



دانشگاه بناب

گروه مهندسی اپتیک - لیزر

پایان نامه‌ی کارشناسی ارشد رشته‌ی فیزیک گرایش اتمی - مولکولی

عنوان پایان نامه:

خواص اپتیکی نانوساختارهای پایه گرافین با استفاده از روش تئوری
تابعی چگالی

استادان راهنما:

دکتر آرش فیروزنیا

دکتر حسین لطفی

پژوهشگر:

نادره اکبری

زمستان ۱۳۹۰

نام خانوادگی: اکبری

نام: نادره

عنوان پایان نامه: خواص اپتیکی نانوساختارهای پایه گرافین با استفاده از روش تئوری تابعی چگالی

استادان راهنما: دکتر آرش فیروزنیا

دکتر حسین لطفی

مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد رشته: فیزیک گرایش: اتمی مولکولی

دانشگاه: بناب تاریخ فارغ التحصیلی: ۱۳۹۰/۱۲/۸ تعداد صفحه: ۷۷

کلید واژه ها: نانوساختار، نقطه کوانتومی گرافین، تئوری تابعی چگالی

چکیده:

گرافین یک لایه منفرد با شبکه لانه زنبوری از اتم‌های کربن است که به خاطر پتانسیل کاربردی جالب آن در نانو الکترونیک به سرعت مورد توجه قرار گرفت. فرمیون‌های دیراک در گرافین فاقد جرم هستند و دارای سرعت $v \approx c/300$ می‌باشند. همچنین رسانندگی در گرافین وابستگی خطی به چگالی الکترون‌ها دارد به علاوه اثر کوانتوم هال غیرعادی نیز در آن مشاهده می‌شود. در این پایان نامه تابع دی‌الکتریک نقطه کوانتومی گرافین تحت یک فشار محوری با استفاده از تئوری تابعی چگالی (DFT) با تقریب چگالی موضعی (LDA) و تابعی‌های همبستگی تبدیلی مورد مطالعه قرار می‌گیرد. وابستگی فرکانسی تابع دی‌الکتریک به دست می‌آید و خواص اپتیکی خطی بررسی می‌شوند می‌بینیم که در نتیجه اعمال فشار جابه‌جایی سرخی وابسته به جهت قطبش و مقدار فشار اعمال شده نمایان می‌شود. همچنین می‌بینیم که با افزودن ناخالصی به نقطه کوانتومی گرافین مذکور پدی‌ده‌های جالبی رخ می‌دهد.

عنوان	صفحه
فصل اول: مقدمه و پیشینه نظری	
مقدمه.....	۲
(۱-۱) ساختارهای کربنی.....	۳
..... هیبرید SP (۱-۱-۱)	۶
..... هیبرید sp^2 (۲-۱-۱) گرافیت و هیبرید sp^2	۷
..... هیبرید SP^3 (۳-۱-۱) الماس و هیبرید SP^3	۸
..... گرافین (۲-۱) (۲-۱)	۹
..... پیوندی گرافین (۱-۲-۱) ساختار پیوندی گرافین	۱۱
..... تک لایه (۲-۲-۱) جداسازی گرافین تک لایه.....	۱۳
..... مکانیکی (۳-۲-۱) جداسازی به روش مکانیکی.....	۱۳
..... رشد گرافین (۴-۲-۱) رشد گرافین.....	۱۴
..... پایداری گرافین (۵-۲-۱) پایداری گرافین.....	۱۶
..... کلین (۳-۱) پارادوکس کلین.....	۱۶
فصل دوم: مبانی و روشها	
مقدمه.....	۱۹

۲۰ (۱-۲) تقریب بورن - اوپنهایمر
۲۱ (۲-۲) قضیه وردش
۲۲ (۳-۲) نظریه کلی
۲۲ (۱-۳-۲) یادآوری ترمودینامیکی
۲۴ (۲-۳-۲) سیستم‌های غیر یکنواخت و قضیه هوهنبرگ - کوهن
۲۷ (۴-۲) کاربرد در مورد الکترون‌ها
۲۹ (۱-۴-۲) تابعی‌های صریح
۲۹ (۲-۴-۲) معادلات کوهن - شم
۳۳ (۳-۴-۲) تقریب چگالی موضعی
۳۳ (۵-۲) دقت انرژی تبادلی - همبستگی
۳۴ (۱-۵-۲) حفره تبادلی - همبستگی
۳۶ (۲-۵-۲) اصلاحات $E_{xc}[n]$
۳۸ (۳-۵-۲) توفیق‌ها و شکست‌ها
۳۹ (۶-۲) خلاصه
۴۱ (۷-۲) تئوری تابعی چگالی ورقه‌های گرافین
۴۲ (۱-۷-۲) مدل تئوری تابعی چگالی دیراک فاقد جرم
۴۴ (۲-۷-۲) پتانسیل تبادلی گرافین

۴۸ پتانسیل همبستگی (۳-۷-۲)
۵۰ آزمایش غیر خطی ناخالصی کولنی (۸-۲)
۴۸ ساخت پتانسیل کوهن- شم و چگالی حالت پایه برای گرافین (۱-۸-۲)

