

مطالعه‌ی حکاکی پلاسمایی صفحه‌ی گرافن به وسیله‌ی یون‌های اکسیژن با روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی

مریم کاکویی، سمیه مهرابیان

دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران

(دریافت مقاله: ۱۴۰۰/۰۲/۲۷ - پذیرش مقاله: ۱۴۰۰/۰۶/۱۶)

چکیده

در این پژوهش، به بررسی فرایند حکاکی پلاسمایی جهت ایجاد تخلخل در صفحه‌ی گرافن لایه‌نشانی شده بر روی زیرلایه‌ی SiO_2 پرداخته شد. بدین منظور، برای اولین بار شبیه‌سازی دینامیک مولکولی فرایند بمباران صفحه‌ی گرافن توسط یون‌های اکسیژن با استفاده از نرم‌افزار لمپس انجام پذیرفت. در این شبیه‌سازی با تغییر انرژی یون‌های فرودی، اثر پارامتر مذکور بر فرایند حکاکی صفحه‌ی گرافن مورد بررسی گرفت. نتایج حاصل، نشان داد که با افزایش انرژی یون‌های بمباران کننده از ۳ eV تا ۱۲ eV، تعداد و اندازه حفره‌های ایجاد شده در صفحه‌ی گرافن افزایش می‌یابد. بررسی تابع توزیع شعاعی، قبل و بعد از بمباران نیز نشان داد که حکاکی موجب بی‌نظمی در ساختار گرافن شده است. همچنین تعداد متوسط پیوندهای C-C در گرافن، با افزایش انرژی اتم‌های اکسیژن ورودی کاهش یافت که خود نشانگر از بین رفتن پیوندهای کربن با افزایش انرژی است. از طرفی نتایج بدست آمده مشخص نمود که در انرژی ۳ eV آسیب وارد شده به صفحه‌ی گرافن ناچیز است. لازم بذکر است که در این شبیه‌سازی که در آن از میدان نیروی Reax استفاده شده است، شاهد تشکیل گونه‌های O_2 ، CO ، CO_2 ، C_2O_2 و CO_3 بوده‌ایم.

واژه‌های کلیدی: گرافن، حکاکی پلاسمایی، شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، میدان نیروی Reax

Investigation of the graphene plasma etching by oxygen ions: a molecular dynamics simulation

Maryam Kakoie, Somayeh Mehrabian

Department of Physics, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran

(Received 17 May 2021, accepted 7 September 2021)

Abstract

In this study, the plasma etching of a graphene layer (in order to make it porous) deposited on a SiO_2 substrate was investigated. Therefore, for the first time, the process of the graphene layer bombardment with the oxygen ions was simulated by molecular dynamics simulation using LAMMPS. Moreover, the effect of the bombarding ion energies on the etching process was studied. Our results showed that with increasing the oxygen ion energies from 3 eV to 12 eV, the number and size of the created holes in the graphene layer increase. Investigation of the radius distribution function of the graphene layer before and after the bombarding process also showed that the etching process has caused some sort of irregularities in the graphene layer. In addition, the average number of C-C bonds in the graphene layer decreased with the oxygen ion energies which is the indicator of the fact that the C-C bonds have been broken with increasing energy. Moreover, the results showed that at the energy of 3 eV for the oxygen ions, the graphene layer remains almost undamaged. It is noteworthy that the Reax force field is used in the simulation which predicts the formation of O_2 , CO , CO_2 , C_2O_2 and CO_3 species.

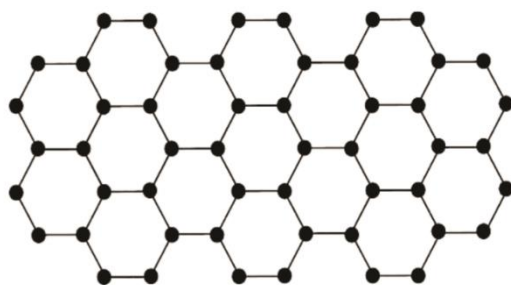
Key words: Graphene, Plasma Etching, Molecular Dynamics Simulation, Reax Force Field.

E-mail of Corresponding author: s_mehrabian@shahroodut.ac.ir.

مقدمه

امروزه فرایندهای جداسازی غشایی در بسیاری از علوم و صنایع مختلف مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته‌اند. غشاها برای جداسازی گونه‌های مختلفی از مواد در حالت جامد، مایع و گاز توسعه یافته‌اند. غشا لایه‌ای نازک است که می‌تواند برخی از اجزاء یک سیال را به طور انتخابی جدا نماید [۱]. گستره‌ی وسیعی از مواد آلی و معدنی برای ساخت غشا مورد استفاده قرار می‌گیرند، در این بین ساختارهای کربنی از جمله موادی می‌باشند که در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. این مواد به دلیل ساختار خاصی که دارند، از پتانسیل بالایی جهت استفاده در طیف وسیعی از فرایندهای جداسازی برخوردارند، تصفیه آب، نمک‌زدایی از آب شور، تصفیه‌ی هوا و شیرین‌سازی گاز از جمله این کاربردها می‌باشند. یک غشای ایده آل از نفوذپذیری و گزینش‌پذیری بالایی برخوردار است و مقاومت مکانیکی و حرارتی مناسبی نیز دارد. برای کاهش مقاومت و افزایش شار عبوری بایستی ضخامت غشا تا حد امکان نازک انتخاب شود بطوریکه از مقاومت مکانیکی لازم نیز برخوردار باشد. همچنین اندازه حفره‌ها به منظور بالابردن گزینش‌پذیری آن بایستی در مقدار مطلوب خود باشد. گرافن به دلیل ضخامت اتمی آن، مقاومت مکانیکی بالا و خشی بودن از لحاظ شیمیایی، از گزینه‌های مناسب برای توسعه غشاهای گزینش‌پذیر است [۲]. گرافن، عضو خانواده نانو مواد کربنی و نام یکی از آلوتروپ‌های کربن بوده و همانطور که در شکل ۱ نشان داده شده است، ورقه‌ای دوبعدی از اتم‌های کربن در یک پیکربندی شش‌ضلعی (لانه‌زنبوری) است که در آن، اتم‌ها با هیبرید SP^2 به هم متصل شده‌اند. در یک صفحه‌ی گرافنی، هر اتم کربن (به جز در لبه‌ها) با ۳ اتم کربن دیگر پیوند داده است. این سه پیوند در یک صفحه قرار دارند و زوایای بین آن‌ها با یکدیگر مساوی و برابر با 120° درجه است [۳].

