بسم الله الرحمن الرحيم

دانشکده علوم پایه

بررسی خواص اپتیکی گرافین دو لایه

نگارش:

لیلا یونسی

استاد راهنما: جناب آقای دکترمهدی سعادت

استاد مشاور: جناب آقای دکتر ایوب اسماعیل پور

پایان نامه برای دریافت درجه‌ی کارشناسی ارشد

در رشته فیزیک حالت جامد

دی ماه۱۳۹۲

بسمه تعالی

مدیریت تحصیلات تکمیلی

تعهدنامه اصالت اثر

اینجانب **لیلایونسی** متعهد می‌شوم که مطالب مندرج در این پایان‌نامه/ رساله، حاصل کار پژوهشی اینجانب است و دستاوردهای پژوهشی دیگران که در این پژوهش از آن‌ها استفاده شده است، مطابق مقررات ارجاع و در فهرست منابع و مآخذ ذکر گردیده است. این پایان‌نامه/ رساله قبلاً برای احراز هیچ مدرک هم‌سطح یا بالاتر ارائه نشده است. در صورت اثبات تخلف (در هر زمان) مدرک تحصیلی صادر شده توسط دانشگاه از اعتبار ساقط خواهد شد.

کلیه‌ی حقوق مادی و معنوی این اثر متعلق به دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی[1] است.

لیلایونسی

امضاء

۱- تهران- لویزان- کدپستی ۱۶۷۸۸- صندوق پستی ۱۶۳- ۱۶۷۸۵- تلفن ۹-۲۲۹۷۰۰۶۰ (داخلی۲۳۴۷)- نمابر ۲۲۹۷۰۰۰۳- پست الکترونیکی: sru@sru.ac.ir

شماره: ۹۴۳/۱٤
تاریخ: ۹۳/۵/۲۷
پیوست:

دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی

بسمه تعالی

صورتجلسه دفاع پایان‌نامه تحصیلی دوره کارشناسی ارشد

با تأییدات خداوند متعال و با استعانت از حضرت ولی عصر (عج) جلسه دفاع از پایان‌نامه کارشناسی ارشد خانم لیلا یونسی بروجنی رشته فیزیک حالت جامد تحت عنوان «بررسی خواص اپتیکی گرافین دو لایه» در تاریخ ۱۳۹۲/۱۰/۲۵ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی برگزار گردید و نتیجه به شرح ذیل می‌باشد.

■ قبول (با درجه ...عالی... امتیاز ۱۹/۵) ■ دفاع مجدد ■ مردود

۱. عالی (۲۰-۱۹)

۲. بسیار خوب (۱۸/۹۹-۱۸)

۳. خوب (۱۷/۹۹-۱۶)

۴. قابل قبول (۱۵/۹۹-۱۴)

۵. غیرقابل قبول (کمتر از ۱۴)

اعضاء	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء
استاد راهنما	دکتر مهدی سعادت	استادیار	
استاد مشاور	دکتر ایوب اسماعیل پور	استادیار	
داور داخلی	دکتر جاوید ضمیر انوری	استادیار	
داور خارجی	دکتر غلامرضا جعفری	دانشیار	
نماینده تحصیلات تکمیلی دانشگاه	دکتر جاوید ضمیر انوری	استادیار	

دکتر ایوب اسماعیل پور
رئیس دانشکده علوم پایه

تهران، لویزان، کد پستی:۱۵۸۱۱-۱۶۷۸۸
صندوق پستی: ۱۶۳-۱۶۷۸۵
تلفن: ۹-۲۲۹۷۰۰۶۰ فکس: ۲۲۹۷۰۰۳۳
Email:sru@sru.ac.ir
www.srttu.edu

باسپاس از:

استادان دلسوز و مهربانم آقایان دکتر ایوب اسماعیل پور و دکتر مهدی سعادت، استادانی که برایم زندگی، بودن و انسان بودن را معنا کردند...

