بسم الله الرحمن الرحیم

همه امتیازات این پایان نامه به دانشگاه لرستان تعلق دارد. در صورت استفاده از تمام یا بخشی از مطالب در مجلات، کنفرانس ها یا سخنرانی ها، باید نام دانشگاه لرستان (یا استاد یا اساتید راهنمای پایان نامه) و دانشجو با ذکر مأخذ و ضمن کسب مجوز کتبی از دفتر تحصیلات تکمیلی دانشگاه ثبت شود. در غیر این صورت مورد پیگرد قانونی قرار خواهد گرفت.

دانشگاه لرستان

دانشکده علوم پایه

گروه فیزیک

عنوان پایان‌نامه

محاسبه ابتدا به ساکن طیف ELNES لبه K کربن در گرافین

نگارش

نسرین ترابی

استاد راهنما

دکتر مهرداد دادستانی

پایان‌نامه جهت دریافت درجه کارشناسی ارشد

در رشته فیزیک

شهریور ماه ۱۳۹۰

رب زدنی علماً

و عملاً و الحقنی بالصالحین

تقدیم به

مادر مهربانم

و

روان پاک پدرم

تقدیر و تشکر

سپاس خداوند بزرگ را که در تمام مراحل زندگی یاریم نموده و یادش همواره رو سپاس راه زندگیم بوده و می باشد. این رساله ماحصل تحقیقاتی است که در زمینه فیزیک محاسباتی به عمل آمده است و نتیجه راهنمائیهای ارزشمند استاد گرامی جناب آقای **دکتر مهرداد داستانی** می باشد. استادی که نه تنها در جنبه های مختلف علمی بلکه در اخلاق و عمل از نمونه های بارز یک استاد متعهد است. لذا ضمن تشکر و قدردانی از این شخصیت گرامی، از آقایان **دکتر رضا پیوند** و **دکتر علی بهاری** که زحمت مطالعه و داوری این پایان نامه را تقبل نمودند کمال تشکر و قدردانی را دارم. از اساتید محترم گروه فیزیک دانشگاه لرستان و دانشگاه زنجان که بر دانش و تجربیاتم افزودند نیز صمیمانه سپاسگزارم. همچنین از دوستان عزیزم در آزمایشگاه شبیه سازی سرکار خانم ها: **آذین زینی وند**، **بشری کیانی صدر**، **هاجر نجاتی پور**، **شیرین ناجو** و آقای **مهرابی** و سایر دوستان و همکلاسیها به خاطر کمک های ارزشمندشان تقدیر و تشکر می نمایم. در پایان از خانواده بسیار عزیزم که همواره مشوق من بوده و در این راه سختی های بسیاری را تحمل نموده اند بی نهایت سپاسگزارم. توفیق روزافزون همگی آنها را از خداوند متعال خواستارم.

نسرین ترابی

شهریور ماه ۱۳۹۰

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

فصل اول: آشنایی با گرافین ۱

مقدمه ۲

۱-۱ کشف گرافین ۳

۱-۲ ناپایداری بلور دوبعدی ۵

۱-۳ ساختار الکترونی گرافین ۶

۱-۴ نمایش اسپینوری گرافین ۱۰

۱-۴-۱ مدل جهش به نزدیک‌ترین همسایه ۱۰

۱-۴-۲استخراج هامیلتونی در انرژی‌های کم ۱۴

۱-۵ خوص الکترونی گرافین ۱۷

۱-۵-۱ اثر کوانتومی هال نامتعارف ۱۷

۱-۵-۲ پارادوکس کلاین ۲۲

۱-۶ کاربردهای گرافین ۲۴

۱-۷ مطالعات انجام شده روی ساختار گرافین ۲۶

فصل دوم: بررسی سیستم‌های بس‌ذره‌ای ۲۸

مقدمه ۲۹

۲-۱ بررسی کوانتومی یک سیستم بس‌ذره‌ای ۳۰

۲-۱-۱ تقریب بورن- اپنهایمر ۳۲

۲-۲ رهیافت تابعی موج ۳۵

۲-۲-۱ نظریه هارتری ۳۵

۲-۲-۲ نظریه هارتری- فوک ۳۷

۲-۳ نظریه تابعی چگالی (DFT) ۳۹

۲-۳-۱ مدل توماس-فرمی ۴۰

۲-۳-۲ قضایای هوهنبرگ-کان ۴۲

۲-۴ معادلات کان-شم ۴۳

۲-۵ تابعی انرژی تبادلی-همبستگی ۴۸
۲-۵-۱ تقریب چگالی موضعی (LDA) ۴۹
۲-۵-۲ تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) ۵۰
۲-۶ روش های حل معادلات کان - شم ۵۱
۲-۶-۱ روش موج تخت (PW) ۵۳
۲-۶-۲ روش امواج تخت بهساخته (APW) ۵۳
۲-۶-۳ روش امواج تخت بهساخته خطی (LAPW) ۵۴
۲-۶-۴ روش امواج تخت بهساخته خطی با پتانسیل کامل (FP-LAPW) ۵۵

