



بررسی نظری خواص الکترونی و مغناطیسی نانوروبان های گرافنی با استفاده از نظریه تابعی چگالی

پروین زنگانه و طیبه مولاروی*

دانشگاه صنعتی شاهرود، دانشکده فیزیک و مهندسی هسته‌ای، شاهرود، ایران

چکیده: در این مقاله، خواص الکترونی، ساختاری و مغناطیسی نانوروبان‌های گرافنی هیدروژنه با لبه زیگزاگ شکل (ZGNR-H) و دسته‌صندلی شکل (AGNR-H)، با استفاده از نظریه تابعی چگالی (DFT) بررسی شده است. چگالی حالت‌های اسپینی و ساختار نواری برای نانو روبان های ZGNR-H و AGNR-H با پهنای مختلف محاسبه شده است. نتایج بیانگر این است که خواص الکترونی و مغناطیسی نانوروبان‌های گرافنی به شدت به پهنای روبان و شکل لبه روبان که زیگزاگ یا دسته‌صندلی باشد، وابسته است. بطوریکه نانوروبان های دسته‌صندلی هیدروژنه همگی نیم‌رسانا غیرمغناطیسی هستند و با افزایش پهنای روبان گاف نواری روندی تناوبی و کاهشی دارد. درحالی‌که نانوروبان های گرافنی هیدروژنه زیگزاگ با پهنای مختلف، همگی فلز مغناطیسی هستند و مقادیر گشتاور مغناطیسی برای نانوروبان های ZGNR-H با افزایش پهنای روبان افزایش می‌یابد.

واژگان کلیدی: نانو روبان گرافنی، نظریه تابعی چگالی، خواص مغناطیسی، خواص الکترونی.

web2_tayebbeh.movlaroooy@shahroodut.ac.ir

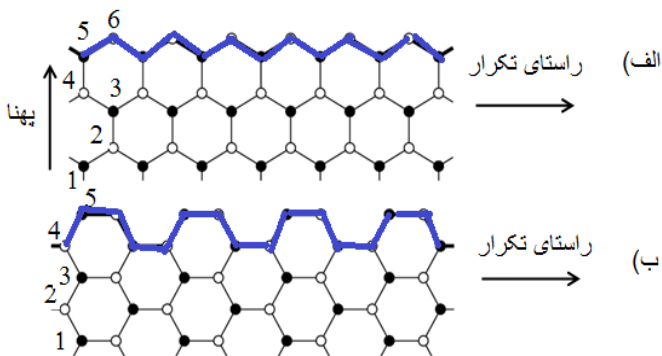
تولید شده است [۴]. الکترون‌های گرافن شبیه به فرمیون‌های دیراک بدون جرم رفتار می‌کنند [۱]. تحرک بالای الکترون و طول هم‌دوسی بزرگ، گرافن را به ماده‌ای تبدیل کرده است که توجهات زیادی را در زمینه کاربردهای الکترونیک در مقیاس نانو به خود جلب کرده است [۶]. نانوروبان‌های گرافنی بنا بر خواص قابل توجه و مختلفی که نشان می‌دهند و ساختار اولیه بالقوه‌ای که می‌توانند داشته باشند برای آینده نانو الکترونیک مبتنی بر کربن پیش‌بینی شده‌اند [۴]. نانوروبان‌های گرافنی روبان‌هایی در اندازه نانومتری از تک لایه گرافن هستند و در زمینه‌های نظری و عملی بسیار مورد توجه واقع شده‌اند [۶]. عامل اصلی در مشخص کردن خواص تراپردی و نوری نانوروبان‌های گرافنی، ساختار نوار الکترونی آنها است [۴]. خواص الکترونیک نانوروبان‌ها می‌توانند به وسیله پهنای و هندسه آنها در امتداد لبه‌ها مشخص شوند که لبه‌ها می‌توانند به شکل زیگزاگ یا دسته‌صندلی باشند [۶]. در

