

مهندسی گاف انرژی نانوسیم کربنی اشباع شده و مطالعه تأثیرات آلایندگی با مولکول آمونیاک به کمک محاسبات آغازین (Ab initio)

فرح مرصوصی و سیدمصطفی منوری

گروه فیزیک، دانشکده مهندسی انرژی و فیزیک، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران

پست الکترونیکی: Smmonavari@aut.ac.ir

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

چکیده

در این مقاله تأثیرات اندازه و جهت‌گیری رشد و همچنین تأثیر آلایندگی 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. ریخت‌شناسی نانوسیم‌ها از نوع استوانه‌ای با جهت‌گیری 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 آلایندگی 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 نیم‌رسانای نوع n تبدیل شد.

واژه‌های کلیدی: آلایندگی، آمونیاک، الماس، انرژی قطع، جهت‌گیری 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 نانو ساختارهای کربنی نقش مهمی را در فناوری نانو و نانو تکنولوژی فیزیکی نسبت به انبوهه خواهند داشت. در این میان، نانو ساختارهای 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 گذارترین عامل در بروز

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

خواص نانوسیم الماسی آلاییده^۴ با مولکول آمونیاک^۵ 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 نیم‌رسانای 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 هستند. اطلاعات به دست آمده از این روش‌ها خواص تعادلی نانوساختار 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 شبه‌پتانسیل گودکر-تلا-هاتر^۶ 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^۷ با بردارهای k به صورت $1 \times 1 \times 4$ مش‌بندی شده است. همگرایی انرژی جنبشی با مقدار 820 eV به دست آمد. با بهینه‌سازی اندازه و موقعیت اتم‌ها ساختار را به حالت کمینه

خواص الکترونی، اپتیکی، مغناطیسی و شیمیایی ویژه تحت تأثیر رفتار منحصر بفرد اتم کربن در ساختار است. همچنین ساختار الکترونی تحت تأثیر اثر حصرکوانتومی، جهت‌گیری 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^۱ (DNWs) با پیوند sp^3 به ترتیب توسط ایچیمیا 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^۲ 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 الکترون‌خواهی 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 نانوساختار و جهت‌گیری رشد آنها بستگی دارد [۱۰] همچنین مشخص شده است که نانوسیم‌های الماسی در مقایسه با نانولوله‌های کربنی با قطر مشابه، از لحاظ انرژی، پایداری و خواص مکانیکی مناسب‌تری دارند و به همین دلیل سنتز نانوسیم‌های الماسی نسبت به نانولوله‌های کربنی، ساده‌تر است [۱۱].

بارنارد و همکاران تأثیرات ریخت‌شناسی و اندازه سطح مقطع نانوسیم الماسی خالص و اشباع شده با هیدروژن^۳ (DNw:H) را بر روی گاف انرژی بررسی کردند. مشخص شد که با افزایش قطر نانوسیم الماسی در ریخت‌شناسی‌های مختلف گاف نواری نسبت به انبوهه 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 بر گاف انرژی و چگالی‌حالت‌های الکترونی بررسی و

۴. Doped

۵. Ammonia

۶. Goedecker-Teter-Hutter

۷. Monkhorst-pack

۱. Diamond Nanowires

۲. Chirality

۳. Hydrogen saturated diamond nanowire (DNw:H)

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

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

بیش از ۲٫۵ 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 یا 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 حالت‌های الکترونی گزارش می‌شوند. ساختار نواری و سطح مقطع بهینه شده نانوسیم‌های با جهت‌گیری [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.

نتایج محاسبات آغازین نشان می‌دهد با افزایش قطر نانوسیم و بنابراین افزایش تعداد الکترون‌ها، چگالی حالت‌های الکترونی (EDOS) افزایش پیدا می‌کند. این مطلب در شکل‌های ۴ تا ۶ نشان داده شده است. به علاوه مشخص شد ترازهای

انرژی پتانسیل رسانده به گونه‌ای که نیروی وارد بر هر اتم کمتر از $5 \times 10^{-5} \text{ eV/\AA}$ شد. با انتخاب ابعاد ابرسلول با مقدار 3.57 \AA ، 16.94 \AA ، 16.94 \AA ، 16.94 \AA انرژی کل به همگرایی رسید. همچنین شرایط مرزی دوره‌ای PBC در امتداد رشد اعمال شد.