فصل سوم: طیف‌سنجی اتلاف انرژی الکترون ۵۶

مقدمه ۵۷
۳-۱ برهمکنش الکترون‌ها با ماده ۵۸
۳-۱-۱ ساختار الکترونی اتم‌ها و جامدات ۵۸
۳-۱-۲ پراکندگی الکترون‌ها توسط اتم‌ها ۶۱
۳-۱-۳ سیگنال‌های اولیه و ثانویه ناشی از فرآیندهای پراکندگی ۶۲
۳-۲ طیف‌سنجی اتلاف انرژی الکترون (EELS) در میکروسکوپ الکترونی عبوری ۶۵
۳-۳ طیف ELNES ۶۷
۳-۳-۱ محاسبه‌ی سطح مقطع پراکندگی دیفرانسیلی مرتبه‌ی دوم ۶۸
۳-۳-۲ تقریب حفره مغزه (core-hole) ۷۲
۳-۴ محاسبات ابتدا به ساکن EELS ۷۴
۳-۵ پهن‌شدگی طیف ۷۵
۳-۶ وابستگی جهت ۷۶

فصل چهارم: طیف ELNES لبه K کربن در گرافین ۷۷

مقدمه ۷۸
۴-۱ روش انجام محاسبات ۷۹
۴-۲ خواص ساختاری گرافین ۸۰

۴-۳ نظریه نواری در جامدات ۸۱
۴-۴ محاسبه ساختار نواری ۸۴
۴-۵ محاسبه طیف ELNES لبه K کربن در گرافین ۸۹
۴-۵-۱ محاسبه طیف ELNES لبه K کربن در یاخته واحد ۸۹
۴-۵-۲ محاسبه طیف ELNES لبه K کربن در یاخته واحد با در نظر گرفتن تقریب حفره مغزه ۹۰
۴-۵-۳ محاسبه طیف ELNES لبه K کربن در ابریاخته مناسب ۹۱
۴-۶ مقایسه با نتایج تجربی ۹۴
۴-۷ بررسی میزان تأثیر تقریب حفره مغزه ۹۸
۴-۸ بررسی میزان تأثیر اندازه ابریاخته با یاخته واحد ۹۹
نتیجه گیری ۱۰۱
واژه‌نامه ۱۰۲
منابع ۱۰۵

فهرست شکل‌ها

عنوان **صفحه**

شکل ۱-۱ اولین عکس چاپ شده از گرافین ۳
شکل ۱-۲ گرافین در زیر میکروسکوپ نوری.چپ:گرافین یک یا چند لایه روی اکسید سیلیکون که کاملاً در زیر میکروسکوپ نوری متفاوت هستند. راست: گرافین تک لایه و چند لایه که مشخص است ۴
شکل ۱-۳ نمایی از گرافین معلق به همراه بست‌های فلزی(خطوط مورب سیاه رنگ) ۴
شکل ۱-۴ گرافین‌هایی که تاکنون ساخته شده‌اند همگی موجدار هستند ۶
شکل ۱-۵ آلوتروپ‌های مختلف کربن ۶
شکل ۱-۶ ساختار بلوری گرافین ۷
شکل ۱-۷ سلول واحد گرافین شامل دو اتم می‌باشد ۹
شکل ۱-۸ از بردارهای پایه شبکه گرافین.راست: شبکه معکوس. چپ: شبکه مستقیم ۱۰
شکل ۱-۹ انرژی تک ذره بر حسب بردار موج در قسمتی از فضای وارون، همان‌طور که پیداست سطح مثبت و منفی یکدیگر را در شش نقطه قطع می‌کنند که این نقاط یک شبکه لانه‌زنبوری تشکیل می‌دهند که همان شبکه وارون است ۱۳
شکل ۱-۱۰ در حوالی نقاط دیراک تابع انرژی دو مخروط متقارن را تشکیل می‌دهد که با افزایش انرژی $E_f>1eV$ تقارن استوانه‌ای از بین می‌رود ۱۳
شکل ۱-۱۱ کوچک‌ترین تکانه‌هایی که هامیلتونی را صفر می‌کنند و مرز حوزه بریلوئن را تشکیل می‌دهند. هر جفت از این تکانه‌ها بر یکی از راستاهای پیوند گرافین عمودند ۱۴
شکل ۱-۱۲ مقایسه تابع چگالی حالات برای دو سیستم گاز الکترونی دوبعدی متعارف (چپ) و گاز الکترونی دوبعدی در تک‌لایه گرافین (راست) ۲۱
شکل ۱-۱۳ رسانندگی عرضی و مقاومت ویژه طولی بر حسب چگالی حامل‌ها در تک‌لایه گرافین ۲۲
شکل ۱-۱۴ رسانندگی عرضی و مقاومت ویژه طولی بر حسب ولتاژ درگاه در دمای اتاق ۲۲
شکل ۱-۱۵ پدیده‌ی تونل‌زنی در گرافین (شکل بالایی) و نیمه‌رساناهای معمولی (شکل پایینی). ملاحظه می‌شود که احتمال عبور (در حالت تابش عمودی) برای الکترون‌ها و حفره‌های درون گرافین مستقل از اندازه‌ی سد همواره یک است ۲۴
شکل ۱-۲ نمایش چرخه خود-سازگار نظریه تابعی چگالی ۴۸
شکل ۲-۲ تقسیم‌بندی فضای درون یاخته بسیط به ناحیه درون‌جایگاهی (II) و بین‌جایگاهی (I) ۵۳

