

## مهندسی گاف انرژی نانوسیم کربنی اشباع شده و مطالعه تأثیرات آلانیدگی با مولکول آمونیاک به کمک محاسبات آغازین

فرح مرصوصی و سیدمصطفی منوری

گروه فیزیک دانشگاه صنعتی امیرکبیر

پست الکترونیکی: Marsusi@aut.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۳۹۶/۰۳/۲۰؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۶/۰۹/۲۹)

### چکیده

در این مقاله تأثیرات اندازه و جهت گیری رشد و همچنین تأثیر آلانیدگی با مولکول آمونیاک ( $NH_3$ )، بر خواص الکترونی نانوسیم کربنی با ساختار الماسی اشباع شده با هیدروژن ( $DNw:H$ ) بررسی شده است. این بررسی به روش نظریه تابعی چگالی (DFT) و حل معادله کوهن-شم با رهیافت میدان خودسازگار (SCF) و با در نظر گرفتن تقریب چگالی موضعی (LDA) انجام گرفت. مورفولوژی نانوسیم‌ها از نوع استوانه‌ای با جهت گیری رشد (۱۱۱) و سطح جانبی آنها توسط اتم‌های هیدروژن، اشباع شده است. نتایج محاسبات نشان می‌دهد گاف نواری این نانوسیم‌ها به علت بالا بودن نسبت سطح به حجم و به وجود آمدن ترازهای سطحی، از گاف الماس انبوهه، کوچک‌تر است. نتایج محاسبات ناشی از آلانیدگی مولکول آمونیاک با یکی از اتم‌های کربن سطح جانبی نانوسیم الماس اشباع شده با هیدروژن در جهت (۱۰۰)، منجر به کاهش گاف نواری شد؛ به گونه‌ای که نانوسیم به یک نیمه رسانای نوع n تبدیل شد.

**واژه‌های کلیدی:** آلانیدگی، آمونیاک، الماس، انرژی قطع، جهت گیری رشد، چرخه خودسازگار، چگالی حالت‌های الکترونی، حصر کوانتومی، گاف نواری، نانوسیم، نظریه تابعی چگالی

### ۱. مقدمه

وجود خواهد داشت [۱].

اعتقاد بر این است که نانوساختارهای کربنی نقش مهمی را در فناوری نانو و نانوتکنولوژی فیزیکی نسبت به انبوهه خواهند داشت. در این میان، نانوساختارهای کربنی یک بعدی (مانند نانو لوله‌ها و نانوسیم‌ها) مورد توجه ویژه‌ای قرار دارند [۲]. در حالی که نانوسیم‌ها از نظر هندسی تنها در یک امتداد گسترش می‌یابند، در اینجا مهم‌ترین و تأثیر

یکی از مهم‌ترین علل بروز خواص ویژه در ساختارهای نانو نسبت سطح به حجم بزرگ است. در مقیاس نانو، اشیاء شروع به تغییر رفتار می‌کنند و رفتار سطوح بر رفتار انبوهه آن غلبه می‌کند. در حقیقت در این مقیاس امکان کنترل خواص ذاتی ماده از جمله خواص الکتریکی، دمای ذوب، خواص مغناطیسی و حتی رنگ مواد و غیره، بدون تغییر در ترکیب شیمیایی ماده

گذارترین عامل در بروز خواص الکترونی، اپتیکی، مغناطیسی و شیمیایی ویژه تحت تأثیر رفتار منحصر بفرد اتم کربن در ساختار است. همچنین ساختار الکترونی تحت تأثیر اثر حصر کوانتومی، جهت گیری رشد و بالا بودن نسبت سطح به حجم است [۳، ۴].

در ابتدای سال ۱۹۹۰، نانولوله‌های کربنی (CNTs) با پیوند  $sp^2$  و نانوسیم‌های الماسی (DNWs) با پیوند  $sp^3$  به ترتیب توسط ایجیما و شیومی کشف شدند [۵، ۶]. اگر چه CNTs با سرعت بیشتری در مطالعات تئوری و تجربی مورد بررسی قرار گرفتند ولی خواص الکترونی آنها متأثر از کایرالیته<sup>۱</sup> است [۷]. این ویژگی ساختاری در فرایند ساخت به سختی قابل کنترل است و در نانوسیم‌های الماسی مشاهده نمی‌شود [۲].