۱- مقدمه

در چند سال اخیر، پژوهش بر مواد گرافنی دو بعدی سریع‌ترین رشد را در زمینه فیزیک نیم‌رساناها داشته است. این به خاطر ترکیب عجیب این ماده و خواص الکترونیک قابل توجه آن است [۱]. نتایج حاصل از این پژوهش یافته‌های قابل توجهی از قبیل ابررسانایی تحریک شده در گرافن، اثر کوانتومی هال غیرعادی [۲] و تحرک الکترونی خیلی بالا [۳] را در بردارند. همچنین، استفاده کردن از نانوروبان‌های گرافنی برای اجزای دستگاه‌های الکترونیک در شرایط محیطی ممکن است آنها را بادوام‌تر کند [۴]. گرافن یک ساختار دو بعدی شش گوشه از کربن است که به دلیل مکانیزم اسپینی آن و بسیاری از مزیت‌های دیگری که دارد توجهات زیادی را به خود جلب کرده است [۵]. گرافن یک لایه اتمی از گرافیت است که به طور موفقیت‌آمیزی در آزمایشگاه

۳- نتایج و بحث

بطور معمول برای معرفی نانولوله و نانو روبان از جفت اعداد طبیعی (n,m) که به بردار کاریرال معروف است استفاده می‌گردد. اما روش ساده‌تری نیز برای معرفی نانو روبان‌ها وجود دارد که در آن از پهنای نانوروبان (می‌توان با تعداد اتم‌ها Na آن را نشان داد که غیر از پهنای راستای تکرار است) بهره می‌گیرند [۱۰]. البته تفاوت عمده‌ای بین نانوروبان‌های معرفی شده با بردار کاریرال و پهنای ساختار وجود دارد این تفاوت به این صورت است که نانو روبانی دسته‌صندلی معرفی شده توسط بردار کاریرال، نانو روبان زیگزاگ معرفی شده با استفاده از پهنای است به عنوان مثال نانو روبان دسته‌صندلی $(3,3)$ همان نانو روبان زیگزاگ پهنای ۱۲ اتم است. البته گاهی مردم همزمان از بردار کاریرال و عبارت پهنای استفاده می‌کنند که در این صورت پهنای به معنا عرض بوده و واحد آن آنگستروم خواهد بود که نباید به این پهنای که به تعداد اتم‌ها در یک راستای خاص گفته می‌شود، اشتباه شود. پهنای نانونوارگرافنی با لبه زیگزاگ شکل به صورت تعداد پیوندهای زیگزاگ (N-ZGNR) (C-C) در نظر گرفته می‌شود. نانو روبان‌ها از نظر ساختار به دو گروه دسته‌صندلی و زیگزاگ تقسیم می‌شوند که در شکل ۱ نشان داده شده است.



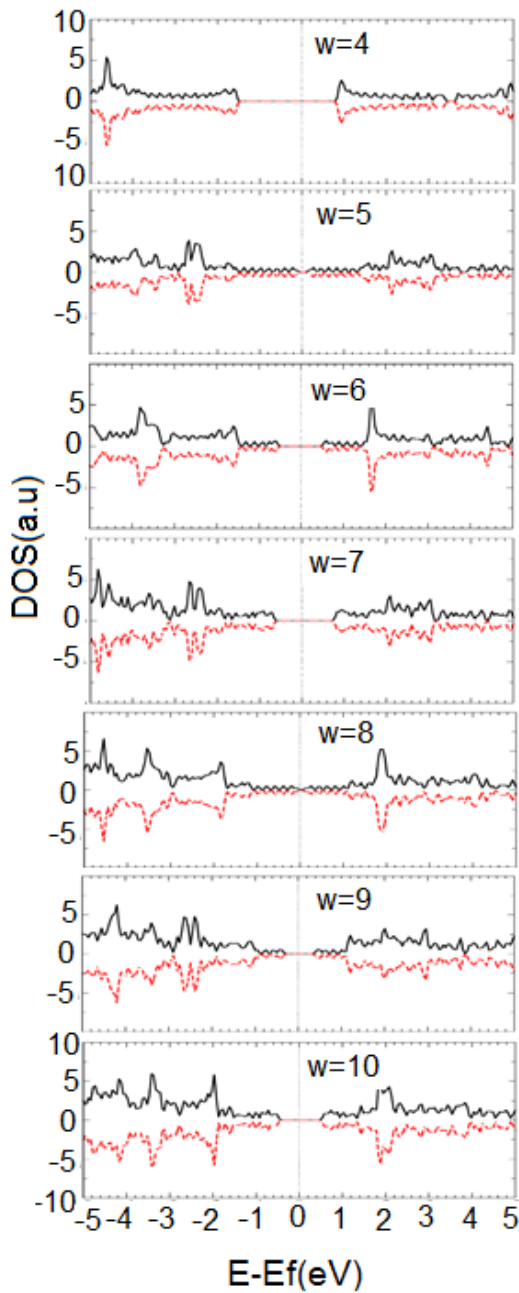
شکل ۱: الف) نانو روبان زیگزاگ با پهنای ۶ اتم (ب) نانو روبان دسته‌صندلی با پهنای ۵ اتم.