شکل ۱-۳ ساختار الکترونی پوسته بور و دیاگرام سطح انرژی وابسته در یک اتم منیزیم منزوی ۵۹
جدول ۱-۳ حالت‌های الکترون در اتم شامل نامگذاری استاندارد برای لبه‌های یونیزاسیون طیف‌سنجی اتلاف انرژی الکترون ۶۰
شکل ۲-۳ شماتیک دیاگرام سطوح انرژی الکترون در رفتن از یک اتم منزوی به یک زنجیر خطی از nاتم ۶۰
شکل ۳-۳ دیاگرام سیگنال‌های ایجاد شده در طول عبور باریکه الکترونی پرانرژی از یک نمونه جامد نازک ۶۴
شکل ۴-۳ مکانیسم برانگیختگی برای یک اتم که دستخوش یونیزاسیون پوسته k می‌باشد:الف) گسیل یک اشعه x مشخصه و ب) گسیل یک الکترون اوژه ۶۵
شکل ۵-۳ طیف اتلاف انرژی الکترون در مقیاس شدت خطی ۶۷
شکل ۶-۳ نیم‌زاویه همگرایی (α) و جمع‌کننده (β) در یک آزمایش EELS ۶۹
شکل ۷-۳ لبه‌ی k کربن در ساختارهای متفاوت. بنزن، گرافیت، سیکلوهگزان و الماس ۷۲
شکل ۸-۳ طیف لبه‌ی k نیتروژن محاسبه شده با حفره مغزه (CH) و بدون حفره مغزه (NOH).دایره-های توخالی طیف تجربی را نشان می‌دهند ۷۳
شکل ۹-۳ طیف تجربی(دایره‌های توخالی) و محاسبه شده(خطوط پر) برای لبه‌ی k نیتروژن در GaN برای دو جهت متفاوت باریکه الکترونی ۷۶
شکل ۱-۴ نمودار انرژی برحسب پارامتر شبکه در راستای محور Z ۸۰
شکل ۲-۴ ناحیه اول بریلوئن، مسیرهای تقارنی و نقاط با تقارن بالا در شبکه هگزاگونال ۸۵
شکل ۳-۴ ساختار نواری گرافین ۸۵
شکل ۴-۴ ساختار نواری (چپ) و چگالی حالات کل (راست) گرافین ۸۶
شکل ۵-۴ چگالی حالت‌های اوربیتال s در دو اتم غیرمعادل موجود در یاخته واحد ۸۷
شکل ۶-۴ چگالی حالت‌های کلی (راست) و چگالی حالت‌های جزئی (چپ) در گرافین ۸۸
شکل ۷-۴ طیف ELNES لبه K کربن در یاخته واحد برای اتم‌های ۱ و ۲ ..... ۹۰
شکل ۸-۴ طیف ELNES لبه K کربن در یاخته واحد با تقریب حفره مغزه ۹۰
شکل ۹-۴ طیف ELNES لبه K اتم کربن (۰،۰،۰) در یک ابریاخته یکسان با پارامترهای متفاوت ۹۲
شکل ۱۰-۴ طیف ELNES در اتم‌های کربن با موقعیت یگانه ۹۳
شکل ۱۱-۴ طیف ELNES اتم کربن با موقعیت سه‌گانه ۹۴
شکل ۱۲-۴ طیف ELNES لبه K کربن در ابریاخته با اعمال تقریب حفره مغزه ۹۵

