مطالعهٔ خواص اپتوالکترونی نانوقفسهای فولرانی و شبهفولرانی سیلیسیم با استفاده از نظریهٔ تابعی چگالی

محمد قاسم نژند، فرح مرصوصی*

گروه فیزیک، دانشکده مهندسی انرژی و فیزیک، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران دریافت: ۱۳۹۵/۰۷/۰۹ ویرایش نهائی: ۱۳۹۲/۰۵/۱۳ یذیرش: ۱۳۹۲/۰۲/۲۹

چکیدہ

در پژوهش پیش رو تأثیر پذیری ویژگی های نوری نانوقفس های فولرانی و شبه فولرانی سیلیسیم، از اندازه و ساختار مولکولی آنها مورد بررسی قرار گرفته است. فرمول عمومی مولکول های یاد شده به صورت Sin Hn است که در این تحقیق محاسبات برای فولران و شبه فولران های سیلیسیمی متعددی، که کوچکترین آنها ۱۲، و بزرگترین آنها ۷۰ سیلیسیم را شامل می شود، انجام شده است. لازم به ذکر است که تغییرات اندازهٔ قطر این نانوقفس ها به طور تقریبی در بازهٔ ۱ تا ۱۸ نانومتر قرار دارد. نظریهٔ تابعی چگالی به عنوان روش محاسبات شبیه سازی های لازم در این تانوقفس ها به طور تقریبی در بازهٔ ۱ تا ۱۸ نانومتر قرار دارد. نظریهٔ تابعی چگالی به عنوان محاسبات مورد نظر با تابعی هیبریدی B3LYP به همراه مجموعهٔ پایهٔ (d,b) التا التوام شده است. نایج کلی این پژوهش، در دو عبارت خلاصه می شوند: اول تغییرات گاف هومو لومو نانوذرات مورد نظر سیلیسیم، با آهنگ کوچکی نسبت به تغییرات ابعاد صورت می گیرد. دوم وجود جفت شش گوش های متصل به هم، در ساختار این مولکول ها، باعث افزایش گاف هومو لومو می شود. **کلیدواژگان:** نانوقفس، فولران های سیلیسیمی، گاف هومو لومو، نظریهٔ تابعی چگالی، گوسین.

مقدمه

خواص اپتوالکترونیکی سیلیسیم با توجه به آرایش اتمها درساختاری که در آن قرار می گیرد متفاوت است. سیلیسیم در ساختار بلوری به علت گاف انرژی غیرمستقیمی^۱ که دارد در اپتوالکترونیک آنچنان مورد توجه قرار نمی گیرد [۱] با این وجود وقتی سیلیسیم در یک ساختار متخلخل اسفنجی^۲ واقع می شود می توان از آن در دماهای پایین^۳ برای فرآیند نورتابناکی^٤ استفاده کرد [۲]. حال فرآیند یاد شده توسط نانوساختارهای سیلیسیمی، در دمای اتاق با طیف گسترده تر و با شدت

"نويسنده مسئول: marsusi@aut.ac.ir

¹ Indirect optical band gap

بالاترى مى تواند انجام شود [٨-٣]. امروزه نانوذرات

سیلیسیمی کاربردهای اپتیکی فراوانی دارند بهعنوان مثال نمایشگرها، حسگرها و نشانگرهای زیستی

در این تحقیق ابتدا سعی شدهاست مسألهٔ تأثیر اندازهٔ

نانوقفس ُهای سیلیسیمی بر ویژگیهای اپتوالکترونی

آنها بررسی شود با علم به این که معمولاً هر چه اندازهٔ

ابعاد نانوذرات بزرگتر شود بر اساس مسألهٔ ذره در

جعبه، گاف انرژی آنها کوچکتر می شود. همچنین نظریهٔ

تابعي چگالي بەطور كلي براي نانوذرات سيليسيمي

نشان میدهد آهنگ تغییرات گاف انرژی نسبت به

نمونه هایی از آن دسته است [۱۲-۹].

- ² Porous
- ³ low temperatures
- ⁴ Photoluminescent
- ⁵ Nanocage

باز نشر این مقاله با ذکر منبع آزاد است.

www.SID.ir

BY (دی) این مقاله تحت مجوز کریتیو کامنز تخصیص ٤,٠ بینالمللی میباشد.

٧V

مطالعهٔ خواص اپتوالکترونی نانوقفسهای فولرانی.. محمد قاسم نژند و فرح مرصوصی

روش محاسبات

قرار ندارند.

مطالعه عبارتست از:

بررسی دو موضوع مطرح شده در قسمت مقدمه، با

محاسبات مربوط به پیدا کردن ساختارهایی بهینه^٦ آغاز

شده است. سپس فرکانسهای طیف زیرقرمز برای

ساختارهای بهینه بهدست آمده است تا پایداری

ساختارهای بهدست آمده مورد بررسی قرار گیرد.