غشاهای گرافنی برای تصفیه آب، جداسازی گاز، روغن، آلاینده‌های زیست محیطی و تکثیر و انتقال سریع DNA^۱ مورد توجه هستند [۴-۳]. برای استفاده از گرافن به عنوان یک غشای متخلخل نیازمند ایجاد حفراتی با سایز و توزیع یکنواخت در ساختار آن می‌باشیم. یکی از روش‌های مورد استفاده برای ایجاد تخلخل مناسب، روش حکاکی^۲ پلاسمایی است.



شکل ۱. ساختار گرافن.

با استفاده از این روش حکاکی، می‌توانیم منافذی با اندازه و تعداد دلخواه در گرافن ایجاد کنیم. ایجاد تخلخل بهینه در یک غشا با تراوایی مناسب نیازمند انجام تعداد کثیری آزمایش در مرحله‌ی ساخت و کارکرد غشا می‌باشد که موجب صرف وقت و هزینه‌ی بسیار است. از طرفی دینامیک مولکولی ابزاری مناسب برای شبیه‌سازی این فرآیند و جلوگیری از اتلاف هزینه‌های مصرفی است. همچنین از آنجایی که این شبیه‌سازی در ابعاد مولکولی انجام می‌پذیرد قادر است که توصیف عمیقی از فرایند را به تصویر بکشد. از این رو، شبیه‌سازی فرایند حکاکی پلاسمایی صفحه‌ی گرافن می‌تواند، به بهینه کردن شرایط آزمایش، جهت ایجاد تخلخل مطلوب، بیانجامد.

اولین مقاله در زمینه‌ی شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، مقاله‌ی

² Etching

¹ Deoxyribonucleic acid

این فرایند، جهت بهینه کردن شرایط آزمایشگاهی وجود دارد. از این رو در این تحقیق به بررسی حکاکی پلاسمایی صفحه‌ی گرافن به وسیله‌ی یون‌های اکسیژن با روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی پرداخته شد و تصاویر حکاکی شده‌ی صفحه‌ی گرافن تحت انرژی‌های مختلف یون‌های فرودی به دست آمد. نتایج این شبیه‌سازی می‌تواند برای بهینه کردن شرایط آزمایشگاهی فرآیند حکاکی پلاسمایی گرافن، جهت ایجاد ساختاری با تخلخل مناسب مورد استفاده قرارگیرد تا گرافن حکاکی شده به عنوان یک غشا از گزینش‌پذیری مناسبی برخوردار باشد.

شبیه‌سازی

شبیه‌سازی دینامیک مولکولی یکی از روش‌هایی است که برای مطالعه‌ی سیستم‌های N-ذره‌ای در مقیاس‌های کوچک، کاربرد فراوان دارد. در این روش مختصات مولکولی سیستم با محاسباتی بر اساس نیروها و انرژی‌های بین مولکولی به دست می‌آید [۱۴-۱۳]. در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، برای پیدا کردن مکان ذرات برحسب زمان، از انتگرال‌گیری معادلات حرکت برای تک تک ذرات استفاده می‌شود. اگر یکی از ذرات سیستم را به عنوان ذره i در نظر بگیریم هر ذره‌ی دیگر سیستم به آن نیرو وارد می‌کند. برهم‌کنش بین این ذرات به موقعیت ذرات (\vec{r}_i) و (\vec{r}_j) بستگی داشته و در انرژی پتانسیل کل بر حسب مکان ذرات به صورت زیر نقش دارد:

$$U_i = \sum_j U_{i,j}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \quad (1)$$

که در آن U_i انرژی پتانسیل ذره‌ی i ام ناشی از برهم‌کنش با سایر ذرات و $U_{i,j}$ انرژی پتانسیل بین ذره‌ی i و j است. باتوجه به اینکه در مقیاس اتمی نیروهای اتلافی بین ذرات وجود ندارد، نیروی وارد بر ذرات پایستار است و بنابراین

از آلدرد^۳ و وین رایت^۴ در سال ۱۹۵۷ است که در آن بر هم‌کنش‌های سیستمی از کره‌های سخت مورد مطالعه قرارگرفته است [۵]. سه سال پس از آن اولین شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، برای بررسی فرآیند کندوپاش پلاسمایی مس به وسیله‌ی یون آرگون و زنون، توسط هریسون^۵ و همکارانش انجام شد. در این تحقیق، یک نیروی درونی ثابت برای هر اتم، در مرز دانه اعمال شد تا برای برهم‌کنش بین اتمی مورد استفاده قرار گیرد. این پژوهش از اولین کاربردهای روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی در علم مواد بود [۶]. در سال ۱۹۶۴ آنیشر رحمان^۶ مدل کره‌ی نرم را در شبیه‌سازی خود به کار برد؛ وی پتانسیل لنارد جونز^۷ را برای توصیف برهم‌کنش‌های از نوع جاذبه و دافعه، در سیستمی متشکل از ۸۶۴ اتم آرگون به کار گرفت [۷]. در اوایل دهه ۱۹۹۰، پس از توسعه پتانسیل‌های چند جسمی از جمله پتانسیل سه جسمی استیلینگر-ویر^۸ برای سیلیکون، اولین شبیه‌سازی فرآیند حکاکی پلاسمایی صورت پذیرفت [۸]. بعد از آن شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی فرایند حکاکی یونی واکنشی یک سطح سیلیکونی در سال ۱۹۹۹ انجام گرفت [۹]. در زمینه‌ی حکاکی پلاسمایی سطح گرافن، کارهای تجربی‌ای صورت پذیرفته است که حکاکی پلاسمایی صفحه‌ی گرافن با پلاسمای اکسیژن و آرگون در سال ۲۰۱۳ [۱۰] و همچنین حکاکی پلاسمایی صفحه‌ی گرافن با پلاسمای اکسیژن در سال ۲۰۱۴ از آن جمله می‌باشند [۱۱]. اما شبیه‌سازی حکاکی پلاسمایی صفحه‌ی گرافن، به ندرت صورت گرفته است. تنها شبیه‌سازی دینامیک مولکولی حکاکی پلاسمایی صفحه‌ی گرافن، در سال ۲۰۱۶ و با استفاده از پلاسمای هیدروژن انجام شده است [۱۲]. اما از آنجاییکه که اکسیژن واکنش‌پذیری زیادی داشته و در کارهای تجربی بیشتر از پلاسمای اکسیژن برای حکاکی صفحه‌ی گرافن استفاده می‌شود، نیاز به شبیه‌سازی