شکل ۱۳-۴ مقایسه طیف ELNES محاسباتی (نمودار قرمز) و تجربی (نمودار سبز)..... ۹۵
شکل ۱۴-۴ چگالی حالات اوربیتال p اتم کربن محاسباتی (نمودار قرمز) و مرجع [۵۶] (نمودار سبز).. ۹۶
شکل ۱۵-۴ مقایسه طیف ELNES در ابریاخته با اعمال حفره مغزه (نمودار بالا) و چگالی حالات بالای سطح فرمی مربوط به اوربیتالp (نمودار پایین)..... ۹۷
شکل ۱۶-۴ مقایسه طیف ELNES وچگالی حالات بالای سطح فرمی اوربیتال p مربوط به یاخته واحد بدون تقریب حفره مغزه..... ۹۸
شکل ۱۷-۴ طیف ELNES مربوط به یاخته واحد بدون تقریب حفره مغزه (نمودار بالا سمت چپ) و ابریاخته با در نظرگرفتن حفره مغزه (نمودار بالا سمت راست) و ابریاخته با اعمال حالت گذار اسلاتر (نمودار پایین)..... ۹۹
شکل ۱۸-۴ طیف ELNES مربوط به یاخته واحد با تقریب حفره مغزه (نمودار بالا)و ابریاخته با تقریب حفره مغزه (نمودار پایین)..... ۱۰۰

نام‌خانوادگی: ترابی	نام: نسرین
عنوان پایان‌نامه: محاسبه ابتدا به ساکن طیف ELNES لبه K کربن در گرافین	
استاد راهنما: دکتر مهرداد دادستانی	
درجه‌ی تحصیلی: دکترا — رشته: فیزیک	گرایش: حالت جامد
محل تحصیل: دانشگاه لرستان — دانشکده: علوم‌پایه	گروه آموزشی: فیزیک
تاریخ فارغ‌التحصیلی: ۱۳۹۰/۶/۲۲	تعداد صفحه: ۱۱۰
کلید واژه‌ها: فارسی: ساختار اتلاف انرژی الکترون نزدیک لبه، تقریب حفره مغزه، نظریه تابعی چگالی، امواج تخت بهساخته خطی با پتانسیل کامل، تقریب شیب تعمیم‌یافته، گرافین انگلیسی: ELNES, Core-hole Approximation, DFT, FP-LAPW, GGA, Graphene	

چکیده:

علیرغم اینکه مواد کربنی از آن دسته موادی هستند که بیشترین مطالعه بر روی آنها صورت گرفته، اما کشف ساختارهای جدید همچنان پایان ناپذیر است. نانولوله های کربنی و گرافین از این جمله می‌باشند.گرافین تک لایه دو بعدی از اتم‌های کربن با هیبریداسیون sp^2 می‌باشد که خواص الکترونی و مکانیکی جالب توجهی دارد و بسیار مورد توجه پژوهشگران بوده و امروزه مطالعات زیادی بر روی آن صورت می‌گیرد. در این پایان‌نامه ویژگی‌های الکترونی گرافین با محاسبه ساختار نواری و شبیه سازی طیف ELNES لبه K کربن دراین ترکیب بررسی شده است. این محاسبات با به کارگیری روش امواج تخت بهساخته خطی با پتانسیل کامل (FP-LAPW) و در چارچوب نظریه تابعی چگالی انجام شده‌اند. برای تعیین تابعی انرژی تبادلی-همبستگی و پتانسیل متناظر با آن از تقریب شیب تعمیم‌یافته با تابعی پردو-بورک-ارنزرهوف ((GGA96(PBE)) استفاده شده است. برای محاسبه طیف ELNES لبه K کربن در گرافین برهمکنش باریکه الکترونی با گرافین را شبیه سازی کردیم. این شبیه سازی در چارچوب نظریه تابعی چگالی (DFT) و با محاسبه سطح مقطع پراکندگی دیفرانسیلی مرتبه دوم الکترون (DDSCS) انجام شد. سپس با محاسبه طیف اتلاف انرژی الکترون در اثر این برخورد غیرالاستیک به بررسی ویژگی‌های الکترونی و نوع پیوندهای موجود با محاسبه چگالی حالت‌های الکترونی پرداختیم. در ادامه میزان تأثیر تقریب core-hole بر روی طیف ELNES در ابر یاخته مناسب بررسی شد. نتایج به دست آمده، انطباق بسیار مطلوبی را با نتایج تجربی موجود برای این ترکیب نشان می‌دهند.