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

۵۳ مقدمه
۵۷ تابع دی الکتریک (۱-۳)
۵۸ تابع دی الکتریک برای گرافین خالص تحت فشار (۱-۱-۳)
۵۸ تابع دی الکتریک در جهت x (۱-۱-۱-۳)
۶۰ تابع دی الکتریک در جهت y (۲-۱-۱-۳)
۶۲ تابع اتلاف (۲-۳)
۶۴ تابع دی الکتریک برای نقطه کوانتومی گرافین به همراه ناخالصی منگنز (۳-۳)
۶۶ تابع دی الکتریک در جهت x (۱-۳-۳)
۶۷ تابع دی الکتریک در جهت y (۲-۳-۳)
۶۹ تابع دی الکتریک در جهت xy یا yx (۳-۳-۳)
۶۸ تابع اتلاف (۴-۳-۳)
۷۶ نتیجه گیری

پیشنهادات ۷۳

مراجع ۷۴

- شکل (۱-۱): ساختار متان CH_4 ۴
- شکل (۲-۱): نمایش شماتیک هیبرید sp ۶
- شکل (۳-۱): نمایش شماتیک هیبرید sp^2 ۸
- شکل (۴-۱): نمایش شماتیک هیبرید sp^3 ۸
- شکل (۵-۱): نمایش ساختارهای کربنی به ویژه گرافین ۱۰
- شکل (۶-۱): (الف) تک‌لایه گرافین. (ب) نقاط دیراک ۱۲
- شکل (۷-۱): مشاهده لایه‌ای از گرافین با استفاده از میکروسکوپ الکترونی ۱۴
- شکل (۸-۱): ایجاد گاف با استفاده از رشد گرافین ۱۵
- شکل (۹-۱): شماتیک پیشنهادی برای پارادوکس کلین ۱۷
- شکل (۱-۲): شاخص استفاده از تئوری تابعی چگالی ۲۰
- شکل (۲-۲): نمایش یک دستگاه بس ذره‌ای شامل الکترون‌ها و هسته‌ها ۲۱
- شکل (۳-۲): تعبیر هندسی تبدیل‌های لژاندر ۲۴
- شکل (۴-۲): انرژی تبادلی - همبستگی به ازای هر الکترون ۳۲
- شکل (۵-۲): چگالی $n(r)$ برای اتم آرگون ۳۴
- شکل (۶-۲): پتانسیل همبستگی تبادلی ۵۰
- شکل (۱-۳): (الف) شبکه گرافین در فضای حقیقی. (ب) شبکه گرافین در فضای معکوس ۵۷
- شکل (۲-۳): نقطه کوانتومی گرافین بدون ناخالصی ۵۷

- شکل (۳-۳): قسمت حقیقی تابع دی‌الکتریک نقطه کوانتومی گرافین تحت فشارهای مختلف ۵۹
- شکل (۴-۳): قسمت موهومی تابع دی‌الکتریک نقطه کوانتومی گرافین تحت فشارهای مختلف ۶۰
- شکل (۵-۳): قسمت حقیقی تابع دی‌الکتریک نقطه کوانتومی گرافین تحت فشارهای مختلف ۶۱
- شکل (۶-۳): قسمت موهومی تابع دی‌الکتریک نقطه کوانتومی گرافین تحت فشارهای مختلف ۶۲
- شکل (۷-۳): نمودار تابع اتلاف نقطه کوانتومی گرافین در جهت محور X تحت فشارهای مختلف ۶۳
- شکل (۸-۳): نمودار تابع اتلاف نقطه کوانتومی گرافین در جهت محور Y تحت فشارهای مختلف ۶۴
- شکل (۹-۳): نقطه کوانتومی گرافین به همراه ناخالصی منگنز در جهت های مختلف ۶۵
- شکل (۱۰-۳): قسمت حقیقی تابع دی‌الکتریک در جهت X ۶۶
- شکل (۱۱-۳): قسمت موهومی تابع دی‌الکتریک در جهت X ۶۷
- شکل (۱۲-۳): قسمت حقیقی تابع دی‌الکتریک در جهت Y ۶۸
- شکل (۱۳-۳): قسمت موهومی تابع دی‌الکتریک در جهت Y ۶۸
- شکل (۱۴-۳): قسمت حقیقی تابع دی‌الکتریک در جهت X y ۶۹
- شکل (۱۵-۳): قسمت موهومی تابع دی‌الکتریک در جهت X y ۶۹
- شکل (۱۶-۳): نمودار اتلاف در جهت X ۷۰
- شکل (۱۷-۳): نمودار اتلاف در جهت Y ۷۱
- شکل (۱۸-۳): نمودار اتلاف در جهت XY ۷۵۱

فصل اول

مقدمه و پیشینه نظری

مقدمه

پیشوند نانو در عبارت «نانو فناوری» به معنی یک میلیاردم (1×10^{-9}) است. نانو فناوری با ساختارهای مختلف ماده که دارای ابعادی از مرتبه یک میلیاردمتر هستند، سروکار دارد. مشخص نیست که بشر از چه زمانی به فایده استفاده از موادی با اندازه‌ای از مرتبه نانومتر پی برده است، اما مشهور است که در قرن چهارم میلادی، شیشه‌سازان رومی شیشه‌هایی می‌ساختند که حاوی فلزاتی با اندازه‌ای از مرتبه نانو بوده‌است. یک اثر باقیمانده از این دوران جام لیکرگوس^۱ نام دارد که در موزه بریتانیای لندن نگه‌داری می‌شود.

