روش گذار جمعیت بین ترازهای اتمی می‌توان از روش گذار بی‌دررو تحریکی رامان را برای گذار الکترون مابین دو نقطه کوانتومی نامتقارن استفاده کرد. برای بررسی سیستم دو نقطه‌ای کوانتومی نامتقارن مضاعف مطابق با شکل (1) درنظر گرفته می‌شود.



شکل 1: شماتیکی از نقطه کوانتومی مورد مطالعه را نشان می‌دهد.

در شکل (1) دو نقطه کوانتومی غیریکسان که از هم جدا می‌باشند مشاهده می‌شود که به عنوان نقطه کوانتومی‌های قابل استفاده برای مساله تک بعدی گوسی می‌باشد [6]. پارامترهای سیستم فوق اعم از اندازه نقطه کوانتومی، پهنای چاه پتانسیل و ارتفاع آن‌ها متناسب با سه حالت کوانتومی می‌باشند.

نقاط کوانتومی که با ترازهای $|0\rangle, |1\rangle, |2\rangle$ مشخص شده‌اند. در حالت معمول گذار الکترون از طریق پتانسیل حامل بین این نقاط با عمل تونل‌زنی یک امر غیرمحتمل می‌باشد. در سیستم ذکر شده، دو پالس الکترومغناطیسی خارجی به ترتیب با فرکانس‌های ω_p (برای فرکانس رابی پمپ) و ω_s (برای فرکانس استوکس) بین ترازهای $|2\rangle \leftrightarrow |0\rangle$ و $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$ به ترتیب اعمال شده است. طوری که این بر همکنش به عنوان یک سیستم نقطه کوانتومی Λ گونه شناخته می‌شود [4,5]. برای ساده‌سازی مساله از تقریب موج چرخان [4] برای نوشتن هامیلتونی سیستم استفاده می‌شود.

$$H(t) = \hbar \begin{bmatrix} 0 & 0 & \frac{1}{2}\Omega_0(t) \\ 0 & \delta_0 - \delta_1 & \frac{1}{2}\Omega_1(t) \\ \frac{1}{2}\Omega^*_0(t) & \frac{1}{2}\Omega^*_1(t) & \delta_0 \end{bmatrix} \quad (1)$$

و همچنین تحول زمانی دامنه‌های احتمال حضور الکترون در نقاط کوانتومی با استفاده از معادله شرودینگر به صورت زیر می‌باشد:

$$ih\frac{d}{dt}c(t) = H(t)c(t) \quad (2)$$

به طوری‌که $c(t) = [c_0(t)\ \ c_1(t)\ \ c_2(t)]^T$ می‌باشد. $\Omega_0(t), \Omega_1(t)$ پارامترها و به‌ترتیب به عنوان فرکانس‌های رابی با سیستم و همچنین با انرژی $\hbar\omega_n$ متناظر با حالت‌های کوانتومی به صورت ذیل می‌باشند:

$$\delta_0 = \omega_{2_p} - \omega_0 \text{ ، } \omega_{2_p} = \omega_2 - \omega_p \quad (3\text{الف})$$

$$\delta_1 = \omega_{2_s} - \omega_0 \text{ ، } \omega_{2_s} = \omega_2 - \omega_s \quad (3\text{ب})$$

ω_{2p} ، ω_{2s} به عنوان فرکانس‌های گذار معرفی می‌شوند و یکی از شرایط اعمال برای مساله فوق با استفاده از شرایط گذار بی‌دررو تحریکی رامان استفاده از شرط تشدید دو فوتونی می‌باشد ($\delta_0 = \delta_1$). باتوجه به تشابه سیستم نقطه کوانتومی با سیستم سه ترازی، هامیلتونی (1) نیز دارای سه ویژه مقدار و همچنین دارای سه ویژه حالت لحظه‌ای می‌باشد که ویژه حالت متناظر با ویژه مقدار صفر هامیلتونی (ویژه حالت لحظه‌ای تاریک) به صورت زیرمی باشد:

$$|\Psi_{dark}(t)\rangle = cos\theta(t)|0\rangle - \sin\theta(t)|1\rangle \quad (4)$$

در رابطه (4) پارامتر $\theta(t)$ به عنوان زاویه آمیختگی بوده و از نسبت پالس‌های لیزری بدست می‌آید:

$$\tan\theta = \frac{\Omega^*_0(t)}{\Omega^*_1(t)} \quad (5)$$

که این ویژه حالت لحظه‌ای را ویژه حالت تاریک سیستم می‌گویند زیرا که اگر سیستم با کنترل پالس‌های لیزری از این ویژه حالت تبعیت کند تحت هر شرایطی جمعیت فقط مابین دو نقطه کوانتومی $|0\rangle$ و $|1\rangle$ رد و بدل می‌شود ولی هیچ جمعیتی

به نقطه کوانتومی $|2\rangle$ گذاری انجام نخواهد داد [1]. همانطور که گفته شد وقتی پالس‌های لیزری به‌صورت پادشهودی (پالس استوکس مقدم بر پالس پمپ) اعمال شود با در نظر گرفتن حالت اولیه سیستم در حالت پایه $|0\rangle$ جمعیت در حالت پایه فوق ماندگار خواهد شد:

$$\frac{|\Omega_0\ t|}{|\Omega_1\ t|}\ 1 \to \theta \cong 0 \to p_0\ t = |\langle 0|\Psi_{dark}\ t\rangle|^2 = 1 \qquad (6)$$

ولی اگر به‌صورت غیر بی‌دررو باشد، در این‌صورت پالس استوکس قبل از پالس پمپ خاموش شود، جمعیت به‌طور کامل به تراز $|1\rangle$ انتقال می‌یابد:

(7)

$$\frac{|\Omega_0\ t|}{|\Omega_1\ t|}\ 1 \to \sigma \cong \frac{n}{2} \to p_1\ (t) = |\langle 1|\Psi_{dark}(t)\rangle|^2 = 1$$

که فعل و انفعالات بالا در واقع همان روش گذار بی‌دررو تحریکی رامان می‌باشد که جمعیت به‌طور کامل از $|1\rangle \leftrightarrow |0\rangle$ انتقال می‌یابد [2-3] و همچنین شایان ذکر است که اگر پالس‌ها به‌طور همزمان خاموش شوند در این صورت یک برهم نهی همدوس از دو نقطه کوانتومی $|1\rangle$ و $|0\rangle$ به‌صورت ذیل انجام خواهد شد:

$$\left|\Psi_{dark}(t)\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle + |1\rangle) \qquad (8)$$

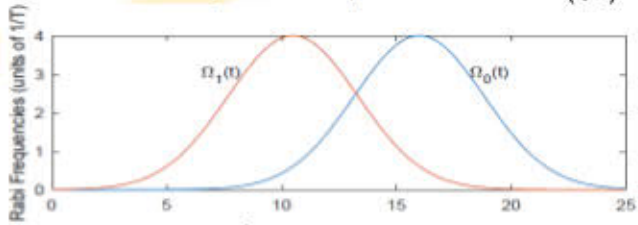
که این چنین روشی را روش گذار بی‌دررو تحریکی رامان کسری می‌گویند.

حل عددی معادله شرودینگر برای نقطه کوانتومی

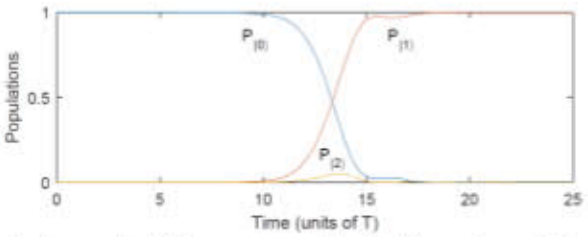
از حل عددی معادله شرودینگر برای بیان عددی حالت‌های ایجاد شده در تئوری مساله استفاده می‌شود. در شکل (2) با در نظر گرفتن پالس‌های متناظر با سیستم تعریف شده (پالس‌هایی که تابعیت زمانی آن‌ها به صورت گوسی می‌باشد) که به فرم زیر در نظر گرفته می‌شوند برای انتقال کامل جمعیت بین نقاط کوانتومی استفاده می‌شود:

$$\Omega_p(t) = \Omega_{op}\ exp\left(-\left(\frac{t-\tau_0}{T}\right)^2\right) \qquad (9الف)$$

$$\Omega_s(t) = \Omega_{os}\ exp\left(-\left(\frac{t-\tau_1}{T}\right)^2\right) \qquad (9ب)$$



شکل 2: نمودار تحول زمانی پالس‌ها برای گذار الکترون کامل بین نقاط کوانتومی را نشان می‌دهد.



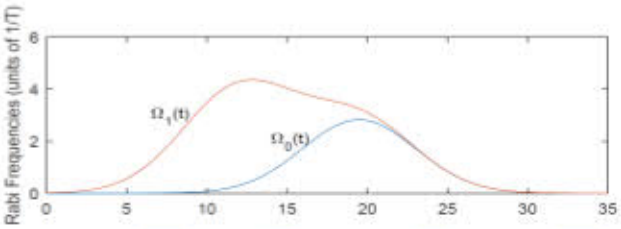
شکل3 : نمودار تحول انتقال کامل جمعیت بین نقاط کوانتومی را نشان می‌دهد.

همانطوری‌که در شکل (3) مشخص است که با در نظر گرفتن حالت اولیه سیستم در $|0\rangle$ با گذر زمان جمعیت طور کامل به نقطه کوانتوم $|1\rangle$ انتقال پیدا کرده است.

همچنین با درنظرگرفتن فرکانس‌های رابی به‌صورت زیر:

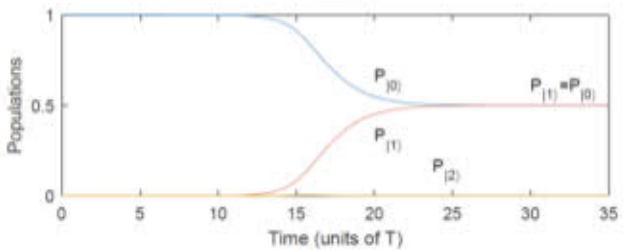
$$\Omega_p(t) = \Omega_{op}\sin(\theta)\ exp\left(-\left(\frac{t-\tau_0}{T}\right)^2\right) \qquad (10الف)$$

$$\Omega_p(t) = \Omega_{os}\left[exp\left(-\left(\frac{t-\tau_1}{T}\right)^2\right) + \cos(\theta)\ exp\left(-\left(\frac{t-\tau_0}{T}\right)^2\right)\right] \qquad (10ب)$$



شکل 4: نمودارتحول زمانی پالس‌ها برای گذار الکترون کسری بین نقاط کوانتومی را نشان می‌دهد.

باتوجه به شکل (4) در این فرآیند هم پالس استوکس جلوتر از پمپ است ولی بر خلاف گذار بی‌دررو رامان عادی که در آن پالس استوکس زودتر از پمپ ناپدید می‌شود درگذار بی‌دررو رامان کسری هر دو پالس به طور همزمان ناپدید می‌گردند. که بدین ترتیب یک برهم‌نهی همدوس از حالت‌های $|1\rangle$ و $|0\rangle$ ایجاد می‌شود و در نهایت جمعیت به صورت 0.5 به 0.5 در بین نقاط کوانتومی تقسیم‌بندی می‌شود.



شکل 5: نمودار تحول زمانی کسری جمعیت بین نقاط کوانتومی را نشان می‌دهد.

شکل (5) نشان می‌دهد که با انتخاب درست پالس‌های لیزری به‌صورت (10) جمعیت مابین دو نقطه کوانتومی 0 و 1 به‌صورت نصف به نصف پخش شده است.

نتیجه‌گیری

در سال‌های اخیر اندرکنش اتم با میدان کلاسیکی، کوانتومی و همچنین نحوه انتقال جمعیت بین تراز‌های اتمی به روش‌های مختلفی انجام گرفته شده است. در این پژوهش ابتدا با معرفی نقاط کوانتومی و خواص فیزیکی آن، رفتار یک نقطه کوانتومی به عنوان یک اتم مصنوعی بوده و سپس با در نظر گرفتن اندرکنش اتم با میدان‌های خارجی پمپ و استوکس در سیستم های سه ترازی $\Lambda-$ گونه و اعمال شرایط گذار بی-دررو تحریکی رامان، نحوه انتقال جمعیت به‌وسیله روش‌های گذار بی‌دررو رامان (استیرپ) و گذار بی‌دررو رامان کسری (استیرپ کسری) به‌دست آمد. به این صورت که در روش استیرپ جمعیت از تراز اولیه بدون جمعیت دار کردن تراز میانی به تراز نهایی منتقل می‌شود و در استیرپ کسری جمعیت از تراز اولیه، به برهمنهی همدوس از تراز‌های اولیه و نهایی بدون جمعیت‌دار کردن تراز میانی منتقل می‌گردد.

در ادامه این پژوهش، همچنین با در نظرگرفتن مواد نیمه‌رسانا همچون سلیکون به انتقال تمام الکترونیکی، سریع و بی‌دررو و انتقال جمعیت بین نقاط منفصل فضایی در سیستم‌های نقطه کوانتومی پرداخته شد. طوری‌که برای انجام این کار، با در نظر گرفتن صفحه الکترونیکی سلیکونی و همچنین با استفاده از ابزارهایی مثل درگاه کنترل‌کننده ویژه حالت، درگاه کنترل-کننده عمل تونل‌زنی و همچنین با استفاده از پالس‌های گوسی انتقال جمعیت در ابتدا بین سه نقطه‌کوانتومی طبق تکنیک گذار بی‌دررو تحریکی رامان انجام داده شد و در نهایت سپس باتوجه به اهمیت انتقال حالت‌های کوانتومی در تئوری اطلاعات‌کوانتومی، به انتقال حالت کوانتومی بین نقاط کوانتومی پرداخته شد. طوری‌که نحوه انتقال جمعیت بین نقاط - کوانتومی با تکنیک گذار بی‌دررو تحریکی رامان بین نقاط کوانتومی انجام گرفت.

مرجع‌ها

[1] A. Yariv, *Quantum Electronic*, (California Institute of Technology, 1967).
[2] G. Coulston and K. Bergmann, J. Chem. Phys. 96, 3467 (1992).
[3] N. V. Vitanov and S. Stenholm, Phys. Rev. A 56, 1463 (1997); M. N. Kobrak and S. A. Rice, Phys. Rev. A 57, 1158 (1998); E. Paspalakis and P. L. Knight, J. Phys. B 31, 2753 (1998).
[4] L. A. Openov, Phys. Rev. B 60, 8798 (1999); E. Paspalakis, Z. Kis, E. Voutsinas, and A. F. Terzis, Phys. Rev. B 69, 155316 (2004); A.M. Basharov and S.A. Dubovis, Opt. Spectrosc. 99,770 (2005); J. Exp. Theor. Phys. 101, 410 (2005); A. V. Tsukanov, Phys. Rev. B 73, 085308 (2006).
[5] L. A. Openov and A. V. Tsukanov, J. Exp. Theor. Phys. Lett. 80, 503 (2004); A. V. Tsukanov and L. A. Openov, Semicond. 38, 91 (2004).
[6] L. B' anyai and S. W. Koch, Semiconductor Quantum Dots (World Scientific, Singapore, 1993).
[7] N.V. Vitanov, M. Fleischhauer, B. W. Shore, and K. Bergmann, Adv. Mol. Opt. Phys. 46,55 (2001).
[8] N.V. Vitanov , T. Halfmann, B. W. Shore, and K. Bergmann, Annu. Rev. Phys. Chem. 52, 763 (2001).
[9] Iavor I. Boradjiev and Nikolay V. Vitanov . Phys. Rev. A 81, 053415 (2010).
[10] B. W. Shore, The Theory of "*Coherent Atomic Excitation*" (Wiley, New York, 1990). [11] A. D. Greentree, J. H. Cole, A. R. Hamilton, and Lloyd C. L. Hollenberg. Phys. Rev. B 70, 235317 (Published 15 December 2004).
[12] N.V. Vitanov, M. Fleischhauer, B. W. Shore, and K. Bergmann, Adv. Mol. Opt. Phys. 46,55 (2001).
[13] N.V. Vitanov , T. Halfmann, B. W. Shore, and K. Bergmann, Annu. Rev. Phys. Chem. 52, 763 (2001).
[14] Iavor I. Boradjiev and Nikolay V. Vitanov . Phys. Rev. A 81, 053415 (2010).

بررسی ترابرد در ساختارهای ناهمگون حاصل از اتصال تک / چند لایه ساختار دوبعدی $PtSe_2$

زندوکیلی ، فرناز [۱] ; برهمن ، مسعود [۱*]

[۱] دانشکده مهندسی برق و کامپیوتر ، گروه مهندسی مخابرات و الکترونیک ، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته کرمان ، کرمان ، ایران

m.berahman@kgut .ac.ir*

چکیده

در این پژوهش، به بررسی خواص ترابرد حاصل از اتصال تک لایه و چند لایه‌های $PtSe_2$ دوبعدی می‌پردازیم. نشان خواهیم داد بدلیل خواص واندروالسی میان لایه‌های ساختار دوبعدی $PtSe_2$ ، گاف انرژی در این ساختار تحت تاثیر تعداد لایه‌ها بوده و با افزایش تعداد لایه‌ها تغییر می کند. از همین خصوصیت ویژه استفاده شده و ساختار ناهمگون از اتصال تک لایه و سه لایه آن معرفی و شبیه سازی شده است. با استفاده از روش تابعی چگالی و کمک از نظریه‌های غیرتعادلی گرین، میزان ترابرد در این ساختار بررسی شده است. نشان می‌دهیم که ساختار ناهمگون تشکیل شده و با اعمال ولتاژ به آن عملکردی شبیه دیود از خود نشان می‌دهد. با بررسی چگالی حالت‌های موضعی نشان داده شده است که این عملکرد ناشی از انتقال تونلی می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: ساختار ناهمگون، مواد دوبعدی، دی‌کالکوژن‌های فلزهای واسطه، تابعی چگالی، غیرتعادلی گرین.

Transport properties of monolayer / multilayer two-dimensional $PtSe_2$ heterostructures

Zandvakili, Farnaz [1] ; Berahman, Masoud[1*]

[1] *Faculty of Electrical and Computer Engineering, Department of Telecommunications and Electronics, Graduate University of Advanced Technology, kerman, Iran.*

*m.berahman@kgut.ac.ir

Abstract

Transport properties of heterostructure junction between monolayer and multilayer of two-dimensional $PtSe_2$, have been studied. It has been shown that due to the van der Waals effect between layers of two-dimensional $PtSe_2$, the bandgap is dependent on the number of layers. Using such property, the heterojunction between monolayer and trilayer of two-dimensional $PtSe_2$ has been proposed and investigated. Using density functional theory tunned with non-equilibrium green function, we have shown that the proposed junction act as a diode. Using the projected density of state we have shown that such current-voltage characteristic is due to band to band tunneling properties.

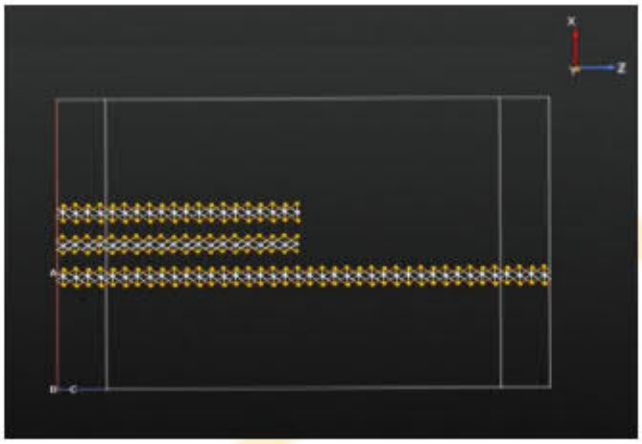
***Keywords**: heterostructures, two-dimensional, density functional theory, non-equilibrium green function.*

PACS No.

مقدمه

مواد دوبعدی مواد تک لایه هستند که دارای ضخامت چند نانومتر یا حتی کمتر می‌باشند. این مواد در ابتدا توسط لایه برداری گرافیت و معرفی ساختار گرافین در سال ۲۰۰٤ به عنوان موادی موثر در الکترونیک معرفی شده‌اند. با این حال عدم وجود گاف انرژی در گرافین استفاده از آن را در بسیاری از دستگاه‌های الکترونیکی محدود می‌کند[۱]و[۲]. دسته‌ی دیگری از این مواد دی‌کالکوژن‌های فلزهای واسطه هستند که نیمه رساناهای اتمی از نوع MX_2 بوده و در الکترونیک به عنوان ترانزیستور، در تکنولوژی‌های انعطاف پذیر به عنوان نمایشگر و در حسگرها به عنوان بیوحسگرها می‌توان از آن‌ها استفاده کرد. همچنین، این خانواده از مواد دوبعدی دارای خواص گاف انرژی قابل تنظیم ، استحکام مکانیکی و انعطاف پذیری مناسب می باشند [۳].

ساخت قطعات ناهمگون از این مواد، می‌تواند گروه جدید از کاربردهای مهندسی شده را، معرفی نماید. برای تشکیل ساختار ناهمگون بایستی دو یا چند لایه از نیمه رساناهای مختلف با گاف انرژی متفاوت در اتصال با یکدیگر قرار گیرند[٤]. این اتصال ناهمگون باعث ایجاد خمیدگی در ساختار می‌شود و خواص جدیدی را نشان می‌دهد که این خواص در لیزرها ، ترانزیستورهای اثرمیدان و ترانزیستورهای دو قطبی کاربردهای فروانی دارد [۵]. ساختارهای کلاسیک ناهمگون در اثر اتصال مواد مختلف، تنش هایی در محل اتصال خود نشان می‌دهند که مواد دو بعدی بدلیل توانایی تحمل کردن این تلاش‌ها از این نقص مبرا هستند. اما استفاده از دو ماده دوبعدی متفاوت در اتصال ناهمگونی طولی، در آزمایشگاه بسیار دشوار بوده و استفاده از این مواد را در عمل محدود می‌سازد[٦]. یکی از اعضای خانواده دی‌کالکوژن‌های فلزات واسط، ماده $PtSe_2$ می‌باشد. از آنجا که گاف انرژی این ساختار با تعداد لایه آن تغییر می‌کند به راحتی و بدون داشتن چالش بیان شده اتصالات ساختارهای ناهمگون صفحه‌ای قابلیت ساخت در آزمایشگاه را دارا می‌باشد، برای این پژوهش در نظر گرفته شده است[۷].



شکل ۱ : ساختار افزاره پیشنهادی راستای z راستای انتشار جریان در نظر گرفته شده است.

روش‌های محاسباتی

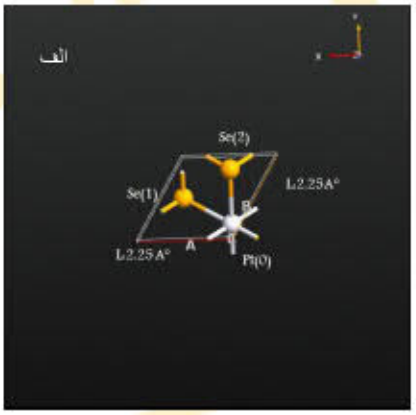
در این پژوهش با استفاده از نرم افزار siesta، شبیه سازی انجام شده است. برای این منظور از تقریب GGA و در تابع double zetta polarized استفاده شد. میزان mesh cut off و تعداد نمونه‌های ناحیه بریلوئن بعد از همگرایی مناسب برابر با ۵۰ Ha و ۱×۱۰×۱۰ بدست آمد. میزان نمونه‌ها برای رسم چگالی حالات نیز برابر ۱×۲۰×۲۰ در نظر گرفته شده است. برای بدست آوردن سلول واحد مناسب ساختار، اتم‌ها و یاخته هر دو بهینه سازی شد تا میزان نیرو بر هر اتم کمتر از ۰/۰۱ الکترون ولت /آمپر گردد.

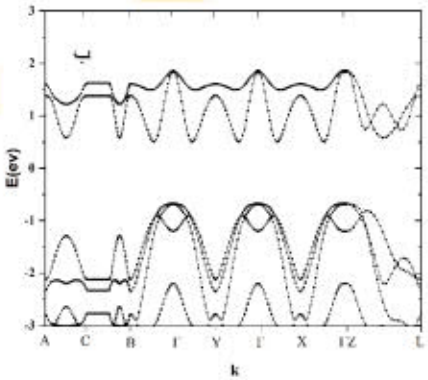
بعد از مشخص شدن ساختار بهینه، اتصال ساختار تک لایه و سه لایه به صورت شکل ۱ در نظر گرفته شد. از آنجا که ساختار تک‌لایه بستر اصلی را تشکیل داده و دولایه مازاد بر روی قسمتی از این ساختار رشد داده شده و ساختار سه‌لایه را تشکیل داده است، اتصال از نوع اتصالات ناهمگون صفحه‌ای می‌باشد. این نکته اهمیت دارد که در رشد ساختارهای ناهمگون در آزمایشگاه نیز همین روند انجام گرفته و ابتدا ساختار تک لایه رشد کرده و سپس

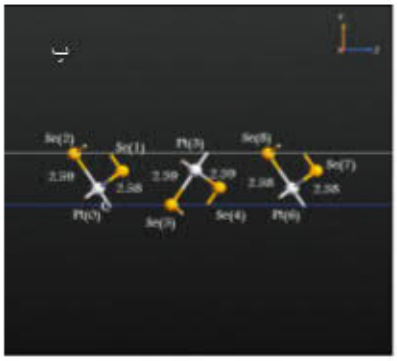
یاخته‌های لایه‌های بعدی بر روی ساختار تک‌لایه اولیه تشکیل می‌گردد. دراین محاسبات، راستای ترابرد z فرض شده است. میزان نمونه‌گیری در ترابرد در این حالت ۲۰۰×۱۰×۱ است. یاخته‌ای به طول دو سلول واحد به عنوان الکترودهای راست و چپ در نظر گرفته شده است و اثر این سلول‌ها بر کانال با طول ۹ سلول واحدی، با دو سلول واحد اضافی مورد بررسی قرار گرفته شد که در شکل ۱ قابل مشاهده است.

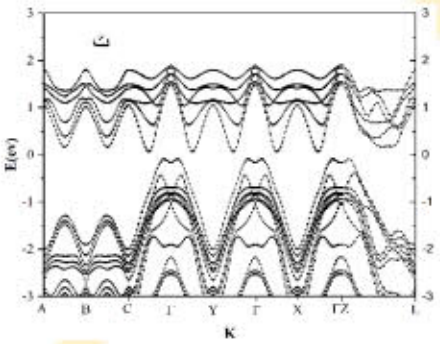
نتایج و نتیجه‌گیری

شکل ۲، ساختار باند و سلول واحد مربوط به ساختار تک لایه و سه لایه $PtSe_2$ بعد از بهینه سازی انرژی را نشان می‌دهد. همانطور که دیده می‌شود، گاف انرژی در ساختار تک لایه به میزان ۱/۱۷۷ الکترون ولت و در ساختار سه لایه به میزان ۰/۱۵٤ الکترون ولت بدست می‌آید. این تغییر در میزان گاف انرژی ناشی از اثر وان در والسی میان لایه‌ای است.







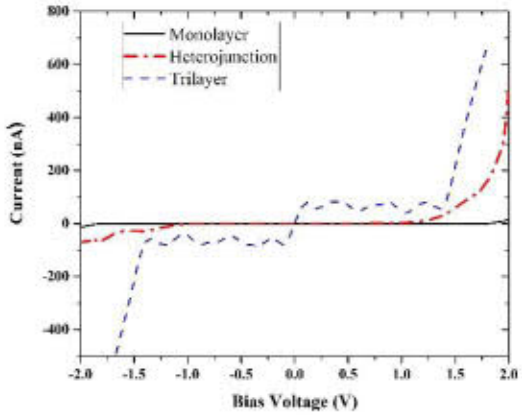


شکل ۲ : الف) سلول واحد تک‌لایه $PtSe_2$ ، ب) باند انرژی ساختار تک‌لایه $PtSe_2$ پ) سلول واحد سه لایه $PtSe_2$ ، ت) باند انرژی ساختار سه لایه $PtSe_2$.

شکل ۳ نمودار جریان- ولتاژ ساختار تک لایه و سه لایه و ساختار معرفی شده در این پژوهش را نشان می‌دهد. همانطور که دیده می‌شود، ساختار تک لایه میزان جریان بسیار ناچیزی را در ولتاژهای بالا نشان می‌دهد. این میزان ناچیز از آنجا ناشی می‌گردد که پنجره ولتاژ اعمالی به ساختار تک‌لایه در ناحیه گاف انرژی این ساختار قرار گرفته است. به دیگر معنا در گاف انرژی، چگالی حالت کافی برای انتقال حامل از الکترود راست به چپ وجود ندارد.

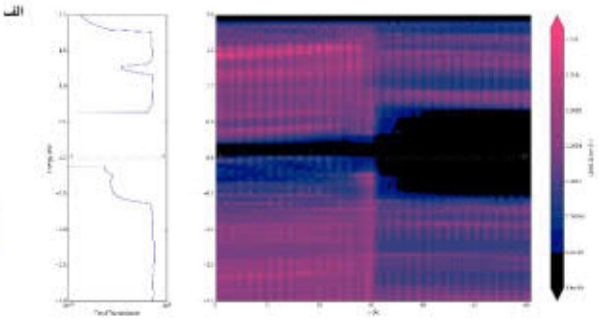
باتوجه به گاف انرژی ساختار سه‌لایه نیز می‌توان چشم داشت میزان بالای جریان را داشته باشیم که در شکل ۳ دیده می‌شود. به دلیل تقارن ساختاری در ساختار تک‌لایه و سه‌لایه، میزان جریان در هر دو راستا یکسان بوده و تقارن خوبی در ولتاژهای مثبت و منفی دیده می‌شود. اما در مورد ساختار پیشنهادی، همانطور که دیده می‌شود در ولتاژهای مثبت، جریان افزایش شدید یافته در

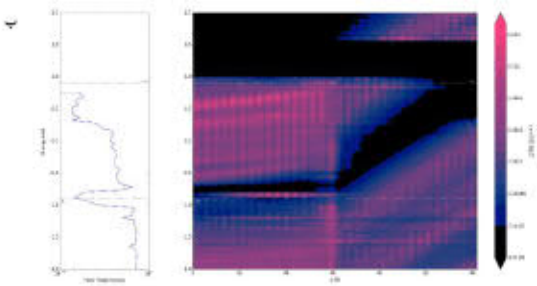
حالی که در ولتاژهای منفی این میزان ناچیز می‌باشد و ساختار رفتار شبه-دیودی از خود نشان می‌دهد.



شکل ۳ : منحنی جریان- ولتاژ تک لایه، سه لایه متقارن و ساختار ناهمگون.

شکل ٤ ساختار تابعی چگالی موضعی را برای افزاره پیشنهاد داده شده در این پژوهش در دو ولتاژ صفر و ۱/۸ ولت نشان می‌دهد. همانطور که دیده می‌شود در حالت بدون ولتاژ اتصال ناهمگون صفحه ای از نوع I و گاف انرژی هر ناحیه به خوبی دیده می‌شود. در ولتاژ ۱/۸ ولت می‌توان خمیدگی شدید باند را مشاهده کرد که در نتیجه احتمال ترابرد از روش تونل زنی در آن زیاد شده و جریان افزایش می‌یابد. از طرف دیگر در ولتاژهای منفی به دلیل خمیدگی معکوس و افزایش سد پتانسیل این احتمال بسیار کم بوده و از همین رو جریان در ولتاژهای منفی بسیار ناچیز است.





شکل ٤ : الف) منحنی چالی حالت موضعی برای ولتاژ صفر، راستای افقی راستای ترابرد Z می باشد. محل اتصال در مرکز تصویر دیده می‌شود. گاف انرژی ساختار تک لایه در سمت چپ و گاف انرژی ساختار سه‌لایه در سمت راست است و در محل اتصال خمیدگی‌های ناشی از اتصال ناهمگون دیده می‌شود. ب) منحنی چگالی حالت موضعی برای ولتاژ ۱٫۸ ولت.

در این پژوهش افزاره‌ای از اتصال میان تک‌لایه و سه‌لایه ساختار دو بعدی $PtSe_2$ معرفی و مورد بررسی قرارگرفت. نشان دادیم، به دلیل آثار وان در والسی میان لایه‌های این ساختار، گاف انرژی به تعداد لایه بستگی داشته و با افزایش تعداد لایه‌ها، گاف انرژی کاهش می یابد. از اتصال ساختار تک لایه و سه لایه، ساختار ناهمگونی بدست می‌آید که نمودار جریان-ولتاژ در آن به صورت دیودی دیده می‌شود. دلیل این رخداد افزایش احتمال ترابرد به روش تونل زنی در ولتاژهای مثبت در مقایسه با ولتاژهای منفی می‌باشد.

مرجع‌ها

[1] B Dubertret and T Heine and M Terrones; " *The rise of two-dimensional materials*" (2015).
[2] J. M Hamm, & O Hess; (2013). *Two two-dimensional materials are better than one. Science*, 340(6138), 1298-1299.
[3] M Chhowalla and Z Liu and H Zhang; " *Two-dimensional transition metal dichalcogenide (TMD) nanosheets*"; *Chemical Society Reviews*, (2015), 44(9), 2584- 2586.
[4] F Giannazzo; (2019). *Engineering 2D heterojunctions with dielectrics.* Nature Electronics.
[5] H Kroemer; "*A proposed class of hetero-junction injection lasers*"; *Proceedings of the IEEE*, (1963), 51 (12), 1782.
[6] J Conley and C Duke and G Mahan and J Tiemann; "*Electron Tunneling in Metal-Semiconductor Barriers*"; *Physical Review*, (1966), 150 (2), 466.
[7] C Smith; "Low-dimensional quantum devices"; Rep Prog Phys, (1996), 59 (1996) 235282, pg **244**.

حسگر تار نوری اندازه گیری ضریب شکست مایعات بر پایه تغییر شدت مدهای اتلافی

حیدرنیا، زهره[۱]؛ خوش سیما، حبیب[۱] ؛ پرویزی، رقیه[۲]

[۱] دانشکده فیزیک دانشگاه تبریز، تبریز

[۲] گروه فیزیک، دانشگاه یاسوج، یاسوج

چکیده

در این تحقیق، یک حسگر تار نوری مبتنی بر تشدید مد اتلافی برای اندازه گیری ضریب شکست نمونه‌های مایع ارائه شده و به طور تجربی نشان داده شده است. این حسگر شامل یک تار نوری مولتی مد سونش یافته است که قسمت حسگری توسط ITO با دو ضخامت مختلف ۳۵ و ۵۰ نانومتر لایه نشانی شده است. اساس کار مبتنی بر تغییر شدت تشدید مد اتلافی (LMR) است. در مورد تار نوری لایه نشانی شده با ضخامت ۵۰ نانومتر لایه نازک ITO ، انطباق خطی بیشتری در بازه ضریب شکست ۱/۳٤ تا ۱/۳۸ محیط اطراف نسبت به تار نوری ۳۰ نانومتر نشان داده شده است. حساسیت ضریب شکست بالای به دست آمده Counts/RIU ۸۹۹۰۵- ، اندازه کوچک ، روند ساخت آسان و سازگاری زیستی حسگر پیشنهادی از ویژگی‌های قابل توجهی است که آن را برای کاربردهای عملی زیست حسگری ایده آل می‌کند.

واژه های کلیدی: حسگر تار نوری، تشدید مد اتلافی (LMR) ، اندازه گیری ضریب شکست، ITO

Optical fiber sensor for Measures of the refractive index of liquids based on the change in intensity of lossy modes

Heidarnia, Zohreh[1]; Khosh Sima, Habib[1]; Parvizi, Roghayeh[2]

[1] Department of Physics, University of Tabriz, Tabriz
[2] Department of Physics, University of Yasouj, Yasouj

Abstract

In this paper, a lossy mode resonance-based fiber-optic sensor for the measurement of refractive index of liquid samples fiber is presented and experimentally demonstrated. This compact sensor consists of an etched multi-mode optical fiber developing the sensitive section coated by ITO with two different thicknesses of 30 and 50 nm. The operation principle is based on the lossy mode resonance (LMR) intensity variation. It has been shown that in the case of the optical fiber coated with 50 nm ITO thin film is higher than that of the 30 nm coated one with more linearity within the range of 1.34 to 1.38 of the refractive index of the surrounding environment. The high refractive index sensitivity achieved, -89905 Counts/RIU, the small size, the ease fabrication process, and the bio-compatibility of the proposed device are appealing characteristics that makes it ideal for practical bio-sensing applications.

Keywords: *Optical fiber sensor, Lossy mode resonance (LMR), refractive index measurement, ITO.*

PACS No. 42

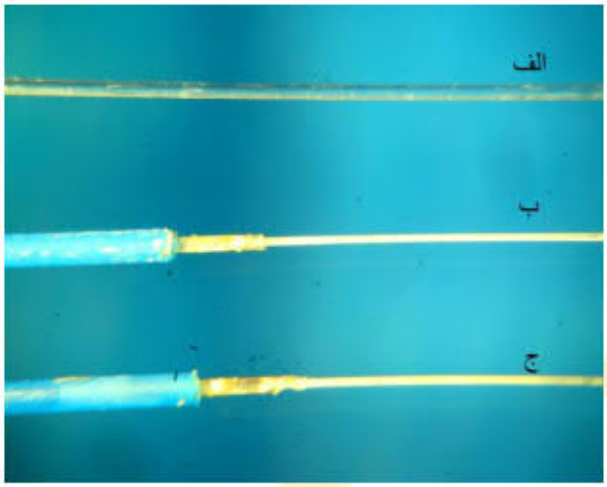
مقدمه

امروزه یکی از کاربردهای جدید تار نوری زیست حسگرهای مبتنی بر تار نوری هستند که در بین تکنیک‌های مختلف حسگری مانند الکتریکی، مکانیکی، مغناطیسی و نوری روش حسگری برمبنای تارنوری به دلیل ویژگی‌هایی همچون مصونیت الکترومغناطیسی، قابلیت نظارت از راه دور، دقت و سرعت بالا بسیار مورد توجه قرار گرفته است[۱]. در سال‌های اخیر پدیده تشدید مد اتلافی توجه بسیاری از محققان در زمینه حسگرهای تار نوری را به خود جلب کرده است[۲]. در این تحقیق یک حسگر ضریب شکست تار نوری که بر اساس پدیده تشدید مد اتلافی کار می‌کند به صورت تجربی مورد بررسی قرار گرفته است. از بین موادی که قابلیت تولید مدهای اتلافی را دارند می‌توان به اکسید

ایندیوم- قلع[۱] (ITO) اشاره کرد. ویژگی شفافیت/ بازتابندگی ITO در نواحی مرئی و مادون قرمز این اکسید فلزی را به یک گزینه مناسب برای تولید تشدید مد اتلافی[۲] (LMR) تبدیل می‌کند. همچنین، بسته به پارامترهای مورد استفاده برای ساخت ITO، مشخصات آن می‌تواند متفاوت باشد، در نتیجه، بسته به ویژگی های ITO، می‌توان طول موج رزونانس را تنظیم کرد، که این یکی دیگر از مزایای استفاده از ITO است. به عبارت دیگر، تشدید بسته به خصوصیات ITO می‌تواند در ناحیه مرئی یا مادون قرمز قرار گیرد. علاوه بر این، برای یک پارامتر خاص ITO، تنظیم LMR به سادگی با تغییر ضخامت لایه نازک ITO نیز امکان پذیر است[۳, ٤].

مواد و روش آزمایش

تار نوری به کار برده شده در این تحقیق تار نوری مولتی مود با قطر هستهٔ ۲۰۰ میکرون از جنس سیلیکا و ضخامت غلاف ۲۲۵ میکرون از جنس پلاستیک می‌باشد. ابتدا روکش پلیمری محافظ تار نوری توسط استریپر برداشته شده است. تارها در قطعات ۳۰ سانتی متری برش داده می‌شوند سپس طول تقریبی ۱/۵ تا ۲ سانتی‌متر از غلاف پلاستیکی از وسط تار به وسیله حذف شیمیایی با استون برداشته می‌شود. بخش بدون غلاف تار به مدت ٤٥ دقیقه درون اسید هیدروفلوتوریک ٤٠٪ سونش داده می‌شود و به قطر ۱۲۰ میکرون می‌رسد. در مرحله بعد نواحی سونش داده شده تارها به منظور پاک شدن از مواد آلی با محلول پیرانها شستشو و سپس با پوشش ITO در دو ضخامت ۳۵ و ۵۰ نانومتر به روش کندو پاش لایه نشانی می‌شوند. شکل ۱ تارهای لایه نشانی شده در دو ضخامت را در کنار تار اصلی بدون لایه و بدون سونش نشان می‌دهد. در ادامه کار مایع با غلظت‌های مختلف برای تأمین ضریب شکست‌های متفاوت آماده شدند[۵-۷].



شکل ۱ : (الف) تار بدون سونش و بدون لایه. (ب) تار سونش یافته با ۳۵ نانومتر لایه ITO. (ج) تار سونش یافته با ۵۰ نانومتر لایه ITO

چیدمان آزمایش

چیدمان آزمایش شامل یک منبع نور پهن باند (۲۵۰۰-۲۰۰ نانومتر) تنگستن هالوژن، تارهای سونش داده شده و لایه نشانی شده، کانکتورهای مرتبط با تارهای مربوطه و طیف سنج در بازه طول موجی مرئی و مادون قرمز است. تار از یک سمت به منبع نور و از سمت دیگر به طیف سنج متصل شده است. ناحیه حسگری درون یک سلول قرار داده شده است که در طول آزمایش به راحتی در مجاورت غلظت‌های مختلف قرار بگیرد.

نوری که از منبع وارد تار شده به طور کامل به انتهای دیگر آن منتقل نمی‌شود مقداری از نور از ناحیه لایه نشانی شده، به دلیل ضریب شکست بالاتر لایه نسبت به هسته تارخارج می‌شود بنابراین امکان برهمکنش نور با محیط اطراف در ناحیه حسگری فراهم می‌گردد. غلظت‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفته و برای هر دو ضخامت مقایسه شدند.

بحث و بررسی

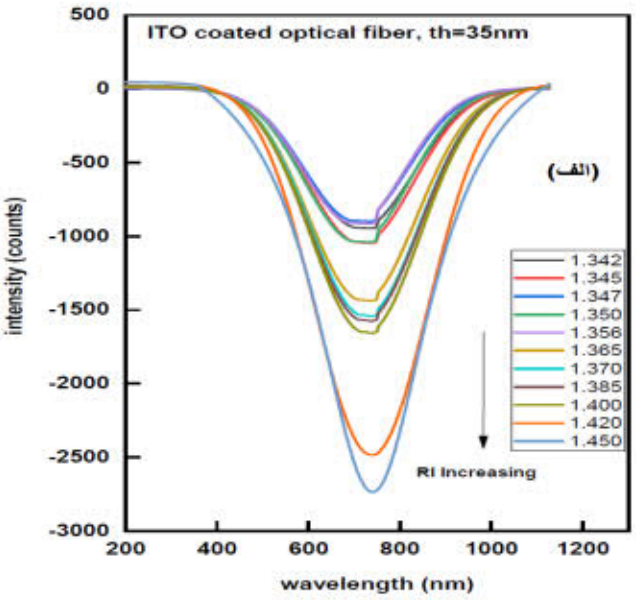
عملکرد حسگر به عنوان یک ضریب شکست[۳] (RI) سنج با به دست آوردن شدت نور عبوری از تار برای ضریب شکست‌های

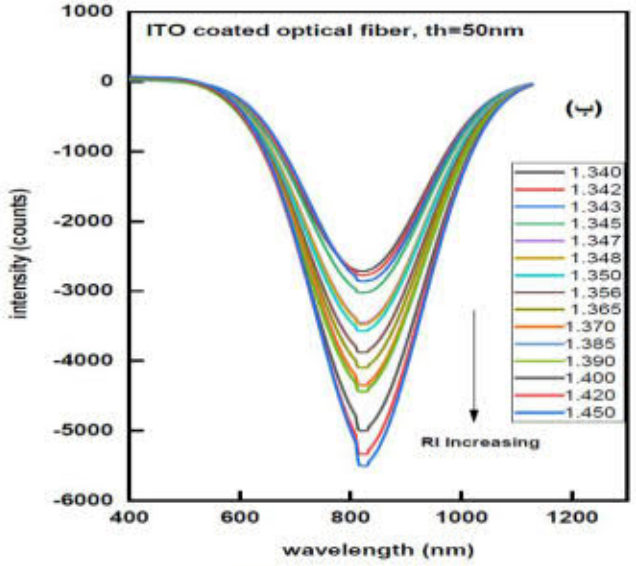
۱. Indium Tin Oxide

۲. Lossy Mode Resonance

۳. Refractive Index

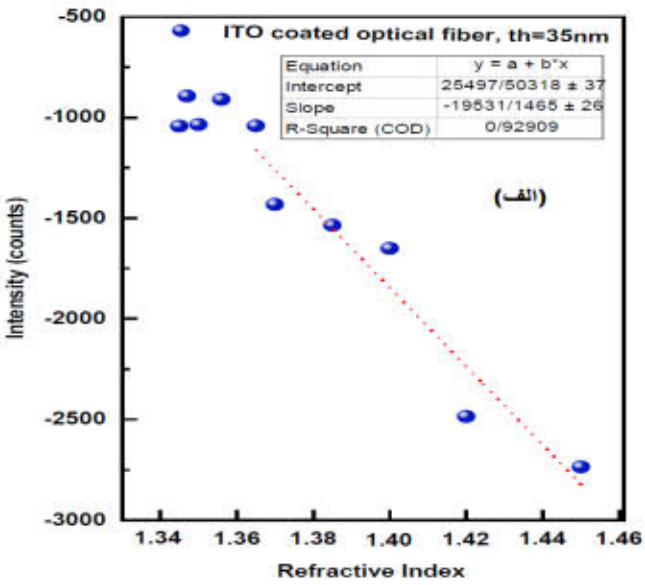
۱/۳٤، ۱/۳٤۲، ۱/۳٤۳، ۱/۳٤٥، ۱/۳٤۷، ۱/۳٤۸، ۱/۳٥۰، ۱/۳٥٦، ۱/۳٦٥، ۱/۳۷۰، ۱/۳۸٥، ۱/۳۹۰، ۱/٤، ۱/٤۲، ۱/٤٥، محیط اطراف که از محلول با غلظت‌های مختلف بدست آمده است، آزمایش شد. طیف عبوری از ۲۰۰ تا ۱۲۰۰ نانومتر به ترتیب در شکل ۳ (الف) و (ب) برای مقادیر ضخامت ITO ۳۵ و ۵۰ نانومتر نشان داده شده است. نمودارهای نشان داده شده در هر شکل با مقادیر مختلف ضریب شکست محیط خارجی مطابقت دارند. در اینجا تولید LMR به وضوح مشاهده می‌شود به طوری که در ضخامت ۳۵ نانومتر کاهش شدت تقریبا از ۱۰۰۰- تا۲۷۰۰- و در ضخامت ۵۰ نانومتر از ۲۷۰۰- تا۵۷۰۰- به ترتیب از کمترین تا بیشترین ضریب شکست مشاهده می‌شود. همچنین نکته جالب توجه دیگر تغییر طول موج تشدید در ضخامت‌های مختلف است، در ضخامت ۳۵ نانومتر طول موج تشدید حدود ۷۵۰ نانومتر و در ضخامت ۵۰ نانومتر طول موج تشدید حدود ۸۲۰ نانومتر است در واقع در ضخامت بالاتر طول موج تشدید به سمت طول موج‌های بالاتر رفته است[۳].

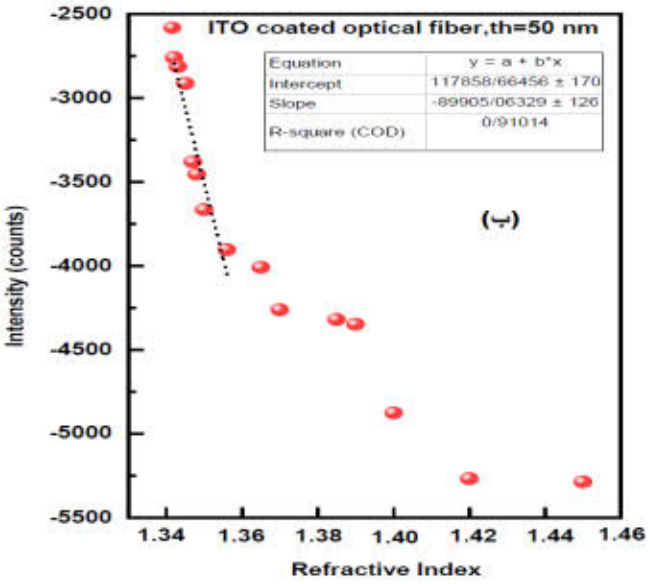




شکل۳ : نمودار پاسخ حسگر تار نوری (الف) با لایه ۳۵ نانومتر. (ب) با لایه ۵۰ نانومتر

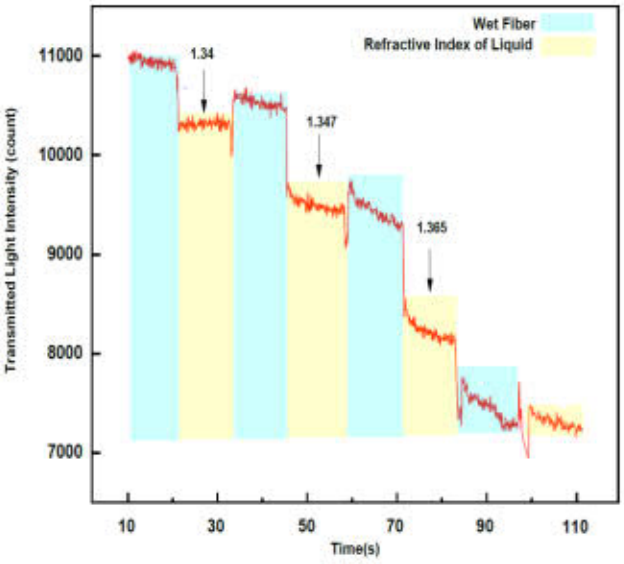
شکل ٤ (الف) و (ب) به ترتیب تفاوت حساسیت این حسگر برای دو ضخامت ۳۵ و ۵۰ نانومتر را نشان می‌دهد. حسگر با ضخامت کمتر ITO حساسیت بهتری درغلظت‌های بالا در ضریب شکست-های بازه ۱/۳٦٥ تا ۱/٤٥ نشان می‌دهد ولی حسگر با ضخامت لایه کمتر در غلظت‌های پایین یعنی بازه ضریب شکست ۱/۳٤ تا ۱/۳۸ حساسیت بیشتری دارد و از این رو می‌توان از ضخامت‌های بالاتر این ماده در تولید حسگرهایی برای محیط‌های با غلظت‌های پایین استفاده کرد.





شکل ٤ : نمودار حساسیت حسگر تار نوری (الف) با لایه ۳۵ نانومتر. (ب) با لایه ۵۰ نانومتر

شکل ۵ رفتار دینامیکی حسگر با ضخامت ۵۰ نانو را نشان می‌دهد که تغییر شدت نور عبوری در غلظت‌های مختلف مشاهده می‌شود. در ضریب شکست‌های ۱/۳٤، ۱/۳٤۷ و ۱/۳٦۵ به ترتیب به ترتیب به ترتیب کاهش شدت ۷۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۱۰۰ نسبت به زمانی که هر تار فقط در مجاورت آب مقطر بوده مشاهده می‌شود.



شکل۵ : نمودار پاسخ دینامیکی تار لایه نشانی شده ۵۰ نانومتر در غلظت‌های مختلف

مرجع‌ها

[۱] Marazuela, M. and M. Moreno-Bondi; "Fiber-optic biosensors–an overview"; *Analytical and bioanalytical chemistry*, 2002. **372**(5-6): p. 664-682.

[۲] Marciniak, M., J. Grzegorzewski, and M. Szustakowski; "Analysis of lossy mode cut-off conditions in planar waveguides with semiconductor guiding layer"; IEE Proceedings J (*Optoelectronics*), 1993. **140**(4): p. 247-252.

[۳] Del Villar, I., et al., "Lossy mode resonance generation with indium-tin-oxide-coated optical fibers for sensing applications"; *Journal of Lightwave Technology*, 2010. **28**(1): p. 111-117.

[٤] Śmietana, M., et al., "Optical monitoring of electrochemical processes with ITO-based lossy-mode resonance optical fiber sensor applied as an electrode"; *Journal of Lightwave Technology*, 2018. **36**(4): p. 954-960.

[۵] bin Mat Yunus, W.M. and A. bin Abdul Rahman, "Refractive index of solutions at high concentrations"; *Applied optics*, 1988. **27**(16): p. 3341-3343.

[٦] Novais, S., et al., "Optical fiber tip sensor for the measurement of glucose aqueous solutions"; IEEE *Photonics Journal*, 2018. **10**(5): p. 1-9.

[۷] Tien, C.-L., H.-Y. Lin, and S.-H. Su, "High sensitivity refractive index sensor by D-shaped fibers and titanium dioxide nanofilm"; *Soft Matter Photonics*, 2018: p. 17.

گذار عایق به فلز به در نانو ساختار بور-نیترید با اعمال میدان الکتریکی : رهیافت آشوب کوانتومی

بهنیا،سهراب[۱]؛ رضا، حسینی ثانی؛ پوشگان، رقیه

[۱]گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه صنعتی ، ارومیه ، ایران

چکیده

گذار عایق به فلز در یک نانو ساختار بور-نیترید با استفاده از تئوری آشوب کوانتومی بر مبنای هامیلتونی تنگ بست مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است. ما با مطالعه تنوع شدت جریان در رابطه با ولتاژ خارجی، دامنه آشوب را در شبکه hBN تحت تأثیر با اتم‌های کربن به عنوان ناخالصی تشخیص می‌دهیم. مشاهده می‌شود، یک مقاومت دیفرانسیل منفی (NDR) برای مقادیر مختلف میدان الکتریکی خارجی، دامنه آشوب نیمه دوره‌ای را ایجاد می‌کند. نتایج ما نشان می‌دهد که یک توزیع تصادفی در شدت جریان سری‌های زمانی در حوزه NDR رخ می‌دهد. ما توزیع آماری سطح انرژی ویگنر را برای غلظت کم کربن مشاهده کرده‌ایم، که ماهیت آشوبناک مناطق NDR را تأیید می کند.

واژه های کلیدی: *گذار عایق به فلز، نانوساختار بور-نیترید، مقاومت دیفرانسیل منفی، میدان الکتریکی، تئوری آشوب کوانتومی*

Transition of Insulator to metal in Boron-nitride Nanostructure by applying electric field: Quantum chaos theory

Behnia, Sohrab [1]; Hoseini Sani, Reza ; Pooshgan, Roghayeh

[1] Department of physics, Faculty of science, University of Technology, Urmia, Iran

Abstract

In this study, the transition of metal insulation in a boron-nitride nanostructure has been studied using quantum chaos theory based on tight-binding Hamiltonian. By studying the variation of current intensity for external voltage, we detect the amplitude of the chaos in the hBN lattice affected by carbon atoms as impurities. It is observed that a negative differential resistance (NDR) for different values of the external electric field creates the amplitude of the sem period chaos. Our results show that a random distribution in the time series current intensity occurs in the NDR domain. We have observed the statistical distribution of Wigner energy levels for low carbon concentrations, which confirms the chaotic nature of the NDR regions.

Keywords: transition of insulation to metal, boron-nitride nanostructure, NDR, electric field, Quantum chaos theory
PACSNo.(۶۲,۲۳.Sc, ۰۵,۴۵.Mt)

مقدمه

دنیای شگفت‌انگیز فیزیک مواد دوبعدی زمینه‌های علمی پژوهشی گسترده‌ای را برای فیزیکدانان و مهندسان فراهم کرده است. اخیرا، توجه بسیاری به نانوساختارهای بور-نیتریدی شده است. ساختار شبکه hBN با شبکه گرافن یکسان است، ولی تفاوت آنها در این است که ساختار hBN در سطح فرمی دارای یک گاف انرژی ۴/۵ الکترون ولتی است، در حالی که این گاف انرژی برای گرافن صفر است. ساختار hBN ناهمسان دارای خصوصیات منحصر به فردی می‌باشد که می‌توان به خواص ساختار الکترونی، مقاومت اکسیداسیون بالا، ثابت دی‌الکتریک پایین، هدایت گرمایی بالا و مقاومت گرمایی بالا اشاره کرد[۱] hBN کاربردهای گسترده‌ای در

ساختار الکترونی فراکتالی در دستگاه‌های نانوالکترونیکی دارد و به عنوان عایق الکتریکی شناخته می‌شود. بنابراین مطالعات در شرایط کنترل شده همراه با ناخالصی‌ها انجام می‌شود. تاکنون ناخالصی‌های کربن، اکسیژن، سیلیسیم و منیزیم نقش اصلی در رسانایی الکتریکی hBN داشته‌اند. دراین میان، کربن با تأثیر بر جفت الکترون‌های غیر اشتراکی اتم‌های نیتروژن بر نقش اصلی خصوصیات الکترونیکی و نوری hBN غلبه می‌کند. ما با افزودن ناخالصی کربن به شبکه hBN، از اثر عملکردی این ناخالصی بر روی این نانومواد دوبعدی استفاده می‌کنیم. انحراف از حالت کریستالی ایده‌آل به دلیل حضور ناخالصی می‌تواند منجر به تغییرات، خواص الکتریکی به ویژه گاف انرژی این نانو ساختارها، ایجاد بی‌نظمی اندرسون در نانو ساختارهای شبکه hBN شود. مهم‌ترین هدف ایجاد بی‌نظمی در نانو ساختارهای hBN، ایجاد جایگزیدگی در این نانو ساختارها می‌باشد. یکی از مناسب‌ترین روش‌ها برای مطالعه‌ی جایگزیدگی در شبکه‌های کوانتومی که دارای بی‌نظمی می‌باشند استفاده از نظریه ماتریس‌های تصادفی می‌باشد. در تلاش برای پیدا کردن روشی مناسب برای مطالعه سیستم‌های اتمی ویگنر اولین کسی برد که نظریه ماتریس‌های تصادفی را مطرح کرد [۲]. این نظریه مبنا و شالوده‌ی روش‌های مطالعه‌ی طیفی جهت تشخیص رفتار آشوبناک از منظم در مکانیک کوانتومی می‌باشد[۳]. در این مقاله ما به دنبال پدیده هایی مانند جایگزیدگی ایجاد شده توسط توزیع تصادفی اتم‌های کربن (c) و مشاهده مقاومت دیفرانسیلی منفی (NDR) برای مقادیر مختلف میدان الکتریکی خارجی در شبکه بور نیترید (hBN) هستیم. با ایجاد اختلال در شبکه hBN، پنجره‌های NDR در نمودار ولتاژ جریان مشاهده می‌شود. NDR پدیده‌ای است که در نمودار مشخصه I-V توضیح داده می‌شود. این اثر به طور آزمایشی در دستگاه‌های مبتنی بر گرافن خالص گزارش شده است. مناطق NDR در ولتاژ جریان در تولید نوسانگرهایی با فرکانس بالا و حافظه های دیجیتال قابل استفاده هستند. مکانیسم NDR را می‌توان به شرح زیر توضیح داد: هنگامی که ولتاژ بایاس به شبکه hBN اعمال می‌شود، در انتقال حالت سیستم غیرخطی، یک بار الکتریکی اضافی را اعمال می‌کند. این بار، که در مدارهای نیمه اشغال شده در سطح فرمی قرار دارد، با افزایش ولتاژ بایاس، مداری که تا حدی اشغال شده است بار بیشتری به دست می‌آورد و سهم الکترواستاتیک در انرژی آن همراه با پتانسیل الکترود منبع افزایش می‌یابد. این رفتار به توزیع آشوبناک سطح انرژی بستگی دارد. مطالعه توزیع سطح انرژی در نواحی NDR توزیع ویگنر را ارائه می‌دهد. توصیف این توزیع سطح انرژی، به تعبیری، به معنای آشوب در این فرامادها می‌باشد. ما برای شناسایی دامنه ولتاژ خارجی اعمال شده در مورد نواحی NDR از طیف تکینگی[۱] استفاده می‌کنیم. از سری زمانی hBN به عنوان یک مولد اعداد تصادفی واقعی در این مطالعه استفاده می‌شود. برای این منظور بر مبنای هامیلتونی تنگ بست و با در نظر گرفتن برهم کنش مابین نزدیکترین همسایگی‌ها و با استفاده از تحلیل مولتی فرکتال و تحلیل طیف انرژی و نهایتا مقایسه نتایج حاصل با نظر یه‌ی ماتریس‌های تصادفی به تحلیل و بررسی گذار عایق به رسانا در این نانو ساختارها می‌پردازیم.

روش و مدل

ما برای بررسی خصوصیات انتقال الکترون در شبکه hBN، محاسبات خود را در یک هامیلتونی تنگ بست برای نزدیکترین همسایه انجام می‌دهیم. ما در نظر می‌گیریم که برخی از اتم‌های بور-نیترید به طور تصادفی با اتم‌های ناخالصی کربن جایگزین می‌شوند (شکل ۱). بنابراین هامیلتونین کلی برای یک شبکه hBN همراه با ناخالصی کربن تحت یک میدان الکتریکی خارجی به فرم زیر نوشته می‌شود:

$$H = H_{lat} + H_{imp} + H_{electric\ field} \qquad (۱)$$

در اینجا، H_{lat} هامیلتونی است که به وسیله آن شبکه hBN توصیف شده و شامل جملات زیر می‌باشد:

$$H_{lat} = \sum_i \varepsilon_B c_i^+ c_i + \sum_i \varepsilon_N c_i^+ c_i + \sum_{\langle i,j \rangle} t_{i,j}^{BN} c_i^+ c_j + H.C \qquad (۲)$$

در این رابطه i تعداد سایت‌ها و $c_i^\dagger$ (c_i) عملگر خلق (فنا) یک الکترون در سایت iام، ε_B و ε_N به ترتیب انرژی روی سایت الکترون اتم‌های بور و نیترید می‌باشد، $t_{i,j} = t \approx -۲.۸\ eV$ ثابت انرژی پرش بین اتم‌های بور و نیترید می‌باشد.

[۱] Singularity spectrum

با معرفی اتم کربن به عنوان ناخالصی، با جایگذاری ε_C به جای ε_B و ε_N در رابطه (۲) می‌توان هامیلتونی تنگ بست ناخالصی، H_{imp} را به فرم زیر نوشت:

$$H_{imp} = \sum_i \varepsilon_i c_i^+ c_i + \sum_{\langle i,j \rangle} t_{ij} c_i^+ c_j + H.C \qquad (۳)$$

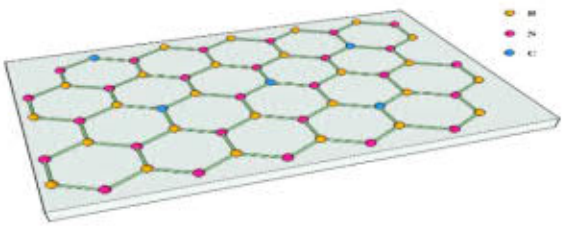
در رابطه (۳)، i تعداد سایت‌های ناخالصی اتم کربن که به صورت اتفاقی در شبکه جایگزین شده‌اند را نشان می‌دهد. جمله آخر $H_{elec-field}$ در معادله (۱) اثر میدان الکتریکی خارجی را نشان می دهد. این هامیلتونی شامل جملات زیر می باشد:

$$H_{electric\ field} = -eE\sum_i y_i c_i^+ c_i \qquad (۴)$$

در رابطه (۴)، E میدان الکتریکی و y_i موقعیت سایت iام در عرض شبکه را نشان می‌دهند. تعداد کل اتم‌های بور و نیتروژن برابر $N_t = (N_x)(N_y)$ می‌باشد. با در نظر گرفتن معادله (۱) ویژه مقادیر انرژی الکترون در شبکه hBN با رابطه زیر محاسبه می‌شود: (۵)

$$E_k(\alpha,\beta) = \frac{e_B+e_N}{2} \pm \left(\left(\frac{(e_B-e_N)^2 + t_{BN}^2}{(3+2\cos\left(\frac{2\pi\alpha}{m}\right)+\cos\left(\frac{2\pi\beta}{m}\right)+\cos\left(\frac{2\pi(\alpha+\beta)}{m}\right))}\right)\right)^{\frac{1}{2}}$$

ما ابتدا فرم ماتریس همیلتونین (معادله ۱) را بدست می‌آوریم. سپس مجموعه ویژه مقادیر E_n و ویژه بردارها را با استفاده از روش قطری‌سازی محاسبه می‌کنیم.



شکل ۱ : ساختار شبکه بور-نیترید همراه با ناخالصی کربن در صفحه $x-y$

نظریه ماتریس تصادفی (RMT) یکی از اصلی‌ترین ابزارها برای مطالعه سیستم‌های پیچیده کوانتومی است. با استفاده از تقریب توزیع فاصله نزدیکترین همسایه (NNS) ویگنر، سیستم‌های آشوبناک را از سیستم‌های غیرآشوبناک می‌توان شناسایی کرد[۴]. اکنون RMT به عنوان شناسایی کننده آشوب در سیستم‌های پیچیده کوانتومی عمل می‌کند.

تجزیه طیفی

افت و خیز ترازهای انرژی سیستم‌های کوانتومی توسط توابع توزیع پواسونی برای سیستم‌های کوانتومی غیرآشوبناک و پایدار و ویگنری برای سیستم‌هایی که معادل کلاسیکی آنها رفتار آشوبناک دارد، دسته بندی می شود. در این دسته‌بندی از معیاری بنام توزیع فضایی نزدیکترین همسایگی‌ها استفاده می‌شود از سوی دیگر یک سری سیستم‌های دینامیکی وجود دارند که گذار از حالت پواسونی به ویگنری را تجربه می‌کنند در واقع برای این سیستم‌ها توزیع فضایی ترازهای انرژی تا حدی آشوبناک می‌باشد. در این رژیم میانی معمولا از تابع توزیع برودی استفاده میشود.

$$P_\beta(S) = AS^\beta \exp(-\alpha S^{\beta+1}) \qquad (۶)$$
$$A=(1+\beta)\alpha \ , \ \alpha = \left[\Gamma\left(\frac{\beta+2}{\beta+1}\right)\right]^{\beta+1}$$

در معادله بالا $\Gamma()$ تابع گاما می‌باشد که $(\beta = 0)$ توزیع پواسونی و $(\beta = 1)$ توزیع ویگنری را نشان می‌دهد.

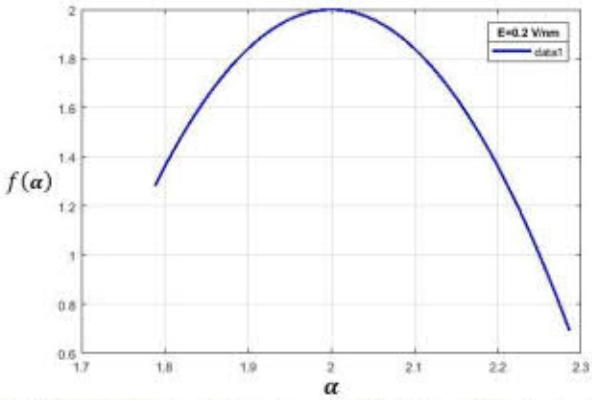
مولتی فرکتال

تجزیه و تحلیل مولتی فرکتالی می‌تواند برای مقایسه حالت‌های جایگزیده (پایدار) نسبت به حالت‌های گسترده (آشوبناک) استفاده شود. به عبارت دیگر، هر چه به حالت فلزی نزدیک شویم دامنه طیف تکینگی کاهش می‌یابد. یعنی تابع $f(\alpha)$ باریک‌تر می‌شود. این مطالعه بر روی ساختار فراکتال متمرکز شده است. بعد فرکتالی می‌تواند ساختار عجیب و غریب را در ابعاد نانو مطالعه کند. با محاسبه D_q و رسم نمودار $f(\alpha)$ برای یک شبکه hBN با ناخالصی کربن می‌توان مقاومت دیفرانسیل منفی را برای این نانوساختار نشان داد.

نتیجه گیری

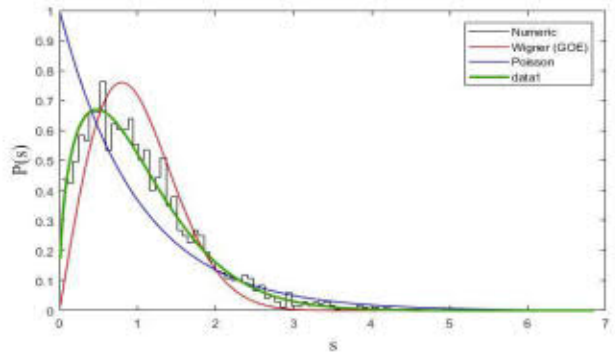
در مطالعه حاضر، محاسبات را برای تشخیص یک دامنه آشوبناک در نمودار ولتاژ جریان با کمک بعد تعمیم‌یافته شروع می‌کنیم. در این مطالعه بعد تعمیم یافته سیستم‌های دینامیکی کوانتومی با استفاده از طیف تکینگی $f(\alpha)$ بررسی شده است. از تابع محدبی شکل $f(\alpha)$ در می‌یابیم که با افزایش جمعیت اتم‌های بور نیترید (α)، گسترش سهمی $f(\alpha)$ بر روی مقادیر بزرگتر افزایش می‌یابد. در حد ترمودینامیکی، سیستم تمایل دارد رفتار نیمه فلزی را دنبال کند،

در حالی که در اندازه محدود بیشتر شبیه یک عایق رفتارمی کند. حداکثر مقدار $f(\alpha)$ برابر با بعد توپولوژیکی سیستم است، جایی که رفتارهای طیفی منحصر به فردی را تشخیص می‌دهد. حالت فلزی در فرامادها توسط حالت موضعی پیش‌بینی می‌شود. ما می توانیم آن را از طریق مرز در طیف تکینگی تشخیص دهیم. بدین ترتیب تمایل به فلز شدن طیف تکینگی باریک می‌شود و در نهایت به بعد توپولوژیک همگرا می‌شود. این رفتار ابزاری را برای مقایسه دامنه منحنی‌های مختلف فراهم می‌کند، می‌توان رفتار سیستم دینامیکی را در مورد تغییر پارامتر کنترل تعیین کرد. شکل ۲ وابستگی طیف تکینگی نانوساختار زیگزاگی نیترید بور نشان داده شده است.

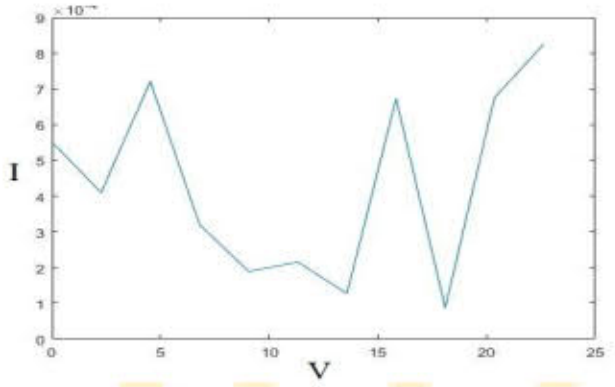


شکل ۲ : وابستگی طیف تکینگی $f(\alpha)$ به نانو ساختار های زیگزاگی hBN در حضور میدان الکتریکی $E = ۰,۲\circ V$. در این شبکه غلظت ناخالصی اتم های کربن ۲٪ می باشد.

نتیجه گیری اصلی ما این است که برای مقدار مشخصی از شرایط اولیه (اختلال و میدان الکتریکی) شبکه hBN جریان‌های الکتریکی تصادفی تولید می‌کند. با در نظر گرفتن آشوب کوانتومی، ما انتقال عایق به فلز را در شبکه hBN بررسی کرده‌ایم. شکل ۳ نمودار $P_\beta(S)$ را نشان می‌دهد. نتایج بدست آمده تحت تأثیر همزمان ناخالصی و انتقال میدان الکتریکی پیش‌بینی می‌شود. ما مشاهده کردیم که رفتار آشوبناک در مناطق NDR بر روی نمودار مشخصه ولتاژ جریان ایجاد می‌شود. یافته‌های ما نشان می‌دهد که عوامل مختلفی مانند ناخالصی (درصد و نوع)، ولتاژ اعمال شده و اندازه شبکه بر میزان جریان و مکان‌های قله‌های NDR تأثیر می‌گذارد. .شکل ۴نمودار مشخصه شدت جریان نشان می دهد . از این مناطق می‌توان در دستگاه‌های نانوالکترونیکی استفاده کرد.



شکل ۳ : تغییر توزیع NNS برای نانو ساختار های زیگزاگی hBN در حضور ناخالصی اتم های کربن با غلظت ۲٪ می‌باشد. خطوط قرمز و آبی با توزیع Wigner و Poisson مطابقت دارد. خط سیاه نتیجه عددی ا ست و خط سبز نشان دهنده توزیع مناسب برودی است.



شکل ۴ : نمودار ولتاژ-جریان (NDR) مشاهده شده برای شبکه نیترید بور که تحت تاثیر میدان الکتریکی $E = ۰,۲\circ V$ است. در این شبکه غلظت ناخالصی اتم های کربن ۲٪ می باشد. شیب منفی در این نمودار نشان دهنده مقدار مقاومت منفی این نواحی غیر اهمی می باشد.

منابع و ماخذ

[۱] Bing, Hongjun Xiang, Jaejun Yu, and Su-Huai Wei. "Effective control of the charge and magnetic states of transition-metal atoms on single-layer boron nitride." Physical review letters , pp ۲۰۶۸۰۲-۲۰(۲۰۱۲)

[۲] S. Behnia and F. Rahimi,"Quantum Chaotic Behavior in Zigzag Graphene Nanoribbon Effect of Impurity and Electric Field "Journal of the Physical Society of Japan ۸۷ (۱۱), ۱۱۴۶۰۲ (۲۰۱۸).

[۳] F. Haake, Quantum Signatures of Chaos, Springer, (۲۰۱۰).

[٤] Tan, Chaoliang, Xiehong Cao, Xue-Jun Wu, Qiyuan He, Jian Yang, Xiao Zhang, Junze Chen et al. "Recent advances in ultrathin two-dimensional nanomaterials." Chemical reviews ۱۱۷, no.۹:۶۲۲۵-۶۳۳۱ (۲۰۱۷)

[٥] Lin, Yi, and John W. Connell. "Advances in ۲D boron nitride nanostructures: nanosheets, nanoribbons, Nano meshes, and hybrids with graphene." Nanoscale ٤, no. ۲۲ (۲۰۱۲): ۶۹۰۸-۶۹۳۹.

[٦] Chen, J., M. A. Reed, A. M. Rawlett, and J. M. Tour. "Large on-off ratios and negative differential resistance in a molecular electronic device." science ۲۸٦, no. ٥٤٤٤ (۱۹۹۹): ۱٥٥۰-۱٥٥۲.

تحقیق قاعده ترکیب کازیه با تخمین سرعت جذب آب در نانولوله‌های ناهمگون

قادری چشمه‌گلی ، عاطفه[۱]؛ رمضانی، فرزانه[۱]؛ ابراهیمی، فاطمه[۱]

[۱] گروه فیزیک، دانشگاه بیرجند، بیرجند.

چکیده

در این مقاله روند جذب آب در نانو لوله‌های کربنی (۶،۶) که شامل نوارهای ناهمگونی در راستای طولی یا عرضی نانولوله هستند، مورد تحقیق قرار گرفته است. با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی ، قاعده ترکیب کازیه $cos\theta = f_1 cos\theta_1 + f_2 cos\theta_2$ ، بر اساس محاسبه‌ی سرعت انتقال جرم مولکول‌های آب در داخل نانولوله، بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهد قاعده‌ی ترکیب کازیه در ناهمگونی های طولی نامساوی یعنی در حالتی هایی که $f_1<f_2$ یا $f_1>f_2$ می باشد، بیشتر برقرار است و در ناهمگونی های عرضی بسیار باریک وقتی $f_1 = f_2$ می‌باشد تقریبا برقرار است.

واژه های کلیدی: *نانو لوله‌های ناهمگون، قاعده ترکیب کازیه، شبیه‌سازی دینامیک مولکولی.*

Investigation of the Cassie mixing rule by estimating the rate of water imbibition in heterogeneous nano-tubes

Ghaderi Cheshmegoli, Atefeh[1]; **Ramazani, Farzaneh**[1]; **Ebrahimi, Fatemeh**[1]

[1] *Department of Physics, University of Birjand, Birjand*

Abstract

In this paper, Water absorption in carbon nanotubes (6,6), included heterogeneous strips along or across the length of the nanotube, is investigated. Using molecular dynamics simulations, the Cassie mixing rule, $cos\theta = f_1 cos\theta_1 + f_2 cos\theta_2$, is investigated based on the calculation of the rate of mass uptake of water molecules inside the nanotubes. The results show that the Cassie mixing rule is more established in unequal longitudinal heterogeneities, where $(f_1 > f_2)$ or $(f_1 < f_2)$ and approximately where $f_1 = f_2$ in different periodic transverse heterogeneities
Keywords: *Heterogeneous Nanotubes, Cassie mixing rule, Molecular dynamics simulation.*

PACS No. 81,89

مقدمه

به منظور حفظ و کنترل انتقال شاره از داخل نانولوله‌ها، تغییرات شیمیایی در آن‌ها صورت می‌گیرد که عامل‌دار کردن نامیده می‌شود. عامل دار کردن نانولوله‌ها،سرعت انتقال شاره در داخل نانولوله را تغییر می دهد[۱]. نانولوله‌های کربنی ناهمگون مورد مطالعه‌ی این تحقیق، مشابه نانولوله‌های کربنی کامل، با پارامترهای برهمکنش کامل ندارد جونز هستند با این تفاوت که در بعضی از قسمت‌های طول یا عرض لوله یک کاهش یا افزایش لحظه‌ای سریع در قدرت جذب بین دیواره لوله و آب ایجاد شده است. خواص ترشوندگی یک نانولوله معمولاً بوسیله‌ی محاسبه زاویه تماس θ از یک قطره آب روی یک سطح نانولوله رول نشده نامتناهی که رفتار قطره‌ی آب روی سطح را نشان می‌دهد، تعیین می‌شود. یک سطح با $cos\theta<0$ معمولاً به عنوان یک سطح آب‌گریز و با $cos\theta>0$ سطح آبدوست تفسیر می‌شود. پر شدن نانولوله به پارامترهای برهمکنش آب با دیواره نانولوله (کربن) بسیار حساس است[۲]. کازیه و باکستر در سال ۱۹۴۴، یک معادله برای سطوح جامد بادرجه‌های مختلف ناهمگونی ارائه دادند:

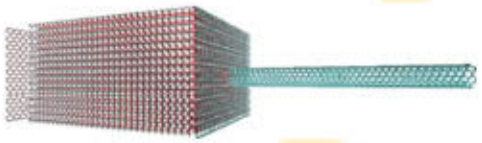
$$cos\theta=f_1cos\theta_1+f_2cos\theta_2 \qquad (1)$$

که $cos\theta = \frac{\gamma_{sv}-\gamma_{sl}}{\gamma_{lv}}$ در معادله یانگ است. γ_{sl} (کشش سطحی جامد مایع)، γ_{lv} (کشش سطحی مایع بخار)، γ_{sv} (کشش سطحی جامد بخار) می‌باشد. θ زاویه بین فصل مشترک مایع بخار با فصل مشترک جامد مایع است[۳]. این روش عموماً برای

سطوح ناهمگون که از ترکیب دو نوع ساخته شده و خواص ترشوندگی هر نوع با زاویه تماس θ_1 و θ_2 مشخص می‌شود،استفاده می‌شود. کسر ساخته شده از هر نوع با f_1 و f_2 نشان داده شده و مجموع f_1 و f_2 بیانگر کل سطح و $f_1+f_2=1$ می‌باشد[۳].

کلیات سیستم شبیه سازی

سیستم شبیه‌سازی در این تحقیق (شکل ۱) شامل یک نانولوله (۶،۶) است که به یک مخزن متشکل از دو صفحه گرافن در فاصله ۱۱۵Å از هم متصل شده است. ابعاد مخزن در جهت x و y، ۵۰ در ۵۰ آنگستروم در نظر گرفته شده، شعاع نانولوله ۰۶/۴ Å و طول آن ۱۰۰Å می‌باشد.نانولوله از یک انتها به مخزن متصل شده،و انتهای دیگر آن باز می‌باشد. در ابتدای شبیه‌سازی مولکول‌های آب بر روی یک شبکه منظم مکعبی ساده قرار گرفته‌اند. مولکول‌های آب در طول فرایند شبیه‌سازی بوسیله ترموستات نوزهوور در دمای ثابت ۳۰۰ کلوین نگهداری می‌شوند و تنها در جهت عمود بر محور لوله یعنی در راستای محور z آزادی دارند.تعداد مولکول‌های آب در طول فرایند شبیه سازی ثابت و برابر با ۲٤٤۸۰ است. جعبه شبیه‌سازی به صورت دوره‌ای رفتار می‌کند و مولکول‌های آب پس از خروج از یک سمت نانولوله، از سمت دیگر به مخزن وارد می‌شوند.



شکل۱:سیستم شبیه سازی

برهمکنش آب و کربن بوسیله‌ی پتانسیل لنارد جونز اتم‌های کربن و اکسیژن مدلسازی می‌شود.در این رابطه σ_{ij} و ε_{ij} پارامترهای برهمکنش پتانسیل لنارد جونز هستند و به ترتیب مشخصه طول و انرژی می‌باشند. و مقدار آنها به نوع اتم‌های شرکت کننده در برهمکنش بستگی دارد [٤].

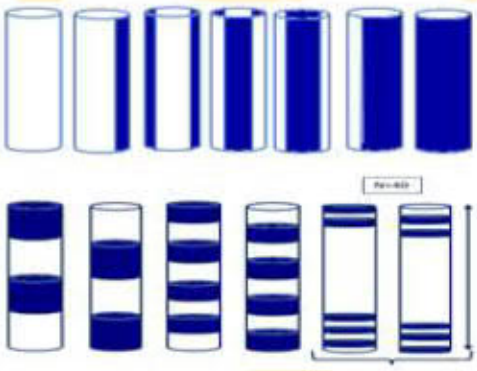
$$U_{LJ} = 4\varepsilon_{ij}\left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{6}\right] \qquad (۲)$$

ما از دو مقدار مربوط به قدرت برهمکنش قوی و ضعیف مطابق جدول۱ برای نواحی ناهمگون،در کنار مقادیر اصلی مربوط به نانولوله‌های کربنی کامل استفاده کرده‌ایم[٤].

جدول۱: مقادیر پارامترهای برهمکنش پتانسیل لنارد جونز در حالت‌های مختلف

مدل نانولوله	ε_{ij} (kcal/mol)	σ_{ij} (nm)
اصلی	۰/۱۱٤٤	۰/۳۲۷۵۱
قوی	۰/۱۳۷۲۸	۰/۳۲۷۵۱
ضعیف	۰/۰٦۵	۰/۳۲۷۵۱

در طول فرایند شبیه‌سازی،ابتدا مولکول‌های آب در مدت ۰/۱۲ نانو ثانیه در داخل مخزن با فاز بخار خودشان به تعادل می‌رسند وسپس درپوش برداشته می‌شود و مولکول‌های آب به صورت تک‌رشته در داخل نانولوله نفوذ می‌کنند.پس از ورود مولکول‌های آب به داخل نانولوله و پرشدن نانولوله، سرعت انتقال جرم بر حسب زمان محاسبه و مورد تحقیق قرار گرفته است.کلیه ناهمگونی‌های مورد بررسی،در شکل۲ نشان داده شده است.



شکل۲:انواع ناهمگونی مورد بررسی در حالت های مختلف طولی(بالا) و عرضی(پایین)

کلیه شبیه‌سازی‌ها در این کار،به روش دینامیک مولکولی و با استفاده از بسته محاسباتی LAMMPS در خوشه محاسباتی saffron دانشگاه بیرجند انجام و هر یک حداقل ٦ بار با تغییر شرایط اولیه سیستم تکرار شده است.

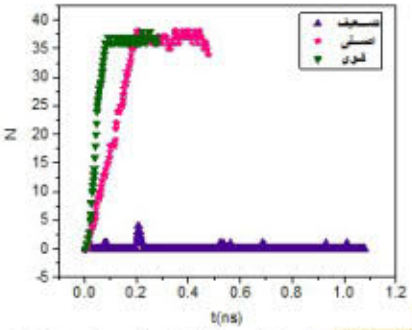
تحلیل نتایج شبیه‌سازی

برای ارتباط دادن زاویه‌ی تماس با خاصیت ترشوندگی نانولوله‌های کربنی، اثر اتلاف انرژی در ورودی کانال در نظر گرفته می‌شود. نتایج نشان می‌دهد $v \propto \gamma \cos\theta$ است که در آن γ کشش سطحی آب و v سرعت پیشروی مولکول‌های آب در داخل نانولوله است[۵]. در نانولوله کربنی(۶،۶) آب به صورت تک‌رشته حرکت می‌کند و چون قطره‌ای در داخل نانولوله تشکیل نمی‌شود، باتوجه به هم‌ارزی سرعت با $\gamma\cos\theta$، به جای اندازه‌گیری زاویه تماس، سرعت انتقال جرم متوسط مولکول‌های آب $u = \frac{\Delta N}{\Delta t}\left(\frac{number}{ns}\right)$ داخل نانولوله در نظر گرفته شده و قاعده ترکیب‌کازیه به صورت زیر تحقیق شده است:

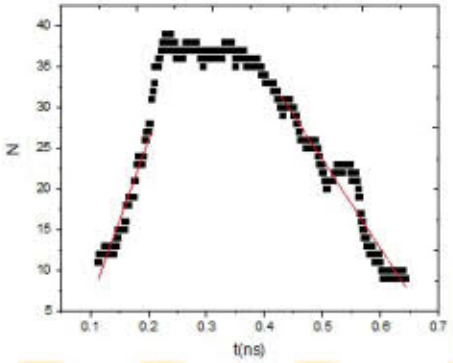
$$u_C = f_1 u_1 + f_2 u_2 \qquad (۳)$$

در این رابطه u_1 و u_2 سرعت جذب آب در دو نانولوله کامل مرجع است و u_C محاسبه شده از این رابطه (بسته به مقدار f_1 و f_2) در هر مرحله از شبیه‌سازی، با سرعت اندازه گیری شده در نانولوله ناهمگون متناظر (u_{12}) مقایسه می‌شود. درابتدا برای تعیین مقادیر u_1 و u_2، سینماتیک جذب مویین آب توسط یک نانولوله کربنی کامل(اصلی) و دو نانولوله مدل که در هر کدام در تمام طول آن برهم‌کنش‌های لنارد جونز ضعیف‌تر یا قوی‌تر از مقدار اصلی بین دیواره و اکسیژن اعمال شده است، را بررسی کرده‌ایم که در شکل ۳ نشان داده شده است. با توجه به نمودارهای شکل ۳، سرعت انتقال جرم (شیب خط در حین پرشدن لوله) در نانولوله اصلی و نانولوله ناهمگون کامل با قدرت برهمکنش قوی به ترتیب برابر ۲۱±۱۸۷ و ۶۰±۴۹۰ مولکول بر ثانیه می باشد.

اما برای نانولوله ناهمگون کامل با قدرت برهمکنش ضعیف مشاهده شد که آب به داخل نانولوله نفوذ نمی‌کند و بنابرین سرعت جذب آب در این نانولوله صفر است. برای اینکه به روند جذب آب در این مدل یک سرعت نسبت بدهیم،ابتدا نانولوله با قدرت برهمکنش اصلی را در نظر گرفتیم تا نانولوله پر آب شود، سپس قدرت برهمکنش را ناگهان به مقدار مربوط به برهمکنش‌های ضعیف عوض کردیم و مشاهده شد که مولکول‌های آب با یک سرعت منفی به داخل نانولوله باز می‌گردند(شکل ٤).



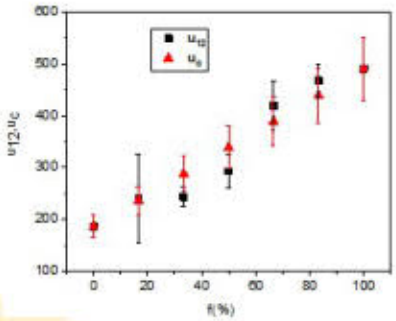
شکل۳: نمودار تغییرات تعداد مولکول‌های آب جذب شده در نانولوله کربنی با مقادیر مختلف قدرت برهمکنش، برحسب زمان.(مثلث های بنفش(برهمکنش های ضعیف)، ستاره‌های صورتی(برهمکنش‌های اصلی) و مثلث های سبزرنگ مربوط به برهمکنش های قوی است.)



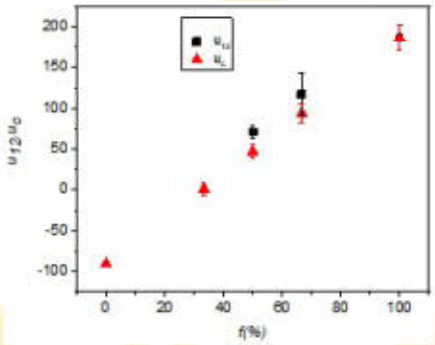
شکل٤: منحنی انتقال جرم بر حسب زمان، برای حالتی که ابتدا نانو لوله با قدرت برهم کنش اصلی پر آب شده، سپس قدرت برهم کنش بصورت ناگهانی به مقدار مربوط به برهم کنش های ضعیف تغییر کرده است.

سرعت نفوذ مولکول‌های آب به داخل این نانولوله(قسمت صعودی) ۲۱±۱۸۷ و سرعت برگشت مولکول‌های آب به داخل مخزن(قسمت نزولی) ٦±۹۱ مولکول بر ثانیه اندازه گیری شده است. برقرار است.

در مرحله اول، قاعده ترکیب‌کازیه را در دو حالت نانولوله‌هایی با قدرت برهم‌کنش قوی‌تر و ضعیف‌تر از مقدار اصلی در نواحی ناهمگون طولی با درصد ۱۶/۶۶٪، ۳۳/۳۵٪، ۵۰٪، ۶۶/۶۵٪، ۸۳/۳۳٪ از کل لوله مورد بررسی قرار دادیم که نتایج آن درشکل ۵ (قوی اصلی) و در شکل ٦ (اصلی ضعیف) نشان داده شده است. با توجه به نمودارهای فوق وقتی f_1 یا f_2 بیشتر از $\frac{1}{2}$ باشد u_C به u_{12} نزدیک می‌شود. بنابراین قاعده ترکیب کازیه، در ناهمگونی‌های طولی نامساوی، بالاتر یا پایین‌تر از پنجاه درصد، تقریباً برقرار است.

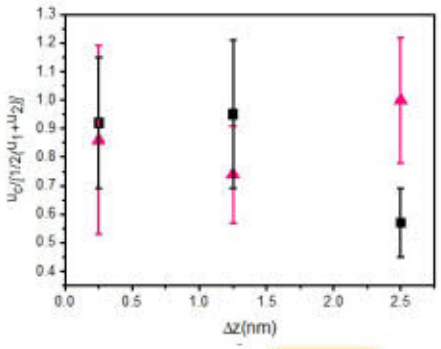


شکل۵: نمودار سرعت انتقال جرم u_{12} بر حسب درصد ناهمگونی(f) در نانولوله های با قدرت برهم کنش قوی در نواحی ناهمگون که با مقدار u_c حاصل از قاعده ترکیب کازیه، رابطه (۳)، در هر حالت مقایسه شده است.



شکل۶: نمودار سرعت انتقال جرم u_{12} بر حسب درصد ناهمگونی(f) در نانولوله های با قدرت برهم کنش ضعیف در نواحی ناهمگون که با مقدار u_c حاصل از قاعده ترکیب کازیه، رابطه (۳)، در هر حالت مقایسه شده است.

در مرحله‌ی دوم، قاعده ترکیب کازیه را در دو حالت برهمکنش‌های(قوی اصلی) و (اصلی ضعیف) برای ناهمگونی‌های عرضی تحقیق کردیم. در هر دو حالت فوق، ناهمگونی‌ها به صورت نوارهای عرضی متناوب در ۵۰٪ کل نانولوله اعمال شده است(شکل۲). به منظور تحقیق قاعده ترکیب‌کازیه، نسبت سرعت جذب آب در نانولوله‌های ناهمگون عرضی به میانگین سرعت جذب آب در دو نانولوله کامل مرجع ($\frac{u_c}{\frac{1}{2}(u_1+u_2)}$) بر حسب طول ناهمگونی‌ها (Δz) در حالت (قوی-اصلی) محاسبه و در نمودار شکل۷ رسم کرده‌ایم. لازم به ذکر است که رابطه $\frac{u_c}{\frac{1}{2}(u_1+u_2)}$ نمایشی از قاعده ترکیب کازیه برای مقادیر $f_1 = f_2 = \frac{1}{2}$ می‌باشد. با توجه به نمودار فوق، وقتی نوارها تا حد امکان باریک می‌شوند نسبت فوق به عدد یک نزدیک می‌شود.



شکل۷: منحنی نسبت $\frac{u_c}{\frac{1}{2}(u_1+u_2)}$ برحسب طول ناهمگونی‌ها(Δz) در نانولوله‌های ناهمگون شامل نوارهای متناوب با قدرت برهمکنش قوی و اصلی با درصد ناهمگونی ۵۰٪ و با طول نوارهای متفاوت.

در نمونه های شامل ناهمگونی‌های عرضی ضعیف، برای نمونه شامل چهار حلقه متناوب، مولکول‌های آب به داخل نانولوله نفوذ نمی‌کنند. در نمونه شامل هشت حلقه، وقتی حلقه‌ی اولیه قدرت برهمکنش ضعیف دارد، در هر بار تکرار آزمایش نتیجه متفاوتی مشاهده شد و نمی‌توان نتیجه‌ی خاصی گرفت. فقط وقتی نوارها بسیار باریک شدند، مولکول‌های آب به داخل نانولوله نفوذ کرده، نانو لوله پر آب شده و نسبت فوق به عدد یک نزدیک می‌شود.

نتیجه‌گیری

نتایج شبیه سازی نشان می‌دهد قاعده ترکیب کازیه، در ناهمگونی‌های طولی نامساوی برقرار است. در ناهمگونی‌های عرضی ۵۰ درصدی فقط در شرایطی که نوارها تا حد امکان باریک باشند این رابطه تقریباً برقرار است.

مرجع‌ها

[1] A. Noy, H. G. Park, F. Fornasiero, J. K. Holt, C. P. Grigoropoulos and O. Bakajin; "Nanofluidics in carbon nanotubes"; *Nano today* 2, No. 6 (2007) 22-29.

[2] F. Ramazani, and F. Ebrahimi; "Uncertainties in the capillary filling of heterogeneous water nanochannels"; *The Journal of Physical Chemistry C* **120** (2016) 12871-12878.

[3] H. J. Butt, K. Graf & M. Kappl; "*Physics and chemistry of interfaces*." John Wiley & Sons (2006).

[4] F.Ebrahimi and A. Pishevar; "Dependence of the Dynamics of Spontaneous Imbibition into Carbon Nanotubes on the Strength of Molecular Interactions" *The Journal of Physical Chemistry C* **119** (2015) 28389-28395.

[5] F. Ebrahimi and M. G. Moghaddam; "Temperature-dependence of wetting properties of carbon nanotubes." *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* **453** (2016). 271-277.

خواص الکتروشیمیایی نانو لوله‌های کربنی عامل دار شده با روش هیدروترمال

محمدی ، حدیثه ؛ سیفی، مجید

[1] دانشکده علوم پایه دانشگاه گیلان ، خیابان نامجو ، رشت

چکیده

در این پژوهش نانولوله‌های کربنی عامل دار شده و آلاییده شده با نیتروژن به روش هیدروترمال سنتز شد . به منظور مشخصه یابی از آنالیز های پراش پرتو ایکس ، طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس و میکروسکوپ الکترونی استفاده شد . با بررسی آنالیزهای الکتروشیمیاییCV و تخلخل سنجی دو نمونه به نتایج جالبی دست یافتیم . نتایج به دست آمده نشان می دهد که آلاییده شدن نانولوله‌های کربنی با نیتروژن سبب افزایش سطح ویژه و همچنین ظرفیت نمونه شد.

واژه های کلیدی : نانولوله کربنی، هیدروترمال ، نانولوله کربنی آلاییده شده با نیتروژن ، آنالیز الکتروشیمیایی

Electrochemical properties of functionalized CNT synthesized by hydrothermal method

Mohammadi , Hadiseh ; Seifi , Majid

[1] *Department of Physics, University of Guilan , Rasht*

Abstract

In this research, functionalized carbon nanotubes and nitrogen-doped carbon nanotubes have been investigated. This synthesis was performed by hydrothermal method . FESEM, XRD and EDX analyzes were used to be characterized. By studing BET and CV of two samples, we achieved interesting results . Doping CNTs with Nitrogen increased the specific surface area as well as the sample capacity.

Keywords: *Carbon Nanotube , Hydrothermal , Nitrogen- doped carbon nanotubes , Electrochemical analysis*

PACS No. ٦١

مقدمه

نانولوله‌های کربنی معمولاً به دلیل هدایت الکتریکی خوب ، نفوذ پذیری زیاد و مساحت سطح قابل دسترس آسان ، به عنوان گزینه ای برای یک ماده الکترود با قدرت بالا در نظر گرفته می شود. علاوه بر این ، انعطاف پذیری مکانیکی بالا و شبکه لوله ای باز آنها از ویژگی های مهم این مواد می باشد. به نظر می رسد که آلاییده شدن نمونه با نیتروژن امیدوار کننده ترین روش برای افزایش ظرفیت سطح، و هدایت الکترونیکی ، در حالی که عملکرد خود را به خوبی حفظ می کند. برای آلاییده کردن نمونه با نیتروژن از روش هیدروترمال استفاده کردیم.در این پژوهش افزودن نیتروژن به نانولوله‌های کربنی نه تنها سبب افزایش سطح ویژه نمونه شد بلکه سبب افزایش ظرفیت نمونه نیز گردید.

به منظور تهیه الکترود های کار ، ۱۰ میلی گرم از مواد CNT و fCNT و nfCNT مورد استفاده قرار گرفتند. هر یک از مواد به ترتیب در محلول حاوی نفیون ، الکل ایزوپروپیل و آب دیونیزه شده در مدت یک ساعت به کمک اولتراسونیک کاملا در حلال خود پخش می شوند.

ماده حاصل روی صفحه های شیشه ای با ابعاد ۲ × ۱ سانتی متر مربع و پوشیده شده با FTO به روش ریخته گری قرار می گیرند .صفحه های آماده شده در کوره با دمای ۸۰ درجه سانتی گراد به مدت ٦ ساعت خشک می شوند و آن ها را در دمای اتاق خنک می کنیم . لازم به ذکر است که جرم هر یک از الکترود ها ۲ میلی گرم می باشد . برای بررسی پتانسیل الکترود های سنتز شده به عنوان ابر خازن ها ، آزمایش های الکتروشیمیایی با استفاده از

تنظیم این الکترود ها انجام شد. در این سیستم دو الکترود اضافی شامل الکترود شمارنده(سیم پلاتینیم) و الکترود مرجع (Ag/AgCl) به الکترود کار اضافه می شوند.

روش کار

در این بخش از نانو لوله کربنی مرک ساخت آلمان ، محلول آمونیا به عنوان پیش ماده و همچنین آب دیونیزه شده و اتانول به عنوان حلال استفاده شده است.

در این پژوهش به منظور عامل دار کردن نانو لوله های کربنی چند دیواره (CNT) ابتدا یک گرم نانولوله کربنی چند دیواره را وزن کرده و درون یک بشر می ریزیم . در داخل دو استوانه مدرج به صورت جدا در یکی از آنها نیتریک اسید و در دیگری اسید سولفوریک به نسبت ۱ به ۳ اضافه می کنیم سپس اسید ها را به ترتیب به نانولوله کربنی که داخل یک بشر ریخته بردیم ، اضافه می کنیم و در اولتراسونیک به مدت ٤ ساعت قرار می دهیم.

در بشر بزرگی آب می ریزیم و سپس کم کم CNT را که به مدت ٤ ساعت در دستگاه اولتراسونیک شده بود ، به آب اضافه می کنیم و سپس اسیدی که در بشر قرار دارد را نیز بار دیگر اضافه می کنیم تا موادی که ته نشین شده اند با آب به خوبی مخلوط شوند سپس باید PH مواد ته نشین شده در بشر بزرگ به PH آب که خنثی است برسد در این مرحله نمونه fCNT تولید شد.

برای تهیه نانولوله کربنی آلاییده با نیتروژن ، ۰/۲ گرم از نانولوله ی عامل دار شده را برمی داریم در این مرحله به منظور آلاییده کردن نمونه به کمک نیتروژن ، باید ۱۰۰میلی لیتر اتانول را به نانولوله عامل دار شده اضافه کنیم و بعد از آن ۳۰ دقیقه روی همزن مغناطیسی قرار می دهیم ، سپس در انتها به منظور بالابردن pH و رساندن آن به ۹ ، ۵ میلی لیتر آمونیا به محلول اضافه می کنیم

سپس مواد را در اتوکلاو قرار داده و گرمکن الکتریکی را در دمای ۱٤۰ درجه سلسیوس و به مدت۱۲ ساعت تنظیم می کنیم تا به طور کامل خشک شوند. نمونه nfCNT در این مرحله تهیه شد.

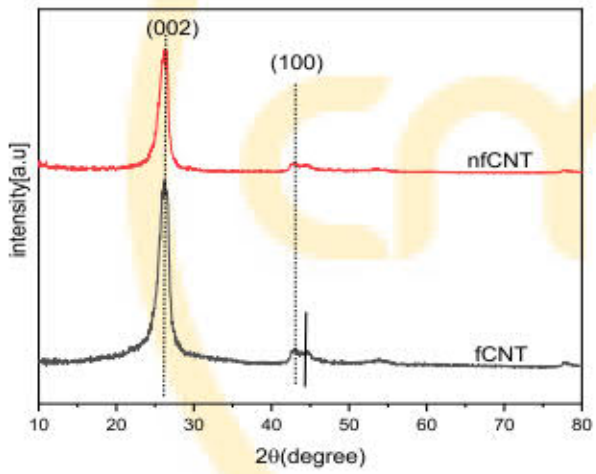
برای آنالیز میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی FESEM و آنالیز EDS از دستگاه با مدل TESCAN-XMU۳MIRA استفاده شده است.

آنالیز BET به کمک دو دستگاه Belsorp mini ژاپن و یک دستگاه Finetec با دقت زیاد انجام شده است.

به منظور تعیین آنالیز پراش پرتو ایکس از دستگاه مدل Panalytical X'pert Pro و آنالیز الکتروشیمیایی از دستگاه Origaflex 500 استفاده شده است.

بحث و نتایج

آنالیز XRD در محدوده ی زوایای2θ ، ۱۰ تا ۸۰ انجام شده است . شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس نانو لوله کربنی عامل دار و آلاییده با نیتروزن را نشان می دهد . صفحات (۰۰۲) و(۱۰۰) هر دو مربوط به ساختار شش گوشه نانولوله های کربنی می باشد.



شکل ۱: آنالیز پراش پرتو ایکس نمونه های fCNT ,nCNT

که با استفاده از رابطه دبای شرر اندازه بلورک به صورت زیر به دست می آید:

$$D = \frac{k\,\lambda}{\beta \cos\theta}$$

λ : طول موج برحسب (nm) که در اینجا ۰/۱۵٤ nm می باشد.

β: پهنای پیک از نیمه ارتفاع

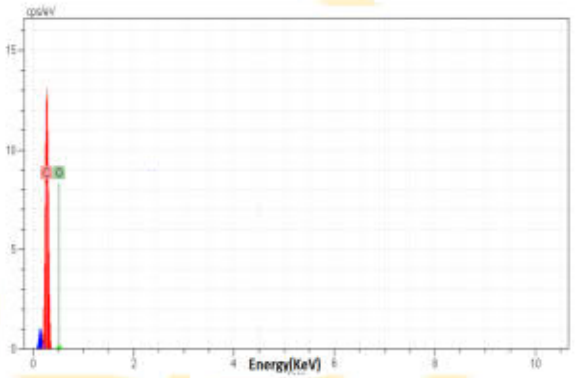
k : مقدار ثابتی است که مربوط به کریستال شبکه می باشد مقدار آن به صورت نرمال ۰/۹ در نظر می گیریم.

D : اندازه بلورک که واحد آن (nm) می باشد

جدول۱: سایز بلورک fCNT , nfCNT

Material	Crystal size(nm)
fCNT	٤/٢١
nfCNT	٥/٤٤

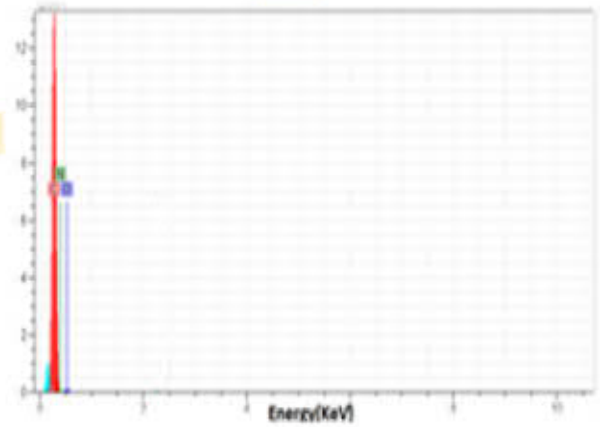
طیف های پاشندگی انرژی پرتو ایکس نمونه ها در شکل های ۲ و ۳ نشان داده شده است . وجود عناصر اکسیژن و کربن در شکل ۲ برای نانولوله کربنی و همچنین عناصر کربن ، اکسیژن و نیتروژن درشکل۳ برای نانولوله کربنی آلاییده شده با نیتروژن تایید شد.



شکل ۲ : EDAX نمونه CNT

جدول۲: درصد وزنی عناصر در EDAX نمونه fCNT

Carbon	Kseries	۹۰/٦۷
Oxygen	Kseries	۹/۳۲

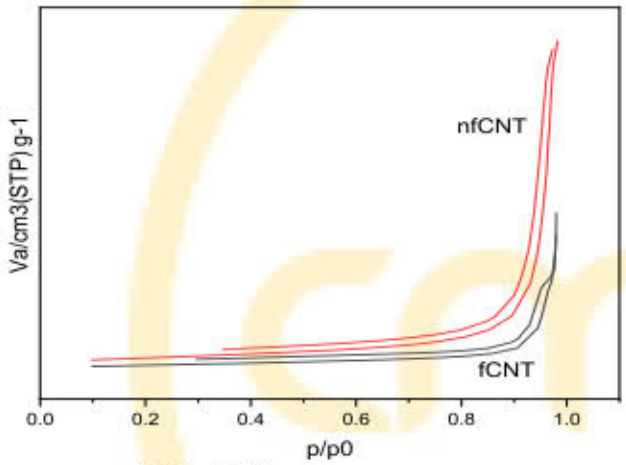


شکل ۳ : EDAX نمونه nCNT

جدول۳ : درصد وزنی عناصر در EDAX نمونه nfCNT

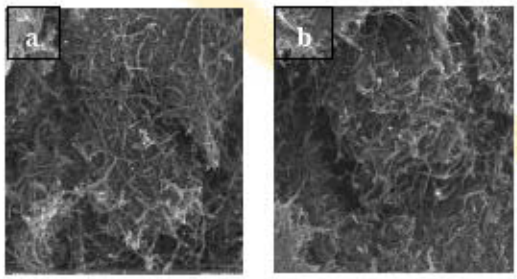
Carbon	Kseries	۸۷/۲۰
Nitrogen	Kseries	۶/۵۰
Oxygen	Kseries	۶/۳۰

به کمک آنالیز BET مساحت سطح نانولوله کربنی عامل دار شده و آلاییده شده با نیتروژن با توجه به شکل ٤ اندازه گیری شد که برای fCNT ، ۳۸/۷ m^2g^{-1} و nCNT , ٦٥ m^2g^{-1} می باشد.افزایش سطح nCNT به دلیل حضور نیتروژن است که باعث افزایش تخلخل در نمونه شده است.



شکل ٤ : جذب و واجذب نمونه های fCNT و nfCNT

تصاویر FESEM نانولوله کربنی و نانولوله کربنی آلاییده با نیتروژن را در شکل ٥ مشاهده می‌شود. با توجه به تصاویر مورفولوژی سطح نانو ذرات با واردسازی آلاینده تحت تاثیر قرار نگرفته است.



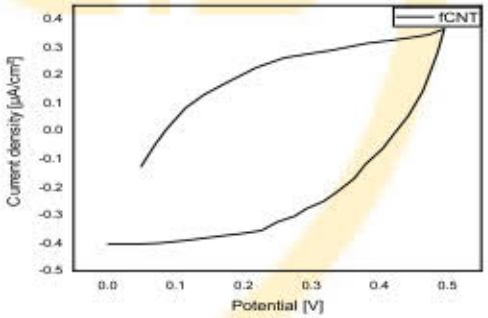
شکل ٥ :تصاویر FESEM (a- fCNT (b- nfCNT با بزرگنمایی ۱ µm

با توجه به تصاویر متوجه می شویم که تفاوت بارزی بین نمونه نانولوله کربنی عامل دار شده و نانو لوله های کربنی آلاییده شده با نیتروژن وجود ندارد. تصویر FESEM ، نانولوله کربنی آلاییده

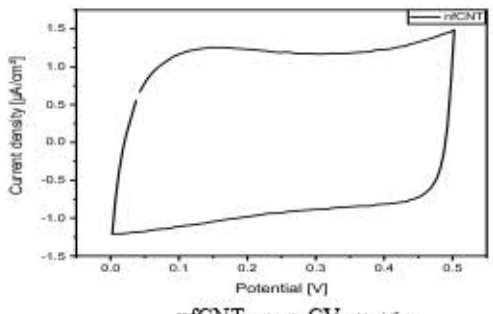
شده با نیتروژن مورفولوژی شبیه مورفولوژی نانولوله کربنی اصلی دارد. مقدار نیتروژن آلاییده شده در حدود ۵ درصد می باشد. قطر خارجی نانو لوله کربنی بین 20 nm تا 30 nm و مقدار قطر خارجی برای نانولوله کربنی آلاییده با نیتروژن در حدود 30 nm تا 40 nm می باشد که با دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی تخمین زده شده است.

آنالیز الکتروشیمیایی CV :

ولتامتری چرخه‌ای یکی از انواع روش‌های اندازه‌گیری الکتروشیمیایی پتانسیودینامیک است. در آنالیز ولتامتری چرخه‌ای پتانسیل الکترود به صورت خطی با زمان تغییر می‌کند. اما ولتامتری روبش خطی، بعد از رسیدن به یک پتانسیل تعیین شده، پتانسیل الکترود در جهت عکس تغییر می‌کند تا به پتانسیل اولیه بازگردد. این چرخه‌های تغییر پتانسیل می‌توانند به هر تعدادی تکرار شوند. جریان ایجاد شده در الکترود کار بر حسب ولتاژ رسم می‌شود تا نمودار ولتامتری چرخه‌ای به دست آید. شکل های٦ و ٧ نمودار ولتامتری چرخه ای به ترتیب مربوط به fCNT و nfCNT می باشند.



شکل٦: CV نمونه fCNT



شکل ٧: CV نمونه nfCNT

ظرفیت ویژه نمونه ها برحسب فاراد بر گرم از رابطه زیر به دست می آید:

$$C_s = \frac{\int i dv}{m v \Delta V}$$

در این رابطه i جریان برحسب A ، m جرم الکترود کار از جنس نانولوله کربنی برحسب گرم ، υ سرعت رویش برحسب (V/s) ، ΔV پنجره ولتاژی برحسب V است . جرم الکترود ۲میلی گرم و υ سرعت روبش برابر ۱۰ mV/s و ΔV پنجره ولتاژی برای نانولوله کربنی نمونه ها ۰/۵ V می باشد.

مقدار ظرفیت واحد جرم برای نانولوله کربنی عامل دار شده ۲۰ F/g و برای نانولوله کربنی آلاییده شده با نیتروژن ۱۰۰/۱۷ F/g به دست می آید. با اضافه شدن نیتروژن طبق بررسی های انجام شده مقدار ظرفیت نیز افزایش می یابد.

نانولوله‌های کربنی عملکرد خوبی در زمینه ابرخازن ها دارند. سال‌های اخیر، علاقه‌ی روبه رشدی نسبت به تحقیقات در زمینه‌ی ابرخازن‌هایی با یک الکترولیت دارای قابلیت انجام فعالیت‌های ردوکس، دیده شده است. تحقیقات نشان داده است که چنین الکترولیتهایی توان افزایش ظرفیت ذخیره‌سازی را دارند.

نتیجه گیری:

در این پژوهش نانولوله کربنی آلاییده شده با نیتروژن به روش هیدروترمال با موفقیت سنتز شد. آنالیز EDAX و XRD وجود نیتروژن را در نمونه تایید کردند. افزودن نیتروژن سبب افزایش سطح ویژه نانولوله کربنی از m^2g^{-1} ۳۸/۷ به m^2g^{-1} ٦٥ و همچنین افزایش ظرفیت ویژه از مقدار F/g ۲۰ به F/g ۱۰۰/۱۷ گردید.

مرجع ها

[1] Yongliang Li, Jiajun Wang, Xifei Li ; "*Nitrogen-doped carbon nanotubes as cathode for lithium-air batteries*"Electrochemistry Communications; No.13 (2011).

[۲] Marta Sevilla , Linghui Yu ; *"Surface Modification of CNTs with N-Doped Carbon: An Effective Way of Enhancing Their Performance in Supercapacitors"*; American Chemical Society (2014) .

[۳] Tamsin E. Belll · Guowu Zhan; "*Modification of Ammonia Decomposition Activity of Ruthenium Nanoparticles by N-Doping of CNT Supports"*;Top catel;(2017).

[٤] Lisong Chen, Xiangzhi Cui; "*One-Step Hydrothermal Synthesis of Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes as an Efficient Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reactions*"; Chem. Asian J(2014).

افزایش میزان جذب امواج ماکروویو توسط نانوذرات فریت شش‌گوشی استرانسیوم آلاییده شده

نیک منش، حسین

گروه فیزیک، دانشگاه خلیج فارس، بوشهر

چکیده

در این تحقیق، نانو ذرات فریت هگزاگونال استرانسیوم آلاییده با کاتیون های سه ظرفیتی اربیوم و کروم توسط روش سل-ژل خود احتراقی تهیه گردیده و تاثیر کاتیون های مذکور بر خواص ماکروویو ترکیب مورد مطالعه قرار گرفته است. ویژگیهای ماکروویو نانوذرات فریت استرانسیوم خالص و آلاییده مطالعه شده است. آنالیزهای پراش پرتو ایکس، تبدیل فوریه مادون سرخ و مغناطش سنج نمونه ارتعاشی و تحلیل برداری شبکه برای ارزیابی این نمونه ها به کار رفته است. آنالیزهای XRD که با نرم افزار FULLPROF ارزیابی شده است تایید میکنند که کروم و اربیوم در ساختار فریت شش گوشی استرانسیوم به خوبی جانشانی شده است. این ارزیابی ها نشان می دهد که نانوذرات به خوبی به روی نانولوله‌های کربنی چنددیواره نشسته اند و میزان جذب امواج به دلیل حضور نانو لوله های کربنی به طور قابل توجهی افزایش یافته است. همچنین علت تغییرات در خاصیت جذب مغناطیسی و مایکروویو را از طریق جانشانی همزمان بررسی می کنیم. حداکثر افت بازتاب 34.71 دسی بل در نمونه $SrEr_{0.5}Cr_{0.5}Fe_{11}O_{19}$ با پهنای باند که کل دامنه فرکانس مایکروویو اندازه گیری شده 12-18 گیگاهرتز (باند Ku) را پوشش می دهد مشاهده شد.

Enhanced microwave absorption characteristics of substituted strontium hexaferrite nanoparticles

Hossein Nikmanesh

Department of Physics Persian Gulf University, Bushehr 75169

Abstract

In the present study, the effect of Er^{+3} and Cr^{+3} cations on the microwave properties of strontium hexaferrite nanoparticles were studied. Hexaferrtite nanoparticles were prepared by the sol-gel auto-combustion method. The structural and magnetic properties of strontium hexaferrite nanoparticles were studied. The X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), vibrating sample microscopy (VSM) and vector network analyzer (VNA) were employed to evaluate the microwave properties of prepared samples. The XRD evaluations by the FULLPROF confirmed the successful substitution of Er and Cr cations in the strontium hexaferrite lattice. We also investigate the cause of the changes in the magnetic and microwave absorption properties through simultaneous substitution. The maximum reflection loss of −34.71 dB was observed in the $SrEr_{0.5}Cr_{0.5}Fe_{11}O_{19}$ sample with a bandwidth that covered the entire measured microwave frequency range of 12–18 GHz (Ku band).

PACS No. (81.05, 70.00, 60.00)

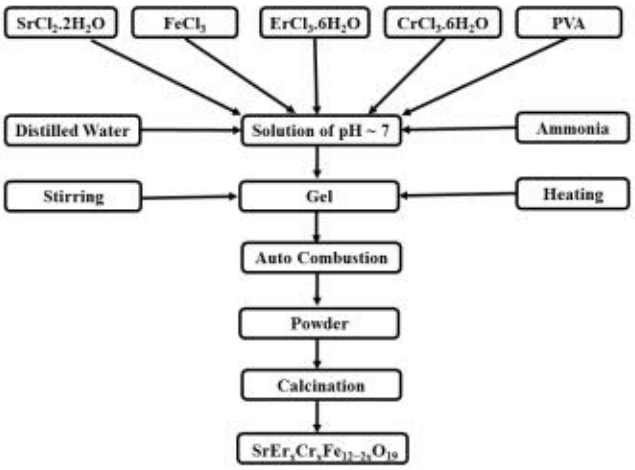
مقدمه

در سال‌های اخیر با توسعه روزافزون تکنولوژی‌های رادار، الکترونیک، وایرلس و امواج ماکروویو فریت‌های ژیرومغناطیسی با پهنای خط تشدید مغناطیسی باریک به طور گسترده مورد نیاز هستند. مواد جاذب امواج مایکروویو به علت کاربرد فراوان در صنعت توجه بسیاری را به خود جلب کرده اند. از جمله موادی که ثابت شده است که دارای کاربرد در زمینه جذب امواج الکترومغناطیسی می باشند می توان به فریت های استرانسیم اشاره کرد. با این وجود، فرکانس تشدید فریت استرانسیم خالص بسیار

بزرگ است، و به منظور استفاده کاربردی تر از این ماده، می توان فرکانس تشدید آن را به کمک آلایش با فلزات واسطه به فرکانس های دلخواه منتقل کرد.از جمله کاربرد های این فریت ها می توان به استفاده از این مواد در زمینه ساخت آهنرباهای قوی و حسگرهای مغناطیسی اشاره کرد. اما مهمترین کاربرد فریت های استرانسیم در زمینه ساخت جاذب های امواج الکترومغناطیسی می باشد[1-3]. با توجه به پیشرفتهای حاصل شده در دهه های اخیر در زمینه رادار و امواج مایکروویو، لزوم دسترسی به موادی که جاذب امواج الکترومغناطیسی می باشند بیش از پیش مشخص می شود. نانو ذرات فریت باریم نوع M به سبب پایداری بالایشان، قیمت پایین، مقاومت الکتریکی بالا و اتلاف مغناطیسی بالا در فرکانس های مایکروویو، پرکنندههای خوبی برای ارتقای مواد جاذب الکترومغناطیسی در فرکانس مایکروویو هستند. یکی از راهها برای افزایش جذب امواج الکترومغناطیسی، آلاییدن فریت ها به وسیله فلزات واسطه می باشد. در این روش، با تنظیم غلظت آلاییدگی، ماکسیمم پیک جذب به فرکانس های دلخواه منتقل می شود [3-5]. بنابراین، با توجه به کاربردهای فریتها در زمینه ساخت حسگرهای مغناطیسی و جاذب های امواج الکترومغناطیسی، بایستی که میزان تغییرات در خواص مغناطیسی و جذب ماکروویوآنها در اثر اعمال آلاییدگی مورد بررسی قرار گیرد. در این مقاله به بررسی خواص ساختاری و مغناطیسی نانو ذرات فریت استرانسیم در اثر آلاییدگی به وسیله فلزات اربیوم و کروم می پردازیم. این نانوذرات توسط روش سل ژل تولید شده اند و مقادیر متفاوتی از آلاییدگی به گونه ای که توسط فرمول شیمیایی $SrEr_xCr_xFe_{12-2x}O_{19}$ (x=0.0,0.2,0.3,0.5) مشخص می شود، مورد بررسی قرار گرفته است. از آنالیز های پرداری شبکه (VNA) طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR)، آنالیز مغناطش سنج نمونه مرتعش (VSM) پراش پرتو X (XRD) برای بررسی خواص ساختاری استفاده شده است.

مواد و روش آزمایش

نانو ذرات $SrEr_xCr_xFe_{12-2x}O_{19}$ به روش سل-ژل احتراقی تهیه شده‌اند که در شکل 1. آمده است. ابتدا مواد $SrCl_2.2H_2O$, $ErCl_3.6H_2O$ $CrCl_3.6H_2O$ و $FeCl_3$ همراه با اسید نیتریک با نسبت استوکیومتری مشخص در آب دو بار یونیزه شده حل کرده و با نرخ 3000 rpm در دمای 70 درجه به مدت یک ساعت بروی همزن برقی می‌چرخانیم تا یک محلول همگن ایجاد شود. مقدار مناسبی از پلی وینیل الکل(PVA) ، 2٪ وزنی، به عنوان سورفکتانت به محلول اضافه می‌کنیم. سپس pH محلول سل را با اضافه کردن قطره قطره آمونیاک (1.5 M) به آرامی به 7 می‌رسانیم تا یک محلول قهوه‌ای رنگ به دست آید. برای بدست آوردن ژل غلیظ ، محلول در طی فرایند تبخیر آب در دمای 90 درجه سانتیگراد قرار گرفت. ژل غلیظ تیره با حرارت کم در حدود 12 ساعت در دمای 180 درجه سانتیگراد گرم شد تا زمانی که ژل سوخت و پودر اولیه به دست آمد و در نهایت پودر بدست آمده را تا دمای 950 درجه به مدت سه ساعت کلسینه می‌کنیم تا پودر فریت مورد نظربه دست آید.

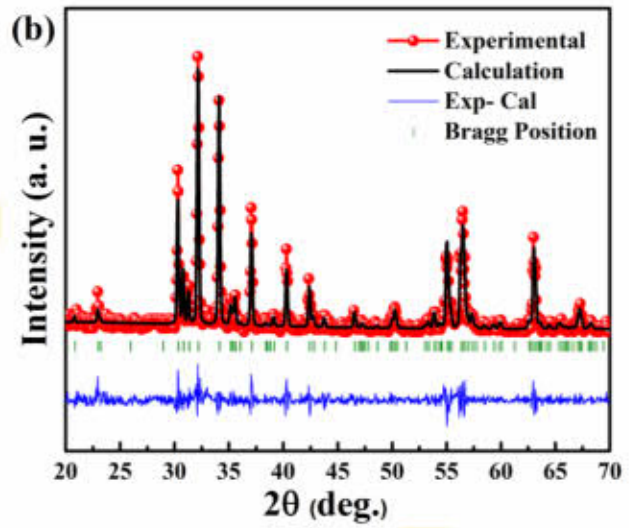


شکل 1: روش ساخت سل ژل احتراقی برای تهیه نانوذرات

بحث ونتایج

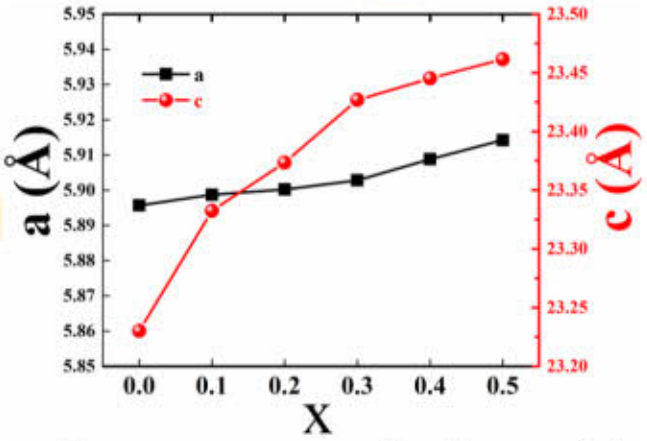
آنالیز پراش پرتو ایکس بر روی نمونه ها انجام شد که نتایج مربوط به آن در شکل 1 نمایش داده شده است. نتایج بررسی ها نشان می دهد که تمامی این نمونه ها تک فاز بوده و دارای فاز شش‌گوشی نوع M می باشند. با توجه به اطلاعات استاندارد الگوی پراش پرتو

ایکس، مشاهده می‌شود که ساختار هگزاگونال فریت استرانسیوم به خوبی تشکیل شده است.

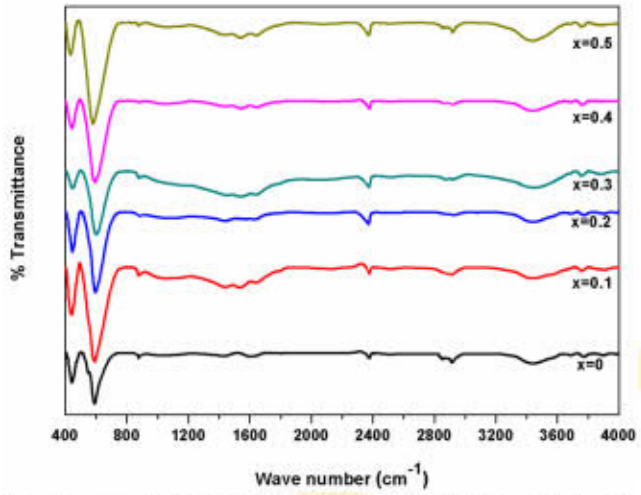


شکل 2: نمودارهای XRD مربوط به $SrEr_xCr_xFe_{12-2x}O_{19}$ با x=0.5

با استفاده از تحلیل ریتولد و با کمک نرم افزار Fullpruf می‌توان ثابت های شبکه بلوری (a و c) و اندازه بلورینگی و دیگر پارامترهای ساختاری را تعیین کرد که تغییرات ثابت های شبکه در شکل 3 آمده است. همانطور که از این جدول دیده می شود، ثابت شبکه a تنها به میزان کمی با تغییر میزان آلاییدگی تغییر می کند، اما ثابت شبکه c به میزان بیشتری با افزایش میزان آلاییدگی افزایش می یابد. شعاع اتمی اتم های Cr و Er بیشتر از شعاع اتمی Fe است و به همین علت افزایش آلاییدگی باعث افزایش شعاع ساختار و در نتیجه افزایش ثابت شبکه می شود.

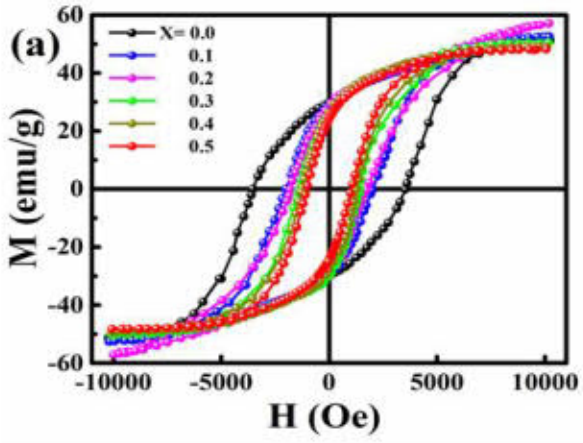


شکل3: ثابت های شبکه ششگوشی، حجم یاخته بسیط و اندازه بلورینگی برای آلاییدگی های مختلف.



شکل 4: الگوی FTIR نمونه های $SrEr_xCr_xFe_{12-2x}O_1$ به ازاء مقادیر x.

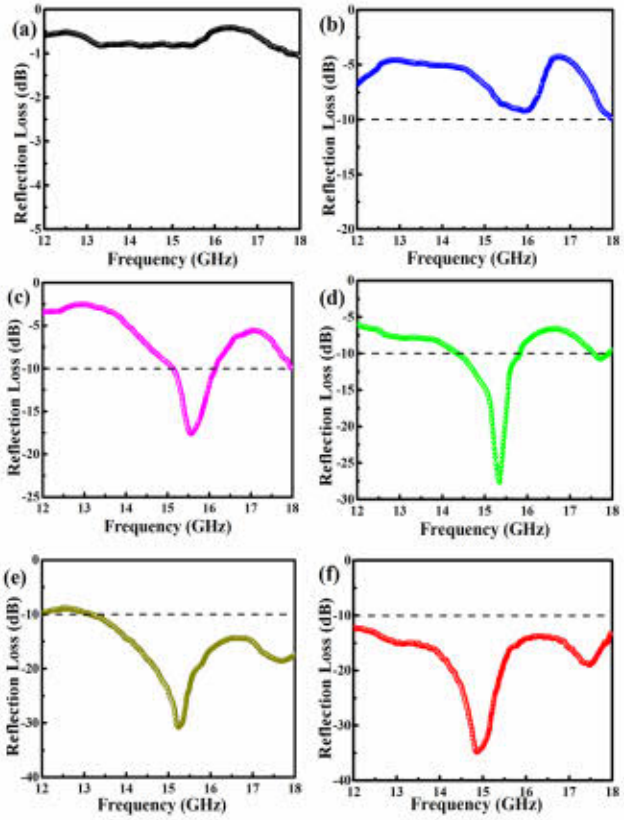
شکل 4 الگوی FTIR نمونه ها را نشان می دهد. این الگو ماهیت پیوندهای شیمیایی موجود در هر نمونه را تعیین می‌کند. در تمامی طیف ها پیک های جذبی در ناحیه $800–400cm^{-1}$ معرف پیوندهای Fe-O و Sr-O در شبکه هگزاگونال فریت استرانسیوم می‌باشند.. پیک جذبی پهن در محدوده $34440\ cm^{-1}$ مربوط به مد ارتعاشی کششی پیوند O-H می باشد. الگوی FTIR نمونه ها به همراه نتایج پراش پرتوx بیانگر تشکیل فاز فریت استرانسیوم می باشند.



شکل 5. منحنی های VSM نمونه ها به ازاء مقادیر مختلف آلاییدگی.

برای بررسی خواص مغناطیسی نمونه ها از آنالیز نمونه مرتعش (VSM) استفاده می کنیم. شکل 5 نتایج حاصل از آنالیز VSM را برای فریت استرانسیم خالص و همچنین فریت استرانسیم

آلاییده شده به وسیله اتم های Er و Cr با مقادیر آلاییدگی مختلف را نشان می دهد. همانطور که از این شکل مشخص است، مقادیر Hc و Mr با افزایش میزان آلاییدگی کاهش می یابند. این مطلب بیانگر این است که با افزایش میزان آلاییدگی، ماده از یک فری مغناطیس سخت به یک فری مغناطیس نرم تبدیل می شود.



شکل6: وابستگی فرکانسی منحنی جذب نمونه های $SrEr_xCr_xFe_{12-2x}O_{19}$ به ازاء مقادیر x .

شکل 6 وابستگی فرکانسی منحنی جذب RL نمونه های $SrEr_xCr_xFe_{12-2x}O_{19}$ به ازاء مقادیر x در محدوده فرکانس 12-18 گیگاهرتز نشان می دهد. مطابق شکل و جدول 2 مقادیر RL برای نمونه های x = 0.0، 0.1 و 0.2 نمی تواند به 20 – دسی بل (99٪ جذب مایکروویو) برسد، که نشان می دهد این نمونه ها به سختی می توانند برای کاربردهای عملی مورد استفاده قرار گیرند.

همانطور که در شکل 6 مشاهده می شود ، دو قله جذب در منحنی RL نمونه ها وجود دارد که به حرکت دیواره حوزه و رزونانس فرومغناطیسی طبیعی نسبت داده می شوند. افزایش کاتیونهای آلاییده در ساختار هگزاگونال می تواند RL را در نمونه ها افزایش دهد، و در نتیجه یک مقدار RL مطلوب 34.71- دسی بل در 14.86 گیگاهرتز با نمونه x = 0.5 بدست آورد. علاوه بر این، پهنای باند که می تواند توسط این نمونه پوشش داده شود، نشان دهنده کل دامنه فرکانس مایکروویو 12-18 گیگاهرتز (باند Ku) است، که نشان می دهد نمونه x = 0.5 دارای ویژگی های جذب بسیار موثر در گستره وسیعی فرکانسی است ، که از اهمیت فوق العاده ای برای رادار نظامی برخوردار است.

جدول 2: ویژگی های جذب نمونه ها

X	بیشینه RL (dB)	فرکانس افت بیشینه RL (GHz)	پهنای باند (GHz)
0.0	-	-	-
0.1	-9.18	-15.91	-
0.2	-17.59	-15.57	-0.98
0.3	-27.61	-15.35	-1.47
0.4	-30.78	-15.24	-4.85
0.5	-34.71	-14.86	کل باند Ku

نتیجه گیری

نانو ذرات $SrEr_xCr_xFe_{12-2x}O_{19}$ برای مقادیر x=0/0، x=0/2، x=0/3 و x=0/5 با استفاده از روش سل ژل احتراقی ساخته شد. تاثیر آلاییدگی بر خواص ساختاری و ماکروویو XRD مورد بررسی قرار گرفت. نتیج حاکی از این است که با افزایش کاتیونهای آلاییده در ساختار هگزاگونال می تواند RL را در نمونه ها افزایش دهد، و در نتیجه یک مقدار RL مطلوب 34.71- دسی بل در 14.86 گیگاهرتز با نمونه x = 0.5 بدست آورد..

مرجع ها

[1] C. Dong, X. Wang, P. Zhou, T. Liu, J. Xie, L. Deng, Microwave magnetic and absorption properties of M-type ferrite $Ba(TiCo)_xFe_{12-2x}O_{19}$ in the Ka band, J. Magn. Magn. Mater. 402 (2013) 80-85.
[2] L. Li, K. Chen, H. Liu, G. Tong, H. Qian, B. Hao, Attractive microwave-absorbing properties of M-$SrFe_{12}O_{19}$ ferrite, J. Alloys. Compd, 557(2013) 11-17.
[3] R. S. Alam, M. K. Tehrani, M. Moradi, E. Hosseinpour, A. Sharbati, The role of matching thickness on the wide band electromagnetic wave suppresser using single layer doped barium ferrite, J. Magn. Magn. Mater. 323 (2011) 1040–1043.
[4] G. R. Gordani, A. Ghasemi, A. Saidi, Optimization of carbon nanotubes volume percentage for enhancement of high frequency magnetic properties of $SrFe_8MgCoTi_2O_{19}$ /MWCNTs, J.Magn, Magn, Mater. 363 (2014) 49-54.
[5] A. Ghasemi, S. E. Shirsath, X. Liu, A. Morisako, A comparison between magnetic and reflection loss characteristics of substituted bariumferrite/functionalized multi-walled carbon nanotube nanocomposites, J. App. Phys. 109 (2011) 07A507.

سنتز نانو ذرات نقره تثبیت شده بر سطح نانو ذرات اکسید روی و بررسی پایداری آن

نفر، لیلا ؛ رسولی ، رضا ؛ سجادی ، مریم

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان

چکیده

در این مقاله سنتز و پایداری نانو ذرات نقره تثبیت شده بر سطح نانو ذرات اکسید روی مورد مطالعه قرار گرفته است. به منظور تولید این نانوساختار، نانوذرات اکسید روی به روش قوس الکتریکی تولید شد و سپس نانوذرات نقره به روش شیمیایی روی آن تثبیت گردید. پایداری محلول نانوذرات دو جزئی سنتز شده با نسبت‌های محلولی ۵:۱، ۱۰:۱، ۱۵:۱، ۲۰:۱ بررسی شد و پیرسازی آنها در مکانی دور از نور و حرارت مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج طیف های مرئی- فرابنفش نمونه اولیه و نمونه پیرسازی شده نشان داد پایدارترین نانوکلوئید مربوط به غلظت ۵:۱ است. با افزایش میزان نیترات نقره در محلول نانوذرات اکسید روی، قله جذب نانوذرات نقره افزایش می‌یابد. نتایج پراش اشعه ایکس نشان داد نانوذرات سنتز شده دوجزئی به خوبی بلوری شده است و اندازه بلورکهای اکسید روی و نقره به ترتیب در حدود ٤/٨٦ و ٣/٢٩ نانومتر برآورد می‌شود.

واژه های کلیدی: *نانوذرات اکسید روی، نانوذرات نقره، پیرسازی، تخلیه قوس الکتریکی*

Synthesis of silver nanoparticles stabilized on the surface of zinc oxide nanoparticles and evaluation of its stability

Nafar, Leila[1]; Rasuli, Reza[2]; Sajadi, Maryam[3]

Department of Physics, Faculty of Science, University of Zanjan, Zanjan

Abstract

In this paper, we study synthesis and stability of anchored silver nanoparticles on zinc dioxide nanoparticles. To synthesis the structure, we prepared zinc dioxide nanoparticles by arc discharge method and then silver nanoparticles anchored. The solution stability of the synthesized two-component nanoparticles with solution ratios of 5: 1, 10: 1, 15: 1, 20: 1 was investigated and aging was studied by putting them in a place away from light and heat. The results of UV-visible spectra of the as-prepared and aged sample showed that the most stable nanocloid is related to the concentration of 5: 1. As the amount of silver nitrate in the solution of zinc oxide nanoparticles increases, the adsorption peak of silver nanoparticles increases. XRD results show that the synthesized two-component nanoparticles are well crystallized and the size of zinc oxide and silver crystallites are estimated to be about 4.86 and 3.29 nm, respectively.

Keywords: Zinc oxide nanoparticle, Silver nanoparticles, Aging, Arc discharge

مقدمه

در بین نانوساختارها، نانوذرات اکسید فلزی به دلیل کاربرد گسترده آن بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۱]. اکسید روی به دلیل ویژگی الکترونیکی، نوری، مکانیکی، مغناطیسی و شیمیایی خود برای کاربردهای مختلف مورد مطالعه وسیعی قرار گرفته است [۲]. ساختار بلوری این ماده معمولاً به صورت چهار وجهی با پیوند یونی است [۳]. همچنین اکسید روی دارای شکاف نواری مستقیم ۳/۳٤ الکترون ولت با انرژی بستگی بالای اکسایتونی است و اشعه فرابنفش را به خوبی جذب می‌کند [۲]. این ماده می تواند به عنوان بستر مناسب برای سنتز نانوذرات فلزات نجیب با قابلیتهای جدید باشد. از طرفی نانوذرات نقره کابرد وسیعی در صنایع مرتبط با سلامت به عنوان عامل آنتی باکتریال، نگهداری مواد غذایی و پوشش دهی پارچه دارد [٤]. نانوذرات نقره معمولاً با روش‌های فیزیکی یا شیمیایی مانند قوس الکتریکی، هیدروترمال، آنودایز سنتز می‌شود [۵-۷]. یکی از روش‌های جدید که اخیرا مورد توجه زیادی قرار گرفته است کاهش نمک نقره به وسیله نانوصفحات نقص دار است [۸]. در این روش نیازی به استفاده از کاهنده‌های رایج در سنتز وجود ندارد و می‌توان این روش را نوعی سنتز سبز معرفی کرد. یکی از روش‌های کاربردی در ساخت نانوذرات نقص دار اکسید روی قوس الکتریکی است. خلوص بالا، اندازه ذرات کنترل شده و تمیزی نوع روش از ویژگی های سنتز با این روش است [۲].

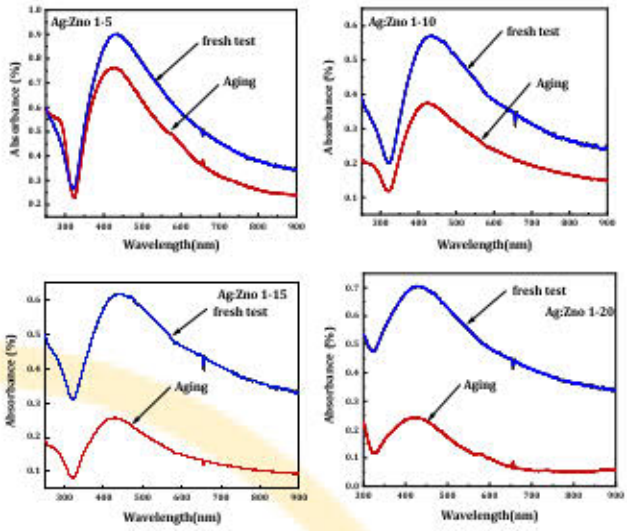
در این پژوهش نانوذرات اکسید روی به وسیله قوس الکتریکی تولید شده و سپس نانوذرات نقره به روش شیمیایی روی آن تثبیت گردید. در این مطالعه به منظور پایداری نانوکلوئیدها غلظت های ۵:۱، ۱۰:۱، ۱۵:۱، ۲۰:۱ بررسی شد. به منظور مطالعه‌ی خصوصیات نانوذرات اکسید روی و نانوذرات نقره از پراش اشعه ایکس استفاده شد. روش قوس الکتریکی نانوذرات نقص‌دار تولید می‌کند که برای احیای نانوذرات نقره بسیار کارآمد است.

مواد وروش ها

به منظور تولید نانوذرات اکسید روی از روش تخلیه قوس الکتریکی استفاده شد. در این روش از دو میله فلزی روی، با خلوص ۹۹/۹ درصد به عنوان الکترود مورد استفاده قرار گرفت. الکترودهای مذکور در ۲۰۰ میلی لیتر آب DI قرار گرفت و بین آن جریان الکتریکی ۵ آمپر به مدت زمان ۱۰ دقیقه برقرار شد. با برقراری قوس الکتریکی بین الکترودها، ذرات روی از الکترودها جدا شده و در آب پراکنده می شوند. به دلیل دمای بالا ذرات جدا شده روی، اکسید می‌شوند و مقدار نانو ذرات تولید شده از طریق وزن کردن قبل و بعد از قوس الکتریکی بدست آمد که مقدار آن ۰/۰٤۸ گرم بود. برای تولید محلول نیترات نقره، ۰/۰٦۷ گرم نیترات نقره در ۲۰۰ میلی لیتر آب DI حل شد. جهت بررسی غلظت‌های مختلف نیترات نقره، مقدار ۵ میلی لیتر از محلول نیترات نقره را در ۱۰ میلی لیتر اکسید روی به نسبت‌های مولی ۵:۱، ۱۰:۱، ۱۵:۱ و ۲۰:۱ اضافه کردیم. جهت بررسی پایداری نانوکلوئیدها، نمونه‌ها در مدت زمان دو هفته در محیط آزمایشگاهی دور از نور و گرما قرار داده شد. از نمونه‌های پیرسازی شده طیف مرئی-فرابنفش با استفاده از دستگاه طیف سنجی از شرکت فناوران اپتیک نور گرفته شد. الگوی پراش اشعه ایکس با دستگاه D8 از شرکت بروکر انجام شد. طول موج اشعه ایکس استفاده شده در این آزمایش برابر ۱/۵۴ آنگستروم بود.

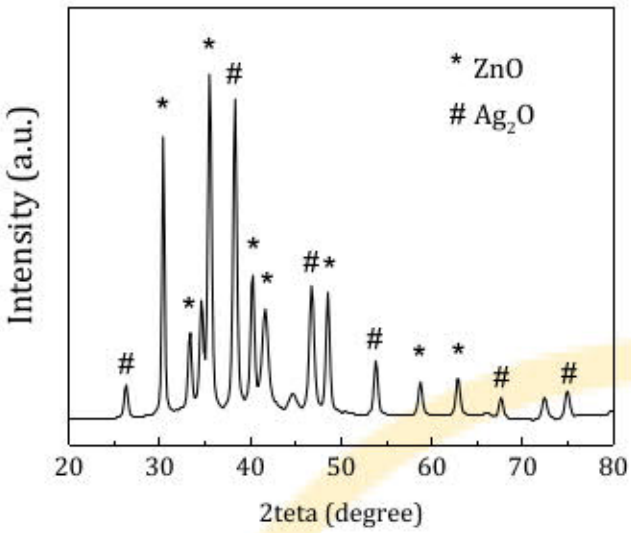
بحث و نتایج

به منظور بررسی تاثیر غلظت نیترات نقره در میزان پایداری نانوکلوئیدها ، از طیف سنجی مرئی فرابنفش استفاده شد. اضافه کردن نانوذرات نقره با تغییر رنگ محلول همراه است زیرا محلول نیترات نقره باعث اکسایش اکسید روی می‌شود و با کاهیده شدن یون‌های نقره، نانوذرات نقره در سطح آن تشکیل می‌گردد. همانطور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، قله‌ای در محدوده ٤۳۰ نانومتر وجود دارد که نشان دهنده نانوذرات نقره است. با افزایش غلظت نیترات نقره، قله نمودار بلندتر می‌شود. این افزایش قله بیانگر افزایش اندازه نانوذرات نقره تولید شده روی نانوذرات اکسید روی است.



شکل ۱: طیف مرئی فرابنفش محلول اکسید روی و نقره با غلظت‌های ۵:۱، ۱۰:۱، ۱۵:۱ و ۲۰:۱. با افزایش نرخ نیترات نقره قله جذب نانوذرات نقره افزایش می‌یابد.

نمونه‌های پیرسازی به مدت دو هفته در آزمایشگاه قرار داده شده، با طیف سنجی مرئی-فرابنفش مورد بررسی گرفت. نتایج نشان داد با گذشت زمان ارتفاع قله مربوط به نقره کمتر شده و پهنای آن افزایش می‌یابد. باگذشت زمان نانو ذرات نقره به هم می‌چسبند و ذره بزرگتری ایجاد می‌کنند و احتمالاً بار سطحی خود را از دست می‌دهند. بدین ترتیب مقداری از ماده با گذشت زمان در محلول ناپایدار شده و ته‌نشین می‌شوند. نتایج نشان داد در بین نمونه‌ها، نانوذرات سنتز شده با غلظت ۵:۱ کمتر از بقیه نمونه‌ها افت شدت در قله پلاسمونیک نقره دارد و کمترین مقدار ناپایداری و ته‌نشینی نیز در این نمونه‌ها مشاهده شد. همچنین در اثر پیرسازی، جابجایی قله مربوط به نقره برای نانوذرات سنتز شده با نسبتهای محلولی ۵:۱، ۱۰:۱، ۱۵:۱ و ۲۰:۱ به ترتیب حدود ۵، ۱۰، ۲۰ و ٦ نانومتر مشاهده می‌شود که بیانگر پایداری نسبتاً مطلوب نانوذرات سنتز شده با نسبت محلولی ۵:۱ است. دلیل این پایداری می‌تواند مربوط به پوشش ناقص نانوذرات اکسید روی توسط نقره باشد بدین ترتیب که دولایه‌ای موثر هلهولتز اطراف نانوذره درون محلول به صورت کامل از بین نمی‌رود و ذرات در محلول شناور می‌مانند. در نتیجه در اثر پیرسازی طیف هنوز پایدار بوده و قله پلاسمونی خوبی نشان می‌دهد.



شکل ۵: طیف پراش پرتوی ایکس محلول اکسید روی و نقره

پراش پرتوی ایکس برای بررسی ساختار بلوری نانوذرات استفاده شد. شکل ۵ الگوی پراش اشعه ایکس را برای نمونه دوجزئی نشان می‌دهد. بررسی طیف نشان داد قله‌های مربوط اکسید روی منطبق بر کارت شماره ۱٤۸٦-۰۲۱-۰۰ است. همچنین نانوذرات نقره به صورت اکسید نقره با شماره کارت ۱۳۹۳-۰۷٦-۰۱ شناسایی شد. با استفاده از الگوی پراش اشعه ایکس اندازه بلورکها مورد بررسی قرار گرفت. اندازه‌ی بلورک‌ها با استفاده از رابطه‌ی شرر از رابطه زیر تعیین می‌شود:

$$\tau = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta)} \qquad (۱)$$

در این رابطه τ اندازه‌ی ذره، λ طول موج اشعه ایکس، β پهنای قله، θ زاویه‌ی بین پرتو تابش و صفحه‌ی بلوری و k فاکتور شکل بدون بعد است که برای ذرات کروی ۰/۹ در نظر گرفته می‌شود و متناسب با شکل بلوری می‌تواند تغییر کند [۹]. اندازه بلورک‌های سنتز شده در نانوذرات دوجزئی برای اکسید روی حدود ۴/۸۶ نانومتر و برای نقره حدود ۳/۳۱ نانومتر بدست آمد.

نتیجه گیری

در این مطالعه نانوذرات نقره در بستر نانوذرات اکسید روی با کاهش مستقیم ایجاد شد. نسبت مولاریته نانوذرات نقره به

نانوذرات اکسید روی ۵:۱، ۱۰:۱، ۱۵:۱ و ۲۰:۱ است. برای بررسی اثر پیرسازی و پایداری، غلظت های این محلول بعد از دوهفته بررسی شد. نتایج نشان داد نسبت ۵:۱ پایداری بیشتری دارد و مقدار مواد ته نشین شده بسیار کمتر از سایر غلظتها است.