در این پژوهش، خواص الکترونی و ساختاری نانوروبان‌های گرافنی زیگزاگ و دسته‌صندلی را بررسی می‌کنیم. ابتدا ساختار را بهینه کرده، سپس، با بدست آوردن پارامترهای بهینه شده ساختار شامل موقعیت اتم‌ها و ثابت‌های شبکه به بررسی خواص

این پژوهش، خواص الکترونی و ساختاری نانو روبان‌های گرافنی با لبه زیگزاگ شکل (ZGNR) و دسته‌صندلی شکل (AGNR)، با استفاده از نظریه تابعی چگالی (DFT) بررسی شده است.

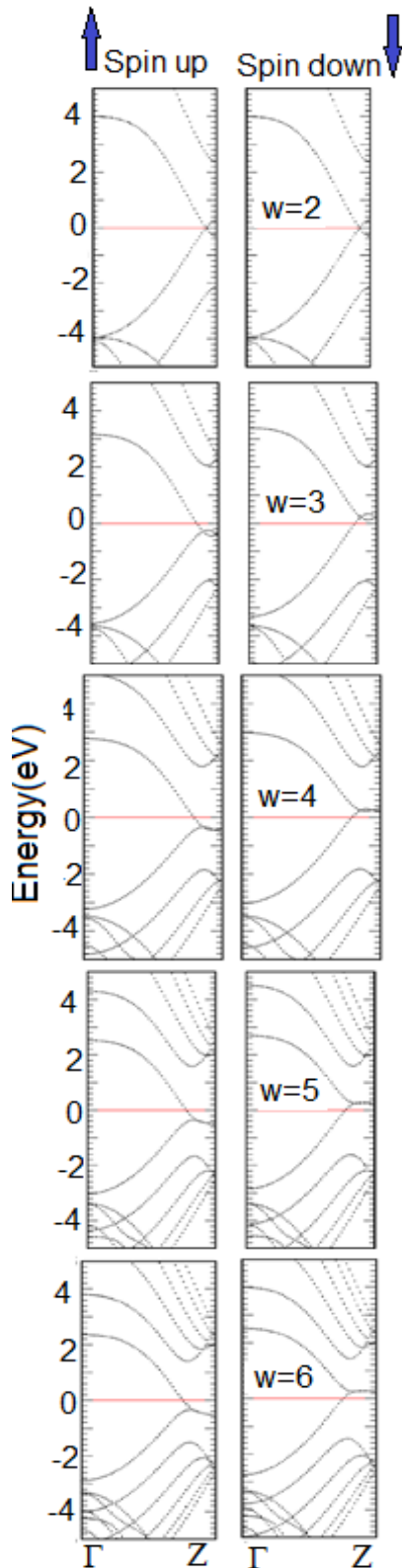
۲- روش محاسبات

در این مقاله، با استفاده از نظریه تابعی چگالی (DFT) به کمک کد محاسباتی SIESTA [۷] بررسی خواص ساختاری و الکترونی نانو نوارهای گرافنی زیگزاگ و دسته‌صندلی می‌پردازیم. برای محاسبه برهم‌کنش بین الکترون‌های ظرفیت و هسته‌های اتمی از تقریب شبه‌پتانسیل و برای محاسبه تابع تصحیح-تبدالی از تقریب شیب تعمیم یافته پردو، برک وارنزهورف (GGA-PBE) استفاده شده است [۸]. در این محاسبات مجموعه‌های پایه را به صورت DZP [۹] انرژی قطع به جهت مش‌بندی فضای حقیقی 300 Ry در نظر گرفتیم. تعداد نقاط k برای مش‌بندی منطقه اول بریلوئن، $1 \times 1 \times 80$ در نظر گرفته شده است. هر ساختار به روش خودسازگار همگرا شده است. برای واهلش ساختار تا جایی که نیروهای بر هر