۳. بررسی اثر اندازه بر خواص الکترونی

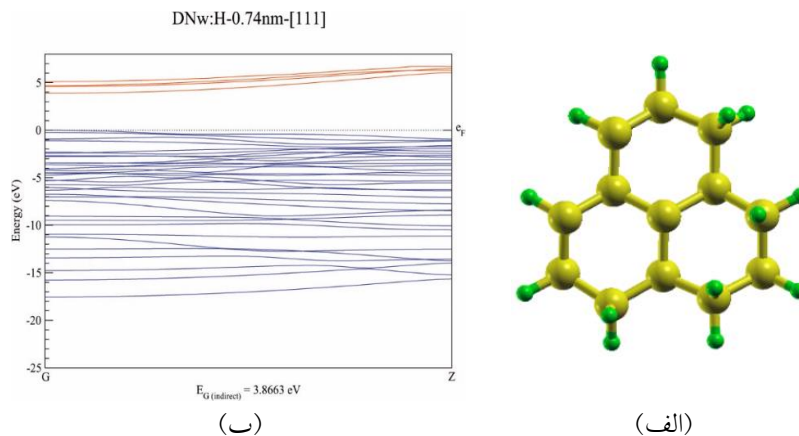
در این قسمت با بهره‌گیری از محاسبات آغازین به مطالعه اثر تغییر اندازه بر خواص الکترونی نانوسیم‌های الماس اشباع شده با هیدروژن که در جهت [۱۱۱] رشد یافته‌اند پرداخته می‌شود.

نانوسیم‌ها در سه اندازه با قطر مقطع 0.74 nm ، 0.88 nm و 1.2 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.

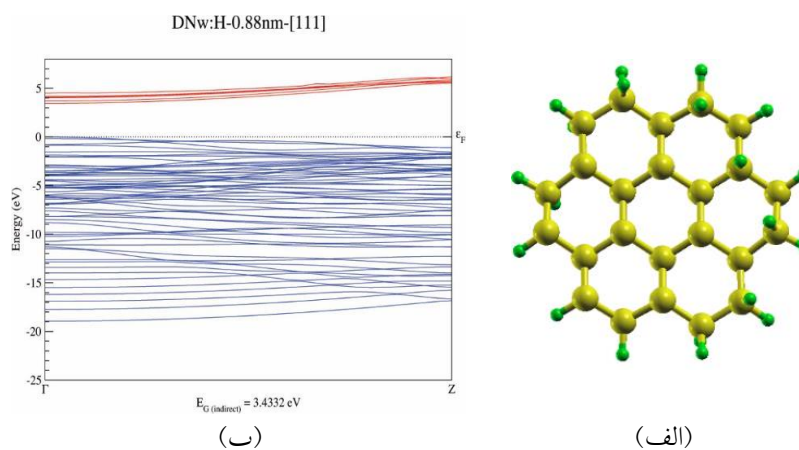
نتایج اثر افزایش اندازه بر گاف نواری برای نانوسیم‌های الماسی اشباع شده با هیدروژن DNw:H در جهت‌گیری رشد [۱۱۱] در قالب جدول ۱ ارائه شده است.

چنانچه مشاهده می‌شود گاف انرژی مربوط به الماس انبوهه پس از انجام محاسبات دارای مقدار 5.49 eV است و در جدول ۱ به منظور مقایسه آورده شده است. چنانچه مشاهده می‌شود اندازه گاف نواری نانوسیم الماسی در حدود