با وجود ویژگی‌های منحصر بفرد الماس نظیر الکترون خواهی منفی، رسانندگی گرمایی و استحکام مکانیکی بالا، مطالعه و پژوهش‌های اندکی در خصوص نانوسیم‌های الماسی در مقایسه با نانوسیم‌های سیلیکونی صورت گرفته است [۸، ۹]. به تازگی شندرووا و همکاران نشان دادند که خواص مکانیکی نانوسیم‌ها به قطر نانو ساختار و جهت گیری رشد آنها بستگی دارد [۱۰]. همچنین مشخص شده است که نانوسیم‌های الماسی در مقایسه با نانولوله‌های کربنی با قطر مشابه، از لحاظ انرژی، پایدارتر و خواص مکانیکی مناسب‌تری دارند و به همین دلیل سنتز نانوسیم‌های الماسی نسبت به نانولوله‌های کربنی، ساده‌تر است [۱۱].

بارنارد و همکارانش تأثیرات مورفولوژی و اندازه سطح مقطع نانوسیم الماسی خالص و اشباع شده با هیدروژن (DNw:H) را بر روی گاف انرژی بررسی کردند. مشخص شد که با افزایش قطر نانوسیم الماسی در مورفولوژی‌های مختلف گاف نواری نسبت به انبوه کاهش می‌یابد. در این مطالعه نانو سیم در امتداد (۱۱۰) انتخاب شد [۱۲].

در پژوهش حاضر به کمک نظریه تابعی چگالی اثر اندازه مقطع نانوسیم برگاف انرژی و چگالی حالت‌های الکترونی

بررسی و خواص نانوسیم الماسی آلاییده<sup>۲</sup> با مولکول آمونیاک مورد توجه واقع می‌شود. نتایج پژوهش ما نشان می‌دهند که خواص الکترونی نانوسیم الماسی به شدت تحت تأثیر آمونیاک قرار می‌گیرد. نتایج ما نشان می‌دهد که نانوسیم الماسی آلاییده با آمونیاک یک نیمه رسانای دهنده نوع n است. همچنین امکان سنجی ساخت با محاسبه ساختار فونونی مورد توجه قرار گرفته و بسامدهای مثبت به دست آمده حاکی از پایداری ساختار است. بنابراین نتایج این پژوهش می‌تواند از کاربرد بالایی در ادوات الکترونیکی برخوردار باشد.

## ۲. روش محاسبات

محاسبات در چارچوب نظریه تابعی چگالی و به روش شبه پتانسیل انجام شده است. به منظور حل معادلات کوهن-شم، از پایه‌های موج تخت و تقریب چگالی موضعی LDA در کد بسته محاسباتی ABINIT استفاده شده است.

همواره به منظور کمینه کردن انرژی یا به عبارت دیگر همان محاسبات ساختار حالت پایه سیستم، پیکربندی‌هایی را ایجاد می‌کنند که دارای کمترین انرژی و نیروی اعمالی بر یون‌ها می‌باشند. اطلاعات به دست آمده از این روش‌ها خواص تعادلی نانو ساختار را پیشگویی می‌کند. همچنین اگر بتوان تمام پیکربندی‌های با کمترین انرژی و میدان نیرو را برای یک سیستم مشخص کرد، می‌توان تابع پارش مربوط به آن سیستم را با استفاده از روابطی که در مکانیک آماری موجود است به دست آورد [۱۳، ۱۴]. اثر یون‌های مغزی با شبه پتانسیل گیودیکر-تتر-هاتر در نظر گرفته شده و برهم‌کنش بین الکترون‌ها در تقریب چگالی محلی LDA در نظر گرفته شده است. منطقه اول بریلوئین در فضای وارون به روش مونخورس پک با بردارهای  $k$  به صورت  $1 \times 1 \times 4$  مش‌بندی شده است. همگرایی انرژی جنبشی با مقدار  $820 \text{ eV}$  به دست آمد. با بهینه‌سازی اندازه و موقعیت اتم‌ها، ساختار را به حالت کمینه انرژی پتانسیل رسانده به گونه‌ای که نیروی

۲. Doped

۱. Chirality

حالت‌های الکترونی گزارش می‌شوند. ساختار نواری و سطح مقطع بهینه شده نانوسیم‌های با جهت گیری (۱۱۱) با اندازه‌های ذکر شده در شکل‌های ۱ تا ۳ آمده است. گوی‌های زرد و سبز به ترتیب مربوط به اتم‌های کربن و هیدروژن است. همچنین نوارهای ظرفیت و رسانش به ترتیب با خطوط آبی و قرمز مشخص شده‌اند. لازم به ذکر است انرژی همه نوارها نسبت به انرژی فرمی داده شده است.