چکیده‌ی پایان‌نامه

نام‌خانوادگی: ترابی نام: نسرین

عنوان پایان‌نامه:

محاسبه ابتدا به ساکن طیف ELNES لبه K کربن در گرافین

استاد راهنما: دکتر مهرداد دادستانی

درجه‌ی تحصیلی: دکترا رشته: فیزیک گرایش: حالت جامد

محل تحصیل: دانشگاه لرستان دانشکده: علوم‌پایه گروه آموزشی: فیزیک

تاریخ فارغ‌التحصیلی: ۱۳۹۰/۶/۲۲ تعداد صفحه: ۱۱۰

کلید واژه‌ها:

فارسی: ساختار اتلاف انرژی الکترون نزدیک لبه، تقریب حفره مغزه، نظریه تابعی چگالی، امواج تخت بهساخته خطی با پتانسیل کامل، تقریب شیب تعمیم‌یافته، گرافین

انگلیسی: ELNES, Core-hole Approximation, DFT, FP-LAPW, GGA, Graphene

چکیده:

علیرغم اینکه مواد کربنی از آن دسته موادی هستند که بیشترین مطالعه بر روی آنها صورت گرفته، اما کشف ساختارهای جدید همچنان پایان ناپذیر است. نانولوله های کربنی و گرافین از این جمله می‌باشند.گرافین تک لایه دو بعدی از اتم‌های کربن با هیبریداسیون sp^2 می‌باشد که خواص الکترونی و مکانیکی جالب توجهی دارد و بسیار مورد توجه پژوهشگران بوده و امروزه مطالعات زیادی بر روی آن صورت می‌گیرد. در این پایان‌نامه ویژگی‌های الکترونی گرافین با محاسبه ساختار نواری و شبیه سازی طیف ELNES لبه K کربن دراین ترکیب بررسی شده است. این محاسبات با به کارگیری روش امواج تخت بهساخته خطی با پتانسیل کامل (FP-LAPW) و در چارچوب نظریه تابعی چگالی انجام شده‌اند. برای تعیین تابعی انرژی تبادلی-همبستگی و پتانسیل متناظر با آن از تقریب شیب تعمیم‌یافته با تابعی پردو-بورک-ارنزرهوف ((GGA96(PBE) استفاده شده است. برای محاسبه طیف ELNES لبه K کربن در گرافین برهمکنش باریکه الکترونی با گرافین را شبیه سازی کردیم. این شبیه سازی در چارچوب نظریه تابعی چگالی (DFT) و با محاسبه سطح مقطع پراکندگی دیفرانسیلی مرتبه دوم الکترون (DDSCS) انجام شد. سپس با محاسبه طیف اتلاف انرژی الکترون در اثر این برخورد غیرالاستیک به بررسی ویژگی‌های الکترونی و نوع پیوندهای موجود با محاسبه چگالی حالت‌های الکترونی پرداختیم. در ادامه میزان تأثیر تقریب core-hole بر روی طیف ELNES در ابر یاخته مناسب بررسی شد. نتایج به دست آمده، انطباق بسیار مطلوبی را با نتایج تجربی موجود برای این ترکیب نشان می‌دهند.

فصل اول:

آشنایی با گرافین

مقدمه

همان‌طور که می‌دانیم کربن عنصری متعلق به گروه چهارم جدول تناوبی است و دارای آلوتروپ-های(دگرشکل‌های) گوناگونی می‌باشد و در طبیعت بیشتر به دو صورت یافت می‌شود. الماس که هیبریداسیون sp^3 دارد و گرافیت که دارای هیبریداسیون sp^2 می‌باشد و به همین دلیل گرافیت دارای ساختار بلوری لایه‌ای و صفحه‌ای است.

آلوتروپ‌های دیگر کربن که در دو دهه اخیر ساخته شده‌اند و بنیان نانوفناوری را تشکیل می‌دهند عبارتند از: فولرین‌ها (آلوتروپ صفر بعدی کربن)[۳-۱]، نانولوله‌ها (آلوتروپ یک بعدی کربن)[۴] و گرافین(آلوتروپ دوبعدی کربن). نانولوله‌های کربنی از لوله کردن ورقه‌هایی از کربن بدست می‌آیند که یک میلیون بار کوچکتر از ضخامت یک برگ کاغذ بوده و به آنها گرافین گفته می‌شود. ایده‌ی گرافین به صورت نظری اولین بار توسط فیلیپ والاس[۱] در سال ۱۹۴۷ بیان شد[۵]. تا قبل از سال ۲۰۰۴ تلاش‌های زیادی برای ساختن گرافین شده بود اما تمامی این تلاش‌ها با شکست مواجه می‌شد[۶]. این مسئله چندان هم شگفت انگیز نیست چرا که عقیده‌ی رایج بر این است که ساختار دو بعدی پایدار وجود ندارد[۹-۷]. به علاوه در طی فرآیند ساخت گرافین، نسبت محیط به مساحت آن با بزرگ شدن ابعادش بسیار بزرگ می‌شود و به همین دلیل ناپایدار می‌شود و به دیگر آلوتروپ‌های کربن تبدیل می‌شود. فیزیکدانان ریشه‌ی این قضایا را در قضیه مرمین-واگنر[۲] جستجو می‌کردند[۹]، طبق این قضیه هیچ نظم بلند برد دوبعدی وجود ندارد بنابراین هیچ ساختار دوبعدی منظم و پایدار با ابعاد بزرگ را نمی‌توان تولید کرد. تا اینکه در سال ۲۰۰۴ گروهی از دانشمندان دانشگاه منچستر به سرپرستی گایم و نوسلووف[۳] توانستند گرافین با ابعاد