واگر قابل تقدیم باشد، تقدیم به

پدر و مادر عزیزم

همسر، خواهر و برادر دوست داشتنی ام

که تا ابد تاج افتخاری بر سرم هستند.

چکیده

در این پایان نامه به بررسی خواص اپتیکی گرافین دو لایه می پردازیم.

درفصل اول با بررسی مفاهیم پایه در مورد گرافین یک لایه،نحوه ی شکل گیری گرافین، ساختار نواری،پراکندگی انرژی، توابع موج،تایت باندینگ در شبکه ی شش گوشه ی گرافین، چگالی حالات ودر نهایت رسانندگی گرافین یک لایه، یک دید کلی نسبت به کارهایی که باید درمورد گرافین دو لایه انجام دهیم پیدا می کنیم وسپس در فصل های بعدی همان مفاهیم فصل اول را به صورت گسترده تربه گرافین دو لایه تأمین می دهیم.

گرافین دو لایه به دو دسته تقسیم می شود:۱)دولایه ی برنال (AB)و ۲)گرافین دولایه ی AA،که در فصل دوم گرافین دو لایه ی توده ی AB رابررسی میکنیم و فصل سوم رابه بررسی خواص اپتیکی ورسانندگی گرافین دو لایه ی توده ی AA اختصاص می دهیم.

دربررسی رسانندگی برای هر دونوع گرافین،رسانندگی طولی ورسانندگی عمودی مورد بحث قرار می گیرند به طوریکه با استفاده ازرابطه ی بین هامیلتونی توابع موج وتابع گرین،عناصر ماتریس تابع گرین را می یابیم، سپس با توجه به رابطه ی میان تابع گرین وتابع طیفی عناصر ماتریس تابع طیفی را یافته ودر نهایت با جایگذاری عناصر مورد نیاز تابع طیفی در فرمول رسانندگی،رسانندگی طولی یا عمودی را بدست می آوریم که در انتهای هر فصل با ارائه طرح هایی کارهای تحلیلی با کارهای عددی مقایسه شده اند .

کلمات کلیدی: گرافین، رسانندگی، تابع گرین، تابع طیفی

فهرست مطالب:

عنوان	شماره صفحه
چکیده	۳
فصل اول: گرافین تک لایه	
مقدمه	۵
۱-۱: آزمون (محک) اتمی گرافین	۱۰
۱-۲: شکل گیری گرافین	۱۳
۱-۳: تایت بایندینگ در شبکه لانه زنبوری	۱۵
۱-۳-۱ : پراکندگی انرژی	۲۱
۱-۳-۲ : توابع موج	۳۳
۱-٤ : چگالی حالات	۳۷
۱-۵ : رسانندگی	٤۰
فصل دوم: گرافین دو لایه توده AB	
۲-۱: پراکندگی انرژی	۵۸
۲-۲ : رسانندگی	٦۲

۲-۲-۱ : رسانندگی طولی ٦٣

۲-۲-۲ : رسانندگی عمودی ۷۲

فصل سوم: گرافین دو لایه توده AA

۳-۱ : پراکندگی انرژی ۸۰

۳-۲: رسانندگی ۸۳

۳-۲-۱: رسانندگی طولی ۸۳

۳-۲-۲: رسانندگی عمودی ۹۷

۳-۲-۳: گرافین دو لایه ی توده ی AA با یک پیش ولت ۱۰۰

پیوست(الف) ۱۰۲

پیوست(ب) ۱۰۳

پیوست(پ) ۱۰٦

منابع و مأخذ ۱۱۳

فصل اول

گرافین تک لایه

مقدمه

کربن چهارمین عنصر فراوان در جهان است و جز جدایی ناپذیر حیات آلی محسوب می شود، قابل فرم گیری به چندین آلوتروپ می باشدکه اغلب در فرم گرافیت و الماس یافت می شود. تفاوت بین ساختار کریستالی این آلوتروپ ها منجر به یک تفاوت وسیعی در خواص فیزیکی شان شده است.