نتیجه محاسبات آغازین در شکل‌های ۴ تا ۶ نشان می‌دهند با افزایش قطر نانوسیم و بنابراین افزایش تعداد الکترون‌ها، چگالی حالت‌های الکترونی (EDOS) افزایش پیدا می‌کند به علاوه مشخص شد ترازهای نوار رسانش به مراتب چگالی کمتری نسبت به ترازهای نوار ظرفیت دارند.

#### ۴. بررسی اثر آلایدگی آمونیاک بر خواص الکترونی

در این بخش خواص الکترونی نانوسیم الماسی آلاییده با آمونیاک در جهت (۱۰۰) بررسی می‌شود. مولکول آمونیاک می‌تواند در مکان‌های مختلفی جای نشانی شود. در این مطالعه سطح جانبی نانوسیم برای جای نشانی انتخاب شد. در پژوهش اولیه نانوسیم الماسی با قطر  $0.88\text{ nm}$  آلاییده شد.

سپس ساختار فونونی این ترکیب محاسبه شد. وجود بسامد منفی نشان از عدم پایداری این ساختار در این قطر بود. در گام بعدی ما ابرسلول خود را به دو برابر افزایش دادیم در حالی که تعداد مولکول آمونیاک را ثابت نگه داشتیم. اینک با کاهش چگالی آمونیاک تمامی بسامدهای ساختار فونونی محاسبه شده مثبت است. مثبت بودن بسامدهای فونونی نشانگر پایداری ساختار و امکان ساخت و سنتز آن است. از مقایسه شکل ۷ با شکل ۸ تغییر چشمگیری را در ساختار نواری مشاهده می‌کنیم به گونه‌ای که در زیر نوار رسانش نوار جدیدی مشاهده می‌شود. این نوار محصول آلایدگی با آمونیاک است؛ می‌توان چنین توضیح داد که در اثر برهم‌کنش میان الکترون‌های غیرپیوندی اتم نیتروژن و اتم کربن با کاهش گاف انرژی، رفتار

وارد بر هر اتم کمتر از  $5 \times 10^{-5} \text{ eV}/\text{\AA}$  شد. با انتخاب ابعاد ابرسلول با مقدار  $3/57 \text{ \AA}$   $16/94$   $16/94$  انرژی کل به همگرایی رسید. همچنین شرایط مرزی دوره‌ای (PBC) در امتداد رشد اعمال شد.

#### ۳. بررسی اثر اندازه بر خواص الکترونی

در این قسمت با بهره‌گیری از محاسبات آغازین به مطالعه اثر تغییر اندازه بر خواص الکترونی نانوسیم‌های الماس اشباع شده با هیدروژن پرداخته می‌شود که در جهت (۱۱۱) رشد یافته‌اند. نانوسیم‌ها در سه اندازه با قطر مقطع  $0.74\text{ nm}$ ،  $0.88\text{ nm}$  و  $1.20\text{ nm}$  طراحی شدند. پیوند میان اتم‌های کربن در ساختار الماسی از نوع  $sp^3$  بوده و اتم‌هایی که در لبه ساختار قرار می‌گیرند دارای پیوندهای آزاد هستند که به وسیله اتم‌های هیدروژن اشباع شده‌اند.

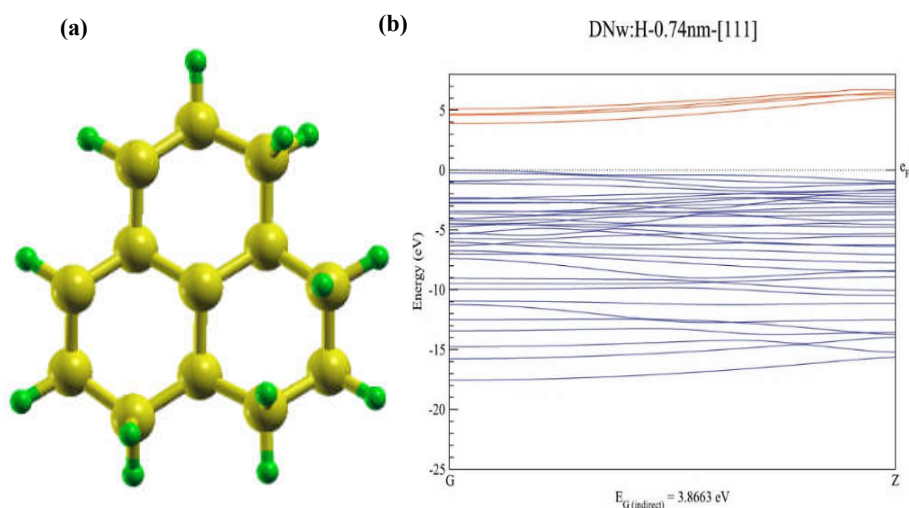
نتایج اثر افزایش اندازه بر گاف نواری برای نانوسیم‌های الماسی اشباع شده با هیدروژن DNw:H در جهت گیری رشد (۱۱۱) در قالب جدول ۱ ارائه شده است.