منابع

[۱] Nahar K, Aziz S, Bashar M, Haque M, Al-Reza SM. Synthesis and characterization of Silver nanoparticles from Cinnamomum tamala leaf extract and its antibacterial potential. *International Journal of Nano Dimension*. 2020;11(1):88-98.
[۲] Fu YQ, Luo J, Du X, Flewitt A, Li Y, Markx G, et al. Recent developments on ZnO films for acoustic wave based bio-sensing and microfluidic applications: a review. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2010;143(2):606-19.
[۳] Morkoc H, Strite S, Gao G, Lin M, Sverdlov B, Burns M. Large-band-gap SiC, III-V nitride, and II-VI ZnSe-based semiconductor device technologies. *Journal of Applied physics*. 1994;76(3):1363-98.
[۴] Kalfagiannis N, Karagiannidis P, Pitsalidis C, Panagiotopoulos N, Gravalidis C, Kassavetis S, et al. Plasmonic silver nanoparticles for improved organic solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2012;104:165-74.
[۵] Abou El-Nour KM, Eftaiha Aa, Al-Warthan A, Ammar RA. Synthesis and applications of silver nanoparticles. *Arabian journal of chemistry*. ۲۰۱۰;۳(۳):۱۳۵-۴۰.
[۶] Rodriguez-Sanchez L, Blanco M, Lopez-Quintela M. Electrochemical synthesis of silver nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2000;104(41):9683-8.
[۷] Iravani S, Korbekandi H, Mirmohammadi SV, Zolfaghari B. Synthesis of silver nanoparticles: chemical, physical and biological methods. *Research in pharmaceutical sciences*. 2014;9(6):385.
[۸] Sajadi M, Ranjbar M, Rasuli R. Two-step synthesis of Ag-decorated MoO3 nanotubes, and the effect of hydrogen doping. *Applied Surface Science*. 2020;527:146675.
[۹] Gürsoy D, Biçer T, Almer JD, Kettimuthu R, Stock SR, De Carlo F. Maximum a posteriori estimation of crystallographic phases in x-ray diffraction tomography. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 2015;373(2043):20140392.

محاسبه اصول اولیه مشخصه‌های توپولوژیکی ترکیب نیم-هویسلر KMnP به عنوان یک عایق چرن سه‌بعدی

دهقان، علی؛ دعوت‌الحق، سعید

بخش فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شیراز، شیراز ۷۱۹۴۶

چکیده

با استفاده از محاسبات اصول اولیه و در چارچوب نظریه تابعی چگالی، ویژگی‌های الکترونی و مشخصه‌های توپولوژیکی ترکیب نیم‌هویسلر KMnP d^0-d به عنوان یک نیم‌فلز دیراک مورد بررسی قرار گرفت. وارونگی نواری Γ_1-Γ_5 در کانال اسپینی شبه‌خلزی در ثابت شبکه بهینه ترکیب، منجر به توپولوژی غیربدیهی همراه با عدد چرن $C=1$ گردید. اعمال جفت‌شدگی اسپین-مدار به همراه کرنش تک‌محوره حجم ثابت منجر به ایجاد گافی کوچک در کانال اسپینی شبه-خلزی و تبدیل KMnP به یک عایق چرن سه‌بعدی گردید. نتایج حاصل از محاسبه ضرایب الاستیک، پایداری مکانیکی ساختار KMnP را تأیید می کند. این یافته‌های نظری می تواند مسیر تحقق اثر هال کوانتومی غیرعادی در ساختارهای سه‌بعدی را هموارتر کند.

First principles calculation of topological characteristics of half-Heusler compound KMnP as a three-dimensional Chern insulator

Dehghan, Ali; Davatolhagh, Saeed

Dept. of Physics, College of Sciences, Shiraz University, Shiraz 71946

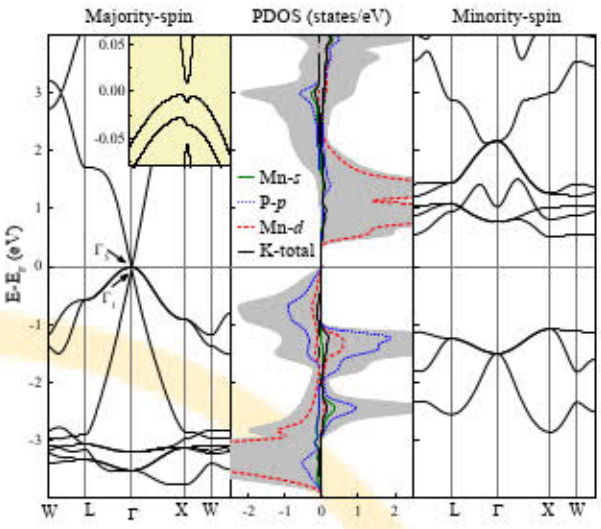
Abstract

Using first-principles calculations based on density functional theory, the electronic properties and topological characteristics of d^0-d half-Heusler compound KMnP as a Dirac half-metal are investigated. The Γ_1-Γ_5 band inversion across the Fermi level at the optimized lattice constant give rise to a non-trivial topology with a Chern number C=1. Applying the spin-orbit coupling along with constant-volume uniaxial strain led to a small gap in the semi-metallic spin channel thus converting KMnP to genuine three-dimensional Chern insulator. The calculation of elastic constants confirmed the mechanical stability of KMnP in half-Heusler structure. These theoretical findings could pave the way for the realization of quantum anomalous Hall effect in three-dimensional structures.

PACS No.

مقدمه

از زمان کشف اثر هال کوانتومی [1]، مطالعه حالت‌های الکترونی توپولوژیک مواد منجر به مرزهای تحقیقاتی جدید در فیزیک ماده چگال و معرفی کلاس جدیدی فراتر از تقسیم‌بندی سنتی مواد بر اساس تئوریهای شکست تقارن گردید. مشخصه متمایزکننده این ترکیبات جدید وجود گاف انرژی الکترونی در ساختار نواری حجیم و رسانایی سطوح و لبه‌هاست که منجر به رفتار دوگانه عایق بودن حجم و فلز بودن سطوح می‌گردد [2]. این مواد جذاب بسته به شکست یا وجود تقارن برگشت زمانی، به ترتیب در دو گروه عایق-های چرن و عایق‌های توپولوژیک Z_2 تقسیم‌بندی می شوند. عایق چرن ترکیبی مغناطیسی است که رسانندگی کوانتیزه هال را مشابه با اثر هال کوانتومی اما بدون نیاز به اعمال میدان مغناطیسی خارجی از خود نشان می‌دهد و از این روی عایق‌های چرن تحت عنوان عایق-های هال کوانتومی غیرعادی نیز نامگذاری می‌گردند.



شکل 1: ساختار نواری و چگالی حالت‌های الکترونی جزئی ترکیب نیم-هویسلر KMnP در ثابت شبکه بهینه. ناحیه سایه‌دار در قسمت وسط بیانگر چگالی کل حالتها است. قسمت الحاقی نشان دهنده گاف ایجاد شده در اثر تصحیح اسپین-مدار و کرنش انبساطی تک‌محوره در راستای [001] می‌باشد.

از نقطه نظر ساختار الکترونی، وجود وارونگی نواری s-p نسبت به توالی معمول پرشدن اوربیتال‌ها در مجاورت سطح فرمی از نشانه های بارز یک عایق با مشخصه‌های توپولوژیکی غیربدیهی می‌باشد [2].

به تازگی و برای اولین بار ایده ساختارهای نیم هویسلر d^0-d که از جایگزین کردن فلز واسطه پایین ظرفیتی در نیم هویسلرهای مرسوم، با یک اتم d^0 فلزات قلیایی با پیکربندی ns^1، $(n\text{-}1)d^0$ حاصل می‌شوند، به عنوان عضوی مهّج از خانواده نیم هویسلرهای نیم‌فلزی معرفی گردیده‌اند [3]. تحقیقات نشان داد که برخی از این ترکیبات نیم هویسلر علاوه بر هر دو ویژگی گاف صفر در نقطه Γ و وارونگی نواری، خاصیت مغناطیسی و قطبش اسپینی کامل را نیز از خود بروز می‌دهند. در این پژوهش با بررسی رفتارهای توپولوژیکی و محاسبه عدد چرن ترکیب d^0-d نیم-هویسلر KMnP نشان خواهیم داد که این ساختار را می‌توان به عنوان اولین مورد از عایق‌های چرن سه‌بعدی در ساختار نیم هویسلر در نظر گرفت.

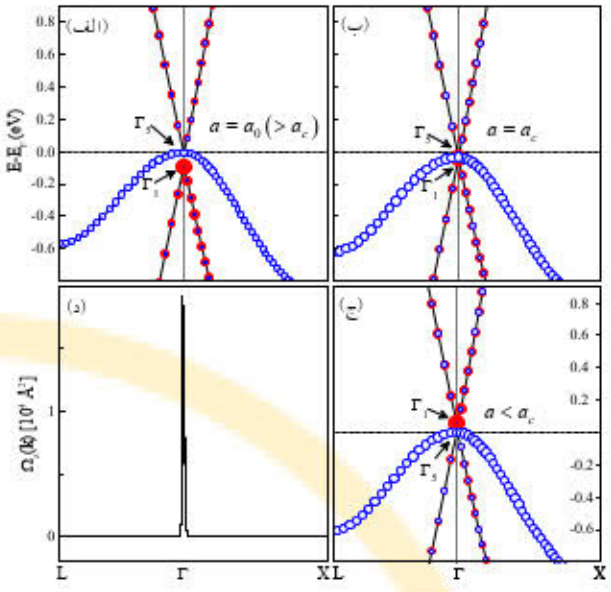
روش محاسبات

محاسبات بر پایه نظریه تابعی چگالی و با استفاده از بسته محاسباتی Wien2k [4] انجام شده است. این بسته محاسباتی، معادلات تک ذره‌ای کوهن شم را با استفاده از روش امواج تخت بهساخته‌ی خطی با پتانسیل کامل (FPLAPW) حل می‌کند. از تابعی تبادلی همبستگی در تقریب شیب تعمیم‌یافته (GGA) استفاده گردید. مقدار پارامتر مهم $R_{mt}K_{max}$ که در آن R_{mt} و K_{max} به ترتیب بیانگر کوچکترین شعاع کره مافین تین و بزرگترین بردار موج قطع می‌باشند، ۸ انتخاب شد. انرژی جداسازی الکترون‌های مغزه و رسانشی ۶ ریدبرگ و تعداد نقاط در منطقهٔ اول بریلوئن 31×31×31 در نظر گرفته شده‌اند. از بسته Wannier90 [5] به منظور محاسبه انحنای بری و عدد چرن استفاده شده است. همچنین اثر اسپین مدار به روش وردش دوم اعمال شده است.

نتایج و بحث

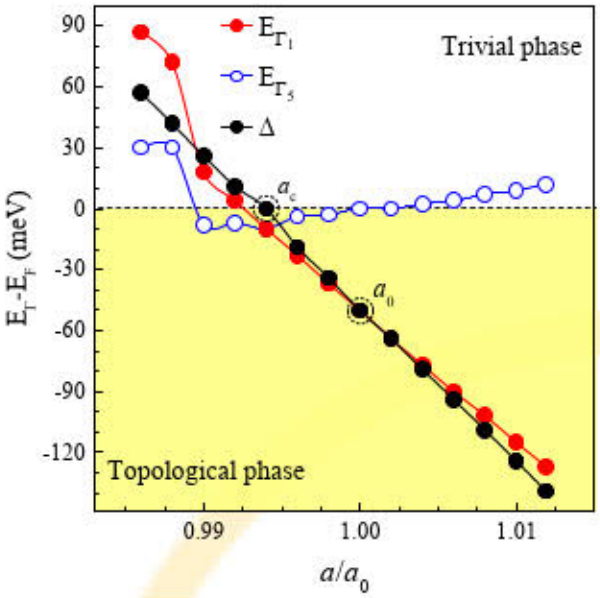
ساختار نواری و چگالی حالت‌های الکترونی کل و جزئی نیم هویسلر KMnP با ثابت شبکه بهینه‌شده a_0=6.73 Å و برای هر دو کانال اسپینی اقلیت و اکثریت در شکل (1) نشان داده شده است. در اسپین اقلیت هیبریداسیون p-d بین ترازهای اتم فلز واسطه Mn و اتم گروه اصلی P منجر به گافی نسبتاً بزرگ حول تراز فرمی گردیده است و در کانال اسپینی اکثریت نوارهای ظرفیت و رسانش در تراز فرمی و در مرکز منطقه بریلوئن به صورت خطی با یکدیگر تماس دارند و در نتیجه می‌توان KMnP را به عنوان یک نیم‌فلز دیراک معرفی کرد. با بررسی دقیق منحنی چگالی حالت‌های جزئی در شکل (1) به رفتاری غیرعادی در نحوه پر شدن اوربیتال‌های اتمی در کانال اسپینی شبه فلزی (اکثریت) پی می‌بریم؛ بدین صورت که به دنبال پربودن و پایدارتر شدن، نوارهای d اتم Mn به زیر نوارهای p اتم P منتقل شده‌اند و با توجه به هیبریداسیون s-d در اتم Mn این رفتار شانس وارونگی نواری s-p (به عنوان شرط لازم در عایق‌های چرن) در نزدیک تراز فرمی کانال اسپینی شبه فلزی را افزایش می-دهد.

در شکل (2) ساختار نواری برجسته کانال اسپینی شبه فلزی KMnP حوالی تراز فرمی و در مقیاسی بزرگتر نسبت به شکل (1) رسم شده است. دایره‌های توپر قرمز و توخالی آبی به ترتیب بیانگر حالت یگانه s (Γ_1) و حالت‌های سه‌گانه p (Γ_5) بوده و بزرگی این دایره‌ها در هر نقطه متناسب با احتمال وجود اوربیتال‌های s و p می‌باشد. از شکل (2 الف) ملاحظه می‌گردد که در ثابت شبکه بهینه a_0، حالت پادپیوندی s-گونه (دایره‌های توپر قرمز) در نقطه Γ زیر



شکل 2: بزرگنمایی ساختار نواری برجسته کانال اسپینی اکثریت ترکیب KMnP در نزدیک تراز فرمی وقتی که (الف) $a=a_0(>a_c)$، (ب) $a=a_c$ و (ج) $a<a_c$ دایره‌های توپر قرمز و توخالی آبی به ترتیب بیانگر نوارهای s-نوع Γ_1 و p-نوع Γ_5 بوده و بزرگی دایره‌ها متناسب با میزان اشغال اوربیتال‌هاست. (د) انحنای بری محاسبه شده در ثابت شبکه بهینه.

حالت‌های پیوندی p گونه (دایره‌های توخالی آبی) قرار گرفته‌اند که بیانگر یک توالی توپولوژیکی غیربدیهی و لازمه عایق‌های چرن است. شدت وارونگی نوار که طبق تعریف حاصل اختلاف انرژی حالت‌های s و p می‌باشد ($\Delta = E_{\Gamma_1} - E_{\Gamma_5}$)، معیاری کارآمد به منظور تعیین پایداری رفتار توپولوژیکی یک ترکیب بوده که مقدار منفی و مثبت آن به ترتیب بیانگر فاز غیربدیهی و بدیهی توپولوژیک است [6]. مقدار این کمیت برای ترکیب KMnP برابر با 0.05 الکترون‌ولت محاسبه گردید. با توجه به اهمیت شدت وارونگی نوار، تغییرات Δ برحسب a/a_0 (پارامتر شبکه/ثابت شبکه بهینه) در شکل (3) ترسیم شده است. ملاحظه می‌گردد که با تغییر پارامتر شبکه، E_{Γ_1} (s گونه) تغییراتی سریع نشان می‌دهد اما E_{Γ_5} (p گونه) تقریباً ثابت است. موضوع قابل توجه در شکل (3) وجود پارامتر شبکه بحرانی a_c بوده که در آن گذار از حالت توپولوژیک به حالت بدیهی اتفاق می‌افتد. مطابق با این شکل مقدار Δ در نواحی $a>a_c$، $a=a_c$ و $a<a_c$ به ترتیب منفی، صفر و مثبت می‌باشد که ساختار نواری برجسته هر سه مورد در شکل (2 الف) تا (2 ج) نمایش داده شده است. مشخصه مهم ترکیب KMnP رابطه $a_0>a_c$ به معنای بروز ویژگی توپولوژیک غیربدیهی در ثابت شبکه بهینه a_0 است.



شکل 3: تغییرات E_{Γ_1}، E_{Γ_5} و Δ نسبت به a/a_0 برای ترکیب KMnP فازهای توپولوژیک و بدیهی به ترتیب متناظر با نواحی $\Delta<0$ و $\Delta>0$ می‌باشند.

روش مرسوم از بین بردن تبهگنی در تراز فرمی و باز کردن گافی کوچک در ساختارهای نیم هویسلر توپولوژیک دارای اتم‌های سنگین معمولاً اعمال تصحیح جفت‌شدگی اسپین مدار می‌باشد [6]، اما در ترکیب مورد مطالعه این پژوهش به دلیل وجود اتم‌های سبک علاوه بر تصحیح اسپین مدار نیاز به تُرنش انبساطی تک‌محوری برای زدودن تبهگنی در تراز فرمی کانال اسپینی شبه فلزی و دست‌یابی به یک عایق چرن می‌باشد. نتایج نشان داد که (علاوه بر اعمال اثر اسپین مدار) تحت یک تُرنش حجم ثابت 2٪ (که از نظر ملاحظات آزمایشگاهی کاملاً دست‌یافتنی و معقول است) در راستای [001] گاف کوچکی در نقطه Γ ایجاد می‌گردد که در قسمت الحاقی شکل (1) نشان داده شده است.

محاسبه عدد چرن $\mathcal{C}$ معیار نهایی و لازم به منظور تأیید ویژگی‌های توپولوژیکی یک ترکیب بوده به طوری که مشخصه یک عایق چرن $\mathcal{C}\neq 0$ می‌باشد. در این پژوهش از توابع وانیر بیشینه جایگزیده و با استفاده از بسته نرم‌افزاری Wannier90 مبادرت به محاسبه انحنای بری گردید که نتیجه در شکل (1 د) نشان داده شده است. ملاحظه می‌گردد که در مسیرهای تقارنی، این کمیت تنها در مرکز ناحیه بریلوئن و دقیقا در همان نقطه‌ای که وارونگی s-p رخ می‌دهد مقادیری غیرصفر و جایگزیده دارد. با انتگرال‌گیری عددی دوبعدی از انحنای بری $\Omega(\vec{k})$ طبق رابطه زیر:

$$C = \frac{1}{2\pi}\int_{BZ}\Omega(\vec{k})d^2k \qquad (1)$$

بر روی صفحه $k_z=0$ (و نیز $k_z=2\pi/a_0$) و در شرایطی که مغناطش ذاتی در جهت [001] قرار دارد، پاسخ $C=1$ حاصل گردید که تأییدی بر رفتار توپولوژیک و عایق چرن بودن ترکیب KMnP می‌باشد. با داشتن عدد چرن می‌توان رسانندگی هال سه‌بعدی را نیز توسط رابطه زیر محاسبه کرد [7]:

$$\sigma_{xy}^{3D} = -\frac{e^2}{2\pi h}C\left|\vec{G}_z\right|. \qquad (2)$$

که e بار الکتریکی، h ثابت پلانک و $\vec{G}_z$ بردار شبکه وارون در جهت z می‌باشد که بزرگی آن برای شبکه براوه fcc (و در نتیجه ساختار نیم هویسلر) برابر با $4\pi/a_0$ می‌باشد [8]. بنابراین از رابطه (2) می‌توان به سادگی بزرگی رسانندگی هال سه‌بعدی را به صورت $-2e^2/ha_0$ پیش‌بینی نمود.

به منظور ملاحظات کاربردی و امکان‌سنجی ساخت ترکیب KMnP، انرژی تشکیل ساختار که از تفاضل انرژی کل و مجموع انرژی‌های عناصر سازنده آن حاصل می‌شود برابر با 0,56 الکترون-ولت بر واحد اتم محاسبه گردید. منفی بودن انرژی تشکیل دلالت بر ترجیح هرکدام از عناصر به تشکیل بلور نسبت به مجزا بودن از یکدیگر و در نتیجه پایداری شیمیایی KMnP نسبت به تجزیه به عناصر سازنده دارد. علاوه بر این به منظور بررسی پایداری مکانیکی ترکیب، مبادرت به محاسبه ضرایب الاستیک گردید و مقادیر 63,2، 24,2، 18,5 و 37,2 بر حسب گیگاپاسکال به ترتیب برای C_{11}، C_{12}، C_{44} و مدول حجمی B حاصل شد. با توجه به معیار پایداری مکانیکی ترکیبات با تقارن مکعبی [9] $C_{11}>0$، $(C_{11}-C_{12})>0$، $C_{44}>0$ و $C_{12}<B<C_{11}$، ملاحظه می‌گردد که هر چهار شرط در مورد ترکیب KMnP برقرار بوده و این گواهی بر پایداری مکانیکی در ثابت شبکه بهینه ساختار می‌باشد.

شرط لازم برای بروز رفتار نیم‌فلزی در یک ترکیب، عدد صحیح بودن گشتاور مغناطیسی کل می‌باشد. گشتاورهای مغناطیسی جزئی و کل ترکیب نیم هویسلر KMnP محاسبه گردید و مقادیر 0,04، 4,65، 0,02 و 0,29 به ترتیب برای اتم‌های K، Mn، P و فضای بینابینی حاصل شد. گشتاور مغناطیسی کل M_t برابر با مقدار صحیح 5,00 بدست آمد که در توافق با رابطه اسلیتر پاولینگ $M_t=(Z_t-8)$ می‌باشد (Z_t تعداد کل الکترونهای ظرفیت بر واحد فرمول شیمیایی است که در اینجا برابر با 13 است) [3]. با علم به اهمیت وجود دمای کوری به حد کافی بالاتر از دمای اتاق در افزایش جذابیت‌های کاربردی یک ساختار، با استفاده از شبیه‌سازی مونت کارلو مدل آیزینگ، دمای کوری طبق رابطه $T_c = 9.79\frac{J}{k_B}$ محاسبه و مقدار آن 1120 کلوین حاصل گردید (k_B ثابت بولتزمن می‌باشد). در رابطه اخیر ثابت‌های جفت‌شدگی تبادلی J توسط رابطه زیر محاسبه شده است [3]:

$$J = \frac{\Delta E_{NM-FM}}{12\left|M_{Mn}\right|^2}, \qquad (3)$$

که صورت کسر بیانگر اختلاف انرژی کل در حالت‌های فرومغناطیسی و غیرمغناطیسی ترکیب مورد مطالعه و M_{Mn} گشتاور مغناطیسی فلز واسطه منگنز می‌باشند.

نتیجه‌گیری

با استفاده از محاسبات اصول اولیه و در چارچوب نظریه تابعی چگالی، ویژگی‌های الکترونی و مشخصه‌های توپولوژیکی ترکیب نیم هویسلر KMnP مورد مطالعه قرار گرفت. دو ویژگی گاف صفر در نقطه Γ و وارونگی نواری Γ_1-Γ_5 نزدیک تراز فرمی منجر به توپولوژی غیربدیهی گردید که محاسبه انحنای بری توسط توابع وانیر بیشینه جایگزیده و به دنبال آن محاسبه عدد چرن $C=1$ نشان داد که ساختار KMnP یک عایق چرن سه‌بعدی است. از نقطه نظر ملاحظات کاربردی، مبادرت به محاسبه انرژی تشکیل و ضرایب الاستیک گردید که نتایج حاصل بیانگر پایداری شیمیایی و مکانیکی ترکیب در ثابت شبکه بهینه می‌باشد. یافته‌های تئوری این پژوهش مسیر تحقق اثر هال کوانتومی غیرعادی در ساختارهای سه‌بعدی را هموارتر خواهد کرد.

مرجع‌ها

[1] D. J. Thouless, et al., *Phys. Rev. Lett.* **49**, 405 (1982).
[2] M. Z. Hasan and C. L. Kane, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 3045 (2010).
[3] A. Dehghan, S. Davatolhagh, *J. Alloys Compd.* **772**, (2019) 132.
[4] K. Schwartz, P. Blaha, Comput. *Mater. Sci.* **128**, 259 (2003).
[5] A. A. Mostofi, et al., *Comput. Phys. Commun.* **178**, 685 (2008).
[6] W. Al-Sawai, et al., *Phys. Rev. B* **82**, 125208 (2010).
[7] Y. J. Jin, et al., *Phys. Rev. B* **98**, 081101(R) (2018).
[8] N. Ashcroft and N. Mermin, *Solid State Physics* (Saunders College, Philadelphia, 1976).
[9] M. Born and K. Huang, *Dynamical Theory and Experiment I*, Springer Verlag, Berlin, (1982).

تاثیر نوع زیر لایه‌ها بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک CZTS تهیه شده به روش اسپری پایرولیزیز

صادق آزادمهر[۱]، محمدرضا فدوی اسلام[۲]

[۱] دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده فیزیک، دانشگاه دامغان

Sadegh.azadmehr73@gmail.com

[۲] استادیار دانشگاه، دانشکده فیزیک، دانشگاه دامغان

m.r.fadavieslam@du.ac.ir

چکیده

در این پژوهش، لایه‌های نازک نیمرسانای Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) به روش اسپری پایرولیزیز بر روی بسترهای شیشه، ITO و FTO با دمای بستر ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد تهیه شدند. لایه‌های نازک توسط پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان (FESEM)، میکروسکوپ نیروهای اتمی (AFM) و طیف سنجی UV-vis مشخصه‌یابی شده‌اند. نتایج XRD نشان می‌دهد که نمونه‌ها دارای ساختار بس‌بلور با جهت‌گیری صفحه ارجح (۱۱۲) ساختار چارگوشی مربوط به فاز CZTS می‌باشند. نتایج مشخصه یابی FESEM و AFM نشان داد که نوع زیرلایه بر روی ریختار لایه تاثیر می‌گذارد. نمونه با زیر لایه ITO بیشترین عبور اپتیکی را دارد. گاف اپتیکی و مقاومت ویژه نمونه ها بترتیب در گستره ۱٫۳۵ تا ۱٫۷۳ eV و 3.75×10^{-3} تا 9.61×10^{-3} Ω.cm می‌باشند. آزمایش اثر هال رسانش نوع p را در تمام نمونه‌ها تایید کرد.

واژه‌های کلیدی: لایه نازک، زیر لایه، اسپری پایرولیزیز، Cu_2ZnSnS_4 (CZTS)

Effect of type of substrates on the physical properties of CZTS thin films prepared by spray pyrolysis technique

S. Azadmehr [1]; M. R. Fadavieslam[2]

[1] M.Sc student, School of physics, Damghan University

Sadegh.azadmehr73@gmail.com

[2] Assistant professor, School of physics, Damghan University

m.r.fadavieslam@du.ac.ir

Abstract

In this research, Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) semiconductor thin films were prepared by spraying pyrolysis technique on glass, ITO, FTO substrates with substrate temperatures 500 °C. Thin films are characterized by X-ray diffraction (XRD), field-emission scanning electron microscopy (FESEM), atomic force microscopy (AFM), and UV-vis spectroscopy. The XRD results show that the samples have a polycrystalline structure with a preferred plane orientation (112) of a tetragonal structure corresponding to the CZTS phase. The results of FESEM and AFM characterization showed that the type of substrate affects the morphology of thin film. The sample with the ITO substrate has the highest optical transmittance. The optical gap and the resistivity of the samples are in the range of 1.35 to 1.73 eV and 3.75×10^{-3} to 9.61×10^{-3} Ω.cm, respectively. Hall effect experiment confirm p-type conduction in all of the samples.

Keywords: *thin film, substrate, spraying pyrolysis, Cu_2ZnSnS_4 (CZTS)*

PACS No. 68

مقدمه

لایه نازک نیمرسانای Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) لایه جاذب مناسب بجای لایه $CuInGaSe_2$ جهت کاربرد در سلولهای خورشیدی می‌باشد [۱]. اگرچه عناصر سمی، گران قیمت و کمیاب همچون سلینیوم، ایندیوم و گالیوم با توجه به خواص عالی که دارند بصورت لایه $CuInGaSe_2$ در سلولهای خورشیدی کاربرد دارند، ولی لایه‌های CZTS می تواند جایگزین مناسبی برای آنها به جهت ارزان بودن و کارآمد بودن می‌باشد [۲]. این لایه‌ها به روشهای مختلفی همچون تبخیر حرارتی، کندوپاش، پالس لیزری، چرخشی و اسپری پایرولیزیز تهیه شده‌اند [۳]. اسپری پایرولیزیز یک روش ساده برای تهیه لایه‌های نازک است که در آن محلول کاملا شفاف حاوی نمکهای مواد مورد نظر برای لایه نشانی توسط یک گاز حامل بر روی بستر داغ اسپری می‌شود.

خواص ساختاری و شیمیایی زیر لایه بر روی خواص ساختاری و سایر خواص فیزیکی لایه های نازک تاثیر می-گذارد [٤و٥]. از آنجا که مطالعه اثر بسترهای شیشه، ITO و FTO بر روی خواص فیزیکی لایه های CZTS صورت نگرفته است، بنابراین هدف از این پژوهش تهیه این لایه ها به روش اسپری پایرولیزیز و بررسی اثر زیر لایه ها بر خواص فیزیکی آنها می‌باشد.

روش تجربی

در این پژوهش لایه‌های CZTS به روش اسپری پایرولیزیز تهیه‌شده‌اند. برای تهیه لایه‌ها از ترکیبات کلرید مس ($CuCl_2$)، استات روی ($Zn(CH_3COO)_2$)، کلرید قلع پنج آبه ($SnCl_2.5H_2O$) و تیوره ($CS(NH_2)_2$) استفاده شدند. برای تهیه محلول اسپری این مواد در ۱٤۰ ml آب دیونیزه حل شدند. نسبت مولی روی، قلع، گوگرد و مس در محلول بترتیب ۰٫۰۷، ۰٫۰۷، ۱ و ۰٫۱ بودند. محلول به مدت ۲۰ دقیقه توسط همزن مغناطیسی هم زده شد. سپس محلول توسط دستگاه اسپری پایرولیزیز در شرایط آهنگ اسپری ۱۰ ml/min، دمای بستر ۵۰۰ °C، فشار هوا ۳ atm و فاصله نازل تا بستر ۳۰ cm بر روی بسترهای داغ شیشه، ITO و FTO اسپری شد. لایه‌های تشکیل شده بر روی زیرلایه‌های شیشه، ITO و FTO بترتیب S_1، S_2 و S_3 نامگذاری شدند.

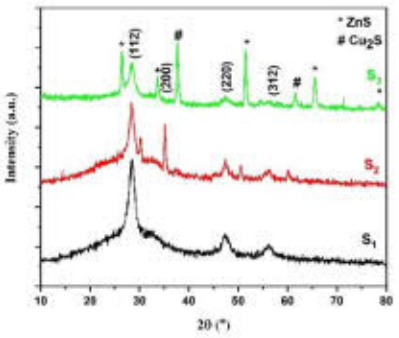
بحث و نتیجه‌گیری

مشخصه‌یابی ساختاری

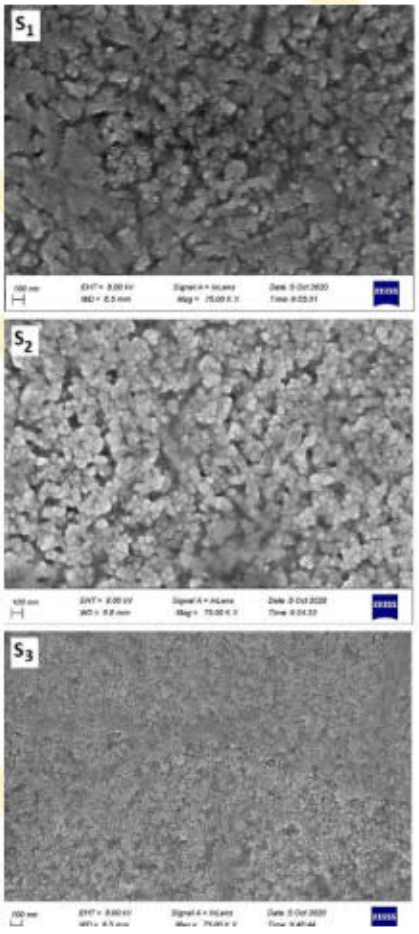
طیف‌های مقایسه‌ای پراش پرتو ایکس نمونه‌ها در شکل(۱) نشان داده شده است. این شکل نشان می‌دهد که نمونه‌ها دارای ساختار بس بلوری می‌باشند. قله ارجح (۱۱۲) مربوط به ساختار تتراگونال مربوط به فاز CZTS برای تمام نمونه ها تشکیل شده است و علاوه بر آن قله‌های مربوط به صفحات (۲۰۰)، (۲۲۰) و (۳۱۲) مربوط به فاز CZTS نیز در آنها مشاهده می‌شود که با کارت استاندارد JCPDS 00-26-0575 تطابق دارند [٦و٧]. ضمنا صفحاتی مربوط به فازهای ZnS و Cu_2S نیز در نمونه ها مشاهده می‌شود که به ترتیب با کارتهای استاندارد JCPDS 96-110-1052 [٨] و JCPDS 98-002-0560 [۳] تطابق دارند. بر روی زیر لایه شیشه فقط لایه با ساختار CZTS تشکیل شده است. ولی برای زیر لایه‌های ITO و FTO ساختار با فازهای ZnS و Cu_2S نیز مشاهده می‌شود.

ریختار نمونه‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان مطالعه شدند و تصاویر آن در شکل (۲) نشان داده شده است. این تصاویر نشان می‌دهد که سطح نمونه‌ها تقریبا بدون ترک و تخلخل و دارای دانه‌های شبه کروی می‌باشند. بیشترین و کمترین اندازه دانه ها بترتیب مربوط به نمونه های

S_1 و S_3 هستند. ضخامت نمونه‌ها با استفاده از تصاویر برش عرضی از آنها بدست آمده است و در جدول(۱) ارائه شده است.



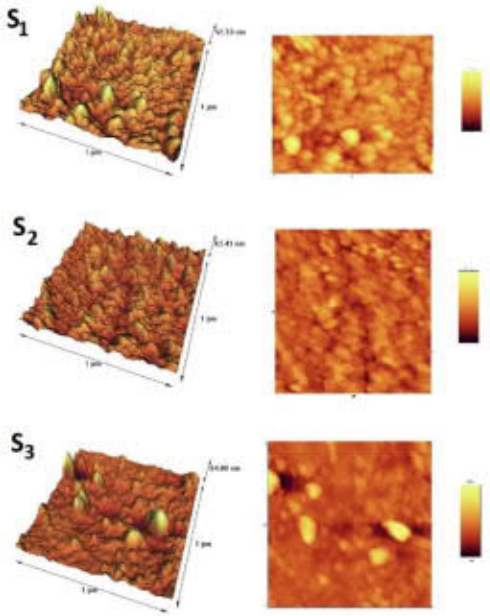
شکل ۱: طیف مقایسه‌ای XRD نمونه‌های S_1، S_2 و S_3



شکل ۲: تصاویر FESEM نمونه‌های S_1، S_2 و S_3

ریختار سطح نمونه‌ها توسط میکروسکپ نیروی اتمی نیز مطالعه شد. تصاویر سه بعدی از سطح آنها در شکل (۳) نمایش داده شده است. زبری متوسط سطح نمونه‌های S_1، S_2، و S_3 به ترتیب ۱٤٫٤۹، ۱۵٫۹۸ و ۲۸٫۸٦ نانومتر بدست آمد.

نتایج مشخصه یابی ساختاری نمونه‌ها نشان می‌دهد که خواص شیمیایی و ساختار زیر لایه‌ها بر روی ساختار بس-بلوری، فازهای بلوری، اندازه دانه ها و زبری سطح تاثیر مستقیم داشته است [۵]. علاوه بر آن انتقال حرارت از لایه های ITO و FTO بر فرآیند رشد لایه‌ها موثر است.

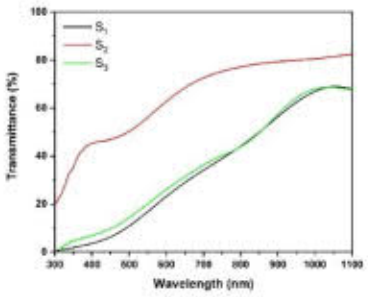


شکل ۳: تصاویر AFM نمونه‌های S_1، S_2 و S_3

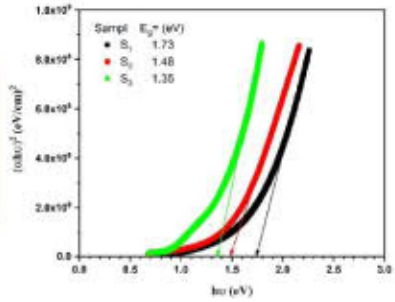
مشخصه‌یابی نوری

با هدف بررسی خواص نوری نمونه‌ها طیف سنجی UV-vis از آنها انجام شد. طیفهای مقایسه‌ای تغییرات عبور نوری آنها برحسب طول موج در شکل (٤) نمایش داده شده است. مطالعه این شکل نشان می‌دهد که بطور کلی با افزایش طول موج، عبور نوری نمونه‌ها افزایش می‌یابد. علاوه بر آن نمونه‌های S_2 و S_1 بترتیب دارای بیشترین و کمترین متوسط عبور نوری در گستره طول موجهای ۳۰۰ تا ۱۱۰۰ نانومتر می‌باشند.

گاف نوری نمونه‌ها با استفاده از رابطه تاوک بدست آمد. شکل (۵) نمودارهای مقایسه‌ای تغییرات $(\alpha h\vartheta)^2$ بر حسب hυ لایه‌های نازک را نشان می‌دهد. مقدار گاف نمونه‌ها در گستره ۱٫۳۵ تا ۱٫۷۳ eV بدست آمد [٦].



شکل ٤: نمودار مقایسه‌ای عبور نوری بر حسب طول موج نمونه‌های S1، S2 و S3



شکل ٤: نمودار مقایسه‌ای تغییرات $(\alpha h\vartheta)^2$ بر حسب hυ نمونه ها

مشخصه‌یابی الکتریکی

اندازه‌گیری مقاومت ویژه، چگالی حامل‌ها و نوع رسانش نمونه‌ها به روش واندر پاو انجام شد و نتایج آن در جدول (۱) ارائه شده است. نتایج اندازه‌گیری اثر هال نشان داد که نمونه‌ها نیمرسانای نوع p می‌باشند.

جدول ۱: مشخصات بر گرفته از نمونه‌ها

نمونه	S1	S2	S3
t (nm)	۲٤۱۲	۱۰۱۲	۱۷٤٥
p (cm^{-3})	۸٫۱۸×۱۰^{۱۷}	۱٫۸٦×۱۰^{۱۹}	۱٫۰۳×۱۰^{۱٦}
$R_s\left(\frac{\Omega}{\square}\right)$	۳۹٫۸٦	۳۷٫۰۲	۲٤٫۰۷
ρ (Ω.cm)	۹٫٦۱×۱۰^{۳}	۳٫۷٥×۱۰^{۳}	٤٫۲×۱۰^{۳}

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، لایه‌های نازک Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) به روش اسپری پایرولیزیز تهیه شدند. بررسی ساختاری لایه‌ها نشان داد که آنها ساختار پس‌بلوری با قله های مربوط به فاز CZTS دارند. مطالعه تصاویر FESEM نشان می‌دهد که لایه‌ها دارای مورفولوژی شبه دانه‌ای و همگن بوده است. گاف اپتیکی و مقاومت ویژه نمونه ها بترتیب در گستره ۱٫۳۵ تا ۱٫۷۳ eV و ۳٫۷٥×۱۰^{۳} تا ۹٫٦۱×۱۰^{۳} Ω.cm می باشند.

مرجع‌ها

[۱] Wei-Sheng Liu, Shih-Yuan Chen, Chien-Sheng Huang, Ming-Yuan Lee, "Hsing-Chun Kuo Investigation of Zn/Sn ratio for improving the material quality of CZTS thin films with the reduction of $Cu_{2-x}S$ secondary phase"; Journal of Alloys and Compounds **853**, (2021) 157237

[۲] MINA MIRZAEI, JAVAD HASANZADEH, ALI ABDOLAHZADEH ZIABARI, "Efficiency Enhancement of CZTS Solar Cells Using Al Plasmonic Nanoparticles: The Effect of Size and Period of Nanoparticles"; Journal of ELECTRONIC MATERIALS **49**, No. 12 (2020) 7168–7178

[۳] M. A. Olgar, A. Seyhan, A. O. Sarp1, R. Zan, "Impact of sulfurization parameters on properties of CZTS thin films grown using quaternary target"; J Mater Sci: Mater Electron **31**, No. 22 (2020) 20620–20631

[۴] R.N. Bhowmik, Priyanka Mitra, R.J. Choudhury, V.R. Reddy, "Substrate effect on the structural phase formation and magnetic properties of α-Fe_2O_3 and Ti doped α-Fe_2O_3 thin films"; Applied Surface Science **501**, (2020) 144224

[۵] A. M. Abdel Hakeem, H. M. Ali, M. M. AbdEl-Raheem, M. F. Hasaneen, "Study the effect of type of substrates on the microstructure and optical properties of CdTe Thin Films"; Optik **225** (2021) 165390

[۶] Ignacio Estevez Espinoza1, Yasuhiro Matsumoto Kuwabara, Mauricio Ortega Lo´pez, J. Octavio Estevez Espinoza, "Study of the semiconducting properties of Cu_2ZnSnS_4 thin films grown by ultrasonic spray pyrolysis of waterdissolved precursors"; J Mater Sci: Mater Electron **46** (2020)

[۷] Serap Yiğit Gezgin, Amina Houimi, Bedrettin Mercimek, Hamdi Şükür Kiliç, "The Effect of CZTS Ultrathin Film Thickness on the Electrical Characteristic of CZTS/Si Heterojunction Solar Cells in the Darkness and under the Illumination Conditions"; Silicon **40** (2020)

[۸] Mahdi Hajimazdarani, Ehsan Ghasali, Nima Naderi, Yasin Orooji, " Enhanced optical properties and photodetection behavior of ZnS thin film deposited by electron beam evaporation upon doping with europium oxide"; Ceramics International **46**, N0. 18 (2020) 28382-28389

شبیه سازی کاشت یون هیدروژن در مس

افشار، الهه؛ محمدی زاده، محمدرضا

آزمایشگاه پژوهشی ابررسانایی، دانشکده فیزیک دانشگاه تهران، تهران

چکیده

با توجه به اینکه تکنولوژی کاشت یون به یکی از مولفه‌های مهم پردازش ساخت نیمه هادی‌ها و سایر صنایع تبدیل شده و هم‌چنین ابزاری مهم برای تحقیقات پایه‌ای می‌باشد، در این مقاله به شبیه سازی کاشت یون هیدروژن در حدود انرژی‌های بین ۱۰ تا ۴۰ کیلوالکترون ولت در فلز مس به کمک نرم افزار SRIM پرداخته شده است. مشاهده می‌شود که با افزایش انرژی، عمق نفوذ، سطح مقطع موثر، مقدار انرژی منتقل شده به ویفر، نوسانات فونونی و نیز توان توقف افزایش می‌یابد. از طرفی با افزایش انرژی یون‌های فرودی، می‌توان کاهش میزان پس زنی یون‌ها را مشاهده نمود.

واژه های کلیدی: *کاشت یون، SRIM، شبیه سازی*

Simulation of Hydrogen ion Implantation in Copper

Afshar, Elahe ; Mohammadi zadeh, Mohammadreza

Superconductivity Research Laboratory, Department of Physics, University of Tehran, Tehran

Abstract

As ion implantation technology has became a more important component of semiconductor fabrication processing as well as other industrial applications and basic research, more and more researchers attend to work on the given field. In this paper, authors developed a simulation of Hydrogen ion implantation in the energy range of 10 to 40 keV in copper by using the SRIM software. Using the simulation, it is observed that by increasing the energy, penetration depth, effective cross-section, the transferred energy to the wafer, phonon oscillations and stopping power will be increased. On the contrast, by increasing the energy of the descending ions, a decrease in the ion rejection will be observed.

Keywords: *ion implantation, SRIM, simulation*

مقدمه

کاشت یون یک ابزار بسیار مفید برای اصلاح خواص سطحی انواع مواد است.[۱] مفهوم کاشت یون برای آلایش نیمه رسانا را اولین بار shockley در سال ۱۹۵۶ مطرح کرد و اولین دستگاه کاشت یون در سال ۱۹۷۳ طراحی گردید. در کاشت یون یک دستگاه شتاب دهنده ذرات با ولتاژ بسیار بالا، پرتو یون‌های ناخالصی را با سرعت بسیار زیاد تولید می‌کند که می‌تواند در سطح ویفر هدف نفوذ کند. سپس با برخورد یون به اتم‌های شبکه ویفر، انرژی یون از دست رفته و یون متوقف می‌شود. یون‌ها می‌توانند در صورت توقف و باقی ماندن در هدف، ترکیب اصلی هدف را تغییر داده و باعث ایجاد تغییرات شیمیایی و فیزیکی

شوند. اگر چه مس، هیدرید تشکیل نمی‌دهد، اما هیدروژن به میزان قابل توجهی در مس مایع، قابل حل است و پس از انجماد باقی مانده‌های هیدروژن در فلز جامد حل می‌شود. همچنین، ارزان و در دسترس بودن فلز مس، سبب انتخاب آن به عنوان ماده هدف در این پژوهش شده است.

جزئیات محاسباتی

با توجه به اهمیت موضوع بیان شده، در این مقاله به بررسی اثرات کاشت یون با استفاده از نرم افزار اسریم (SRIM) پرداخته شده‌است. در این روش انرژی یون‌های هیدروژن بین ۱۰ تا ۴۰ کیلو الکترون ولت در نظر گرفته شده‌است، در حالی که انرژی پیوند اتم‌های مس (با چگالی g/cm^3 ۸.۹۶) تقریبا ۳.۶ الکترون ولت است، یون‌ها می‌توانند تعداد بسیار زیادی از پیوندها را در مسیر خود بشکنند و ضمن از دست دادن انرژی، برخوردهای متوالی ایجاد کنند. [۲]

توقف یون‌ها به دو صورت توقف الکترونی و هسته‌ای صورت می‌گیرد. توقف هسته‌ای به علت برخوردهای الاستیک بین یون و هسته اتم است و سبب کاهش انرژی یون و انتقال مقداری از آن به شبکه می‌شود. این امر موجب رانده شدن اتم‌های ویفر و تغییر جهت حرکت یون می‌گردد.[۲] برای انرژی یون در هر نقطه، کمیت توقف هسته‌ای (S_n) به صورت رابطه تعریف می شود:

$$S_n(E) = \left(\frac{dE}{dX}\right)_n \qquad (1)$$

آهنگ از دست دادن انرژی، با عمقی که یون در آن جهت اسکان می یابد، نسبت مستقیم دارد.

توقف الکترونی به دلیل برخورد غیر الاستیک ناشی از تاثیر متقابل الکترون‌های شبکه و یون‌ها ایجاد می‌شود و مقدار انرژی از دست داده شده در این حالت موجب تحریک الکترون‌ها می‌شود، به طوری‌که به سطوح بالاتر انرژی می روند و یا از اتم خارج می‌شوند(پدیده یونش).[۴] بنابراین، توقف الکترونی به صورت رابطه زیر در نظرگرفته می‌شود:

$$S_e(E) = \left(\frac{dE}{dX}\right)_e \qquad (2)$$

این کمیت مشخص می کند که با حرکت یون در داخل نمونه، در هر عمقی انرژی داده شده به الکترون‌های بلور پایه چه مقدار می‌باشد.

معرفی معیاری به نام توقف می تواند در اندازه گیری تقریبی عمق نفوذ (عمق متوسط) مفید باشد، زیرا با مشخص بودن انرژی اولیه و آهنگ کاهش انرژی، می‌توان عمقی را که در آن یون فاقد انرژی است، تعیین نمود. به طور کلی توقف به شکل رابطه زیر بیان می شود:[۲]

$$S = \left(\frac{dE}{dX}\right)_e + \left(\frac{dE}{dX}\right)_n \qquad (3)$$

برای تعیین مجموع انرژی تلف شده، باید از کمیت S انتگرال گرفته شود تا مشخص شود که یون قبل از توقف کامل چه عمقی را پیموده است.

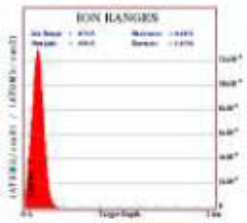
در انرژی های کم، توقف هسته ای و در انرژی های متوسط و زیاد، توقف الکترونی اهمیت دارد. هرچند که در انرژی های خیلی زیاد، توقف الکترونی نیز کاهش می یابد. علت این پدیده آن است که توقف هسته ای بستگی به برخورد بین یون و هسته اتم دارد و وقتی انرژی، و در نتیجه سرعت یون افزایش می‌یابد، احتمال برخورد کاهش می‌یابد.

در مورد توقف الکترونی نیز، اگر انرژی خیلی زیاد شود، به دلیل آن که سرعت ذرات زیاد می شود، زمان کافی برای تاثیر متقابل وجود ندارد و در نتیجه در انرژی های زیاد میزان توقف کم می‌شود. به عبارت دیگر، در هر دو نوع توقف بیشترین میزان توقف به ازای یک مقدار متوسط انرژی حاصل می‌شود. و اگر انرژی یا سرعت خیلی زیاد یا کم شود، زمینه لازم برای تماس و از دست دادن انرژی به وجود نخواهد آمد.[۵]

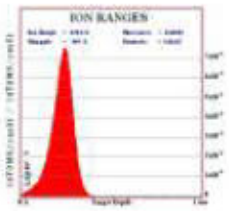
نرم افزار SRIM، (The Stopping and Range of Ions in Matter) یک ابزار مناسب برای شبیه سازی کاشت یون است که در این پروژه، از آن استفاده شده است.

نتایج و بحث

در این بخش به مقایسه دو نمونه کاشت یون هیدروژن در فلز مس در دو انرژی ۱۰ و ۴۰ کیلوالکترون ولت می‌پردازیم.

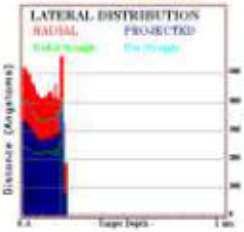


شکل ۱: نمودار توزیع یون در عمق هدف در انرژی ۱۰ کیلو الکترون ولت

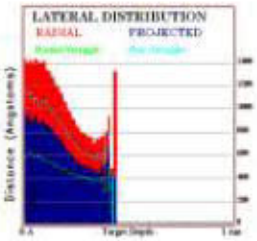


شکل ۲: نمودار توزیع یون در عمق هدف در انرژی ۴۰ کیلو الکترون ولت

همان گونه که از مقایسه نمودارهای ۱ و ۲ قابل نتیجه گیری است، با افزایش انرژی یون‌های تابشی، عمق نفوذ و میزان پخش شدن یون در ویفر افزایش یافته، و نمودار چولگی چپ پیدا می‌کند. یعنی یون‌ها به عمق بیشتری نفوذ می‌کنند.

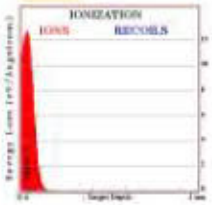


شکل ۳: نمودار توزیع عرضی یون با انرژی ۱۰ کیلو الکترون ولت

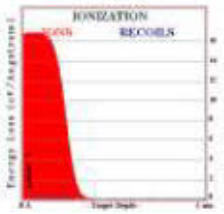


شکل ۴: نمودار توزیع عرضی یون با انرژی ۴۰ کیلو الکترون ولت

توزیع عرضی نمایش داده شده در نمودارهای ۳ و ۴ بیانگر این موضوع است که با افزایش انرژی یون، عمق نفوذ و سطح مقطع موثر کاشت یون افزایش می‌یابد.

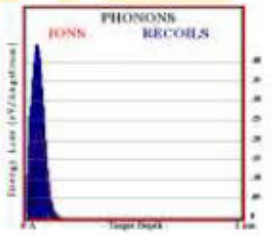


شکل ۵: نمودار انرژی از دست رفته یون های متوقف شده(قرمز) و بازگشته (آبی) با انرژی ۱۰ کیلو الکترون ولت

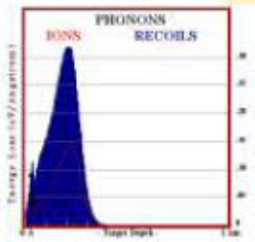


شکل ۶: نمودار انرژی از دست رفته یون های متوقف شده(قرمز) و بازگشته (آبی) با انرژی ۴۰ کیلو الکترون ولت

در نمودارهای ۵ و ۶، همان‌طور که انتظار داشتیم، با افزایش انرژی یون، برهمکنش بین یون و الکترون‌ها و هسته اتم‌های محیط هدف افزایش می‌یابد و سبب کاهش پس‌زنی یون می‌گردد. هم‌چنین اتلاف انرژی بر واحد طول نیز به علت برهم کنش بیشتر یون با محیط، تقسیم انرژی در حجم بزرگ‌تر، و یونیزاسیون بیشتر اتم های محیط توسط یون، افزایش می‌یابد.



شکل ۷: نمودار توزیع فونونی با انرژی ۱۰ کیلو الکترون ولت



شکل ۸: نمودار توزیع فونونی با انرژی ۴۰ کیلو الکترون ولت

با توجه به نمودارهای ۷ و ۸ می‌توان گفت با افزایش انرژی، نوسانات شبکه بلوری (فونون) افزایش می‌یابد.

نتیجه گیری

از آن‌جا که قرار است فرایند کاشت یون هیدروژن در فلز مس به صورت تجربی در آزمایشگاه دانشکده فیزیک انجام شود، این شبیه سازی قبل از انجام آزمایش ضروری است. بر اساس یافته های نرم افزار SRIM میتوان بیان کرد که با افزایش انرژی یون هیدروژن تابیده بر ویفر از جنس مس با زاویه تابش صفر درجه(نسبت به بردار عمود بر سطح)، عمق نفوذ، سطح مقطع موثر، مقدار انرژی منتقل شده به ویفر، نوسانات فونونی و نیز توان توقف (اتلاف انرژی بر واحد طول) افزایش می‌یابد. هم‌چنین با افزایش انرژی یون‌های فرودی، می‌توان کاهش میزان پس زنی یون‌ها را مشاهده نمود.

مراجع

[1] M.Groosky *"Ion Implantation"*, InTech. (2012)
[2] J. Ghijsen, L.H. Tjeng, J. van Elp, H. Eskes, J. Westerink, G.A. Sawatzky, M.T. Czyzyk, *"Electronic structure of Cu2O and CuO"*, Phys. Rev. B Condens. Matter. (1988)
[3] E. Rimini, *"Ion Implantation: Basic to Device Fabri Cation"*, Kluwer ACADEMIC publishers.(1995)
[4] P.walkar PD, k.DC.Nair MR, R.PM, *"Nucl.Instrum.Methods"* Elsevier. (1984)
[5] SRIM manual

بررسی طول انتشار و عمق نفوذ موج پلکسیتون سطحی بر حسب ضخامت لایه‌ی اکسیتونی در یک ساختار سه لایه‌ای

رستمی، منا ؛ بابائی، فریدون
دانشکدهٔ علوم، گروه فیزیک، دانشگاه قم، قم

چکیده

در این مقاله تنظیم پذیری جفت شدگی پلاریتون-پلاسمون سطحی واکسیتون برحسب تابعی از ضخامت لایه‌ی اکسیتونی دریک ساختار سه لایه ای در پیکربندی کریشمن بطور نظری مطالعه شده است. با تنظیم ضخامت لایه‌ی اکسیتونی از 275 تا 300nm، جدایی انرژی بین شاخه‌های پلاریتونی از 229 به 259meV افزایش و سرعت فاز نسبی شاخه‌های پلاریتونی بالاتر و پایین‌تر کاهش یافته است و مقادیر آن‌ها در محدوده‌ی 0.9 تعیین شد. همچنین مقادیر طول انتشار و عمق نفوذ برای شاخه‌ی پلاریتونی بالاتر کاهش و برای شاخه‌ی پلاریتونی پایین‌تر افزایش یافته است. مقدار بیشینه‌ی طول انتشار 3.5μm برای شاخه‌ی پلاریتونی پایین‌تر تعیین شد. مقادیر بیشینه‌ی عمق نفوذ در محیط‌های دی‌الکتریک و اکسیتونی به ترتیب 366.68nm و 18.033μm برای شاخه‌ی پلاریتونی پایین‌تر محاسبه گردید.

واژه های کلیدی: *پلکسیتون، اکسیتون، پلاریتون- پلاسمون سطحی*

Investigation of propagation length and penetration depth of surface plexciton wave via dependent of excitonic layer in a trilayer structure

Rostami, Mona; Babaei, Ferydon
Department of Physics, University of Qom, Qom

Abstract

In this paper, the tuning of surface plasmon-polariton and exciton coupling as function of excitonic layer in a trilayer structure has been studied theoretically in Kretschmann configuration. By tuning the thickness of excitonic layer from 275 to 300nm, the separation energy between polariton branches has increased from 229 to 259meV and the relative phase velocity of upper and lower polariton branches has decreased and the values of them were determined in the range of 0.90. Also the values of propagation length and penetration depth have decreased for upper polariton branch and increased for lower polariton branch. The maximum value of propagation length was determined 3.5μm for lower polariton branch. The maximum values of penetration depth in dielectric and excitonic mediums for lower polariton branch were calculated 366.68nm and 18.033μm, respectively.

Keywords: *Plexciton, Exciton, Surface plasmon- polariton*
PACS No. (78)

مقدمه

جفت شدگی قوی بین پلاسمون‌ها و اکسیتون‌ها می‌تواند منجر به تشکیل حالت‌های هیبریدی شود که پلکسیتون نامیده می‌شود [۱]. پلکسیتون دارای مدهای اپتیکی جدید است که شاخه‌های پلاریتونی بالاتر و پایین‌تر نامیده می‌شوند [۲]. در هیبرید شدگی بین مدهای پلاسمونی و اکسیتونی، پهناهای متفاوت طیف برانگیختگی آن‌ها و توانایی آن‌ها در جفت شدگی با میدان خارجی، روش‌های مختلفی را برای کنترل خواص اپتیکی سیستم‌های جفت شده فراهم می‌کند [۳]. جفت شدگی قوی در تولید قطعات اپتوالکترونیک، حسگرها و سوئیچ‌های نوری کاربردهای بالقوه‌ای دارد [٤]. نوسانگرهای پلاسمونی و اکسیتونی هر کدام دارای فرکانس مختص به خود هستند که به ترتیب با

ω_{SPP} و ω_{exc} در این کار مشخص می‌شوند و اختلاف بین آن‌ها $\delta=\omega_{SPP}-\omega_{exc}$ به فرکانس واکوکی موسوم است. قابل توجه است که در فرکانس واکوکی صفر $(\delta=0)$، جدایی انرژی بین شاخه‌های پلاریتونی بالاتر (Up) و پایین‌تر (Lp)، انرژی شکافتگی رابی (Ω_R) نامیده می‌شود [۵]. اکسیتون‌های ارگانیک از نوع فرنکل، دارای انرژی بستگی بالاتر، عمر طولانی‌تر و گشتاور دو قطبی گذار بالاتر نسبت به اکسیتون‌های غیر ارگانیک از نوع مات - وانیر هستند و در هیبرید شدگی بین مدهای پلاسمونی و اکسیتونی، اکسیتون‌های فرنکل منجر به جفت شدگی قوی با انرژی شکافتگی رابی بالا در دمای اتاق می‌شوند [۶،۷]. بدین منظور پژوهشگران برای دستیابی به جفت شدگی قوی از انباشت J شکل (J-aggregate) مولکول‌های رنگدانه TDBC نوع فرنکل استفاده کرده‌اند. مولکول‌های J-aggregate در جفت شدگی با امواج پلاریتون-پلاسمون سطحی (SPP) می‌توانند منجر به جفت شدگی قوی شوند [۸]. در این مطالعه، برانگیختگی بین SPPها و اکسیتون‌های J-aggregate در یک لایه نازک ستونی دی الکتریک با نقص ساختاری مرکزی یک لایه نازک اکسیتونی در پیکربندی کریشمن بصورت نظری و کلاسیکی با استفاده از کد محاسباتی نوشته شده در فضای متمتیکا مطالعه شده است، با ترسیم جذب اپتیکی از ساختار برحسب ضخامت‌های مختلف J-aggregate سرعت فاز، طول انتشار و عمق نفوذ شاخه‌های پلاریتونی بالاتر و پایین‌تر مورد بررسی قرار گرفته است.

مدل سازی اپتیکی

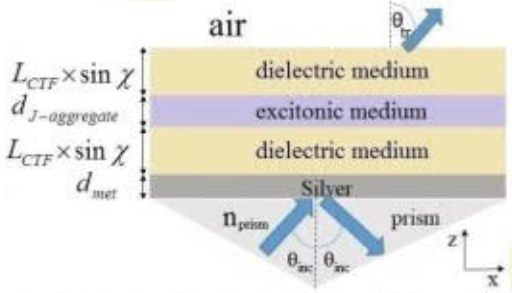
به منظور شبیه سازی اپتیکی، ساختار سه لایه‌ای به صورت شکل ۱ در پیکربندی کریشمن در نظر بگیرید. با توجه به شکل ۱ فضای $0\le z\le d_{met}$ توسط ماده‌ی همگن فلزی از جنس نقره با ضخامت 40nm پر شده است. محیط دی الکتریک لایه نازک ستونی منیزیوم فلوراید (MgF_2) است. ضخامت لایه‌های MgF_2 در بالا و پایین لایه‌ی J-aggregate، $L_{CTF}=500nm$ و ضخامت لایه‌ی J-aggregate $275nm< d_{J-aggregate}<300nm$ با گام 5nm انتخاب شده است. زاویه‌ی ستون‌های لایه نازک متخلخل (هوا و MgF_2) $\chi=20^\circ$ نسبت به محور x فرض شده است. ثابت دی الکتریک منشور (سلنایدروی) مقدار $n^2_{prism}=6.656$ می‌باشد. برای محاسبه‌ی گذردهی دی الکتریک لایه‌های نازک ستونی ناهمسانگرد، از روش همگن سازی بروگمن استفاده شده است [۹]. کسر حجمی هوا $f_v=0.8$ در نظر گرفته شده و ضریب شکست آن نیز $n_{air}=1$ می‌باشد.

تانسور گذردهی نسبی که برای محیط ناهمسانگرد دی الکتریک به دست می‌آید، به این صورت بیان می‌شود:

$$\varepsilon_{diel}=\begin{bmatrix}\cos\chi & 0 & -\sin\chi\\ 0 & 1 & 0\\ \sin\chi & 0 & \cos\chi\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\varepsilon_b & 0 & 0\\ 0 & \varepsilon_c & 0\\ 0 & 0 & \varepsilon_a\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\cos\chi & 0 & \sin\chi\\ 0 & 1 & 0\\ -\sin\chi & 0 & \cos\chi\end{bmatrix}$$

$$\Rightarrow \chi=20^\circ \qquad (۱)$$

در این کار اکسیتون‌های سطحی در فصل مشترک J-aggregate و محیط دی‌الکتریک بالا حضور دارند و امواج SPP در فصل مشترک فلز و محیط دی‌الکتریک منتشر می‌شوند، امواج SPP و اکسیتون سطحی می‌توانند ترکیب شده و موج پلکسیتون سطحی را به وجود آورند که در فصل مشترک J-aggregate و محیط دی الکتریک پایین انتشار می‌یابد. محاسبات این کار با روش ماتریس انتقال انجام شده است که جزئیات آن در کار قبلی ما و دیگران به طور مفصل آمده است [۹،۱۰]. با فرض آنکه این ساختار در معرض یک پرتو نوری به شکل موج تخت با قطبش p قرار گرفته باشد، با استفاده از شرط پیوستگی مؤلفه‌های مماسی میدان‌های الکترومغناطیسی در فصل مشترک‌ها، ضرایب عبوری و بازتابی محاسبه شده و سپس جذب اپتیکی قطبش p محاسبه شده است.

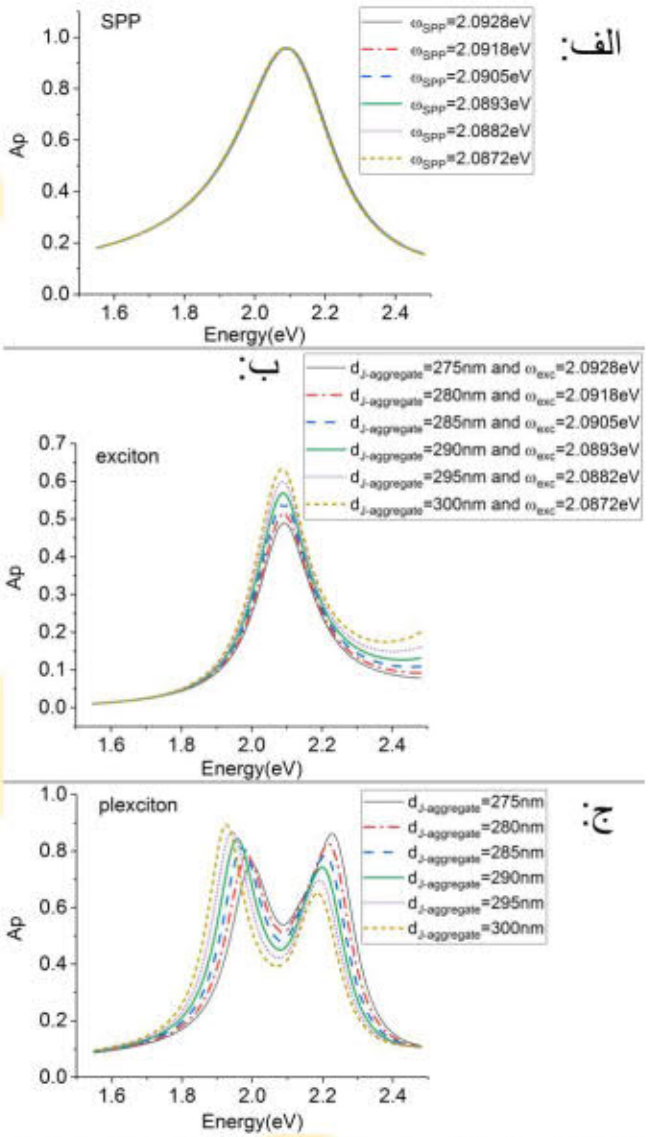


شکل ۱: ساختار سه لایه‌ای جهت جفت شدگی SPP ها و اکسیتون ها.

نتایج و بحث

محاسبات مربوط به طیف‌های جذب اپتیکی به ازای θ_{S-0} انجام شد و نتایج در شکل۲ نشان داده شده است. مقادیر فرکانس برانگیختگی SPP و اکسیتون به ازای θ_{S-0} در شکل‌های ۲-الف و ب مشخص می‌باشند. مطابق شکل۲-الف، بیشینه شدت جذب

طیف SPP به ازای مقادیر مختلف $\theta_{\delta=0}$ تقریباً یکسان است. با توجه به شکل۲-ب با افزایش $d_{J-aggregate}$، بیشینه شدت جذب طیف‌های اکسیتون از 0.49 به 0.63 افزایش می‌یابند.



شکل۲: الف. منحنی‌های جذب SPP بر حسب انرژی فوتون فرودی در $\delta=0$. ب و ج: منحنی‌های جذب اکسیتون و پلکسیتون بر حسب انرژی فوتون فرودی به ازای مقادیر مختلف $d_{J-aggregate}$ در $\delta=0$.

بیشینه شدت جذب طیف اکسیتون متناسب با تعداد اکسیتون‌های برانگیخته (N) است [۱۱] و براین اساس که $\Omega_R \propto \sqrt{N}$ است، مقدار Ω_R با افزایش بیشینه شدت جذب طیف اکسیتون بیش‌تر می‌شود [۱۱]. از هیبرید شدگی مدهای SPP و اکسیتونی، به ازای همه‌ی مقادیر $d_{J-aggregate}$، سیستم پلکسیتونی مطابق شکل۲-ج دارای مدهای پلاریتونی Up و Lp است و با افزایش $d_{J-aggregate}$ مطابق آنچه انتظار است، جدایی انرژی بین شاخه‌های پلاریتونی از 229meV به 259meV افزایش یافته است، بر این اساس انرژی شکافتگی رابی افزایش یافته و جفت شدگی قوی‌تر می‌شود.

با در نظر داشتن طول موج‌های مربوط به شاخه‌های پلاریتونی Lp و Up در $\delta=0$، نمودارهای جذب پلکسیتونی بر حسب θ ($Ap(\theta)$) برای هر شاخه رسم شد. قله‌های مربوط به شاخه‌های Up, Lp در این نمودارها نزدیک به $\theta_{\delta=0}$ رخ می‌دهند. با در نظر داشتن θهای تعیین شده، عدد موج مربوط به پلکسیتون سطحی برای شاخه‌های Up, Lp بر حسب رابطه‌ی(۲) تعیین می‌شود:

$$ksp_{Lp,Up} = k_{Lp,Up}\, n_{prism} \sin\theta + i k_{Lp,Up}\, n_{prism} \sin\gamma_{Lp,Up} \quad (۲)$$

در رابطه‌ی فوق $k_{Lp,Up} = 2\pi/\lambda_{Lp,Up}$ و γ_{Lp}, γ_{Up} پهناهای مربوط به شاخه‌های Up, Lp در $Ap(\theta)$ هستند. این روش در پیکربندی کریشمن برای انتشار امواج سطحی در فصل مشترک دو محیط می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد [۱۲]. سرعت فاز نسبی و طول انتشار مربوط به موج پلکسیتون سطحی بر حسب روابط $v/c_{Lp,Up} = k_{Lp,Up}/\mathrm{Re}[ksp_{Lp,Up}]$ و $L_{Lp,Up} = 1/\mathrm{Im}[ksp_{Lp,Up}]$ به دست می‌آیند [۱۰]. نمودارهای v/c و L مربوط به هر دو شاخه در شکل۳ نشان داده شده است. برای هر دو شاخه با افزایش $d_{J-aggregate}$، v/c کاهش می‌یابد. به این ترتیب طول عمر هر دو مد پلاریتونی Up, Lp کاهش می‌یابند، ولی شاخه‌ی Lp ($0.904 < v/c < 0.906$)، طول عمر بالاتری نسبت به شاخه‌ی Up ($0.894 < v/c < 0.900$) دارد. برای شاخه‌ی Up با افزایش $d_{J-aggregate}$، L کاهش و برای شاخه‌ی Lp با افزایش $d_{J-aggregate}$، L افزایش می‌یابد. شاخه‌ی Lp دارای مقادیر طول انتشار بالاتری نسبت به شاخه‌ی Up می‌باشد. مقدار بیشینه‌ی L_{Lp}، $3.5\mu m$ و مقدار بیشینه‌ی L_{Up}، $1.93\mu m$ تعیین شد.

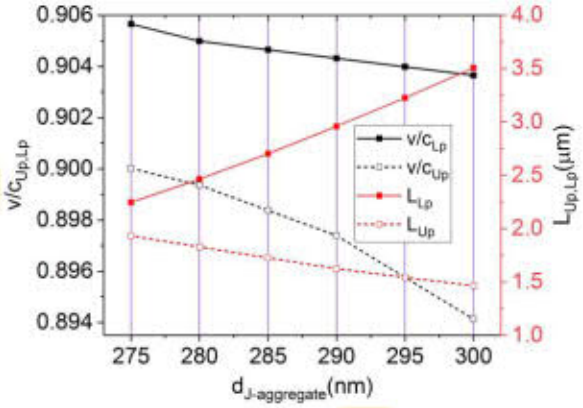
عمق نفوذ (Penetration depth) فاصله‌ای در امتداد عمود بر فصل مشترک تعریف می‌شود که دامنه‌ی میدان موج سطحی با یک ضریب e^{-1} کاهش می‌یابد. عمق نفوذ مربوط به شاخه‌های Up و Lp که در فصل مشترک محیط‌های اکسیتونی و دی الکتریک انتشار می‌یابند، از روابط زیر به دست می‌آید [۱۲]:

$$Pd^{diel.exc} = 1/\mathrm{Im}\left(\alpha^{diel.exc}\right)$$

$$\alpha^{diel}_{Lp,Up} = \sqrt{k^2_{Lp,Up}\varepsilon^{av}_{diel} - ksp^2_{Lp,Up}}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \varepsilon_{diel}^{av} = (\varepsilon_c + \varepsilon_d)/2 \\ \varepsilon_d = \varepsilon_a \varepsilon_b / (\varepsilon_a \cos^2\chi + \varepsilon_b \sin^2\chi) \end{cases} \Rightarrow \chi = 20^\circ \quad (۳)$$

$$\alpha_{Lp,Up}^{exc} = \sqrt{k_{Lp,Up}^2 \varepsilon_{exc} - ksp_{Lp,Up}^2}$$



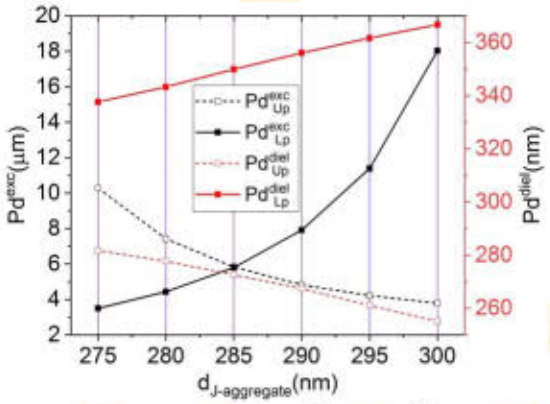
شکل۳. نمودارهای سرعت فاز نسبی و طول انتشار برای شاخه‌های پلاریتونی UP,LP به ازای مقادیر مختلف $d_{J-aggregate}$.

نمودارهای Pd^{diel} و Pd^{exc} مربوط به هر دو شاخه در شکل٤ نشان داده شده است. برای شاخه‌ی Up با افزایش $d_{J-aggregate}$، Pd^{diel} و Pd^{exc} هر دو کاهش و برای شاخه‌ی Lp با افزایش $d_{J-aggregate}$، Pd^{diel} و Pd^{exc} هر دو افزایش می‌یابند. به این ترتیب با افزایش $d_{J-aggregate}$، میزان جایگزیدگی شاخه‌ی Up افزایش و میزان جایگزیدگی شاخه‌ی Lp کاهش می‌یابد. نتایج به دست آمده از محاسبات عمق نفوذ با نتایج به دست آمده از محاسبات طول انتشار، طبق آنچه مورد انتظار است یکسان می‌باشد، زیرا با کاهش طول انتشار برای شاخه‌ی Up، میرایی مد بیش‌تر شده و میزان جایگزیدگی شاخه‌ی Up افزایش می‌یابد و با افزایش طول انتشار برای شاخه‌ی Lp، میرایی مد کم‌تر شده و میزان جایگزیدگی شاخه‌ی Lp کاهش می‌یابد [۱۳].

مقدار بیشینه‌ی Pd_{Up}^{diel}، 281.74nm و مقدار بیشینه‌ی Pd_{Lp}^{diel}، 366.68nm تعیین شدند. همچنین مقدار بیشینه‌ی Pd_{Up}^{exc}، $10.285\mu m$ و مقدار بیشینه‌ی Pd_{Lp}^{exc}، $18.033\mu m$ تعیین شدند.

نتیجه گیری

بررسی جفت شدگی SPP و اکسیتون‌های J-aggregate به صورت نظری در پیکربندی کریشمن انجام شد. افزایش $d_{J-aggregate}$ که با افزایش میزان جذب بیشینه‌ی طیف اکسیتون همراه خواهد بود، سبب تقویت انرژی شکافتگی رابی و قدرت جفت شدگی در سیستم پلکسیتونی خواهد شد. بررسی v/c نشان داد که با افزایش $d_{J-aggregate}$، طول عمر شاخه‌های Lp و Up کاهش می‌یابد و شاخه‌ی Lp طول عمر بیش‌تری نسبت به شاخه‌ی Up دارد. بررسی L و Pd نشان داد که با افزایش $d_{J-aggregate}$، میزان جایگزیدگی شاخه‌ی Up افزایش یافته و میزان جایگزیدگی شاخه‌ی Lp کاهش می‌یابد. شاخه‌ی Lp دارای L بالاتر نسبت به شاخه‌ی Up است. همچنین با افزایش $d_{J-aggregate}$، عمق نفوذ شاخه‌ی Lp افزایش یافته و عمق نفوذ شاخه‌ی Up کاهش می‌یابد.



شکل٤. نمودارهای Pd^{diel} و Pd^{exc} برای شاخه‌های پلاریتونی UP,LP به ازای مقادیر مختلف $d_{J-aggregate}$.

مرجع‌ها

[1] T. Simon, D. Melnikau, A. Sánchez-Iglesias, M. Grzelczak, L. M. Liz-Marzan, Y. P. Rakovich, J. Feldmann, and A. S. Urban, *Phys. Chem C* (2016), **120**, 22 (12226–12233).
[2] A. E. Schlather, N. Large, A. S. Urban, P. Nordlander, and N. J. Halas, *Nano Lett.* (2013), **13**, 7 (3281–3286).
[3] X. Li, L. Zhou, Z. Hao, and Q-Q. Wang, *Adv. Optical Mater* (2018), **6**, 18 (1 of 21).
[4] R. Thomas, A. Thomas, S. Pullanchery, L. Joseph, S. M. Somasundaran, R. S. Swathi, S. K. Gray and K. G. Thomas, *ACS Nano* (2018), **12**, (402-415).
[5] J. Bellessa, C. Bonnand, and J. C. Plenet, *Phys. Rev. Lett.* (2004), **93**, 3.
[6] H-S. Wei, C-C. Jaing, Y-T. Chen, C-C. Lin, C-W. Cheng, C-H. Chan, C-C. Lee, and J-F. Chang, *OSA* (2013) **21**, 18.
[7] M. Hertzog, M. Wang, J. Mony and K. Bo¨rjesson, *Chem. Soc. Rev* (2019), **48**, (937-961).
[8] T. K. Hakala, J. J. Toppari, A. Kuzyk, M. Pettersson, H. Tikkanen, H. Kunttu, and P. To¨rma¨, *Phys. Rev. Lett.* (2009), **103**, 5.
[9] A. Lakhtakia, R. Messier, Library of Congress Cataloging-in-Publication Data, SPIE—The International Society for Optical Engineering, "*Sculptured Thin Films Nanoengineered Morphology and optics*".
[10] F.Babaei, M.Rostami, Optics Communications (2019), **439**, (8–15).
[11] D. E. Go´mez, K. C. Vernon, P. Mulvaney and T. J. Davis, *Nano Letters* (2010), **10**, (274-278).
[12] T.G. Mackay, J.A. Polo, A. Lakhtakia, Electromagnetic Surface Waves: A Modern Perspective, Elsevier, Waltham, 2013, p. 95.
[13] P. Berini, *Adv. Opt. Photon* (2009), **1**, 3 (484-588).

دینامیک درهم‌تنیدگی حالت گربهٔ شبه بل در سیستم‌های کاواک-منبع دوجزئی

ساقی، زهرا[1]

[1] گروه فیزیک، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز

چکیده

حالت‌های گربهٔ شبه بل حالت‌هایی درهم‌تنیده هستند که از شکافتن برهم‌نهی حالت‌های همدوس زوج و فرد به دو مد ایجاد می‌گردند و در بسیاری از حوزه‌ها به ویژه اپتیک کوانتومی کاربرد دارند. در این مقاله، مدهای یکی از انواع چهارگانهٔ حالت‌های گربهٔ شبه بل به عنوان فوتون‌های کاواک که با منبع مستقلی اندرکنش می‌کنند، در نظر گرفته شده است. سپس با استفاده از سنجهٔ منفیت، تحول زمانی درهم‌تنیدگی این سیستم مطالعه شد و در پایان نیز نتایج بدست آمده از محاسبات و شکل‌ها مورد بحث قرارگرفتند.

واژه های کلیدی: حالت گربهٔ شبه بل، دینامیک درهم‌تنیدگی، سیستم کاواک-منبع، سنجهٔ منفیت، فوتون

Entanglement Dynamics of Quasi-Bell Cat State in Bipartite Cavity-Reservoir Systems

Saghi, Zahra[1]

[1] *Department of Physics, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz*

Abstract

Quasi-Bell cat states are entangled states that generate from the splitting of the superposed of even and odd coherent states into two modes and are used in many fields specially in quantum optics. In this work, the modes of one of the types of quasi-Bell cat states were considered as cavity photons that are affected by dissipation and interact with an independent reservoir. Then, the negativity measure was used to study the entanglement dynamics of this quantum system. Finally, the results of the calculations and figures were discussed.

***Keywords**: quasi-Bell cat state, entanglement dynamics, cavity-reservoir system, negativity measure, photon*

PACS No. 2

مقدمه

درهم‌تنیدگی کوانتومی یکی از جذاب‌ترین شاخصه‌های مکانیک کوانتومی است که در بسیاری از حوزه‌های فیزیک به ویژه در مطالعات مربوط به مادهٔ چگال و سیستم‌های بس‌ذره‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱-۶]. در سیستم‌های فیزیکی واقعی، درهم‌تنیدگی با محیط اندرکنش می‌کند و پس از گذشت مدت زمانی محدود، از بین می‌رود که در اصل در این حالت به محیط انتقال می‌یابد [۷]. امروزه مطالعهٔ دینامیک درهم‌تنیدگی یکی از موضوعات داغ و چالش‌برانگیز در اطلاعات کوانتومی و سایر حوزه‌های فیزیک به شمار می‌رود [۸،۹]. برای اطلاع از مقدار درهم‌تنیدگی موجود در حالت‌های کوانتومی، به سنجه‌های درهم‌تنیدگی نیازمندیم که درهم‌تنیدگی سیستم‌های کوانتومی را به صورت کمی محاسبه کنند. یکی از مهم‌ترین سنجه‌های درهم‌تنیدگی، سنجهٔ منفیت است [۱۰] که در بسیاری از حوزه‌های کوانتومی، کاربرد دارد [۱۱-۱۴].

حالت‌های گربهٔ شبه بل حالت‌های درهم‌تنیده‌ای هستند که از شکافتن حالت‌های همدوس زوج و فرد برهم‌نهاده به دو مد به وجود می‌آیند [۱۵،۱۶]. این حالت‌ها ساختاری شبیه به حالت‌های بل دارند با این تفاوت که پایه‌های هر مد از حالت‌های همدوس

غیرمتعامد تشکیل شده است [۱۵]. از حالت‌های گربهٔ شبه بل در مترولوژی کوانتومی، رادیوگرافی سطح مقطعی کوانتومی، اطلاعات کوانتومی و ترابرد کوانتومی که عنصر کلیدی محاسبات کوانتومی حالت‌های همدوس است استفاده می شود [۱۷-۲۰]. از آنجایی که این حالت های کوانتومی درهم‌تنیده حالت هایی با پایه های غیرمتعامد هستند، در اپتیک کوانتومی نیز به کار می‌روند [۲۱،۲۲]. در اپتیک کوانتومی مطالعات مربوط به برهم‌کنش نور و ماده که براساس مکانیزم جذب و نشر فوتون ها و با استفاده از نانو ساختارهای فوتونی قابل بررسی است، در اطلاعات کوانتومی مورد استفاده می‌باشد و به علاوه، مهندسی این منابع فوتونی، گروه تازه‌ای از سیستم‌های کوانتومی بس‌ذره‌ای را شبیه‌سازی می‌کند [۲۳]. بنابراین مطالعهٔ دینامیک درهم‌تنیدگی حالت‌های گربهٔ شبه بل به عنوان حالت‌های پرکاربرد در اپتیک کوانتومی خالی از لطف نیست [۲٤].

در اینجا برای مطالعهٔ دینامیک درهم‌تنیدگی سیستم‌های فیزیکی با استفاده از سنجهٔ منفیت، مدهای یکی از انواع حالت‌های گربهٔ شبه بل به عنوان فوتون‌های کاواک که با منبع اندرکنش می‌کنند، در نظر گرفته می‌شود. همچنین، این مطالعه می‌تواند به سایر سیستم‌های فیزیکی تعمیم داده شود.

حالت‌های گربهٔ شبه بل در سیستم‌های کاواک-منبع دوجزئی

حالت‌های همدوس گلاوبر به صورت زیر تعریف می‌شوند:

$$|\alpha\rangle = e^{-\frac{|\alpha|^2}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle \quad (۱)$$

که در آن، $|n\rangle$ حالت فوک و α نیز دامنهٔ مختلط حالت همدوس است [۱۸]. در صورت کلی، حالت‌های گربهٔ شبه بل بر حسب حالت‌های همدوس گلاوبر به صورت زیر معرفی می‌گردند:

$$|\alpha, \pm\alpha; m\rangle = N_m^{-\frac{1}{2}} \left(|\alpha, \pm\alpha\rangle + e^{im\pi} |-\alpha, \mp\alpha\rangle\right) \quad (۲)$$

که در آن، ضریب بهنجارش $N_m = 2\left(1 + e^{-4|\alpha|^2} Cos\, m\pi\right)$ و $m = 0, 1$ [۱۸]. با جایگذاری $m = 0$ و در نظر گرفتن $+\alpha$، یکی از انواع چهارگانهٔ حالت‌های گربهٔ شبه بل به صورت زیر بدست می‌آید:

$$|\alpha, \alpha, m = 0\rangle = \frac{2e^{-|\alpha|^2}}{\sqrt{2\left(1+e^{-4|\alpha|^2}\right)}} \left(|00\rangle + \alpha^2 |11\rangle\right) \quad (۳)$$

برای توصیف برهم‌کنش میان یک کاواک تک مد و منبعی با N مد، هامیلتونی زیر تعریف می‌گردد [۸]:

$$\hat{H} = \hbar\omega \hat{a}^\dagger \hat{a} + \hbar \sum_{k=1}^{N} \omega_k \hat{b}_k^\dagger \hat{b}_k + \hbar \sum_{k=1}^{N} g_k \left(\hat{a}\hat{b}_k^\dagger + \hat{b}_k \hat{a}^\dagger\right) \quad (٤)$$

اکنون موردی را در نظر می‌گیریم که مد کاواک دربردارندهٔ یک فوتون و منبع متناظر با آن نیز در حالت خلا است. بنابراین، خواهیم داشت:

$$|\varphi_0\rangle = |1\rangle_c \otimes |0\rangle_r \quad (٥)$$

که در آن، $|0\rangle_r = \prod_{k=1}^{N} |0_k\rangle_r$ [۸]. با اثر دادن هامیلتونی معرفی شده در رابطهٔ (٤) و در حد $N \to \infty$، حالت خروجی به صورت زیر بدست می‌آید:

$$|\varphi_t\rangle = \xi(t)\, |1\rangle_c |0\rangle_r + \chi(t)\, |0\rangle_c |1\rangle_r \quad (٦)$$

که در آن، $|1\rangle_r = \frac{1}{\chi(t)} \sum_{k=1}^{N} \lambda_k(t) |1_k\rangle_r$ [۷]. $\xi(t)$ و $\chi(t)$ در رابطهٔ (٦)، از راست به چپ به ترتیب، $e^{\frac{-kt}{2}}$ و $\sqrt{1 - e^{-kt}}$ است که نشان می‌دهد کاواک و منبع یک سیستم دوکیوبیتی را تشکیل می‌دهند.

اکنون دوکاواک معرفی شده در رابطهٔ (۳) در اندرکنش با دومنبع مستقل در نظر گرفته می‌شوند. حالت ابتدایی فوتون‌های کاواک و منابع متناظرشان به صورت زیر است:

$$|\psi_0\rangle = \frac{e^{-\alpha^2}}{\sqrt{1+e^{-4\alpha^2}}\sqrt{\frac{e^{2\alpha^2(1+\alpha^4)}}{1+e^{4\alpha^2}}}} \left(|0\rangle_{c_1} |0\rangle_{c_2} + \alpha^2 |1\rangle_{c_1} |1\rangle_{c_2}\right) |0\rangle_{r_1} |0\rangle_{r_2} \quad (۷)$$

با استفاده از رابطهٔ (٦) حالت تحول یافتهٔ سیستم به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$|\psi_t\rangle = \frac{e^{-\alpha^2}}{\sqrt{1 + e^{-4\alpha^2}}\sqrt{\frac{e^{2\alpha^2(1+\alpha^4)}}{1+e^{4\alpha^2}}}} \left(|0\rangle_{c_1} |0\rangle_{r_1} |0\rangle_{c_2} |0\rangle_{r_2} + \alpha^2 |\varphi_t\rangle_{c_1 r_1} |\varphi_t\rangle_{c_2 r_2}\right) \quad (۸)$$

همانطور که از رابطهٔ (۸) استنباط می‌گردد، حالت نهایی حالتی چهارکیوبیتی است. با ردگیری از ماتریس چگالی سیستم نسبت به

منبع‌ها، ماتریس چگالی دوکاواک برهم‌کنشی بدست می‌آید. خواهیم داشت:

$$\rho_{c_1c_2}=\frac{1}{1+\alpha^4}\begin{pmatrix}1+\alpha^4\chi^4 & 0 & 0 & \alpha^2\xi^2\\ 0 & \alpha^4\xi^2\chi^2 & 0 & 0\\ 0 & 0 & \alpha^4\xi^2\chi^2 & 0\\ \alpha^2\xi^2 & 0 & 0 & \alpha^4\xi^4\end{pmatrix} \quad (۹)$$

همچنین، با ردگیری از ماتریس چگالی سیستم نسبت به کیوبیت‌های کاواک، ماتریس چگالی دو منبع نیز به صورت زیر محاسبه می‌گردد:

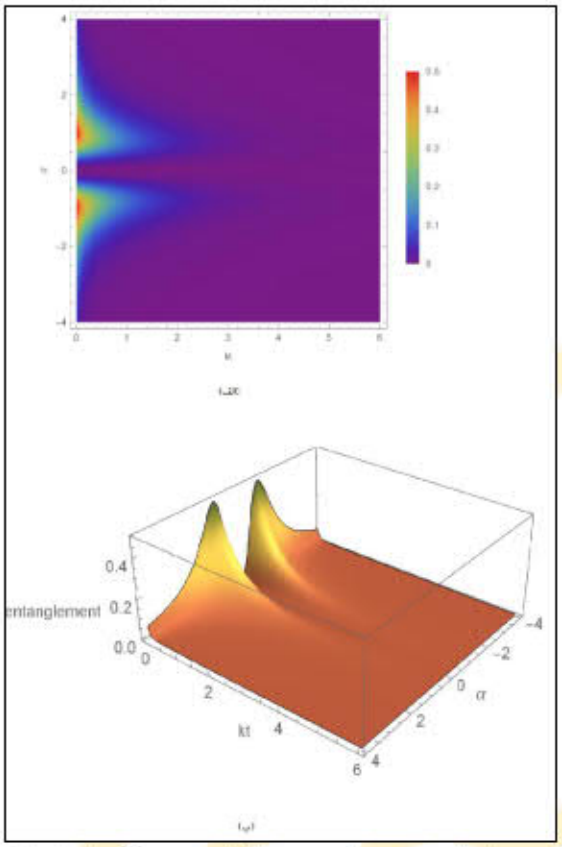
$$\rho_{r_1r_2}=\frac{1}{1+\alpha^4}\begin{pmatrix}1+\alpha^4\xi^4 & 0 & 0 & \alpha^2\chi^2\\ 0 & \alpha^4\xi^2\chi^2 & 0 & 0\\ 0 & 0 & \alpha^4\xi^2\chi^2 & 0\\ \alpha^2\chi^2 & 0 & 0 & \alpha^4\chi^4\end{pmatrix} \quad (۱۰)$$

برای مطالعهٔ درهم‌تنیدگی این سیستم، از سنجهٔ منفیت که به صورت زیر تعریف می‌شود، استفاده می‌گردد:

$$N(\rho_{AB})=\frac{\|\rho_{T_A}\|-1}{2} \quad (۱۱)$$

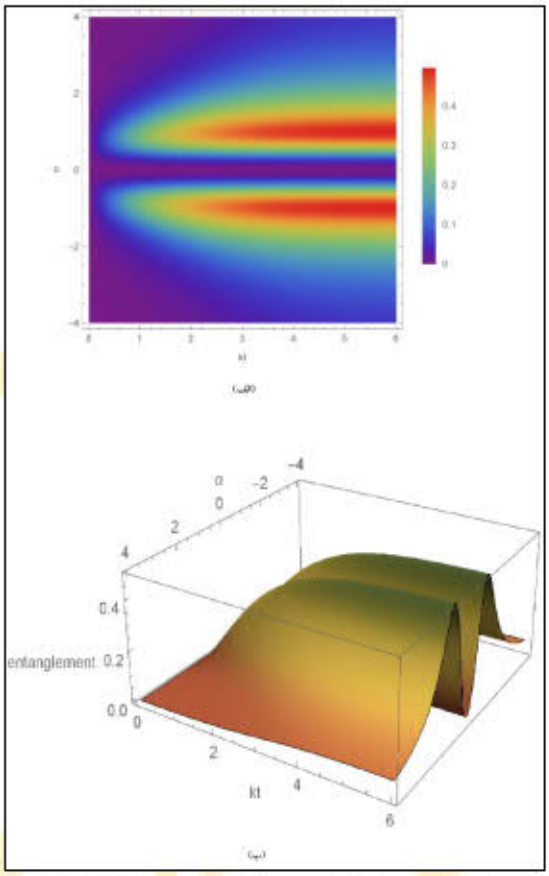
که در آن، ρ_{T_A}، ترانهادهٔ جزئی نسبت به زیرسیستم A و $\|\rho_{T_A}\|=Tr\sqrt{(\rho_{T_A})^{\dagger}\rho_{T_A}}$ [۹]. تحول زمانی درهم‌تنیدگی دوکاواک و دو منبع را نیز می‌توان با استفاده از روابط (۹)، (۱۰) و (۱۱) محاسبه نمود. در شکل۱ تحول زمانی درهم‌تنیدگی سیستم دربردارندهٔ دوکاواک بر حسب پارامتر همدوسی α و kt نشان داده شده است.

همانطور که در شکل۱ مشاهده می‌شود، در شروع زمان و $\alpha=\pm1$، درهم‌تنیدگی دوکاواک در بیشینه مقدار خود برای سیستم‌های دو کیوبیتی یعنی ۰/۵ قرار دارد و با گذشت زمان، درهم‌تنیدگی سیستم به تدریج کاهش می‌یابد تا در زمان‌های دور به صفر برسد و اصطلاحا مرگ درهم‌تنیدگی رخ دهد. همچنین سیستم دوکاواکی معرفی شده به ازای $\alpha=0$، درهم‌تنیده نیست و این پدیده مستقل از تغییرات زمان است. گفتنی است که به ازای αهای بزرگ، درهم‌تنیدگی سیستم در آغاز زمان، کمتر از ۰/۵ است که در گذر زمان نیز کاهش می‌یابد.



شکل۱: تحول زمانی درهم‌تنیدگی سیستم کاواک-منبع متشکل از حالت گربهٔ شبه بل بر حسب پارامتر همدوسی α و kt برای برهم‌کنش میان دوکاواک.

در شکل۲ تحول زمانی درهم‌تنیدگی سیستم دربردارندهٔ دومنبع بر حسب پارامتر همدوسی α و kt ترسیم شده است. همانطور که در شکل۲ ملاحظه می‌گردد، دومنبع در مبدا زمان درهم‌تنیده نیستند اما اندکی بعد درهم‌تنیده می‌شوند یا اصطلاحا تولد درهم‌تنیدگی در این سیستم رخ می‌دهد تا در زمان‌های بعد و در $\alpha=\pm1$ به ۰/۵ که بیشینه مقدار درهم‌تنیدگی سیستم‌های دوکیوبیتی است، برسد. همچنین، مطابق با انتظارمان، به ازای $\alpha=0$ مستقل از تغییرات kt، دومنبع فاقد درهم‌تنیدگی می‌باشند.



شکل۲: تحول زمانی درهم‌تنیدگی سیستم کاواک-منبع متشکل از حالت گربهٔ شبه بل بر حسب پارامتر همدوسی α و kt برای برهم‌کنش میان دومنبع.

نتیجه‌گیری

در این مقاله با در نظر گرفتن سیستم کاواک-منبع دوجزئی دربردارندهٔ حالت گربهٔ شبه بل، دینامیک درهم‌تنیدگی با استفاده از سنجهٔ منفیت بررسی و نیز تولد و مرگ درهم‌تنیدگی برای دوکاواک و دومنبع برهم‌کنشی به طور کامل مطالعه شد. طبق بررسی‌ها و همانطور که در شکل‌های ۱ و ۲ نیز مشاهده می‌گردد، در آغاز زمان و $\alpha = \pm 1$ دوکاواک در بیشینهٔ درهم‌تنیدگی سیستم‌های دوکیوبیتی یعنی ۰/۵ قرار دارند که دقیقا در همین لحظه، دومنبع فاقد درهم-تنیدگی هستند. رفته رفته و با گذشت زمان با کاهش یافتن درهم-تنیدگی دوکاواک، دومنبع درهم‌تنیده می‌شوند زیرا درهم‌تنیدگی دوکاواک به منابع متناظر آن‌ها انتقال می‌یابد. در زمان‌های دور یعنی $kt \to \infty$ مرگ درهم‌تنیدگی برای دوکاواک رخ می‌دهد و در همین زمان دو منبع به بیشینهٔ درهم‌تنیدگی خود یعنی ۰/۵ می‌رسند که این دو رویداد مستقل از α است. دو کاواک همچنین هر دوی این سیستم‌ها به ازای $\alpha = 0$، درهم‌تنیده نیستند و این پدیده مستقل از تغییرات زمان است. گفتنی است که به ازای αهای بزرگ، درهم-تنیدگی سیستم‌های کاواکی و منبعی ناچیز است و گذشت زمان اثر چندانی روی کاهش و افزایش درهم‌تنیدگی این سیستم‌ها ندارد. بنابراین با استفاده از تحلیل داده‌هایی که در این مقاله ارائه شد و با کنترل پارامتر همدوسی می‌توان این حالت را در بیشینهٔ درهم‌تنیدگی خود قرار داد و از آن در کاربردهای درهم‌تنیدگی و نیز اپتیک کوانتومی بهره جست.

مرجع‌ها

[1] A. Einstein, B. Podolsky and N. Rosen; "Can Quantum-Mechanical Description of Physical Reality Be Considered Complete?"; *Physics Review* **47**, No. 777 (1935).
[2] Z. Sun, Q. Li, F. Yu and W.H. Chan; "Application of Blind Quantum Computation to Two-Party Quantum Computation"; *International Journal of Theoretical Physics* **57**, (2018) 1864–1871.
[3] A. K. Ekert; "Quantum Cryptography Based on Bell's Theorem"; *Physical Review Letters* **67**, No. 661 (1991).
[4] Y. B. Sheng, J. Pan, R. Guo, L. Zhou and L. Wang; "Efficient *N*-Particle *W* State Concentration with Different Parity Check Gates"; *Science China Physics, Mechanics and Astronomy* **58**, (2015) 1-11.
[5] C. Zheng and S. Wei; "Duality Quantum Simulation of the Yang-Baxter Equation"; *International Journal of Theoretical Physics* **57**, (2018) 2203–2212.
[6] A. Osterloh; "*Entanglement and its Facets in Condensed Matter Systems*"; Thesis in Gottfried Wilhelm Leibniz University, (2007).
[7] P. J. Dodd and J. J. Halliwell; "Disentanglement and Decoherence by Open System Dynamics"; *Physical Review A* **69**, No. 052105 (2004).
[8] C. E. López, G. Romero, F. Lastra, E. Solano, and J. C. Retamal; "Sudden Birth versus Sudden Death of Entanglement in Multipartite Systems"; *Physical Review Letters* **101**, No. 080503 (2008).
[9] J-Z. Xu, J-B. Guo, W. Wen, Y-K. Bai and F. Yan; "Entanglement Evolution of Three-Qubit Mixed States in Multipartite Cavity-Reservoir Systems"; *Chinese Physics B* **21**, No. 080305 (2012).
[10] G. Vidal and R. F. Werner; "Computable Measure of Entanglement"; *Physical Review A* **65**, No. 032314 (2002).
[11] P. Calabrese, J. Cardy and E. Tonni; "Entanglement Negativity in Quantum Field Theory"; *Physical Review Letters* **109**, 130502 (2012).
[12] J. Lee, M. S. Kim, Y. J. Park and S. Lee; "Partial Teleportation of Entanglement in a Noisy Environment"; *Journal of Modern Optics* **47**, 2151 (2000).
[13] H. He and G. Vidal; "Disentangling Theorem and Monogamy for Entanglement Negativity"; *Physical Review A* **91**, 012339 (2015).
[14] V. Alba; "Entanglement Negativity and Conformal Field Theory: A Monte Carlo Study"; *Statistical Mechanics* **1305**, 05013 (2013).
[15] Hirota O. and Sasaki M., Entangled State Based on Nonorthogonal State, *Quantum Communication, Computing, and Measurement 3*, Kluwer Academic Publishers, 359-366, 2002.
[16] Enk S. J. Van. and Hirota O., Entangled Coherent States: Teleportation and Decoherence, *Physical Review A*, **64**, No. 022313, 2001.
[17] Joo J., Munro W. J. and Spiller T. P., Quantum Metrology with Entangled Coherent States, *Physical Review Letters*, **107**, 083601, 2011.
[18] Daoud M., Laamara R. A. and Essaber R., Quantum Correlations Dynamics of Quasi-Bell Cat States, *International Journal of Quantum Information*, **11**, No. 06, 1350057, 2013.
[19] Reut V., Mikhalychev A. and Mogilevtsev D., Data-Pattern Tomography of Entangled States, *Physical Review A*, **95**, 012123, 2017.
[20] Horoshko D. B., Patera, G. and Kolobov M. I., Quantum Teleportation of Qudits by Means of Generalized Quasi-Bell States of Light, *Optics Communications*, **447**, 67, 2019.
[21] Jeong H. and Ralph T. C., *Quantum Information with Continuous Variables of Atoms and Light*, Imperial College Press, (2007).
[22] O, Hirota; "Importance and Applications of Infinite Dimensional Non-Orthogonal Quantum"; *Journal of lasers, Optics and Photonics* **3**, No. 1000129 (2016).
[23] P. Lodahl, S. Mahmoodian, S. Stobbe, A. Rauschenbeutel, P. Schneeweiss, J. Volz, H. Pichler and P. Zoller; "Chiral Quantum Optics"; *Nature* **541**, (2017) 473-480.
[24] K. Kato; "Quasi-Bell Entangled Coherent States and its Quantum Discrimination Problem in the Presence of Thermal Noise"; *Proceedings of Quantum Communications and Quantum Imaging*, (San Diego, 2015), 9-12

تاثیر پولیش شیمیایی بر امپدانس مغناطیسی میکروسیم‌های آمورف CoFeSiB

نوروزی، ایمان؛ مرادی، مهرداد

پژوهشکده علوم و فناوری نانو، دانشگاه کاشان، کاشان

چکیده

هدف از این پژوهش بررسی تاثیر پولیش شیمیایی بر میزان امپدانس مغناطیسی و حساسیت میکروسیم‌های پایه کبالت است. به این منظور از میکروسیم‌هایی به طول ٤ سانتیمتر استفاده شده است. اندازه‌گیری امپدانس مغناطیسی در فرکانس ۸ مگاهرتز و ولتاژ ٤۰۰ میلی‌ولت انجام شد. برای پولیش نمونه‌ها از اسیدنیتریک به همراه استون استفاده شد و در هر بار آزمایش نمونه‌ها، در بازه‌های زمانی متفاوت درون اسیدنیتریک و سپس درون استون قرار گرفته‌اند. برای حصول نتایج دقیق‌تر، در هر آزمایش از یک نمونه خام مجزا استفاده شد. بخاطر اثرات سطحی. اگر نمونه‌ها، به مقدار لازم و در بازه زمانی مناسب پولیش شوند، مقدار امپدانس مغناطیسی و به طبع آن حساسیت افزایش پیدا می‌کند. نتایج نشان داد که انجام پولیش شیمیایی بیش از حد لازم، نه تنها مقدار امپدانس مغناطیسی را افزایش نمی‌دهد، بلکه تاثیر مخرب نیز دارد. نمونه‌ها در بازه‌های زمانی ۲، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۲۵ ثانیه درون اسیدنیتریک و سپس به مدت ۳۰ دقیقه درون استون قرار گرفتند. در بهترین حالت، پولیش شیمیایی ۵ ثانیه موجب شد تا امپدانس مغناطیسی به میزان ٦۹ درصد و حساسیت نمونه به مقدار ٦٤ درصد افزایش پیدا کند. امپدانس مغناطیسی ۱۰۲۰ درصد و حساسیت بالای ۱٤/۳ بر اورستد، این نمونه را گزینه مناسبی برای استفاده در حسگرهای مغناطیسی کرده است.

واژه‌های کلیدی: *امپدانس مغناطیس، میکروسیم‌های کبالت پایه، پولیش شیمیایی، حساسیت مغناطیسی*

Influence of Chemical Polishing on Magneto-Impedance of CoFeSiB Amorphous Micro-wires

Moradi. Mehrdad; Norouzi, Iman

Institute of Nanoscience and Nanotechnology, University of Kashan, Kashan

Abstract

In this paper, the effect of chemical polishing on magneto-impedance and field sensitivity of Co-based micro-wires was investigated. We used the micro wire with 4 cm in length and magneto-impedance (MI) measurements were carried out in a frequency of 8 MHz and voltage of 400 m V. The chemical polishing was performed in nitric acid and acetone. Each sample was dipped into a nitric acid at different times and then was immersed in acetone for 30 min. To increase accuracy, we used one as-cost sample in each measurement. For the surface effect, the optimum polishing led to increasing the MI and sensitivity. The experimental results show that the more polishing time, led to decreasing the MI and sensitivity as well. The samples were immersed in nitric acid for 2, 5, 10, 15, 20 and 25 second and then in acetone for 30 min. In the best time (5 s), the MI was increased by 69% and field sensitivity by 64%. The 1020 % of MI and field sensitivity over than 60 %, confirm that this sample is suitable for sensing applications.

PACS No.: 75

مقدمه

در طی سال‌های اخیر کشف اثر امپدانس مغناطیسی توانسته است زمینه جدیدی از علم را بر روی دوست داران دانش فیزیک باز کند. این اثر برای اولین بار در سال ۱۹۹۲ توسط مهری و همکارانش در سیم پایه کبالت دیده شد [۱]. به زبان ساده، امپدانس مغناطیس به شکل رابطه (۱) تعریف می‌شود:

$$MI(\%)=\frac{\Delta Z}{Z}=\left\{\frac{Z(H)-Z(H_{max})}{Z(H_{max})}\right\}\times 100 \qquad (1)$$

که در آن $Z(H)$ امپدانس اندازه‌گیری شده در حضور میدان مغناطیسی یکنواخت و $Z(H_{max})$ امپدانس اندازه‌گیری شده در میدان مغناطیسی اشباع است. تغییرات امپدانس مغناطیسی در حضور میدان مغناطیسی خارجی به دلیل اثر پوسته می‌باشد که در میدان‌های مغناطیسی متفاوت تغییر کرده و موجب تغییر در امپدانس مغناطیسی می‌گردد. شایان ذکر است که وقتی یک جریان متناوب با فرکانس بالا از یک نمونه مغناطیسی عبور می‌کند جریان به جای عبور از تمام مقطع نمونه از سطح آن عبور می‌کند که به عنوان اثر پوسته شناخته می‌شود [۲]. در واقع جریان تنها در سطح نمونه عبور می کند و به ضخامتی از سطح نمونه که جریان از آن عبور می‌کند عمق پوسته می‌گویند.

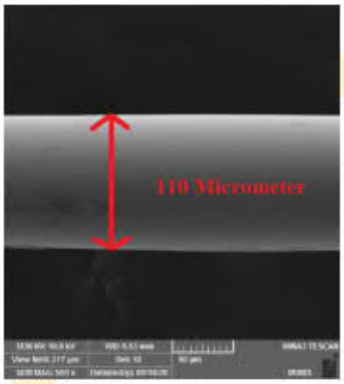
حساسیت میدان یک پارامتر کلیدی در استفاده از این نوع نمونه‌ها در حسگرهای مغناطیسی است. به تغییرات امپدانسی نمونه نسبت به تغییرات میدان مغناطیسی خارجی حساسیت میدان می‌گویند که از رابطه $S = a(\frac{\Delta Z}{Z})/aH$ به دست می‌آید. بدیهی است که هر چه نمونه حساسیت میدان بیشتری داشته باشد برای استفاده در حسگر امپدانس مغناطیسی مناسب‌تر خواهد بود، زیرا پاسخ حسگر به حضور میدان خارجی سریع‌تر خواهد بود.

امپدانس مغناطیسی در میکروسیم‌ها به این علت که از این خاصیت در حسگرها استفاده می‌شود، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. حسگرهایی که بر پایه امپدانس مغناطیسی استوارند و به حسگرهای MI معروف هستند، مزایای زیادی دارند که از مهمترین آنها ارزان بودن و حساسیت بالای این حسگرها می‌باشد. برای افزایش امپدانس مغناطیسی راهکارهای زیادی وجود دارد که در این مقاله به یکی از بهترین این روش‌ها می‌پردازیم.

در طی این آزمایش امپدانس مغناطیسی میکروسیم‌های پایه کبالت در بازه‌های زمانی متفاوت پولیش شیمیایی شده و نتایج آن مورد ارزیابی قرار گرفته است. همچنین حساسیت میکروسیم‌ها تحت تاثیر این پولیش شیمیایی اندازه‌گیری و با یکدیگر مقایسه شده است. نتایج نشان داد که با استفاده از پولیش شیمیایی می‌توان امپدانس مغناطیسی و حساسیت میدان را تا مقدار مناسبی افزایش داد. این بالا رفتن حساسیت میدان، در طراحی حسگرهای مغناطیسی اهمیت بسیار زیادی دارد.

بخش تجربی

در این آزمایش از میکروسیم‌های پایه کبالت $Co_{68.15}Fe_{4.35}Si_{12.5}B_{15}$ استفاده که از روش ذوب ریسی تهیه شده است. این روش برای تهیه میکروسیم‌های آمورف با قطرهای حدود ۱ تا ۳۰۰ میکرومتر قابل استفاده است. میکروسیم‌های انتخاب شده در این آزمایش دارای طول ٤ سانتیمتر و قطر ۱۱۰ میکرومتر بودند.



شکل ۱: عکس SEM از میکروسیم استفاده شده در آزمایش.

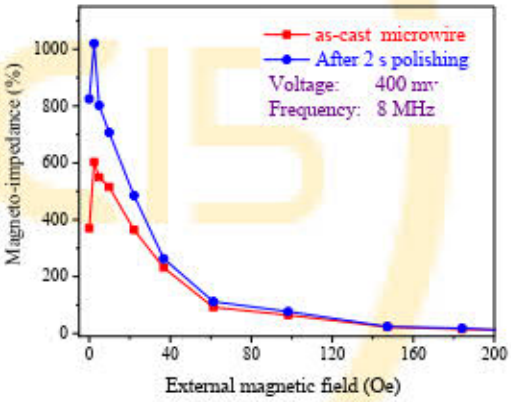
برای اندازه‌گیری امپدانس مغناطیسی نمونه روی پایه اندازه‌گیری بسته می‌شود که خود از چیدمان خاصی برخوردار است [۱]. در این چیدمان از یک مقاومت ۵۰ اهمی استفاده شده است. به کار بردن این مقاومت برای محاسبه جریان عبوری از نمونه و همچنین برای جلوگیری از آسیب رسیدن به منبع تغذیه می‌باشد زیرا مقاومت نمونه در فرکانس‌های پایین از چند اهم تجاوز نمی‌کند و باعث آسیب رسیدن به منبع تغذیه می‌شود.

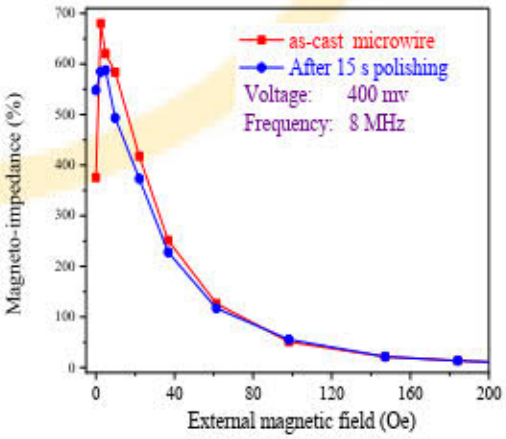
پس از بسته شدن نمونه به پایه اندازه گیری، داخل سیملوله قرار داده می‌شود و از طریق منبع تغذیه جریان مستقیم، نمونه تحت تاثیر میدان مغناطیسی ناشی از سیملوله که در جهت طولی نمونه است قرار می‌گیرد. در پایه اندازه‌گیری یک ورودی برای جریان متناوب و دو خروجی که به کانال‌های ۱ و ۲ اسیلوسکوپ متصل می‌شود، وجود دارد. برای انجام پولیش شیمیایی از اسیدنیتریک و استون استفاده شده است. در ابتدا ٦ نمونه خام را تهیه کرده و مقدار امپدانس مغناطیسی آن را اندازه‌گیری می‌کنیم. دو بشر ۱۰۰ میلی‌لیتری را برداشته و در داخل یکی از آنها اسید نیتریک (نسبت یک به هشت با اب مقطر) و داخل دیگری استون می‌ریزیم. پس از ریختن اسید نیتریک و استون در داخل بشرها، ٦ نمونه خام را به ترتیب در بازه‌های زمانی ۲، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۲۵ ثانیه در داخل اسید نیتریک

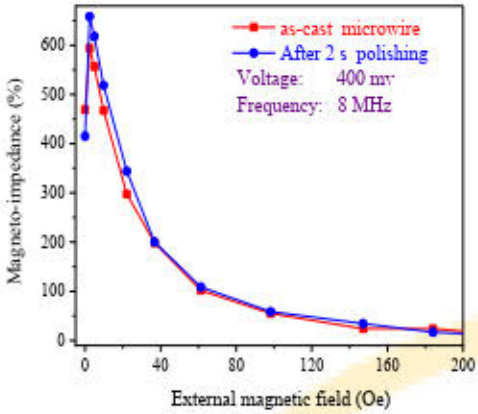
قرار می‌دهیم. سپس هر یک از نمونه‌ها به مدت ۳۰ دقیقه در داخل استون قرار می‌گیرند. باید توجه شود که نمونه‌ها پس از خارج شدن از استون آبکشی شده و بوسیله گاز نیتروژن کامل خشک شوند.

نتایج و بحث

در فرایند پولیش باید ا سیدی ا ستفاده شود که توانایی از بین بردن ناهمواری‌ها و زبری سطح نمونه‌ها را داشته باشد. از بین رفتن این ناهمواری ها باعث کاهش مقدار عمق پوسته می شود که به طور مستقیم بر روی مقدار امپدانس مغناطیسی تاثیرگذار ا ست [۳]. در مورد این نوع پولیش علاوه بر غلظت اسید مورد استفاده، زمان قرار دادن نمونه داخل اسید نیز موثر است. اگر بتوان به بهینه این دو عامل تاثیر گذار دست پیدا کرد، علاوه بر از بین رفتن ناهمواری‌های سطحی، حتی اکسیدهای سطحی نیز از بین خواهد رفت [٤].

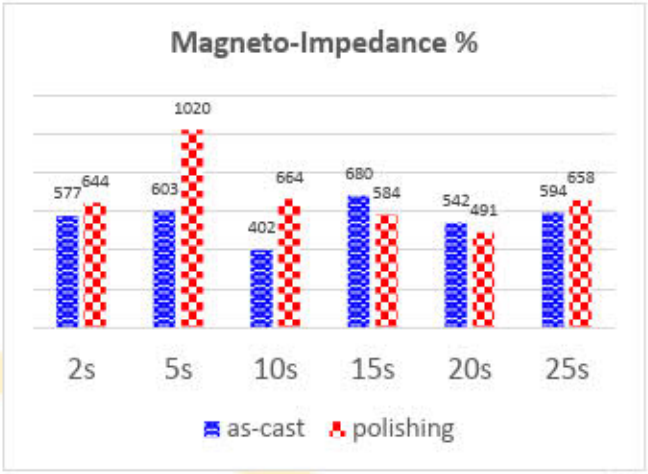






شکل ۲: مقایسه امپدانس مغناطیسی نمونه‌های خام و پولیش شده در زمان‌های ۵، ۱۵ و ۲۵ ثانیه.

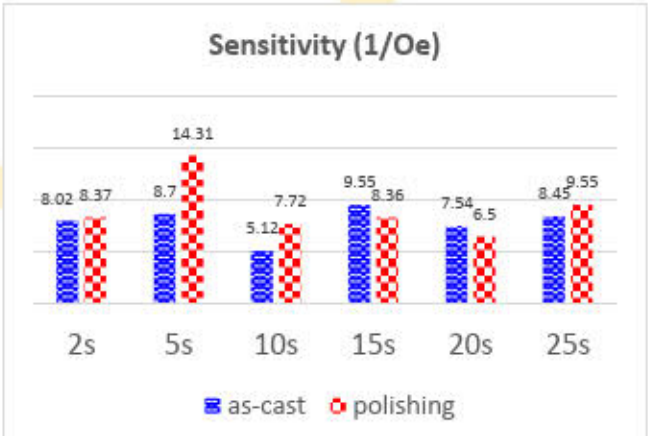
در شکل شماره ۲ روند کلی تغییرات امپدانس مغناطیسی بعد هر بار پولیش نسبت به نمونه خام برای نمونه های ۵، ۱۵ و ۲۵ ثانیه مشاهده می‌شود. به علت کمبود جا از اوردن نمودار برای زمان‌های ۲، ۱۰ و ۲۰ ثانیه اجتناب شده است. اما برای مقایسه تاثیر پولیش شیمیایی بر روی نمونه‌ها در کاربردهای حسگری، فقط بیشینه امپدانس مغناطیسی مورد بررسی قرار می‌گیرد [۵]. در شکل (۳) امپدانس مغناطیسی بیشینه برای قبل و بعد از پولیش به صورت نمودار آمده است. نتایج حاصل از این نمودار، مورد انتظار بود و پیش‌بینی در مورد پولیش شیمیایی به طور آشکار قابل مشاهده می‌باشد. قرار دادن نمونه به مدت ۲ ثانیه در داخل اسیدنیتریک موجب می‌شود امپدانس مغناطیسی از ۵۷۷ درصد به مقدار ٦٤٤ درصد افزایش پیدا کند. این مقدار افزایش نشان از قدرت بالای اسید نیتریک به عنوان ماده پولیش کننده می‌باشد که در طی این مدت کوتاه بتواند بر روی سطح نمونه اثر گذار باشد. در ادامه مشاهده شده که ۵ ثانیه پولیش شیمیایی مقدار امپدانس مغناطیسی نمونه خام را از ٦۰۳ درصد به مقدار ۱۰۲۰ درصد می‌رساند. در این مقدار پولیش، امپدانس مغناطیسی بهترین عملکرد را از خود نشان می‌دهد و امپدانس مغناطیسی ٦۹ درصد افزایش پیدا می‌کند. در ادامه ۱۰ ثانیه پولیش شیمیایی توانسته مقدار امپدانس را از ٤۰۲ درصد به مقدار ٦٦٤ درصد برساند که تاثیر کمتری را نسبت به مورد قبلی داشته است. ۱۵ ثانیه پولیش شیمیایی امپدانس مغناطیسی را از ٦۸۰ درصد به مقدار ۵۸٤ درصد کاهش داده است.



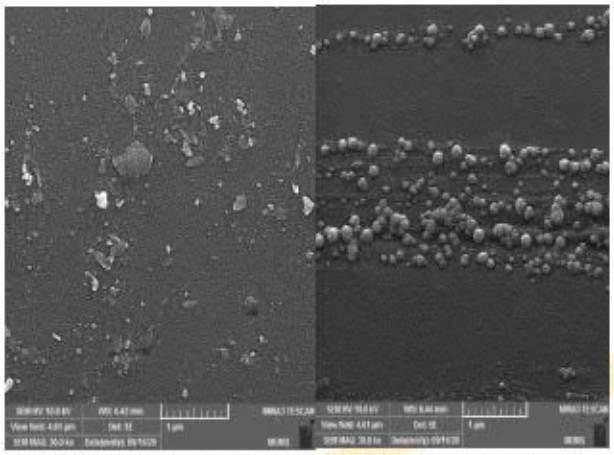
شکل۳: بیشینه امپدانس مغناطیسی نمونه‌های خام و پولیش شده در زمان‌های مختلف

از این جا اثر مخرب پولیش شیمیایی شروع شده است که آسیب رسیدن به سطح و ساختار نمونه از دلایل این کاهش امپدانس می‌باشد. پولیش ۲۰ ثانیه‌ای نمونه نیز امپدانس را از مقدار ۵٤۲ درصد به مقدار ٤۹۱ درصد کاهش داده است و در انتها ۲۵ ثانیه پولیش شیمیایی امپدانس مغناطیسی را از ۵۹٤ درصد به مقدار ٦۵۸ درصد می‌رساند.

در شکل ٤ تغییرات حساسیت مغناطیسی در هر بار پولیش شیمیایی نیز مشاهده می‌شود. همان گونه که پولیش شیمیایی ۵ ثانیه توانسته بود بیشترین تغییر را در افزایش امپدانس مغناطیسی داشته باشد، در حساسیت نیز به عنوان بهینه پولیش انتخاب می‌شود. زیرا حساسیت را از ۸/۷ به ۱٤/۳ بر اورستد رسانده است و یا به عبارتی حساسیت را به میزان ٦٤ درصد افزایش داده است.



شکل۴: مقایسه حساسیت نمونه‌های خام و پولیش شده در زمان‌های مختلف



شکل ۵: مقایسه عکس SEM نمونه خام و پولیش شده در زمان ۵ ثانیه

پس از انجام پولیش شیمیایی برای مستند بودن نقش موثر این نوع پولیش، بهینه‌ترین نوع پولیش انتخاب شد و از نمونه خام و پولیش شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) عکس برداری شد. در مقایسه دو شکل با یکدیگر مشاهده می شود که پولیش شیمیایی تاثیر چندانی در صیقلی کردن سطح نداشته است. نتایج آنالیز عنصری و بررسی مقدار اکسیژن قبل و بعد از پولیش نشان داد که از بین بردن اکسیدهای فلزی سطحی، نقش موثر تری در افزایش مقدار امپدانس مغناطیسی داشته است.

نتیجه گیری

همان طور که از ابتدا نیز انتظار می رفت مقدار لازم و مناسب پولیش نمونه‌ها توانست امپدانس مغناطیسی و حساسیت را تا مقدار زیادی افزایش دهد. بیشترین تاثیر پولیش شیمیایی در ۵ ثانیه اتفاق افتاد که امپدانس مغناطیسی و حساسیت به ترتیب تا ٦۹ و ٦٤ درصد افزایش پیدا کرد. اما ادامه پولیش شیمیایی باعث آشکار شدن اثرات منفی گردید تا جایی که میزان امپدانس مغناطیسی روند کاهشی پیدا کرد.

مرجع‌ها

[۱] موسوی، سید روح الله، «پایان نامه کارشناسی ارشد» دانشگاه کاشان، گروه نانو فیزیک، تابستان ۱۳۹۸.

[2] J. M. D. Coey, "Magnetism and magnetic materials "Cambridge University Press, New York (2009).

[3] M. Vazquez, A. Hernando,"A soft magnetic wire for sensor applications", Journal of Physics D: Applied Physics, **29**, 939 (1996).

[4] N. A. Buznikov, S. S. Yoon, C. Kim, C. O. Kim, "Model for exchange biased asymmetric giant magneto-impedance in amorphous wires" Journal of Physics D Applied Physics, **39**, 3525 (2006).

[5] M. Moradi, A. Dadsetan, S. M. Mohseni, A. Jazayeri Gharehbagh, "Magneto-impedance and Field Sensitivity of CoFeSiB Amorphous Ribbons under Applied Tensile Stress", Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, **28**, 2059–2062 (2015).

مشخصه‌یابی نمونه کپه نیمرسانای مولیبدینیت از طریق پاسخ فرکانسی

پاک مهر ، مهدی[۱]؛ فاموری، دینا[۱]؛ آستر کی، محمد حسن[۱]

[۱]دانشکده فیزیک دانشگاه شیراز، پردیس ارم دانشگاه شیراز، شیراز

چکیده

مولیبدینیت (MoS_2) به عنوان یک ماده نیمرسانای جدید می‌تواند جهت ساخت قطعات و ادوات الکترونیکی مورد استفاده قرار گیرد. قطعات الکترونیکی با پهنای باند فرکانسی بالا(GHz) به خصوص جهت ساخت قطعات و مدارهای مجتمع مخابراتی جدید مورد تحقیق می‌باشند. قطعات الکترونیکی با پهنای پاسخ فرکانسی کوچکتر را می‌توان جهت ساخت سایر قطعات الکترونیکی به کار گرفت. در این تحقیق پس از تهیه نمونه کپه مولیبدینیت و ساخت یک قطعه الکترونیکی از آن با چهار اتصال اهمی نحوه پاسخ فرکانسی نمونه در مورفولوژی کپه مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج حاصل از آزمایش فوق حاکی از پاسخ فرکانسی خطی در بازه ۱۰۰ هرتز تا ۵۰ کیلو هرتز می‌باشد که امکان ارتقا آن با تغییر نحوه ساخت بلور نیمرسانای اولیه و همچنین اتصالات اهمی مربوطه میسر می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: مولیبدینیت، پاسخ فرکانسی، قطعه الکترونیکی

Characterization of bulk Molybdenite semiconducting sample through frequency response

Pakmehr, Mehdi[1]; Famouri, Dina[1]; Asteraki, Mohammad Hasan[1]

[1] *Department of Physics, Shiraz University, Shiraz*

Abstract

Molybdenite as a novel semiconducting material could be used to fabricate electronic devices. Electronic devices with high bandwidth could be used for telecommunication IC's and related circuits. Electronic devices with lower bandwidth frequency could be implemented within common electronic circuits. In this manuscript after preparing bulk Molybdenite sample, its frequency response has been investigated in bulk morphology. The results from an electronic device sample with four Ohmic contacts made up of Molybdenite shows a linear response from 100 Hz to 50 KHz. One might enhance frequency response through changing the preparation technique of the bulk crystal as well as its Ohmic contacts.

Keywords: *Molybdenite, frequency response, electronic device*

PACS No. ۷۰

مقدمه

در سالیان اخیر تلاش برای یک ماده جایگزین سیلیکون در صنعت الکترونیک شتاب بیشتری به خود گرفته است. با توجه به صحت قانون مور در شصت سال اخیر که پیش‌بینی افزایش دو برابری تعداد ترانزیستورهای موجود در یک اینچ مربع از یک مدار مجتمع را در هر ۱۸ ماه نموده است، جهت تداوم صحت قانون فوق در سالیان آینده نیاز به پیدا نمودن یک جایگزین برای سیلیکون بیش از پیش احساس می‌گردد [1]. یک جایگزین برای این نیمرسانا، مولیبدینیت است که دارای ضریب دی الکتریک بالاتری نسبت به سیلیکون می‌باشد [2,3] و در نتیجه امکان

کوچک سازی قطعات در مقیاس نانو را در صورت امکان ساخت و فرآوری ویفر بر اساس این ماده میسر می‌نماید. مولیبدینیت دارای گاف انرژی غیر مستقیم در ناحیه مرئی (۱٫۹ الکترون ولت) طیف الکترومغناطیسی (بزرگتر از سیلیکون) می‌باشد. در صورت حل مشکل دمای ذوب بالای مولیبدینیت (در حدود ۲۵۰۰ درجه سانتیگراد) می‌توان با تهیه ویفر (مورفولوژی کپه) از جنس مولیبدینیت، به ساخت قطعات الکترونیکی و سنجش کارایی آن‌ها پرداخت. با توجه به تفاوت مولیبدینیت از نظر ساختار بلوری با سیلیکون، که دارای ساختار ورتزایت می‌باشد تغییر در خواص فیزیکی آن به ویژه خواص ترابرد ماده فوق (مانند تحرک پذیری، رسانندگی، نوع آلاییدگی و ...) نسبت به سیلیکون دور از انتظار نیست [4].

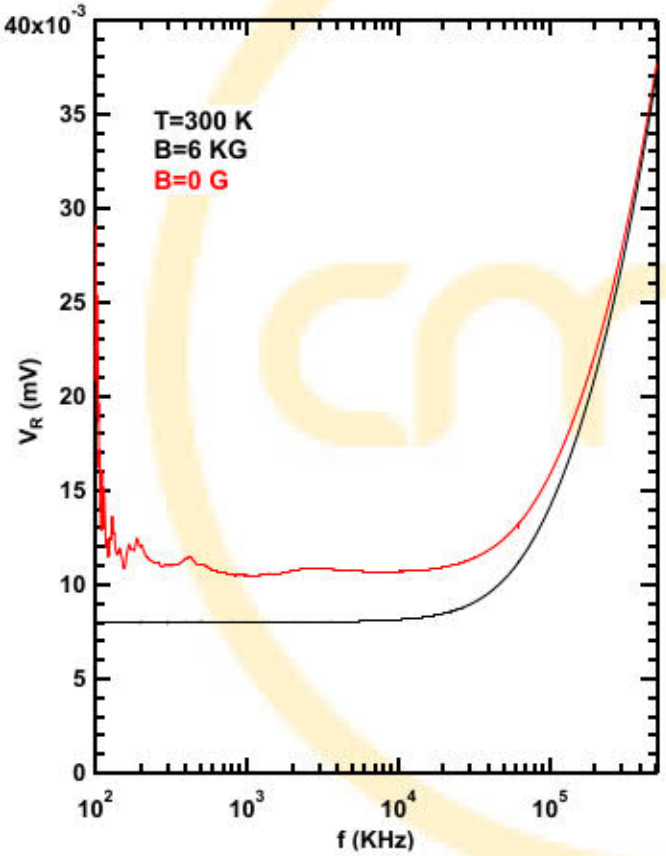
در این مقاله به بررسی پاسخ فرکانسی نمونه تهیه‌شده از مولیبدینیت به عنوان یک فاکتور مهم در پدیده ترابرد پرداخته شده است.

روش تهیه نمونه و آزمایش‌ها

بدین منظور ابتدا یک نمونه نیمرسانای کپه از مولیبدینت با استفاده از روش پلاسما اسپارک زینترینگ تهیه شده است [5,6]. سپس با استفاده از دستگاه سابش مکانیکی یک قطعه مکعب مستطیل شکل از نمونه پخت شده اولیه به ابعاد ۳×۱٫۵×۱٫۵ میلی‌متر آماده شده است. نمونه مکعب مستطیل شکل جهت بررسی خواص ترابرد نیمرسانای مولیبدینیت، بر روی یک تکه از مدار چاپی که زیر لایه مس آن توسط عمل لایه برداری با اسید زدوده شده است توسط چسب متصل گردیده است. با استفاده از چسب نقره وسیم مسی چهار اتصال اهمی در چهار وجه کناری نمونه ایجاد شده است. مقاومت همه اتصالات فوق در نمونه به صورت اهمی عمل نموده بنابراین جهت بررسی پاسخ فرکانسی آن ایده‌آل می‌باشند.

در نخستین گام مقاومت نمونه با اعمال ولتاژ مستقیم اندازه گیری شده است که در حد ۲٫۳ اهم می‌باشد و نمونه دارای رسانندگی نسبتاً بالایی می‌باشد.

جهت بررسی نحوه پاسخ فرکانسی نمونه تهیه‌شده از نیمرسانای مولیبدینیت از تکنیک لاک-این بهره برده شده است [7]. بدین منظور با استفاده از دو اتصال اهمی موجود در دو سر نمونه سیگنال ولتاژ متناوب با ریشه میانگین مربعی به میزان ۱۰۰ میلی ولت از فرکانس ۱۰۰ هرتز تا ۵۱۰ کیلو هرتز به دو سر آن اعمال گردید. با استفاده از دو اتصال اهمی دیگر (روبروی یکدیگر) سیگنال پاسخ (در حالتی که پارامترهای دخیل دیگر در آزمایش تغییری نکرده‌اند) دریافت شده و توسط دستگاه لاک-این امپلی فایر ثبت می‌گردد. شکل ۱ نتایج حاصل از آزمایش فوق را نمایش می‌دهد.



شکل ۱ : نمودار پاسخ فرکانسی قطعه الکترونیکی تهیه شده از MoS_2 با چهار اتصال اهمی (مقیاس محور افقی لگاریتمی است)

با افزایش فرکانس، سیگنال دریافتی (خط قرمز رنگ) از قطعه مورد آزمایش از میزان حدودا ۱۲ میلی ولت در فرکانس‌های پایین به میزان ۴۳ میلی ولت در فرکانس‌های بالاتر افزایش می‌یابد. این موضوع بیانگر پاسخ بهتر فرکانسی قطعه فوق در محدوده فرکانس-

های بالاتر می‌باشد. در محدوده فرکانس‌های پایین تر (تا ۵۰۰ هرتز) در سیگنال دریافتی نویز و نوساناتی دیده می‌شود که مربوط به اتصالات اهمی تحت عنوان نویز فلیکر (1/f) می‌باشد [8]. علاوه براین پاسخ فرکانسی نمونه فوق در دمای اتاق با اعمال میدان مغناطیسی (به میزان ٦ کیلو گاوس) نیز اندازه‌گیری شده است (نمودار سیاه رنگ در شکل۱). در این حالت سیگنال به صورت ایده‌آل‌تری نسبت به حالت قبل و بدون نوسانات در سیگنال اندازه‌گیری شده است. همانطور که از نمودار بر می‌آید با اعمال میدان مغناطیسی در محدوده فرکانس‌های پایین سیگنال کوچکتر (۸ میلی ولت) بوده اما نسبت سیگنال به نویز بالاتر می‌باشد. در محدوده فرکانس‌های بالاتر پاسخ فرکانسی و نسبت سیگنال به نویز برای هر دو حالت یکسان می‌باشد.

با در نظر گرفتن نحوه آماده‌سازی نمونه نیمرسانای کپه مولیبدینیت (روش سینترینگ) نمونه از نظر مورفولوژی دارای ساختار دانه دانه‌ای شکل با ابعاد میکرومتری می‌باشد. ساختار فوق در پراکندگی حامل‌های بار و رفتار پاسخ نمونه در فرکانس‌های مختلف تاثیر گذار می‌باشند [9].

نتیجه گیری

در این متن به بررسی پاسخ فرکانسی یک قطعه الکترونیکی تهیه شده از مولیبدینیت به عنوان یک خاصیت ترابردی پرداخته شده است. این آزمایش در حضور و عدم حضور میدان مغناطیسی انجام شده است. نمونه در فرکانس‌های بالا دارای پاسخ بهتری نسبت به فرکانس‌های کمتر می‌باشد که به صورت خطی مقیاس می‌شود. پاسخ در حضور میدان از نظر کیفی بهتر از حالت عدم وجود میدان می‌باشد. با توجه به رسانندگی الکتریکی بالا و همچنین ثابت بودن پاسخ فرکانسی قطعه فوق در بازه فرکانسی پایین، امکان ساخت قطعات الکترونیکی با کارایی در فرکانس‌های کم با استفاده از مولیبدینیت و این روش ساخت میسر می‌باشد.

سپاسگزاری

نویسندگان از همکاری سرکار خانم کاظمی صمیمانه تشکر می‌نمایند.

مرجع‌ها

[1] Gordon E. Moore; "Cramming more components onto integrated circuits" *Electronics* **38**, (1965) 80

[2] K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan and T. F. Heinz; "Atomically thin MoS_2: A New direct-gap semiconductor"; *Phys. Rev. Lett.* **105**, (2010) 136805.

[3] Rui Cheng, Shan Jiang, Yu Chen, Yuan Liu, Nathan Weiss, Hung-Chieh Cheng, Hao Wu, Yu Huang and Xiangfeng Duan; " Few-layer molybdenum disulfide transistors and circuits for high-speed flexible electronics"; *Nat. commun.* **5**, (2014) 5143.

[4] Peter Yu and Emanuel Cardona; "Fundamentals of Semiconductors "; 2nd edition, Springer publisher, (2005) chpt 5

[۵] پاک مهر، مهدی، فهندژ، مارال، «ساخت و بررسی مقدماتی نمونه بالک مولیبدینیت» *مقاله نامه نهمین کنفرانس ملی خلا ایران* ، پاییز ۱۳۹۸، صفحه ٤٧ تا ٥٠.

[6] Masao Tokita; "Trends in Advanced SPS Spark Plasma Sintering Systems and Technology"; *J. of Soc. of Powder Tech. Jpn.* **30**, (1993) 790.

[7] Bert Voigtlander; "*Atomic force microscopy*"; 1st edition, Springer Publisher, (2019) 119-123

[8] A. van der Zeil; "Flicker noise in electronic devices"; *J. of Advances in electronics and electron physics.* **49**, (1979) 225.

[9] M. H. Brodsky; "*Amorphous Semiconductors*"; 2nd edition, Springer Publisher, (1985) ۱۳۲

بررسی رفتار ضرایب بازتاب اندریو در اتصال فرومغناطیس-ابررسانا بر پایه نیمه فلز وایل نوع دوم

عزیزی، علیرضا؛ عبداللهی پور، بابک

گروه فیزیک ماده چگال، دانشکده فیزیک دانشگاه تبریز، تبریز

چکیده

ما رفتار ضرایب بازتاب اندریو در فصل مشترک یک اتصال شامل نیمه فلز وایل فرومغناطیسی (نوع دوم)- نیمه فلز وایل ابررسانا (نوع دوم) را مورد مطالعه قرار داده‌ایم. نتایج ما نشان می‌دهند که ضرایب بازتاب اندریو بازگشتی و آینه‌ای با تغییر مقدار انرژی تبادلی، بازای مقادیر متفاوتی از پارامتر کج شدگی نواری و پتانسیل شیمیایی نیمه فلز وایل نوع دوم تغییرات قابل ملاحظه‌ای از خود نشان می‌دهد. در حالت کلی افزایش انرژی تبادلی سبب تضعیف بازتاب اندریو بازگشتی شده و در مقابل بازتاب اندریو آینه‌ای را تقویت می‌کند. طوری که بازای انرژی‌های تبادلی بزرگ بازتاب اندریو بازگشتی به صفر میل می‌کند در حالی که بازتاب اندریو آینه‌ای به یک نزدیک می‌شود.

واژه های کلیدی: *نیمه فلز وایل نوع دوم، ابررسانا، بازتاب اندریو بازگشتی و آینه ای، انرژی تبادلی.*

Investigation of the behavior of Andreev reflection coefficients in ferromagnet-superconductor junction based on type-II Weyl semimetal

Azizi, Alireza; Abdollahipour, Babak

Department of condensed matter physics, Faculty of Physics, University of Tabriz, Tabriz

Abstract

We study the behavior of the Andreev reflection coefficients at the interface of a junction consisting of a ferromagnetic Weyl semimetal (type II) and a superconducting Weyl semimetal (type II). Our results show that by changing the exchange energy the values of the retro and specular Andreev reflection coefficients show considerable variation for different values of the band tilting parameter and the chemical potential of ferromagnetic Type-II Weyl semimetal. In general, increasing the exchange energy cause to suppression of the retro Andreev reflection and in turn it leads to enhancement of the specular Andreev reflection. For large values of the exchange energy the retro Andreev reflection tends to zero, while the specular Andreev reflection approaches to one.

Keywords: Type-II Weyl semimetal, superconductor, retro and specular Andreev reflection, exchange energy

PACS No.

مقدمه

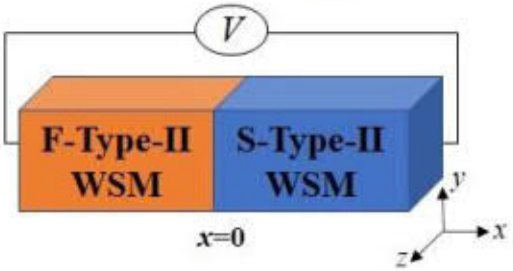
یک نیمه فلز وایل یک فاز توپولوژیکی سه بعدی از ماده است که در آن نوارهای رسانش و ظرفیت در منطقه اول بریلوئن در نقاطی موسوم به گره‌های وایل در نزدیکی انرژی فرمی بهم می رسند[1-2]. در این مواد در نتیجه شکست تقارن وارونی زمان یا فضا هر تک فرمیون دیراک تبهگن در اثر وجود برهمکنش های مغناطیسی ذاتی بصورت دو فرمیون وایل با کایرالیتی متضاد هم درمی‌آید[3]. این گره‌ها را می‌توان بعنوان تک قطبی‌های مغناطیسی با قطب‌های مخالف هم در فضای تکانه در نظر گرفت[4]. در نیمه فلزات وایل، پاشندگی نوارها در فضای اندازه حرکت سه بعدی حول نقاط وایل به صورت خطی می‌باشد. اگر مخروط وایل نسبت به سطح فرمی دارای کج شدگی باشد نیمه فلز وایل نوع دوم را خواهیم داشت. وجود این مواد توپولوژیکی با استفاده از روش تجربی اسپکتروسکوپی گسیل تابش با تفکیک زاویه‌ای (ARPES)

تایید شده است. این مواد بدلیل ساختار نواری توپولوژیکی شان خواص فیزیکی منحصربفردی همچون مقاومت مغناطیسی منفی، اثر هال غیر عادی و اثر مغناطیسی کایرال[7-5] را سبب می شوند. بازتاب اندریو فرایندی است که در آن یک الکترون فرودی از سمت فلز نرمال به داخل یک ابررسانا بصورت یک حفره بازتابیده می شود. اخیرا امکان ایجاد حالات ابررسانایی از طریق آلایش یا اثر القای مجاورت در نیمه فلزات وایل مورد بررسی قرار گرفته است[8].

در این مقاله ما قصد داریم رفتار دامنه بازتاب‌های اندریو بازگشتی و آینه‌ای را در سیستم فرومغناطیس-ابررسانا بر پایه نیمه فلز وایل نوع دوم را با استفاده از رویکرد پراکندگی و حل معادله بوگولیوبوف-دژن مورد بررسی قرار دهیم.

مدل سازی و روش محاسبات

سیستمی مطابق شکل (1) را در نظر می‌گیریم که در آن ناحیه فرومغناطیس در مختصات $x \le 0$ و ناحیه ابررسانا در $x \ge 0$ قرار گرفته است. شرایط میدان متوسط برای ابررسانایی ایجاب می‌کند که رابطه $U_0 + \varepsilon_F \gg \Delta_0$ را داشته باشیم که در آن U_0 پتانسیل الکتروستاتیک مربوط به ناحیه ابررسانا، ε_F انرژی فرمی و Δ_0 پتانسیل جفت ابررسانایی می‌باشد. فرض بر این است که U_0 خیلی بزرگ و Δ_0 در ناحیه ابررسانا مقدار ثابتی داشته باشد.



شکل 1: نمایش طرحواره سیستم متشکل از ناحیه 1) نیمه فلز وایل فرومغناطیس نوع دوم (سمت چپ)، 2) ناحیه ابررسانا از جنس نیمه فلز وایل نوع دوم (سمت راست)

هامیلتونی نیمه فلز وایل نوع دوم در نزدیکی نقاط وایل $+k_0$ و $-k_0$ را می‌توان بصورت زیر نوشت:

$$H_+(k) = \hbar v_1 k_x \sigma_x + \hbar v_2 (k_x \sigma_x + k_y \sigma_y + k_z \sigma_z) \quad (1)$$
$$H_-(k) = -\hbar v_1 k_x \sigma_x - \hbar v_2 (k_x \sigma_x - k_y \sigma_y + k_z \sigma_z)$$

که در اینجا بردار موج k نسبت به گره‌های وایل می‌باشد. $\sigma_{x,y,z}$ و σ_0 به ترتیب ماتریس‌های پاولی و ماتریس واحد می‌باشند. v_2 سرعت فرمی و علامتش تعیین کننده کایرالیتی گره وایل می‌باشد. کج شدگی نوار توسط پارامتر v_1 توصیف می‌شود و v_1 و v_2 مثبت فرض می‌شوند. جهت اینکه شرط نوع دوم بودن نیمه فلز وایل برقرار باشد باید $v_1 > v_2$ باشد. باید توجه داشت که هامیلتونی طوری انتخاب شده است که تقارن وارونی زمان حفظ ولی تقارن وارونی فضا شکسته باشد[9]. هامیلتونی بوگولیوبوف-دژن برای فاز ابررسانایی بصورت زیر نوشته می‌شود:

$$H_{BdG} = \begin{pmatrix} H_+(k) - \mu(x) & \Delta(x) \\ \Delta^*(x) & -H_-^*(k) + \mu(x) \end{pmatrix} \quad (2)$$

که در آن $\mu(x) = U_0$ و $\Delta(x) = \Delta_0$ به ترتیب پتانسیل شیمیایی و پتانسیل جفت ابررسانایی می‌باشند. به خاطر وجود تقارن دورانی در سطوح هم انرژی حول محور x ، فرض می کنیم $k_z = 0$ باشد. با حل معادله بالا می‌توان به ویژه مقادیر و ویژه توابع مربوط به ناحیه ابررسانا دست یافت.

$$\Psi_{x\pm}(r) = \left(e^{i\beta} \quad \pm e^{i\beta} \quad 1 \quad \pm 1\right)^T \exp(ik_{x\pm}x + ik_y y) \quad (3)$$
$$\beta = \begin{cases} \cos^{-1}(\varepsilon/\Delta) & \varepsilon/\Delta \le 1 \\ -i\cosh^{-1}(\varepsilon/\Delta) & \varepsilon/\Delta > 1 \end{cases}$$
$$k_{x\pm} \approx \frac{U_0 + i\Delta\sin\beta}{\hbar(v_1 \pm v_2)}$$

هامیلتونی برای ناحیه غیرابررسانا را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$H_{BdG} = \begin{pmatrix} H_+ - \mu - \sigma_h & 0 \\ 0 & -H_+ + \mu + \bar{\sigma}_h \end{pmatrix} \quad (4)$$

که در اینجا $\bar{\sigma} = -\sigma$ و h و μ به ترتیب انرژی تبادلی و پتانسیل شیمیایی مختص به ناحیه فرومغناطیس می‌باشند. با حل معادله 4،

ویژه مقادیر انرژی و ویژه توابع را برای ناحیه فرومغناطیس بدست می آوریم.

$$\Psi^{\sigma}_{\pm}(r)=\left(\pm k^{\sigma}_{\pm}+k_y \quad k^{\sigma}_{\pm}+ik_y \quad 0 \quad 0\right)^{T}\exp(ik^{\sigma}_{\pm}x+ik_y y+ik_z z) \tag{5}$$

$$\Psi^{\bar{\sigma}}_{\pm}(r)=\left(0 \quad 0 \quad \mp k^{\prime\bar{\sigma}}_{\pm}+k_y \quad k^{\prime\bar{\sigma}}_{\pm}+ik_y\right)^{T}\exp(ik^{\prime\bar{\sigma}}_{\pm}x+ik_y y+ik_z z)$$

$$k^{\sigma}_{x\pm}=\frac{v_1(\varepsilon+\mu-\sigma h)\mp v_2\sqrt{(\varepsilon+\mu-\sigma h)^2+h^2(v_1^2-v_2^2)(k_y^2+k_z^2)}}{h^2(v_1^2-v_2^2)}$$

$$k^{\prime\bar{\sigma}}_{x\pm}=\frac{-v_1(\varepsilon-\mu+\bar{\sigma}h)\pm v_2\sqrt{(\varepsilon-\mu+\bar{\sigma}h)^2+h^2(v_1^2-v_2^2)(k_y^2+k_z^2)}}{h^2(v_1^2-v_2^2)}$$

$$k^{\sigma}_{\pm}=\sqrt{k^{\sigma 2}_{x\pm}+k_y^2+k_z^2};k^{\prime\bar{\sigma}}_{\pm}=\sqrt{k^{\prime\bar{\sigma}2}_{x\pm}+k_y^2+k_z^2}$$

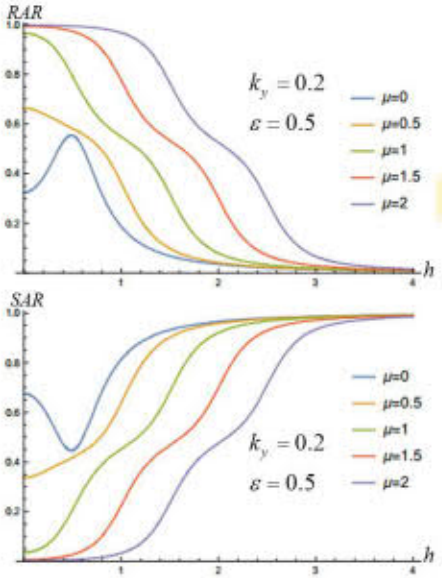
با استفاده از شرط پیوستگی توابع موج در فصل مشترک فرومغناطیس/ابررسانا و اعمال شرط پیوستگی توابع موج در $x=0$ ، ضرایب بازتاب اندریو به دست می آیند.

$$\Psi^{\sigma}_{e+}+r^{\sigma}_{ae}\Psi^{\bar{\sigma}}_{h-}+r^{\sigma}_{ae}\Psi^{\bar{\sigma}}_{h+}=a\Psi_{e+}+b\Psi_{e-} \tag{6}$$

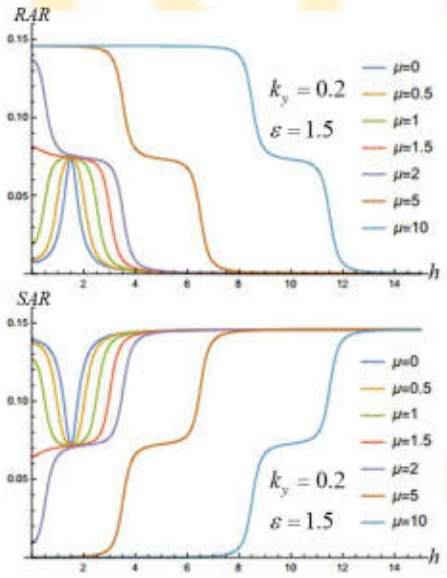
باید توجه داشت که به دلیل کج شدگی نواری در این اتصال بازتاب اندریو بازگشتی (r^{σ}_{ae}) و آینه ای (r^{σ}_{ae}) بطور همزمان رخ می دهند. رفتار دامنه بازتاب اندریو بازگشتی (RAR) و آینه-ای(SAR) بر حسب تابعی از انرژی تبادلی (h) و به ازای مقادیر مختلف پتانسیل شیمیایی و پارامتر کج شدگی نواری، بترتیب در اشکال [2] ،[3]، [4] و [5] قابل مشاهده است. منظور از دامنه بازتاب بازگشتی و آینه ای بترتیب، میانگین آنها برای دو حالت $\sigma=\pm 1$ می باشد. در صورت لزوم مقدار سرعت فرمی $v_2=1$ ، پتانسیل جفت ابررسانایی $\Delta_0=1$، $\sigma=\pm 1$ (بسته به جهت اسپینی ذره فرودی از سمت فرومغناطیس) ، پتانسیل شیمیایی سمت ابررسانا $U_0=100$ و مقدار پارامتر کج شدگی نواری در حالت پیش فرض $v_1=2$ در نظر گرفته شده است.

