

اثر تهی‌جای‌ها در خواص مغناطیسی نانونوارهای گرافینی آرمچیر

ابراهیم کشاورز صفری^{۱*}، منوچهر بابایی پور^۱، علی‌اصغر شکری^۲

^۱گروه فیزیک، دانشکده علوم، بوعلی‌سینا، همدان، ایران

^۲گروه فیزیک، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

چکیده

گرافین کامل و دست‌نخورده و نیز نانونوارهای آرمچیر پایان‌یافته با هیدروژن در غیاب نقص‌های شبکه، موادی غیرمغناطیسی هستند. حضور تهی‌جای‌ها، خواص مغناطیسی این مواد را به شدت تحت تأثیر قرار داده و ممکن است قطبیدگی اسپینی قابل توجهی را در این مواد به وجود آورند. در این مقاله، با استفاده از روش محاسبات اصول اولیه مبتنی بر نظریه تابعی چگالی، اثر حضور تهی‌جای‌ها در خواص مغناطیسی و قطبیدگی اسپینی نانونوارهای گرافینی آرمچیر یک‌لایه و دولایه بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهند که مقادیر گشتاورهای مغناطیسی در این مواد به تعداد و آرایش تهی‌جای‌ها، فاصله آن‌ها از یکدیگر و از لبه‌های نانونوار بستگی دارد، به طوری که مقادیر به دست آمده برای گشتاور مغناطیسی در نانونوارهای گرافینی آرمچیر دولایه در حضور دو تهی‌جای با آرایش‌های مختلف در بازه ۱٫۲۹ الی ۱٫۵۴ مگنتون بوهر قرار دارند.

کلیدواژه‌گان: نانونوارهای گرافینی آرمچیر، قطبیدگی اسپینی، تهی‌جای، نظریه تابعی چگالی، محاسبات اصول اولیه.

مقدمه

زیگزاگ و یا آرمچیر دارای گاف‌های نواری غیرصفر هستند [۹]، که این موضوع از نظر تجربی نیز تأیید شده است [۱۰]. همچنین ثابت شده است که نانونوارهای گرافینی آرمچیر غیرمغناطیسی بوده، درحالی‌که نانونوارهای گرافینی زیگزاگ مغناطیسی هستند، زیرا حالت‌های موضعی لبه‌ها در هر یک از آن‌ها به طور فرومغناطیسی منظم بوده ولی به طور پادفرومغناطیسی بین دو لبه جفت شده‌اند [۹، ۱۱].

تلاش‌های فراوانی، هم به طور تئوری و هم از نظر تجربی، بر روی کارآمدسازی نانونوارهای زیگزاگ برای هماهنگ کردن خواص الکترونی و مغناطیسی این نانونوارهای دست‌نخورده برای استعمال در نانوقطعات چند تابعی صورت گرفته است. از بین آن‌ها، فریبنده‌ترین کشف احتمالاً تحقق رفتارهای نیمه فلزی

گرافین و نانونوارهای گرافینی (GNRها) با موفقیت ساخته شده [۱-۳]، و درک آن‌ها تحول جدیدی در فیزیک و علم مواد به وجود آورده است. شبکه کربنی به ضخامت یک اتم با هیبریداسیون sp^2 با ساختاری منحصر، باعث می‌شود که این مواد خواص الکترونی، شیمیایی و مکانیکی فوق‌العاده‌ای از خود به نمایش گذاشته [۴-۷] و کاربردهای بالقوه فراوانی، به ویژه در نانو الکترونیک به آنها ببخشد [۱، ۵، ۷، ۸].

ورقه دوبعدی گرافین خود یک شبه‌فلز است، اما وقتی به تکه‌های طویل مستطیلی شکل، که نانونوارهای گرافینی نامیده می‌شوند بریده می‌شود، ممکن است خواص بسیار متفاوتی نسبت به گرافین از خود بروز دهند. به طور نظری، پیش‌گویی شده است که نانونوارهای گرافینی بسته‌شده با هیدروژن، با لبه‌های

* نویسنده مسئول: e.keshavarz@basu.ac.ir

طول پیوندهای کربن-کربن برابر $1/42$ آنگستروم و طول پیوندهای کربن-هیدروژن برابر $1/09$ آنگستروم و نیز فاصله بین لایه‌های گرافین در شکل‌های ۱-ب و ۱-ت برابر $3/40$ آنگستروم است.