چنانچه مشاهده می‌شود گاف انرژی مربوط به الماس انبوهه پس از انجام محاسبات برابر  $5.49\text{ eV}$  است و در جدول ۱ به منظور مقایسه آورده شده است. چنانچه مشاهده می‌شود اندازه گاف نواری نانوسیم الماسی در حدود بیش از  $2.5\text{ eV}$  کاهش یافته است؛ در حالی که طبق اثر حصر کوانتومی ما انتظار داشتیم که گاف انرژی نانوسیم الماسی بیش از الماس انبوهه باشد. در واقع در اینجا اتم‌های هیدروژن، ترازهای سطحی در میان گاف انرژی به وجود آورده‌اند و به این ترتیب گاف انرژی نانوسیم از الماس انبوهه کوچک‌تر است. در مقابل با مقایسه گاف انرژی نانوسیم‌ها در سه اندازه متفاوت مشاهده می‌کنیم که به دلیل اثر حصر کوانتومی گاف انرژی با کاهش قطر نانوسیم افزایش می‌یابد. از طرف دیگر می‌توان گفت افزایش نسبت  $C/H$  با افزایش قطر نانوسیم‌های الماس اشباع شده با هیدروژن در جهت (۱۱۱) موجب تغییرات گاف نواری از مرتبه دهم الکترون ولت می‌شود.

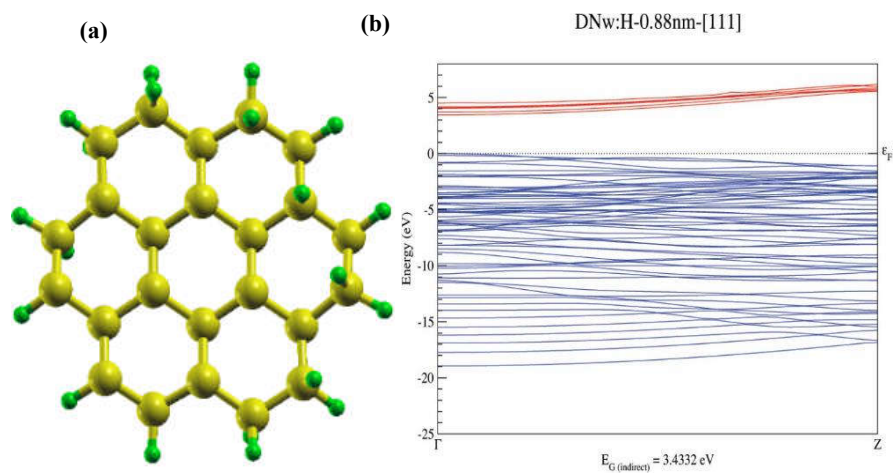
در ادامه نتایج مربوط به محاسبات ساختار نواری و چگالی

جدول ۱. مشخصات الکترونی و ساختاری ناشی از تغییر اندازه و آلانیدگی با آمونیاک.