نتیجه گیری

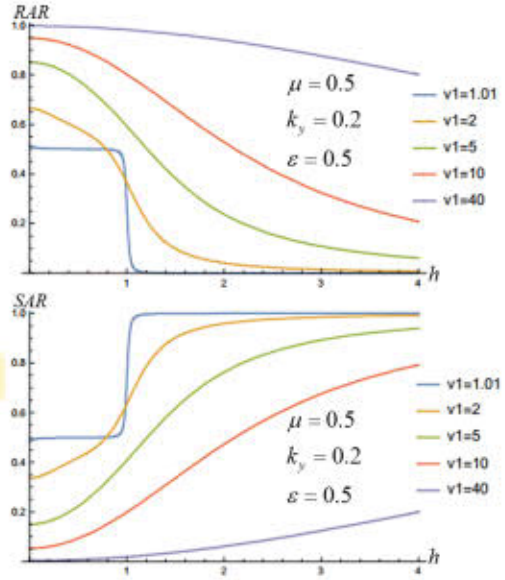
در این مقاله رفتار دامنه بازتاب‌های اندریو بازگشتی و آینه ای را در سیستمی متشکل از فرومغناطیس-ابررسانا بر پایه نیمه فلز وایل نوع دوم را با استفاده از رویکرد پراکندگی و حل معادله



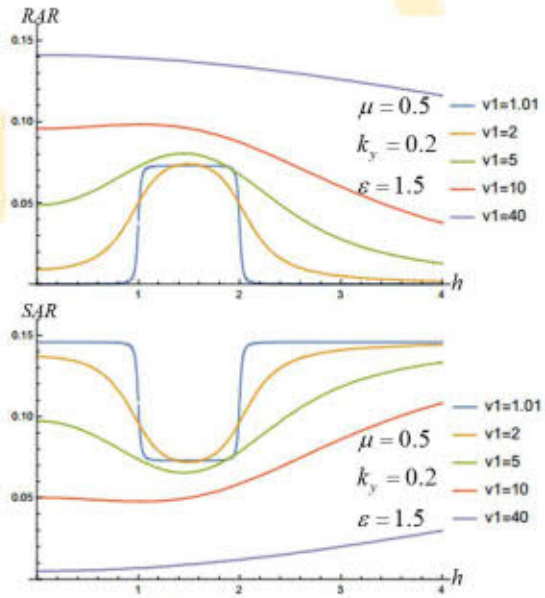
شکل 2: رفتار دامنه بازتاب اندریو بازگشتی(RAR) و آینه ای(SAR) بر حسب انرژی تبادلی(h) به ازای پتانسیل‌های شیمیایی $\mu=0,0.5,1,1.5,2$ و $\varepsilon/\Delta\le 1$.



شکل 3: رفتار دامنه بازتاب اندریو بازگشتی(RAR) و آینه ای(SAR) بر حسب انرژی تبادلی(h) به ازای پتانسیلهای شیمیایی $\mu=0,0.5,1,1.5,2,5,10$ و $\varepsilon/\Delta>1$.



شکل 4: رفتار دامنه بازتاب اندریو بازگشتی(RAR) و آینه ای(SAR) بر حسب انرژی تبادلی(h) به ازای پارامتر کج شدگی نواری $v_1 = 1.01, 2, 5, 10, 40$ و $\varepsilon / \Delta \leq 1$.



شکل 5: رفتار دامنه بازتاب اندریو بازگشتی(RAR) و آینه ای(SAR) بر حسب انرژی تبادلی(h) به ازای پارامتر کج شدگی نواری $v_1 = 1.01, 2, 5, 10, 40$ و $\varepsilon / \Delta > 1$.

برگولیوبرف-دژن مورد بررسی قرار داده ایم. نتایج به دست آمده نشان می دهد که صرفنظر از اینکه انرژی ذره بیشتر یا کمتر از گاف ابررسانایی باشد، با افزایش مقدار پتانسیل شیمیایی نیمه فلز وایل فرومغناطیس، همواره به ازای یک مقدار معینی از انرژی تبادلی مقدار دامنه بازتاب اندریو بازگشتی(RAR) افزایش و دامنه بازتاب آینه‌ای(SAR) کاهش می‌یابد (شکل 2 و3). برای $\varepsilon / \Delta \leq 1$ با افزایش مقدار انرژی تبادلی، دامنه RAR رفته رفته کاهش یافته و در انرژی‌های تبادلی بزرگ به سمت صفر میل می‌کند در حالی که دامنه SAR افزایش یافته و به سمت یک میل می‌کند. این فرایند برای $\varepsilon / \Delta > 1$ اندکی متفاوت است. در این حالت به ازای $\mu < \varepsilon$، RAR افزایش و بعد مثل حالت $\varepsilon / \Delta \leq 1$ روند کاهشی را در پیش می گیرد. همچنین در این حالت برای $\mu < 1$ به ازای $\varepsilon = h$ مقادیر دامنه RAR و SAR مستقل از پتانسیل شیمیایی بوده و مقدار ثابتی می‌باشد. برای $\mu > 1$، همان مقدار برای دامنه‌های RAR و SAR در $\varepsilon = h$ تکرار می‌شود. در شکل‌های 4 و 5 برای $\varepsilon / \Delta \leq 1$ با افزایش انرژی تبادلی مقدار دامنه RAR تماما کاهشی و SAR افزایشی می‌باشد ولی برای $\varepsilon > \Delta$ ، مطابق شکل 5، به ترتیب یک بیشینه و کمینه در نمودارهای RAR و SAR در نقطه $\varepsilon = h$ وجود دارد. بنابراین، برای مورد RAR ابتدا روند افزایشی و سپس کاهشی و برای SAR روند معکوس را شاهد هستیم. در هر دو مورد $\varepsilon / \Delta \leq 1$ و $\varepsilon > \Delta$، مستقل از انرژی ذره فرودی، با افزایش پارامتر کج شدگی نواری به ازای هر مقدار معینی از انرژی تبادلی، دامنه RAR کاهش و دامنه SAR افزایش می یابد.

مرجع ها

[1] X. Wan, A. M. Turner, A. Vishwanath, and S. Y. Savrasov; "Topological semimetal and Fermi-arc surface states in the electronic structure of pyrochlore iridates"; *Phys. Rev. B* **83**, (2011) 205101
[2] A. A. Burkov and L. Balents; "Weyl Semimetal in a Topological Insulator Multilayer"; Phys. *Rev. Lett.* **107**, (2011) 127205
[3] N. P. Armitage, E. J. Mele, and A. Vishwanath; "Weyl and Dirac Semimetals in Three Dimensional Solids"; *Rev. Mod. Phys.* **90**, (2018) 015001
[4] H. B. Nielsen and M. Ninomiya; "A no-go theorem for regularizing chiral fermions"; *Phys. Lett. B* **105**, (1981) 219
[5] X. Huang, L. Zhao, Y. Long, P. Wang, D. Chen, Z. Yang, H. Liang, M. Xue, H. Weng, Z. Fang, X. Dai, and G. Chen; "Observation of the Chiral-Anomaly-Induced Negative Magnetoresistance in 3D Weyl Semimetal TaAs"; *Phys. Rev. X* **5**, (2015) 031023
[6] A. A. Burkov; "Anomalous Hall Effect in Weyl Metals"; *Phys. Rev. Lett.* **113**, (2014) 187202
[7] Q. Li, D. E. Kharzeev, C. Zhang, Y. Huang, I. Pletikosic, A. V. Fedorov, R. D. Zhong, J. A. Schneeloch, G. D. Gu, and T. Valla; "Observation of the chiral magnetic effect in ZrTe5"; *Nat. Phys.* **12**, (2016) 550
[8] T. Meng and L. Balents; "Weyl superconductors"; *Phys. Rev. B.* **86**, (2012) 054504
[9] Z. Hou, Q. F. Sun; "Double Andreev Reflections in Type-II Weyl semimetal-superconductor junctions"; *Physical Review B* **96**, (2017) 155305

مطالعه‌ی خواص ترموالکتریکی اتصال فلز نرمال-نیمه فلز وایل- فلز نرمال

لطفی، جعفر ؛ عبداللهی‌پور، بابک
گروه فیزیک ماده چگال، دانشکده فیزیک، دانشگاه تبریز، تبریز
*Email:

چکیده

در این مقاله ما رفتار ترابرد الکترونی در اتصالی شامل فلز نرمال و نیمه فلز وایل نوع یک را با استفاده از رویکرد پراکندگی مورد مطالعه قرار می‌دهیم. رسانندگی الکتریکی و ضرایب ترموالکتریکی را بر حسب قدرت اندرکنش اسپین-مدار و انرژی فرمی محاسبه می‌کنیم. نشان می‌دهیم که قدرت اندرکنش اسپین-مدار تاثیر قابل ملاحظه‌ای در خواص ترموالکتریکی اتصال مورد بررسی دارد.

واژه های کلیدی: نیمه فلز وایل، ماتریس پراکندگی، رسانش الکتریکی، ضرایب ترموالکتریکی.

Study of thermoelectric properties in junction of Normal metal-Weyl semimetal-Normal metal

Lotfi, Jafar; Abdollahipour, Babak

[1] Department of Physics, University of Tabriz, Tabriz,

Abstract

In this paper, we study the behavior of the electronic transport in a junction consisting of normal metal and Weyl semimetal using the scattering approach. We calculate the electrical conductance and thermoelectric coefficients in terms of the spin-orbit strength and Fermi energy. We show that the spin-orbit strength has a significant effect on the thermoelectric properties of this junction.

Keywords: weyl semimetal, scaterring matrix,electrical conductance, thermoelectric

PACS No. (11 Times New Roman, italic)

مقدمه

نیمه فلزات وایل سیستم‌های سه بعدی ای هستند که طیف پاشندگی آنها اطراف نقاط تماس نوارهای ظرفیت و رسانش (نقاط وایل) خطی هستند و توسط توپولوژی و تقارن حفظ می‌شوند. تفاوت اساسی بین این مواد سه بعدی با گرافن دوبعدی در این است که ساختار نواری بدون گاف آنها در مقابل اختلالات کوچک همچنان بدون گاف باقی می ماند. اگردر نیمه فلزات دیراک تقارن فضایی و یا تقارن وارونی زمان شکسته شود نقاط دیراک به یک جفت نقاط وایل تبدیل می شوند که نقاط وایل در فضای اندازه حرکت و یا انرژی از هم جدا می‌شوند که این نقاط کایرالیتی مخالف داشته و همواره به صورت جفت ظاهر می‌شوند[۱].

ما در این مقاله با استفاده از روش ماتریس پراکندگی، رسانش الکتریکی و ضرایب ترموالکتریکی اتصال را محاسبه می‌کنیم. برای این مهم ابتدا لازم است هامیلتونی‌های مناسب با هر بخش از ساختار مد نظر را تعریف کنیم و سپس با استفاده از حل معادلات ویژه مقداری پاشندگی انرژی هر قسمت را بدست بیاوریم و با استفاده از به کار بردن شرایط مرزی مناسب برای مسئله از روی ویژه توابع مرتبط با هر قسمت با استفاده

از حل معادلات چند مجهولی متناسب با مسئله ضرایب عبور برای هر مد را محاسبه کنیم. از روی ضرایب عبور می‌توانیم احتمال عبور و سهم رسانندگی هر مد را مورد بررسی قرار دهیم و نهایتا به محاسبه‌ی ضرایب گرمایی مختلف مبادرت بورزیم.

معادلات اساسی و بیان مسئله:

ما اتصالی را مطابق شکل (۱) در نظر می‌گیریم، که در آن طرف‌های چپ و راست اتصال شامل فلز معمولی و قسمت وسط اتصال شامل نیمه فلز وایل نوع یک است.

هامیلتونی ناحیه فلز نرمال را به صورت زیر در نظر می‌گیریم[۲].:

$$H_N = \frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)\sigma_0 \qquad (۱)$$

که در آن $\mathbf{k}$ نشان دهنده‌ی بردار موج و σ_0 ماتریس واحد می‌باشند.



شکل ۱- شکل شماتیک اتصال فلز نرمال-نیمه فلز وایل- فلز نرمال

و هامیلتونی ناحیه وسط اتصال (ناحیه نیمه فلز وایل نوع ۱) را به صورت زیر در نظر می‌گیریم[۲]:

$$H_{WSM} = \varepsilon_k \sigma_0 + \lambda(k_x\sigma_x + k_y\sigma_y) \qquad (۲)$$

$$\varepsilon_k = \frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 - k_0^2)$$

که در آن σ_x، σ_y و σ_z ماتریس-هایپائولی، λ قدرت اندرکنش اسپین-مدار و $\pm k_0$ بردار موج نقاط وایل در نیمه رسانای وایل نوع یک مورد نظر است.

با در نظر گرفتن $E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$ می‌توان ویژه مقادیر و ویژه توابع H_N را به صورت زیر نوشت:

$$k_x^N = k_N^{\pm} = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} = \pm k_F \qquad (۳)$$

$$\psi_N^{\uparrow} = \begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix} e^{im\hat{k}_N x} e^{ik_y y} e^{ik_z z} \; ; \; \psi_N^{\downarrow} = \begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix} e^{im\hat{k}_N x} e^{ik_y y} e^{ik_z z} \qquad (٤)$$

که در آن $m = \pm$ جهت حرکت را مشخص می‌کند.

برای H_{WSM} نیز ویژه توابع و ویژه مقادیر به صورت زیر به دست می‌آید:

$$k_x^{\uparrow} = \pm\sqrt{k_0^2 - k_y^2 - k_z^2 - \frac{\lambda^2}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{4k_F^2 - 4k_0^2\lambda^2 + 4k_z^2\lambda^2 + \lambda^4}} \qquad (۵)$$

$$k_x^{\downarrow} = \pm\sqrt{k_0^2 - k_y^2 - k_z^2 - \frac{\lambda^2}{2} - \frac{1}{2}\sqrt{4k_F^2 - 4k_0^2\lambda^2 + 4k_z^2\lambda^2 + \lambda^4}} \qquad (۶)$$

$$k_x^{\uparrow} \equiv k_{wp} \; ; \; k_x^{\downarrow} \equiv k_{wm} \qquad (۷)$$

$$\psi_{WSM}^{\uparrow} = \begin{pmatrix} 1 \\ \frac{\lambda(k_{wp} + ik_y)}{k_F^2 + \varepsilon_{kp}} \end{pmatrix} e^{imk_{wp}x} e^{ik_y y} e^{ik_z z} \qquad (۸)$$

$$\psi_{WSM}^{\downarrow} = \begin{pmatrix} \frac{\lambda(k_{wm} - ik_y)}{k_F^2 - \varepsilon_{kp}} \\ 1 \end{pmatrix} e^{imk_{wm}x} e^{ik_y y} e^{ik_z z} \qquad (۹)$$

$$\varepsilon_{kp} = k_{wp}^2 + k_y^2 + k_z^2 - k_0^2 \qquad (۱۰)$$

$$\varepsilon_{km} = k_{wm}^2 + k_y^2 + k_z^2 - k_0^2 \qquad (۱۱)$$

در اینجا $\lambda = \lambda^* k_F^2$ و برای راحتی محاسبات $k_z = 0$ در نظر می‌گیریم. بنابر آنچه گفته شد می‌توان تابع موج را در ناحیه $x < 0$ برای الکترون فرودی با اسپین بالا و پایین به ترتیب به صورت زیر نوشت:

$$\psi_{in\uparrow}^{N,\uparrow}(x,y,z) = \psi_N^{\uparrow} + r_{\uparrow\uparrow}\psi_N^{\uparrow} + r_{\uparrow\downarrow}\psi_N^{\downarrow} \qquad (۱۲)$$

$$\psi^{N,\downarrow}_{center}(x,y,z)=\psi^{\downarrow}_{N}+r_{\downarrow\uparrow}\psi^{\uparrow}_{N}+r_{\downarrow\downarrow}\psi^{\downarrow}_{N} \qquad (۱۳)$$

که در آن $r_{\sigma,\sigma'}$ ها ضرایب بازتاب در حالات مختلف می‌باشد.
تابع موج در ناحیه وسط $0<x<L$ نیز به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\psi^{WSM}_{center}(x,y,z)=a\psi^{\uparrow}_{WSM}+b\psi^{\uparrow}_{WSM}+c\psi^{\downarrow}_{WSM}+d\psi^{\downarrow}_{WSM} \qquad (۱۴)$$

برای ناحیه سمت راست $x>L$ نیز تابع موج به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\psi^{N,\uparrow}_{Right}(x,y,z)=t_{\uparrow\uparrow}\psi^{\uparrow}_{N}+t_{\uparrow\downarrow}\psi^{\downarrow}_{N} \qquad (۱۵)$$

$$\psi^{N,\downarrow}_{Right}(x,y,z)=t_{\downarrow\uparrow}\psi^{\uparrow}_{N}+t_{\downarrow\downarrow}\psi^{\downarrow}_{N} \qquad (۱۶)$$

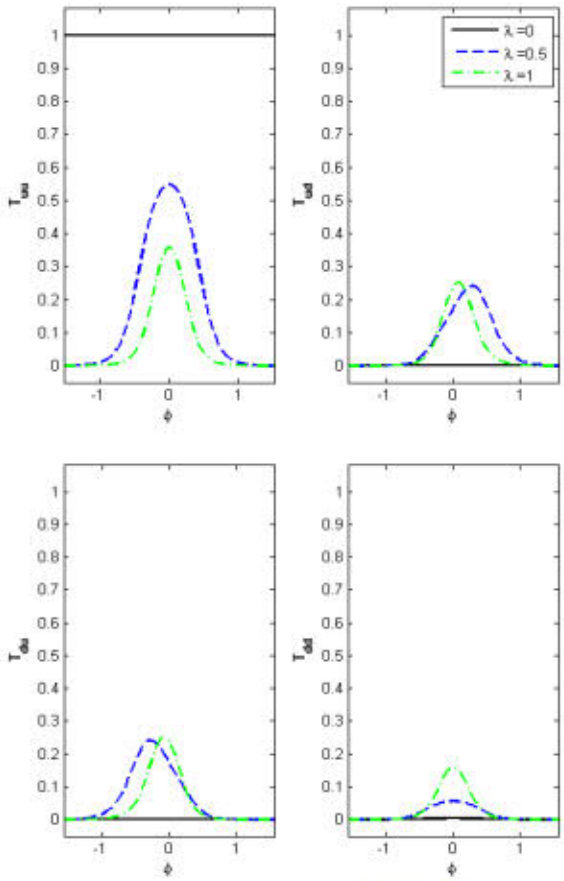
که در آن $t_{\sigma,\sigma'}$ ها ضرایب عبور در حالت‌های مختلف را نشان می‌دهد. برای بدست آوردن ضرایب عبور نیاز به حل هشت معادله‌ی هشت مجهولی بدست آمده از دو شرط پیوستگی توابع موج و شار عبوری در مرزها است.

نتیجه گیری

با توجه به آنچه در بخش قبلی بیان شد با حل شرایط مرزی مذکور احتمال عبور $T=\left|t_{\sigma,\sigma'}\right|^2$ حالت‌های مختلف را به ازای λ های متفاوت بررسی می کنیم. شکل(۲) نشان می‌دهد که در غیاب λ به غیر از $T_{\uparrow\uparrow}$ که برابر یک هست در بقیه‌ی مدها هیچ گونه عبوری وجود ندارد. با بزرگتر شدن مقدار λ در بقیه حالات نیز عبور صورت می‌پذیرد.
رسانندگی الکتریکی با استفاده از معادله‌ی زیر قابل محاسبه است[۳]:

$$G_n=G_0\int_0^{\pi/2}T_{\sigma,\sigma'}(E_F,\phi)\cos(\phi)\,d\phi \qquad (۱۷)$$

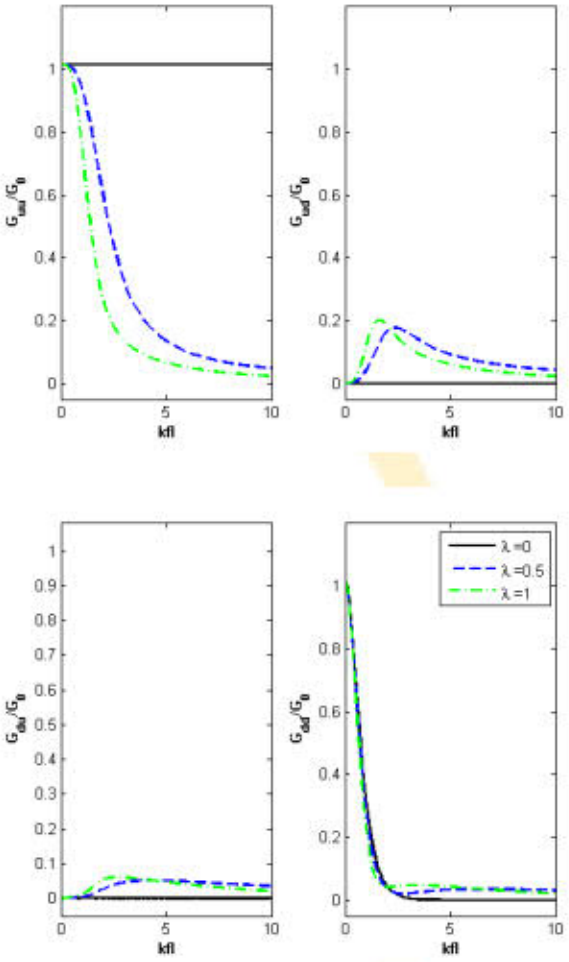
که در آن φ زاویه‌ی الکترون فرودی است. شکل (۳) رسانندگی الکتریکی برحسب کمیت بی بعد شده‌ی **kfl** که معیاری از انرژی فرمی می‌باشد را به ازای λ های متفاوت نشان می‌دهد. بر اساس آنچه که از نمودار احتمال عبور نیز برمی‌آید، رسانش در غیاب λ فقط در مد $G_{\uparrow\uparrow}$ صورت می‌پذیرد و با افزایش قدرت اسپین-مدار رسانش در سایر مدها نیز صورت می‌پذیرد. همچنین پر واضح است که در انرژی‌های فرمی بالاتر رسانش تضعیف شده و به صفر میل می‌کند. همچنین از نمودارها واضح است که در حضور λ رسانندگی دارای یک پیک می‌باشد که با افزایش λ این پیک به سمت انرژی های پایین-تر جابجا می‌شود.



شکل ۲- نمودار احتمال‌های عبور $T_{\uparrow\uparrow}$، $T_{\uparrow\downarrow}$، $T_{\downarrow\uparrow}$ و $T_{\downarrow\downarrow}$ بر حسب زاویه‌ی فرود الکترون ϕ، به ازای $\kappa_0=0.1$, $krl=3.5$.

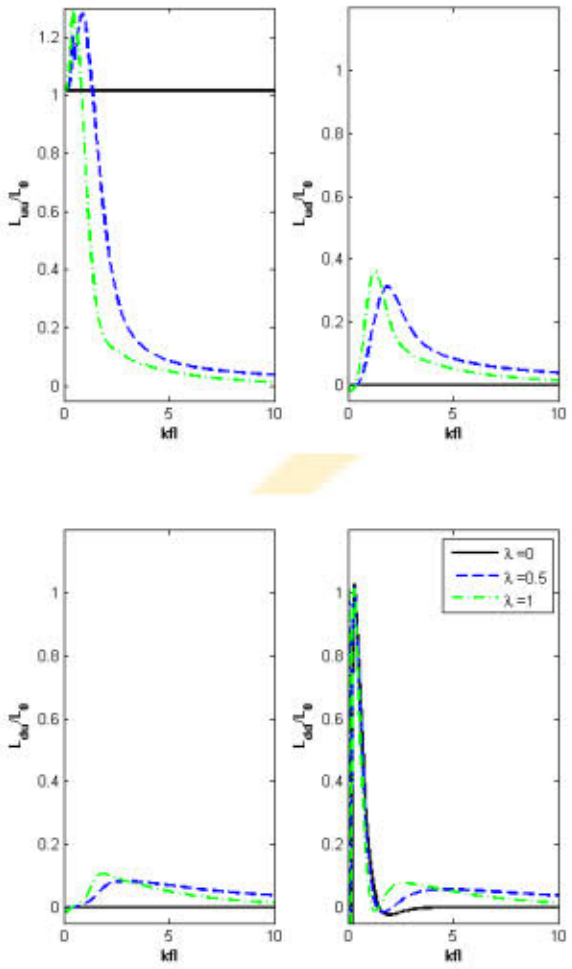
برای بررسی خواص ترموالکتریک این اتصال نیاز به مطالعه‌ی ضرایب مختلف ترموالکتریکی است. این ضرایب با به کارگیری رابطه‌ی زیر قابل محاسبه می‌باشند[۳]:

$$\mathfrak{I}_{n} = \sum \mathfrak{I}_0 [\int_0^{\pi/2} T_{n,n}(E_F,\phi)\cos(\phi)\,d\phi + E_F \frac{\partial}{\partial E_F}\int_0^{\pi/2} T_{n,n}(E_F,\phi)\cos(\phi)\,d\phi] \qquad (۱۸)$$



شکل ۳- نمودار رسانندگی مدهای مختلف بر حسب kfl به ازای $\lambda = 0,0.5,1$ را نشان می‌دهد.

شکل(۴) ضرایب ترموالکتریک مختلف را بر حسب kfl نشان می‌دهد. آنچه از نمودارهای مربوطه برمی‌آید این است که در غیاب λ تنها شاهد $\mathfrak{I}_{\uparrow\uparrow}$ هستیم. اما با افزایش λ سایر حالات نیز در خواص ترموالکتریکی مشارکت می‌کنند. ونمودارها گویای این است که پس از پیک ثوابت ترموالکتریک با افزایش kfl ثوابت گرمایی کاهش پیدا کرده و به سمت صفر میل می کنند.



شکل ۴- نمدار ضرایب ترموالکتریک مدهای مختلف را بر حسب kfl به ازای $\lambda = 0,0.5,1$ را نشان می‌دهد.

مرجع ها

[۱] K. Das and A. Agarwal, "Berry curvature induced thermopower in type-I and type-II Weyl semimetals", Phys. Rev. B, 100, (2019), 1–15.

[۲] Khanna, Udit, Dibya Kanti Mukherjee, Arijit Kundu, and Sumathi Rao. 2016. "Chiral Nodes and Oscillations in the Josephson Current in Weyl Semimetals." *Physical Review B* 93 (12): 1–9.

[۳] Alomar, M. I., and David Sánchez. 2014. "Thermoelectric Effects in Graphene with Local Spin-Orbit Interaction." *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* 89 (11): 1–9.

بررسی مدل کوانتومی چهار ذره‌ای در یک بعد

خوشدونی ، ساره[۱] ؛ بخشی، زهرا[۲]
[۱،۲] گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شاهد، تهران
[۲] پست الکترونیکی: z.bakhshi@shahed.ac.ir

چکیده

این مقاله یک سیستم کوانتومی چهار ذره‌ای را با طیف گسسته، شامل یک پتانسیل نوسانگر هماهنگ ساده و یک پتانسیل اندرکنش سه جسمی، توصیف میکند. ویژه مقادیر و ویژه توابع در یک بعد بدست آمده است، کاربردها و ویژگیهای این سیستم بیان شده است. همچنین نمودار مربوط به هر تابع رسم شده است.

واژه های کلیدی: *معادله شرودینگر، پتانسیل نوسانگر هماهنگ ساده، پتانسیل اندرکنش سه جسمی، ویژه مقادیر، ویژه توابع*

Investigation of Four-Body Quantum Model in One Dimension

Khoshdooni, Sare[1]; Bakhshi, Zahra[2]
[1,2] Department of Physics, Faculty of Basic Siences, University of Shahed, Tehran

Abstract

This paper describes a four-body quantum system with a discrete spectrum including a harmonical oscillator potential and a three-body interaction potential. Eigenvalues and eigenfunctions are obtained in one dimension, applications and features of this system are described. The figure for each function is also plotted.

Keywords: *Schrödinger equation, Harmonical oscillator potential, Three-body interaction potential, Eigenvalues, Eigenfunctions*
PACS No. 03

مقدمه

مدتها پیش، در یک مقاله، کالوگرو جواب کامل معادله شرودینگر را برای سه ذره در یک بعد، توسط پتانسیلهای نوسانگر هماهنگ دو جسمی و معکوس مربع، بدست آورده است[۱]. بعد از آن ولفز روش کالوگرو را برای تعیین جوابهای جبری همان مسئله در حضور یک پتانسیل سه جسمی با فرمی خاص استفاده کرد[۲]. در این مقاله، یک مدل کوانتومی چهار ذره‌ای با طیف گسسته مطالعه و بررسی شده است. این سیستم دارای پتانسیل های نوسانگر هماهنگ با اندرکنش دو جسمی و اندرکنش خاص سه جسمی است. این مدل یک حالت خاص از مدلهای مختلفی است که در مرجع[۳] معرفی شده است. معادله شرودینگر موردنظر به روش جداسازی متغیرها بررسی شده است و تبدیلات به گونه‌ای انجام شده تا یک مدل حل‌پذیر بدست آید، بدین منظور از روش لوایی[٤] استفاده شده است. این روش[٤، ٥] میتواند برای تبدیل معادله شرودینگر به یک معادله دیفرانسیل درجه دوم خطی با توابع خاص شناخته شده(شامل چندجمله‌ایهای متعامد ژاکوبی، لاگرتعمیم‌یافته و هرمیت) استفاده شود و به ما کمک میکند تا مسائل پتانسیل را با راه حلهایی به صورت $\Psi(x)=f(x)F(g(x))$ درنظربگیریم. با توجه به اهمیت سیستمهای کوانتومی چندجسمی در شیمی کوانتوم، میتوان راه حل دقیق معادله شرودینگر برای سیستمهای چندجسمی و ویژه‌مقادیرانرژی و ویژه-توابع را مورد بررسی قرارداد. تابع موج قادراست ضمن توصیف رفتار موج سیستمهای کوانتومی، رفتار ذرات را توصیف کند، بنابراین میتوان از آن به طور گسترده در شیمی کوانتوم برای بررسی رفتار ذرات استفاده کرد. در مکانیک کوانتوم راه‌حلهای دقیق معادلات شرودینگر و دیراک برای فیزیک اتمی و مولکولی در حضور پتانسیلهای مولکولی اهمیت زیادی دارند. یکی از زمینه‌های شیمی کوانتوم آنالیز طیف در مختصات کروی سه بعدی در حضور پتانسیلهای مختلف مولکولی برای مولکولهای دواتمی است[٦].

پتانسیل نوسانگرشبه‌هارمونیک یکی از پتانسیلهای مورد توجه است که در مطالعه طیف انرژی مولکولی استفاده میشود. این پتانسیل در زمینه مکانیک‌کوانتوم کاربردهای بسیار مفیدی داشته است و مانند یک نوسانگرهارمونیکی رفتار مجانبی دارد[۷]. دربخش معادله شرودینگر و مختصات‌ها، هامیلتونی مدل چهارذره‌ای موردنظر را تعریف کرده و با اعمال تبدیلات ژاکوبی، یک مختصه حذف شده است و بر سیستم دارای سه درجه آزادی در مختصات کروی، روش جداسازی متغیرها اعمال شده‌است. در بخشهای بررسی بخش شعاعی و زاویه‌ای معادله شرودینگر، معادلات وابسته به متغیرهای r، θ و φ به صورت جداگانه بررسی شده‌اند و ویژه توابع و ویژه مقادیر بدست‌آمده است. برای ایجاد سادگی در روند کار از روش لوایی استفاده‌شده‌است. همچنین نمودار مربوط به هر تابع رسم شده است و با توجه به نمودارها و توابع، احتمال حضور ذره نسبت به افزایش و کاهش n، مورد بحث قرارگرفته‌است.

معادله شرودینگر و مختصات‌ها

مدل کوانتومی چهارذره‌ای زیر را به‌عنوان یک مدل حل‌پذیر[۳] معرفی می‌نماییم($\hbar=2m=1$) :

$$H=-\sum_{i=1}^{4}\frac{\partial^2}{\partial x_i^2}+\frac{1}{8}\omega^2\sum_{i<j}^{4}(x_i-x_j)^2+\frac{g_1^2}{(x_1+x_2-2x_3)^2} \qquad (۱)$$

درمورد ماهیت فیزیکی پتانسیلهای این سیستم میتوان گفت، طیف انرژی سیستم بدلیل حضور نوسانگر به سه جهت قابل توجه است، اول اینکه انرژی گسسته است یعنی فقط مقادیرخاصی را قبول میکند. دوم اینکه این انرژی به صورت یکسانی توزیع شده است. سوم اینکه کمترین انرژی($n=0$) طبق اصل عدم قطعیت هایزنبرگ صفر نمیشود. انرژی نقطه صفر تاثیر مهمی در نظریه میدانهای کوانتومی و گرانش کوانتومی دارد. جهت توجیه انتخاب اندرکنش سه جسمی، میتوان فرض کرد که ضریب کوپلاژ اندرکنش ذره چهارم بسیار ناچیز میباشد. این فرض برای یک سیستم سه ذره‌ای نیز بکار رفته‌است[۱]. توجیه دیگر، شاید بتواند این باشد که، ذره چهارم در فاصله خیلی دور فرض شود و مدلی حل‌پذیر ساخته‌شود. برای حل این هامیلتونی، ابتدا تبدیلات ژاکوبی زیر را برحسب مختصات چهارذره به سیستم اعمال میکنیم:

$$\begin{aligned}&x_1-x_2=\sqrt{2}X_1\\&x_1+x_2-2x_3=\sqrt{6}X_2\\&x_1+x_2+x_3-3x_4=\sqrt{12}X_3\\&x_1+x_2+x_3+x_4=2X\end{aligned} \qquad (۲)$$

در این‌صورت، هامیلتونی به رابطه $H=H(X_1.X_2.X_3)-\frac{\partial^2}{\partial X^2}$ تبدیل میشود که میتوان مختصات مرکز جرم را به‌عنوان یک انتقال در طیف حذف کرد و با استفاده از تبدیلات زیر سیستم را به مختصات کروی میبریم:

$$\begin{aligned}&X_1=r\sin\theta\cos\varphi\,.X_2=r\sin\theta\sin\varphi.\\&X_3=r\cos\theta\\&0\le r<\infty.0\le\theta\le2\pi.0\le\varphi\le\pi\end{aligned} \qquad (۳)$$

جمله نوسانگر با اندکی محاسبه به $\sum_{i<j}^{4}(x_i-x_j)^2=4r^2$ و جمله جنبشی نیز به عملگر لاپلاس در مختصات کروی تبدیل میشود و هامیلتونی(۱) پس از انجام تبدیلات لازم و حذف مرکزجرم به صورت زیر میشود:

$$H=-\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)-\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)-\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}+\frac{1}{2}\omega^2r^2+\frac{g_1^2}{6r^2\sin^2\theta\sin^2\varphi} \qquad (٤)$$

اکنون میتوان با توجه به هامیلتونی(٤)، معادله شرودینگر را بررسی کرد($(H-E)\psi=0$):

$$\left(-\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{2}\omega^2r^2+\frac{K}{r^2}-E\right)\psi=0 \qquad (٥)$$

$$K=-\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{F}{\sin^2\theta} \qquad (٦)$$

$$F=-\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}+\frac{g_1^2}{3\sin^2\varphi} \qquad (٧)$$

بدین صورت با جداسازی متغیرها، معادله شرودینگر قابل حل میباشد که به یک بخش شعاعی و دو بخش زاویه‌ای تقسیم شده است($\psi(r.\theta.\varphi)=R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$).

بررسی بخش شعاعی معادله شرودینگر

ابتدا رابطه زیر را تعریف میکنیم:

$$K\Theta_l(\theta)=k_l^2\Theta_l(\theta)\,.l=0.1.2.\ldots \qquad (٨)$$

k_l^2 ثابت جداسازی است. سپس معادله شرودینگر(٥) تبدیل به بخش شعاعی این معادله میشود:

$$\left(-\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d}{dr}\right)+\frac{1}{2}\omega^2r^2+\frac{k_l^2}{r^2}-E\right)R(r)=0 \qquad (٩)$$

با درنظرگرفتن $R(r)=\frac{U(r)}{r}$، جمله دیفرانسیلی مرتبه اول در معادله(٩) حذف میشود:

$$\frac{d^2U(r)}{dr^2}+\left(E-\frac{1}{2}\omega^2r^2-\frac{k_l^2}{r^2}\right)U(r)=0 \qquad (۱۰)$$

میتوان معادله دیفرانسیل زیر را که برگرفته از روش لوایی[٤] است، با معادله(۱۰) مقایسه نمود:

$$\frac{d^2U(r)}{dr^2}+\left(2n\omega+(l+\frac{3}{2})\omega-\frac{1}{4}\omega^2r^2-\frac{l(l+1)}{r^2}\right)U(r)=0 \qquad (۱۱)$$

از مقایسه(۱۰) و (۱۱)، روابط بین پارامترها مشخص میشود:

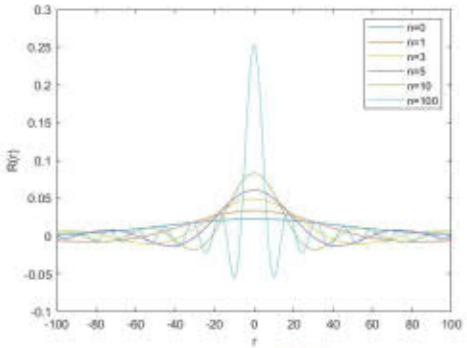
$$k_l^2=l(l+1).\ \ E=(2n+l+\frac{3}{2})\omega \qquad (۱۲)$$

تابع موج $\mathrm{U}_{n.l}(\mathrm{r})=\mathrm{g}^{\frac{l+1}{2}}\exp\left(-\frac{g}{2}\right)L_n^{l+\frac{1}{2}}(g(r))$، که در آن $g(r)=\frac{1}{2}\omega r^2$ است، از معادله(۱۱) حاصل میشود. با توجه به این تابع، میتوان تابع مرتبط با معادله(۱۰) را بدست‌آورد:

$$\mathrm{U}_{n.l}(\mathrm{r})=(\frac{1}{2}\omega r^2)^{\frac{l+1}{2}}\exp\left(-\frac{1}{4}\omega r^2\right)L_n^{l+\frac{1}{2}}(\frac{1}{2}\omega r^2) \qquad (۱۳)$$

مطابق با $R(r)=\frac{U(r)}{r}$، بخش شعاعی معادله شرودینگر بدست می‌آید، نمودار(۱) نیز برای این تابع رسم شده است:

$$R(\mathrm{r})=(\frac{1}{2}\omega)^{\frac{l+1}{2}}r^l\exp\left(-\frac{1}{4}\omega r^2\right)L_n^{l+\frac{1}{2}}(\frac{1}{2}\omega r^2) \qquad (۱٤)$$



نمودار ۱: $l=0\,.\,\omega=10^{-3}$

بررسی بخش زاویه‌ای معادله شرودینگر

ابتدا بخش زاویه‌ای وابسته به θ را بررسی میکنیم:

$$\Theta(\theta)=-\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta(\theta)}{d\theta}\right)+\frac{F\Theta(\theta)}{\sin^2\theta}=k_l^2\Theta(\theta) \qquad (۱۵)$$

رابطه زیر را تعریف میکنیم:

$$F\Phi_m(\varphi)=f_m^2\Phi_m(\varphi)\,.\,m=0.1.2.\ldots \qquad (۱٦)$$

f_m^2 ثابت جداسازی است. بادرنظرگرفتن رابطه(۱٦)، معادله(۱۵) به صورت زیر میشود:

$$-\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta(\theta)}{d\theta}\right)+\left(\frac{f_m^2}{\sin^2\theta}-k_l^2\right)\Theta(\theta)=0 \qquad (۱۷)$$

با درنظرگرفتن $\Theta(\theta)=\frac{H(\theta)}{\sin^{1/2}\theta}$، جمله دیفرانسیلی مرتبه اول در معادله(۱۷) حذف میشود:

$$\frac{d^2H(\theta)}{d\theta^2}+\left(\left(\frac{1}{4}-f_m^2\right)\csc^2\theta+\left(k_l^2+\frac{1}{4}\right)\right)H(\theta)=0 \qquad (۱۸)$$

میتوان معادله دیفرانسیل زیر را که برگرفته از روش لوایی[٤] است، با معادله(۱۸) مقایسه نمود:

$$\frac{d^2H(x)}{dx^2}+(-(\lambda^2+s^2-s)\csc^2x+\lambda(2s-1)\csc x\cot x+(s+n)^2)H(x)=0 \qquad (۱۹)$$

از مقایسه(۱۸) و (۱۹)، روابط بین پارامترها مشخص میشود:

$$\begin{aligned}&f_m^2-\frac{1}{4}=\lambda^2+s^2-s\ \rightarrow f_m=\lambda\\&0=\lambda(2s-1)\ \rightarrow s=\frac{1}{2}\\&k_l^2+\tfrac{1}{4}=(s+n)^2\ \rightarrow k_l^2=n(n+1)\end{aligned} \qquad (۲۰)$$

تابع موج زیر مطابق با روش لوایی[٤]، از معادله(۱۹) حاصل میشود که در آن $g(x)=\cos x$ است:

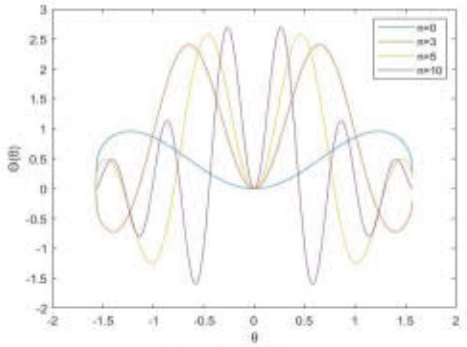
$$H(x)=(1-g)^{\frac{s-\lambda}{2}}(1+g)^{\frac{s+\lambda}{2}}\times P_n^{(-\lambda+s-\frac{1}{2},\lambda+s-\frac{1}{2})}(g(x)) \qquad (۲۱)$$

با توجه به تابع موج(۲۱)، تابع مرتبط با معادله(۱۸) بدست می‌آید:

$$H(\theta)=(1-\cos\theta)^{\frac{s-\lambda}{2}}(1+\cos\theta)^{\frac{s+\lambda}{2}}\times P_n^{(-\lambda+s-\frac{1}{2},\lambda+s-\frac{1}{2})}(\cos\theta) \qquad (۲۲)$$

مطابق با $\Theta(\theta)=\frac{H(\theta)}{\sin^{1/2}\theta}$، تابع موج مربوط به بخش زاویه‌ای θ بدست می‌آید، نمودار(۲) نیز برای این تابع رسم شده است:

$$\Theta(\theta)=2^{s-1}(\sin\theta)^{s-\lambda-\frac{1}{2}}(\cos\theta)^{s-\lambda-\frac{1}{4}}\times P_n^{(-\lambda+s-\frac{1}{2},\lambda+s-\frac{1}{2})}(\cos\theta) \qquad (۲۳)$$



نمودار ۲: $s=1.5\,.\,\lambda=-1$

اکنون معادله مربوط به بخش زاویه‌ای وابسته به φ را بررسی میکنیم، طبق رابطه(۱۶) معادله مربوط به این بخش را بازنویسی میکنیم:

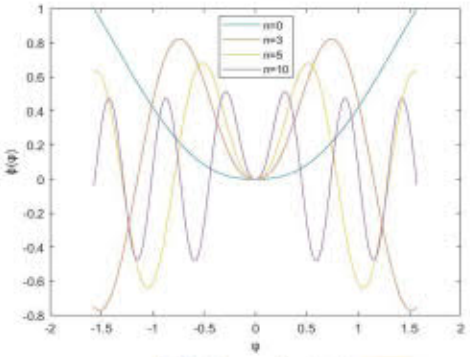
$$F\Phi(\varphi)=\left(\frac{-d^2}{d\varphi^2}+\frac{g_1^2}{3\sin^2\varphi}\right)\Phi(\varphi)=f_m^2\Phi(\varphi)\ \rightarrow \quad (۲۴)$$
$$\frac{d^2\Phi(\varphi)}{d\varphi^2}+(f_m^2-\tfrac{1}{3}g_1^2\csc^2\varphi)\Phi(\varphi)=0$$

از مقایسه(۲۴) و (۱۹)، روابط بین پارامترها مشخص میشود:

$$\frac{-1}{3}g_1^2=-(\lambda^2+s^2-s)\ \rightarrow\ g_1^2=3\left(\lambda^2-\frac{1}{4}\right)$$
$$0=\lambda(2s-1)\ \rightarrow s=\frac{1}{2} \quad (۲۵)$$
$$f_m^2=(s+n)^2\ \rightarrow f_m=n+\frac{1}{2}$$

با درنظرگرفتن تابع موج(۲۱)، تابع مرتبط با معادله(۲۴) بدست می‌آید، نمودار(۳) نیز برای این تابع رسم شده است:

$$\Phi(\varphi)=(1-\cos\varphi)^{\frac{s-\lambda}{2}}(1+\cos\varphi)^{\frac{s+\lambda}{2}} \quad (۲۶)$$
$$\times P_n^{(-\lambda+s-\frac{1}{2},\lambda+s-\frac{1}{2})}(\cos\varphi)$$



نمودار ۳: $s=1.5\,.\,\lambda=-1$

با توجه به توابع(۱۴)، (۲۳) و (۲۶) و همچنین روابط بین پارامترها، میتوان ویژه تابع این سیستم چهارذره‌ای را به صورت زیر نوشت:

$$\psi_{n.l.m}(\mathrm{r}.\theta.\varphi)$$
$$=\frac{\sqrt{2}}{2}\left(\frac{1}{2}\omega\right)^{\frac{\sqrt{k_l^2+\frac{1}{4}}}{2}}r^{\left(\sqrt{k_l^2+\frac{1}{4}}-\frac{1}{2}\right)}\exp\left(-\frac{1}{4}\omega r^2\right)$$
$$\times\frac{(\cos\theta)^{f_m+\frac{1}{4}}}{(\sin\theta)^{f_m}}(1-\cos\varphi)^{\frac{\frac{1}{2}-\sqrt{\frac{1}{3}g_1^2+\frac{1}{4}}}{2}} \quad (۲۷)$$
$$\times(1+\cos\varphi)^{\frac{\frac{1}{2}+\sqrt{\frac{1}{3}g_1^2+\frac{1}{4}}}{2}}\times L_n^{\sqrt{k_l^2+\frac{1}{4}}}(\frac{1}{2}\omega r^2)$$
$$\times P_n^{(-f_m,f_m)}(\cos\theta)\times P_n^{(-\sqrt{\frac{1}{3}g_1^2+\frac{1}{4}},\sqrt{\frac{1}{3}g_1^2+\frac{1}{4}})}(\cos\varphi)$$

نتیجه گیری

در این مقاله، معادله شرودینگر برای مطالعه سیستم چهارجسمی با پتانسیل نوسانگر هماهنگ و پتانسیل اندرکنش سه جسمی بررسی شده است. ویژه‌مقدار و ویژه‌تابع این مسئله با استفاده از روش جداسازی متغیرها بدست‌آمده است. در حل و بررسی این مسئله، تبدیلات به گونه‌ای انجام شده تا منجر به حل‌پذیری مسئله شود. همچنین استفاده از روش لوایی باعث شده، ویژه‌مقادیر و ویژه‌توابع به صورت ساده‌تر و با پیچیدگی کمتری بدست‌آید. در واقع تمامی این موارد باعث ایجاد انگیزه برای بررسی این مسئله با پتانسیلهای خاص، شده است. سپس نمودارهای توابع بخش شعاعی و زاویه‌ای رسم شده‌اند. با دقت در نمودارها میتوان اطلاعاتی را دریافت کرد مانند اینکه توابع بدست‌آمده، انتگرال‌پذیرمجذوری هستند. همچنین باتوجه به نمودارها و توابع $R(r)$، $\Theta(\theta)$ و $\Phi(\varphi)$، در مورد احتمال حضور ذره میتوان گفت که با افزایش n، مقدار احتمال کاهش می‌یابد یعنی احتمال حضور ذره برای مقادیر کوچک n، افزایش یافته است. وجود چندجمله‌ای لاگر در بخش شعاعی و چندجمله‌ای ژاکوبی در بخش زاویه‌ای، باعث کاهش احتمال حضور ذره میگردد.

مرجع‌ها

[1] F. Calogero, " Solution of a Three-Body Problem in One Dimension", *J. Math. Phys.*, **10** (1969) 2191-2196.
[2] J. Wolfes, " On a Three-Body Linear Problem with Three-Body Interaction", *J. Math. Phys.* **15** (1974) 1420-1424.
[3] M. Olshanetsky, and A. M. Perelomov, "Quantum Integrable Systems Related to Lie Algebras", *Phys. Rep.*, **94** (1983) 313-404.
[4] G. Levai, " A Search of Shape-Invariant Solvable Potentials", *J. Phys. A: Math. Gen.*, **22** (1989) 689-702.
[5] Z. Bakhshi, " Dirac Equation in the Presence of Hartmann and Ring-Shaped Oscillator Potentials", *Advances in High Energy Physics*.
[6] I. I. Goldman, V. D. Krivchenkov, " Problems in Quantum Mechanics", *Pergamon Press, New York, 1961*.
[7] R. Rani, S. B. Bhardwaj, F. Chand, " Bound State Solutions to the Schrödinger Equation for Some Diatomic Molecules", *Pramana J. Phys.*, **91** (2018) 46.

تله‌اندازی نوری نانو ذره‌ی طلا با استفاده از باریکه‌های فوق‌هندسی-گاؤسی نوع دو

اقدسی‌پناه، امید[۱]؛ نصیری، مجتبی[۱]؛ مددی، ابراهیم[۲]

[۱] دانشکده علوم دانشگاه زنجان ، جاده قدیم تبریز ، زنجان

[۲] گروه علوم مهندسی و فیزیک، مرکز آموزش عالی فنی و مهندسی بوبین زهرا، بوبین زهرا

چکیده

در این مقاله، نیروی ناشی از تله اندازی نوری وارد بر نانوذره طلا توسط باریکه‌های فوق‌هندسی-گاؤسی نوع دو مورد بررسی قرار گرفته است. از باریکه‌ی ورودی فوق‌هندسی-گاؤسی نوع دو با قطبش شعاعی برای اعمال نیرو به نانو ذره‌ی طلا در چیدمان انبرک نوری استفاده شده و با نتایج حاصل از باریکه گاوسی با قطبش شعاعی مقایسه شده است. نیروی حاصل از تله شدیداً به ضریب پرکنندگی عدسی شیئی وابسته است. با توجه به این که ضریب پرکنندگی پارامتر مؤثری در انبرک نوری است اثر آن بر میزان نیروی وارده بر نانو ذره طلا مورد بررسی قرار گرفته است. محاسبات نشان می‌دهند که در ضرایب پرکنندگی کمتر از ۰.۹ باریکه فوق هندسی نوع دو و در مقادیر بزرگتر از ۰.۹ باریکه‌های گاوسی نتایج بهتری دارند.

واژه های کلیدی: انبرک نوری؛ تله‌اندازی نوری؛ رژیم ریلی؛ باریکه فوق‌هندسی-گاؤسی نوع دو.

Hypergeometric-Gaussian-II Beams for Optical Trapping of Gold Nanoparticles

Aghdasipanah, Omid[1]; Nasiri, Mojtaba[1]; Madadi, Ebrahim[2]

[1] *Dept. of Physics, Faculty of Science, Zanjan University, Zanjan, Iran*
[2] *Department of Engineering Sciences and Physics, Buein Zahra Technical University, Buein Zahra*

Abstract

In this paper, the exerted force by a Hypergeometric-Gaussian-II light beam on the Au nanoparticle is investigated. We use the radially-polarized Hypergeometric-Gaussian-II beam in the calculations and compare the results with that of the radially-polarized Gaussian beam. The exerted force strongly depends on the filling factor on the back aperture of the objective lens. We study the effect of filling factor. We show that for filling factors smaller (greater) than 0.9 the Hypergeometric-Gaussian-II (Gaussian) beams have better results

Keywords: *Optical Tweezers; Optical Trapping; Rayleigh Regime; Hypergeometric Gaussian-II Beam.*

PACS No. 40, 42, 80, 81.

مقدمه

تله‌اندازی نوری ذرات با مطالعات اولیه‌ی اشکین و همکارانش با استفاده از نور لیزر در دهه ۱۹۷۰ آغاز شد [1]. در تله‌اندازی نوری، ذرات بدون تماس مکانیکی دستکاری و جابجا می‌شوند. اشکین در مطالعات خود از باریکه‌های گاؤسی برای ذرات خنثی استفاده کرد که توانست به این ذرات نیرو وارد کند. برای این کار از باریکه‌های شدیداً کانونی شده‌ی گاؤسی استفاده کرد که انبرک نوری نام گرفت[2]. انبرک نوری ابزاری است که بوسیله‌ی آن باریکه‌ی لیزری توسط یک عدسی شیئی با گشودگی عددی بالا تا حد پراش کانونی می‌شود، که امروزه در زمینه‌های متفاوتی به‌ویژه

فیزیک، شیمی و زیست شناسی کاربرد پیدا کرده است[3]. نیروهای تابشی در انبرک نوری به نیروهای پراکندگی که در جهت انتشار باریکه فرودی به ذره وارد می‌شود و ذره را به سمت جلو می‌راند، و نیروی گرادیانی که در جهت بیشینه شدت به ذره اعمال می‌شود، تقسیم می‌شوند. در صورت صفر شدن برآیند این نیروها تله نوری حاصل می‌شود. نیرویوارده بر ذره در تله نوری به پارامترهای متعددی همچون نوع، شکل و قطبش باریکه، اندازه و جنس ذره، گشودگی عددی و ضریب پرکنندگی عدسی شیئی وابسته است[4]. اخیراً برای اهداف خاصی چون کاهش گرمای تولیدی در تله، افزایش کیفیت تله و یا افزایش قدرت نیرو، از باریکه‌های مختلفی در انبرک نوری استفاده می‌شود. در این مقاله نیروی تله اندازی نانوذرات طلا با استفاده از باریکه‌های فوق‌هندسی گاوسی نوع دو و باریکه‌های گاوسی با قطبش شعاعی به طور نظری محاسبه شده و با یکدیگر مقایسه شده‌اند.

روش محاسبه و نتایج

میدان الکتریکی باریکه‌های فوق‌هندسی-گاوسی نوع دو در کانون عدسی شیئی توسط انتگرال دبای مطابق رابطه (۱) نمایش داده می‌شود (شکل ۱a). باریکه‌های فوق هندسی نوع دو نسبت به باریکه گاوسی واگرایی کمتر و کانون تیزتری دارد. میدان فرودی با قطبش شعاعی در نظر گرفته می‌شود:

$$\vec{E}(\rho,\varphi)= K\int_0^{\alpha} d\theta_1 \sin\theta_1 \sqrt{\cos\theta_1}\,\tau^p I(\theta_1) \times \begin{pmatrix} iJ_1(n_1 k\rho\sin\theta_1)\cos\theta_2\cos\varphi \\ iJ_1(n_1 k\rho\sin\theta_1)\cos\theta_2\sin\varphi \\ -J_0(n_1 k\rho\sin\theta_1)\sin\theta_2 \end{pmatrix} \times e^{in_1 kz\cos\theta_2} e^{ikd(n_1\cos\theta_1 - n_2\cos\theta_2)} \quad (1)$$

که J_0 و J_1 توابع بسل، $n_1 = 1.518$ $n_2 = 1.33$، θ_2, θ_1 به ترتیب، ضریب شکست محیط‌های قبل و بعد لامل جدا کننده نمونه، زوایای پرتوها در محیط، d عمق تله، K ضریب ثابت، k عدد موج در خلا، τ^p ضریب فرنل برای قطبش p و $I(\theta)$ دامنه توزیع باریکه‌های فوق‌هندسی گاوسی نوع دو ($HyGG_{-1,1}$) در دهانه ورودی عدسی شیئی است [5]:

$$I(\theta_1) = e^{\frac{\sin^2\theta_1}{f_0^2\sin^2\alpha}} \left(\frac{\sin\theta_1}{f_0\sin\alpha}\right)_1 F_1\left(\frac{1}{2}, 2; \frac{\sin^2\theta_1}{f_0^2\sin^2\alpha}\right) \quad (2)$$

که f_0 و α به ترتیب ضریب پرکنندگی پشت عدسی شیئی و بیشترین مقدار زاویه جمع شوندگی پرتوها توسط عدسی هستند و ${}_1F_1$ تابع فوق هندسی نوع ۱ است. نیرو وارد بر نانو ذرات در رژیم رایلی به دو قسمت نیروی پراکندگی (ناشی از جذب+پراکندگی) و نیروی گرادیانی (ناشی از گرادیان شدت) تقسیم می‌شود که طبق روابط زیر به دست می‌آیند:

$$F_{grad} = \frac{1}{4}\mathrm{Re}\{\alpha_p\}\nabla\left|\vec{E}\right|^2 \quad (3)$$

$$F_{scat} = \frac{1}{2}n_m^2\varepsilon_0\sigma_{scat}\left|\vec{E}\right|^2 \quad (4)$$

$$F_{abs} = \frac{1}{2}n_m^2\varepsilon_0\sigma_{abs}\left|\vec{E}\right|^2 \quad (5)$$

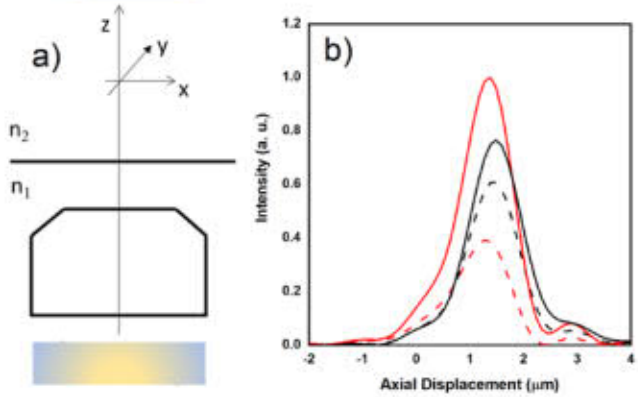
$$F_{tot} = F_{grad} + F_{scat} + F_{abs} \quad (6)$$

که α_p قطبش‌پذیری ذره کروی، n_m ضریب شکست محیط(آب) ε_0 گذردهی خلا، $\sigma_{scat} = \frac{k_m^4}{6\pi n_m^4\varepsilon_0}\left|\alpha_p\right|^2$ سطح مقطع پراکندگی و $\sigma_{abs} = \frac{k_m^2}{n_m^2\varepsilon_0}\mathrm{Im}\{\alpha_p\} - \frac{k_m^4}{6\pi n_m^4\varepsilon_0^2}\left|\alpha_p\right|^2$ سطح مقطع جذب ذره کروی است. k_m عدد موج در محیط است.

در این مقاله نتایج محاسبات تله‌اندازی ذره‌ی طلا به شعاع ۴۰ نانومتر و با طول موج فرودی ۱۰۶۴ نانومتر، با استفاده از یک

عدسی شیئی با محیط غوطه‌وری روغن ارایه شده است. گشودگی عدسی شیئی برابر NA= ۱.۳ در نظر گرفته شده است.

شکل 1b توزیع شدت میدان الکتریکی را در کانون عدسی نشان می‌دهد. شدت در دو عمق صفر و ۵ میکرومتر محاسبه شده است. در عمق صفر ابیراهی وجود ندارد و توزیع شدت متقارن است (نمودارهای سیاه) در حالیکه در عمق ۵ میکرومتر به دلیل



شکل ۱ a) طرح شماتیک عدسی شیئی. مبدا دستگاه مختصات در کانون عدسی قرار گرفته است b) .نمودار توزیع شدت طولی برحسب جابجایی. منحنی قرمز مربوط به باریکه گاوسی و منحنی سیاه مربوط به باریکه فوق هندسی نوع دو. منحنی‌های خط چین مربوط به ضریب پرکنندگی ۰.۷۵ و منحنی‌های پر مربوط به ضریب پرکنندگی ۱ می‌باشند.. c) نمودار نیرو برحسب جابجایی در عمق تله d=5 μm وارد بر ذره طلا توسط باریکه های گاوسی و فوق هندسی نوع دو.

وجود ابیراهی کروی در باریکه کانونی، توزیع شدت متقارن نیست. برای ضریب پرکنندگی ۰.۷۵ (نمودارهای خط چین) باریکه فوق هندسی نوع دو در مقایسه با باریکه گاوسی شدت تیزتری دارد ولی برای ضریب پرکنندگی ۱ در مقایسه با باریکه‌ی گاوسی شدت بزرگتری به دست می‌دهد. با توجه به اینکه نیروی گرادیانی که دلیل اصلی تله اندازی ذرات است ناشی از تغییرات شدت می‌باشد، نمودار نیرو در شکل 1c نشان داده شده است. روند گفته شده در نمودار 1c نیز مشاهده می‌شود. برای ضریب پرکنندگی ۱ باریکه گاوسی در مقایسه با باریکه فوق هندسی نوع دو نیروی بزرگتری به ذره طلا وارد می‌کند و برای ضریب پرکنندگی ۰.۷۵ این روند برعکس می‌شود. با توجه به محاسبات انجام شده نیروی تله اندازی انبرک نوری به شدت به ضریب پرکنندگی پشت عدسی شیئی وابسته است.

نتیجه گیری

در این پژوهش تله اندازی نانوذرات کروی طلا با استفاده از باریکه‌های فوق هندسی گاوسی نوع ۲ و باریکه‌های گاوسی با قطبش شعاعی به صورت نظری مطالعه شده است و با یکدیگر مقایسه شده‌اند. محاسبات در رژیم ریلی که در آن اندازه ذره در مقایسه با طول موج باریکه فرودی بسیار کوچک است، انجام شده است. نتایج به دست آمده نشان می‌دهند که برای ضریب پرکنندگی پشت عدسی شیئی کوچکتر از ۰.۹ باریکه فوق هندسی گاوسی نوع ۲ نیروهای بزرگتری بر نانو ذره وارد می‌کند ولی برای ضریب پرکنندگی بزرگتر از ۰.۹ باریکه گاوسی با قطبش شعاعی نیروی بزرگتر را اعمال می‌کند.

مرجع‌ها

[1] A. Ashkin and J. M. Dziedzic, "Optical Levitation by Radiation Pressure," *Appl. Phys. Lett.* **19,** (1971) 283.

[2] A. Ashkin, J. M. Dziedzic, "Observation of a single-beam gradient force optical trap for dielectric particles," *Opt. Lett.* **11,** No. 5, (1986) 288.

[3] A. Ashkin, J. M. Dziedzic, "Optical trapping and manipulation of viruses and bacteria," *Science.* **235**, (1987).

[4] K. Svoboda and S. M. Block, "Optical trapping of metallic Rayleigh particles," *Opt. Lett.* **19**, (1994) 930-932.

[5] E. Karimi, B. Piccirillo, L. Marrucci, and E. Santamato, "Improved focusing with Hypergeometric-Gaussian type-II optical modes," *Opt. Express* **16,** (2008) 21069-21075.

نانوکامپوزیت MoS_2/C به عنوان الکترود در ابرخازن

هوشیار، محبوبه؛ مومنی، مهسا

دانشکده فیزیک دانشگاه شهید بهشتی، اوین، تهران

چکیده

کامپوزیت مولیبدن دی سولفید/ کربن (MoS_2/C) با مورفولوژی گل مانند خود، حاصل از آرایش کربن با نانورقه‌های درهم‌تنیده‌ی MoS_2 با روش هیدروترمال و در پنج نمونه‌ی متمایز بر اساس غلظت کربن موجود در آن‌ها، ساخته و به عنوان الکترود ابرخازن استفاده شد. خصوصیات ساختاری مواد از طریق پراش اشعه‌ی X و خصوصیات الکتروشیمیایی مواد نیز با ولت‌سنجی چرخه‌ای، شارژ/تخلیه‌ی گالوانواستاتیک ارزیابی شدند. نتایج حاکی از این است که ترکیب کربن و MoS_2 می‌تواند رسانایی الکتریکی را افزایش دهد که این امر منجر به افزایش مساحت سطح ویژه، و در نتیجه بهبود عملکرد الکتروشیمیایی ماده می‌شود.

واژه‌های کلیدی: *MoS_2، کربن، کامپوزیت، ابرخازن*

MoS_2/C nanocomposite as electrode in Supercapacitor

Houshiar, Mahboubeh; Momeni, Mahsa

Department of Physics, University of Shahid beheshti, Evin, Tehran

Abstract

A molybdenum disulfide/carbon (MoS_2/C) composite with flower-like morphology resulting from the decoration of carbon by MoS_2 interlaced nanosheets was synthesized in five distinct samples based on their carbon concentration by a hydrothermal route, and utilized for the electrode material of supercapacitor. The morphologies and structures of materials were characterized by X-ray diffraction. Electrochemical properties of materials were evaluated by cyclic voltammetry, galvanostatic charge/discharge. The results show that the combination of carbon and MoS_2 can increase the electrical conductivity leading to the increment of specific surface area, which result in the improvement electrochemical performances of material.

Keywords: *MoS_2, Carbon, Composite, Supercapacitor*

PACS No. *(61, 68, 74, 81, 85)*

مقدمه

امروزه با افزایش سهم انرژی‌های تجدیدپذیر در تولید برق، نیاز به روش‌های ذخیره‌سازی نوین با ضریب بهره‌وری بالا ضرورت یافته است [۱]. ارتقاء بهره‌وری باتری‌های لیتیوم-یون [۲و۳] و تولید باتری گرمایی با چگالی انرژی بسیار بالا [٤] از روش‌های متداول در این زمینه است، یکی از راه‌های کم‌تر توسعه‌یافته‌ی ذخیره‌سازی انرژی، استفاده از ابرخازن‌ها است. مهم‌ترین مزایای ابرخازن‌ها شامل طول عمر بالا، بیش از 10^5 سیکل، زمان شارژ پایین و سازگاری با محیط زیست است [٥]. این روش ذخیره‌سازی انرژی دارای چگالی انرژی بالا در مرتبه‌ی باتری‌های متداول و همچنین توان ظرفیتی بالا در حد خازن‌های الکترواستاتیکی است [٦]. ابرخازن‌ها از نظر ساختاری به سه دسته‌ی خازن‌های الکتریکی دولایه، شبه‌خازن‌ها و ابرخازن‌هایی با

ساختار هیبریدی تقسیم می‌شوند. در دسته‌ی اول، انرژی بر اثر تشکیل دولایه در صفحه‌ی بین الکترود/الکترولیت ذخیره می‌شود. دسته‌ی دوم از طریق یک واکنش فارادیک سریع و برگشت‌پذیر بر روی عناصر فعال نظیر اکسید فلزات واسطه/هیدروکسیدها، کالکوژنیدهای فلزی، پلیمرهای رسانا و ترکیبات آن‌ها انرژی را ذخیره می‌کند. دسته‌ی سوم ابرخازن‌ها از ویژگی‌های هر دو دسته‌ی پیشین برای افزایش بهره‌وری ذخیره‌سازی انرژی بهره می‌گیرد.

در مقایسه با شبه‌خازن‌ها، خازن‌های الکتریکی دولایه‌ای متشکل از مواد کربنی، دارای رسانندگی و مساحت بالای سطح ویژه بوده و از موادی نظیر کربن فعال و گرافن بهره می‌برند. کالکوژنیدهای فلزات واسطه با ساختار کلی MX_2 که مشابه ساختار لایه‌ای گرافیت است، خواص منحصر به فردی همچون ظرفیت سطحی و بار بالا از خود نشان داده‌اند که آن‌ها را نمایندگانی مناسب جهت استفاده به عنوان الکترود باتری‌های سدیم-یون و ابرخازن‌ها می‌کند [۷]. از میان خانواده‌ی این کالکوژنیدها، مولیبدن‌دی‌سولفید MoS_2 بسیار مورد توجه قرار گرفته است. از نقطه نظر تئوری، این ماده دارای ظرفیت خازنی بالاتر از گرافیت در کنار رسانندگی یونی ذاتی بالا است، که هم‌زمان به دلیل ساختار لایه‌ای S-Mo-S مساحت سطح واکنش را در ابرخازن‌های دولایه‌ای افزایش می‌دهند [۸, ۹]. البته MoS_2 دارای رسانندگی کمی بوده و باعث کاهش ظرفیت ویژه‌ی خازنی می‌شود؛ به منظور افزایش این رسانندگی و در نهایت افزایش ظرفیت ویژه، می‌توان از ترکیب آن با موادی با رسانندگی بالا بهره گرفت. یکی از ترکیبات مورد توجه MoS_2/C است؛ رسانش بالای کربن باعث افزایش رسانندگی، بهره‌وری الکتروشیمیایی و همچنین کنترل تغییرات حجمی نانوکامپوزیت‌ها و نانوورقه‌ها به عنوان الکترود در باتری‌های سدیم_یون و ابرخازن‌ها شده است [۸, ۱۰]. تولید این ترکیب به روش‌های ارزان‌قیمت؛ نظیر فریز-خشک کردن می‌تواند استفاده از کالکوژنیدها را در انواع سیستم‌های ذخیره‌سازی انرژی افزایش دهد[۱۱].

در این پژوهش ترکیب MoS_2/C شامل غلظت‌های متفاوت کربن، به عنوان الکترود ابرخازن مورد مطالعه قرار می‌گیرد.

آماده‌سازی نانوکامپوزیت MoS_2/C

برای تهیه‌ی نانوکامپوزیت MoS_2/C، ابتدا ۰/۵ گرم پلی‌اتیلن-گلیکول ۴۰۰ و ۰/۱۷۶۶ گرم آمونیوم‌مولیبدات‌تتراهیدرات در ۲۰ سی‌سی آب مقطر دوبارتقطیر حل شد. سپس ۱۰ سی‌سی از محلول ۲ میلی‌مول تیواستامید به محلول بالا اضافه شد تا محلول شفافی حاصل شود. در ادامه ۰.۰۸۸ گرم پودر گلوکز به محلول بالا اضافه و محلول حاصل به مدت ۳۰ دقیقه در حمام فراصوتی قرار داده شد. سپس محلول آبی هیدروکلریک‌اسید ۱۲ مولار به آرامی به محلول حاصل اضافه شد تا PH محلول به عدد ۱ برسد. در نهایت محلول به دست آمده در اتوکلاو استیل ریخته و به مدت ۱۸ ساعت در دمای ۱۸۰ درجه قرار داده شد. ماده‌ی به دست آمده چندین بار با آب دوبارتقطیر سانتریفیوژ شد و به مدت ۴۸ ساعت فریز-خشک گردید.

به منظور مقایسه، کربن خالص در عدم حضور آمونیوم-مولیبدات، تیواستامید و پلی‌اتیلن‌گلیکول به روش هیدروترمال سنتز شد و همچنین پنج نمونه تهیه شد، که در نمونه‌ی ۱ غلظت گلوکز ۰/۰۶۶ بود، در نمونه‌های ۲، ۳، ۴ و ۵ به ترتیب این غلظت ۲، ۴، ۶ و ۸ برابر شد.

تهیه‌ی الکترود و ساخت ابرخازن

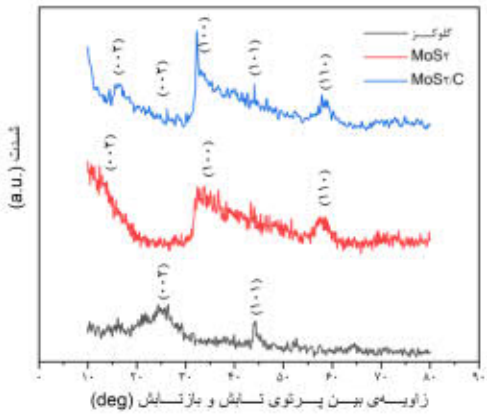
ماده‌ی الکترود از ماده‌ی فعال، گرافیت و پُلی‌تترافلورواتیلن با نسبت جرمی ۸۵: ۱۰: ۵ تشکیل شده است. در دمای اتاق، الکل به ماده‌ی الکترود اضافه شده و به طور مداوم هم‌زده شد تا دوغاب همگنی حاصل شود. سپس دوغاب حاصل به عنوان الکترود کاری بر روی شبکه‌ی نیکل، با استفاده از روش دیکال تحت فشار قرار گرفت و سپس به منظور تبخیر حلال، در دمای ۶۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت خشک شد و الکترود کار به دست آمد.

مساحت سطح ثابت و بارگذاری جرم ماده‌ی فعال موجود در یک الکترود منفرد، به ترتیب ۰/۲۵ سانتی‌متر مربع و ۵ میلی‌گرم بود. قبل از ساخت پیکربندی ابر خازن، الکترودها به مدت ۸

ساعت در محلول الکترولیت ۱ مولار Na_2SO_4 غوطه‌ور شدند تا الکترولیت به طور همگن به داخل الکترودها نفوذ کند.

نتایج و بحث

شکل ۱ طیف XRD نانوکامپوزیت MoS_2/C را نشان می‌دهد. همانطور که در این شکل مشاهده می‌شود، پیک‌های پراش در زوایای ۱۴.۱، ۳۳.۳، ۳۹.۳، ۴۹.۲ و ۵۹.۳ منطبق بر بازتاب از صفحات کریستالی (۰۰۲)، (۱۰۰)، (۱۰۳)، (۱۰۵) و (۱۱۰) مربوط به MoS_2 هستند، ولی دو پیک پراش متفاوت در زوایای ۲۶/۲۲ و ۴۴/۳۶ مربوط به صفحات (۰۰۲) و (۱۰۱) کربن گرافیت هستند. از این‌رو اتم‌های کربن در بین نانوورقه‌های MoS_2 قرار گرفته‌اند. ثابت شبکه ۶/۲۵ و سایز کریستالی ۲۸/۸۰ نمونه با استفاده از اندیس‌های میلر و رابطه‌ی دبای شرر محاسبه شدند.



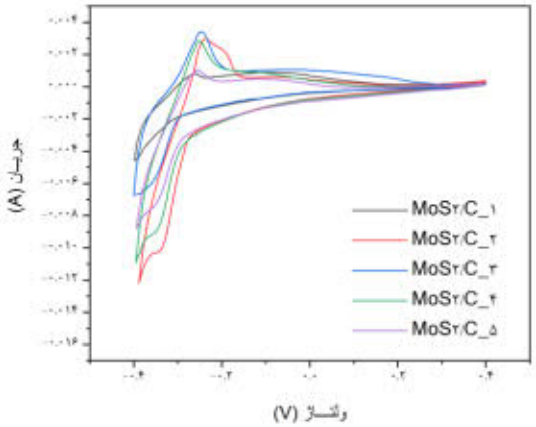
شکل ۱: الگوی XRD مربوط به MoS_2، MoS_2/C و گلوکز

ارزیابی رفتار نمونه‌ها در محلول ۶ مولار KOH در دمای محیط انجام شد. از الکترود مرجع Ag/AgCl، الکترود کمکی پلاتین و الکترود کاری به عنوان مجموعه‌ی الکترود خازن استفاده شد.

شکل ۲، منحنی‌های فرکانس بالا و پایین ابر خازن‌ها بر اساس پنج نمونه‌ی کامپوزیت MoS_2/C تحت پتانسیل ۰/۴- تا ۰.۴ ولت با نرخ تغییرات ۵۰ میلی‌ولت در ثانیه را نشان می‌دهد. ظرفیت ویژه را می‌توان با استفاده از این نمودار، مطابق رابطه‌ی زیر تعریف کرد:

$$C_p=\int IdV/(mVk) \qquad (۱)$$

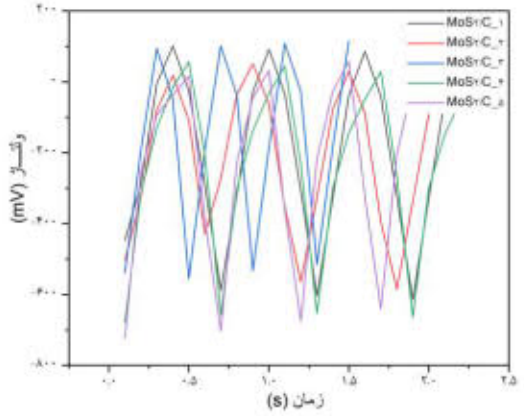
که در این رابطه I جریان بر حسب آمپر، V محدوده‌ی پتانسیل بر حسب ولت و k نرخ تغییرات پتانسیل بر حسب میلی‌ولت بر ثانیه و m جرم ماده‌ی فعال الکترود بر حسب گرم است.



شکل ۲: منحنی‌های فرکانس بالا و پایین نمونه‌های MoS_2/C

از این شکل می‌توان دریافت که با افزایش غلظت کربن در نمونه‌ی مورد بررسی، منحنی مربوطه دارای پاسخ جریان بالا و مساحت سطحی بیشتری خواهد بود. افزودن کربن باعث افزایش فعالیت الکتروشیمیایی MoS_2 و در نتیجه افزایش ظرفیت ویژه می‌شود.

منحنی شکل۳، رفتارهای گالوانواستاتیکی شارژ/تخلیه‌ی ابرخازن‌ها را بر اساس آزمایش کامپوزیت‌های پنج نمونه‌ی یاد شده از ۸۰۰- تا ۲۰۰ میلی‌ولت نشان می‌دهد. برای همه‌ی نمونه‌ها، منحنی‌های شارژ و تخلیه به خوبی متقارن هستند، و این موضوع نشان‌دهنده‌ی طبیعت خازنی ایده‌آل است.



شکل۳: منحنی‌های گالوانواستاتیک شارژ/تخلیه‌ی ابرخازن بر اساس نمونه‌های MoS_2/C

ظرفیت ویژه را با توجه به نمودار فوق و با استفاده از رابطه‌ی زیر نیز می‌توان تعیین کرد:

$$C_p=\int I\Delta t/(m\Delta V) \qquad (۲)$$

که در این رابطه I جریان بر حسب آمپر، Δt زمان تخلیه بر حسب ثانیه، m جرم ماده‌ی فعال الکترود بر حسب گرم و ΔV محدوده‌ی پتانسیل بر حسب ولت می‌باشد.

جدول۱: مقایسه‌ی ظرفیت ویژه‌ی نمونه‌های $MoS_۲/C$

نمونه	نرخ تغییرات (mV/S)	غلظت کربن	ظرفیت ویژه (F/g)
$MoS_۲/C\_۱$	۵۰	۰.۰۶۶	۱.۰۱
$MoS_۲/C\_۲$	۵۰	۰.۱۳۲	٤.۰۳۸
$MoS_۲/C\_۳$	۵۰	۰.۲٦٤	۱۱.۷۰۹
$MoS_۲/C\_٤$	۵۰	۰.۳۹٦	۱۵
$MoS_۲/C\_۵$	۵۰	۰.۵۲۸	۱۵.۱۵

بر اساس نتایج مشخصه‌های ساختاری و ریخت‌شناسی و آزمایش‌های الکتروشیمیایی مواد الکترود، عملکردهای برتر الکتروشیمیایی کامپوزیت $MoS_۲/C$ را باید به طور عمده به سه دلیل زیر نسبت داد:

یک، مزوحفره‌ی تشکیل شده در کامپوزیت $MoS_۲/C$ برای انتشار سریع یون‌ها مفید است. دو، تماس بین لایه‌ای کربن و $MoS_۲$ می‌تواند رسانایی الکتریکی مواد الکترود را افزایش دهد، در نتیجه انتقال الکترون سریع‌تر انجام می‌شود. سرانجام، مجموعه‌ی کربن و $MoS_۲$ می‌تواند مساحت سطح ویژه را افزایش داده و منجر به افزایش ناحیه‌ی ویژه‌ی بین لایه‌ای کامپوزیت $MoS_۲/C$ و الکترولیت شود.

خلاصه و نتیجه‌گیری

نانوکامپوزیت‌های مزوحفره‌ای $MoS_۲/C$ با مورفولوژی گل-مانند، با استفاده از روش سنتز هیدروترمال در پنج نمونه‌ی مختلف، بر اساس میزان غلظت کربن به کار رفته در آن‌ها، ساخته و به عنوان الکترود ابرخازن استفاده شدند. در مقایسه با ابرخازن مبتنی بر $MoS_۲$، ورود کربن می‌تواند مساحت سطح ویژه و هدایت الکتریکی ماده‌ی الکترود را افزایش داده و منجر به عملکردهای بهتر الکتروشیمیایی ابرخازن شود. ظرفیت ویژه‌ی نانوکامپوزیت $MoS_۲/C$ بالاتر از ظرفیت $MoS_۲$ خالص و کربن است. علاوه بر این، ابرخازن مبتنی بر $MoS_۲/C$ از دوام طولانی چرخه‌ای برخوردار است. مطالعه‌ی حاضر نشان می‌دهد که افزودن کربن در $MoS_۲$ باعث ایجاد رابط‌های بزرگ الکترود/ الکترولیت می‌شود که موقعیت‌های فعال‌تری را برای عملکرد الکتروشیمیایی با ذخیره‌ی بار زیاد $MoS_۲/C$ فراهم می‌کند. مشخص شد که افزایش غلظت کربن در نمونه‌ها، منجربه افزایش ظرفیت ویژه می‌شود. این امر نشان می‌دهد که ماده‌ی $MoS_۲/C$ نماینده‌ی مناسبی برای دستگاه‌های ابرخازن دارای عملکرد بالا است.

مرجع‌ها

[1] Rodrigues, E. M. G., et al; "Energy storage systems supporting increased penetration of renewables in islanded systems."; *Energy* **75**, (2014) 265-280.
[2] Lee, Yong-Gun, et al; "High-energy long-cycling all-solid-state lithium metal batteries enabled by silver–carbon composite anodes."; *Nature Energy* **5.4**, (2020) 299-308.
[3] Bonnick, Patrick, et al; "A high performance all solid state lithium sulfur battery with lithium thiophosphate solid electrolyte."; *Journal of Materials Chemistry A* **7.42**, (2019) 24173-24179.
[4] Zhigang Zak Fang, et al; "Metal hydrides based high energy density thermal battery"; *Journal of Alloys and Compounds* **645**, (2015) S184-S189
[5] Vinodh, Rajangam, et al; "A review on porous carbon electrode material derived from hypercross-linked polymers for supercapacitor applications."; *Journal of Energy Storage* **32**, (2020) 101831.
[6] Fan, Le-Qing, et al; "Facile one-step hydrothermal preparation of molybdenum disulfide/carbon composite for use in supercapacitor."; *International Journal of Hydrogen Energy* **40.32**, (2015) 10150-10157.
[7] Mukherjee, Santanu, et al; "Exfoliated transition metal dichalcogenide nanosheets for supercapacitor and sodium ion battery applications."; *Royal Society open science* **6.8**, (2019) 190437.
[8] Song, H. S., et al.; "Hydrothermal synthesis and electrochemical properties of MoS2/C nanocomposite."; *Int J Electrochem Sci* **13**, (2018) 6708-6716.
[9] Soon, Jia Mei, and Kian Ping Loh; "Electrochemical double-layer capacitance of MoS2 nanowall films."; *Electrochemical and Solid State Letters* **10.11**, (2007) A250.
[10] Li, Minchan, et al; "Facile synthesis of ultrathin MoS 2/C nanosheets for use in sodium-ion batteries."; *RSC Advances* **7.1**, (2017) 285-289.
[11] Zhang, Rui, et al; "Facile preparation of robust porous MoS 2/C nanosheet networks as anode material for sodium ion batteries."; *Journal of Materials Science* **54.3**, (2019) 2472-2482.

بررسی خواص مغناطیسی و ساختاری کامپوزیت $La_{0.78}Ba_{0.22}MnO_3:WO_3$

خواجه ساهوتی، مریم ؛ عبدالحسینی سارسری، اسماعیل؛ احمدوند، حسین؛ کاملی، پرویز

ایران، اصفهان ۸۳۱۱۱-۸۴۱۵۶ دانشگاه صنعتی اصفهان ، دانشکده فیزیک، گروه فیزیک ماده چگال

چکیده

در این مقاله خواص ساختاری و مغناطیسی کامپوزیت $La_{0.78}Ba_{0.22}MnO_3:WO_3$ مورد بررسی قرار می‌گیرد. در ابتدا نمونه $La_{0.78}Ba_{0.22}MnO_3$ به روش سل-ژل ساخته شد. سپس با استفاده از روش آلتراسونیک، کامپوزیت با درصدهای مختلف WO_3 ساخته می‌شود. در طیف‌های پراش پرتو ایکس کامپوزیت، قله‌های ثانویه ای درکنار قله‌های اصلی منگنایت LBMO قرار دارد که مربوط به فاز $BaWO_4$ است. به عبارتی تنگستن تری اکساید با اتم‌های Ba موجود در منگنایت واکنش داده است و فاز ثانویه $BaWO_4$ تشکیل داده است و باعث تغییر گروه فضایی و افزایش حجم یاخته واحد کامپوزیت نسبت به نمونه منگنایت خالص شده است. حضور این ترکیب باعث تضعیف تبادل دوگانه بین دانه‌های LBMO شده است.

واژه های کلیدی: کامپوزیت منگنایت و نیمه هادی،

Investigation of structural and magnetic properties of $La_{0.78}Ba_{0.22}MnO_3:WO_3$

Khajeh Sahouti, Maryam; Abdolhosseini Sarsari, Ismaeil; Ahmadvand, Hossein; Kameli, Parviz

Department of Physics, Isfahan University of Technology, Isfahan 84156-83111, Iran

Abstract

In this paper the structural and magnetic properties of $La_{0.78}Ba_{0.22}MnO_3:WO_3$ composite are investigated. At first, $La_{0.78}Ba_{0.22}MnO_3$ sample was made by sol-gel method. Then using ultrasonic method, composites are synthetized with different percentage of WO_3. In composite X-ray diffraction spectra, secondary peaks are located next to the main peaks, which are related to the $BaWO_4$ phase. In other words, tungsten trioxide reacts with the Ba atoms in the manganite and formed the secondary phase of $BaWO_4$. This has changed the spatial group and increased the volume of composite unit cells compared to the pure manganite sample. The presence of this compound has weakened the double exchange between LBMO inter-grains.

Keywords: *Manganite- semiconductor composite*

PACS No. 75

مقدمه

منگنایت‌ها دسته ای از اکسیدهای منگنز با ساختار بلوری پروسکایتی یا لایه ای می‌باشد. این ترکیبات دارای خواص مختلفی مثل اثر مغناطومقاومت بزرگ، گذار عایق-فلز همراه با گذار مغناطیسی، نظم‌های باری، اسپینی، اوربیتالی، تغییر آنتروپی بزرگ در دمای اتاق و غیره می‌باشد. درمنگنایت‌ها همبستگی گسترده ای بین درجه‌های آزادی مثل اسپین، بار، اوربیتال و شبکه بلوری وجود دارد که منشا وجود نظم‌های مختلفی مثل نظم اسپینی، نظم بار و نظم شبکه‌اند. در واقع تغییر برهم‌کنش‌های میان درجات آزادی سبب می‌شود که سیستم از یک فاز به فاز دیگر گذار کند و گاهی اوقات چندین گذار مختلف مثل گذار فازهای الکتریکی، مغناطیسی و بلوری با هم رخ دهند. شبکه‌ی بلوری یکی از

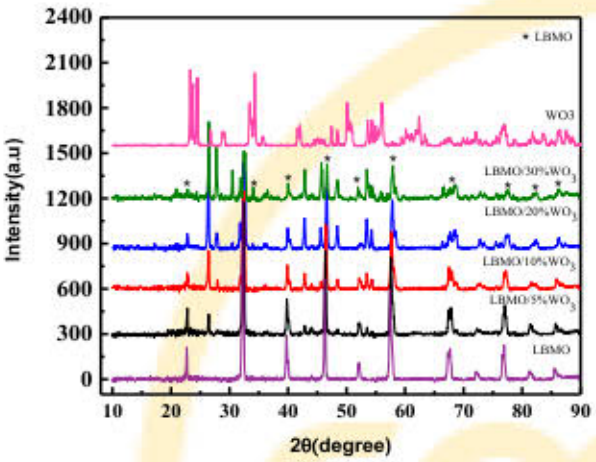
درجات آزادی مهم تاثیر گذار بر روی بسیاری از خواص منگنایت‌ها است که تحت تاثیر عوامل زیادی تغییر می‌کند. همچنین برهمکنش‌های مهمی مثل برهمکنش الکترن-فونون، برهمکنش تبادلی و برهمکنش هوند جود دارد که غالبا در رقابت جدی هستند. مجموعه‌ی این ویژگی‌ها کاربرد علمی، و صنعتی بسیاری را برای منگنایت‌ها در پی داشته است. در این مقاله قصد داریم تاثیر کامپوزیت شدن منگنایت $La_{0.78}Ba_{0.22}MnO_3$ با ترکیب نیمه هادی WO_3 بر مشخصه های مغناطیسی $La_{0.78}Ba_{0.22}MnO_3$ را بررسی کنیم. این ترکیب جهت دست یابی به مقدار بالای مغناطومقاومت میدان پایین (LFMR) در کامپوزیت‌ها انتخاب شده است.

ساخت و آزمایش ها

برای ساخت کامپوزیت $La_{0.78}Ba_{0.22}MnO_3$:WO_3 ابتدا ماده پایه (LBMO) به روش سل ژل تهیه شد. برای کامپوزیت شدن نمونه با WO_3 از دستگاه آلتراسونیک با قدرت ۷۰ وات و فرکانس ۲۰ کیلوهرتز استفاده شد. به این صورت که درصد جرمی پودر WO_3 مورد نظر با پودر منگنایت مورد نظر درون اتانول به مدت ۱/۵ ساعت اولتراسونیک شد. بعد از بخار شدن اتانول به مدت نیم ساعت آسیاب دستی شد و به مدت ۸ ساعت در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد کلوخه سازی شد. مطالعه خواص ساختاری نمونه های ساخته شده توسط پراش اشعه ایکس اندازه گیری شده در شهرک علمی تحقیقاتی اصفهان، انجام شد. پذیرفتاری مغناطیسی نمونه ها نیز توسط دستگاه پذیرفتاری سنج ساخت شرکت لیک-شور مدل ۷۰۰۰ در آزمایشگاه ماده چگال تجربی دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی اصفهان، اندازه گیری شد.

نتایج و بحث

برای اطمینان از تعیین ساختار بلوری و تشکیل فازهای مورد نظر تحلیل پراش پرتو ایکس مورد استفاده قرار گرفت و برای تحلیل آن از کارت استانداردهای موجود در برنامه Expert استفاده شده است. شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های پودری LBMO خالص و کامپوزیت نیمه‌هادی WO_3 در ۵،۱۰،۲۰،۳۰ درصد مولی با منگنایت $La_{0.78}Ba_{0.22}MnO_3$ را نشان می‌دهد. تحلیل نقش پراش به دست آمده نشان دهنده‌ی وجود دو فاز مشخص در نمونه‌های کامپوزیت شده با WO_3 می باشد.



شکل ۱ : طرح) نمودار XRD نمونه های $(1-x)LaBaMnO3+xWO3$ در چهار آلایش مختلف x=۰،۱۰،۲۰،۳۰ درصد مولی

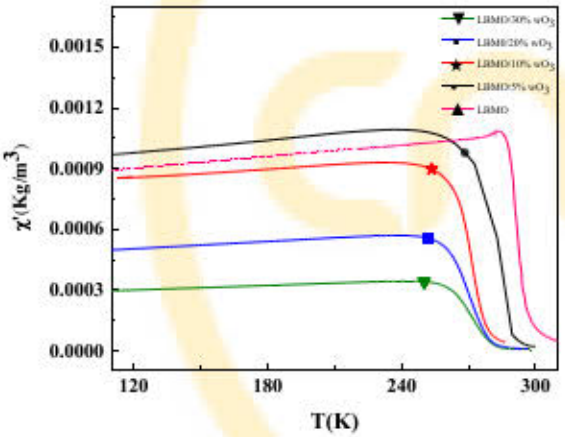
هنگامی که WO_3 در دماهای بالا پخت می‌شود، به ساختارهای دیگر گذار می‌کند ولی نمی‌تواند در هنگام بازگشت فاز ساختاری خود را حفظ کند و به فاز های دیگر مونوکلینیک گذار می‌کند. از این رو برای تشخیص بهتر فاز ساختاری کامپوزیت‌ها، نمونه WO_3 را همانند دیگر نمونه ها تحت امواج آلتراسونیک قرار دادیم و در دمای ۱۰۰۰ $\mathring{C}$ درجه بازپخت کردیم و طیف پراش اشعه ایکس نمونه را در شکل ۱ نشان دادیم. WO_3 بازپخت شده در دمای ۱۰۰۰ ℃ ، دارای ساختار مونوکلینیک است. ساختار منگنایت LBMO باز پخت شده در دمای ۱۰۰۰ ℃ در ابتدا تک فاز بوده و دارای فاز ساختاری رومبوهدرال است که با کارت استاندارد ۰۵۷۰-۰۸۹-۰۱ مطابقت دارد. طیف نمونه‌های کامپوزیت شده نشان می‌دهد اولا با افزودن WO_3 قله های ثانویه‌ای علاوه

بر قله‌های فاز اصلی منگنایت LBMO ظاهر شده است که با افزایش بیشتر WO_3 تعداد قله‌های ثانویه افزایش یافته است و از شدت قله های فاز اول کاسته شده است. دوما قله های مربوط به فاز WO_3 که مربوط به ساختار مونوکلینیک است با قله های ثانویه موجود در طیف کامپوزیت متفاوت است و این نشان می-دهد که در نمونه ترکیب خالص WO_3 نداریم و قطعا WO_3 با یکی از عناصر منگنایت LBMO واکنش داده است. با استفاده از کارت استاندارد های موجود تشخیص دادیم که اکسید تنگستن با باریوم موجود در منگنایت واکنش داده است و قله های ثانویه مربوط به ساختار چهارگوشه $BaWO_4$ است که با کارت استاندارد ۰۰-۰۰۸-۰۴۵۷ مطابقت دارد.

در یاخته واحد $BaWO_4$ اتم های تنگستن توسط یک چهار وجهی از اتم اکسیژن احاطه شده است. چهار وجهی های اکسیژن نسبت به هم مقداری کج اند. به گونه ای که زاویه های متفاوتی بین O-W-O وجود دارد (۱۱۱/۱۰۸-۳۰/۵۶° درجه). اتم های باریوم نیز توسط هشت اتم اکسیژن در گوشه‌های ساختار تتراگونال قرار گرفته اند[۱]. $BaWO_4$ از نظر خاصیت الکتریکی عایق است و دارای گاف انرژی پهن ۵/۷۶eV است. خادم الحسینی و همکاران با بررسی مغناطش نانو ذرات $BaWO_4$ دریافتند که این ماده دارای خاصیت فرومغناطیس بسیار ضعیفی است [۲].

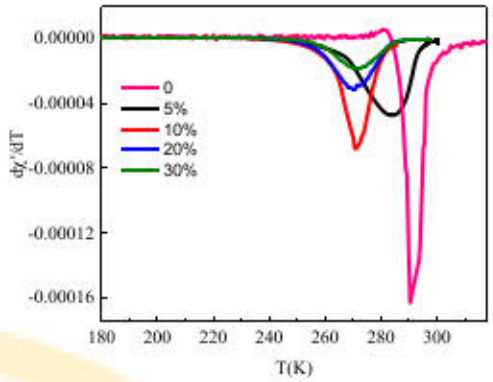
نتایج حاصل از تحلیل ریتولد نمونه‌ها را برای نمونه کامپوزیت ۵ و ۱۰ درصد مولی WO_3 نشان می‌دهد. اولا با اضافه-کردن WO_3 به منگنایت مورد نظر گروه فضایی ساختار LBMO از رومبوهدرال به اورتورمبیک تغییرکرده است و دوما حجم یاخته واحد منگنایت در کامپوزیت نسبت به نمونه منگنایت خالص به شدت افزایش یافته است. در ادامه اثر تغییرات ساختاری بر خواص مغناطیسی ماده را بررسی می کنیم.

شکل۲ تغییرات مولفه حقیقی پذیرفتاری مغناطیسی Ac نمونه های پودری را برحسب دما نشان می‌دهدکه در فرکانس ۳۰۰Hz و میدان ۴۰۰ A/m اندازگیری شده است. گذار پارامغناطیس- فرومغناطیس در تمامی نمونه‌ها دیده می‌شود. برای تشخیص دقیق دمای کوری (Tc) می توان منحنی مشتق مولفه حقیقی پذیرفتاری مغناطیسی Ac برحسب دما را رسم کرد. این کار انجام شده و نتیجه در شکل۳ گزارش شده است.



شکل ۲: وابستگی دمایی مولفه‌ی حقیقی پذیرفتاری مغناطیسی نمونه های پودری (۱-x) LBMO\(WO3)x و LBMO

مشاهده می‌شود که افزایش میزان WO_3 باعث کاهش دمای گذار پارامغناطیس- فرومغناطیس می‌شود و از طرفی باتوجه به نتایج پراش پرتو ایکس دریافتیم که حجم یاخته واحد LBMO در نمونه کامپوزیت نسبت به نمونه منگنایت خالص LBMO افزایش یافته است که می توان به واکنش WO_3 با فاز زمینه ربط داد که موجب افزایش حجم یاخته واحد LBMO شده است.



شکل۳: مشتق اول پذیرفتاری حقیقی نمونه‌های پودری LBMO و (۱-x) LBMO\(WO3)x

افزایش حجم یاخته، باعث افزایش طول پیوند Mn-O می شود که موجب کاهش همپوشانی یون‌ها و منجر به کاهش حالت فرومغناطیس و کاهش TC خواهد شد [۳]. از طرفی با مشاهده فاز دوم $BaWO_4$ در سطوح دانه‌ها و مرز دانه‌ها این نتیجه می‌شود که مقداری از باریوم موجود در فاز اول کامپوزیت، منگنایت، خارج شده و با WO_3 واکنش داده وساختار بلوری $BaWO_4$ را تشکیل داده است. از این رو در درون منگنایت تهی جای باریوم اتفاق افتاده است. در واقع تهی جای باریوم بر روی دمای گذار Tc اثر گذاشته است. برای پی بردن به نحوه این تاثیر مقالاتی که درآن خواص الکتریکی و مغناطیسی تهی جای باریوم را در منگنایت LaBaMnO3 بررسی کردند، مورد مطالعه قرار دادیم.

افزایش تهی جای باریوم در منگنایت باعث افزایش حجم سلول و کاهش دمای گذار پارامغناطیس- فرومغناطیس ماده شده است. بر اساس استدلال آنها تهی جای باریوم پارامترهای شبکه از جمله حجم شبکه، طول پیوند Mn-O و زاویه Mn-O-Mn را تغییر می-دهد. افزایش تهی جای Ba افزایش طول پیوند Mn-O را به دنبال دارد و باعث تغییر در مقادیر Mn^{4+} و Mn^{3+} خواهد شد. افزایش میزان Mn^{4+} باعث کاهش تبادل دوگانه Mn^{4+}-O- Mn^{3+} و افزایش برهمکنش ابرتبادلی Mn^{4+}-O- Mn^{4+} می شود که نتیجه-ی آن کاهش دمای کوری (TC) است.

همچنین مشاهده می‌کنیم پهنای گذار مغناطیسی با افزایش درصد WO_3 افزایش یافته است. وجود تهی‌جاهای باریوم و همینطور وجود ترکیب $BaWO_4$ به عنوان فاز ثانویه در مرزدانه ها و سطوح دانه ها باعث افزایش ناهمگنی مغناطیسی و اسپینی و کاهش جفت شدگی فرومغناطیسی نمونه‌ها شده است و خود عاملی برای پهن شدن گذار مغناطیسی شده است.

نتیجه گیری

در نمونه کامپوزیت نیمه هادی WO_3 با منگنایت LBMO، طیف‌های پراش پرتو ایکس منگنایت با نیمه هادی WO_3 با درصدهای مختلف، قله‌های ثانویه ای درکنار قله‌های اصلی منگنایت LBMO قرار دارد که مربوط به فاز $BaWO_4$ است. به عبارتی تنگستن تری اکساید با اتم‌های Ba موجود در منگنایت واکنش داده است و فاز ثانویه $BaWO_4$ تشکیل داده است و باعث تغییر گروه فضایی و افزایش حجم یاخته واحد کامپوزیت نسبت به نمونه منگنایت خالص شده است. حضور این ترکیب باعث تضعیف تبادل دوگانه بین دانه‌های LBMO شده است. به طوری که با افزایش میزان کامپوزیت WO_3 به منگنایت، دمای کوری به تدریج کاهش می‌یابد.

سپاسگزاری در صورت لزوم

این کار با پشتیبانی صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران کشور (INSF) با شماره ۹۵۸۴۳۵۹۰ و حمایت دانشگاه صنعتی اصفهان انجام شده است.

مرجع‌ها

[۱] L. Cavalcante et al. , "Photoluminescent behavior of BaWO4 powders processed in microwave-hydrothermal," *Journal of Alloys and Compounds*, **474**,(2009)195-200

[۲] Khademolhoseini and S. A. Zarkar, "Preparation and characterization of barium tungstate nanoparticles via a new simple surfactant-free route," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **27**, (2016) 9605–9609

[۳] K. S. Shankar, S. Kar, G. Subbanna, and A. Raychaudhuri, "Enhanced ferromagnetic transition temperature in nanocrystalline lanthanum calcium manganese oxide (La 0.67 Ca 0.33 MnO 3)," *Solid State Communications*, **129**, (2004) 479-483

یافتن حل های ورتکس گونه در ابررساناهای مختلف با استفاده از روش وردشی عددی جهت محاسبه برهم کنش بین ورتکس ها

هادی لوکزاده، ناعمه ساجدی، محسن خواجه امینیان

دانشکده فیزیک دانشگاه یزد، چهارراه پژوهش، صفائیه، یزد

چکیده

ابررساناها را می توان با توجه به شکل نفوذ میدان مغناطیسی، به نوع I نوع II و نوع 1.5 تقسیم نمود. میدان به شکل استوانه هایی با هسته هایی مغناطیسی با ویژگی های یک ساختار سالیتونی ورتکس گونه در ماده ابررسانا نفوذ می کند. ورتکس ها انرژی سیستم را کاهش می دهند و باعث تغییرات خواص ماده می شوند. با استفاده از روش وردشی معرفی شده توسط ربی و جاکوبز به دنبال محاسبه برهم کنش بین ورتکس ها در ابررساناهای مختلف و نیز پیدا کردن وابستگی حل های ورتکس گونه به پارامترهای ابررسانایی نظیر طول همدوسی و عمق نفوذ میدان مغناطیسی و نیز جفت شدگی بین میدانی هستیم.

واژه های کلیدی: ابررسانایی، نظریه گینزبرگ-لاندائو، ورتکس، سالیتون، ابررسانای نوع I و نوع II،

Finding Vortex Solution in Different Superconductors Using Numerical Variational Method for Calculation of Interaction between Vortices

Lookzadeh hadi, Sajedi naeme, KhajeAminian mohsen, ,

Faculty of Physic, University of Yazd, Pajoohesh Squar, Safaieh, yazd

Abstract

According to the magnetic field penetration form superconductors can be divided into type I, type II and type 1.5. The field penetrates the superconducting material in the form of cylinders with a magnetic core with the properties of a solitonic vortex structure. Using the variational introduced method by Rebbi and Jacob, looking for the calculation of vortex interaction in different superconductors and also finding the relation of vortex like solution to the superconductor parameters such as correlation length and penetration depth and inter field coupling.

***Keywords**: superconductivity, Ginzburg–Landau Theory, Vortex, Soliton, Superconductor type I and type II,*

مقدمه

با کشف ابررسانایی درهای تازه ای در صنعت، پزشکی، تکنولوژی و .. باز شده است. از جمله در دستگاه های پزشکی مانندMRI، ماهواره ها، ابرکامپیوترهای بسیار کوچک، ذخیره سازهای مغناطیسی انرژی . ابررسانایی حالتی از فلزات و آلیاژها است که در دماهای پایین رخ می دهد. تا قبل از کشف اثر مایسنر، تصور می شد ابررسانا همان رسانای کامل است. اما بعد از آن، نظریه های متفاوتی مانند نظریه لندن، BCS، گینزبرگ-لاندائو، BdG و غیره، حالت ابررسانایی را بیشتر و بهتر توصیف کردند. در نظریه گینزبرگ لاندائو امکان توصیف رفتار ماکروسکپی ابررسانایی نظیر شکل نفوذ میدان مغناطیسی وجود دارد[1]. در این مقاله علاوه بر معرفی انواع ابررساناها، می خواهیم در چارچوب نظریه گینزبرگ و لاندائو، حل هایی عددی برای رفتار میدان ها بیابیم. نیز با بدست آوردن این حل ها می خواهیم برهم کنش بین ورتکس ها که به جواب های این میدان ها گفته می شود را بدست آوریم.

نظریه های ابررسانشی

اولین نظریه ای که تعیین کننده ابررسانایی ماده است، اثر مایسنر می باشد. مایسنر و اکسنفلد مشاهده کردند یک فلز تحت اعمال میدان، در دمای گذار خود، ناگهان به یک مغناطیس دائم تبدیل می‌شود. میدان خارجی در ابررسانا نفوذ نمی کند و همواره میدان داخل نمونه، صفر است. این برای حالتی است که هنوز ابررسانای نوع II کشف نشده بود. تنها میدان مغناطیسی به اندازه کوچکی روی مرز ابررسانا نفوذ می نماید [1].

پس از این، نظریه BCS توسط ج.باردین، ال.کوپر و جی.شریفر ارائه شد، که توانست الکترون های ابررسانشی را توضیح دهد. آنها گفتند به دلیل جفت شدگی الکترون ها و فونون های

موجود در شبکه بلوری، نیروی موثر بین الکترون ها، می‌تواند جاذبه نیز باشد. همچنین ازاین تحلیل، گاف انرژی 2Δ بدست آمد که دومین پیش بینی نظریه BCS است[3].

برای بررسی ابررسانا می توان به جای الکترون، مخلوط همگنی از حفره و ذره را مطالعه کرد. این یک رهیافت جدید بود که توسط بوگولیوبوف، تحت عنوان نظریه شبه ذره‌ای بوگولیوبوف–دی–جنس، BdG، ارائه شد [2].

مهمترین و پرکاربردترین نظریه ابررسانایی، نظریه پدیده شناختی گینزبرگ–لاندائو است که در آن اثر میدان مغناطیسی در ابررساناها، از نظر مکانیک کوانتومی مورد مطالعه قرار می گیرد [4]. طبق نظر گینزبرگ و لاندائو، حالت ابررسانایی منظم تر از حالت عادی است. بنابراین پارامتر نظم $\psi(r)$ را برای این حالت، فرض کردند، که در زیر دمای بحرانی $T < T_c$، غیر صفر و در $T > T_c$ صفر است. این پارامتر نظم همان تابع موج جفت الکترون‌ها یا جفت کوپر است. آنها نظریه کلاسیکی لندن را بسط دادند و برای توصیف حالت میانی، یک انرژی سطحی برای فصل مشترک بین نواحی عادی وابررسانایی اضافه کردند[2]. معادلات GL به صورت زیر است:

$$\alpha\psi + \beta\psi^2 + \frac{1}{2m}(-i\hbar\nabla - 2eA)^2\psi \quad \text{(GL-I)} \quad (1)$$

و

$$J = \frac{e}{m}[\psi^*(-i\hbar\nabla - 2eA)\,\psi + \psi(i\hbar\nabla - 2eA)\psi^*] \quad \text{(GL-II)} \quad (2)$$

است. مسئله مهم در روش GL، یافتن دو تابع ψ و A است، به طوری که انرژی آزاد کل نمونه در شرایط مرزی مسئله، کمینه شود [1].

انواع ابررسانا

ابررساناها با توجه به طول همدوسی و عمق نفوذ میدان، به سه دسته اصلی: نوعI، نوعII و نوع 1.5 تقسیم می شوند. طول همدوسی ξ، مربوط به تغییرات پارامتر نظم در فضا است:

$$\xi = \sqrt{\hbar^2/4m(-\alpha)} \quad (3)$$

و عمق نفوذ لندن مربوط به کاهش میدان مغناطیسی داخل ابررسانا است:

$$\lambda = \sqrt{m\beta/2\mu_0 e^2(-\alpha)} \quad (4)$$

نسبت $\kappa = \lambda/\xi$ که به آن پارامتر ابررسانایی می گوییم، رفتار ابررسانا را در میدان مغناطیسی خارجی نشان می دهد. موادی با $\kappa < \frac{1}{\sqrt{2}}$ ابررسانای نوع I هستند. این مواد اثر مایسنر را از خود بروز می دهند. موادی با $\kappa > \frac{1}{\sqrt{2}}$ ابررسانای نوع II هستند که میدان مغناطیسی در آنها به صورت ورتکس گونه نفوذ می کند. برای ابررسانای نوع 1.5، رابطه $\xi_1 < \sqrt{2}\lambda < \xi_2$ برقرار است. در این نوع مواد نیز ورتکس دیده می شود. اما رفتار قرار گیری ورتکس ها در اینگونه مواد کاملا نامنظم است[3و4].

کمیت مهم دیگر در ابررسانا، طول پویش آزاد میانگین l است. برای ابررساناهای در حد تمیز $l \gg \xi_0$ و برای ابررساناهای در حد آلوده $l < \xi_0$ برقرار است. این یک ویژگی عجیب و مهمی از ابررسانا است، حتی زمانی که تعداد زیادی ناخالصی در ماده وجود دارد و باعث کاهش طول پویش آزاد میانگین می شوند، هنوز ابررسانا باقی می مانند. در واقع بسیاری از آلیاژها علی‌رغم ساختار اتمی شدیداً بی‌نظمشان، ابررسانا می‌شوند[۶].

ورتکس ها

آبریکاسوف برای معادله GL یک ابررسانا در حضور میدان مغناطیسی، جوابی پیدا کرد. او حدس زد ورتکس ها با فاصله ξ از یکدیگر و به صورت شبکه متناوب مثلثی در ماده قرار می گیرند. حتی گاهی نزدیک‌تر. به‌طوریکه هسته های آنها با یکدیگر در تماس اند. شار مغناطیسی آنها، کوانتیده و به صورت $\int B_z(r)d^2r = \frac{h}{2e} = \phi_0$ است[4]. بعلاوه، پارامتر نظم ورتکس ها به صورت زیر خواهد بود:

$$\psi(r) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} c_n e^{(2\pi n y/l_y)}\, e^{-(x+n\phi_0/Bl_y)^2/\xi^2(T)} \quad (5)$$

برای شبکه ورتکس ها شبیه سازی هایی انجام شده است که نشان می دهد برای پتانسیل های یکنواخت، شبکه های مستطیلی و لانه زنبوری و برای پتانسیل های دافع یکنواخت، حالت خطی رخ

می دهد. بعلاوه، الگوی ورتکس در ابررسانای چند باندی، به صورت خوشه‌ای و نواری است[۶]. انرژی سطحی مرز بین ابررسانا و حالت عادی، در داخل یک خوشه ورتکس، منفی خواهد بود اما در مرز خوشه، مثبت است.

سالیتون نوعی معادله موج غیرخطی است که می تواند دارای یک ناوردای توپولوژیک که به آن بار توپولوژیکی می گوییم باشد. یافتن حل های تحلیلی به دلیل غیر خطی و جفت شدن معادلات سالیتونی به روش های تحلیلی امکان پذیر نیست. بنابراین به دنبال یافتن حل ها به شکل عددی هستیم. ورتکس ها نیز نوعی سالیتون هستند. پس در اینگونه سیستم های ابررسانایی با حل های سالیتونی مواجه ایم. در ادامه به دنبال یافتن این حل ها به روشی عددی و استفاده از آن برای محاسبه برهم کنش بین ورتکس ها هستیم [6و7].

با توجه به رابطه تابعی انرژی آزاد حالت تک چگالشی در نظریه GL:

$$\mathcal{F}=\left[\alpha\ |\psi\ |^2 m+\frac{\beta}{2}|\psi\ |^4+\frac{1}{2m}\left|\left(-i\hbar\nabla-\frac{2e}{c}A\right)\psi\ \right|^2\right]+\frac{1}{8\pi}(\nabla\times A)^2 \quad (6)$$

یک حل نمونه برای ψ و A بصورت زیر به دست می آید:

$$\psi=f(r)e^{in\theta}, A=\frac{na(r)}{k_1(r)}e_\theta \quad (7)$$

که برای ساختار خطی ورتکس در جهت z درست است[4]. معادله GL را در مختصات استوانه ای بیان می کنیم. از تقارن های دایره ای و انعکاسی استفاده می کنیم و تابعی انرژیGL کاهش یافته را به دست می آوریم. این توابع با تقریب خطی، جواب های بسل نوع دوم مرتبه n ام دارند. مقادیر مجانبی f و a را برای $r\to\infty$ به دست می آوریم. با داشتن رفتار حل ها در $r=0$ و $r\to\infty$ می توان یک تابع قابل قبول پیشنهاد داد تا بتوان رفتار تابع را در ناحیه میانی و در هر بردی از فاصله به دست آورد. جاکوبز و ربی از روش وردشی برای بدست آوردن این ضرایب استفاده کردند [5,7]. شکل مجانبی $f(r)$ و $a(r)$ ضرایب وردشی f_l و a_l را تعیین می کنند:

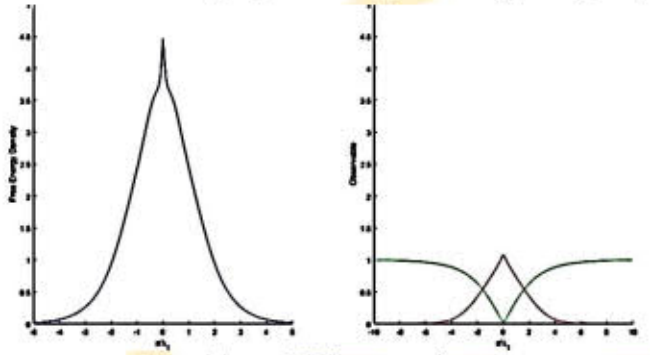
$$f(r)=1+\exp\left(-\frac{r}{\sqrt{2}\xi}\right)\sum_{l=0}^{n}\left(f_l r^l/l!\right) \quad (8)$$

$$a(r)=1+exp\left(-\frac{r}{\lambda}\right)\sum_{l=0}^{n}\left(a_l r^l/l!\right) \quad (9)$$

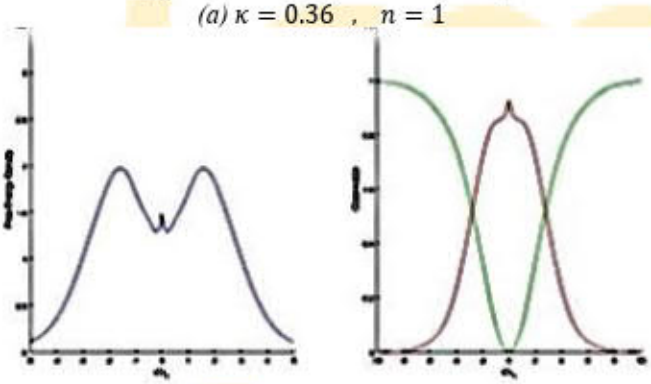
با استفاده از رفتار مجانبی این معادلات، توابع مجازی ای پیشنهاد می شوند که انرژی آزاد را کمینه می کند. توابعی که انرژی آزاد را کمینه می کنند، حل های معادلات هستند[5].

نتایج:

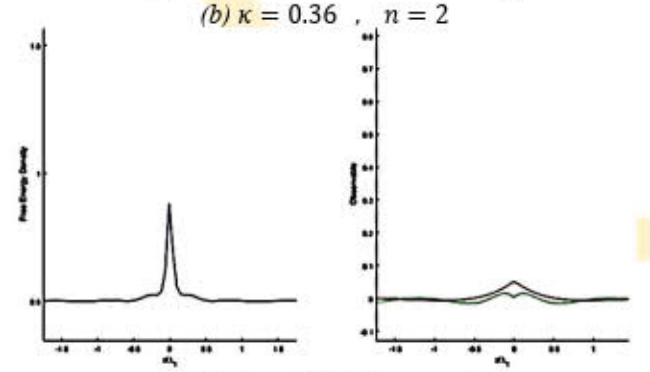
طبق معادلات (6) تا (9)، انرژی تک ورتکس و جفت ورتکس را در ابررسانای نوع I و نوع II مورد بررسی قرار دادیم. بخشی از نتایج را در شکل(1) نشان می دهیم:



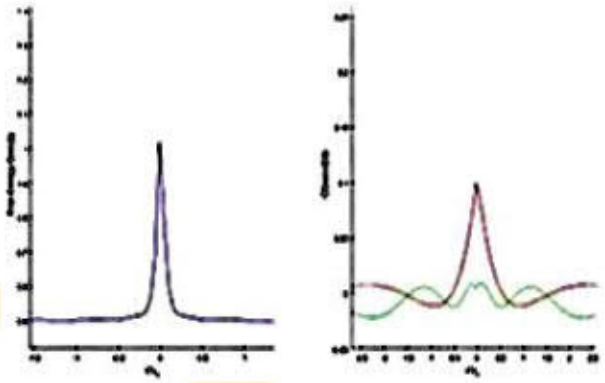
(a) $\kappa=0.36$, $n=1$



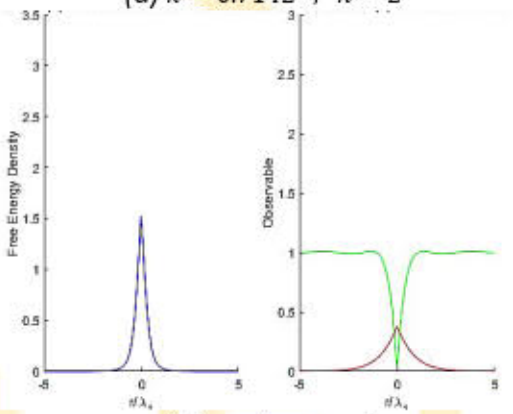
(b) $\kappa=0.36$, $n=2$



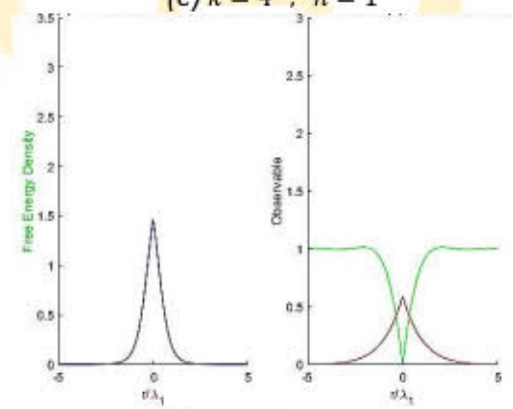
(c) $\kappa=0.7142$, $n=1$



(d) $\kappa = 0.7142$, $n = 2$



(e) $\kappa = 4$, $n = 1$



(f) $\kappa = 32$, $n = 2$

شکل(1).چگالی انرژی آزاد، حالت چگالش و میدان مغناطیسی برای ابررسانای نوع I و II ، با دو عدد چرخشی n متفاوت.

نمودارهای شکل یک حل های چگالش و میدان مغناطیسی را برای پارامترهای مختلف و با عدد چرخشی $n=1,2$ را نشان می دهد. نیز چگالی انرژی رسم شده است. با انتگرال گیری از چگالی انرژی می توانیم انرژی هر ورتکس را برای هر پارامتر و عدد چرخشی بدست آوریم. برای محاسبه برهم کنش کافی است که انرژی دو ورتکس با عدد چرخشی یک را با یک ورتکس با عدد چرخشی دو مقایسه کنیم. با توجه به تمایل سیستم های فیزیک طبق اصل کمترین کنش حالت با انرژی کمتر مطلوب سیستم است. پس اگر انرژی دو تک ورتکس در فواصل دور کمتر(بیشتر) از انرژی ورتکس با عدد چرخشی دو در مبدا باشد، برهم کنش دافعه (جاذبه) است. با محاسبه انرژی ورتکس به ازای برای نقطه بوگومولینی، یعنی در $\kappa = 0.7142$، برهمکنشی وجود ندارد [7]. با توجه به جدول زیر به ازای پارامترهای کوچکتر ازین مقدار برهم کنش جاذب و برای پارامترهای بیشتر برهم کنش دو ورتکس دافعه بدست می آید. همانگونه که مشاهده می کنیم به ازای یک چگالش با افزایش پارامتر k انرژی ورتکس‌ها کاهش پیدا کرد. در ادامه این تحقیق به دنبال اعمال این روش به ورتکس های با چند حالت چگالشی هستیم.

k	0.36	0.71	4
$2E(n=1)$	73.8	24.7	1.6
$E(n=2)$	68.1	24.7	2

منابع:

[1]هاشمی‌زاده عقدا، سید علی؛ شکری، عبدالجبار؛ کریمی، بیان، *آشنایی با ابررسانایی و کاربردهای آن*، تهران، دانشگاه پیام نور، 1392.

[2]آ.سی.روزی اینز؛ ای.اچ.رادریک، ترجمه مهاجری مقدم، حمید رضا، *مقدمه ای بر ابررسانایی*، آستان قدس رضوی، ۱۳۷۲.

[3] J. F. Annet, *Superconductivity,Superfluids and Condensates*, New York ,Oxford University Press, 2004.

[4] E. Babaev, *Vortex structure formations in type-1.5 superconductors*, Universitets service US AB, 2012.

[5] L. Jacobs, C. Rebbi,, Rev. B **19**, 1979.

[6] R. Rajaraman: *Solitons and Instantons an Introduction to Solitons and Instantons in Quantum Field Theory*, Elsevier Science Publishers B.V, 1989.

[7] S. Z. Lin, X. Hu, Phys. Rev. B **84**, 2011. H. Lookzadeh, S. Deldar, Euro Phys J C **74**, 3093 (2014).

ابررسانایی در گرافین دولایه

غلامی، روح اله[۱]؛ مرادیان، رستم[۲]

[۱] گروه فیزیک دانشگاه ایلام ، بانگنجاب ، ایلام

[۲] گروه فیزیک، دانشگاه رازی، کرمانشاه

چکیده

در این مقاله با استفاده از مدل تنگ بست به بررسی خاصیت ابررسانایی در گرافین دو لایه AA پرداخته شده است. خواص تقارنی آینه ای این ساختار منجر به تقسیم شدن ساختار باند به دو بخش زوج و فرد می شود. شبه ذرات در این حالت علاوه بر دستوارگی معروف گرافین تک لایه، با عدد کوانتومی دیگری که در واقع، ویژه مقادیر عملگر تقارن آینه ای هستند، توصیف می شوند. ابررسانایی در گرافین دولایه AA مشابه گرافین تک لایه می باشد با این تفاوت مهم که در گرافین دولایه زوج شدگی به صورت زوج و فرد می باشد. این موضوع می تواند منجر به شناسایی نوع جدیدی از زوج های کوپر شود.

واژه های کلیدی: *ابررسانایی، گرافین دولایه، تقارن آیینه ای*

Superconductivity in AA-bilayer graphene

Gholami, Rouhollah[1]; Moradian, Rostam[2]

[1] Department of Physics, Ilam University, Ilam
[2] Department of Physics, Razi University, Kermanshah

Abstract

Based on tight binding model, superconducting properties of AA-bilayer graphene has been investigated. Mirror symmetry causes the spectrum to be divided into two even and odd sectors. Here, beside ordinary chirality of single layer graphene, quasi particles are described by an extra quantum numbers which are the eigenvalues of mirror symmetry operator. The general aspects of Superconductivity in the AA-bilayer graphene and single layer graphene is the same. However, the important difference is that superconducting Cooper pairs in the bilayer graphene have even and odd symmetry character. This could lead to the identification of a new type of Cooper pairs.

***Keywords*: Superconductivity, AA- bilayer graphene, Mirror symmetry**

مقدمه

با ساخت گرافین تک لایه[۱]، موضوع فازهای دو بعدی ماده، به ویژه فاز ابررسانایی، مورد اقبال ویژه ای قرار گرفته است. به لحاظ نظری امکان ایجاد ابررسانایی ذاتی با فاز های تقارنی یگانه و سه گانه مختلف، از قبیل موج d، تقارن شکننده وارون زمانی d+id ، موج p و غیره، در مقالات مختلفی گزارش شده است[2,3,4,5,6]. با این وجود تلاش برای مشاهده تجربی، علی الرغم برخی گزارش ها[۷]، همچنان مورد بحث است. ابررسانایی در ساختارها گرافینی از دهه های قبل شناخته شده است[۸]. اما، اخیرا با توسعه روش های ساخت شبکه های دوبعدی مختلف، بحث ابررسانایی در سازه های گرافینی چند لایه ای وارد فاز هیجان انگیزی شده است. در این بین، ساختار های دو لایه ای، در کانون توجه واقع شده اند[9,10]. شبه ذرات در این ساختارها ویژگی های بدیعی از خود نشان می دهند[11]. گرافین دو لایه به صورت طبیعی به صورت ساختار برنالی است. با این اوصاف دو فاز ساختاری موسوم به AA و چرخیده نیز ممکن است تشکیل گردد. در این اواخر، مشاهده خارق العاده فاز عایق مات و ابرسانا در گرافین دولایه چرخیده، از نو امیدها را برای نزدیک شدن به آرزوی دستیابی به ابررساناهای دمای اتاق امیدوارتر کرده است[9,10]. علی رغم، مطالعه زیاد ساختارهای برنالی و چرخیده گرافین دولایه، فاز دولایه ای AA در ضمن سادگی ساختاری خود، بسیار اندک مورد مطالعه قرار گرفته است[12-16]. در برخی مطالعات ادعا شده است که گرافین دولایه AA خالص را توانسته اند بسازند، ولی بهر حال تشخیص تجربی گرافین خالص تک لایه از گرافین خالص دو لایه AA بسیار دشوار خواهد بود[17]. این در حالی است که ملاحظات تجربی دقیق، نشان می دهد که لایه بندی AA راحت تر اتم های

اینترکلیت شده (درج متناوب اتمی) را می پذیرد[18, 19]. علاوه بر این می توان نشان داد که شبه ذرات در این مواد رفتارهای متفاوتی نسبت به گرافین تک لایه دارند. به طور مشخص در منبع [20] نشان داده شده است که پدیده تونل زنی کلاین در این مواد ویژگی منحصر بفردی دارد که با یک عدد کوانتومی جدید موسوم به شاخص مخروطی توصیف می گردد[20]. در منبع [21] ما نشان داده ایم که این شاخص مخروطی، در واقع عدد کوانتومی مربوط به تقارن آینه ای است و خود نشان از یک شبه دستوارگی بیشتر اما ماهیتا متفاوت از هلیسیتی (گوش وارگی) شبه ذرات دیراک در گرافین تک لایه دارد (شکل ۲). در این منبع با استفاده از یک تبدیل یکانی که از لحاظ ریاضی معادل تبدیل نمایش دیراک به نمایش تقلیل پذیر وایل است، معادله شرودینگر به دو بخش زوج و فرد شبه گرافینی تقسیم شده است. به عبارت دیگر نشان داده شده است که یک گرافین دولایه AA از لحاظ ریاضی معادل یک گرافین تک لایه است که دو نوع شبه ذره بدون برهم کنش با اعداد کوانتومی زوج و فرد در آن در حال حرکت می باشند. در این حالت همانطور که در شکل (۳) نشان داده شده است نقاط A و B لایه های بالا و پایین با هم، به ترتیب شبه اسپین های بالا و پایین این شبه گرافین ها را تشکیل می دهند. همچنین نشان داده شده است که تقارن آینه ای ذرات داخل گرافین را مجبور می کند که رفتار جمعی از خود نشان دهند، به طوری که زوج های کوپر از جفت شدن دو شبه ذره با عدد مخروطی مشابه به وجود می آیند. در این ساختار برخلاف سایر ابررساناها که دارای دو بار الکترون هستند در اینجا، دارای $4e^-$ بار هستند. این ادعا، بدان معناست که خواص ابررسانایی این مواد، ممکن است ویژگی های جدیدی در خود نهفته داشته باشند و شبه ذرات در این ساختار ها، از قابلیت بیشتری نسبت به گرافین تک لایه برخورد دار باشد. با این حال، تا جایی که نویسنده اطلاع دارد، بحث ابررسانایی در ساختارAA به ندرت در مقالات مورد بحث واقع شده است[22,23]. در این گزارش با یک ریاضیات ساده، در حالت گرافین دولایه خالص تلاش کرده ایم توجه ها را به این موضوع جلب نماییم.

مدل هامیلتونی

ساختار گرافین دو لایه AA به این صورت است که اتم های A و B دو لایه گرافین درست روی هم قرار گرفته باشند. برای این سیستم مدل هابارد منفی به صورت زیر در نظر می گیریم:

$$\hat{H} = \hat{H}_n + \hat{H}_p \qquad (۱)$$

که در آن زیر نویس های n و p به ترتیب بخش های غیر برهم کنشی(نرمال) و زوج شدگی ابررسانایی هامیلتونی است که به صورت زیر تعریف می شوند:

$$\hat{H}_n = -\sum_{i\alpha}\sum_{j\beta} t^{\sigma\sigma}_{i\alpha\, j\beta}\hat{c}^{\dagger\sigma}_{i\alpha\sigma}\hat{c}^{\sigma}_{j\beta\sigma} + \sum_{i\alpha,\sigma}(\varepsilon_{i\alpha}-\mu) \qquad (۲)$$

$$\hat{H}_p = \frac{1}{2}\sum_{i\alpha}\sum_{j\beta} U^{\sigma\sigma'}_{i\alpha\, j\beta}\hat{n}_{i\alpha\sigma}\hat{n}_{j\beta\sigma'} \qquad (۳)$$

بخش غیر برهم کنشی

معادله شرودینگر برای هامیلتونی بخش نرمال یعنی معادله ۲ را در فضای وارون می توان به صورت ماتریس زیر تبدیل نمود

$$H_n\psi = \begin{bmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{bmatrix}\begin{pmatrix} \chi_1 \\ \chi_2 \end{pmatrix} = E\begin{pmatrix} \chi_1 \\ \chi_2 \end{pmatrix} \qquad (٤)$$

که در آن عدد های ۱ و ۲ شاخص لایه هستند. مطابق تقارن آینه ای این سیستم داریم $H_{11}=H_{22}$ همچنین $H_{12}=H_{21}$ و نیز $\chi_1=\pm\chi_2$ می باشد. با بکار گرفتن تبدیلات تقارنی معادله (٤) به شکل دو معادله شرودینگر شبه گرافینی تک لایه به صورت $H^{\pm}\chi^{\pm}=E^{\pm}\chi^{\pm}$ در می آید که در آن $H^{\pm}=H_{11}\pm H_{12}$ می باشد. بدون از دست دادن کلیت مساله، در روابط بالا در تقریب نزدیکترین همسایه اول لایه ای و بین لایه ای داریم

$$H_{11} = \begin{bmatrix} \mu & -t_1 f(\vec{k}) \\ -t_1 f^*(\vec{k}) & \mu \end{bmatrix}, \chi_1 = \begin{pmatrix} c_{1A} \\ c_{1B} \end{pmatrix} \qquad (۵)$$

$$H_{12} = \begin{bmatrix} \gamma_0 & \gamma_1 f(\vec{k}) \\ \gamma_1 f^*(\vec{k}) & \gamma_0 \end{bmatrix}, \chi_2 = \begin{pmatrix} c_{2A} \\ c_{2B} \end{pmatrix} \qquad (۶)$$

در رابطه بالا، $f(\vec{k}) = e^{i\vec{k}.\vec{\delta}_1} + e^{i\vec{k}.\vec{\delta}_2} + e^{i\vec{k}.\vec{\delta}_3}$ و ضرایب t_1 و γ_1 به ترتیب پارامتر جهش درون و میان لایه ای، و $\vec{\delta}_i$ بردارهای متصل کننده، بین اتم های نوع A و نوع B در تقریب نزدیکترین همسایه اول هستند. همچنین پارامتر جهش بین لایه ای مستقیم بین اتم های یکسان با γ_0 نشان داده شده است. تحت تبدیلات تقارنی گفته شده در بالا، معادله شرودینگر (٤)

بلوک قطری می شود. در این حالت، روابط پاشندگی نسبت به ویژه مقادیر عملگر آینه ای به صورت زوج و فرد جدا می شوند:

$$E^{\pm}_{n,\eta}(\vec{k}) = \mu \pm \gamma_0 + \eta t^{\pm} \left| f(\vec{k}) \right| \qquad (۷)$$

که در آن $\eta = 1, -1$ متناظر با باندهای ظرفیت و والانس می باشد. همچنین $t^{\pm} = t_1 \pm \gamma_1$ است. بالانویس -/+ در رابطه (۷) برای نمایش بخش های زوج و فرد ساختار باند است. معادله (۷) بدان معناست که گرافین دو لایه را می توان به صورت دو کپی گرافینی با ویژه حالت های زوج و فرد نسبت به عملگر تقارن آینه ای در نظر گرفت. (شکل ۱)

زوج شدگی ابررسانایی

خواص برهم کنشی الکترونی در گرافین تک لایه، در نزدیکی نقاط تکینگی وان-هف برجسته است در این حواشی انتظار این است بتوان ابررسانایی نامتعارف $d+id$ مشاهده نمود[۲و۳]. در این قسمت با استفاده از مدل هابارد منفی و در تقریب میدان میانگین به بررسی امکان القا ابررسانای تکتای می پردازیم. در مرجع [20] نشان داده شده است در حین تونل زنی کلاین شبه ذرات با شاخص مخروطی متفاوت، رفتار مختلفی دارند. در این بخش می خواهیم نشان دهیم شبه ذرات با شاخص متفاوت که در اینجا معادل شاخص زوج و فرد نسبت به عملگر تقارن آینه ای است، در بحث ابررسانایی مجدد خود را نشان می دهند. شبه ذرات با شاخص زوج نمی توانند با شبه ذرات شاخص فرد جفت شوند. هامیلتونی ابررسانایی را می توان به صورت زیر نوشت:

$$H_{su} = \begin{bmatrix} H_n(\vec{k}) & H_p(\vec{k}) \\ H_p^{\dagger}(\vec{k}) & -H_n^{*}(-\vec{k}) \end{bmatrix} \qquad (۸)$$

که در آن $H_n(\vec{k})$ و $H_p(\vec{k})$ به ترتیب بخش غیربرهمکنشی و برهمکنشی هامیلتونی سیستم هستند و داریم

$$H_p = \begin{bmatrix} H^p_{11}(\vec{k}) & H^p_{12}(\vec{k}) \\ H^p_{21}(\vec{k}) & H^p_{22}(\vec{k}) \end{bmatrix} \qquad (۹)$$

در رابطه (۹) عناصر ماتریسی $H^p_{mn}(\vec{k})$ به ازای m , n یکسان، جفت شدگی الکترونی درون لایه ای و به ازای n, m متفاوت، جفت شدگی بین لایه ای را نشان می دهد.:

$$H^p_{11}(\vec{k}) = H^p_{22}(\vec{k}) = \Delta_1 f(\vec{k})$$
$$H^p_{12}(\vec{k}) = H^{*p}_{21}(\vec{k}) = \Delta'_1 f(\vec{k}) \qquad (۱۰)$$

برای به دست آوردن طیف انرژی زوج های کوپر باید هامیلتونی (۸) را قطری کنیم. مجدد با بکارگیری تبدیلات تقارنی آینه ای که معادل ماتریس تبدیل یکانی $\mathbf{T}$ زیر است

$$T = \begin{bmatrix} \gamma_5 & 0 \\ 0 & \gamma_5 \end{bmatrix}, \gamma_5 = \begin{pmatrix} I_{2\times2} & I_{2\times2} \\ I_{2\times2} & -I_{2\times2} \end{pmatrix} \qquad (۱۱)$$

و در آن $I_{2\times2}$ ماتریس واحد است، می توان هامیلتونی ابررسانایی را به صورت زیر قطری نمود

$$H_{su} = \begin{bmatrix} H^{+}_{su}(\vec{k}) & 0 \\ 0 & H^{-}_{su}(\vec{k}) \end{bmatrix} \qquad (۱۲)$$

که در $H^{+}_{su}(\vec{k})$ و $H^{-}_{su}(\vec{k})$ رابطه بالا بترتیب هامیلتونی ابررسانایی بخش زوج و فرد هستند و با روابط زیر تعریف می شوند

$$H^{\pm}_{su} = \begin{bmatrix} H^{\pm}_{n}(\vec{k}) & H^{\pm}_{p}(\vec{k}) \\ H^{\pm}_{p}(\vec{k}) & -H^{\pm}_{n}(\vec{k}) \end{bmatrix} \qquad (۱۳)$$

در رابطه (۱۳) داریم

$$H^{\pm}_{p}(\vec{k}) = \begin{bmatrix} 0 & \Delta^{\pm} f(\vec{k}) \\ \Delta^{\pm} f^{*}(\vec{k}) & \end{bmatrix} \qquad (۱۴)$$

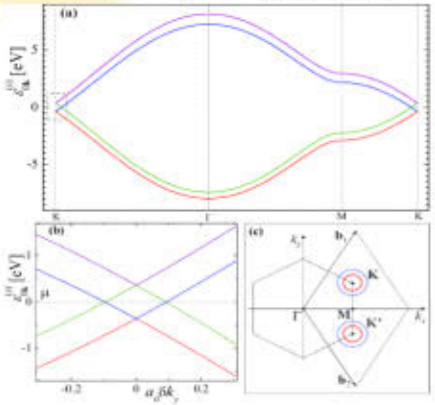
$$H^{\pm}_{n}(\vec{k}) = -\begin{bmatrix} \mu^{\pm} & t^{\pm} f(\vec{k}) \\ t^{\pm} f^{*}(\vec{k}) & \mu^{\pm} \end{bmatrix} \qquad (۱۵)$$

بنابراین به جای یک ماتریس هشت در هشت، در اینجا طیف انرژی شبه ذرات با قطری کردن یک ماتریس چهار در چهار داده شده در رابطه (۱۳) به دست می آید. ویژه مقادیر رابطه (۱۳) را می توان با یک نرم افزار ریاضی به سادگی به دست آورد. این بدان معنی است که ابررسانایی گرافین دولایه و تک لایه ریاضیات مشابهی دارند.(رجوع به مرجع [3]) نتیجه مهمی که از بلوک قطری شدن هامیلتونی ابررسانایی به دست می آید این است که در اینجا جفت شدگی بین شبه ذرات با شاخص تقارنی زوج و فرد متفاوت، ناممکن است. بنابراین به نظر می رسد این شاخص علاوه بر پدیده کلاین، در مبحث ابررسانایی نیز نقش داشته باشد.

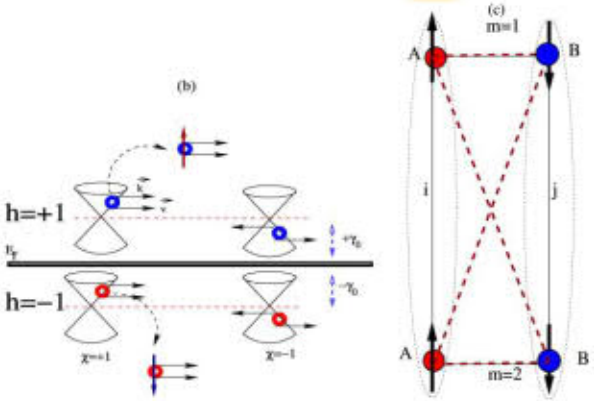
نتیجه گیری

در این پیش نویس، ساختار باند گرافین دولایه AA به دو بخش تقارنی زوج و فرد تقسیم شد. شبه ذرات در این ساختار، علاوه بر هلیسیتی معروف گرافین تک لایه از یک شبه دستوارگی دیگری نیز برخوردار هستند. نسبت به این عدد کوانتومی، زوج شدگی ابررسانایی تنها در بین شبه ذراتی اتفاق می افتد که این عدد

کوانتومی جدید در آنها یکسان باشد و بنابراین به نظر می رسد زوج های کوپر در این ساختارها نیز این ویژگی مضاعف را داشته باشند. این رهیافت قابل تعمیم به ساختار های دولایه ای اینترکلیت شده و نیز سه لایه ای AAA وABA که در انها این تقارن وجود دارد می باشد. و پیش بینی می شود بحث هایی از قبیل ابررسانایی و تونل زنی کلین در این گونه لایه بندی های گرافینی، تفاوت های آشکاری با گرافین تک لایه داشته باشد.



شکل a)[۲۱]: ساختار باند گرافین دولایه AA را می توان به صورت دو کپی از گرافین تک لایه (بخش زوج و فرد) تقسیم کرد. بخش زوج (با رنگ های بنفش و سبز) و همچنین بخش فرد (با رنگ آبی و قرمز) در شکل بالا مشاهده نمود. نقاط دیراک مربوط به بخش های زوج و فرد ساختار باند به ترتیب به اندازه γ_0 بالا و پا ین سطح فرمی واقع شده اند. این مخروط ها علاوه بر هیلیسیتی دارای یک عدد کوانتومی زوج و فرد یا شاخص مخروطی هستند.



شکل b)[21]: مخروط های دیراک که علاوه بر شاخص دستوارگی با یک عدد کوانتومی جدید $h=\pm1$ برچسب شده اند. این مخروط ها به اندازه γ_0 بالا و پایین سطح فرمی هستند.

شکل c)[21]: ساختار یک جفت کوپر با $4e^-$. شبه اسپین های بالا و پایین شبکه گرافین دولایه با بیضی های i و j نشان داده شده اند.

مرجع‌ها

[1]A. Dato, V. Radmilovic, Z. Lee, J. Phillips, M. Frenklach,Substrate-Free Gas-Phase Synthesis of Graphene Sheets, Nano Letters, 8 (2008) 2012-2016

[2] Nandkishore, R., Levitov, L. S. & Chubukov, A. V. Chiral superconductivity from repulsive interactions in doped graphene. Nat. Phys. 8, 158–163 (2012).

[3] Black-Schaffer, A. M. & Doniach, S. Resonating valence bonds and mean field d-wave superconductivity in graphene. Phys. Rev. B 75, 134512 (2007).

[4] Uchoa, B. & Castro Neto, A. Superconducting States of Pure and Doped Graphene. Phy. Rev. Lett.98, 146801 (2007)

[5] Ma, T., Yang, F., Yao, H. & Lin, H. Q. Possible triplet p + ip superconductivity in graphene at low filling. Phys. Rev. B 90, 245114 (2014).

[۶] R. Gholami, R. Moradian, S. Moradian, W. E. Pickett, Superconducting phases of lithium intercalated graphene, Sci. Rep. 8, 13795 (2018). doi: 10.1038/s41598-018-32050-9.

[۷] B.M. Ludbrook et al., Evidence for superconductivity in Li-decorated monolayer graphene, Proc. Natl. Acad. Sci. (USA) 112, 11795-11799 (2015).

[8] T. E. Weller et al., Superconductivity in the intercalated graphite com

[9] Cao, Y. et al. Correlated insulator behaviour at half-filling in magic-angle graphene superlattices. Nature 556, https://doi.org/10.1038/nature26154 (2018)

[10] Y. Cao, V Fatemi, S. Fang, K. Watanabe, T. Taniguchi, E. Kaxiras, and P. Jarillo-Herrero, Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices, Nature 556, 43 (2018).

[11] MacDonald A. H., Trend: Bilayer Graphene's Wicked, Twisted Road, Physics12 12 (2019)

[12]AV Rozhkov, AO Sboychakov, AL Rakhmanov, F Nori, Electronic properties of graphene-based bilayer systems, Physics Reports 648, 1-104 (2016)

[13] A.L. Rakhmanov, A.V. Rozhkov, A.O. Sboychakov, F. Nori, Instabilities of the AA-stacked graphene bilayer, Phys. Rev. Lett. 109 (2012) 206801.

[14] R.S. Akzyanov, A.O. Sboychakov, A.V. Rozhkov, A.L. Rakhmanov, F. Nori, AA-stacked bilayer graphene in an applied electric field: Tunable antiferromagnetism and coexisting exciton order parameter, Phys. Rev. B 90 (2014) 155415.

[15] A.O. Sboychakov, A.V. Rozhkov, A.L. Rakhmanov, F. Nori, Antiferromagnetic states and phase separation in doped AAstacked graphene bilayers, Phys. Rev. B 88 (2013) 045409

[16] A.O. Sboychakov, A.L. Rakhmanov, A.V. Rozhkov, F. Nori, Metal-insulator transition and phase separation in doped AA-stacked graphene bilayer, Phys. Rev. B 87 (2013) 121401.

[17] J.-K. Lee, S.-Ch. Lee, J.-P. Ahn, S.-Ch. Kim, J. I. B. Wilson, and P. John, The growth of AA graphite on (111) diamond, J. Chem. Phys. 129, 234709 (2008)

[18] Kanetani, K.; Sugawara, K.; Sato, T.; Shimizu, R.; Iwaya, K.; Hitosugi, T.; Takahashi, T. Ca Intercalated Bilayer Graphene as A Thinnest Limit of Superconducting C6Ca. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 2012,109, 19610

[19] J. Chapman et al., Superconductivity in Ca-doped graphene laminates, Sci. Rep. 6, 23254 (2016).

[20] M. Sanderson, Y.S. Ang, C. Zhang, Klein tunneling and cone transport in AA-stacked bilayer graphene, Phys. Rev. B 88 (2013) 245404.

[21] R. Gholami, R. Moradian, S. Moradian, W. E. Pickett, Superconducting Symmetry Phases and Dominant bands in (Ca-) Intercalated AA- Bilayer Graphene, not published, arXiv:1904.02814

[۲۲] S. Fang et al ,Electric field-induced chiral d + id superconducting state in AA-stacked bilayer graphene: A quantum Monte Carlo study,arXiv:1907.10236

[۲۳] M. Alidoust, M. Willatzen & A. Jauho, Symmetry of superconducting correlations in displaced bilayers of graphene, Phys. Rev. B 99, 155413 (2019)

گاف غیر مستقیم مغناطیسی و گشتاور ناشی از جریان در اتصال نیم فلز وایل مغناطیسی- دیراک

صالحی ، مرتضی[1]؛ علیدوست، محمد[2]

[1] گروه فیزیک دانشگاه بوعلی سینا، همدان

[2] دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی خواجه نصیر طوسی، تهران

چکیده

ما به صورت تئوری نشان دادیم که یک اتصال مابین نیم‌فلز دیراک- نیم‌فلز وایل مغناطیسی، هنگامی که بردار مغناطش مولفه غیر صفری موازی با صفحه اتصال داشته باشد، این قابلیت را دارد که مسیرحرکت فرمیون‌های وایل را بر حسب تک‌دستی آنها منحرف کند. این اثر منجر به ایجاد یک جریان هال تک‌دست خواهد شد. همچنین یک گاف غیرمستقیم که اثر آن در رسانندگی قابل مشاهده است، ایجاد خواهد کرد. برخلاف اسپین، تک‌دستی یک عدد کوانتومی خوب در سامانه‌های فوق نسبیتی است. بنابراین، ما با بدست آوردن یک معادله پیوستگی برای چگالی موج تک‌دستی نشان دادیم که چطور مغناطش می‌تواند بر دینامیک این موج تاثیر گذار باشد. علاوه بر این ما نشان دادیم که در چنین اتصالی یک گشتاور انتقالی ناشی از قطبیدگی تک‌دستی در حالت پایا به اتصال وارد خواهد شد.