⁷ Lennard-Jones

⁸ Stillinger-Weber

³ Alder

⁴ Wainwright

⁵ Harrison

⁶ Aneesur Rahman

[۱۵]. میدان نیروی Reax یکی از پیشرفته‌ترین میدان‌های نیروی واکنشی است که با استفاده از روش نظریه‌ی تابعی چگالی^{۱۶} (DFT) توسعه پیدا کرده و در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته است. در سال ۲۰۰۱ و دویین^{۱۷} و همکاران برای اولین بار با نوشتن یک برنامه فرترن میدان نیروی واکنشی Reax را برای سوختن هیدروکربن‌ها ارائه دادند و آن برنامه را ReaxFF نامیدند [۱۶]. میدان نیروی Reax با تغییرات مرتبط در هیبریداسیون اتمی، به پیوندهای کووالانسی اجازه‌ی شکستن و تشکیل می‌دهد همچنین توصیف دقیقی از تشکیل و شکستن پیوندها ارائه می‌دهد، چرا که مرتبه‌های پیوند، گام به گام محاسبه و به روز می‌شوند و اتصال‌های واقعی اتمی به وسیله‌ی این مرتبه‌های پیوند تعیین می‌شوند [۱۷]. همچنین با استفاده از روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی واکنشی، تغییرات بار الکتریکی اتم‌ها در طول واکنش‌های شیمیایی، با صحتی نزدیک به صحت نتایج حاصل از محاسبات نظریه‌ی تابعی چگالی، قابل محاسبه و مطالعه است. در میدان نیروی Reax علاوه بر توابع پتانسیل عمومی موجود در میدان‌های نیروی غیرواکنشی، تعدادی توابع پتانسیل خاص وجود دارد که ساختارهای پیوندی و بار هر کدام از اتم‌ها در محیط‌ها و همسایگی‌های مختلف را توصیف می‌کنند. در به کارگیری این میدان نیرو، کاربر نیازی به معرفی بارهای اتمی و کمیت‌های مربوط به پیکربندی ساختار اولیه مولکول‌ها (مثلاً اتصال اتم‌ها، زوایا و طول پیوند)، در هندسه‌ی اولیه را ندارد. این میدان نیرو در اولین گام زمانی کل پیکربندی را به صورت صحیحی بازتولید می‌کند [۱۸-۱۶]. انرژی کل سیستم و اجزای آن در میدان نیروی واکنشی Reax با معادلات زیر بیان می‌شود:

$$E_{\text{system}} = E_1 + E_2 + E_3 + E_4 \quad (۴)$$

نیروی وارد بر ذره‌ای که تحت این انرژی پتانسیل قرار دارد را می‌توان به صورت زیر محاسبه کرد:

$$\vec{F}_i = -\vec{\nabla} U_i \quad (۲)$$

که در آن \vec{F}_i بردار نیروی وارد شده بر ذره‌ی i ام است و طبق قانون دوم نیوتن، سبب شتاب گرفتن آن می‌شود:

$$\vec{F}_i = m\vec{a}_i = m\frac{d\vec{v}_i}{dt} = m\frac{d^2\vec{r}_i}{dt^2} \quad (۳)$$

که در این رابطه m ، \vec{a}_i ، \vec{v}_i و \vec{r}_i به ترتیب برابر با جرم ذره، بردار شتاب، سرعت و مکان ذره‌ی i ام است. در این روش سرعت هر ذره در یک زمان معین تعیین می‌شود و سپس هر ذره برای یک دوره‌ی زمانی مشخص که گام زمانی نامیده می‌شود با آن سرعت حرکت می‌کند. با توجه به سرعت ذره در آن گام زمانی، مکان ذره نیز با توجه به رابطه‌ی بالا قابل محاسبه است. همچنین در هر مرحله انرژی پتانسیل با توجه به مکان جدید ذرات محاسبه شده و با استفاده از آن نیرو، سرعت و مکان ذرات، در زمان بعد محاسبه می‌شوند. این چرخه به همین ترتیب ادامه می‌یابد تا معادله‌ی مسیر حرکت ذرات حاصل شود [۱۴].