۱. Philip Wallace

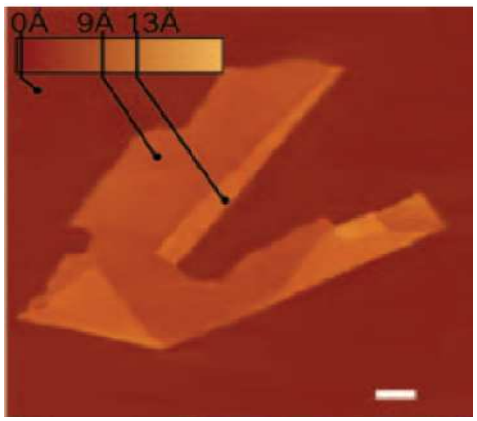
۲. Mermin-Wagner Theorem

۳. Geim and Novoselov

بزرگ را با روشی نسبتاً ساده تولید کنند که در ادامه به آن اشاره خواهیم کرد[۱۲-۱۰]. پس از کشف گرافین روش‌های دیگری نیز برای ساخت آن پیشنهاد شد از جمله روش اپیتکسی یا رشد همبافته[۱] [۱۳]، روش‌های شیمیایی[۱۵و۱۴] و روش‌های لایه‌نشانی بخار شیمیایی[۲] [۱۶] که هر یک از نظر هزینه‌ی ساخت و قابلیت انجام آزمایش تفاوت‌هایی با یکدیگر دارند.

۱-۱ کشف گرافین

همان‌طور که در مقدمه هم بیان کردیم تا قبل از سال ۲۰۰۴ تمام تلاش‌ها برای ایجاد یک لایه تک اتمی کربن، حاصل از قراردادن اتم های کربن در کنار یکدیگر در یک ساختار شش ضلعی با شکست مواجه می‌شد. در سال ۲۰۰۴ یک گروه از فیزیکدانان دانشگاه منچستر انگلیس به سرپرستی گایم و نوسلووف روش متفاوتی را در پیش گرفتند که در نگاه اول طبیعی‌ترین و معمولی‌ترین روش برای بدست آوردن گرافین است[۱۱]. آنها از ساختار سه بعدی گرافیت شروع کردند. گرافیت یک ماده لایه لایه است که می‌توان آن را به عنوان تعدادی بلور دوبعدی گرافین تصور کرد که به طور ضعیف به هم مقید شده‌اند. این گروه با در نظر گرفتن این موضوع و استفاده از نوعی فرآیند ورقه‌سازی میکرومکانیکی[۳] [۱۱و۱۰] توانستند یک لایه تک اتمی از این ساختار را استخراج کنند. در واقع آنها به جای ایجاد مستقیم یک ساختار دوبعدی، از یک ساختار سه بعدی به یک ساختار دوبعدی رسیدند.



شکل ۱-۱. اولین عکس چاپ شده از گرافین[۱۰].

۱. Epitaxial Growth

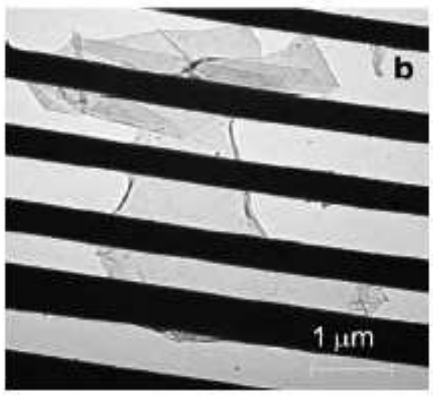
۲. Chemical vapor deposition

۳. Micromechanical Cleavage Technique

شکل ۲-۱. گرافین در زیر میکروسکوپ نوری.چپ:گرافین یک یا چند لایه روی اکسید سیلیکون که کاملاً در زیر میکروسکوپ نوری متفاوت هستند. راست: گرافین تک لایه و چند لایه که مشخص است[۱۷].

این روش را می‌توان به طور ساده این‌گونه بیان کرد: وقتی با مداد روی کاغذ می‌نویسیم، در اثر اعمال فشار بر مداد آنچه روی کاغذ باقی می‌ماند همان گرافیت است. حال اگر این فشار را طوری تنظیم کنیم که فقط یک لایه تک اتمی از گرافیت برروی کاغذ باقی بماند، در واقع به گرافین رسیده‌ایم. این گروه توانستند به این روش، گرافین را روی زیر لایه‌ای از اکسید سیلیسیوم (SiO_2) استخراج کنند.