واژه های کلیدی: نیم‌فلز وایل، پلاریزاسیون جریان، گاف غیرمستقیم، گشتاور انتقالی ، تک دستی

Indirect magnetization gap and current-driven torque on the magnetic Weyl / Dirac semimetals junction

Salehi, Morteza[1]; Alidoust, Mohammad[2]

[1] Department of Physics, Bu Ali Sina University, Hamadan.

[2] Department of Physics, Khaje-Nasir Toosi University of Technology, Tehran.

Abstract

In this work, we show that a junction between three dimensional Dirac-magnetic Weyl semimetals deflects the propagation direction of Weyl fermions based on their chirality in the opposite direction when the magnetization has a parallel component with respect to the interface. This effect causes a transverse chiral current parallel to the interface. Also, it induces an indirect gap which can be demonstrated in the conductance of the junction. In contrast to real spin, the chirality is a good quantum number in the ultra-relativistic systems. So, we obtain a continuity equation for chiral density wave to show the effect of magnetization on its dynamics. Moreover, we show that a torque called "current-driven torque" imposes on the interface of the junction in the stead state.

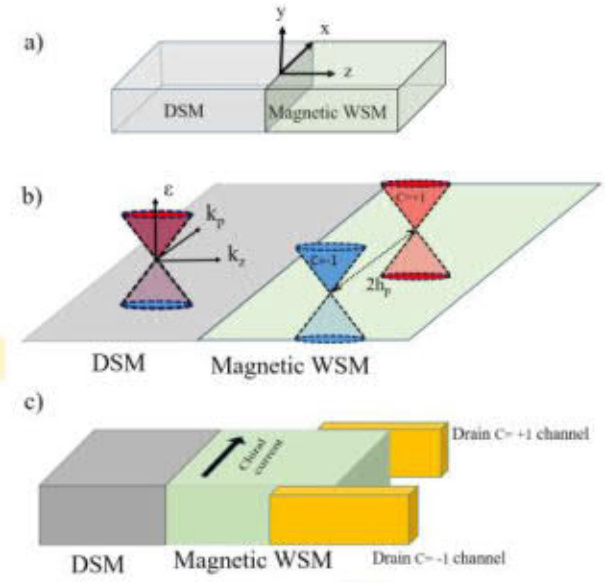
Keywords: Weyl semimetals, polarized current, indirect gap, transfer torque, chirality.

PACS No. 72, 75.

مقدمه

عصر اطلاعات بدون ابزارهای ذخیره‌سازی دیتا نمی‌توانست اتفاق بیافتد. مکانیزم گشتاور انتقالی اسپین (STT)[1] نقش بسیار پررنگی در تکنولوژی مدرن ابزارهای ذخیره سازی دارد. فرآیند STT در واقع انتقال یا دریافت اندازه حرکت زاویه‌ای ناشی از عبور جریان قطبیده اسپینی به مغناطیش یک حوزه مغناطیسی است[1]. کارهای اولیه انجام شده در این عرصه بر روی ساختارهای چندلایه غیرهمگن فرومغناطیسی تمرکز داشت که اثر جفت‌شدگی اسپین- مدار در آنها قابل صرفنظر کردن بود. اثر STT در این سامانه‌ها با اندازه‌گیری اختلاف میان اندازه جریان قطبیده اسپینی ورودی و

[1] Spin Transfer Torque (STT)

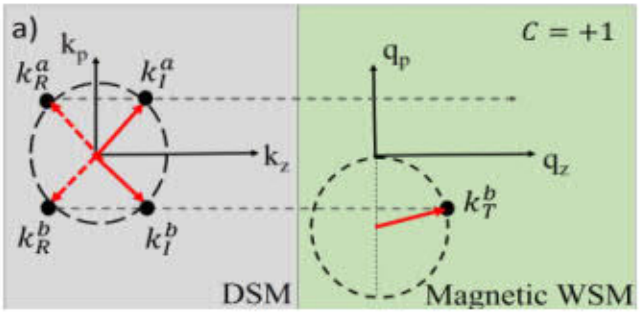


شکل 1- الف) اتصال بین ماده سه بعدی دیراک و وایل مغناطیسی در فضای واقعی. ب) اتصال بین ماده دیراک و وایل در فضای اندازه حرکت و جابه‌جایی گره‌های وایل بر حسب اندازه بردار مغناطیش در ناحیه وایل در فضای اندازه حرکت. ج) دستگاه سه خروجی پیشنهادی برای استخراج جریان تک‌دست.

خروجی محاسبه می‌شد. اما در حضور جفت‌شدگی اسپین-مدار، اسپین دیگر یک کمیت خوش تعریف نیست و این روش دیگر معتبر نیست[2]. نیم‌فلز وایل[2]، یکی از اعضا گروه مواد توپولوژیک سه بعدی است که در صورت شکست تقاون وارونی یا تقارن وارونی-زمان در ماده دیراک سه بعدی بوجود می‌آید و منجر به ایجاد زوج گره‌های وایل غیر تبهگن در فضای اندازه حرکت می‌شود. این زوج گره‌ها دارای تک‌دستی متفاوت هستند و با استفاده از تناظر کپه-لبه از طریق حالت‌های مرزی به نام کمان فرمی[3] با یکدیگر ارتباط دارند[3]. فرومغناطیسی با توجه به اندازه و جهت گیری آن، می‌تواند تقارن وارونی-زمان را در ماده نیم‌فلز دیراک بشکند و زوج گره‌های وایل ایجاد کند. اضافه کردن ناخالصی مغناطیسی مانند Mn و Cr به موادی مانند Bi_2Se_3 یا Bi_2Te_3 می‌تواند کاندید مناسبی برای ماده مغناطیسی WSM باشد[4].

تئوری و فرمول‌بندی:

در این مقاله ما به بررسی یک اتصال بین ماده دیراک و ماده وایل مغناطیسی می‌پردازیم و نشان خواهیم داد که این اتصال بر حسب



شکل 2- کره فرمی در فضای اندازه حرکت که در دو بعد به صورت دایره‌های هم شعاع تصویر شده است. بردارهای توپر راستای انتشار ذره فرودی k_I^a و k_I^b در فضای واقعی و مکان متناظر آنها را در فضای اندازه حرکت نشان می‌دهد. بقاء انرژی و بقاء مولفه موازی با اتصال اندازه حرکت نشان می‌دهد که برای هر دو کانال تک‌دستی بعضی از راستاهای انتشار برای ذره فرودی امکان عبور به حالت k_T^b وجود دارد در حالیکه برای بعضی راستاهای ممکن نیست.

راستا و اندازه مغناطش اعمال شده می‌تواند فرمیون‌های فرودی بر فصل مشترک را بر حسب نوع تک‌دستی آنها در فضای واقعی از یکدیگر تفکیک کند.

این تفکیک منجر به ایجاد یک جریان هال تک دست موازی با فصل مشترک می‌شود. این به این معنی است که می‌توان با طراحی یک دستگاه سه اتصاله یک جریان هال تک‌دست استخراج کرد. از طرفی در این مواد که رفتاری مشابه با سیستم‌های فوق نسبیتی با برهم‌کنش قوی اسپین-مدار دارند، تکی دستی بر خلاف اسپین کمیتی خوش تعریف است و می‌توان برای آن با تعریف چگالی موج تک‌دستی که به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$C_k = \Psi^\dagger(\tau_0 \otimes \sigma_k)\Psi \qquad (1)$$

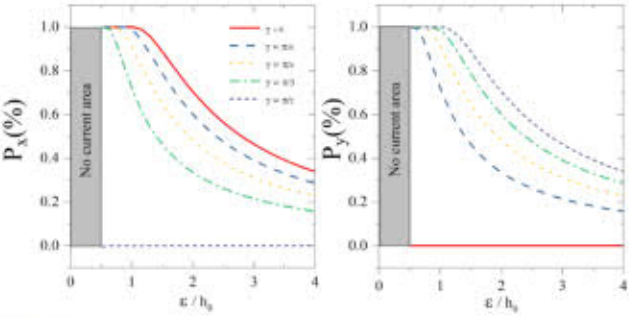
معادله پیوستگی به صورت زیر بدست آورد،

$$\frac{\partial C_k}{\partial t} + \nabla.\mathbf{J}_k^c + \nabla\delta\rho = dT_k. \qquad (2)$$

در روابط بالا Ψ عمگر میدان است و ماتریس‌های پائولی σ و τ در زیرنوارهای اسپین و تک‌دستی عمل می‌کنند. $\delta\rho$ نیز اشاره به اختلاف غیرتعادلی جمعیت فرمیون‌های وایل با تک دستی متفاوت در کپه ماده دارد. در ماده دارد. dT_k نیز چگالی گشتاور انتقالی

[2] Weyl semimetal (WSM)

[3] Fermi arcs



شکل 3 مقدار پلاریزاسیون جریان عرضی موازی با فصل مشترک اتصال وایل مغناطیسی دیراک با توجه به تغییرات زاویه سمتی بردار مغناطش، γ، که بر حسب انرژی برانگیختگی فرمیون‌های فرودی رسم شده است.

وابسته به موج تک‌دستی است[4] و جریان تک‌دستی نیز به صورت زیر تعریف می شود،

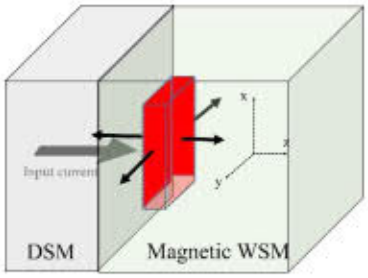
$$\mathbf{J}_k^c = i\hat{\mathbf{n}}_k \times \mathbf{J} \qquad (3)$$

که در رابطه (3) کمیت $\mathbf{J}$ چگالی جریان است.

نتایج:

با توجه به جابه‌جایی گره‌های وایل در حضور مغناطش در فضای اندازه حرکت، فرمیون‌های فرودی برای یافتن شانس عبور باید یک حالت پایدار در ناحیه وایل مغناطیسی پیدا کنند.

این حالت پایدار با توجه به اینکه در حد بالستیک انرژی و مولفه موازی با فصل مشترک در فرآیند پراکندگی بقاء خواهند داشت به یک مقدار کمینه‌ای از انرژی نیازمند است. این مقدارکه یک گاف غیر مستقیم است، برابر $\Delta = (h_0 sin\beta)/2$ است. در این رابطه β زاویه قطبی بردار مغناطش است. به همین دلیل در تمامی خواص ترابردی با وجود اینکه در هر دو سری اتصال ماده بدون گاف است اما یک گاف غیر مستقیم در سیستم القاء خواهد شد. عبور فرمیون‌ها از فصل مشترک نیز با توجه به شکل (2) تنها برای راستاهای انتشار خاصی از هر کانال تک‌دستی مقدور است. با توجه به نوع تک‌دستی فرمیون ورودی و راستای انتشار آن در فضای واقعی ، امکان عبور یا بازتاب برای ذره فراهم خواهد شد. این موضوع برای هر دو کانال با توجه به جابه‌جایی گره‌های وایل در جهت مخالف یکدیگر معتبر است. در نهایت، در ناحیه وایل مغناطیسی جهت حرکت هر کدام از فرمیون‌های وایل با توجه به تک دستی آنها مولفه‌ای در راستای



شکل 4- مقدار تغییر جهت جریان در فصل مشترک با توجه به حذف سهم ناشی از راستای x، منجر به CTT غیر صفر می‌شود.

مخالف با فصل مشترک پیدا خواهد کرد. این یعنی جریان بار کل صفر است اما از نظر تک‌دستی قطبیده شده است و مطابق با شکل (3) مقدارقطبیدگی متناسب با انرژی فرمیون ها و اندازه مولفه موازی با اتصال بردار مغناطش خواهد بود. درصد قطبیدگی در محدوده انرژی $\Delta < \varepsilon < 3\Delta$ بیشترین مقدار خود را خواهد داشت

با توجه به این که جریان به طور کامل در این محدوده قطبیده است، امکان طراحی دستگاهی برای استخراج این جریان تک‌دست فراهم است.

در شرایط پایدار[5] موج چگالی تک‌دستی مستقل از زمان خواهد شد و از طرفی مطابق با قضیه نیلسن-نینومیا[6] [5] چگالی حامل‌های بار با تک‌دستی متفاوت با یکدیگر برابر است، یعنی در رابطه (2)، $\delta\rho = 0$ است. پس با انتگرالگیری از طرفین رابطه (2)، می‌توان گشتاور کل وارد بر فصل مشترک ناشی از عبور فرمیون‌ها با تک‌دستی متفاوت را به صورت زیر محاسبه کرد،

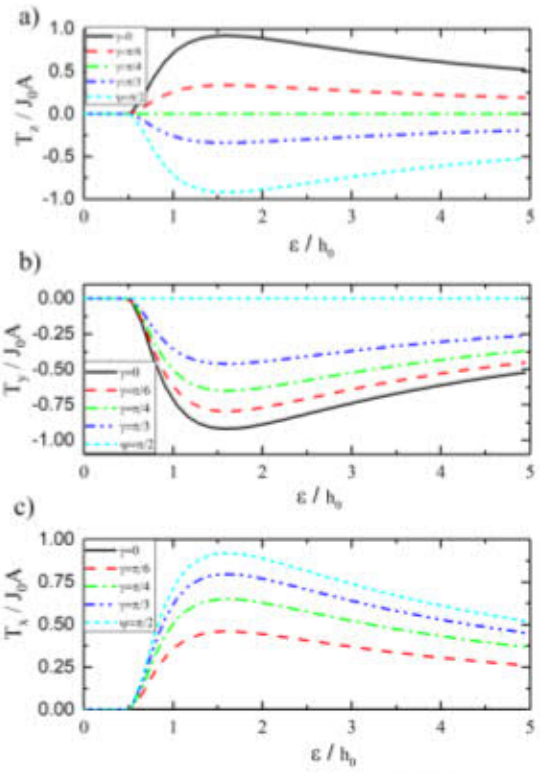
$$T_k = \int dT_k = \int \nabla.\mathbf{J}_k^c d^3r \qquad (4)$$

در این مرحله با استفاده از قضیه دیورژانس و رابطه (3)، گشتاور به صورت یک انتگرال بر روی سطح بسته بدست می‌آید،

$$T_k = \int (\hat{\mathbf{n}}_k \times \mathbf{J}).d\mathbf{S} \qquad (5)$$

که پانوشت k اشاره به مولفه گشتاور انتقالی ناشی از جریان دارد و $\hat{\boldsymbol{n}}_k$ بردار یکه در همان راستا است. برای محاسبه گشتاور انتقالی تک‌دستی می‌توان مانند شکل (4) یک ناحیه مکعب شکل بر روی

[4] Density of Chirality Transfer Torque (CTT)
[5] Steady state
[6] Nielsen-Nynomia theorem



شکل 5- مولفه‌های مختلف گشتاور مغناطیسی تک‌دستی که بر حسب انرژی فرمیون‌های فرودی رسم شده‌اند. اندازه گشتاور نسبت به جریان بالستیک عبوری و سطح مقطع اتصال بهنجار شده است. مقدار بیشینه مولفه‌های گشتاور که بر حسب زاویه سمتی بردار مغناطش φ، رسم شده‌اند در مقادیری رخ می‌دهد که بلاریزاسیون جریان عرضی نیز در آن مقادیر بیشترین مقدار خود را دارد.

فصل مشترک در نظر گرفت و جریان ورودی و خروجی از این جعبه را با استفاده از رابطه (5) محاسبه کرد. در شکل (4) که برای مولفه x گشتاور رسم شده است تنها سطوح قرمز رنگ که با بردار عمود بر سطح مشخص شده اند در اندازه گشتاور نقش دارند. از آنجایی که جریان در فصل مشترک دچار شکستگی شده و تغییر جهت می‌دهد لذا جریان ورودی به سطوح مشخص شده با جریان خروجی متفاوت خواهد بود و در نتیجه مقدار گشتاور غیر صفر به صورت زیر بدست می‌آید،

$$T_x = \sum_{c=\pm1} J_0(\delta J_y^c - \delta J_z^c)A$$
$$T_y = \sum_{c=\pm1} J_0(\delta J_z^c - \delta J_x^c)A \quad (6)$$
$$T_z = \sum_{c=\pm1} J_0(\delta J_x^c - \delta J_y^c)A$$

که c اشاره به سهم هر دو کانال تک‌دستی دارد. همچنین، J_0 چگالی جریان بار در حد بالستیک اتصال و A سطح مقطع است.

همه مولفه‌های گشتاور انتقالی تک‌دستی در حالیکه به جریان بالستیک، J_0A بهنجار شده‌اند، با استفاده از فرمول (6) در شکل (5) رسم شده است. در این شکل زاویه قطبی بردار مغناطش را موازی فصل مشترک یعنی $\beta = \pi/2$ در نظر گرفتیم. این شکل نشان می‌دهد که در محدود انرژی $\Delta < \varepsilon < 3\Delta$ که قطبیدگی جریان هال تک‌دست بیشترین مقدار خود را دارد، گشتاور انتقالی نیز به بیشینه مقدار خود می‌رسد و سپس با افزایش انرژی فرمیون‌های فرودی که موجب کم‌رنگ شدن نقش گاف غیرمستقیم و در نتیجه کاهش انحراف فرمیون‌ها در عبور از فصل مشترک می‌شود، مقدار آن به تدریج به سمت صفر میل میکند.

جمع بندی:

در این مقاله ما نشان دادیم که عبور فرمیون‌های بدون جرم فرق نسبیتی یک ماده دیراک سه بعدی از فصل مشترک بین ماده دیراک- وایل مغناطیسی با یک تغییر جهت انتشار متناسب با تک‌دستی آنها در فضای واقعی همراه خواهد بود. این تغییر جهت موجب ایجاد یک جریان هال تک‌دست با درجه قطبیدگی متناسب با انرژی فرمیون‌های فرودی خواهد شد. از سوی دیگر نشان دادیم که این تغییر جهت سبب وارد آمدن یک گشتاور انتقالی به فصل مشترک خواهد شد که آن را گشتاور انتقالی تک‌دستی نام‌گذاری کردیم.

مرجع‌ها

[1] M. D. Stiles and A. Zangwill, *Phys. Rev. B* **66**, 014407 (2002).
[2] E. I. Rashba,"Spin currents in thermodynamic equilibrium: The challenge of discerning transport currents", *Phys. Rev. B* **68**, 241315(2003).
[3] N. P. Armitage, E. J. Mele, and A. Vishwanath, "Weyl and Dirac semimetals in three-dimensional solids", *Rev. Mod. Phys.* **90**, 015001 (2018).
[4] Z. Wang, *et al.* "Time-Reversal-Breaking Weyl Fermions in Magnetic Heusler Alloys", *Phys. Rev. Lett.* **117**, 236401 (2016).
[5] H. B. Nielsen and M. Ninomiya, "The Adler-Bell-Jackiw anomaly and Weyl fermions in a crystal", *Phys. Lett. B*, **130**, 389 (1983).

مطالعه ساختار الکترونی و ویژگی‌های مغناطیسی ترکیب هویسلر چهارتایی CoZrIrSi با استفاده از نظریه تابعی چگالی

حضرتی سعدآبادی، مرضیه؛ سرحدی، رضا

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه بیرجند، بیرجند

چکیده

در این پژوهش، خواص ساختاری، الکترونی و مغناطیسی ترکیب هویسلر چهارتایی CoZrIrSi، در سه ساختار بلوری محتمل نوع ۱، ۲ و ۳ با استفاده از نظریه تابعی چگالی، مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد که حالت پایه ترکیب، دارای ساختار بلوری نوع ۲ با ویژگی نیم‌فلزی، آرایش فرومغناطیسی و گشتاور مغناطیسی $2\mu_B$ است. گشتاور مغناطیسی کل حالت پایه، از قاعده اسلیتر-پائولینگ تبعیت می‌کند و سهم عمده آن، متعلق به اتم کبالت است. نتایج ساختار نواری نشان می‌دهد در نوار اسپین اقلیت حالت پایه، گاف نواری غیرمستقیم در حدود ۰/۸۲ eV وجود دارد. برای فازهای بلوری نوع ۱ و ۳ این ترکیب، ویژگی نیم‌فلزی مشاهده نشد.

واژه های کلیدی: *ترکیب هویسلر چهارتایی، محاسبات اصول اولیه، نیم فلز، قطبش اسپینی.*

The study of electronic structure and magnetic properties of CoZrIrSi quaternary Heusler compound using density functional theory (DFT)

Hazrati Saadabadi, Marzieh; Sarhaddi, Reza

Department of Physics, Faculty of Sciences, University of Birjand, Birjand

Abstract

In this research, the structural, electronic and magnetic properties of quaternary Heusler compound CoZrIrSi within three possible types of 1, 2 and 3 structures were studied by using the density functional theory. The results show that the ground state of the compound has the crystal structure of type 2, with half-metallic nature, ferromagnetic order and magnetic moment of 2 μ_B. The total magnetic moment of the ground state was in accordance whit Slater-Pauling rule and mainly originates from the Co atoms. The band structure results indicate that for spin-minority states of ground state, there is an indirect energy gap of about 0.82 eV. For type 1 and 3 of this compound, no half-metallic characteristic was observed.

***Keywords**: Quaternary Heusler compound, First-principles calculations, Half-metal, Spin polarization.*

PACS No. 70.00, 71.00, 71.15, 71.20

مقدمه

کشف آلیاژهای هویسلر به سال ۱۹۰۳ میلادی برمی‌گردد، زمانیکه یک مهندس معدن و شیمیدان آلمانی به نام فردریک هویسلر گزارش داد که افزودن عناصر sp (Al, In, Sn, Sb, Bi) به آلیاژ Cu-Mn، آنرا به یک ماده فرومغناطیس تبدیل می‌کند [۱]. ترکیبات هویسلر به چهار دسته شامل نیم‌هویسلر، هویسلر کامل، هویسلر معکوس و هویسلر چهارتایی نوع LiMgPdSn دسته‌بندی می‌شوند. علی‌رغم گشتاور مغناطیسی کوچک، دمای کوری این ترکیبات بالا است [۲]. این ترکیبات، از جمله نیم‌فلزات مغناطیسی هستند که به دلیل دمای کوری و قطبش اسپینی بالا، کاربردهای فراوانی در قطعات اسپینترونیک و مواردی نظیر حسگرهای مغناطیسی، حافظه‌های با دسترسی تصادفی پاک-

نشدنی [۳]، مغناطومقاومت غول‌آسا و مغناطومقاومت تونلی [٤] دارند. ترکیبات هویسلر چهارتایی با فرمول استوکیومتری XYX′Z، یکی از گونه‌های جدید خانواده هویسلر هستند که امروزه مورد توجه زیاد دانشمندان قرار گرفته‌اند [٥]. این ترکیبات را می‌توان با جایگزین کردن یکی از اتم‌های X در ساختار هویسلر کامل X_2YZ با یکی از عناصر واسطه دیگر (X′) بدست آورد. نتایج پژوهش‌های انجام شده بر روی ترکیبات هویسلر چهارتایی، بیانگر خواص نیم‌فلزی و دمای کوری بالا این ترکیبات بوده و لذا نویدبخش کاربرد چشمگیر این دسته از مواد در قطعات اسپینترونیک می‌باشد. بر این اساس، در این پژوهش، ویژگی‌های ساختاری، الکترونی و مغناطیسی ترکیب CoZrIrSi به عنوان یک ترکیب هویسلر چهارتایی جدید با استفاده از محاسبات اصول اولیه مبتنی بر نظریه تابعی چگالی بررسی شده است.

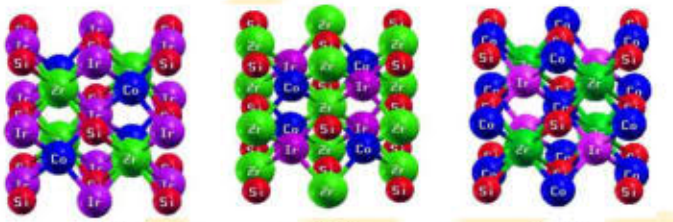
جزئیات روش محاسباتی و ساختار بلوری

در مطالعه حاضر، از روش امواج تخت بهبود یافته خطی به‌علاوه اوربیتال‌های موضعی (LAPW+lo) با به کارگیری روش تمام پتانسیل برای حل معادلات تک ذره‌ای کوهن-شم، در قالب بسته محاسباتی WIEN2k استفاده شد. تقریب گرادیان تعمیم‌یافته (GGA-PBE96) به عنوان پتانسیل تبادلی-همبستگی در نظر گرفته شد. مقادیر شعاع کرات مافین‌تین (R_{MT}) برای اتم‌های Co، Zr، Ir و Si به ترتیب ۲/۳، ۲/۲، ۲/٤ و ۱/۹ بوهر، مقادیر بهینه برای پارامترهای G_{max} و $R_{MT}\times K_{max}$ به ترتیب برابر ۱۲ و ۸/۵ و انرژی جداسازی حالت‌های مغزی و ظرفیت برابر ٦/۵- ریدبرگ انتخاب شدند. برای محاسبه انتگرال‌ها در لبه کاهش‌ناپذیر منطقه بریلوئن، از یک مش‌بندی شامل ۲۸٦ نقطه k استفاده شد. حد همگرایی همزمان انرژی و بار در چرخه‌های خودسازگار به ترتیب ۰/۰۰۰۱ ریدبرگ و ۰/۰۰۱ الکترون انتخاب شد.

ترکیبات هویسلر چهارتایی با فرمول X_1X_2YZ با ساختار بلوری نوع LiMgPdSn و گروه فضایی F-43m (شماره ۲۱٦)، شامل ٤ موقعیت اتمی وایکوف (Wyckoff) غیرمعادل ٤a، ٤b، ٤c و ٤d هستند که می‌توانند توسط اتم‌های X_1، X_2، Y و Z اشغال شوند. بسته به اینکه اتم‌های سازنده، کدام یک از این موقعیت‌ها را اشغال نمایند، سه نوع ساختار بلوری محتمل است [٥]. موقعیت‌های اتمی مختلف برای این سه ساختار بلوری محتمل، در جدول ۱ آورده شده است. در شکل ۱ نیز، تصاویر ساختارهای بلوری مختلف ترکیب هویسلر CoZrIrSi نشان داده شده است. لازم به ذکر است تعداد ۳۵ اتم در سلول واحد قراردادی این ترکیب وجود دارد.

جدول ۱: موقعیت‌های اتمی در ترکیب هویسلر چهارتایی CoZrIrSi برای سه نوع ساختار بلوری محتمل

	٤a (۰و۰و۰)	٤b (۰/۵و۰/۵و۰/۵)	٤c (۰/۲۵و۰/۲۵و۰/۲۵)	٤d (۰/۷۵و۰/۷۵و۰/۷۵)
نوع ۱	Si	Co	Ir	Zr
نوع ۲	Si	Zr	Co	Ir
نوع ۳	Si	Ir	Zr	Co



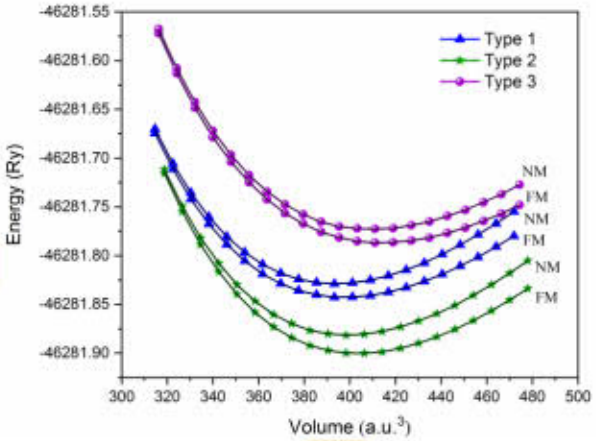
(الف) (ب) (ج)

شکل ۱: ساختارهای بلوری مختلف ترکیب هویسلر چهارتایی CoZrIrSi (الف) نوع ۱، (ب) نوع ۲ و (ج) نوع ۳

نتایج و بحث

در ابتدا برای به دست آوردن حالت پایه این ترکیب، تغییرات انرژی بر حسب حجم برای هر سه ساختار بلوری محتمل ۱، ۲ و ۳، در حالت‌های مغناطیسی (FM) و غیرمغناطیسی (NM) محاسبه شد (شکل ۲). همانطور که مشاهده می شود، در هر سه نوع ساختار بلوری از این ترکیب، حالت مغناطیسی آن‌ها دارای کمترین انرژی بوده، در نتیجه پایدارتر است. با این‌حال، کمترین انرژی مربوط به حالت مغناطیسی ساختار بلوری نوع ۲ است و بنابراین این ساختار بلوری، از نقطه نظر انرژی مطلوب‌تر بوده و می‌توان آن را به عنوان حالت پایه ترکیب CoZrIrSi در نظر گرفت. در حالت کلی، تغییرات انرژی جامدات به صورت تابعی از حجم شبکه، با استفاده از معادلات حالت بیان می‌شود. با برازش داده‌های محاسباتی به دست آمده با معادله حالت مورناگون، مقادیر ثابت شبکه تعادلی، حجم تعادلی، مُدول حجمی و مشتق اول مُدول حجمی برای سه نوع ساختار بلوری به صورت جداگانه محاسبه

شدند (جدول ۲). پارامتر شبکه تعادلی ترکیب CoZrIrSi در حالت پایه، برابر ۶/۲۲ Å بدست آمد.



شکل ۲: تغییرات انرژی بر حسب حجم شبکه برای ساختارهای بلوری ترکیب CoZrIrSi در حالت‌های مغناطیسی و غیرمغناطیسی. داده‌های محاسباتی و معادله حالت مورناگون به ترتیب به صورت نشانه و خط نشان داده شده است.

جدول ۲: ثابت شبکه تعادلی a_0، حجم شبکه تعادلی V_0، مُدول حجمی B_0 و مشتق اول مُدول حجمی B_P برای ساختارهای بلوری مختلف ترکیب هویسلر چهارتایی CoZrIrSi در حالت‌های مغناطیسی (FM) و غیرمغناطیسی (NM)

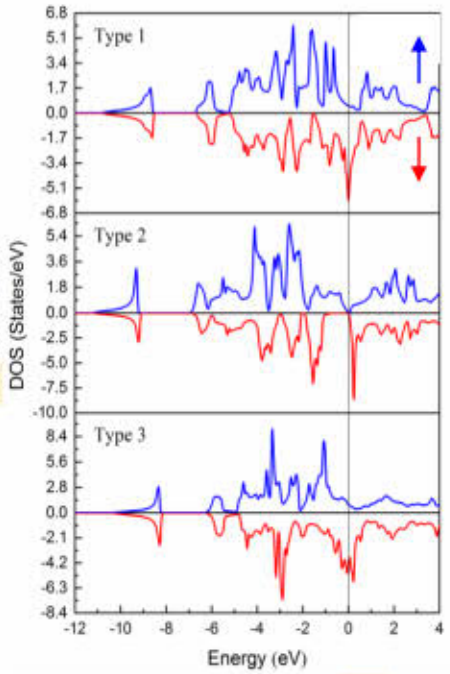
فاز بلوری	نوع ۱		نوع۲		نوع ۳	
کمیت	FM	NM	FM	NM	FM	NM
a_0 (Å)	۶/۱۸	۶/۱۶	۶/۲۲	۶/۱۹	۶/۲۶	۶/۲۴
V_0 (a.u.^{3})	۳۹۷/۸۷	۳۹۳/۷۹	۴۰۳/۹۰	۳۹۹/۳۰	۴۱۴/۶۱	۴۱۰/۴۴
B_0 (GPa)	۱۸۱/۵۰	۱۹۲/۶۳	۱۹۳/۸۰	۱۹۹/۴۲	۱۶۶/۶۴	۱۷۴/۲۶
B_P	۴/۴۵	۴/۳۸	۴/۳۸	۴/۴۹	۴/۱۳	۴/۲۲

انرژی همدوسی و انرژی تشکیل این ترکیب در حالت پایه، به ترتیب برابر ۳۹/۶۱- و ۲/۱۱- الکترون‌ولت بدست آمد. مقادیر منفی بدست آمده، بیانگر پایداری ترمودینامیکی و امکان ساخت این ترکیب به صورت آزمایشگاهی است. مقایسه بین مقادیر گشتاور مغناطیسی کل ساختارهای بلوری محتمل این ترکیب (جدول ۳)، نشان می‌دهد که تنها گشتاور مغناطیسی کل فاز بلوری نوع ۲، عدد صحیح μ_B ۲ می‌باشد که در توافق بسیار خوبی با قاعده اسلیتر-پائولینگ [۵] است. بر طبق این قاعده، گشتاور مغناطیسی کل M_{tot} ترکیبات هویسلر از رابطه $M_{tot} = Z_t - ۲۴$ محاسبه می‌شود که در آن، Z_t تعداد الکترون‌های کل والانس ترکیب بر واحد سلول است. ترکیب CoZrIrSi جمعاً ۲۶ الکترون والانس دارد و در نتیجه انتظار می‌رود $M_{tot} = ۲۶ - ۲۴$ برابر μ_B ۲ باشد. بر طبق جدول ۳، سهم عمده در گشتاور مغناطیسی این ترکیب برای هر سه فاز بلوری، مربوط به اتم کبالت است. با این حال، گشتاورهای مغناطیسی کوچکی نیز در مکان اتم‌های Zr، Ir و Si وجود دارد که به سبب قطبش اسپینی ناشی از هیبریدشدگی حالت‌های d و p این اتم‌ها، با اوربیتال d اتم کبالت است (شکل ٤). علامت گشتاورهای مغناطیسی اتمی، نشان‌دهنده نظم فرومغناطیس ترکیب CoZrIrSi در حالت پایه است.

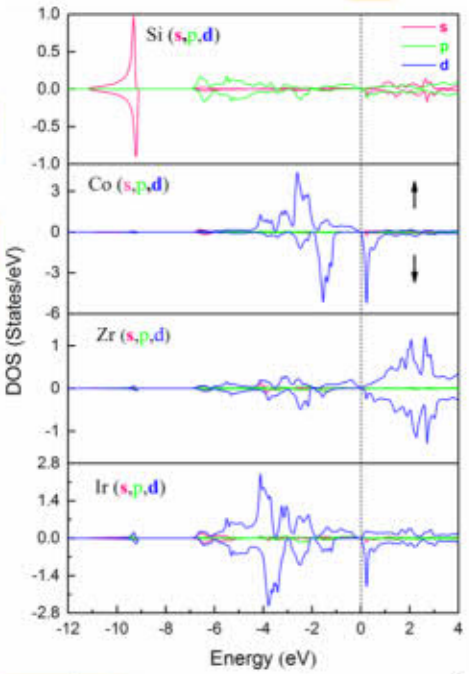
جدول ۳: گشتاور مغناطیسی کل و جزئی (بر حسب μ_B) ساختارهای بلوری مختلف ترکیب هویسلر چهارتایی CoZrIrSi

فاز بلوری	M^{tot}	M^{Co}	M^{Zr}	M^{Ir}	M^{Si}
نوع ۱	۱/٤٥	۱/٤٤	-۰/۰۹	۰/۱۲	۰/۰۲٤
نوع ۲	۲/۰۰	۱/۵۹	۰/۰۵	۰/۳۲	۰/۰٤
نوع ۳	۱/۹۳	۱/٦٤	۰/۰٦	۰/۲۳	۰/۰۰٤

شکل ۳، منحنی چگالی حالت‌های الکترونی کل فازهای بلوری ترکیب CoZrIrSi را در حالت مغناطیسی (FM) نشان می‌دهد. همانطور که در مشاهده می‌شود، برای هر سه ساختار بلوری محتمل، نوارهای اسپین اکثریت تراز فرمی را قطع کرده (خصلت فلزی)، اما فقط در نوار اسپین اقلیت فاز بلوری نوع ۲، گاف انرژی کوچکی وجود دارد. در نتیجه، برای ساختار بلوری نوع ۲ این ترکیب، ویژگی نیم‌فلزی (قطبش اسپینی ٪۱۰۰) مشاهده می‌شود که آنرا برای اهداف اسپینترونیک، مناسب می‌سازد. منحنی چگالی حالت‌های جزئی اتم‌های سازنده ترکیب CoZrIrSi در حالت پایه نوع ۲، در شکل ٤ نشان داده شده است. در این منحنی، حالت‌های شدیداً جایگزیده‌ای در گستره انرژی حدود ۹/۱- تا ۱۱/۱- eV قرار دارند که عمدتاً مربوط به حالت‌های s اتم Si هستند. در گستره‌ی انرژی صفر تا حدود ۷- eV ، سهم غالب در حالت‌های اشغال شده به ترتیب مربوط به حالت‌های d اتم Co و Ir و تا حد کمتری حالت‌های d اتم Zr و p اتم Si است. با توجه به شکل ٤، به دلیل این‌که هیبریدشدگی بین حالت‌های d اتم Ir با حالت‌های d اتم Co، در مقایسه با هیبریدشدگی حالت‌های d اتم Zr با اتم Co، بیشتر است، لذا قطبش اسپینی و در نتیجه گشتاور مغناطیسی در مکان اتم Ir بزرگتر از اتم Zr است (جدول ۳).

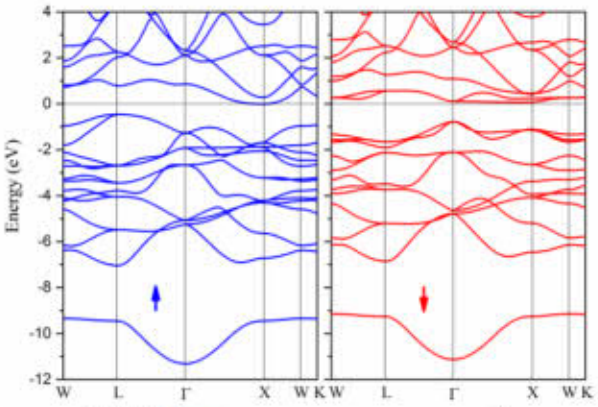


شکل ۳: چگالی حالت‌های الکترونی کل فازهای بلوری ترکیب CoZrIrSi



شکل ٤: چگالی حالت‌های الکترونی جزئی اتم‌های تشکیل دهنده ترکیب CoZrIrSi در حالت پایه

شکل ۵، ساختار نواری حالت پایه ترکیب CoZrIrSi را برای حالت‌های اسپین اکثریت و اقلیت نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود برای حالت اسپین اکثریت، نوارهای انرژی در نقطه X، تراز فرمی را قطع می‌کنند که بیانگر ویژگی فلزی این حالت است. اما در نوار اسپین اقلیت، لبه پایینی نوار رسانش در انرژی ۰/۰٦ eV و لبه بالایی نوار ظرفیت در انرژی ۰/۷٦ eV- قرار گرفته است. در نتیجه گاف نواری به بزرگی ۰/۸۲ eV (نوع گاف: غیرمستقیم در راستای $\Gamma \rightarrow X$) اطراف E_F مشاهده می‌شود که بیانگر خصلت نیم‌فلزی حالت پایه این ترکیب است.



شکل ۵: ساختار نواری حالت پایه ترکیب CoZrIrSi

نتیجه‌گیری

بررسی خواص ساختاری، الکترونی و مغناطیسی ترکیب هویسلر CoZrIrSi نشان می‌دهد حالت پایه این ترکیب، ساختار بلوری نوع ۲ با ثابت شبکه ٦/۲۲ Å، با گشتاور مغناطیس ۲ μ_B و قطبش اسپینی ۱۰۰٪ است. نتایج ساختار الکترونی حالت پایه ترکیب نشان می‌دهد نوار اسپین اکثریت ویژگی فلزی دارد، در حالیکه در نوار اسپین اقلیت، گاف انرژی غیرمستقیمی به بزرگی ۰/۸۲ eV مشاهده می‌شود که موید ویژگی نیم‌فلزی این ترکیب است.

مرجع‌ها

[۱] Felser, C. and H. Atsufumi, *Properties, Growth and Applications*. 2016, Springer, Cham, Switzerland.

[۲] Pickett, W.E. and J.S. Moodera, *Half metallic magnets*. Physics Today, 2001. **54**(5): p. 39-45.

[۳] Warlimont, H., *Electronic and magnetic properties of metals and ceramics. Edited by KHJ Buschow*, 1993. **5**(3): p. 225-225.

[٤] Son, Y.-W., M.L. Cohen, and S.G. Louie, *Half-metallic graphene nanoribbons* Nature, 2006. **444**(7117): p. 347-349.

[٥] *Wang*, J.-X., Z. Chen, and Y. Gao, *Phase stability, magnetic, electronic, half-metallic and mechanical properties of a new equiatomic quaternary Heusler compound ZrRhTiIn: A first-principles investigation*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2018. **116**: p. 72-78.

مدل گاما-هایزنبرگ شبکه لانه زنبوری در حضور میدان مغناطیسی

احمدی‌یزدی، مجتبی [۱]؛ زارع ، محمدحسین [۲]؛ فضیله، فرهاد [۱]

[۱] دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان

[۲] دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی قم، قم

چکیده

مدل گاما-هایزنبرگ ناهمسانگرد برای توصیف مغناطیس در عایق‌های مات اسپین-مدار با ساختار شبکه‌ی لانه‌زنبوری مناسب است. در این مقاله، با استفاده از نظریه‌ی موج-اسپینی، فیزیک این‌گونه سامانه‌ها را در حضور میدان مغناطیسی خارجی که در دو جهت [۱۱۱] و [۱۱۰] اعمال شده است، بررسی کرده‌ایم. نتایج نشان می‌دهد که میدان مغناطیسی باعث گذار بین فازهای مغناطیسی با بردار موج‌های متفاوت می‌شود. همچنین برای حالتی که میدان مغناطیسی اعمال شده در جهت [۱۱۱] باشد، برهم‌کنش گاما می‌تواند باعث پایداری نظم مغناطیسی گردابی شود.

واژه های کلیدی: *مدل گاما-هایزنبرگ، نظریه‌ی موج-اسپینی، نظم مغناطیسی گردابی.*

The Gamma-Heisenberg model of the honeycomb lattice in a magnetic field

Ahmadi-Yazdi, Mojtaba [۱]; Zare, Mohammad-Hossein [۲]; Fazileh, Farhad [۱]

[۱] *Department of Physics, Isfahan University of Technology, Isfahan,*

[۲] *Department of Physics, Qom University of Technology, Qom*

Abstract

The Gamma-Heisenberg model is a suitable model to describe the magnetism in the spin-orbit Mott insulators with the Honeycomb lattice structure. In this paper, using spin-wave theory, we study the physics of such systems in the presence of an external magnetic field applied in two different directions [۱۱۱] and [۱۱۰]. The gained results show that the magnetic field causes a transition between different magnetic phases. Also, this demonstrates the potential of gamma interaction to produce vortex magnetic order.

Keywords: *Gamma-Heisenberg model, spin-wave theory, vortex magnetic order.*

PACS No: ۷۰, ۷۵.

مقدمه

حالت‌های اسپینی کوانتومی دسته جمعی، که به عنوان مایع کوانتومی اسپینی شناخته می‌شوند، با ویژگی‌های از قبیل درهم‌تنیدگی بلند برد، نظم توپولوژیک ذاتی و شبه ذرات کسری، به عنوان حالت پایه‌ی سامانه‌های اسپینی که نظم بلند برد مغناطیسی ندارند، معرفی می‌شوند [۱]. درهم‌تنیدگی بلند برد حالت پایه‌ی چنین سامانه‌هایی، وجود برانگیختی‌هایی با عدد کوانتومی کسری را تضمین می‌کند. وجود برانگیختگی‌های کسری، که همان مایورانهای فرمیونی هستند، بیان‌گر این است که می‌توان از موادی که حالت پایه مایع اسپینی کوانتومی دارند در کامپیوترهای کوانتومی استفاده کرد [۲]. همچنین فیزیک مهم مایع اسپین کوانتومی بیشتر به نظریه‌ی پیوند ظرفیتی تشدیدی اندرسون مربوط می‌شود که این فاز را به عنوان مادر ابررساناهای دمای بالا نام می‌برد [۳]. در فاز مایع اسپینی کوانتومی، شکست خودبه‌خودی

تقارن رخ نمی‌دهد، بنابراین نمی‌توان برای آن‌ها پارامتر نظم موضعی حتی در دمای صفر هم تعریف کرد. این حالت در موادی که برهم‌کنش‌های رقابتی وجود دارد که حالت پایه‌ی کلاسیکی آن تبهگنی بزرگی دارد، اتفاق می‌افتد. باید توجه کرد که ناکامی هندسیِ شبکه‌های مثلثی، کاگومه و پایرکلرو و همچنین مدل‌های اسپینی ناکام، می‌توانند منجر به حالت‌های پایه تبهگنی ماکروسکوپی شوند که باعث تقویت افت و خیزهای کوانتومی قوی شود. این‌چنین پیکربندی‌های اسپینی ناکام، مشابه یک فاز مایع بدون نظم مغناطیسی است.

سال‌های اخیر، مواد مغناطیسی با ساختار شبکه‌ی لانه‌زنبوری مورد توجه فیزیک‌دانان قرار گرفته است. اولین بار کیتائو، مدلی روی شبکه لانه‌زنبوری مطرح کرد که حالت پایه آن مایع اسپینی کوانتومی توپولوژیک بود [٤]. سامانه‌های عایق مات اسپین-مدار را می‌توان با مدل کیتائو که شامل برهم‌کنش‌های وابسته به پیوند است، توصیف کرد [٥]. موادی نظیر اکسید ایریدیت‌ها و $\alpha-RuCl_3$، که در آن‌ها به ترتیب یون‌های Ir^{4+} و Ru^{3+} با $S=1/2$ شبکه لانه زنبوری تشکیل می‌دهند، به عنوان موادی که می‌توانند حالت پایه‌ی مایع اسپینی کوانتومی داشته باشند، مطرح هستند. نتایج تجربی نشان می‌دهد که این مواد در دماهای پایین نظم مغناطیسی زیگزاگی دارند [٦].

مطالعات اخیر نشان می‌دهد که با اعمال میدان مغناطیسی خارجی، نظم مغناطیسی دماهای پایین در $\alpha-RuCl_3$ از بین می‌رود و به فاز مایع اسپین کوانتومی کیتائو تبدیل می‌شود [٧]. در این مقاله علاقه‌مند هستیم که رفتار مدل گاما-هایزنبرگ ناهمسانگرد را در حضور میدان مغناطیسی در جهت‌های مختلف بررسی کنیم.

مدل و روش

نظم مغناطیس زیگزاگی روی شبکه لانه‌زنبوری را می‌توان این‌گونه توصیف کرد که زنجیره‌های زیگزاگی با نظم فرومغناطیس به صورت پادفرومغناطیس با هم جفت شده‌اند. اخیراً ادعاء شده که مدل گاما و هایزنبرگ ناهمسانگرد، همانند زیر، برای توصیف مواد کیتائو مناسب است [٨]:

$$H_{eff}=J\sum_{<ij>}\nu_{ij}\vec{S}_i\cdot\vec{S}_j+\Gamma\sum_{<ij>||\gamma}(S_i^{\alpha}S_j^{\beta}+S_i^{\beta}S_j^{\alpha}),\quad (١)$$

در این رابطه، جمله‌ی اول برهم‌کنش هایزنبرگ ناهمسانگرد را نشان می‌دهد که ضریب ν_{ij} برای لینک‌های در راستای زیگزاگی برابر با ١- و در راستاهای دسته‌صندلی ١+ است، یعنی به‌ترتیب برهم‌کنش فرومغناطیس و پادفرومغناطیس بین اسپین‌ها وجود دارد. جمله‌ی دوم برهم‌کنش غیرقطری وابسته به نوع پیوند است که برای لینک $\gamma\,||\,z$ از پیوندهای دیگر انتخاب می‌شوند. اینجا، ثابت‌های جفت‌شدگی همانند زیر پارامتری شده‌اند:

$$J=A\cos\varphi,\Gamma=A\sin\varphi,\quad (٢)$$

اینجا $\varphi\in[0,\pi]$، بنابراین برهم‌کنش هایزنبرگ می‌تواند از هر دو نوع فرومغناطیس و پادفرومغناطیس باشد، ولی برهم‌کنش غیرقطری فقط از نوع پادفرومغناطیس خواهد بود. در این مقاله علاقه‌مندیم رفتار این مدل را در حضور میدان مغناطیسی خارجی اعمال شده بررسی کنیم. بدین منظور لازم است هامیلتونی همانند زیر را در نظر بگیریم:

$$H=H_{eff}-h\sum_i h\cdot\vec{S}_i,\quad (٣)$$

در حد میدان‌های قوی، همه اسپین‌ها در راستای محور میدان هم‌جهت می‌شوند و به خاطر گاف انرژی بزرگ، برانگیختگی‌های مگنونی از بین می‌روند. با کاهش شدت میدان، گاف مگنونی کاهش می‌یابد و در نهایت در شدت میدان بحرانی h_c بسته می‌شود. زیر h_c، حالت میدان بالا ناپایدار می‌شود و یک گذار فازی به حالت‌های میدان-میانی مختلف اتفاق می‌افتد. بردار موجی که در آن گاف بسته می‌شود، بردار موج فاز مغناطیسی میدان‌های میانی را مشخص می‌کند.

برانگیختگی‌های مگنونی برای حالت قطبیده در میدان بالا را می‌توان با تبدیلات هولشتاین-پریماکوف روی دو زیرشبکه شبکه لانه‌زنبوری پارامتری کرد. بدین منظور، ابتدا لازم هست که محور کوانتش اسپین‌ها در جهت z از دستگاه مختصات دکارتی را طور دوران دهیم که محور کوانتش در راستای جهت میدان اعمال شده قرار گیرد. برای میدان اعمال شده در راستای [۱۱۱]، بردارهای پایه اسپینی جدید به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\hat{e}_x = (x + y - 2z)/\sqrt{6},$$
$$\hat{e}_y = (-x + y)/\sqrt{2}, \qquad (٤)$$
$$\hat{e}_z = (x + y + z)/\sqrt{3},$$

در تقریب مرتبه خطی نظریه‌ی موج-اسپینی، عملگرهای اسپینی روی دو زیرشبکه A و B شبکه لانه‌زنبوری می‌توان به ترتیب همانند زیر بر حسب عملگرهای بوزونی تعریف کرد:

$$S_x = \sqrt{\frac{S}{2}}(a_i + a_i^\dagger), S_y = i\sqrt{\frac{S}{2}}(a_i - a_i^\dagger), S_z = (S - a_i^\dagger a_i),$$
$$S_x = \sqrt{\frac{S}{2}}(b_i + b_i^\dagger), S_y = i\sqrt{\frac{S}{2}}(b_i - b_i^\dagger), S_z = (S - b_i^\dagger b_i),$$

هامیلتونی موج-اسپینی در فضای فوریه به صورت زیر داده می‌شود:

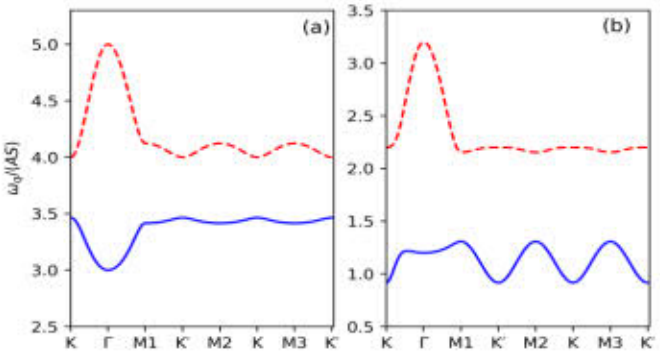
$$H_{SW} = S\sum_q \{M(a_q^\dagger a_q + b_q^\dagger b_q) + \lambda_0(q)a_q^\dagger b_q \qquad (٥)$$
$$+\lambda_0(-q)a_q b_q^\dagger + \lambda_1(q)a_{-q}b_q + \lambda_1^*(-q)a_q^\dagger b_{-q}^\dagger\},$$

که در آن

$$M = \begin{cases} (J - 2\Gamma + h/S), & \vec{h} \parallel [111] \\ (J - \Gamma + h/S), & \vec{h} \parallel [110] \end{cases}$$

$$\lambda_0(q) = \begin{cases} (J + \Gamma/3)(e^{iq\cdot\delta_z} - e^{iq\cdot\delta_x} - e^{iq\cdot\delta_y}) - (2\Gamma/3)(e^{iq\cdot\delta_z}), & \vec{h} \parallel [111] \\ J(e^{iq\cdot\delta_z} - e^{iq\cdot\delta_x} - e^{iq\cdot\delta_y}) - (\Gamma/2)(e^{iq\cdot\delta_z}), & \vec{h} \parallel [110] \end{cases}$$

$$\lambda_1(q) = \begin{cases} i\Gamma(e^{iq\cdot\delta_x} - e^{iq\cdot\delta_y}) - (\Gamma/3)(e^{iq\cdot\delta_z} - e^{iq\cdot\delta_x} - e^{iq\cdot\delta_y}), & \vec{h} \parallel [111] \\ i\Gamma(e^{iq\cdot\delta_x} - e^{iq\cdot\delta_y}) - (\Gamma/2)e^{iq\cdot\delta_z}, & \vec{h} \parallel [110] \end{cases}$$

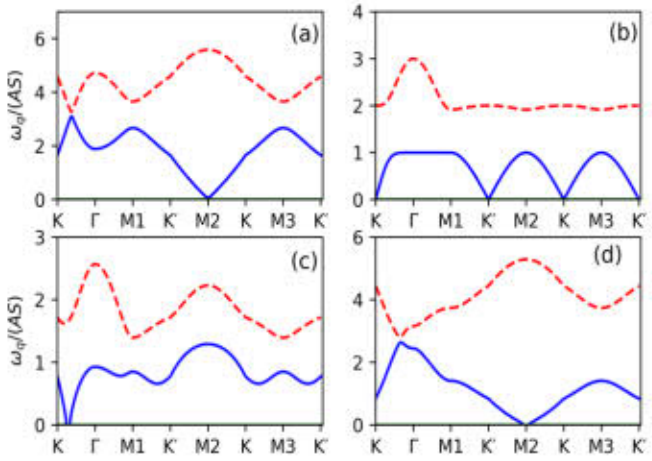


شکل ۱: طیف مگنونی در ناحیه‌ی (a) قطبیده (b) در نقطه گذار به فاز مغناطیسی گردابی برای میدان در جهت [۱۱۱]. از فاز قطبیده به فاز (a) زیگزاگی و (b) گردابی برای میدان در جهت [۱۱۱] و به فاز (c) ناجور و (d) زیگزاگی برای میدان در جهت [۱۱۰] صفر می‌شود.

هامیلتونی موج-اسپینی، تابعی مربعی از عملگرهای بوزونی است که می‌توان به صورت تحلیلی با استفاده از تبدیلات بوگولیوبوف قطری کرد. کمینه طیف مگنونی به ازای میدان‌های قوی، $h >> J, \Gamma$، که فاز قطبیده پایدار است، باید در نقطه Γ منطقه اول بریلوئن است. طیف مگنونی در شکل ۱(a) به ازای $\varphi = \pi/2, h = 6AS$ رسم شده است، نشان می‌دهد به ازای میدان‌های مغناطیسی بزرگ، کمینه طیف مگنونی در نقطه Γ قرار دارد و با کاهش میدان کمینه به نقطه K جابجا می‌شود، شکل ۱(b). انتظار می‌رود با کاهش میدان مغناطیسی، گاف به ازای h_c در بردار موجی بسته می‌شود که بیان‌گر ناپایداری فاز قطبیده و گذار به فاز مغناطیسی مرتبط با آن بردار موج است.

طیف مگنونی به‌دست آمده به ازای تعدادی از زوایا و شدت میدان‌های بحرانی که گذار از فاز قطبیده به فازهای متفاوت در میدان‌های میانی رخ می‌دهد، در شکل ۲ آورده شده است. همان‌طور که واضح است، گاف برانگیختگی مگنونی در یک بردار موجی در راستای مسیر تقارن بالا بسته می‌شود و مُدهای نرم ظاهر می‌شود که بیان‌گر گذار فاز مغناطیسی است.

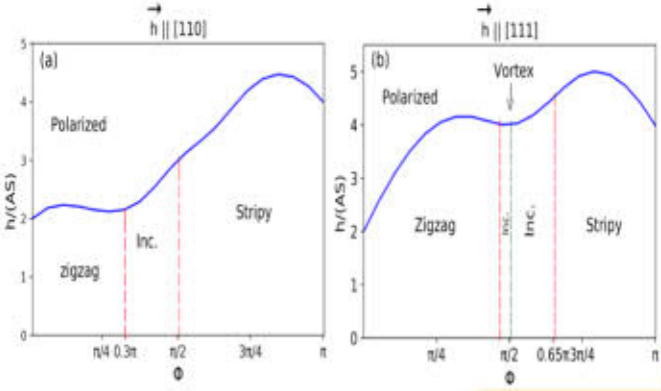
در ضمن، سیمای فاز کلی این مدل اسپینی به صورت تابعی از φ و h به ازای جهت‌های میدان در راستای [۱۱۰] و [۱۱۱] در شکل ۳ نشان داده شده است. سیمای فاز برای میدان در راستای [۱۱۰] شامل فازهای مغناطیسی زیگزاگی، ناجور و هم‌خط است. شکل ۳(a) به ازای زوایای در بازه $0 \le \varphi < 0.3\pi$، نظم زیگزاگ پایدار است که اسپین‌ها روی زنجیره‌های زیگزاگی شبکه



شکل۲: طیف برانگیختگی مگنونی به ازای مختلف میدان مغناطیسی با مرتبه بزرگی $h = 4AS$ در جهت‌های مختلف در راستای مسیرهای تقارن بالا منطقه اول بریلوئن. مقدار گاف مگنونی در گذار از فاز قطبیده به فاز (a) زیگزاگی به ازای $\varphi = \pi/4$ و (b) گردابی به ازای $\varphi = \pi/2$ برای میدان در جهت [۱۱۱] و به فاز (c) ناجور به ازای $\varphi = 0.4\pi$ و (d) زیگزاگی به ازای $\varphi = 3\pi/4$ برای میدان در جهت [۱۱۰] صفر می‌شود.

لانه‌زنبوری با نظم فرومغناطیس قرار دارند که این زنجیره‌ها به صورت پادفرومغناطیس با هم جفت شده‌اند. به ازای $0.3\pi \le \varphi < 0.5\pi$، نظم مغناطیسی ناجور پایدار است. یعنی گاف مگنونی به ازای بردار موجی بین نقاط تقارن بالا K و Γ بسته می‌شود. به ازای $0.5\pi \le \varphi \le \pi$، نظم هم‌خط پایدار است، که در این مورد، زنجیره‌های اسپینی با نظم فرومغناطیس به صورت پادفرومغناطیس با هم جفت می‌شوند. سیمای فاز برای میدان در راستای [۱۱۱] شامل فازهای زیگزاگی، ناجور، گردابی و هم‌خط است، شکل(b)۳. به ازای زوایای در بازه $0 \le \varphi < 0.4\pi$، نظم زیگزاگ پایدار است. همچنین به ازای زوایای در بازه‌های $0.5\pi \le \varphi < 0.5\pi$ و $0.5\pi < \varphi \le 0.65\pi$، نظم مغناطیسی ناجور پایدار خواهد بود یعنی گاف مگنونی به ازای بردار موجی بین نقاط تقارن بالا K و M بسته می‌شود. به ازای $0.65\pi \le \varphi \le \pi$، نظم هم‌خط پایدار است. متفاوت از مورد قبلی یعنی میدان در جهت [۱۱۰].

اینجا به ازای $\varphi = \pi/2$، ناپایداری از فاز قطبیده به فاز مغناطیسی با نظم گردابی وجود دارد. این نکته مؤید این است که نظم مغناطیسی گردابی می‌تواند برای مدل گاما–هایزنبرگ ناهمسانگرد



شکل۳: سیمای فاز مدل گاما–هایزنبرگ ناهمسانگرد برای $T \to 0$ با ثابت‌های جفت‌شدگی $J = A\cos\varphi, \Gamma = A\sin\varphi$ و میدان اعمال شده خارجی در جهت (a) [۱۱۰] و (b) [۱۱۱].

در حضور میدان مغناطیسی در جهت [۱۱۱] پایدار شود که ناحیه‌ی پایداری این فاز در مقایسه با مدل کیتائو–هایزنبرگ خیلی کوچک‌تر می باشد [۹].

نتیجه‌گیری

در این مقاله، مدل گاما–هایزنبرگ ناهمسانگرد وابسته به پیوند بین نزدیک‌ترین همسایه‌ها روی شبکه لانه‌زنبوری را در حضور میدان مغناطیسی خارجی بررسی کرده‌ایم. نتایج نشان می‌دهد که اعمال میدان مغناطیسی خارجی بر عایق‌های مات اسپین–مدار باعث پایداری نظم‌های مغناطیسی مختلف شود. نکته قابل توجه دیگر این‌که، پایداری فاز مغناطیسی گردابی در حضور میدان مغناطیسی، به جهت میدان اعمال شده بستگی دارد و برهم‌کنش گاما می‌تواند باعث پایداری این فاز شود.

مرجع‌ها

[۱] H. Takagi, T. Takayama, G. Jackeli, G. Khaliullin, and S. E. Nagler, *Nature Reviews Physics*. ۱ (۲۰۱۹) ۲٦٤.

[۲] A. Kitaev and J. Preskill, *Phys. Rev. Lett.* ۹٦, (۲۰۰٦) ۱۱۰٤۰٤.

[۳] P. Anderson, *Scince* ۲۳۵ (۱۹۸۷) ۱۱۹٦.

[٤] A. Kitaev, *Annals of Physics*, ۳۲۱ (۲۰۰٦) ۲.

[٥] G. Jackeli, and G. Khaliullin, *Phys. Rev. Lett.* ۱۰۲ (۲۰۰۹) ۰۱۷۲۰۵.

[٦] J. A. Sears, *et al, Phys. Rev. B* ۹۱ (۲۰۱۵) ۱٤٤٤۲۰.

[۷] S. M. Winter, *et al, Phys. Rev. Lett*, ۱۲۰ (۲۰۱۸) ۰۷۷۲۰۳.

[۸] Q. Luo, J. Zhao, and X. Wang, arXiv:۱۹۱۰.۰۱۵٦۲.

[۹] L. Janssen, E. C. Andrade, and M. Vojta, *Phys. Rev. Lett*, ۱۱۷ (۲۰۱٦) ۲۷۷۲۰۲.

محاسبه ابتدا به ساکن خواص ساختاری و الکترونی پروسکایت مکعبی $CsPbBr_3$ در فشارهای مختلف

درودی، علیرضا

سازمان انرژی اتمی ایران، پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای، پژوهشکده ی فیزیک و شتابگرها

چکیده

پروسکایت $CsPbBr_3$ که یک پروسکایت تمام معدنی است در بین مواد تابش کننده نور بیش از همه مورد مطالعه قرار گرفته است. این ماده در دماهای بالاتر از ۱۳۰ درجه سانتیگراد دارای تقارن مکعبی می‌شود. اعمال فشار بر روی ماده یکی از راه‌های تنظیم خواص ماده بویژه گاف نواری است. در این پژوهش با استفاده از نظریه تابعی چگالی و محاسبات مبتنی بر اصول اولیه به محاسبه خواص ساختاری و ساختار الکترونی پروسکایت $CsPbBr_3$ در فاز مکعبی و تغییرات آن‌ها با فشار می‌پردازیم. ابتدا ثابت شبکه و مدول کپه‌ای و سپس چگالی حالت‌ها و گاف نواری را در فشارهای مختلف به دست می‌آوریم. چگالی حالت‌ها و گاف نواری هم بدون برهمکنش اسپین-مدار و هم با در نظر گرفتن آن محاسبه می‌شوند. نتیجه قابل توجه آن است که در حضور برهمکنش اسپین-مدار با افزایش فشار ابتدا گاف نواری کاهش می‌یابد و در فشار حدود ۲۰ کیلوبار به یک مقدار کمینه می‌رسد و در ادامه با افزایش فشار افزایش می‌یابد.

واژه های کلیدی: پروسکایت مکعبی، ثابت شبکه، مدول کپه‌ای، چگالی حالت، گاف نواری.

Ab initio calculations of structural and electronic properties of cubic $CsPbBr_3$ perovskite

Doroudi, Alireza

Physics & Accelerator School, Nuclear Science and Technology research institute, AEOI, Tehran

Abstract

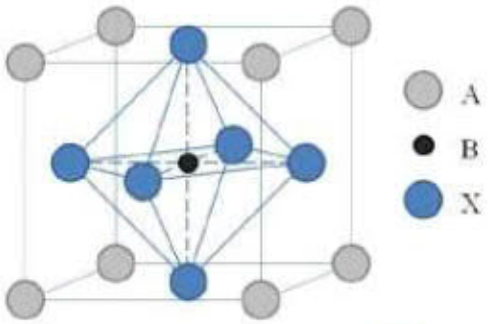
Cesium lead bromide ($CsPbBr_3$) perovskite which is an all-inorganic perovskite, is the most studied perovskite emitter. This material has cubic symmetry at temperatures higher than 130 degrees of centigrade. Applying pressure has been considered as a facile strategy to regulate the structure and properties, especially the band-gap of all-inorganic peroskites. In this research by using density functional theory and calculations based on first principles, we calculate the structural and electronic properties of $CsPbBr_3$ perovskite in cubic phase and their variations with pressure. First of all, we calculate the lattice constant and bulk modulus, and then calculate the density of states and band-gaps at different pressures. The calculations has been done with and without spin-orbit coupling (SOC) for density of states and band structures. An interesting result is that, in the presence of the SOC, with increasing the pressure the band-gap reduces until the pressure reaches to about 20 kbar and then by increasing the pressure the band-gap increases.

Keywords: *cubic perovskite, lattice constant, bulk modulus, density of state, band-gap.*

PACS No. 71.15.-m, 71.15.Mb, 71.20.-b, 71.20.Nr, 61.66.Fn

مقدمه

ماده معدنی $CaTiO_3$ در سال ۱۸۳۹ توسط گوستاو رز کشف شد و به افتخار معدن شناس برجسته روسی الکسویچ فون پروسکی بر آن نام پروسکایت نهاده شد. ولی امروزه نام پروسکایت به هر عضو خانواده بزرگی از ترکیبات با فرمول ABX_3 اطلاق می‌شود که در جایگاه‌های A و B یک کاتیون و در جایگاه X یک آنیون قرار می‌گیرد و کاتیون B توسط یک هشت وجهی از آنیون های X محاط شده است(شکل ۱).



شکل ۱: نمایه‌ای از ساختار پروسکایت ABX_3 (بر گرفته از مرجع ۱).

در بین خانواده بزرگ پروسکایت‌ها، پروسکایت‌های هالیدی ارگانیک-غیرارگانیک مواد نو ظهوری هستند که به دلیل بازده بالا و قیمت پایین، در ادوات اپتوالکترونیکی مثل سلول‌های خورشیدی و دیودهای نوری قابلیت کاربرد دارند. این مواد هم از نظر تئوری و هم از نظر تجربی مهم هستند. سلول‌های خورشیدی مبتنی بر پروسکایت‌های هالیدی سربی دارای راندمان بین ۱۵ تا ۲۳ درصد هستند که با دیگر انواع سلول‌های خورشیدی مثل کادمیوم تلوراید و سیلیکن کریستالی قابل رقابت هستند. بعلاوه، پروسکایت‌ها به دلیل راندمان فوتولومینسانس بالا و تنوع رنگ فراوان، پتانسیل بزرگی برای استفاده در دیودهای نوری دارند. پایداری سلول‌های خورشیدی و دیودهای نوری مبتنی بر پروسکایت‌های هالیدی ارگانیک-غیرارگانیک را می‌توان با جایگزین کردن کاتیون آلی ناپایدار توسط کاتیون غیر آلی سزیم (Cs) افزایش داد. پروسکایت $CsPbBr_3$ که یک پروسکایت تمام معدنی است در بین مواد تابش کننده نور بیش از همه مورد مطالعه قرار گرفته است. این ماده در دماهای کمتر از۸۸ درجه سانتیگراد دارای ساختار اورتوروموبیک است و با افزایش دما تا ۱۳۰ درجه به ساختار تتراگونال تبدیل می‌شود و در دماهای بالاتر دارای تقارن مکعبی می‌گردد.

پروسکایت‌های هالیدی تمام معدنی توسط پژوهشگران مختلفی مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است که عمدتا در فشار صفر بوده است [۲-۳]. همچنین در سال‌های اخیر کارهایی در فشارهای غیر صفر انجام شده است [۴-۵].

پژوهش‌ها نشان داده است که دقت نتایج حاصل از محاسبات مبتنی بر DFT بستگی زیادی به انتخاب پتانسیل تبادلی در محاسبات دارد [۶-۷]. مثلا گاف نواری گزارش شده برای پروسکایت $CsPbBr_3$ در فشار صفر از ۱/۷ تا ۴/۵ الکترون-ولت متغیر است [۳].

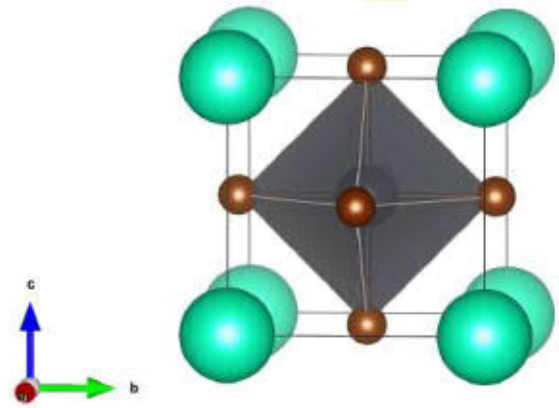
گاف نواری پروسکایت‌ها یک کمیت اساسی برای ارزیابی توانایی جذب نور در ادوات نوری است. گاف نواری را به سه روش مختلف می‌توان تنظیم کرد. یکی از طریق انتقال فاز ناشی از تغییر دما، دیگری تغییرات شیمیایی در مواد تشکیل دهنده پروسکایت و بالاخره اعمال فشار هیدرواستاتیک بر روی پروسکایت است. در مقایسه با دیگر روش‌ها اعمال فشار روشی تمیز و سهل‌الوصول است که می‌تواند به صورت پی در پی گاف را تغییر دهد. امروزه مبحثی تحت عنوان مهندسی فشار مورد توجه جامعه علمی قرار گرفته است که در آن خواص الکترونی بویژه گاف نواری را با تغییر فشار تغییر می‌دهند و فشار مناسب را برای گاف مورد نیاز پیدا می‌کنند. در این مقاله با استفاده از نظریه تابعی چگالی (DFT) به بررسی خواص ساختاری همچون ثابت شبکه و مدول کپه‌ای و خواص الکترونی چون چگالی حالت‌ها و ساختار نواری پروسکایت معدنی $CsPbBr_3$ در فاز مکعبی و تغییرات این خواص با تغییر فشار می‌پردازیم. همچنین اثر برهمکنش اسپین-مدار بر روی گاف نواری و سایر کمیت‌ها را در فشارهای مختلف مورد بررسی قرار می‌دهیم.

روش محاسبات

محاسبات با استفاده از بسته‌ی نرم افزاری Quantum-ESPRESSO [۸] و کد محاسباتی Thermo_pw [۹] که در محاسبات خود از روتین‌های کوانتوم اسپرسو استفاده می‌کند، انجام می‌شود. در این محاسبات تقریب گرادیان تعمیم یافته PBEsol [۱۰] که تقریب تجدید نظر شده PBE برای جامدات است، و شبه پتانسیلهای فوق-نرم نسبیتی برای همه اتم‌ها مورد استفاده قرار گرفته است. برای اتم‌های سزیم (Cs)، سرب (Pb) و برم (Br) به ترتیب الکترون‌های 5s5p6s، 5d6s6p و 4s4p به عنوان الکترون‌های ظرفیت در خارج از ناحیه مغزی در نظر گرفته شده‌اند. در بسط توابع موج و چگالی الکترونی، باتوجه به آزمون‌های همگرایی نسبت به انرژی‌های قطع و نقاط k فضای وارون، انرژی‌های قطع به ترتیب برابر با ۴۰ و ۴۰۰ ریدبرگ منظور شده و در انجام محاسبات انتگرال‌گیری منطقه‌ی اول بریلوئن مش ۵×۵×۵ در نظر گرفته شده است.

نتایج

یک سلول واحد ساختار بلور مکعبی پروسکایت $CsPbBr_3$ با گروه فضایی Pm-3m در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲ : نمودار شماتیک CsPbBr3 مکعبی (سبز-Cs، سیاه-Pb و قهوه‌ای-Br)

اثرات تغییر فشار هیدرواستاتیک بر روی ساختار بلور و خواص آن مستقیما در تغییر ثابت شبکه بروز و ظهور می‌یابد. بنابراین، باید حجم تعادلی و در نتیجه ثابت شبکه در هر فشاری با کمینه کردن آنتالپی در آن فشار خاص به دست آید.

برای محاسبه ثابت شبکه در فشارهای مختلف هم از کد Thermo_pw استفاده شده و هم مستقیما برنامه vc-relax کوانتوم اسپرسو مورد استفاده قرار گرفته است. مقادیر ثابت شبکه با دو روش تفاوت معنا داری نداشته و تا دو رقم بعداز اعشار یکسان بودند. سپس به کمک ثابت شبکه محاسبه شده، مدول کپه-ای و مشتق آن نسبت به فشار در فشارهای مختلف مورد محاسبه قرار گرفته‌اند. همچنین چگالی حالت‌ها و ساختار نواری در فشارهای مختلف مستقیما توسط برنامه‌های کوانتوم اسپرسو مورد محاسبه قرار گرفت. ساختار نواری به کمک کد Thermo_pw نیز محاسبه شد. محاسبات انجام شده ابتدا بدون در نظر گرفتن برهمکنش اسپین-مدار (SOC) بوده است. سپس با وارد کردن برهمکنش اسپین-مدار محاسبات بالا تکرار شده است. نتایج مربوط به ثابت شبکه، مدول کپه‌ای، و گاف نواری برای دوحالت بدون برهمکنش اسپین-مدار و با برهمکنش اسپین-مداردر جدول ۱ آمده است. در این جدول فشار بر حسب کیلوبار، ثابت شبکه برحسب واحد اتمی، مدول کپه‌ای برحسب کیلو بار و انرژی گاف نواری بر حسب الکترون-ولت است. همان طور که انتظار می‌رود و از نتایج جدول نیز پیداست، با افزایش فشار و متراکم کردن ماده ثابت شبکه کاهش می‌یابد. همچنین مدول کپه‌ای که معرف مقاومت در مقابل تراکم است، همان گونه که انتظار می‌رود و از نتایج جدول نیز پیداست با افزایش فشار افزایش می‌یابد. نکته جالب توجه که از نتایج موجود در جدول پیداست، رفتار گاف نواری است. وقتی برهمکنش اسپین-مدار در نظر گرفته نمی‌شود با افزایش فشار گاف نواری پیوسته کاهش می‌یابد. برای توضیح این کاهش پیوسته گاف، با بررسی چگالی حالت‌ها در حوالی انرژی فرمی و در دو انتهای گاف مشاهده می‌شود که بیشینه نوار ظرفیت (VBM) از هیبریداسیون بین اربیتال‌های p اتم‌های برم و بخش کمتری از اربیتال‌های s اتم‌های سرب تشکیل شده است و کمینه نوار هدایت (CBM) عمدتا از اربیتال‌های p اتم‌های سرب و بخش کمتری از اربیتال‌های s اتم‌های برم تشکیل شده است و

اربیتال‌های سزیم تقریبا هیچ نقشی در چگالی حالت‌های حوالی انرژی فرمی ندارند. بنابراین نقش کلیدی در گاف نواری $CsPbBr_3$ بعهده شبکه هشت وجهی $PbBr_6$ است. با افزایش فشار طول پیوند Pb-Br کاهش می‌یابد و جفت شدگی بین اربیتال‌های سرب و برم افزایش می‌یابد. این افزایش جفت شدگی بین اربیتال‌های سرب و برم باعث کاهش گاف نواری می‌شود. در حالتی که برهمکنش اسپین-مدار را در محاسبات منظور می‌کنیم، ابتدا گاف نواری با افزایش فشار کاهش می‌یابد و در فشار حدود ۲۰ کیلوبار یا ۲ گیگاپاسکال به کمینه‌ای در حدود ۰/۵۹ الکترون-ولت می‌رسد و سپس رو به افزایش می‌گذارد. در حقیقت با وجود برهمکنش اسپین-مدار به نوعی پدیده وارونگی نوار (band-inversion) اتفاق می‌افتد و گاف نواری افزایش می‌یابد. چنان که مشهور است، نظریه تابعی چگالی گاف نواری یک بلور را کمتر از مقدار واقعی و تجربی آن براورد می‌کند و این مسئله با وارد کردن برهمکنش اسپین مدار شدیدتر می‌شود و تنها در تقریب GW+SOC می‌توان مقادیر قابل مقایسه با مقادیر تجربی به دست آورد. این نکته نیز از نتایج جدول پیداست و گاف نواری در حالت SOC در مقایسه با بدون در نظر گرفتن SOC کوچکتر است. مقدار تجربی گاف نواری در فشار صفر حدود ۲/۳۶ الکترون-ولت برای CsPbBr3 و ثابت شبکه تجربی آن در فشار صفر برابر ۱۱/۱۰ واحد اتمی است [۵].

جدول ۱: ثابت شبکه، مدول کپه‌ای، و گاف انرژی بدون SOC و با SOC بر حسب فشار برای **CsPbBr3** مکعبی

فشار (کیلو بار)	۰	۱۰	۲۰	۴۰	۶۰	۸۰	۱۰۰
ثابت شبکه	۱۱/۱۰۸۹	۱۰/۹۵۰۰	۱۰/۸۲۱۲	۱۰/۶۲۰۰	۱۰/۴۵۹۶	۱۰/۳۲۵۴	۱۰/۲۰۹۹
مدول کپه‌ای	۲۱۵/۵۴۱	۲۶۳/۱۱۹	۳۰۳/۶۲۹	۴۰۹/۵۳۱	۴۷۵/۸۵۲	۵۵۲/۲۰۳	۶۰۸/۱۸۸
گاف نواری بدون برهمکنش اسپین مدار	۱/۴۴۸	۱/۲۵۸	۱/۰۸۹	۰/۷۸۹	۰/۵۱۷	۰/۲۶۹	۰/۰۳۸
گاف نواری با برهمکنش اسپین مدار	۰/۶۸۳	۰/۶۱۵	۰/۵۹۰	۰/۶۴۵	۰/۷۷۰	۰/۹۰	۰/۹۷۵

نتیجه گیری

در این پژوهش با استفاده از نظریه تابعی چگالی و محاسبات مبتنی بر اصول اولیه، ثابت شبکه، مدول کپه‌ای، مشتق مدول کپه‌ای نسبت به فشار، چگالی حالت‌ها، و ساختار نواری برای پروسکایت تمام معدنی $CsPbBr_3$ محاسبه شده است. بنابر نتایج به دست آمده با افزایش فشار ثابت شبکه کاهش می‌یابد که مورد انتظار است. گاف نواری در حالت بدون SOC با افزایش فشار پیوسته کاهش می‌یابد، در حالی که با وارد کردن SOC ابتدا تا فشار حدود ۲۰ کیلوبار کاهش و در ادامه با افزایش فشار افزایش می‌یابد.

مرجع‌ها

[1] R. A. Jishi, et. al., J. Phys. Chem. C, **118** (2014) 28344-28349.

[2] G. Murtaza and Iftikhar Ahmad, Physica B **406** (2011) 3222-3229.

[3] https://dx.doi.org/10.1021/acsomega.0c00197.

[4] Long Zhang, et al., J. Phys. Chem. Lett., **8** (2017) 3752-3758.

[5] Yiran Ying, et.al., J. Phys. Chem. C, **122** (2018) 17718-17725.

[6] F. Tran and P. Blaha, Phys. Rev. lett., **102** (2009) 226401.

[7] Z. Wu, and R. E. Cohen, Phys. Rev. B, **73** (2006) 235116.

[8] http://www.quantum-espresso.org.

[9] http://www.qe-forge.org/gf/project/thermo_pw/.

[10] J. P. Perdew, et al., Phys. Rev. lett., **100** (2008) 136406.

خواص ساختار الکترونی و فونونی SrV_2O_6

نجاری ، حسینعلی[۱]؛ ولی، رشید[۲]

[۱] دانشکده فیزیک دانشگاه دامغان میدان دانشگاه ، دامغان

[۲] گروه فیزیک، دانشگاه دامغان، دامغان

چکیده

در این مقاله، ساختار نواری الکترونی، چگالی حالت‌ها، تابع دی الکتریک و طیف فونونی SrV_2O_6 با استفاده از تئوری تابعی چگالی و تقریب چگالی موضعی مورد مطالعه قرار گرفته است. SrV_2O_6 دارای ساختار اورتورمبیک با گروه فضایی pnma می‌باشد و به دلیل خواص فیزیکی خوب و سنتز راحت مورد توجه قرار گرفته است. نتایج مطالعه طیف‌های فونونی فعال رامان با داده‌های تجربی آن مطابقت خوبی دارند و نتایج نظری طیف فعال فروسرخ معیار مناسبی برای مطالعات آتی خواهند بود.

واژه های کلیدی: *ساختار نواری –چگالی حالت –فونون– طیف فعال رامان –طیف فعال فروسرخ*

Properties of electronic and phononic structure of SrV_2O_6

Najari, Hosseinali[1]; Rashid, Vali[2]

[1] *Department of Physics, University of Damghan, Damghan*

[2] *Department of Physics, Damghan University, Damghan*

Abstract

In this paper, electronic band structure, the density of states (DOS), dielectric function, and phonon spectrum of SrV_2O_6 have been studied using density functional theory (DFT) and local density approximation (LDA). SrV_2O_6 has an orthorhombic structure with space group pnma and has attracted much consideration due to its good physical properties and easy synthesis. The results of the study of Raman active phonon spectra are in good agreement with its experimental data and the theoretical results of the infrared active spectrum will be a suitable criterion for future studies.

***Keywords**:band structure - density of state - Phonon - Raman active spectrum - Infrared active spectrum*

مقدمه

پیشرفت‌های اخیر در صنعت ارتباطات بی‌سیم و کاربردهای تجاری و بخصوص نظامی، منجر به افزایش تقاضا برای مواد دی‌الکتریک با اتلاف کم شده است. در واقع، سرامیک اکسید دی‌الکتریک (AB_2O_6) با اتلاف پایین با کاهش اندازه و هزینه، این صنعت را متحول کرده است. در راستای نیاز مداوم به کوچک-سازی تلاش‌های زیادی برای کشف و توسعه دی‌الکتریک‌های کوچکتر/ سبک‌تر صورت گرفته است [۱،۲،۳]. SrV_2O_6 یک عضو از خانواده‌ی وانادات‌ها است، که با توجه به خواص مایکروویو دی‌الکتریک مناسب، مورد توجه قرار گرفته است. برای دستیابی به این خواص، مطالعه ساختار الکترونی و طیف مدهای فونونی از اهمیت ویژه‌ایی برخوردار است [٤]. طیف رامان SrV_2O_6 در این مقاله با نتایج تجربی کارتیک و کومار مقایسه شده است. آنها در مطالعات خود مشاهده کردن که این ماده دارای ١٤ مد رامان با شدت کافی در محدوده‌ی بین $200\,cm^{-1}$ تا $1000\,cm^{-1}$ می‌باشد که نتایج نظری ما این مدها را نشان می‌دهد [٥]. مطالعه ساختار الکترونی، چگالی حالت‌ها و تابع دی‌الکتریک SrV_2O_6 نشان می-دهند این ماده یک نیمرسانا با گاف غیرمستقیم در مرکز ناحیه بریلیون است. در این مقاله ابتدا در قسمت ۲، روش محاسباتی خودمان را ارائه داده‌ایم. بخش ۳، شامل ارائه نتایج از محاسبه

ساختار نواری، چگالی حالت‌ها و طیف مدهای فونونی می‌باشد و در قسمت آخر، نتیجه‌گیری از محاسبات، ارائه شده است.

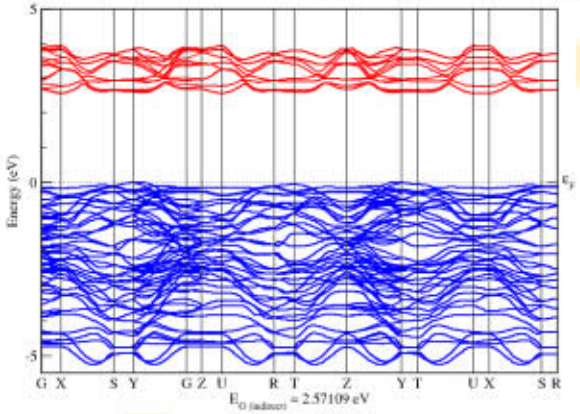
روش محاسباتی

در این قسمت به منظور اجرای محاسبات، بسته‌ی شبیه سازی ابتدا به ساکن ABINIT بر اساس تئوری تابعی چگالی با پایه‌های امواج تخت مورد استفاده قرار می‌گیرد. پتانسیل‌های تبادلی و همبستگی با تقریب چگالی موضعی (LDA) گنجانده شده است. توابع ویژه الکترونی مربوط به معادلات کوهن-شم بر حسب شبه-پتانسیل (HGH) با آرایش $4s^2 4p^6 5s^2$، $2s^2 2p^4$ و $3s^2 3p^6 4s^2 3d^3$ به ترتیب برای O، Sr و V به عنوان الکترون‌های ظرفیت در نظر گرفته شده است. فرکانس‌های فونونی بر اساس تئوری تابعی چگالی اختلالی بدست آمده است [۶] که نتایج تا پاسخ مرتبه‌ی دوم مربوط به جابجایی اتمی و میدان الکتریکی یکنواخت بود است [۷] و برای محاسبه تانسور رامان نیاز به مشتق مرتبه سوم انرژی کل می‌باشد که جزئیات بیشتر آن در مقاله [۸] آورده شد است.

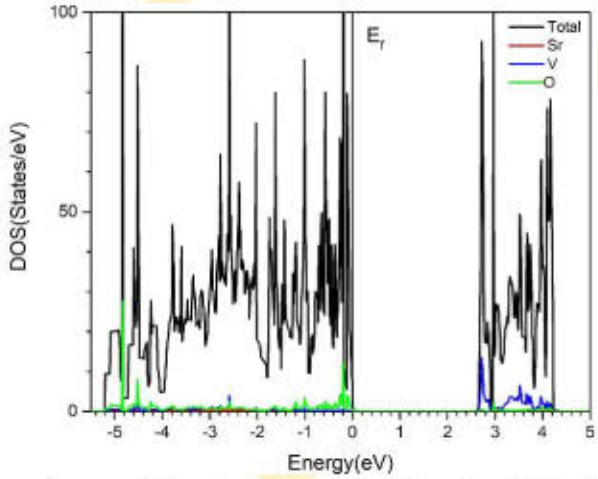
نتایج

استرانسیم وانادات با ساختار اورتورمبیکی و ثابت های شبکه‌ی a=۹/۶۶۶Å، b=۳/۶۸۰Å و c=۱۲/۵۲۹Å، با گروه فضایی Pnma در نظر گرفته شده است و پارامترهای بهینه شده SrV_2O_6 به ترتیب a=۹/۵۹۶Å، b=۳/۶۱۳Å و c=۱۲/۲۵۹Å می‌باشند که با نتاج تجربی اختلاف چندانی ندارند و از این نتایج برای مطالعه خواص ساختاری و چگالی حالت ترکیب SrV_2O_6 بهره برده شده است[۴]. ساختار نواری ترکیب SrV_2O_6 در شکل ۱، نشان می‌دهد که این ترکیب دارای گاف غیرمستقیم به اندازه تقریبی ۲/۵۷eV می‌باشد که به مقدار گاف تجربی ۲/۶۲eV نزدیک است [۹]. پهنای ناحیه ظرفیت در حدود ۵eV می‌باشد که عمده نوارهای انرژی در ناحیه ظرفیت از اوربیتال‌های p و d اتم-های اکسیژن و وانادیوم تشکیل شده است. ناحیه آخر که در بالای گاف انرژی قرار دارد، ناحیه رسانش است که پهنای این ناحیه در حدود ۲eV است و از پهنای انرژی ناحیه ظرفیت کوچکتر است. با توجه به ساختار نواری SrV_2O_6 می‌توان بیان نمود که یک نیم-رسانای غیرفعال است، و این امر به این دلیل است که در ترکیبات با گاف غیرمستقیم، ماکزیمم نوار ظرفیت و مینیمم نوار رسانش در مکان‌های مختلف BZ قرار دارند.

بررسی چگالی حالت برای این ساختار در شکل ۲، نشان داده شده است که تا ۵eV بالای نوار رسانش رسم شده است. بیشترین سهم نوار رسانش مربوط به اوربیتال‌های d اتم وانادیوم می‌باشد که نقش اساسی در تعیین خواص ساختاری آن دارد.

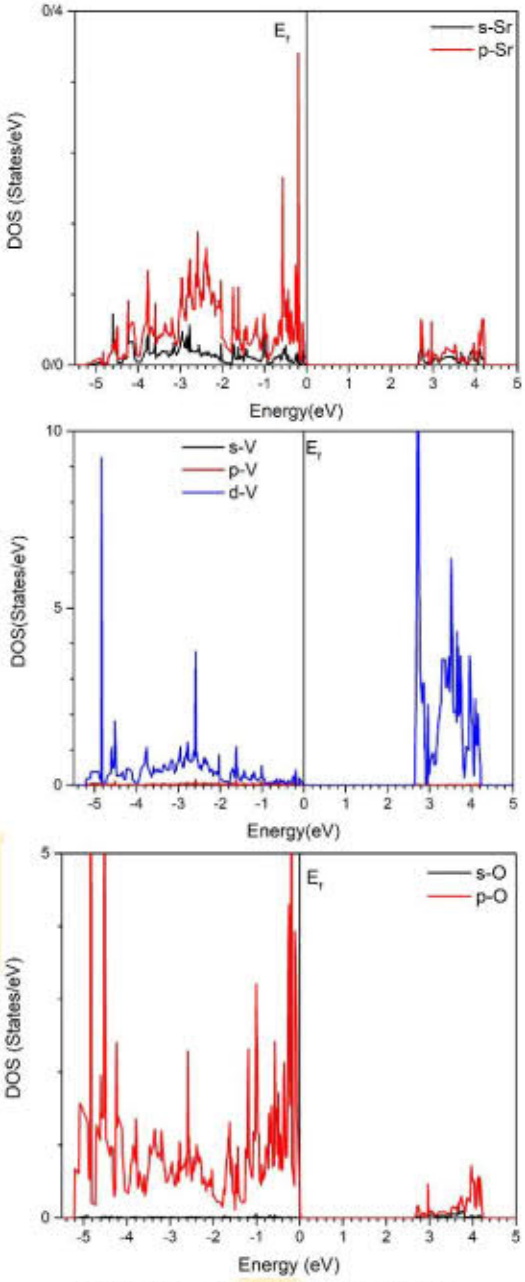


شکل ۱: ساختار نواری و منطقه بریلوئن اورتورومبیک SrV_2O_6.



شکل ۲:چگالی حالت Sr، V و O به همراه سهم اوربیتال‌های s، p و d.

برای مطالعه بیشتر خواص ساختاری، چگالی حالت‌های جزیی مربوط به سهم هر اتم در شکل ۳، به ترتیب برای Sr، V و O، تا ۵eV بالای نوار رسانش در نظر گرفته شده است. چگالی جزیی اتم‌های Sr و O نشان می‌دهد که اوربیتال‌های s و p در نوار رسانش همپوشانی مناسبی با هم دارند و پهنای نوار ظرفیت بیشتر از نوار رسانش می‌باشد. همچنین چگالی جزیی برای وانادیوم نشان می‌دهد که اوربیتال‌های s و p نقش کمی در نوارهای رسانش و ظرفیت دارند و نقش اوربیتال d غالب است.

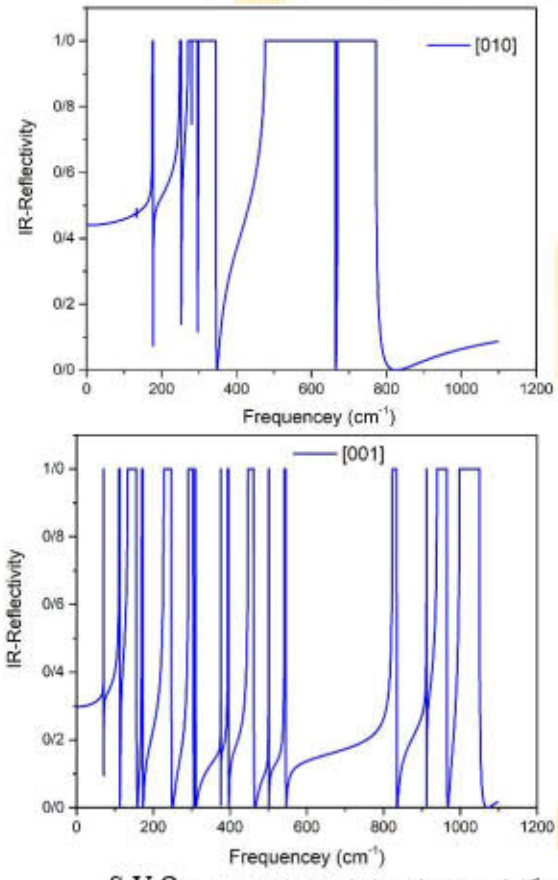


شکل ۳: چگالی حالت‌های جزیی Sr، V و O.

مشابه با چگالی حالت‌ها و ساختار نواری، خواصی مانند ثابت دی-الکتریک، طیف رامان و طیف فروسرخ، کمیات بسیار مهمی هستند که عمدتا" لازمه‌ی بررسی آنها مطالعه دقیق ساختار فونونی این ترکیب را می‌طلبد. در ساختار SrV_2O_6 تعداد ۳۶ اتم وجود دارد، ۱۰۸ مد فونونی خواهیم داشت که در آن سه مد آکوستیکی و ۱۰۵ مد اپتیکی هستند. با بررسی گروه عاملی، مدهای فونون اپتیکی ناحیه مرکزی مطابق زیر بیان می شوند

$$\Gamma_{Irrep} = 18A_g + 9B_{1g} + 18B_{2g} + 9B_{3g} + 9A_u + 17B_{1u} + 8B_{2u} + 17B_{3u} \quad (1)$$

که A_g، B_{1g}، B_{2g} و B_{3g} مدهای فعال رامان، A_u مدهای ساکت و B_{1u}، B_{2u} و B_{3u} مددهای فعال فروسرخ در جهت محور x، y و z هستند. طیف بازتابش فروسرخ در جهت‌های [۰۱۰] و [۰۰۱] در شکل ٤، برای تک‌بلور SrV_2O_6 نشان داده شده است و به دلیل یکسان بودن طیف‌های بازتابی در جهت‌های x و z، فقط طیف-های راستای y و z رسم شده است. این طیف بازتابشی با مقادیرتجربی قابل مقایسه نیستند زیرا در حال حاضر هیچ داده تجربی در دسترس نمی‌باشد و برای اولین بار در این مقاله گزارش شده است. همانطور که در شکل ٤، دیده می‌شود، ۸ قله بازتابشی مربوط به مدهای B_{2u} در راستای [۰۱۰] و ۱۷ قله بازتابشی مربوط به حالت‌های B_{1u} در راستای [۰۰۱] وجود دارد.



شکل ٤: نمودار طیف بازتاب مدهای فروسرخ SrV_2O_6

همان طور که از شکل ٤ مشاهده می‌شود بازتابندگی فروسرخ در راستای z برای فرکانس‌های زیر $420cm^{-1}$ از بازتابندگی در راستای x بیشتر است. در حالی که برای راستای x در حدود $420cm^{-1}$ تا $800cm^{-1}$ وجود دو قله پهن یک بازه بزرگی را برای بازتابش حداکثری به وجود می‌آورد. این ویژگی می‌تواند برای

کاربردهای این ماده در بازتابنده‌های فروسرخ با اهمیت باشد. فرکانس‌های رامان محاسبه شده برای این ساختار در جدول ۱، آورده شده است. مشاهده می‌شود که فرکانس‌های محاسبه شده در تطابق خوبی با مقادیر تجربی گزارش شده هستند. مطالعه طیف رامان در محدوده‌ی بین $200\,cm^{-1}$ تا $1000\,cm^{-1}$ نشان می‌دهد که فقط ۱۴ مد این ترکیب دارای شدت کافی می‌باشند. براساس جدول ۱، مدهای کششی هشت ضلعی VO_6 در محدوده فرکانس بالا ظاهر می‌شوند، بنابراین مدهای رامان در ناحیه $800-1003\,cm^{-1}$ به دلیل جابجایی اتم‌های اکسیژن درون هشت ضلعی VO_6 و ارتعاشات کششی نامتقارن مربوط به آن می‌باشد و مدهای واقع در $514\,cm^{-1}$ و $668\,cm^{-1}$ به دلیل ارتعاشات خمشی متقارن و نامتقارن پیوندهای V O V است و نوارهای رامان زیر ناحیه $400\,cm^{-1}$ مربوط به ارتعاشات شبکه‌ای در این ساختار می‌باشد[۱۰].

جدول ۱- طیف‌های رامان ترکیب SrV_2O_6

طیف رامان		فرکانس
فرکانس نظری (cm^{-1})	فرکانس تجربی (cm^{-1})	مد
۲۰۸	۲۱۰	B_{2g}
۲۵۶	۲۵۰	B_{1g}
۲۹۹	۲۹۹	B_{1g}
۳۳۲	۳۳۰	A_g
۴۰۸	۳۹۸	B_{2g}
۴۱۱	۴۲۰	A_g
۴۵۹	۴۵۰	A_g
۵۱۸	۵۱۴	A_g
-	۶۵۵	A_g
۸۴۹	۸۵۰	B_{2g}
۸۸۱	۸۹۰	A_g
۹۲۶	۹۳۰	B_{2g}
۹۴۹	۹۵۰	B_{2g}
۱۰۰۳	۱۰۰۰	A_g

یکی از کمیت‌های مهم برای این ساختار، ثابت دی‌الکتریک است. ثابت دی‌الکتریک از دو بخش الکترونی و یونی ناشی می‌شود. $\varepsilon^{\circ}=\varepsilon^{\infty}+\varepsilon^{ionic}$ که در آن قسمت الکترونی ε^{∞} و یونی ε^{ionic} است. مقادیر ثابت دی‌الکتریک یونی و الکترونی برای این ترکیب در جدول ۲ آورده شده است. نتایج ما نشان می‌دهد که ثابت دی‌الکتریک برای این ترکیب ناهمسانگرد است. ثانیاً سهم یونی ثابت دی‌الکتریک از سهم الکترونی بیشتر است و ثالثاً ثابت دی‌الکتریک در راستای y بیشترین مقدار را دارد و نهایتاً اینکه مقدار محاسبه شده میانگین برای ثابت دی‌الکتریک در تطابق خوبی با مقادیر تجربی گزارش شده است. ثابت بالای این ترکیب امکان استفاده از آن را در کاربردهایی که به ترکیب با ثابت دی‌الکتریک بالا نیازمند هستند را فراهم می‌کند.

جدول ۲: محاسبه ثابت دی‌الکتریک الکترونی و یونی SrV_2O_6

ε^{∞}	xx	yy	zz	میانگین	تجربی [۹]
	۴/۷۵	۵/۶۰	۴/۴۸	۴/۹۴	۴/۹
ε^{ionic}	xx	yy	zz	میانگین	تجربی [۹]
	۱۲/۲۸	۲۴/۴۴	۱۱/۵۶	۱۶/۰۹	۱۱/۸

نتیجه

محاسبات ساختار الکترونی نواری نشان می‌دهد که استرانسیم وانادات گاف نواری غیرمستقیم در حدود ۲/۷۵eV در نقطه ی گاما ناحیه برئلیون دارد. مطالعه چگالی حالت‌ها، نشان می‌دهد که نوار ظرفیت به طور عمده از اوربیتال‌های 2p اکسیژن تشکیل شده است، در حالیکه نوار رسانش به طور عمده از اوربیتال 4d وانادیم می‌باشد. علاوه بر این، سهم ضعیفی از کاتیون Sr^{+2} در نوار رسانش و ظرفیت نیز مشاهده می‌شود، در این ساختار ۳۶ اتم با ۱۰۸ مد وجود دارد که ۱۴ مد فعال رامان آن دارای شدت کافی هستند و در نتایج تجربی دیده شده‌اند، و با نتایج ما همخوانی مناسبی دارند. و طیف فعال فروسرخ برای اولین بار در این کار گزارش شده است.

مرجع‌ها

[۱] Carr, J. (1997). *Microwave and Wireless Communications Technology*. Elsevier

[۲] Sebastian, M. T., Ubic, R., & Jantunen, H. (2015). *Low-loss dielectric ceramic materials and their properties*. *International Materials Reviews*, **60(7)**, 392-412

[۳] Khamoushi, K. (2015). *Characterization and Dielectric Properties of Microwave Rare Earth Ceramics Materials for Telecommunications*. arXiv preprint arXiv:**1509.04445**

[۴] Schnuriger, B., Enjalbert, R., Savariault, J. M., & Galy, J. (1991). **95(2)**, 397-402

[۵] Karthik, R., Kumar, J. V., Chen, S. M., Kumar, P. S., Selvam, V., & Muthuraj, V. (2017). **7(1)**, 1-12.

[۶] X. Gonze, Phys. Rev. **B 55** (1997) 10337–10354

[۷] X. Gonze, C. Lee, Phys. Rev. **B 55** (1997) 10355–10368

[۸] M. Veithen, X. Gonze, P. Ghosez, Phys. Rev. **B 71** (2005) 125107

[۹] Takahashi, A., Kumagai, Y., Miyamoto, J., Mochizuki, Y., & Oba, F. (2020). **4(10)**, 103801.

[۱۰] Chen, J., Li, C., Xiang, H., Tang, Y., & Fang, L. (2018). **100,** 377-381

جریان جوزفسون دستیده در شبه فلزات وایل

فرائی ، زهرا[۱و۲]؛ جعفری، سید اکبر[۲]

[۱] دانشکده فیزیک، دانشگاه تحصیلات تکمیلی علوم پایه زنجان، خیابان گاوازنگ، زنجان

[۲] دانشکده فیزیک دانشگاه شریف ، خیابان آزادی ، تهران

چکیده

بارزترین ویژگی شبه فلزات وایل آن است که برانگیختگی های کم انرژی آنها دستیده هستند به این معنا که اندازه حرکت آنها در جهت یا خلاف جهت اسپین آنهاست. در این مقاله نشان می دهیم که این درجه آزادی جدید و منحصر بفرد منجر به امکان القای یک ابررسانایی جدید(ابررسانایی شبه اسکالر) در شبه فلزات وایل در مجاورت ابررساناهای متعارف فلزی می شود. فرم کلی ابررسانایی القایی در شبه فلزات وایل را بدست خواهیم آورد. سپس بر پایه این فرم کلی، جریان جوزفسون یک پیوندگاه ابررسانا–عایق–ابررسانا که ابررساناهای آن شبه فلز وایل هستند را بدست می آوریم و نشان می دهیم که وجود ابررسانایی شبه اسکالر در این ابررساناها متناظر با وجود یک جریان جوزفسون کایرال (دستیده) در این پیوندگاه است.

واژه های کلیدی: *ابررسانایی شبه اسکالر، جریان ابررسانشی دستیده، شبه فلزات وایل، کایرالیتی.*

Chiral Josephson current in Weyl semimetals

Faraei, Zahra[1,2]; Jafari, Akbar[2]

[1] Department of Physics, Institute for Advanced Studies in Basic Sciences (IASBS), Zanjan
[2] Department of Physics, Sharif University of Technology (SUT), Tehran

Abstract (12, bold, Times New Roman)

The hallmark of Weyl semimetals is that their low-energy excitations are Weyl fermions which their momentum and spin are parallel or antiparallel. In this paper, we will show that this new and unique degree of freedom leads to the possibility of inducing a new kind of superconductivity (pseudo-scalar superconductivity) in Weyl semimetals in the vicinity of conventional metal superconductors. We will obtain the general form of induced superconductivity in Weyl semimetals. Based on this general form, we will derive the Josephson current of a Weyl-based superconductor-insulator-superconductor junction, and show that the presence of pseudoscalar superconductivity in these superconductors corresponds to a chiral Josephson current.

Keywords: Pseudo-scalar superconductivity, Chiral supercurrent, Weyl semimetals, Chirality.

PACS No. 74

مقدمه

شبه فلزات وایل دسته جدیدی از مواد دیراکی هستند که نوار رسانش و ظرفیت آنها در تعدا زوجی نقطه با یکدیگر در تماسند[۱]. الکترونهایی که در نزدیکی این نقاط زندگی می‌کنند پاشندگی خطی دارند و در حد برانگیختگی های کم انرژی، معادله وایل توصیف کننده آنهاست[۲]. به همین جهت به نام فرمیون های وایل نامیده می شوند[۳]. ویژگی منحصربفرد فرمیون های وایل آن است که دارای یک درجه آزادی جدید به نام کایرالیتی هستند. کایرالیتی یا دستیدگی نشان دهنده آن است که اندازه حرکت خطی این فرمیون ها در جهت یا خلاف جهت اسپین آنهاست. در مجاورت با یک ابررسانای متعارف BCS، ابررسانایی به شبه فلز وایل القا می شود. در شبه فلز وایل، ابررسانایی القا شده این آزادی را دارد که نسبت به کایرالیتی،

زوج یا فرد باشد. بخش کایرالیتی-زوج ابررسانایی همان ابررسانایی متعارف BCSگونه است که تحت تبدیلات لورنتس، اسکالر است. در این مقاله به بخش کایرالیتی-فرد ابررسانایی می پردازیم. ابتدا نشان می دهیم که این بخش از ابررسانایی تحت تبدیلات لورنتس یک کمیت شبه اسکالر است. ابررسانایی شبه اسکالر شکل نوینی از ابررسانایی است که پاریته را می شکند و تنها در مواد دیراکی با بعد فرد قابل تعریف است[4]. سپس به عنوان یکی از نتایج حضور همزمان ابررسانایی اسکالر و شبه اسکالر، نشان می دهیم که در پیوند جوزفسون بین دو ابررسانای وایل که از طریق مجاورت ابررسانای BCS ابررسانا شده اند، جریان جوزفسون دستیده خواهیم داشت که اندازه آن تابعی از نسبت دامنه ابررسانایی شبه اسکالر به ابررسانایی اسکالر است.

فرمول بندی ابررسانایی کایرالیتی-فرد

همانطور که در بخش مقدمه عنوان شد، به همان اندازه که امکان ایجاد ابررسانایی کایرالیتی-زوج در شبه فلزات وایل وجود دارد، شانس پدید آمدن ابررسانایی کایرالیتی-فرد نیز وجود دارد. جمله مربوط به ابررسانایی متعارف کایرالیتی-زوج در هامیلتونی BdG را میشناسیم:

$$\Delta_s = |\Delta_s| e^{i\phi}(\Psi^*_{-\uparrow}\Psi^*_{+\downarrow} + \Psi^*_{+\uparrow}\Psi^*_{-\downarrow} - \Psi^*_{-\downarrow}\Psi^*_{+\uparrow} - \Psi^*_{+\downarrow}\Psi^*_{-\uparrow}) \quad (۱)$$

حال با رویکرد مشابه، عبارت مربوط به ابررسانایی کایرالیتی-فرد را مینویسیم:

$$\Delta_5 = |\Delta_5| e^{i\phi}(\Psi^*_{-\uparrow}\Psi^*_{+\downarrow} - \Psi^*_{+\uparrow}\Psi^*_{-\downarrow} - \Psi^*_{-\downarrow}\Psi^*_{+\uparrow} + \Psi^*_{+\downarrow}\Psi^*_{-\uparrow}) \quad (۲)$$

نشانه های $\pm$ و $\uparrow\downarrow$ به ترتیب نماینده کایرالیتی و اسپین هستند، اندیس پایین s مربوط به ابررسانایی اسکالر کایرالیتی-زوج است و اندیس پایین 5 مربوط به ابررسانایی کایرالیتی-فرد است که در بخشهای بعد، وجه تسمیه آن را بیان خواهیم کرد. ϕ، فاز $U(1)$ ابررسانایی است که در هر دو ابررسانایی کایرالیتی-فرد و کایرالیتی-زوج، آن را یکسان فرض کرده ایم. نتیجه این فرض آن است که گذار فاز هر دو ابررسانایی به طور همزمان و در یک دمای گذار یکسان رخ می دهد. متفاوت بودن فاز $U(1)$، متناظر با وجود دو دمای گذار ابررسانایی مستقل و تبدیل مساله به مساله ابررسانایی دوسیالی است[1] که مورد بحث ما نیست. توابع موج الکترونی در پایه وایل به صورت $\Psi_e = (\Psi_{+\uparrow}, \Psi_{+\downarrow}, \Psi_{-\uparrow}, \Psi_{-\downarrow})^T$ و تابع موج حفره ای به صورت $\Psi_h = (\Psi^*_{-\downarrow}, -\Psi^*_{-\uparrow}, \Psi^*_{+\downarrow}, -\Psi^*_{+\uparrow})^T$ است. گنجاندن ابررسانایی کایرالیتی-فرد در هامیلتونی BdG با این شرط که هامیلتونی کل، هرمیتی باقی بماند، تنها به صورت زیر امکانپذیر است:

$$\begin{pmatrix} H_e & \Delta_s + i\Delta_5\gamma^5 \\ \Delta_s^* - i\Delta_5^*\gamma^5 & H_h \end{pmatrix}\begin{pmatrix}\Psi_e \\ \Psi_h\end{pmatrix} = \epsilon\begin{pmatrix}\Psi_e \\ \Psi_h\end{pmatrix} \quad (۳)$$

که H_e و H_h هامیلتونی تک ذره ای الکترونها و حفره ها و γ^5 ماتریس 4×4 به صورت $\begin{pmatrix}\mathbb{1} & 0 \\ 0 & -\mathbb{1}\end{pmatrix}$ است که ویژه توابع مشترک با هامیلتونی وایل دارد و ویژه مقادیر آن مشخص کننده کایرالیتی است. ویژه تابع متناظر با ویژه مقدار $1+(-1)$ کایرالیتی مثبت (منفی) دارد.

لازم به ذکر است که با تبدیل $\Delta_s + i\Delta_5\gamma^5 \Rightarrow \Delta_s - i\Delta_5\gamma^5$ و $\Delta_s^* - i\Delta_5^*\gamma^5 \Rightarrow \Delta_s^* + i\Delta_5^*\gamma^5$، شرط هرمیتی بودن هامیلتونی BdG همچنان حفظ میشود. به این ترتیب در واقع این سیستم دارای دو حالت پایه ابررسانایی است و در هنگام تغییر فاز از نرمال به ابررسانا، همزمان با شکستن تقارن ، یک تقارن $\mathbb{Z}_2$ نیز شکسته میشود. بحث بیشتر در این مورد نیازمند مجالی مفصل است که در این مقاله به آن نمی پردازیم.

دو نتیجه در مورد هامیلتونی (۳) قابل به ذکر است:

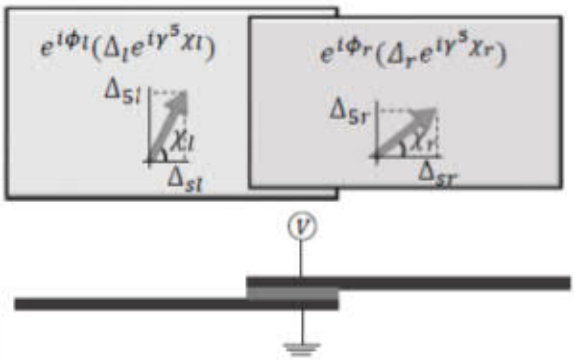
۱) ظاهر شدن Δ_5 به صورت ضریب ماتریس γ^5 ، علاوه بر اینکه وجه تسمیه Δ_5 را مشخص می کند، یادآور ابررسانایی شبه اسکالر در مرجع[۴] در مواد دیراکی سه بعدی است.

۲) ضریب i که لازمه هرمیتی بودن هامیلتونی BdG است، منتج به یک ویژگی توپولوژیک ابررساناهای وایل به نام جریان جوزفسون با دوره تناوب 4π میشود. در یک اتصال ابررسانا-نرمال-ابررسانای وایل، محاسبه ضریب بازتاب اندریو در حضور ابررساناهای شبه اسکالر $(i\Delta_5\gamma^5)$ نشان میدهد که الکترون در هر برخورد با ابررساناها یک ضریب فاز اضافی $i = e^{i\pi/2}$ میگیرد. در نتیجه در یک دور کامل از ابررسانای ۱ به ۲ و بازگشت دوباره به ۱، فاز الکترون به اندازه π تغییر میکند. این حلقه در صورتی میتواند یک حلقه اندریو باشد و

[1] Two-fluid

یک حالت مقید اندریو را تشکیل دهد که الکترون یک دور دیگر هم آن را طی کند تا کل تغییر فاز الکترون مضرب صحیحی از 2π شود. چنین حالتهای مقیدی متناظر با جریان جوزفسونی با دوره تناوب 4π هستند. این جریان، مشخصه بارز ابرساناهای توپولوژیک است و مربوط به پدید آمدن حالتهای انرژی صفر (مایورانا‌ها) در مرز ابرسانا-نرمال است[۵].

حال که به نحوه ظهور ابرسانایی کایرالیتی-فرد پی بردیم، یک پیوند جوزفسون بر پایه وایل در نظر میگیریم و جریان جوزفسون این پیوند را بررسی میکنیم. نشان خواهیم داد که در چنین پیوندگاهی جریان جوزفسون کایرال(دستیده) وجود دارد.



شکل ۱ : طرح شماتیک دو ابرسانای وایل که با یک لایه عایق از یکدیگر جدا شده اند.

مدل و محاسبه جریان جوزفسون دستیده

دو ابرسانای وایل را در نظر بگیرید که با یک لایه عایق از یکدیگر جدا شده اند (شکل ۱). فرض میکنیم که تفاوت پتانسیل شیمیای بین ابرسانای L و R برابر با eV باشد که V ارتفاع سد پتانسیل بین دو ابرساناست. ابرسانای وایل سمت چپ (راست) فاز ϕ_l (ϕ_r) دارد و نسبت دامنه ابرسانایی اسکالر و شبه اسکالر آن به صورت Δ_{5l}/Δ_{sl} (Δ_{5l}/Δ_{sr}) است. بنابراین میتوان زاویه کایرال χ_l (χ_r) را طوری تعریف کرد که $\chi_l = \cot^{-1}(\Delta_{5l}/\Delta_{sl})$ ($\chi_r = \cot^{-1}(\Delta_{5r}/\Delta_{sr})$). به این ترتیب ابرسانایی در ابرساناهای چپ و راست را میتوان به صورت زیر تعریف کرد:

$$\Delta_s + i\Delta_5\gamma^5 = e^{i\phi}\left(\Delta e^{i\chi\gamma^5}\right) \qquad (۴)$$

هامیلتونی کل سیستم را به صورت $H = H_l + H_r + H'$ مینویسیم که $H_{l(r)}$ هامیلتونی BdG (معادله۳) برای ابرسانای وایل چپ (راست) است و H' هامیلتونی تونل زنی بین دو ابرساناست. فرض می کنیم که ضخامت لایه میانی آنقدر باشد که تونل زنی شبه ذرات را بتوان به صورت یک اختلال در نظر گرفت. برای به دست آوردن جریان، مشتق زمانی عملگر بار الکتریکی در سمت چپ را محاسبه می کنیم (انتخاب ابرسانای سمت چپ یا راست اختیاری است):

$$\frac{dQ_l}{dt} = \frac{i}{\hbar}e^{\frac{iH}{\hbar}}[H, Q_l]e^{-\frac{iH}{\hbar}} = \frac{i}{\hbar}e^{\frac{iH'}{\hbar}}[H', Q_l]e^{-\frac{iH'}{\hbar}} \qquad (۵)$$

برای نوشتن تساوی دوم، از این موضوع استفاده کرده ایم که $[H_l, Q_l] = [H_r, Q_l] = 0$. Q_l عملگر بار الکتریکی در ابرسانای سمت چپ است: $Q_l = e\sum_{k\alpha} c^\dagger_{k\alpha}c_{k\alpha}$ که $c_{k\alpha}$ عملگر فنای الکترونی با بردار موج $\boldsymbol{k}$ و اسپین α است. به این ترتیب عملگر جریان به صورت $I = \frac{i}{\hbar}[H', Q_l]$ محاسبه میشود که هامیلتونی تونل زنی به صورت زیر تعریف می شود:

$$H' = \frac{1}{V_l V_r}\sum_{k_l k_r} \boldsymbol{c}^\dagger_{k_l}\boldsymbol{T}_{k_l k_r}\eta_z \boldsymbol{c}_{k_r} \qquad (۶)$$

$$\boldsymbol{c}_k = \left[c_{k+\uparrow}, c_{k+\downarrow}, c_{k-\uparrow}, c_{k-\downarrow}, c^\dagger_{-k+\uparrow}, c^\dagger_{-k+\downarrow}, c^\dagger_{-k-\uparrow}, c^\dagger_{-k-\downarrow}\right]^T$$

$$\boldsymbol{T}_{k_l k_r} = \begin{bmatrix} t\sigma_0\tau_0 & 0 \\ 0 & t\sigma_0\tau_0 \end{bmatrix} \quad , \quad \eta_z = \begin{bmatrix} \sigma_0\tau_0 & 0 \\ 0 & -\sigma_0\tau_0 \end{bmatrix}$$

ماتریس های پاولی σ، τ و η به ترتیب در فضای اسپین، کایرالیتی و نامبو عمل میکنند. ماتریس تونل زنی $\boldsymbol{T}_{k_l k_r}$ که در مدل ما مستقل از اسپین و کایرالیتی تعریف شده است میتواند فرم پیچیده تری داشته باشد، اما در نتیجه نهایی که وجود جریان دستیده است (جز در پیش فاکتورها) تاثیری ندارد. بعلاوه به علت تقارن وارون زمانی $\boldsymbol{T}_{k_l k_r} = \boldsymbol{T}^*_{-k_l,-k_r}$. توجه داشته باشیم که همه عملگرهای بالا وابسته به زمان است. $V_{l(r)}$ حجم ابرسانای سمت چپ (راست) است.

پس از جایگذاری های لازم و انجام اندکی محاسبات سرراست، جریان جوزفسون به صورت زیر به دست می آید. برای جزییات بیشتر به مرجع [۶] مراجعه بفرمایید.

$$I = \frac{e}{\hbar^2 V_l V_r}\sum_{k_l k_r}\int_{-\infty}^{t} dt' e^{0+t'} \qquad (۷)$$
$$Tr[\langle \boldsymbol{c}_{k_l}(t)\boldsymbol{c}^\dagger_{k_l}(t')\rangle \boldsymbol{T}_{k_l k_r}\eta_z\langle \boldsymbol{c}^*_{k_r}(t)\boldsymbol{c}^T_{k_r}(t')\rangle^T \boldsymbol{T}_{k_r k_l}$$
$$-\langle \boldsymbol{c}^*_{k_l}(t')\boldsymbol{c}^T_{k_l}(t)\rangle^T \boldsymbol{T}_{k_l k_r}\eta_z\langle \boldsymbol{c}_{k_r}(t)\boldsymbol{c}^\dagger_{k_r}(t')\rangle \boldsymbol{T}_{k_r k_l}]$$

فاکتور $e^{0+t'}$ همگرایی انتگرال را در $t \to -\infty$ تضمین میکند. ماتریس ظاهر شده در عبارت Tr فرق دارای دو بخش است. بخشی مربوط به انتقال تک ذرات است که مورد بحث ما نیست و بخشی مربوط به انتقال جفت های کوپر است که مورد تمرکز ماست و به صورت زیر محاسبه میشود:

$$Tr[\langle \boldsymbol{c}_{k_l}(t)\boldsymbol{c}^\dagger_{k_l}(t')\rangle \boldsymbol{T}_{k_l k_r}\eta_z\langle \boldsymbol{c}^*_{k_r}(t)\boldsymbol{c}^T_{k_r}(t')\rangle^T \boldsymbol{T}_{k_r k_l}] = \qquad (۸)$$
$$e^{\frac{iV(t+t')}{\hbar}} f(\epsilon_l, \epsilon_r, t) - e^{-\frac{iV(t+t')}{\hbar}} f^*(\epsilon_l, \epsilon_r, -t)$$

که

$$f(\epsilon_l,\epsilon_r,t)=\frac{\Delta_l\Delta_r}{\epsilon_l\epsilon_r}n_-(\epsilon_l)n_-(\epsilon_r)e^{i(\phi_l-\phi_r)}\cos(\chi_l-\chi_r) \quad (۹)$$

که $n_\pm(\epsilon)=n(\epsilon)e^{\frac{iet}{\hbar}}\pm n(-\epsilon)e^{-\frac{iet}{\hbar}}$ و $\epsilon_{l(r)}=\sqrt{\boldsymbol{k}_{l(r)}^2+\Delta_{l(r)}^2}$ که $n(\epsilon)=\left(e^{\beta\epsilon}+1\right)^{-1}$ تابع توزیع فرمی-دیراک است. جملات دیگری نیز در معادله (۹) ظاهر می شود که شامل $(k_x\sigma_y\pm k_y\sigma_x)$ است اما از آنجا که حاصل انتگرال گیری روی $\boldsymbol{k}$ برای چنین عباراتی صفر می شود، از ذکر آنها خودداری کرده ایم. نکته قابل تامل در عبارت (۹)، ظاهر شدن زاویه کایرال χ به صورت $\cos(\chi_l-\chi_r)$ است. تغییر ماتریس تونل زنی به طوری که وابسته به کایرالیتی یا اسپین باشد، روی نحوه وابستگی جریان به زاویه کایرال تاثیری ندارد. با جایگذاری (۸) و (۹) در (۷) و محاسبه انتگرال ها، عبارت نهایی جریان جوزفسون به صورت زیر بدست میاید:

$$I=I_c\sin\left(\frac{eVt}{\hbar}+\phi_l-\phi_r\right)\cos(\chi_l-\chi_r) \quad (۱۰)$$

که I_c جریان بحرانی است و به ثوابت مساله بستگی دارد.

همانطور که در معادله (۱۰) مشاهده میشود، وابستگی جریان به فاز $U(1)$ همان فرم آشنای سینوسی را دارد اما در مورد زاویه کایرال χ تابعیت به شکل کسینوسی است. در نتیجه این جریان حتی در غیاب تفاوت زاویه کایرال نیز وجود دارد.

به روشی کاملا مشابه میتوان جریان جوزفسون کایرال را نیز محاسبه کرد. برای این امر، کافی است در محاسبه جریان در معادله (۷) η_z را با $\eta_z(\tau_z\eta_z)$ جایگزین کنیم. این ماتریس اضافی به همه شبه ذرات با کایرالیتی منفی (یا به اصطلاح چپ دست) یک علامت منفی اضافه میکند. در نتیجه جریان بدست آمده نهایی تفاوت جریان چپ دستها و راست دست ها خواهد بود. در حالی که جریان جوزفسون کل که در معادله(۱۰) بدست آوردیم جمع سهم چپ دستها و راست دستها است.

با این توضیح، جریان جوزفسون کایرال(دستیده) به صورت زیر بدست می آید:

$$I_5=\frac{e}{\hbar^2V_lV_r}\sum_{k_lk_r}\int_{-\infty}^{t}dt'e^{0+t'} \quad (۱۱)$$
$$Tr[\langle c_{k_l}(t)c_{k_l}^\dagger(t')\rangle T_{k_lk_r}\tau_z\langle c_{k_r}^*(t)c_{k_r}^T(t')\rangle^T T_{k_rk_l}$$
$$-\langle c_{k_l}^*(t')c_{k_l}^T(t)\rangle^T T_{k_lk_r}\tau_z\langle c_{k_r}(t)c_{k_r}^\dagger(t')\rangle T_{k_rk_l}]$$

که پس از انتگرال گیری خواهیم داشت:

$$I_5=I_c\sin\left(\frac{eVt}{\hbar}+\phi_l-\phi_r\right)\sin(\chi_l-\chi_r) \quad (۱۲)$$

تابعیت سینوسی جریان کایرال نسبت به اختلاف فاز نشان دهنده این است که اساسا وجود جریان جوزفسون(حتی نوع کایرال آن) به اختلاف فاز $U(1)$ بین دو ابررسانا قائم است. نیروی محرکه اولیه این جریان همانگونه که میدانیم اختلاف فاز $U(1)$ است. اما تابعیت سینوسی جریان کایرال نسبت به زاویه کایرال به نوعی مبین این است که رابطه جریان متعارف جوزفسون و جریان جوزفسون کایرال (I,I_5) متناظر با رابطه ابررسانایی اسکالر و ابررسانایی شبه اسکالر (Δ_s,Δ_5) در صفحه مختلط است.

در حد پیوستگی، جریان کایرال به صورت $I_5\propto\partial_z\chi$ (z راستای موازی با پیوندگاه است) درمیاید که در زبان نظریه میدان میتوان آن را به صورت $I_{5,\mu}\propto\partial_\mu\chi$ نوشت. در یک بعد این نتیجه، نمایشی از ناهمگونی دستیدگی و وجود جریان گلدستون-ویلچک است[۷] اما در بعدهای بالاتر، وجود اختلاف فاز کایرال صرفا متناظر با وجود جریان ابررسانشی دستیده است.

نتیجه گیری

در این مقاله، با در نظر گرفتن درجه آزادی اضافه تر کایرالیتی در شبه فلزات وایل، کلی ترین شکل ابررسانایی القایی در این مواد در مجاورت یک ابررسانای متعارف BCS را بدست آوردیم. سپس با تکیه بر این فرم ابررسانایی، جریان جوزفسون بین دو ابررسانای وایل را محاسبه کردیم و نشان دادیم که وجود اختلاف فاز کایرال متناظر با وجود جریان جوزفسون کایرال(دستیده) است. محاسبات ما با مشاهده جریان جوزفسون با دوره تناوب 4π در مواد دیراکی سه بعدی سازگار است.

مرجع ها

[1] Sh. Jia, S-Y Xu and M. Z. Hasan; "Weyl semimetals, Fermi arcs and chiral anomalies"; *Nature Materials*, **15** (2016) 1140.
[2] A. Vishwanath; "Where the Weyl things are?"; *Physics*, **8** (2015) 84.
[3] Z. Faraei and S. A. Jafari; "Superconducting proximity in three dimensional Dirac materials: odd-frequency, pseudoscalar, pseudovector and tensor-valued superconducting orders"; *Phys. Rev. B*, **96** (2017) 134516.
[4] L. Fu and C. L. Kane; "Superconducting Proximity Effect and Majorana Fermions at the Surface of a Topological Insulator" *Phys. Rev. Lett.* **100** (2008) 096407.
[5] T. Kita; "*Statistical Mechanics of Superconductivity*"; Springer. (2015) 175.
[6] A. M. J. Schakel; "*Boulevard of Broken Symmetries*"; 5th edition, World Scientific Publishing Co. (2008) 71.

مطالعه اثر نقصهای شبکه ای مختلف روی نانو حسگرهای ZnO-Graphene جهت شناسایی مولکولهای گازی NO و H_2S

صلاح زاده ، ساسان[1] ؛ ابراهیم خاص، مراد[1]
[1] دانشکده فیزیک، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد مهاباد، مهاباد

چکیده
با توجه به حسگرهای گازی بر پایه ساختار گرافنی و نحوه عملکردشان که براساس جذب مولکولهای گاز برروی سطح گرافن و تغییر در خواص الکتریکی آنها می باشد اخیرا با اصلاح ساختار گرافن ذاتی توانسته است میزان عملکرد و حساسیت سیستم را تغییر دهند. در این مقاله با بهره گیری از نرم افزار ATK و محاسبات DFT، با قرار دادن مولکول اکسید روی (ZnO) برروی سطح گرافن ذاتی و ایجاد ZnO-Graphene و سپس با ایجاد جای خالی برروی سطح گرافنی و نیز ایجاد عیب در شبکه آن دو ساختاردیگر ZnO-VG و ZnO-dG شکل می گیرد. در مرحله بعد دو مولکول گازی سمی انتخاب شده NO و H_2S در معرض هرکدام از آنها قرار گرفته و پس از جذب که ممکن است به صورت فیزیکی یا شیمیایی صورت بگیرد خواص باندی و نمودار شدت جریان عبوری در هر کدام از حالتها با یکدیگر مقایسه خواهد شد.
واژه های کلیدی: گرافن، نانو حسگر گازی،ساختار نواری

Studying the Effect of different lattice defects on ZnO-Graphene nanosensor to detect NO and H_2S gas molecule

Salahzadeh, Sasan[1]; Ebrahimkhas, Morad[1]

[1] *Department of Physics, Mahabad brunch, Islamic Azad University, Mahabad*

Abstract
According to gas sensors of graphene structure and its applications, which is based on the adsorption of gas molecules on the surface of graphene and changes in the electrical properties, recently has been modified the structure of pristine graphene. These changes have been applied to change the performance and sensitivity of the system. In this paper, using ATK software and DFT calculations a molecule of zinc oxide (ZnO) has been placed on the surface of pristine graphene and creating ZnO-Graphene, and then by creating a vacant on the surface of graphene and then by creating a defect on the lattice, we could make two different structures ZnO-VG and ZnO -dG. In the next step, the two selected toxic gas molecules NO and H2S are exposed to each of them and after adsorption, which may be physical or chemical, the properties of the band structure and Current-voltage (IV) curves in each case have been compared.
Keywords: *graphene, nano gas sensor, band structure*

PACS No.

مقدمه
گرافن به عنوان یک ماده شگفت انگیز دوبعدی و نوظهور با کاربردهای گوناگون[1] بسیار مورد توجه دانشمندان و پژوهشگران در عرصه های مختلف بوده است [2] از آنجا که نسبت حجم به سطح آن ناچیز بوده[3] این نانو سیستم از حساسیت و واکنش پذیری بالایی برخوردار است بدین معنا که با حداقل انرژی بیشترین اتریذیری از جمله رسانندگی بسیار خوب[4] و حساسیت دمایی بسیار زیاد[5] را می توان نام برد. گرافن دارای کاربردهای گوناگون می باشد بطوریکه اخیرا ترانزیستورهای جدیدی بر مبنای ساختار گرافنی به جای ساختار سیلیکونی قابل توجه پژوهشگران و محققان این عرصه قرار گرفته است[6]. یکی از کاربردهای مهم این ماده در ساخت حسگرهایی جهت تشخیص گازهای سمی و خطرناک می باشد[7]. همانطورکه در ساختار نواری گرافن، در انرژی فرمی (E=0) و نقطه دیراک (K) یک تبهگنی وجود دارد و در آن نقطه عدم وجود گپ مشاهده می شود، روشهای متعددی جهت اصلاح ساختاری گرافن ذاتی نظیر تزریق ناخالصی مانند تزریق اتم سیلیکون[8]، حذف اتمی و ایجاده جاخالی[9]، اعمال محدودیت های کوانتومی مانند برش ساختاری[10] وغیره را می توان نام برد که با اعمال این اصلاحات می توان شاهد وجود گپ در نقطه دیراک بود. مطالعات اخیر نشان داده است هنگامیکه نانو کلاستر $Zn_{12}O_{12}$ در معرض گرافن ذاتی قرار می گیرد، می تواند گپ انرژی به اندازه 14.5mev ایجاد کند[11]. همچنین مشاهده شده است، هنگامیکه مولکول اکسید روی بر روی گرافن ذاتی قرار بگیرد با ایجاد گپ انرژی در خواص باندی آن، میزان

حساسیت و عملکرد آن در شناسایی برخی از مولکولهای گازی افزایش پیدا خواهد کرد[12]. در این تحقیق با حذف یک اتم در سطح گرافن، گرافن جاخالی دار(V-G)[1] و نیز با ایجاد چرخش زاویه پیوندی میان دو اتم کربن مجاور، گرافن معیوب (d-G)[2] را ایجاد کرده و هر کدام از حالتها با مولکول ZnO ترکیب می شوند. در مرحله بعد هرکدام از دو مولکول گازی انتخاب شده NO و H_2S در معرض هریک از سه ترکیب ZnO-G و ZnO-VG و ZnO-dG قرار گرفته و پس از بهینه سازی کامل، حساسیت هرکدام بررسی خواهد شد.

روشهای محاسباتی

این مقاله بر اساس اصول اولیه محاسبات DFT با استفاده از روش تابع گرین غیرتعادلی در نرم افزار ATK شبیه سازی و اجرا شده است[13] که برای انجام محاسبات و بدست آوردن نتایج، تنظیمات مربوط به نرم افزار به این شرح می باشد: برای محاسبه تابع تبادلی همبسته از روش (PBE)[3] که مربوط به تقریب گرادیان تعمیم یافته است استفاده شده است. برای شرح و توصیف تابع موج الکترون، تنظیمات دستگاه پایه را روی جفت زتای قطبی شده قرار داده و همچنین برای تعریف برهمکنشهای واندوروالسی بین اتمها از روش (PBE-D2) استفاده شده است. دمای الکترونیکی سیستم 300K در نظر گرفته و قسمت مربوط به چگالی انرژی قطع مشبندی روی 150Rydberg تنظیم شده است. یک سوپرسل گرافنی 3 در 5 در راستای Y و Z به صورت تکرار شونده (پریودیک) در نظر گرفته می شود. برای ایجاد جای خالی، یک اتم کربن (شکل1) در وسط ورقه گرافنی حذف شده و برای ایجاد عیب، زاویه پیوندی بین C_1 وC_2 به اندازه 90 درجه در راستای عمود بر سطح گرافن، دوران می یابد. برای جلوگیری از هر گونه اثرات برهمکنشی در جهت X، یک فاصله 15A در راستای عمود بر سطح Y و Z و در راستایی که پریودیک نمی باشد در نظرگرفته می شود. در هر مرحله از شکل گیری ساختارها، تا هنگامیکه نیروهای اتمی به میزان 0.1 eV/Å برسد بطور کامل بهینه سازی می شوند. اولین ناحیه بریلوئن به ترتیب برابر با (K_A=1 ،K_B=10 ،K_C=10) قرار داده شده است. سپس مولکول ZnO برروی سطح هر کدام از حالتها قرارخواهد گرفت و مقدار K به (1، 50، 50) افزایش داده می شود. از آنجا که کمترین حالت انرژی جذب بیانگر پایدارترین حالت قرارگیری مولکول برروی سیستم می باشد انرژی جذب مولکول ZnO برروی هرکدام از ساختارهای (G، VG، dG) با استفاده از فرمولهای[12] زیر محاسبه شده اند:

$$E_{ad(ZnO)1} = E_{(ZnO-G)} - E_{(G)} - E_{(ZnO)} \quad (1)$$
$$E_{ad(ZnO)2} = E_{(ZnO-VG)} - E_{(VG)} - E_{(ZnO)} \quad (2)$$
$$E_{ad(ZnO)3} = E_{(ZnO-dG)} - E_{(dG)} - E_{(ZnO)} \quad (3)$$

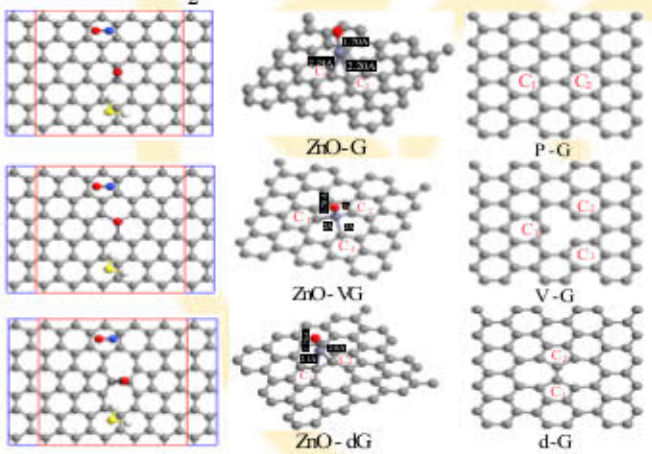
که در آن $E_{(ZnO-G)}$، $E_{(ZnO-VG)}$، $E_{(ZnO-dG)}$ به ترتیب انرژی کل مربوط به ZnO-G و ZnO-VG و ZnO-dG می باشد و همچنین $E_{(G)}$، $E_{(VG)}$، $E_{(dG)}$ به ترتیب کل انرژیهای مربوط به G، VG ، dG می باشد و $E_{(ZnO)}$ کل انرژی مربوط به مولکول ZnO در حالت منزوی است. به روش مشابه دو مولکول گازی نمونه یعنی NO و H_2S در معرض هرکدام از ساختارها قرار داده می شود و سیستم بطورکامل واهلیده شده و انرژی جذب مولکول گاز(M) روی هر سیستم عبارتنداز:

$$E_{ad(M)1} = E_{(ZnO-G-M)} - E_{(ZnO-G)} - E_{(M)} \quad (4)$$
$$E_{ad(M)2} = E_{(ZnO-VG-M)} - E_{(ZnO-VG)} - E_{(M)} \quad (5)$$
$$E_{ad(M)3} = E_{(ZnO-dG-M)} - E_{(ZnO-dG)} - E_{(M)} \quad (6)$$

که در آن $E_{(ZnO-G-M)}$، $E_{(ZnO-VG-M)}$، $E_{(ZnO-dG-M)}$ به ترتیب انرژی کل مربوط به ZnO-G-M و ZnO-VG-M و ZnO-dG-M و همچنین $E_{(ZnO-G)}$، $E_{(ZnO-VG)}$، $E_{(ZnO-dG)}$ به ترتیب کل انرژیهای مربوط به ZnO-G، ZnO-VG، ZnO-dG می باشد و $E_{(M)}$ انرژی کل مربوط به هرکدام از مولکولها یعنی NO و H_2S درحالت منزوی است. برای محاسبه جریان الکتریکی $I(V_B)$، دو پایانه فرض می شود (شکل1) بطوریکه ناحیه پراکندگی در راستای Y و Z به ترتیب برابر ($12.3 \times 12.8\ A^2$) و طول هر پایانه که به صورت نیمه بی نهایت است به اندازه 2.4 A فرض می شود که در یک ولتاژ بایاس محدود (V_B) توسط فرمول لاندو به صورت زیر محاسبه شده است[14] :

$$I(V_B) = \frac{2e}{h}\int_{-\infty}^{+\infty} T(E,V_B)[f(E-\mu_L) - f(E-\mu_R)dE \quad (7)$$

که در آن f تابع توزیع فرمی-دیراک و$T(E,V_B)$ تابع انتقال براساس ولتاژ بایاس و انرژی و$\mu_{R(L)}$ پتانسیل شیمیایی مربوط به دو پایانه چپ و راست است که برابر با $E_F \pm \frac{eV_B}{2}$ می باشد.

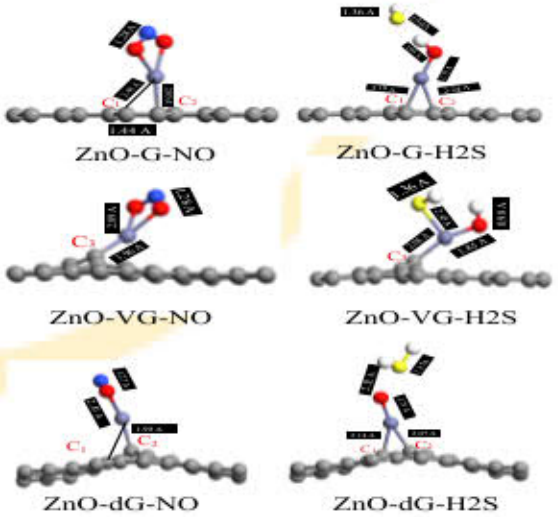


شکل1 : سه ساختار گرافنی همراه با پایانه هایشان نسبت به مولکولهای NO وH_2S، که در هر کدام ناحیه پراکندگی با رنگ قرمز و پایانه ها با رنگ آبی مشخص شده است. توپهای زرد، سفید، آبی، قرمز، خاکستری، ارغوانی به ترتیب اتمهای S و H و N و O و C و Zn می باشند.

نتایج و بحث

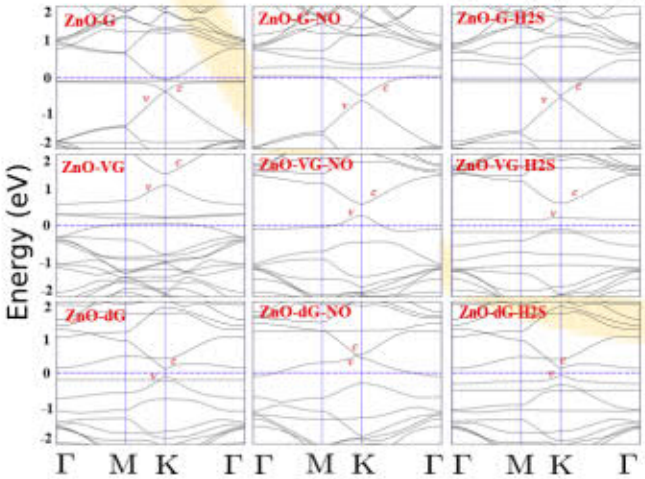
ابتدا مولکول ZnO بر روی هرکدام از ساختارهای P-G و VG و dG قرار می گیرد. در محاسبات (DFT) به عمل آمده مشخص شده است که مولکول ZnO، به طورکلی تمایل دارد نسبت به سطح گرافنی از طرف Zn با اتم کربن واکنش داشته باشد. هنگام تشکیل پیوند ZnO برروی هرکدام از ساختارها با توجه به حداقل انرژی جذب و پایدارترین حالتهای قرارگیری، مولکول ZnO درساختار ZnO-G وسط یل C_1 و C_2 و در ZnO-VG در وسط فضای خالی و نیز در ساختار ZnO-dG، در

وسط پیوند دوران یافته C_1 و C_2 به حالت ایستاده قرار خواهد گرفت (شکل1). پس از واکنش ZnO با هر سه ساختار مذکور، طول پیوند ZnO در هرسه حالت با یکدیگر برابر بوده که به اندازه 1.70A بدست آمده است که نسبت به حالت منزوی آن (2A)، کاهش یافته است. در ZnO-G فاصله $Zn-C_1$ و $Zn-C_2$ به ترتیب برابر با 2.24A و 2.20A بدست آمده است و در ساختار ZnO-VG اتم Zn با مرکز جای خالی 1.44A فاصله داشته و نیز با اتمهای C_1 و C_2 و C_3 به یک اندازه پیوند برقرار می کند که هر کدام به اندازه 2A می باشد. برای ساختار ZnO-dG نیز فاصله $Zn-C_1$ و $Zn-C_2$ به ترتیب برابر با 2.15A و 2.08A به دست آمده است (شکل1). باتوجه به شکل 2 در ترکیب مولکول NO با هر سه ساختار ZnO-G و ZnO-VG و ZnO-dG یک کایت لوزی شکل ایجاد می شود که نشان دهنده جذب قوی از نوع جذب شیمیایی است. در کایت ایجاد شده دو ضلع O-Zn و دو ضلع دیگر آن N-O، به صورت متناظر بوده و باهم برابر می باشند. جذب مولکول H_2S بروی سیستم در سه ساختار مذکور نیز در شکل 2 نشان داده شده است. H_2S در معرض ZnO-G به طور کامل تجزیه شده و H از مولکول H_2S جدا و با O بنابراین ZnO-G نقش تجزیه کننده مولکول H_2S را خواهد از مولکول ZnO پیوند برقرار کرده و HS آزاد می شود که نشان دهنده جذب قوی از نوع شیمیایی خواهد بود. هنگامیکه H_2S برروی سیستم ZnO-VG قرار داده می شود یک ترکیب درختی شکل بوجود می آید که دارای دو شاخه است و در نقطه Zn به هم وصل می شوند. یکی از شاخه ها از پیوند Zn-O-H و شاخه دیگر از پیوند Zn-S-H تشکیل شده است ولی در برهمکنش H_2S و ZnO-dG، شکل و ساختار شیمیایی آنها همان شکل و ساختار قبل از واکنش بوده که نتیجه گرفته می شود برهمکنش ضعیف بوده و جذب فیزیکی صورت گرفته است.



شکل2 : سه ساختار ZnO-G و ZnO-VG و ZnO-dG در ترکیب با گازهای NO و H_2S

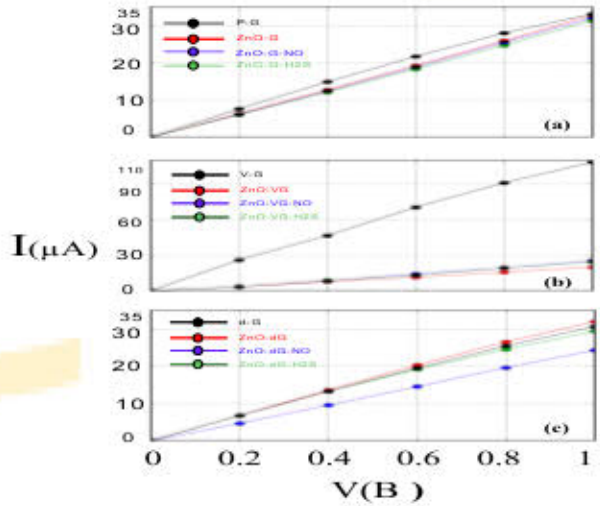
دربررسی ساختار نواری هر کدام از سیستمها مطابق شکل3، در ZnO-G گاف انرژی معادل با 24mev ایجاد شده است، در ساختار نواری ZnO-G-NO نوار ظرفیت v و نوار رسانش c به سمت انرژیهای منفی تر جابجا شده و گاف انرژی معادل 0.149ev ایجاد می شود که در مقایسه با ZnO-G این میزان افزایش یافته است که نشان دهنده جابجایی بار از مولکول به سیستم است. هنگام تشکیل ZnO-G-H_2S نوار رسانش و نوار ظرفیت نسبت به ZnO-G به سمت انرژی های منفی تر پیش رفته و گاف انرژی بازتر شده که به مقدار 0.038ev به دست آمده است که نشان دهنده میزان بار الکتریکی جابجا شده از مولکول به سیستم و تجزیه H_2S می باشد. در ترکیب ZnO-VG گاف ایجاد شده برابر با 0.33ev به دست آمده است (شکل3). هنگام تشکیل ZnO-VG-NO نوار رسانش و نوار ظرفیت آن پایین تر و به سمت انرژیهای منفی تر جابجا شده است که نشان دهنده انتقال الکترون از مولکول به سیستم می باشد و گاف انرژی برابر با 0.31ev بوده که به مقدار جزئی کاهش یافته است. در ZnO-VG-H_2S نیز می توان گفت هر دو نوار رسانش و ظرفیت به سمت انرژیهای منفی جابجا شده است که نشان دهنده جابجایی بار از مولکول به سیستم می باشد. در این جابجایی گاف انرژی به اندازه 0.402ev به میزان کمی بازتر شده و در مقابل نوار ظرفیت پهن تر شده است. با توجه به شکل3، در ZnO-dG گاف ایجاد شده برابر با 0.2ev می باشد. جذب مولکول NO بر روی ZnO-dG باعث شده است که گاف ایجاد شده تقریبا از بین رفته و هر دو نوار v و c به طرف انرژیهای مثبت جابجا شود. گاف انرژی ایجا شده بسیار کوچک و تقریبا نزدیک به صفر است که میزان آن برابر 0.0044ev به دست آمده است که این مقدار در نقطه دیراک نبوده و در حوالی آن می باشد. ساختار نواری ZnO-dG-H_2S در مقایسه با حالت قبل از برهمکنش، تغییر خاصی نکرده است و گاف انرژی به میزان بسیار ناچیز تغییر کرده است که برابر با 0.198ev به دست آمده است که بیانگر تبادل بسیار ناچیز الکترون میان سیستم و مولکول و جذب فیزیکی توسط سیستم است.



شکل3 : نمودار ساختار نواری هر کدام از از حالتها که در هرکدام نوار ظرفیت v و رسانش c مشخص شده اند.