طيف هاى زيرقرمز بهدست آمده مشخص مىكند كه

فولرانهای سیلیسیمی پایدار هستند و در حالت گذار

همانطور که گفتهشد فرمول عمومی فولران و

شبەفولران،ای سیلیسیمی بەشكل SinHn است كه در

این تحقیق محاسبات بهینه سازی ساختار و طیف بسامد

مربوط به ساختار بهینه برای نانوذراتی حساب شده

است که تعداد اتمهای سیلیسیم در نانوذرات مورد

n = 16, 20, 24, 28, 30, 32, 36, 42, 48, 54, 60, 70 گاف انرژی از عوامل تأثیرگذار، در تعیین خواص

فتوولتاییک^۷ یک ماده است برای هریک از مولکولها با

محاسبه و اندازه گیری فاصلهٔ بین بالاترین اوربیتال

پرشده^ (هومو) با پايينترين اوربيتال خالي (لومو)،

گاف هومو-لومو محاسبه شدهاست. مقایسهٔ گاف

اندازهٔ نانوذرات با شیب کوچکی صورت می گیرد [۱۳]. از معروفترین نانوقفسها میتوان به فولران ها اشاره کرد. اولین و شناخته شده ترین فولران، مربوط به دستهای از دگرشکل های عنصر کربن است. اما با توجه به این که سیلیسیم و کربن در یک گروه از جدول تناوبی قرار دارند و دارای ظرفیت پیوندی یکسان هستند بر خلاف انتظار سیلیسیم مثل کربن نمی تواند در ساختارهای منظم و پایدار فولرانی قرار گیرد [۱٤]. ولی، سیلیسیم می تواند در ساختارهای فولران های منظم با فرمول شیمیایی SinHn مولکولهایی پایدار تشکیل دهد [۱٦-١٥]. لازم بهذكر است كه به فولرانهاي اشباع شده با هیدروژن^ئ فولران گفته می شود. البته به تازگی ساختارهای فولرانی برای سیلیسیم نیز بهدست آمدهاند با این تفاوت که درون این ساختارها برای پایداری، یک یون فلزی متناسب، مثل یوروپیم^ہ قرار دادہ میشود [11-11]

 $\nabla \Lambda$

دومین هدف این تحقیق بررسی تأثیر ساختار نانوقفسهای سیلیسیمی در رفتار اپتوالکترونی آنها است. فولرانها (و در نتیجه فولرانها) از ساختارهای پنج و شش گوش تشکیل شدهاست. یک فولران در ساختار خود ۱۲ پنج گوش را شامل می شود ولی تعداد شش گوشها می تواند تغییر کند. رابطهٔ زیر تعداد شش گوشهای ساختار یک فولران را نسبت به تعداد اتم (رئوس) آن نشان می دهد.

Hexagons = (atoms-20) در این تحقیق به آن دسته از مولکولهایی که شکلی شبیه به فولرانها دارند ولی علاوه بر ساختارهای پنج و شش گوش، ساختارهای دیگری را نیز شامل می شود شبهفولران گفته می شود.

هومو-لومو این نانوقفس ها همراه با در نظر گرفتن ابعاد و ساختار آنها، میتواند تأثیر دو عامل یاد شده را بر رفتار اپتوالکترونی نانوذرات مورد نظر مشخص کند.

چون مسائل مورد بررسی، در حوزهٔ ویژگیهای نوری چون مسائل مورد بررسی، در حوزهٔ ویژگیهای نوری مواد قرار میگیرند، باید از نظریهای کوآنتومی برای شبیهسازی و محاسبهٔ این مولکولها استفاده شود زیرا مسألهٔ خواص نوری مواد بهطور کوآنتومی با دقت بیشتری نسبت به کلاسیک یا نیمه کلاسیک قابل بررسی

¹ Fullerene

² Allotropy

³ Fullerane

⁴ Hydrogenated silicon fullerene cluster

⁵ Europium: Eu (Z=63)

⁶ Optimise

⁷ Photovoltaic

⁸ Homo: highest occupied molecular orbital

⁹ Lumo: lowest unoccupied molecular orbital

نتايج

ساختارهای مطالعه شده در این پژوهش در جدول ۱ آورده شده است. در جدول ۲ انرژی اوربیتالهای هومو، لومو و فاصلهٔ آنها از هم یعنی گاف هومو-لومو نشان داده شدهاند. بعضی از ساختارهای مورد بررسی در این پژوهش مثل SizoH20 ه OSizoH60 و ... پیشتر توسط پژوهشگرانی همچون زدتیس و کارتونن مورد بررسی قرار گرفتهاند که با نتایج بهدست آمده در اینجا بررسی قرار گرفتهاند که با نتایج بهدست آمده در اینجا بررسی قرار گرفتهاند که با نتایج بهدست آمده در اینجا در محاسبات مربوط می شود [۲۹–۳۲]. بیشتر ساختارهایی که در جدول زیر آمده است برای اولین بار جهت بررسی تأثیرات هندسه مورد محاسبه قرار گرفته است.

جدول۱. شکل فولران و شبهفولرانهای سیلیسیمی بهینه شده با محاسبات DFT از نمای بالا و جانبی.