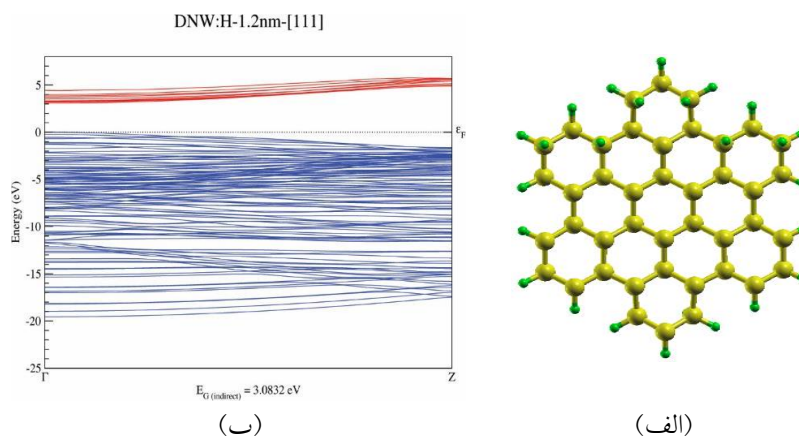
۱. Periodic Boundary Conditions



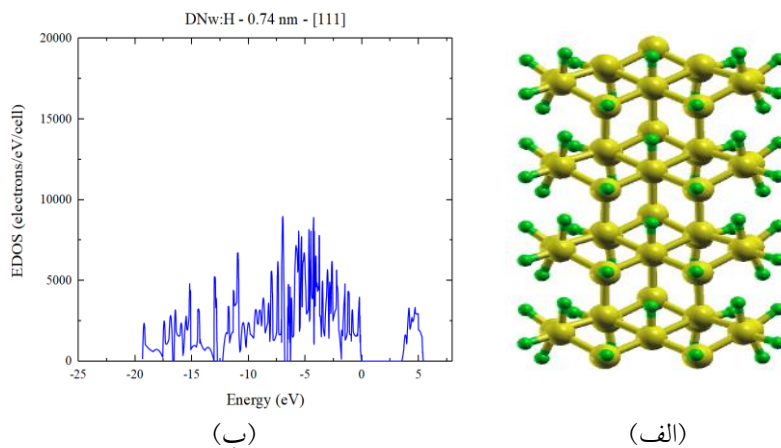
شکل ۱. (رنگی در نسخه الکترونیکی) (الف) سطح مقطع و (ب) ساختار نواری نانوسیم الماسی با قطر ۰٫۷۴ nm اشباع شده با اتم هیدروژن رشد یافته در جهت [۱۱۱].



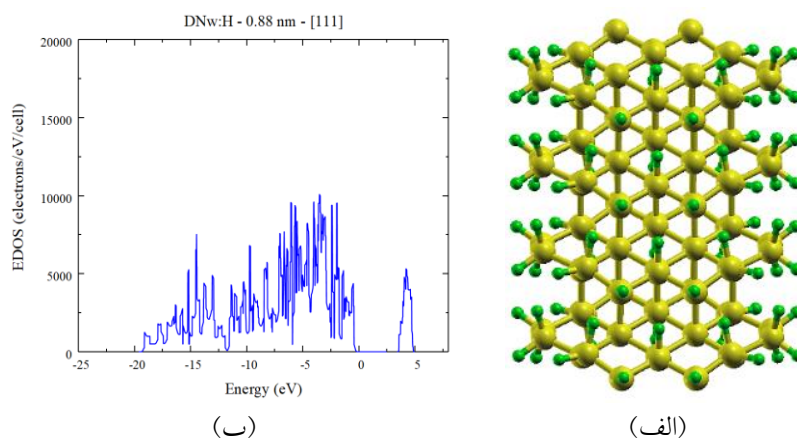
شکل ۲. (رنگی در نسخه الکترونیکی) (الف) سطح مقطع و (ب) ساختار نواری نانوسیم الماسی با قطر ۰٫۸۸ nm اشباع شده با اتم هیدروژن رشد یافته در جهت [۱۱۱].



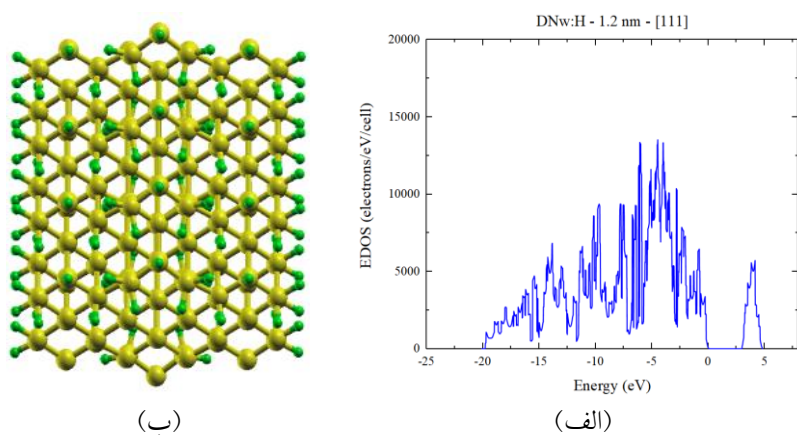
شکل ۳. (رنگی در نسخه الکترونیکی) (الف) سطح مقطع و (ب) ساختار نواری نانوسیم الماسی با قطر ۱٫۲۰ nm اشباع شده با اتم هیدروژن رشد یافته در جهت [۱۱۱].