در مرحله آخر نحوه عملکرد حسگر براساس جریان عبوری و درمحدوده ولتاژ بایاس 0v تا 1v بررسی می شود. در نمودار شکل 4a جریان عبوری در گرافن ذاتی از همه بیشتر بوده که

در ZnO-G تا حدی کاهش یافته است که نشان می دهد ترکیب ZnO با گرافن میزان مقاومت سیستم را افزایش خواهد داد. ترکیب شیمیایی مولکول NO با ZnO-G باعث افزایش میزان مقاومت آن شده در نتیجه میزان جریان عبوری در ZnO-G-NO نسبت به ZnO-G تقریبا کاهش می یابد. کمترین جریان عبوری مربوط به ترکیب ZnO-G-H_2S است که نشان دهنده اثر مولکول H_2S بر روی ساختار ZnO-G در افزایش مقاومت و میزان بی نظمی آن و نسبت به ZnO-G-NO می باشد. در شکل 4b بیشترین جریان عبوری، به ازای VG به دست آمده است و ZnO-VG دارای بیشترین مقاومت و کمترین جریان عبوری می باشد که این خود نشان دهنده افزایش بی نظمی به علت وجود پیوند ZnO با VG خواهد بود. برای دو سیستم ZnO-VG-NO و ZnO-VG-H_2S میزان عبور دهی جریان بسیار نزدیک به هم و تقریبا یکسان به دست آمده است که در شکل 4b تقریبا بر هم منطبق هستند که این خود نشان می دهد حضور NO و H_2S تا حدی باعث کاهش بی نظمی سیستم نسبت به ZnO-VG شده است. از آنجاکه در شکل 4C مشاهده می شود جریان عبوری در ZnO-dG درمقایسه با dG افزایش یافته که می توان نتیجه گرفت حضور Zno خود باعث کاهش میزان بی نظمی و مقاومت سیستم شده است. مقدار جریان عبوری در ZnO-dG-H_2S در مقایسه با ZnO-dG کاهش یافته است که نشان می دهد جذب فیزیکی H_2S برروی ZnO-dG در افزایش مقاومت سیستم تاثیر داشته است. هنگام تشکیل ZnO-dG-NO میزان مقاومت سیستم تا حد زیادی افزایش یافته و جریان عبوری نسبت به سه ساختار تعیین شده در شکل 4c، کاهش می یابد که نشان دهنده آن است حضور NO و ایجاد پیوند شیمیایی آن با ZnO-dG باعث افزایش میزان بی نظمی سیستم و نیز مقاومت آن و کاهش جریان عبوری شده است.



شکل4: نمودار جریان هر ساختار در محدوده ولتاژ بایاس تعیین شده

نتیجه گیری

در این مقاله با ایجاد جاخالی و عیب در شبکه گرافنی و تشکیل سه ساختار ZnO-G و ZnO-VG و ZnO-dG و جذب NO و H_2S بروی هر کدام از آنها شکل و ساختار نواری هرکدام بررسی شد به طوریکه جذب NO به صورت شیمیایی بوده و در هر سه حالت کایت لوزی شکلی بوجود آمد. جذب H_2S بروی ZnO-G و ZnO-VG نیزاز نوع شیمیایی بوده که در ZnO-G، H_2S تجزیه شده و درZnO-VG شاخه درختی ایجاد می شود، ولی جذب H_2S روی ZnO-dG از نوع فیزیکی بوده که تغییر خاصی در شکل ساختاری آن ایجاد نمی کند. در مرحله بعد هرکدام از حالتها همراه با مولکولها در یک سیستم دوپایانه ای، در ولتاژ بایاس 0v تا 1v قرار داده شد و میزان عبوردهی جریان برای ساختار ZnO-G به ترتیب برابر با: ZnO-< P-G < ZnO-G-NO < ZnO-G-H_2S و برای ساختار ZnO-VG به ترتیب برابر با : ZnO-VG-NO < ZnO-VG < V-G ≤ ZnO-VG-H_2S و برای ساختار ZnO-dG با: ZnO-dG-NO < ZnO-dG-H_2S < dG به دست آمده است.

مرجع‌ها

[1] Novoselov, K.S.; Geim, A.K.; Morozov, S.V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S.V.; Grigorieva, I.V.; Firsov, A.A. *Electric field effect in atomically thin carbon films*. Science 2004, 306, 666–669
[2] Liu, W.; Liu, Y.; Wang, R.; Hao, L.; Song, D.; Li, Z. *DFT study of hydrogen adsorption on Eu-decorated single-and double-sided graphene*. Phys. Status Solidi B 2014, 251, 229–234.
[3] Mo, Z.J.; Hao, Z.H.; Wu, H.Z.; Yang, Q.; Zhuo, P.; Yang, H.; Xu, J.P.; Zhang, X.S.; Li, L. *Synthetic and effect of annealing on the luminescent properties of ZnO nanowire*. J. Lumin. 2016, 175, 232–236
[4] Marinho, B.; Ghislandi, M.; Tkalya, E.; Koning, C.E.; de With, G. *Electrical conductivity of compacts of graphene, multi-wall carbon nanotubes, carbon black, and graphite powder*. Powder Technol. 2012, 221,351–358
[5] Chai, G.; Chen, Q. *Characterization study of the thermal conductivity of carbon nanotube copper nanocomposites*. J. Compos. Mater. 2010, 44, 2863–2873.
[6] رستمی، فرشته و یوسفی، رضا ؛«مهندسی ساختار ترانزیستور های تونلی مبتنی بر گرافن»؛ دومین کنفرانس ملی توسعه علوم مهندسی، تکنکان 1394؛ https://civilica.com/doc/385923
[7] Chatterjee, S.G.; Chatterjee, S.; Ray, A.K.; Chakraborty, A.K. *Graphene-metal oxide nanohybrids for toxic gas sensor: A review*. Sens. Actuators B Chem. 2015, 221, 1170–1181.
[8] M. S. Azadeh, A. Kokabi, M. Hosseini, and M. Fardmanesh, *Tunable bandgap opening in the proposed structure of silicon-doped graphene*, Micro & Nano Letters, vol. **6**, no. 8, 2011, 582-585. doi:0.1049/mnl.2011.0195
[9] V. Surya, K. Iyakutti, H. Mizuseki, and Y. Kawazoe, *Tuning electronic structure of graphene: a first-principles study*, IEEE Transactions on Nanotechnology, vol. 11, no. 3, 2012, 534-541. doi: 10.1109/TNANO.2011.2182358
[10] S. M. Aghaei, M. M. Monshi, I. Torres, and I. Calizo, *Edge functionalization and doping effects on the stability, electronic and magnetic properties of silicene nanoribbons*, RSC Adv, vol. 6, 17046-17058, 2016. doi: 10.1039/C5RA26107D
[11] Monshi, M.M.; Aghaei, S.M.; Calizo, I. *Band gap opening and optical absorption enhancement in graphene using ZnO nanocluster*. Phys. Lett. A 2018, 382, 1171–1175.
[12] Ingrid Torres, Sadegh Mehdi Aghaei, Amin Rabiei Baboukani , Chunlei Wang 2 and Shekhar Bhansali , editors. *Individual Gas Molecules Detection Using Zinc Oxide–Graphene Hybrid Nanosensor: A DFT Study*. C Journal of Carbon Research; Received: 26 June 2018; Accepted: 4 August 2018; Published: 9 August 2018.
[13] Atomistix ToolKit (ATK), Version 2017.2, QuantumWise Simulator A/S. Available online: www. quantumwise.com.
[14] M. Yigal, and N. S. Wingreen. *Landauer formula for the current through an interacting electron region*." Phys. Rev. Lett., vol. **68(16)**, doi: https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.68.2512 .1992 ,2512-2515pp

پاورقی

1-Vacant-Graphene 2-defect-Graphene 3-The Perdew, Burke, and Ernzerh

رفتار سمتگیری لایه بلورمایع نماتیک محدود به سطح تخت و سینوسی بر پایه نظریه لاندائو-دوژن

کیکاوسی، زهرا[۱]؛ شعاری نژاد، سعیده[۱]؛ مظفری، محمدرضا[۲]

[۱] گروه فیزیک، دانشکده فیزیک و شیمی، دانشگاه الزهرا، تهران

[۲] گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه قم، قم

چکیده

در این مقاله، رفتارسمتگیری لایه ای از بلور مایع نماتیک محدود شده بین دو سطح صاف و موج دار به طور عددی بررسی شده است. برای این کار، انرژی سطحی این لایه با استفاده از نظریه پدیده شناختی لاندائو-دوژن، بدست می آید. نتایج محاسبات ما توافق نسبتا خوبی را با نتیجه برمن [Phys. Rev. Lett. 28, 1972] نشان می دهد.

واژه های کلیدی: بلور مایع نماتیک، نظریه لاندائو- دوژن، سطح موج دار.

Ordering behavior of a confined nematic liquid crystal layer with flat and sinusoidal surfaces based on Landau-de Gennes theory

Keikavousi, Zahra[1]; Shoarinejad, Saeedeh[1]; Mozaffari, Mohammad Reza[2]

[1] *Department of Physics, Faculty of Physics and Chemistry, Alzahra University, Tehran*
[2] *Department of Physics, University of Qom, Qom*

Abstract

In this work, the ordering behavior of a nematic liquid crystal layer confined between flat and sinusoidal surfaces is numerically investigated. The surface energy is obtained on the basis of Landau-de Gennes theory. Our results show an almost good agreement with Berreman's results [Phys. Rev. Lett. 28, 1972].

Keywords: *Nematic liquid crystal, Landau-de Gennes Theory, Sinusoidal surface.*

PACS No.

مقدمه

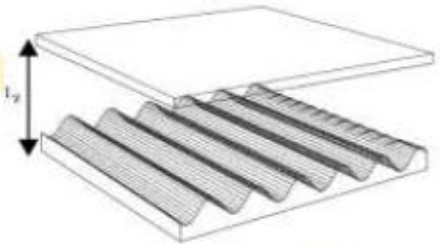
مطالعه خواص سطحی بلورهای مایع نماتیک در تماس با سطوح مختلف، منجر به ظهور تکنولوژی های پیشرفته در ساخت نمایشگرهای بلور مایع شده است [۱, ۲]. سمت گیری مولکول های بلور مایع با بردار واحدی به نام جهت نما[۱] (**n**) نشان داده می شود [۳]. این سمت گیری روی سطوح، به هندسه و نحوه پوشش دهی شیمیایی سطح مورد مطالعه بستگی دارد. با توجه به شرایط آماده سازی سطوح، مولکول ها می توانند با قدرت های مختلفی به سطوح قلاب شوند که در پایداری نظم وآرایش مولکول های بلور مایع در اطراف سطوح، تاثیر تعیین کننده ای خواهند داشت. امروزه، هندسه سطوح و ذرات به کار گیری شده در بلور مایع، تنوع بالایی دارند [۴]. یکی از سطوحی که در مطالعه بلورهای مایع مورد استفاده قرار می گیرد، سطح شیاردار سینوسی است (شکل ۱- الف) [۲, ۵, ۶].

فرمول بندی و محاسبات

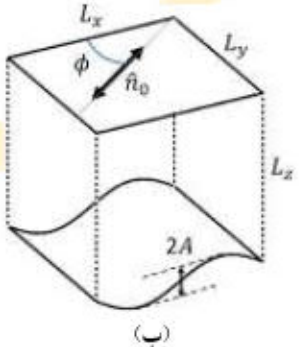
[۱] Director

در این مقاله، به طور عددی و با استفاده از نظریه پدیده شناختی لاندائو- دوژن[۲] [۳]، به بررسی رفتار سمتگیری لایه ای از بلور مایع نماتیک محدود به دو سطح صاف و موج دار سینوسی می پردازیم و به این منظور تغییرات انرژی را به دست می آوریم (شکل ۱- الف). مولکول های بلور مایع، دارای چنگ زدگی تبهگنی مماسی[۳] روی سطح موج دار سینوسی و چنگ زدگی مماسی مرجح روی سطوح صاف هستند.

سطح موجی مورد مطالعه دارای شیارهایی موازی با محور y است که هندسه آن با معادله $z = A\sin qx$ مشخص می شود. $q = 2\pi/L_x$ عدد موج و A دامنه موج سینوسی است [۶، ۷]. هندسه تحت بررسی در جهت های x و y شرایط دوره ای دارد. زاویه ϕ ، زاویه بین n_0 و محور x است (شکل ۱- ب). برمن [۵، ۸] در تقریب ضرایب یکسان انرژی کشسانی فرانک و با استفاده از انرژی سطحی راپینی- پاپولار[۴] [۹] نشان داد که انرژی سطحی نهایی چنین سیستمی متناسب با $\cos^2\phi$ است.



(الف)



(ب)

شکل ۱: الف) تیغه ای با سطح صاف و سطح شیاردار سینوسی که بلور مایع نماتیک بین این دو قرار می گیرد. ب) نمایی از هندسه مورد بررسی در این مسئله. در این هندسه سطح شیاردار سینوسی در راستای محور y است.

فاز نماتیک به طور موضعی توسط یک تانسور مرتبه دوم، متقارن و بدون رد، $Q_{ij}\ (=\frac{1}{2}S\ (3\ \hat{n}_i\hat{n}_j - \delta_{ij}))$، توصیف می شود [۳]. بزرگی پارامتر نظم S و راستای جهت نمای $\hat{n}$ به ترتیب برابر بزرگترین ویژه مقدار $\lambda_{max}(=S)$ و ویژه بردار متناظر آن است. انرژی آزاد لاندائو- دوژن بر حسب توان ها و مشتقات فضایی تانسور نظم، با رابطه (۱) نشان داده می شود [۳]:

$$F_{LdG} = \int_\Omega \left(\frac{A}{2}Q_{ij}Q_{ji} - \frac{B}{3}Q_{ij}Q_{jk}Q_{ki} + \frac{C}{4}\left(Q_{ij}Q_{ji}\right)^2 + \frac{L_1}{2}\partial_k Q_{ij}\partial_k Q_{ij}\right) dV \quad (۱)$$

در رابطه (۱)، سه جمله اول، گذار فاز ایزوتروپیک- نماتیک را در توده بلور مایع وابسته به دما توصیف می کند و جمله آخر، سهم انحراف های کشسان جهت نما است. در این مطالعه ضرایب انرژی لاندائو- دوژن برای بلور مایع نماتیک 5CB مطابق جدول ۱ انتخاب شده است.

جدول ۱: ضرایب انرژی لاندائو- دوژن برای بلور مایع نماتیک 5CB [۱۰، ۱۱]

$A\ (\frac{J}{m^3})$	$B\ (\frac{J}{m^3})$	$C\ (\frac{J}{m^3})$
$-۰/۱۷۲ \times ۱۰^۶$	$۲/۱۲ \times ۱۰^۶$	$۱/۷۳ \times ۱۰^۶$
$T\ (K)$	$T^*\ (K)$	$L_1(\frac{J}{m})$
۳۰۵/۱۷	۳۰۷/۱۵	۴×۱۰^{-۱۱}

سمت گیری تبهگن جهت نما بر روی سطح موجی را با استفاده از انرژی سطحی فورنیر- گالاتولا[۵] (رابطه (۲)) به دست می آوریم [۱۲]:

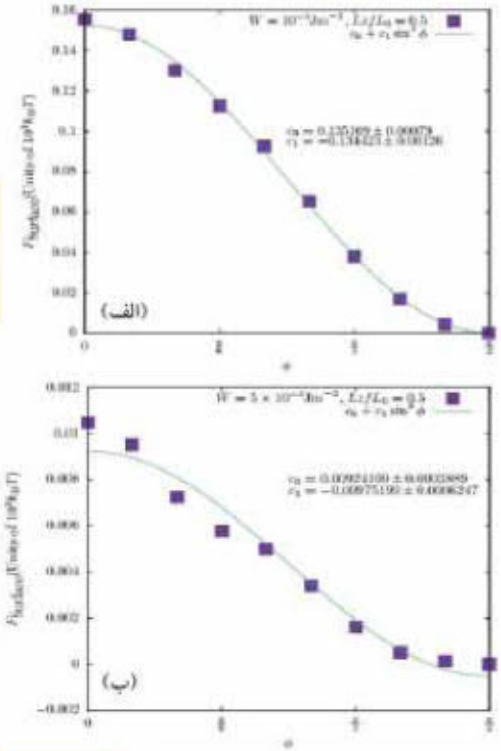
$$F_s = W\int_{\partial\Omega}(\tilde{Q}_{ij} - \tilde{Q}^{\perp}_{ij})(\tilde{Q}_{ji} - \tilde{Q}^{\perp}_{ji})\, dV \quad (۲)$$

W بیانگر قدرت چنگ زدگی است.

[۲] Landau-de Gennes
[۳] Planar degenerate anchoring
[۴] Rapini and Papoular
[۵] Fournier and Galatola

در این مطالعه از روش عددی اجزای محدود و بسته منبع باز Gmsh برای تجزیه ناحیه سه بعدی به المان های چهاروجهی استفاده شده است. عناصر تانسور نظم به طور خطی در داخل هر المان تقریب زده می شوند. اعتبار تقریب خطی به مشتقات عناصر تانسور نظم در داخل هر المان بستگی دارد که با ابعاد المان ها کنترل می شود.

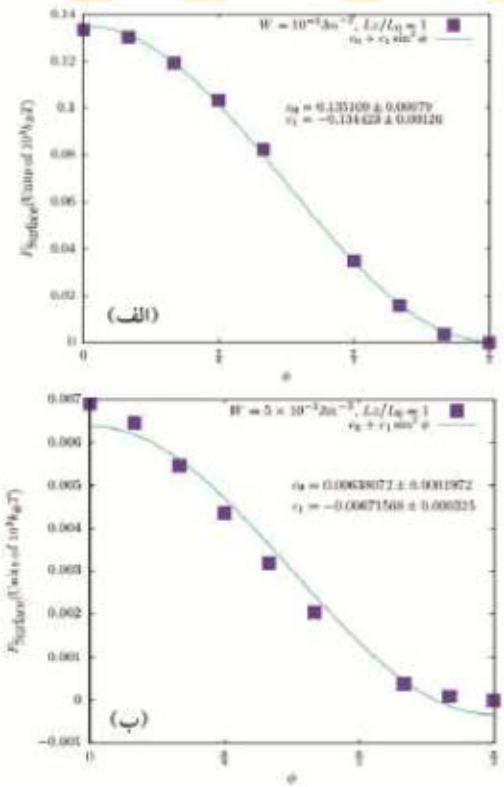
در شکل های (۲) و (۳)، انرژی سطحی سیستم تحت بررسی بر حسب زاویه ϕ، نشان داده شده است. در این شکل ها، کمترین و بیشترین مقدار انرژی سیستم مربوط به حالت هایی است که در آن سمتگیری $\hat{n}_0$ بر روی سطح صاف به ترتیب موازی ($\phi = 90^\circ$) و عمود ($\phi = 0^\circ$) بر شیارهای صفحه موجی باشد.



شکل ۲: نمودار انرژی سطحی سیستم تحت بررسی بر حسب زاویه ϕ در ضخامت $L_z = \frac{L_x}{2}$. در شکل (الف) $W = 10^{-3}\ J/m^2$ و در شکل (ب) $W = 5 \times 10^{-3}\ J/m^2$ در نظر گرفته شده است. نقاط و منحنی در نمودارها به ترتیب نتایج به دست آمده از محاسبات عددی و تابع درون یابی $c_0 + c_1 \sin^2\phi$ با ضرایب c_0 و c_1 است.

در نمودارهای انرژی، مقدار انرژی سطحی برای چنگ زدگی ضعیف تر (نمودارهای (الف) در هر دو شکل) در مقایسه با چنگ زدگی قوی تر (نمودارهای (ب) در هر دو شکل) افزایش را نشان می دهد. در حقیقت مولکول های بلور مایع در چنگ زدگی قوی با قدرت بیشتری روی سطح موجی می خوابند و این موضوع باعث کاهش انرژی سطحی می شود. در این شرایط مولکول های بلور مایع در اطراف سطح، انحراف های کشسان بیشتری را تحمل می کنند.

تغییر ضخامت لایه بلور مایع نماتیک، تفاوت چشم گیری روی انرژی سطحی در نمودارها ایجاد نکرده است. با این وجود، در دماهای نزدیک به دمای گذار نماتیک-ایزوتروپیک، افزایش ضخامت می تواند باعث کاهش پایبندی مولکول های سطح موجی از شرایط مرزی صاف شود. از این جهت انتخاب ضخامت مناسب لایه ها در دمای اتاق، پارامتری تعیین کننده در مطالعات تجربی است. همچنین انتخاب لایه های بسیار نازک باعث می شود مولکول ها درجه آزادی حجمی خود را از دست بدهند.



شکل۳: نمودارهای انرژی سطحی سیستم تحت بررسی بر حسب زاویه ϕ در ضخامت $L_z = L_x$. در شکل (الف) $W = 10^{-3}\ J/m^2$ و در شکل (ب)

$W = 5 \times 10^{-3}\ J/m^2$ در نظر گرفته شده است. نقاط و منحنی در نمودارها به ترتیب مربوط به نتایج به دست آمده از محاسبات عددی و تابع درون یابی $c_0 + c_1 \sin^2\phi$ با ضرایب c_0 و c_1 است.

درون یابی داده های انرژی سطحی توافق نسبتا خوبی با نتیجه برمن [۵] دارد. با این وجود، برای چنگ زدگی قوی تر و در ϕ های کوچک، محاسبات بر پایه نظریه تانسوری لاندائو- دوژن انحراف ناچیزی از نتیجه برمن نشان می دهند که بر پایه نظریه فرانک است. بنابراین می توان نتیجه گیری کرد که لایه نماتیک متاثر از رفتار زیرلایه خود است.

نتیجه گیری

با در نظر گرفتن نظریه لاندائو- دوژن و استفاده از تانسور پارامتر نظم، انرژی لایه بلور مایع نماتیکِ بین دو سطح صاف و موجی را بررسی کردیم. در این مطالعه، وابستگی سمتی جهت نما به هندسه سطح کاملا آشکار شد. نتایج این بررسی به ویژه در فناوری های مبتنی بر بلورهای مایع که اساس آن ها استفاده ازتیغه های نماتیک است، می تواند بسیار موثر باشد.

مرجع ها

[۱] S. Hashemi, U. Jagodic, M. Mozaffari, M. Ejtehadi, I. Musevic and M. Ravnik, "Fractal nematic colloids," *nature communications*, vol. **8**, no. 14026, 2017.

[۲] Y. Choi, H. Yokoyama and J. Seog Gwag, "Determination of surface nematic liquid crystal anchoring strength using nano-scale surface grooves," *Optical Express*, vol. **21**, no. 10, p. 12135, 2013.

[۳] P. Gennes and J. Prost, The physics of liquid crystals, 2nd ed., Oxford: Oxford University, 1993, pp. 10-18.

[۴] Y. Yuan, M. Tasinkevych and I. I. Smalyukh, "Colloidal interactions and unusual crystallization versus de-mixing of elastic multipoles formed by gold mesoflowers," *nature communications*, vol. **11**, no. 188, 2020.

[۵] D. W.Berreman, "Alignment of liquid crystals by grooved surfacees," *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. **23**, no. 3-4, pp. 215-231, 1973.

[۶] J.-i. Fukuda, "Surface-groove-induced azimuthal anchoring of a nematic liquid crystal: Berreman's model reexamined," *Physical Review Letters*, vol. **98**, no. 18, 2007.

[۷] P. Patricio, M. Telo da Gama and S. Dietrich, "Geometrically-controlled twist transitions in nematic cells," *Physical Review Letters*, vol. **88**, no. 24, 2002.

[۸] D. W.Berreman, "Solid surface shape and the alignment of an adjacent nematic liquid crystal," *Physical Review Letters*, vol. **28**, no. 26, 1972.

[۹] A. Rapini and M. Papoular, "Distortion d'une lamelle nematique sous champ magnetique conditions d'ancrage aux parois," *Le Journal de Physique Colloques*, vol. **30**, no. C4, pp. C4-54-C4-56, 1969.

[۱۰] H. Stark, "Physics of colloidal dispersions in nematic liquid crystals," *Physics Reports*, vol. **351**, no. 6, pp. 387-474, 2001.

[۱۱] S. Kralj, S. Zumer and D. Allender, "Nematic-isotropic phase transition in a liquid-crystal droplet," *Physical Review A*, vol. **43**, no. 6, pp. 2943-2952, 1991.

[۱۲] J.-B. Fournier and P. Galatola, "Modeling planar degenerate wetting and anchoring in nematic liquid crystals," *Europhysics Letters (EPL)*, vol. **72**, no. 3, pp. 403-409, 2005.

ساخت نقاط کوانتومی سولفید سرب به روش سیلار روی زیر لایه های FTO، نانولوله های دی اکسید تیتانیوم و لام به روش پوشش دهی غوطه وری در دماهای اتاق و صفر درجه سانتیگراد

ریحانه آگاه، سید سعید به آیین، محمود مرادی

گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شیراز، شیراز

چکیده

در این تحقیق با استفاده از روش سیلار اقدام به تولید نقاط کوانتومی سولفید سرب بر روی زیرلایه های FTO، نانولوله های دی اکسید تیتانیوم و لام، به روش پوشش دهی غوطه وری در دماهای اتاق و صفر درجه شد. نقاط کوانتومی سولفید سرب با توجه به ابعاد متفاوت، می توانند طول موج های مختلفی را جذب کنند که یکی از کاربردهای استفاده از نیمه رساناهایی با گاف نواری باریک مانند سولفید سرب، توسعه ی محدوده جذب نور در سلول‌های خورشیدی حساس شده با این نقاط به سمت ناحیه فروسرخ نزدیک است.

بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدانی از نمونه ها، نشان داد نقاط کوانتومی سولفید سرب به روش پوشش دهی غوطه وری در هر دو دما، بر روی زیرلایه های لام و نانولوله های دی اکسید تیتانیوم تشکیل شده اند. همچنین، بررسی اثر دما در زیرلایه های لام و نانولوله های دی اکسید تیتانیوم، نشان داد نقاط کوانتومی سولفید سرب روی زیرلایه های نانولوله های دی اکسید تیتانیوم و لام، در دمای صفر درجه، در ابعاد کوچکتری نسبت به دمای اتاق تشکیل شده اند.

واژه های کلیدی: *نقاط کوانتومی سولفید سرب؛ سیلار؛ پوشش دهی غوطه وری*

Fabrication of PbS quantum dots by SILAR method on FTO, TiO_2 nanotubes and lam substrates by dip coating method at room temperature and zero degrees of Celsius

Reyhaneh Agah , Seyed Saeed Beh Aein , Mahmoud Moradi

Dept of Physics, Faculty of Basic Sciences, Shiraz University, Shiraz, Iran

Abstract

In this research, by using the SILAR method, PbS quantum dots were produced on FTO, TiO_2 nanotubes and Lams as a substrate, by dip coating method at room temperature and 0 ^{o}C. PbS quantum dots can absorb different wavelengths due to their distinct dimensions. One of the applications of narrow band gap semiconductors such as PbS is to extend the range of light absorption in sensitized solar cells using these quantum dots close to the infrared region. Examination of FE-SEM images of the samples showed that the PbS quantum dots were formed on both lam substrates and TiO_2 nanotubes by dip coating method. Also, studying the effect of temperature on the quantum dots produced on TiO_2 nanotubes and lam substrates, at zero temperature, were formed in smaller dimensions than room temperature.

***Keywords**: PbS Quantum dots; SILAR; Dip coating*

PACS No. 81

مقدمه

نقاط کوانتومی به روش های مختلفی از جمله روش های هیدروترمال، الکتروشیمیایی و سیلار تولید می شوند. سیلار به معنی جذب یونی و واکنش پیوسته می باشد. فرآیند سیلار یک فرآیند رسوب شیمیایی است که معمولا برای پوشاندن فیلم های نازک استفاده می شود. تهیه فیلم های نازک با استفاده از روش سیلار چندین ویژگی مهم دارد از جمله درجه حرارت پایین، که مانع از اثرات حرارت بالا مانند فرسایش و آلودگی می شود. از لحاظ صرفه جویی در انرژی، مزیت اصلی این روش، نرخ رشد نسبتا خوب فیلم است. این امر به راحتی با تغییر زمان جذب و واکنش کنترل می شود به همین سبب این فرآیند، روشی کارآمد در صنعت لایه های نازک به شمار می آید.

از کاربردهای نقاط کوانتومی سولفید سرب با توجه به ابعاد متفاوتشان، می توان به استفاده از آن ها در سلول های خورشیدی جهت توسعه ی محدوده جذب به سمت ناحیه فروسرخ نزدیک اشاره کرد.[1]

از پرکاربردترین زیرلایه هایی که برای تشکیل نقاط کوانتومی استفاده می شوند، می‌توان به لام، FTO و نانولوله های دی اکسید تیتانیوم اشاره نمود. زیرلایه FTO، شیشه ای رساناست که به دلیل شفافیت و رسانایی قابل توجه، در حوزه ی سلول های خورشیدی، بسیار پرکاربرد است.[2]

یکی از روش های تولید نانولوله های دی اکسید تیتانیوم، استفاده از روش آندایز است. آندایز یک فرآیند الکتروشیمیایی است که جهت افزایش ضخامت لایه اکسیدی که به طور طبیعی روی سطح فلز تشکیل می‌شود، مورد استفاده قرار می‌گیرد. این فرآیند اگر در محیط اسیدی، یا به عبارت دیگر، در الکترولیت اسیدی انجام شود، منجر به تشکیل لایه اکسیدی متخلخل روی سطح فلز می‌گردد. در این پژوهش، در مرحله ی آماده سازی زیرلایه ها، نانولوله های دی اکسید تیتانیوم از آندایز کردن ورقه های تیتانیوم ساخته شد.

لایه نشانی روی این زیرلایه ها، به روش های مختلفی از جمله پوشش دهی غوطه وری انجام می شود. روش پوشش دهی غوطه وری در اصل بر مبنای تشکیل یک محلول از مواد مورد پوشش است که سطح نمونه را کاملا در بر می گیرد. در این روش، نمونه کاملا به داخل محلول فرو می رود. سرعت فروبردن نمونه در محلول و مدت زمانی که نمونه در محلول قرار میگیرد، از موثرترین فاکتور ها در این روش هستند.

درنهایت در این پژوهش با استفاده از روش سیلار، اقدام به ساخت نقاط کوانتومی سرب سولفید بر روی زیرلایه های FTO، نانولوله های دی اکسید تیتانیوم و لام، به روش پوشش دهی غوطه وری شد و اثر دما نیز در تولید این نقاط بررسی گردید.

روش ساخت

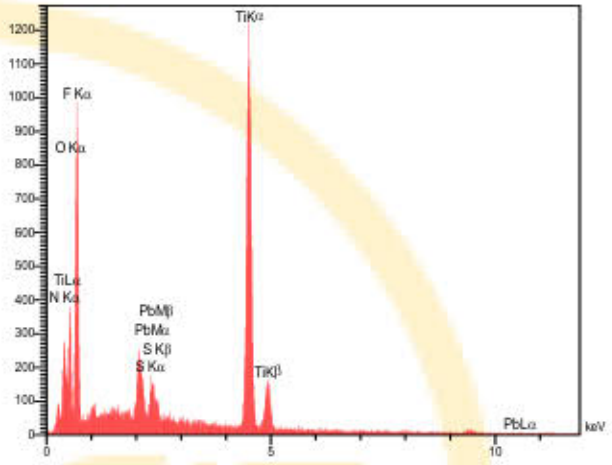
برای تولید نانولوله های دی اکسید تیتانیوم به روش آندایز، ابتدا قطعه ای با ابعاد ۱ در۲ سانتیمتر از ورقه ی تیتانیومی جدا و با اتانول، استون و آب دیونیزه در حمام فراصوت شست و شو داده شد؛ سپس یک ورقه تیتانیوم در محلول آمونیوم فلورایید با پایه اتیلن گلیکول قرار داده و با اعمال اختلاف پتانسیل ۶۰ ولت بین آند و کاتد در زمان معین، در رآکتور تفلون قرار داده شد. برای تشکیل نانولوله های دی اکسید تیتانیوم با دهانه های باز و نظم مناسب، ساختار دی اکسید تیتانیوم ایجاد شده، با حمام فراصوت، از روی سطح حذف و مجددا تحت همان شرایط، نانولوله های دی اکسید تیتانیوم روی سطح ایجاد شد.

در فرآیند سیلار به روش پوشش دهی غوطه وری، ابتدا نمونه به مدت ۱ دقیقه در محلول۰/۰۰۱ مولار نیترات سرب و سپس به مدت ۱ دقیقه در متانول فرو برده شد. پس از آن نمونه خشک شده و به مدت ۱ دقیقه در محلول ۰/۰۰۱ مولار سدیم سولفید و مجددا به مدت ۱ دقیقه در متانول فرو برده شد. به این روند چهار مرحله ای که هرکدام یک دقیقه به طول می انجامد، سیلار گفته می شود که برای هر نمونه ۶ مرتبه تکرار شد.[3] همچنین سرعت فروبردن نمونه در هر محلول، با بالابر به ولتاژ ۴/۷ ولت کنترل شد.

در مجموع ۲ نمونه با زیرلایه ی نانولوله دی اکسید تیتانیوم، ۱ نمونه با زیرلایه ی FTO و ۲ نمونه با زیرلایه ی لام ساخته شده و برای بررسی تشکیل نقاط کوانتومی سولفید سرب روی سطح و

ابعاد آن ها، تست EDS و عکسبرداری با میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدانی انجام گرفت و در نهایت اثر دما در ابعاد نقاط کوانتومی تشکیل شده نیز بررسی شد.[3,4]

نتایج

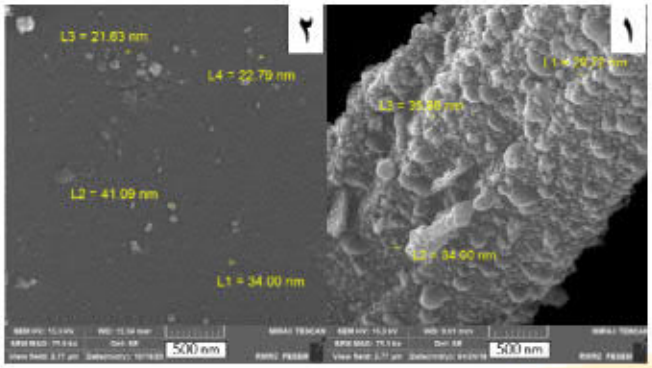


شکل ۱: نمودار EDS نمونه اول

جدول ۱ : مقادیر EDS نمونه اول

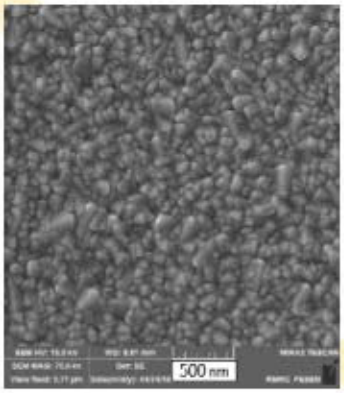
Elt	Line	Int	Error	K	Kr	W%	A%	/Ai	Pk/Bg	Ch	LConf	HConf
N	Ka	63.3	10.1	0.2	0.1	12.8	19.2	0.7	10.2	A	12.2	13.4
O	Ka	91.8	10.1	0.1	0.0	20.4	26.9	0.2	24.7	A	19.6	21.2
F	Ka	248.3	10.1	0.2	0.1	38.0	42.2	0.2	45.5	A	37.1	38.9
S	Ka	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.9	4.8	A	-0.0	0.0
Ti	Ka	492.9	0.9	0.5	0.2	25.6	11.3	0.9	47.32	A	25.2	26.1
Pb	Ma	40.2	6.6	0.0	0.0	3.2	0.3	0.8	4.8	A	3.0	3.4
				1.0	0.5	100.0	100.0					

بررسی نتایج ایدکس نمونه ی اول که در شکل ۱ و جدول ۱ آمده، نشان داد که روی سطح نانولوله دی اکسید تیتانیوم، سولفید سرب وجود دارد. در بررسی شکل ۱ لازم است به این نکته توجه شود ه در ایدکس نمونه، قله ی مربوط به سرب و گوگرد در یک نقطه نشان داده می شوند.



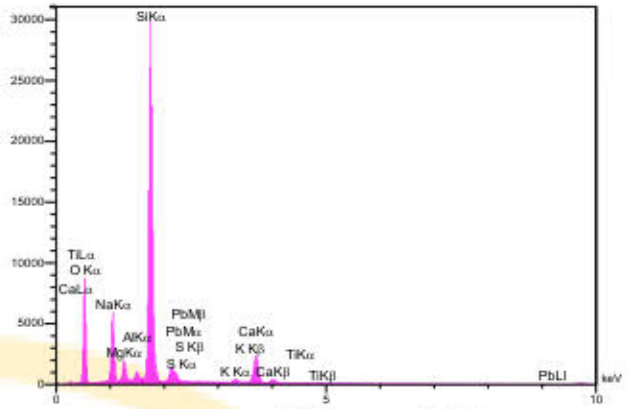
شکل ۲: عکس میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدانی از نمونه های ۱) زیرلایه نانولوله های دی اکسید تیتانیوم به روش پوشش دهی غوطه وری در دمای اتاق ۲) زیرلایه نانولوله های دی اکسید تیتانیوم به روش پوشش دهی غوطه وری در دمای صفر درجه سانتیگراد

بررسی عکس های میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدانی که در شکل ۲ آمده، نشان داد کوچکترین نقطه کوانتومی سولفید سرب در نمونه ی اول به ابعاد ۲۹ نانومتر و در نمونه ی دوم به ابعاد ۲۱ نانومتر ایجاد شده است که همانطور که مشاهده می شود نقاط کوانتومی با ابعاد کوچکتری نیز وجود دارند اما به دلیل کلوخه ای بودن و به هم چسبیدن این نقاط، امکان مشاهده آن ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدانی، فراهم نیست.



شکل ۳: عکس میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدانی از نمونه ی سوم زیرلایه FTO به روش پوشش دهی غوطه وری در دمای اتاق

بررسی عکس میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدانی که در شکل ۳ آمده، نشان داد نقاط کوانتومی سولفید سرب روی زیرلایه ی FTO تشکیل نشده اند.



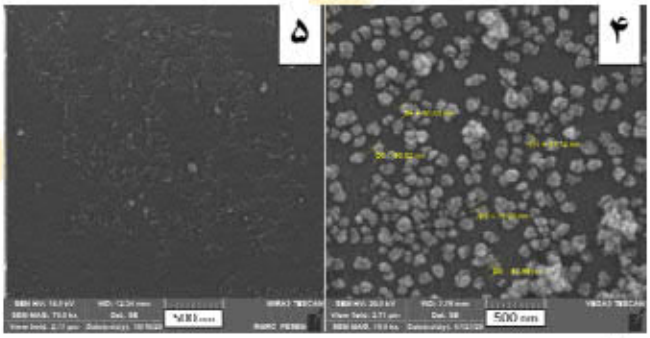
شکل ٤ : نمودار EDS نمونه چهارم

جدول ۲ : مقادیر EDS نمونه چهارم

Elt	Line	Int	Error	K	Kr	W%	A%	ZAF	Pk/Bg	Class	LConf	Hconf
O	Ka	735.3	59.6	0.3	0.1	48.6	62.5	0.3	185.8	A	47.9	49.2
Na	Ka	603.7	115.9	0.1	0.0	10.1	9.0	0.4	22.3	A	9.9	10.2
Mg	Ka	206.4	117.6	0.0	0.0	2.6	2.2	0.5	8.1	A	2.5	2.7
Al	Ka	110.1	119.4	0.0	0.0	1.1	0.8	0.6	5.0	A	1.0	1.1
Si	Ka	3782.5	121.2	0.4	0.2	30.4	22.8	0.7	97.5	A	30.2	30.6
S	Ka	24.1	124.7	0.0	0.0	0.2	0.2	0.6	3.9	B	0.2	0.3
K	Ka	63.7	5.7	0.0	0.0	0.7	0.3	0.8	4.0	A	0.6	0.7
Ca	Ka	439.6	5.8	0.1	0.0	4.7	2.4	0.8	15.3	A	4.7	4.8
Ti	Ka	8.3	5.9	0.0	0.0	0.1	0.0	0.8	2.3	B	0.1	0.1
Pb	Ma	47.9	241.5	0.0	0.0	1.5	0.1	0.6	3.8	B	1.4	1.6
				1.0	0.5	100	100					

بررسی نتایج ایدکس نمونه ی چهارم که در شکل ٤ و جدول ۲ آمده، نشان داد روی سطح نمونه، سولفید سرب وجود دارد.

در بررسی شکل ٤ لازم است به این نکته توجه شود که در ایدکس نمونه، قله ی مربوط به سرب و گوگرد در یک نقطه نشان داده می شوند.



شکل ۵: ۱) عکس میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه ی چهارم با زیرلایه ی لام، به روش پوشش دهی غوطه وری در دمای اتاق ۲) عکس میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدانی از نمونه ی پنجم با زیرلایه ی لام، به روش پوشش دهی غوطه وری در دمای صفر درجه سانتیگراد

بررسی عکس های میکروسکوپ الکترونی روبشی که در شکل ۵ آمده، نشان داد کوچکترین نقطه کوانتومی سولفید سرب تشکیل شده روی زیرلایه ی لام در نمونه ی چهارم به ابعاد ٦۲ نانومتر و در نمونه ی پنجم به ابعاد ۲۱ نانومتر است که همانطور که مشاهده می شود نقاط کوانتومی با ابعاد کوچکتری نیز وجود دارند اما به دلیل کلوخه ای بودن این نقاط، امکان اندازه گیری آن ها نبود.

نتیجه گیری

بررسی نتایج حاصل، نشان داد نقاط کوانتومی سولفید سرب به روش سیلار و پوشش دهی غوطه وری، روی زیرلایه های نانولوله های دی اکسید تیتانیوم و لام تشکیل شده و احتمالا به علت ناهمواری سطح FTO، روی این زیرلایه تشکیل نشده اند.

همچنین، بررسی اثر دما در زیرلایه های لام و نانولوله های دی اکسید تیتانیوم، نشان داد نقاط کوانتومی سولفید سرب روی زیرلایه های نانولوله های دی اکسید تیتانیوم و لام، در دمای صفر درجه، در ابعاد کوچکتری نسبت به دمای اتاق تشکیل شده اند، که این می تواند به دلیل کاهش قله ها رزونانس ضرایب جذب با کاهش دما باشد.[5]

مرجع‌ها

[1] C. Ma, C. Shi, K. Lv, C. Ying, S. Fan and Y. Yang; "Gradient-band-gap strategy for efficient solid-state PbS quantumdot sensitized solar cells"; *Nanoscale* **11** (2019) 8402-8407

[2] Sawanta S; "PbS quantum dot sensitized anatase TiO2 nanocorals for quantum dot-sensitized solar cell applications", *Dalton Transactions* **41** (2012) 6130-6136

[3]Qing Kang; "Fabrication of PbS Nanoparticle-Sensitized TiO2 Nanotube Arrays and Their Photoelectrochemical Properties", *Appl. Mater. Interfaces* **3** (2011) 746–749

[4]Y.Xue, Sh-Ch.Liu, X.Liu, Y.Yang, Y.Zhang, D-J.Xue; "Room-Temperature Solution-Processed PbS Quantum Dot Solar Cells", *CJC* **38** (2020) 356-360

[5]M.J. Karimi, G. Rezaei, M. Nazari, "Linear and nonlinear optical properties of multilayered spherical quantum dots: Effects of geometrical size, hydrogenic impurity, hydrostatic pressure and temperature"; *Journal of Luminescence* **145** (2013) 55-60

بررسی خواص ساختاری، ریخت‌شناسی و نوری نانوکامپوزیت SiO_2-ZrO_2 تهیه شده به روش سل- ژل

محمدی بادیزی، اسماء؛ مالکی، حامد

دانشکده فیزیک دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران

چکیده

در این پژوهش نانوکامپوزیت‌های $(1-x)SiO_2$-$xZrO_2$ به ازای غلظت‌های مختلف $x=$ ۰/۲، ۰/۴، ۰/۶، ۰/۸ با استفاده از روش سل- ژل در دمای اتاق تهیه گردیدند. آزمون طیف‌سنجی پراش اشعه ایکس نمونه‌ها (XRD) تشکیل فاز ترکیبی مونوکلینیک و تتراگونال اکسید زیرکونیوم را نشان داد. همچنین وجود گروهای عاملی و تشکیل پیوندها توسط آزمون تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR) تأیید گردید. ریخت‌شناسی سطح نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد بررسی قرار گرفت و در نهایت خواص نوری نمونه‌ها توسط آزمون طیف‌سنجی مرئی- فرابنفش (UV-Vis) بررسی شد.

Investigation of structural, morphological and optical properties of SiO_2-ZrO_2 nanocomposite prepared by sol-gel method

Mohammadi badizi, Asma; Maleki, Hamed

Faculty of physics, Shahid Bahonar University, Kerman, Iran

Abstract

In this research, $(1-x)SiO_2$-$xZrO_2$ nanocomposites were prepared for different concentrations of x= 0/2, 0/4, 0/6 and 0/8 by using the sol-gel method at room temperature. X-ray diffraction spectroscopy of the samples showed the formation of a mixed monoclinic and tetragonal phases of zirconium oxide. Also, the existence of functional groups and the formation of bonds was confirmed by the Fourier transform infrared spectroscopy. The surface morphology of the samples was examined using a scanning electron microscopy and finally, the optical properties of the samples were investigated by (UV-Vis) diffuse reflectance spectroscopy.

PACS No.60, 61, 70, 80, 81.

مقدمه

اکسید زیرکونیوم (ZrO_2) به دلیل خواص فیزیکی، بیولوژیکی و مقاوم در برابر خوردگی به طور گسترده در زمینه پزشکی و صنایع مورد استفاده قرار می‌گیرد. همچنین از این ماده در دندانپزشکی برای ترمیم و ایمپلنت‌های دندانی به دلایلی همچون تشابه رنگ آن با دندان‌ها، سختی بالا و مقاومت در برابر شکستگی استفاده می‌شود [۱]. زیرکونیوم بسته به درجه حرارت و فشار محیطی می‌تواند در سه فاز مکعبی، تتراگونال و مونوکلینیک متبلور شود. در دمای محیط تا دمای ۱۳۷۰ درجه سانتی‌گراد اکسید زیرکونیوم دارای فاز مونوکلینیک می‌باشد. از دمای ۱۳۷۰ تا محدوده دمایی ۲۳۲۰ درجه سانتی‌گراد فاز تتراگونال اکسید زیرکونیوم دیده می‌شود که معمولاً این فاز زیرکونیوم از ترکیب آن با یون‌های خاکی کمیاب در دمای بالا بدست می‌آید و سبب پایداری آن می‌گردد. در دماهای بالاتر از ۲۳۲۰ درجه سانتی‌گراد اکسید زیرکونیوم دارای فاز مکعبی می‌باشد که کاربرد فراوانی در پیل‌های سوختی دارد [۲].

آیروژل‌های کامپوزیتی که معمولاً با ترکیب اکسیدهای فلزی غیرآلی و یا مواد غیرمعدنی تهیه می‌شوند به دلیل ویژگی‌های فیزیکی عالی و متنوع مورد توجه قرار گرفته‌اند. از جمله این

کامپوزیت‌ها اضافه نمودن سیلیکا (SiO_2) به اکسید زیرکونیوم برده که سبب تقویت خواص مکانیکی، گرمایی و پایداری آن می‌گردد. جهت سنتز نانوکامپوزیت‌ها روش‌های مختلفی همچون سل- ژل، هیدروترمال، هسته- پوسته و همرسوبی وجود دارد که در این پژوهش از روش سل- ژل به دلیل مزایایی همچون دمای سنتز پایین، تهیه محصولات با خلوص بالاتر و تجهیزات ارزان قیمت استفاده گردید [۳و۴].

روش انجام آزمایش

در این تحقیق نانوکامپوزیت‌های $(1-x)SiO_2$-$xZrO_2$ به ازای غلظت‌های مختلف (۰/۸، ۰/۶، ۰/۴، ۰/۲ =x) با استفاده از روش سل- ژل در دمای اتاق تهیه گردیدند. جهت آماده‌سازی نمونه‌ها، از نمک زیرکونیوم ($ZrOCl_2.8H_2O$) و تترااتیل اورتوسیلیکات (TEOS) به عنوان پیش‌ماده سیلیسیوم و از آب و اتانول به عنوان حلال استفاده شد. همچنین آمونیوم هیدروکسید (NH_4OH) به عنوان سوخت مورد استفاده قرار گرفت.

در ابتدا با استفاده از محاسبات استوکیومتری مقادیر مناسب از نمک زیرکونیوم در ۱۵ میلی‌لیتر آب دی‌یونیزه به مدت یک ساعت توسط همزن مغناطیسی با قدرت بالا همزده شد. همزمان با آن مقدار مناسب از تترااتیل اورتوسیلیکات در ۵۰ میلی‌لیتر اتانول به مدت یک ساعت حل گردید. پس از انحلال کامل، محلول نمک زیرکونیوم به صورت قطره قطره به محلول دیگر اضافه گردید و نمونه به مدت یک ساعت همزده شد. سپس مقدار ۵ میلی‌لیتر آمونیوم هیدروکسید به محلول اضافه گردید و نمونه به مدت نیم ساعت در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد همزده شد و ژل سفید رنگ مورد نظر بدست آمد. در انتها جهت تشکیل فاز، نمونه‌های بدست آمده به مدت سه ساعت در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد کلسینه گردیدند. بعد از فرآیند کلسیناسیون جهت حذف نمودن ناخالصی-های احتمالی باقیمانده، نمونه‌ها با نیتریک اسید ۰/۴ مولار اسیدشویی و چندین مرتبه با آب شست‌وشو داده شدند. در نهایت نمونه‌ها به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد در آون خشک گردیدند.

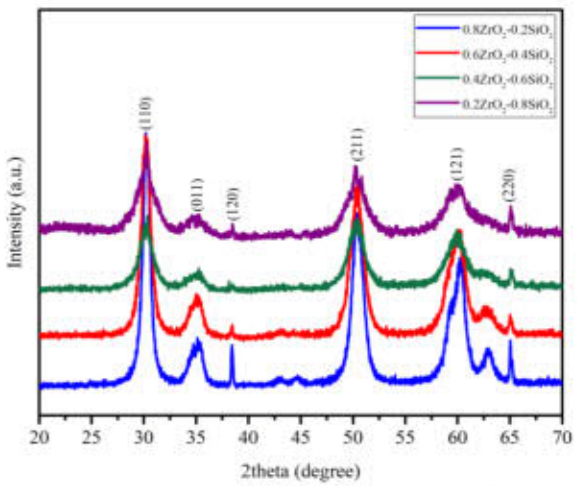
جهت بررسی ساختار و فاز نمونه‌های سنتز شده، آزمون طیف‌سنجی پراش اشعه ایکس توسط دستگاه (Philips Xpert) در دمای محیط انجام شد که در این فرآیند از منبع تشعشع $Cu-K\alpha$ با طول موج $\lambda=1/5406°A$ استفاده گردید. همچنین طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز به وسیله دستگاه مدل (TENSOR27) انجام شد و تشکیل نانوذرات را تأیید نمود. مورفولوژی نمونه‌ها توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM Cam Scan MV2300) مورد بررسی قرار گرفت و در نهایت خواص نوری نمونه‌ها با استفاده از طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش مدل Lambda900 مورد ارزیابی قرار گرفت.

نتایج

آنالیزهای ساختاری

۱- طیف‌سنجی پراش اشعه ایکس

جهت بررسی خواص ساختاری نمونه‌ها آزمون طیف‌سنجی پراش اشعه ایکس به کار برده شد که نتایج آن در شکل (۱) آورده شده است. الگوهای XRD نمونه‌ها تشکیل فاز ترکیبی مونوکلینیک و تتراگونال را نشان می‌دهند که سازگار با ساختار اکسید زیرکونیوم بوده و با کارت استاندارد (JCPDS No. 37-1484) مطابقت دارند [۵]. همچنین به دلیل آمورف بودن ساختار اکسید سیلیسیوم هیچ قله‌ای مرتبط با آن در ساختار نمونه‌ها دیده نشد.



شکل ۱: الگوهای پراش اشعه ایکس نمونه‌های با غلظت‌های مختلف کلسینه شده در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد.

به منظور محاسبه میانگین اندازه ریزبلورک‌ها از رابطه دبای- شرر استفاده گردید:

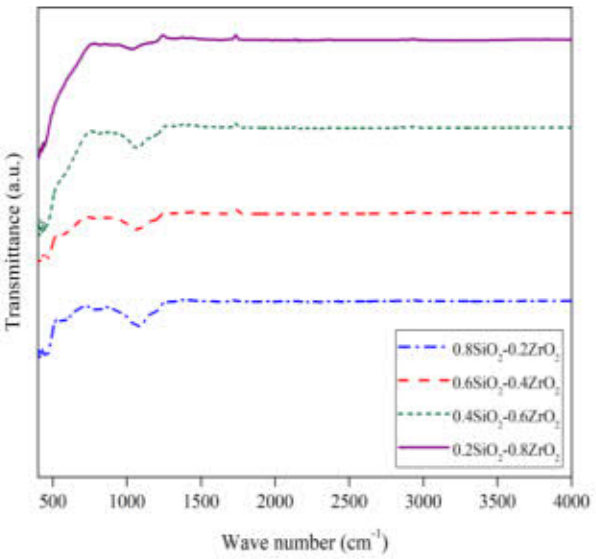
$$D=\frac{k\lambda}{\beta Cos\theta} \qquad (۱)$$

که در این رابطه D میانگین اندازه ریزبلورک‌ها، K مقداری ثابت (۰/۹) و β پهنای قله پراش در نصف شدت بیشینه برای زاویه 2θ می‌باشد. مطابق با این رابطه میانگین اندازه ریزبلورک‌ها از ۵۲ تا ۷۵ نانومتر متغیر بود.

۲- طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز

آزمون طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز جهت بررسی پیوندهای شیمیایی و گروه‌های عاملی در نمونه‌ها در بازه طول موجی cm^{-1} ۴۰۰۰-۴۰۰ انجام شد که نتایج آن در شکل (۲) آورده شده است.

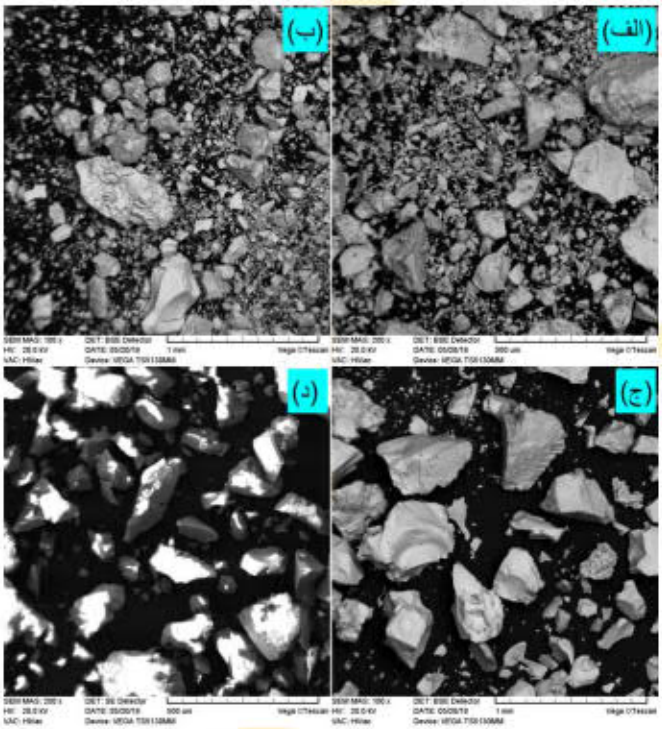
مطابق با شکل باندهای مشاهده شده در محدوده‌ی cm^{-1} ۱۰۸۰ و cm^{-1} ۷۹۸ به ترتیب مرتبط با شکل‌گیری باند Zr-O-Si و ارتعاشات کششی متقارن Si-O می‌باشند. همچنین باند در محدوده cm^{-1} ۴۸۸ ارتعاشات کششی Zr-O را نشان میدهد [۶].



شکل ۲: آنالیز طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز نمونه‌های با غلظت‌های مختلف کلسینه شده در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد.

آزمون ریخت‌شناسی

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌های سنتز شده در شکل (۳) آورده شده است. همانگونه که در تصاویر دیده می‌شود توزیع نانوذرات به صورت چندوجهی و غیریکنواخت می‌باشد. مطابق با تصاویر نمونه‌ها دارای آگلومری هستند که با افزایش مقدار سیلیکا این به‌هم چسبیدگی کاهش می‌یابد. همچنین وجود روزنه‌های ریز در نمونه‌ها می‌تواند به دلیل خروج مقداری گاز در حین فرآیند سنتز باشد.



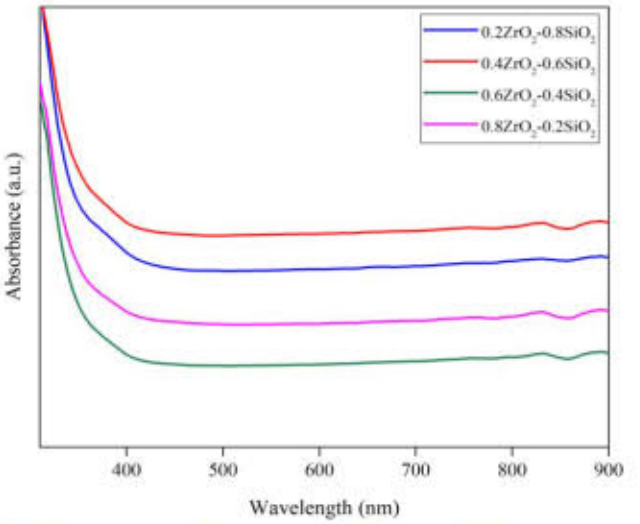
شکل ۳: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌های کلسینه شده در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد ((الف)X=۰/۸، (ب)X=۰/۶، (ج)X=۰/۴ و (د)X=۰/۲).

آنالیز نوری

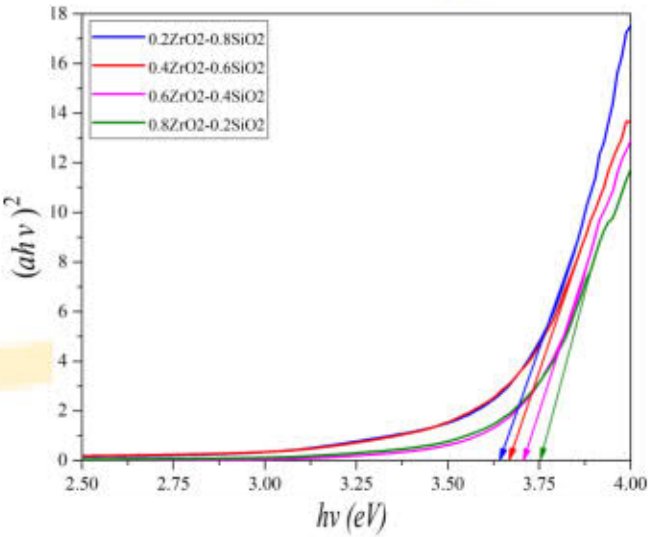
برای بررسی خواص نوری نمونه‌های سنتز شده، آزمون طیف‌سنجی مرئی- فرابنفش در بازه طول موجی بین ۹۰۰-۳۰۰ نانومتر انجام شد که نتایج آن در شکل (۴) آورده شده است. مطابق با شکل نمونه‌ها جذب گسترده‌ای در ناحیه ماورابنفش دارند. همچنین جهت محاسبه گاف نواری نمونه‌ها از رابطه تاک استفاده گردید:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - Eg) \qquad (۲)$$

در این رابطه α ضریب جذب، ν فرکانس نور، A مقداری ثابت و Eg میزان گاف انرژی می‌باشد. با رسم نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ مقادیر گاف انرژی نمونه‌ها بین ۳/۶۲ تا ۳/۷۵ الکترون‌ولت بدست آمد که نشان میدهد با افزایش میزان اکسید سیلیسیوم در نمونه‌ها میزان گاف انرژی کاهش می‌یابد (شکل ۵).



شکل ۴: نمودارهای جذب نمونه‌های با غلظت‌های مختلف کلسینه شده در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد.



شکل۵: نمودارهای گاف انرژی نمونه‌های با غلظت‌های مختلف کلسینه شده در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش نانوکامپوزیت‌های $(1\text{-}x)SiO_2\text{-}xZrO_2$ با غلظت‌های مختلف با استفاده از روش سل- ژل سنتز گردیدند. نرم افزار Xpert High Score جهت بررسی خواص ساختاری نمونه-ها به کار برده شد و وجود فازهای مونوکلینیک و تتراگونال در ساختار اکسید زیرکونیوم دیده شد. همچنین میانگین اندازه ریزبلورک‌ها با استفاده از رابطه شرر محاسبه گردید. آزمون طیف-سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز جهت بررسی پیوندهای شیمیایی در نمونه‌ها در بازه طول موجی cm^{-1} ۴۰۰۰-۴۰۰ به کار برده شد و تشکیل ساختار نانوکامپوزیت‌ها تأیید گردید. ریخت‌شناسی نمونه‌ها توسط آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شد و ساختار چندوجهی و بهم چسبیده نمونه‌ها را نشان داد و در نهایت خواص اپتیکی نمونه‌ها توسط آنالیز طیف‌سنجی مرئی- فرابنفش مورد بررسی قرار گرفت و جذب عمده نمونه‌ها در ناحیه ماورابنفش را نشان داد. همچنین مشاهده گردید که با افزایش میزان اکسید سیلیسیوم در نمونه‌ها میزان گاف انرژی ترکیبات کاهش می‌یابد.

مرجع‌ها

[۱] M. Wang and J. Gao; "Atomic layer deposition of ZnO thin film on ZrO_2 dental implant surface for enhanced antibacterial and bioactive performance"; *Materials Letters*, (2020) 128854.

[۲] M. Catauro et al, "Structure, drug absorption, bioactive and antibacterial properties of sol-gel SiO_2/ZrO_2 materials"; *Ceramics International*, (2020).

[۳] Y. Ding et al, "Phase evolution and chemical stability of the Nd_2O_3-ZrO_2-SiO_2 system synthesized by a novel hydrothermal-assisted sol-gel process"; *Journal of Nuclear Materials*, vol. **510**, (2018) 10-18.

[۴] D. Padovini et al., "Synthesis and characterization of ZrO_2@ SiO_2 core-shell nanostructure as nanocatalyst: Application for environmental remediation of rhodamine B dye aqueous solution"; *Materials Chemistry and Physics*, vol. **233**, (2019) 1-8.

[۵] F. Gonell et al, "One step microwave-assisted synthesis of nanocrystalline WO x–ZrO_2 acid catalysts"; *Catalysis Science & Technology*, vol. **6**, (2016) 8257-8267.

[۶] D. Del Ángel-López et al, "Effect of ZrO_2: SiO_2 dispersion on the thermal stability, mechanical properties and corrosion behavior of hybrid coatings deposited on carbon steel"; *Journal of alloys and compounds*, vol. **615**, (2014) 423-432.

بررسی ویژگی‌های ساختاری، مغناطیسی و تخلخل نانوذرات $NiMoO_4$ ساخته شده به روش هیدروترمال

اقبالی، الهام؛ مالکی، حامد

دانشکده فیزیک، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران

چکیده

در این پژوهش ویژگی های ساختاری، مغناطیسی و تخلخل نانوذرات $NiMoO_4$ تهیه شده به روش هیدروترمال مورد مطالعه قرار گرفت. ویژگی‌های ساختاری با استفاده از آنالیزهای پراش پرتو ایکس(XRD) ، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) و طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) مورد مطالعه قرار گرفت. سطح ویژه و تخلخل نمونه سنتز شده، با استفاده از آنالیز جذب نیتروژن(BET) مورد بررسی قرار گرفت و مشاهده شد نمونه سنتز شده دارای سطح ویژه خوب و تخلخل مزو می باشد. ویژگی های مغناطیسی به وسیله مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM) مورد بررسی قرار گرفت و مشاهده شد نانوذرات $NiMoO_4$ در دمای اتاق خاصیت فرومغناطیس ضعیف از خود نشان می‌دهد.

واژه های کلیدی: تخلخل، نانوذره، مولیبدات نیکل، هیدروترمال، مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی

Study of the structural, magnetic properties and porosity of $NiMoO_4$ nanoparticles synthesized by hydrothermal method

Eghbali, Elham; Maleki, Hamed

Faculty of Physics, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran.

Abstract

In this study, structural, magnetic properties and porosity of $NiMoO_4$ nanoparticle prepared by hydrothermal method have been studied. Structural properties have been investigated by using X-ray diffraction (XRD), field emission Scanning electron microscope (FESEM) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The specific surface area and porosity of the synthesized sample were examined using nitrogen absorption test (BET). It was observed that the synthesized sample has a good specific surface area and meso porosity. Magnetic properties were measured by a vibrating sample magnetometer (VSM). According to VSM analysis, $NiMoO_4$ nanoparticle exhibits weak ferromagnetic properties at room temperature.

Keywords: *porosity, nanoparticle, $NiMoO_4$, hydrothermal, VSM*

PACS No. 60, 61, 70, 80, 81

مقدمه

مواد نانوساختار نیمه هادی به دلیل خصوصیات فیزیکی و شیمیایی بهتر در مقایسه با مواد توده‌ای، توجه زیادی در علوم و فناوری نانو به خود جلب کرده‌اند [۱]. مولیبدات‌های فلزی جزو مواد نیمه هادی هستند که اخیراً این مواد به دلیل داشتن سطح ویژه بالا، توزیع اندازه منافذ باریک و حجم منافذ زیاد بسیار به طور گسترده در خازن‌های الکتروشیمیایی، کاربردهای مایکروویو، الیاف نوری و حسگرهای رطوبت سنج مورد توجه قرار گرفته‌اند. مولیبدات نیکل $NiMoO_4$ از جمله موادی است که دارای کاربردهایی نظیر کاتالیزوری، فوتوکاتالیستی و ابرخازنی می‌باشد. بطور کلی، $NiMoO_4$ دارای ساختار بلوری مونوکلینیک با گروه فضایی C2/m است که در آن یون‌های Mo در ساختارهای هشت وجهی با اتم های Ni و O پیوند

برقرار کرده‌اند [۲]. همچنین این ماده به دلیل داشتن فعالیت اکسایش و کاهش و هدایت الکتریکی خوب، به طور گسترده در ابرخازن‌ها با کارایی بالا مورد استفاده قرار گرفته است. در این پژوهش هدف از سنتز نانوذرات $NiMoO_4$ به روش هیدروترمال بررسی خواص ساختاری، مغناطیسی و بررسی سطح ویژه نمونه سنتز شده جهت استفاده در ساخت الکترود در ابرخازن‌ها می باشد.

مواد و روش تحقیق

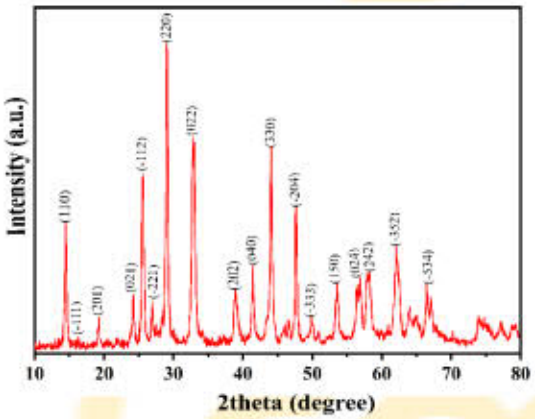
ساخت نمونه به روش هیدروترمال

در این پژوهش برای سنتز نانوذرات $NiMoO_4$ به روش هیدروترمال از پیش ماده‌های نیترات نیکل ٦ آبه ($Ni(NO_3)_2.6H_2O$) و سدیم مولیبدات ۲ آبه ($Na_2MoO_4.2H_2O$) استفاده شد. تمامی مواد با خلوص بالا از شرکت مرک خریداری شد. در این فرآیند، ابتدا مقادیر استوکیومتری سدیم مولیبدات و نیترات نیکل در بشر های مجزا در آب دوبار تقطیر حل گردید و به مدت ۱۰ دقیقه تحت همزن مغناطیسی همزده شد. سپس دو محلول به آرامی به یکدیگر اضافه شد و مجدداً تحت همزن مغناطیسی برای بدست آمدن محلول شفاف و یکنواخت به مدت ۲ ساعت همزده شد. محلول سبز رنگ در اتوکلاو ۵۰ میلی لیتر ریخته شد و به مدت ٤ ساعت در دمای ١٦٠ درجه سانتی‌گراد در آون قرار داده شد. محصول به دست آمده ابتدا با ٤٠٠ میلی لیتر آب دوبار تقطیر شست و شو داده شد و در دمای ٤٠٠ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت کلسینه شد. در آخر محصول به دست آمده توسط اسید نیتریک ۰/٤ مولار و ۲۰۰ میلی لیتر آب دوبار تقطیر شست و شو داده شد و در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱ ساعت خشک گردید.

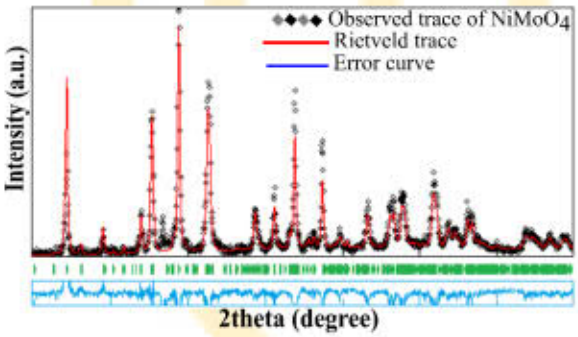
نتایج و بحث

آنالیز ساختاری

شکل ۱ الگوی پراش اشعه ایکس از نمونه $NiMoO_4$ سنتز شده به روش هیدروترمال را نشان می‌دهد. الگوی پراش اشعه ایکس نشان می‌دهد که تمامی قله‌های موجود در طیف سازگار با ساختار مونوکلینیک $NiMoO_4$ با گروه فضایی C2/m می‌باشد که با کارت استاندارد (JCPDS card no. 86-0361) مطابقت دارد. در این آنالیز، هیچ ناخالصی مشاهده نشد و شدت قله‌های موجود در آنالیز بیانگر بلورینگی خوب نمونه می‌باشد. همچنین با تحلیل داده‌ها با استفاده از تحلیل ریتولد در نرم افزار Maud به بررسی ویژگی‌های ساختاری نمونه پرداخته شد که در شکل ۲ نمایش داده شده است. تحلیل انجام شده تایید می‌کند نمونه سنتز شده دارای ساختار مونوکلینک با گروه فضایی C2/m می‌باشد و مستطیل پایین نمودار تحلیل ریتولد خطا در نمودار پراش اشعه ایکس را نشان می‌دهد. نتایج حاصل از این تحلیل شامل حجم سلول واحد و ثابت‌های شبکه در جدول ۱ گردآوری شده است.



شکل ۱: پراش اشعه ایکس از نانوذرات $NiMoO_4$ تهیه شده به روش هیدروترمال



شکل ۲: نمودار تحلیل ریتولد نمونه $NiMoO_4$ با استفاده از نرم افزار Maud

جدول ۱:ثابت‌های شبکه و حجم سلول واحد نمونه $NiMoO_4$

نمونه	پارامترهای شبکه	حجم سلول واحد
$NiMoO_4$	a = ۸/۷۸ Å b = ۷/٦٦ Å c = ۹/٥۹ Å	٥٨٧/ ٩٦ $Å^3$

اندازه ذرات و کرنش شبکه:

روش شرر: میانگین سایز نانوذرات $NiMoO_4$ با استفاده از فرمول شرر (رابطه ۱) قابل محاسبه‌اند:

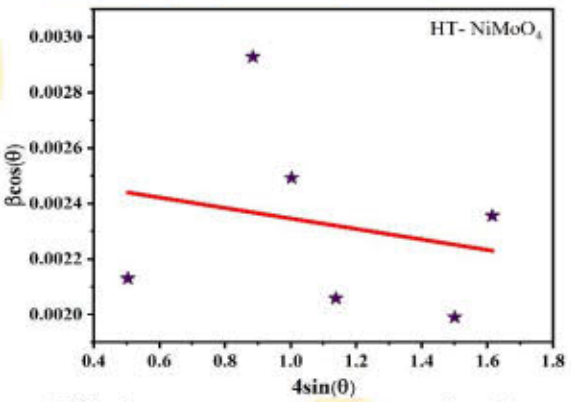
$$D = \frac{0.89\,\lambda}{\beta\,Cos\theta} \qquad (۱)$$

که در این رابطه، D میانگین سایز ذرات، λ طول موج اشعه ایکس، β پهنای قله پراش در نصف شدت ماکزیمم برای زاویه 2θ است. طبق این محاسبه اندازه متوسط قطر نانوذرات $NiMoO_4$ برابر با ٦١ نانومتر بدست آمد.

روش ویلیام سون–هال: یکی از ایرادهای روش شرر این بود که پهن‌شدگی قله‌ها را تنها به اندازه دانه‌ها مربوط می‌کرد ولی مطالعات نشان داد که پهنای قله علاوه بر اندازه دانه به کرنش شبکه ای مربوط است. براساس روش ویلیام سون–هال عرض قله در نصف شدت بیشینه تابعی از اندازه ذرات و کرنش‌های درون شبکه ای است. فرمول ویلیام سون- هال برابر با رابطه (۲) می‌باشد:

$$\beta cos\theta = \frac{k\,\lambda}{D} + 4\varepsilon sin\theta \qquad (۲)$$

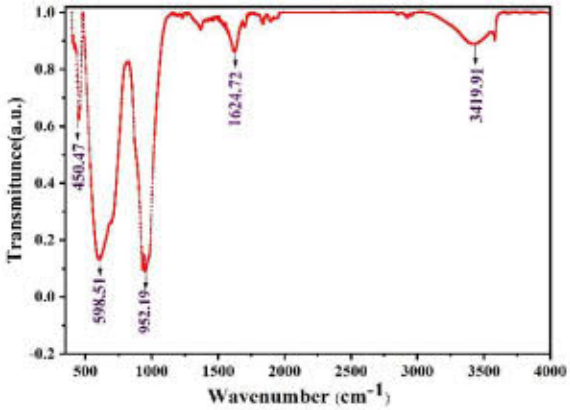
که در این رابطه ε کرنش شبکه است. در شکل ۳ نمودار ($\beta cos\theta$ برحسب $4sin\theta$) برای نانوذرات $NiMoO_4$ نشان داده شده است. با برازش خط برای داده‌های نمودار، اندازه و ذرات و کرنش شبکه به ترتیب برابر با ۵۵ نانومتر و ۰/۰۰۲۵ محاسبه شد.



شکل ۳: آنالیز ویلیام سون–هال برای نانوذرات $NiMoO_4$

آنالیز طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز

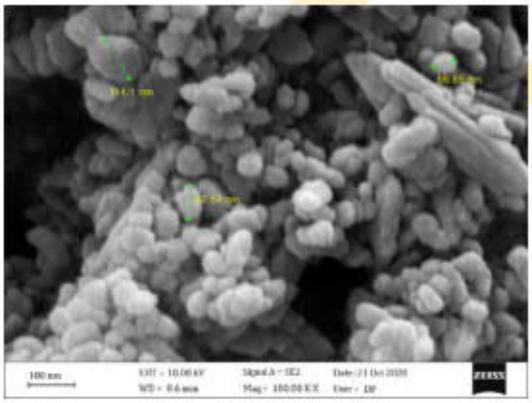
وجود پیوندهای شیمیایی در نمونه سنتز شده توسط آنالیز طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز مشخص شده است و مورد بررسی قرار گرفت. این تجزیه و تحلیل طیفی تشکیل باند اکسید فلز (M–O) و حضور Ni و MoO_4 را در نمونه تایید کرد. در شکل ٤ دو قله در حدود $3419cm^{-1}$ و $1624cm^{-1}$ نشان دهنده ارتعاش‌های گروه O–H می‌باشد. در محدوده $952cm^{-1}$ یک قله مشاهده می‌شود که مربوط به ارتعاش‌های گروه کششی Mo≡O می‌باشد. همچنین قله های مشاهده شده در $598cm^{-1}$ و در $450cm^{-1}$ به ترتیب مربوط به ارتعاش‌های گروه Mo–O–Ni و ارتعاش‌های پیچشی گروه Mo–O–Mo می‌باشد [۳].



شکل ٤: طیف تبدیل فوریه مادون قرمز از نمونه $NiMoO_4$ سنتز شده به روش هیدروترمال

ریخت شناسی

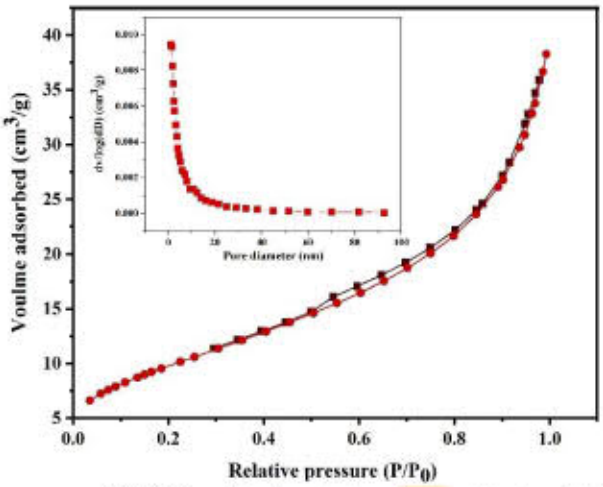
در شکل ٥ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی از $NiMoO_4$ تهیه شده به روش هیدروترمال نشان داده شده است. نانوذرات $NiMoO_4$ به صورت ساختارهایی مرجان مانند متخلخل با نانومیله‌هایی با اندازه‌های غیر یکنواخت رشد داده شده‌اند. تجمع نانوذرات می‌تواند به دلیل تعامل مغناطیسی بین ذرات با یکدیگر باشد. قطر نانوذرات بین ٥٠ تا ١٣٠ نانومتر مشخص گردید. علاوه بر این، تجمع نانومیله‌ها در کنار یکدیگر باعث ایجاد یکسری کانال‌ها می‌شود که به هنگام استفاده در مواد الکترود در ابرخازن‌ها باعث بهبود روند انتشار الکترولیت و دسترسی بهتر یون‌های الکترولیت به مواد فعال الکترود خواهد شد، بنابراین عملکرد الکتروشیمیایی $NiMoO_4$ را برای استفاده در باتری‌ها، ابرخازن‌ها و تولید هیدروژن افزایش می‌دهد.



شکل٥: تصویر FESEM نمونه $NiMoO_4$ سنتز شده به روش هیدروترمال

آنالیز جذب نیتروژن

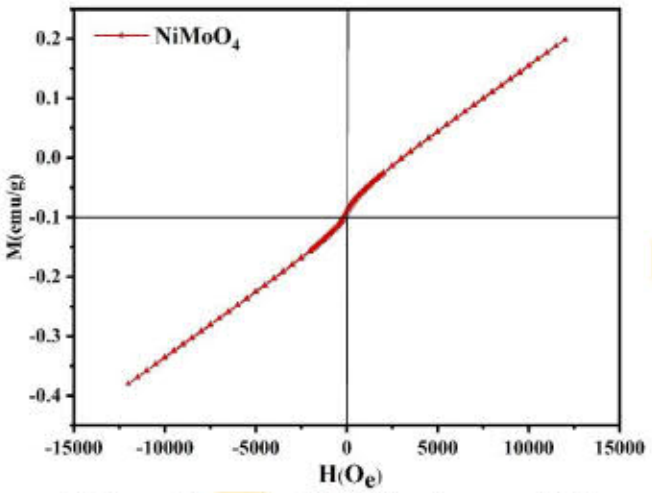
به منظور محاسبه سطح ویژه و اندازه گیری قطر تخلخل‌ها از تکنیک BET استفاده شد. آنالیز جذب نیتروژن (BET) یک روش آنالیز فیزیکی برای بررسی جذب مولکول های گاز در دمای ثابت بر روی سطح جامد است. نمودار جذب- واجذب گاز نیتروژن در سطح نمونه $NiMoO_4$ و منحنی های توزیع اندازه منافذ در شکل ٦ نشان داده شده است. سطح ویژه زیر نمودار جذب- واجذب گاز نیتروژن و میانگین قطر تخلخل‌ها برای $NiMoO_4$ به ترتیب ۳۵/۹۰m^2/g و ٦/٤٨nm به دست آمد. در نمودار جذب- واجذب، نمونه $NiMoO_4$ یک حلقه هیسترزیس نوع III را نشان می‌دهند که مشخصه مواد مزومتخلخل است. این نتایج تایید می‌کند که نمونه سنتز شده دارای سطح ویژه نسبتا خوب و ساختار مزومتخلخل است.



شکل ٦: نمودار جذب- واجذب و اندازه تخلخل‌های $NiMoO_4$ سنتز شده به روش هیدروترمال

خواص مغناطیسی $NiMoO_4$

خصوصیات مغناطیسی نمونه $NiMoO_4$ توسط تکنیک VSM در میدان اعمالی بین ۱۲- تا ۱۲+ کیلو اورستد در دمای اتاق مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۷ حلقه پسماند مغناطیسی $NiMoO_4$ ساخته شده به روش هیدروترمال را نشان می‌دهد. نمونه سنتز شده $NiMoO_4$ خاصیت فرومغناطیس ضعیف را از خود نشان می‌دهد. مقادیر مغناطش اشباع Ms، مغناطش باقیمانده Mr و نیروی وادارندگی Hc در نمونه سنتز شده به ترتیب برابر با ۰/۰۷۸emu/g ، ۰/۱۹۸emu/g و ۵۳۹/۹۵Oe بدست آمده است. همچنین مشاهده می‌شود سیستم تا میدان ۱۲ کیلو اورستد به مغناطش اشباع نرسیده است.



شکل ۷: منحنی پسماند $NiMoO_4$ تهیه شده به روش هیدروترمال

نتیجه گیری

در این پژوهش نانوذرات $NiMoO_4$ به روش هیدروترمال سنتز شد. تجزیه و تحلیل الگوهای پراش اشعه ایکس و آنالیز ریتولد تشکیل ساختار کریستالی و مونو کلینک $NiMoO_4$ با گروه فضایی C2/m را تایید می‌کند. تجزیه و تحلیل میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی نشان می‌دهد که نمونه سنتز شده از نانومیله‌های به هم چسبیده با ساختار متخلخل تشکیل شده است. نتایج آنالیز جذب نیتروژن تایید می‌کند که نمونه سنتز شده دارای سطح ویژه نسبتا خوب و ساختار مزومتخلخل است. همچنین حلقه پسماند نانوذرات $NiMoO_4$ خاصیت فرومغناطیس ضعیف را تایید می‌کند. این ماده کاندیدای مناسبی برای ساخت الکترود در باتری‌های الکتروشیمیایی و ابرخازن‌ها است.

مرجع ها

[۱] H. Oudghiri-Hassani and F. Al Wadaani, *Molecules*, vol. 23, no. 2, 2018.
[۲] X. Zhao, J. Meng, Z. Yan, F. Cheng, and J. Chen, *Chinese Chem. Lett.*, vol. 30, no. 2, pp. 319–323, 2019.
[۳] K. Seevakan, A. Manikandan, P. Devendran, A. Shameem, and T. Alagesan, *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 12, pp. 13879–13887, Aug. 2018.

کاشی‌های سرامیکی خودتمیزشونده

مقدسی، زهره؛ محمدی زاده، محمدرضا

آزمایشگاه پژوهشی ابر مواد، دانشکده فیزیک دانشگاه تهران، انتهای خیابان کارگر شمالی، تهران

چکیده

در این پژوهش لایه‌هایی با غلظت‌های متفاوت و متشکل از پیش ماده‌های $SiO2$ و $TiO2$ از طریق روش سل-ژل آماده و سپس به روش غوطه‌وری بر روی بستر کاشی‌های سرامیکی لایه نشانی شدند. از لایه‌های ساخته‌شده آنالیزهای SEM، AFM، Cross-Section SEM و XRD گرفته شد. این پوشش‌ها در مدت‌زمانی کم‌تر از ۲۴ ساعت تحت تابش لامپ UV (محدوده میکرو وات بر سانتی‌متر مربع) قرار گرفتند که در این بازه زمانی سطح کاشی به‌طور کامل از آلودگی‌های اسید استاریک پاک شد. هم‌چنین، زاویه تماس قطره آب با این پوشش‌ها در این مدت به زیر ۱۰ درجه رسید و سطح ابر آبدوست حاصل شد.

واژه‌های کلیدی: *ابر آب‌دوستی، لایه‌های فوتوکاتالیست، خودتمیزشونده، کاشی سرامیکی*

Self-Cleaning Ceramic tiles

Moghaddasi, Zohre; Mohammadizadeh, Mohammadreza

The SRL lab, Department of Physics, University of Tehran, Tehran,

Abstract

In this research, solutions were made through different densities of $TiO2$ and $SiO2$ precursors by the sol-gel method. Then, deposited on ceramic tiles substrate via the dip-coating method. They were examined by SEM, AFM, Cross-Section SEM, and XRD analysis. The coated was placed under UV illumination (μW/Cm2) for less than 24 hours, which caused the coatings to clean themselves of all Acid stearic pollution. Also, the WCA of coated decreased below 10° and superhydrophilic layers were obtained.

Keywords: super-hydrophilicity, Photocatalytic layer, Self-cleaning, Ceramic-tile

مقدمه

آلودگی‌های محیطی، گرد و خاک و دیگر ذرات موجود در هوا می‌توانند سطوح مختلف مانند شیشه‌ها، سرامیک‌ها و دیگر تجهیزات مورداستفاده در محیط‌های مختلف را به‌راحتی آلوده کنند. اکسید تیتانیوم یک ماده نیمه‌هادی با گاف انرژی پهنی است که طبق تحقیقات صورت گرفته یک فوتوکاتالیست عالی به شمار می‌رود [1] و از آن برای ایجاد پوشش‌های آسان تمیزشونده و خودتمیزشونده بدون دخالت نیروی انسانی، استفاده می‌شود. تولید سرامیک‌های فعالِ زیستی، از اوایل دهه ۶۰ (۱۹۶۰) آغاز شد. اولین گام در این زمینه در دانشگاه توکیو اتفاق افتاد. سپس، در اواسط قرن نوزدهم آزمایشگاه‌های توتو (TOTO) ژاپنی، کاشی های سرامیکی با پوشش‌های TiO_2 و نقره را با نام تجاری هایدروتک (Hydrotect) روانه بازار کردند که از خاصیت خودتمیزشوندگی و آنتی باکتری بالایی برخوردار بودند[2] .

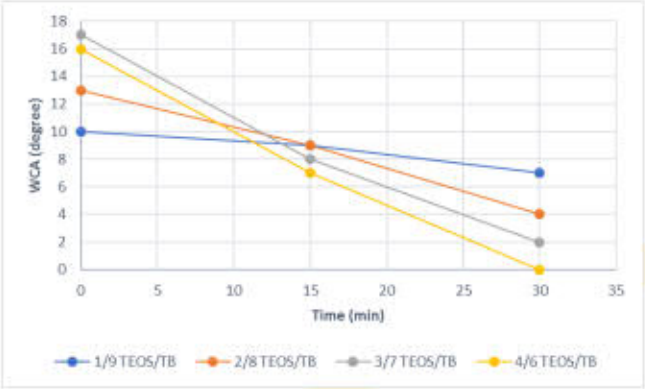
جزئیات تجربی

برای ایجاد پوشش خودتمیزشونده بر روی کاشی سرامیکی، به‌گونه‌ای که قطرات آب به‌صورت لایه‌نازک بر روی سطح

پخش‌شده و آلودگی‌ها را به خود جذب کرده و از بین ببرند، از رهیافت آب‌دوستی در این پژوهش استفاده‌شده است. برای آماده کردن لایه‌های متشکل از SiO_2/TiO_2 از روش سل-ژل و از TEOS به‌عنوان پیش‌ماده SiO_2 و از تیتانیوم بوتوکساید (TB) به‌عنوان پیش‌ماده TiO_2 استفاده شد. درنهایت با ترکیب غلظت‌های متفاوت از محلول حاوی TEOS و TB، غلظت‌هایی در محدوده ۱۰ الی ۴۰ درصد SiO2 (۶۰ الی ۹۰ درصد TiO2) تولید شدند. زیرلایه‌های کاشی سرامیکی ابتدا با آب، استیک اسید و سپس با اتانول شسته شدند. محلول‌های آماده‌شده با غلظت‌های متفاوت به روش غوطه‌وری بر روی زیرلایه‌های کاشی، لایه نشانی شدند و بلافاصله به مدت نیم ساعت در آون آزمایشگاهی در دمای ۱۰۰°C، سپس در داخل کوره مکعبی و در دمای ۶۵۰°C قرار گرفتند. پس از خارج کردن نمونه‌ها از کوره، آزمون زاویه تماسی قطره آب (WCA) از نمونه‌ها گرفته شد. برای بررسی خاصیت فوتوکاتالیسی پوشش‌ها، از ماده اسید استاریک به‌عنوان آلودگی استفاده شد. در ابتدا قبل از قرار گرفتن پوشش اسید استاریک بر روی سطح، زاویه تماسی نمونه‌ها اندازه‌گیری و با پارامتر θ_0 ثبت شدند. پس از تهیه محلول اسید استاریک (غلظت ۰،۰۰۳ مولار)، آن را به روش چرخشی بر روی پوشش‌های تولیدشده لایه نشانی کرده تا لایه‌ای یکنواخت از آلودگی بر روی نمونه ایجاد شود. پس از خشک شدن لایه‌های اسید استاریک زاویه تماسی آن‌ها اندازه‌گیری و با پارامتر θ مشخص شدند. نمونه‌ها را در فاصله مشخصی از چراغ UV (۴ سانتی‌متر) قرار داده و در مدت‌زمان‌های مختلف در طول یک شبانه‌روز، مقدار زاویه تماسی آن‌ها به روش آزمون زاویه تماسی قطره آب، WCA به دست‌آمد.

نتایج و بحث

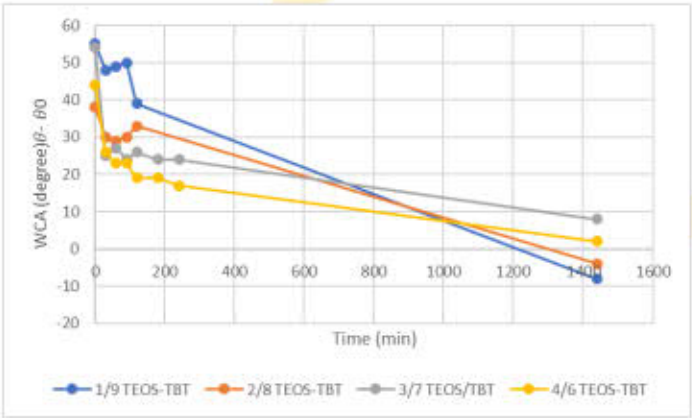
در نمودار ۱ مشاهده می‌شود که نمونه‌هایی که حاوی غلظت بیشتری از ماده TEOS بودند، آب‌دوستی بیشتری تحت تابش لامپ UV با طول‌موج ۳۲۵ نانومتر و شدت ($-۸۰۰\mu w/Cm^2$ ۴۰۰) در بازه زمانی ۳۰ دقیقه ای از خود نشان دادند، که این موضوع با مقالاتی که اثر ماده SiO2 در پوشش‌ها را بررسی می‌کردند، در تطابق بود. حضور ماده SiO2 در پوشش‌ها سبب اسیدی‌تر شدن سطح نمونه و درنتیجه کاهش زاویه تماسی شد [3].



نمودار ۱: آزمایش زاویه تماسی قطره آب در زمان‌های مختلف برای نمونه با غلظت‌های ۱۰ و ۲۰ و ۳۰ و ۴۰ درصد SiO2 (۹۰،۸۰،۷۰،۶۰ درصد از ماده TiO2)

زاویه تماس کاشی سرامیکی بدون هیچ‌گونه پوشش خود تمیزشونده ای ۴۰° بدست آمد که طبق نمودار مشاهده می‌شود که حضور پوشش‌ها بر بستر کاشی سرامیکی (لحظه صفر)، موجب کاهشِ زاویه تماسی نمونه‌ها پس از ساخت، شده است.

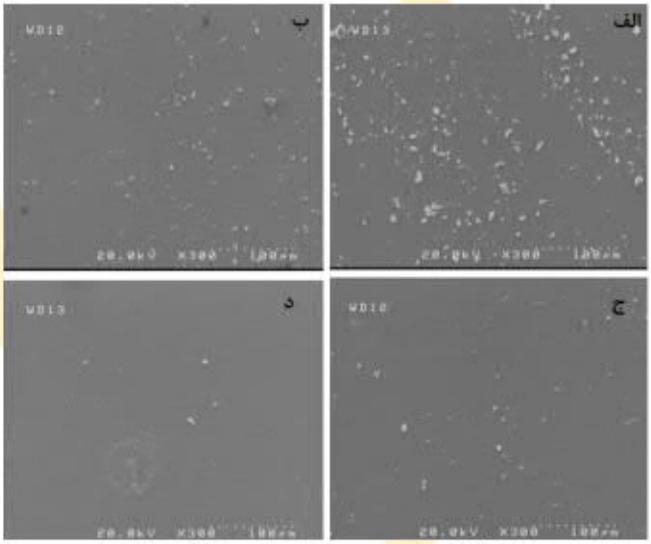
داده‌های به‌دست‌آمده از آزمایش فوتوکاتالیسی از طریق WCA در نمودار ۲ بیانگر این نکته است که TiO_2 های موجود در لایه‌ها، تحت تابش نور فرابنفش، خاصیت فوتوکاتالیسی از خود نشان داده و باعث کاهش زاویه تماسی پوشش ها و از بین رفتن آلودگی‌های موجود بر روی سطح (اسید استاریک) شده‌اند.



نمودار ۲: آزمایش فوتوکاتالیسی از طریق زاویه تماسی قطره آب در زمان‌های مختلف برای نمونه با غلظت‌های ۱۰ و ۲۰ و ۳۰ و ۴۰ درصد SiO2 (۹۰،۸۰،۷۰،۶۰ درصد از ماده TiO2)

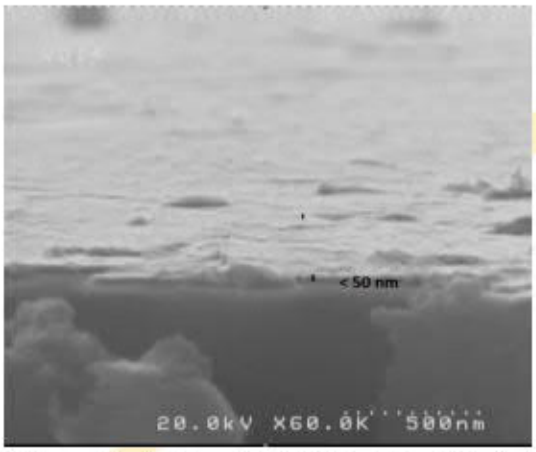
در رابطه با چسبندگی لایه‌ها و شفافیت آن‌ها باید اشاره کرد که نمونه‌های تولیدشده هیچ‌گونه تغییر رنگ ظاهری برای طرح اصلی کاشی به وجود نیاورده و تغییرات آن با چشم غیرمسلح نامحسوس است. پوشش‌ها پس از چندین بار شست‌وشو توسط آب و صابون، مجدداً مورد آزمایش قرارگرفته و مشاهده شد که تمام خواص خود را حفظ کرده و ماندگاری و چسبندگی بالایی دارند.

شکل ۱ نتایج حاصل از آنالیز SEM است، همان‌طور که از این تصاویر مشخص است، با کاهش غلظت ماده تیتانیوم برتوکساید (از الف به د)، تراکم دانه‌های سفیدرنگ که از ماده TiO2 حاصل‌شده‌اند، کاهش‌یافته است.



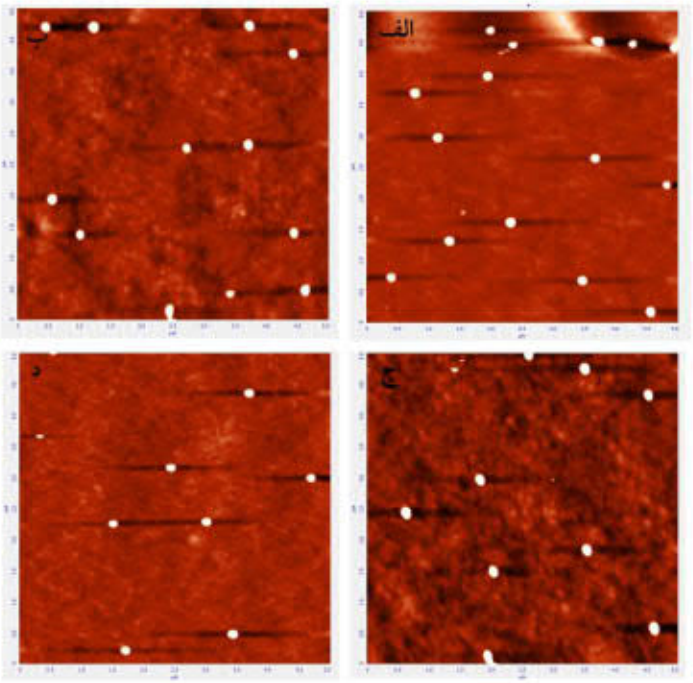
شکل ۱: تصویر SEM مربوط به پوشش‌های SiO_2/TiO_2 بر بستر کاشی سرامیکی در پنجره ۱۰۰ میکرومتری (الف: نمونه 1/9، ب: نمونه 2/8، ج: نمونه 3/7، د: نمونه 4/6)

این مطلب می‌تواند تأیید دیگری بر کاهش خاصیت فوتوکاتالیسی و افزایش آب‌دوستی پوشش‌های کاشی سرامیکی باشد. با کم شدن زبری سطح (دانه‌های سفیدرنگ) زاویه تماسی قطره‌های آب با سطح، کاهش‌یافته که آب‌دوستی بیشتری را نشان داد و همچنین کم شدن غلظت ماده تیتانیوم با کاهش خاصیت فوتوکاتالیسی همراه بود (فوتوکاتالیسی و آب‌دوستی همواره در تقابل با یکدیگر عمل می‌کنند). با توجه به تصاویر به‌دست‌آمده از SEM می‌توان نتیجه گرفت که سطح به‌صورت همگن و یکنواخت از ماده تیتانیوم پوشیده شده است. در تصویر به‌دست‌آمده از سطح مقطع پوشش‌های کاشی سرامیکی شکل ۲، ضخامت نانومتری لایه مشخص است که حدود ۵۰ نانومتر تخمین زده شد.



شکل ۲: سطح مقطع پوشش خودتمیزشونده بر روی سطح کاشی سرامیکی در پنجره ۵۰۰ نانومتری

تصاویر تهیه‌شده از آنالیز AFM شکل ۳، ساختارهای دانه‌ای موجود بر روی سطح و همچنین زبریِ اندک لایه قابل‌مشاهده است. زبری سطح خودتمیزشونده با استفاده از تحلیل AFM کم‌تر از ۲ نانومتر به دست آمد، درحالی‌که زبری زیرلایه بدون هیچ‌گونه پوششی زیر ۱ نانومتر اندازه‌گیری شد، بنابراین، حضور پوشش خودتمیزشونده موجب افزایش زبری سطح به‌اندازه ۱ نانومتر شد که همان‌طور که انتظار می‌رفت، کم بودن زبری سطح، سطح آب‌دوست را به دنبال داشت.



شکل ۳: آنالیز AFM برای نمونه: الف: 1/9 – ب: 2/8 – ج: 3/7 و د: 4.6

در نتایج به‌دست‌آمده از تحلیل XRD پوشش‌های تولیدشده در دمای ۶۵۰° C، پیک‌های مجزایی مربوط به شکل‌گیری ماده SiO2 و TiO2 در زوایای مختلف نشان دادند که پیک‌های بلندتر مربوط به ماده TiO2 و فاز کریستالی آناتیس بودند.

نتیجه‌گیری

با استفاده از روش سل-ژل و لایه نشانی غوطه‌وری بر بستر کاشی‌های سرامیکی، پوشش‌های خودتمیزشونده یکنواختی، بدون تغییر رنگ و با چسبندگی بالایی حاصل شد. با استفاده از آنالیزهای انجام‌شده SEM، AFM و cross-section SEM یکنواختی لایه‌ها، کم بودن زبری و نانومتری بودن ضخامت پوشش‌ها مشاهده شد. لایه‌های ایجادشده بر بستر کاشی در مدت‌زمان کم‌تر از ۲۴ ساعت تحت تابش لامپ UV و در شدتی در بازه $\mu W/Cm^2$ ۴۰۰–۸۰۰ ، طول‌موج ۳۲۵ نانومتر، آلودگی‌های سطحی را به‌طور کامل از بین برده و زاویه تماسی قطره آب را به کمتر از ۱۰ درجه رساندند که این زاویه متناظر با زاویه تماسِ سطوح ابر آبدوست است. زاویه تماس کاشی بدون پوششِ خودتمیزشونده ۴۰° است و با ایجاد پوشش نانومتری پس از تابش UV به زیر ۱۰ درجه می‌رسد. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت پوشش‌های ماندگارِ ایجادشده به‌خوبی خاصیت خودتمیزشوندگی را در تابش ضعیف نور فرابنفش از خود نشان می‌دهند که در مقایسه با کارهای مشابه انجام‌شده، حساس بودن لایه به‌شدت پایین‌تر نور فرابنفش، چسبندگی بالا و ماندگاری طولانی‌مدت این پوشش‌ها از مزیت‌های این طرح پژوهشی محسوب می‌شوند.

تقدیر و تشکر

از معاونت پژوهشی دانشگاه تهران جهت حمایت از این طرح پژوهشی تقدیر و تشکر می‌شود.

مرجع‌ها

[1] Manying Zhang, Lei E, Ruirui Zhang, Zhifeng Liu, "*The effect of SiO2 on TiO2-SiO2 composite film for self-cleaning application*", Surfaces and Interfaces (2018), doi: https://doi.org/10.1016/j.surfin.2018.10.005
[۲] "*Bioscare antibacterial ceramic*" **HYDROTECT Company**
[۳] Alireza Barmeh, Mohammad Reza Nilforoushan, Sasan Otroj; "*Photocatalytic and self-cleaning properties of glazed ceramic tiles Coated with TiO2 and Al-doped TiO2 thin films*" **Australian Ceramic Society** (2019) https://doi.org/10.1007/s41779-019-00322-w

مطالعه محاسباتی یک سیم مولکولی مبتنی بر ساختار آلی-بی پیریدینی:

دیدگاه الکترونیک مولکولی

رضا، صفری*؛حسین، مستعان زاده*؛ حمید، هادی؛ محمدرضا، جوادی

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه قم،قم

چکیده

براساس دانش نانوالکترونیک و فناوری نانو می‌توان به طراحی و ساخت هوشمند ادوات الکترونیکی مولکولی (مانند نانوسیم های مولکولی، کلید های مولکولی، حافظه های مولکولی، به منظوراستفاده در مدارهای نانو، پرداخت. از اینرو، در این پژوهش عملکرد یک سیم مولکولی (مبتنی برساختار بی‌پیریدین دی تیوفنولی،) در شدت میدان‌های الکتریکی اعمالی مختلف، مورد مطالعه نظری- محاسباتی قرار گرفت. دراین راستا، ابتدا ساختار مولکولی این سیم مولکولی (در هر شدت میدان اعمالی) با استفاده از سطح نظری DFT-B3LYP/6-31G بهینه شد. سپس، اثر میدان الکتریکی خارجی بربرخی ازخواص ساختاری، الکترونی و ارتعاشیاین سیم مولکولی (در دو حالت منزویM و متصل به الکترود Au-M-Au) موردمطالعه محاسباتی قرار گرفت. براساس تحلیل نتایج به دست آمده در این پژوهش، انتظار می رود که این سیم مولکولی کارائی قابل قبولی در مدارهای نانو الکترونیکی داشته باشد.

واژه های کلیدی: *نانو الکترونیک مولکولی، فیزیک محاسباتی، قطعات مولکولی اثرمیدانی، سیم مولکولی.*

Computational study of a molecular wire based on the organic structure – bipyridine: Molecular electronic approach

Reza, Safari*; Hosein, MostaanZadeh*; Hamid, Hadi; MohammadReza, Javadi

Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Qom, Qom
Email: safari_physicalchemistry@yahoo.com and hadi.physicalchemistry@gmail.com

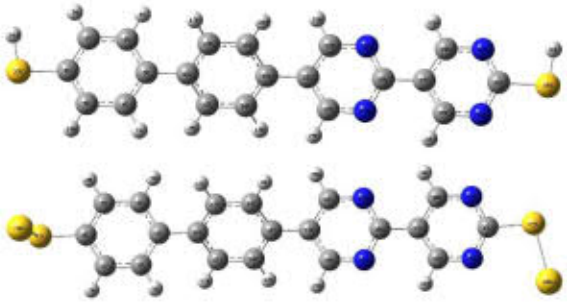
Abstract

Based on nanoelectronics and nanotechnology sciences, it is possible to intelligently design and fabricate molecular devices (such as molecular nanowires, molecular switches, molecular memories) for use in nanocircuits. Therefore, in this study, the performance of a molecular wire (based on the structure bipyridine thiophenol) , to be used in molecular nanoelectronic systems, was studied theoretically-computationally. In this regard, first the molecular structure of this molecular wire (at each applied field strength) was optimized, using the DFT-B3LYP / 6-31G level oftheory.Then, the effect of external electric field on some structural, electronic and vibrational properties of this molecular wire (in isolated state, M, and electrode-connected state, Au-M-Au) was computationally studied. Based on the analysis of the results obtained in this study, it is expected that this molecular wire has acceptable performance in nanoelectronic circuits.

Keywords: Molecular nanoelectronics, Computational physics, Field effect molecular components, Molecular wire.

مقدمه

نانوفناوری شاخه‌ای پیشرفته از دانش های نوین محسوب می‌شود که به موجب ماهیت میان رشته‌ای آن بسیار گسترش یافته است. امروزه، به دلیل گسترش استفاده از نانو ساختارها در صنایع الکترونی در ابعاد نانو، توجه ویژه ای به دانش الکترونیک مولکولی شده است(۱). زیرا، کوچک سازی قطعات الکترونیکی می تواند موجب افزایش کارایی و به تبع آن کاهش اتلاف انرژی الکتریکی در این قطعات و همچنین مدارهای نانو شود(۲). تحلیل و بررسی نظری رسانندگی و هدایت الکتریکی نانوساختارهای مولکولی از جمله مشخصه های کلیدی در طراحی وسنجش کارایی ادوات نانوالکترونیکی (و خاصه قطعات تک مولکولی) می‌باشد(۳). معمولاً، در ارزیابی نظری-محاسباتی هدایت الکتریکی سامانه های مولکولی، سطوح انرژی اوربیتال‌های مرزی هومو و لومو نقش مهمی در پیش بینی هدایت الکتریکی آنها ایفا می‌نماید (۳-۱). ازاین رو، در این پژوهش با استفاده از دانش شیمی فیزیک محاسباتی، ویژگی‌های ساختاری و الکترونی یک قطعه مولکولی پیشنهادی، از خانواده ترکیبات آلی-بی‌پیریدینی، به عنوان یک سیم مولکولی، موردمطالعه محاسباتی قرار گرفت، شکل (۱).



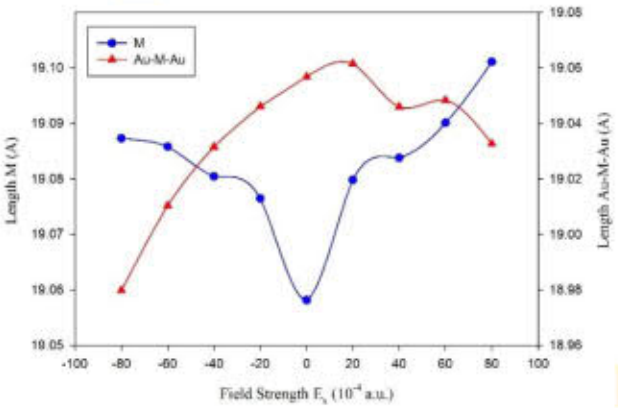
شکل ۱. سامانه‌ی مولکولی پیشنهادی بدون الکترود (شکل بالا،M) و در حضور الکترودهایاتمی-فلزی طلا (شکل پایین، Au-M-Au).

روش انجام محاسبات

در این پژوهش، به منظور مطالعه اثرمیدان الکتریکی خارجی بر سیم مولکولی پیشنهادی، از نظریه‌ی تابعیت چگالی DFT در سطح نظری-محاسباتی B۳LYP/۶-۳۱G استفاده شد. به علاوه، برای اتصال فلزی طلا (الکترودها) این سامانه مولکولی از مدل شبه پتانسیل LANL۲DZ درنظر گرفته شد. همچنین، از نرم افزار کوانتومی گوسین (G۰۹) نیز جهت انجام محاسبات استفاده شد. دراین راستا، ابتدا در غیاب و در حضور میدان الکتریکی (با شدت معین و در جهت محور x) هندسه بهینه و تابع موج الکترونی سیم مولکولی موردمطالعه ارزیابی و محاسبه شد. سپس، اثر میدان الکتریکی خارجی بربرخی از خواص ساختاری، الکترونی و ارتعاشی این سیم مولکولی پیشنهادی مورد بررسی و تحلیل قرار گرفت. از آنجایی که مطالعه ساز و کار تبادل بار و انرژی در چنین سامانه‌های مولکولی اثر میدانی می‌تواند به عنوان راهکاری برای پیش بینی کارایی این سامانه ها (به صورت منزوی یا متصل به الکترود) مورد استفاده قرار گیرد،از اینرو، ساختار و خواص الکترونی این سیم مولکولی هم در حالت منزوی (M) و هم در زمان اتصال به اتمهای طلا (Au-M-Au) بررسی شد.

تحلیل نتایج و یافته ها

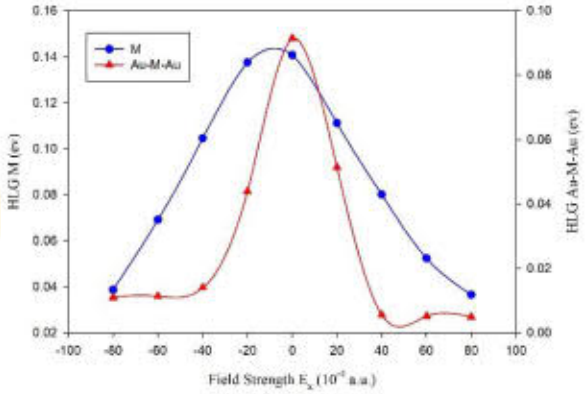
اثر میدان بر برخی از خواص ساختاری این مولکول بررسی شد. تحلیل نتایج به دست آمده نشان داد که سازوکار اثر میدان الکتریکی خارجی برخواص ساختاری سامانه M کاملاً متفاوت از سامانه Au-M-Au است،(شکل ۲)



شکل ۲.اثر میدان الکتریکی بر طول مولکولی سامانه های مولکولیM و Au-M-Au

به علاوه، مطالعه اثر میدان الکتریکی خارجی بر شکاف انرژی میان اوربیتال‌های مرزی هومو و لومو (معروف به گاف HLG) برای سامانه های مولکولی M و Au-M-Au بررسی شد. تحلیل این نتایج نشان داد که در حضور نانوالکترودهای فلزی طلا، گاف HLG

سامانه سامانه مولکولی Au-M-Au به طور محسوسی کاهش می‌یابد. علت این امر می تواندناشی از کوتاه شدن سد پتانسیل عبور الکترون در سامانه Au-M-Au باشد، (شکل۳)



شکل ۳. نمودار تغیرات شکاف انرژی (HLG) سامانه های مولکولی M و Au-M-Auدر شدت میدان های الکتریکی مختلف.

معمولاً، براساس تغییرات HLG برحسب شدت‌های مختلف میدان اعمالی، می‌توان به پیش‌بینی کارایی و عملکرد قطعات مولکولی اثر میدانی در مدار نانوالکترونیک پرداخت. همچنین، با استفاده از مقادیر انرژی اوربیتال‌های هومو و لومو می توان مقادیر انرژی یونیزاسیون (IP)، الکترون خواهی (EA)، الکترونگاتیوی (χ)، سختی (η) و نرمی (σ) را محاسبه نمود(٤). این کمیتهای فیزیکی- شیمیایی، با استفاده از روابط(۳-۱)، برای سامانه های مولکولی موردمطالعه محاسبه شد.برخی از نتایج به دست آمده در جدول۱ گزارش شده است

$$IP = -E_{HOMO} \qquad EA = -E_{LUMO} \tag{۱}$$

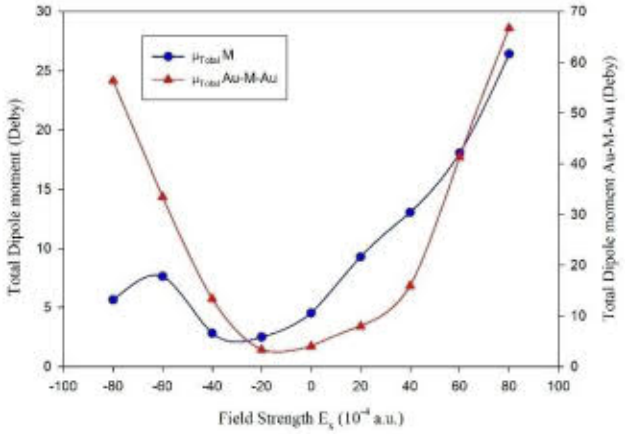
$$\chi = \left(\frac{IP + EA}{۲}\right) \eta = \left(\frac{IP - EA}{۲}\right) \tag{۲}$$

$$\sigma = {}^{۱}/_{\eta} \tag{۳}$$

جدول ۱: اثر میدان الکتریکی برمقادیر انرژی یونیزاسیون (IP)، الکترون خواهی (EA)، الکترونگاتیوی (χ)، سختی (η) و نرمی (σ)سامانه های مولکولی M و Au-M-Au

Au-M-Au					
Field	IP (ev)	EA(ev)	χ	η	σ
٦٠	۰.۲۱٤۸۲	۰.۲۰۹٦	۰.۲۱	۰.۰۱	۱۰۰
۰	۰.۲۲۲۱۱	۰.۱۳۰٦	۰.۱۷	۰.۰٤	۲۵
-٦٠	۰.۱۸۸۹۷	۰.۱۷۷٦	۰.۱۸	۰.۰۱۱	۹۱
M					
Field	IP (ev)	EA(ev)	χ	η	σ
٦٠	۰.۲۰٤٤۳	۰.۰۵۲۰۵	۰.۱۲	۰.۰۷	۱٤.۲
۰	۰.۲۱٦۵۷	۰.۰۷۵۸۲	۰.۱٤	۰.۱٤	۱٤
٦۰	۰.۲۰۷۹۳	۰.۰۷۸۸۱	۰.۱٤	۰.۰٦	۱٦

تحلیل نتایج جدول ۱نشان می دهد که در اثر اعمال میدان الکتریکی خارجی، واکنش پذیری و سهولت انتقال الکترون در این سامانه های مولکولی افزایش می یابد. به علاوه، اثر میدان بر ممان دوقطبی الکتریکی سامانه های M و Au-M-Au نشان داد که اثر میدان خارجی برممان دوقطبی الکتریکی سامانه Au-M-Au مشهودتر و بیشتر است، شکل (٤).



شکل ٤.اثر میدان الکتریکی بر ممان دوقطبی کل سامانه های مولکولیM و Au-M-Au

همچنین، خصوصیات/نمودار جریان-ولتاژ سامانه مولکولی مورد مطالعه، با استفاده از روابط اهم و لاندائور، محاسبه شد. برای یک سامانه نانوالکترونیک مولکولی، بافرض برقراری قوانین اهم می‌توان نوشت:

$$\boldsymbol{I = GV, G = \frac{1}{R}} \tag{٤}$$

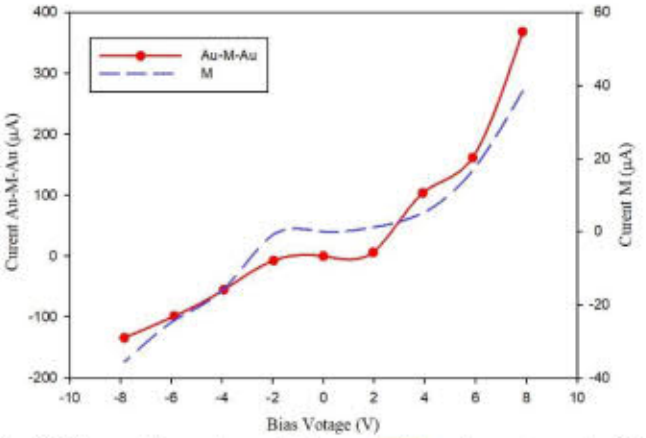
در این رابطه G هدایت الکتریکی، I شدت جریان و V اختلاف پتانسیل اعمالی می‌باشد. همچنین، براساس رابطه لاندائور برای سامانه‌های مولکولی داریم:

$$\boldsymbol{G = \frac{1}{R} = \frac{2e^2\tau_e}{\hbar}} \qquad \boldsymbol{\tau = \exp(-\beta L)} \tag{۵}$$

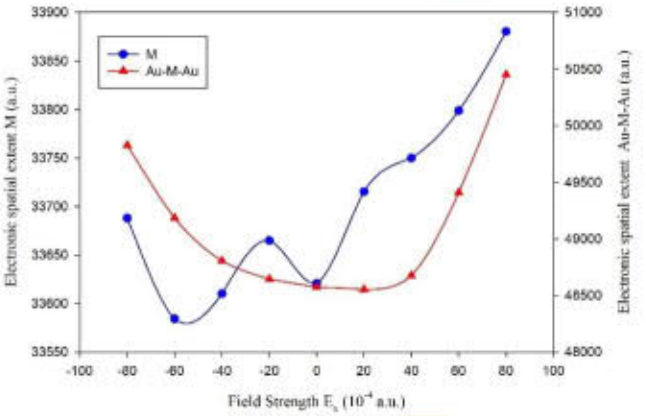
$$\beta = \left(\frac{۲m^*\alpha\varphi}{\hbar^۲}\right)^{\frac{۱}{۲}} \tag{٦}$$

در این رابطه τ ضریب عبور الکترون از طریق مولکول و β ضریب کاهش نفوذ الکترونی در راستای طول مولکول(L)، ضریب تقارنی $\alpha \approx ۱$، شکاف انرژی (φ) بصورت $\frac{HLG}{۲}$، m^*جرم مؤثر الکترون است که به صورت $(m^* = ۰/۱٦m_.)$ بوده و همچنین m^* جرم الکترون آزاد می‌باشد (۵). تحلیل نتایج نمودارهای I-V نشان داد

که رسانش الکتریکی (و به تبع آن وسعت فضایی الکترونی) سامانه Au-M-Au بطور چشمگیری افزایش یافته است، شکل های (٦و٥).



شکل ٤. نمودار جریان-ولتاژ قطعه مولکولی متصل به الکترودAu-M-Au (محورچپ) و قطعه مولکولی بدون الکترودM (محورراست) مورد مطالعه.



شکل ٥. اثر میدان الکتریکی بر وسعت فضایی الکترونی (ESE) سامانه های مولکولیM و Au-M-Au در شدت میدان های الکتریکی اعمالی مختلف.

اثر اعمال میدان الکتریکی خارجی بر برخی از خواص ارتعاشی سامانه های M و Au-M-Au نیز بررسی شد. تحلیل ارتعاشی این نتایج نشان داد که برخی از خواص ارتعاشی این سامانه های مولکولی (مانند بسامدهای ارتعاشی و ثابت نیرو) به صورت غیرخطی وابسته به ویژگی های میدان اعمالی هستند.

نتیجه گیری

دراین پژوهش، اثر میدان الکتریکی خارجی بر برخی ازخواص الکترونی ساختار یک مولکولی پیشنهادی (شکل ۱)، هم در حالت منزوی (M) و هم در حالت اتصال به اتمهای طلا (Au-M-Au)، با استفاده از نظریه تابعیت چگالی و در سطح نظری-DFT B٣LYP/٦-٣١G مورد مطالعه کوانتومی-محاسباتی قرار گرفت. تحلیل نتایج بدست آمده نشان داد که در بیشتر شدت میدان های اعمالی، اعمال میدان الکتریکی می تواند منجر به جدایی بارهای اتمی، تغییر در مولفه های ممان الکتریک، تغییر در سازوکارگسترش فضایی ابر الکترونی (ESE)، کاهش گاف HLGو به تبع آن افزایش هدایت الکتریکی سامانه های مولکولی مورد مطالعه خواهد شد. همچنین، بررسی اثر الکترود نشان داد در حضور نانوالکترودهای فلزی اتم طلا، هدایت الکتریکی ساختار مولکولی Au-M-Au بصورت محسوسی افزایش یافته است. همچنین تحلیل ارتعاشی این نتایج نشان داد که برخی از خواص ارتعاشی این سامانه های مولکولیبه صورت غیرخطی وابسته به ویژگیهای میدان اعمالی است. در مجموع، انتظار می رود این سیم مولکولی کارائی قابل قبولی در مدارهای نانو الکترونیک داشته باشد.

مرجع ها

[١] S.Ghorai,"*Chemical, physical and mechanical properties of nanomaterials and its applications*"; University of Iowa(٢٠١٣).

[٢] D.Vuillaume,"Molecular Electronics: From Single-Molecule to LargeArea Devices"; *ChemPlusChem*٨٤, (٢٠١٩) ١٢١٥-١٢٢١.

[٣] J. M. Tour, "Molecular Electronics. Synthesis and Testing of Components";*Acc. Chem. Res*٣٣, ٧٩١(٢٠٠٠)-٨٠٤.

[٤] C. Zhan, J. A. NicholsandD. Dixon, "Ionization Potential, Electron Affinity, Electronegativity, Hardness, and Electron Excitation Energy: Molecular Properties from Density Functional Theory Orbital Energies"; *The Journal of Physical Chemistry A* ١٠٧, No ٢٠, (٢٠٠٣) ٤١٨٤-٤١٩٥.

[٥] R .Landauer,"Spatial Variation of Currents and Fields Due to Localized Scatterers in Metallic Conduction"; *IBM Journal of Research and Development*٣٢, No٣, (١٩٥٧) ٢٢٣–٢٣١.

انتقال یک حالت کاملاً درهمتنیده توسط یک نردبان اسپینی لانه زنبوری

عباسی ، محمد؛ معتمدی‌فر ، مصطفی؛ گلشنی، مجتبی
دانشکده فیزیک، دانشگاه شهید باهنر کرمان ، کرمان ، ایران

چکیده

فضای فاز مغناطیسی بسیار غنی و همچنین کاربردهای گسترده نردبان‌های لانه زنبوری که میزبان ذرات با اسپین $\frac{1}{2}$ هستند، سبب شد که کار حاضر به مطالعه این ساختار در انتقال یک حالت کوانتومی اختصاص پیدا کند. به منظور دستیابی به این هدف، از مفهوم درهمتنیدگی استفاده گردیده‌است که بعنوان قلب تپنده حوزه اطلاعات کوانتومی به‌شمار می‌آید. معیار اندازه‌گیری میزان درهمتنیدگی، تابع توافق است که یکی از سنجه‌های بسیار مهم و مطرح در این سال‌ها است. یافته‌های این پژوهش نشان می‌دهد که با افزایش قدرت برهم‌کنشی J_m بین کیوبیت‌های موجود در این ساختار که از نوع برهم‌کنش هایزنبرگ است، می‌توان به یک انتقال کامل دست یافت. از طرف دیگر نشان داده‌شد که هر چه تعداد ذرات سامانه افزایش یابد، قدرت برهمکنشی نیز باید بیشتر باشد تا به انتقال کامل دست یابیم. همچنین مشخص گردید که برای یک نردبان با تعداد N کیوبیت، هر چه J_m مقدار بیشتری داشته باشد فرکانس انتقال بیشتر خواهد شد. در پژوهش پیش رو سامانه‌هایی با تعداد ۱۳۰ و ۱۲۵۰ ذره مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

واژه های کلیدی: انتقال درهمتنیدگی، نردبان لانه زنبوری

Transmission of a completely entangled quantum state by a spin Honeycomb ladder

Abbasi, Mohammad; Motamedifar, Mostafa; Golshani, Mojtaba
Department of Physics, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran

Abstract

The very rich magnetic phase space, as well as the widespread use of honeycomb ladders that host spin $\frac{1}{2}$ particles, led the present work to study this structure in the transmission of a quantum state. In order to achieve this goal, the concept of entanglement has been used, which is considered as the beating heart of the field of quantum information. A measure of entanglement is concurrence that is one of the most significant measure these years. The findings of this study show that by increasing the strength of the interaction J_m between the qubits in this structure, which is of Heisenberg type, a complete transition was achieved. On the other hand, it has been shown that the higher the number of particles in the system, the greater the interaction strength in order to achieve a complete transfer. It was also found that for a ladder with N qubits, the higher the value J_m, the higher the transmission frequency. In the present study, systems with 130 and 1250 particles have been used.

Keywords: entanglement transfer, honeycomb ladder

مقدمه

انتقال حالت‌های کوانتومی با بازده بالا، از یک مکان به مکان دیگر، هدف مهم و مورد نیاز در پردازش اطلاعات کوانتومی است. در واقع، پروتکل‌های ارتباطی کوانتومی، و به ویژه پروتکل‌های توزیع کلید کوانتومی، بدون انتقال حالت‌های کوانتومی از یک مکانی به مکان دیگر نمی توانند کار کنند. بسته به مقاصد مورد نظر و تکنولوژی‌های در دسترس، رهیافت‌های گوناگونی برای انتقال حالت‌های کوانتومی پیشنهاد گردیده‌است. به‌عنوان مثال می‌توان به خاصیت اسپینی ذرات اشاره نمود که نقش حاملین اطلاعات را بازی می‌نمایند. طرح پیشنهادی بوز، زنجیره‌ای از اسپین‌های جفت شده بود که با تحول زمانی می توانست در انتقال حالت‌های کوانتومی نقش ارزنده‌ای را ایفا کند[۱]. به منظور اجرای مخابرات کوانتومی

کوتاه برد، که در آنها فاصله بین ذرات باید بسیار کم باشد، زنجیره‌های اسپینی بهترین گزینه به حساب می‌آیند. تا مدت‌ها نتایج محاسبات نشان داده بود که برای انتقال کامل اطلاعات در طول زمان زنجیره‌های شامل چهار کیوبیت (ذرات با اسپین $\frac{1}{2}$) سامانه‌های ایده‌آلی هستند[۲]. اخیرا نشان داده شده است که چگونه زنجیره‌های با تعداد بسیار زیادی از اسپین‌ها نیز می‌توانند انتقال دهنده کامل اطلاعات باشند[۳]. در این میان، نشان داده شده است که نقش برهم‌کنش‌های مغناطیسی بین اسپین‌ها بسیار مشهود و مهم است. به منظور توصیف چنین برهم‌کنش‌هایی اغلب از مدل شناخته شده هایزنبرگ استفاده می‌شود. به غیر از زنجیره‌های اسپینی، پیکربندی‌های متفاوت دیگری نیز می‌توانند در این هدف مؤثر باشند. از جمله نردبان‌های اسپینی که زنجیره اسپینی *پاهای* آنها را تشکیل داده که خود پاهای نردبان توسط برهم‌کنش‌های مغناطیسی دیگری، از طریق *پله‌ها* به یکدیگر متصل می‌گردند. یکی از شناخته شده‌ترین این پیکربندی‌ها، نردبان‌های دو پا است که در مرجع [٤] از آن به عنوان انتقال دهنده حالت‌های کوانتومی استفاده گردیده‌است.

نردبان اسپینی دیگری که می‌توان از آن به عنوان انتقال دهنده اطلاعات کوانتومی بهره برد، پیکربندی لانه زنبوری دارد. این ساختار از نقطه نظر فضای فاز مغناطیسی، بسیار غنی از اطلاعات بوده و دارای اهمیت بسیار زیادی در حوزه مواد مغناطیسی شبه یک بعدی می‌باشد[٥]. لازم به ذکر است که محاسبات مربوط به شناخت فضای فاز چنین ساختارهایی بسیار دشوارتر از نردبان‌های دوپا می‌باشد و این به علت ساختار پیچیده آنها است.

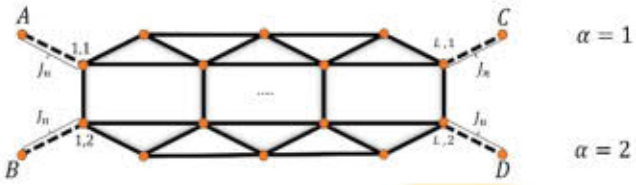
درهمتنیدگی یک پدیده مکانیک کوانتومی بدون تفسیر کلاسیکی است که در آن حالت‌های کوانتومی دو یا چند سامانه، مجبورند با ارجاع به یکدیگر توصیف گردند. درهمتنیدگی کوانتومی فهم پردازش اطلاعات کوانتومی، رمز نگاری و محاسبات کوانتومی را ممکن می‌سازد.

ما در این پژوهش، از یک نردبان لانه‌زنبوری به منظور انتقال یک حالت درهمتنیده بِل، که در زمان اولیه روی کیوبیت‌های ابتدای زنجیره کُد شده است، استفاده می‌نماییم. با در نظر گرفتن رفتار دینامیکی معیار درهمتنیدگی، یک بینش مهم برای درک روند انتقال می‌تواند محقق می‌گردد.

هامیلتونی توصیف کننده یک نردبان لانه‌زنبوری

در ابتدا به معرفی هامیلتونی سامانه پیشنهادی که ساختار آن در شکل (۱) به صورت نمادین رسم شده است، می‌پردازیم.

شکل ۱ : یک نردبان لانه زنبوری



هامیلتونی نردبان لانه‌زنبوری با اسپین‌های $\frac{1}{2}$ که در شکل (۱) مشخص است، البته به استثنای کیوبیت‌های A, B، که به ابتدای نردبان اضافه گردیده‌اند و کیوبیت‌های C, D که در انتها قرار گرفته‌اند، به‌صورت رابطه (۱) داده می‌شود. این رابطه با فرض شرایط دوره‌ای پیوسته در طول نردبان نوشته شده است:

$$H = J_m \sum_{\alpha=1,2}\sum_{j=1}^{L}(\vec{S}_{j,\alpha}.\vec{S}_{j+1,\alpha} + \vec{S}_{j,\alpha}.\vec{S}_{j+2,\alpha}) + J_m \sum_{j=1}^{L}\frac{(1-(-1)^j)}{2}\vec{S}_{j,1}.\vec{S}_{j,2} \quad (۱)$$

در اینجا J_m نشان‌دهنده قدرت برهم‌کنشی هایزنبرگ بین اسپین‌ها است. برای دوری از پیچیدگی‌های غیر ضروری در این کار، تمامی برهم‌کنش‌ها با مقدار مساوی در نظر گرفته شده‌اند. در این ساختار، $\alpha = 1,2$ اندیسِ مربوط به پاهای نردبان است و $j = 1,2,\dots L$ شمارنده پله‌های این نردبان است. همچنین جمله اول در معادله (۱) برهم‌کنش‌ها روی هر پا و جمله دوم اتصال بین پاهای نردبان را نشان می‌دهد. تعداد کل اسپین‌ها $N = 2L$ است.

فرض در نظر گرفته شده این است که دو کیوبیت A و B با برهم‌کنش J_n به ابتدای نردبان و کیوبیت‌های C و D نیز با همین برهکنش به انتهای نردبان متصل می‌گردند، و برهم‌کنش آن‌ها با نردبان با هامیلتونی معادله (۲) توصیف می‌شود:

$$H' = J_n\vec{S}_A.\vec{S}_{1,1} + J_n\vec{S}_B.\vec{S}_{1,2} + J_n\vec{S}_{L,1}.\vec{S}_C + J_n\vec{S}_{L,2}.\vec{S}_D \quad (۲)$$

اینها کیوبیت‌های هدف هستند.

حالت اولیه سامانه، ماتریس چگالی کاهش یافته

حالت اولیه سامانه در $t=0$ با این فرض در نظر گرفته می‌شود که کیوبیت‌های A و B در حالت در هم‌تنیده بل:

$$|\psi\rangle_{AB}=\frac{|0_A1_B\rangle+|1_A0_B\rangle}{\sqrt{2}} \quad (۳)$$

برده و بقیه سامانه در حالت جدا پذیر:

$$|\psi'\rangle=|\underbrace{0\dots0}_{N+2}\rangle \quad (۴)$$

باشد، به‌طوریکه حالت کل سامانه در ابتدا به صورت:

$$|\psi_0\rangle=|\psi\rangle_{AB}\otimes|\psi'\rangle \quad (۵)$$

در نظر گرفته می‌شود. در این نمادگذاری $|1\rangle$، ویژه کت عملگر S_z با ویژه مقدار $\hbar/2$ و $|0\rangle$ ویژه کت همین عملگر با ویژه مقدار $-\hbar/2$ است.

هدف اصلی ما در اینجا بررسی انتقال درهمتنیدگی در طول این نردبان است به طوریکه مشخص گردد در چه زمان‌هایی، این کمیت به کیوبیت‌های آخر این پیکربندی می‌رسد. همچنین نقش اندازه قدرت برهم‌کنشی بین ذرات برای انتقال کامل درهمتنیدگی مورد بررسی قرار می‌گیرد.

در اینجا حالت تحول یافته سامانه با $|\psi(t)\rangle$ نشان داده می‌شود، که با معادله تحول زمانی یک سامانه بسته توصیف گردده‌است، یعنی:

$$|\psi(t)\rangle=e^{-\frac{iHt}{\hbar}}|\psi_0\rangle \quad (۶)$$

اگر $|\psi_0\rangle$ را روی r اُمین کت انرژی $|E_r\rangle$ تصویر نماییم، ضریب C_r به‌دست می‌آید. بدین ترتیب، عملگر هامیلتونی روی کت‌های پایه خودش اثر کرده و فاز $e^{-i\frac{E_rt}{\hbar}}$ تعیین می‌گردد. از طرف دیگر، از انجاییکه کار کردن با پایه‌های استاندارد راحت‌تر است می‌توان تصویر $|E_r\rangle$ روی هر عضو از این پایه‌ها را به دست آورد که ما آن‌را با $C_s=\langle\alpha_s|E_r\rangle$ نشان می‌دهیم. بنابراین رابطه (۶) به صورت عمومی‌تر

$$|\psi(t)\rangle=\sum_{r=1}^{N+4}\sum_{s=1}^{N+4}C_rC_se^{-i\frac{E_rt}{\hbar}}|\alpha_s\rangle \quad (۷)$$

در خواهد آمد. منظور از پایه‌های استاندارد، هر عضوی از مجموعه $\{|000\dots0\rangle,\{000\dots1\rangle,\dots,|11\dots1\rangle\}$ است. البته از آنجاییکه هامیلتونی سامانه مورد نظر با عملگر S_z^t جابجا می‌شود، لذا از این مجموعه فقط پایه‌هایی در معادله (۷) باقی می‌مانند که دارای مقدار $S_z^t=(N+2)(\frac{-\hbar}{2})$ باشند. چراکه حالت اولیه سامانه نیز همین مقدار S_z^t دارد. در کار حاضر، با استفاده از روش قطری سازی کامل، پارامترهای ظاهر شده در رابطه (۷) به‌دست آمده‌اند.

در این مطالعه، برای محاسبه مقدار درهمتنیدگی از معیار توافق (concurrence) استفاده شده‌است که ابتدا توسط ووتر و همکارانش برای محاسبه میزان درهمتنیدگی معرفی گردید[۶] و تا به امروز، از آن در سامانه‌های گوناگونی استفاده شده‌است. اگر تحول یک سامانه تنها در چارچوب پایه‌هایی باشد که در آنها فقط یک کیوبیت در حالت $|1\rangle$ باشد، آنگاه این معیار به طور ساده شده

$$C(t)=2|a_k(t)a_j(t)| \quad (۸)$$

درهمتنیدگی بین کیوبیت‌های j اُم و k اُم را به درستی می‌دهد[۷].

در این رابطه

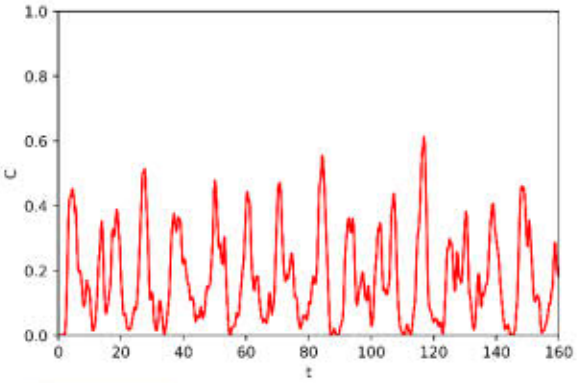
$$a_k(t)=\sum_{r=1}^{N+4}C_r(C_{s=k})e^{-i\frac{E_rt}{\hbar}}$$
$$a_j(t)=\sum_{r=1}^{N+4}C_r(C_{s=j})e^{-i\frac{E_rt}{\hbar}} \quad (۹)$$

اگر مقدار $C(t)$ برابر یک شود یعنی دو کیوبیت مد نظر کاملاً درهمتنیده هستند. مقدار صفر، نشان دهنده عدم درهمتنیدگی و مقدار بین صفر و یک نشان دهنده درهمتنیدگی جزئی است.

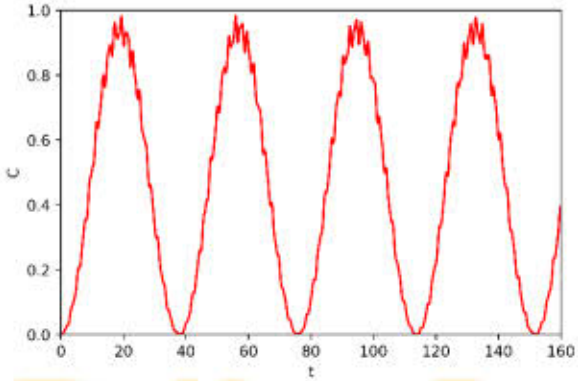
نتایج و بحث

در این بخش، نتایج مربوط به وابستگی زمانی معیار توافق بین کیوبیت‌های آخر نردبان آورده شده است. هر موقع مقدار این کمیت برابر با یک شود انتقال درهمتنیدگی و متناظر با آن، انتقال حالت کوانتومی از دو کیوبیت اول به دو کیوبیت آخر سامانه رخ داده است. لازم به ذکر است که در این محاسبات زمان نسبت به $\hbar/J_n$ و J_m نسبت به J_n بهنجار شده است ($J_n=\hbar=1$).

در شکل (۲) معیار توافق بر حسب زمان برای $J_m=3.4$ رسم گردید. برای محاسبات مربوط به این نمودار تعداد کیوبیت‌های نردبان یانضمام کیوبیت‌های هدف ۱۳۰ انتخاب گردیده است. در این نمودار همچنانکه مشخص است تحول معیار توافق، انتقال کامل را نشان نمی‌دهد. برای همین تعداد ذره، در شکل (۳) مقدار J_m تا اندازه $J_m=23$ افزایش یافته است. همچنانکه از شکل پیداست، با افزایش مقدار J_m انتقال درهمتنیدگی به مراتب بهتر انجام شده است.

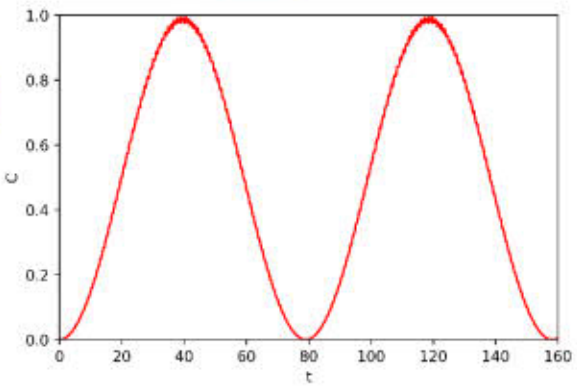


شکل (۲) سیار توافق بر حسب زمان برای $J_m = 3.4$



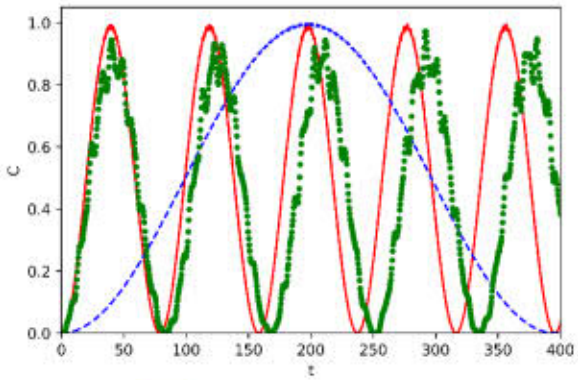
شکل (۳) سیار توافق بر حسب زمان برای $J_m = 23$

در شکل (٤) مقدار برهم کنش را به $J_m = 50$ رساندیم. چنانچه در این شکل هم واضح است افت و خیزهایی که بر روی تابع توافق سوار هستند بسیار کمتر شده‌است. می‌توان قضاوت کرد که انتقال بهتر صورت گرفته است. از طرف دیگر فرکانس انتقال نیز کاهش پیدا کرده‌است که از این نقطه نظر اهمیت دارد که مقادیر بالایی از درهمتنیدگی در مدت زمان بیشتری می‌تواند در کیوبیت‌های اخر به اشتراک گذاشته شود.



شکل (٤) سیار توافق بر حسب زمان برای $J_m = 50$

به منظور بررسی تأثیر تعداد ذرات در فرآیند انتقال درهمتنیدگی، نمودار شماره (٥) آورده شده‌است. در این نمودار خط تیره برای تعداد ۱۳۰ ذره با $J_m = 50$ و نمودار نقطه چین که مربوط به سامانه با تعداد ۱۲۵۰ و با $J_m = 50$ است. که نشانگر این واقعیت است که برای تعداد ذرات بیشتر، نیاز به J_m های بزرگ‌تری است. همچنین خط چین برای سامانه‌ای با تعداد ۱۲۵۰ ذره با $J_m = 251$ است.



شکل (٥) سیار توافق بر حسب زمان برای نردبان با تعداد ۱۳۰ ذره که با خط پررنگ نمایش داده شده و دارای $J_m = 50$ است. نمودار خط‌چین ۱۲۵۰ ذره که دارای $J_m = 251$ است.

نتیجه گیری

در کار حاضر، انتقال یک حالت کوانتومی کاملاً درهمتنیده توسط یک نردبان لانه زنبوری مورد مطالعه قرار گرفته است. مشاهده گردید که با افزایش قدرت برهم‌کنشی بین کیوبیت‌های این ساختار، انتقال درهمتنیدگی بهتر و کامل‌تر انجام می‌گیرد. همچنین با افزایش تعداد ذرات سامانه، برهم‌کنش های مغناطیسی بزرگ‌تری نیاز است تا به انتقال کامل برسیم.

مرجع‌ها

[۱] S. Bose, "*Quantum communication through an unmodulated spin chain*", Physical Review Letters **91**(20), (2003) 207901.
[۲] X. Wang, "*Entanglement in the quantum Heisenberg xy model*", Physical Review A **64**(1), (2001) 012313.
[۳] R. Vieira, and G. Rigolin, , "*Almost perfect transport of an entangled two-qubit state through a spin chain.*" Physics Letters A, **382**(36), (2018) 2586-2594.
[۴] E. Dorrani, H. Safari and M. Motamedifar, "*Study of quantum state transmission across a spin chain and two-leg ladder*", Physica. Scripta. **95,** (2020) 095402.
[۵] Qiang Luo, Shijie Hu, et al., "*Ground-state phase diagram of the frustrated spin-1/2 two-leg honeycomb ladder*", Physical Review B **97**(21), (2018) 214433.
[۶] S. Hill and W. K. Wootters, "*Entanglement of a pair of quantum bits*", Physical Review Letters **78**(26), (1997) 5022.
[۷] M. Motamedifar, "*Dynamical pairwise entanglement and two-point correlations in the three-ligand spin-star structure*", Physica A: Statistical Mechanics and its Applications **483**, (2017) 280.

تاثیر پیش‌ماده‌ی گوگرد بر مورفولوژی و تخلخل نانوساختارهای MoS_2 تهیه شده به روش هیدروترمال

حسنی کبوترخانی ، شیدا؛ مالکی، حامد

دانشکده فیزیک، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران.

چکیده

در این مقاله نانوساختارهای مولیبدن دی سولفید به روش هیدروترمال با استفاده از دو پیش ماده‌ی متفاوت از گوگرد (تیواوره و تیواستامید) سنتز شدند. برای بررسی خواص ساختاری و مورفولوژی نمونه‌ها از پراش سنج پرتو ایکس (XRD)، طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز(FT-IR) و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی(FE-SEM) استفاده شد. همچنین سطح ویژه، حجم و توزیع اندازه‌ی حفره‌های ماده با استفاده از آزمون BET بررسی گردید. نتایج XRD نشان می‌دهد که نانوورقه‌های 2H-MoS2 هر دو نمونه به خوبی سنتز شده‌اند اما نمونه ساخته شده با پیش‌ماده تیواوره بلورینگی بیشتری دارد. تصاویر FESEM مورفولوژی صفحه‌ای را برای نمونه ساخته شده با تیواوره و یک ساختار آگلومره و بهم‌چسبیده مرجان مانند را برای نمونه ساخته شده با تیواستامید تایید می‌کند. نتایج آنالیز BET نیز نشان می‌دهد اکثر حفرها در هر دو نمونه در محدوده‌ی مزوحفره‌ها هستند همچنین سطح ویژه و کسر حفره‌ها در نمونه ساخته شده با تیواوره در مقایسه با نمونه ساخته شده با تیواستامید در بازه‌ی nm ۱۰-۲ افزایش یافته است.

واژه های کلیدی: *مواد دوبعدی، فلزات واسطه دوکالکوژنه، مولیبدن دی سولفید، روش هیدروترمال، خواص ساختاری.*

Study of the effect of sulfure sourse on the morphology and porosity of MoS2 nanostructures prepared by hydrothermal method

Hasani kabotarkhani, Sheida; Maleki, Hamed

Faculty of Physics, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran

Abstract

In this paper, molybdenum disulfide nanstructures were synthesized by hydrothermal method using two different Sulfur sources (thiourea and thioacetamide). To study the structure and morphology of samples, we used X-ray diffractometer, Fourier transform infrared spectroscopy and field emission scanning electron microscope. XRD results show that 2H-MoS_2 nanosheets are well synthesized but sample made with thiourea precursor has more crystallinity. The FE-SEM images confirm the nanosheet morphology for the sample made with thiourea, and a agglomerated coral-like structure for sample made with thiostamide. The results of BET analysis also showed that most of the pores in both samples are in the range of mesopore and the specific surface area and fraction of pores have increased in sample made with thiourea compared to the sample made with thiostamide.

***Keywords**: Two-dimensional material, Transition metal dichalcogenides, Molybdenum disulfide, hydrothermal method, Structural properties*

PACS No. 60.61.70.80.81

مقدمه

در طول دهه‌ی اول قرن ۲۱ام، وجود مواد دوبعدی مسئله‌ی قابل بحثی در جامعه‌ی علمی برد. شبکه‌های دوبعدی کریستالی با

ضخامت تک اتمی توجه بسیاری از دانشمندان را به دلیل کاربردهای عملی و ارزش‌های نظری به خود جلب کرده است. بسیاری از مواد دوبعدی در حالت توده با پیوند قوی داخل صفحات و پیوند ضعیف بین صفحات وجود دارند که می‌توان آنها را لایه‌لایه کرد [۱]. از جمله این مواد می‌توان به گرافین و فلزات واسطه دو کالکوژنه اشاره کرد. در این میان به دلیل مساحت سطح بالا، رسانندگی الکتریکی عالی، ثبات شیمیایی خوب، انعطاف مکانیکی، ظرفیت خازنی بالا و استحکام ذاتی خوب دی سولفید مولیبدن را برای تحقیقات بنیادی و کاربردی در زمینه‌های گوناگون از جمله کاتالیست‌ها، ذخیره سازهای انرژی، سنسورها و دستگاه‌های الکترونیکی از جمله ترانزیستورهای اثر میدانی و مدارهای منطقی فراهم می‌کند [۲]. دی سولفید مولیبدن جزء فلزات واسطه دوکالکوژنه با فرمول MoS_2 است. فلزات واسطه دوکالکوژنه دارای ساختار لایه‌لایه‌اند و فرمول کلی آن‌ها به صورت MX_2 هستند که در آن M یک فلز واسطه از گروه ۴-۱۰ و X یک کالکوژن از گروه ۱۶ است که به لحاظ شیمیایی فعال می‌باشند [۳]. در یک تک لایه‌ی MoS_2، اتم‌های Mo با اتم-های S پیوند کوولانسی برقرار می‌کند به‌طوری که اتم‌های Mo بین دو لایه از اتم‌های S ساندویچ شده است. پیوند بین لایه‌ها هم از نوع وان‌درووالسی است. در مورد MoS_2 در حالت توده‌ای، لایه‌ها می‌توانند به چندین حالت مختلف روی هم قرار بگیرند که رایج‌ترین آن‌ها سه ساختار 1T، 2H و3R است. اعداد نشان دهنده‌ی تعداد لایه-های Mo-S-Mo در یک سلول واحد است [۴]. در این مقاله ساختار 2H برای MoS_2 که دارای تقارن هگزاگونال با جهت‌گیری منشور مثلثی است، به روش هیدروترمال با استفاده از دو پیش ماده متفاوت از گوگرد ساخته شده و مورفولوژی، خواص ساختاری وتحلیل آن‌ها مورد بررسی قرار گرفته است.