برای بررسی اثر تهی‌جای در نانونوارهای آرمچیر، یک ابرسلول قراردادی از نانونوار مفروض شامل 24 اتم کربن و 8 اتم هیدروژن برای نانونوار یک‌لایه، و شامل 48 اتم کربن و 16 اتم هیدروژن برای نانونوار دولایه انتخاب شده است. طول این ابرسلول $8/52$ آنگستروم بوده و فرض شده است که فقط یک تهی‌جای در هر لایه وجود دارد و اینکه این تهی‌جای‌ها در ردیف‌های داخلی 3 و 4 (شکل ۱) قرار دارند. به دلیل تقارن موجود در شبکه نانونوار گرافینی آرمچیر تک‌لایه، تمام اتم‌های موجود در ردیف 3 و 4 با یکدیگر هم‌ارزند. در شکل ۲، موقعیت تهی‌جای‌ها در هر یک از لایه‌های فوقانی و تحتانی به‌طور قراردادی نام‌گذاری شده و شش آرایش ممکن و غیرهم‌ارز از ترکیب دو لایه دارای تهی‌جای معرفی شده‌اند. به‌عنوان مثال، آرایش $\alpha\gamma_1$ از روی هم قرار گرفتن لایه تحتانی با حذف اتم α و لایه فوقانی با حذف اتم γ_1 تشکیل می‌شود. به دلیل تقارن موجود و با توجه به اینکه هیچ‌یک از لایه‌ها نسبت به دیگری ارجحیت ندارد، هر آرایش دیگری از تهی‌جای‌ها با یکی از آرایش‌های شش‌گانه معرفی شده در اینجا هم‌ارز خواهد بود. به‌عنوان مثال، آرایش $\beta\gamma_2$ با آرایش $\alpha\gamma_1$ و آرایش $\beta\gamma_4$ با آرایش $\alpha\gamma_3$ متناظر خواهند بود. در نام‌گذاری آرایش‌ها، برای نانونوارهای گرافینی آرمچیر یک‌لایه و دولایه دارای شش ردیف کربن، به‌ترتیب از $6MA$ و $6BA$ استفاده شده است.

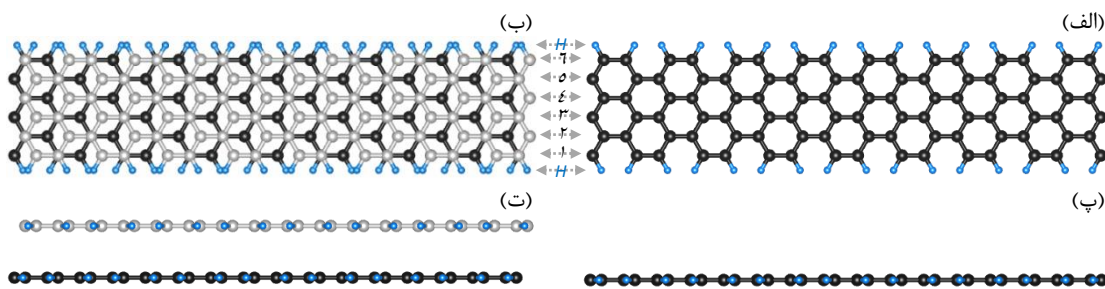
در نانونوارهای زیگزآگ است. مواد نیمه فلز، عموماً نویدی برای کاربردهای اسپینترونیک، مثل پالایه‌های اسپینی، قطعات حافظه و پردازشگرهای کامپیوتر هستند، زیرا کانالی از اسپین الکترون نیمه رسانایی یا عایق بودن است، اما نانونوارهای آرمچیر فلزی هستند [۱۲].