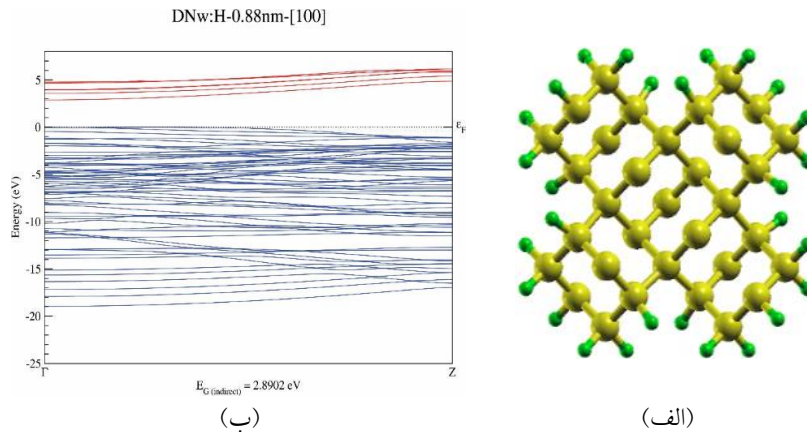
شکل ۴. (رنگی در نسخه الکترونیکی) (الف) سطح جانبی و (ب) چگالی حالت‌های الکترونی نانوسیم الماس اشباع شده با قطر ۰٫۷۴ nm رشد یافته در جهت [۱۱۱].



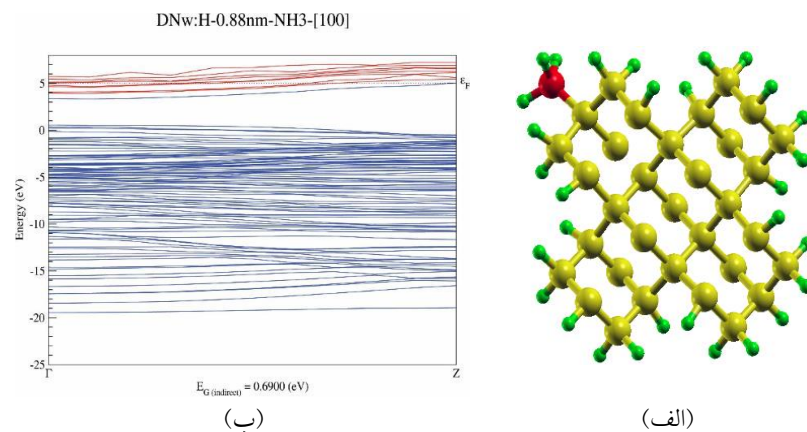
شکل ۵. (رنگی در نسخه الکترونیکی) (الف) سطح جانبی و (ب) چگالی حالت‌های الکترونی نانوسیم الماس اشباع شده با قطر ۰٫۸۸ nm رشد یافته در جهت [۱۱۱].



شکل ۶. (رنگی در نسخه الکترونیکی) (الف) سطح جانبی و (ب) چگالی حالت‌های الکترونی نانوسیم الماس اشباع شده با قطر ۱٫۲۰ nm رشد یافته در جهت [۱۱۱].



شکل ۷. (رنگی در نسخه الکترونیکی) (الف) ریخت‌شناسی سطح مقطع و (ب) ساختار نواری نانوسیم کربنی با ساختار الماسی غیر آلائیده.