ریچارد فایمن^۲ در سال ۱۹۶۵ جایزه نوبل فیزیک را به خاطر مشارکتش در نظریه الکترودینامیک کوانتومی دریافت کرد. او در سال ۱۹۶۰ در گردهمایی انجمن فیزیک امریکا یک سخنرانی نظری و پیشگویانه با عنوان «فضای زیادی در سطح پایین وجود دارد» ایراد کرد که در آن فرضیه‌ای راجع به امکان و ظرفیت مواد با اندازه نانو، مطرح شده بود. او پیشنهاد کرده بود که اتم‌های منفرد برای ساختن ساختارهای کوچک جدیدی که خواص بسیار متفاوتی دارند، به کار برده می‌شود. در اوایل دهه ۱۹۷۰ گروه‌هایی در آزمایشگاه‌های بل و ای‌بی‌ام^۳ اولین چاه کوانتومی دو بعدی را ساختند، که به کمک روش‌های رشد اپیتاکسی^۴ لایه نازک، که با چینش اتمی یک لایه نیمه رسانا

^۱ Lycorgus

^۲ Recharad Feynman

^۳ Bell و IBM

^۴ Epitaxy

می‌ساخت، درست شده بود. این کار سرآغاز بوجود آمدن نقطه کوانتومی بدون بعد بود که هم اکنون یکی از تکامل یافته‌ترین نانو فناوری‌ها با کاربردهای تجاری است.

بعدها مشاهده شد مواد به خاطر خواص جدید و عملکرد بدیع، نانوساختار شده یا می‌توانند بشوند، اصول پایه این کار به این صورت است که هر خاصیت یک ماده دارای یک مشخصه یا طول بحرانی در ارتباط با آن است، به عنوان مثال می‌توان مقاومت یک ماده را که ناشی از پراکنده شدن الکترون‌های رسانش از جهت شارش، به سبب برخوردی است که آن الکترون‌ها با اتم‌های مرتعش و ناخالصی‌ها انجام می‌دهند، با طولی که طول پراکندگی نامیده می‌شود، توصیف کرد. وقتی ابعاد یک جامد با یک یا چند تا از این طول‌های مشخصه که خیلی از آنها در محدوده نانومتر هستند قابل مقایسه می‌شود، مفاهیم اساسی فیزیک و شیمی تغییر می‌کند. یکی از مهمترین مثال‌ها در این زمینه پدیده‌ای است که وقتی اندازه یک ماده نیمه‌رسانا از مرتبه طول موج الکترون‌ها یا حفره‌هایی که حامل جریان‌اند می‌شود، روی می‌دهد، در این حالت ساختار سیستم کاملاً تغییر می‌کند. این مطلب اساس نقطه کوانتومی است که کاربرد نسبتاً تکامل یافته‌ای از نانو فناوری است.

هدف ما در این فصل معرفی مختصری از کربن و ساختارهای آن می‌باشد. برای این منظور ابتدا انواع مختلف پیوندهایی را که اتم کربن در ساختارهای گوناگون از خود نشان می‌دهد را معرفی خواهیم کرد. سپس در ادامه یکی از ساختارهای عنصر کربن به نام گرافین را که از سال 2005 به بعد مورد توجه بسیار قرار گرفته معرفی می‌کنیم و روی خواص و روش‌های جداسازی آن بحث خواهیم نمود.

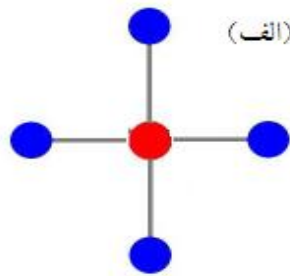
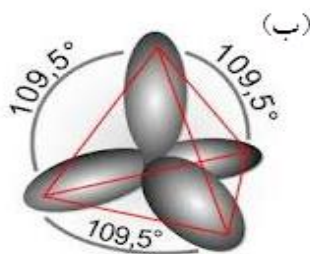
۱-۱) ساختارهای کربنی

عنصر پایه همه ساختارهای کربنی^۱، کربن می‌باشد که یکی از عناصر حیاتی شناخته شده برای بشر است. این عنصر در همه بافت‌های موجودات زنده حضور دارد. همچنین در ساختارهای گوناگونی مثل کربن 60، الماس و گرافیت که از آن‌ها به عنوان ساختارهای کربنی نام برده می‌شود، یافت می‌شود.

قابل ذکر است که خواص فیزیکی ساختارهای کربنی به چگونگی پیوندهایی که اتم‌های کربن در آن‌ها برقرار می‌کنند، بستگی دارد. به عنوان مثال الماس بسیار شفاف می‌باشد در حالی که گرافیت سیاه است و پیوند بین لایه‌های گرافیت به قدری سست است که به آسانی وبا کشیدن آن روی یک سطح معمولی (به صورت توده‌ای) از هم جدا می‌شود. همچنین الماس در مقایسه با گرافیت که از رساناهای خوب محسوب می‌شود، رسانایی الکتریکی بسیار پایینی دارد. در واقع شکل‌ها و خواص گوناگون این مواد، به علت انواع پیوندهای مختلفی است که عنصر کربن از خود نشان می‌دهد.