برای مثال گرافیت یک رسانای خوب الکتریسیته است در حالی که الماس رسانندگی کمی دارد، گرافیت به شدت نرم است بنابراین برای ساخت مواد مناسب است در حالی که الماس یکی از سخت ترین مواد شناخته شده می باشد.

حتی ظاهرشان نیز خیلی متفاوت است الماس شفاف است به طوریکه نور را از خودش عبور می دهد، در حالی که گرافیت، مات ، کدر و غیر شفاف است.

ساختار کریستالی گرافیت این چنین است که اتم های کربن به شدت به یکدیگر مقیدند(پیوند بین اتم های کربن قوی است) و اتم های کربن به صورت یک شبکه زنبورعسلی دوبعدی فرم می گیرندکه این در حالت آزاد به عنوان گرافین شناخته شده است.

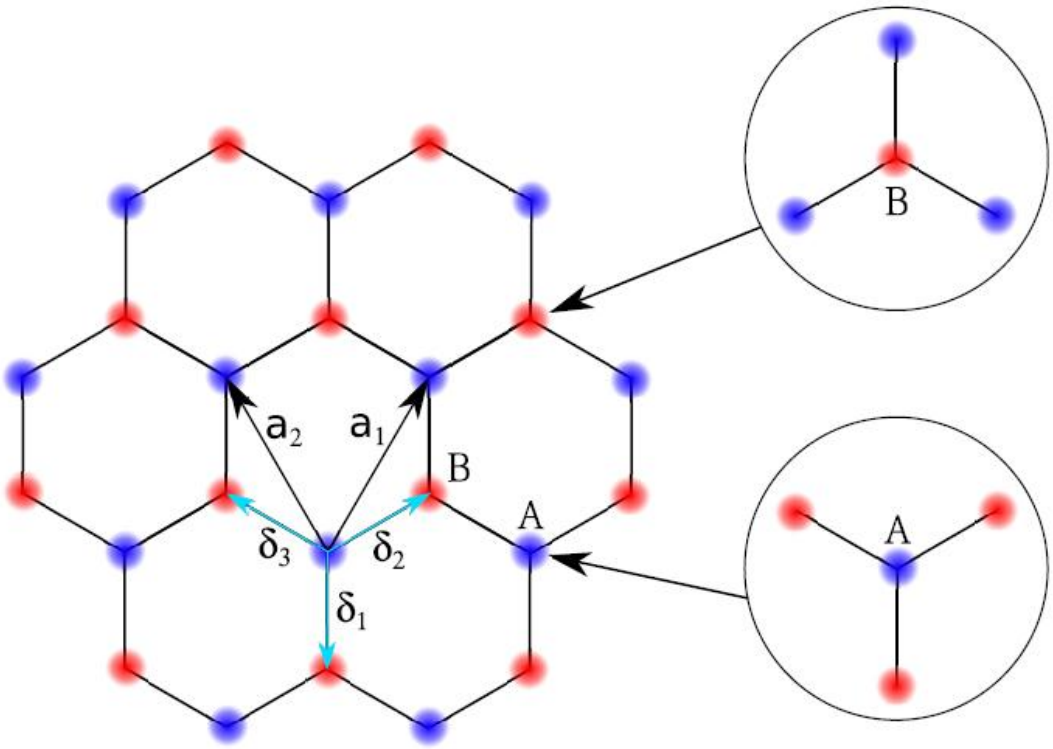
سپس این صفحات به صورت توده و نمونه های حجمی در بالای یکدیگر قرار می گیرند.

اگرچه در مورد گرافین بر این باور بودیم که که از اساس در حالت آزاد ناپایدار است، اما آندره جیم و کنستانتین نول اسلو در سال ۲۰۰٤ میلادی در دانشگاه منچستر با استفاده از آنچه که به عنوان روش نوار اسکاچ شناخته شده است توانستندگرافین را به طور موفقیت آمیزی منزوی کنند.