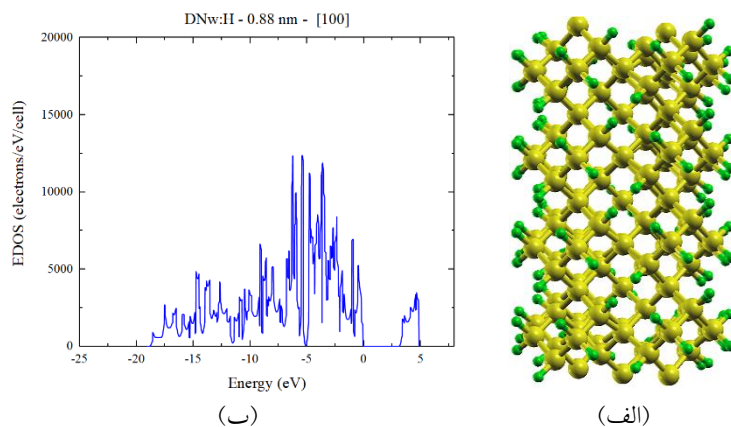
شکل ۸. (الف) ریخت‌شناسی سطح مقطع و (ب) ساختار نواری نانوسیم کربنی با ساختار الماسی آلائیده با یک مولکول ۳ NH.

تمامی بسامدهای ساختار فونونی محاسبه شده مثبت است. مثبت بودن بسامدهای فونونی نشانگر پایداری ساختار و امکان ساخت و سنتز آن است. با مقایسه شکل‌های ۷-۸ تغییر چشمگیری را در ساختار نواری مشاهده می‌کنیم به گونه‌ای که در زیر نوار رسانش نوار جدیدی مشاهده می‌شود. این نوار محصول آلائیدگی با آمونیاک است می‌توان چنین توضیح داد که در اثر برهم‌کنش میان الکترون‌های غیریونندی اتم نیتروژن و اتم کربن با کاهش گاف انرژی، رفتار نیم‌رسانای نوع n به وجود می‌آید. به این ترتیب محصول چنین ساختار الکترونی یک نیم‌رسانای دهنده نوع n از یک ساختار کربنی است که قبلاً نظیر آن را در نیم‌رساناهای از جنس سیلیکون دیده‌ایم. تلفیق این اثر با خواص منحصر بفرد الماس می‌تواند نوید نوع‌آوری چشمگیری در ادوات الکترونیکی باشد.

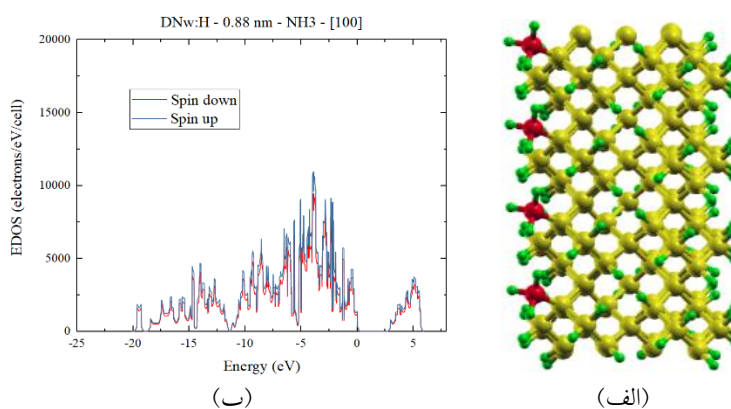
نوار رسانش به مراتب چگالی کمتری نسبت به ترازهای نوار ظرفیت دارند.

۴. بررسی اثر آلائیدگی آمونیاک بر خواص الکترونی

در این بخش خواص الکترونی نانوسیم الماسی آلائیده با آمونیاک در جهت [۱۰۰] بررسی می‌شود. مولکول آمونیاک می‌تواند در مکان‌های مختلفی جای نشانی شوند. در این مطالعه سطح جانبی نانوسیم برای جای نشانی انتخاب شد. در پژوهش اولیه نانوسیم الماسی با قطر ۸۸ nm آلائیده 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



شکل ۹. (رنگی در نسخه الکترونیکی) (الف) سطح جانبی و (ب) چگالی حالت‌های الکترونی نانوسیم کربنی با ساختار الماسی غیرآلاییده با قطر ۰٫۸۸ nm رشد یافته در جهت [۱۰۰].



شکل ۱۰. (رنگی در نسخه الکترونیکی) (الف) سطح جانبی و (ب) چگالی حالت‌های الکترونی نانوسیم کربنی با ساختار الماسی آلاییده با یک مولکول NH_3 با قطر ۰٫۸۸ nm و جهت‌گیری رشد [۱۰۰].