فولران سيليسم	نمای جانبی	نمای بالا
Si ₁₆ H ₁₆		
Si20H20	्रेक्ट्रवेक्ट्र - 28 के 98 - - 28 के 98 - - 28 के 98 -	
Si ₂₄ H ₂₄	2000 2000 2000 2000 2000 2000 2000 200	

است [۲۱]. بنابراین از نظریهٔ تابعی چگالی (DFT)، برای محاسبات شبیهسازیهای لازم، استفاده شده است. نظریهٔ تابعی چگالی علاوه بر توانایی محاسبهٔ مشخصات الکترونی و ساختاری، میتواند ویژگیهای مغناطیسی، شیمیایی و ... نانوذرات را نیز محاسبه کند [۲۲-۲۲]. محاسبات شبیهسازیهای لازم توسط نرمافزار گوسین کنسخهٔ (۹۸) تحت سیستم عامل لينوكس صورت گرفته است [٢٤]. و با استفاده از نرمافزار گؤس ویو" نسخه (۰۰) فایلهای ورودی و خروجی بهصورت گرافیکی تنظیم شده است. در این پژوهش برای انجام محاسبات DFT تابعی هیبریدی^٤ (B3LYP)[°] انتخاب شده است که شامل سه تابعی همبستگی بک، و تابعیهای همبستگی لی، یانگ و پار است. تابعی هیبریدی B3LYP به مطابقت بالای نتایج نظري با تجربي مشهور شده است زيرا چگالي پيش بيني شده ترازهای پر زیر انرژی فرمی توسط DFT بهطور اغراق آمیزی پخش⁷ شده است، بههمین دلیل انرژی این ترازها بهسمت بالا افزایش یافته و گاف انرژی كاهش مى يابد [٢٥]. اين موضوع مهمترين دليل براى خطای DFT در محاسبات گاف انرژی است. از طرف دیگر هارتری فوک بیش از اندازه اوربیتالهای خالی ترازهای بالای رسانش را جایگزیده میکند و انرژی آنها را افزایش میدهد و بنابراین گاف انرژی که توسط آن پیش بینی می شود بزرگتر از واقعیت است. تابعی هایی هیبریدی مانند B3LYP شامل درصدی (۲۵٪) از جملهٔ تبادلی فوک هستند و بنابراین از شانس حذف خطای پخش شدگی برخوردارند [۲٦،۲۷]. محاسبات انجام شده برای ساختارهای مورد بررسی در مجموعهٔ پایهٔ^۷ G-31+G(d,p) انجام گرفته است [۲۸].

⁵ Becke, three-parameters, Lee-Yang-Parr

¹Density functional theory

⁶ Diffusion

⁷Basis set

²Gaussian 98 ³GaussView 5

⁴Hybrid functional

ىاى فولرانى	۸۰ مطالعهٔ خواص اپتوالکترونی نانوقفسهای فولرانی 					
جدول آمدهاد (گاف نوشته	Si ₂₈ H ₂₈					
	Si30H30)2234 1923-392 1923-392 1923-392 1923-392 1923-392 1923-492 1923-492				
	فولران سيليسم	نمای جانبی	نمای بالا			
	Si32H32					
	Si36H36					
	Si42H42					
نظری انداز مہ ض	Si48H48					
اتمھ کوچ ولی	Si54H54					
فولرا کووا و ط	Si60H60					
۔ ۱۷ آ جدو نانوذ	Si ₇₀ H ₇₀					

محمد قاسم نژند و فرح مرصوصی

جدول۲. در جدول زیر سطوح انرژی مربوط به اوربیتالهای هومو و لومو آمدهاست و منظور از (H–L) همان فاصلهٔ بین دو اوربیتال هومو و لومو

(گاف هومو لومو)، است که مقدار هر سه برحسب الکترونولت (eV) نوشته شدهاند. SinHn HOMO LUMO H-L Si16H16 – ۲.۲۹ – ۲.۲۰

Si16H16	-٦,٦٩	–۲ _/ ۳۰	٤٫٥٢
Si20H20	-٦٫٣٩	-۲٫۳۰	٤،٤٨
Si24H24	-٦,٧•	-۲٫۳۹	٤٫٣١
Si ₂₈ H ₂₈	-٦,°٦	-7, m v	٤٦١٩
Si30H30	-7,AV	-۲٫٤٨	٤٫٣٩
Si32H32	-٦٫٣٩	-۲٫۳۰	٤٫١٠
Si ₃₆ H ₃₆	-٦,٩ •	-۲ _/ ۵۳	٣/٩٨
Si42H42	-٦,٨١	-۲٫٥٨	٤,٢٢
Si48H48	-٦,٧•	-۲٫٥٨	٤٫١٢
Si54H54	-٦,٦ ·	-۲٫٥٤	٤٬٠٦
Si60H60	-V, • 0	-۲٫٥٩	٤٫٤٦
Si70H70	-٦ <u>/</u> ٩٦	-۲٫۵۸	٤٫٣٨