آن ها برای اینکه گرافیت را مکررا به نمونه های نازک و نازکتر تجزیه کنند از نوار چسب استفاده کردند، سپس نوار را در استون حل کردند و در طی چند مرحله پوسته هایی بر روی قرص سیلیکونی رسوب کردسپس با استفاده از یک میکروسکوپ اپتیکی گرافین شناسایی شد.

به آندره جیم و کنستانتین نول اسلو به خاطر این کارشان در سال ۲۰۱۰ جایزه نوبل اعطا شدو این کشف محرکی بود که منجر به زیاد شدن تحقیق راجع به گرافین شد.

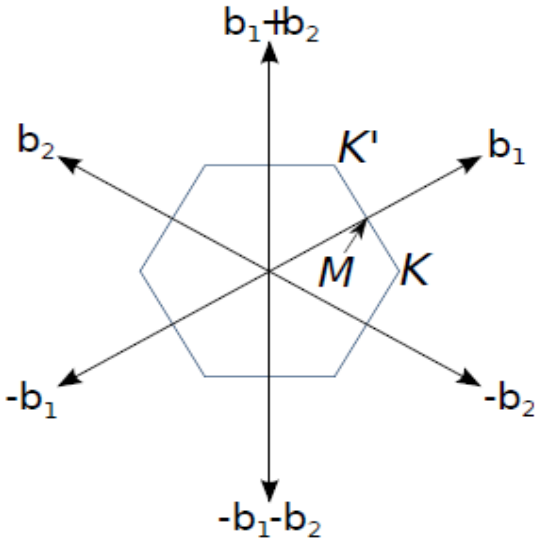
ساختار بلوری گرافین در شکل ۱.۱ نشان داده شده است که یک مثال از یک شبکه براوه با یک پایه دو نقطه ای می باشد. با توجه به شکل می توانیم ببینیم که گرافین شامل دو زیر شبکه ی مثلثی شکل است و بنابراین هرچند هراتم از نظر شیمیایی با اتم های کربن دیگر یکسان است اما این کربن ها از نظر توپولوژی (مکان و موقعیت) تفاوت دارند.



شکل۱-۱:شبکه ی بلوری گرافین بازیرشبکه ی مثلثی شکل

این سایت ها و مکان های غیر هم ارز در شکل به صورت A و B برچسب خورده اند و هر سلول اولیه و اصلی شامل دو اتم کربن و درنتیجه دو باند انرژی است.

اگر معکوس شبکه را در نظر بگیریم یک منطقه بریلوئن شش گوشه خواهیم داشت که شامل دو نقطه K می باشداین دو نقطه به صورت K و K' مشخص شده اند.