اخیراً موضوع تهی‌جای‌ها در گرافین و نانونوارها توجه شگرفی را به خود اختصاص داده است [۱۳-۱۵]. حضور تهی‌جای‌ها در گرافین، خواص الکترونی کم انرژی آن را به‌طور قابل‌توجهی اصلاح کرده [۱۶] و پدیده‌های نامتعارفی را تولید می‌کند [۱۷]. تهی‌جای‌ها باعث پراکندگی تشدید در نقاط دیراک شده [۱۶] و عامل اصلی رسانندگی محدود گرافین در نظر گرفته می‌شود [۱۸]. بررسی‌های نظری اولیه بر روی گرافین نامحدود متمرکز شده بود. اما در نمونه‌های واقع‌گرایانه، معلوم شده است که وجود لبه‌ها، خواص الکترونی کم‌انرژی دستگاه را تحت‌تأثیر قرار می‌دهد [۱۹]. در مرجع [۲۰]، با بررسی ورقه‌های گرافین نیمه نامتناهی، نشان داده شده است که حالت تهی‌جای در حضور لبه‌ها می‌تواند به‌شدت اصلاح گردد.

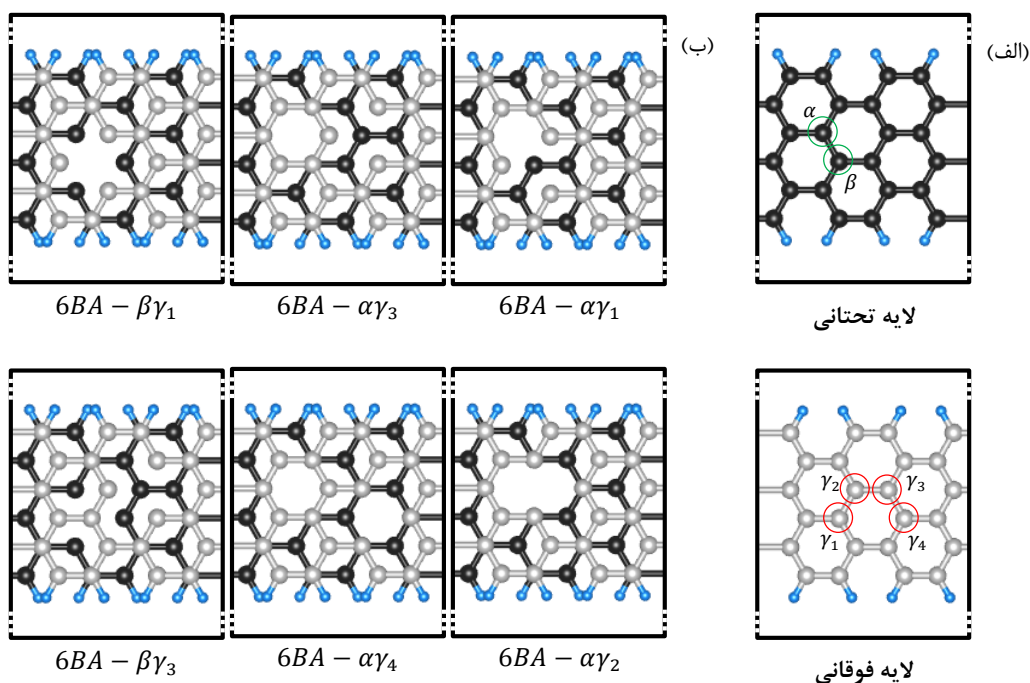
در این مقاله، اثر حضور تهی‌جای‌ها در قطبیدگی اسپینی نانونوارهای گرافینی آرمچیر یک‌لایه و دولایه با استفاده از روش محاسبات اصول اولیه بررسی شده است.

معرفی ساختارها

در شکل ۱، نماهای فوقانی (الف و ب) و جانبی (پ و ت) به‌ترتیب برای ساختار شبکه نانونوارهای گرافینی آرمچیر تک‌لایه و دولایه نشان داده شده است که هر یک دارای شش ردیف اتم کربن بوده و لبه‌های آن‌ها توسط اتم‌های هیدروژن بسته شده است.



شکل ۱- الف (ب): ساختار شبکه نانونوار گرافینی آرمچیر تک‌لایه (دولایه) دارای شش ردیف اتم کربن و لبه‌های بسته‌شده با اتم‌های هیدروژن از نمای فوقانی. پ (ت): ساختار متناظر از نمای جانبی. برای تفکیک لایه‌ها در ساختار دولایه، اتم‌های کربن لایه تحتانی به رنگ مشکی و اتم‌های کربن لایه فوقانی به رنگ خاکستری نشان داده شده است.