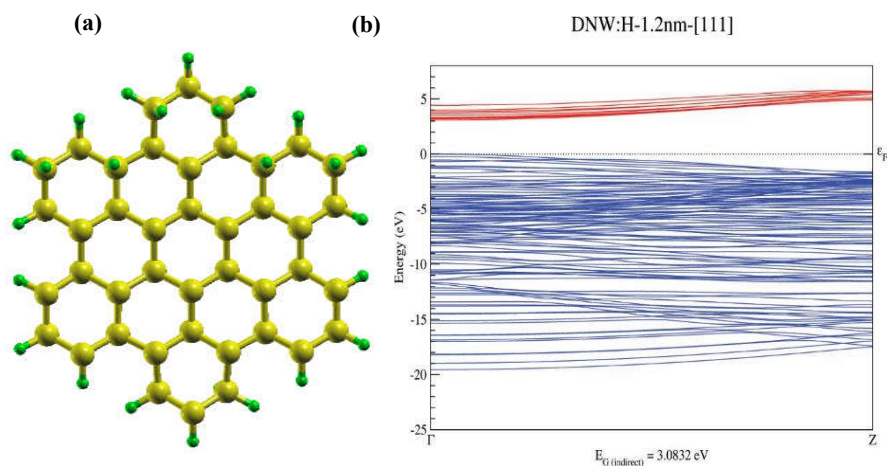
نسبت $C/H$	تعداد H	تعداد C	طول پیوند C-N ( $\text{Å}^\circ$ )	طول پیوند C-H ( $\text{Å}^\circ$ )	طول پیوند C-C ( $\text{Å}^\circ$ )	جهت گیری رشد	گاف نواری (eV)	قطر (nm)	ساختار
۰٫۸۱	۱۶	۱۳	-	۱٫۱۱	۱٫۵۲	(۱۱۱)	۳٫۸۶	۰٫۷۴	DNw:H
۱٫۰۹	۲۲	۲۴	-	۱٫۱۰	۱٫۵۲	(۱۱۱)	۳٫۴۳	۰٫۸۸	
۱٫۴۲	۳۰	۴۲	-	۱٫۱۲	۱٫۵۳	(۱۱۱)	۳٫۰۸	۱٫۲	
۱٫۱۷	۲۸	۳۳	-	۱٫۱۰	۱٫۵۰	(۱۰۰)	۲٫۸۹	۰٫۸۸	DNw:H آلانیده با آمونیاک
۱٫۱۰	۳۰	۳۳	۱٫۵۳	۱٫۱۰	۱٫۵۲	(۱۰۰)	۰٫۶۹	۰٫۸۸	
-	-	۱۲	-	-	۱٫۵۰	-	۵٫۴۹	-	انبوهه الماس



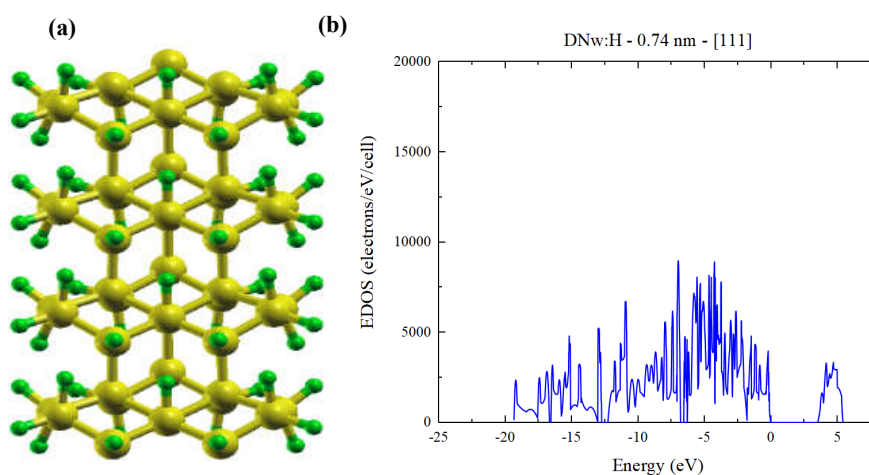
شکل ۱. سطح مقطع (a) ساختار نواری (b) نانوسیم الماسی با قطر ۰٫۷۴ nm اشباع شده با اتم هیدروژن رشد یافته در جهت (۱۱۱).



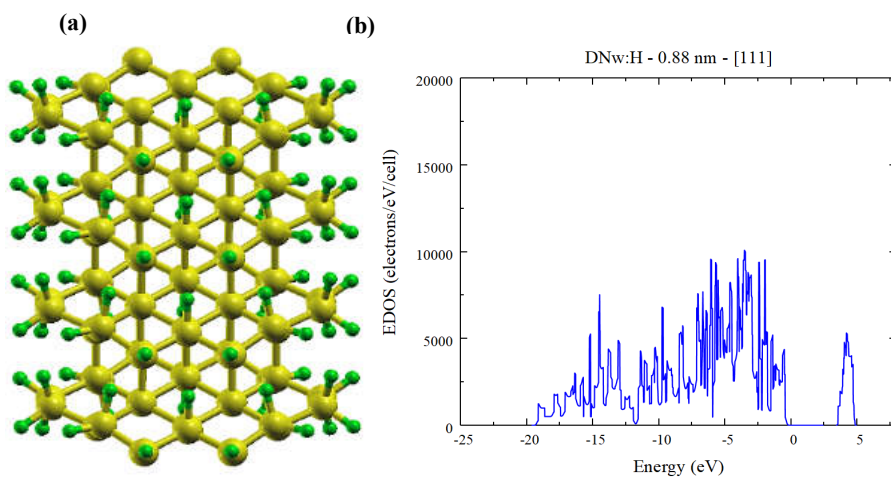
شکل ۲. سطح مقطع (a) و ساختار نواری (b) نانوسیم الماسی با قطر ۰٫۸۸ nm اشباع شده با اتم هیدروژن رشد یافته در جهت (۱۱۱).