¹ Carbon allotropes

برای درک ماهیت پیوند مولکولی لازم است ساختار الکترونی اتم کربن را مورد بحث و بررسی قرار دهیم. کربن دارای شش الکترون است که در ترازهای دارای پایین‌ترین انرژی اتم کربن توزیع شده‌اند. زمانی که در یک مولکول، کربن با اتم‌های دیگر پیوند برقرار می‌کند، ساختار آن به صورت $(1s)^2, (2s)^2, (2p_x), (2p_y), (2p_z)$ مشخص می‌شود. پایین‌ترین تراز انرژی $1s$ با عدد کوانتومی $N=1$ ، دارای یک الکترون با اسپین‌های پادموازی است. توزیع بار الکترون در حالت S ، کره‌ای متقارن حول هسته است. همان‌طور که می‌دانیم این الکترون‌های $1s$ در پیوند شیمیایی شرکت نمی‌کنند. چهار الکترون بعدی در حالت انرژی $N=2$ هستند که یکی از آن‌ها در اوربیتال متقارن S و سه‌تای دیگر در اوربیتال‌های p_x, p_y, p_z می‌باشند. اوربیتال‌های P توزیع‌های بار خیلی جهت یافته‌ای دارند و عمود برهم قرار گرفته‌اند. اوربیتال S خارجی همراه با سه اوربیتال P ، پیوندهای شیمیایی کربن با دیگر اتم‌ها را شکل می‌دهد. توزیع بار مربوط به این اوربیتال‌ها با توزیع بار هر اتم دیگری که با کربن پیوند خورده است، همپوشانی می‌کند. در واقع می‌توان تصور کرد که بار الکترون بین دو اتم یک پیوند، مانند چسبی اتم‌ها را در کنار هم نگه می‌دارد. بر اساس این تصور متان CH_4 باید ساختاری مانند آنچه در شکل (۱-۱ الف) نشان داده شده است، داشته باشد؛ در این شکل پیوند-های $H-C$ در زوایای قائم نسبت به هم قرار گرفته‌اند. در هر حال، متان این پیکربندی را ندارد، بلکه دارای ساختار چهار گوشه است و پیوندهای کربن در آن با هم زوایای $109^\circ 30'$ می‌سازند، همان‌طور که در شکل (۱-۱ ب) نشان داده شده است.



شکل (۱-۱): (الف) ساختار متان CH_4 با فرض اینکه اوربیتال‌های ظرفیت کربن اوربیتال‌های p_x, p_y, p_z خالص هستند؛ (ب) ساختار اتمی CH_4 که با هیبریداسیون sp^3 توضیح داده می‌شود.

تفسیر این وضعیت در نظریه هیبریداسیون^۱ نهفته است. در اتم کربن، فاصله انرژی بین تراز $2S$ و ترازهای $2P$ خیلی کم است و این ویژگی اجازه تشکیل ترکیبی از تابع موج $2S$ با یک یا چند تابع موج $2P$ را می‌دهد. می‌توان تابع موج بهنجار نشده ψ در حالت ظرفیت را با عبارت زیر مشخص کرد.

$$|\psi\rangle = |s\rangle + \lambda |p\rangle \quad (1-1)$$

¹ hybridization

که در آن P نمایانگر ترکیبی از اوربیتالهای P_i است. با این هیبریداسیون، جهت لب^۱های P و زوایای بین آنها تغییر می‌کند. زوایا به ترکیب نسبی λ ی حالت‌های P با حالت S بستگی خواهند داشت. زوایای پیوند کربنی در الماس 109° و در گرافیت و بنزن 120° است.

حال قبل از آنکه به بحث درباره‌ی انواع گوناگون پیوندهای هیبریدی کربن بپردازیم لازم به ذکر است یادآوری کنیم که اتم کربن در مجموع دارای شش الکترون می‌باشد که دوتای آنها پوسته داخلی، یعنی اوربیتال $1s$ را اشغال می‌کنند و چهار الکترون باقیمانده، تراز ظرفیت که شامل اوربیتال-های $2s$ و $2p$ می‌باشد، را پر می‌کنند. لذا با توجه به این مطالب، در حالت برانگیخته، چهار حالت معادل $\langle 2s \rangle$ ، $\langle 2p_x \rangle$ ، $\langle 2p_y \rangle$ و $\langle 2p_z \rangle$ وجود خواهد داشت. به این ترتیب برهمکنش حالت $\langle 2s_i \rangle$ با حالت‌های $\langle 2p_i \rangle$ ، n هیبرید sp^n نامیده می‌شود که نقش بسزایی در پیوندهای کوالانسی دارد. سه نوع هیبریداسیون در جدول (۱-۱) مشخص شده است. بنابراین در ادامه انواع مختلف هیبریداسیون کربن را توضیح خواهیم داد.