شکل ۲- الف: لایه‌های فوقانی و تحتانی نانونوارهای گرافینی آرمچیر دولایه در ابرسلول قراردادی مفروض. تهی‌جای‌ها با عدم حضور یکی از اتم‌های نام‌گذاری شده در شکل معادل‌اند. ب: ابرسلول شش‌آرایش ممکن و غیرهم‌ارز از ترکیب لایه‌های دارای تهی‌جای

تابعی‌های تبدیلی-همبستگی استفاده شده است.

روش

مقدار انرژی قطع به ۵۵۰ الکترون‌ولت تنظیم شده و برای نمونه‌برداری از شبکه وارون از روش مونخورست-پک [۲۶] با مش $4 \times 1 \times 1$ در محاسبات واهلش ساختاری و $8 \times 1 \times 1$ در محاسبات چگالی حالت‌های وابسته به اسپین استفاده شده است. همچنین همگرایی انرژی کل به 0.1 میلی الکترون‌ولت تنظیم

محاسبات ما مبتنی بر نظریه تابعی چگالی کوهن-شم و با استفاده از کدنویسی در محیط نرم‌افزار محاسباتی و سب [۲۱، ۲۲] انجام شده است. برای این منظور، از رهیافت موج تقویت‌شده تصویرشده (PAW) [۲۳، ۲۴] با روش تقریب گرادیان تعمیم‌یافته (GGA) ارائه‌شده توسط پردو، بروک و ارنزروهوف (PBE) [۲۵] برای

آرمچیر در جدول ۱ خلاصه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، گشتاور مغناطیسی برای نانونوار گرافینی تک‌لایه دارای یک تهی‌جای در ابرسلول مفروض، برابر 0.79 مگنتون بوهر است. بازه تغییرات گشتاور مغناطیسی در آرایش‌های مذکور از نانونوارهای گرافینی دولایه برابر 0.25 مگنتون بوهر است که بیشترین مقدار با 1.54 مگنتون بوهر متعلق به آرایش $\alpha\gamma_1$ و کمترین مقدار با 1.29 مگنتون بوهر متعلق به آرایش $\beta\gamma_3$ است.

از مقایسه مقادیر به‌دست‌آمده مشاهده می‌شود که گشتاور مغناطیسی و قطبیدگی اسپینی به‌وجود آمده به عواملی از قبیل تعداد و آرایش تهی‌جای‌ها، فاصله آن‌ها از یکدیگر و از لبه‌های نانونوار و جهت‌گیری تهی‌جای‌ها نسبت به یکدیگر بستگی دارد.

شده است. با به‌کارگیری الگوریتم گرادینان آمیخته (CG) [۲۲]، واهلش ساختاری آن‌ها تا زمانی که نیروهای بین‌اتمی به کمتر از 0.1 الکترون‌ولت بر نانومتر برسند، ادامه می‌یابد. برای حذف برهم‌کنش بین لایه‌ای نیز، یک فضای خالی به طول 12 آنگستروم در امتداد عمود بر صفحه نانونوار و 10 آنگستروم در امتداد عمود بر محور نانونوار در صفحه آن در نظر گرفته شده است.

نتایج و بحث

پس از انجام محاسبات خودسازگار به‌منظور واهلش ساختاری، چگالی حالت‌های وابسته به اسپین در نانونوارهای گرافینی آرمچیر تک‌لایه و دولایه به‌دست آمده و گشتاور مغناطیسی در هر یک از آن‌ها محاسبه شد. نتایج به‌دست‌آمده برای نانونوارهای گرافینی

جدول ۱- گشتاور مغناطیسی برای هر یک از آرایش‌های معرفی‌شده از نانونوارهای گرافینی آرمچیر یک‌لایه و دولایه دارای تهی‌جای.