تحليل نتايج

همانطور که در مقدمه مطرح شد بر اساس پیشبینی نظریهٔ تابعی چگالی، آهنگ تغییر گاف انرژی نسبت به اندازهٔ نانوذرات سیلیسیمی ملایم است. نتایج محاسبات ما نیز همچنان که در جدول۲ مشاهده می شود با این موضوع همخوانی دارد. بهطوریکه با وجود اینکه تعداد اتمهای بزرگترین نانوذره (Si70H70) نسبت به کوچکترین نانوذره (Si16H16) بیشتر از چهار برابر است ولی کاهش گاف کمتر از نیم الکترون ولت است. در فولران و شبهفولرانهای فوق طول پیوندهای کووالانسی بین دو اتم سیلیسیم حدوداً ۲٫٤ آنگستروم، و طول پیوندهای بین دو اتم سیلیسیم و هیدروژن حدود ۱٫۵ آنگستروم است. قطر این مولکولها از ۸ تا ۱۷ آنگستروم تغییر میکند. مسألهٔ جالبی که در دادههای جدول مشاهده می شود برابری گاف هومو-لومو دو نانوذرة Si₂₀H₂₀ با Si₆₀H₆₀ و Si₃₀H₃₀ با Si₂₀H₇₀ است. در ادامه نمودار تغییرات گاف هومو-لومو و

www.SID.ir

تغییرات سطح اوربیبتالهای هومو و لومو با تعداد اتمهای نانوذره (اندازهٔ نانوذره) در شکل ۱ آمده است.



شکل۱. نمودار تغییرات گاف هومولومو و سطح انرژی اوربیتالهای هومو و لومو با تعداد اتمهای نانوذره.

همان طور که در نمودار شکل ۱ مشاهده می شود سطح انرژی اوربیتالهای هومو و لومو تقریباً هماهنگ با هم در حال تغییر هستند و این ظاهراً یکی از دلایل شیب ملایم تغییرات گاف هومو طومو با اندازهٔ نانوذرات است. حال اگر به نمودار تغییرات گاف به صورت جزئی نگاه کنیم به دو مسأله پی می بریم:

اول: کاهش جزئی گاف با افزایش تعداد اتمهای نانوذره (افزایش ابعاد نانوذره)؛ و دوم: بینظمی جزئی در روند نزولی گاف در اطراف نانوذرههای Si₃₀H₃₀ دSi₃₀H₄₂ و Si₆₀H₆₀. مسألهٔ اول با توجه به مبحث محدودیت کوآنتومی قابل توجیه است که محدود شدن ذره به جعبهای با ابعاد کوچکتر انرژی جنبشی ذره را افزایش داده و فاصلهٔ بین ترازها را بزرگتر می کند [۳۳].

و بین رو و رو و برو ی ی ی ی م مسألهٔ دوم را نیز با مقایسهٔ ساختار نانوذرات همراه با در نظر داشتن تغییرات گاف می توان توجیه کرد که در ادامه به این مسأله پرداخته شده است: با توجه به نمودار شکل ۲ اولین نانوذرهای که از روند نزولی تبعیت نمی کند Si₃₀H₃₀ است با مقایسهٔ ساختار نانوذرات، مشخص می شود که Si₃₀H₃₀ با شش نانوذرهٔ اول یک تفاوت ساختاری دارد. این نانوذره در ساختار خود برخلاف شش نانوذرهٔ اول دیگر، یک قسمت میانی دارد

که این قسمت میانی از پنج شش گوش به هم پیوسته تشکیل شده است. فرض اولی که به نظر می رسد این است که شش گوش ها باعث این افزایش جزئی گاف در Si₃₀H₃₀ هستند. در دو جدول ۳ و ٤ تصاویر هفت نانوذرهٔ اول برای مقایسهٔ بهتر ساختار Si₃₀H₃₀ با شش نانوذرهٔ دیگر آمده است.



شکل۲. بینظمی جزئی در سیر نزولی دادهها در اطراف نانوذرهٔ Si₃₀H₃₀.

www.SID.ir

_								
	نانوذره	نمایجانبی	نمای بالا		انوذره	ىجانبى	نما	نماي بالا
١	Si ₁₆ H ₁₆			۴	Si ₂₈ H ₂	8 999 999 999 999 999 999 999 999 999 9		
۲	Si ₂₀ H ₂₀	199 99 199 199 199 199 199 199 199 199		٥	Si ₃₂ H ₃	2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2		
٣	Si ₂₄ H ₂₄	100000 1000000	Land and a second	۶	Si ₃₆ H ₃	6 , 10,0,0,0,0,0 , 10,0,0,0,0,0 , 10,0,0,0,0,0,0 , 10,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0		
			ساختار Si ₃₀ H _{30.}	ير س	ع. تصاو	جدوا		
		نانوذره	جانبي	مای	ن	اى بالا	نم	
		Si ₃₀ H ₃₀) 233-3 235-3 235-3 235-3 235-3 235-3	6 60 60 61	11 12			

جدول۳. تصاویر شش فولران سیلیسیمی.