در سال ۲۰۰۷ همین گروه توانستند گرافین را به صورت معلق در هوا، یعنی جدا از زیرلایه SiO_2 استخراج کنند[۱۸]. برای این کار ابتدا به همان روش قبلی، گرافین را روی زیرلایه SiO_2 استخراج کردند. سپس یک سری بست فلزی از جنس طلا که به صورت مورب در شکل ۳-۱ دیده می‌شوند، روی سطح گرافین قرار دادند و از زیر، توسط مواد اسیدی، اکسید سیلیسیوم را از بین بردند و به این ترتیب گرافین معلق در هوا بدست آمد.



شکل ۳-۱. نمایی از گرافین معلق به همراه بست‌های فلزی(خطوط مورب سیاه رنگ)[۱۸].

اگر در شکل ۳-۱ دقت کنیم هنوز هم در لبه‌ها، اثرات پیچیده شدن[۱] دیده می‌شود ولی به هر حال در ابعاد ۱μm می‌توانیم بلور دوبعدی تمیز داشته باشیم.

۱-۲ ناپایداری بلور دوبعدی

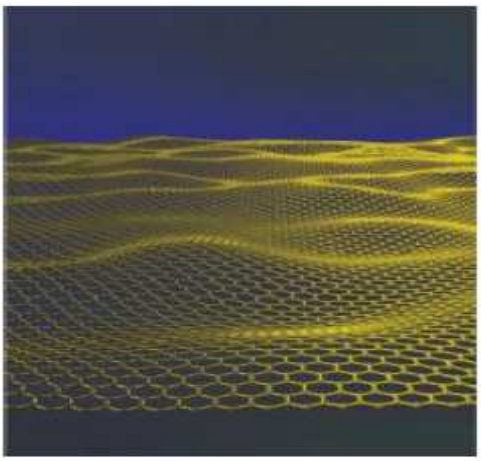
لاندائو و پایلز[۲] اولین کسانی بودند که نشان دادند بلور دوبعدی از نظر ترمودینامیکی پایدار نیست و نمی‌تواند وجود داشته باشد[۱۹و۷]. تئوری آنها بر این پایه استوار بود که در دمای محدود در بلورهای کم‌بعدی(یک‌بعدی و دوبعدی) جابجایی گرمایی اتم‌ها با فاصله بین شبکه‌ای قابل مقایسه است[۸].

پس از آنان مرمین[۳] نتیجه‌گیری آنها را گسترش داد[۹] و تمامی تلاش‌های تجربی در راستای ساخت بلور دوبعدی نیز این موضوع را تأیید می‌کرد. این ساختار بلوری دوبعدی نه‌تنها پیوستگی خوبی دارد بلکه از نظر بلوری نیز کیفیت بسیار بالایی دارد[۲۱و۲۰و۱۸]. این موضوع از آنجا آشکار است که حامل‌های بار می‌توانند تا ۱۰۰۰ برابر فاصله‌ی بین اتمی در شبکه، بدون پراکندگی پویش آزاد داشته باشند[]. به همین روش ساختارهای دوبعدی دیگری نیز ساخته شده‌اند[۱۰]. وجود این ساختار دوبعدی به ظاهر با تئوری در تناقض است. جدا از اینکه این مواد در واقع از درون ساختار سه‌بعدی پایدار بیرون کشیده شده‌اند، به این پرسش که چرا آنها وجود دارند می‌توان این‌گونه پاسخ داد که این ساختارها به خاطر افت‌وخیز و تغییرشکل در راستای بعد سوم می‌توانند پایدار باشند[۲۲و۱۸] این افت‌وخیزها در بعد سوم به زیاد شدن انرژی الاستیک می‌انجامند ولی افت‌وخیزهای گرمایی را کاهش می‌دهند. این فرآیند انرژی آزاد کل را کاهش می‌دهد[۲۲] و این امر دلیل پایداری چنین ساختارهای دوبعدی می‌باشد.