آرایش	$\alpha(\beta)^*$	$\alpha\gamma_1$	$\alpha\gamma_2$	$\alpha\gamma_3$	$\alpha\gamma_4$	$\beta\gamma_1$	$\beta\gamma_3$
تعداد تهی‌جای‌ها در ابرسلول قراردادی	۱	۲	۲	۲	۲	۲	۲
فاصله میانگین تهی‌جای‌ها از لبه نانونوار (Å)	۲,۴۶	۳,۰۸	۲,۴۶	۲,۴۶	۳,۰۸	۲,۴۶	۳,۰۸
فاصله تهی‌جای‌ها از یکدیگر (Å)	-	۳,۶۸	۳,۶۸	۴,۴۳	۵,۰۷	۳,۴۰	۴,۲۰
گشتاور مغناطیسی (μ_B)	۰,۷۹	۱,۵۴	۱,۳۰	۱,۴۸	۱,۴۴	۱,۳۱	۱,۲۹

* مقادیر این ستون متعلق به نانونوار گرافینی آرمچیر یک‌لایه دارای یک تهی‌جای در ابرسلول قراردادی خود است.

داده شده است. همان‌طور که می‌بینیم، نمودارهای چگالی حالت اسپین‌های بالا و پایین در اطراف انرژی فرمی، بر یکدیگر منطبق نبوده و در نتیجه برای هر یک از آنها، قطبیدگی اسپینی و گشتاور مغناطیسی آشکارسازی شده است که مقادیر متناظر در جداول ۱ و ۲ گزارش شده‌اند.

پیش از این، ما با استفاده از روش محاسبات اصول اولیه، ویژگی‌های مغناطیسی ورقه‌های دوبعدی گرافین تک لایه در حضور تعداد متفاوتی از تھی‌جای را نیز بررسی کرده‌ایم [۲۷]. حضور یک تھی‌جای در ابرسلول ۴۰ اتمی گرافین، به یک گشتاور مغناطیسی به بزرگی ۰٫۷۲ مگنتون بوهر منجر شد. نلایف و همکاران [۱۹] نیز در یک ابرسلول ۷۲ اتمی از گرافین دارای یک تھی‌جای، گشتاور مغناطیسی به بزرگی ۰٫۵۱ مگنتون بوهر را آشکار سازی کرده‌اند.