جزئیات شبیه‌سازی

در این تحقیق برای انجام شبیه‌سازی دینامیک مولکولی از نرم‌افزار لمپس^۹ استفاده شد و شبیه‌سازی دینامیک مولکولی برای بمباران گرافن تک لایه، لایه‌نشانی شده بر روی زیرلایه‌ی دی اکسید سیلیکون^{۱۰} (SiO₂) توسط یون‌های اکسیژن پر انرژی انجام گرفت. ورودی اصلی هر شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، تابع انرژی پتانسیل و میدان نیروی مورد استفاده است که از آن جمله می‌توان به پتانسیل‌های لnard-جونز، کره‌ی سخت^{۱۱} و نرم^{۱۲}، استیلینگر-ویر^{۱۳}، ترسوف^{۱۴} و میدان نیروی واکنشی^{۱۵} (ReaxFF) اشاره کرد

¹³ Stillinger-Webber

¹⁴ Tersoff

¹⁵ Reactive Force Field

¹⁶ Density Functional Theory

¹⁷ Adri van Duin

⁹ Large Scale Atomic/ Molecular Massively Parallel Simulator

¹⁰ Silicon Dioxide

¹¹ Hard Sphere Potential

¹² Soft Sphere Potential

$E_{vdwaals}$ انرژی برهم‌کنش‌های واندروالسی^{۲۸}، $E_{coulomb}$ انرژی برهم‌کنش‌های کولنی^{۲۹}، E_{c2} اصلاح انرژی برای پیوند C-C در گونه دو رادیکالی^{۳۰} $C \equiv C$ و E_{triple} ^{۳۱} اصلاح انرژی برای پیوند کربن-اکسیژن در گونه CO می‌باشند [۱۶-۱۸].

لازم بذکر است که شبیه‌سازی در یک جعبه‌ی مکعب مستطیلی با ابعاد $6/8 \times 9/3 \times 6/1 \text{ nm}^3$ (در فضایی سه بعدی) و با شرایط مرزی متناوب در امتداد محورهای x و y انجام گرفت. صفحه‌ی گرافن انتخاب شده از نوع آرمیچر^{۳۲} (دسته صندلی) در ابعاد $6/8 \times 9/3 \text{ nm}^2$ ، شامل ۲۳۷۶ اتم کربن و همچنین زیرلایه‌ی SiO_2 ، در ابعاد $6/8 \times 9/3 \times 2/1 \text{ nm}^3$ ، شامل ۸۴۲۴ اتم اکسیژن و سیلیکون بوده و در مجموع، کل ساختار اولیه با تعداد ۱۰۸۰۰ اتم اکسیژن، سیلیکون و کربن ایجاد گردید. نیز لایه‌ای به ضخامت $0/5 \text{ nm}$ از انتهای زیرلایه ثابت^{۳۳} شده و در واکنش‌ها شرکت داده نشد و برای ایجاد تعادل دمایی در سیستم نیز، لایه‌ای از اتم‌ها به ضخامت 1 nm در بالای این ناحیه به حمام گرمایی متصل شد. لازم بذکر است که ساختار زیرلایه، ساختار اولیه‌ی گرافن و نمای کلی جعبه‌ی شبیه‌سازی در شکل ۲ به نمایش درآمده است.

مراحل شبیه‌سازی

در ابتدا برنامه با ساختار اولیه که شامل زیرلایه SiO_2 و گرافن می‌باشد، در آنسامبل NVT با استفاده از ترموستات برندنس در دمای 300°C (573°K) به مدت ۱۰۰۰۰ گام زمانی اجرا شد تا سیستم به حالت تعادل برسد. پس از رسیدن به تعادل، لازم بود تا اتم‌های اکسیژن به جعبه شبیه‌سازی وارد شوند. برای ایجاد یکنواختی در ورود اتم‌های اکسیژن به جعبه شبیه‌سازی، صفحه‌ی xy در محل ورود اتم‌های اکسیژن،

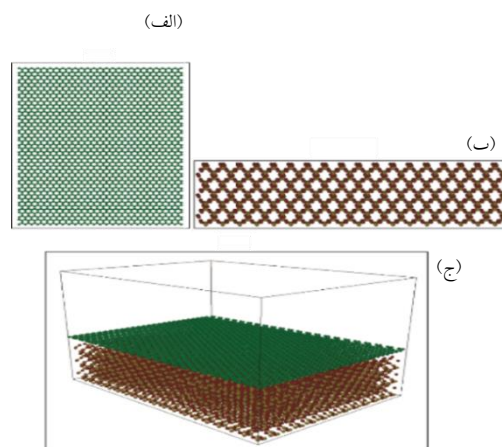
$$E_1 = E_{bond} + E_{lp} + E_{over} + E_{under} \quad (5)$$

$$E_2 = E_{val} + E_{pen} + E_{coa} + E_{tors} + E_{conj} \quad (6)$$

$$E_3 = E_{H-bond} + E_{vdwaals} + E_{coulomb} \quad (7)$$

$$E_4 = E_{c2} + E_{triple} \quad (8)$$

که در این روابط جملات انرژی پتانسیل سیستم بر اساس ماهیت فیزیکی آن‌ها دسته بندی شده است. دسته‌ی E_1 پیوندها، شامل عدد کئوردیناسیون و زوج الکترون‌های تنها، دسته‌ی E_2 زوایای پیوندی، دسته‌ی E_3 برهم‌کنش‌های غیرپیوندی و دسته‌ی E_4 دو نوع خاص پیوند را شامل می‌شوند.



شکل ۲. (الف) صفحه‌ی گرافن، (ب) زیرلایه و (ج) جعبه شبیه‌سازی.

لازم بذکر است که E_{system} بیانگر انرژی کل سیستم، E_{bond} انرژی پیوند^{۱۸}، E_{lp} انرژی زوج الکترون‌های تنها^{۱۹}، E_{over} انرژی بیش پیوندی^{۲۰}، E_{under} انرژی کم پیوندی^{۲۱}، E_{val} انرژی زاویه پیوندی^{۲۲}، E_{pen} انرژی جبرانی برای مولکول-های آلن-گونه^{۲۳}، E_{coa} انرژی زاویه پیوند مزدوج^{۲۴}، E_{tors} انرژی زاویه پیچش پیوندی^{۲۵}، E_{conj} انرژی زاویه پیچش پیوندی مزدوج^{۲۶}، E_{H-bond} انرژی پیوند هیدروژنی^{۲۷}،