های Si ₂₄ H ₂₄ و Si ₂₄ H ₃₆	ويرى از ايزوم	درول٥ . تصا

		1
فولران سيليسم	نمای جانبی	نمای بالا
Si24H24	ंबदब्द २ कुंद्र कुंद्र २ कुंद्र कुंद्र २ कुंद्र कुंद्र ३ कुंद्र कुंद्र ३ कुंद्र कुंद्	
Si36H36		

پس از محاسبه و شبیه سازی مشاهده می شود که، گاف دو ایزومر Si₂₄H₂₄ و Si₃₆H₃₆ نسبت به ساختار اولیه افزایش پیدا کرده است. نتایج این محاسبات در جدول٦ آمده است: برای بررسی درستی فرض تأثیر شش گوش ها بر افزایش گاف هومو-لومو، هندسهٔ بهینهٔ ایزومرهایی که در ساختارشان شش گوش های متعدد میتوانند داشتهباشند بهدست آمد. با مقایسهٔ گاف ایزومرهای یک ساختار میتوان بهدرستی فرض نمایان گفته شده پی برد. از بین شش نانوذرهٔ اول، برای دو نانوذره Si₂₄H₂₄ و Si₃₀H₃₀ میتوان ساختاری شبیه به ساختار Si₃₀H₃₀ و بهدست آورد. پس از محاسبهٔ ایزومر برای این دو نانوذره، با توجه به جدول مشاهده می شود که در قسمت میانی ایزومر Si₂₄H₂₄ چهار شش گوش پیوسته، و در قسمت میانی ایزومر Si₃₆H₃₆ شش شش گوش بههم پیوسته وجود دارد.



شکل ٤. به ترتیب از راست به چپ ساختار C₆₀ و C₇₀.

برای اطمینان بیشتر از فرض تأثیر شش گوش ها، این مرتبه ساختار ایزومری طراحی میشود که به جای اضافه نمودن شش گوش به ساختار، تعداد جفت شش گوش به م پیوسته کاهش می یابد به این صورت که ساختار ایزومری از Si₆₀H₆₀ مورد محاسبه قرار می گیرد که نسبت به ساختار اول خود، شش گوش های کمتری دارد. این دفعه با فرض تأثیر جفت شش گوش ها، باید انتظار برود که گاف ایزومر Si₆₀H₆₀ نسبت به گاف انتظار برود که گاف ایزومر Si₆₀H₆₀ نسبت به گاف ساختار اولیه کاهش پیدا کند. در ساختار جدید بهینه شده یعنی ایزومر Si₆₀H₆₀ برخلاف ساختار اولیه که از شش گوش به هم پیوسته تشکیل می شود فقط ۱۰ شش گوشهٔ به هم پیوسته وجود دارد (شکل ۵).



شكل٥. بهترتيب از راست بهچپ ساختار Si60H60 و ايزومر Si60H60.

پس از محاسبات مشاهده می شود که در اثر تغییر ساختار، گاف هومو-لوموی ایزومر Si60H60 نسبت به ساختار اولیه از ٤,٤٦ به ٣,٦٥ الکترون ولت کاهش پیدا می کند. نتایج این محاسبات در جدول۷ آمدهاست: **جدول۲**. جدول مشخصات ایزومرهای Si₂₄H₂₄ و Si₃₆H₃₆.

فولران،ای سیلیسیمی	номо	LUMO	H-L
Si24H24	-٦,٧٤	-1,11	٤,٥٢
Si ₃₆ H ₃₆	-٦,٩٠	-7,07	٤,٣٦

با توجه به دادههای جدول۲ و ۲ ملاحظه می شود که در اثر تغییر ساختار Si₂₄H₂₄ (با کیفیت گفته شده)، گاف هومو-لوموی آن از ۶٬۳۱ به ۶٬۵۲ افزایش پیدا میکند و برای فولران سیلپسیمی Si₃₆H₃₆ افزایش گاف در اثر تغییر ساختار از ۳٬۹۸ به ۶٬۳۶ است.

با مراجعهٔ دوباره به تصاویر و نمودار گاف هومو-لومو دوازده نانو ذرهٔ یاد شده، مشاهده می شود که دو جهش دیگر در نمودار وجود دارند که هر دو جهش نیز با فرض تأثیر ساختارهای ششگوش بههم پیوسته در گاف قابل توجیه است. به این صورت که برای جهشی که بعد از گاف نانوذرهٔ Si₄₂H42 صورت می گیرد هر سه نانوذرهٔ Si42H42، Si42H45 و Si54H54 همگی مثل نانوذرهٔ Si₃₀H₃₀ (و برخلاف شش نانوذرهٔ اول)، دارای قسمت میانی حاوی شش گوش های به هم پیوسته هستند. و برای جهش بعدی این نکته را میتوان بیان کرد که ساختار هندسی دو نانوذرهٔ پایانی همان ساختار هندسی دو فولران معروف کربنی یعنی C₆₀ و برادر بزرگتر آن C₇₀ است شکل ٤. که در ساختار C₆₀ و C₇₀ بهترتیب ۲۰ و ۲۵ شش گوشهٔ به هم پیوسته وجود دارد در حالي كه در ساختار نانوذرههاي قبلي، يعني Si48H48 ، Si42H42 و Si54H54 (بهترتيب) فقط ۷، ۸ و ۹ شش گوشهٔ بههم پیوسته وجود دارد پس با این توضیحات مشخص میشود که علت بینظمی سوم در نمودار، جهش تعداد شش گوشها در روند نانوذرات از ۹ به ۲۰ است.