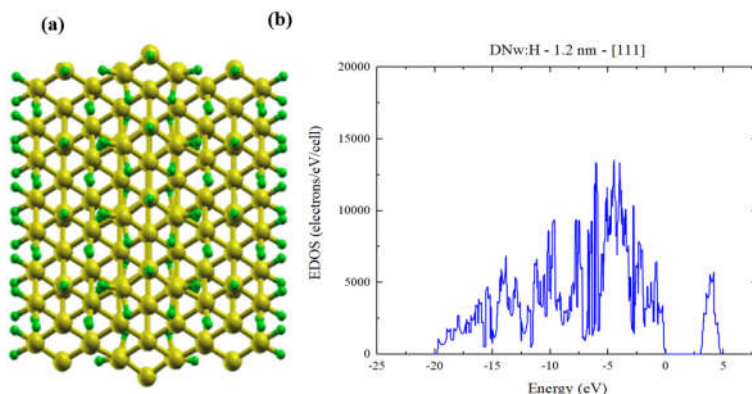
شکل ۳. سطح مقطع (a) و ساختار نواری (b) نانوسیم الماسی با قطر  $1.2 \text{ nm}$  اشباع شده با اتم هیدروژن رشد یافته در جهت (۱۱۱).



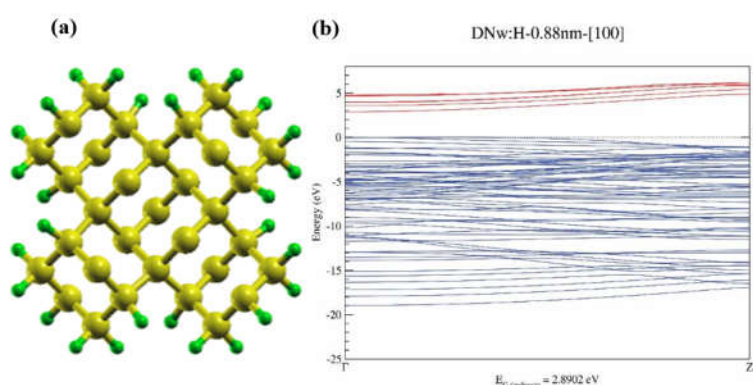
شکل ۴. سطح جانبی (a) و چگالی حالت‌های الکترونی (b) نانوسیم الماس اشباع شده با قطر  $0.74 \text{ nm}$  رشد یافته در جهت (۱۱۱).



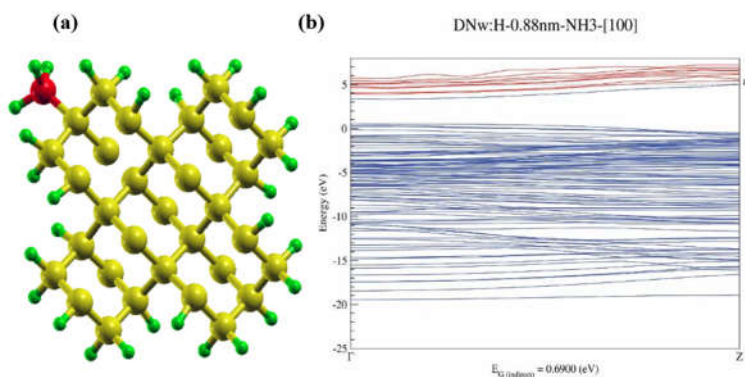
شکل ۵. سطح جانبی (a) و چگالی حالت‌های الکترونی (b) نانوسیم الماس اشباع شده با قطر  $0.88 \text{ nm}$  رشد یافته در جهت (۱۱۱).



شکل ۶. سطح جانبی (a) و چگالی حالت‌های الکترونی (b) نانوسیم الماس اشباع شده با قطر  $1.2\text{ nm}$  رشد یافته در جهت (۱۱۱).



شکل ۷. (a) مورفولوژی سطح مقطع و (b) ساختار نواری نانوسیم کربنی با ساختار الماسی غیرآلاییده.