²⁶ Body torsion conjugation

²⁷ Hydrogen bond

²⁸ Van der Waals

²⁹ Coulomb interaction

³⁰ C2 correction

³¹ C-O triple bond correction

³² Armchair

³³ Fix

¹⁸ Bond energy

¹⁹ Lone pair

²⁰ Overcoordination

²¹ Undercoordination

²² Bond angle

²³ Penalty energy for allene-type molecules

²⁴ Body angle conjugation

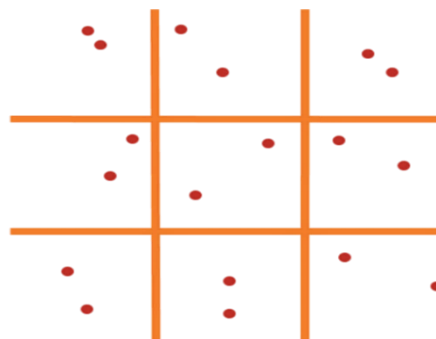
²⁵ Bond torsion

نتایج و بحث

در شکل ۴، نمایی از حکاکی پلاسمایی صفحه‌ی گرافن توسط یون‌های اکسیژن با انرژی ۳ eV در زمان‌های ۵۴ ps، ۱۰۸ ps، ۱۶۲ ps، ۲۱۶ ps و ۲۷۰ ps نشان داده شده است. همانطور که در شکل مشاهده می‌شود، در اثر بمباران صفحه، تعدادی از پیوندهای کربن آسیب دیده و حفره‌هایی بسیار کوچک با تعداد اندک در گرافن ایجاد شده است. نیز به نظر می‌رسد که آسیب وارد شده به لبه‌های گرافن کمی بیشتر از صفحه‌ی گرافن است. در واقع اکسیژن برای خارج کردن اتم کربن از صفحه‌ی گرافن نیاز به شکستن ۳ پیوند دارد، در صورتی که در لبه‌ها و نقاط آسیب دیده، به دلیل وجود باندهای آزاد، نیاز به شکستن دو پیوند وجود دارد و به همین دلیل در انرژی‌های بسیار پایین، حکاکی بیشتر در لبه‌ها اتفاق افتاده است. در مجموع آسیب وارد شده به صفحه‌ی گرافن در این انرژی، بسیار ناچیز بوده و با گذشت زمان و افزایش تعداد یون‌های اکسیژن در محیط، روند افزایشی دارد.

شکل ۵ نمایی از حکاکی پلاسمایی صفحه‌ی گرافن با بمباران یون‌های اکسیژن با انرژی ۶ eV در زمان‌های ۵۴ ps، ۱۰۸ ps، ۱۶۲ ps، ۲۱۶ ps و ۲۷۰ ps را نشان می‌دهد. همانطور که در این شکل مشاهده می‌شود در این انرژی، تعداد بیشتری از پیوندهای کربن آسیب دیده و بالتبع، تعداد بیشتری حفره در صفحه‌ی گرافن ایجاد شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود تعداد و اندازه حفره‌ها با گذشت زمان افزایش یافته و این بار در مقایسه با انرژی ۳ eV، حکاکی در صفحه‌ی گرافن نسبت به لبه‌ها بیشتر شده است. شکل ۶ نیز نمایی از حکاکی پلاسمایی صفحه‌ی گرافن توسط یون‌های اکسیژن با انرژی ۹ eV در زمان‌های ۵۴ ps، ۱۰۸ ps، ۱۶۲ ps و ۲۱۶ ps را نمایش می‌دهد. در این انرژی نیز، همانند انرژی‌های قبل، در زمان‌های اولیه‌ی شبیه‌سازی تعداد کمی از پیوندهای کربن آسیب دیده اند که این میزان آسیب با گذشت زمان، افزایش یافته است. در این انرژی، صفحه‌ی گرافن دچار آسیب بیشتری نسبت به حالت قبل شده و حفره‌هایی بیشتر و با اندازه‌ی بزرگتر در آن ایجاد شده است.

همانطور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، به ۹ قسمت مساوی تقسیم شد تا دو اتم اکسیژن در هر یک از این نواحی بصورت تصادفی وارد جعبه‌ی شبیه‌سازی شوند. در واقع، پس از به تعادل رسیدن سیستم، ۱۸ اتم اکسیژن به طور تصادفی با سرعتی در راستای z- و با انرژی جنبشی مشخص وارد جعبه شدند. این اتم‌ها در اثر نیروی وارد شده، که در هر گام زمانی با استفاده از میدان نیروی Reax محاسبه می‌شود شتاب گرفته و به سمت زیرلایه حرکت کرده و نهایتاً به آن برخورد نمودند. در این مرحله، سیستم برای از بین بردن اثر برخورد اولیه، وارد مرحله‌ی به تعادل رسیدن، بدون ترموستات برای ۶۰۰۰ گام زمانی (۰/۹ ps) شد. سپس برای از بین بردن انرژی اضافی وارد شده به سیستم توسط اتم‌های اکسیژن پر انرژی، ترموستات برنسن برای ۱۶۰۰۰ گام زمانی بعدی (۲/۴ ps) در ناحیه‌ی حمام گرمایی روشن گردید. در مرحله‌ی بعد نیز، برای اینکه صفحه‌ی گرافن به دمای ۳۰۰°C برسد، برنامه برای ۲۰۰۰ گام زمانی دیگر (۰/۳) اجرا شد. سپس ۱۸ اتم اکسیژن دیگر همانند قبل وارد جعبه شعبه سازی شده و مراحل بمباران برای ورود این ۱۸ اتم، همانند قبل ادامه یافت. این چرخه بمباران، برای ۷۵ مرتبه تکرار شد. مدت زمان هر چرخه ۳/۶ ps و برای ۷۵ چرخه در مجموع ۲۷۰ ps بوده است. لازم بذکر است که برنامه به ازای انرژی‌های مختلف یون‌های اکسیژن (۳ eV، ۶ eV، ۹ eV و ۱۲ eV) اجرا گردید.



شکل ۳. نمایی شماتیک از تقسیم بندی صفحه‌ی xy جهت ورود اتم‌های اکسیژن.