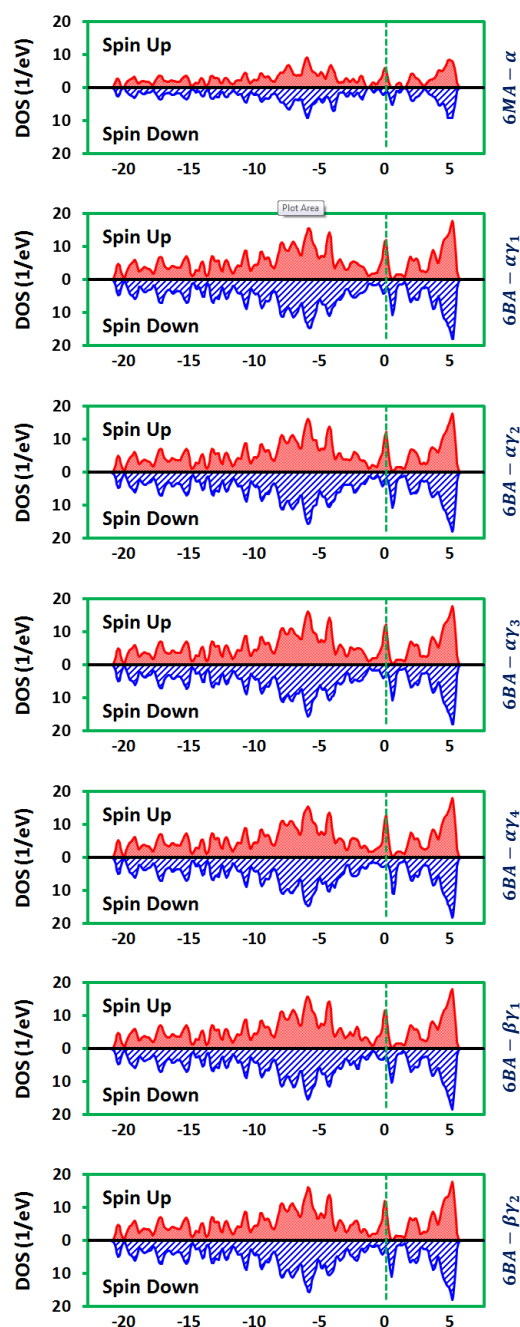
نتیجه‌گیری

در این مقاله اثر تھی‌جای بر روی قطبیدگی اسپینی نانونوارهای گرافینی آرمچیر یک‌لایه و دولایه که لبه‌های آن‌ها با هیدروژن بسته شده بررسی شده است. نتایج به‌دست‌آمده را می‌توان به صورت زیر خلاصه کرد:

۱- حضور تھی‌جای در ساختار شبکه نانونوارهای مذکور، خواص مغناطیسی و قطبیدگی اسپینی آن‌ها را تحت‌تأثیر قرار می‌دهد.

۲- مقدار گشتاور مغناطیسی محاسبه‌شده برای نانونوار آرمچیر یک‌لایه‌ای مفروض در حضور یک تھی‌جای برابر ۰٫۷۹ مگنتون بوهر است.

۳- مقدار گشتاور مغناطیسی برای آرایش‌های شش‌گانه از حضور دو تھی‌جای در ابرسلول نانونوارهای آرمچیر دولایه، در بازه ۱٫۲۹ الی ۱٫۵۴ مگنتون بوهر قرار دارد،



شکل ۳- نمودارهای چگالی حالت اسپین‌های بالا و پایین برای نانونوار گرافینی آرمچیر یک‌لایه و دولایه دارای تھی‌جای.

نمودارهای چگالی حالت اسپین بالا و پایین، برای نانونوار گرافینی یک‌لایه و نیز آرایش‌های شش‌گانه نانونوارهای گرافینی دولایه دارای تھی‌جای در شکل ۳ رسم شده‌اند. در این نمودارها، انرژی فرمی به نقطه صفر شیفت داده شده و با خط چین عمودی نمایش

Dirac fermions in graphene, *Nature* 438 (2005) 197-200.

[9] Y.-W. Son, M.L. Cohen, S.G. Louie, Half-metallic graphene nanoribbons, *Nature* 444 (2006) 347-349.

[10] X. Li, X. Wang, L. Zhang, S. Lee, H. Dai, Chemically derived, ultrasmooth graphene nanoribbon semiconductors, *Science* 319 (2008) 1229-1232.

[11] K.N. Kudin, Zigzag graphene nanoribbons with saturated edges, *ACS nano* 2 (2008) 516-522.

[12] H. Wu, G.-h. Chen, Y.-p. Yu, D. Wu, Q. Wang, Theoretical exploration of the half-metallicity of graphene nanoribbons/boron nitride bilayer system, *Computational Materials Science* 95 (2014) 384-392.

[13] J. Kushmerick, K. Kelly, H.-P. Rust, N. Halas, P. Weiss, Observations of anisotropic electron scattering on graphite with a low-temperature scanning tunneling microscope, *The Journal of Physical Chemistry B* 103 (1999) 1619-1622.

[14] A. Hashimoto, K. Suenaga, A. Gloter, K. Urita, S. Iijima, Direct evidence for atomic defects in graphene layers, *Nature* 430 (2004) 870-873.

[15] V.M. Pereira, F. Guinea, J.L. Dos Santos, N. Peres, A.C. Neto, Erratum: Disorder Induced Localized States in Graphene, *Physical Review Letters* 96 (2006) 036801/1-036801/4.

[16] Y.V. Skrypnik, V. Loktev, Impurity effects in a two-dimensional system with the Dirac spectrum, *Physical Review B* 73 (2006) 241402/1-241402/4.

[17] K. Wakabayashi, Numerical study of the lattice vacancy effects on the single-channel electron transport of graphite ribbons, *Journal of the Physical Society of Japan* 71 (2002) 2500-2504.

[18] J.P. Robinson, H. Schomerus, L. Oroszlány, V.I. Fal'ko, Adsorbate-limited conductivity of graphene, *Physical review letters* 101 (2008) 196803/1-196803/4.