جدول ۱-۱: انواع هیبریداسیون sp^n ، زوایای پیوند و نمونه‌هایی از مولکول‌های مربوطه

نوع هیبریداسیون	قطری sp	سه گوش sp^2	چهار وجهی sp^3
اوربیتال‌های مورد استفاده برای هیبرید	s, p_x	s, p_x, p_y	s, p_x, p_y, p_z
مثال	C_2H_2	C_2H_4	CH_4
مقدار λ	1	$2^{1/2}$	$3^{1/2}$
زاویه پیوند	180°	120°	$109^\circ 30'$

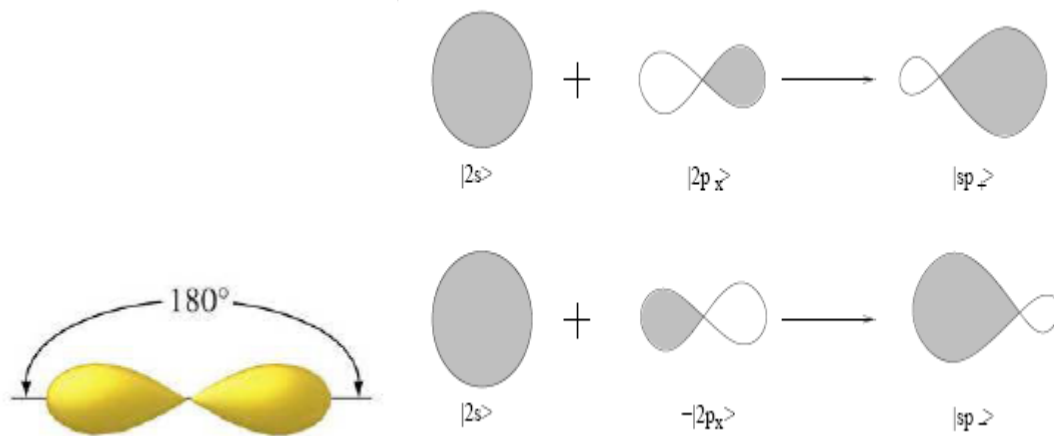
¹ lob

SP هیبرید (۱-۱-۱)

برهم‌نهمش اوربیتال یا حالت $|2S\rangle$ با یکی از اوربیتال‌های $2P$ به پیوند هیبریدی SP می‌انجامد. به عنوان مثال برهم‌نهمش حالت $|2S\rangle$ و $|2P_x\rangle$ به دو حالت متقارن و پادمقارن که به ترتیب با $|SP_+\rangle$ و $|SP_-\rangle$ مشخص می‌شوند منجر می‌شود:

$$\begin{aligned} |SP_+\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|2S\rangle + |2P_x\rangle) \\ |SP_-\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|2S\rangle - |2P_x\rangle) \end{aligned} \quad (۲-۱)$$

در حالتی که ترکیب متقارن است، سطح انرژی با نزدیک شدن اتم‌های کربن به یکدیگر پایین‌تر از حالتی است که اتم‌ها از یکدیگر جدا هستند، از این رو این حالت، پیوندی نامیده می‌شود. درحالی‌که در ترکیب پادمقارن سطح انرژی برای حالتی که اتم‌ها از هم فاصله‌ی زیادی دارند، افزایش می‌یابد و ترازهای پادپیوندی بوجود می‌آیند همان‌طور که در شکل (۲-۱) نشان داده شده است. باید توجه داشت که در این فرایند دو حالت $|2P_y\rangle$ و $|2P_z\rangle$ همچنان بدون تغییر باقی می‌مانند.



شکل (۲-۱): نمایش شماتیک هیبرید sp . در سمت راست چگالی ابر الکترونی اوربیتال‌های $2s$ و $2p$ نشان داده شده است و در نتیجه این مجموع چگالی ابر الکترونی مربوط به پیوند های هیبریدی مشخص است [۲۰].

بدیهی است که ابرالکترونی اوربیتال‌های هیبریدی که به شکل دمبل می‌باشند برای حالت $|SP_+\rangle$ از سمت $+x$ و برای حالت $|SP_-\rangle$ از سمت $-x$ گسترده‌تر است. در واقع این نوع از هیبریداسیون به تشکیل مولکول‌هایی نظیر $H-C \equiv C-H$ می‌انجامد که در نتیجه همپوشانی اتم-

های مجاور در آن، پیوندهای کوالانسی صورت می‌گیرد. لازم به یادآوری است که به خاطر اینکه در هیبریداسیون sp تنها اوربیتال‌های $2P$ مشارکت دارند، دو اوربیتال $|2P_x\rangle$ و $|2P_y\rangle$ که دست نخورده باقی می‌مانند مسئول تشکیل پیوندهایی موسوم به پیوند π می‌باشند که بسیار سست‌تر از پیوندهای کوالانسی σ هستند.