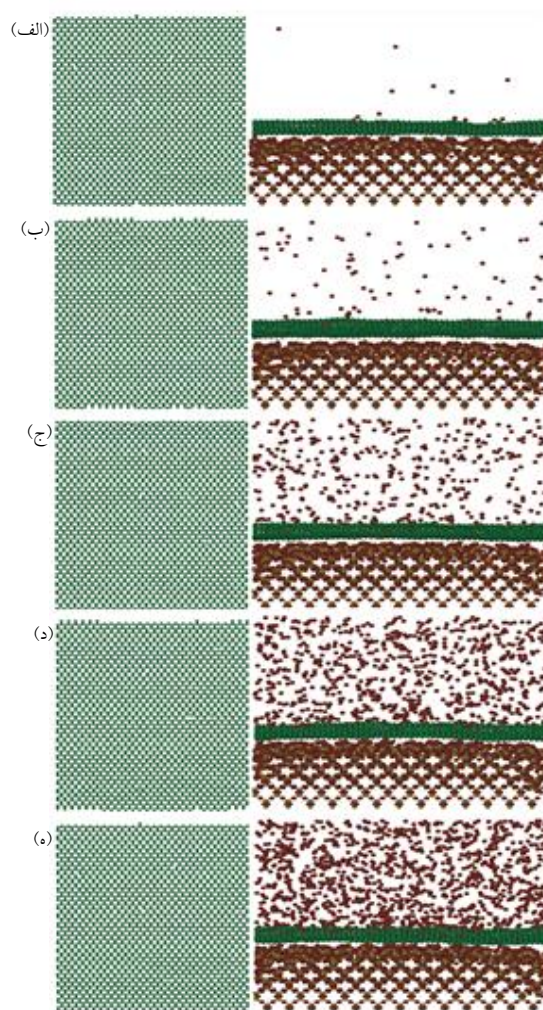
حکاکی شروع به کند شدن کرده است. علت این امر، عبور اتم‌های اکسیژن از صفحه‌ی گرافن به دلیل سرعت بالای آن‌ها، بدون افزایش چشمگیر آسیب به آن، در مقایسه با انرژی ۹ eV است.

برای مقایسه‌ی بهتر تاثیر انرژی بر فرایند حکاکی، نمایی از حکاکی پلاسمایی صفحه‌ی گرافن توسط یون‌های اکسیژن با انرژی‌های ۳ eV، ۶ eV، ۹ eV و ۱۲ eV در زمان ۱۸۰ ps در شکل ۸ به نمایش درآمده است. همانگونه که دیده می‌شود در انرژی ۳ eV (کم‌ترین انرژی مورد استفاده)، در صفحه‌ی گرافن فقط تعداد محدودی از پیوندهای کربن شکسته و آسیب دیده است. هرچند آسیب وارد شده به صفحه‌ی گرافن در این انرژی بسیار ناچیز بوده است، اما لبه‌های گرافن دچار آسیب بیشتری شده‌اند. نیز همانگونه که بیان شد با افزایش انرژی، آسیب به صفحه‌ی گرافن افزایش یافته است، بگونه‌ای که در انرژی ۱۲ eV (بیشترین انرژی مورد استفاده)، بیشترین آسیب به صفحه‌ی گرافن وارد شده است. بنابراین، به طور کلی می‌توان نتیجه‌گیری کرد که با افزایش انرژی از ۳ eV به ۱۲ eV، تعداد پیوندهای کربن شکسته شده افزایش یافته و اندازه و تعداد حفره‌های تشکیل شده بیشتر شده است. این مسئله، در واقع افزایش نرخ حکاکی با انرژی را نشان می‌دهد. هرچند که این افزایش نرخ، از انرژی ۹ eV به ۱۲ eV کندتر انجام شده است که علت این مسئله همانگونه که بیان شد عبور اتم‌های اکسیژن از صفحه‌ی گرافن بدون افزایش چشمگیر آسیب به آن، در مقایسه با انرژی ۹ eV است.

برای بررسی کمی میزان آسیب وارد شده به صفحه‌ی گرافن، پارامتر آسیب D_b ، با رابطه‌ی زیر تعریف شد:

$$D_b = (N_{b0} - N_b) / N_{b0} \quad (9)$$

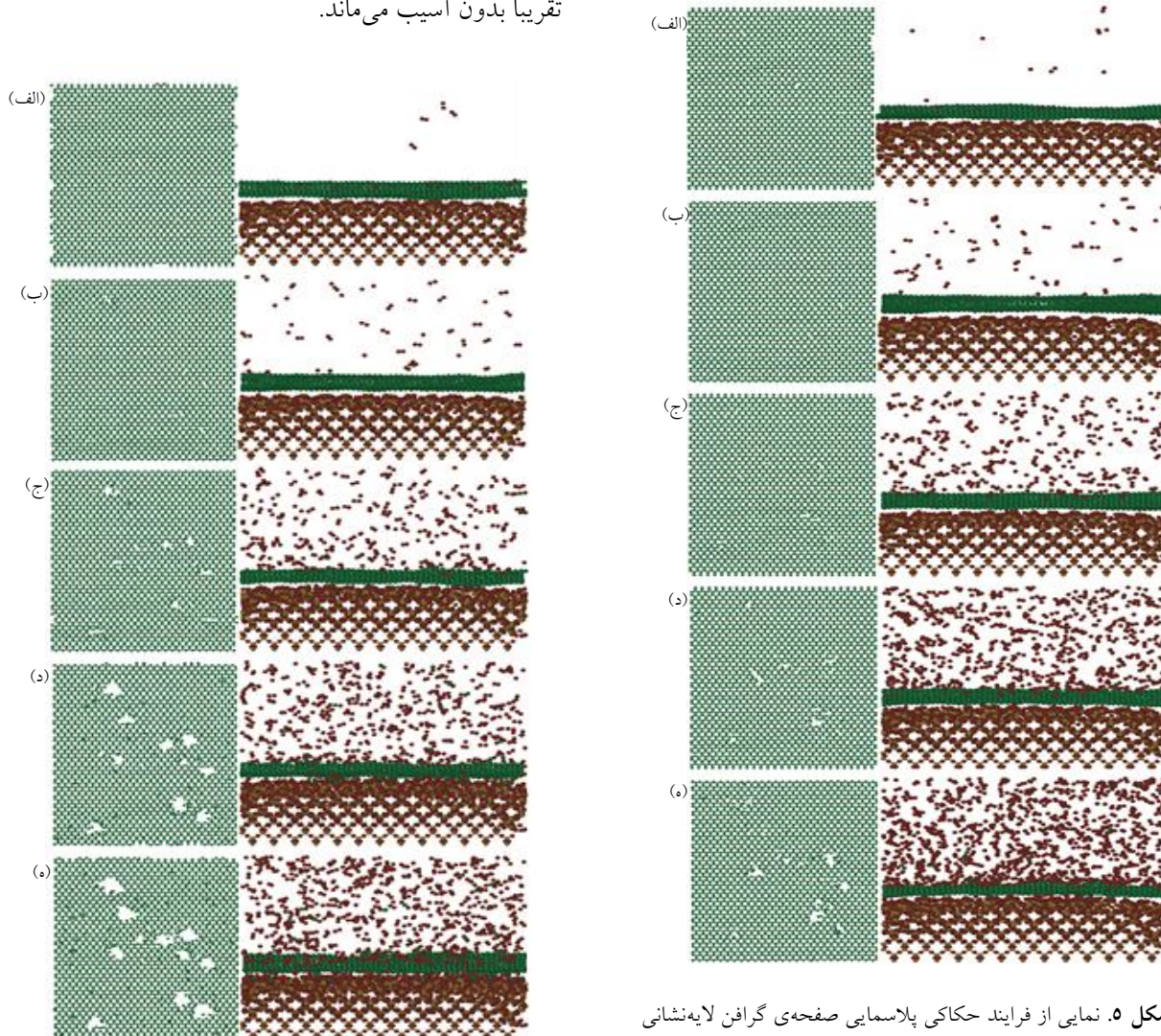
که در آن، N_{b0} برابر با تعداد پیوندهای متوسط C-C در گرافن اولیه قبل از برخورد و N_b برابر با تعداد پیوندهای متوسط C-C در زمان مشخصی از شبیه‌سازی است که در آن پارامتر آسیب محاسبه می‌شود.



شکل ۴. نمایی از فرایند حکاکی پلاسمایی صفحه‌ی گرافن لایه‌نشانی شده بر روی زیرلایه‌ی SiO_2 با بمباران یون‌های اکسیژن با انرژی ۳ eV در زمان‌های (الف) ۵۴ ps، (ب) ۱۰۸ ps، (ج) ۱۶۲ ps، (د) ۲۱۶ ps و (ه) ۲۷۰ ps.

در شکل ۷ نمایی از حکاکی پلاسمایی صفحه‌ی گرافن با بمباران یون‌های اکسیژن با انرژی ۱۲ eV در زمان‌های ۵۴ ps، ۱۰۸ ps، ۱۶۲ ps، ۲۱۶ ps و ۲۷۰ ps به نمایش درآمده است. در این شکل نیز، روند حکاکی در تطابق با قبل، تعداد بیشتر و اندازه‌ی بزرگتر حفره‌ها با گذشت زمان را بدست می‌دهد که نمایشگر افزایش نرخ حکاکی با زمان است. هرچند آسیب وارد شده به صفحه‌ی گرافن در این انرژی، از انرژی ۹ eV بیشتر است، اما افزایش چشمگیری را نشان نمی‌دهد. این مسئله بدین معناست که آهنگ افزایش میزان

تقریباً بدون آسیب می‌ماند.



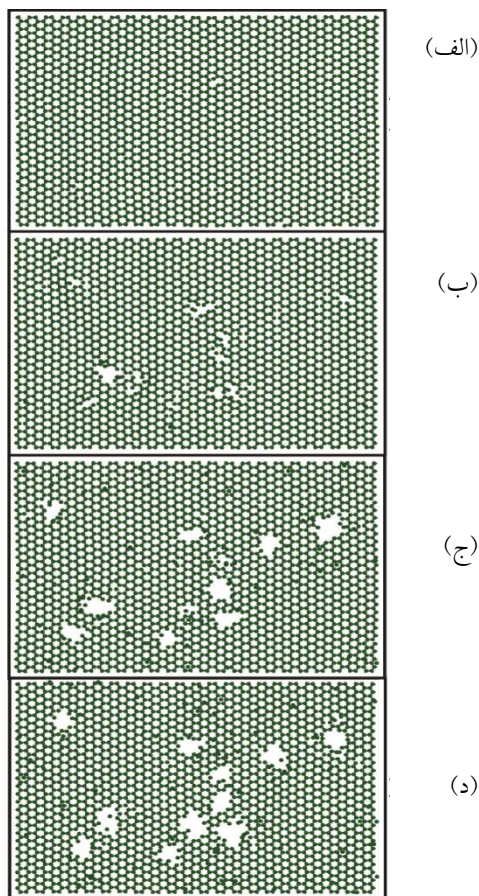
شکل ۶. نمایی از فرایند حکاکی پلاسمایی صفحه‌ی گرافن لایه‌نشانی شده بر روی زیرلایه‌ی SiO_2 با بمباران یون‌های اکسیژن با انرژی ۹ eV در زمان‌های (الف) ۵۴ ps، (ب) ۱۰۸ ps، (ج) ۱۶۲ ps، (د) ۲۱۶ ps و (ه) ۲۷۰ ps.

در انرژی ۶ eV مقدار بیشینه‌ی پارامتر آسیب افزایش یافته و به مقدار ۰/۰۲۰۴۸ می‌رسد. مقدار مذکور برای انرژی‌های ۹ eV و ۱۲ eV به ترتیب برابر با ۰/۰۵۷۵۲ و ۰/۰۶۶۵ می‌باشد، که این نتایج در تطابق کامل با نتایج حاصل از نماهای حکاکی شده‌ی صفحه‌ی گرافن است.