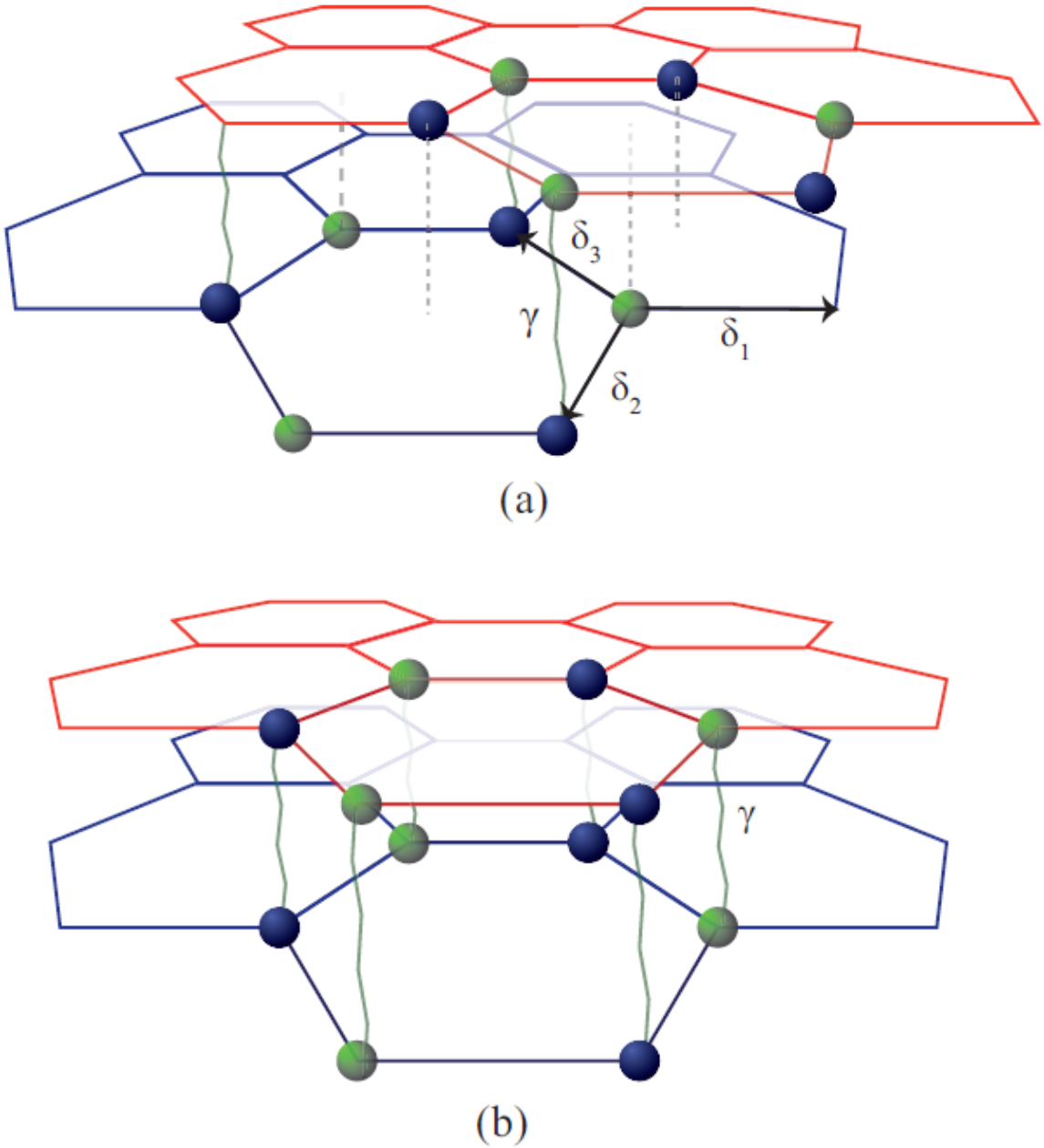
شکل ۱-۲: منطقه ی اول بریلوئن از شبکه ی گرافین

گرافین نه تنها می تواند در حالت آزاد وجود داشته باشد بلکه دو یا تعداد بیشتری لایه می توانند به صورت توده ای بالای یکدیگر قرار بگیرند که به این نوع گرافین، گرافین چند لایه گفته می شود.

به طور عمده دو را وجود دارد که دو لایه گرافین بتوانند یکی بالای دیگری قرار بگیرند.

مثلا گرافیت نوعی گرافین دو لایه است که گرافین برنال یا توده ی AB نامیده شده است که در آن فقط نیمی از اتم های کربن موجود در لایه ی بالایی، بالای نیمی از اتم های کربن موجوددرلایه ی پایینی قرار گرفته اند و نیمی دیگر از جایگاه ها بالای مرکز شش گوشه ای در لایه زیرین می باشند.

فرم دیگری نیز وجود دارد که به توده AA معروف است که در آن اتم ها در یک لایه با دیگر همتاهایشان در لایه ی همسایه کاملا در یک تراز و ردیف قرار دارند و جایگاه های A و B در دولایه، کاملا زیرهم قرار گرفته اند،که در شکل های (a) ۱-۳ و (b) به ترتیب برای توده ی برنال و توده ی AA رسم شده اند.



شکل ۱–۳ : دو روش عمده و اصلی توده سازی گرافین دو لایه (a) : توده ی دو لایه ی AB یابرنال ،(b) : توده ی دو لایه ی AA .