اتم کمتر از 0.04 eV/\AA شود ساختار همگرا شده است. همچنین، با توجه به این نکته که راستای رشد، در راستای محور Z است، برای جلوگیری از برهم‌کنش‌های نانونوار با تصاویر دوره‌ای آن در راستای محورهای X و Y با بهینه‌سازی ساختار، یک لایه کافی خلأ به اندازه 10 آنگستروم، در این دو راستا در نظر گرفته شده است. همان‌طور که در شکل ۱ می‌بینیم، گرافن دارای ساختار شش ضلعی منظم است بر این اساس اتم‌های کربن در وسط نوار با سه اتم کربن دیگر پیوند دارند اما اتم‌های کربن موجود در لبه‌ها با دو اتم کربن دیگر پیوند دارند بنابراین اتم‌های کربن موجود در لبه دارای یک پیوند آزاد می‌باشند، این پیوندهای آویزان یا آزاد روی خواص الکترونی ساختار تأثیر می‌گذارند، نتایج تحقیقات انجام شده دیگران نیز این مطلب را تأیید می‌کند [۱۰، ۱۱ و ۱۲]. پس، در این بررسی برای از بین بردن تأثیر پیوندهای آویزان روی خواص الکترونی نانو نوار، اتم‌های کربن در دو لبه را با هیدروژن محدود کرده‌ایم. بنابراین، نانو روبان‌های هیدروژنه گرافنی با لبه زیگزاگ شکل (ZGNR-H) و دسته‌صندلی (AGNR-H) نامگذاری شده است.

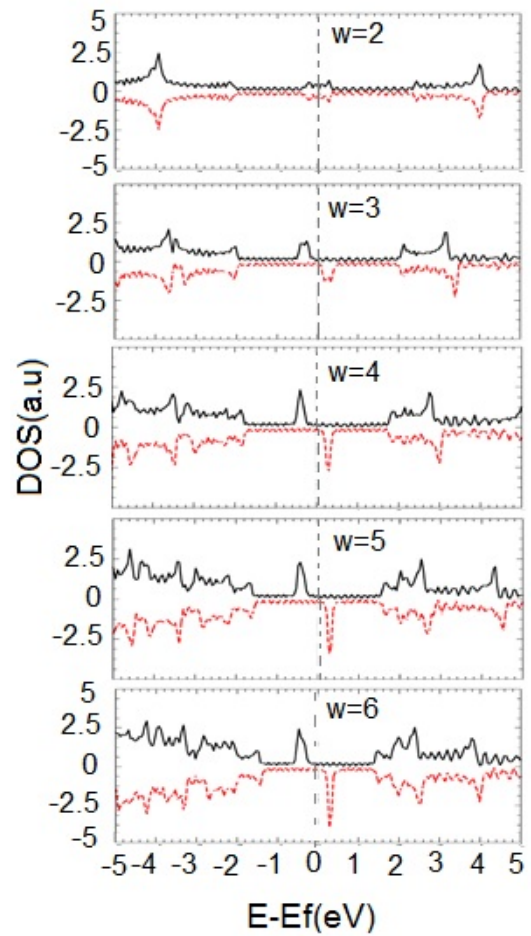


شکل ۲: چگالی حالت های اسپینی برای نانوروبان های AGNR-H با پهناهای مختلف.