مطالعهٔ خواص اپتوالکترونی نانوقفسهای فولرانی.. محمد قاسم نژند و فرح مرصوصی

٨٤

جدول۷. جدول مشخصات ایزومر Si60H60.

فولرانھای سیلیسیمی	номо	LUMO	H-L
Si60H60	-٦,١٢	-7/27	٣/٦٥

نتایج شبیهسازی های بالا به طور ضمنی این مسأله را نشان می دهد که افزایش هر چهار اتم سیلیسیم در فولران های سیلیسیمی، باعث کاهش گاف هومو -لومو به اندازهٔ حدوداً ۱٬۰ الکترون ولت است و از طرف دیگر هر جفت شش گوش به هم پیوسته در ساختار، موجب افزایش حدوداً ۱٬۰ الکترون ولتی گاف می شود. با این نتیجه می توان دلیل نزدیک بودن اندازهٔ گاف دو نانوذرهٔ نتیجه می توان دلیل نزدیک بودن اندازهٔ گاف دو نانوذرهٔ Si₀H₂₀ و Si₀H₆₀ را بیان کرد. اندازهٔ گاف است و این Si₀H₆₀ عاملی برای کاهش اندازهٔ گاف است و این دارد پس می توان گفت که باید اندازهٔ گاف است و لی حدود ۱ الکترون ولت از گاف Si₀H₂₀ کمتر باشد ولی از طرفی Si₆₀H₆₀ در ساختار خود بیست شش گوش به هم پیوسته دارد که این شش گوش ها باعث افزایش حدود ۱ الکترون ولتی گاف Si₆₀H₆₀ می شود (شکل7).



شکلT. نزدیک بودن گاف دو نانوذرهٔ Si₆₀H₆₀ و Si₂₀H₂₀ با توجه به محاسبات نظریهٔ تابعی چگالی.

با این استدلال باید برای دو نانوذرهٔ Si₃₀H₃₀ و Si₇₀H₇₀ نیز، گاف یکسانی انتظار میرود زیرا Si₇₀H₇₀ چهل اتم سیلیسیم بیشتر از نانوذرهٔ Si₃₀H₃₀ دارد پس کاهش یک الکترون ولتی گاف Si₇₀H₇₀ نسبت به گاف Si₃₀H₃₀ باید انتظار برود ولی از طرفی در ساختار خود

بیست و پنج شش گوش دارد که از شش گوش های Si₃₀H₃₀ بیست عدد بیشتر است و این افزایش یک الکترون ولتی گاف انرژی Si₇₀H₇₀ نسبت به گاف انرژی Si₃₀H₃₀ را باعث میشود. در نتیجه برآیند این دو عامل یکسانی گاف هومو-لومو برای دو نانوذرهٔ Si₃₀H₃₀ و Si₇₀H₇₀ خواهدبود [۳۲].



شکل ۷. نزدیک بودن گاف دو نانوذرهٔ Si70H70 و Si30H30 با توجه به محاسبات نظریهٔ تابعی چگالی.

با توجه به ویژگی هایی همچون پایداری نسبی گاف در اثر تغییر اندازهٔ ذرات و حساسیت بالای سطح به گروههای عاملی مناسب، از نانوذرات سیلیسیمی میتوان موادی با گاف انرژی مورد نظر برای ابزارها و حسگرهای نوری تهیه نمود و همچنین بهعلت سازگاری سیلیسیم با بافتهای زیستی میتوان از این نانوذرات در مصارف پزشکی نیز استفاده کرد [۳۵]. در سال ۲۰۱۵ واگنر و همکاران خبر سنتز اولین ترکیبات سیلیکون فولرانی را گزارش کردند که فولران سنتز شده ساختار پایهٔ دودکاهدرون با ۲۰ اتم سیلیکون را دارد که با یونهای کلرید آلاییده شدهاست [۳۲].

بحث و نتیجهگیری

همانطوری که مطرح شد در این تحقیق برخی از ویژگیهای نوری فولران و شبهفولرانهای سیلیسیمی مورد بررسی قرار گرفتهاست که نتایج بهدست آمده در این کوشش را میتوان در دو جمله خلاصه کرد: [6] Y. Kanemitsu, Light emission from porous silicon and related materials, *Physics Reports* **263** (1995) 1–91.

[7] J.G.C. Veinot, Synthesis surface functionalization and properties of freestanding silicon nanocrystals, *Chemical Communications* **40** (2006) 4160–4168.