روش آزمایش

در این تحقیق نانوساختار MoS_2 به روش هیدروترمال با استفاده از دو پیش ماده‌ی مختلف از گوگرد سنتز شدند. برای سنتز پودر مولیبدن دی سولفید خالص، از سدیم مولیبدات دوآبه ($Na_2MoO_4.2H_2O$)، تیواستامید (C_2H_5NS) و تیواوره (CH_4N_2S) با خلوص بالا به عنوان مواد اولیه استفاده شد. برای نمونه MoS_2-1 مقدار ۳/۰۳ g از $Na_2MoO_4.2H_2O$ و ۱/۹۱ g از CH_4N_2S که با استفاده از روابط استوکیومتری محاسبه شدند، در ۳۵ ml آب دو بار تقطیر شده با استفاده از همزن مغناطیسی حل شدند. پس از آن محلول بی‌رنگ و همگن بدست آمده را به اتوکلاو تفلون با حجم ۵۰ml منتقل کردیم و به مدت ۲۴ ساعت در آون با دمای ۲۰۰°C قرار می‌دهیم. پس از اتمام زمان انجام واکنش و خنک شدن در دمای اتاق محصول سیاه رنگ حاصل را با اب و اتانول چندین بار شست و شو می‌دهیم و رسوب نهایی را در دمای ۸۰°C به مدت ۱ساعت خشک می‌کنیم. برای نمونه MoS_2-2، مقدار ۱/۶ g $Na_2MoO_4.2H_2O$ و ۲/۶۳ g C_2H_5NS را در ۳۵ml آب دو بار تقطیر شده حل کرده و مراحل بالا را تکرار می‌کنیم.

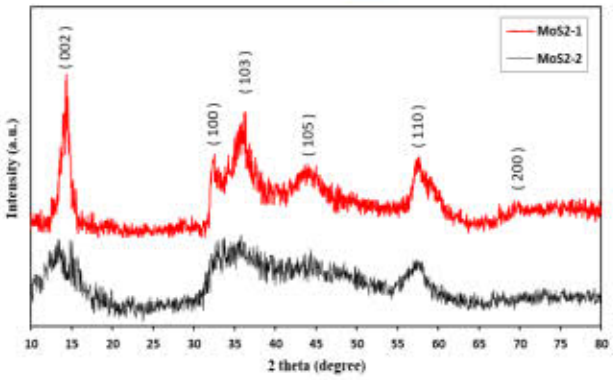
نانوساختارهای سنتز شده با استفاده از تست‌های FE-SEM، BET، XRD و FT-IR تجزیه و تحلیل شدند. برای بررسی خواص ساختاری از طیف سنجی پراش اشعه ایکس با تابش $Cu\text{-}K_\alpha$ ولتاژ ۴۰kv، جریان ۴۰mA و با زاویه روبشی در محدوده‌ی $2\theta = ۱۰^\circ - ۸۰^\circ$ استفاده شد. برای بررسی، تجزیه و تحلیل مورفولوژی نانوساختارهای سنتز شده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی استفاده شد. جهت شناسایی و بررسی گروه‌های عاملی موجود در ساختار نانوساختارهای سنتز شده آنالیز طیف سنجی مادون قرمز بر روی نمونه‌ها در محدوده‌ی طول موج $۴۰۰۰-۴۰۰\ cm^{-1}$ انجام گرفت. همچنین از آزمون BET به منظور بررسی مقدار سطح ویژه، حجم و توزیع اندازه‌ی حفره‌های ماده استفاده می‌شود.

نتایج و بحث

آنالیز پراش اشعه‌ی ایکس (XRD)

در شکل ۱ الگوی پراش اشعه ایکس دو نمونه سنتز شده نشان داده شده است. پیک‌های مشاهده شده برای نمونه ۱ تطابق خوبی با پیک-های استاندارد ساختار شش‌ضلعی MoS_2 خالص با گروه فضایی P63/mmc و ثابت‌های شبکه $a = b = ۳/۱۶Å$ ، $c = ۱۲/۳Å$ در 2θ برابر با ۱۴/۲°، ۳۳/۵°، ۳۶/۵°، ۴۳/۱°، ۵۹/۵° و ۶۹/۸° دارد (مطابق با کارت استاندارد JCPDS card No. 37-1492). برای نمونه۲ هم قله‌های پراش مربوط به این صفحات را داریم با این تفاوت که قله‌ها نسبت به نمونه۱ ضعیف و پهن شده‌اند. این نمونه

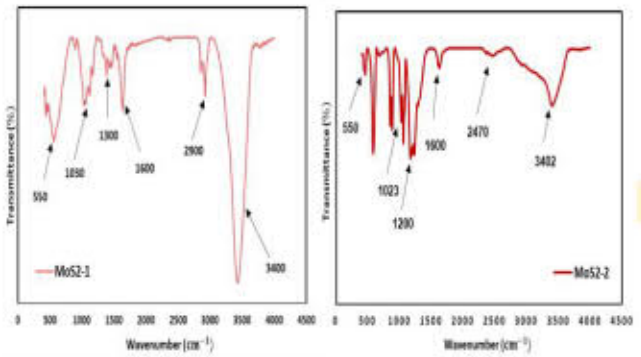
بلورینگی کمتری نسبت به نمونه۱ دارد. هیچ‌گونه فاز ثانویه‌ای در الگوی پراش دونمونه مشاهده نشد که نشان دهنده‌ی خلوص بالای نمونه‌های سنتز شده است. قله‌ی مربوط به صفحه‌ی (۰۰۲) که بیشترین شدت را دارد از پراکندگی بین لایه‌ای Mo-Mo ناشی می‌شود که شدت این قله تعداد لایه‌ها را می‌دهد. قله‌های مربوط به دیگر صفحات ناشی از تداخل درون لایه‌ای است. پهن بودن قله‌های پراش نمونه‌های سنتز شده نشان می‌دهد که این نمونه‌ها متشکل از چند لایه MoS_2 گرافن‌مانند هستند. فاصله‌ی بین صفحات MoS2 برای هر دو نمونه با استفاده از رابطه‌ی براگ برای قله (۰۰۲) در $2\theta = ۱٤/۲^{\circ}$، با استفاده از رابطه‌ی براگ محاسبه می‌شود و برابر با ٦/۲Å است.



شکل۱ : طرح پراش اشعه‌ی ایکس نانوساختارهای MoS_2 ساخته شده با استفاده از دو پیش ماده‌ی مختلف از گوگرد (تیواوره نمونه۱ و تیواستامید نمونه۲) .

آنالیز طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR)

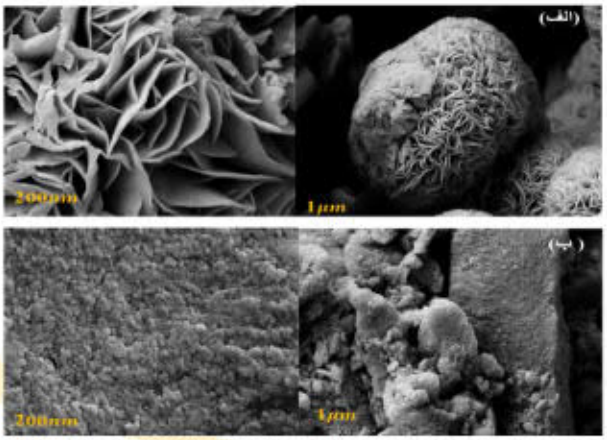
در شکل۲ نمودار طیف سنجی مادون قرمز برای دو نمونه سنتز شده نشان داده شده است. درطیف مادون قرمز هر قله نشان‌دهنده میزان جذب درعدد موج متناظر با آن می‌باشد و توسط یک پیوند شیمیایی مشخص ایجاد می‌شود. در نتیجه عددموج هر قله نشان‌دهنده‌ی حضوریک گروه عاملی خاص در نمونه خواهد بود. برای اطمینان از تغییر نکردن ماهیت ماده و ایجاد گروه‌های عاملی بر سطح نانوصفحات مولیبدن دی سولفید از نمونه طیف تبدیل فوریه مادون قرمز گرفته شد. همانطور که در شکل ۲ نشان داده شده است قله‌های ظاهر شده در $3400 cm^{-1}$ نشان دهنده‌ی گروه عاملی O-H، قله‌های ظاهر شده در $2470 cm^{-1}$ و $2900 cm^{-1}$ نشان‌دهنده‌ی گروه عاملی C-H، قله‌های موجود در $1600 cm^{-1}$مربوط به پیوند C-C و قله‌های ظاهر شده در محدوده‌ی $1300 cm^{-1}$–$1200 cm^{-1}$ مربوط به پیوند C-O است. همچنین قله‌های موجود در محدوده‌ی $1030 cm^{-1}$–$1023 cm^{-1}$ مرتبط با پیوند S-O و قله‌های ظاهر شده در $550 cm^{-1}$ مربوط به پیوند Mo-S است.



شکل۲ : طیف تبدیل فوریه مادون قرمز نانوساختارهای سنتز شده با استفاده از دو پیش ماده‌ی متفاوت از گوگرد

مورفولوژی (آنالیز FE-SEM)

مورفولوژی سطح نمونه به کمک تصاویر FE-SEM برای دو نمونه‌ی سنتز شده با دو بزرگنمایی متفاوت در شکل۳ مورد بررسی قرار گرفت. تصاویر FE-SEM برای نمونه۱ ساختار صفحه‌ای برای نمونه را تایید می‌کند. همانطور که مشاهده می‌شود، این نمونه دارای ساختار گل-مانند است. هر نانوگل MoS_2 از تعداد زیادی نانوگلبرگ تشکیل شده است که به صورت نامنظم با یک فضای خالی بین خود به سمت یک مرکز مشترک جهت ایجاد یک محصول کروی جمع شده‌اند. هر نانوگلبرگ از تعداد زیادی نانوصفحه تشکیل شده است. کمترین ضخامت اندازه‌گیری شده برای نانوگلبرگ‌ها ۲۲/۳۳nm، بیشترین مقدار ضخامت ۲۹/۰۹ nm و میانگین ضخامت نانوبرگ‌ها در حدود ۲٦ nm اندازه‌گیری شد. با توجه به این که فاصله بین نانوصفحات MoS2 ۰/٦٥nm محاسبه شده است می‌توان نتیجه گرفت که میانگین تعداد نانوصفحات در هر نانوگلبرگ حدود ٤۰ نانوصفحه است. تصاویر FE-SEM برای نمونه۲ نشان می‌دهد که ذرات MoS2 جمع شده‌اند که به صورت آگلومره و بهم‌چسبیده یک ساختار مرجان مانند با یک میکروساختار متخلخل را تشکیل می‌دهند. در نتیجه استفاده از پیش‌ماده‌های متفاوت از گوگرد برای ساخت نانوساختارهای MoS_2 بر مورفولوژی نمونه تاثیرگذار است و با استفاده از تیواوره به ساختار متفاوتی از MoS_2 میرسیم.

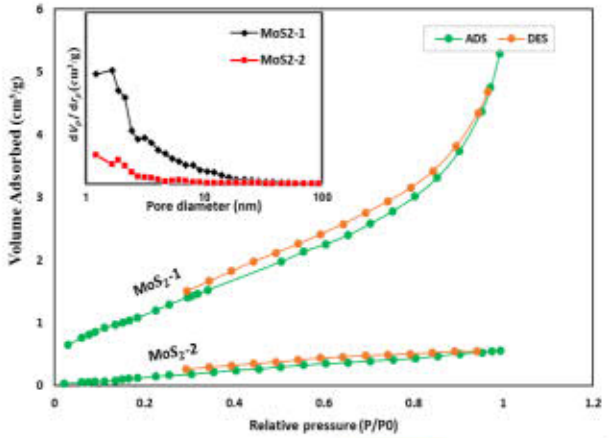


شکل۳ : تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی از دو نمونه سنتز شده (الف) نمونه۱ (ب)نمونه۲ با دو بزرگنمایی متفاوت

آنالیز تخلخل سنجی جذب-واجذب (BET)

در شکل٤ نمودار جذب-واجذب هم‌دمای نیتروژن و توزیع سایز حفره‌ها برای دو نمونه سنتزشده نشان داده شده است. مقدار سطح ویژه بدست آمده از نمودار BET (۰/۰۵< P/ P0 <۰/۳۵) برای نمونه۱ و نمونه۲ به‌ترتیب برابر با ٤/۱۸۷ m^2/g و ۲/۰۳۸ m^2/g است. ایزوترم جذب-واجذب نیتروژن براساس استاندارد IUPAC هر دو نمونه از نوع ایزوترم IV در نظر گرفته شده که مربوط به مواد با ساختار مزوحفره است. در ایزوترم جذب-واجذب می‌توان مشاهده کرد که هر دو نمونه دارای حلقه‌ی پسماند هستند. نوع حلقه‌ی پسماند هر دو نمونه از نوع H_3 است است که این نوع حلقه‌ی پسماند معمولا در جامدات حاوی ذرات متراکم و بهم پیوسته با اندازه و شکل غیریکنواخت است که تشکیل حفره‌هایی به شکل شکاف یا فضای بین صفحات موازی می‌نماید.

طبق نمودار توزیع حفره‌ها می‌توان گفت اکثر تخلخل‌های نمونه‌ها دارای قطر۱۰nm- ۲ هستند. این نشان می‌دهد که اکثر حفره‌ها در محدوده‌ی مزو هستند و مزوحفره‌ها بهترین سایز تخلخل برای انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی هستند. برای نمونه۱ که از پیش‌ماده تیواوره برای ساخت نمونه استفاده شده است کسر حفره‌ها در این محدوده‌ی افزایش یافته است. بنابراین استفاده از پیش‌ماده‌ی مختلف از گوگرد بر روی توزیع حفره‌ها تاثیرگذار است و با استفاده از تیواوره به عنوان پیش‌ماده‌ی گوگرد توزیع حفره‌ها در این محدوده افزایش می‌یابد. در جدول۱ خلاصه‌ی پارامترهای فیزیکی دونمونه‌ی MoS_2 حاصل از جذب-واجذب نیتروژن مشخص شده است.



شکل٤ : نمودار جذب-واجذب هم‌دمای نیتروژن و توزیع سایز حفره‌ها (نمودار داخلی) برای نمونه ۱ و نمونه ۲

جدول۱ : نتایج آنالیز BET برای نمونه‌های سنتز شده

نمونه	سطح ویژه‌ی BET(m^2/g)	حجم کل منافذ (cm^3/g)	میانگین قطر منافذ(nm)
MoS_2-1	٤/۱۷۸	۰/۰۰۸۰۷۱٦	۷/۷۱۰۱
MoS_2-2	۲/۰۳۸	۰/۰۰۰۸۵۵۹	۱/٦۷۹۸

نتیجه گیری

هدف از این پژوهش بررسی اثر استفاده از پیش‌ماده‌های متفاوتی از گوگرد برروی خواص ساختاری و مورفولوژی نانوساختارهای MoS_2 است که به روش هیدروترمال سنتز شده‌اند. نتایج XRD نشان می‌دهد که نانوورقه‌های 2H-MoS_2 با ساختار شش‌ضلعی برای هر دو نمونه به خوبی سنتز شده‌اند. همچنین مورفولوژی صفحه‌ای برای نمونه۱، و یک ساختار آگلومره و بهم‌چسبیده مرجان مانند برای نمونه۲ با استفاده از تصاویر FE-SEM تایید شد. نتایج آنالیز BET نیز نشان داد اکثر حفره‌ها در هردونمونه در محدوده‌ی مزوحفره‌ها هستند و سطح ویژه و کسر حفره‌ها در نمونه۱ در مقایسه با نمونه۲ افزایش یافته است.

مرجع‌ها

[۱] Novoselov KS, Jiang D, Schedin F, Booth TJ, Khotkevich V V., Morozov S V., ym. Proc. Natl Acad Sci USA. 2005;102(**30**):10451–10453.
[۲] Wang QH, Kalantar-Zadeh K, Kis A, Coleman JN, Strano MS. Nat Nanotechnol. 2012;7(**11**):699–712.
[۳] Han MY, Özyilmaz B, Zhang Y, Kim P. Phys Rev Lett. 2007;98(**20**).
[۴] Gupta A, Sakthivel T, Seal S. Prog Mater Sci. 2015;(**73**):44–126.

ساخت و بررسی ویژگی‌های ساختاری، دی‌الکتریکی و ذخیره سازی انرژی در سرامیک پادفروالکتریک $AgNbO_3$

رحیمی، فاطمه ؛ سلیمانی، پریسا ؛ احمدوند، حسین

دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی اصفهان ، اصفهان

چکیده

در این تحقیق سرامیک $AgNbO_3$ به روش واکنش مستقیم حالت جامد ساخته شد. سپس ویژگی‌های ساختاری و دی‌الکتریکی این ماده مورد بررسی قرار گرفت. برای اطمینان از تشکیل فاز ماده، تحلیل پراش پرتو ایکس در دمای اتاق بررسی شد. ریزساختار نمونه به کمک تصاویر FE-SEM تحلیل شد. رفتار گذردهی الکتریکی بر حسب دما و فرکانس در فرایندهای افزایش و کاهش دما، به منظور بررسی گذارهای فروالکتریکی ماده مورد بررسی قرار گرفت. همچنین حلقه پسماند فروالکتریکی نمونه ساخته شده بررسی گردید. نتایج نشان داد که فاز ماده بدون ناخالصی تشکیل شده است و ماده رفتار پادفروالکتریکی از خود نشان می‌دهد، با توجه به حلقه پسماند فروالکتریکی (قطبش بیشینه زیاد و قطبش باقی‌مانده کم)، این نمونه پتانسیل بالایی جهت کاربرد عملی در زمینه ذخیره سازی انرژی دارد.

واژه های کلیدی: دی‌الکتریک؛ پادفروالکتریک؛ ذخیره سازی انرژی؛ $AgNbO_3$؛ سرامیک

Preparation and investigation of structural, dielectric and energy storage properties of the $AgNbO_3$ antiferroelectric ceramic

Rahimi, Fatemeh ; Soleymani, Parisa ; Ahmadvand, Hossein

Department of Physics, Isfahan University of Technology, Isfahan

Abstract

In this investigation, the $AgNbO_3$ ceramic was synthesized by the conventional solid-state reaction method. Then the structural and dielectrical properties of this material were investigated. To ensure the formation of the material phase, X-ray diffraction analysis was performed at room temperature. The microstructure of the sample was investigated using FE-SEM images. The behavior of frequency and temperature dependence of dielectric constant in the warming and cooling was investigated to study the ferroelectric transitions of the compound. Also, the ferroelectric hysteresis loop of the sample was investigated. The results showed that the material is single phase without secondary phases and the material exhibits antiferroelectric behavior. The ferroelectric hysteresis loop (high maximum polarization and low remnant polarization), shows that this sample has a high potential for energy storage application.

Keywords: *Dielectric; Antiferroelectric; Energy storage; $AgNbO_3$; ceramic*

مقدمه

مواد فروالکتریک شامل فروالکتریک‌های معمولی، فروالکتریک‌های واهلشی و پادفروالکتریک‌ها قطبش الکتریکی خودبخودی از خود نشان می‌دهند، که به دلیل رفتار قطبش الکتریکی و ویژگی‌های دی‌الکتریکی منحصر به فردشان، برای کاربردهای مختلف از جمله ذخیره سازی انرژی مورد بررسی قرار گرفته‌اند[1].

از میان این مواد، مواد پادفروالکتریک با اتلاف دی‌الکتریک و قطبش باقی‌مانده کوچک و سرعت شارژ/تخلیه و چگالی ذخیره سازی انرژی قابل بازیابی (W_{rec}) زیاد، مورد توجه بیشتری قرار دارند. چگالی ذخیره سازی انرژی قابل بازیابی به صورت زیر بیان می‌شود:

$$W_{rec} = \int_{P_r}^{P_{max}} E\, dP$$

که در آن P_r و P_{max} به ترتیب قطبش باقی‌مانده و قطبش بیشینه هستند. بیشتر موادی که تا کنون مورد بررسی قرار گرفته‌اند، پاد-فروالکتریک‌های مبتنی بر سرب هستند، اما با توجه به سمی بودن سرب، نگرانی‌های زیادی در رابطه با سلامت انسان و محیط زیست وجود دارد. از این رو پژوهشگران به دنبال کشف مواد بدون سرب جایگزین هستند[2-4]. ماده بدون سرب $AgNbO_3$، که دارای ساختار پروسکایت (الگوی ساختاری ABO_3) است، با دارا بودن فاز پادفروالکتریک، چگالی ذخیره سازی قابل بازیابی نسبتا خوب، قطبش بیشینه و میدان الکتریکی بیشینه‌ی زیاد، قطبش باقی‌مانده کوچک و بازدهی بالا، یکی از کاندیدهای قابل توجه برای جایگزینی مواد مبتنی بر سرب است[1-6]. در این پژوهش به ساخت و بررسی ساختار و رفتار دی‌الکتریکی ماده $AgNbO_3$ پرداخته شده است.

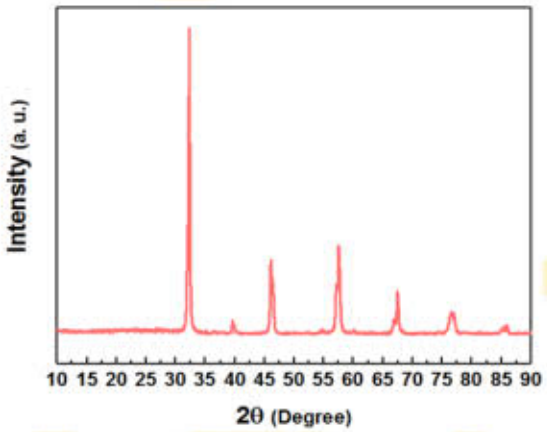
روش‌های ساخت و اندازه‌گیری

در این پژوهش، سرامیک $AgNbO_3$ به روش واکنش مستقیم حالت جامد ساخته شد. از اکسیدهای Ag_2O و Nb_2O_5 به عنوان مواد اولیه استفاده شد. مواد اولیه با توجه به نسبت استوکیومتری، توزین و سپس در ظرف حاوی اتانول به مدت ۲۴ ساعت به وسیلهٔ آسیاب گلوله‌ای آسیاب شد. پس از خشک کردن اتانول مورد استفاده، پودر حاصل به صورت قرص در دمای ۹۰۰°C تحت شار اتمسفر اکسیژن پخت شد. بعد از پخت، مجددا فرایند آسیاب‌کاری انجام شد. سپس قرص‌هایی با ضخامت ۱ mm ساخته شد. قرص‌ها در دمای ۱۱۰۰ °C -۱۰۸۰ تحت شار اتمسفر اکسیژن بازپخت شدند. برای اینکه از تشکیل فاز ماده اطمینان حاصل شود، تحلیل پراش اشعه ایکس (XRD) در دمای اتاق انجام گرفت. ریزساختار نمونه با کمک تصاویر FE-SEM مورد بررسی قرار گرفت. گذارهای فاز فروالکتریکی و وابستگی ضریب دی‌الکتریک به فرکانس با کمک اندازه‌گیری ضریب دی‌الکتریک بر حسب دما و فرکانس با دستگاه LCR متر انجام شد. منحنی قطبش بر حسب میدان الکتریکی (حلقه P-E) ماده در دمای اتاق، بر مبنای مدار Sawyer-Tower بررسی شد.

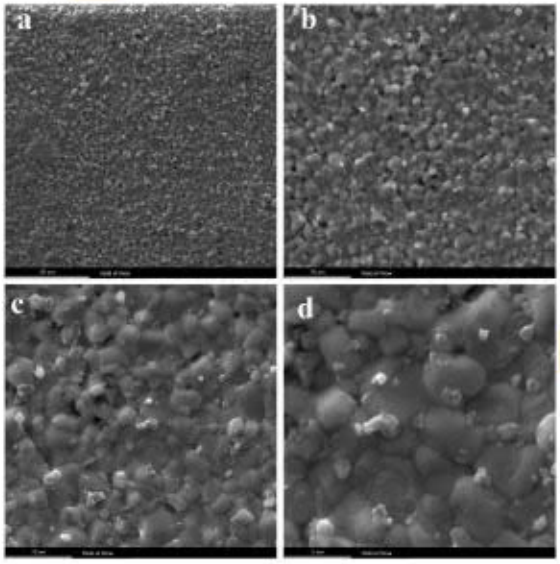
نتایج و بحث

شکل ۱ نمودار پراش پرتو ایکس نمونه را در دمای اتاق نشان می‌دهد. برای تایید تشکیل فاز نمونه، الگوی پراش پرتو ایکس نمونه از ۱۰ تا ۹۰ درجه اندازه‌گیری شده است. با توجه به سایر گزارشات، ساختار پروسکایت نمونه به صورت خالص و بدون فاز ثانویه (ناخالصی) تشکیل شده است[2, 4, 6].

شکل ۲ ریزساختار سطحی سرامیک $AgNbO_3$ را در مقیاس‌های مختلف، ۵۰μm (a) ، ۲۰μm (b) ، ۱۰μm (c) و ۵μm (d) نمایش می‌دهد. میانگین اندازه دانه‌ها در حدود ۳ μm است.



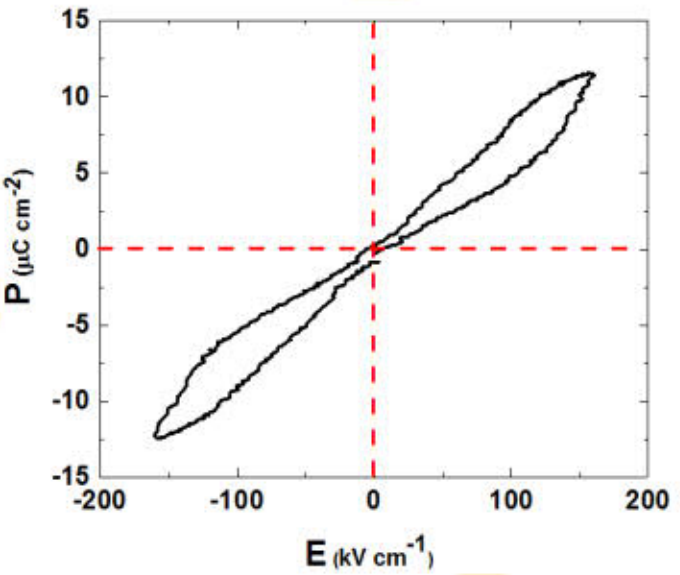
شکل ۱ : الگوی پراش پرتو ایکس نمونه در دمای اتاق.



شکل ۲ : تصویر SEM ماده $AgNbO_3$ در مقیاس‌های مختلف: ۵۰μm (a) ، ۲۰μm (b) ، ۱۰μm (c) و ۵μm (d)

با توجه به اینکه اندازه دانه‌ها در یک محدوده قرار دارد، فرایند آسیاب به خوبی انجام شده است و ماده همگن می‌باشد. همانطور که در تصاویر مشخص است، حفره‌هایی در سطح ماده وجود دارد که نشان‌دهنده آن است که به صورت کامل در کنار هم جفت نشده‌اند و اندکی تخلخل در نمونه وجود دارد.

شکل ۳ حلقه پسماند فروالکتریکی (P-E) نمونه را در دمای اتاق نشان می‌دهد. شکل حلقه پسماند الکتریکی ماده مورد بررسی به صورت حلقه پسماند دوگانه است که نشان دهنده فاز پادفروالکتریک ماده $AgNbO_3$ است[2, 6, 7].

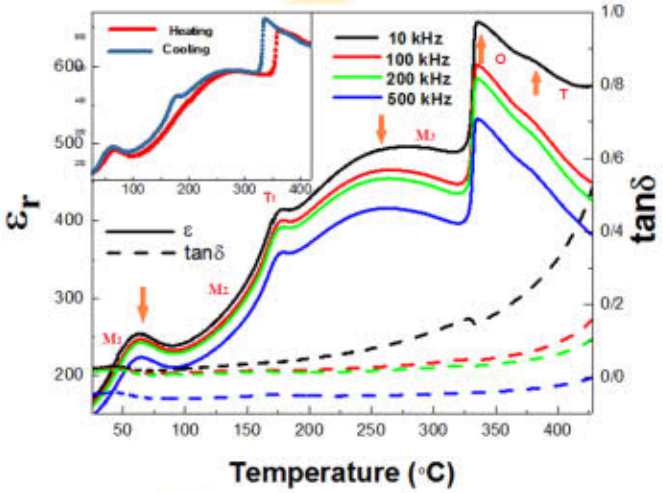


شکل ۳ : حلقه پسماند قطبش-میدان الکتریکی ماده $AgNbO_3$

قطبش بیشینهٔ (P_m) نمونه ساخته شده در حدود $0.12\ \mu C\ cm^{-2}$، میدان الکتریکی بیشینه (E_m) $150\ kV\ cm^{-1}$ و قطبش باقی‌مانده ماده (P_r) در حدود $0.05\ \mu C\ cm^{-2}$ است. همچنین چگالی ذخیره سازی انرژی قابل بازیابی (W_{rec}) نمونه ساخته شده $0.9\ J\ cm^{-3}$ است. با توجه به اینکه مقدار قطبش باقی‌مانده در مواد پادفروالکتریک ایده‌آل صفر است، مقدار غیر صفر آن نمونه مورد بررسی نشان دهندهٔ فاز فروالکتریک یا همزیستی فاز فروالکتریک و پادفروالکتریک است[5].

شکل ٤ وابستگی گذردهی الکتریکی و اتلاف به دما ، طی فرایند سرد شدن، را نشان می‌دهد. اندازه‌گیری‌ها در فرکانس‌های ۱۰، ۱۰۰، ۲۰۰ و ۵۰۰ kHz و در محدوده دمایی ۲۵ تا ٤٥٠ درجه سانتی‌گراد انجام شده است. در منحنی گذردهی الکتریکی ناهنجاری‌هایی دیده می‌شود که مربوط به گذار فازهای متوالی ماده هستند. این گذار فازها از دمای اتاق به ترتیب بصورت زیر دسته‌بندی می‌شود[8]:

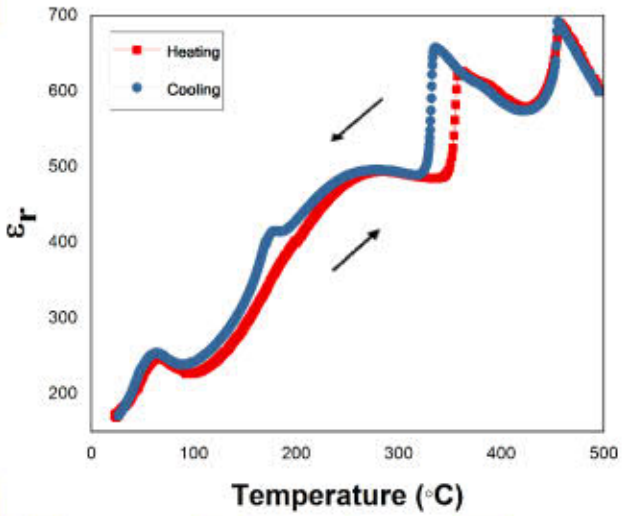
گذار فاز از M_1 (اورتورومبیک فروالکتریک با گروه فضایی $Pmc2_1$) به M_2 (اورتورومبیک پادفروالکتریک با گروه فضایی Pbcm)، گذار فاز از M_2 به M_3 (اورتورومبیک پادفروالکتریک با گروه فضایی Pbcm)، گذار فاز از M_3 به O (اورتورومبیک پاراالکتریک با گروه فضایی Cmcm) و گذار فاز از O به T (تتراگونال پاراالکتریک با گروه فضایی P4/mbm).



شکل ٤ : گذردهی الکتریکی بر حسب دما – اتلاف بر حسب دما طی فرایند سرد شدن

قله‌های مربوط به دمای پایین‌تر در حدود دمای ۶۰°C و ۲۷۰°C به ترتیب به گذار فازهای M_2 - M_1 و M_3 - M_2 مربوط هستند. این گذارها ناشی از جابه‌جایی کاتیونی است. قله‌های مربوط به دمای بالاتر در محدوده دمای ۳۶۰°C و ۳۸۵°C به گذار فازهای O - M_3 و T - O مربوط می‌شوند. این گذارها ناشی از کج شدن هشت وجهی اکسیژن هستند[2, 3, 6-8]. M_1 یک فاز فروالکتریک با فروالکتریسیته ضعیف است درحالیکه M_2 و M_3 فازهای پادفروالکتریک هستند[3, 9]. دمای تغییر فاز M_3-O، دمای کوری مربوط به مادهٔ $AgNbO_3$ است [3]. با توجه داده‌های به دست آمده، مقدار ε_r با کاهش فرکانس، افزایش می یابد. با توجه به

شکل ٤، علاوه بر گذار فازهای $M_2 - M_1$، $M_3 - M_2$ و $O - M_3$ و $T - O$، یک قله دیگر طی فرایند سرد شدن و در محدوده دمایی ۱۸۰°C مشاهده می‌شود درحالیکه این قله در فرایند گرم شدن وجود ندارد. این مسئله در شکل ٥ به خوبی قابل مشاهده است. شکل ٥ وابستگی گذردهی الکتریکی و اتلاف به دما (در فرکانس ۱۰kHz) را طی فرایندهای افزایش دما و کاهش دما نشان می‌دهد.



شکل ٥ : گذردهی الکتریکی و اتلاف بر حسب دما (فرایند افزایش دما و فرایند کاهش دما) در فرکانس ۱۰KHz

قله مشاهده شده در دمای T_f= ۱۸۰°C به دمای یخ زدگی (Freezing temperature) مربوط می‌شود که در آن دوقطبی‌ها به صورت پادموازی در راستای کاتیون‌ها فریز می شوند[4, 6, 7, 9]. در زیر دمای T_f یون‌های Nb^{+5} به صورت پادموازی قطبیده و منظم می‌شوند[4]. بالاتر از دمای انتقال فاز M-O، کاتیون‌های Nb^{+5} به صورت رندوم جهت‌گیری می‌کنند، طی سرد شدن ($T_f < T < T_{M-O}$)، سیستم به فاز M منتقل می‌شود و توزیع جهت‌گیری کاتیون های Nb^{+5} با ۲ جایگاه ترجیحی از ۸ جایگاه غیرمتعادل می‌شود. با کاهش دما، احتمال اشغال ٦ جایگاه دیگر کاهش می‌یابد و در زیر دمای T_f به صفر می‌رسد، در نتیجه یون‌های Nb^{+5} به صورت پادموازی قرار می‌گیرند[9].

نتیجه‌گیری

مقدار چگالی ذخیره سازی انرژی قابل بازیابی (W_{rec}) نمونه ساخته شده ۰/۹ J cm^{-3} است. سرامیک $AgNbO_3$ دارای قطبش بیشینه زیاد و قطبش باقی‌مانده کم است. با توجه به غیر صفر بودن قطبش باقی‌مانده، ماده مورد بررسی دارای دو فاز فروالکتریک و پادفروالکتریک است که با افزایش میدان الکتریکی و دما می‌توان شاهد گذار فازهای متوالی ماده بود. با تغییر دما، ساختار بلوری ماده تغییر میکند.

مرجع‌ها

1. *Cho, S., et al., Strongly enhanced dielectric and energy storage properties in lead-free perovskite titanate thin films by alloying. Nano Energy, 2018. 45: p. 398-406.*
2. *Li, S., et al., Significantly enhanced energy storage performance of rare-earth-modified silver niobate lead-free antiferroelectric ceramics via local chemical pressure tailoring. Journal of Materials Chemistry C, 2019. 7(6): p. 1551-1560.*
3. *Xu, C., et al., La/Mn codoped AgNbO3 lead-free antiferroelectric ceramics with large energy density and power density. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018. 6(12): p. 16151-16159.*
4. *Xu, Y., et al., High energy storage properties of lead-free Mn-doped (1-x) AgNbO3-xBi0. 5Na0. 5TiO3 antiferroelectric ceramics. Journal of the European Ceramic Society, 2020. 40(1): p. 56-62.*
5. *Zhao, L., et al., Lead-free AgNbO 3 anti-ferroelectric ceramics with an enhanced energy storage performance using MnO 2 modification. Journal of Materials Chemistry C, 2016. 4(36): p. 8380-8384.*
6. *Luo, N., et al., Aliovalent A-site engineered AgNbO3 lead-free antiferroelectric ceramics toward superior energy storage density. Journal of materials chemistry A, 2019. 7(23): p. 14118-14128*
7. *Luo, N., et al., Design for high energy storage density and temperature-insensitive lead-free antiferroelectric ceramics. Journal of Materials Chemistry C, 2019. 7(17): p. 4999-5008.*
8. *Moriwake, H., et al., First-principles study of the ferroelectric phase of AgNbO3, in Nanoscale Ferroelectric-Multiferroic Materials for Energy Harvesting Applications. 2019, Elsevier. p. 137-159.*
9. *Gao, J., et al., Antiferroelectric-ferroelectric phase transition in lead-free AgNbO3 ceramics for energy storage applications. Journal of the American Ceramic Society, 2018. 101(12): p. 5443-5450.*

تاثیر هیدروژنه کردن بر ویژگی‌های الکترونی و اپتیکی گالیم نیترید تک‌لایه: مطالعه‌ی آثار بس-ذره ای

کرمی،ایمان ؛ کتابی،سیداحمد

دانشکده فیزیک دانشگاه دامغان ، دامغان

چکیده

مطالعه‌ی حاضر توسط نظریه‌ی تابعی چگالی ، نظریه‌ی اختلال بس-ذره ای و حل معادله‌ی بته-سالپیتر، ویژگی‌های الکترونی و اپتیکی گالیم نیترید تک لایه خالص و هیدروژن دارشده را به طور مقایسه ای مورد تحقیق قرار می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که گالیم نیترید تک لایه در تقریب GW دارای گاف نواری مستقیم ٤.٤٨ الکترون ولت می‌باشد که با هیدروژن دارکردن گالیم نیترید تک لایه، این گاف نواری به مقدار٥.٤٣ الکترون ولت افزایش می‌یابد. تحلیل طیف جذب اپتیکی و اثرات اکسیتونی همچون برهم کنش الکترون-حفره نشان می‌دهد که هیدروژن دارکردن گالیم نیترید تک لایه انرژی بستگی اولین قله‌ی طیف جذب را از ۱/۱۷ الکترون ولت به ۱/۵ الکترون ولت افزایش می‌دهد. نتایج کار حاضر پیشنهاد می‌کند که گالیم نیترید هیدروژن دارشده‌ی تک لایه کاندیدایی جذاب در کاربردهای اپتوالکترونیکی می‌باشد.

واژه های کلیدی: گالیم نیترید تک لایه، تقریب GW ، ویژگی‌های اپتیکی، انرژی بستگی

Effect of hydrogenation on Electronic and optical properties of GaN monolayer: study of many-body effects

Karami, Iman; Ketabi, Seyed ahmad

School of Physics, Damghan University, Damghan,

Abstract

By means of the density functional theory , the many body perturbation theory and solving Bethe-Salpeter equation(BSE),the present study comparatively investigates electronic and optical properties of pristine and hydrogenated GaN monolayer. results show that GaN monolayer has a direct band gap of 4.48 eV within GW approximation, through the hydrogenation of GaN monolayer, this band gap increases to 5.43 eV, the analyzing absorption spectra and excitonic effects such as electron-hole interaction show that hydrogenation of GaN monolayer increases the exciton binding Energy of the first absorption spectra peak from 1.17 ev to 1.5 ev. results of this study suggest that hydrogenated GaN monolayer is a promising candidate for optoelectronic applications.

Keywords: *GaN monolayer, GW approximation, optical properties, binding energy*
PACS No.70

مقدمه

در مقایسه با نیمرساناهای سنتی با گاف نواری غیرمستقیم همچون سیلیکون (۱/۱ الکترون ولت) و ژرمانیوم(۰/۷٤ الکترون ولت)، گالیم نیترید با ساختار ورت زیت دارای گاف نواری مستقیم و پهن در حدود ۳/٤ الکترون ولت می‌باشد[۱] که پیشنهاد می‌کند آن می-تواند ماده ای مناسب برای کاربردهای اپتوالکترونیکی در طیف فرابنفش باشد. در دو دهه‌ی گذشته گالیم نیترید به عنوان ماده ای کلیدی در طراحی و ساخت وسایل اپتوالکترونیکی همچون دیودهای گسیل دهنده‌ی نور و دیودهای لیزری مورد استفاده قرارگرفته است[۲و۳].در میان طیف وسیع نانوساختارها گالیم نیترید تک لایه با ساختار شش ضلعی توجه بسیاری از محققان را به خود جلب نموده است ، پایداری این ساختار تک لایه با استفاده از محاسبات فونونی مورد تایید قرار گرفته است[٤]. داشتن گاف نواری غیرمستقیم در گالیم نیترید تک لایه مانع کاربرد آن در وسایل اپتوالکترونیک می‌شود، به همین دلیل اصلاح شیمیایی ساختار می‌تواند روشی موثر جهت کنترل ویژگی‌های الکترونی و اپتیکی گالیم نیترید تک لایه باشد. تاکنون ویژگی‌های الکترونی و اپتیکی گالیم نیترید تک لایه‌ی عامل دار شده به طور شیمیایی توسط هیدروژن به خوبی مطالعه نشده است. به همین منظور قصد

داریم در این کار پژوهشی با بکارگیری نظریه‌ی تابعی چگالی در ترکیب با اختلال بس‌ذره ای و حل معادله‌ی بته سالپیتر (BSE) ویژگی‌های الکترونی و اپتیکی گالیم نیترید تک لایه‌ی عامل دار شده توسط هیدروژن را مورد بررسی قرار دهیم.

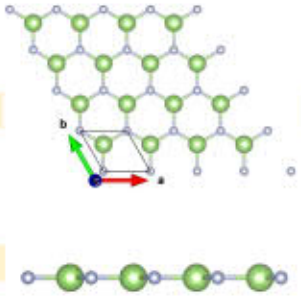
جزئیات محاسبات

به منظور مطالعه ویژگی‌های حالت پایه از نظریه تابعی چگالی اجراشده در بسته‌ی نرم افزاری کوانتوم اسپرسو استفاده شده است. برای توصیف برهم کنش‌های تبادلی همبستگی از تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) با تابعی PBE استفاده می‌کنیم، برهم کنش-های الکترون یون بوسیله‌ی شبه پتانسیل هنجار پایسته توصیف شده است[۵]. توابع موج برحسب امواج تخت با انرژی قطع ۶۰Ry بسط داده شده اند، همه‌ی ساختارها تا زمانی که بیشترین نیروی واردشده روی هر اتم کمتر از $0.01 \frac{eV}{A^\circ}$ شود به طور کامل بهینه شده اند. انتگرال‌های منطقه ی اول بریلوئن برای همه‌ی محاسبات الکترونی بر پایه‌ی روش مونخورست پک، با توزیع نقاط ۱×۱۸×۱۸ انجام شده است. به منظور جلوگیری از برهم کنش دو لایه‌ی مجاور فاصله خلا ۲۰ آنگستروم در جهت عمود بر صفحه به کار برده شده است. .انرژی جذب با استفاده از معادله $E_{ad} = E_T - E_{GaN} - 2E_H$ محاسبه می‌شود که E_T ، E_{GaN} و E_H به ترتیب انرژی کل گالیم نیترید تک لایه هیدروژن دارشده ، گالیم نیترید تک لایه و اتم هیروژن می‌باشند. طبق این معادله، مقدار منفی انرژی جذب پایداری ساختار را نشان می‌دهد. برای مطالعه انرژی شبه ذرات در نظریه‌ی اختلالات بس ذره ای، عملگر خودانرژی وابسته به انرژی، جایگزین پتانسیل تبادلی همبستگی مورد استفاده در محاسبات نظریه‌ی تابعی چگالی (DFT) شده است که این عملگر خودانرژی بر اساس تابع گرین تک ذره ای و برهم کنش کولنی استتار شده محاسبه می‌گردد[۶]. سرانجام با حل معادله‌ی بته سالپیتر براساس انرژی شبه ذرات اثرات اکسیتونی (برهم کنش الکترون حفره) در محاسبات درنظر گرفته شده است[۷]. در محاسبه‌ی انرژی شبه ذرات با استفاده از تقریب G_0W_0 و حل معادله‌ی بته سالپیتر تعداد نوارها ، انرژی قطع، تعداد نقاط K در منطقه‌ی بریلوئن بطور کامل همگرا شده اند.

برای محاسبه طیف جذب اپتیکی از توزیع نقاط ۱×۲۴×۲۴درمنطقه اول بریلوئن استفاده شده است. کار پژوهشی حاضر محاسبات G_0W_0 و حل معادله‌ی بته سالپیتر توسط بسته-ی نرم افزاری یامبو انجام گرفته است.

نتایج

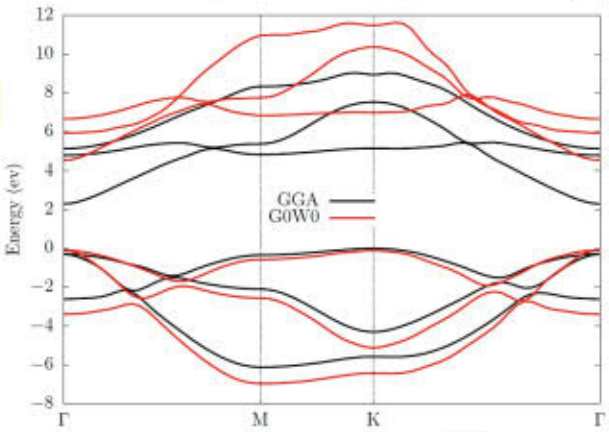
ساختار کریستالی گالیم نیترید تک لایه در شکل (۱) نشان داده شده است ، بعد از بهینه سازی ساختار، زاویه‌ی پیوند Ga-N-Ga (N-Ga-N) معادل با ۱۲۰ درجه تایید می‌کند که اتم‌های گالیم(Ga) و نیتروژن(N) در یک ساختار شش ضلعی تخت به صورت sp^2 ترکیب شده اند. ثابت شبکه و طول پیوند به ترتیب ۳٫۱۹ و ۱٫۸۴ انگستروم می‌باشند که اندازه‌ی این مقادیر در توافق با کارهای تئوری قبلی است[۸].



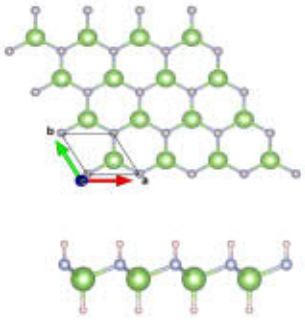
شکل۱: ساختار بهینه شده‌ی گالیم نیترید تک لایه در دو راستای مختلف، گالیم(سبز) و نیتروژن(آبی)

نوارهای انرژی گالیم نیترید تک لایه با استفاده از دو سطح DFT-GGA و G_0W_0 در امتداد جهت‌های پرتقارن منطقه‌ی بریلوئن در شکل (۲) نشان داده شده است. روش $DFT-GGA$ نشان می-دهد که ساختار گالیم نیترید تک لایه ، دارای گاف نواری غیرمستقیمی به اندازه‌ی ۲٫۲۸ الکترون ولت میان نقاط K و Γ منطقه‌ی بریلوئن می‌باشد که این گاف نواری غیرمستقیم به علت تصحیحات خودانرژی ناشی از برهم کنش الکترون الکترون به گاف نواری مستقیمی با مقدار ۴٫۴۸ الکترون ولت در نقطه Γ تغییر می‌کند . در شکل(۳) ساختار کریستالی گالیم نیترید تک لایه-ی به طور کامل هیدروژن دارشده نشان داده شده است. زاویه‌ی پیوند H-Ga-N (Ga-N-H) معادل با ۱۱۱ درجه نشان می‌دهد که گالیم نیترید هیدروژن دارشده‌ی تک لایه دارای ساختاری چین

خورده با بزرگی ۰٫۷۲ آنگستروم می‌باشد. ثابت شبکه‌ی بهینه شده و طول پیوندهای Ga-N ، Ga-H و N-H این ساختار به ترتیب ۱٫۹۸ ، ۱٫۵۵ و ۱٫۰۲ آنگستروم هستند و همچنین مقدار انرژی جذب ۱٫۹ نشان می‌دهد که این ساختار پایدار است.

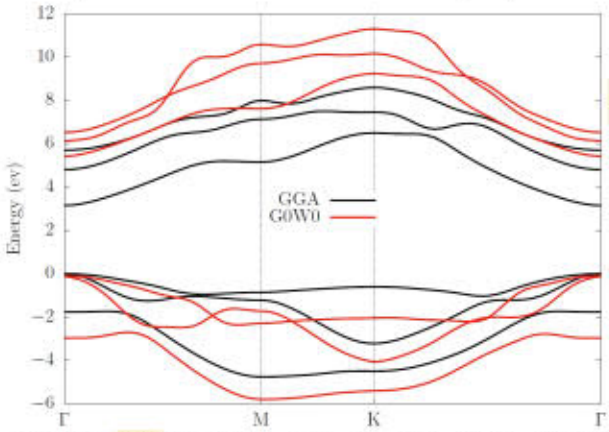


شکل(۲): نوارهای انرژی گالیم نیترید تک لایه در محاسبات GGA (خطوط سیاه) و G_0W_0 (خطوط قرمز)



شکل(۳): ساختار بهینه شده‌ی گالیم نیترید هیدروژن دارشده‌ی تک لایه در دو راستای مختلف. گالیم(سبز) ،نیتروژن(آبی) ، هیدروژن(قرمز)

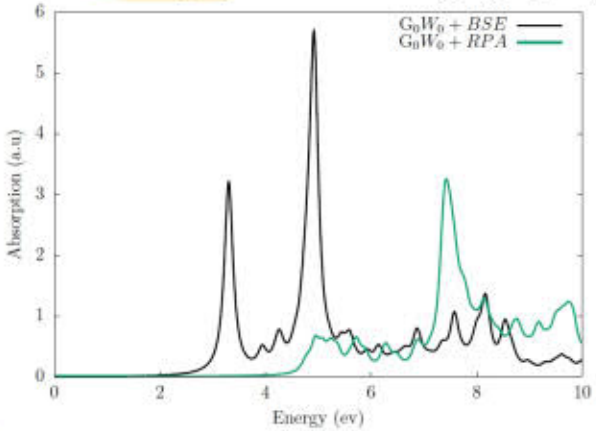
مشخصه های ساختاری همچون ثابت شبکه، بزرگی چین خوردگی گالیم نیترید هیدروژن دارشده‌ی تک لایه در مقایسه با گالیم نیترید تک لایه‌ی تخت، باعث ایجاد ساختارهای نواری کاملا مختلف در هردو ساختار می‌شود. نوارهای انرژی محاسبه شده با استفاده از دو روش $DFT-GGA$ و G_0W_0 در شکل (٤) نشان می‌دهد که گالیم نیترید هیدروژن دار شده‌ی تک لایه دارای گاف نواری مستقیمی در نقطه‌ی Γ منطقه‌ی بریلوئن با اندازه ۳٫۱۵ الکترون ولت در روش $DFT-GGA$ و ۵٫۴۳ الکترون ولت در روش G_0W_0 می‌باشد. این افزایش مقدار گاف در گالیم نیترید هیدروژن دارشده‌ی تک لایه می‌تواند مزیتی برای کاربرد این ساختار در ساخت وسایل اپتوالکترونیکی باشد، به همین خاطر انتظار داریم اختلاف عمده ای میان طیف جذب گالیم نیترید تک لایه و گالیم نیترید هیدروژن دارشده‌ی تک لایه شاهد باشیم.



شکل(٤): نوارهای انرژی گالیم نیترید هیدروژن دارشده‌ی تک لایه در محاسبات GGA (خطوط سیاه) و G_0W_0 (خطوط قرمز)

درشکل(۵) طیف جذب اپتیکی (قسمت موهومی تابع دی الکتریک) گالیم نیترید تک لایه در غیاب برهم کنش الکترون حفره با استفاده از تقریب فاز تصادفی بر مبنای ساختار نواری شبه ذرات (G_0W_0+RPA) و حضور اثرات اکسیتونی با استفاده از حل معادله‌ی بته سالپیتر (BSE+GW) نشان داده شده است. برای مطالعه طیف جذب گالیم نیترید تک لایه و گالیم نیترید هیدروژن دارشده‌ی تک لایه از قطبش نور در راستای موازی با صفحه استفاده شده است. همانطور که در شکل (۵) می‌بینیم مقایسه‌ی طیف جذب در دو روش ذکر شده تایید می‌کند که برهم کنش‌های الکترون حفره باعث انتقال طیف جذب G_0W_0+BSE به سمت انرژی‌های پائین و ظهور تعدادی اکسیتون پیوندی زیر گاف شبه ذرات می‌شود. اولین قله طیف جذب که مطابق با اکسیتون روشن (فعال) از نظر اپتیکی می‌باشد در ۳٫۳۱ الکترون ولت قرار دارد. این اکسیتون پیوندی با انرژی بستگی(که به صورت اختلاف انرژی میان گاف شبه ذره و انرژی اکسیتون تعریف می‌شود) ۱٫۱۷ الکترون ولت بطور عمده به علت گذار نواری بین نوار ظرفیت و رسانش در نقطه‌ی Γ می‌باشد. به منظور بررسی اثر هیدروژن روی ویژگی‌های اپتیکی گالیم نیترید تک لایه طیف جذب گالیم نیترید هیدروژن دارشده ی تک لایه در غیاب و حضور برهم کنش

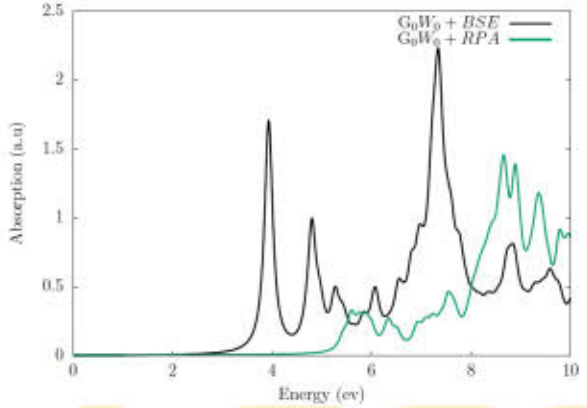
الکترون حفره در شکل (٦) نشان داده شده است. در شکل (٦) اولین اکسیتون پیوندی مطابق با اولین قله در طیف جذب در ۳٫۹۳ الکترون ولت مشاهده شده و این اکسیتون پیوندی با انرژی بستگی ۱٫۵ الکترون ولت به علت گذار نواری در نقطه ی Γ بین نوار ظرفیت و رسانش تشکیل شده است. چنین انرژی بستگی بزرگی از افزایش برهم کنش‌های الکترون حفره به علت افزایش هم پوشانی توابع موج الکترون و حفره حاصل می‌گردد.



شکل(٥): طیف جذب اپتیکی گالیم نیترید تک لایه در غباب(سبز) و حضور(سیاه) برهم کنش‌های الکترون–حفره که به ترتیب مطابق با روش‌های $G_0W_0 + RPA$ و $G_0W_0 + BSE$ می‌باشند.

نتیجه گیری

در این کار پژوهشی ویژگی‌های الکترونی و اپتیکی گالیم نیترید تک لایه و گالیم نیترید هیدروژن دارشده‌ی تک لایه بر پایه‌ی نظریه‌ی تابعی چگالی در ترکیب با نظریه‌ی اختلال بس ذره ای و حل معادله ی بته سالپیتر مورد مطالعه قرار دادیم. نتایج نشان می‌دهد که محاسبات بر پایه تقریب G_0W_0 به علت درنظر گرفتن تصحیحات خودانرژی ناشی از برهم کنش الکترون الکترون مقدار گاف نواری بدست آمده از نظریه‌ی تابعی چگالی را افزایش می‌دهد بطوریکه گالیم نیترید تک لایه در تقریب G_0W_0 دارای گاف نواری مستقیمی به اندازه‌ی ٤٫٤٨ الکترون ولت می‌شود که با عامل دارکردن توسط هیدروژن این گاف نواری به مقدار ٥٫٤٣ الکترون ولت افزایش می‌یابد.نتایج این کار پژوهشی نشان می‌دهد که درنظرگرفتن برهم کنش‌های الکترون حفره که در طیف جذب اپتیکی به دست آمده از روش $G_0W_0 + RPA$ نادیده گرفته شده بود برای توصیف ویژگی‌های اپتیکی ضروری است. تحلیل طیف جذب اپتیکی نشان می‌دهد که هیدروژن دارکردن گالیم نیترید باعث افزایش انرژی بستگی اولین قله‌ی طیف جذب از ۱٫۱۷ به ۱٫۵ الکترون ولت می‌شود. نتایج کار حاضر پیشنهاد می‌کند که گالیم نیترید هیدروژن دارشده‌ی تک لایه با داشتن گاف نواری مستقیم و انرژی بستگی قوی می‌تواند کاندیدایی جذاب برای ساخت وسایل اپتوالکترونیکی در محدوده‌ی فرابنفش باشد.



شکل(٦): طیف جذب اپتیکی گالیم نیترید هیدروژن دارشده‌ی تک لایه در غباب(سبز) و حضور(سیاه) برهم کنش‌های الکترون–حفره که به ترتیب مطابق با روش‌های $G_0W_0 + RPA$ و $G_0W_0 + BSE$ می‌باشند.

مرجع ها

[۱] H. Schulz, K.H. Thiemann, "Crystal structure refinement of AlN and GaN, " *Solid State Commun.* **23** (1977) 815–819.

[۲] S. Pimputkar, J.S. Speck, S.P. DenBaars, S. Nakamura, " Prospects for LED lighting", Nat. Photonics **3** (2009) 3.

[۳] S. Nakamura,"*Background story of the invention of efficient blue InGaN light emitting diodes* , Int. J. Mod. Phys. B. **29** (2015) 1530016

[4] Sahin, H., Cahangirov, S., Topsakal, M., Bekaroglu, E., Akturk, E., Senger, R., Ciraci, S., "*Monolayer honeycomb structures of group-IV elements and III-V binary compounds: First-principles calculations*", Phys. Rev. B, **80** (2009): 155453–155464.

[5] D. R. Hamann, "*Optimized norm-conserving Vanderbilt pseudopotentials*",Phys. Rev. B **88** (2017), 085117

[6] L. Hedin and S. Lundquist. " *Explicit local exchange-correlation potentials*", J. Phys. C: Solid State Phys. **4** (14) (1970) 2064.

[7] M. Rohlfing, and S.G. Louie. "*Electron-hole excitations and optical spectra from first principles*",. Phys.Rev. B **62** (8) (2000) 4927.

[8] A Onen, D Kecik, E Durgun, S Ciraci, " *GaN: From three- to two-dimensional single-layer crystal and its multilayer van der Waals solids*",Physical Review B **93** (8)(2016), 085431

بررسی طیف‌های امپدانس الکتروشیمیایی و اعتبارسنجی آن با استفاده از تبدیلات کرامرز-کرونیگ برای مطالعه مقاومت در برابر خوردگی مس پوشش داده‌شده با نیکل

حلماسادات بهاری ؛ هادی سوالونی

دانشکده فیزیک دانشگاه تهران ، انتهای خیابان کارگر شمالی ، تهران

چکیده

زیرلایه‌های مس را با لایه نازکی از نیکل به روش تبخیر فیزیکی پوشش داده و سپس تحت شار ازت در دماهای مختلف بازپخت کردیم. طبق نتایج AFM تغییرات مورفولوژی با افزایش دمای بازپخت یکنواخت نبوده و تحت تاثیر فرایندهای فیزیکی همچون نفوذ ازت به لایه قرار داشت. رفتار الکتروشیمیایی نمونه‌ها در محلول 0.6 NaCl با استفاده از روش طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) بررسی شد. از تبدیلات کرامرز-کرونیگ (KKT) نیز به منظور تعیین شرایط صحیح خوردگی و بررسی کیفیت داده‌های امپدانس استفاده شد. طبق نتایج این پژوهش، نمونه بازپخت شده در دمای 473K بیشترین مقاومت در برابر خوردگی را به علت اندازه بزرگ دانه و تعداد کمتر مرزدانه‌ها نشان داد.

واژه های کلیدی: خوردگی، زیرلایه مس، امپدانس الکتروشیمیایی، تبدیلات کرامرز- کرونیگ

Investigation of electrochemical impedance spectra and their validation using Kramers-Kronig transformations to study corrosion resistance of nickel-coated copper

Helma Sadat Bahari, Hadi Savaloni

Department of Physics, University of Tehran, Tehran

Abstract

Nickel thin films were deposited on the copper substrates using the physical vapor deposition and post-annealed with nitrogen flow at different temperatures. According to AFM results, the changes in the surface morphology with increasing the annealing temperature were not uniform and could be explained on the basis of physical processes including the penetration of nitrogen into the layer. The electrochemical behavior of the samples in 0.6M NaCl solution was investigated by means of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). In order to determine the true corrosion conditions and investigate the quality of impedance data Kramers-Kronig Transformations (KKT) were used. As a result, the sample annealed in 473 K showed the highest corrosion resistance due to the large grain size and a lower number of grain boundaries.

Keywords: *Corrosion, Copper substrate, Electrochemical impedance, Kramers-Kronig transformations*

PACS No. (81)

مقدمه

مس به دلیل رسانایی الکتریکی و حرارتی زیاد، کاربردهای بسیاری در مبدل‌های حرارتی، محیط دریا و میکروالکترونیک دارد[۱]. یکی از روش‌های حفاظت از خوردگی سطوح، پوشش-های فلزی است که همانند یک سد در مقابل محیط مهاجم عمل می‌کند. در میان روش‌های مختلف تکنولوژی‌های پوشش، لایه نشانی به روش تبخیر فیزیکی (PVD) نقش مهمی را به سبب ملاحظات زیست محیطی ایفا می‌کند. نیکل به علت مقاومت به خوردگی در آلکالین‌ها و هیدروکسیدسدیم مورد توجه بوده است [۲]. پوشش‌های نیتریدی فلزی به علت خواص منحصربه‌فردشان

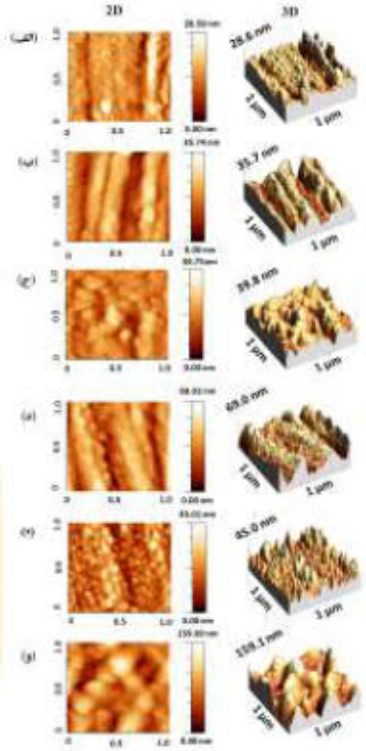
مانند سختی و نقطه ذوب زیاد، پایداری شیمیایی و مقاومت به خوردگی بسیار مورد توجه بوده‌اند[۳و٤]. در این کار به منظور افزایش مقاومت خوردگی مس، نیکل به روش PVD لایه نشانی و سپس بازپخت شد. روش طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) برای مطالعه رفتار الکتروشیمیایی نمونه ها و میکروسکوپ نیروی اتمی(AFM) برای مطالعه مورفولوژی استفاده شد.

روش آزمایش

لایه نیکل با ضخامت ۱۰۰ نانومتر روی سطوح مس به ابعاد $1\times20\times20\ mm^3$ به وسیله لایه‌نشانی پرتو الکترونی (Edwards E19 A3) در دمای اتاق لایه‌نشانی شد و سپس بازپخت تحت گاز ازت در چهاردمای مختلف ٤٧٣ K، ٥٧٣، ٦٧٣ و ٧٧٣ با شار ۳۰۰ sccm انجام شد. داده‌های EIS با استفاده از Ivium در بازه فرکانس 100KHz تا 0.01Hz با دامنه ولتاژ 10 mV در محلول 0.6 M NaCl انجام شد. یک سیستم سه الکترودی شامل پلاتین به عنوان الکترود شمارنده، Ag/AgCl به عنوان الکترود مرجع و نمونه مسی پوشش داده‌شده به عنوان الکترود کار در نظر گرفته شد. همچنین از AFM(BL022, Russia) برای بررسی مورفولوژی سطح استفاده شد.

نتایج و بحث

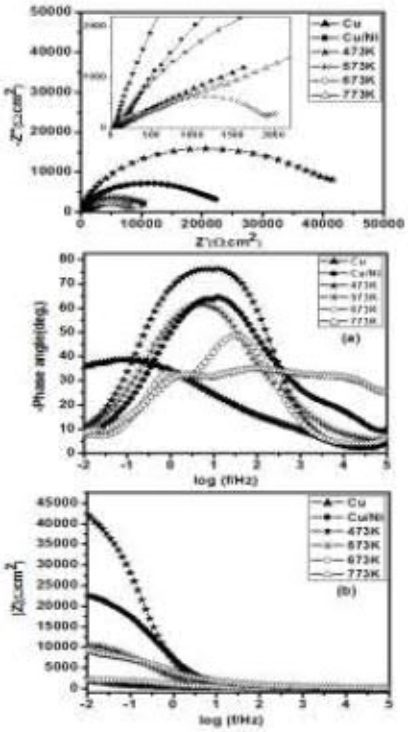
در شکل ۱ تصویر AFM برای سطح زیرلایه مس شامل دانه-های کوچک با تعداد زیاد مرزدانه و شیارهایی است که می‌تواند به دلیل صیقل کردن ایجاد شده باشد. تصویر AFM برای نمونه Ni/Cu دانه‌های کمی بزرگتر را نشان می‌دهد، این در حالی است که شیارهای بزرگتر و پهن‌تر روی سطح نمونه تشکیل شده است. لایه‌نشانی نیکل روی سطح مس بعضی از زمختی‌های سطح را پوشانده است در حالی که گرمایی که از طریق این لایه‌نشانی به سطح منتقل می‌شود، ممکن است باعث تشکیل شیارهای بین مجموعه و دانه‌های جهت‌گیری شده شود و زمختی را افزایش دهد. فرایند بازپخت مورفولوژی سطح نمونه‌ها را تغییر داده است. نمونه بازپخت شده در ٤٧٣ K زمختی کمتری را نسبت به نمونه Ni/Cu بازپخت نشده نشان می‌دهد، در حالی که دانه‌های بزرگتر روی سطح توزیع می‌شوند و شیارها تقریبا ناپدید شده‌اند. به طور کلی این مورفولوژی به همراه فازهای نیترید نیکل ظاهر شده ممکن است دلیل مقاومت بهتر در برابر خوردگی باشد. نمونه بازپخت شده در ٥٧٣ K دانه‌های بسیار کوچک و نیز شیارهایی را نشان میدهد. کاهش اندازه دانه می‌تواند به علت نفوذ ازت در بدنه دانه و تشکیل فازهای نیترید باشد.



شکل ۱: تصویرهای دو بعدی و سه بعدی AFM برای الف) مس پوشش‌داده نشده، ب) نمونه Ni/Cu. نمونه‌های بازپخت شده با شار ازت در دماهای ج) ٤٧٣ K، د) ٥٧٣ K، ه) ٦٧٣ K و و) ٧٧٣ K

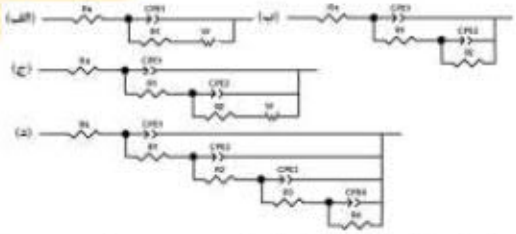
این فرایند می‌تواند ساختار دانه‌ها را تجزیه کند[٥]. با افزایش دمای بازپخت تا ٦٧٣ K دانه‌های بزرگتر که تقریبا به طور یکسان روی سطح نمونه توزیع شده‌اند، تشکیل می‌شوند. در بیشترین دمای بازپخت یعنی ٧٧٣ K ساختار نمونه کاملا تغییر کرده و دانه-های بزرگتر با تعداد کمتر مرزدانه‌ها روی سطح نمونه تشکیل می-شود. اگرچه به علت دره‌های عمیق بین این دانه‌های بزرگ، زمختی سطح این نمونه به ترتیب با چهار و دو برابر نسبت به نمونه‌های بازپخت شده در ٦٧٣ K و ٥٧٣ K افزایش یافته است. این تغییر می‌تواند به طور مستقیم روی نتایج خوردگی اثر بگذارد.

منحنی‌های نایکوئیست، بد و فاز در شکل ۲ نمایش داده شده است. منحنی زیرلایه مس شامل یک حلقه خازنی و امپدانس واربرگ است. طیف‌های امپدانس با توجه به مدارهای معادل درشکل ۳ آنالیز و برازش شدند.



شکل ۲: منحنی‌های الف) نایکوئیست، ب) بد، ج) فاز برای مس پوشش داده نشده و نمونه Ni/Cu و نمونه‌های Ni/Cu بازپخت شده با شار ازت در دماهای مختلف

در مدار با دوثابت زمانی، CPE_1 و R_1 به ترتیب عنصر فاز ثابت پوشش و مقاومت پوشش هستند و CPE_2 و R_2 نیز به ترتیب عنصر فاز ثابت لایه دوگانه و مقاومت انتقال بار هستند. در مدار معادل شامل چهار ثابت زمانی، CPE_1، CPE_2 و CPE_3 و مقاومت‌های متناظرشان مربوط به مشخصات پوشش هستند.



شکل۳: مدارهای الکتریکی معادل الف) مس پوشش داده نشده، ب) نمونه Ni/Cu و نمونه‌های Ni/Cu بازپخت شده در دماهای ۴۷۳ K و ۵۷۳ K، ج)نمونه بازپخت شده در دمای ۶۷۳ K، د) نمونه بازپخت شده در دمای ۷۷۳ K

CPE_4 وR_4 نیز عنصر فاز ثابت لایه دوگانه و مقاومت انتقال بار می‌باشند. پارامترهای حاصل از برازش نتایج EIS با مدارهای معادل در جدول ۱ داده شده است. مشاهده می‌شود که بیشترین و کمترین مقدار مقاومت پلاریزاسیون به ترتیب مربوط به نمونه بازپخت شده در ۴۷۳ K و ۶۷۳ K است. دو عامل زمختی سطح و اندازه دانه به ترتیب کمترین و بیشترین مقدار را در میان همه نمونه‌ها به جز نمونه بازپخت شده در ۷۷۳ K دارند. دانه‌های بزرگتر منجر به تعداد کمتر مرزدانه‌ها/نقص‌ها می‌شود، یعنی مساحت کمتری از زیرلایه در معرض محیط خورنده است. بنابراین، مقاومت به خوردگی نمونه افزایش می‌یابد. برای نمونه بازپخت شده در دمای ۷۷۳ K زمختی سطح نسبت به نمونه بازپخت شده در ۴۷۳ K ، افزایش می‌یابد، هرچند که اندازه دانه آن نزدیک به دو برابر افزایش می‌یابد. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که زمختی سطح یک فاکتور تعیین‌کننده در کاهش مقاومت به خوردگی نمونه بازپخت شده در ۷۷۳K است. همچنین وجود فاز نیترید نیکل می‌تواند مقاومت به خوردگی این نمونه را افزایش دهد. پاسخ امپدانس یک سیستم خوردگی به یک ولتاژ AC کوچک شامل یک قسمت حقیقی $\mathrm{Re}(\omega)$ و یک قسمت موهومی $\mathrm{Im}(\omega)$ است، همان طور که در معادله ۱ نشان داده شده است:

$$Z(j\omega) = \mathrm{Re}(\omega) - jI(\omega) \qquad (۱)$$

برای سیستمی که از چهار شرط خطی، علیت، پایداری و مقادیر محدود پیروی می‌کند، قسمت حقیقی و قسمت موهومی از روابط کرامرز-کرونیگ که در روابط(۲) و (۳) آورده شده است، تبعیت می‌کنند[۶]:

$$\mathrm{Im}(\omega) = \left(\frac{2\omega}{\pi}\right)\int_0^{\infty}\frac{\mathrm{Re}(x)-\mathrm{Re}(\omega)}{x^2-\omega^2}dx \qquad (۲)$$

$$\mathrm{Re}(\omega) = \mathrm{Re}(\infty) + \left(\frac{2}{\pi}\right)\int_0^{\infty}\frac{x\mathrm{Im}(x)-\omega\mathrm{Im}(\omega)}{x^2-\omega^2}dx \qquad (۳)$$

نتایج تبدیلات کرامرز-کرونیگ برای اجزای حقیقی و موهومی امپدانس در شکل ٤ نشان داده شده است. با توجه به نتایج مشخص است که توافق خوبی بین داده‌های EIS و KKT برقرار است.

جدول ۱: پارامترهای الکتروشیمیایی حاصل از نتایج EIS برای مس پوشش داده نشده، نمونه Ni/Cu و نمونه‌های Ni/Cu بازپخت شده با شار ازت در دماهای مختلف

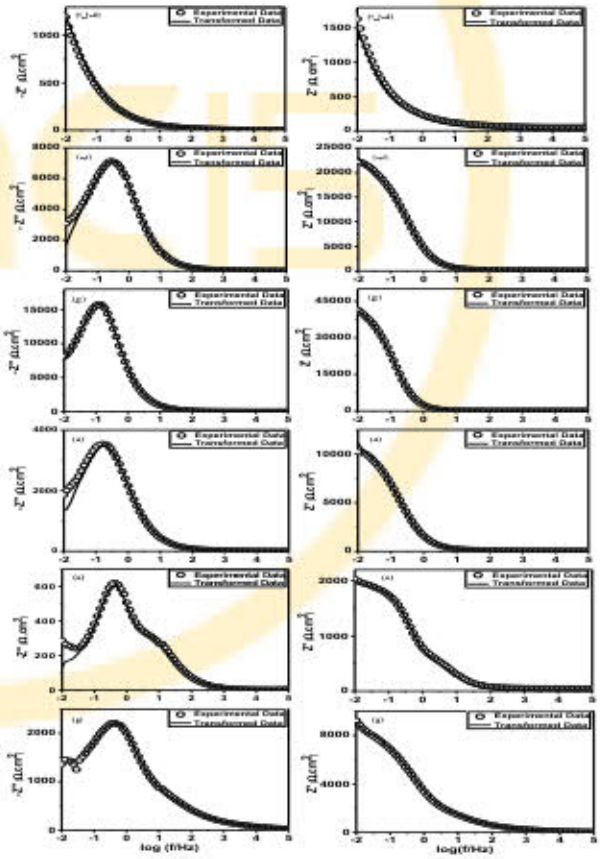
نمونه	Cu	Ni/Cu	Ni/Cu	Ni/Cu	Ni/Cu	Ni/Cu
T(K)	پوشش‌داده‌نشده	بازپخت‌نشده	۴۷۳	۵۷۳	۶۷۳	۷۷۳
$(\Omega.cm^2)R_s$	۴۸,۵۵	۵۱,۹۱	۴۹,۵۸	۴۹,۰۷	۵۰,۳۴	۴۰,۰۱
$(\Omega^{-1}cm^{-2}s^n)CPE_1$	۱,۶۷×۱۰$^{-۳}$	۲,۰۹×۱۰$^{-۵}$	۲,۶۶×۱۰$^{-۵}$	۷,۴۴×۱۰$^{-۵}$	۷,۴۱×۱۰$^{-۵}$	۹,۳۶×۱۰$^{-۶}$
n_1	۰,۴۲	۰,۶۷	۰,۸۹	۰,۶۸	۰,۷۸	۰,۵۹
$(\Omega.cm^2)R_1$	۱۰۶۴	۱۵۴,۶	۲۸۴۴۱	۱۶۸,۱	۸۲۶,۷	۲۷۹,۲
$(\Omega^{-1}cm^{-2}s^n)CPE_2$	----	۱,۰۱×۱۰$^{-۵}$	۸,۷×۱۰$^{-۵}$	۱,۵۹×۱۰$^{-۵}$	۳×۱۰$^{-۴}$	۴,۶۵×۱۰$^{-۵}$
n_2	----	۰,۸۶	۰,۳۸	۰,۹۳	۰,۹۹	۰,۴۹
$(\Omega.cm^2)R_2$	----	۲۲۷۷۹	۲۶۵۵۹	۱۱۱۳۱	۹۶۹,۵	۴۲۲۹
$W(\Omega^{-1}cm^{-2}s^{0.5})$	۳,۸×۱۰$^{-۴}$	----	----	----	۱,۲۳×۱۰$^{-۴}$	----
$(\Omega^{-1}cm^{-2}s^n)CPE_3$	----	----	----	----	----	۲,۸۶×۱۰$^{-۵}$
n_3	----	----	----	----	----	۰,۹۴
$(\Omega.cm^2)R_3$	----	----	----	----	----	۴۸۳۵
$(\Omega^{-1}cm^{-2}s^n)CPE_4$	----	----	----	----	----	۱,۱۴×۱۰$^{-۲}$
n_4	----	----	----	----	----	۰,۹۹
$(\Omega.cm^2)R_4$	----	----	----	----	----	۱۳۵۷

نتیجه گیری

زیرلایه‌های مس با لایه نازک نیکل پوشش داده شده و سپس با گاز ازت بازپخت شدند. نتایج حاصل از EIS نشان داد که نمونه بازپخت شده در دمای 473K بیشترین مقاومت خوردگی را نشان داد. همچنین نشان داده شد که توافق خوبی بین داده‌های EIS و KKT برقرار است.

مرجع‌ها

[1] S. Chen, Y. Chen, Y. Lei, Y. Yin, Novel strategy in enhancing stability and corrosion resistance for hydrophobic functional films on copper surfaces, *Electrochemistry communications*, **11** (2009) 1675-1679.
[2] H. Koivuluoto, et al., High-pressure cold-sprayed Ni and Ni-Cu coatings: improved structures and corrosion properties, *Journal of thermal spray technology*, **23** (2014) 98-103.
[3] S. Firouzabadi, M. Naderi, K. Dehghani, F. Mahboubi, Effect of nitrogen flow ratio on nano-mechanical properties of tantalum nitride thin film, *Journal of Alloys and Compounds*, **719** (2017) 63-70.
[4] C. Subramanian, G. Cavallaro, G. Winkelman, Wear maps for titanium nitride coatings deposited on copper and brass with electroless nickel interlayers, *Wear*, **241** (2000) 228-233.
[5] K. Khojier, H. Savaloni, On the annealing temperature, penetration depth of oxygen and film thickness on the DC and AC electrical properties and nano-structure of Ti thin films, *Vacuum*, **84**, (2010),770-777
[6] H.W.i Bode,i *Network Analysis and Feedback Amplifer Design* (D Van Nostrand Company),pp.303–335 (1945)



شکل ٤: تبدیلات کرامرز-کرونیگ بخش‌های حقیقی و موهومی امپدانس برای الف) مس پوشش‌داده نشده، ب) نمونه Ni/Cu. نمونه‌های بازپخت شده در دماهای ج) ٤٧٣ K، د) ٥٧٣ K، ه) ٦٧٣ K و) ٧٧٣ K

تهیه و شناسایی نانو کامپوزیت نانولوله کربن کیتوسان به عنوان حامل دارویی

زارع فیروزی ، قاسم[۱] ؛ قاسمیان ، مطلب؛[۱] ناصری ، مصیب[۲]

[۱] دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد خرم آباد

[۲] گروه فیزیک، دانشگاه آزاداسلامی واحد کرمانشاه

چکیده

این مطالعه بر تهیه نانوکامپوزیت کیتوسان/ نانو لوله‌ی کربن تک دیواره ی و کاربرد آن به عنوان سیستم حامل دارو متمرکز شده است. این نانو کامپوزیت زیستی برای ارزیابی فرمولاسیون به منظور بارگذاری کورکومین استفاده شد. ساختار نانوکامپوزیت با تکنیک های شناسایی طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و عبوری، آنالیز وزن سنجی حرارتی مورد بررسی قرار گرفت. این نانوکامپوزیت به عنوان یک حامل برای اندازه گیری کارآیی به دام افتادن دارو، ظرفیت بارگیری و مطالعه رهایش دارویی دوکسوروبیسین مورد بررسی قرار گرفت. انتشار دارو از حامل در pH ٤,٥ و pH ٧,٥ اندازه گیری شده است، که نشان دهنده یک انتشار مناسب در طی ساعت های اول و به دنبال آن یک انتشار تدریجی دارو بود. نتایج حاکی از آن است که نانوکامپوزیت به عنوان یک حامل از پتانسیل بالایی برخوردار بوده و برای سیستم های انتقال دارو مناسب است

Preparation and identification of chitosan carbon nanotube nanocomposite as a drug delivery system

Zare Firouzi ,Ghasem [۱]; Ghasemian, Motaleb [۱] , Naseri, Mosayeb [۲]

[۱] *Department of Science, Azad University of Khoramabad*

[۲] *Department of Physics, Azad University of Kermanshah*

Abstract

This study focuses on the preparation of chitosan nanocomposite / single wall carbon nanotube and its application as a drug carrier system. This biocomposite was used to evaluate the formulation for curcumin loading. The structure of the nanocomposite was examined by Fourier transform infrared spectroscopy, scanning and transmission electron microscopy images and thermal gravimetric analysis. The nanocomposite was evaluated as a carrier to measure drug trapping efficiency, loading capacity and doxorubicin release study. Drug release from the carrier at pH ٤,٥ and pH ٧,٥. Measured, indicating a proper release during the first hours followed by a gradual release of the drug. The results indicate that the nanocomposite have a high potential as a carrier and is suitable for drug delivery systems.

Keywords: *Nanocomposite, Drug delivery, Nanotube*

مقدمه

نانوکامپوزیت‌ها با انواع گروه‌های شیمیایی مختلف، مولکول‌های کوچک، ماکرومولکول‌ها، پلیمرها و ... به روش‌های شیمیایی گفته شده به سطح نانولوله متصل می‌شوند.که علاوه بر ساخت ترکیبات جدید منجر به اصلاحات زیادی در نانولوله‌ها می‌شوند. در میان ترکیبات مختلف، کیتوسان‌ها و پلیمرهای پرشاخه به علت خواص منحصر بفردشان بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند[۱و۲]. کیتوسان‌ها با محیط‌های بیولوژیکی سازگار

می‌باشند بنابراین مورد توجه قرار گرفته‌اند[۳و٤]. اصلاح نانولوله های کربنی با استفاده از کیتوسان‌ها منجر به مواد هیبریدی جدید با خصوصیات جالبی که هم از کیتوسان‌ها و هم از نانولوله کربنی ناشی می‌شود، می‌گردد. حضور کیتوسان می‌تواند باعث ایجاد حلالیت نانولوله‌های کربنی، کاهش آب گریزی،کاهش تجمع آن‌ها و درنتیجه ازبین رفتن سمیت مواد هیبریدی برای استفاده درسیستم‌های بیولوژیکی و فیزیولوژیکی شود. از طرف دیگر بخش های آب گریز و آب دوست این مواد هیبریدی، منجربه برهمکنش های مؤثری با غشا سلولی شده و می‌توان از آن‌ها به عنوان حامل دارو استفاده کرد. در این مقاله نانولوله‌های کربنی با استفاده از اسید عامل‌دار شده و سپس با سیانوریک اسید ، کیتوسان به سطح آن متصل می‌شود. ماده هیبریدی تهیه شده که شامل یک هسته نانولوله‌ای و لایه کیتوسان‌ها می‌باشد توانایی حمل مواد مختلف به سیستم های بیولوژیکی را دارند. بنابراین تست‌های سنجش سازگاری این مواد با محیط‌های بیولوژیکی به روش‌های مختلف انجام خواهد شد.

تهیه نانو لوله کربنی عامل‌دار شده با کیتوسان

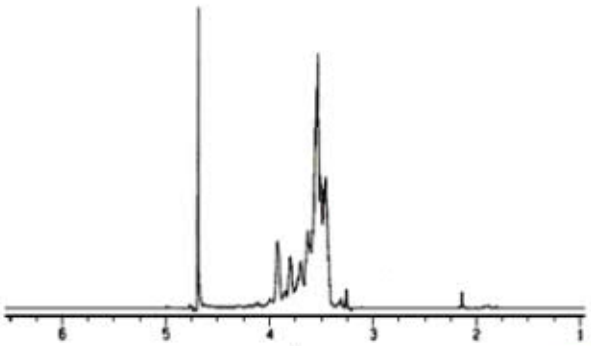
برای تهیه سیستم ابتدا ۲ گرم نانولوله کربنی چند دیواره با قطر ۲۰-٤۰ نانومتر را که با روش CVD سنتز شده به همراه ۳۰ میلی لیتر اسید سولفوریک و ۱۰ میلی‌لیتر اسید نیتریک (نسبت ۳ به ۱) به یک بالن ۱۰۰ میلی‌لیتری انتقال داده شده و به مدت ۲۰ دقیقه آلتراسونیک شد. سپس مخلوط به مدت ۲٤ ساعت در دمای ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد بازروانی و بعد از سرد شدن با استفاده از آب مقطر رقیق گردید. سپس نانو لوله با آب مقطر شستشو داده شد تا pH آن به ۵ برسد. نانولوله‌های کربنی در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد تحت خلأ خشک شدند. در ادامه ۰/۰۵ گرم از آن را وزن کرده و با پنج میلی‌لیتر محلول اشباع متوکسید پتاسیم در متانول به مدت ۲۰ دقیقه در معرض آلتراسونیک قرار داده شد. سپس این مخلوط یک ساعت در دمای محیط و دو ساعت در دمای بازروانی تحت جو نیتروژن بهم زده شدند. مازاد متانول تحت خلأ خارج شده و نانولوله‌های حاصل با متانول خشک چندین بار شستشو داده شد. محلول توسط خلأ کاملاً خشک گردید. در مرحله بعد به آن ۲ گرم بنزن ۱و۳و۵- تری کربوکسیلیک اسید اضافه و به مدت ۲٤ ساعت هم زده شد. محلول باقی ماند. در مرحله بعد رسوب حاصله در پترولیوم اتر (٤۰ میلی لیتر) قرار داده شد و به مدت ۲٤ ساعت درون پترولیوم اتر قرار داده شد و متعاقب آن خشک گردید.

مقدار۰/۵ گرم از کیتوسان در ۵۰ میلی‌لیتر محلول بافر با pH ۵ حل و به نانولوله اضافه شد و به مدت دو روز کاری توسط شیکر هم زده شد و سپس صاف شد و با ۵۰ میلی‌لیتر محلول بافر سدیم استات، ۵۰ میلی لیتر محلول سدیم کلراید و ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر شستشو داده شد. سپس در متانول حل شده و صاف گردید. سپس محلول زیر صافی در استون رسوب داده شد و به مدت ۲ ساعت در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. و در نهایت نانولوله عامل دار شده خالص با راندمان ٦۰ ٪ حاصل شد.

بحث و بررسی

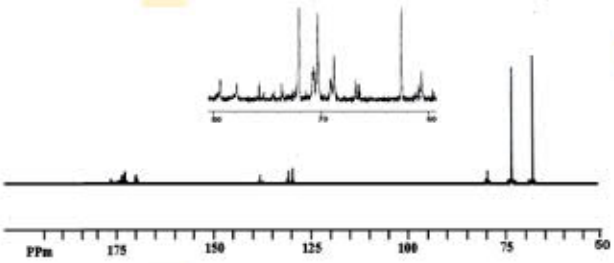
تهیه سیستم‌های جدید از این نانوساختارها علاوه بر مزیت سازگاری وحلالیت در محیط آبی، بارگیری حمل و آزادسازی موردقبول تری نسبت به سیستم های اولیه خواهند داشت. در این مطالعه، بیوپلیمر کیتوسان را بر روی نانولوله کوپل کرده ایم (شکل ۱) سپس با تغییر خواص فیزیکی و شیمیایی نانولوله نقش بیولوژیکی آن را بررسی نموده ایم. در این مقاله به بررسی و شناسایی حامل سنتز شده CNT-Tr-Cs و سیستم دارو رسانی آن CNT-Tr-Cs-DOX با استفاده از تکنیک‌های FT-IR، UV-Vis، NMR، TGA و .... می‌پردازیم.

شکل ۲ طیف FT-IR مربوط به نانولوله چند دیواره قبل از باز شدن و بعد از باز شدن را نشان داده است. ملاحظه می‌شود، که نانولوله باز نشده بدون گروه عاملی، در هیچ ناحیه‌ای جذب ندارد. از طرفی طیف جذبی نانولوله باز شده توسط اسید، باند جذبی مربوط به گروه هیدروکسیل در ناحیه $3440\ cm^{-1}$، گروه کربونیل در ناحیه جذبی $1700\ cm^{-1}$و باند جذبی C=C نانولوله‌های کربنی در ناحیه بین $1400cm^{-1}$ -۱۵۹۰ مشاهده می‌شود. در طیف جذبی IR این مواد هیبریدی، باند جذبی مربوط به گروه عاملی هیدروکسیل کیتوسان در $3000\ cm^{-1}$ تا۳٤٤۰ و پیوندهای کربن– کربن دوگانه نانولوله‌های کربنی در باند جذبی $1630cm^{-1}$ ظاهر شده است. باند جذبی مربوط به پیوندهای کربن–کربن آلیفاتیک در $2900cm^{-1}$ و پیوند C-O اتری در ناحیه $1120\ cm^{-1}$ ظاهر شده است.



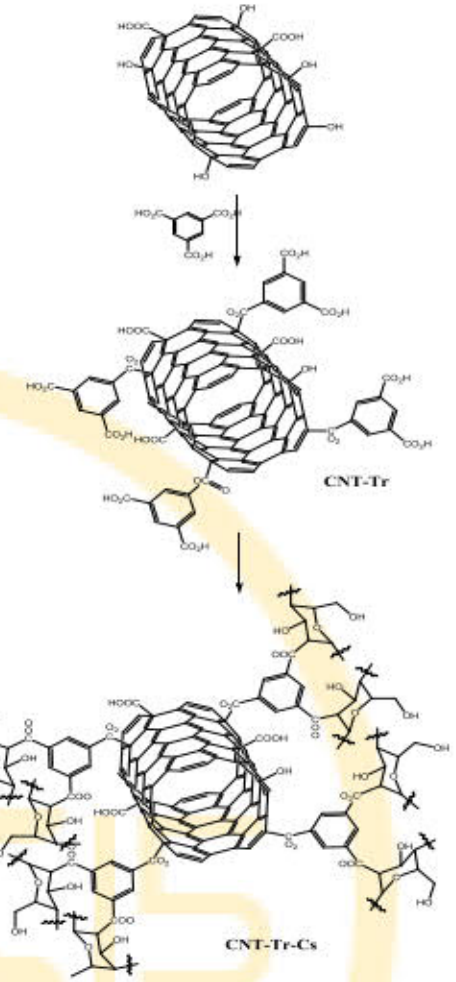
شکل۳ : طیف ^{1}H NMR مربوط به CNT-Tr-Cs

طیف CNMR (شکل ٤) مربوط به CH_2 ، CHOH و CH_2OH کیتوسان سیگنال‌های مشخصی در ناحیه ppm ٦٠ تا ٨٠/٨ نشان می‌دهد. سیگنال‌های ضعیفی برای پیوند دوگانه کربن–کربن مربوط به نانولوله‌های کربنی در ناحیهppm ١٢٩– ١٤٣ و کربن گروه‌های کربونیل روی سطح نانولوله کربنی باز شده در نواحی ppm ١٧٠– ١٨٠ به‌طور واضح دیده می‌شود.

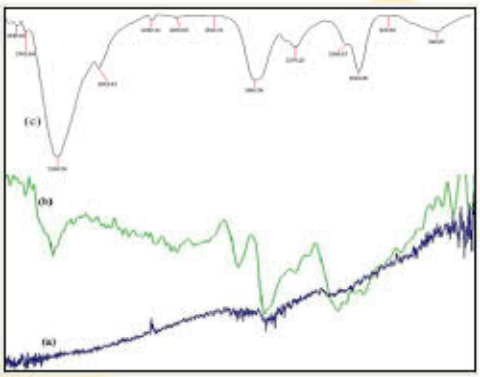


شکل٤ : طیفCNMR مربوط بهCNT-Tr-Cs

در ترموگرام TGA مربوط به CNT-Tr-Cs دومنطقه وزن کاهش یافته مشاهده می‌شود. اولین منطقه (بین ١٠٠ °C – ٣٦٠) مربوط به از دست دادن زنجیرهای پلیمری است. دومین منطقه (بالاتر از ٣٦٠ °C) مربوط به کاهش وزن در اثر تجزیه شدن تدریجی نانولوله-های کربنی می‌باشد. وزن کاهش یافته اصلی بین ٣٤٠ °C– ٤١٠ اتفاق می‌افتد. وزن کاهش یافته درناحیه بعد از ٤٥٠ °C مربوط به اکسیداسیون بقایای نانولوله‌های کربنی در اثرحرارت است. (شکل ٥)

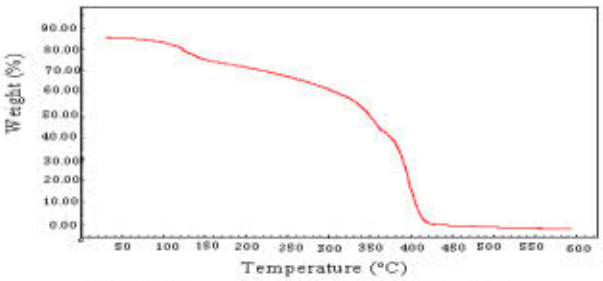


شکل ١ : روند سنتز ترکیب CNT-Tr-Cs



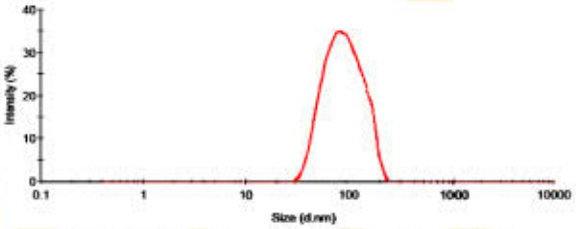
شکل ٢: طیف IR مربوط به a) نانولوله کربنی بسته b) نانولوله کربنی باز و c) ترکیب CNT-Tr-Cs .

در طیف ^{1}H-NMR مربوط به CNT-Tr-Cs ،پروتون‌های متیلن ومتین کیتوسان، به صورت یک پیک پهن در ناحیه بین ٣/١ تا ٣/٩ مشاهده می‌شوند و پروتون‌های هیدروکسیل به صورت یک سیگنال در ناحیهppm ٤/٨ دیده می‌شود.(شکل ٣)



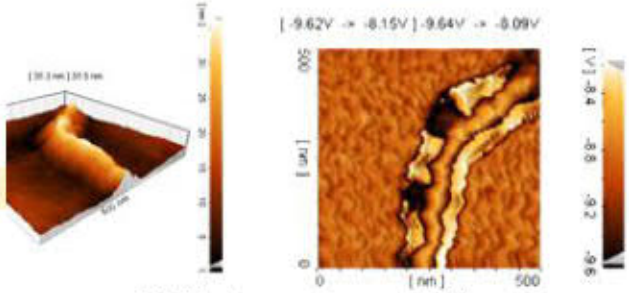
شکل۵ : طیف TGAمربوط به ترکیب CNT-Tr-Cs

براساس دیاگرام DLS ، اندازه میانگین قطرCNT-Tr-Cs تقریباً در حدود ۱۰۰ نانومتربود. این نتیجه با اندازه نانولوله اکسید شده اختلاف زیادی دارد. این اختلاف می‌تواند به برهمکنش‌های ثانویه بین گروه‌های عاملی هیدروکسیل کیتوسان متصل شده به قسمت‌های مختلف نانولوله وگروه‌های عاملی کربوکسیلیک اسید بر روی نانولوله و یا π-π Stacking باشدکه باعث انعطاف پذیری در ساختار آن‌ها وکاهش ابعاد شان در آب می‌شود.



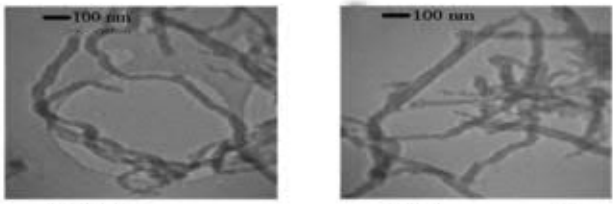
شکل۶ : دیاگرام DLS مربوط به ترکیب CNT-Tr-Cs.

در تصویرAFM نانومواد هیبریدی، پیچش بیوپلیمرکیتوسان پیرامون نانولوله کربنی دیده می شود.از طرفی دانسیته پلیمر در طول محور نانولوله کربنی ثابت نیست و در برخی از قسمت‌ها صفر است که علت آن ایجاد نقص روی سطح نانولوله کربنی اصلاح شده است.(شکل ۷)



شکل۷ : تصویر TEM نانومواد هیبریدی CNT-Tr-Cs

در تصاویر TEM دیده می‌شود که در اثر حضور بیوپلیمر با نانولوله-های کربنی، کنفورماسیون نانولوله‌های کربنی تغییر محسوسی پیدا کرده و به‌صورت رشته‌های انعطاف پذیریدرآمده است. (شکل ۸)



شکل۸ : تصویر TEM مربوط به نانومواد هیبریدی CNT-Tr-Cs

نتیجه گیری

نتایج مطالعات نشان می‌دهد که نانومواد هیبریدی سنتز شده می‌توانند انتخابی مطمئن جهت حمل دارو با ظرفیت بالا می‌باشد. همچنین عامل‌دار شدن نانولوله منجربه تبدیل نانولوله پایدار و زیست‌سازگار شود.

مرجع ها

[۱]L. Roschier, J. Penttila, M.Martin, P. Hakonen, M. Poalanen, T. Tapper, *Applied Physic Letter* ۱۹۹۹, ۷۲۸, ۵, ۷۵.

[۲]. H. W. Kroto, J. R. Health, S. C. O. Brein, R. F. Curl, and R. E. Smalley, *Nature*, ۱۹۸۵, ۱۶۲, ۳۱۸.

[۳]. D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. Devries, G. Gorman, R. Savoy, R. Beyer, *Nature*, ۱۹۹۳, ٦۰۵, ۳٦۳.

[۹] A.L. Harkins, S. Duri, L.C. Kloth, C.D. Tran, J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater. ۱۰۲ (٦) (۲۰۱٤) ۱۱۹۹_۱۲۰٦.

[۱۰] H.A. Tajmir-Riahi, NafisiSh, S. Sanyakamdhorn, D. Agudelo, P. Chanphai, Methods Mol. Biol. ۱۱٤۱ (۲۰۱٤) ۱٦۵_۱۸٤.

[۱۱] H. Baniasadi, S.A.A. Ramazani, S. Mashayekhan, Int. J. Biol. Macromol. ۷٤ (۲۰۱٤) ۳٦۰_۳٦٦.

حذف روغن کنجد و نفت سفید از پساب با نانومواد کربنی-گرافنی و ارزیابی به کمک طیف‌سنجی

حقیقی مفرد جغدانی، پروانه ؛ مطهری، حمید ؛ بهجت، عباس؛ خواجه امینیان، محسن

دانشکده فیزیک دانشگاه یزد، یزد

چکیده

دراین پژوهش حذف نفت سفید و روغن کنجد از پساب با استفاده از نانومواد کربنی-گرافنی مورد بررسی قرار گرفته است. به این منظور نانوساختار کربنی- گرافنی ساخته و مورد استفاده قرار گرفت که با توجه به مشخصه‌یابی‌های رامان و FESEM آن، ساختار گرافن چندلایه داشته است. میزان حذف روغن‌ها، از پساب حاوی روغن، توسط این جاذب بر اساس کاهش ارتفاع مخلوط در استوانه مدرج حاوی نمونه و آب انجام گرفت. نتایج نشان می‌دهد که این نانوساختار کربنی- گرافنی چندلایه‌ای، به میزان قابل توجهی در حذف نفت و روغن‌ها از آب تأثیر دارد و به ترتیب روغن کنجد و نفت سفید تا ۲۵ برابر و ۲۰ برابر وزن خود توسط گرافن چند لایه حذف شده است. همچنین نمونه‌ها توسط دستگاه آنالیزور آب به روش طیف‌سنجی UV-Vis مورد ارزیابی قرار گرفت که بیانگر مقدار حذف روغن توسط نانومواد کربنی-گرافنی است.

واژه های کلیدی: *نفت سفید، روغن کنجد، جذب سطحی، نانومواد کربنی -گرافنی*

Graphene-carbon nanostructures adsorption of sesame oil and kerosene from wastewater and spectroscopic evaluation

Haghighi mofrad jaghdani, parvaneh; Motahari, Hamid; Behjat, Abbas; Khajeh Aminian, Mohsen

Department of Physics, University of Yazd, Yazd

Abstract

In this study, the adsorption of kerosene and sesame oil from the wastewater by using carbon-graphene nanomaterial has been investigated. For this purpose, carbon-graphene nanostructure has been synthesized chemically. According to its micro-Raman and FESEM characteristics, the product has a structure of multilayer and few layer graphene. The amount of oil removal from the wastewater by this adsorbent has been evaluated by the reduction of mixture height in the graduated cylinder containing the oil sample and water. The results show that this carbon-graphene nanostructure has a significant effect on the removal of oils from water such as sesame oil and kerosene up to 25 times and 20 times its weight; respectively. The samples have been also evaluated by a water analyzer using UV-Vis spectroscopy, which indicates the amount of oil removal by carbon-graphene nanomaterials.

***Keywords**: Kerosene, Sesame oil, Adsorption, Carbon-graphene nanomaterials*

PACS No. *(78, 81)*

مقدمه

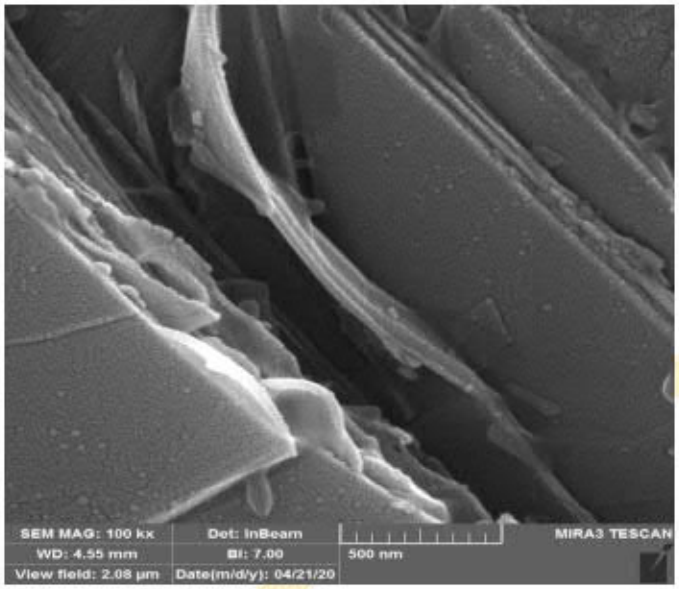
یکی از منابع اصلی آلودگی آب، نشست مواد نفتی و روغنی است. نفت و فرآورده‌های نفتی می‌توانند منابع آب مانند دریاها، اقیانوس‌ها، رودخانه‌ها یا آب‌های زیرزمینی را آلوده کنند. نشت نفت بر سطح آب اقیانوس‌ها و دریاها به دلیل تأثیرات زیست محیطی و اقتصادی نیاز به حذف سریع از آب دارد. به طور کلی، هر جا که مواد نفتی و روغن‌ها تولید، حمل، ذخیره و استفاده شود، خطر نشت آن نیز وجود دارد. روغن، نفت سفید، نفت خام و امثال آنها که درون آب ریخته شده باشد، طعم و بوی نامطلوبی دارد، و آسیب‌های شدیدی به محیط زیست، سلامت و بهداشت وارد می‌کند. روغن ریخته شده در نهایت به اجزای سمی تجزیه و وارد زنجیره‌های غذایی انسان می‌شود و بر سلامتی ما تأثیر

می‌گذارد[۱]. در دهه‌های گذشته، آلودگی و نشست مواد نفتی به دلیل تأثیرات جدی زیست محیطی به یک مسئله مهم تبدیل شده است. بنابراین باید اقدامات لازم برای جلوگیری یا کاهش این نوع آلودگی‌ها و پیامدهای زیست محیطی آنها انجام شود.

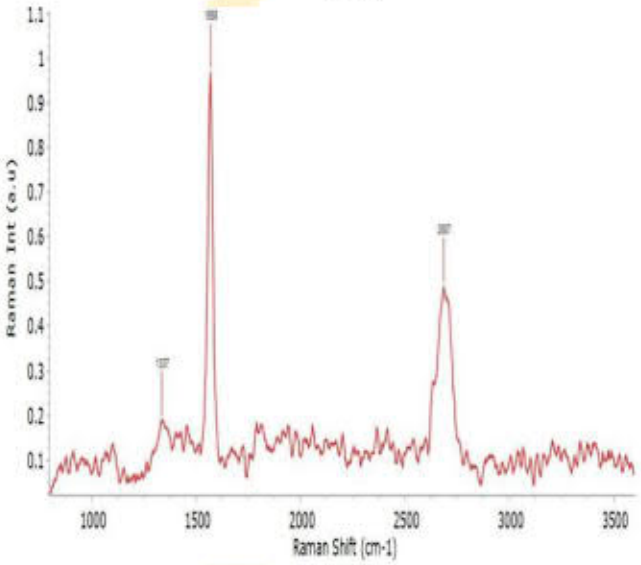
امروزه پاکسازی نفت و روغن از آب به یک مشکل جهانی تبدیل شده است چرا که به سهولت قابل برطرف کردن نیست و از سویی می‌تواند دستگاه‌های تصفیه آب یا غشاهای شیرین‌سازی آب را به سرعت تخریب نماید. حذف و جذب به موقع روغن از پساب چالشی جدی است. در حال حاضر، روش‌های اصلی برای حذف روغن یا نفت نشت کرده عبارتند از: احتراق درجا، مواد پراکنده کننده و لخته‌سازهای شیمیایی، تخریب میکروبی و یا استفاده از جاذب‌های مختلف. در میان این روش‌ها، استفاده از جاذب‌ها، گاهی اوقات موثرترین و بهینه‌ترین روش است زیرا سایر روش‌ها درکنار منافعی که دارند، معایب و آسیب‌هایی نیز دارند. مثلا هدر دادن مقادیر زیادی از منابع نفتی در روش احتراق درجا، طولانی مدت بودن روش تخریب میکروبیولوژیکی، ایجاد آلودگی ثانویه در روش لخته‌سازی برخی از معایب هر یک از این روش‌ها هستند [۲]. یکی از روش‌های کارآمد در زمینه حذف و جذب آلاینده‌های نفتی و روغنی، استفاده از جاذب‌های مبتنی بر نانوساختارهای کربنی مانند گرافن، گرافیت، گرافیت پولکی و دوده گرافیتی است. در کار حاضر، از گرافن چندلایه به دلیل پایداری شیمیایی، نوع ساختار، و کارآیی بالا به عنوان جاذب استفاده شد. همچنین روغن کنجد و نفت سفید به عنوان آلاینده روغنی مورد بررسی قرار گرفتند[۳].

مواد و روش انجام آزمایش

ابتدا گرافن چند لایه به روش شیمیایی ساخته شده و از آن تصاویر FESEM با دستگاه MIRA3-TESCAN و طیف رامان با دستگاه Takram N1-541 در طول موج ۵۳۲ نانومتر گرفته شد که در شکل ۱الف و ب به ترتیب دیده می‌شوند. حذف تقریبی قله ID به همراه FWHM قله I2D در طیف رامان بیانگر شکل‌گیری عمده گرافن چند لایه‌ای با تعداد لایه‌های کمتر از ٦ می‌باشد.



(الف)



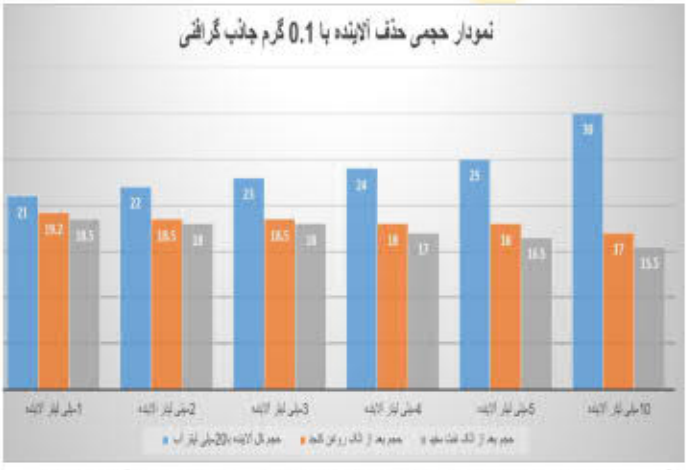
(ب)

شکل ۱ : (الف)تصویر FESEM و (ب) رامان نمونه گرافن چندلایه مورد استفاده در این پژوهش به منظور حذف روغن کنجد و نفت از پساب

روش انجام آزمایش در کار حاضر بدین صورت است که هر کدام از آلاینده‌ها را طبق نسبت‌های ذکر شده در جدول ۱، در استوانه مدرج ریخته و مقدار ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر به آن اضافه کرده و با همزن مغناطیسی کامل هم می‌زنیم، جاذب را اضافه کرده تا کامل به آلاینده آغشته گردد، سپس با استفاده از الک، مخلوط حاصل را صاف کرده و حجم مخلوط آب و آلاینده را در استوانه در مقایسه با حجم بعد از الک را یادداشت می‌نماییم.

جدول۱ : نسبت‌های جاذب گرافنی به آلاینده روغنی در ۲۰ میلی لیتر آب

حجم آلاینده نفتی یا روغنی (میلی لیتر)	جاذب گرافنی(گرم)	حجم قبل از الک نفت سفید یا روغن کنجد با آب (میلی لیتر)	حجم بعد از الک نفت سفید(میلی لیتر)	حجم بعد از الک روغن کنجد(میلی لیتر)
۱	۰,۰۵	۲۱	۱۹	۱۹,۵
	۰,۱		۱۸,۵	۱۹,۲
	۰,۲		۱۸,۲	۱۹,۲
۲	۰,۱	۲۲	۱۸	۱۸,۵
۳	۰,۰۵	۲۳	۱۸,۲	۱۸,۳
	۰,۱		۱۸	۱۸,۵
	۰,۲		۱۸	۱۸,۲
٤	۰,۱	۲٤	۱۷	۱۸
۵	۰,۰۵	۲۵	۱۷	۱۸
	۰,۱		۱٦,۵	۱۸
	۰,۲		۱٦,۲	۱۸
۱۰	۰,۰۵	۳۰	۱٦	۱۷
	۰,۱		۱۵,۵	۱۷
	۰,۲		۱۵,۵	۱۷

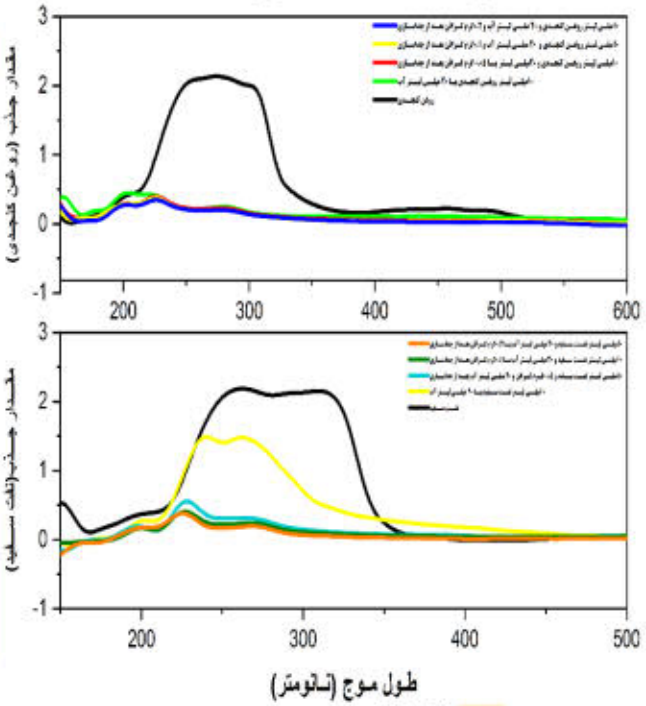


شکل ۲ : نمودار حجمی نفت سفید و روغن کنجد زمانی که مقدار ۰,۱ گرم جاذب گرافنی برای حذف استفاده شد.

بحث و نتیجه‌گیری

ویژگی‌های اصلی در طیف رامان ساختارهای کربنی مبتنی بر گرافیت، وجود نوارهای G و D و مرتبه دوم یا همان قله 2D هستند. موقعیت، شدت نسبی، جابه جایی محل قله و FWHM یا همان پهنای کامل قله در نیم بیشینه برای این سه نوار در همه مواد کربنی تغییر می‌کنند و بنابراین خصوصیات ساختاری و الکترونیکی و ویژگی طیفی نوع ساختار کربنی را منعکس می‌کنند. باند G که در حدود $1580\ cm^{-1}$ است(شکل۱ قسمت (ب))، مربوط به ارتعاشات کششی اتم‌های کربن در یک صفحه است. به عبارت بهتر وجود این نوار با شدت زیاد بیانگر صفحات گرافیتی منظم و شبکه بلوری گرافیت تک بلور منظم است و لذا این باند با افزایش تعداد اتم‌های کربن موجود در لایه‌های مختلف که به حالت ارتعاش کمک می‌کنند، شدیدتر می‌شوند. با این حال، شدت، شکل و موقعیت آن به هرگونه ناخالصی‌های عمدی و ناخواسته حساس هستند. موقعیت و حضور نوار D علاوه بر نمایش مد کششی، بیانگر وجود نقوص بلوری در آرایش اتم‌ها در ساختار شبکه‌های لانه زنبوری گرافیتی است و به عبارتی دیده شدن نوار D به نقص نیز وابسته است و لذا برای نمونه‌های گرافیت تک بلور کامل و گرافن بلوری کامل، نوار D وجود ندارد و در نمونه‌های با نقص هر چه بیشتر، این نوار نیز پرشدت‌تر دیده می‌شود. هرچند شدت و ظهور نوار D وابسته به انرژی تحریک لیزر نیز می‌باشد. به بیان دیگر مدهای G و D هر دو مدهای کششی پیوندی هستند و مد D مد تنفسی ناشی از حلقه‌های شش‌تایی است و I(D)/I(G) بیانگر تعداد حلقه‌ها در لبه دانه است که هرچه صفحات گرافنی کمتر شوند عملا این تعداد حلقه‌های کامل کمتر می‌شوند و لذا شدت مد D کمتر می‌شود و همچنین با کاهش تعداد حلقه‌ها در خوشه‌ها شدت این نوار کاهش می‌یابد[٤]. اما نوار 2D در حوالی $2700\ cm^{-1}$ اتفاق می‌افتد و از نشانه‌های اصلی و تفاوت‌های عمده بین گرافیت و گرافن یعنی لایه‌های بسیار کم صفحات گرافنی موجود در مقایسه با گرافیت، وجود و بارز بودن همین نوار 2D می‌باشد که مکان و شدت نسبی آن در مقایسه با قله G به عنوان نوار گرافیتی، ملاک اصلی در تشخیص انواع گرافن‌های چندلایه، کم‌لایه و نهایتا تک لایه نسبت به گرافیت می‌باشد [۵].

پس از شناخت صحیح و مناسب نوع جاذب، آلاینده روغنی توسط این نوع جاذب از داخل نمونه‌ها جدا و حذف می‌گردد. همانطور که در شکل ۲ دیده می‌شود، نمودارها به خوبی نشان از حذف روغن و نفت می‌دهد بدون آنکه آب را به طور معناداری به خود گرفته باشد. شکل ۳ نیز نمایشگر طیف جذب مخلوط آب با روغن و نفت سفید می‌باشد که بوضوح بیانگر حذف این نوع آلاینده از آب می‌باشد.



شکل ۳: طیف UV-Vis مربوط به نفت سفید و روغن کنجد، ۱۰میلی لیتر روغن کنجد و نفت سفید به همراه ۲۰ میلی‌لیتر آب و ۰.۱، ۰.۲ و ۰.۰۵گرم جاذب گرافنی.

لذا نتایج این پژوهش نشان داد که جاذب کنونی مبتنی بر نانوساختار کربنی-گرافنی چندلایه به خوبی قادر به حذف و جذب روغن کنجد تا ۲۵ برابر وزن خود می‌باشد. در مورد نفت سفید این جذب تا حدود ۲۰ برابر می‌رسد. در مورد مقایسه با سایر مقالات، مرجع (۱) در این مقاله حداکثر مقدار جذب ۸ گرم بر گرم جاذب برای ساقه نیشکر گزارش شده است حال آنکه نمونه پژوهش جاری حداکثر تا ۲۵ گرم بر گرم جاذب، توانایی جذب برای روغن کنجد را داشته است. به نظر می‌رسد این جاذب برای حذف آلاینده‌ها از سطح آب و پساب به دلیل خاصیت آبگریزی، چربی دوستی و پایداری گزینه بسیار مناسبی باشد. همچنین یکی از مشخصه‌های مهم میزان جاذب است که با افزایش جاذب قدرت جذب نیز افزایش یافته است. البته به دلیل وجود گرافن‌های تک لایه و دولایه، مخلوطی از نمونه‌های بسیار کم لایه که جذب آلاینده توسط آنها نیز انجام می‌شود، با روش‌های الک متداول پودر جاذب، مقدار بسیار کمی از آنها از پساب حذف نشده است و اثر خود را در طیف‌های ما (شکل ۳) نشان می‌دهد.

لذا همچنان در حال توسعه فعالیت‌های پژوهشی جهت حذف بهتر این گونه‌ها هستیم، هرچند یکی از روش‌های تحقیقات آتی گروه پژوهشی، ساخت نمونه های اسفنجی و فیلتر از جاذب به جای استفاده از پودر جاذب جهت حذف آلاینده‌هاست که به طور کلی این مشکل نیز مرتفع گردد و آثار جاذب به کلی از پساب حذف شود.

مرجع‌ها

[۱] R. Behnood, B. Anvaripour, N. Jaafarzade Haghighi Fard and M. Farasati; "Application of natural sorbents in crude oil"; Iranian Journal of Oil & Gas Science and Technology **2**, No. 4 (2013) 1-11

[۲] J. Liu and X. Wang; "A new method to prepare oil adsorbent utilizing waste paper and its application for oil spill clean-ups"; *BioResources* **14**, No. 2 (2019) 3886-3898.

[۳] M. Naushad; "*A new generation material graphene: applications in water technology*"; Springer International Publishing, (2019).

[٤]حمید مظهری، ساخت و مشخصه یابی لایه های کربن اماس گونه DLC با ساختارهای نانویی به روش CVD، HWCVD، پایان نامه کارشناسی ارشد، ۱۳۸۸

[٥]Y. Hao, Y. Wang, L. Wang, Z. Ni, Z. Wang, R. Wang, C. Keong Koo, Z. Shen and J. TL Thong; "Probing layer number and stacking order of few-layer graphene by Raman spectroscopy"; *small* **6**, No. 2 (2010) 195-200.

ترانزیستور اثر میدانی تونلزنی عمودی مبتنی بر ساختار نانو نوار MoS_2/WTe_2

*مریم اسرافیلیان[۱]، نادیا سلامی[۲]، علی اصغر شکری[۱و۳]

[۱] گروه فیزیک، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

[۲] گروه فیزیک، واحد یاسوج، دانشگاه آزاد اسلامی، یاسوج، ایران

[۳] دانشکده فیزیک، دانشگاه علم وصنعت ایران، تهران، ایران

چکیده

در این مطالعه خواص رسانش کوانتومی سیستم مبتنی برمولیبدن‌دی‌سولفاید و تنگستن‌دی‌تلوراید را در سه ترکیب بررسی می‌کنیم. کانال و دو الکترود نیمه بی‌نهایت توسط نانونوارهای تک‌لایه و دولایه ارائه شده است. محاسبات براساس تقریب تنگ‌بست و تابع گرین بازگشتی در رژیم همدوس انجام شده است. هدف طراحی ترانزیستورهای اثر میدانی تونل‌زنی بر پایه مولیبدن‌دی‌سولفاید و تنگستن‌دی‌تلوراید با کارایی بالاست. نتایج نشان می دهند، در بین این ترکیبات در ساختارهای مبتنی بر حضور نانونوار مولیبدن‌دی‌سولفاید در ولتاژ گیت ۱- ولت مشاهده کرد، که گزینه مناسبی جهت استفاده به عنوان سوییچ است. همچنین با توجه به مطالب مذکور می‌توان نتیجه گرفت حضور دی کالکوژن مولیبدن‌دی‌سولفاید گزینه مناسبی در ترکیبات مورد بررسی می‌باشد.

کلید واژه: ترانزیستورهای اثرمیدانی تونل‌زنی عمودی، نانونوار تک برمولیبیددی‌سولفاید و تنگستن‌دی‌تلوراید، تابع گرین.

Vertical tunneling field effect transistor based on MoS_2/WTe_2 nanoribbon structure

Maryam Esrafilian[1] , Nadia Salami[2], Aliasghar Shokri[1,3],

Department of Physics, Payam-e Noor University (PNU), 19395-3697 Tehran, Iran

Department of Physics, Yasooj Branch, Islamic Azad University, Yasooj, Iran

Department of Physics, Iran University of Science and Tecchnology (IUST), Narmak, 16844 Tehran, Iran

Abstract

In this study, we investigate the quantum conduction properties of a system based on MoS_2 and WTe_2 in three combinations. The channel and the two semi-infinite electrodes are provided by single-layer and bilayer nanoribbons. The calculations are based on the recursive Green's function theory within the tight-binding method in the coherent regime. The aim is to design tunneling field effect transistors based on MoS_2 and WTe_2. The results show, make the combination of MoS_2 /MoS_2 and WTe_2 /WTe_2 and MoS_2 / WTe_2 a suitable candidate for switching.

Keywords: *Vertical tunneling field effect transistors, Nano ribbon of MoS_2 and WTe_2, Green's function.*

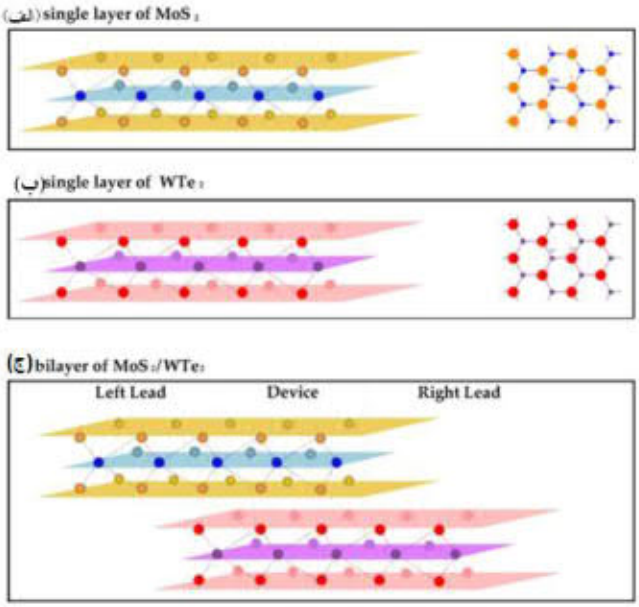
مقدمه

مطالعه روی مواد دوبعدی و استخراج خواص متفاوت این مواد و استفاده از آن در تکنولوژی امروزی به شدت فراگیر شده است. به طور کلی برای ادوات الکترونیکی، معادله رانشی-پخشی، توصیف ساده ولی کافی از ترابرد حامل‌ها فراهم می‌کند. ولی امروزه ابعاد ادوات الکتریکی به مقیاس نانو کاهش یافته‌است، بنابراین باید برای توصیف ترابرد این وسایل به حامل‌های بار کوانتومی به جای ذرات نیمه‌کلاسیکی توجه کرد. اگر فرض کنیم ساختار الکترودها منظم باشد و در واقع یک ساختار نیمه‌بینهایت دوره‌ای داشته باشند، در راستای ترابرد می‌توان یک سلول واحد تعریف کرد. لایه اصلی را می‌توان به گونه‌ای تعریف کنیم که شامل کوچکترین سلولی است که در راستای ترابرد تکرار می‌شود. بنابراین فقط لایه‌های اصلی با هم برهمکنش می‌کنند و نتیجتا همه عناصر ماتریسی بین اتم‌های مربوط به دو لایه اصلی غیر مجاور صفر می‌باشد.

استفاده از روش تابع گرین غیر تعادلی، یک روش کلی است که به کمک آن می‌توان سیستم‌های باز را مطالعه کرد. در اینجا دو ماده دی کالکوژن دو بعدی مولیبدن‌دی‌سولفاید به عنوان نیمرسانای نوع دهنده و تنگستن‌دی‌تلوراید به عنوان نیمرسانای نوع گیرنده را با دو ساختار لبه آرمچیر و زیگزاگ در نظر گرفته شد. منحنی تغییرات جریان نسبت به ولتاژاعمالی را ترسیم کرده‌ایم [۱-۳].

معرفی ترکیبات و روش و فرضیات محاسبات

جهت مقایسه مواد با توجه به نتایج مطلوب به دست آمده ابتدا دو نانو نوار یکسان مولیبدن‌دی‌سولفاید و تنگستن‌دی‌تلوراید را در پیکربندی معرفی شده در نظر گرفته و در نهایت ساختار را با دو نانو نوار مختلف مولیبدن‌دی‌سولفاید و تنگستن‌دی‌تلوراید بررسی می‌کنیم [۴]. (شکل ۱) قرارگیری اتم‌ها در دو لایه بالا وپایین را به صورت یک به یک در نظر گرفتیم و با استفاده از روش تابع گرین غیرتعادلی در چارچوب تقریب بستگی قوی محاسبات انجام شد.



شکل ۱- الف) نانو نوارهای مولیبدن‌دی‌سولفاید/مولیبدن‌دی‌سولفاید، ب) تنگستن-دی‌تلوراید/تنگستن‌دی‌تلوراید و ج) مولیبدن‌دی‌سولفاید/ تنگستن‌دی‌تلوراید.

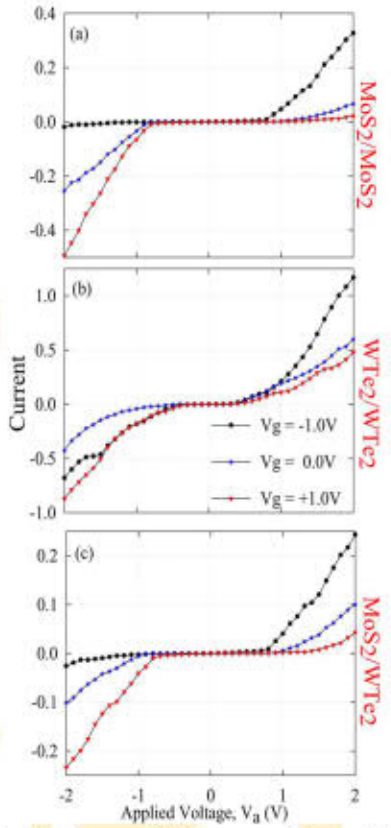
هامیلتونی کل سیستم عبارت است از

$$H=H_L+H_{LS}+H_S+H_{RS}+H_R$$

با توجه به تقریب نزدیکترین همسایه، جملات هامیلتونی

$$\sum_j \varepsilon_j C_j^\dagger C_j+\sum_{<ij>} t_{ij}(C_i^\dagger C_j+C_j^\dagger C_i)$$

می‌باشد که ε_j انرژی جایگاهی و t_{ij} نیز پارامتر پرش بین هر دو اتم i و j است. در این محاسبات از اثرهای دما، برهمکنش الکترون- فونون و همچنین برهمکنشی الکترون-الکترون صرفنظر شده است. در محاسبات، نانونوارهای زیگزاگ با $N_z = 12$ و برای نانو نوار آرمیچر، $N_a = 8$ در نظر گرفته شده است. انرژی جایگاهی، ε_j شامل نزدیکترین همسایه داخل صفحه برای مولیبدن‌دی‌سولفاید برابر۱/۱۰eVو برای تنگستن‌دی‌تلوراید برابر با ۰/۸۴ eV است. انتگرال انرژی پرش برای اتم $\pm E_G/2$ در نظر گرفته شده است، که E_G مقدار آن برای مولیبدن‌دی‌سولفاید و تنگستن‌دی‌تلوراید به ترتیب۱/۵۹ eV و۰/۷۵ eV



شکل۳- منحنی جریان بر حسب ولتاژ کاربردی با اعمال ولتاژ گیت سه مقدار ۱و۰و۱- برای ترکیب زیگزاگ $N_z = 12$ a) مولیبدن‌دی‌سولفاید/مولیبدن‌دی سولفاید، b) مولیبدن‌دی‌سولفاید/مولیبدن‌دی‌سولفاید، c) تنگستن‌دی تلوراید /تنگستن‌دی‌تلوراید.

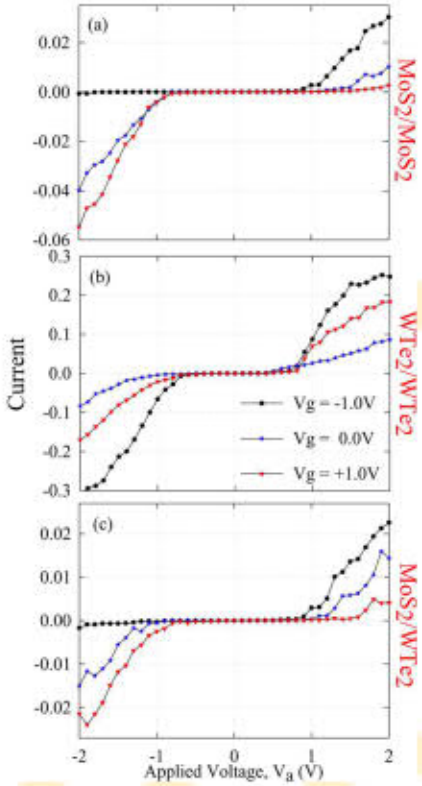
می‌باشد وپارامتر پرش عمودی ۹۷ meV است که مقدار خیلی کوچکی دارد [۵]. علاوه بر این، منطقه مرکزی شامل ده سلول واحد (M=10) است.

نتایج

در شکل ۲ منحنی جریان بر حسب ولتاژ اعمالی در حضور سه مقدار مختلف ولتاژ گیت برای ترکیبات مولیبدن‌دی‌سولفاید/مولیبدن‌دی‌سولفاید و تنگستن‌دی‌تلوراید/تنگستن‌دی‌تلوراید ومولیبدن‌دی‌سولفاید/تنگستن‌دی‌تلوراید با ساختار لبه زیگزاگ ترسیم شده است. با توجه به منحنی ولتاژ گیت کنترل خوبی روی جریان دارد ونیز تغییرات جریان در محدوده کوچکی رخ می‌دهد که درمیان ترکیبات مولیبدن‌دی‌سولفاید/مولیبدن‌دی‌سولفاید و مولیبدن‌دی‌سولفاید/تنگستن‌دی‌تلوراید با ساختار لبه زیگزاگ تغییرات جریان بسیار کوچک می‌باشد (شکل ۲ الف و ه).

نسبت جریان روشن به خاموش در هر سه ترکیب مولیبدن‌دی‌سولفاید/مولیبدن‌دی‌سولفاید و تنگستن‌دی‌تلوراید/تنگستن‌دی‌تلوراید و مولیبدن‌دی‌سولفاید/تنگستن‌دی‌تلوراید در حضور ولتاژ گیت ۱- ولت بیشتر می باشد و در نتیجه خاصیت سوئیچینگ افزایش می یابد، ولتاژ آستانه نیز با ولتاژ گیت متغیر برده و در ولتاژ گیت۱- ولت بیشترین مقدار را در هر سه ترکیب مولیبدن‌دی‌سولفاید/مولیبدن‌دی‌سولفاید و تنگستن‌دی‌تلوراید/تنگستن‌دی‌تلوراید و مولیبدن‌دی‌سولفاید/تنگستن‌دی‌تلوراید دارد که در ترکیب تنگستن‌دی‌تلوراید/تنگستن‌دی‌تلوراید، با ساختار لبه زیگزاگ در مقایسه با ترکیبات دیگر بیشتر است (شکل ۲-b). در این ترکیبات با ساختار لبه زیگزاگ مقاومت منفی مشاهده نمی‌شود. شکل ۳ ترکیبات مولیبدن‌دی‌سولفاید/مولیبدن‌دی‌سولفاید و تنگستن‌دی‌تلوراید/تنگستن‌دی‌تلوراید و مولیبدن‌دی‌سولفاید/تنگستن‌دی‌تلوراید را با ساختار لبه آرمچیر نشان می‌دهد. در این ترکیبات ولتاژ گیت کنترل خوبی روی جریان دارد ونیز تغییرات جریان در محدوده کوچکی رخ می‌دهد که این تغییرات نسبت به همتای زیگزاگ ترکیبات کوچکتر می‌باشد. نسبت جریان روشن به خاموش در هر سه ترکیب مولیبدن‌دی‌سولفاید/مولیبدن‌دی‌سولفاید و تنگستن‌دی‌تلوراید/تنگستن‌دی‌تلوراید و مولیبدن‌دی‌سولفاید/تنگستن‌دی‌تلوراید با ساختار آرمچیر در حضور ولتاژ گیت ۱- ولت بیشتر می باشد و در نتیجه خاصیت سوئیچینگ افزایش می یابد، ولتاژ آستانه نیز با ولتاژ گیت متغیر برده و در ولتاژ گیت۱- ولت بیشترین مقدار را در هر سه ترکیب مولیبدن‌دی‌سولفاید/مولیبدن‌دی‌سولفاید و تنگستن‌دی‌تلوراید/تنگستن‌دی‌تلوراید و مولیبدن‌دی‌سولفاید/تنگستن‌دی‌تلوراید با ساختارلبه آرمچیر

دارد که در ترکیب تنگستن‌دی‌تلوراید/تنگستن‌دی‌تلوراید، با ساختار لبه زیگزاگ در مقایسه با ترکیبات دیگر بیشتر است. در ترکیب مولیبدن-دی‌سولفاید/مولیبدن‌دی‌سولفاید و مولیبدن‌دی‌سولفاید/ تنگستن‌دی-تلوراید مقاومت منفی مشهود است. با افزایش ولتاژ گیت نسبت قله به دره در مقاومت منفی کاهش می‌یابد، در واقع استفاده از ولتاژ گیت مثبت‌تر گپ را عریض‌تر می‌کند. از آنجاکه مولیبدن‌دی‌سولفاید تک لایه دارای گاف انرژی نسبتا بزرگی است در ترانزیستورهای اثر میدانی به عنوان قطع کننده استفاده شود. در ترانزیستورها بر پایه تک لایه‌های مولیبدن‌دی‌سولفاید، ولتاژ زیر آستانه کم می‌شود. در نانو نوارهای مولیبدن‌دی‌سولفاید/مولیبدن‌دی‌سولفاید است مشاهده می شود. همچنین در ساختار آرمچیر به دلیل تعداد بیشتر اتم‌های موجود در ساختار آن نسبت به زیگزاگ کانال‌های عبوردهی بیشتر می‌باشد در واقع تعداد امواج با تداخل سازنده در کانال‌های عبوردهی بیشتر سهیم هستند. همچنین به دلیل همپوشانی بیشتر در نانونوارهای پهن‌تر در مقایسه با نانونوارهای باریکترجریان اشباع افزایش می یابد ودر نتیجه ولتاژ آستانه نیز افزایش می یابد و به مقدار ۶۰ meV/dec نزدیک می‌شود[۶]. در بین این ترکیبات نسبت یکسو کنندگی صفر در ساختارهای مبتنی بر حضور نانونوار مولیبدن‌دی‌سولفاید در ولتاژ گیت ۱- ولت مشاهده کرد، که گزینه مناسبی جهت استفاده به عنوان سوییچ است. همچنین این نسبت تابع ساختار لبه نانو نوار می‌باشد، که در نانو نوار زیگزاگی این نسبت بیشتر است. بنابراین ترکیب مولیبدن‌دی‌سولفاید/ مولیبدن‌دی-سولفاید و مولیبدن‌دی‌سولفاید/ تنگستن‌دی‌تلوراید را به کاندید مناسبی جهت یکسوسازی جریان تبدیل نماید. همچنین با توجه به مطالب مذکور می‌توان نتیجه گرفت حضور دی کالکوژن مولیبدن‌دی‌سولفاید گزینه مناسبی در ترکیبات مورد بررسی می‌باشد.



شکل۳- منحنی جریان بر حسب ولتاژ کاربردی با اعمال ولتاژ گیت سه مقدار ۱و۰و۱- برای ترکیب زیگزاگ $N_a = 8$ a) مولیبدن‌دی‌سولفاید/مولیبدن‌دی سولفاید، b) مولیبدن‌دی‌سولفاید/مولیبدن‌دی‌سولفاید، c) تنگستن‌دی تلوراید /تنگستن‌دی‌تلوراید.

J. Appl. Phys. 115 (2014) 114305.

[۲] H. Zheng, Z. F. Wang, T. Luo, Q. W. Shi, J. Chen, Analytical study of electronic structure in armchair graphene nanoribbons, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 165414.

[۳] T. C. Li, S. P. Lu, "Quantum conductance of graphene nanoribbons with edge defects", *Phys. Rev. B* **77** (2008) 085408.

[۴] A. Shokri, M. Esrafilian, N. Salami, "Quantum transport of tunnel field effect transistors based on bilayer-graphene nanoribbon heterostructures", *Physica E.* (2019) **113908**.

[۵] Lam, K.-T., Seol, G., Guo, J." Performance evaluation of MoS_2-WTe_2 vertical tunneling transistor using real-space" quantum simulation, . (2015), *Electron Devices Meeting*, 1988. IEDM '**88**. Technical Digest., International.

[۶] Fan Chen, Hesameddin Ilatikhameneh, Yaohua Tan, Gerhard Klimeck and Rajib Rahman, (2017) Switching Mechanism and the Scalability of vertical-TFETs, arXiv:*1711.01832v3 cond-mat.mtrl-sci 3*.

[۱] B. Zhou, Y. Zeng, G. Zhou, T. Ouyang, Seebeck effects in a graphene nanoribbon coupled to two ferromagnetic leads

مراجع:

ساخت و مشخصه یابی نانوذرات متخلخل Ni_3S_2 تهیه شده به روش هیدروترمال

علیزاده شرکانلو، نسترن[۱]؛ مالکی، حامد[۱]

[۱]دانشکده فیزیک، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران

چکیده

در این مقاله خواص ساختاری، مورفولوژی و تخلخل نانو ذرات Ni_3S_2 ساخته شده به روش هیدروترمال مورد مطالعه قرار گرفت. از پراش اشعه ایکس (XRD)، طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدانی (FESEM) و آنالیز تخلخل سنجی جذب – واجذب BET برای مشخصه یابی نمونه استفاده شد. با استفاده از نتایج الگوی XRD سایز ذرات از رابطه شرر و ویلیام سون هال محاسبه شد همچنین در طیف FTIR وجود پیوند های شیمیایی در نمونه تایید شد. مورفولوژی و سایز ذرات با استفاده از تصاویر FESEM مورد مطالعه قرار گرفت. در نهایت سطح ویژه و سایز حفره های نانو ذرات سولفید نیکل توسط آنالیز BET به دست آمد که متوسط سایز حفره ها در حدود ۲-۱۵nm است که در محدوده مزو حفره می باشد.

کلید واژه ها: Ni_3S_2، هیدروترمال، تخلخل، آنالیز BET

Synthesis and characterization of porous Ni_3S_2 nanoparticels prepared by hydrothermal method

Alizadeh sharkanloo, Nastaran[1]; Maleki, Hamed[1]

[1] *Faculty of Physics, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran*

Abstract

In this paper, the structural, morphology and porosity properties, of Ni_3S_2 nanoparticles synthesis by hydrothermal method were studied. X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, field emission scanning electron microscopy (FESEM) and special surface measurement analysis (BET) were used to characterize the sample. The crystallite size of particles was calculated by using the Scherrer and Williamson-Hall (W-H) formulas. Also the FTIR spectroscopy confirmed the presence of chemical bonds in the sample. The morphology of the nanoparticles has been studied by FESEM images. Finally, the specific surface area and size of the pores in nickel sulfide nanoparticles were obtained by BET analysis. The average size of the pores is about 2-15 nm, which is in the meso-pore range.

key words: Ni_3S_2, Hydrothermal, Porosity, BET analysis

PACS No.60.61.70.80.81

مقدمه

در چند دهه اخیر ترکیبات مختلف فلزی مانند اکسید ها، نیترید ها، کاربید ها و سولفید ها به دلیل خواص منحصر به فرد به طور گسترده مورد بررسی قرار گرفته اند. در میان این ترکیبات سولفیدهای فلزی به علت هزینه کمتر، سازگاری با طبیعت و آماده سازی آسان بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۱].

Ni_3S_2 یکی از شناخته شده‌ترین سولفیدهای فلزی با ساختار تریگونال با گروه فضایی R32 است. سولفید نیکل به علت داشتن مقاومت الکتریکی ذاتی نسبتا کم منجر به انتقال سریع بار در طی فرآیند الکتروشیمیایی می‌شود به همین علت در ساخت الکترود ابرخازن و باتری‌های یون لیتیوم بسیار کاربرد دارد. همچنین این ماده به دلیل هدایت فلزی بالا ، فعالیت الکتروکاتالیستی خوب و پایداری شیمیایی عالی، به طور گسترده‌ای به عنوان یک الکتروکاتالیزور مورد استفاده قرار میگیرد [۲،۳].

در این پژوهش نانوذرات Ni_3S_2 به روش هیدروترمال سنتز شد و خواص ساختاری، مورفولوژی و تخلخل آن بررسی شد.

روش آزمایش

در این کار جهت سنتز نانو ذرات Ni_3S_2 از روش هیدروترمال استفاده شد. ابتدا مقادیر مناسبی از نیترات نیکل ($NiN_2O_6.6H_2O$) و تیواستامید (CH_3CSNH_2) با استفاده از روابط استوکیومتری مناسب اندازه‌گیری شد سپس نیترات نیکل در ۴۰ سی‌سی آب دیونیزه و تیواستامید در ۴۰ سی‌سی اتیلن‌گلیکول به مدت ۱۵ دقیقه حل شدند و نهایتا دو محلول با هم ترکیب و نیم ساعت هم‌خورند در آخر محلول سبز رنگ به اتوکلاو ml ۱۵ تفلون منتقل شد و به مدت ۲٤ ساعت در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. در پایان جهت حذف ناخالصی‌های احتمالی باقی‌مانده پودر Ni_3S_2 با نیتریک اسید ۰/٤ مولار، آب دیونیزه و اتانول شست وشو داده شد.

در ادامه برای بررسی خواص ساختاری نمونه از پراش اشعه ایکس (XRD) استفاده شد. طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) نمونه در محدوده $500-4000 cm^{-1}$ ضبط شد. ریخت‌شناسی نمونه توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدانی بررسی شد. نهایتا از آنالیز تخلخل سنجی جذب و واجذب (BET) برای بررسی تخلل‌های سطحی و اندازه گیری مساحت سطح .و حفره ها استفاده شد.

نتایج و بحث

بررسی ویژگی های ساختاری

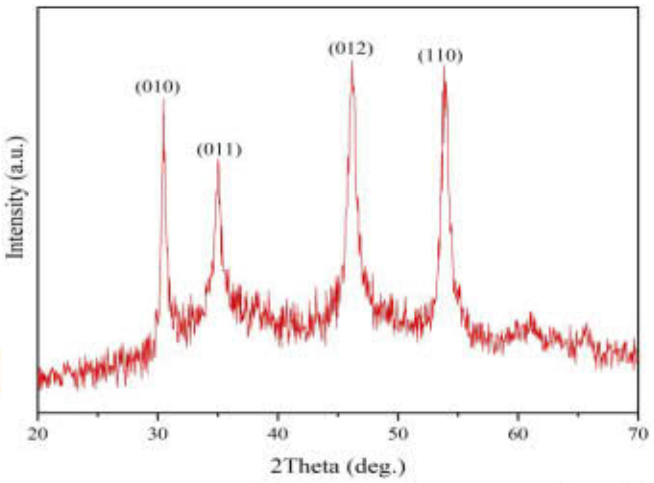
به منظور بررسی خواص ساختاری نانوذرات Ni_3S_2 سنتز شده به روش هیدروترمال، آنالیز طیف‌سنجی پراش اشعه ایکس در بازه ($2\theta=20°-70°$) انجام شد که نتایج آن در شکل (۱) آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود چهار پیک اصلی در زوایای $2\theta=$ ۳۰° ،۳٤° ،٤٥° ،٥٦° وجود دارد که تطابق خوبی با پیک‌های نمونه استاندار Ni_3S_2 با شماره کارت استاندارد (۱٦۰۲-JCPDS No.۸٥) دارد که نشان‌دهنده تشکیل فازهای اصلی و عدم وجود ناخالصی در نمونه است.

آنالیز ریتولد نانوذرات سولفید نیکل در شکل (۲) آمده‌است. طبق نتایج به دست آمده از این آنالیز ثابت‌های شبکه نمونه برابر ۳/٤۲ آنگستروم، ۳ /٤۲ آنگستروم و ۵/۳۰ آنگستروم و حجم سلول اولیه برابر $53/69 Å^3$ است که ساختار تریگونال سولفید نیکل و فازهای اصلی نمونه را تایید می‌کند.

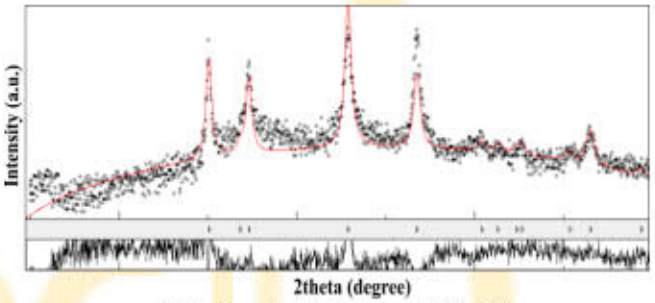
شکل (۳) نمودار ویلیام سون هال (W-H) نمونه سنتز شده به روش هیدروترمال را نشان می‌دهد. با استفاده از نمودار (W-H) میزان کرنش و سایز ذرات قابل محاسبه است. سایز ذرات با استفاده از رابطه (W-H) ($\beta\cos(\theta)=K\lambda/D+4\varepsilon\sin(\theta)$) و رابطه شرر قابل محاسبه است:

رابطه شرر. $D=K\lambda/\beta\ \mathrm{Cos}\theta$

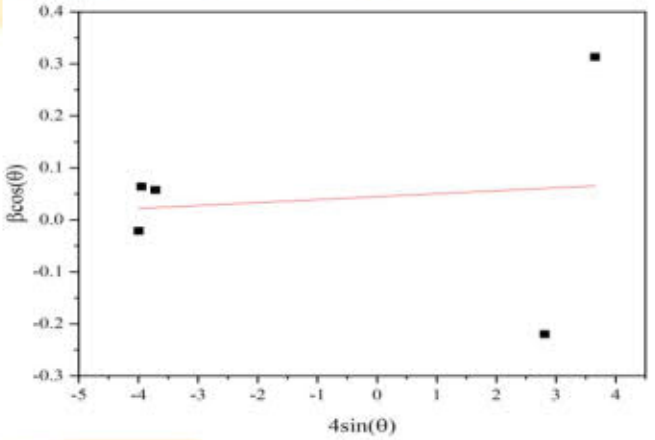
که در این روابط D میانگین اندازه ذرات، K مقداری ثابت (۰/۹٤)، λ طول موج اشعه ایکس (۱/٥٤۰٦ آنگستروم)، β پهنای قله پراش در نصف شدت ماکزیمم، θ زاویه براگ و ε میزان کرنش است. میانگین اندازه ذرات با استفاده از رابطه شرر ٤۰ نانومتر و با استفاده از رابطه (W-H) ۳۱ نانومتر به دست آمد که تطابق خوبی با هم دارند.



شکل ۱: الگوی پراش اشعه ایکس سولفید نیکل سنتز شده به روش هیدروترمال.

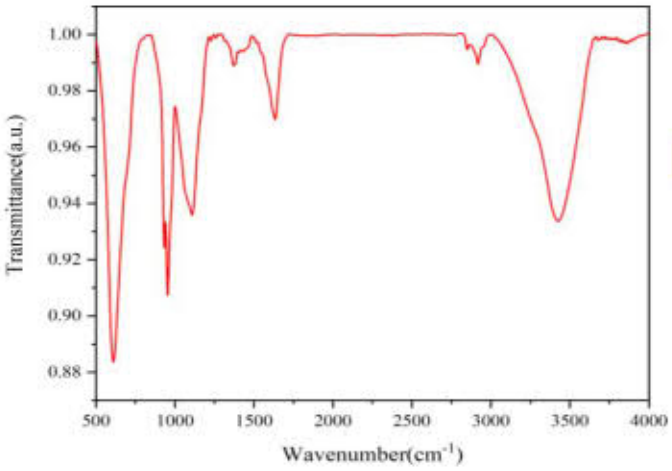


شکل ۲: آنالیز ریتولد نانو نمونه سولفید نیکل.