که بیشترین مقدار با $1/54$ مگنتون بوهر متعلق به آرایش $\alpha\gamma_1$ و کمترین مقدار با $1/29$ مگنتون بوهر متعلق به آرایش $\beta\gamma_3$ است.

۴- قطبیدگی اسپینی به وجود آمده، به عواملی از قبیل تعداد و آرایش تهی‌جای‌ها، فاصله آن‌ها از یکدیگر و از لبه‌های نانونوار و جهت‌گیری تهی‌جای‌ها نسبت به یکدیگر بستگی دارد.

مرجع‌ها

[1] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.a. Dubonos, I. Grigorieva, A. Firsov, Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science* 306 (2004) 666-669.

[2] M.J. Allen, V.C. Tung, R.B. Kaner, Honeycomb carbon: a review of graphene, *Chemical reviews* 110 (2009) 132-145.

[3] C.e.N.e.R. Rao, A.e.K. Sood, K.e.S. Subrahmanyam, A. Govindaraj, Graphene: the new two-dimensional nanomaterial, *Angewandte Chemie International Edition* 48 (2009) 7752-7777.

[4] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone, Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene, *Science* 321 (2008) 385-388.

[5] Y. Zhang, Y.-W. Tan, H.L. Stormer, P. Kim, Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene, *Nature* 438 (2005) 201-204.

[6] L. Ponomarenko, F. Schedin, M. Katsnelson, R. Yang, E. Hill, K. Novoselov, A. Geim, Chaotic Dirac billiard in graphene quantum dots, *Science* 320 (2008) 356-358.

[7] C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, A.N. Marchenkov, Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene, *Science* 312 (2006) 1191-1196.

[8] K. Novoselov, A.K. Geim, S. Morozov, D. Jiang, M. Katsnelson, I. Grigorieva, S. Dubonos, A. Firsov, Two-dimensional gas of massless

- [23] G. Kresse, D. Joubert, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, *Physical Review B* 59 (1999) 1758-1775.
- [24] P.E. Blöchl, Projector augmented-wave method, *Physical Review B* 50 (1994) 17953-17979.
- [25] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Physical review letters* 77 (1996) 3865-3868.
- [26] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Physical Review B* 13 (1976) 5188-5192.
- [27] A.A. Shokri, E.K. Safari, Ab-initio study of planar strain on electronic structure properties of graphene sheets with nanoholes, *Indian Journal of Physics* 89 (2014) 23-29.
- [19] V.V. Nelayev, A.I. Mironchik, Magnetism of graphene with vacancy clusters, *Materials Physics Mechanics* 9 (2010) 26-34.
- [20] H.-Y. Deng, K. Wakabayashi, Edge effect on a vacancy state in semi-infinite graphene, *Physical Review B* 90 (2014) 115413/1-115413/13.
- [21] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set, *Computational Materials Science* 6 (1996) 15-50.
- [22] G. Kresse, J. Furthmüller, J. Hafner, Theory of the crystal structures of selenium and tellurium: The effect of generalized-gradient corrections to the local-density approximation, *Physical Review B* 50 (1994) 13181-13185.

The effect of vacancies on magnetic properties of armchair graphene nanoribbons

Ebrahim Keshavarz Safari ^{1,*}, Manouchehr BabaeiPour ¹, Ali Asghar Shokri ²

¹ Department of Physics, Bu-Ali Sina University, Hamedan

² Department of Physics, Payame Noor University, Tehran

Abstract

In the absence of lattice defects, pristine graphene and hydrogen-terminated armchair graphene nanoribbons are non-magnetic materials. The presence of vacancies extremely affects on the magnetic properties and they can produce remarkable spin polarization in these materials. In this study, using first principles calculations based on Kohn-Sham density functional theory (KS-DFT), the effect of the presence of vacancies on magnetic properties and spin polarization of monolayer and bilayer armchair graphene nanoribbons is investigated. The results show that the magnitude of magnetic moments depends on the number and configuration of vacancies, their distance from each other as well as from nanoribbons' edges.

Keywords: Armchair graphene nanoribbons, Spin polarization, Vacancy, Density functional theory, First principles calculations

*Corresponding Author: e.keshavarz@basu.ac.ir