۲-۱-۱) گرافیت و هیبرید sp^2

در هیبرید sp^2 پیوندهای کوالانسی از نوع پیوندهایی هستند که در صفحات گرافیت مشاهده شده است. این پیوندها با یکدیگر زاویه 120° درجه می‌سازند. پیوند هیبریدی sp^2 از برهم‌نش یک اوربیتال $2S$ و دو اوربیتال $2P$ که می‌توانند هر کدام از حالت‌های $|2p_x\rangle$ ، $|2p_y\rangle$ و $|2p_z\rangle$ باشند، تشکیل یافته‌است. از این رو حالت‌های هیبریدی مختلف sp^2 با روابط زیر داده می‌شوند:

$$\begin{aligned} |SP_1^2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}}|2S\rangle - \sqrt{\frac{3}{2}}|2P_y\rangle \\ |SP_2^2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}}|2S\rangle - \sqrt{\frac{3}{2}}(|2P_x\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|2P_y\rangle) \\ |SP_3^2\rangle &= -\frac{1}{\sqrt{3}}|2S\rangle - \sqrt{\frac{3}{2}}(|2P_x\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|2P_y\rangle) \end{aligned} \quad (3-1)$$

همان‌گونه که در شکل (۳-۱) می‌بینیم، حالت‌هایی که توسط این نوع اوربیتال‌ها داده می‌شوند در صفحه xy قرار می‌گیرند و با یکدیگر زاویه 120° می‌سازند. اوربیتال باقیمانده $2P_z$ که عمود بر صفحه xy است به سبب همپوشانی سربه سر با اوربیتال P_z اتم‌های مجاور که توسط پیوندهای قوی کوالانسی به هم متصل هستند، پیوند ضعیف π را می‌سازند. مثال آشنا برای این مورد مولکول بنزن است که اتم‌های کربن آن در گوشه‌های یک شش ضلعی جای گرفته‌اند. ماده دیگری که در آن هیبریداسیون نقشی اساسی بازی می‌کند، گرافیت است که از شمار بسیار زیادی لایه‌های مختلف که در یک شبکه لانه زنبوری آرایش یافته، تشکیل شده است. به طوری که این لایه‌ها به سبب وجود پیوندهای سست مابین آن‌ها، به آسانی (البته به صورت توده‌ای) از هم جدا می‌شوند. در ادامه آشکار خواهد شد که رسانندگی الکتریکی و گرمایی مشاهد شده برای گرافیت به سبب وجود همین پیوندهای سست می‌باشد.

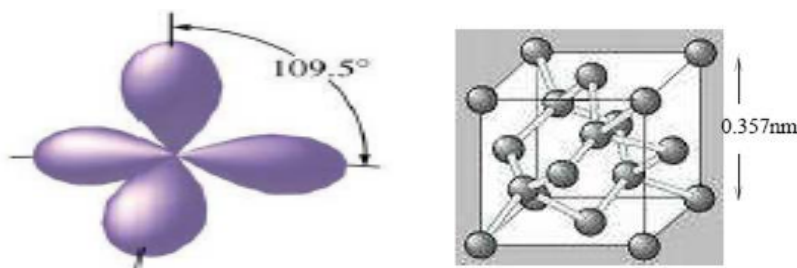


شکل (۳-۱): نمایش شماتیک هیبرید sp^2 . ساختار لانه زنبوری گرافین مانند ساختار شش ضلعی مولکول بنزن است با این تفاوت که اتم‌های هیدروژن جای خود را به اتم‌های کربن داده‌اند [۲۰].

۳-۱-۱) الماس و هیبرید SP^3

ترکیب اوربیتال‌های $2S$ با هر سه اوربیتال $2P$ به تشکیل هیبرید SP^3 می‌انجامد که از چهار اوربیتال دمبلی شکل، واقع در گوشه‌های یک چهاروجهی که با یکدیگر زاویه 109.5 درجه می‌سازند، تشکیل شده است. یک مثال آشنا برای چنین هیبریداسیونی، متان است که هر چهار اوربیتال آن در پیوندهای کوالانسی با اتم هیدروژن سهیم می‌باشند. شبکه الماس همان‌طور که در شکل (۴-۱) نشان داده شده است از دو شبکه مکعبی مرکز پر (fcc) با ثابت شبکه 0.365 نانومتر تشکیل شده است.

حال پیش از خاتمه این مبحث لازم به یادآوری است که با وجود اینکه هسته اصلی تمام ساختارهای کربنی عنصر کربن است، این ساختارها مانند گرافیت و الماس از نظر فیزیکی خواص بسیار متفاوتی را نشان می‌دهند. همچنان که اشاره شد گرافیت یک ماده بسیار نرم است در حالی که الماس به سبب وجود پیوندهای قوی کوالانسی یکی از سخت‌ترین مواد موجود در طبیعت می‌باشد. در واقع به دلیل مشارکت تمامی چهار الکترون ظرفیت کربن در تشکیل پیوندهای σ ، الکترون‌های P_z الماس برخلاف الکترون‌های P_z گرافیت، جایگزیده نمی‌باشند و از این رو رسانندگی گرافیت بیشتر از الماس می‌باشد، به همین دلیل الماس جزء عایق‌های بسیار خوب محسوب می‌شود.



شکل (۴-۱): شکل سمت چپ هیبرید sp^3 که با ساختار چهار وجهی که با هم زاویه 109.5 درجه می‌سازند را نشان می‌دهد و شکل سمت راست ساختار بلوری الماس را نشان می‌دهد [۲۰].