در این پایان نامه به طور ویژه به مطالعه خواص اپتیکی گرافین دو لایه علاقه مندیم.

هنگامی که یک فلز در معرض یک میدان الکتریکی کاربردی قرار می گیرد انتظار می رود که در آن جریان القا شود، هنگامی که نور به یک ماده تابش می کند مقداری از آن منعکس می شود این در حالی است که باقی مانده ی نور یا جذب می شود یا عبور می کند در چنین موقعیتی است که میدان الکتریکی مزبور ، امواج الکترومغناطیسی را به صورت نور منتشر می کند.

چنین آزمایش هایی به عنوان آزمایش های اپتیکی شناخته شده اند و بنابراین این خاصیت ماده را که مشاهده می کنیم رسانندگی اپتیکی نامیده می شود.

یک مثال مشهور از رسانندگی AC ، رسانندگی دروده است که با فرمول بندی زیر داده شده است:

$$\sigma(\Omega) = \frac{\sigma_{DC}}{1 - i\Omega\tau} \qquad (۱-۱)$$

در این جا Ω فرکانس وابسته به فوتون و σ_{DC} رسانندگی DC می باشد.

رسانندگی دروده به درجه یا میزان پراکندگی ویژه ماده $(\frac{۱}{\tau})$ وابسته است.

جزییات بیشتر بحث رسانندگی گرافین تک لایه را در بخش (۱-۵) بررسی خواهیم کرد.

۱-۱: آزمون (محک) اتمی گرافین:

قبل از بررسی خواص اپتیکی گرافین ، با بحث اوربیتال پیوند زنی که به گرافین اجازه می دهد رفتارش این گونه که هست باشد، شروع می کنیم.

کربن ششمین عنصر در جدول تناوبی است که یک نوکلئون دارد که شامل ٦ پروتون و ٦ نوترون می باشد، آرایش الکترونی کربن به شکل زیر می باشد:

$$۱s^۲ ۲s^۲ ۲p^۲$$

این به این معنی است که هنگامی که اوربیتال اولین لایه پر شد، اوربیتال های دومین لایه توسط الکترون ها شروع به پر شدن می کنندکه در اتم کربن در لایه دوم، ۲ الکترون در لایه ۲s و ۲ الکترون در لایه ۲p جای می گیرد. خود اوربیتال p می تواند به ۳ اوربیتال برچسب خورده ی p_x, p_y, p_z شکسته شود که هرسه این اوربیتال ها دمبلی شکل هستند و نسبت به همدیگر در حالت عمودی یا ایستاده قرار دارند.

به طوریکه، این دو اوربیتال لایه دوم درحالت کلی و کاملا پر شامل ۸ الکترون می باشند: $۲s^۲ ۲p^۶$.

این چهار الکترون که در لایه $۲s^۲ ۲p^۲$ اتم کربن قرار دارند الکترون های ظرفیت نامیده می شوند و بنابراین می توانند در فرم و آرایش پیوند های شیمیایی به کار گرفته شوند.

هنگامی یک اتم در پایدارترین حالت خود قرار دارد که اوربیتال های s و p از لایه ی بیرونی تر اتم کاملا توسط الکترون ها اشغال شده باشند.

یک اوربیتال s با عدد کوانتمی l=۰ ، می تواند ۲ الکترون در خود جای دهد، یکی با اسپین بالا و یکی با اسپین پایین ، در حالی که اوربیتال p با عدد کوانتومی l=۰ و m=۰,۱,-۱، ٦ الکترون می تواند داشته باشد، برای هر مقدار m دو الکترون یکی با اسپین بالاو یکی با اسپین پایین.

حال می توانیم ببینیم که یک اتم کربن برای اینکه یک حالت پایدار داشته باشدبه ٤ الکترون دیگر نیاز دارد، کربن ٤ الکترون را می تواند از طریق تشکیل پیوند شیمیایی کوالانسی بدست آورد چراکه اتم کربن با تشکیل پیوند کوالانسی با اتم های دیگر، می تواندا الکترون های ظرفیت آن اتم ها سهم ببرد.