شکل۳: نمودار ویلیام سون هال نانو ذرات Ni_3S_2

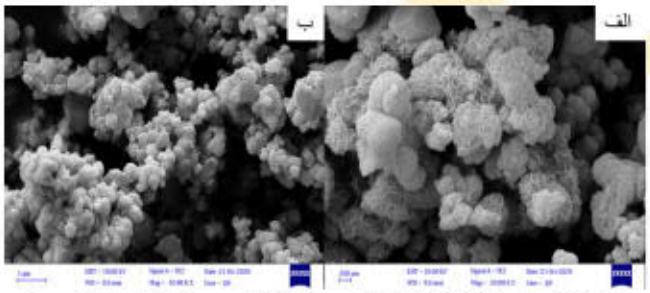
برای اطمینان از تشکیل پیوندهای فلزی از طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) استفاده شد. طیف FTIR نمونه سنتز شده در شکل ٤ آورده شده است. همان گونه که مشخص است یک باند جذبی قوی در محدوده $3400-3500cm^{-1}$ وجود دارد که مربوط به گروه O H می‌باشد که رطوبت جذب شده در نمونه را نشان می‌دهد. همچنین باندهای جذبی در محدوده $610cm^{-1}$، cm^{-1} 954^{1} و $1108cm^{-1}$ مربوط به برهم‌کنش رزونانس حالت‌های ارتعاشی یون های سولفید در کریستال است [٤].



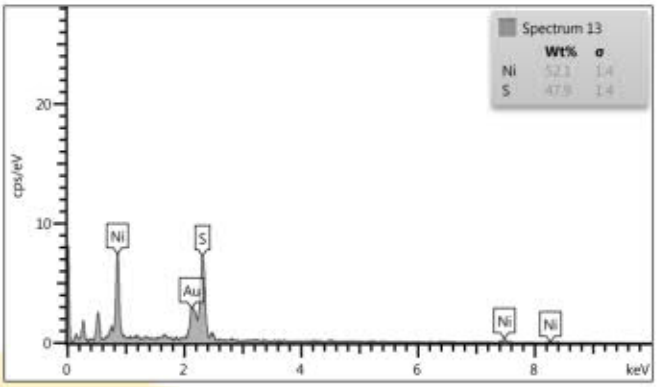
شکل ٤: طیف تبدیل فوریه مادون قرمز نمونه Ni_3S_2 سنتز شده به روش هیدروترمال.

ریخت شناسی نمونه

تصاویر FESEM نمونه سنتز شده به روش هیدروترمال در شکل ٥ با دو بزرگنمایی متفاوت آمده است. طبق این تصاویر نانوذرات Ni_3S_2 ساختار متخلخل مرجانی دارند. سایز ذرات با استفاده از این آنالیز در حدود ۳۲ نانومتر است که تطابق خوبی با سایز ذرات به دست آمده از رابطه شرر و ویلیام سون هال دارد. آنالیز EDX جهت شناسایی عناصر تشکیل دهنده نمونه انجام شد و وجود عناصر Ni و S در نمونه تایید شد که در شکل (٦) آمده است.



شکل٥: تصاویر FESEM نانو ذرات Ni_3S_2 با دو بزرگ نمایی الف) ۲۰۰ نانومتر ب) یک میکرومتر.

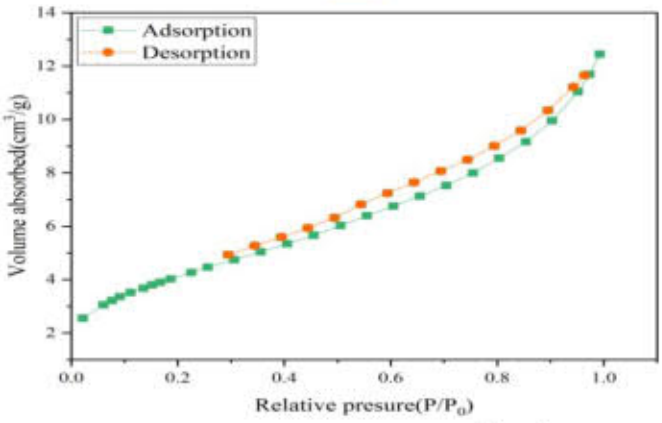


شکل۶: آنالیز EDX نمونه ساخته شده به روش هیدروترمال.

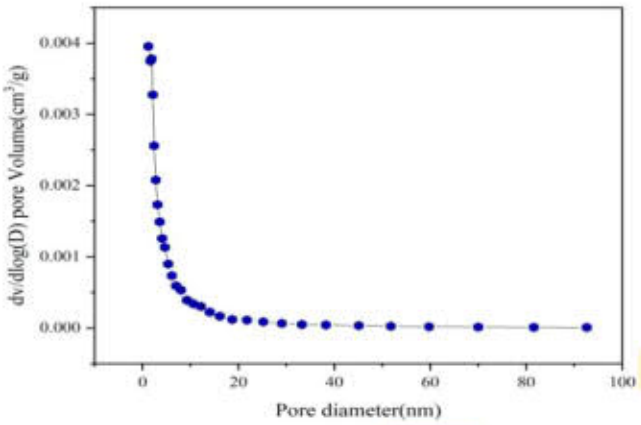
آنالیز تخلل سنجی جذب – واجذب (BET)

برای اندازه‌گیری تخلخل حفره‌های موجود در نمونه Ni_3S_2 و بررسی سطح ویژه از آنالیز تخلل سنجی جذب و واجذب (BET) استفاده شد. شکل ۷ نمودار BET نانو ذرات سولفید نیکل را در دمای اتاق نشان می‌دهد طبق نمودار BET ایزوترم های Ni_3S_2 را می‌توان با توجه به استاندارد IUPAC در نوع IV طبقه بندی کرد که نشان دهنده وجود منافذ نسبتا بزرگ در نمونه است و سطح ویژه نانو ذرات سولفید نیکل با توجه به ایزوترم های جذب و واجذب N_2 برابر ۱۵/۰۳۴m^2/g است.

همچنین با توجه به نمودار BJH (شکل ۸) متوسط سایز حفره ها در حدود ۲–۱۵nm است که در محدوده ی مزو حفره است. این آنالیز تاییدی بر مناسب بودن سولفید نیکل برای کاربردهای گوناگون از جمله الکترود ابرخازن‌ها و یا باتری‌های الکتروشیمیایی است.



شکل ۷: الگوی آنالیز BET نانو ذرات سولفید نیکل سنتز شده به روش هیدروترمال.



شکل۸: نمودار BJH سولفید نیکل.

نتیجه گیری

در این پژوهش نانوذرات متخلخل Ni_3S_2 به روش هیدروترمال سنتز و خواص ساختاری آن بررسی شد. با استفاده از الگوی پراش اشعه ایکس فازهای اصلی نمونه شناسایی شد و سایز ذرات به وسیله روابط شرر و ویلیام سون هال محاسبه شد. طیف FTIR سولفید نیکل وجود پیوندهای شیمیایی موجود در نمونه را تایید کرد. مورفولوژی و سایز ذرات با استفاده از آنالیز FESEM مورد مطالعه قرار گرفت وجود تخلخل در ساختار و ریخت شناسی مرجانی مانند نانو ذرات به خوبی مشاهده گردید که تطابق خوبی با سایز ذرات محاسبه شده از رابطه شرر و ویلیام سون هال دارد. در پایان سطح ویژه و سایز حفره‌های موجود در نمونه توسط آنالیز BET به دست آمد برای این نمونه سطح ویژه برابر ۱۵/۰۳۴m^2/g و متوسط سایز حفره ها در حدود ۲–۱۵nm است که در محدوده مزوحفره است.

مرجع ها

[1] L. Niu, Y. Wang, F. Ruan, C. Shen, S. Shan, M. Xu, Z. Sun, C. Li, X. Liu, Y. Gong, Journal of Materials Chemistry A 4(15) (2016) 5669.

[2] F. Ji, D. Jiang, X. Chen, X. Pan, L. Kuang, Y. Zhang, K. Alameh, B. Ding, Applied Surface Science 399 (2017) 432.

[3] J. Li, L. Jiang, S. He, L. Wei, R. Zhou, J. Zhang, D. Yuan, S.P. Jiang, Energy and Fuels 33(11) (2019) 12052.

[4] X. Wang, J. Hu, Y. Su, J. Hao, F. Liu, S. Han, J. An, J. Lian, Chemistry - A European Journal 23(17) (2017) 4128.

بررسی ویژگی‌های فیزیکی و خواص الکتروشیمیایی $CuMn_2O_4$

داودی سراگلی ، محمدیاسین[۱]؛ مظلوم، جمال[۱]

[۱] گروه آموزشی فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه گیلان

چکیده

نانوذرات Mn_3O_4، CuO و $CuMn_2O_4$ با استفاده از روش کمپلکس پلیمری سل-ژل تهیه شدند. ساختار بلوری، مورفولوژی، ترکیب عنصری، گاف نواری و ویژگی‌های الکتروشیمیایی نانوذرات با استفاده از آنالیزهای پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی، طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس، طیف‌سنجی بازتاب پخشی و ولتامتری چرخه‌ای مورد بررسی قرار گرفت. از تطبیق داده‌های پراش پرتوی ایکس با الگوهای استاندارد تشکیل نانوذارت Mn_3O_4، CuO و ساختار اسپینلی $CuMn_2O_4$ تأیید شد. اندازه بلورک با استفاده از رابطه شرر به ترتیب برابر ۱۲،۷، ۲۲،۶ و ۲۷،۴ nm محاسبه شد. از تصاویر بدست آمده از آنالیز FESEM نتیجه گرفته شد که مورفولوژی Mn_3O_4 و $CuMn_2O_4$ به صورت نانوکره‌هایی با قطر متوسط برابر ۳۷،۵ و ۶۴،۴ nm می‌باشند؛ این در حالیست که مورفولوژی نانوذارت CuO کمی از نانوکره‌های با قطرهای یکنواخت خارج شده و به صورت نانوذراتی گلبرگ‌گون با قطر متوسط ۱۰۰nm درآمده‌اند. با به‌کار گیری تابع کوبلکا-مانک با استفاده از داده‌های آنالیز طیف‌سنجی بازتاب پخشی، گاف نواری برای نانوذرات به ترتیب برابر ۲،۹، ۱،۴ و ۱،۶ eV محاسبه شد. از داده‌های آنالیز ولتامتری چرخه‌ای در نرخ اسکن ۱۰ mV/s برای الکترودهای ساخته شده از Mn_3O_4، CuO و $CuMn_2O_4$ به ترتیب ۴۴۷، ۴۹۷ و ۱۰۴۴F/g محاسبه شد.

واژه های کلیدی: $CuMn_2O_4$، سل-ژل، گاف نواری، خواص الکتروشیمیایی

Physical characterization and electrochemical performance of $CuMn_2O_4$ nanoparticles synthesized via Sol-gel polymer complex method

Davoudi S., Mohammad Y.[1]; Mazloom, Jamal[1]

[1] Department of Physics, Faculty of Science, University of Guilan

Abstract

The Mn_3O_4, CuO, and $CuMn_2O_4$ nanoparticles were successfully synthesized, utilizing the sol-gel polymer complex method. The crystalline structure, morphology, elemental characterization, band gap, and electrochemical properties of the synthesized nanoparticles were studied by XRD, FESEM, EDS, DRS, and cyclic voltammetry analysis, respectively. By comparing the obtained diffraction data with standard JCPDS and ICDD data formation of Mn_3O_4, CuO, and $CuMn_2O_4$ spinel nanoparticles were confirmed. Using the Scherrer equation, the crystallite size for mentioned materials were calculated to be 12.7, 22.6, and 27.4 nm respectively. Referring to images obtained from FESEM analysis, it was understood that the morphology of Mn_3O_4 and $CuMn_2O_4$ to consist of almost uniform nanospheres with average diameters of 37.5, and 64.4 nm whilst the CuO morphology deviates to a flower petal-like morphology with average diameter of 100nm. Using Kebelka-Munk method the band gap for nanoparticles were calculated 2.9, 1.4, and 1.6 eV. From CV data, at 10 mV/s scan rate, the specific capacitance for electrodes made of Mn_3O_4, CuO, and $CuMn_2O_4$ were determined to be 447, 497, and 1044 F/g respectively.

Keywords: $CuMn_2O_4$, Sol-gel, band gap, electrochemical performance

PACS No. 61

مقدمه

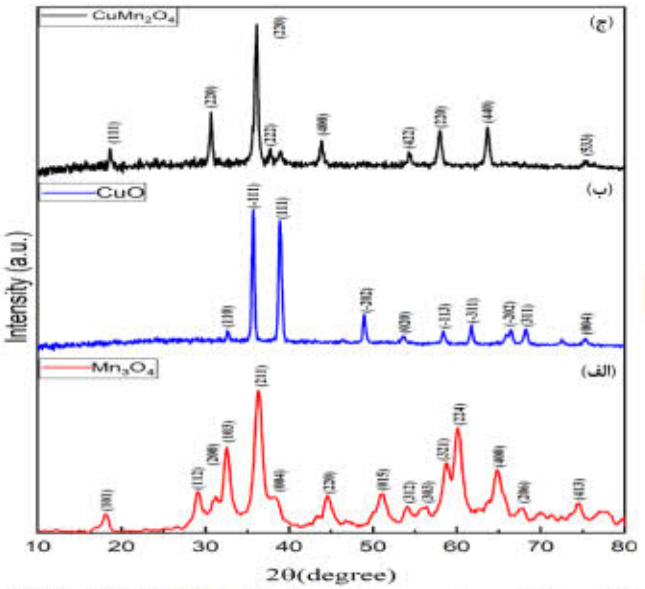
اکسید فلزات واسطه دارای ساختار اسپینلی کاربردهای زیادی در زمینه‌های مختلف از جمله اپتیک، الکترونیک، مغناطیس، ذخیره و تبدیل انرژی پیدا کرده‌اند[۱]. در این میان اکسید منگنز به دلیل دارا بودن ظرفیت تئوری بالا، مرقوم به صرفه بودن و فراوانی یکی از گزینه‌های محبوب در ساخت ابرخازن‌هاست، اما رسانش پایین این اکسید اغلب سبب می‌شود تا به صورت ترکیب با عناصر دیگر به کار بروند[۲].

یکی از مواد مناسب برای استفاده در این زمینه اکسید مس است که به دلیل رسانش بالا، کم‌هزینه بودن و سطح مؤثر بالا می‌تواند اثر هم‌افزایی خوبی با اکسید منگنز داشته باشد[۳]. در این پژوهش نانوذرات اکسید منگنز، اکسید مس و $CuMn_2O_4$ با روش کمپلکس پلیمری سل-ژل تهیه شده و مورد بررسی قرار گرفتند.

روش تهیه

نانوذرات Mn_3O_4، CuO و $CuMn_2O_4$ با استفاده از پیش‌ماده‌های نیترات منگنز، نیترات مس، PVA، اتانول، آب دیونیزه و اسید استیک تهیه شدند. ابتدا ۲ میلی مول از نیترات‌های فلزی برای تولید اکسیدهای منگنز و مس و با نسبت ۱-۱ برای تولید $CuMn_2O_4$، در ۲ میلی‌لیتر اتانول و روی همزن مغناطیسی حل شدند؛ سپس PVA در ۸ میلی‌لیتر آب دیونیزه و ۱ میلی‌لیتر اسید استیک حل شد. دو محلول در ادامه به یک بشر انتقال داده شد و پس از همخوردن به مدت ۳۰ دقیقه به حمام آب گرم ۸۰°c منتقل شدند. پس از تبدیل محلول به ژل خیس محتوی بشر به مدت ۸ ساعت در دمای ۱۲۰°c خشک‌سازی شد. ماده پفکی حاصل پس از آن به مدت ۲ ساعت، با نرخ افزایش دمای ۸°c بر دقیقه و در دمای ۵۰۰°c کلسینه شد.

نتایج و بحث

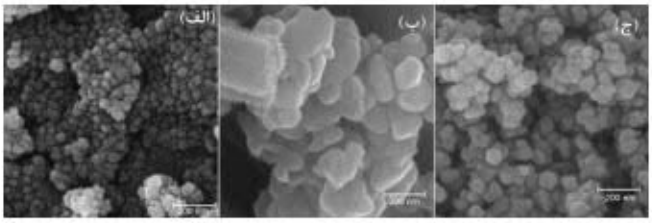


شکل۱ : الگوی پراش پرتو ایکس نانوذرات الف)Mn_3O_4 ب)CuO ج)$CuMn_2O_4$

ساختار بلوری نانوذرات تهیه‌شده با استفاده از آنالیز پراش پرتو ایکس و با دستگاه Panalytical X'Pert Pro مورد بررسی قرار گرفت.

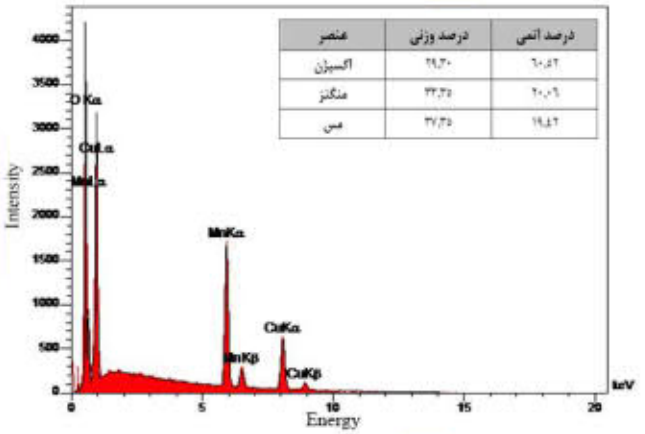
با تطبیق الگوهای پراش بدست آمده از این آنالیز، با الگوهای استاندارد (No. 045 JCPDS، JCPDS (No. 24 0734) (0937 و ICDD (01-089-5895) تشکیل شبکه تتراگونال Mn_3O_4، شبکه تک‌میل CuO و ساختار اسپینلی $CuMn_2O_4$ تأیید شد [۱،٤،٥]. مقادیر اندازه بلورک برای این نانوذرات با استفاده از رابطه شرر، که در آن D برابر اندازه بلورک، K ثابت شرر، λ برابر طول موج پرتو ایکس، β عرض کامل در نصف بیشینه قله‌ها و θ برابر موقعیت قله‌ها است، به ترتیب برابر ۱۲،۷، ۲۲،٦ و ۲۷،٤ نانومتر محاسبه شد.

$$D=\frac{K\lambda}{\beta\cos\theta} \qquad (1)$$



شکل۲ : تصاویر بدست آمده از آنالیز FESEM برای نانوذرات الف)Mn_3O_4 ب)CuO ج)$CuMn_2O_4$

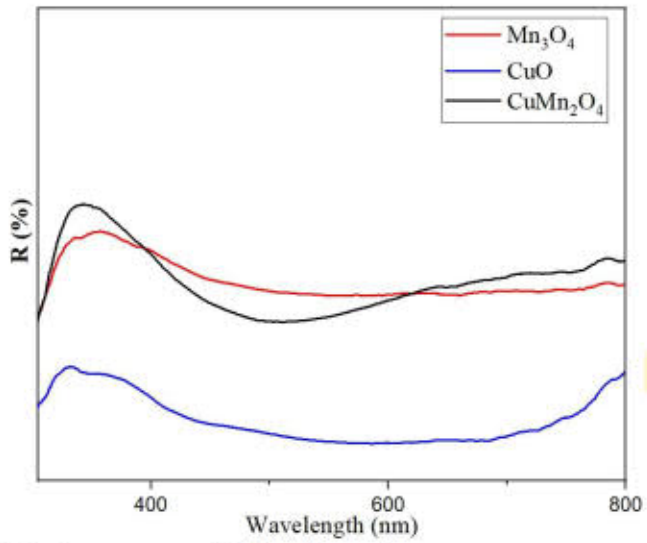
با توجه به تصاویر بدست آمده از آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی، مورفولوژی نانوذرات اکسید منگنز و $CuMn_2O_4$ به صورت نانوکره‌هایی تقریبا یک‌شکل با قطر متوسط ۳۷,۵ و ٦٤,٤ نانومتر هستند این درحالیست که نانوذرات اکسید مس تا حدودی از حالت کروی خارج شده و مورفولوژی تقریبا گلبرگ‌گون با اندازه متوسط ۱۰۰ نانومتر پیدا کرده‌اند.



عنصر	درصد وزنی	درصد اتمی
اکسیژن	۲۹,۳۰	٦۰,٤۲
منگنز	۳۳,۳٥	۲۰,۰٦
مس	۳۷,۳٥	۱۹,٤۲

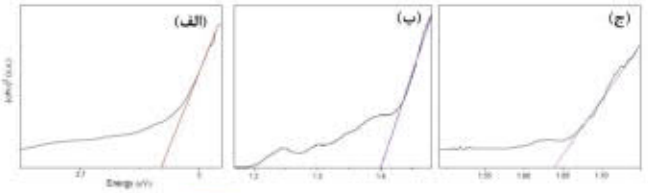
شکل۳ : نمودار ترکیب عنصری برای نانوذرات $CuMn_2O_4$ بدست آمده از آنالیز EDS

از آنالیز طیف‌سنجی انرژی پراش پرتو ایکس حضور عناصر منگنز، مس و اکسیژن در نمونه‌ها تأیید شد و درصد وزنی و اتمی هر عنصر به صورت درج شده در جدول برای نمونه‌های مختلف در شکل ۳ به نمایش درآمده‌است.



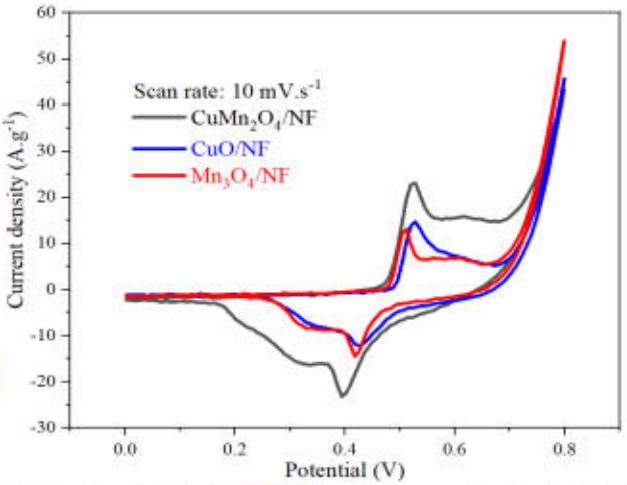
شکل٤ : طیف بازتاب بدست آمده از آنالیز DRS برای نانوذرات Mn_3O_4، CuO و $CuMn_2O_4$

آنالیز طیف‌سنجی بازتاب پخشی با استفاده از دستگاه Scinco Diffuse Reflectance Spectrometer صورت پذیرفت و با بهره‌گیری از تابع کوبلکا-مانک و نمودار تاک مقدار گاف نواری برای نانوذرات Mn_3O_4، CuO و $CuMn_2O_4$ به ترتیب برابر ۲,۹، ۱,٤ و ۱,٦ eV محاسبه شدند.



شکل٥ : نمودار تاک برای طیف بازتاب نانوذرات الف)Mn_3O_4 ب)CuO ج)$CuMn_2O_4$

توجیهی که می‌توان برای کاهش گاف نواری ترکیب دو اکسید نسبت به اکسید منگنز ارائه داد این است که با افزودن مس به اکسید منگنز و تشکیل اکسید دوتایی، سطح جدیدی از انرژی در گاف نواری ایجاد می‌شود که در نتیجه می‌توان منجر به افزایش رسانش الکتریکی مجموع شود.[٦،٧]



شکل٦ : نمودار ولتامتری چرخه‌ای برای الکترودهای تهیه شده از نانوذرات Mn_3O_4، CuO و $CuMn_2O_4$ در نرخ اسکن ۱۰ mV/s

آنالیز الکتروشیمیایی ولتامتری چرخه‌ای با استفاده از دستگاه Zahner در نرخ اسکن ۱۰ mV/s و در بازه ولتاژ ۰ تا ۰٫۸ ولت انجام شد.

برای پیشبرد این آنالیز، با استفاده از نانومواد تولید شده، کربن فعال، پلی وینیلیدین فلوراید، N-متیل-۲-پیرولیدون و فوم نیکل، ۳ الکترود کار برای هرکدام از نانومواد تهیه شد. آنالیز در یک پیکربندی ۳ الکترودی با الکترولیت KOH ۳ مولار ، سیم پلاتین به عنوان الکترود شمارنده، Ag/AgCl به عنوان الکترود رفرنس و الکترود کار ساخته شده انجام پذیرفت.

با استفاده از رابطه زیر که در آن IdV سطح انتگرال‌گیری روی منحنی CV، m جرم مواد فعال روی فوم نیکل، s نرخ اسکن و V_2-V_1 برابر بازه ولتاژ است، ظرفیت ویژه برای الکترودها به ترتیب برابر ٤٤٧، ٤٩٧ و ١٠٤٤ F/g بدست آمد.

$$C_s = \int \frac{I\,dV}{m\,s\,(V_2 - V_1)} \qquad (۲)$$

در میان سه الکترود مذکور، در نرخ اسکن پایین ۱۰ mV/s الکترود $CuMn_2O_4$ دارای ظرفیت ویژه تقریبا دو برابر دیگر الکترودهاست. که این امر را می‌تواند ناشی از اثر هم‌افزایی ظرفیت تئوری بالای اکسید منگنز و رسانندگی بالای اکسید مس دانست.

نتیجه گیری

در این پژوهش نانوذرات Mn_3O_4، CuO و $CuMn_2O_4$ با روش کم‌هزینه کمپلکس پلیمری سل-ژل تهیه شدند. الگوی پراش پرتو ایکس فاز بلوری نانوذرات را مشخص نمود. مورفولوژی نانوذرات با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی مورد بررسی قرار گرفت و مشخص شد که مواد حاصل به صورت کره‌هایی با قطرهای در ابعاد نانومتر هستند. از نتایج آنالیز طیف‌سنجی بازتاب پخشی و محاسبه گاف نواری مشخص شد که اندازه گاف نواری برای برای نانوذرات $CuMn_2O_4$ کمتر از نانوذرات اکسید منگنز است. با انجام آنالیز ولتامتری چرخه‌ای برای الکترودهای تشکیل شده از این نانومواد و محاسبه ظرفیت ویژه آن‌ها، مشاهده شد که $CuMn_2O_4$ در این میان دارای ظرفیت بالاتری می‌باشد و در نتیجه می‌تواند گزینه کارآمدتری نسبت به سایر مواد برای استفاده در ابرخازن‌ها باشد.

مرجع‌ها

[۱] P. Ma, Q. Geng and X. Gao; "Solution combustion of spinel $CuMn_2O_4$ ceramic pigments for thickness sensitive spectrally selective (TSSS) paint coatings" *Ceramics International* **Volume 42**. **Issue 10** (2016) 11966-11973.

[۲] L. Liu, Y. Luo and Y. Zhang; "Facile synthesis of birnessite-type manganese oxide nanoparticles as supercapacitor electrode materials"; *Journal of Colloid and Interface Science* **482,** (2016) 183-192.

[۳] X. Su, L. Yu, G. Geng, and H. Zhang; "Controllable hydrothermal synthesis of Cu-doped δ-MnO_2 films with different morphologies for energy storage and conversion using supercapacitors"; *Applied Energy* **134**, (2014) 439-445.

[٤] D. Chen, B. Yang, Y. Jiang and Y. Zhang; "Synthesis of Mn3O4 Nanoparticles for Catalytic Application via Ultrasound-Assisted Ball Milling"; *ChemistrySelect* **3**, (2018) 3904-3908.

[٥] Y. Yulizar, I. Latifah, R. Bakri and D. Apriandanu; "Plants extract mediated synthesis of copper (II) oxide nanoparticles using Oldenlandia corymbosa L. leaf" *AIP Conference Proceedings* **20203**, 020097 (2018).

[٦] H. Barai, N. Lopa, P. Barai and M. Rahman; "Binary strontium–copper oxide nanostructures doped with potassium as electrode material for supercapacitor application" *J Mater Sci: Mater Electron* **30**, (2019) 21269-21277.

[۷] S. Zhang, G. Liu, W. Qiao, J. Wang, and L. Ling; "Oxygen Vacancies enhance the Lithium Ion Intercalation Pseudocapacitive of Orthorhombic Niobium Pentoxide"; *Colloid and Interface science* **Volume 562**, (2020) 193-203.

برهمکنش دو ذره‌ی بیضی شکل در بلور مایع نماتیک دوبعدی

مرادی، مرتضی[۱]؛ مظفری، محمدرضا[۱]

[۱]گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه قم ، قم

چکیده

در این مطالعه، برهمکنش بین دو ذره‌ی بیضی شکل با کمینه‌سازی انرژی آزاد لاندائو-دوژن در بلور مایع نماتیک دوبعدی بررسی می‌شود. محاسبات عددی نشان می‌دهد که برای قلاب‌شدگی عمودی مولکولهای بلور مایع بر روی سطح ذارت، سمتگیری تعادلی محور بلند بیضی‌ها در فواصل دور و نزدیک همواره عمود بر راستای میدان دایرکتور در فواصل دور است و خط واصل بین ذرات زاویای ۹۰ درجه و ۶۰ درجه بترتیب در فواصل نزدیک و دور با راستای دایرکتور در توده می‌سازد.

واژه های کلیدی: بلور مایع نماتیک دوبعدی، ذرات بیضی شکل، انرژی آزاد لاندائو-دوژن و قلاب‌شدگی عمودی.

Interaction of two ellipse particles in two-dimensional nematic liquid crystal

Moradi, Morteza[۱]; Mozaffari, Mohammad Reza[۱]

[۱] Physics Group, Faculty of Science, University of Qom, Qom,

Abstract

In this study, the interaction between two elliptical particles is investigated by minimizing the Landau-de Gennes free energy in two-dimensional nematic liquid crystal. Numerical calculations show that for normal anchoring of liquid crystal molecules on the surface of the particles, the equilibrium orientation of the major axes of elliptical particles are always perpendicular to the far-field director orientation, and the line joining the particles form ۹۰-degree and ۶۰-degree angles with the bulk nematic orientation in short and large distances, respectively.

***Keywords**: Two-dimensional nematic liquid crystal, Elliptical particles, Landau-de Gennes free energy, Normal anchoring.*

مقدمه

امروزه برهمکنش‌های کلونیدی در بلور مایع نماتیک توجهات زیادی را در فیزیک ماده چگال نرم به خود معطوف ساخته است [۱،۲]. تشکیل خوشه‌ها و شبکه‌های کلونیدی با نظم مکانی خاص، نیازمند شناخت نحوه برهمکنش ذرات کلونیدی بایکدیگر در محیط بلور مایع نماتیک است. این برهمکنش‌ها به دو دسته جاذب و دافع تقسیم می‌شوند و موازنه بین این برهمکنش‌ها باعث پایداری سیستم کلونیدی در سیال میزبان خواهد شد[۳،۴] برهمکنش‌های کلونیدی در بلور مایع نماتیک بستگی به شکل هندسی ذرات، قدرت و جهت‌گیری قلاب‌شدگی مولکولهای بلور مایع روی سطح ذرات و آرایش فضایی آن‌ها نسبت به راستای نماتیک (دایرکتور) دارند[۵،۶] .

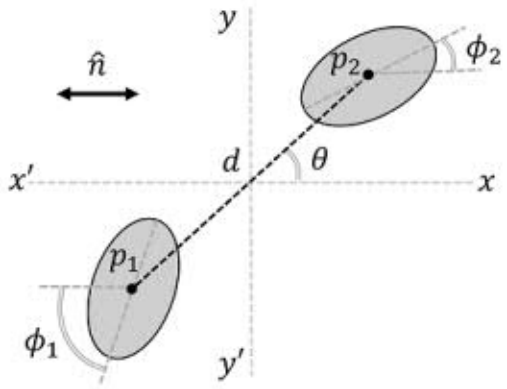
جهت‌گیری خاص مولکول‌های بلور مایع نماتیک روی ذرات کلونیدی (قلاب‌شدگی)، باعث انحراف راستای یکنواخت نماتیک در اطراف ذرات می‌شود. این انحراف ممکن است منجر به ایجاد تکینگی‌های فضایی با عنوان نقص در اطراف ذرات شود.

ذره و نقص ضمیمه به آن در تشابه با الکترومغناطیس می‌تواند باعث برهمکنش‌های ناهمسانگرد دوقطبی و یا چهارقطبی بین ذرات در بلور مایع نماتیک شود[۷].

مدل و روش

شکل (۱) دو ذره‌ی بیضی شکل یکسان را در صفحه xy نشان می‌دهد. آرایش های مختلف مقاطع دو ذره بوسیله فاصله‌ی d و زوایای θ, ϕ_1, ϕ_2 ، مشخص می‌شود. ذرات در مرکز جعبه بزرگی به ابعاد $L_x \times L_y = ۴۰a \times$

$40a$ توزیع می‌شوند، a نصف طول محور اصلی بیضی و همچنین مقیاس طول هندسی سیستم است. خروج از مرکز بیضی $e = c/a$ برابر با ۰٫۸ می‌باشد.



شکل ۱: هندسه دوبعدی ذرات بیضی شکل. راستای دایرکتور در فواصل دور در امتداد محور x قرار دارد. زاوایای $0 \le \theta \le 90^\circ$ ، $0 \le \phi_1 \le 180^\circ$ و $\phi_1 \le \phi_2 \le 180^\circ$، نسبت به راستای دایرکتور در فواصل دور مشخص می شود.

فاز نماتیک بطور موضعی توسط یک تانسور مرتبه ۲، متقارن و بدون رد، Q_{ij} ، توصیف می‌شود. بزرگی پارامتر نظم S و راستای دایرکتور $\hat{n}$ بترتیب برابر بزرگترین ویژه مقدار $\lambda_{max} = S$ و ویژه بردار متناظر آن است. انرژی آزاد لاندائو-دوژن برحسب توانها و مشتقات فضایی تانسور نظم بصورت،

$$\mathcal{F}_{\mathrm{LdG}} = \int_\Omega \left(\frac{A}{2} Q_{ij}Q_{ji} - \frac{B}{3} Q_{ij}Q_{jk}Q_{ki} + \frac{C}{4}(Q_{ij}Q_{ji})^2 + \frac{L_1}{2}\partial_k Q_{ij}\partial_k Q_{ij} \right) \mathrm{d}V, \quad (1)$$

داده می‌شود. سه جمله اول، گذار فاز نماتیک – آیزوتروپیک را در توده بلور مایع وابسته به دما توصیف می کند. جمله آخر، سهم انحرافهای کشسان دایرکتور در تقریب تک ثابت کشسان فرنک است. در این مطالعه ضرایب انرژی لاندائو-دوژن برای بلور مایع نماتیک 5CB بصورت،

$$T^* = 307.15\mathrm{K}, \quad a_0 = 0.087 \times 10^6 \mathrm{J/m^3K}$$
$$C = 1.73 \times 10^6 \mathrm{J/m^3} \text{ و } B = 2.12 \times 10^6 \mathrm{J/m^3}$$

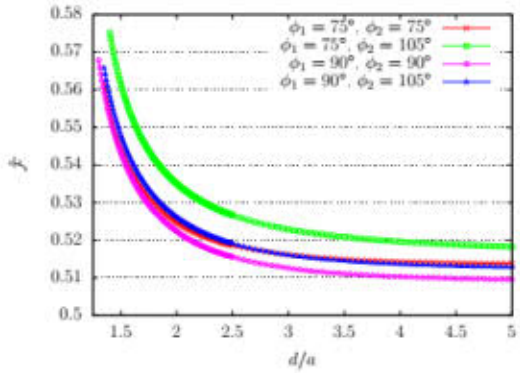
انتخاب شده است[۸،۹]. سمتگیری عمودی دایرکتور بر روی سطح ذرات را با استفاده از انرژی سطحی،

$$\mathcal{F}_{\mathrm{surface}} = \frac{W}{2} \int_{\partial\Omega} (Q_{ij} - Q^s_{ij})(Q_{ji} - Q^s_{ji}) \mathrm{d}A, \quad (2)$$

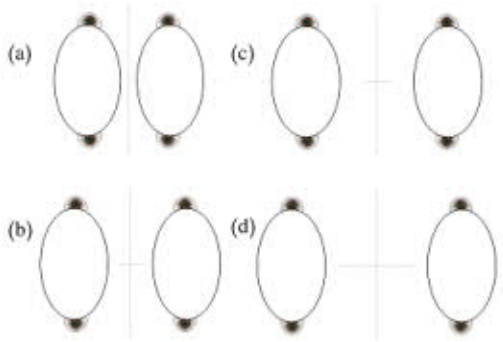
بدست می آوریم که، $Q^s_{ij} = S_{\mathrm{eq}}(3\hat{\nu}_i\hat{\nu}_j - \delta_{ij})/2$ تانسور مرجح سطح می‌باشد که در آن $\hat{\nu}$ بردار یکه عمود بر روی سطح است و $W = 10^{-2}\mathrm{J/m^2}$ قدرت قلاب‌شدگی است[۱۰]. در این پژوهش از روش عددی اجزاء [۱۱] محدود و نرم افزار منبع باز Gmsh برای تجزیه فضای ناحیه‌ی دوبعدی به المان های مثلثی استفاده شده است. عناصر تانسور نظم بطور خطی در داخل هر المان تقریب زده می شوند، اعتبار تقریب خطی بستگی به مشتقات عناصر تانسور نظم در داخل هر المان دارد که با ابعاد المان‌ها کنترل می‌شود. تانسور نظم تعادلی در حضور ذرات از کمینه سازی انرژی لاندائو-دوژن و انرژی سطحی با روش تکرار گرادیان مزدوج به دست آورد می‌شود. مینیمم انرژی لاندائو-دوژن برای هر درجه آزادی $(d, \theta, \phi_1, \phi_2)$ بصورت پتانسیل برهمکنش ذرات در نظر گرفته می‌شود که بوسیله‌ی آن می‌توان نیرو و گشتاور نیروی بین ذرات را بصورت موضعی بدست آورد.

نتایج

شکل (۲) پتانسیل برهمکنش ذرات را در $\theta = 0^\circ$ بر حسب فاصله d نشان می‌دهد. در تمامی پیکربندی‌های فضایی و برای تمامی فواصل، برهمکنش ذرات دافع می‌باشد. نمودارهای انرژی نشان می‌دهد که حالت تعادل برای فواصل دور مربوط به پیکربندی $\phi_1 = 90^\circ, \phi_2 = 90^\circ$ می‌باشد. شکل (۳) آرایش نقص‌ها در اطراف ذرات را نمایش می‌دهد که در تمامی حالت‌ها ذره و نقص تقارن آینه ای دارند. شکل (۴) پتانسیل برهمکنش ذرات را در $\theta = 30^\circ$ برحسب فاصله d نشان می‌دهد. پایین‌ترین نمودار انرژی در فواصل نزدیک، مربوط به پیکربندی $\phi_1 = 75^\circ, \phi_2 = 75^\circ$ است که در آن برای فواصل دور رفتار ذرات جاذب و در فواصل نزدیک بصورت دافع است. پایین‌ترین نمودار انرژی در فواصل نزدیک، مربوط به پیکربندی $\phi_1 = 90^\circ, \phi_2 = 90^\circ$ است که در آن در تمام فواصل رفتار ذرات دافع است.



شکل ۲: پتانسیل برهمکنش بین ذرات بر حسب فاصله d در پیکربندی $\theta = ۰°$ به ازای زاویایی از ϕ_1 و ϕ_2 که در آنها نمودارهای انرژی پایین‌ترین مقدار خود را دارند.

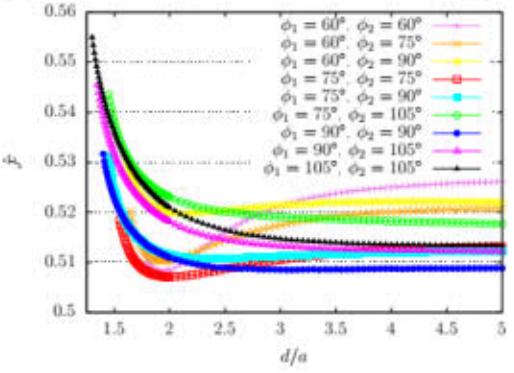


شکل ۳: آرایش نقص‌ها در اطراف ذرات در $\theta = ۰°$ و پیکربندی $\phi_1 = \phi_2 = ۹۰°$ و فواصل (a) $d/a = ۱.۵$، (b) $d/a = ۲.۰$، (c) $d/a = ۲.۵$ و (d) $d/a = ۳.۰$.

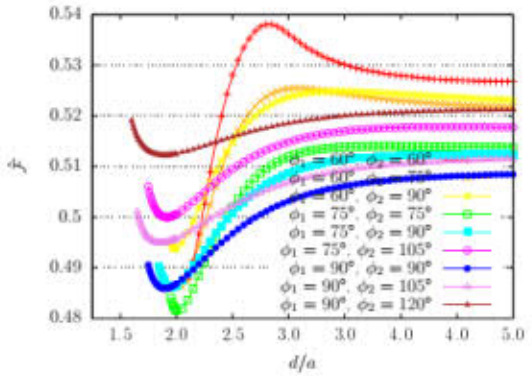
شکل (۵) پتانسیل برهمکنش ذرات را در $\theta = ۶۰^\circ$ برحسب فاصله d نشان می‌دهد. پایین‌ترین نمودار انرژی در فواصل نزدیک، مربوط به پیکربندی $\phi_1 = ۷۵^\circ, \phi_2 = ۷۵^\circ$ است که در آن برای فواصل دور رفتار ذرات جاذب و در فواصل نزدیک بصورت دافع است. پایین‌ترین نمودار انرژی در فواصل نزدیک، مربوط به پیکربندی، $\phi_1 = ۹۰^\circ, \phi_2 = ۹۰^\circ$ است که در آن برای فواصل دور رفتار ذرات جاذب و در فواصل نزدیک بصورت دافع است. نمودار انرژی در پیکربندی‌های،

$\phi_1 = ۶۰^\circ, \phi_2 = ۷۵^\circ$
$\phi_1 = ۷۵^\circ, \phi_2 = ۷۵^\circ$
$\phi_1 = ۶۰^\circ, \phi_2 = ۶۰^\circ$

برآمدگی‌هایی را نشان می‌دهد. تغییر رفتار انرژی در این حالتها مربوط به بازآرایش نقص‌ها می‌باشد. شکل (۶-a) و (۶-b) باز آرایش نقص‌ها در دو طرف برآمدگی انرژی در پیکربندی $\phi_1 = ۶۰^\circ, \phi_2 = ۶۰^\circ$ را نشان می‌دهد.



شکل ۴: پتانسیل برهمکنش بین ذرات بر حسب فاصله d در پیکربندی $\theta = ۳۰^\circ$ به ازای زاویایی از ϕ_1 و ϕ_2 که در آنها نمودارهای انرژی پایین‌ترین مقدار خود را دارند.

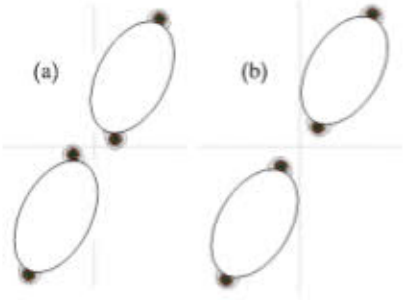


شکل ۵: پتانسیل برهمکنش بین ذرات بر حسب فاصله d در پیکربندی $\theta = ۶۰^\circ$ به ازای زاویایی از ϕ_1 و ϕ_2 که در آنها نمودارهای انرژی پایین‌ترین مقدار خود را دارند.

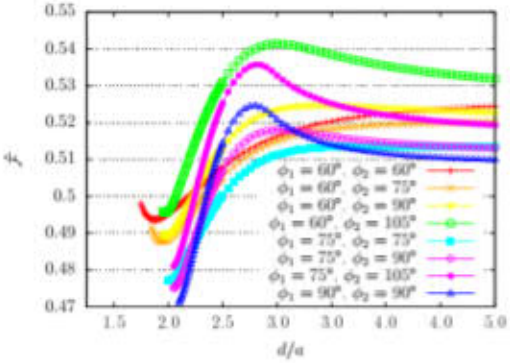
بدلیل حالت تثبیت شده نقص‌ها که شامل یک تقارن ضعیف است، هنگام افزایش فاصله بین ذرات انرژی سیستم افزایش پیدا میکند و از یک فاصله به بعد و بدلیل تغییر آرایش نقص‌ها، انرژی سیستم کاهش پیدا میکند و در نمودار انرژی این رفتار بصورت برآمدگی ظاهر می‌شود.

شکل (۷) پتانسیل برهمکنش ذرات را در $\theta = ۹۰^\circ$ بر حسب فاصله d نشان می‌دهد. پایین‌ترین نمودار انرژی در فواصل نزدیک و دور مربوط به پیکربندی، $\phi_1 = ۹۰^\circ, \phi_2 = ۹۰^\circ$ است که بدلیل برآمدگی در نمودار انرژی، برای فواصل دور رفتار ذرات دافع و برای فواصل نزدیک رفتار ذرات جاذب است. به دلیل تقارن هندسی که پیکربندی نسبت به سمتگیری دایرکتور در توده دارد، نقصهای تثبیت شده در فواصل نزدیک نسبتا تقارن قوی‌تری دارند. با این وجود، چون نقص‌ها در قسمت تیز هندسه بیضی تشکیل می‌شوند و تغییرات سریع هندسه ذره باعث می‌شود

تقارن اثر چشمگیری در مقایسه با هندسه دایره نداشته باشد که در آن دیواری ذره‌ی دایره‌ای رفتار نرم‌تری دارد.



شکل ۶: آرایش نقص‌ها در اطراف ذرات در $\theta = 60^\circ$ و پیکربندی $\phi_1 = \phi_2 = 60^\circ$ در فواصل (a) $d/a = 2.6$ و (b) $d/a = 3.0$.

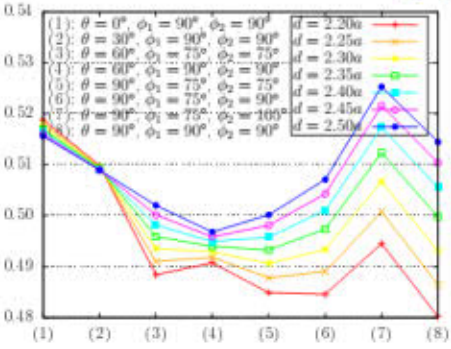


شکل ۷: پتانسیل برهمکنش بین ذرات بر حسب فاصله d در پیکربندی $\theta = 90^\circ$ به ازای زاویایی از ϕ_1 و ϕ_2 که در آنها نمودارهای انرژی پایین‌ترین مقدار خود را دارند.

شکل (۸) پتانسیل برهمکنش ذرات را در فواصل نزدیک برحسب پیکربندیهایی با پایین‌ترین مقدار انرژی نشان می‌دهد. بغیر از $\theta = 0^\circ$ ، پایین‌ترین در فواصل نزدیک مربوط به پیکربندی $\phi_1 = 90^\circ, \phi_2 = 90^\circ$ است. بدین ترتیب، حالت تعادل نهایی با کمترین مقدار انرژی مربوط به پیکربندی $\phi_1 = 90^\circ, \phi_2 = 90^\circ, \theta = 90^\circ$ است، همچنین از مقایسه نمودارهای انرژی در شکل های (۲و۴و۵و۷) در فواصل دور، مشخص می‌شود که حالت تعادل نهایی در فواصل دور با کمترین مقدار انرژی مربوط به پیکربندی $\phi_1 = 90^\circ, \phi_2 = 90^\circ, \theta = 60^\circ$ است.

نتیجه گیری

با کمینه‌سازی انرژی آزاد لاندائو–دوژن و انرژی سطحی تانسوری، پیکربندهای مختلف دو ذره‌ی بیضی شکل را در بلور مایع نماتیک دوبعدی بررسی کردیم.



شکل ۸: پتانسیل برهمکنش ذرات برحسب پیکربندیهایی با پایین‌ترین مقدار انرژی در فواصل نزدیک.

بررسی نمودارهای انرژی نشان می‌دهد که پیکربندی‌هایی با انرژی‌های یکسان در ذرات کشیده بسیار در مقایسه با ذرات دیسکی شکل اتفاق می‌افتد[۱۲]. این شرایط باعث می‌شود که خوشه‌ای شدن ذرات و تشکیل ساختار در مقایسه با ذرات دیسکی راحت‌تر باشد.

مراجع

[۱] P. Poulin, H. Stark, T. C. Lubensky, and D. A. Weitz, "Novel colloidal interactions in anisotropic fluids," *Science*, vol.۲۷۵, p.۱۷۷۰, ۱۹۹۷.

[۲] I. Musevic, M. Skarabot, U. Tkalec, M. Ravnik, and S. Zumer, "Two-dimensional nematic colloidal crystals self-assembled by topological defects," *Science*, vol.۳۱۳, p.۹۵۴, ۲۰۰۶.

[۳] I. I. Smalyukh, O. D. Lavrentovich, A. N. Kuzmin, A. V. Kachynski, and P. N. Prasad, "Elasticity-mediated self-organization and colloidal interactions of solid spheres with tangential anchoring in a nematic liquid crystal," *Phys. Rev. Lett.*, vol.۹۵, p.۱۵۷۸۰۱, ۲۰۰۵.

[۴] M. Ravnik, M. Skarabot, S. Zumer, U. Tkalec, P. I., D. Babic, N. Osterman, and I. Musevic, "Entangled nematic colloidal dimers and wires," *Phys. Rev. Lett.*, vol.۹۹, p.۲۴۷۸۰۱, ۲۰۰۷.

[۵] C. P. Lapointe, T. G. Mason, and I. I. Smalyukh, "Shape-controlled colloidal interactions in nematic liquid crystals," *Science*, vol.۳۲۶, no.۵۹۵۶, p.۱۰۸۳, ۲۰۰۹.

[۶] S. M. Hashemi, U. Jagodic, M. R. Mozaffari, M. R. Ejtehadi, I. Musevic, and M. Ravnik, "Fractal nematic colloids," *Nat. Commun.*, vol.۸, p.۱۴۰۲۶, ۲۰۱۷.

[۷] S. R. Seyednejad, T. Araki, and M. R. Mozaffari, "Modifying nobili-durand surface energy for conically degenerate anchorings at the interface of liquid crystal colloids," *Phys. Rev. E*, vol.۹۹, p.۰۳۲۷۰۲, ۲۰۱۹.

[۸] S. Kralj, S. Zumer, and D. W. Allender, "Nematic-isotropic phase transition in a liquidcrystal droplet," *Phys. Rev. A*, vol.۴۳, p.۲۹۴۳, ۱۹۹۱.

[۹] H. Stark, "Physics of colloidal dispersions in nematic liquid crystals," *Physics Reports*, vol.۳۵۱, p.۳۸۷, ۲۰۰۱.

[۱۰] M. Nobili and G. Durand, "Disorientationinduced disordering at a nematic-liquid-crystal–solid interface," *Phys. Rev. A*, vol.۴۶, p.R۶۱۷۴, Nov ۱۹۹۲.

[۱۱] M. R. Mozaffari, M. Babadi, J. Fukuda, and M. R. Ejtehadi, "Interaction of spherical colloidal particles in nematic media with degenerate planar anchoring," *Soft Matter*, vol.۷, p.۱۱۰۷, ۲۰۱۱.

[۱۲] P. Patricio, M. Tasinkevych, and M. M. Telo da Gama, "Colloidal dipolar interactions in ۲d smectic-c films," *Eur. Phys. J. E*, vol.۷, p.۱۱۷, ۲۰۰۲.

ساخت و راه اندازی دستگاه سلول فشار هیدروستاتیکی ۲ گیگاپاسکال

کهزادی، شیرین؛ شاکری پور، حمیده

دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ۸۴۱۵۶-۸۳۱۱۱

چکیده

کشف ابررساناهای با پایه آهن در سال ۲۰۰۸، به دلایل دارا بودن چگالی جریان بحرانی بالا، میدان مغناطیسی بحرانی بالاو چگش‌خواری بسیار بالایشان در چند سال اخیر تحولی در زمینه کاربردی ایجاد کرده است. بیشترین دمای گذار ابررسانایی این ترکیبات، حدود ۵۷ کلوین می باشد. هدف از این تحقیق، ابتدا ساخت و راه‌اندازی سلول فشار ۲ گیگاپاسکالی برای افزایش دمای گذار ابررسانایی مواد و اندازه‌گیری و مطالعه مقاومت الکتریکی برحسب دما و تحت اعمال فشار تا ۲ گیگاپاسکال مواد است.

واژه‌های کلیدی: *ابررسانا، مقاومت الکتریکی، سلول فشار ۲ گیگاپاسکال*

Preparation of 2 GPa Hydrostatic Pressure Cell

Kohzadi, Shirin; Shakeripour, Hamideh

Department of Physics, Isfahan University of Technology, Isfahan 84156-83111, Iran

Abstract

The discovery of Fe-based superconductors in 2008 has had intensive effects on the technical applications of superconductors, due to their high critical current density, high critical magnetic field and ease of fabrication. In these compound, the maximum observed superconducting critical transition temperature, Tc, is around 57 K, so far. Thus, here, we report the preparation of the 2 GPa hydrostatic pressure cell; applying external pressure on the superconductors is one of the ways to increase Tc of superconductors. Also, it increases our knowledge on the mechanism of superconductivity, by studying the new behavior of the electrical resistivity vs temperature of the compound in the present of applied pressure.

Keywords: *Superconductor, Electrical resistivity, 2GPas Pressure cell*

مقدمه

کشف ابررساناهای پایه آهن در سال ۲۰۰۸، تحولی در زمینه‌های مختلف ابررسانایی ایجاد کرده است. این ترکیبات دارای دمای گذار ابررسانایی با بیشینه ۵۷ کلوین، میدان مغناطیسی بحرانی بالا حدود ۵۰ تسلا و چکش خواری بالایی هستند. تحقیقات آزمایشگاهی، محاسباتی و نظری نشان می دهند که اعمال فشار خارجی بر روی ابررساناها، روشی تمیز و معادل با اضافه کردن ناخالصی درون ماده (فشار درونی) بوده و می‌توان تغییرات دمای بحرانی و رفتارهای جدید فیزیکی ماده را تحت اعمال فشار، مورد مطالعه و بررسی قرار داد [۸ ۱].

اولین ترکیب ابررسانای پایه آهن، ترکیب $LaFeAsO$ با دمای گذار حدود ٤ کلوین بود. ساختار بلوری این ماده تتراگونال بوده و از صفحات عایق LaO و صفحات رسانای $FeAs$ تشکیل‌شده است. کامیهارا و همکارانش با آلاییدن فلوئور به این ماده، دمای بحرانی آن را تا ٢٦ کلوین افزایش دادند. طبق مطالعات صورت گرفته، دیده شده که برای این ماده ابررسانا، با اعمال فشار خارجی، همان اتفاقی رخ می‌دهد که با اضافه کردن فلوئور به آن ماده اتفاق افتاده است

[۹،۱۰]. براساس مقالات موجود هرچه فشار هیدروستاتیک (فشار خارجی) اعمال‌شده بر این ماده ابررسانا افزایش یابد، صفحات FeAs ماده به نزدیک‌تر شده و دمای بحرانی ابررسانایی افزایش می‌یابد [۹،۱۰]. دیده می شود با اعمال فشار خارجی تا حد بهینه ی حدود ٤ گیگاپاسکال، به عنوان مثال بر ماده ی $LaFeAsO_{0.86}F_{0.14}$ با دمای گذار T_c=20 K، دمای گذار آن به T_c=45K افزایش می‌یابد [۱۰]. این موضوع برای درصدهای مختلف فلوئور مشابه است و تا حد بهینه‌ای از اعمال فشار، دمای گذار ابررسانایی افزایش یافته و از حد بهینه ی فشار اعمالی به بعد، دمای گذار کاهش می‌یابد.

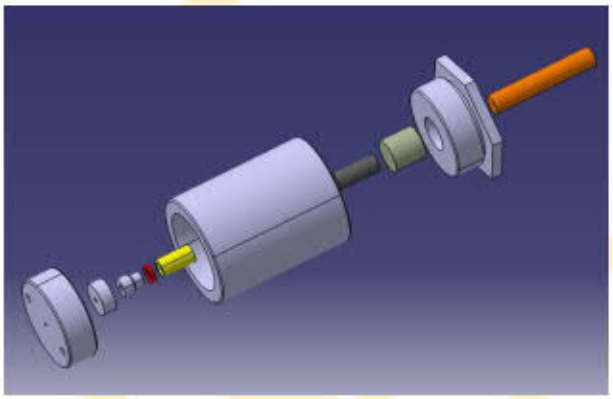
دستگاه سلول فشار

در این تحقیق، در ابتدا به ساخت دستگاه سلول فشار پرداخته شد. شکل ۱، شماتیکی از قطعات درونی دستگاه سلول فشار را نشان می‌دهد. سلول، از یک قطعه پایه که دو نمونه قابل نصب روی آن می باشد، ساخته شده است (شکل ۲). یکی از نمونه ها، از جنس فلز خالص سرب است که به عنوان حسگر برای اندازه گیری دما و فشار واقعی درون سلول بکار برده می شود. نمونه دوم، نمونه آزمایشگاهی مدنظر است که در کنار حسگر قرار داده شده و مقاومت الکتریکی آن ماده بر حسب دما اندازه گیری می شود. جنس قطعات درونی، از تنگستن کاربید استفاده شده و جنس بیرونی دستگاه، از برنج ساخته شده است.

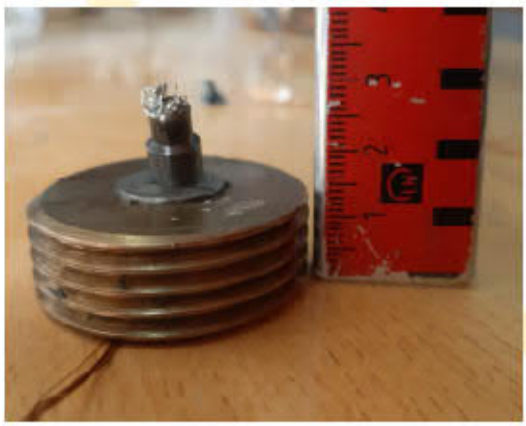
در این سلول فشار، هشت سیم برای اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی هم‌زمان دو نمونه تعبیه‌شده است. نمونه ی ابررسانا را روی قطعه استوانه‌ای کوچک (پایه) قرار داده و نمونه با چسب نقره به چهار سیم مربوطه وصل می‌شود (روش ٤ پروبه اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی). همچنین قطعه سرب را به‌عنوان حسگر فشار و دما به ٤ سیم دیگر می‌چسبانیم (شکل ۲). با استفاده از یک منبع تغذیه و دو نانو ولت متر، داده های لازم دریافت و ثبت می شود. (طبق نمودارهای استاندارد موجود مقاومت الکتریکی بر حسب دما و تحت فشارهای اعمالی مختلف مربوط به عناصر فلزی مانند عنصر سرب، می‌توان مقدار فشار وارد بر نمونه و نیز دمای نمونه را اندازه‌گیری کرد.)

نتیجه گیری

در این تحقیق، در ابتدا به ساخت دستگاه سلول فشار پرداخته شد. تست اولیه سلول برای اندازه گیری مقاومت الکتریکی فلز سرب از دمای اتاق تا ۷۷ کلوین و نیز تا ۲ گیگاپاسکال انجام شد و با نمودارهای موجود مربوط به عنصر سرب، تطابق کاملا خوبی را نشان داد.



شکل ۱: شماتیکی از قطعات درونی دستگاه سلول فشار ۲ گیگاپاسکال.



شکل۲: نمای پایه دستگاه سلول فشار ۲ گیگاپاسکال. محل قرار گرفتن نمونه آزمایشگاهی.



شکل۳: نمای بیرونی دستگاه سلول فشار ۲ گیگاپاسکال.

تشکر و قدردانی

از مهندس کامبیز شوقی که در ساخت دستگاه سلول فشار زحمات فراوانی کشیدند، تشکر و قدردانی می شود.

مرجع ها

[1] James Schilling et al., "What have we learned from high-pressure experiments on Cu-oxide and Fe-based superconductors?", J. of Phys.: Conf. Series **449** (2013) 012021.
[2] F.F. Tafti et al., "Sudden reversal in the pressure dependence of T_c in the iron-based superconductor KFe_2As_2", Nature Physics **9** (2013) 349.
[3] E. Hassinger, et al., "Expansion of the tetragonal magnetic phase with pressure in the iron-arsenide superconductors $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$", PRB **93** (2016) 144401
[4] F.F. Tafti et al., "Universal V-shaped temperature-pressure phase diagram in the iron-based superconductors KFe_2As_2, $RbFe_2As_2$, $CsFe_2As_2$", PRB **91** (2015) 054511.
[5] F.F. Tafti et al., "Sudden reversal in the pressure dependence of T_c in the iron-based superconductor $CsFe_2As_2$: A possible link between inelastic scattering and pairing symmetry", PRB **89** (2014) 134502.
[6] E. Hassinger, et al., "Pressure-induced Fermi-surface reconstruction in the iron-arsenide superconductors $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$: Evidence of a phase transition inside the antiferromagnetic phase", PRB **86** (2012) 140502
[7] Y. Izyumov and E. Kurmaev, "High-T_c superconductors based on FeAs compounds" (2010), springer series in Materials Science.
[8] N Kang et al, "Pressure dependence of the thermoelectric power of the iron-based high-T_c superconductor $SmFeAsO_{0.85}$", New Journal of Physics **11** (2009) 025006.
[9] H. Okada et al. "Superconductivity under high pressure in LaFeAsO", J. Phys. Soc. Jpn. 77 (2008) 113712.
[10] X.H. Chen et al. "Superconductivity at 43 K in $SmFeAsO_{1-x}F_x$", Nature **453** (2008) 761-762.

مطالعه تجربی برخی از خواص ساختاری و مغناطیسی نانوذرات فریت روی

رضا، صفری*؛ حمید، هادی*
گروه شیمی (شیمی فیزیک)، دانشکده علوم پایه، دانشگاه قم، قم

چکیده

در این پژوهش، برخی از خواص ساختاری و مغناطیسی نانوذرات پارامغناطیس فریت روی موردمطالعه تجربی قرار گرفت. ازاین رو، ابتدا خواص ساختاری این نانوذرات با استفاده از روش پراش پرتوی ایکس(XRD) بررسی شد. سپس، با استفاده از دستگاه مغناطیس سنج لرزان (VSM) ، رفتار مغناطیسی آنها، در دمای اتاق ارزیابی گردید. همچنین، مقادیر مغناطش اشباع (M_s) و پسماند مغناطیسی(M_r) این نانوذرات نیز اندازه گیری شد.

واژه های کلیدی:فریت اسپینلی، فریت روی، پارامغناطیس، اشباع مغناطیسی، پسماند مغناطیسی.

Experimental study of some structural and magnetic properties of zinc ferrite nanoparticles

Reza, Safari*; Hamid, Hadi

Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Qom, Qom
Email: safari_physicalchemistry@yahoo.com and hadi.physicalchemistry@gmail.com

Abstract

In this study, some structural and magnetic properties of ferrite paramagnetic zinc nanoparticles were studied experimentally. In this regard, first the structural properties of these nanoparticles were investigated using X-ray diffraction (XRD) method. Then, using vibrating sample magnetometer *(VSM), their magnetic behavior was evaluated, at room temperature. The values of saturation magnetization (M_s) and magnetic residue (M_r) of these nanoparticles were also measured.*

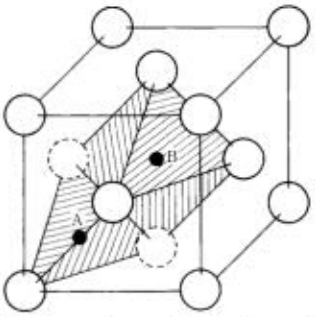
Keywords: Spinelite ferrite, Zinc ferrite, Paramagnetic, Magnetic saturation, Magnetic residue.

مقدمه

امروزه، استفاده از نانوذرات مغناطیسی طیف گسترده ایی از کاربردها را در بر می گیرد. در میان نانومواد، نانوذرات فریت‌ها به دلیل خواص مغناطیسی، الکتریکی و کاتالیستی متنوع بسیار مورد توجه هستند. فریت‌ها مواد نیمه رسانا و دارای فرمول شیمیایی MFe_2O_4 هستند که M یک کاتیون فلزی دو ظرفیتی می‌باشد(۱).فریت روی به دلیل نیمه رسانا بودن و پایداری شیمیایی و گرمایی خوب و مناسب، کاربردهای گوناگونی در علوم و صنایع مختلف دارند (۲). ساختار و وضعیت قرارگیری کاتیون‌ها در ساختار اسپینلی فریت روی در جدول زیر آمده است. (جدول۱)

جدول ۱. وضعیت قرارگیری کاتیون ها در فریت روی ($ZnFe_2O_4$)(۳)

فرمول مولکولی	سایت A کاتیون‌های تتراهدرال (چهاروجهی)	سایت B کاتیون‌های اکتاهدرال (هشت‌وجهی)
$ZnFe_2O_4$	$[Zn^{2+}]$	$[Fe^{3+}]O_4$



شکل ۱. جایگاه‌های چهار وجهی A و هشت وجهی B در فریت اسپینلی روی(٤)

روش کار

دراین پژوهش، ابتدا جهت سنتز نانوذرات از مواد اولیه نیترات آهن۹ آبه، نیترات روی٦ آبه و همچنین پلیمر پلی وینیل پیرولیدون (PVP)استفاده شد، (جدول۲).

جدول ۲. برخی از مواد بکار رفته در تهیه نانوذرات فریت روی

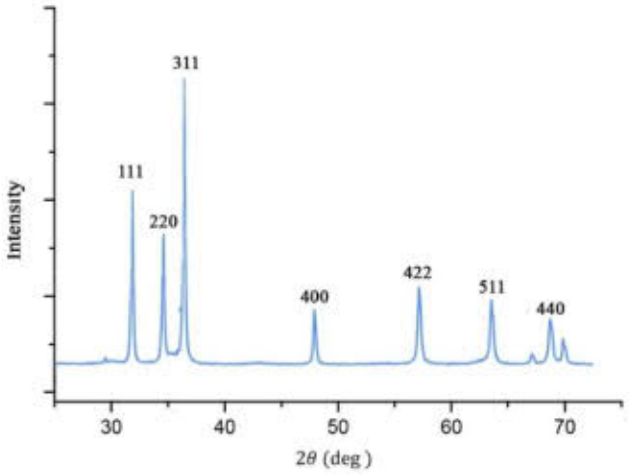
فرمول شیمیایی	نیترات روی (میلی مول)	نیترات آهن (میلی مول)	PVP (گرم)
$ZnFe_2O_4$	۱	۲	٤

سپس، خواص ساختاری-مغناطیسی این نانوذرات بررسی شد. به عنوان مثال، جهت بررسی ویژگی‌های ساختاری و اندازه‌ی بلورک های سنتزی از روش پراش پرتوی ایکس(XRD) استفاده گردید. به علاوه، برخی از خواص و ویژگی‌های مغناطیسی این نانوذرات توسط دستگاه مغناطیس سنج لرزان (VSM) و در میدان اعمالی ۱۲KOeارزیابی گردید.

تحلیل نتایج

مطالعات و بررسی های صورت گرفته نشان داده است که معمولاً ذرات و مواد با ابعاد نانو، می توانند دارای دارای خواص کاملاً متفاوتی، در مقایسه با خواص آنها در ابعاد میانی (مزوسکوپی) و بزرگ (توده ای)، باشند(۸-٤).

به این منظور، ابتدا ویژگی های ساختاری این نانو ماده با استفاده از روش پراش پرتوی ایکس (XRD) ارزیابی شد. با استفاده از این روش، ثابت شبکه و اندازه بلورک‌ها در بازه‌ی 2θ و در محدوده ی ۳۰ تا۷۰ درجه و در دمای اتاق، با با بکارگیری پرتوی X (۱/٥٤آنگستروم) Cu-Anode و با استفاده از نرم افزار UPEX ، بررسی گردید.



شکل ۲. طیف سنجی پراش پرتوی ایکس (XRD) نانوذرات فریت روی ($ZnFe_2O_4$)

حضور صفحات براگ و شدت قله ها در طیف XRD این نانوذرات، دلالت بر ساختار بلوری و اسپینل مکعبی آن ها دارد. همچنین، با استفاده از رابطه(۱)، معادله‌ی دبای-شرر، اندازه بلورک ها و پارامتر شبکه به دست آمد

$$a = d_{hkl}(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \qquad (1)$$

در این رابطه، a ثابت شبکه، d فاصله صفحات براگ و (hkl) اندیس های میلر مربوط به صفحات براگ هستند.

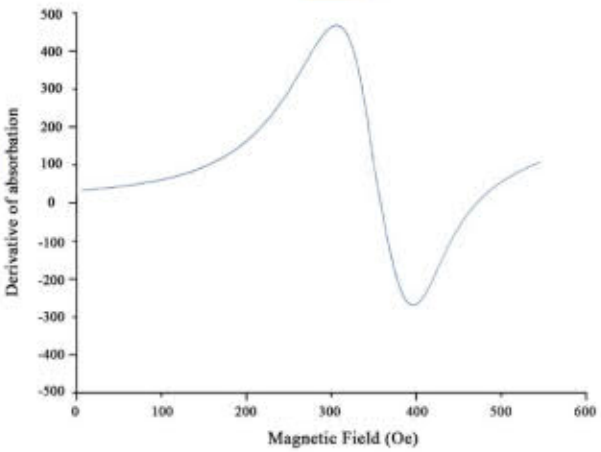
براساس تحلیل نتایج طیف XRD و با استفاده رابطه (۱)، برای نانوذرات سنتزی نیم پهنای قله برابر ۳۱۱ (به عنوان قله اصلی)، اندازه بلورک ها برابر ۲۳ نانومتر و پارامتر شبکه برابر ۸/۳۰۹ به دست آمد.

همچنین با استفاده ازدستگاه مغناطیس سنج نمونه لرزان (VSM) رفتار مغناطیسی نمونه در دمای اتاق و در حضور میدان مغناطیسی با شدت ۱۲KOe ارزیابی گردید. مقدار مغناطش اشباع (M_s) و همینطور پسماند مغناطیسی(M_r) و میدان وادارندگی (H_c) به عنوان مشخصه‌های مغناطیسی نمونه سنتز شده گزارش گردید (جدول۳).

جدول ۳. نتایج بدست آمده از مغناطیس سنج لرزان (VSM)

میدان وادارندگی (H_c)	مغناطش پسماند (emu/g)	مغناطش اشباع (emu/g)	فرمول شیمیایی
۰/۶	۱/۱۸	۱۴/۲۷	$ZnFe_2O_4$

در این پژوهش، از روش عملیات گرمایی جهت تهیه نانوذرات فریت-روی استفاده شد. استفاده از این روش می تواند سبب ایجاد تغییراتی در چگونگی توزیع کاتیون ها در شبکه بلوری فریت-روی شود. به عنوان مثال، براساس این نوع عملیات حرارتی می توان شرایطی را فراهم نمود که در آن تعدادی از یون های Fe^{3+} از جایگاه اکتاهدرال به جایگاه تتراهدرال (و متقابلاً تعدای از یون های Zn^{2+} از ایگاه تتراهدرال به جایگاه اکتاهدرال) انتقال یابند. ازاین رو، سازوکار برهمکنش میان یون ها (برهمکنش های درون شبکه ای) نیز تغییر یافته و این تغییر می تواند موجب افزایش مغناطش اشباع شود. همچنین، باتوجه به مقدار مغناطش اشباع قابل توجه این نانو ذره، پیش بینی می شود که پاسخ و جهت‌گیری این نانو ذرات سنتزی، به میدان های اعمالی خارجی، پاسخی مناسب و کارآ باشد. از طرفی، باتوجه به مقدار پسماند مغناطیسی و میدان وادارندگی پایین این نانوذرات، انتظار می رود پس از قطع میدان، خاصیت مغناطیسی این نانوذرات به سهولت کاهش یافته و شاهد تشکیل یک ماده مغناطیسی نرم باشیم. به علاوه، تحلیل نتایج طیف سنج تشدید پارامغناطیس الکترون (EPR) این نانوذرات، بیانگر خاصیت پارامغناطیسی مشهود آنها می باشد.



شکل ۳. طیف EPR نانوذرات فریت روی ($ZnFe_2O_4$)

نتیجه گیری

دراین پژوهش، برخی از خواص ساختاری-مغناطیسی نانوذرات فریت روی (تهیه شده با استفاده از روش عملیات گرمایی) مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. تحلیل نتایج پراش پرتوی ایکس (XRD) این نانوذرات نشان دهنده وجود ساختار اسپینل مکعبی آنها بود. همچنین، اندازه بلورک ها و پارامتر شبکه برای این نانوذرات به ترتیب برابر برابر ۲۳ نانومتر و ۸/۳۰۹ به دست آمد. به علاوه، تحلیل نتایج حاصل از مغناطیس سنج لرزان (VSM) و طیف سنج تشدید پارامغناطیس الکترون (EPR) این نانوذرات بیانگر تشکیل یک ماده پارامغناطیسی نرم بود.

مرجع‌ها

(۱) K.Kayrat,K. Egizbek, L. Artem,and V. Maxim,"Synthesis and Properties of Ferrite-Based Nanoparticles";*Nanomaterials*۹, No ۸, (۲۰۱۹) ۱۰۷۹-۱۰۸۲.

(۲) B. Pacakova, S. Kubickova, A. Reznickova, "Spinel Ferrite Nanoparticles: Correlation of Structure and Magnetism";*In Tech*۳, (۲۰۱۷).

(۳) M Amiri, M. Salavati-Niasari, A. Akbari. "Magnetic nanocarriers: Evolution of spinel ferrites for medical applications"; Adv Colloid Interface Sci. No۲٦٥, (۲۰۱۹) ۲۹-٤٤.

(٤) B. Kharisov, H.V. Rasika Dias, O. V. Kharissova. "Mini-review: Ferrite nanoparticles in the catalysis"; *Arabian Journal of Chemistry* 7. NO ۱۲, (۲۰۱۹) ۱۲۳٤-۱۲٤٦.

(٥) M. Mozaffari, H. Masoudi. "Zinc Ferrite Nanoparticles: New Preparation Method and Magnetic Properties"; *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* 27, No ٨, (۲۰۱٤) ۲٥٦۳-۲٥۷٦

(٦) P. Ren, J. Zhang, H. Deng, "Preparation and microstructure of spinel zinc ferrite $ZnFe_2O_4$ by Co-precipitation method"; *Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci Ed* 24, No ٦, (۲۰۰۹) ۹۲۷-۹۳۰.

(۷) G. Thirupathi, R. Singh, "Magnetic Properties of Zinc Ferrite Nanoparticles"; *IEEE Transactions on Magnetics*48, No۱۱ , (۲۰۱۲)۳٦۳۰ – ۳٦۳۳.

(۸) T. Guo, M. Lin, J. Huang, C. Zhou, W. Tian, H. Yu, X. Jiang, J. Ye, Y. Shi, Y. Xiao, X. Bian, and X. Feng. "The Recent Advances of Magnetic

Nanoparticles in Medicine"; Journal of Nanomaterials, No, (۲۰۱۸) ۱-۸.

بررسی خواص مغناطیسی نانوترکیبات اکسید گرافن بر پایه‌ی اکسید آهن

نوایی، سحر[۱] ؛ سیفی، مجید[۲]
[۱،۲]دانشکده علوم پایه دانشگاه گیلان. خیابان نامجو . رشت

چکیده

در این پژوهش اکسید گرافن را عامل‌دار کرده و سپس اکسید گرافن عامل‌دار شده با درصد های وزنی متفاوت به روش رسوب شیمیایی توسط نانو ذرات مغناطیسی اکسید اهن در یک مرحله سنتز شدند. برای انجام این سنتز از اکسید گرافن عامل‌دار شده و نمک های آهن $FeCl_3\ 6H_2O$ و $FeSO_4\ 7H_2O$ برای تشکیل اکسید آهن، تحت اتمسفر گاز آرگون استفاده شدند. هدف از انجام این پژوهش بررسی تاثیر اکسید گرافن با درصد های وزنی متفاوت بر روی اکسید آهن بوده است.
جهت مشخصه یابی و بررسی تاثیر نانو کامپوزیت اکسید گرافن عامل‌دار شده بر نانو کامپوزیت اکسید آهن به ترتیب از آنالیزهای XRD, VSM, EDAX, FESEM استفاده شده است.

واژه‌های کلیدی: اکسید گرافن . اکسید آهن . اکسید گرافن عامل‌دار شده

Investigation of magnetic properties of graphene oxide nanocomposites based on Iron Oxide

Navaie, Sahar[1]; Seifi, Majid[2]
[1,2]Department of Physics of Guilan, Rasht

Abstract

In this research, graphene oxide is functionalized and different weight percentages of functionalized graphene oxide were synthesized by chemical deposition method by magnetic iron oxide nanoparticles in one step. To perform this synthesis functionalized graphene oxide and $FeCl_3\ 6H_2O$ and $FeSO_4\ 7H_2O$ were used to form iron oxide under an atmosphere of argon gas. The purpose of this study was to investigate the effect of graphene oxide with different weight percentages on iron oxid. XRD, VSM, EDAX and FESEM analyses have been used to characterize and evaluate the effect of functionalized graphene oxide on Iron oxide nanocomposite, respectively.

Keywords: *Graphene Oxide, Iron Oxide, Functionalized Graphene Oxide*

PACS No ۶۱

مقدمه

نانوذرات Fe_3O_4 دارای خواص منحصر به فرد در مقیاس نانو مانند سطح بزرگ، انرژی سطح بالا، سمیت کم، سازگاری خوب، رفتار ابر پارا مغناطیسی، جذب بالا و الکترون‌های انتقال بسیار هستند، به همین علت مورد توجه واقع شده اند. برای اینکه بتوانیم از خواص مختلف نانو ذرات اکسید آهن بهره‌مند شویم باید در کنترل اندازه، پراکندگی و ساختار بلوری دقت شود.

گرافن یک ماده ی جدید مبتنی بر کربن دارای بسیاری از ویژگی های منحصر به فرد مانند ساختار صفحه دو بعدی همراه با ضخامت یک اتم، سطح بزرگ و همچنین ویژگی‌های خارق العاده الکتریکی، حرارتی و مکانیکی است. اکسید گرافن به دلیل خاصیت

فوق العاده الکترونیکی و نوری و همچنین مقاومت بالا و پایداری محیطی بسیار مورد توجه واقع شده است و همچنین به دلیل وجود گروه‌های اکسیژنی، توانایی برهم‌کنشی بهتری با مواد دارد و این امکان را به ما می‌دهد که با پیوند کووالانسی صفحات را به مواد دیگر پیوند بزنیم. خصوصیات شیمیایی و فیزیکی منحصر به فرد نانوکامپوزیت‌های مبتنی بر اکسید گرافن ما را قادر می‌سازد تا ساختار آنها را طبق نیاز طراحی و مهندسی کنیم.

روش آزمایش

روش سنتز F-GO :

در این پژوهش به منظور عاملدار کردن اکسید گرافن ابتدا ۰٫۲۰۰ گرم از GO با ۱۶۰ میلی لیتر آب دی یونیزه به مدت ۲ساعت اولتراسونیک شد، سپس ۱ گرم از NaOH (سود) و ۱ گرم از $CLCH_2$ COOH (اسید جامد) به محلول اولیه اضافه شد و به مدت ۲ساعت اولتراسونیک شد. در نهایت محلول بدست آمده به مدت ۶ ساعت و در دمای ۶۰ درجه سلسیوس خشک شد و در نهایت پودر بدست آمد.

روش سنتز F-GO با Fe_3O_4:

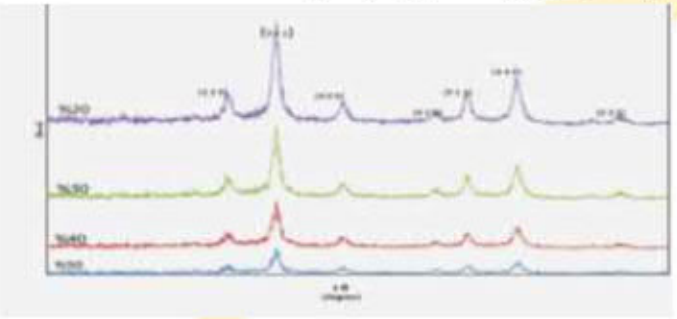
پودر نانو ذرات به دست آمده از F-GO را با توجه به درصد وزنی مورد نظر با نمک های آهن $FeCl_3.6H_2O$ و $FeSO_4.7H_2O$ با نسبت مولی ۲ به ۱ در حمام آب به مدت یک ساعت و نیم در دمای ۶۰ درجه سلسیوس و تحت گاز آرگون روی همزن مغناطیسی قرار داده شد، در طی این مدت محلول NH_3 (آمونیا)قطره قطره به ترکیب اضافه گردید تا PH آن حدودا به ۱۰ برسد، بعد از گذشت ۲ ساعت رسوب تشکیل شده توسط آهنربا جدا گردید و شستشو داده شد و بعد از آن در آون به مدت ۲ ساعت در دمای ۶۰ درجه سلسیوس خشک گردید.

در این پژوهش از آنالیزهای (XRD) پراش پرتو ایکس و (VSM) مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی و (FESEM) میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی و (EDS) جهت مشخصه یابی نمونه‌ها استفاده شده است.

آنالیز XRD

در محدوده‌ی زوایای ۱۰ تا ۸۰ درجه انجام شده است.

شکل ۱ الگوی نمونه‌های مورد نظر با درصدهای وزنی متفاوت را نشان می‌دهد که به ترتیب از بالا به پایین نمودارها مربوط به نمونه با درصد وزنی ۲۰٪ و ۳۰٪ و ۴۰٪ و ۵۰٪ می‌باشند که صفحات مربوط به هر قله مشخص شده است. قله‌های پراش با 2Θ های متفاوت که برابر است با ۳۰٫۳ و ۳۵٫۷ و ۴۳٫۳ و ۵۷٫۴ و ۶۳٫۰۱ درجه، درستی این ساختار را تایید می‌کند.



شکل ۱: آنالیز پراش پرتو ایکس XRD

با توجه به شکل ۱ و با مقایسه نمودارهای مربوط به نمونه‌ها با درصد وزنی مربوط به آن، وقتی اکسید گرافن عاملدار شده با اکسید آهن ترکیب شد، شدت پیک‌ها کاهش یافت. مطابقت خوب قله های مشاهده شده با الگوی پراش استاندارد (JCPDS NO. 82-1533) و (JCPDS card, file No. 75-0033) بیانگر شکل گیری فاز مربوط به F_GO و Fe_3O_4 است.

با استفاده از رابطه‌ی شرر اندازه ی بلورک مطابق رابطه زیر بدست می‌آید:

$$D = K \times \lambda / \beta \times \cos\Theta$$

λ: طول موج برحسب (nm)=۰٫۱۵۴

β: پهنای پیک از نیمه ارتفاع

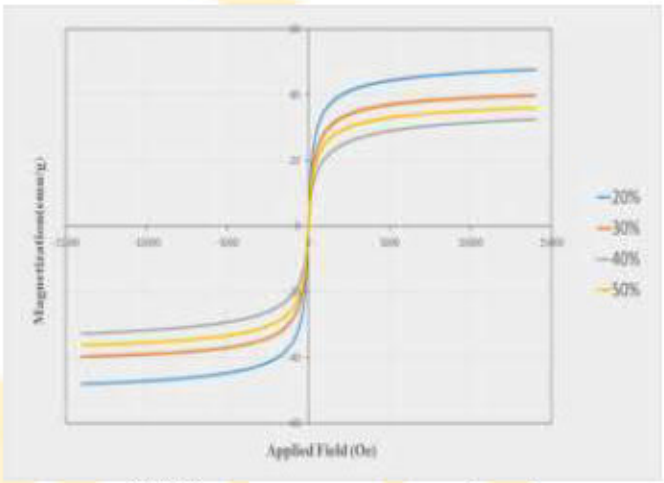
k: مقدار ثابتی است که مربوط به کریستال شبکه می‌باشد و مقدار آن به صورت نرمال ۰٫۹ است.

D: اندازه بلورک که واحد آن (nm) می‌باشد.

Material	Crystal size
%۲۰	۵٫۱۱
%۳۰	۵٫۳۰
%۴۰	۳٫۹۷
%۵۰	۴٫۶۹

آنالیز VSM

این آنالیز جهت اندازه‌گیری خواص مغناطیسی مواد مغناطیسی به کار می‌رود. شکل ۲ نمودار تغییرات مغناطش برحسب میدان مغناطیسی را برای نمونه‌های مورد نظر با درصدهای وزنی متفاوت را نشان می‌دهد، که این نمونه ها یک رفتار ابر پارامغناطیسی دارند. همانطور که از شکل مشخص است با افزودن اکسید گرافن مغناطش کاهش می یابد.

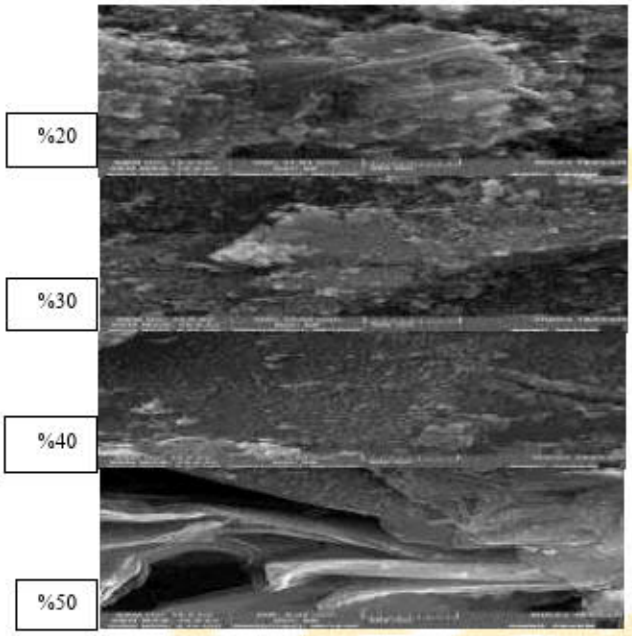


شکل ۲: آنالیز مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی VSM

با توجه به شکل ماده‌ی مغناطیسی ثابت در این نمونه ها Fe_3O_4 است که اکسید گرافن عاملدار شده با درصدهای وزنی متفاوت به آن اضافه شده است، هرچقدر میزان گرافن زیاد شود از میزان خواص مغناطیسی نمونه کاسته می‌شود، چون اکسید گرافن خاصیت مغناطیسی ندارد و با افزودن آن از خاصیت مغناطیسی Fe_3O_4 کاسته می‌شود و جهت‌گیری مغناطیسی آن کم می‌شود.

آنالیز FESEM

تصاویر FESEM برای بررسی مورفولوژی و سطح و بدست آوردن اندازه ذرات استفاده می‌شود، در شکل های زیر اندازه ذرات در مقیاس ۵۰۰ نانو مترنشان داده شده است. با توجه به تصاویر متوجه می‌شویم که بعد از ترکیب نانوذرات اکسید گرافن با اکسید آهن ، نانو ذرات اکسید آهن به شکل کلوخه‌ای در میان صفحات گرافن در هم‌تنیده شده‌اند.



آنالیز EDAX

طیف‌های پاشندگی انرژی پرتو ایکس نمونه‌ها در شکل‌های زیر نشان داده شده است. تجزیه و تحلیل اولیه توسط قله‌های ثبت شده مربوط به عناصر Fe و C و O می‌باشد، بنابراین حضور عناصر مورد انتظار را در ساختار نانوکامپوزیت سنتز شده‌ی Fe_3O_4 تایید می‌کند.



Element	Series	A%
Carbon	K series	۷٫۰۷
Iron	K series	۳۳٫۶۶
Oxygen	K series	۵۸٫۴۳

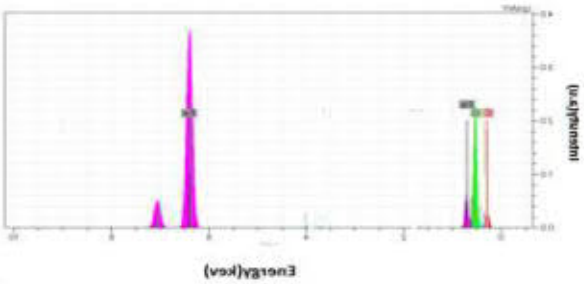
شکل ۳ و جدول: مربوط به نمونه با ۲۰٪ وزنی

نتایج

نانوذرات Fe_3O_4 به دلیل خواص مغناطیسی، الکتریکی ، شیمیایی قابل ملاحظه ای که دارند باعث افزایش واکنش آنها به میدان مغناطیسی می‌شوند. اکسید گرافن را میتوان به عنوان یک نیمه رسانا در روش‌های شیمیایی متفاوت مورد استفاده قرار داد، اکسید گرافن ماده‌ای نازک است که قابلیت شکل پذیری و بهره برداری دارد. میزان اکسیداسیون آهن با توجه به میزان اکسید گرافن تعیین می‌شود و با افزایش اکسید گرافن از میزان خاصیت مغناطیسی کاسته می‌شود. در این نمونه ها علت تغییر رفتار مغناطیسی ، وجود اکسید گرافن است که وقتی با اکسید آهن ترکیب شد، اکسید آهن تغییر کرد و از میزان بلورینگی آن کاسته شد.با افزایش گرافن حوزه های مغناطیسی کاهش می یابد.

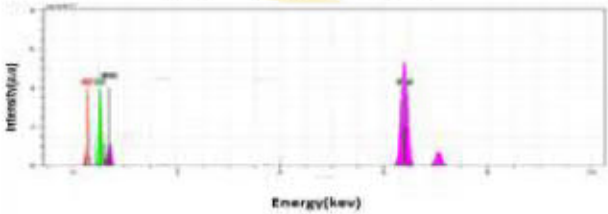
با توجه به نتایج به دست آمده از آنالیزها،نشان دادیم که ترکیب اکسید گرافن با اکسید آهن رفتار ابرپارامغناطیسی نشان میدهد و با افزایش گرافن مغناطش کاهش پیدا می کند. همچنین بدست آوردیم که از ترکیب نانوذرات اکسید گرافن با اکسید آهن، نانوذرات اکسید آهن به شکل کلوخه ای در میان صفحات گرافن درهمتنیده می‌شوند.

با توجه به طیف‌های EDAX مربوط به نمونه‌ها، وجود عناصر Fe و C و O بیانگر درستی سنتز نمونه‌های مدنظر است.



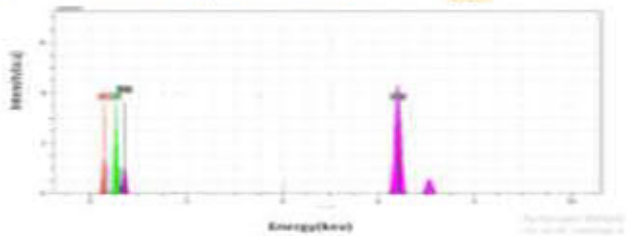
Element	Series	A%
Carbon	K series	۱۱,۶۸
Iron	K series	۳۸,۲۱
Oxygen	K series	۴۸,۱۰

شکل ۴ و جدول: نمونه با ۳۰٪ وزنی



Element	Series	A%
Carbon	K series	۲۱,۵۶
Iron	K series	۲۵,۲۹
Oxygen	K series	۴۸,۶۰

شکل ۵ و جدول: نمونه با ۴۰٪ وزنی



Element	Series	A%
Carbon	K series	۳۲,۴۶
Iron	K series	۲۳,۸۱
Oxygen	K series	۴۳,۳۷

شکل ۶ و جدول: نمونه با ۵۰٪ وزنی

با توجه به انتظاری که از سنتز ماده مذکور می‌رود، مشاهده‌ی پیک های شاخص کربن، آهن و اکسیژن است. عدد ها در جدول مربوط به درصد اتمی مربوط به هر ماده است که نشانه‌ی شکل گرفتن یک کامپوزیت است.

مرجع‌ها

[۱] He, F., Fan, J., Ma, D., Zhang, L., Leung, C., & Chan, H. L; "The attachment of Fe_3O_4 nanoparticles to graphene oxide by covalent bonding"; *Carbon* **48**, No. 11 (2010) 3139-3144.

[۲] Narayanaswamy, V., Obaidat, I. M., Kamzin, A. S., Latiyan, S., Jain, S., Kumar, H., ... & Issa, B; "Synthesis of graphene oxide-Fe_3O_4 based nanocomposites using the mechanochemical method and in vitro magnetic hyperthermia"; *International journal of molecular sciences* **20**, No. 13 (2019) 3368.

[۳] Teymourian, H., Salimi, A., & Khezrian, S; "Fe_3O_4 magnetic nanoparticles/reduced graphene oxide nanosheets as a novel electrochemical and bioeletrochemical sensing platform"; *Biosensors and Bioelectronics* **49**, (2013) 1-8.

[۴] Sun, J., Zhoun, S., Hou, P., Yang, Y., Weng, J., Li, X., & Li, M. (2007). "Synthesis and characterization of biocompatible Fe3O4 nanoparticles''; *Journal of biomedical materials research Part A*, **80**(2), 333-341

بررسی خواص ساختاری، اپتیکی و مغناطیسی نانوذرات Co_3O_4 آلاییده شده با نیکل به روش هیدروترمال

سلیمانی ، محمدرضا ؛ مالکی، حامد

دانشکده فیزیک دانشگاه شهید باهنر کرمان ،کرمان، ایران

چکیده

در پژوهش حاضر اثر غلظت‌های مولی متفاوت نیکل بر خواص ساختاری، اپتیکی و مغناطیسی نانوذرات اکسیدکبالت(Co_3O_4) مورد مطالعه قرار گرفت. نانوذرات کبالت با استفاده از روش هیدروترمال و کلسیناسیون در دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد تهیه گردیدند و جهت اندازه گیری‌های ویژگی‌های ساختاری، نوری و مغناطیسی از تست‌های پراش سنجی پرتو ایکس(XRD)، طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز(FTIR)، مغناطیس سنج نمونه نوسانی (VSM) و میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدان(FE-SEM) بهره گرفته شد.

واژه‌های کلیدی: *اکسید کبالت، آلایش با نیکل ، خواص مغناطیسی، هیدروترمال.*

Study of the structural, optical and magnetic properties of Ni doped Co_3O_4 nanoparticles prepared by hydrothermal method

Soleimani, Mohamadreza; Maleki, Hamed

Faculty of Physics, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman,Iran.

Abstract

In this study, the effects of Ni-doped Cobalt oxide nanoparticles on the structural, optical and magnetic properties of $Ni_xCo_{(3-x)}O_4$ (x=0,0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25) was investigated. These nanoparticles were obtained using the Hydrothermal method after calcination in 400 'C and were prepared for different analytical tests to determine the structural, Optical, and magnetic properties. for this purpose tests including the X-ray diffraction(XRD) Ultraviolet-Visible Spectrophotometry(UV-Vis), vibrating sample magnetometer (VSM), and scanning electron microscope (SEM) were used.

***Keywords**: Cobalt oxide, Nickel doped, Structural properties, Optical properties, Magnetic properties, Hydrothermal.*

PACS No.81

مقدمه

امروزه نانو ذرات مغناطیسی توجه بسیاری از محققین را جلب کرده است. این ذرات در حوزه‌های متفاوت مهندسی و پزشکی کاربرد وسیعی دارند. در میان این مواد مغناطیسی، نانوذرات اکسید کبالت (Co_3O_4) به دلیل خواص مغناطیسی و پایداری از اهمیت بالایی برخوردارند. این اکسید، نیم رسانای نوع p است و گاف انرژی اپتیکی در انرژی‌های ۱/۵ و ۲/۱ الکترون ولت داراست. ساختار بلوری آن نیز اسپینل معمولی است، به طوری که یون‌های Co^{+2} در ساختار بلوری بدون نقص دارای ٤ همسایه با زاویه ۱۲۰ درجه فضایی از هم با ساختار چهاروجهی هستند در حالی که یون‌های Co^{+3} با ٦ همسایه اکسیژن خود ساختار هشت‌وجهی می‌سازند. مغناطش این اکسید به دلیل یون‌های Co^{+2} در ساختار اسپینل آن است. این ماده کاربردهای وسیعی در زمینه سنسورهای حالت جامد، کاتالیزگرها، باتری‌های لیتیوم یون، و دستگاه‌های الکتروکرومیک دارد [۱، ۲]. این مقاله به بررسی اثرات آلایش نیکل با نسبت‌های متفاوت مولی بر خواص ساختاری، خواص اپتیکی و مغناطیسی اکسیدکبالت ساخته شده به روش هیدروترمال پرداخته است.

مواد و روش آزمایش

در این مقاله به منظور ساخت نانوذرات اکسیدکبالت خالص و آلاییده شده با نیکل ، ابتدا مواد اولیه مورد نیاز با درصد خلوص بالا شامل نیترات کبالت ($Co(NO_3)_2.6H_2O$) و نیترات نیکل ($Ni(NO_3)_2.6H_2O$) و اوره ($CO(NH_2)_2$) مرک تهیه گردید. همچنین آب دوبارتقطیر نیز به عنوان حلال مورد استفاده قرار گرفت.

برای تهیه اکسید کبالت آلاییده شده با نیکل به روش هیدروترمال با فرمول شیمیایی $Co_{(3-x)}Ni_xO_4$، با استفاده از وزن‌سنجی مناسب با xهای برابر ۰، ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۱۵، ۰/۲ و ۰/۲۵ مواد اولیه شامل نیکل نیترات شش‌آبه ($Ni(NO_3)_2.6H_2O$) ، کبالت نیترات شش‌آبه($Co(NO_3)_2.6H_2O$) و اوره ($CO(NH_2)_2$) با نسبت‌های مولی x، 3-x و ۲ توزین گردید. پیشماده‌ها با میزان مشخصی از آب دیونیزه در ظرف‌های جداگانه حل شدند. در نهایت با تنظیم PH به کمک آمونیاک در حدود ۹ و با افزودن آب، محلول حاصل از مخلوط پیشماده‌ها، به اتوکلاو ۵۰mL منتقل گردید و جهت انجام فرآیند هیدروترمال برای حرارت‌دهی در دستگاه آون به مدت ۲۲ ساعت و در دمای ۱۸۰ درجه سانتی گراد قرار داده شد. پس از آن نمونه‌ی ته‌نشین شده جمع آوری، شست‌وشو، خشک و به مدت ۲ ساعت در دمای ٤۰۰ درجه کلسینه گردید.

آنالیز پراش پرتو ایکس

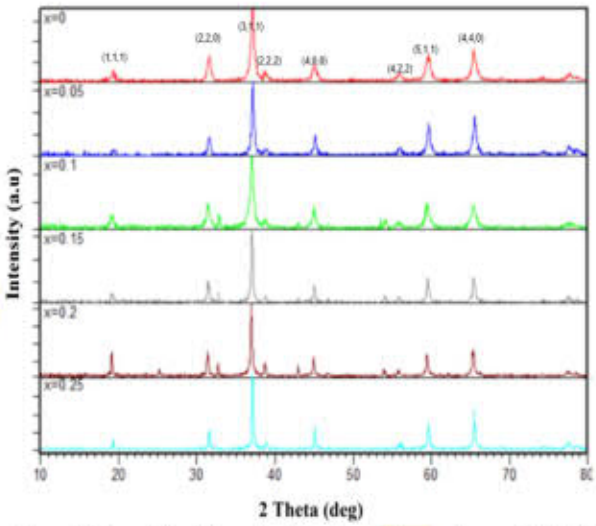
شکل۱ الگوی پراش پرتو ایکس نانوذرات Co_3O_4 آلاییده با نیکل را نشان می‌دهد. در طیف XRD نمونه خالص اکسیدکبالت و سایر نمونه ها، قلّه‌های شدید پراش مربوط به صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۳۱۱)، (۲۲۲)، (٤۰۰)، (٤۲۲)، (٥۱۱) و (٤٤۰) است که ساختار اسپینل را نشان می‌دهد (JCPDS No. ٤۲ ۱٤٦۷). برای نانوذرات اکسیدکبالت صفحات پراش به سمت زوایای کوچکتر جابجا شده اند که ناشی از زیاد شدن فاصله بین صفحات در اثر قرارگیری اتم‌های ناخالصی نیکل که شعاع اتمی بزرگ‌تری نسبت به اتم کبالت دارند در ساختار بلوری اسپینل می‌باشد. در جدول۱ محاسبه اندازه ذرات نیز با استفاده از رابطه دبای شرر (رابطه۱) بدست می آید:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \mathrm{Cos}\theta} \qquad (1)$$

که در رابطه بالا D میانگین اندازه ذرات، K برابر ۰/۹ و عددی ثابت، λ طول موج اشعه ایکس تابانیده شده به نمونه(در اینجا λ= ۰/۱٥٤۰٦nm) و β پهنای قله پراش در نیمه‌ی بیشینه‌ی شدت برای هر زاویه است.

جدول ۱

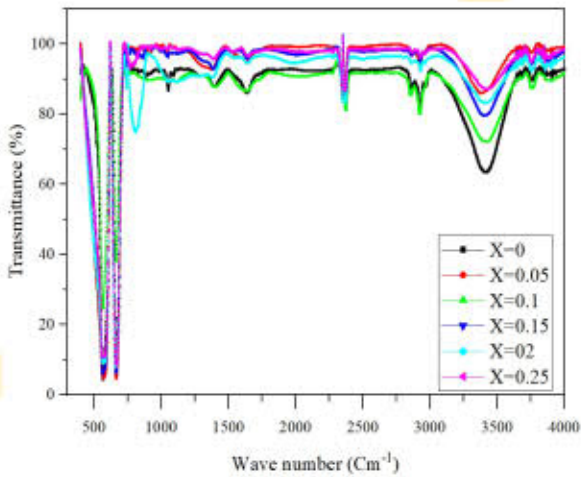
اندازه ذرات (nm) در آزمون XRD	نسبت مولی ناخالصی نیکل در $Ni_xCo_{(3-x)}O_4$
۲۱/۲	x=0
٤٤/٤	x=0.05
۲٥/٤	x=0.1
۳٥/٦	x=0.15
٤٤/٦	x=0.2
٤٤/٥	x=0.25



شکل ۱ : الگوی پراش پرتو ایکس نانوذرات اکسید کبالت آلاییده با نیکل به ازای مقادیر مختلف نیکل

طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR)

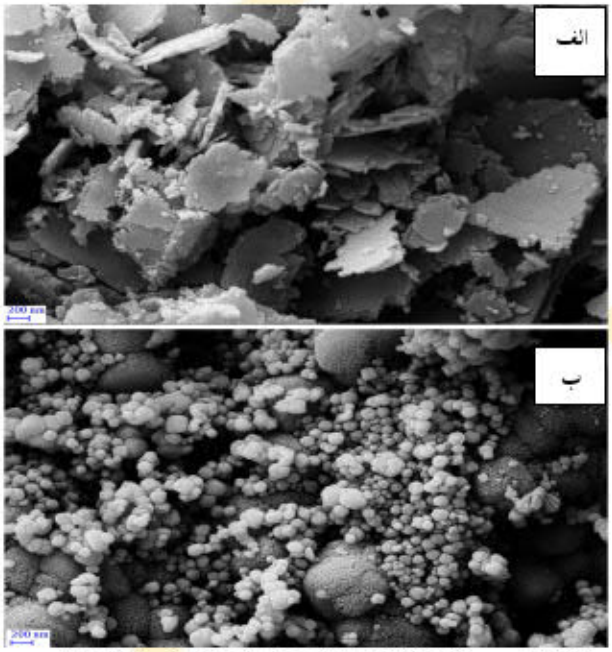
در شکل۲ که دو کمینه طیف در عدد موج $۵۶۷cm^{-1}$ و $۶۶۲cm^{-1}$ در تمام غلظت‌ها دیده می‌شود که مربوط به ساختار بلورین اسپینل اکسید فلزات کبالت و نیکل است و کمینه جذب $۲۳۵۰cm^{-1}$، نشان دهنده پیوند C=O و $۳۴۰۰cm^{-1}$ کمینه جذب ناشی از ارتعاش‌های پیوند O-H می‌باشد [۵].



شکل ۲: طیف تبدیل فوریه مادون قرمز نانوذرات اکسید کبالت آلاییده با نیکل به‌ازای مقادیر مختلف نیکل

آنالیز میکروسکوپ الکترونی عبوری

شکل۳ تصویر FE-SEM مربوط به نانوذرات اکسید کبالت خالص و شکل نانوذرات ناخالص دیده می‌شود. مطابق این شکل اکسیدکبالت خالص به صورت نانوصفحات گلبرگ شکل و متخلخل است. در این شکل نانوذرات به صورت نانوکره‌های با ابعاد متفاوت اند. این نانوکره ها در حالت آلاییده نسبت به نانوصفحات نمونه خالص بزرگتراند که تجمع بیشتر اتم‌ها به تشکیل کره ها در نمونه آلاییده با نیکل انجامیده است [۳].

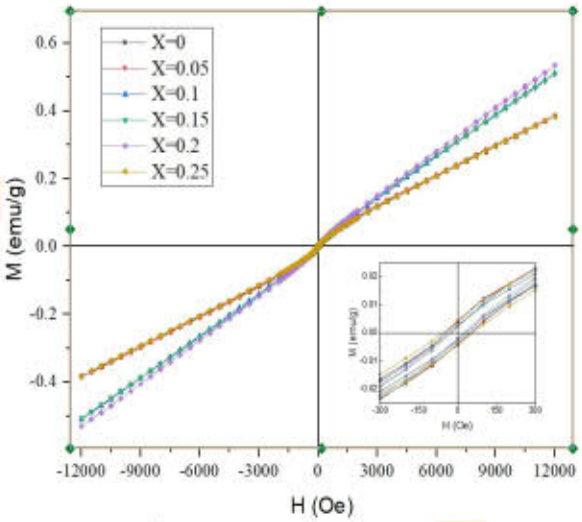


شکل۳ : تصویر FE-SEM از الف) نمونه نانوذرات اکسیدکبالت خالص و ب) آلاییده با غلظت x=0.25

آنالیز مغناطیس سنجی

به طور کلی اکسیدکبالت به دلیل ساختار اوربیتالی خود، خاصیت پادفرومغناطیسی از خود نشان می‌دهد و دمای کوری این ماده در حالت توده در حدود ٤٠ درجه سانتی گراد است [٤]. شکل ٤ با استفاده از روش مغناطش نمونه نوسانی، در میدان اعمالی مابین ۱۲ و ۱۲+ کیلو اورستد در دمای اتاق رسم شده است. همان طور که از شکل٤ پیداست، در دمای اتاق این ماده خاصیت فرومغناطیسی دارد. درشکل٤ و قسمت بزرگنمایی شده دیده

می‌شود که مقادیر مغناطش اشباع در نمونه ها با افزودن نیکل افزایش یافته است.



شکل۳ : حلقه پسماند مغناطیسی نانوذرات اکسید کبالت آلاییده با نیکل با غلظت‌های متفاوت

مغناطش اشباع(Mr) و مغناطش پسماند(Ms) نمونه های نانوذرات اکسید کبالت آلاییده با نیکل بر اساس غلظت‌های متفاوت

نتیجه گیری

نانو ذرات اکسید کبات آلاییده شده با نیکل با استفاده از روش هیدروترمال تهیه گردیدند. تجزیه و تحلیل الگوهای پراش اشعه ایکس تشکیل فاز اکسید کبالت با ساختار اسپینل را تایید می‌نماید. همچنین ساختارهای نانوصفحات و نانوکره‌ها از تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی تشخیص داده‌شد. با افزایش غلظت آلایش نیکل، اندازه ذرات نیز افزایش یافت. حلقه‌های پسماند در آزمون VSM، خاصیت پارامغناطیسی ذرات اکسید کبالت آلاییده شده را در دمای اتاق تایید نمودند و مشاهده شد که اندکی مغناطش پسماند با افزودن غلظت آلایش نیکل کاهش می‌یابد. همچنین طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز نیز وجود پیوندهای اکسیژن با فلزات کبالت ویا نیکل با ساختاری به صورت اسپینل را تایید نمود.

مرجع‌ها

[۱] J. Mei, T. Liao, et al. Cobalt oxide-based nanoarchitectures for electrochemical energy applications. Progress in Materials Science. 2019;103:596-677.

[۲] L.S. Sundar, M.K. Singh, et al. The Cobalt Oxide-Based Composite Nanomaterial Synthesis and Its Biomedical and Engineering Applications. Cobalt Compounds and Applications: IntechOpen; 2019.

[۳] A. Chanda, K. Rout, et al. Structural and magnetic study of undoped and cobalt doped TiO 2 nanoparticles. RSC advances. 2018;8(20):10939-47.

[۴] J. Chen, X. Wu, et al. Electronic structure and bonding properties of cobalt oxide in the spinel structure. Physical Review B. 2011;83(24).

[۵] A. Lakehal, B. Bedhiaf, et al. Structural, optical and electrical properties of Ni-doped Co3O4 prepared via Sol-Gel technique. Materials Research. 2018;21(3).

اثر افت و خیزهای دمایی بر گردشاره های تثبیت شده در لایه نازک ابررسانا

شادکام فر ، احمد ؛ حسینی، مهدی*

دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شیراز ، بلوار مدرس، شیراز

*hosseini@sutech.ac.ir

چکیده

در این مقاله اثرات افت و خیزهای دمایی بر روی گردشاره ها در محیط های ابررسانا مورد بررسی قرار گرفته است. نخست دینامیک حرکت گردشاره ها در سلول شبیه سازی دو بعدی، به وسیله معادله لانژون که در آن جملات مربوط به برهم کنش میان گردشاره ها، برهم کنش گردشاره ها و مراکز تثبیت شار و اثر افت و خیزهای دمایی وجود دارد نوشته شد. تعداد مشخصی گردشاره به صورت تصادفی در سلول قرار داده شد و شبیه سازی های دینامیک مربوط به آن انجام گردید. نتایج نشان داد با افزایش اثر افت و خیزهای دمایی، تعداد گردشاره های تثبیت شده کاهش می یابد به طوری که هر چه دما بیشتر باشد، گردشاره های تثبیت شده کم تری به وجود می آید.

واژه های کلیدی: گردشاره، اثر افت و خیزهای دمایی، مراکز تثبیت شار

Effects of temperature fluctuation on pinned vortices in thin film superconductor

Shadkamfar, Ahmad; Hosseini, Mehdi

Department of physics, Shiraz University of Technology, Modares Blvd.,Shiraz

Abstract

In this paper, the effect of temperature fluctuations on the vortices in a superconducting layer is investigated. First, the dynamics of the vortices motion in a two-dimensional simulation cell was written by the Langevin equation. The interactions between the vortices, the interaction between the vortices and the pinning centers and temperature fluctuations have been considered. Then a specified number of vortices are randomly distributed in the simulation cell and related simulations have been performed. The results show that in exchange for increasing the temperature fluctuation amplitude, the number of pinned vortices decreases so that the higher the temperature, the fewer number of the pinned vortices.

Keywords: *Vortices, effects of temperature fluctuation, flux pinning centers*

PACS No. 74

مقدمه

ابررساناهای نوع ۲ به واسطه‌ی مشخصه های کاربردی خود توجه بسیاری از مجامع علمی جهان را به خود جلب کرده است. [۱] این نوع از ابررساناها در میدان های مغناطیسی کوچک، مانند ابررساناهای نوع ۱ رفتار کرده و به میدان های مغناطیسی اجازه عبور نمی دهند. افزایش بیشتر میدان های مغناطیسی، ابررساناهای نوع ۲ را وارد فاز جدیدی کرده، طوری که در برخی نقاط، ابررسانایی تخریب شده و شار مغناطیسی به صورت گردشاره عبور می کند.[۲] هر کدام از این گردشاره ها حامل یک کوانتوم شار مغناطیسی است.[۳] یکی از ویژگی های اصلی ابرساناهای نوع ۲ انتقال جریان های بسیار بزرگ، با اتلاف انرژی بسیار کم است.[۱] هنگامی که ابرساناهای نوع ۲، در میدان های مغناطیسی بالا قرار می گیرند، عملکرد آن ها به علت حرکت گردشاره ها به شدت کاهش می یابد.[٤] طوری که در این نوع از ابرساناها در حالت مخلوط با عبور جریان، نیروی لورنتس $f_L = j \times \phi_0$ بر گردشاره ها[۱] وارد می گردد که در صورت قوی بودن آن، منجر به حرکت گردشاره ها درجهت عمود بر جریان و جهت شار می شود. حرکت گردشاره ها منجر به تولید میدان الکتریکی و اختلاف پتانسیل شده و همراه با اتلاف توان است.[٥] مسلم است اگر شاره های نفوذی (گردشاره ها) تثبیت (میخکوب) شوند، خاصیت دیامغناطیسی افزایش یافته و اتلاف انرژی در ابرساناهای نوع ۲ کاهش می یابد[۲] تثبیت گردشاره ها باعث افزایش چگالی جریان بحرانی می شود که برای ابزارهای مختلف الکترونیکی اهمیت دارد. بنابراین باید به نحوی از حرکت گردشاره ها جلوگیری نمود. یکی از راه های کشف شده جهت تثبیت گردشاره ها، اضافه نمودن ناخالصی و ایجاد ناکاملی (نقص) در شبکه ماده ابررسانا

[۱] Vortex

است.[۳و۱] دما یکی از پارامترهای مهم در جهت بررسی رفتار گردشاره ها و تثبیت آن ها به شمار می آید. تاثیر دما به صورت یک جمله تصادفی به نیروهای برهم کنش میان گردشاره ها و نیروهای بر هم کنش گردشاره ها و مراکز تثبیت شار اضافه می شود، که تاثیر آن در مراجع مختلفی [۶،۷،۸] مورد بررسی قرار گرفته است. در این مقاله، اثر دامنه افت و خیز دمایی بر روی نسبت تعداد گردشاره های تثبیت شده به کل گردشاره ها، برای مقادیر مختلف نیروی بین گردشاره و مراکز تثبیت کنندگی و مقادیر مختلف مراکز تثبیت کننده مطالعه می شود.

روش محاسبات

همان طور که پیش تر اشاره شد یکی از راه های کشف شده جهت تثبیت گردشاره ها و افزایش جریان بحرانی، اضافه کردن ناخالصی و ایجاد ناکاملی در شبکه ماده ابررسانا است. توجه داریم اگر نیروی لورنتس، کوچکتر از نیروی تثبیت کننده (نیروی میخکوبی) باشد، گردشاره ها به دلیل غلبه نیروی تثبیت کننده بر نیروی لورنتس، ثابت مانده و تحت تاثیر نیروی لورنتس حرکت نخواهد کرد، بنابراین لازم است دینامیک حرکت خطوط شار مورد بررسی قرار گیرد تا مکانیزم آن مشخص گردد. یکی از روش های مناسب برای حل این نوع دینامیک گردشاره ها، حل عددی معادله لانژون است.[۵] دینامیک لانژون زمانی کاربرد دارد که یک ذره داخل یک سیال غوطه ور است و به جای محاسبه ی برهم کنش ذره ی مذکور با تک تک ذرات سیال، محیط را پیوسته فرض می کنیم که به طور میانگین نیروی گرانروی و یک نیروی تصادفی با میانگین زمانی صفر به آن وارد می شود.

دینامیک حرکت گردشاره ها در سلول شبیه سازی دو بعدی، به وسیله معادله لانژون به صورت زیر توصیف می شود:

$$\eta v_i = f_i = \sum f_i^{vv} + \sum f_i^{vp} + f_i^t \qquad (۱)$$

f_i نیروی کل در واحد طول گردشاره i ام، f_i^{vv} نیروی بر هم کنش گردشاره مغناطیسی i ام است که به صورت زیر بیان می شود: [۹]

$$f_i^{vv} = f_0 K_1(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|/\lambda)\hat{\mathbf{r}}_{ij} \qquad (۲)$$

که در آن K_1 تابع بسل نوع دوم اصلاح شده، λ عمق نفوذ میدان مغناطیسی، $\mathbf{r}_i$ مکان گردشاره i ام، $\mathbf{r}_j$ مکان گردشاره j ام است و

$$\hat{\mathbf{r}}_{ij} = \frac{(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}{|r_i - r_j|}, f_0 = \frac{\phi_0^2}{8\pi^2\lambda^3}, \phi_0 = \frac{hc}{2e} \qquad (۳)$$

در اینجا ϕ_0 کوانتوم شار مغناطیسی، c سرعت نور در خلاء، h ثابت پلانک و e بارالکترون است.

f_i^{vp} نیروی تثبیت کنندگی (میخکوبی شار) است که به صورت زیر بیان می شود:[۱۰]

$$f_i^{vp} = (\frac{f_p}{r_p})|\mathbf{r}_i - r_k^{(p)}|\Theta(\frac{r_p - |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k^{(p)}|}{\lambda})\hat{\mathbf{r}}_{ik}^{(p)} \qquad (۴)$$

f_p دامنه نیروی تثبیت کننده، r_p دامنه پتانسیل تثبیت کننده، Θ تابع پله ای[۲] است و

$$\hat{\mathbf{r}}_{ik}^{(p)} = (\mathbf{r}_i - r_k^{(p)})/|\mathbf{r}_i - r_k^{(p)}| \qquad (۵)$$

جمله دیگر معادله حرکت لانژون، ناشی از ارتعاشات دمایی است. اثر افت وخیزهای دمایی با جمله تصادفی f_i^t داده می شود که از شرایط زیر پیروی می کند.[۳،۱۱]

$$< f_i^t(t) >= 0 \qquad (۶)$$

$$< f_i^t(t) f_i^t(t') >= 2\eta k_B T \delta_{ij}\delta(t-t') \qquad (۷)$$

برای به دست آوردن دینامیک گردشاره ها، تعداد ثابتی گردشاره به صورت تصادفی در سلول شبیه سازی پراکنده شد، سپس در هر مرحله از اجرای برنامه، معادله حرکت برای گردشاره ها حل گردید. شرایط مرزی در نظر گرفته شده، شرایط مرزی دوره ای است.

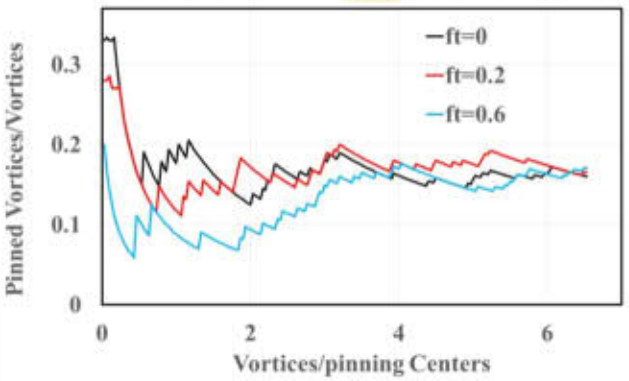
قابل ذکر است به جهت سادگی، تمام نیروها به f_0 و تمام فواصل به عمق نفوذ λ بهنجار گردید. همچنین دامنه بهنجار شده افت و خیزها برابر $ft=\sqrt{2\eta k_B T}/f_0$ در نظر گرفته شد.

نتایج و بحث

نتیجه شبیه سازی های انجام شده در این پژوهش، در شکل های ۱،۲،۳و۴ نمایش داده شد. در نمودارهای رسم شده، محور قائم نشان دهنده نسبت گردشاره های تثبیت شده به کل گردشاره ها و محور افقی معرف نسبت گردشاره ها به مراکز تثبیت شار است. شعاع پتانسیل تثبیت (r_p) برای همه نمودارهای ft، ۰،۳۵ در نظر

[۲] Heaviside step

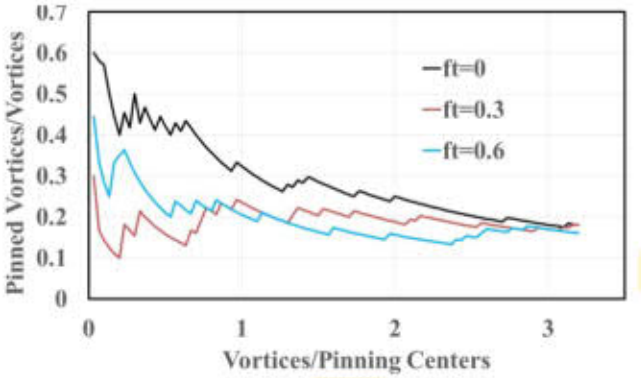
گرفته شد. در شکل ۱ نمودارها به ازای اثر افت و خیزهای دمایی تصادفی $ft=0$، $ft=0.2$ و $ft=0.6$ و مقدار نیروی تثبیت کنندگی (f_p) ۳ و تعداد مراکز تثبیت شاره ۳۰ رسم شده است. همان طور که مشاهده می شود در حالتی که نسبت کل گردشاره ها به مراکز تثبیت شار کم باشد، نسبت گردشاره های تثبیت شده به کل گردشاره ها، دارای مقدار بیشینه است. با افزایش این نسبت (نسبت کل گردشاره ها به مراکز تثبیت شار)، افت شدیدی به ازای همه‌ی نمودارهای ft، به وجود می آید. پس از آن نمودارها اندکی افزایش یافته و سپس تقریبا به تعادل می رسند. نمودار رنگ آبی که $ft=0.6$ دارد، نسبت به دو نمودار دیگر، به علت افزایش اثر افت و خیز دمایی، گردشاره های تثبیت شده ی کم تری دارد.



شکل۱: نمودار تعداد گردشاره های تثبیت شده نسبت به کل گردشاره ها بر حسب نسبت کل گردشاره ها به مراکز برای نیروی تثبیت ۳ و تعداد مراکز تثبیت ۳۰.

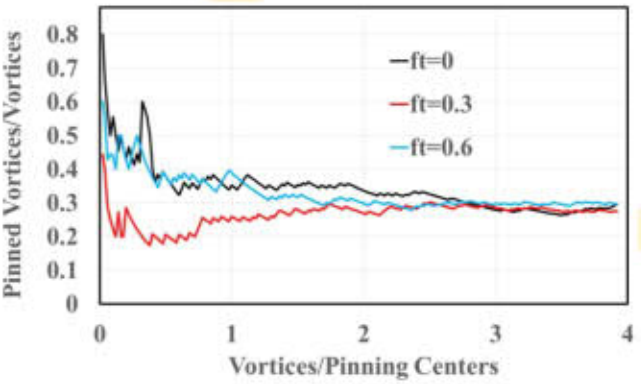
در شکل ۲، نمودارها به ازای نیروی تثبیت کنندگی ۵ و $ft=0$، $ft=0.3$ و $ft=0.6$ و تعداد مراکز تثبیت شار ۳۰ رسم شده است.
مانند شکل گذشته، نسبت گردشاره های تثبیت شده به کل گردشاره ها، به ازای مراکز اندک تثبیت شار دارای بیش ترین مقدار است. با زیاد شدن نسبت کل گردشاره ها به مراکز تثبیت شار، افتی با شیب زیاد برای همه ی اثر افت و خیزهای دمایی تصادفی حاصل می شود. پس از آن نمودارها اندکی روند رو به رشدی به خود گرفته و سپس کاهش می یابد و سرانجام با شیب ملایمی به حرکت خود ادامه می دهد.

از مقایسه نمودارهای مربوط به شکل ۱ و ۲ این گونه استنباط می شود که با افزایش نیروی تثبیت کنندگی درصد گردشاره های تثبیت شده به خصوص برای میدان های کم (معادل با گردشاره های کم) بیشتر می شود و درصد گردشاره های تثبیت شده برای میدان های بزرگتر افزایش ناچیزی به خود می گیرد.



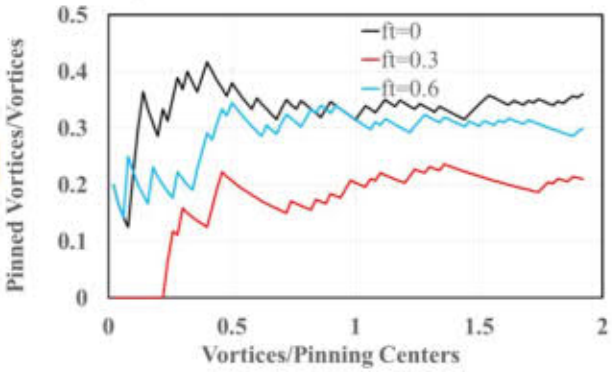
شکل۲: نمودار تعداد گردشاره های تثبیت شده نسبت به کل گردشاره ها بر حسب کل گردشاره ها نسبت به مراکز برای نیروی تثبیت ۵ و تعداد مراکز تثبیت ۳۰.

در شکل ۳ نمودار تعداد گردشاره های تثبیت شده نسبت به کل گردشاره ها را بر حسب نسبت گردشاره ها به مراکز تثبیت شار به ازای نیروهای افت و خیز دمایی تصادفی $ft=0$، $ft=0.3$ و $ft=0.6$ و مقدار نیروی تثبیت کنندگی برابر۳ و تعداد مراکز تثبیت شار ۵۰ در نظر گرفته شده است. همان طور که می بینید اگر نسبت کل گردشاره ها به مراکز تثبیت شار اندک باشد، نسبت گردشاره های تثبیت شده به کل گردشاره ها، دارای بیشینه مقدار است. با افزایش نسبت گردشاره ها به مراکز تثبیت شار، افت بلندی به ازای همه ی نمودارها به وجود می آید. پس از آن نمودارها اندکی روند صعودی به خود گرفته و سپس به تعادل می رسند.



شکل۳: نمودار تعداد گردشاره های تثبیت شده نسبت به کل گردشاره ها بر حسب نسبت کل گردشاره ها به مراکز برای نیروی تثبیت ۳ و تعداد مراکز تثبیت ۵۰.

مقایسه نمودارهای مربوط به شکل ۳ با نمودارهای مربوط به شکل ۱ نشان می‌دهد افزایش تعداد مراکز تثبیت شار، مشابه افزایش نیروی تثبیت کنندگی، باعث افزایش قابل توجه درصد گردشاره های تثبیت شده به خصوص برای میدان های کم می شود.



شکل ٤: نمودار تعداد گردشاره های تثبیت شده نسبت به کل گردشاره ها بر حسب نسبت کل گردشاره ها به مراکز برای نیروی تثبیت ۵ و تعداد مراکز تثبیت ۵۰.

در شکل ٤ نمودار نسبت تعداد گردشاره های تثبیت شده به کل گردشاره ها را بر حسب نسبت گردشاره ها به مراکز تثبیت شار به ازای نیروهای افت و خیز دمایی تصادفی $ft = ۰$ ،$ft = ۰,۳$ و $ft = ۰,۶$ و نیروی تثبیت کنندگی ۳، و تعداد مراکز تثبیت شار ۵۰ رسم شده است. در این نمودارها، نیروی بین گردشاره ها دو برابر حالت‌های قبل در نظر گرفته شد. با چنین شرایطی برخلاف نمودارهای گذشته، نسبت گردشاره های تثبیت شده برای میدان کوچک به شدت افت می‌کند. با افزایش میدان، این مقدار تا حدی بیشتر می شود. دلیل آن می‌تواند خنثی شدن نیروهای ناشی از گردشاره های اضافه شده در حالت افزایش میدان در مقایسه میدان‌های کم باشد.

نتیجه گیری

نتایج نشان می دهد نیروی حاصل از افت و خیزهای دمایی، می تواند باعث تغییر در تعداد گردشاره های تثبیت شده شود. با بررسی هایی که به ازای اثر افت و خیزهای دمایی صورت پذیرفت، نتایج نشان داد با افزایش اثر افت و خیز دمایی، تعداد گردشاره های تثبیت شده کاهش می یابد طوری که هر چه این دما بیشتر باشد، گردشاره های تثبیت شده کم تری وجود خواهد داشت. زیرا اثر افت و خیزهای دمایی باعث می شود گردشاره ها از حالت تثبیت خود خارج شوند. همچنین با افزایش تعداد مراکز تثبیت شار و یا نیروی تثبیت شار، درصد گردشاره های تثبیت شده به خصوص برای میدان کم به طور محسوسی افزایش می یابد. عواملی مانند نیروی تثبیت کنندگی گردشاره‌ها، نیروی گردشاره ها و ... نیز می‌توانند باعث افزایش یا کاهش، گردشاره‌های تثبیت شده شوند.

مرجع ها

[۱]N. P. Vizarim and M. Verga and L. G. Verga and P. A. Venegas; "Surface effects on the dynamic behavior of vortices in type II superconducting strips with periodic and conformal pinning arrays" *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* ۳۱ No.۷ (۲۰۱۸) ۱۹۸۱–۱۹۹۲.

[۲]H. B. Lee and G. C. Kim and Y. C Kim and R. K. Ko and D. Y. Jeong "Equation of motion for pinned fluxes at volume defects and increases of a diamagnetic property by flux pinning in superconductors" *Cond-mat.* ۱۹۰٤,۰٦۳٤ (۲۰۱۹).

[۳]D. Sierra, Javier and P. López-Dominguez and H.Rijckaert and M. Rikel and J. Hänisch and M. Z. Khan and M. Falter and J. Bennewitz and H. Huhtinen and S. Schäfer and R. Müller; "High Critical Current Density and Enhanced Pinning in Superconducting Films of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Nanocomposites with Embedded $BaZrO_3$, $BaHfO_3$, $BaTiO_3$, and $SrZrO_3$ Nanocrystals" *ACS Applied Nano Materials* ۳ No. ٦ (۲۰۲۰) ٥٥٤۲-٥٥٥۳.

[٤] N. P.Vizarim, and M. Carlone and L.G.Verga and P.A.Venegas "Commensurability effects in the critical forces of a superconducting film with Kagomé pinning array at submatching fields." *The European Physical Journal B* ۹۰,۹ (۲۰۱۷): ۱٦۹.

[٥] V.R.Misko and S. Savel'ev and F. Nori; "Critical currents in superconductors with quasiperiodic pinning arrays: One- dimensional chains and two-dimensional Penrose lattices." *Physical Review B* ۷٤,۲ (۲۰۰٦): ۰۲٤٥۲۲.

[٦] C.Reichhardt and C O Reichhardt. "Moving vortex phases, dynamical symmetry breaking, and jamming for vortices in honeycomb pinning arrays." Physical Review B ۷۸,۲۲ (۲۰۰۸).

[۷] T.Joseph "Brownian dynamics study of driven partially pinned solid in the presence of square array of pinning centers: Enhanced pinning close to the melting transition." Physica A: Statistical Mechanics and its Applications (۲۰۲۰).

[۸] Q.Le Thien and D. McDermott and C. J. O. Reichhardt and C. Reichhardt "Enhanced pinning for vortices in hyperuniform pinning arrays and emergent hyperuniform vortex configurations with quenched disorder." Physical Review B ۹٦,۹ (۲۰۱۷).

[۹] M. Vyacheslav, and S. Savel'ev, and Franco Nori. "Critical currents in quasiperiodic pinning arrays: Chains and penrose lattices." *Physical review letters* ۹٥,۱۷ (۲۰۰٥): ۱۷۷۰۰۷.

[۱۰] R. Ch, C. J. Olson, and F. Nori; "Commensurate and incommensurate vortex states in superconductors with periodic pinning arrays." *Physical Review B* ٥۷,۱۳ (۱۹۹۸): ۷۹۳۷.

[۱۱] M.W.Olszewski, and M.R. Eskildsen and C. Reichhardt and C.J.O. Reichhardt "Structural transitions in vortex systems with anisotropic interactions." *New Journal of Physics* ۲۰,۲ (۲۰۱۸): ۰۲۳۰۰٥.

بررسی خواص ساختاری و اپتیکی نانو فسفر $CaZrO_3$ آلاییده با ناخالصی‌های Eu و Ce

کریمی،لیلا[۱،*]؛ جعفری فشارکی،مرجانه[۱]؛ جلالی،محمد رضا [۱] و صادقی،احسان [۲]

[۱] گروه فیزیک، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران
[۲] گروه فیزیک، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران

چکیده

در این پژوهش نانو فسفر $CaZrO_3$ با خالصی Eu و Ce به روش سل-ژل احتراقی با سوخت اسید سیتریک در دمای ۳۵۰°C تهیه شد. نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) نشان داد دمای بهینه جهت تشکیل نمونهٔ تک فاز و بلوری نانو فسفر ($Ca_{1-x}ZrO_3:Eu_x$ و $Ca_{1-x}ZrO_3:Ce_x$; (x=۱، ۲، ۳، ٤، ٥ mol %) در دمای ۷۰۰°C بود. مورفولوژی نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) انجام شد. طیف نشر فوتولومینسانس برای دو نانوفسفر $Ca_{1-x}ZrO_3:Eu_x$ و $Ca_{1-x}ZrO_3:Ce_x$ به ترتیب با طول موج برانگیختگی ۳۹۱ nm و ۲۵۳ nm انجام شد. بیشینه شدت فوتولومینسانس مربوط به غلظت ۲ مول درصد (x=0.02) و ۰/۲ مول درصد (x=0.002) برای نمونه‌های $Ca_{0.98}ZrO_3:Eu_{0.02}$ و $Ca_{0.998}ZrO_3:Ce_{0.002}$ مشاهده شد. طیف نشر نمونه $Ca_{0.98}ZrO_3:Eu_{0.02}$ دلالت بر خطوط نشر تیز در طول موج‌های ۵۹۰ nm و ٦١٥ nm دارد که به ترتیب به گذارهای $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ و $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ مربوط به نشر نارنجی و قرمز نسبت داده می‌شود. طیف نشر نمونه $Ca_{0.998}ZrO_3:Ce_{0.002}$ دلالت بر خطوط نشر در طول موج‌های ٤٠٢ nm و ٤٢٥ nm دارد که به ترتیب به گذارهای $5d \rightarrow {}^2F_{5/2}$ و $5d \rightarrow {}^2F_{7/2}$ مربوط به ناحیه مرئی نسبت داده می‌شود. قله در ٤٨٨ nm به واسطه‌ی فضاهای خالی اکسیژن ایجاد شده توسط CeO_2 می‌باشد.

کلید واژگان: خواص ساختاری و اپتیکی، نانو فسفر $CaZrO_3$، سل-ژل احتراقی، فوتولومینسانس.

Investigation of Structural and Optical Properties of $CaZrO_3$ Nano Phosphorus Contaminated with Eu and Ce Impurities

Karimi,Leila[1,*], Jafari-Fesharaki.Marjaneh [1], Jalali.Mohamad Reza [1] and Sadeghi.Ehsan [2]

[1] *Department of Physics, Payame Noor University, Tehran, Iran*
[2] *Department of Physics, Kashan University, Kashan, Iran*

Abstract

In this study, $CaZrO_3$ nano phosphorus was prepared by impurities of Eu and Ce by sol-gel combustion method with citric acid as fuel at 350°C. The results of X-ray diffraction (XRD) analysis showed the optimum temperature for the formation of single phase sample and crystalline nano phosphorus of $Ca_{1-x}ZrO_3:Eu_x$ and $Ca_{1-x}ZrO_3:Ce_x$ (x=1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0 mol%) was 700°C. Surface morphology of the samples were characterized by field emission electron microscopy (FESEM)..Photoluminescence emission spectra for two nano phosphorus of $Ca_{1-x}ZrO_3:Eu_x$ and $Ca_{1-x}ZrO_3:Ce_x$ performed under excitation wavelengths of 391 nm and 253 nm, respectively. The maximum photoluminescence intensity was observed at a concentration of 2 mol % (x=2mol %) and 0.2 mol % (x=0.02mol %) for $Ca_{0.98}ZrO_3:Eu_{0.02}$ and $Ca_{0.998}ZrO_3:Ce_{0.002}$ samples. The emission spectrum of $Ca_{0.98}ZrO_3:Eu_{0.02}$ indicates sharp emission lines at 590 nm and 619 nm, which attributed to $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ and $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ transitions corresponding to orange and red emission, respectively. The emission spectrum of $Ca_{0.998}ZrO_3:Ce_{0.002}$ indicates sharp emission lines at 402 nm and 425 nm, which attributed to $5d \rightarrow {}^2F_{5/2}$ and $5d \rightarrow {}^2F_{7/2}$ transitions corresponding to visible area, respectively. The peaks at 488 nm is due to oxygen voids created by CeO_2.

Keywords: *Structural and optical properties, Nano phosphor $CaZrO_3$, Sol-gel combustion method, Photoluminescence*

مقدمه:

زیرکنات‌های قلیایی خاکی زیرمجموعه‌ای از خانواده‌ی اکسیدها با فرمول عمومی $A^{2+}B^{4+}O_3$ هستند که در آن A و B به ترتیب می‌توانند A=Ca,Ba,Sr,Sn,Fe و B=Zr,HF,Ti,Si باشند[۱-٤]. این اکسیدها دارای ساختار بلوری نوع پروسکایت هستند که به دلیل کاربرد آنها در سلول-

های خورشیدی، ماده‌ی آند در سلول سوخت اکسید جامد، فوتوکاتالیست‌ها، مواد دی‌الکتریک در میکروموج‌ها، کاتالیزور، حسگرهای هیدروکربن (به دلیل داشتن رسانایی پروتون در دمای بالا) و ماده‌ی میزبان برای مواد فسفرسانس، از اهمیت خاصی برخوردار هستند[۵-۶]. مواد با ساختار پروسکایت می‌توانند با مواد خاکی کمیاب آلاییده شوند و دچار نقص شبکه شده و خواص جالبی از خود نشان دهند. یکی از این مواد $CaZrO_3$ است که به دلیل گاف انرژی زیاد برای کاربردهای نوری بسیار مناسب می‌باشد و می‌تواند باعناصر خاکی مانند Eu,Er,Ce,Tm,. آلاییده شده و خواص فوتو-لومینسانس داشته باشد. مواد لومینسانس در ناحیه‌ی مرئی طیف الکترومغناطیسی نشر می‌یابند اما می‌توانند با توجه به ناخالصی افزوده شده، در نواحی فرابنفش و مادون قرمز نیز نشر یابند [۷]. محققان ناخالصی‌های مختلف افزوده شده به شبکه میزبان $CaZrO_3$ را مورد مطالعه قرار داده‌اند و نشرهای فوتولومینسانس مختلفی ایجاد کرده‌اند. به عنوان مثال $CaZrO_3$:Tm نشر آبی[۸]، $CaZrO_3$:Pr نشر سبز[۹]، $CaZrO_3$:Eu نشر قرمز[۱۰]، $CaZrO_3$:Sm,Gd نشر زرد-نارنجی[۱۱] و $CaZrO_3$:Er,Ce نشر سبز دارد[۱۲].

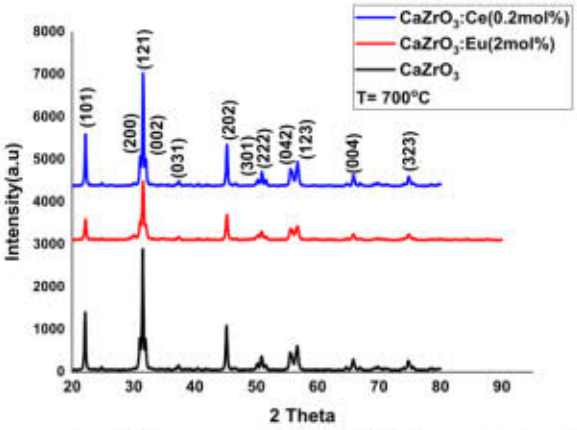
از آنجا که گزارشات زیادی برای خواص اپتیکی ناخالصی Ce افزوده شده به میزبان $CaZrO_3$ موجود نمی‌باشد، لذا در این پژوهش خواص ساختاری و فوتولومینسانس نانوفسفر $CaZrO_3:Ce^{3+}$ برای غلظت‌های مختلف ناخالصی مورد بررسی قرار گرفت و با خواص فوتولومینسانس $CaZrO_3:Eu^{3+}$ مقایسه شد.

مراحل آزمایش:

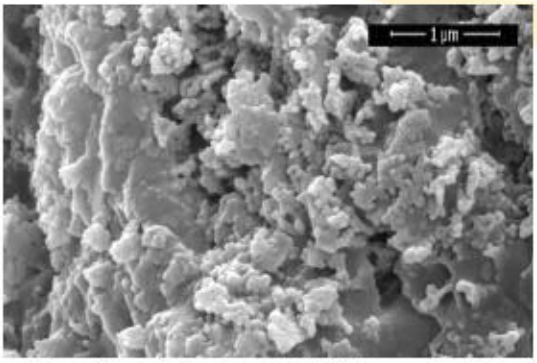
مواد به کار گرفته شده جهت تهیه دو نانو فسفر $CaZrO_3:Eu^{3+}$ و $CaZrO_3:Ce^{3+}$ به ترتیب عبارتند از: $Ca(NO_3)_2$، $ZrO(NO_3)_2$، $Eu(NO_3)_3$ و $Ce(NO_3)_3$. درصدهای وزنی مشخص از این مواد بر اساس استوکیومتری مشخص توزین و به طور جداگانه در آب دو بار یونیزه شده حل شدند و به مدت ۱۵ دقیقه روی همزن مغناطیسی در دمای ۵۰°C قرار گرفت و سپس حجم مشخصی اسید سیتریک به عنوان سوخت به آن اضافه گردید. جهت تنظیم pH، محلول آمونیوم به محلول اضافه شد تا pH آن به ۷ رسید [۱۳]. محلول به مدت ۵ دقیقه داخل کوره در دمای ۳۵۰ °C قرار گرفت تا عمل احتراق انجام گرفت. در نهایت پودر خاکستری نرمی به دست آمد که جهت تشکیل فازهای نهایی و زدوده شدن کربن‌های موجود به مدت سه ساعت در دمای ۷۰۰°C داخل کوره الکتریکی قابل برنامه ریزی قرار گرفت. پس از اتمام عملیات حرارت‌دهی پودرهای حاصل به مدت ۱۰ دقیقه درون هاون دستی آسیاب شدند.

بحث و نتایج:

شکل ۱، الگوی XRD مقایسه‌ای نمونه $CaZrO_3$، $Ca_{0.98}Eu_{0.02}ZrO_3$ و $Ca_{0.998}Ce_{0.002}ZrO_3$ تهیه شده در دمای ۳۵۰°C و کلسینه شده در ۷۰۰°C را نشان می‌دهد. قله-های مشخص شده متناظر با ساختار پروسکایت اورتورومبیک $CaZrO_3$ با PDF کارت شماره ۰۷۹۰ ۳۵ و گروه فضایی Pnma می‌باشد. هیچ گونه پیک اضافی که دلالت بر وجود فازهای اضافی در ترکیب باشد در الگوی XRD مشاهده نشد.



شکل ۱: الگوی XRD مقایسه‌ای نمونه $CaZrO_3$ و $Ca_{0.98}Eu_{0.02}ZrO_3$ و $Ca_{0.998}Ce_{0.002}ZrO_3$ کلسینه شده در دمای ۷۰۰°C.

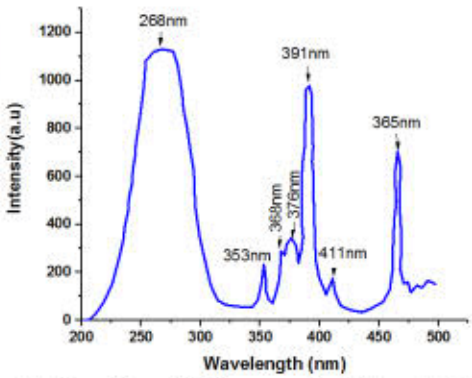


شکل ۲: تصویر FE-SEM نمونه $Ca_{0.98}Eu_{0.02}ZrO_3$.

متوسط اندازهٔ بلورک‌ها نیز برای قله‌های مشهود (۱۲۱)، (۱۰۱) و (۲۰۲) با استفاده از فرمول شرر [۱٤]، ٤٤nm تخمین زده شد. مورفولوژی سطحی نمونه‌ها و همچنین تخمین اندازه ذرات نیز با استفاده از FE-SEM انجام شده است که نتایج آن در شکل ۲ نشان داده شده است. در این تصویر متوسط اندازه ذرات با نتایج به دست آمده از نمودار XRD در توافق است و نانو ذرات از همگنی مناسبی برخوردار است. البته همان طور که در شکل هم مشهود است ذرات آلگومره شده‌اند که معمولاً در روش خوداحتراقی امری بدیهی است.

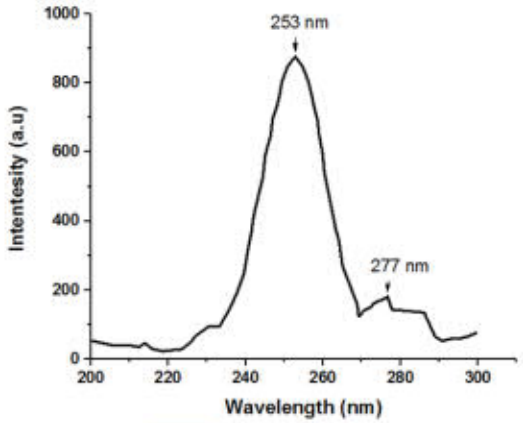
منحنی تابش فوتولومینسانس:

شکل ۳ و ٤ به ترتیب طیف برانگیختگی را برای نمونه‌های $Ca_{0.98}Eu_{0.02}ZrO_3$ و $Ca_{0.998}Ce_{0.002}ZrO_3$ کلسینه شده در دمای ۷۰۰°C را نشان می‌دهد. همان طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود این طیف شامل یک باند پهن در ناحیه ماورای بنفش که مرکز آن حدود ۲٦۸nm است و به واسطه‌ی اندرکنش اکسیژن و یوروپیوم است که مسبب آن انتقال الکترون از اوربیتال 2p اکسیژن به لایه‌ی خالی 4f یوروپیوم است و خطوط تیز که در بازه‌ی ۳۰۰ تا ۵۰۰ nm مشاهده می‌شود به گذار f-f یون Eu^{3+} وابسته است و قوی‌ترین آن در ۳۹۱nm است که مربوط به گذار $^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ یون‌های یوروپیوم است. قله‌های ضعیف برانگیختگی در ۳۵۳ ، ۳٦۷ ، ۳۷٦ ، ٤۱۱ و ٤٦۵ nm وجود دارند که مربوط به گذارهای 4f پیکربندی یون‌های یوروپیوم در شبکه میزبان است که به ترتیب به گذارهای $^7F_0 \rightarrow {}^5H_6$,$^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$ $^7F_0 \rightarrow {}^5G_4$, $^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$,$^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ مربوط می‌شوند[۱۵].



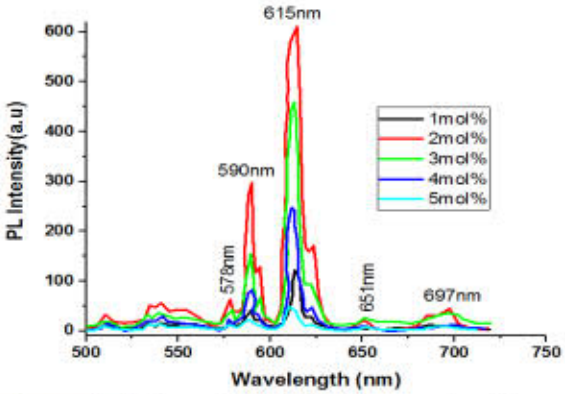
شکل ۳: طیف برانگیختگی نمونه $Ca_{0.98}Eu_{0.02}ZrO_3$ کلسینه شده در دمای ۷۰۰ °C.

شکل ٤ طیف برانگیختگی نمونه $Ca_{0.998}Ce_{0.002}ZrO_3$ بین ۲۰۰-۳۰۰nm با دو قله با بیشینه‌ی شدت در ۲۵۳nm و کمینه در ۲۷۸nm را نشان می‌دهد.



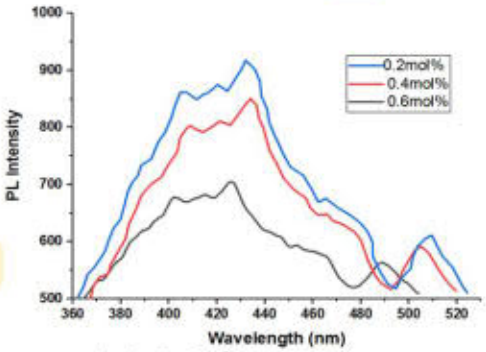
شکل٤: طیف برانگیختگی نمونه $Ca_{0.998}Ce_{0.002}ZrO_3$ کلسینه شده در دمای ۷۰۰ °C.

شکل ۵ طیف نشر نانو فسفر $CaZrO_3:Eu^{3+}$ با غلظت‌های (x=1.0,2.0,3.0,4.0,5.0 mol%) در بازه ۵۰۰ تا ۷۰۰ nm را نشان می‌دهد که با طول موج برانگیختگی ۳۹۱nm انجام شده است. طیف نشر نانو فسفر به دست آمده متشکل از خطوط نشر تیز مطابق با انتقال از حالت برانگیخته $^5D_0$ به حالت پایه $^7F_j(j=0,1,2,3,4)$ در پیکربندی یون‌های Eu^{3+} است، که در این میان خط نشر اصلی در حدود ۵۹۰nm قرار گرفته است. نشر نارنجی در حدود ۵۹۰nm به گذار دو قطبی مغناطیسی $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ یون‌های یوروپیوم تعلق دارد. نشر قرمز در حدود ٦۱۵nm به گذار دو قطبی الکتریکی $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ یون Eu^{3+} نسبت داده می‌شود که خیلی به محیط اطراف یون یوروپیوم حساس است و به تقارن میدان بلور بستگی دارد. سه قله‌ی نشر دیگر که در ۵۷۸ ، ٦۵۱ و ٦۹۸ nm قرار دارند که نسبتاً ضعیف هستند و به ترتیب مطابق با انتشارهای $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$، $^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ و $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ یون‌های Eu^{3+} است. طیف فوتولومینسانس این نانو فسفر در غلظت‌های متفاوت یون یوروپیوم رسم شده است. همان طور که در شکل پیدا است با تغییر غلظت آلایندگی به ناخالصی، شکل طیف نشر عوض نمی‌شود و فقط شدت قله تغییر کرده است. شدت فوتولومینسانس بیشینه برای غلظت دو مول درصد (x=2mol%) ناخالصی یوروپیوم رخ داده است.