۱. Folding

۲. Landau and Peierls

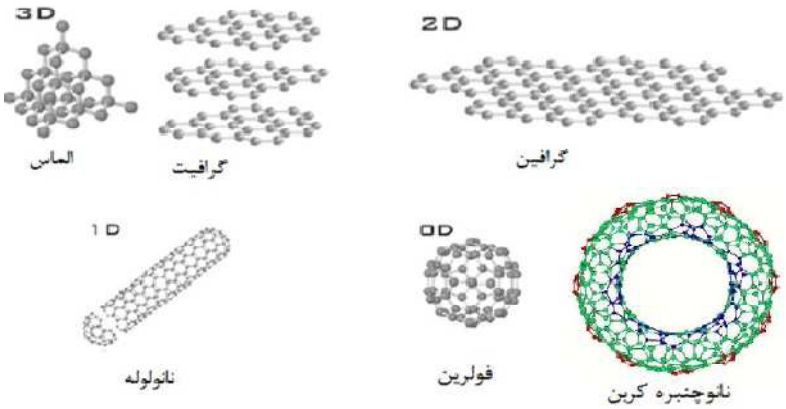
۳. Mermin



شکل ۴-۱. گرافین‌هایی که تاکنون ساخته شده‌اند همگی موجدار هستند[۲۳].

۱-۳ ساختار الکترونی گرافین

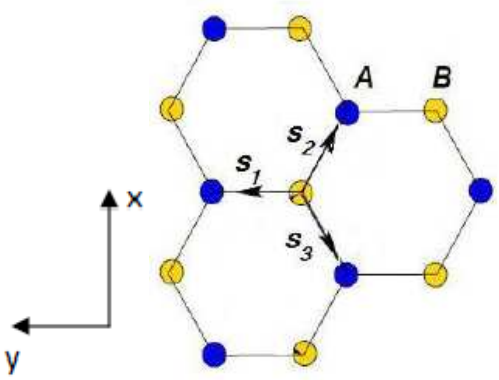
گرافین یک صفحه‌ی تخت از اتم‌های کربن با ضخامتی معادل یک اتم است که در آن اتم‌های کربن با اوربیتال‌های پیوندی sp^2 با یکدیگر پیوند دارند و تشکیل یک شبکه بلوری با سلول شش ضلعی (شبکه لانه زنبوری) می‌دهند. نام گرافین از ترکیب "Graphite + ene" تشکیل شده است. گرافیت شامل صفحات دوبعدی از اتم‌های کربن است که روی هم قرار گرفته‌اند و توسط نیروی ضعیف واندروالس با هم پیوند دارند. "ene" در شیمی آلی به ترکیبات کربنی گفته می‌شود که در آن هر اتم کربن دارای یک پیوند دوگانه است (-C=C-).



شکل ۵-۱. آلوتروپ‌های مختلف کربن[۲۵و۲۴].

طول پیوند کربن-کربن در گرافین حدود ۱/۴۲ Å است. گرافین به عنوان ساختار پایه‌ای برای کل ترکیبات بر پایه کربن همانند گرافیت[۱]، نانولوله‌ها[۲]، نانوچنبره‌های کربنی[۳] و فولرین[۴] مطرح است.

شبکه‌ی شش‌گوشی گرافین یک شبکه‌ی براوه نیست و می‌توان آن را به صورت دو زیرشبکه‌ی مثلثی براوه در نظر گرفت که اتم‌های این دو زیرشبکه را مانند شکل با A و B نمایش می‌دهیم.



شکل ۶-۱. ساختار بلوری گرافین[۲۶].

لایه ظرفیت اتم‌های کربن لایه دوم است و دارای چهار الکترون ظرفیت می‌باشد. در شبکه‌ی لانه-زنبوری، کربن‌ها در حالت هیبریدی هستند یعنی اوربیتال s یک الکترون دارد و همراه با دو اوربیتال p سه اوربیتال تغییرشکل‌یافته‌ی sp^2 ساخته‌اند که با هم همصفحه‌اند و زاویه‌ی 120° دارند و اوربیتال سوم p به شکل قبلی خود و عمود بر سه اوربیتال دیگر قرار دارد. در ساختار لانه‌زنبوری هر اتم کربن با سه اتم کربن همسایه‌اش از طریق سه اوربیتال sp^2 سه پیوند کووالانس داردکه پیوندهای σ نامیده می‌شوند. علاوه بر این سه پیوند، یک اوربیتال $2p$ در هر اتم وجود دارد که یک الکترون دارد و تمایل به پیوند کووالانس دارد. به علت همپوشانی کمتر واضح است که این پیوند باید ضعیف‌تر از پیوندهای σ باشد به این پیوند π می‌گوییم. اما یک نکته‌ی مهم درباره‌ی این پیوند وجود دارد. از آنجاکه سه اتم همسایه هر کربن، در ساختار لانه‌زنبوری دوباره کربن هستند یک تقارن در این سیستم وجود دارد و از نظر کوانتوم مکانیکی این پیوند π می‌تواند با هر یک از این سه اتم تشکیل شود. در شیمی می‌گوییم این پیوند رزونانس می‌کند و بین سه اتم مجاور به طور تصادفی در گردش است. از طرفی در گرافین تمام اتم‌ها

۱. Graphite

۲. Nanotubes

۳. Nanotorus

۴. Fullerene