اصل بر هم نهی حالت های کوانتمی بیان می کند که زمانی که یک اوربیتال از یک اتم در مجاورت یک اوربیتال از اتم دیگر است ، ۲ اوربیتال پیوند زنی جدید شکل می گیرد.

دو نوع پیوند برای شکل گرفتن وجود دارد، یک پیون π و دیگری پیوند σ .

در گرافین یک اوربیتال s و دو اوربیتال p ، تحت یک پیوند زنی sp^2 ، یک هندسه مسطح مثلثاتی دارند، این چنین که در نتیجه ۳ اوربیتال حاصل شده در یک صفحه و هرکدام از اوربیتال ها تحت یک زاویه ۱۲۰ درجه نسبت به یکدیگر قرار دارند.

این سه اوربیتال در هنگام همپوشانی با اوربیتال های پیوندزنی مربوط به کربن دیگر، پیوند های σ, σ^* را تشکیل دهند که منجر به موقعیت کنونی هر کربن از گرافین نسبت به ۳ تا از نزدیکترین همسایه هایش می شود. این پیوند ها قوی ترین پیوند شیمیایی کوالانسی هستند، به طوری که آن ها از همپوشانی مستقیم اوربیتال های پیوندی شکل می گیرند.

پیوند σ آن چنان قوی است که ترکیب کربن را پایدار می سازد.

پیوند σ^* برای اوربیتال ها نادیده گرفته شده است زیراکه این پیوند نیازمند انرژی بالا می باشد که الکترون ها نمی توانند به این انرژی های بالا برانگیخته شوند.

هر پیوند σ معمولا به طور کامل با ۲ الکترون با اسپین مثبت اشغال شده اندکه هر الکترون از یک اتم می باشد، به طوری که در گرافین هر اتم کربن تنها به ۳ اتم کربن دیگر متصل شده است.پیون σ برای ۳ الکترون های ظرفیت به حساب می آید.

در اینجا یک اوربیتال p ، p_z ، که پیوند زنی ندارد باقی می ماند که این اوربیتال به طور عمود بر صفحه یا سطح پیوند زنی قرار گرفته است.

هنگامی که این اوربیتال p_z با اوربیتال غیر پیوندی متناظر مربوط به اتم کربن همسایه همپوشانی می کند منجر به تشکیل یک پیوند از پیوند های π ، π^* یا پیوند π و جفت ضد پیوندش می شود که این پیوند ها از پیوند های σ که ناشی از همپوشانی خیلی کمتر بین اوربیتال های p نتیجه شده از جهت گیری موازیشان اند، ضعیف ترند.

بر خلاف پیوند های σ در این پیوند ها یک تفاوت انرژی اندکی بین پیوند های π و π^* وجود دارد و بنابراین در حالی که اوربیتال π در حالت پایه است الکترون ها می توانند به پیوند π^* دسترسی پیدا کنند و این باعث انتقال سریع الکترون بین اوربیتال های π می شود و یک جریان بزرگ ایجاد می شود.

هر اتم یک الکترون را با یک پیوند π به اشتراک می گذارد، که این به عنوان یک حامل بار برای سیستم عمل می کند.

گرافین ۲ لایه از ۲ صفحه این چنینی که یکی بالای دیگری قرار دارد، ساخته شده است که این دو صفحه توسط نیروهای واندروالس به طور ضعیفی به یکدیگر مقید شده اند. برای توضیحات بیشتر به پیوست [الف] **مراجعه فرمایید.**

۱-۲: شکل گیری گرافین

اکنون ما بحث خواهیم کرد که چگونه نمونه هایی از گرافین ساخت و آماده شده اند.

سه روش اصلی و ابتدایی وجود دارد که به وسیله این روش ها گرافین تک لایه و دو لایه و چند لایه ساخته شده است.