الکترونی ساختار می پردازیم. در قسمت خواص الکترونی به بررسی ساختار نواری و چگالی حالت های کلی (DOS) می پردازیم. با بررسی ساختار نواری می توان از مقدار گاف نواری، مستقیم یا غیر مستقیم بودن آن و روند تغییرات آن اطلاع حاصل کرد. برای محاسبه ساختار نواری و چگالی حالت ها ابتدا محاسبات خودسازگار انجام می شود تا انرژی فرمی بدست آید. نکته مهم پس از انجام محاسبات خودسازگار، انتخاب مسیر مناسب انتگرال گیری در فضای وارون در ناحیه کاهش ناپذیر بریلوئن به منظور محاسبه نوارهای انرژی است، این مسیر بیشترین تقارن را دارا است. از آنجا که سیستم مورد بررسی ساختاری یک بعدی در راستای محوری C می باشد مسیر انتگرال گیری در فضای وارون برای محاسبه ساختار نواری از $(\Gamma(0,0,0)$ به $Z(0,0,1/2)$ صورت گرفته است که مختصات نقاط برحسب بردارهای شبکه وارون معین می شوند. چگالی حالت ها برای نانوروبان های AGNR-H با پهناهای مختلف در شکل ۲ و برای نانوروبان های ZGNR-H با پهناهای مختلف در شکل ۳ نشان داده شده اند. بازه انرژی برای رسم چگالی حالت ها از -5 تا 5 eV در نظر گرفته شده است. در تمام نمودارهای چگالی حالت رسم شده، سطح انرژی صفر بیانگر موقعیت تراز فرمی است که با خط چین عمودی نشان داده شده است، چگالی حالت های مثبت مربوط به اسپین بالا و چگالی های منفی مربوط به اسپین پایین است، همچنین، چگالی حالت های غیر صفر زیر تراز فرمی مربوط به نوار ظرفیت و چگالی های بالای تراز فرمی مربوط به نوار رسانش می باشند. طبق نمودارهای شکل ۲، نانوروبان های AGNR-H همگی نیم رسانای غیر مغناطیسی هستند و گاف نواری در آنها با افزایش پهنا کاهش می یابد.



شکل ۴: ساختار نواری اسپینی برای نانوروبان های ZGNR-H با پهناهای مختلف.



شکل ۳: چگالی حالت های اسپینی برای نانوروبان های ZGNR-H با پهناهای مختلف.

همانطور که در نمودارهای شکل ۲ مشاهده می شود و نتایج دیگر پژوهش انجام شده در این زمینه نیز این مطلب را تایید می کنند [۱۳-۱۴]، گاف نواری در ساختارهای AGNR-H برحسب پهنای آنها به سه گروه تقسیم می شوند که به صورت $w = 3p$; $3p+1$; $3p+2$ مشخص می شوند که در آنها p یک عدد صحیح است و ترتیب کاهش گاف نواری به صورت $3 > p+1 > 3p+2 > 3p$ است، همچنین، با افزایش p گاف نواری کاهش می یابد.

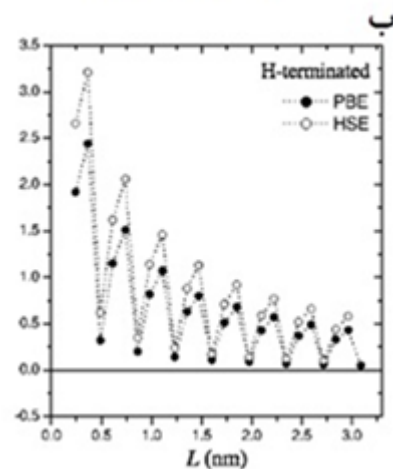
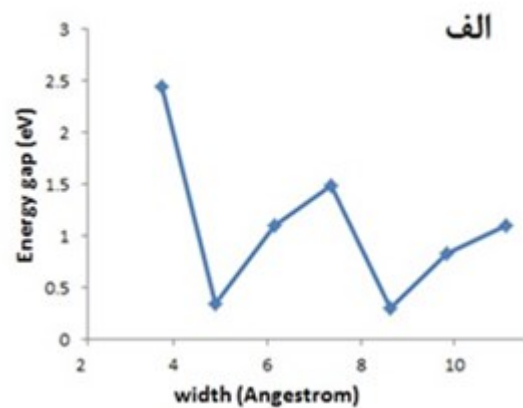
AGNR-H با نتایج بدست آمده در توافق خوبی است. چگالی حالت های بدست آمده برای نانوروبان های ZGNR-H با پهنای های مختلف در شکل ۳ نشان داده شده است. بر طبق این نمودارها نانوروبان های ZGNR-H همگی فلز هستند. همچنین چگالی حالت ها برای اسپین بالا با چگالی حالت ها برای اسپین پایین برای این نانوروبان ها بر هم منطبق نیست و این بیانگر این مطلب است که نانوروبان های گرافنی زیگزاگ دارای خاصیت مغناطیسی می باشند. مقادیر گشتاور مغناطیسی بدست آمده برای پهنای های مختلف در جدول ۲ گزارش شده است. با توجه به نتایج بدست آمده مشاهده می شود با افزایش پهنای در ZGNR-H مقدار گشتاور مغناطیسی افزایش می یابد. نمودارهای ساختار نواری بدست آمده برای نانوروبان های ZGNR-H در شکل ۴ آورده شده اند. بر طبق این نمودارها نانوروبان های ZGNR-H همگی فلز مغناطیسی هستند.