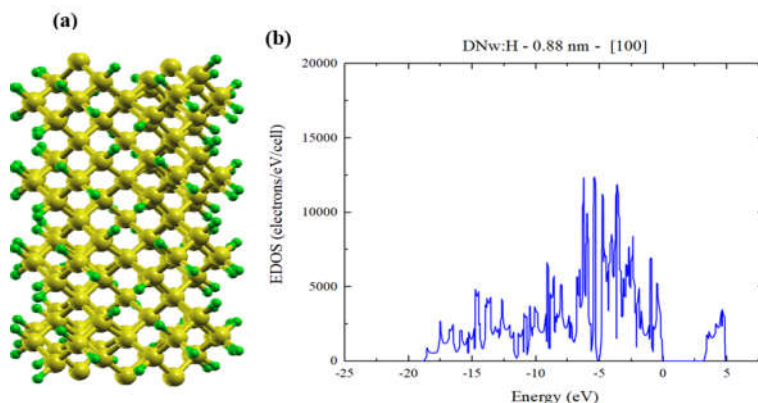


شکل ۸. (a) مورفولوژی سطح مقطع و (b) ساختار نواری نانوسیم کربنی با ساختار الماسی آلاییده با یک مولکول  $\text{NH}_3$ .

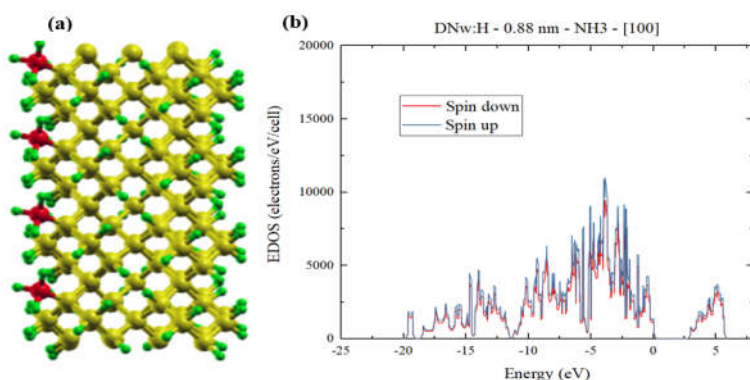
در پی محاسبات عددی انجام شده و بهینه سازی ساختار، متوسط طول پیوندهای C-C تقریباً  $1.52\text{ \AA}$ ، C-H تقریباً  $1.11\text{ \AA}$  و C-N تقریباً  $1.54\text{ \AA}$  است. به منظور صحت سنجی طول پیوند C-C محاسبه شده تطابق خوبی با یافته‌های بارنارد و همکارانش دارد [۱۵]. این مطلب در جدول ۱ گزارش شده است.

نیمه‌رسانای نوع n به وجود می‌آید. به این ترتیب محصول چنین ساختار الکترونی یک نیمه‌رسانای دهنده نوع n از یک ساختار کربنی است که قبلاً نظیر آن را در نیمه رساناهای از جنس سیلیکون دیده‌ایم. تلفیق این اثر با خواص منحصر بفرد الماس می‌تواند نوید نوع آوری چشمگیری در ادوات الکترونیکی باشد.





شکل ۹. (a) سطح جانبی و (b) چگالی حالت‌های الکترونی نانوسیم کربنی با ساختار الماسی غیرآلاییده با قطر  $0.88 \text{ nm}$  رشد یافته در جهت  $(100)$ .



شکل ۱۰. (a) سطح جانبی و (b) چگالی حالت‌های الکترونی نانوسیم کربنی با ساختار الماسی آلاییده با یک مولکول  $NH_3$  با قطر  $0.88 \text{ nm}$  جهت گیری رشد  $(100)$ .

تمامی مشخصات حالت پایه قابل تعیین است.

نتایج محاسبات چگالی الکترونی که در شکل‌های ۹ و ۱۰ آمده است نشان می‌دهد آلایدگی با مولکول آمونیاک باعث می‌شود چگالی حالت‌های الکترونی نسبت به حالت غیرآلاییده افزایش یابد. همچنین افزایش آلایدگی با آمونیاک به تعداد دو و سه برابر حالت اولیه، چگالی حالت‌های الکترونی را کاهش می‌دهد. علت این امر افزایش اثر حصر کوانتومی و اثرات لبه‌ای نانوساختار است.

همچنین به علت فرد بودن تعداد الکترون‌های نانوسیم الماس آلاییده با آمونیاک، آخرین تراز اشغال شده توسط الکترون‌ها (تراز فرمی)، نیمه پر باقی می‌ماند. در نتیجه به منظور بررسی چگالی حالت‌های الکترونی لازم است سهم‌های اسپین‌های بالا و پایین الکترون‌ها نیز در چگالی الکترونی به صورت مجزا محاسبه شود. این مطلب در شکل ۱۰ نشان داده شده است.