۲-۱) گرافین

از زمان اختراع نانولوله‌های^۱ کربنی در سال 1991 [۱]، تحقیق درباره سیستم‌های کربنی بخصوص گرافیت آرایش یافته در شش ضلع، بیشتر شده‌است. با وجود اینکه این سیستم از لحاظ بررسی‌های نظری بسیار متنوع است اما بسط گرافین حدود یک دهه بعد از سال 2003 اتفاق افتاده- است. از زمانیکه گروه نووسلوف^۲ و گییم^۳ ساخت گرافیت تک‌لایه و چندلایه را گزارش کردند [۲]. بعد انجام این کار مطالب نشریات در زمینه ساختارهای مبنی بر گرافین گسترش یافت. بیشترین تمرکز تحقیقات روی ساختارهای گرافین، با چیزی بنام فرمیون دیراک^۴ مرتبط است. باند انرژی^۵ گرافین در انرژی‌های پایین مخروطی است که آشکارا به چگالی حالت ثابت اشاره دارد، سرعت گروه ثابت به رفتار فوتون‌ها یا نوترینوها وابسته است و همچنین به تقارن الکترون-حفره نیز وابسته می‌باشد. این سرعت گروه ثابت بطور تجربی مورد تأیید قرار گرفته است. از دیگر خصوصیات گرافین فاقد جرم بودن باند انرژی گرافین در انرژی‌های پایین است که این خصوصیت منجر به کشف واقعی خصوصیتی شد که هرگز در گذشته دیده نشده بود. بنابراین در سال 2003، زمانی که بسیاری از خواص جالب گرافین پیشگویی و مشاهده شد، توانستند این خصوصیات را به باندهای انرژی خطی "دیراک" نسبت دهند، از جمله این خواص می‌توان به اثر کوانتوم‌هال نیمه صحیح [۳و۴]، رسانایی محدود حامل‌های بار صفر [۳] و پیشگویی‌های تقریباً کامل شارندگی [۵] که معدودی از خواص گرافین است، اشاره نمود.

ضریب رسانندگی کلی گرافین مثل پدیده‌های دیگر قابل توجه است. این ضریب بطور مستقیم از پراکندگی خطی انرژی گرافین به دست می‌آید. همان‌طور که قبلاً ذکر شد، زیرنوارهای^۶ خطی بر یک چگالی حالت ثابت اشاره می‌کنند و همچنین با عناصر ماتریس انتقال سازگارند. به این معنی که تا زمانی که تقریب دیراک برقرار است، ضریب رسانندگی یک مقدار ثابت دارد. مقدار رسانندگی کلی تک‌لایه گرافین، $\sigma_0 = e^2/4\hbar$ است. این نتایج به آسانی با روش‌های مختلفی به دست می‌آیند. در فرمول نویسی ویژه کوبو^۷ این نتایج برای یک سیستم، بدون در نظر گرفتن برهمکنش الکترون-الکترون به دست می‌آید. انحراف از رسانندگی کلی به خاطر تغییر در هندسه گرافین [۷و۶] و همچنین به خاطر حضور میدان انرژی [۸ و ۹] و شدت میدان [۱۰ و ۱۱] رخ می‌دهد.

از دیگر دلایلی که گرافین را به موضوع اول پژوهش‌ها در جهان مبدل کرده است، می‌توان به چند مورد زیر اشاره کرد:

(۱) پتانسیل کاربردی که گرافین در کاربردهای نانو الکترونیک دارد.

(۲) قابلیت کنترل چگالی حامل‌های بار در گرافین [۱۲].

¹ nanotubes

² Novoselov

³ Geim

⁴ Dirac

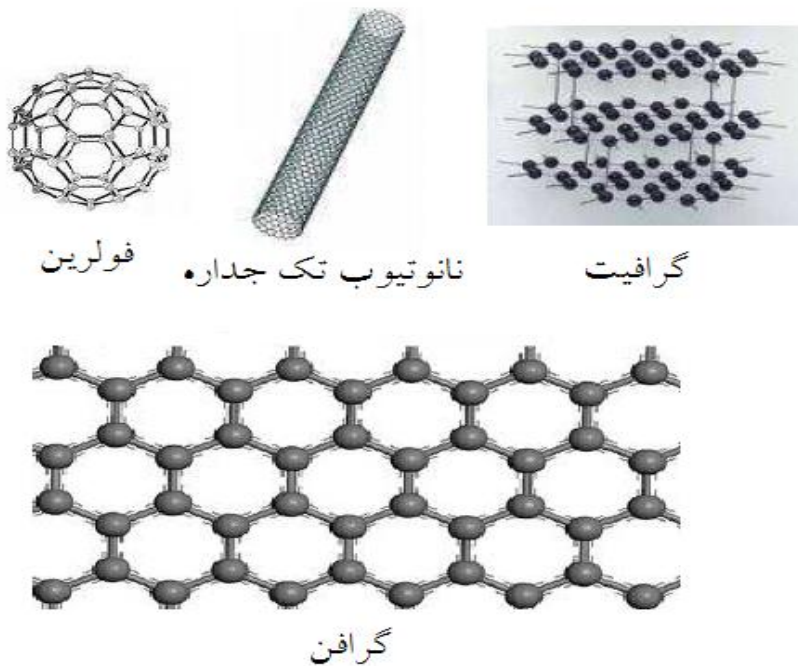
⁵ bandstructure

⁶ subbands

⁷ Kubo

۳) انجام آزمایش‌هایی که در فیزیک انرژی بالا به سبب نیاز به شتابدهنده‌های پیشرفته امکان پذیر نیست، در گرافین وجود دارد. یکی از مسائلی که امکان آزمایش آن به همین دلیل وجود ندارد مسئله‌ای با عنوان پارادوکس کلین^۱ است. مطابق این پارادوکس ذرات نسبیتی قادرند از یک سد الکتروستاتیکی با ارتفاع بینهایت عبور نمایند. در انتهای این فصل، این پارادوکس به تفصیل بیان می‌شود.