جدول ۱: گاف نواری و موقعیت تراز فرمی برای نانوروبان های AGNR-H با پهنای مختلف.

گاف نواری (eV)	تراز فرمی (eV)	پهنای AGNR-H برحسب Å	پهنای AGNR-H
۲/۴۴	-۳/۰۰۴۹	۳/۷۴	W=۴
۰/۳۳	-۳/۴۰۷۰	۴/۸۹	W=۵
۱/۱	-۳/۴۱۸۴	۶/۱۶	W=۶
۱/۴۸	-۳/۴۶۳۳	۷/۳۶	W=۷
۰/۲۹	-۳/۴۸۳۱	۸/۶۴	W=۸
۰/۸۲	-۳/۴۷۸۰	۹/۸۳	W=۹
۱/۰۹	-۳/۵۰۵۰	۱۱/۱۱	W=۱۰

جدول ۲: مقدار گشتاور مغناطیسی برحسب مگنتون بوهر (μ_B) برای نانوروبان های ZGNR-H با پهنای مختلف.

پهنای	W=۲	W=۴	W=۶	W=۸	W=۱۰
گشتاور مغناطیسی	۰	۰/۳۳	۰/۴۱	۰/۴۵	۰/۴۸



شکل ۵: تغییرات گاف نواری برحسب پهنای روبان در نانوروبان های AGNR-H (الف) مقادیر این پژوهش، (ب) نتایج مرجع [۱۴]

در مرجع شماره [۱۴]، در شکل ۵ روند تغییرات گاف نواری در ساختارهای دسته صندلی با پهنای های مختلف آورده شده است که با نتایج بدست آمده در توافق است. همچنین بر طبق نمودارها در شکل ۲، چگالی حالت برای اسپین بالا با چگالی حالت برای اسپین پایین کاملاً بر هم منطبق است، بنابراین هیچکدام از این نانوروبان های گرافنی دسته صندلی مورد بررسی خاصیت مغناطیسی ندارند و گشتاور مغناطیسی همه آنها صفر است. اطلاعات مربوط به مقدار گاف نواری بدست آمده و موقعیت تراز فرمی برای نانوروبان های گرافنی دسته صندلی در جدول ۱ آورده شده است. تغییرات گاف نواری با پهنای برای نانوروبان های گرافنی دسته صندلی در شکل ۵ نشان داده شده است. روند کاهش گاف نواری در نانوروبان های گرافنی دسته صندلی نشان داده در این شکل با روند کاهشی که با دیگر تحقیقات گزارش شده در توافق است، به عنوان نمونه در شکل ۲، در مرجع شماره [۱۴] که در شکل ۵-ب آورده شده است. روند کاهش گاف نواری

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، به بررسی خواص الکترونی و مغناطیسی نانوروبان‌های گرافنی هیدروژنه دسته‌سندلی و زیگزگ پراختیم. نانوروبان‌های گرافنی دسته‌سندلی در حالت خالص همگی نیم-رسانا بودند و خاصیت مغناطیسی نداشتند، همچنین، با افزایش پهناهای روبان در نانوروبان‌های گرافنی دسته‌سندلی گاف نواری روندی تناوبی و کاهشی داشت. نانوروبان‌های گرافنی هیدروژنه زیگزگ با پهناهای مختلف، همگی فلز مغناطیسی بدست آمدند. همچنین، مقادیر گشتاور مغناطیسی برای نانوروبان‌های ZGNR-H با افزایش پهناهای روبان افزایش می‌یابد.