در این قسمت ساختار نواری، یعنی ترازهایی از انرژی که الکترون‌ها می‌توانند حضور داشته باشند (نوار ظرفیت) و یا حضور نداشته باشند (نوار رسانش) بررسی شده است تا اثر ناخالصی آمونیاک بر رسانش الکترونی نانوسیم الماس اشباع شده با هیدروژن با قطر  $0.88 \text{ nm}$  و جهت گیری رشد  $(100)$  مشخص شود. ساختار نواری به همراه سطح مقطع ساختار بهینه شده نانوسیم اشباع شده با هیدروژن و آلاییده با مولکول آمونیاک به ترتیب در شکل‌های ۷ و ۸ نشان داده شده است. گوی‌های زرد، سبز و قرمز به ترتیب مربوط به اتم‌های کربن، هیدروژن و نیتروژن است. همچنین نوارهای ظرفیت و رسانش در ساختار نواری نانوسیم به ترتیب با خطوط آبی و قرمز مشخص شده‌اند.

به منظور به دست آوردن چگالی حالت‌های الکترونی، معادله مستقل از زمان شرودینگر با استفاده از نظریه تابعی چگالی حل می‌شود و پس از تعیین چگالی حالت پایه سیستم

است. ساختار نواری نانوسیم های الماسی اشباع شده با هیدروژن نسبت به الماس انبوهه تغییر چشمگیری را نشان می دهند این تغییر نتیجه ترازهای سطحی ناشی از اتم های هیدروژن است به گونه ای که گاف انرژی نانوسیم الماسی تحت تأثیر اثرات سطحی کوچک تر از گاف انرژی الماس انبوهه است. با کاهش قطر نانوسیم به علت اثر حصر کوانتومی گاف انرژی کاهش می یابد. آلائدگی سطح نانوسیم با آمونیاک مورد بررسی قرار گرفت. مشخص شد که مولکول آمونیاک تأثیر چشمگیری در خواص الکترونی نانوسیم الماسی دارد. بررسی ساختار نواری نانوسیم الماسی آلائیده با آمونیاک نشان از به وجود آمدن یک نیمه رسانای دهنده نوع n دارد که از نظر فناوری نانو می تواند نتایج ویژه ای به همراه داشته باشد.

نتایج نشان می دهد ترازهای نواری رسانش به مراتب از گستردگی انرژی و چگالی کمتری نسبت به ترازهای نواری ظرفیت برخوردارند و با افزایش تعداد مولکول های آمونیاک و اندازه ابر سلول، اثر حصر کوانتومی افزایش و به تبع آن گاف نواری کاهش یافته است

## ۵. نتیجه گیری

نتایج محاسبات حاکی از این است که کاهش ابعاد کوانتومی به یک بعد، اثرات قابل توجهی در گاف نواری نانوساختار ایفا می کند؛ به نحوی که گاف نواری نانوسیم الماس اشباع شده با هیدروژن در جهت (۱۱۱) در مقایسه با الماس انبوهه ( $5.60-5.46$  eV [۱۵]) به مقدار تقریباً  $2.5$  eV کاهش یافته

## مراجع

1. G A Mansoori, *UN-APCTT Tech. Monitor, Special Issue* (2002) 53.
2. D Appell, *Nature* (2002) 553.
3. K Drexler, "Molecular Machinery", Wiley (1992).
4. T Mikolajick, A Heinzig, J Trommer, S Pregl, M Grube, and G Cuniberti, *Physica Status Solidi (RRL)-Rapid Research Letters* **10** (2013) 793.
5. S Ijima, *Nature* **354** (1991) 56.
6. H Shiomi, *J. Appl. Phys.* **36** 12 (1997) 7745.
7. A Hirsch, *Nature Mater* **9** (2010) 868.
8. C H Hsu, S G Cloutier, S Palefsky, and J Xu, *Nano Letters* **52** (2010) 3272.
9. S Koizumi, K Watanabe, F Hasegawa, and H Kanda, *Science* **344** (2001) 732.
10. O A Shenderova, VV Zhirmov, and D W Brenner, *Critical Reviews in Solid State and Material Sciences* **27** (2002) 227.
11. Y Yu, L Wu, and J Zhi, *Angewandte Chemie International Edition* **53** (2014) 14326.
12. A S Barnard, S P Russo, and I K Snook, *Physical Review B* **68** 23 (2003) 235407.
13. N W Ashcroft and N D Mermin, "Solid State Physics", Philadelphia, Saunders college (1976).
14. W Kohn and L J Sham, *Phys. Rev.* **140** (1965) 1133.
15. A S Barnard, S P Russo, and I K Snook, *Nano Letters* **3** (2003) 1323.