تایید نظریه‌های قبلی مبنی بر وجود حامل‌های بدون جرم در گرافیت تک‌لایه می‌باشد که اولین بار با مشاهده اثر غیرعادی هال^۲ در گرافین رخ داد.



شکل (۱-۵): نمایش ساختارهای کربنی به ویژه گرافین

حال متذکر می‌شویم امروزه قطعات الکترونیکی ساخته شده از سیلیکون که از نظر کوچکی ابعاد به حد نهایی خود رسیده‌اند از گرافین که نازک‌ترین ماده شناخته شده عالم است و ضخامتی تنها به اندازه شعاع یک اتم کربن دارد، بزرگ‌تر هستند. جالب است که از دیدگاه نظری نیز گرافین توجه زیادی را به خود جلب کرده است، به خاطر اینکه از نظر تئوری تا مدت‌ها فرض بر این بود که هیچ کریستالی در دو بعد نمی‌تواند به حالت پایدار وجود داشته باشد و بایستی ناپایدار باشد، تا اینکه در سال ۲۰۰۴ در دانشگاه منچستر^۳ اولین بلور گرافین ساخته شد. همه می‌دانستند که اگر گرافین روی هم توده شود یک کریستال سه بعدی بنام گرافیت به دست می‌آید، اما کسی امید نداشت که بتوان تک‌لایه‌ای از گرافیت را جدا کرد، پس از نظر تئوری می‌بایست ناپایدار می‌بود، چرا که تا پیش از این

^۱ Klein Paradox

^۲ Unconventional quantum Hall effect

^۳ Manchester

وجود یک بلور دوبعدی به واسطه برخی نظریه‌ها مبنی بر اینکه یک بلور دو بعدی در فضای آزاد نظم بلوری بلند برد خود را از دست می‌دهد (از این رو به سبب افت و خیزهای گرمایی، در دمای بسیار کم اما متناهی، ذوب می‌شود) مورد تردید جدی بوده است. به هر حال موفق به ساخت اولین ساختار دوبعدی یافت شده در طبیعت شدند که پایداری بسیار بالایی نیز دارد. گرافین را روی ورقه‌هایی به قطر 30 اینچ^۱ می‌توان بطور انبوه تولید کرد که یک دستاورد بسیار با ارزش صنعتی است چون قیمت تمام شده آن بسیار پایین است و تقریباً همه کاری که با نیمه هادی‌های قدیمی مثل سیلیکون^۲، ژرمانیم^۳ و گالیم آرسناید^۴ می‌توان انجام داد، امیدواریم در آینده‌ای نزدیک بتوان با گرافین به خوبی انجام داد.

یکی دیگر از جنبه‌های جالب توجه گرافین این است که در برانگیختگی‌های کم انرژی، گرافین مانند ذرات نسبیتی رفتار می‌کند و از این رو امکان انجام آزمایش برخی از مسائل نظریه میدان-های کوانتومی مثل پارادوکس کلین در گرافین وجود دارد. به بیان دقیق‌تر، در برانگیختگی‌های کم انرژی، گرافین مانند فرمیون‌های بدون جرم دیراک رفتار می‌کند. خصوصیتی که تمام ذرات بنیادی بدون جرم شناخته شده در طبیعت، فاقد آن می‌باشند.

بنابراین گرافین را می‌توان پلی در نظر گرفت که فیزیک انرژی بالا را به فیزیک ماده چگال^۵ پیوند می‌دهد و از این رو می‌تواند پژوهشگران را هرچند با گرایش‌های مختلف، به سوی خود متوجه کند.

۱-۲-۱) ساختار پیوندی گرافین

در گرافین شبکه شش ضلعی لانه‌زنبوری داریم که هر سلول واحد آن از دو زیر شبکه مثلثی^۶ A و B تشکیل یافته است شکل (۱-۶ الف). پس از ادغام کردن این دو شبکه، ساختاری به دست می‌آوریم که به شبکه گرافین معروف است. این شبکه براوه^۷ نیست زیرا دو نقطه مختلف در شبکه گرافین که متناظر با دو اتم کرین مجاور است را نمی‌توان با ترکیب خطی از بردارهای شبکه به هم وصل نمود. ساختار پیوندی گرافین دارای شش نقطه دیراک است که در نقاط K و K' مشخص شده‌اند شکل (۱-۶ ب).

¹ inch

² Si

³ Ge

⁴ GaAs

⁵ Condensed matter

⁶ Triangular lattices

⁷ Bravais lattices