شکل ۵: طیف نشر نمونه $CaZrO_3:Eu^{3+}$ در غلظت‌های مختلف یوروپیوم.

شکل ٦ طیف نشر نانو فسفر $CaZrO_3:Ce^{3+}$ با غلظت‌های (x=0.2, 0.4,0.6 mol%) در بازه ۳۰۰ تا ٦۰۰ nm تحت طول موج برانگیختگی ۲۵۳nm را نشان می‌دهد. طیف فوتولومینسانس سه قله نشر در ناحیه‌ی مرئی در ٤۰۲، ٤۲۵ و ٤۸۸nm با شدت‌های متفاوت دارد. قله ٤۰۲nm به واسطه‌ی گذارهای $5d\rightarrow{}^2F_{5/2}$ است در حالی که قله‌ی ٤۲۵nm که بیشینه شدت PL را دارد دلالت بر گذار $5d\rightarrow{}^2F_{7/2}$ دارد. قله در ٤۸۸nm به واسطه‌ی فضاهای خالی اکسیژن ایجاد شده توسط CeO_2 می‌باشد [١٦]. همان‌طور که در شکل ٦ دیده می‌شود، منحنی فوتولومینسانس با میزان آلایندگی به سریوم تغییر نمی کند و فقط شدت قله تغییر می‌کند. با افزایش غلظت سریوم قله‌ی نشر به آهستگی از ناحیه بنفش به ناحیه آبی شیفت پیدا می‌کند[۱۵].



شکل٦: منحنی فوتولومینسانس $CaZrO_3:Ce^{3+}$ برای غلظت‌های مختلف سریوم.

نتیجه گیری

نانو فسفر $CaZrO_3:Eu^{3+}$ و $CaZrO_3:Ce^{3+}$ با استفاده از روش سل-ژل احتراقی برای غلظت‌های مختلف (x=1.0,2.0,3.0,4.0,5.0 mol%) در دمای پایین ۳۵۰°C تهیه شد. الگوی XRD نشان داد نانو ذرات در دمای ۷۰۰°C تک فاز می‌شوند. طیف نشر نمونه $Ca_{0.98}ZrO_3:Eu_{0.02}$ دلالت بر خطوط نشر تیز در طول موج‌های ۵۹۰ nm و ٦۱۵ nm دارد که به ترتیب به گذارهای ${}^5D_0\rightarrow{}^7F_1$ و ${}^5D_0\rightarrow{}^7F_2$ مربوط به نشر نارنجی و قرمز نسبت داده می‌شود. طیف نشر نمونه $Ca_{0.998}ZrO_3:Ce_{0.002}$ دلالت بر خطوط نشر در طول موج‌های ٤۰۲ nm و ٤۲۵ nm دارد که به ترتیب به گذارهای $5d\rightarrow{}^2F_{7/2}$ و $5d\rightarrow{}^2F_{5/2}$ مربوط به ناحیه مرئی نسبت داده می‌شود.

مراجع

[1] H. Fukushima, D. Nakauchi, M. Koshimizu, N. Kawaguchi1 and T. Yanagida, "Synthesis and scintillation properties of Ce-doped $CaZrO_3$ single crystals"; **59** (2020) SCCB15.
[2] Z. G. Lu, L. M. Chen, Y. G. Tang, Y. D. Li, "Preparation and luminescence properties of Eu^{3+}-doped $MSnO_3$ (M=Ca, Sr and Ba) perovskite materials", J. Alloys Compd; **387** (2005) L1.
[3] R. Parra, R. Savu, L. A. Ramajo, M. A. Ponce, J. A. Varela, M. S. Castro, P. R. Bueno, E. Joanni, "Sol-gel synthesis of mesoporous $CaCu_3Ti_4O_{12}$ thin films and their gas sensing response"; J. Solid State Chem, **183** (2010) 1209.
[4] N. Pal, M. Paul, A. Bhaumik, "New mesoporous perovskite $ZnTiO_3$ and its excellent catalytic activity in liquid phase organic transformations"; Appl. Catal. A, **393** (2011) 153.
[5] Noh Miru, Y.S. Lee, Journal of Nanoscience and Nanotechnology,**15** (2015) 8267.
[6] Q. Guo, L. Liaon, L. Mei, H. Liu, Y. Hai J. Solid State Chem. **225** (2015) 149.
[7] K. G. Santosh, P. S. Ghosh, B. N. Pathaka and R. Tewari , "Nature of defects in blue light emitting CaZrO3: spectroscopic and theoretical study"; J. RSC Adv, **5** (2015) 56526.
[8] Z. Hongwu, F. Xiaoyan, N. Shuyun, X. Qin, "Blue luminescence of nanocrystalline $CaZrO_3$:Tm phosphors synthesized by a modified Pechini sol–gel method"; Journal of Luminescence **128** (2008) 1348.
[9] E. Pinel, P. Boutinaud, R. Mahiou, "What makes the luminescence of Pr^{3+}different in $CaTiO_3$ and $CaZrO_3$; Journal of Alloys and Compounds, **380** (2004) 225.
[10] I. P. Sahu, D.P. Bisen, R. K. Tamrakar, K.V.R. Murthy, M. Mohapatra, "Studies on the luminescence properties of $CaZrO_3:Eu^{3+}$ phosphors prepared by the solid state reaction method, "Journal of Science: Advanced Materials and Devices"; **2** (2017) 69.
[11] D. Qingqing, Z. Guangjun, Z. Juan, Z. Haifeng, Z. Zhan, Y. Zhongsen, "Facile sol-gel combustion synthesis and photoluminescence enhancement of $CaZrO_3:Sm^{3+}$ nanophosphors via Gd^{3+} doping"; Journal of Rare Earths, **30** (2012) 1000.
[12] D. Qingqing, Z. Guangjun, Z. Juan, Z. Haifeng, Z. Jie, "Enhanced photoluminescence of $CaZrO_3:Er^{3+}$ by efficient energy transfer from Ce^{3+}"; Materials Research Bulletin, **47**(2012) 3774.
[13] B. Evangeline, P. Abdol Azeem, "Temperature optimization of CaZrO3 nanophosphors by structural and photoluminescence studies"; Materials Today: Proceeding, **3** (2016) 3901.
[14] S. G. Prasanna Kumar, R. Hari Krishna, Nagaraju Kottam, P. Krishna Murthy, C. Manjunatha, R. Preetham, C. Shivakumara, TijuThomash, "Understanding the photoluminescence behaviour in nano CaZrO3:Eu3+ pigments by Judd-Ofelt intensity parameters"; Dyes and Pigments, **150** (2018) 306.
[15] B. Evangeline, P. Abdul Azeem, R. Prasada Rao, G. Swati, D. Haranath, "Structural and luminesence features of cerium doped $CaZrO_3$ blue nanophosphors"; Journal of Alloys and Compounds, **705** (2017) 618.
[16] S. Shiqi, L. Liang , Z. Yingli, W. Xingya, X. Rui, T. Miaohui, L. Kai, "Synthesis and luminescence properties of novel Ce^{3+} doped $BaZrSi_3O_9$ phosphors", Optics & Laser Technology, **84** (2016) 1.

خواص الکترونی و اپتیکی مکسین Lu_2CF_2

خراسانی باغینی، زهرا[۱]؛ مصطفایی، علیرضا[۲]؛ محدثه، عباس‌نژاد[۱]

[۱] دانشکده فیزیک، دانشگاه شهید باهنر، کرمان

[۲] گروه فیزیک، دانشگاه کاشان، کاشان

چکیده

در این مطالعه، به بررسی خواص الکترونی و اپتیکی مکسین دو بعدی Lu_2CF_2 در چارچوب نظریه تابعی چگالی پرداخته شده است. مطابق نتایج به‌دست آمده، این ترکیب نیم‌رسانا با گاف نواری غیرمستقیم است. خواص اپتیکی ترکیب مورد نظر با محاسبه قسمت‌های حقیقی و موهومی **.نتایج نشان می دهدکه ترکیب حاضر جذب قابل توجه ای در محدود نور مرئی نشان می دهد. بر اساس مطالعه انجام شده ، به طور بالقوه ترکیب فوق کاندیدای مناسبی برای کاربرد در زمینه الکترونیک و اپتوالکتریک و انرژی خورشیدی درآینده پیشنهاد میشود**

واژه‌های کلیدی: مکسین‌ها، تک‌لایه Lu_2CF_2، نظریه‌ی تابعی چگالی، ساختار الکترونی، خواص اپتیکی.

Electronic structures and optical properties of MXene Lu_2CF_2

Khorasani Baghini, Zahra[1]; Mostafaei, Alireza[2] ; Abbasnejad, Mohaddeseh[1]

[1] *Department of Physics, Shahid bahonar University, Kerman*
[2] *Department of Physics, University of Kashan, Kashan*

Abstract

In this study, the electronic structure and optical properties of 2D Lu_2CF_2 MXene is investigated in the framework of density functional theory (DFT). This material is semiconductor with indirect bandgap. According to the optical properties, reflectivity and absorption are mainly in the ultraviolet and especially visible regions. Therefore, Lu_2CF_2 monolayer is a good candidate for electronic,optoelectronic and solar energy applications.

KeLuwords: *MXenes, Lu_2CF_2 monolayer, Density functional theory, Structure electronic, Optical properties.*

PACS No. 70, 78

مقدمه

مواد دو بعدی از جمله گرافن خواص و ویژگی‌های خاصی از خود نشان داده‌اند که موجب افزایش علاقه محققان برای مطالعه این مواد شد. جدیدترین عضو این خانواده از مواد دو بعدی که اخیرا کشف شده‌اند، مکسین‌ها هستند. مکسین‌ها از سنتز مواد توده ای به‌نام مکس فازها با فرمول شیمیایی $M_{n+1}AX_n$ به‌دست می‌آید که در آن، M از عناصر واسطه، A به‌طور عمده از عناصر گروه ۱۳ و ۱۴ جدول تناوبی، X عنصر کربن و یا نیتروژن است و n نیز مقداری بین ۱ تا ۳ را داراست [۲]. از آن‌جا که پیوند بین اتم‌های M و A بسیار ضعیف‌تر از پیوند بین M و X است [۱، ۲] و لایه A از نظر شیمیایی واکنش‌پذیر است و می‌توان با استفاده از مواد اسیدی (همچون HF، HCl)، لایه A را حذف کرد و مکسین با فرمول شیمیایی $M_{n+1}X_n$ به‌دست آورد. تعداد زیادی از این مکسین‌ها دارای خاصیت فلزی هستند [۲] و عناصری مانند O، OH، F، Cl به عناصر M می‌چسبند که برخی از آن‌ها مانند M_2CO_2 (M=Zr, Sc) و

Sc_2CF_2 به نیم‌رسانا تبدیل می‌شوند [۲، ۳، ۸]. در مطالعات تجربی و تئوری قبلی نتایج نشان داده‌اند که مکسین‌ها در کاربردهای مختلفی از جمله ذخیره انرژی (الکترود باتری‌های لیتوم یونی، سدیم یونی)، ترموالکتریک، اپتوالکترونیک، پیزوالکتریک، فوتوکاتالیست دارند [۲، ٤].

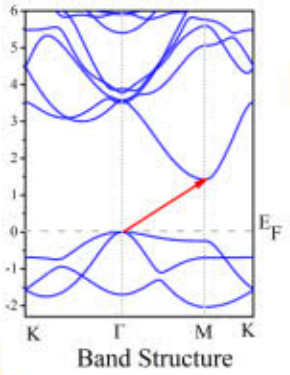
در این مقاله به بررسی ساختار الکترونی و خواص اپتیکی مکسین دو بعدی Lu_2CF_2، در چارچوب محاسبات نظریه تابعی چگالی پرداخته شده است. این ساختار مواد دو بعدی، شش ضلعی (هگزاگونال) است. این ماده در مقایسه با Sc_2CO_2 جذب بهتری در ناحیه مرئی دارد [۲، ۳، ۸].

روش محاسبات

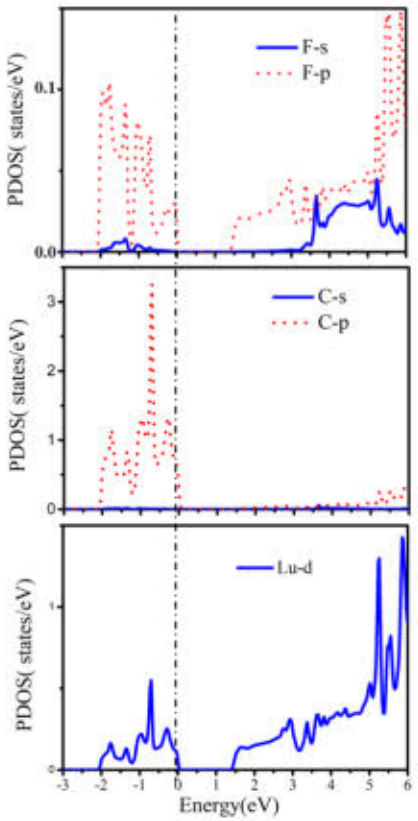
محاسبات با استفاده از امواج تخت بهبود یافته خطی با پتانسیل کامل و اوربیتال موضعی (FP-LAPW+lo) در چارچوب نظریه تابعی چگالی انجام شده است. برای محاسبه انرژی تبادلی همبستگی از تقریب پتانسیل بک-جانسون اصلاح شده (TBmBJ) در بسته محاسباتی WIEN2k استفاده شده است [۵]. برای جلوگیری از هرگونه برهم‌کنش بین تک‌لایه‌های مکسین در امتداد محور z، فضای خلاء Å ۲۰ در نظر گرفته شده است. تعداد توابع پایه در ناحیه بین جایگاهی با مقدار $RK_{max}=8$ (R کوچکترین شعاع کره مافین-تین و K_{max} اندازه بیشینه بردار موج شبکه معکوس هستند) محدود شده است. چگالی الکترونی و پتانسیل داخل کره مافین‌تین برحسب توابع هارمونیک کروی با شعاع قطع $l_{max}=10$ و در ناحیه بین جایگاهی با استفاده از بسط فوریه محاسبه شدند. بردار موج قطع برای بسط فوریه چگالی بار و پتانسیل(G_{max}) ١٤ انتخاب شد. در این روش تئوری، تعداد نقاط k مورد استفاده در منطقه بریلوئن برابر ۳۰۰۰ است که یک مش متشکل از تعداد ۲۰۰ نقطه k خاص برای محاسبه انتگرال های حالت ظرفیت در لبه ناحیه کاهش‌پذیر بریلوئن ایجاد می‌کند.میزان انرژی جداکننده الکترون از هسته برای تک‌لایه Lu_2CF_2 ۷۰ Ry- تنظیم شد.

نتایج و بحث

این ترکیب، نیم‌رسانا با گاف نواری غیر مستقیم است (شکل (۱)). از آن‌جا که مقدار گاف نواری محاسبه شده با تقریب PBE مقدار کمتری را در مقایسه با تجربی تخمین می‌زند، از تقریب دیگری به‌نام mBJ استفاده می‌شود زیرا مقدار گاف نواری دقیق‌تر و نزدیک به تجربی محاسبه می‌شود[۲، ۵]. مقدار گاف نواری این ترکیب با تقریب mBJ (PBE) برابر با(۱/۲۳eV) ۱/۴۲eVاست وطبق مطالعات قبلی، این ماده با تقریب HSE06، گاف نواری نیز به‌صورت غیر مستقیم با مقدار ۲/۰۷eV محاسبه شده است[٦].



شکل۱ : ساختار نواری تک لایه Lu_2CF_2.



شکل۲ : چگالی حالت جزئی تک لایه Lu_2CF_2.

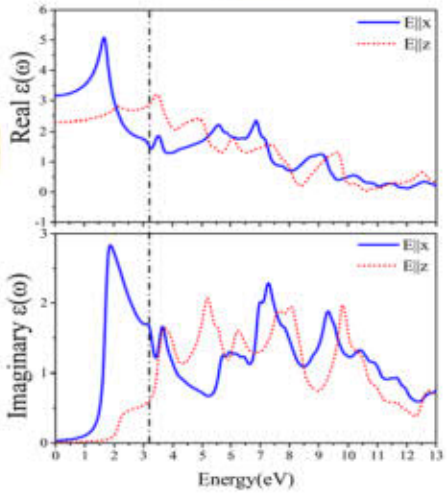
نمودار چگالی حالت‌های جزئی مربوط به اوربیتال‌های s و p اتم‌های فلوئور (F) و کربن (C) و اوربیتال d اتم لوتتیم (Lu) در شکل(۱) در بازه انرژی بین ۳- تا ٦ الکترون ولت آورده شده است. طبق نمودارها (شکل۲)، اوربیتال d اتم لوتتیم (Lu) و اوربیتال p اتم کربن (C) نقش عمده‌ای را در نوارهای انرژی در اطراف تراز فرمی ایفا می‌کنند. انرژی فرمی بر انرژی صفر منطبق شده است.

خواص اپتیکی یک ماده با محاسبه تابع دی‌الکتریک بررسی می‌شود [۲، ۳، ۸]. تابع دی‌الکتریک، یکی از مهمترین کمیت‌های اپتیکی است که با تعیین آن، می‌توان سایر پارامترهای اپتیکی از جمله بازتابندگی و جذب را نیز بررسی کرد. تابع دی‌الکتریک از دو قسمت حقیقی و موهومی $(\varepsilon(\omega)=\varepsilon_1(\omega)+i\varepsilon_2(\omega))$ تشکیل شده است [۲، ۷] که با استفاده از روابط کرامرز-کرونیگ

$$\varepsilon_2^{\alpha\alpha}(\omega)=\frac{4\pi e^2}{m^2\omega^2}\sum_{k,c,v}\int\frac{2d^2k}{(2\pi)^2}\left|\left\langle\Psi_k^c\right|p_\alpha\left|\Psi_k^v\right\rangle\right|^2 \quad (۱)$$
$$\times f_k^c(1-f_k^v)\delta(E_k^c-E_k^v-\hbar\omega)$$

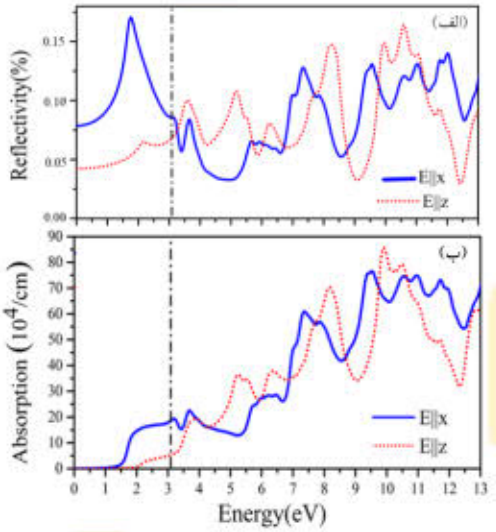
$$\varepsilon_1^{\alpha\beta}(\omega)=\delta_{\alpha\beta}+\frac{2}{\pi}p\int_0^\infty\frac{\omega'\varepsilon_2(\omega')}{(\omega')^2-(\omega)^2}d\omega' \quad (۲)$$

محاسبه می‌شوند. که c و v به ترتیب نشان‌دهنده حالت اول و نهایی، Ψ_k^c و Ψ_k^v ویژه توابع با ویژه انرژی‌های E_k^c و E_k^v، f_k^c نشان دهنده توزیع فرمی، p_α مؤلفه α عملگر حرکت و p نشان‌دهنده مقدار اصلی است.



شکل۳: (الف)قسمت حقیقی و(ب) موهومی تک لایه Lu_2CF_2.

با توجه به شکل (۳)، مشاهده می‌شود که قسمت حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک در جهت X و Z بر هم منطبق نیستند که بیانگر آن ا ست که خواص اپتیکی در دو جهت، یکسان نیستند. با مشاهده شکل (۲-الف)، ثابت دی‌الکتریک استاتیک $\varepsilon_1(\omega=0)$، ۳/۱٦ eV (۲/۳۰ eV) درجهت X (Z) محاسبه شده است و پیک‌های موجود در قسمت موهومی تابع دی‌الکتریک (شکل(۲-ب)) بیانگر گذارهای اپتیکی مجاز بین نوارهای ظرفیت پر و رسانش خالی‌اند. اولین پیک درجهت X در ناحیه مرئی رخ می دهد اما هیچ پیکی در ناحیه مرئی درجهت Z اتفاق نمی‌افتد.



شکل٤ : (الف)بازتابندگی و(ب) طیف جذب تک لایه Lu_2CF_2.

با توجه به شکل(٤)، حرکت پیک‌های بازتابندگی شبیه قسمت حقیقی تابع دی‌الکتریک و پیک‌های جذب کاملاً مطابق با قسمت موهومی تابع دی‌الکتریک‌اند. با مشاهده شکل (۳-الف)، مقدار بازتابندگی کمتر از ۱۰ درصد است. در شکل(۳-ب) ، شدت پیک‌ها به تعداد حالات پر و خالی (سطح انرژی) مربوط می‌شود. آستانه جذب تقریبا در انرژی ۱eV-۲رخ می‌دهد. این مکسین دو بعدی، در مقایسه با Sc_2CO_2 وMoS_2 جذب بهتری در ناحیه مرئی دارد [۳] و در کاربردهای انرژی‌های خورشیدی می تواند موثر باشد.

نتیجه گیری

در این مقاله، خواص الکترونی و اپتیکی مکسین دو بعدی Lu_2CF_2 مورد بررسی قرار گرفت و محاسبات در چارچوب نظریه تابعی چگالی انجام شد. این مکسین دو بعدی نیم‌رسانا با گاف نواری غیر

مستقیم است. خواص اپتیکی از جمله قسمت حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک، بازتابندگی و طیف جذب در ناحیه فرابنفش و به‌ویژه مرئی اتفاق می‌افتند. این مکسین دو بعدی، کاندیدای امیدوار کننده‌ای در زمینه الکترونیک و اپتوالکتریک می‌باشد.

مرجع‌ها

1. Wang, Dandan & et.al. (2017). Ti 3 BN monolayer: the MXene-like material predicted by first-principles calculations. RSC Adv.. 7. 11834-11839. 10.1039/C7RA00483D.
2. Mostafaei, Alireza & et.al. (2020). Tuning the Electronic and Optical Properties of Sc_2CF_2 MXene Monolayer Using Biaxial Strain. Journal of Electronic Materials. 10.1007/s11664-020-08162-2.
3. Cui, Jingjing & et.al. (2019). Strain-tunable electronic structures and optical properties of semiconducting MXenes. Nanotechnology. 30. 10.1088/1361-6528/ab1f22
4. Kim, H., & et.al. (2019). MXetronics: MXene enabled electronic and photonic devices. ACS Materials Letters. doi:10.1021/acsmaterialslett.9b00419.
5. Tran 2009 Accurate BG, Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential. F. Tran and P. Blaha, Physical review letters 2009 102 22, 227401
6. Nianxiang, Qiu & et.al. (2020). Two-dimensional semiconducting Lu_2CT_2(T=F,OH) MXene with ultralow work function and ultrahigh carrier mobility. Nanoscale
7. John, Rita & et.al. (2017). Optical properties of graphene, silicene, germanene, and stanene from IR to far UV–A first principles study. Journal of Physics and Chemistry of Solids. 110. 10.1016/j.jpcs.2017.06.026.
8. Mostafaei, Alireza & et.al (2019). Theoretical studies and tuning the electronic and optical properties of Zr_2CO_2 monolayer using biaxial strain effect: Modified Becke–Johnson calculation. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures.
9. John, Rita & et.al. (2017). Optical properties of graphene, silicene, germanene, and stanene from IR to far UV–A first principles study. Journal of Physics and Chemistry of Solids.
10. C. Ambrosch-Draxl, J.O. Sofo, Computer Physics Communcations 175(200601-14).

شبیه‌سازی ساختارهای صفحه‌ای جدید ساپراکریستال‌های کربنی (CSu) از شبکه‌های کپلر با حلقه‌های ۳، ٤، ٦، ٨، ١٢

توکلی ، احسان[1] ؛ قربانعلی ، سعید[2] ؛ قلی‌پور شهرکی ، مهران[1]

[1] گروه فیزیک دانشگاه اراک ، اراک

[2] گروه فیزیک، دانشگاه تفرش، تفرش

چکیده

در این تحقیق آلوتروپ‌های جدیدی از کریستال‌های کربنی با هیبریداسیون sp^2 با روش دینامیک مولکولی تحت پتانسیل ترسف شبیه‌سازی شده است. این آلوتروپ‌های برپایهٔ کربن که شبکه براوه آنها متشکل از حلقه‌های ۳، ٤، ٦، ٨، ١٢ است شبکه کپلر نامیده می‌شوند. این شبکه‌ها را می‌توان با روش دینامیک مولکولی به صورت دو بعدی (صفحه) و سه بعدی (نانولوله) شبیه‌سازی نمود و با محاسبه کمینه انرژی ساختار آن به خواص فیزیکی و ساختاری آن از قبیل ضرایب مکانیکی پی برد. خاط نشان می‌گردد ترکیب‌ها گوناگون از حلقه‌های ذکر شده را ساپراکریستال می‌گویند که می‌توان با رول کردن صفحات ساپراکریستال‌ها به نانولوله‌ها رسید و در آن اثر تغییر طول و عرض صفحات و قطر نانولوله‌ها را مورد بررسی قرار داد.

کلید واژه ها : دینامیک مولکولی، ساپرا کریستال، شبکه کپلر، پتانسیل ترسف، آلوتروپ‌های کربنی

Simulation of new planar carbon supracrystals (CSu) structures from Kepler's nets with rings 3, 4, 6, 8, 12

Tavakoli, Ehsan[1]; Ghorbanali, Saeed[2]; Gholipour Shahraki, Mehran[1]

[1] Department of Physics, Arak university, Arak, 38156-8-8349
[2] Department of Physics, Tafresh university, Tafresh, 39518-7961

Abstract

In this research, new allotropes of carbon crystals with sp^2 hybridization have been simulated by molecular dynamics method under Tersoff potential. These carbon-based allotropes, whose lattice consists of rings 3, 4, 6, 8,12, are called Kepler's nets. These lattices can be simulated by two-dimensional (plan) and three-dimensional (nanotube) molecular dynamics methods, and by calculating the minimum energy of its structure, its physical and structural properties such as mechanical coefficients can be found. It should be noted that various combinations of the mentioned rings are called supracrystals, which can be reached by rolling the plates of supracrystals to the nanotubes, in which the effect of changing the length and width of the plates and the diameter of the nanotubes.

key words: Molecular dynamics, Supracrystals, **Kepler's nets**, Terssof potential, Carbo allotropes

مقدمه

با استفاده از محاسبات نظری با روش محاسبات آغازین و نظریه تابعی چگالی انجام شده احتمال وجود ترکیبات بیشتری از گرافن های شبکه دوبعدی با هیبریداسیون sp^2 بر پایه کربن گزارش شده است. گرافن به عنوان عمومی ترین نانوساختاری بر پایه کربن یک ماده نیمه رسانا شناخته می‌شود، به همین دلیل هرگز نمی‌تواند حامل های بار را در خودش ذخیره کند. در نتیجه اگر از این نانوساختارها در گیت‌های ولتاژ استفاده شود همواره یک کمبود بزرگ جریان وجود دارد. برای برطرف کردن این نقیصه می‌توان به دو صورت عمل کرد: اول، تغییر در مکان قرارگیری

اتم‌ها و رفتن به حالت‌های جدیدی از آلوتروپ‌های کربن مانند ساپرا کریستال‌ها (CSu) و سپس برش‌ها مشخصی از ساختار سنتز شدهٔ جدید که نانو روبان نامیده می‌شود. این امر به دلیل اثرات اندازه‌ای کوانتومی سبب پیدایش گاف انرژی در CSu ها خواهد شد که با عرض این ناحیهٔ ممنوعه نسبت عکس خواهد داشت. دوم، با اعمال ناقصی در ساختارهای نانوروبان‌ها می‌توان در خواص مکانیکی و ساختاری تغییرات جدیدی ایجاد نمود و از حالت فلزی به نیمه فلزی تغییر حالت داد. CSu ها شامل حلقه های ۳، ٤، ٦، ۸، ۱۲اتمی است که با قرارگیری در کنار یکدیگر و پر کردن کل فضا، صفحات دوبعدی با خواص جدیدی از نانوساختارها را ایجاد می‌کنند[۱].

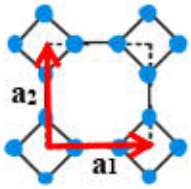
انواع CSu ها

در این شبیه‌سازی ۵ سری از آلوتروپ‌های CSu های دو بعدی کربنی با هیبریداسیون های sp^2 و sp^3 مورد بررسی قرار گرفته است. جدول ۱ مشخصات مربوط به نزدیکترین همسایه‌ها (عدد همارایی)، انرژی‌های پیوند و ثابت های شبکه آورده شده است.

پارامتر	C_{44}	$C_{63(6)}$	$C_{63(12)}$	C_{664}	C_{634}
هیبریداسیون	sp^2	sp^3	sp^2	sp^2	sp^3
عدد همآرایی	۳	٤	۳	۳	٤
ثابت شبکه(Å)	۱,٤۳ ۱,٤۸	۱,۸٦	۱,۷۱	۱,٥٦	۲,۱۷
انرژی پیوند(eV)	۱۲,۹	۱٤,۲	۱٤,۷	۱۱,۳	۱۳,۳

جدول۱ : مشخصات ساختاری مربوط به هندسه CSu ها.

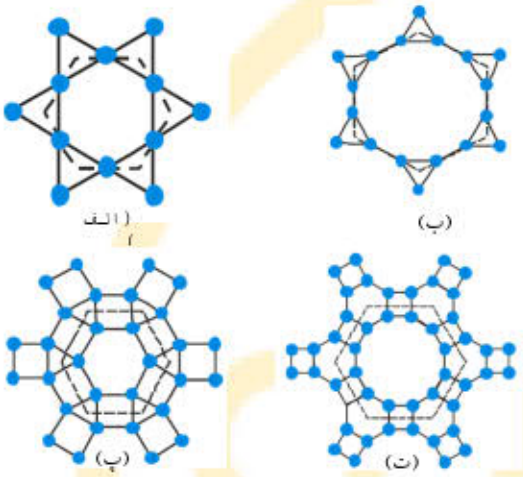
اولین ساختار مربوط به C_{44} می‌باشد که دارای هیبریداسیون sp^2 و دارای ۳ اتم در نزدیکترین همسایگی می‌باشد. زوایای مربوط به این همسایه‌ها به ترتیب ۹۰°، ۱۳٥° و ۱۳٥° به دست می‌آید و هر یک از اتم ها دارای دو همسایه متعلق به رئوس یک مربع و یک همسایه در یک هشت ضلعی می‌باشد. در نتیجه دو ثابت شبکه مربوط به مربع و هشت ضلعی وجود دارد که در جدول ۱ آورده شده است. در شکل ۱ نیز یاخته واحد و بردارهای بسیط مربوط به C_{44} نشان داده شده است که از تکرار آن می‌توان به تک لایه C_{44} رسید. همچنین با انتخابهای گوناگون از بردارهای بسیط می‌توان به انواع زیگزاگ، کایرال و آرمچیر از این نانولایه‌ها دست یافت که دارای خواص متفاوت حرارتی، مکانیکی و الکتریکی می‌باشند.



$$\mathbf{a}_1 = \left(\sqrt{2}l_1 + l_2,\ 0\right)$$
$$\mathbf{a}_2 = \left(0,\ \sqrt{2}l_1 + l_2\right)$$

شکل۱ : بردارهای بسط و یاخته واحد مربوط به ساپراکریستای C44

به همین ترتیب می‌توان روابط مربوط به بردارهای بسیط و یاخته واحد را برای ساختارهای CSu به دست آورد. شکل ۲ یاخته واحد مربوط به دیگر اعضای خانوادهٔ ساپراکریستال‌های کربنی را نشان می‌دهد[٤-۲].

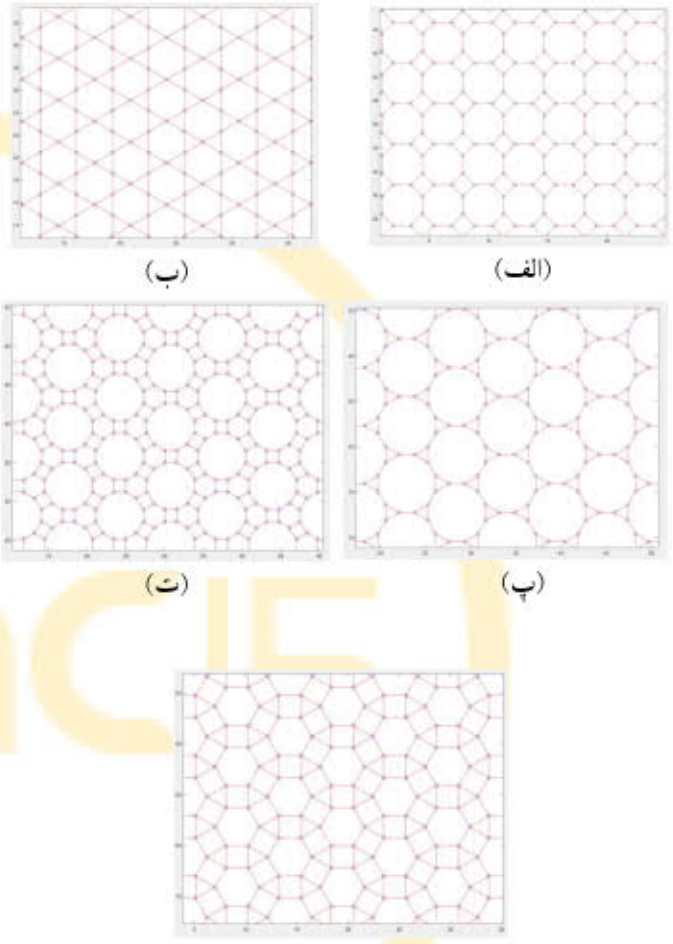


شکل۲ : اعضای دیگر آلوتروپ‌های کربنی ساپراکریستال‌ها الف- $C_{63(6)}$ ب- $C_{63(12)}$ پ- C_{634} ت- C_{664}

شبیه‌سازی دینامیک مولکولی

شبیه‌سازی دینامیک مولکولی(MD) از معادلات حرکت نیوتن برای بررسی تحول زمانی سیستم‌ها استفاده می‌کند. MD شکلی از شبیه‌سازی کامپیوتری است که در آن اتم‌ها و مولکول‌ها می‌توانند در یک پریود زمانی تحت قوانین شناخته شده فیزیک با یکدیگر برهم‌کنش کنند و برآوردی از رفتار کل سیستم در دنیای واقعی را پیش‌بینی کند. برای شروع فرایند شبیه‌سازی نیاز است تا مکان و سرعت اولیه تک‌تک اتم‌ها را به عنوان شرایط مرزی اولیه تعیین کرد. برای این‌که بتوان این اتم‌ها را با دنیای واقعی مرتبط کرد، پتانسیل بر هم‌کنشی بین آنها نیز باید مورد توجه قرار گیرد. با استفاده از نرم‌افزار متلب می‌توان مختصات مکانی تمام اتم‌ها را مطابق با ثابت شبکه مندرج در جدول(۱) و بردارهای بسیط مربوطه مشخص کرد. در شکل ۳ صفحات اتمی مربوط به تمامی

پنج آلوتروپ CSu ها و نحوه نامگذاری آنها توضیح داده شده است. گام بعدی این است که با روش MD و اعمال پتانسیل مناسب مربوطه سیستم نانو صفحات را از حالت نظری به حالت پایدار واقعی نزدیک نمود.



شکل۳ : حالت‌های مختلف CSu ها با ترکیب حلقه‌های ۳، ٤، ٦، ٨، ١٢اتمی الف- C_{44} ب- $C_{63(6)}$ پ- $C_{63(12)}$ ت-C_{664} ث- C_{634}. نحوه نامگذاری CSu ها بدین صورت می‌باشد: C نماد شیمیایی عنصر تشکیل دهندهٔ آن می‌باشد. اولین عدد شکل هندسی یاخته واحد CSu می‌باشد، عدد بعدی شکل هندسی مربوط به ساختا احاطه کننده یاخته واحد می‌باشد(اگر دو نوع شکل متفاوت باشد به صورت عدد دوم و سوم خود را نشان می‌دهد). اگر در ساختاری اعداد اول و دوم مشترک باشد تعداد اتم‌های تشکیل دهندهٔ حلقه مرکزی یاخته واحد صورت عدد داخل پرانتز اضافه خواهد شد.

توابع انرژی پتانسیل گوناگونی در شبیه‌سازی وارد شده و میدان نیروهای مختلف از آن به دست می‌آید تا در نهایت صحت اعتبار نتایج را افزایش دهند. در یک شبیه‌سازی MD تحت هنگرد NVT موقعیت مکانی اتم‌ها از حل معادله‌های حرکت نیوتن بدست می‌آیند:

$$\vec{F}_i(t)=m_i\vec{a}_i(t)=-\vec{\nabla}U(\vec{r}^N) \qquad (1)$$

الگوریتم ورلت رایج‌ترین روش انتگرال‌گیری از معادلات حرکت در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی است. این روش با استفاده از $\vec{r}_i(t)$ ، $\vec{a}_i(t)$ ، $\vec{r}_i(t-\delta t)$ موقعیت جدید اتم‌ها را بعد یک گام زمانی δt به صورت $\vec{r}(t+\delta t)$ را محاسبه می‌کند و روابط (۲) به صورت حلقه‌ای در کدهای برنامه نویسی استفاده می‌شود.

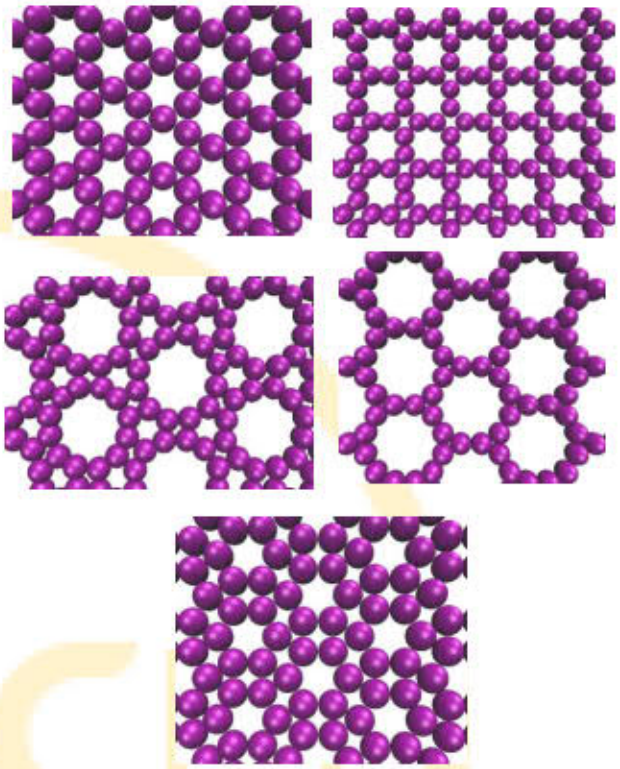
$$\vec{r}_i(t+\delta t)=\vec{r}_i(t)+\vec{v}_i(t)\delta t+\frac{1}{2}\delta t\frac{\vec{F}_i(t)}{m_i}$$
$$\vec{v}_i(t+\frac{\delta t}{2})=\vec{v}_i(t)+\frac{1}{2}\delta t\frac{\vec{F}_i(t)}{m_i} \qquad (2)$$
$$\vec{v}_i(t+\delta t)=\vec{v}_i(t+\frac{\delta t}{2})+\frac{1}{2}\delta t\frac{\vec{F}_i(t+\delta t)}{m_i}$$

دستگاه تحت شرایط اولیه لزوماً در حال تعادل نیست، از اینرو باید بعد از مشخص کردن شرایط اولیه دستگاه اجازه دهیم تا برنامه شبیه سازی اجرا شود و دستگاه به حالت تعادل برسد. پارامترهای اصلی هنگرد شبیه سازیNVT برای دستگاه در حال تعادل ثابت می‌باشند یا حول مقدار میانگین خود نوسان کنند. اگر دستگاه را به چند بخش تقسیم کنیم، متوسط کمیتهای مختلف در هر بخش تقریبا یکسان می‌باشد.

محاسبات

تمام محاسبات با استفاده از بسته نرم افزاری LAMMPS (مقیاس بزرگ اتمی/مولکولی، شبیه سازی به طور گسترده موازی) انجام شد و سیستم‌های شبیه سازی برای برآورده شدن شرایط مرزی دوره ای در نظر گرفته شدند. معادله حرکت اتمی با گام زمان ۱fs به تعداد ۱۰۰۰۰ گام زمانی نیاز دارد تا سیستم به پایداری مورد نظر برسد. درجه حرارت توسط زنجیر ترموستات-Nose Hoover کنترل می شود که در اینجا نتایج بحث شده در زیر برای۳۰۰ K است. پتانسیل ترسف است به طور کلی به فاصله، زاویه بین پیوندها و زاویه بین دسته صفحات چند اتمی بعد از چرخش وابسته است. این پتانسیل می‌تواند به طور قابل ملاحظه‌ای

شکل گیری و جداسازی پیوند شیمیایی میان اتم‌ها را توصیف کند در نتیجه می‌توان به مطالعه واکنش‌های شیمیایی به وسیله این پتانسیل پرداخت.



شکل ٤ : حالت‌های مختلف Csuها بعد اعمال پتانسیل ترسف با روش MD و استفاده از کد محاسباتی LAMMPS. ترتیب قرار گیری شکل‌ها مانند شکل ۳ می‌باشد. این شبیه‌سازی در دمای اتاق صورت گرفته است.

همان‌گونه که در شکل ٤ مشاهده می‌شود نانوصفحات Csuها بعد از اعمال پتانسیل ترسف به پایداری قابل قبولی رسیده‌اند و افت وخیز اتم‌ها در راستای عمود بر صفحه در حد بسیار ناچیز و نزدیک به ثابت شبکه آنها می‌باشد.

نتیجه گیری

نانوساختارهای جدید کربنی دو بعدی مانند ساپراکیستال‌ها مستلزم استفاده بهینه از پتانسیل برهم کنشی با ضرایب اتمی مشخص و انتخاب صحیح زوایا و ثابت‌های شبکه می‌باشد که در این تحقیق پتانسیل ترسف را برای تمام پنج آلوتروپ مورد نظر به کار رفته است. پتانسیل استلینگر-وبر به دلیل در نظر گرفتن سهم ضعیفی از زاویه بین اتم‌ها به خوبی نمی‌تواند نانوصفحات را مدل-سازی کند.

مرجع‌ها

[1]A. Kara, C. Leandri, M. E. Davila, P. de Padova,B. Ealet, H. Oughaddou, B. Aufray, and G. Le Lay,ArXiv:08.11.2611 (2008)

[2] Novoselov K. S. et al. Two-dimensional atomic crystals // PNAS. 2005. V. 102. P. 10451 .

[3]Brazhe R.A., Karenin A.A. Simulation of the supracrystal's physical properties // Izvestia VUZOV .Povolzhskii region. Fiziko-matematicheskie nauki. 2011. 17 (1)

اثر تهی‌جایی بر فشار گذار فاز ساختاری در ترکیبات TiO_x

حسینی، سید وحید[۱]؛ عباس‌نژاد، محدثه[۲]؛ محمدی‌زاده، محمدرضا[۱]

[۱] آزمایشگاه پژوهشی ابررسانایی و ابرمواد، دانشکده فیزیک دانشگاه تهران، انتهای خیابان کارگر شمالی، تهران، ایران

[۲] دانشکده فیزیک، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران

چکیده

در کار حاضر، خواص ساختاری و الکترونی ترکیبات TiO_x در دو گروه تقارنی مکعبی و تک‌میلی با استفاده از محاسبات اصول اولیه مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج نشان می‌دهد که تهی‌جایی تیتانیوم و اکسیژن علاوه بر پایداری فاز مکعبی، باعث بهبود فشار گذار فاز ساختاری بین فاز مکعبی و تک‌میلی می‌شود. پیش‌تر این فشار گذار فاز ساختاری توسط دیگران به میزان ۲۵ GPa گزارش شده بود که با داده تجربی که حدودا ۷/۷ GPa است تفاوت زیادی داشت. با ایجاد ۱۲/۵ درصد تهی‌جایی اکسیژن فشار گذار فاز ساختاری از فاز مکعبی به تک‌میلی حدودا ۸ GPa به‌دست آمد که سازگاری چشم‌گیری با تجربه دارد.

واژه‌های کلیدی: ترکیبات TiO_x، تهی‌جایی اکسیژن، فاز مکعبی، فاز تک‌میلی.

Effect of vacancy sites on pressure phase transition of TiO_x compunds

Hosseini, S.Vahid[1]; Abbasnejad, Mohaddeseh[2], Mohammadizadeh, M.R[1]

[1] *Superconductivity Research Laboratory (SLR), Department of Physics, University of Tehran, North Kargar Av., P.O. Box 14395-547, Tehran, Iran*

[2] *Faculty of Physics, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran*

Abstract

In the present work, the structural and electronic properties of TiOx compounds in two cubic and monoclinic phases are studied using first-principle calculations. The results show that Ti and O vacancy improves either stability of cubic phase or pressure phase transition between the cubic and monoclinic phases. Previously, this pressure phase transition has been reported as 25 GPa by others, which was very incompatible with the experimental data, that is approximately 7.7 GPa. Creating 12.5% oxygen vacancy, the pressure phase transition of cubic phase to monoclinic obtained 8 GPa, which has a significantly consistent with experiment.

Keywords: *TiO_x compounds, Ti and O vacancy, cubic phase, monoclinic phase.*

PACS No. 64

مقدمه

اخیرا، ترکیبات تیتانیوم مونوکسید (TiO) به خاطر وجود تهی‌جایی‌های اکسیژن توجه ویژه‌ای را به خود جلب نموده‌اند. وجود تهی‌جایی اکسیژن سبب بروز کاربردهای فیزیکی متنوعی در این ترکیبات می‌شود. از جمله این کاربردها می‌توان به کاربردهای ابررسانایی، و مقاومت‌های حافظه‌دار در این ترکیبات اشاره کرد. در حقیقت ترکیبات TiO_x با دو گروه تقارنی مکعبی و تک‌میلی ساخته می‌شود که ۰/۷<x<۱/۲۵ قرار دارد. مطالعات تجربی ابررسانایی نیز نشان می‌دهد که مقدار دمای بحرانی ابررسانایی کاملا به میزان تهی‌جایی اکسیژن‌ها وابسته بوده، به‌طوری‌که در x=۱ بیشترین دمای گذار ابررسانایی در این ترکیبات دیده می‌شود. از

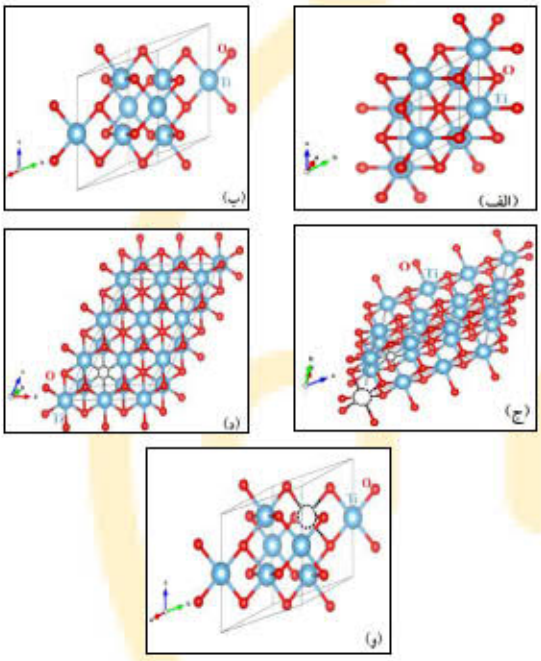
طرفی دیگر، به‌خاطر تهی‌جایی اکسیژن در این مواد نمودار جریان بر حسب ولتاژ به صورت پسماند در می‌آید که کاربرد این ماده را در مقاومت‌های حافظه دار عملی می‌کند. فاز مکعبی fcc این ماده در دمای ۱۵۰۰ درجه سانتیگراد ساخته می‌شود که تقریبا به صورت ذاتی دارای حدود ۱۵ درصد تهی‌جایی کاتوره‌ای تیتانیوم و اکسیژن است. با سرد کردن این فاز تا دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد، تهی-جایی‌ها به‌صورت منظم در می‌آیند که فاز تک‌میلی شکل می‌گیرد. به‌بیان دیگر، اگر اتم‌های تیتانیوم در مختصات (۰، ۰، ۰) و اتم‌های اکسیژن در مختصات (۰/۵، ۰/۵، ۰/۵) فاز مکعبی حذف شوند، فار تکی میلی ایجاد شده که منطقه بریلوئن آن بصورت fcc تغییر شکل یافته است و با فرمول Ti_5O_5 نوشته می‌شود. در این پژوهش، ابتدا خواص ساختاری والکترونی این ترکیبات مورد مطالعه قرار می‌گیرد و در انتها به فشار گذار فاز ساختاری بین فاز مکعبی و تک‌میلی پرداخته می‌شود [۱].

روش محاسباتی

محاسبات ابتدا به ساکن بر پایه نظریه تابعی چگالی و با استفاده از بسته محاسباتی کوانتوم اسپرسو [۲] (Quantum ESPRESSO) بر پایه امواج تخت صورت گرفته است. در محاسبات حاضر شبه‌پتانسیل فوق نرم برای توصیف اندرکنش الکترون‌ها با مغزه‌ها اتخاذ گردید. برای توصیف انرژی تبادلی همبستگی از تقریب شیب تعمیم‌یافته (GGA) با تابعی پردو-برک-ارنزرهوف (PBE) استفاده شد. مقادیر انرژی قطع تابع موج و چگالی برای هر دو فاز به ترتیب ۶۰ Ry و ۷۲۰ Ry و همچنین مش‌بندی نقاط k برای فاز مکعبی ۲۰×۲۰×۲۰ (معادل ۲۵۶ نقطه k در ناحیه اول بریلوئن کاهش ناپذیر) و برای فاز تک‌میلی به‌صورت ۸×۸×۸ (معادل ۲۶۰ نقطه k در ناحیه اول بریلوئن کاهش ناپذیر) انجام پذیرفت. برای بررسی پایداری این فازها از طریق محاسبه پاشندگی فونونی از بسته محاسباتی فونوپای (Phonopy) استفاده شد.

خواص ساختاری و الکترونی

ساختار بلوری ترکیبات TiO_x در شکل ۱ نمایش داده شده است. پنج ساختار متفاوت شامل فاز مکعبی TiO، فاز مکعبی با ناخالصی $Ti_{0.875}O_{0.875}$ (ابرسلول ۲×۲×۲ شامل تهی‌جایی اتم تیتانیوم و اکسیژن)، فاز تک‌میلی TiO، فاز تک‌میلی با ناخالصی $TiO_{0.875}$ (ابرسلول ۳×۱×۲ شامل تهی‌جایی اتم اکسیژن)، و فاز تک‌میلی با ناخالصی $TiO_{1.25}$ که در آن یک اتم تیتانیوم حذف شده است را در نظر گرفتیم.



شکل ۱: نمایش ساختار (الف) مکعبی TiO، (ب) تک‌میلی TiO، (ج) مکعبی $Ti_{0.875}O_{0.875}$، (د) تک‌میلی $TiO_{0.875}$، (و) تک‌میلی $TiO_{1.25}$.

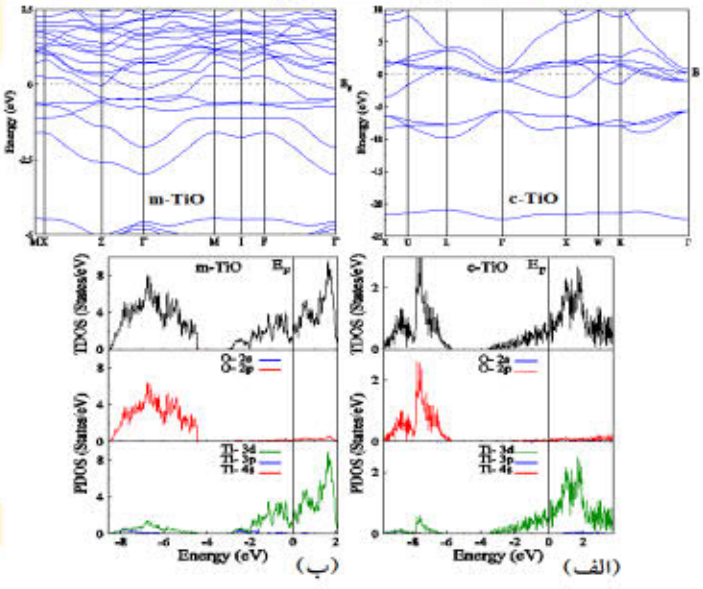
مشخصات ساختاری دو فاز مکعبی و تک‌میلی TiO در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱: مشخصات ساختاری ثابت شبکه a(Å)، زاویه ساختاری γ(°) و مدول تپه ای B_0 ترکیبات مکعبی و تک‌میلی TiO.

ساختار	a(Å)	b(Å)	c(Å)	γ(°)	B_0 (GPa)
مکعبی (محاسباتی)	٤/٢٧	-	-	٩٠	٢٢٥/٥
داده تجربی [۳]	٤/٢٩	-	-	٩٠	
تک‌میلی (محاسباتی)	٥/٨٤	٩/٣٤	٤/١٧	107°31	١٩٧/٥
داده تجربی [۳]	٥/٨٥	٩/٣٤	٤/١٤	107°32	-

همان‌طور که در جدول دیده می‌شود تطابق خوبی بین داده‌های محاسبه شده و تجربی برقرار است. همچنین محاسبات نشان داد که ثابت مدول ترکیبات دیگر، به‌عبارتی فاز مکعبی با ناخالصی $Ti_{0.875}O_{0.875}$، فاز تک‌میلی با ناخالصی $TiO_{1.25}$، و فاز تک‌میلی با ناخالصی $TiO_{0.875}$ به‌ترتیب ۱۸۸/۷ GPa، ۱۳۰/۳ GPa و ۱۷۳/٤ GPa محاسبه شده است که نشان می‌دهد میزان تهی‌جایی اکسیژن به شدت بر مدول کپه ای تاثیر می‌گذارد.

شکل ۲ نمودار ساختار نواری و چگالی حالت‌های فازهای مکعبی و تک‌میلی را نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل نمودار ساختار نواری پیداست نوارهای تراز d تراز انرژی فرمی را با شیب تندی قطع می‌کنند که نشان می‌دهد این ساختارها فلزی هستند و سرعت الکترون‌های فرمی در آنها بالاست. نمودار چگالی حالت‌های الکترونی برای دو فاز نشان می‌دهد که ترازهای $3d$ نقش مهمی در تراز فرمی بازی می‌کنند، حال آن‌که حالت‌های $2p$ اکسیژن در انرژی‌های پایین‌تر از سطح فرمی قرار دارند. گاف الکترونی بین حالت‌های $2p$ و ترازهای $3d$ حاکی از آن است که ترازهای $3d$ کاملا فلزی هستند و از پیوند Ti-Ti می‌آیند.

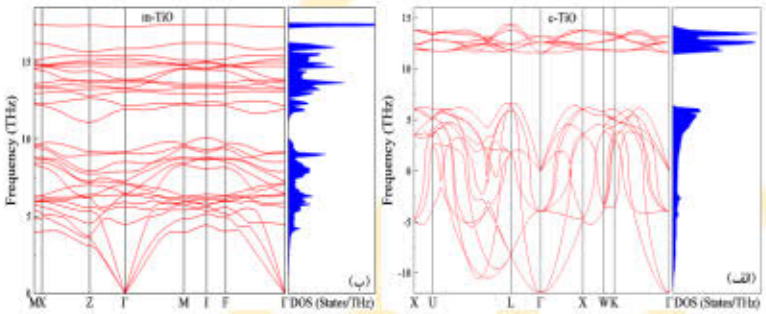


شکل ۲: ساختار نواری و چگالی حالت‌های الکترونی (الف) فاز مکعبی و (ب) فاز تک‌میلی TiO.

نمودار چگالی حالت‌های الکترونی برای ساختارهای دیگر تقریبا به شکل بالاست با این تفاوت که گاف الکترونی بین حالت‌های $2p$ و ترازهای $3d$ با هم متفاوت است.

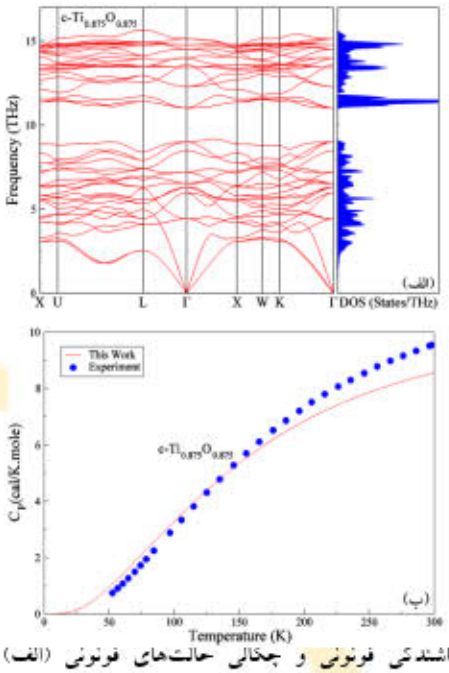
خواص پایداری

شکل ۳ نمودار پاشندگی فونونی فاز مکعبی و تک‌میلی TiO را نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود فاز مکعبی دارای فرکانس‌های موهومی است که نشان می‌دهد این ساختار ناپایدار است. برای بررسی دقیق‌تر این موضوع انرژی قطع‌های بالاتر، مش‌بندی ریزتر، پارامتر هموارسازی، شبه پتانسیل‌های مختلف، کدهای تمام پتانسیل همانند WEIN2k [٤] را آزمایش کردیم، اما ساختار مکعبی همچنان ناپایدار پیش بینی می‌شد. همانطور که در مقدمه ذکر شد، ترکیب مکعبی به صورت تجربی دارای تقریبا ۱۵ درصد تهی‌جایی تیتانیوم و اکسیژن است. بنابراین تهی‌جایی ۱۲/۵ درصد که معادل $Ti_{0.875}O_{0.875}$ را آزمایش کردیم.



شکل ۳: پاشندگی فونونی و چگالی حالت‌های فونونی (الف) فاز مکعبی و (ب) فاز تک‌میلی TiO.

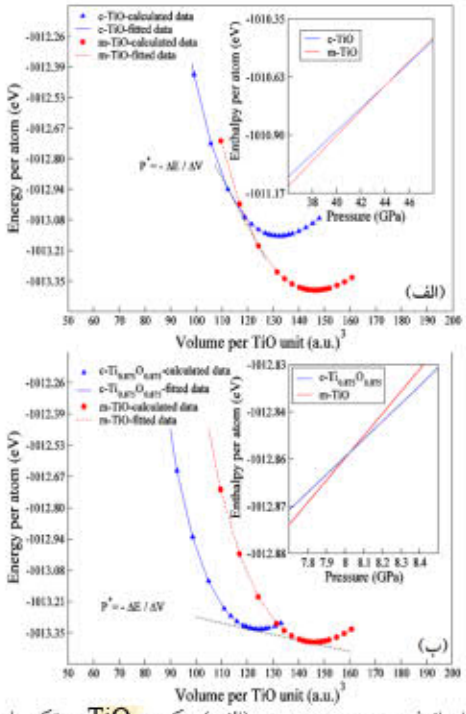
همان‌طور که در شکل ٤ (الف) مشاهده می‌شود ساختار مکعبی با این میزان اکسیژن پایدار شده است که نتیجه تجربی را تایید می‌نماید. شکل ٤ (ب) هم نمودار ظرفیت گرمایی در فشار ثابت برای این ساختار نشان می‌دهد که تطابق بسیار خوبی با تجربه دارد. اختلاف ایجاد شده در ظرفیت گرمایی در فشار ثابت محاسباتی شده و تجربی برآن است که سهم الکترونی در محاسبات لحاظ نشده است و همچنین میزان تهی‌جایی اکسیژن و تیتانیوم به میزان دقیق تجربی قرار ندارد. همچنین نتایج محاسبات فونونی برای فاز با ناخالصی تک‌میلی$TiO_{1.25}$ ، و فاز تک‌میلی با ناخالصی $TiO_{0.875}$ نشان داد که این ساختارها پایدار هستند. تفاوت نمودارها در میزان پراکندگی شاخه‌های اکوستیکی و میزان بزرگی گاف‌های فونونی بود که این موضوع نشان می‌دهد که تهی‌جایی اکسیژن بر این موارد کاملا حائز اهمیت است.



شکل ٤: پاشندگی فونونی و چگالی حالت‌های فونونی (الف) فاز مکعبی $Ti_{0.875}O_{0.875}$، (ب) نمودار ظرفیت گرمایی در فشار ثابت متناظر.

فشار گذار فاز ساختاری

شکل ٥ (الف) فشار گذار ساختاری بین فاز مکعبی TiO و تک‌میلی TiO را نشان می‌دهد. با توجه به نمودارها می‌توان مشاهده کرد که کمینه منحنی ساختار مکعبی در انرژی‌های بالاتری نسبت به ساختار مکعبی قرار دارد که نشان می‌دهد فاز تک‌میلی پایدارتر است. با توجه به نمودار آنتالپی بر حسب فشار می‌توان دید که فشار گذار ساختاری از مکعبی به تک‌میلی حدودا ٤٤ GPa پیش بینی شده است که با نتیجه تجربی که ٧/٧ GPa است [٥] بسیار اختلاف دارد. در مرجع [٥] محاسبات به روش دینامیک مولکولی صورت گرفته است که فشار گذار ساختاری حدودا ٢٥GP بدست آمده است. برای بهبود این وضعیت، با توجه به میزان ناخالصی ١٢/٥ درصد که معادل $Ti_{0.875}O_{0.875}$ است، فشار گذار ساختاری بین فاز مکعبی و تک‌میلی تقریبا ٨ GPa پیش بینی می‌شود (شکل ٥ ب) که به نتیجه تجربی بسیار نزدیک می‌شود. بنابراین میزان تهی‌جایی تیتانیوم و اکسیژن بر نتیجه واقعی آزمایشگاهی کاملا موثر است.



شکل ٥: نمودار انرژی بر حسب حجم (الف) مکعبی TiO و تک‌میلی TiO، (ب) مکعبی $Ti_{0.875}O_{0.875}$ و تک‌میلی TiO.

نتیجه‌گیری

محاسبات اصول اولیه خواص فیزیکی برای ترکیبات مختلف TiO صورت گرفت. نتایج نشان می‌دهند که میزان تهی‌جایی تیتانیوم و اکسیژن بر این خواص به شدت اثرگذار است و باعث پایداری این ساختارها می‌شود. همچنین میزان تهی‌جایی تیتانیوم و اکسیژن فشار گذار فاز ساختاری بین مکعبی و تک‌میلی را بهبود می‌بخشد و به نتایج آزمایشگاهی بسیار نزدیک می‌کند.

منابع

[١]. Banus, M. D., Reed, T. B., & Strauss, A. J. "*Electrical and magnetic* properties of TiO and VO"; Phys. Rev. B, **5**(8), (1972) 2775.
[٢]. Giannozzi, et al, A, QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials, J. Condens. Matter Phys. **21** (2009) 395502.
[٣]. Xu, B., Sohn, H. Y., Mohassab, Y., and Lan, Y, Structures, preparation and applications of titanium suboxides, RSC Adv. **6** (2016) 79706-79722.
[٤]. P. Blaha, K. Schwarz, G. K. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, "WIEN2k," An augmented plane wave local orbitals program for calculating crystal properties (2001).
[٥]. Leung, C., Weinert, M., Allen, P. B., and Wentzcovitch, R. M, First-principles study of titanium oxides, Phys. Rev. B. **54** (1996) 7857.

تاثیر جفت‌شدگی اسپین-مدار راشبا بر ابررسانایی در شبکه الماسی

شهبازی گنجگاه، ساناز ؛ حسینی، میروحید

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان

چکیده

ما به صورت نظری پارامتر نظم ابررسانایی موج s را تحت تاثیر جفت‌شدگی اسپین-مدار راشبا در شبکه الماسی یک بعدی دوپارش شده، مورد بررسی قرار می‌دهیم. ساختار نواری و نمودار پارامتر نظم ابررسانایی را به ازای مقادیر متفاوت پارامتر دوپارشی، جفت‌شدگی راشبا و دمای بحرانی بررسی کرده و مشاهده می‌کنیم که پارامتر جفت‌شدگی راشبا دارای ماهیت دوگانه می‌باشد.

واژه های کلیدی: *ابررسانایی، جفت‌شدگی اسپین-مدار راشبا، شبکه الماسی*

The influence of Rashba spin-orbit coupling on superconductivity in a diamond lattice

Shahbazi Ganjgah, Sanaz ; Hosseini, Mir Vahid

Department of Physics, University of Zanjan, Zanjan

Abstract

We investigate spin-orbit coupling on superconductivity in a dimerized one-dimensional diamond lattice. We study the band structure and behavior of the superconducting order parameter for different values of the dimerization parameter, the Rashba spin-orbit coupling and the critical temperature. we observe the Rashba coupling parameter has a dual behavior.

Keywords: *Superconductivity, Rashba spin-orbit coupling, Diamond lattice*

PACS No.

مقدمه

ابررسانایی و برهمکنش اسپین-مدار دو حوزه‌ی نوظهور مجزا بوده‌اند که اخیرا ارتباط بین آن‌ها مشاهده شده است[۱]. برهمکنش اسپین-مدار که حرکت مداری الکترون را به اسپین آن متصل می‌کند، در راس تلاش‌های تحقیقاتی در زمینه اسپینترونیک بوده است[۲و۳و۴].

جفت‌شدگی اسپین-مدار منجر به چندین پدیده فیزیکی جالب مانند اثرات هال اسپینی[۵]، گاف اسپین-مداری[۶]، اسپین-ریلکسیشن[۷] می‌شود و همچنین یک جزء ضروری در ایجاد عایق‌های توپولوژیکی[۸]، و فرمیون‌های مایورانا[۹]، فراهم می‌کند. اثر جفت‌شدگی اسپین مدار در گازهای کوانتومی مورد بررسی قرار گرفته که منجر به ایجاد عایق‌های توپولوژیکی در شبکه‌های اپتیکی شده است[۱۰] . یکی از جالب‌ترین نمونه‌ها، گسترش ابررسانایی با فزایش قدرت برهمکنش اسپین-مدار است[۱۱] پژوهش انجام شده در این زمینه عبارت است از بررسی تجربی اثرات جفت‌شدگی اسپین-مدار در ناحیه‌ی بحرانی گذار ابررسانایی بر روی نانو فیلم‌های آلومینیوم[۱].

هدف از این مقاله بررسی تاثیر جفت‌شدگی اسپین-مدار راشبا در دمای صفر و دمای بحرانی گذار ابررسانایی در شبکه الماسی یک بعدی دوپارش شده می‌باشد.

مدل

هامیلتونی شبکه الماسی یک بعدی (شکل ۱) را به کمک مدل هابارد و تقریب تنگ بست ، به فرم زیر در نظر می‌گیریم[۱۲]:

$$H=H_K+H_S+H_{RSO} \qquad (۱)$$

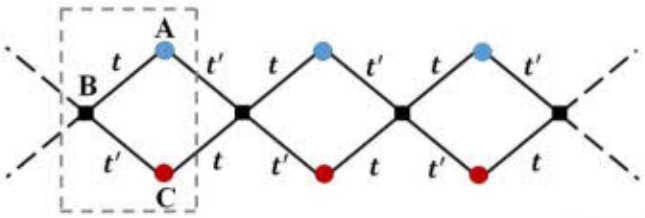
$$H_k=\sum_{<i,j>,s} t\,(a_{is}^{\dagger} b_{js})+h.c+t'\left(b_{is}^{\dagger} c_{js}\right)+h.c - \sum_{i,s}\mu_a(a_{is}^{\dagger}a_{is})+\mu_b(b_{is}^{\dagger}b_{is})+\mu_c(c_{is}^{\dagger}c_{is}) \qquad (۲)$$

$$H_S=\Delta\sum_{\alpha=1}^{3}\sum_{iss'} C_{\alpha is}^{\dagger}C_{\alpha is}C_{\alpha is'}^{\dagger}C_{\alpha is'} \qquad (۳)$$

$$H_{RSO}=i\lambda(E_z)\sum_{<i,j>}\sum_{s,s'} a_{is}^{\dagger}(\sigma\times d_{ij})b_{js'}+b_{is}^{\dagger}(\sigma\times d_{ij})c_{js'} \qquad (۴)$$

هامیلتونی اصلی که در رابطه (۱) نوشته شده است، متشکل از هامیلتونی انرژی جنبشی H_K، هامیلتونی ابررسانایی H_S و H_{RSO} هامیلتونی اختلالیِ مربوط به جفت‌شدگی اسپین-مدار راشبا می‌باشد. در رابطه (۲)، $t=(1+\delta)$ و $t'=(1-\delta)$ به ترتیب دامنه جهش به همسایه اول بین زیرشبکه‌های AB و BC می‌باشند. a_{is} و b_{is} و c_{is}، عملگرهای فنا فرمیونی به ترتیب در جایگاه‌های A و B و C می‌باشند. <i,j>، جهش بین همسایه‌های اول، s معرف اسپین بالا و پایین و h.c مزدوج مختلط را نشان می‌دهد.

μ نیز پتانسیل شیمیایی مربوط به هر زیرشبکه می‌باشد. در رابطه(۳)، Δ پارامتر نظم ابررسانایی است که برای هر سه زیرشبکه A،B،C یکسان در نظر گرفتیم. زیرا در برهمکنش الکترون-فونون، می‌توان پارامتر نظم ابررسانایی را یکسان فرض کرد. $C_\alpha \xrightarrow{\alpha=1,2,3} \{a,b,c\}$ عملگرهای فنا ($C_\delta^{\dagger}$ عملگرهای خلق) فرمیونی مربوط به سه زیرشبکه A و B و C با اسپین $S(\uparrow)$ و $S'(\downarrow)$ است. رابطه٤، هامیلتونی اسپین-مدار راشبا تحت اعمال میدان الکتریکی در راستای Z می‌باشد که در آن، λ شدت جفت‌شدگی اسپین-مدار راشبا و d_{ij} بردار شبکه و σ ماتریس پائولی می‌باشد.
همچنین این سامانه، شامل یک نوار مسطح و دارای سه جایگاه متفاوت در سلول واحد است. شبکه الماسی یک بعدی با مقادیر t و t'، دوپارشی شده است به این معنی که یک جایگاه با جایگاه‌های دو همسایه اولش، جهش متمایز می‌تواند داشته باشد.



شکل۱ : شبکه الماسی یک بعدی با سه جایگاه متفاوت A، B و C که با مقدارهای $t=(1+\delta)$ و $t'=(1-\delta)$ دوپارشی شده است. خطوط نقطه چین کمرنگ مشخصه محدوده سلول واحد می‌باشد.

با استفاده از روابط تبدیل فوریه از فضای مستقیم به فضای تکانه می‌رویم:

$$C_{\alpha k}=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_j e^{ik.r_j}C_{\alpha j} \qquad (۵)$$

$$C_{\alpha k}^{\dagger}=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_j e^{-ik.r_j}C_{\alpha k}^{\dagger} \qquad (۶)$$

$\alpha=1,2,3$ و $C_{1k}=a_k$, $C_{2k}=b_k$, $C_{3k}=c_k$

با جایگذاری روابط (۵) و (٦) در رابطه (۲)، از هامیلتونی H_k تبدیل فوریه گرفته و به فرم زیر در فضای تکانه نمایش می‌دهیم:

$$H_k=\sum_{k,s} t(k)\,a_{ks}^{\dagger}b_{ks}+h.C+t'(k)b_{ks}^{\dagger}c_{ks}+h.C - \sum_{k,s}\{\mu_a(a_{ks}^{\dagger}a_{ks})+\mu_b(b_{ks}^{\dagger}b_{ks})+\mu_c(c_{ks}^{\dagger}c_{ks})\} \qquad (۷)$$

در رابطه (٤)، با جایگذاری ماتریس‌های پائولی $\sigma_x=\begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix}$ و $\sigma_y=\begin{pmatrix}0 & -i\\ i & 0\end{pmatrix}$ در رابطه $\sigma\times d_{ij}=\sigma_x d_y-\sigma_y d_x$ و گرفتن تبدیل فوریه کامل از H_{RSO} به رابطه زیر می‌رسیم:

$$H_{RSO}=i\lambda\sum_k \gamma_{\uparrow\downarrow}^{+}(k)\,a_{k\uparrow}^{\dagger}b_{k\downarrow}+\gamma_{\downarrow\uparrow}^{+}(k)a_{k\downarrow}^{\dagger}b_{k\uparrow} + i\lambda\sum_k \gamma_{\uparrow\downarrow}^{-}(k)b_{k\uparrow}^{\dagger}c_{k\downarrow}+\gamma_{\downarrow\uparrow}^{-}(k)b_{k\downarrow}^{\dagger}c_{k\uparrow} \qquad (۸)$$

که در آن

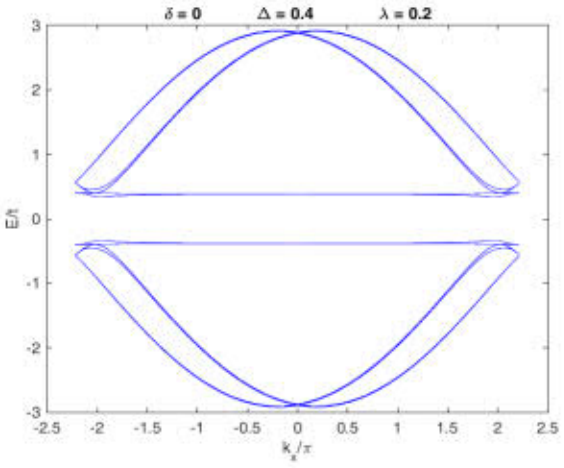
$$\gamma_{\uparrow\downarrow}{}^{\epsilon}(k)=\left(\epsilon\sqrt{2}\,a\cos\left[kx\,\frac{\sqrt{2}}{2}a\right]+\sqrt{2}\,a\sin\left[kx\,\frac{\sqrt{2}}{2}a\right]\right)$$
$$,\ \epsilon=\{+,-\} \qquad (۹)$$

$$\gamma_{\downarrow\uparrow}{}^{\epsilon}(k)=\left(\epsilon\sqrt{2}\,a\cos\left[kx\,\frac{\sqrt{2}}{2}a\right]-\sqrt{2}\,a\sin\left[kx\,\frac{\sqrt{2}}{2}a\right]\right)$$
$$,\ \epsilon=\{+,-\} \qquad (۱۰)$$

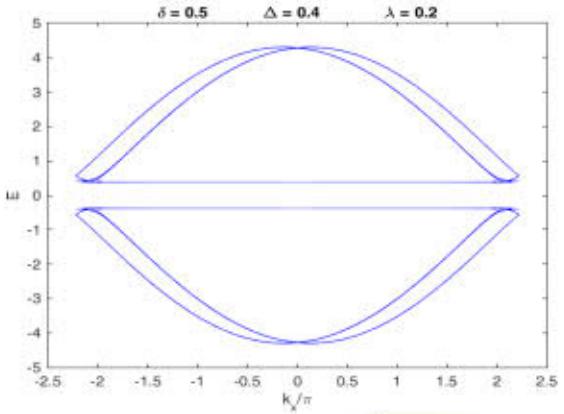
حال با قطری‌سازی هامیلتونی کلی H و جایگذاری ویژه مقدارها در معادله گاف، مقدارهای پارامتر نظم ابررسانایی Δ را بدست می‌آوریم:

$$1=\sum_{i=1}^{12}\frac{\tanh\left(E_i(k)/2K_BT\right)}{2E_i} \qquad (۱۱)$$

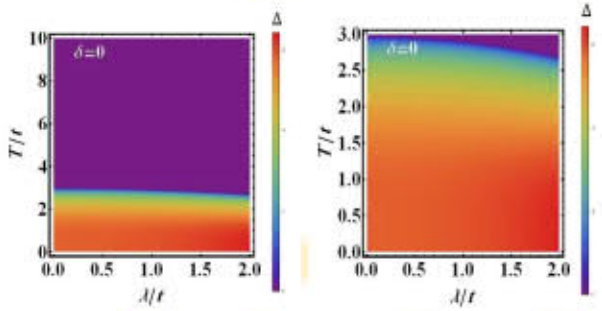
که در آن E_i ویژه مقادیر و $\beta=\frac{1}{K_BT}$ است. به منظور یافتن مقادیر Δ ، معادله گاف را به روش خودسازگار حل می‌کنیم. به این صورت که با قرار دادن مقدار حدسی اولیه برای Δ و محاسبه ویژه مقادیر هامیلتونی کل، مقدارهایی برای Δ حاصل می‌شود. این فرآیند تا زمانی ادامه می‌یابد که اختلاف بین Δ در دو گام متوالی کمتر از یک مقدار منطقی و مطلوب باشد. (مانند 10^{-4}).



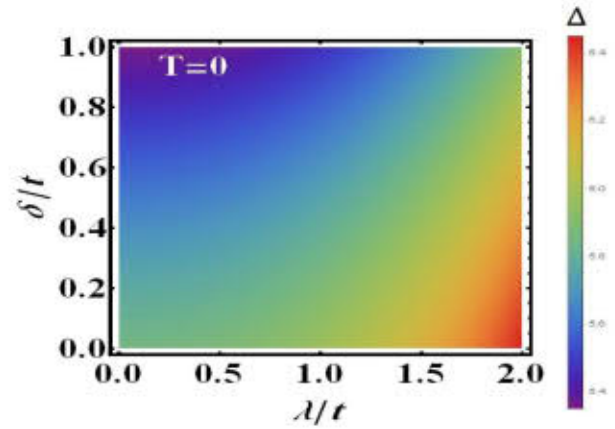
شکل۲ : ساختار نواری شبکه الماسی یک بعدی را در منطقه اول بریلوئن به ازای پارامتر نظم ابررسانایی موج s، $\Delta=0.4$ جفت‌شدگی اسپین-مدار راشبا $\lambda=0.2$ و پارامتر دوپارشی $\delta=0$ نشان می‌دهد.



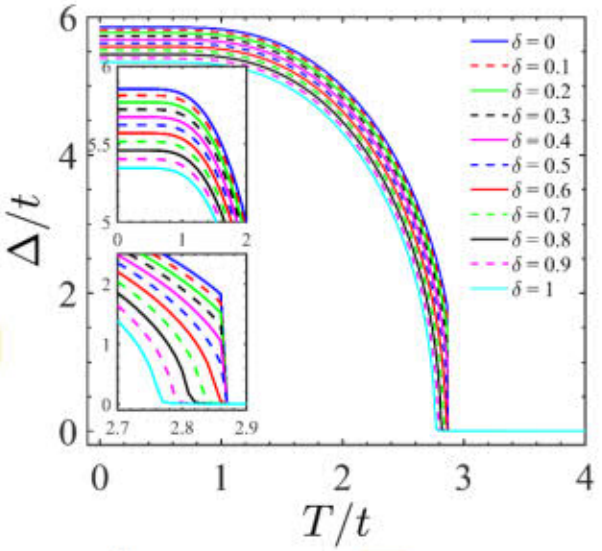
شکل ۳ : ساختار نواری شبکه الماسی یک بعدی را در منطقه اول بریلوئن به ازای پارامتر نظم ابررسانایی موج s، $\Delta=0.4$ جفت‌شدگی اسپین-مدار راشبا $\lambda=0.2$ و پارامتر دوپارشی $\delta=0.5$ نشان می‌دهد.



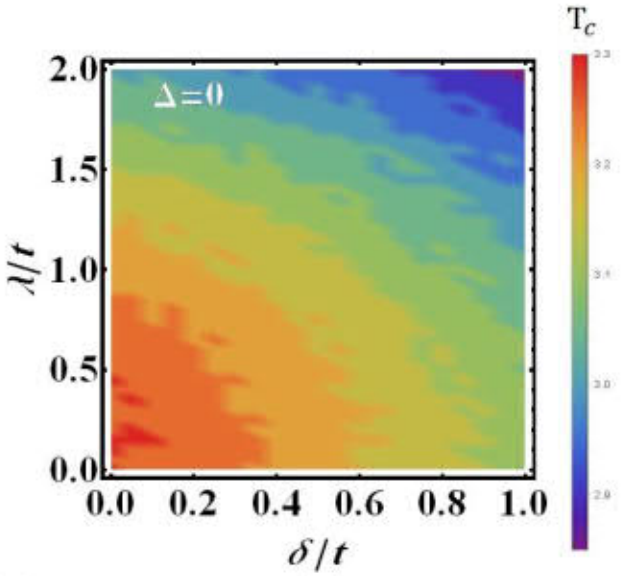
شکل ٤ : نمودار پارامتر نظم ابررسانایی موج s، (Δ) برحسب جفت‌شدگی راشبا (λ)و دما (T) پارامتر دوپارشی $\delta=0$. نمودار سمت راست بزرگنمایی نمودار سمت چپ می‌باشد. در غیاب پارامتر دوپارشی با افزایش دما، پارامتر نظم ابررسانایی کاهش می‌یابد و با تغییر جفت‌شدگی راشبا تغییرات مشاهده شده ناچیز است.



شکل۵ : پارامتر نظم ابررسانایی موج s، (Δ) بر حسب پارامتر دوپارشی(δ) و شدت جفت‌شدگی راشبا (λ) در $T=0$ با افزایش جفت‌شدگی راشبا، ابررسانایی در دمای صفر افزایش می‌یابد و با افزایش پارامتر دوپارشی، شاهد کاهش پارامتر نظم ابررسانایی هستیم.



شکل ٦ : پارامتر نظم ابررسانایی موج s، (Δ) برحسب دما (T) در شبکه‌ی الماسی یک بعدی به ازای مقادیر مختلف پارامتر دوپارشی (δ) نشان می‌دهد. نمودارهای داخلی بزرگنمایی از بخش های نزدیک دمای صفر(بالا) و نزدیک دمای بحرانی (پایین) هستند. با افزایش دما در غیاب جفت‌شدگی راشبا، پارامتر نظم ابررسانایی کاهش می‌یابد و با افزایش پارامتر دوپارشی شاهد کاهش پارامتر نظم ابررسانایی هستیم.



شکل ۷ : نمودار دمای بحرانی (T_c) بر حسب جفت‌شدگی راشبا (λ) و پارامتر دوپارشی (δ) در $\Delta = 0$ را نشان می‌دهد. افزایش پارامتر دوپارشی و جفت‌شدگی راشبا، با کاهش دمای بحرانی همراه است.

نتیجه گیری

در این مقاله با اضافه کردن جمله‌ی اختلالی برهمکنش اسپین-مدار راشبا به هامیلتونی غیراختلالی شبکه الماسی یک بعدی ورسم طیف انرژی شبکه به ازای مقدارهای متغیر پارامتر دوپارشی و مقدار ثابت پارامتر نظم ابررسانایی و جفت‌شدگی راشبا، مشاهده کردیم که پهنای نوار افزایش می‌یابد. همچنین نمودار پارامتر نظم ابررسانایی را بر حسب شدت جفت‌شدگی راشبا، دما و پارامتر دوپارشی رسم و مشاهده کردیم که پارامتر دوپارشی، در هر صورت باعث تضعیف ابررسانایی می‌شود اما جفت‌شدگی راشبا در دماهای بالا یعنی نزدیک دمای گذار، باعث تضعیف ابررسانایی و در دمای صفر، باعث تقویت پارامتر نظم ابررسانایی می‌شود. بنابراین جفت‌شدگی راشبا، ماهیت دوگانه دارد که این نتیجه متفاوت بدست آمده در این پژوهش می‌باشد. همچنین نشان دادیم، پارامتر دوپارشی و جفت‌شدگی راشبا، باعث کاهش دمای بحرانی می‌شوند.

مرجع‌ها

[1] Sh. Lo, Shih-Wei Lin, Yi. Wang, Sheng-Di Lin, C.-T. Liang," Spin-orbit-coupled superconductivity", Scientific Reports volume 4, Article number: 5438 (2014).
[2] Wolf, S. A. et al., " Spintronics: A Spin-Based Electronics Vision for the Future", Science 294, 1488–1495 (2001).
[3] Z˘utic´, I., Fabian, J. & Das Sarma, S, "Spintronics: Fundamentals and applications", Rev. Mod. Phys. 76, 323–410 (2004).
[4] Bader, S. D. & Parkin, S. S. P., "Spintronics", Annu. Rev. Condens. Matter Phys. 1, 71–88 (2010).
[5] Sinova, J. et al, "Universal Intrinsic Spin Hall Effect", Phys. Rev. Lett. 92, 126603(2004).
[6] Quay, C. H. L. et al, " Observation of a one-dimensional spin-orbit gap in a quantum wire", Nat. Phys. 6, 336–339 (2010).
[7] Zimmermann, B. et al, " Anisotropy of Spin Relaxation in Metals", Phys. Rev. Lett. 109, 236603 (2012).
[8] Zhang, H. et al, " Topological insulators in Bi2Se3, Bi2Te3 and Sb2Te3 with a single Dirac cone on the surface", Nat. Phys. 5, 438–442 (2009).
[9] Mourik, V. et al, " Signatures of Majorana Fermions in Hybrid Superconductor- Semiconductor Nanowire Devices", Science 336, 1003–1007 (2012).
[10] V. Galitski., Ian B. Spielman," Spin–orbit coupling in quantum gases", Nature 494, 49-54 (2013).
[11] Caviglia, A. D. et al, " Tunable Rashba Spin-Orbit Interaction at Oxide Interfaces", Phys. Rev. Lett. 104, 126803 (2010).
[12] D. Bercioux, O. Dutta, E. Rico, "Solitons in One-dimensional lattices with a flat band", Annalen der Physik 529, 1600262 (2017).

رشد نانومیله های دی اکسید تیتانیوم بر روی سیلیکان پوشش داده شده با FTO

قاسمی کردلر ، امیر[۱] ؛ کوهسرخی، جواد[۲]

[۱] آزمایشگاه ساخت ادوات میکرو و نانو، دانشکده علوم و فنون نوین دانشگاه تهران ، خیابان کارگر شمالی ، تهران

[۲] آزمایشگاه ساخت ادوات میکرو و نانو، دانشکده علوم و فنون نوین دانشگاه تهران ، خیابان کارگر شمالی ، تهران

چکیده

در این مقاله، لایه های اکسید قلع آلاییده شده با فلوئور (FTO) بر روی زیر لایه های سیلیکان به عنوان بذر برای رشد منظم و عمودی نانومیله های دی اکسید تیتانیوم ($Ti O_2$ NRs) به روش لایه نشانی دورانی (اسپین کوتر) ایجاد شده است. تاثیر تعداد دفعات لایه نشانی و دمای بازپخت ثانویه نمونه ها در مقاومت سطحی لایه ها با استفاده دستگاه چهار پروب مورد بررسی قرار گرفته است و همچنین نمونه ها تحت یک شرایط هیدروترمال یکسان به منظور رشد نانومیله ها قرار داده شدند. اهمیت این لایه ها برای ساخت نانوژنراتورها مبتنی بر باریم تیتانات است لذا رشد آنها روی لایه رسانای FTO به عنوان الکترود پایینی از اهمیت بالایی برخوردار است. برای بررسی سطح لایه ها از آنالیز SEM استفاده شده است و در نهایت چسبندگی لایه ها در فرآیند هیدروترمال و مورفولوژی نانومیله ها در تعداد دفعات لایه نشانی مورد بررسی قرار گرفته است. این روش برای دیگر زیر لایه ها نیز قابل استفاده است.

واژه های کلیدی: $Ti O_2$ NRS ، FTO، لایه نشانی چرخشی، هیدروترمال، نانوژنراتور

Synthesis of titanium dioxide nanorods on FTO coated silicon substrate

Ghasemi Kordlar, Amir[1]; Koohsorkhi, Javad[2]

[1] Advanced Micro and Nano Device Lab., Faculty of New Sciences and Technologies, University of Tehran, Tehran
[2] Advanced Micro and Nano Device Lab., Faculty of New Sciences and Technologies, University of Tehran, Tehran

Abstract

In this paper, fluorine-contaminated tin oxide (FTO) layers are deposited on silicon substrates as a seed layer for the regular and vertical growth of titanium dioxide nanorods ($Ti O_2$ NRs) by the spin coating process. The effect of layering frequency and secondary annealing temperature of the samples on the surface resistance of the layers was investigated using a four-point probe device and also the samples were placed under the same hydrothermal conditions for the growth of nanorods. The importance of these layers is for the fabrication of nanogenerators based on barium titanate, so their growth on the conductive layer of FTO as an electrode is of great importance. SEM analysis was used to investigate the surface roughness of the layers, and finally the adhesion of the layers in the hydrothermal process and the morphology of the nanorods were examined in the number of times the layer was applied. This method is used for different substrates.

Keywords: $Ti O_2$ NRS ، FTO, Hydrothermal, Nanogenerator, spin coating

PACS No. 81

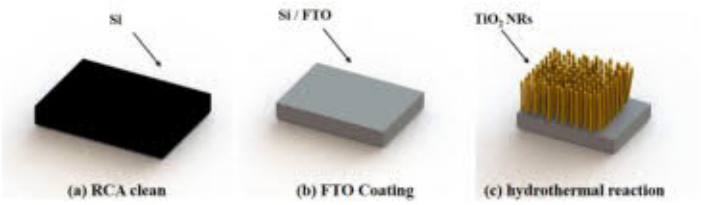
مقدمه

دی اکسید تیتانیوم یک نیمه هادی با شکاف باند بهن ($E_g \sim 3ev$) که می تواند فوتون های ناحیه UV را جذب کند[1]. نانوساختارهای TiO_2 با روش های مختلفی سنتز می‌شوند که از جمله متداول ترین روش‌ها می توان رشد با کمک تمپلیت[۲]، سل ژل [٤ و ٣]، اکسایش آندی[٥] و هیدروترمال [٦]

را نام برد که در این بین روش هیدروترمال یک روش ساده با مورفولوژی کنترل شده است. kumar و همکارانش در سال ۲۰۱۰ به بررسی رشد نانو میله های TiO_2 بر روی زیرلایه‌های مختلف از جمله شیشه، Si/SiO_2، FTO، ITO ، پرداختند. از آنجا که ساختار FTO همانند اکسید تیتانیوم، تتراگونال است و اختلاف ثابت شبکه در FTO و TiO_2 روتایل حدود ۲ درصد است این اختلاف اندک منجر به رشد منظم و عمودی نانو میله های بر روی FTO می شولایه‌های شفاف و رسانای FTO یک نیمه‌رسانای نوع n با گاف انرژی پهن است و خواص منحصر به فردی مثل درصد نور بالا در منطقه مادون قرمز، ضریب هدایت الکتریکی بالا، تحرک بالای حامل های بار و پایداری مکانیکی خوبی دارند[۷]. این لایه ها کاربردهای وسیعی در زمینه‌های مختلف از جمله سلول‌های خورشیدی، سنسورهای گازی، صفحه نمایش تخت و ... پیدا کرده اند. روش های لایه نشانی متفاوتی برای FTO وجود دارد که از جمله این روشها می توان به روش چرخشی [۸] و روش غوطه وری[۹] ، کندوپاش مگنترون[۱۰] و اسپری[۱۱] اشاره کرد. روش لایه نشانی چرخشی، روش ساده و مقرون به صرفه ای است که از مزایای از جمله نرخ خوب، کار در محیط اتمسفر و بدون نیاز به محیط خلاء و سهولت افزودن ماده آلاییده به محلول اسپری را دارا است.در این مقاله، از لایه های FTO به منظور بذر رشد TiO_2 NRs استفاده شده است، در ابتدا لایه های FTO به روش لایه نشانی چرخشی بر روی زیر لایه های سیلیکان لایه نشانی شده به منظور رشد TiO_2 NRs نمونه ها در یک فرآیند هیدروترمال قرار گرفتند.

ساخت لایه نازک FTO به روش لایه نشانی چرخشی

شکل ۱ نمای کلی از مراحل رشد نانوایرهای اکسید تیتانیوم را روی لایه FTO نشان می دهد. لایه های FTO بر روی زیر لایه سیلیکان به عنوان بذر رشد TiO_2 NRs به روش چرخشی لایه نشانی شده است، در ابتدا ویفرهای سیلیکانی برش داده شده در ابعاد (1.5-1.5cm) توسط روش های استاندارد (RCA) تمیز کاری شدند. محلول مورد استفاده برای لایه نشانی شامل آماده سازی دو محلول است. در ابتدا محلول پیش ماده قلع از انحلال ۲ گرم $SnCl_4.5H_2O$ در $5\ mL$ متانول که به مدت ۲۰ دقیقه همزده شده است، تهیه می گردد. از سوی دیگر، محلول دوپینگ فلوئور از انحلال ۰/٤ گرم NH_4F در $5\ mL$ آب دیونیزه تهیه شد و به مدت ۲۰ دقیقه همزده شد و سپس هر دو محلول با هم مخلوط شد و به مدت ۳۰ دقیقه همزده شد. پس از آماده سازی محلول لایه نشانی بر روی زیر لایه های به روش چرخشی لایه نشانی شد، به همین منظور محلول آماده شده با استفاده از دستگاه لایه نشانی چرخشی با سرعت ٤۰۰۰ rpm به مدت 20 ثانیه، ۱ تا ٤ بار بر روی زیرلایه ها نشانده شده است. نمونه های تهیه شده پس از لایه نشانی بر روی هیتر با دمای ۳۵۰°C جهت پخت اولیه پس از هر بار لایه نشانی قرار گرفتند و در کوره با دمای بین ٤۰۰-۵۵۰°C به مدت ۳۰ دقیقه جهت پخت ثانویه قرار گرفتند. آنالیز SEM سطح برای تعیین مورفولوژی پوشش ها مورد استفاده قرار گرفت. اندازه گیری مقاومت سطحی توسط دستگاه چهار پروچپ اندازه گیری شده است.



شکل ۱ : شماتیکی از فرآیند رشد TiO_2 NRs بر روی زیر لایه سیلیکان

بررسی رسانایی الکتریکی

مقاومت سطحی (Rs) نمونه ها در جدول ۱ آورده شده است، با توجه به تعداد لایه نشانی و دمای باز پخت ثانویه در جدول زیر گزارش شده است. مقاومت سطحی بین $3\ M\Omega/\square$ تا $256\ \Omega/\square$ با توجه به تعداد لایه نشانی متغیر است که بهترین حالت مربوط به نمونه با دمای بازپخت ۵۵۰°C درجه با تعداد ٤ بار لایه نشانی و مقاومت سطحی ۲۵٦Ω/□ است. همانطور که از جدول ۱ مشخص است، با افزایش دمای لایه نشانی و تعداد لایه نشانی، مقاومت سطحی لایه ها کاهش می یابد، به این دلیل است که لایه

هایی که با تعداد دفعات بیشتر لایه نشانی شده است دارای ضخامت و بافت و اندازه ذرات بزرگتری است و فاصله بین ذرات کاهش یافته در واقع تراوری حامل های بار آسانتر شده در نتیجه کاهش مقاومت سطحی لایه ها شده است.

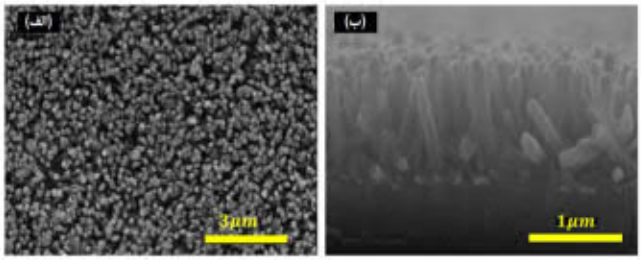
جدول۱ : مقاومت سطحی نمونه ها بر حسب دما و تعداد لایه نشانی

تعداد لایه نشانی	۳۵۰°C	۴۰۰°C	۴۵۰°C	500°C	550°C
۱	3 MΩ/□	123 KΩ/□	56 KΩ/□	15 KΩ/□	8 KΩ/□
۲	764 KΩ/□	65 KΩ/□	23 KΩ/□	2 KΩ/□	4 KΩ/□
۳	108 KΩ/□	16 KΩ/□	9 KΩ/□	1/5 KΩ/□	300 Ω/□
۴	25 KΩ/□	11 KΩ/□	8 KΩ/□	455 Ω/□	256 Ω/□

سنتز TiO_2 NRs بر روی لایه های ایجاد شده

پس از ایجاد لایه های FTO بر روی زیر لایه سیلیکان، جهت رشد TiO_2 NRs نمونه ها در یک فرآیند هیدروترمال قرار گرفتند به همین منظور نمونه ها در درون یک اتوکلاو که حاوی mL ۷/۵ DI و mL ۷/۵ HCL (۳۷٪) و mL ۰/۵ تیتانیوم کلراید(به عنوان پیش ماده تیتانیوم) قرار گرفتند و در انتها تحت دمای ۱۷۰ درجه به مدت ۳ ساعت درون آون قرار داده شد [12]. برای بدست آوردن شرایط رشد TiO_2 NRs ، در ابتدا از شیشه های پوشش داده شده تجاری (FTO) به ضخامت تقریبی nm ۵۰۰ و با مقاومت سطحی 15 Ω/□ (TEC-15) مورد استفاده قرار گرفته است. تصاویر میکروسکوب الکترونی SEM نانومیله های رشد یافته بر روی شیشه با FTO پوشش یافته در شکل ۲ مشاهده می شوند.

همانطور که در تصاویر میکروسکوپ الکترونی مشخص است رشد نانومیله های عمودی بر روی زیرلایه FTO اتفاق افتاده است با توجه به تصاویر میکروسکوپ الکترونی شکل (الف و ب)، قطر میانگین نانومیله ها ۱۲۰ نانومتر و طول آنها در حدود ۱ میکرون

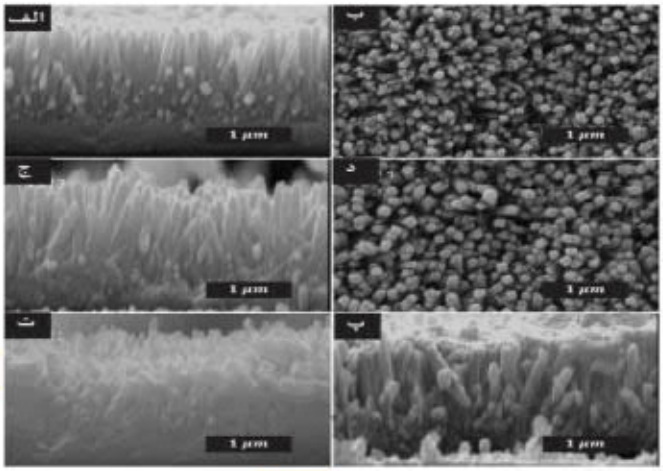


شکل ۲: تصاویر SEM از رشد TiO_2 NRs بر روی شیشه پوشش داده شده با FTO تجاری (الف) نمای بالا از نانومیله های رشد یافته بر روی FTO (ب) نمای سطح مقطع از نانومیله های رشد یافته بر روی FTO

است. بنابراین شرایط رشد TiO_2 NRs بر روی زیر لایه FTO بر قرار است. پس از بدست آوردن شرایط سنتز TiO_2 NRs بر روی نمونه‌های لایه نشانی شده به تعداد ٤ بار تحت ٥ شرایط دمای پخت ثانویه نیز تحت شرایط یکسان در فرآیند هیدروترمال قرار گرفتند.پس از فرآیند هیدروترمال چسبندگی لایه های FTO نمونه های لایه نشانی شده مورد بررسی قرار گرفت و مشخص شد که در دماهای کمتر از ٤٠٠°C لایه در محلول رشد مقاوم نیست و پس از اتمام رشد لایه FTO پوشش داده بلند شده است و هیچ رشدی مشاهده نشد. در دماهای کمتر از ٥٥٠°C رشد مشاهده شد ولی پس از شستشو نمونه با آب DI و بادگیری با هوا به دلیل چسبندگی بسیار ضعیف، از روی زیرلایه بخش اعظم لایه TiO_2 بلند شده در صورتی که در دمای ٥٥٠°C چسبندگی ۱۰۰ درصد است، بنابراین بهترین حالت دمای پخت ثانویه ٥٥٠ °C است.

بررسی مورفولوژی TiO_2 NRs در اثر تعداد دفعات لایه نشانی

پس از بدست آوردن شرایط مناسب دمای بازپخت ثانویه، به منظور بررسی اثر تعداد لایه نشانی FTO در مورفولوژی نانومیله های TiO_2، مورد بررسی قرار گرفت. به همین منظور ٤ نمونه در یک شرایط یکسان لایه نشانی با تعداد دفعات ۱ تا ٤ بار پوشش داده شده و تحت یک فرآیند هیدروترمال یکسان قرار گرفتند، تصاویر میکروسکوب الکترونی SEM نانومیله های رشد یافته بر روی شیشه با FTO پوشش یافته را در شکل ۲ مشاهده می کنید.



شکل 3 : تصاویر SEM از آرایه TiO_2 NRs بر روی زیر لایه FTO پوشش یافته به روش چرخشی در دمای $^{\circ}C$ ۵۵۰، (الف) تصویر SEM از نمای بالا از آرایه نانومیله های TiO_2 یکبار لایه نشانی (ب) تصویر سطح مقطع (الف) (ج) تصویر SEM از نمای بالا از آرایه نانومیله های TiO_2 دوبار لایه نشانی (د) تصویر سطح مقطع (ج) (ت) تصویر SEM از نمای سطح مقطع از آرایه نانومیله های TiO_2 سه بار لایه نشانی (پ) تصویر SEM از نمای سطح مقطع چهار بار لایه نشانی.

همانطور که از تصاویر SEM مشخص است، تراکم و مورفولوژی نانومیله‌ها وابسته به تعداد لایه نشانی است. در نمونه‌ای که پوشش FTO یک مرتبه صورت گرفته است، رشد موفق نانومیله‌ها منظم و عمودی را نتیجه می‌دهد و در نمونه‌ای که پوشش FTO به روش چرخشی ۲ مرتبه صورت گرفته نیز به صورت عمودی و منظم رشد کرده‌اند ولی قطر نانومیله‌ها افزایش یافته است و در نمونه ۳ و ٤ مرتبه لایه‌نشانی شده، رشد کپه‌ای و نامنظم نانوساختار به جای رشد آرایه های منظم و عمودی است و دلیل آن عدم هسته بندی یکنواخت و درست پوشش FTO با افزایش تعداد لایه نشانی است.

جدول ۲ : نتایج مورفولوژی نانومیله های سنتز شده بر روی پوشش FTO، لایه نشانی شده به روش لایه نشانی چرخشی

تعداد لایه نشانی	قطر نانومیله ها (nm)	طول نانومیله ها (nm)	نسبت طول به قطر
۱	۷۹	۷۰۰	۸/۸٦
۲	۱۳۱	۸۰۰	٦/۰۱

نتیجه گیری

در این مقاله، لایه های FTO به عنوان بذر رشد TiO_2 NRs تحت شرایط دمایی بازپخت ثانویه و تعداد دفعات مختلف لایه نشانی چرخشی بر روی زیرلایه های سیلیکان مورد بررسی قرار گرفته است و مشخص شد با افزایش تعدا دفعات و دمای پخت ثانویه مقاومت سطحی نمونه ها کاهش می یابند که در دمای $^{\circ}C$ ۵۵۰ در ٤ بار لایه نشانی به کمترین مقدار خود ۲۵٦ اهم می رسد و همچنن این نمونه ها تحت یک شرایط یکسان هیدروترمال جهت رشد نانومیله ها قرار گرفتند نمونه هایی که تحت شرایط بازپخت ۵۵۰ درجه قرار گرفته اند در هیدروترمال از چسبندگی خوبی برخوردار هستند و در تعداد لایه نشانی ۱ و ۲ بار رشد منظم و عمودی نانومیله ها نتیجه حاصل شد و با افزایش تعداد دفعات لایه نشانی رشد کرپه ای و غیر هم جهت نانومیله ها حاصل شده است.

مرجع ها

[1] J. Barksdale; "Titanium, its Occurance and Technology"; *Ronald, New York*, (1949) p-34.
[2] Z.Miano, D.Xu, J. Ouyang, G. Guo, X.Zhao, and Y.Tang, "Electrochemically induced sol-gel preparation of single-crystalline Tio2 nanowire"; *Nano Lett.* **2**, No. 7 (2002) pp. 717-720.
[3] Y. Lei, L.D. Zhang, G.W. Meng, G.H. Li, X.Y. Zhang, C.H. Liang, W. Chen, S.X. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **78**, (2001) 1125.
[4] Z. Miao, D. Xu, J. Quyang, G. Guo, X. Zhao, Y. Tang, *Nano Lett.* **2**, (2002) 717.
[5] V. Zwilling, E. Darque-Ceretti, A. Boutry-Forvelle, D. David, M-Y. Perrin, and M. Acouturier, "Structure and physicochemistry of anodic oxide films on titanium and TA6V alloy"; *Surf. Interface Anal.* **27**, No. 7, (1999) 629-637.
[6] X.S. Peng, A.C. Chen, "Large-scale synthesis and characterization of TiO2-basednanostructures on Ti substrates"; *Adv. Funct. Mater.* **16**, (2006) 1355–1362.
[7] H. Kim, R.C.Y. Auyeung, A. Pique, *Thin Solid Films* **516**, (2008) 5052.
[8] Z. Ramdhan and A. Doyan, "Preliminary Study Flourine Tin Oxide (FTO) Using Sol-Gel Spin Coating Techniques"; *Journal of Applied Physics* **10**, No. 2, (2018) 27–30.
[9] V. Geraldo, S.L.V. de Andrade, E.A. de Morals, C.V. Santilli, S.H. Pulcinelli; "Sb doping effect and oxygen adsorption in SnO2 thin films deposited via sol-gel"; *Mat. Res.* **6**, No. 4, (2003) 451–456.
[10] S.S. Pan, C. Ye, X.M. Teng, H.T. Fan, G.H. Li; "Preparation and characterization of nitrogen-incorporated SnO2 Films"; *Appl. Phys. A* **85**, No. 1, (2006) 21–24.
[11] S.J. Ikhmayies and R.N. Ahmad-Bitar; "Effect of the substrate temperature on the electrical and structural properties of spray-deposited SnO2: F thin films"; *Materials Science in Semiconductor Processing* **12**, (2009) 122–125.
[12] M Iraj, FD Nayeri, E Asl-Soleimani, K Narimani ; "Controlled growth of vertically aligned TiO_2 nanorod arrays using the improved hydrothermal method and their application to dye-sensitized solar cells"; *Journal of Alloys and Compounds* **659**, (2016) 44-50.

مقاومت گرمایی کاپیتزا بین گرافن و ساختارهای دوبعدی نیترید کربن به روش شبیه سازی دینامیک مولکولی

سید میلاد حاتم لی[۱]، کیارش گردیز[۲]، علی رجب پور[۱]

[۱] آزمایشگاه شبیه سازی و رایانش پیشرفته (ASCL) دانشکده مهندسی مکانیک دانشگاه بین المللی امام خمینی (ره)

[۲] دانشکده مهندسی مکانیک، مؤسسه فناوری ماساچوست (MIT)، کمبریج، ۰۲۱۳۹، ماساچوست ، ایالات متحده ی آمریکا

چکیده

گرافن و ساختارهای دوبعدی نیترید کربن به دلیل خاصیت حرارتی ، مکانیکی و الکتریکی بسیار عالی توجه زیادی را به خود جلب کرده اند.در این مطالعه رسانش گرمایی کاپیتزا میان ترکیبات دوتایی از شش ساختار نیترید کربن به همراه گرافین به روش شبیه سازی دینامیک مولکولی مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان می دهند که این مقاومت برای برخی ساختارهای ترکیبی حاصل دارای اختلاف از مرتبه یک می باشد. برای درک مکانیسم های اساسی برای مقادیر ITC به دست آمده، همبستگی بین رسانش کاپیتزا و (i) همپوشانی بین چگالی حالت فونون های (DOS) دو طرف سطح مشترک و (ii) درصد کلاس های مختلف مودهای ارتعاشی برای تمامی ساختارها بررسی شدند و نتایج نشان می دهد که درصد مودهای مرزی، توصیفی قوی برای پیش بینی ITC هستند، که نتایج نشان می دهد که میزان مودهای ارتعاشی در مرز مشترک می توانند توصیف کننده خوبی برای پیش بینی رسانش گرمایی کاپیتزا باشند.

واژه های کلیدی: گرافین، C_3N, C_3B, C_2N، دینامیک مولکولی غیرتعادلی، رسانش گرمایی مرزی، مشارکت مودها

Kapitza thermal resistance between graphene and 2-dimentional nitride carbon structures using molecular dynamics study

S. Milad Hatam-Lee[1] Kiarash Gordiz[2] and Ali Rajabpour[1]

[1] *Advanced Simulation and Computing Laboratory (ASCL), Mechanical Engineering Department, Imam Khomeini International University, Qazvin, Iran.*

[2] *Department of Mechanical Engineering, Massachusetts Institute of Technology (MIT), Cambridge, Massachusetts 02139, USA*

Abstract

Graphene and the 2-dimensional (2D) carbon nitride structures have attracted considerable attention due to their excellent thermal, mechanical, and electrical properties. In this study, the Kapitza thermal conductance between each pair of six 2D carbon nitride structures and graphene have been investigated by molecular dynamics simulation. The results show that there is one order of magnitude difference between the resistances in some of the resulting heterostructures. To understand the underlying mechanisms for the obtained ITC values, the correlation between Kapitza conductance and (i) the phonon density of state (DOS) overlap between the sides of the interface, and (ii) the percentage of different classes of vibrational modes for each heterostructure are investigated. The results show that the percentage of localized interfacial modes are a strong descriptor for predicting ITC, which the results show that the proportion of interfacial vibrational modes can be a good descriptor for predicting the Kapitza thermal conductance.

***Keywords**: Graphene, C_3N, C_3B, C_2N, non-equilibrium molecular dynamics, interfacial thermal conductance, modal contribution.*

مقدمه

با کشف گرافین و خواص حرارتی و مکانیکی بی نظیرش، توجه هردو جامعه ی علم و صنعت به سمت مواد دوبعدی جلب شد. پس از گرافین، ساختارهای دوبعدی دیگری همچون خانواده ی کربن نیترید و کربن بورید، به دلیل شباهت بسیار زیاد خود به

گرافین و همچنین دارا بودن گاف انرژی، به عنوان موادی با خواص حرارتی، مکانیکی و الکتریکی ایده آل، معرفی شدند.

سطح مشترک (حد فاصل دو ناحیه با خواص متفاوت) می تواند جدا کننده خواص شیمیایی (برای مثال نوع اتمها) و یا تفکیک کننده خواص فیزیکی (برای مثال ساختار بلوری) دو ناحیه مجاور باشد. سطوح مشترک در طبیعت و تکنولوژی به وفور یافت می شوند و از دیرباز مورد توجه و مطالعه فراوان محققان قرار گرفته اند. از جمله اثرات مهم وجود سطح مشترک در خواص رسانش گرمایی نانو ساختارها، ایجاد مقاومت گرمایی مرزی یا مقاومت کاپیتزا است که نقش مهمی در کنترل و انتقال گرما در قطعات میکرو/نانو الکترونیک ایفا می‌کند.

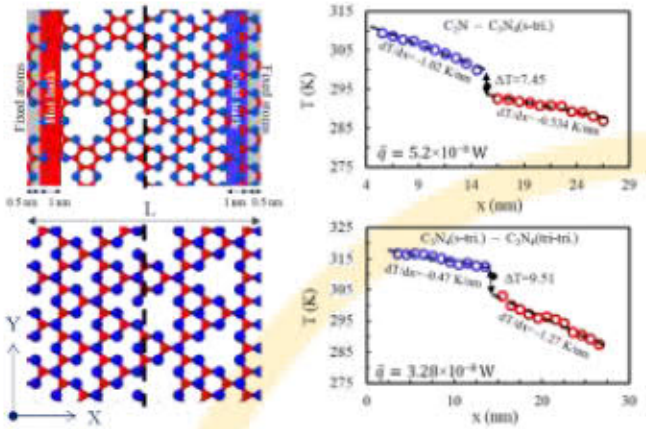
کوچک سازی وسایل و نیاز حیاتی به بهبود اتلاف گرما در حمل و نقل حرارتی کارآمد در اتصالات ناهمگون متکی است. بنابراین ، انتقال فنون در راستای سطح مشترک دو ساختار مورد توجه بسیاری قرار گرفته است. با استفاده از روش تجربی رامان در سال ۲۰۱۰، مقاومت تماسی بین گرافین و سیلیکا ، $۱۰\ km^2/w$ ۹.۸×۱۰^{-۸} گزارش شد[1]. در همان سال و در پژوهش تجربی مشابه، مقدار مقاومت تماسی میانگین بین گرافین و سیلیکا، $۱۰\ km^2/w$ ۲×۱۰^{-۸} اندازه گیری شده است[2]. اخیرا نیز در پژوهشی در سال ۲۰۱۸ مقاومت تماسی بین گرافین و $Mose_2$ در دمای اتاق و به روش دینامیک مولکولی، $۱۰\ km^2/w$ ۱.۹۷×۱۰^{-۷} گزارش شد.

همچنین اثر عوامل مختلفی از جمله دمای سیستم و اثر نقص را روی مقاومت حرارتی تماسی بین گرافین و $Mose_2$ مورد بررسی قرار گرفته است[3].

در این مطالعه برای، رابطه بین تعداد مودهای هر کلاس ارتعاشی و رسانش گرایی مرزی برای ساختارهای مورد مطالعه خود بررسی می کنیم آنها را بهتر درک کنیم.

مدلسازی

در این مطالعه ، محاسبه ITC با استفاده از بسته LAMMPS انجام می شود [4]. برای توصیف فعل و انفعالات بین اتم ها ، از تابع پتانسیل Tersoff ، بر اساس ضرایب بهینه سازی شده توسط لینزی و برودبر [6], [5] استفاده می شود. محاسبه ITC با استفاده از روش NEMD با اعمال شرایط مرزی دوره ای در طول جهت Y انجام می شود (شکل ۱ را ببینید). شماتیک شبیه سازی در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱ : ساختارهای اتمی چند لایه دو بعدی ساختار سطح (ستون چپ) و پروفایل دما محاسبه شده توسط شبیه سازیNEMD (ستون راست).

در این روش ابتدا یک گرادیان دما در ساختار ایجاد می شود تا شار گرما را تولید و محاسبه کند. سپس با دانستن اختلاف دما (ΔT ، به شکل ۱ نگاه کنید)که در سراسر رابط ظاهر شده، می توان مقدار ITC را بدست آورد.

جریان گرما در جهت X (q) نرخ ورود/خروج انرژی به سیستم است. سطح مقطع (A) با ضرب عرض و ضخامت سازه محاسبه می شود که برای تمام سازه ها برابر با ۳.۴ آنگستروم است. در نهایت، ITC (G) با تقسیم شار گرما بر اختلاف دما در مرز بین دو ساختار بدست می آید:

$$G = \frac{q}{A\Delta T} \qquad (۱)$$

مقدار G برای طول های مختلف (۳۰ ، ۶۰ ، ۹۰ ، ۱۲۰ و ۲۰۰ نانومتر) اندازه گیری می شود تا میزان وابستگی ITC به طول ساختار ناهمسان بررسی شود. از معادله زیر برای یافتن ITC برای طول بی نهایت استفاده شد [7]:

$$\frac{1}{G_L} = \frac{1}{G_\infty} + \frac{B}{L} \qquad (۲)$$

جایی که G_∞ مربوط به ITC برای طول نامحدود است ، B ثابت و L به طول ساختارها اشاره دارد.

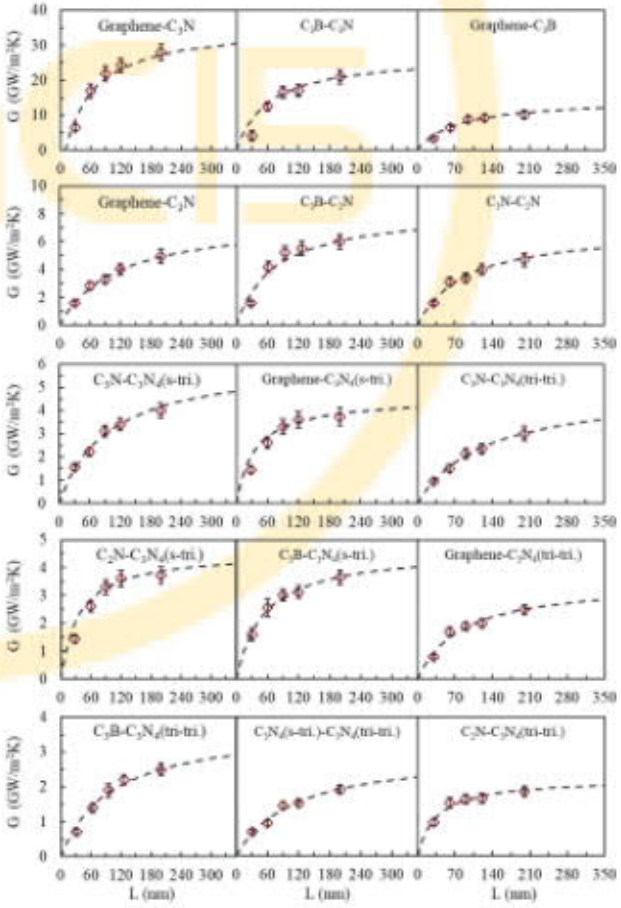
محاسبات دینامیک شبکه برای تجزیه و تحلیل مودهای فعال در هر ساختار با استفاده از GULP انجام شد[8]. شرایط مرزی دوره

ای است، و توابع پتانسیل مشابه توابع استفاده شده در شبیه سازی دینامیک ملکولی هستند که برای استفاده در شبیه سازی دینامیک شبکه اصلاح شده اند. طول هر طرف سازه ۱۰ نانومتر است و تعداد اتمها در ساختارهای مختلف بین ۲۲۰۰ تا ۲۸۰۰ متغیر است.

بحث و نتیجه گیری

برای اعتبار سنجی نتایج NEMD ، رسانایی گرمایی (K) C_3B و C_3N با استفاده از روش NEMD توصیف شده ما محاسبه و با سایر مطالعات مقایسه می شود. مقادیر K برای C_3B و C_3N ۴۵۱ $Wm^{-1}K^{-1}$ و ۷۵۸ بدست می آید که با مطالعات قبلی مطابقت دارد.

وابستگی به اندازه ITC در تمام ساختارهای ناهمگن تجزیه و تحلیل شده است، و نتایج در شکل ۲ نشان می دهد که با افزایش طول ساختار ، ITC نیز افزایش می یابد تا زمانی که به یک مقدار خاص (G_∞) همگرا شود.



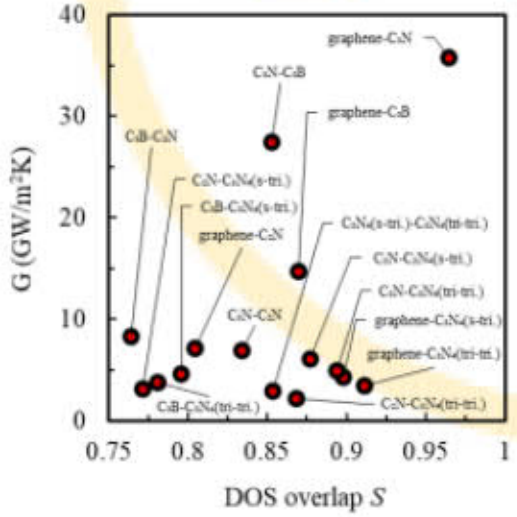
شکل ۲ : تأثیر اندازه ساختار بر رسانش گرمایی مرزی برای همه ساختارهای مورد مطالعه.

جدول ۱ نتایج ITC را در سیستم های طول نامحدود نشان می دهد، جایی که حداکثر و حداقل ITC به ترتیب متعلق به گرافن/C3N و C_2N/C_3N_4 (tri-tri) با مقدار ۳۰.۸۱ $GWm^{-2}K^{-1}$ و ۲.۲۱ است. در ادامه، محاسبات دینامیک شبکه برای بررسی همپوشانی بین چگالی حالت فونون ها و سهم مودهای ارتعاشی مختلف برای یافتن دلایل احتمالی اختلافات موجود در نتایج، انجام شده است.

جدول ۱: رسانایی حرارتی مرزی برای تمام ساختارهای مورد مطالعه.

Interfacial thermal conductance (GW/m^2K)						
	C_3N_4(tri-triazine)	C_3N_4(s-triazine)	C_2N	C_3B	C_3N	graphene
C_3N_4(tri-triazine)	-					
C_3N_4(s-triazine)	2.97	-				
C_2N	2.21	3.2	-			
C_3B	3.74	4.62	8.27	-		
C_3N	4.94	6.13	6.92	27.44	-	
graphene	3.52	4.35	7.2	14.7	30.81	-

با ترکیب نتایج DOS برای هر ماده بالک، همپوشانی DOS محاسبه می شود تا هرگونه ارتباط احتمالی با ITC برای سیستم های طول بی نهایت مورد بررسی قرار گیرد. به طور غیرمنتظره، همانطور که در شکل ۳ نشان داده شده است،هیچ رابطه معنی داری وجود ندارد. بنابراین، برای توضیح مقدار اختلاف بین بالاترین و پایین ترین ITC ، سایر احتمالات در ادامه بررسی می شوند.

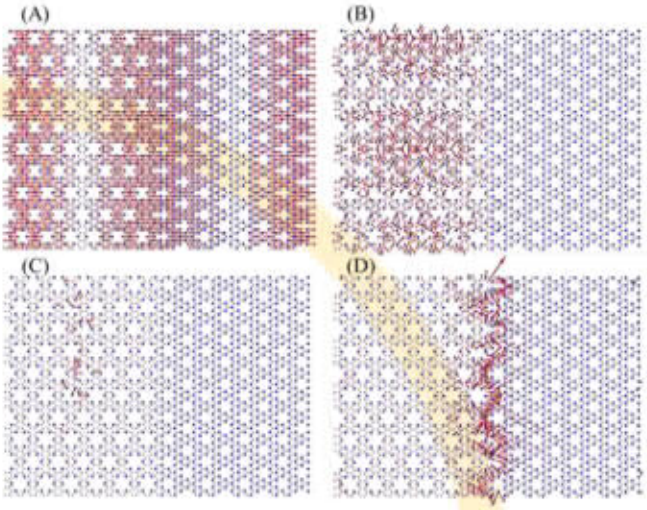


شکل۳ : ITC بر حسب همپوشانی DOS

بر اساس درجه محلی سازی، همه مودهای ارتعاشی در یک سیستم دارای سطح مشترک را می توان به چهار گروه تقسیم کرد. نمونه ای از هر گروه در شکل ۴ برای ساختار ناسازگار C_2N/C_3N_4 (tri-tri) نشان داده شده است که در آن، مودهای توسعه (شکل ۴

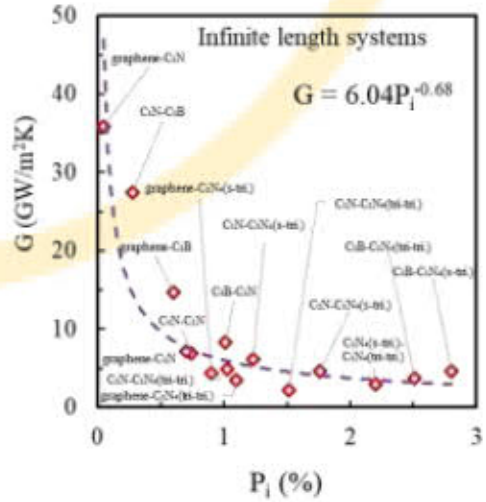
(A)). مودهای تا حدی توسعه یافته (شکل ۴ (B)). مودهای ایزوله (شکل ۴ (C)) و مودهای مرزی (شکل ۴ (D)) قابل مشاهده اند.

مطالعه همبستگی بین ITC و درصد گروه های مختلف مودهای ارتعاشی برای تمام سازه ها منجر به یافتن همبستگی قابل توجهی



شکل۴ : گروه های مختلف مودهای ارتعاشی

بین ITC و درصد مودهای ارتعاشی موضعی مرزی (Pi) شده است که می تواند سازوکار اساسی را برای مقادیر ITC بدست آمده نشان دهد. رابطه مربوطه در شکل ۵ برای طول بی نهایت نشان داده شده است که در آنها با افزایش Pi، ITC به طور قابل توجهی پایین می آید.



شکل ۵: مقادیر ITC بر حسب درصد مودهای مرزی موضعی(P_i)

نتیجه گیری

در نتیجه ، شبیه سازی های NEMD برای بررسی ITC بین تمام ترکیبات گرافن و پنج ماده دیگر مبتنی بر کربن ، از جمله C3N، C_3B، C_2N، C_3N_4 (s-tri.) و C_3N_4 (tri-tri) استفاده شد. مشخص شد که ITC کاملاً به طول ساختار وابسته است و با تعیین ITC برای طول های مختلف و پیش بینی رفتار ITC ، مقادیر ITC برای سیستم های با طول نامحدود مورد بررسی قرار گرفت. حداکثر و حداقل ITC برای سیستم های با طول نامحدود متعلق به گرافن/C_3N و C_2N/C_3N_4 (tri-tri) به ترتیب با مقدار ۳۰.۸۱ و ۲.۲۱ $GWm^{-2}K^{-1}$ است.

برای درک مکانیسم های اساسی برای مقادیر ITC به دست آمده ، با استفاده از شبیه سازی دینامیک شبکه، همبستگی بین ITC و DOS همپوشانی بین دو طرف سطح مشترک، و درصد گروه های مختلف مودهای ارتعاشی برای تمامی ساختارها مورد بررسی قرار گرفت. مشخص شد که هیچ همبستگی معناداری بین همپوشانی DOS و ITC وجود ندارد، اما رابطه قابل توجهی بین درصد مودهای موضعی مرزی و ITC مشاهده شد.

مرجع ها

[1] L. A. Jauregui *et al.*, "Thermal Transport in Graphene Nanostructures: Experiments and Simulations," in *ECS Transactions*, Apr. 2010, vol. 28, no. 5, pp. 73–83, doi: 10.1149/1.3367938.

[2] K. F. Mak, C. H. Lui, and T. F. Heinz, "Measurement of the thermal conductance of the graphene/ SiO2 interface," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, no. 22, 2010, doi: 10.1063/1.3511537.

[3] Y. Hong, M. G. Ju, J. Zhang, and X. C. Zeng, "Phonon thermal transport in a graphene/MoSe2 van der Waals heterobilayer," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 20, no. 4, pp. 2637–2645, 2018, doi: 10.1039/c7cp06874c.

[4] S. Plimpton, "Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics," *J. Comput. Phys.*, vol. 117, no. 1, pp. 1–19, Mar. 1995, doi: 10.1006/JCPH.1995.1039.

[5] L. Lindsay and D. A. Broido, "Optimized Tersoff and Brenner empirical potential parameters for lattice dynamics and phonon thermal transport in carbon nanotubes and graphene," *Phys. Rev. B*, vol. 81, no. 20, p. 205441, May 2010, doi: 10.1103/PhysRevB.81.205441.

[6] A. KInacI, J. B. Haskins, C. Sevik, and T. ÇağIn, "Thermal conductivity of BN-C nanostructures," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 86, no. 11, p. 115410, Sep. 2012, doi: 10.1103/PhysRevB.86.115410.

[7] P. K. Schelling, S. R. Phillpot, and P. Keblinski, "Comparison of atomic-level simulation methods for computing thermal conductivity," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 65, no. 14, pp. 1–12, Apr. 2002, doi: 10.1103/PhysRevB.65.144306.

[8] J. D. Gale, "GULP: A computer program for the symmetry-adapted simulation of solids," *J. Chem. Soc. - Faraday Trans.*, vol. 93, no. 4, pp. 629–637, Feb. 1997, doi: 10.1039/a606455h.

بررسی خواص ترابردی در لایه نازک عایق توپولوژیک در حضور پتانسیل عدم تقارن معکوس ساختاری

عسگرپور ، زهرا[1]؛ چراغچی، حسین[2]؛ اسماعیل زاده، مهدی[1]

[1] دانشکده فیزیک، دانشگاه علم و صنعت، تهران

[2] دانشکده فیزیک، دانشگاه دامغان، دامغان

چکیده

در این مقاله فازهای مختلف نانو نواری از لایه نازک بیسموت سلناید به عنوان عایق توپولوژی، با استفاده از پتانسیل عدم تقارن معکوس ساختاری مورد بررسی قرار گرفته و سپس ترابرد و توزیع جریان نانو نوار در فاز توپولوژیکی، در حضور و عدم حضور سد پتانسیل عدم تقارن معکوس ساختاری محاسبه شده است. همچنین با تنظیم قدرت سد پتانسیل به حالت های قطع و وصل جریان دست یافته ایم که این نتایج می تواند در طراحی ترانزیستورهای مبتنی بر عایقهای توپولوژی مفید باشد.

واژه های کلیدی: لایه نازک عایق توپولوژیکی، پتانسیل عدم تقارن معکوس ساختاری، حالات لبه ای

Transport properties in thin films of Topological Insulator under Structural Inversion Asymmetry

Asgarpour, Zahra [1]; Cheraghchi, Hosein[2] ; Esmaeilzadeh, Mahdi[1]

[1] *Department of Physics, University of Science & Technology, Tehran,*
[2] *Department of Physics, Damghan University, Damghan*

Abstract

We investigate topological phases induced by structural inversion asymmetry in a magnetically-doped thin films of Bi_2Se_3 nanoribbons. Furthermore, transmission and current distribution in quantum anomalous Hall insulator phase in both, the absence and presence of structural inversion asymmetric barriers are investigated. Also we have reached the on-off states of current by tuning the power of barrier, leading us to sketching transistors based on topological insulators.

***Keywords**: thin films of Topological Insulator, structural inversion asymmetry, edge modes*

PACS No. *72*

مقدمه

اثر کوانتومی نا بهنجار هال در عایق های توپولوژیکی آلاییده شده مغناطیسی مشاهده شده است. با آلایش مغناطیسی عایق های توپولوژیکی، نظم فرومغناطیسی شکل خواهد گرفت و منجر به تولید یک میدان تبادلی در دماهای پایین خواهد شد. اگر میدان تبادلی بر گاف انرژی ماده غلبه کند و عمود بر ماده باشد، فاز کوانتومی نابهنجار هال پدید خواهد آمد. با قرار دادن الکترودهای گیت بر هر دو سطح نوار، پتانسیل هر سطح و همچنین انرژی فرمی آن میتواند به راحتی تنظیم شود. اختلاف پتانسیل میان سطح بالا و پایین مانند یک بخش غیر تقارنی معکوس ساختاری عمل میکند. [1]. در ادامه خواهیم دید چگونه با استفاده از این پتانسیل میتوانیم به فاز های مختلف ماده دست یابیم و یا حتی با اعمال این پتانسیل بر ماده یا بخشی از آن سد پتانسیل ایجاد کرده و جریان عبوری از آن را تحت کنترل در آوریم. با بررسی ترابردهای لبه ای و تونل زنی این حالات از سد پتانسیل نیز می توان چگونگی

جریان های قطع و وصل را برای سوییچهای مبتنی بر مواد توپولوژیک درک کرد.

هامیلتونی و نمودار فازی

هامیلتونی موثر حالات سطحی در راستای عمود بر محور z در نقطه Γ برای یک لایه نازک Bi_2Se_3 به صورت زیر تعریف میشود [1]:

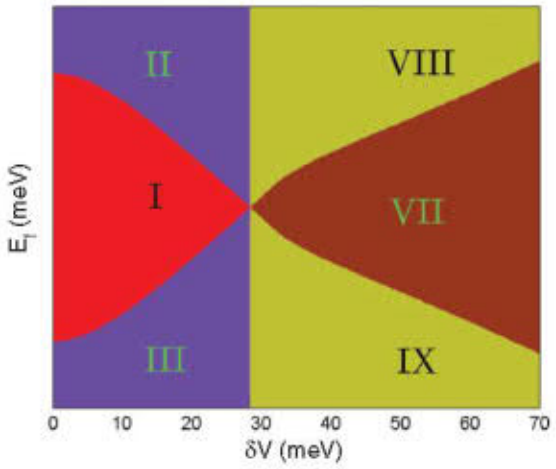
$$H_{sf} = A_2(k_y\sigma_x - k_x\sigma_y)\tau_z + m_k\tau_x \qquad (1)$$

در پایه های $(|t,\uparrow>, |b,\uparrow>, |t,\uparrow>, |b,\downarrow>)^T$ که در آن t(b) بیانگر حالات سطحی بالا(پایین) و ↑(↓) بیانگر برهم نهی حالات هیبرید شده اسپینی بالا(پایین) اوربیتال های p_z اتم های Se و Bi است. و $\sigma_{x,y,z}$ و $\tau_{x,y,z}$ ماتریس های پائولی هستند که بر فضای اسپینی عمل میکنند و حالات سطحی بالا و پایین را با هم مخلوط میکنند. اولین جمله در هامیلتونی فوق حالات سطحی آزاد را با $A_2 = \hbar v_f$ که متناسب با سرعت فرمی حالات سطحی است توصیف میکند. جمله دوم نیز جفت شدگی میان حالات سطحی بالا و پایین را با $m_k = m_0 + Bk^2$ توصیف میکند. تونل زنی میان سطحی، گافی به اندازه $2m_0$ باز خواهد کرد و بنابراین لایه خیلی نازک سه بعدی توپولوژیکی در فاز هال کوانتومی نابهنجار با ساختار نواری معکوس شده ایجاد خواهد کرد. دیاگرام فازی وابسته به ضخامت این لایه خواهد بود که بسته به علامت $m_0/B>0$ و $m_0/B<0$ با یکدیگر متفاوت هستند. در این مطالعه ما حالت $m_0/B>0$ را در نظر گرفته ایم. همچنین هامیلتونی لایه نازک توپولوژیکی مغناطیسی با پتانسیل الکتریکی که بصورت عمودی بر دو سطحش اعمال شده، میتواند به صورت زیر نوشته شود:

$$H = H_{sf} + M\sigma_z + \frac{\delta V}{2}\tau_z \qquad (2)$$

جمله دوم مربوط به میدان تبادلی در راستای محور z میباشد و توصیف کننده نظم فرومغناطیسی القا شده توسط ناخالصی های مغناطیسی است. جمله آخر پتانسیل عدم تقارن معکوس ساختاری است که پیشتر درمورد آن صحبت کردیم و اثر ولتاژ گیت را بر سطوح بالا و پایین با بزرگی $\pm\frac{\delta V}{2}\tau_z$ توصیف میکند. لازم به ذکراست که برای محاسبات پیش رو فقط مقدار مثبت δV و m_0 و مقدار منفی M را در نظر میگیریم و بر این اساس متغیر های موجود در هامیلتونی فوق را نیز به صورت زیر در نظر میگیریم.

$v_f = 4.53*10^5 ms^{-1}$, $m_0 = 5$ mev , $B = \pm 800$ mev nm^2 , $M = -15$ mev



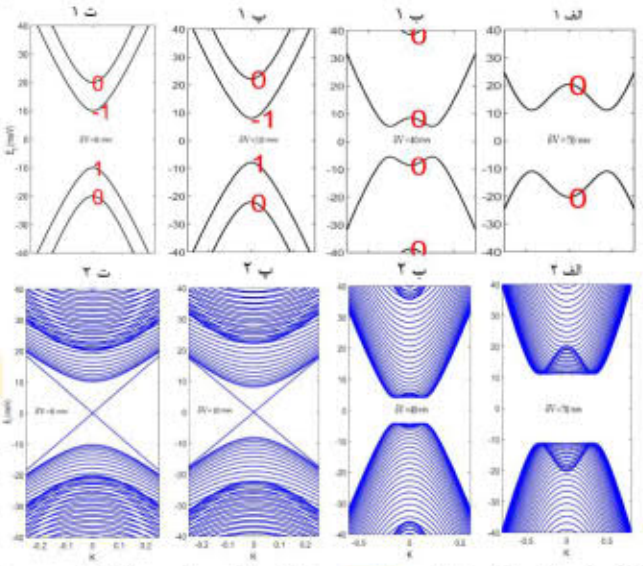
شکل ۱- نمودار فازی برای $m_0/B>0$ بر حسب δV و E_f منطقه I بیانگر فاز QAH است که انرژی فرمی آن در گاف حجمی ساده قرار گرفته است. مناطق II و III به ترتیب بیانگر سیستم های آلاییده n , p هستند. VII مربوط به فاز عایق نرمال است که انرژی فرمی آن در گاف ماده قرار گرفته است. VIII و IX نیز در فاز فلز نرمال قرار دارند [1].

همچنانکه در شکل ۱ می بینیم، می توان با تنظیم پتانسیل عدم تقارن معکوس ساختاری، ماده را به فازهای مختلف اعم از فاز عایق توپولوژیک نابهنجار که دارای حالات لبه ای کایرال است و همچنین فاز عایق معمولی برد. برای مشخص کردن خواص توپولوژیکی هر منطقه میتوان عدد چرن را که متناسب با رسانش هال در دمای صفر $G_H = \frac{ce^2}{\hbar}$ است از فرمول کوبو بدست آورد.

(3)

$$G_H = \frac{2e^2}{\hbar}\int_{BZ}\frac{dk_x dk_y}{2\pi^2}\sum_{\varepsilon l}^{\varepsilon n}\mathrm{Im}\frac{\langle l|\frac{\partial H}{\partial k_x}|n\rangle\langle n|\frac{\partial H}{\partial k_y}|l\rangle}{(\varepsilon_l-\varepsilon_n)^2}$$

که در آن BZ معرف منطقه اول بریلوئن است و ε_l و $|l\rangle$ و ε_n و $|n\rangle$ بترتیب ویژه مقادیر و ویژه بردارهای مربوطه اند.



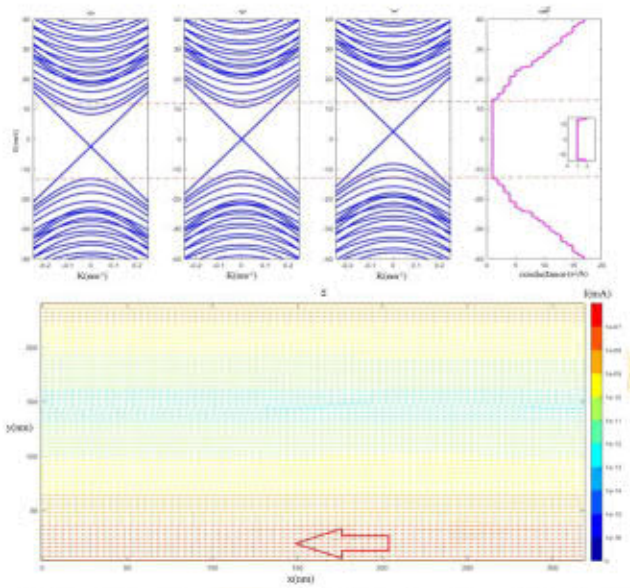
شکل ۲- (الف۱ تا ت۱) طیف انرژی برای لایه نازک عایق توپولوژیک به همراه اعداد چرن مربوط به هر نوار بر اساس δV (الف۲ تا ت۲) طیف انرژی برای یک نانو نوار از لایه نازک عایق توپولوژیک بر اساس δV

شکل۲-۱ طیف انرژی لایه نازک عایق توپولوژی ذکر شده را نشان می دهد. این لایه نازک به ازای δV کوچکتر از مقدار بحرانی $\sqrt{M^2-m_0^2}$ در فاز QAHI برای δV های بزرگ از آن، سیستم در رژیم عایق نرمال است و چهار نوار نیز از نظر ناوردای توپولوژیکی بدیهی اند. (شکل۲-۲) طیف انرژی، برشی از این لایه نازک که بصورت نانونوار می باشد را نشان می دهد. برای نانو نوار نیز با گذر پتانسیل عدم تقارن معکوس ساختاری از مقدار بحرانی اش سیستم از فاز عایق توپولوژیکی نابهنجار به فاز عایق نرمال می رود.

بررسی ترابرد در نانو نوار در فاز توپولوژیکی

نانو نوار توپولوژیکی را که به دو الکترود با پتانسیل های مثبت و منفی (الکترود چپ 2.5 mev– و الکترود راست 2.5+ mev) متصل است و پتانسیل به طور خطی در ناحیه مرکزی توزیع شده است را در نظر میگیریم. جنس هر سه قسمت مشابه است.

هامیلتونی معادله (2) را می توان به صورت گسسته و در یک شبکه مربعی به شکل زیر نوشت :



شکل ۳- (الف) رسانش برای یک نانو نوار با عرض ۲۴۰ و طول ۳۲۰ نانومتر در $\delta V = 0$.(ب،پ،ت)ساختار نواری به ترتیب مربوط به الکترود راست و ناحیه میانی و الکترود چپ. (ج) جریان های پیوندی در ناحیه میانی

$$H_d = \sum_x [\psi_x^* T_0 \psi_x + (\psi_x^* T_x \psi_{x,x+\delta x} + \psi_x^* T_y \psi_{x,x+\delta y} + H.c.)]$$

$$T_0 = M\sigma_Z + m_0\tau_x + \frac{\delta V}{2}\tau_z$$

$$T_x = it_a\sigma_y\tau_z - B_a\tau_x \qquad (4)$$

$$T_y = it_a\sigma_x\tau_z - B_a\tau_x$$

که در آن T_0 ماتریس انرژی جایگاهی و $T_{x/y}$ ماتریس انرژی جهش در طول محور x/y است. همچنین $t_a = \frac{\hbar v_f}{2a}$ و $B_a = B/a^2$ که a=4nm همان ثابت شبکه میباشد. رسانش با استفاده از فرمول بندی لانداور محاسبه میشود و همانطور که در (شکل ۳) مشاهده می شود به علت وجود کانال های رسانشی لبه ای در نانو نوار، غیر صفر است.

$$G = \frac{2e^2}{h} ZT \qquad (5)$$

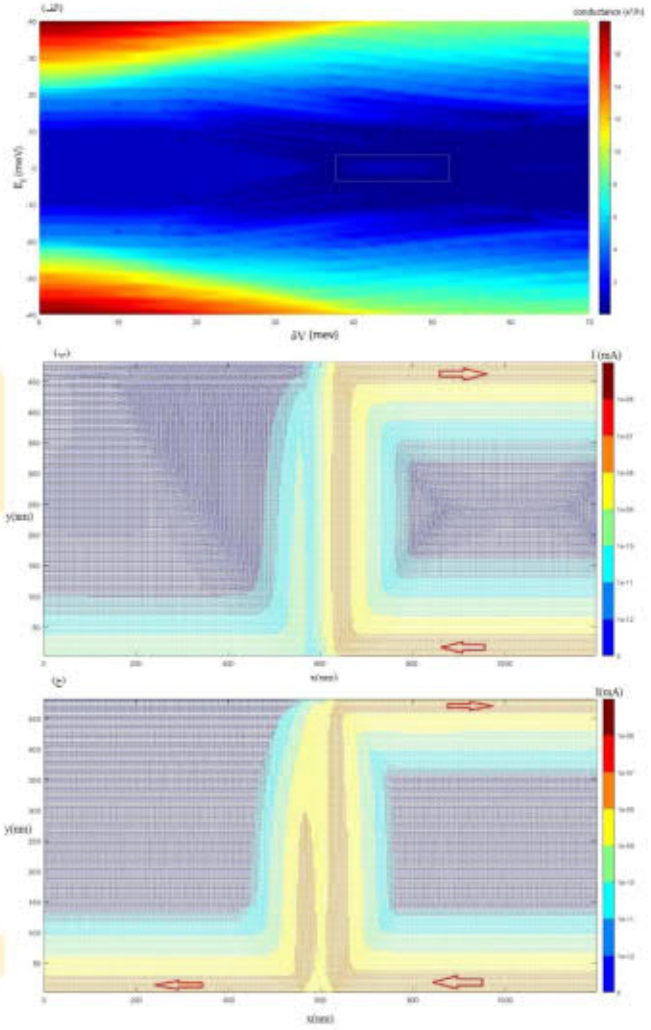
که در آن Z بیانگر تعداد مد های عرضی در رسانا و T برابر است با احتمال متوسط اینکه الکترون تزریق شده از الکترود راست بتواند در طول کانال به صورت بالستیک حرکت کرده و به الکترود چپ برسد، و خود از روش تابع گرین محاسبه میشود.

همچنین جریان های پیوندی نیز که با استفاده از فرمول کلدیش[2] محاسبه شده است، انتقال جریان از طریق کانال های رسانشی لبه ای را به شیوه عینی تری نشان می دهد.

$$J_{r,r+\delta} = \frac{e^2}{h}\int_{-\infty}^{+\infty} dE[H_{r,r+\delta}G^{<}_{r+\delta,r}(E) - H_{r+\delta,r}G^{<}_{r,r+\delta}(E)] \quad (6)$$

که در آن G تابع گرین کوچکتر و H انرژی هامیلتونی میان دو جایگاه مجاور است.در (شکل ۳-ج)، بدلیل کایرال بودن جریانهای لبه ای، جریان تنها از لبه پایین عبور می کند.

بررسی اثر قدرت سد پتانسیل δV



شکل٤- (الف)رسانش نانو نوار با عرض ٤٨٠ و طول ١٢٠٠ نانومتر در حضورسد پتانسیل با پهنای ٨٠ نانومتر بر اساس انرژی فرمی و پتانسیل سد . (ب) جریان های پیوندی برای $E_F=0$ در پتانسیل $\delta V=55$ mev. (ج)جریان های پیوندی برای $E_F=0$ در پتانسیل $\delta V=45$ mev

در (شکل٤) سد عایق نرمال با پهنای ٨٠ نانومتر درست در مرکز ناحیه میانی سیستم قرار داده شده است. اکنون میخاهیم با تغییر پتانسیل عدم تقارن معکوس ساختاری در ناحیه سد ویژگی های ترابردی سیستم را بررسی نماییم. در شکل (٤-الف) که رسانش نانو نوار بر اساس انرژی فرمی و پتانسیل سد ترسیم شده است، در پتانسیل های کوچک شاهد رسانش غیر صفر هستیم که البته با توجه به آنچه در (شکل ١) در مورد تابعیت فاز توپولوژیکی سیستم از پتانسیل عدم تقارن معکوس ساختاری آموختیم، این نتیجه بدیهی است، چراکه سیستم به ازای پتانسیل های کوچک در رژیم عایق توپولوژیکی است و عبور مجاز است. اما سپس با افزایش پتانسیل سد شاهد صفر شدن رسانش و دوباره غیر صفر شدن آن در محدوده معینی-٣٨ تا ٥٢ میلی الکترون ولت- (شکل ٤-ب) هستیم. پیش بینی میکنیم در این محدوده با توجه به اثر ابعاد محدود سد، شاهد جفت شدگی کانال های رسانشی لبه ای دو طرف سد از طریق ایجاد حالات رزونانسی در داخل سد و در واقع ایجاد یک تداخل سازنده از امواج کوانتومی در آن ناحیه هستیم[3]. با گذشتن از این محدوده پتانسیل به سمت پتانسیل های بالاتر، پهنای گاف ناحیه سد بزرگتر شده و لذا رسانش مجددا برابر صفر میشود.

نتیجه گیری

در این مقاله گذار فاز توپولوژیکی با استفاده از پتانسیل عدم تقارن معکوس ساختاری بررسی شده است و سپس به محاسبه ترابرد و توزیع جریان در حضور سد با پتانسیل های مختلف پرداخته ایم. در نهایت با بررسی ترابرد در دو محدوده متفاوت از پتانسیل سد، حالت های قطع و وصل جریان را نشان داده ایم. از این ویژگی میتوان در طراحی ترانزیستورهای مبتنی بر عایقهای توپولوژی استفاده کرد.

مراجع

[1] S. F. Zhang, H. Jiang, X. C. Xie, and Q. F. Sun, "Effect of magnetic field on a magnetic topological insulator film with structural inversion asymmetry," Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys., 2014
[2] A. Cresti, R. Farchioni, G. Grosso, and G. P. Parravicini, "Keldysh-Green function formalism for current profiles in mesoscopic systems," Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys., 2003, doi: 10.1103/PhysRevB.68.075306.
[3] R. Scherwitzl, P. Zubko, C. Lichtensteiger, and J. M. Triscone, "Electric-field tuning of the metal-insulator transition in ultrathin films of LaNiO3," Appl. Phys. Lett., 2009, doi: 10.1063/1.3269591