مراجع

- [1] Treske U, Ortmann F, Oetzel B, Hannewald K, Bechstedt F. Electronic and transport properties of graphene nanoribbons. *physica status solidi (a)*. 2010;207(2):304-308. <https://doi.org/10.1002/pssa.200982445>
- [2] Geim A, Novoselov K. The rise of graphene. *Nature Mater* 2007;6, 183-191. <https://doi.org/10.1038/nmat1849>.
- [3] Bolotin K. I., Sikes K. J., Jiang Z., Klima M., Fudenberg G., Hone J., Stormer H. L. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Communications* 2008;146(9), 351-355. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2008.02.024>
- [4] Yang L., Park C. H., Son Y. W., Cohen M. L., Louie S. G. Quasiparticle energies and band gaps in graphene nanoribbons. *Physical Review Letters*. 2007;99(18),186801. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.186801>
- [5] Kheirabadi N, Shafiekhani A, Fathipour M, Review on graphene spintronic, new land for discovery. *Superlattices and Microstructures* 2014;74, 123-145. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2014.06.020>.
- [6] Chauhan S. S., Srivastava P., Shrivastava A .K. Electronic and transport properties of boron and nitrogen doped graphene nanoribbons: an ab initio approach, *Appl Nanosci* (2014) 4:461-467. DOI 10.1007/s13204-013-0220-2
- [7] Ordejón P, Artacho E and Soler J M. Self-consistent order-N density-functional calculations for very large systems. *Physical Review B* 1996;53,441. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.53.R10441>.

[8] Perdew J, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*1997;77,3865.

<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.

[9] Artacho E, Sánchez-Portal D, Ordejón P, García A. Soler J. M. Linear-Scaling ab-initio Calculations for Large and Complex Systems. *phys. stat. sol. (b)* 1999: 215(1), 809-817. doi:10.1002/(sici)1521-

3951(199909)215:1<809::aid-pssb809>3.0.co;2-0.

[10] An L. P, Liu N. H, The spin-dependent transport properties of zigzag graphene nanoribbon edge-defect junction. *New Carbon Materials* 2012;27(3),181-187.

[https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(12\)60012-2](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(12)60012-2).

[11] Jaiswal N. K, Srivastava P. First principles calculations of armchair graphene nanoribbons interacting with Cu atoms. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 2011;44(1),75-79.

Doi:10.1016/j.physe.2011.07.009

[12] Jaiswal N. K., Srivastava P. Ab-Initio Study of Transition Metal (Ni) Interaction with Zigzag Graphene Nanoribbons, *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience* 2012;9(4), 555-559. DOI:10.1166/jctn.2012.2060.

[13] Son Y. W, Cohen M. L., and Louie S. G, Energy gaps in graphene nanoribbons. *Physical review letters* 2006;97, 216803. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.216803>

[14] Barone V, Hod O, and Scuseria G. E. Electronic structure and stability of semiconducting graphene nanoribbons. *Nano letters*. 2006: 6 (12) 2748-2754. <https://doi.org/10.1021/nl0617033>



Theoretical investigation of electronic and magnetic properties of graphene nanoribbons using density functional theory

P .Zanganeh, T .Movlaroooy*

Faculty of Physics and Nuclear Engineering; Shahrood University of Technology; Shahrood; Iran

Abstract: In this article, the electronic, structural and magnetic properties of hydrogenated graphene nanoribbons with zigzag-shaped edges (ZGNR-H) and armchair-shaped edges (AGNR-H) have been investigated using density functional theory (DFT). The spin density of states and band structure have been calculated for ZGNR-H and AGNR-H nanoribbons with different widths. The results show that the electronic and magnetic properties of graphene nanoribbons are strongly dependent on the width of the ribbon and the shape of the edge of the ribbon, which is zigzag or armchair. So that the hydrogenated armchair ribbons are all non-magnetic semiconductors and with the increase in the width of the ribbon, there is a periodic and decreasing bandgap trend. While zigzag hydrogenated graphene nanoribbons with different widths are all magnetic metal and the values of magnetic moment for ZGNR-H nanoribbons increase with increasing of ribbon widths.

Keywords: graphene nanoribbon, density functional theory, magnetic properties, electronic properties.