اولین روش ورقه ورقه کردن مکانیکی توده گرافیت است. این روش scotch tape نامیده می شود که شامل ورقه ورقه کردن یا پوسته پوسته کردن لایه هایی از یک نمونه ای از گرافیت با استفاده از هریک از دو روش است: ۱) نوار چسب ۲) ورقه ورقه کردن با سایش مکانیکی.سپس نوار را در استون حل می کنند و طی چند مرحله پوسته روی قرص سیلیکونی رسوب می کند . گرافین شناسایی می شود. اثبات شده که این روش مادامی که لایه ها به طور ضعیفی به یکدیگر مقید اند خیلی موثر است. بعد از لایه برداری، تعدادی از لایه ها در یک نمونه، با استفاده از طیف نمایی اپتیکی و رامان تعیین می شوند. این روش برای تولید نمونه هایی که در آن ها گرافین در تماس با یک زیر لایه نیست قابل استفاده است و در تهیه و آماده سازی فیلم هایی با سایز ۱۰μm کاملا قابل اطمینان است.

روش عمده دیگر روش de heer et al نامیده شده که در آن روش بلور های هگزانول سیلیکن کربید ها در خلاَ تا دمای ۱۳۰۰°C گرم می شوند و اجازه می دهند که اتم های سیلیکن تبخیر شوند و در نهایت آن چه که باقی می مان یک غشا یا لایه نازک از گرافین است.

آخرین روش شامل قرار دادن یک گاز هیدروکربن نزدیک یک سطح فویل فلزی است. مولکول های هیدروکربن می توانند تجزیه شوند و سپس اتم های کربن در فلز حل شوند. هنگامی که به فویل کربن اجازه دادند که سرد شود یک فیلم کربن می تواند در سطح شکل بگیرد، سپس با استفاده از قلم زنی شیمیایی فیلم را به یک پلیمر یا زیرلایه ی نیم رسانا انتقال می دهند. این روش موثرترین روش در تولید نمونه هایی با عیب کمتر است و روش برتر معرفی شده. جزئیات بیشتر از این روش را می توانید در مقاله[۱۱] Abergel et al پیدا کنید.

۱-۳ : تایت باندینگ در شبکه لانه زنبوری

حال ما دیگر می دانیم که گرافین چیست و وقت آن رسیده است که به بررسی ریاضیات حاصل از خواص هیجان انگیزی که قبلا به آن ها اشاره شده است بپردازیم. مدل تایت باندینگ یک روش برای محاسبه ی ساختار نوار الکترونی از یک سیستم است که برای یک مجموعه ی تقریبی از تابع موج ها بر پایه بر هم نهی توابع موج برای اتم های مجزا که شبکه آن ها را در بر دارد، استفاده می شود. همانطور که از نامش پیداست، این مدل خواص الکترون هایی را شرح می دهد که شدیدا به اتمی که ازآن آمده اند و با پتانسیل فراهم شده توسط دیگر اتم ها تعاملات محدودی دارند.

در این حالت، تابع موج الکترون خیلی به اوربیتال اتمی اتم آزاد شبیه خواهد بود.

بنابراین مهمترین عنصر مدل، عنصر های ماتریس بین اتمی اند که برای ما با پارامترهای هاپینگ بین و درون لایه ای جایگزین خواهند شد.

در مرجع [۱٤] یک توصیف دقیق می توانید پیدا کنید ولی ما در اینجا فقط یک شرح مختصر را برای شما فراهم می کنیم.

ما محاسبات ریاضیمان را با معرفی اوربیتال های اتمی $\Phi_m(r)$، که ویژه حالات هامیلتونی برای یک اتم مجزا اند (H_{at})، شروع می کنیم.

هنگامی که این اتم در یک بلور قرار گرفت، تابع موج اتمی با جایگاه های مجاور همپوشانی می کند و بنابراین این ها ویژه حالات صحیحی از هامیلتونی بلور کامل نیستند، H.

این همپوشانی برای الکترون های محکمتر که به اتم های مربوط به خودشان مقیدترند کمتر خواهد شد.