[8] M.H. Nayfeh, L. Mitas, Silicon Nanoparticles: New Photonic and Electronic Material at the Transition Between Solid and Molecule. In ed. V.Kumar, Nanosilicon, pp. 3– 78. Elsevier, Amsterdam, (2007).

[9] H. Wong, V. Filip, C.K. Wong, P.S. Chung, Silicon integrated photonics begins to revolutionize, *Microelectronics Reliability* **47** (2007) 1–10.

[10] C. Marschner, J. Baumgartner, A. Wallner, Structurally and conformationally defined small methyl polysilanes, *Dalton Trans* **48** (2006) 5667–5674.

[11] H. Suzuki, S. Hoshino, K. Furukawa, K. Ebata, C.H. Yuan, I. Bleyl, Polysilane lightemitting diodes, *Polymers advanced technologies* **11** (2000) 460–467.

[12] F. Schauer, I. Kuritka, N. Dokoupil, P. Horv'ath, Nanostructural effects in plasmatically prepared polysilylenes, *Physica E* **14** (2002) 272–276.

[13] B. Delley, E.F. Steigmeier, Size dependence of band gaps in silicon nanostructures, *Applied Physics. Letters* **67** (1995) 2370-2372.

[14] F. Marsusi, M. Qasemnazhand, Silafulleranes: promising chemically active fullerene analogs, *Nanotechnology* **27** (2016): 275704-275704.

[15] M. Ohara, K. Koyasu, A. Nakajima, K. Kaya, Geometric and electronic structures of metal (M)-doped silicon clusters (M=Ti, Hf, Mo and W), *Chemical Physics Letters* **371** (2003) 490-497.

[16] V. Kumar, Y. Kawazoe, Hydrogenated Silicon Fullerenes: Effects of H on the Stability of Metal-Encapsulated Silicon Clusters, *Physical Review Letters* **90** (2003) 055502.

[17] V. Kumar, Y. Kawazoe, Metal-Encapsulated Fullerenelike and Cubic Caged ۱) نانوقفس های سیلیسیمی که اندازهٔ آنها حدود
۱ تا ۲ نانومتر هستند، گاف هومو لوموی آنها نسبت
به تغییر اندازه حساسیت کمی نشان میدهد.
۲) وجود شش گوش های به هم پیوسته در
ساختار نانوقفس های سیلیسیمی، باعث افزایش اندازه
گاف هومو لومو می شود.

سپاس گزاری در پایان بر خود لازم میدانیم که از آزمایشگاه نانوفناوری و سطح دانشکدهٔ مهندسی انرژی و فیزیک دانشگاه امیرکبیر و استاد بزرگوار آقای دکتر آفریده بهخاطر فراهم آوردن شرایط تحقیقات، و مرکز تحقیقات پردازشهای فوق سریع دانشگاه صنعتی امیرکبیر، مهندس شجاعی و آقای احمد محمدی برای فرصت استفاده از ابررایانهٔ دانشگاه امیرکبیر، و دکتر قائمی هیأت علمی دانشگاه علم و صنعت، بهخاطر راهنماییهای ارزشمندشان، تشکر نماییم.

مرجعها

[1] P.Y. Yu, M. Cardona, Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties, Springer, (2005).

[2] C. Pickering, M.I.J. Beale, D.J. Robbins, P.J. Pearson, R. Greef, Optical properties of porous silicon films formed in p-type degenerate and non-degenerate silicon, *Journal of Physics C.* **17** (1984) 6535–6552.

[3] L.T. Canham, Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers, *Applied Physics Letters* **57** (1990) 1046–1048.

[4] L.T. Canham, Properties of Porous Silicon, Institution of Engineering and Technology, (1997).

[5] G. Belomoin, J. Terrien, A. Smith, S. Rao, R. Twesten, S. Chaieb, L. Wagner, L. Mitas, M.H. Nayfeh, Observation of a magic discrete family of ultrabright Si nanoparticles, *Applied Physics Letters* **80** (2002) 841–843.

٨٥

[26] P.J. Stephens, F.J. Devlin, C. Chabalowski, M.J. Frisch, Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields, *The Journal of Physical Chemistry* **98** (1994) 11623-11627.

[27] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Physical review B* **37** (1988) 785.

[28] R.H.W.J. Ditchfield, W.J. Hehre, J.A. Pople, Self consistent molecular orbital methods. IX. An extended Gaussian type basis for molecular orbital studies of organic molecules, *The Journal of Chemical Physics* **54** (1971) 724-728.

[29] A.J. Karttunen, M. Linnolahti, T. Pakkanen, A, Icosahedral polysilane nanostructures, *The Journal of Physical Chemistry C* **111** (2007) 2545-2547.

[30] A.D. Zdetsis, Stabilization of large silicon fullerenes and related nanostructures through puckering and poly (oligo) merization, *Physical Review B* **80** (2009) 195417.