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، تمامی مشخصات حالت پایه قابل تعیین است.

نتایج محاسبات چگالی الکترونی که در شکل‌های ۹ تا ۱۰ آمده است نشان می‌دهد آلایندگی با مولکول آمونیاک باعث

در پی محاسبات عددی انجام شده و بهینه سازی ساختار، متوسط طول پیوندهای C-C تقریباً 1.52 \AA ، C-H تقریباً 1.09 \AA و C-N تقریباً 1.44 \AA است. به منظور صحت سنجی طول پیوند C-C محاسبه شده تطابق خوبی با یافته‌های بارنارد و همکاران دارد [۱۵]. این مطلب در جدول ۱ گزارش 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 ۰٫۸۸ nm و جهت‌گیری رشد [۱۰۰] مشخص شود. ساختار نواری به همراه سطح مقطع ساختار

۵. نتیجه گیری

نتایج محاسبات حاکی از این است که کاهش ابعاد کوانتومی به یک بعد، اثرات قابل توجهی درگاف نواری نانو ساختار ایفا می کند. به نحوی که گاف نواری نانوسیم الماس اشباع شده با هیدروژن در جهت [۱۱۱] در مقایسه با الماس انبوهه (۵٫۶۰ eV - ۵٫۴۶ eV) [۱۵] به مقدار تقریباً ۲٫۵ eV کاهش یافته 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. آلائیدگی 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 نیم رسانای دهنده نوع n دارد که از نظر فناوری نانو می تواند نتایج ویژه ای به همراه داشته باشد.

می شود چگالی حالت های الکترونی نسبت به حالت غیر آلائیده افزایش یابد. همچنین افزایش آلائیدگی با آمونیاک به تعداد دو و سه برابر حالت اولیه، چگالی حالت های الکترونی را کاهش می دهد. علت این امر افزایش اثر حصر کوانتومی و اثرات لبه ای نانو ساختار است.

همچنین به علت فرد بودن تعداد الکترون های نانوسیم الماس آلائیده با آمونیاک آخرین تراز اشغال شده توسط الکترون ها (تراز فرمی)، نیمه پر باقی می ماند. در نتیجه به منظور بررسی چگالی حالت های الکترونی لازم است سهم های اسپین های بالا و پایین الکترون ها نیز در چگالی الکترونی به صورت مجزا محاسبه شود. این مطلب در شکل ۱۰ نشان داده شده است.

نتایج نشان می دهد ترازهای نوار رسانش به مراتب از گستردگی انرژی و چگالی کمتری نسبت به ترازهای نوار 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.

مراجع

1. G A Mansoori, "Advances in atomic & molecular nanotechnology", United Nations Tech Monitor, UN-APCTT Tech Monitor, **53** (2002) 59.
2. D Appell, "Nanotechnology: Wired for Success", ed: Nature Publishing Group (2002) 553.
3. K E Drexler et al., "Nanosystems: Molecular Machinery, Manufacturing, and Computation", John Wiley & Sons, Inc (1992).
4. T Mikolajick, et al., *Physica Status Solidi (RRL)-Rapid Research Letters* **7** (10) (2013) 793.
5. S Ijima, *Nature* **345** (1991) 56.
6. A Hirsch, *Nature Mater* **9** (11) (2010) 868.
7. Hsu, Chih-Hsun, et al., *Nano Letters* **10** (9) (2010) 3272.
8. S Koizumi, K Watanabe, F Hasegawa, and H Kanda, *Science* **27** Issue **3** (4) (2001) 227.
9. A Shenderova, V V Zhirnov, and D W Brenner, *Critical Reviews in Solid State and Material Sciences* **27** (3-4) (2002) 227.
10. Yu, Yuan, Liangzhan Wu, and Jinfang Zhi, *Angewandte Chemie International Edition* **53** (52) (2014) 14326.
11. A S Barnard, S P Russo, and I K Snook, *Physical Review B The American Physical Society*, **68** (23) (2003) 235407.
12. N W Ashcroft and N D Mermin, "Solid State Physics", Philadelphia, Saunders College (1976) 156.
13. W Kohn and L J Sham, *Physical Review* **140**, 4 A (1965) 1133.
14. A S Barnard, S P Russo, and I K Snook, *Surface Science* **538** (3) (2003) 204.