[31] J. Li, H. Bai, N. Yuan, Y. Wu, Y. Ma, P. Xue, Y. Ji, Density functional theory studies of Si36H36 and C36H36 nanocages, *International Journal of Quantum Chemistry* **114** (2014) 725-730.

[32] S. Niaz, A.D. Zdetsis, Comprehensive ab initio study of electronic, optical, and cohesive properties of silicon quantum dots of various morphologies and sizes up to infinity, *The Journal of Physical Chemistry C* **120** (2016) 11288-11298.

[33] D.J. Norris, M.G. Bawendi, Measurement and assignment of the size-dependent optical spectrum in CdSe quantum dots, *Physical Review B* 53 (1995) 16338.

[۳٤] م. قاسمنژند، ف. مرصوصی، بررسی نظری خواص اپتوالکترونی نانو ذرات سیلیسیومی با استفاده از نظریهٔ تابعی چگالی، پایان نامه کارشناسی ارشد دانشگاه صنعتی امیرکبیر، (۱۳۹۳). Clusters of Silicon, *Physical Review Letters* **87** (2001) 045503.

۸٦

[18] V. Kumar, Y. Kawazoe, Magic behavior of $Si_{15}M$ and $Si_{16}M$ (M=Cr, Mo, and W) clusters, *Physical Review B* **65** (2002) 073404.

[19] V. Kumar, C. Majumder, Y. Kawazoe, M_2Si_{16} , M=Ti, Zr, Hf: π conjugation, ionization potentials and electron affinities, *Chemical Physics Letters* **363** (2002) 319-322.

[20] V. Kumar, Y. Kawazoe, Metal-encapsulated icosahedral superatoms of germanium and tin with large gaps: Zn₂Ge₁₂ and Cd₂Sn₁₂, *Applied physics letters* **80** (2002) 859-861.

[۲۱] م. غریبی، م. مطلبیپور، مبانی و کاربردهای شیمی محاسباتی، (همراه با آموزش نرمافزارهای: Gaussian محاسباتی، (همراه با آموزش نرمافزارهای: GaussView, HyperChem & AIM تهران، ۱۳۹۱.

[۲۲] م. محمدی، ل. علی چراغی، ب. خوشنویسان، بررسی خواص الکترونی ، مغناطیسی و اعداد جادویی خوشههای آهن بسیار کوچک : ((Fe)_92 n,n) محاسبات نظریهٔ تابعی چگالی اسپین-قطبیده، مجلهٔ پژوهش سیستمهای بس ذرمای، ۲. (۱۳۹۵)، ۲۵-۷۲.

[۲۳] ر. حبیب پور قراچه، ر. وزیری، مطالعهٔ محاسباتی و نظری خواص الکترونی، اسپکتروسکوپی و شیمیایی نانوخوشههای (In(SaO)، مجلهٔ پژوهش سیستمهای بسرذرمای، ٦، (۱۳۹۵)، ۱۱–۲۰.

[24] G.A. Petersson, D.K. Malick, W.G.Wilson, J.W. Ochterski, J.A. Montgomery Jr, M.J. Frisch, Calibration and comparison of the Gaussian-2, complete basis set, and density functional methods for computational thermochemistry, *The Journal of chemical physics* **109** (1998) 10570-10579.

[25] P. Mori-Sánchez, A.J. Cohen, W. Yang, Localization and delocalization errors in density functional theory and implications for band-gap prediction, *Physical review letters* **100** (2008) 146401. [35] J. Romero, M. Llansola-Portoles, M. Laura, D. Arciprete, H.B Rodriguez, A.L. Moore, M.C. Gonzalez, Photoluminescent 1–2 nm Sized Silicon Nanoparticles: A Surface-Dependent System, *Chemistry of Materials* **25** (2013) 3488–3498.

[36] J. Tillmann, J.H. Wender, U. Bahr, M. Bolte, H.W. Lerner, M.C. Holthausen, M. Wagner, One- Step Synthesis of a [20] Silafullerane with an Endohedral Chloride Ion, *Angewandte Chemie* **127** (2015) 5519-5523.

٨٧

Theoretical study of opto-electronic properties of silafulleranes using density functional theory

Mohammad Qasemnazhand, Farah Marsusi*

Energy Engineering and Physics department, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

Received: 30.09.2016 Final revised: 04.08.2017 Accepted: 20.09.2017

Abstract

In the following study the typical optical properties of silicon nanoparticles, known as Hydrogenated sila-Fullerene Clusters, have been evaluated using computer simulation. The density functional theory has been selected as theoretical technique, which has been shown in recent decade as a reliable quantum many body approximation in prediction of optical and electronic properties of materials. All calculations have been done using Gaussian software, under Linux operating system. Also, GaussView software has been applied as the graphical interface in our calculations. The Results show that there is a little change in the optical gaps versus the size of particles. It is found that the optical gaps of those isomers with jointed-hexagonal rings are a little larger than their corresponding counter parts.

Keywords: Nanocage, Silafullerane, Homo-Lumo gap, Density Functional Theory, Gaussian

* Corresponding Author: marsusi@aut.ac.ir *