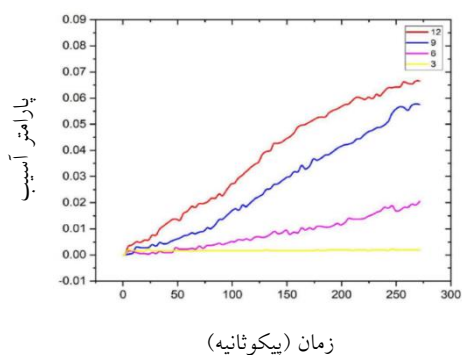
شکل ۵. نمایی از فرایند حکاکی پلاسمایی صفحه‌ی گرافن لایه‌نشانی شده بر روی زیرلایه‌ی SiO_2 با بمباران یون‌های اکسیژن با انرژی ۶ eV در زمان‌های (الف) ۵۴ ps، (ب) ۱۰۸ ps، (ج) ۱۶۲ ps، (د) ۲۱۶ ps و (ه) ۲۷۰ ps.

اگر $D_b = 0$ باشد، صفحه‌ی گرافن بدون آسیب بوده و در صورتی که $D_b = 1$ شود، به معنی اتمیزه شدن کامل صفحه‌ی گرافن است. نمودار تغییرات پارامتر آسیب بر حسب زمان در شکل ۹ به نمایش درآمده است. همانگونه که پیش‌بینی می‌شود، پارامتر آسیب به ازای همهی انرژی‌ها بر حسب زمان رفتاری افزایشی دارد، زیرا با گذشت زمان و افزایش تعداد اتم‌های اکسیژن ورودی، میزان آسیب به صفحه‌ی گرافن افزایش می‌یابد. بیشترین مقدار پارامتر آسیب در انرژی ۳ eV برابر با ۰/۰۰۱۹۶ است که این مقدار بسیار کم، نشان دهنده‌ی آن است که در این انرژی، صفحه‌ی گرافن

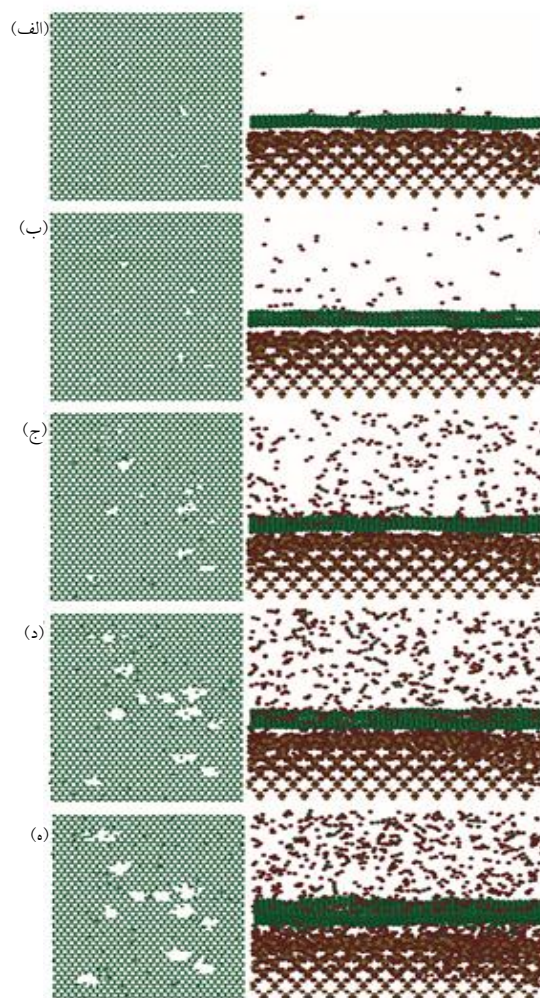
صورت تابعی از زمان بیان می‌کند، $g(r)$ می‌تواند توسط شبیه‌سازی دینامیک مولکولی محاسبه شود [۱۹].



شکل ۸. نمایی از فرایند حکاکی پلاسمایی صفحه‌ی گرافن لایه‌نشانی شده بر روی زیرلایه‌ی SiO_2 با بمباران یون‌های اکسیژن در زمان ps ۱۸۰ در انرژی‌های (الف) $3 eV$ ، (ب) $6 eV$ ، (ج) $9 eV$ و (د) $12 eV$.



شکل ۹. تغییر پارامتر آسیب بر حسب زمان به ازای انرژی $3 eV$ - $12 eV$ برای اتم‌های اکسیژن ورودی.



شکل ۷. نمایی از فرایند حکاکی پلاسمایی صفحه‌ی گرافن لایه‌نشانی شده بر روی زیرلایه‌ی SiO_2 با بمباران یون‌های اکسیژن با انرژی eV ۱۲ در زمان‌های (الف) $54 ps$ ، (ب) $108 ps$ ، (ج) $162 ps$ ، (د) $216 ps$ و (ه) $270 ps$.

تابع توزیع شعاعی³⁴ ($g(r)$, RDF) معیار ارزشمندی برای توصیف ساختار سامانه‌ها است. این تابع نشان می‌دهد که چگونه حضور یک اتم بر روی موقعیت اتم‌های همسایه تاثیر می‌گذارد. تابع توزیع شعاعی، کمیتی کلیدی در مکانیک آماری است، زیرا مشخص می‌نماید که چگونه همبستگی‌های ذرات در یک ماده با افزایش فاصله کاهش می‌یابد. از آنجایی که شبیه‌سازی دینامیک مولکولی موقعیت اتم‌های منفرد را به

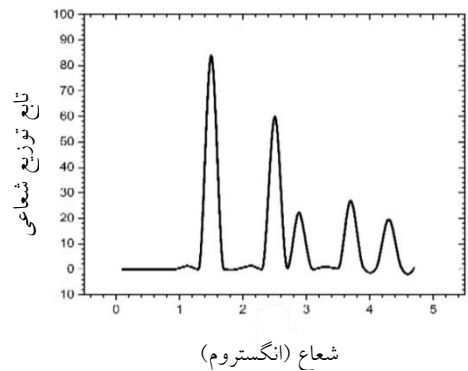
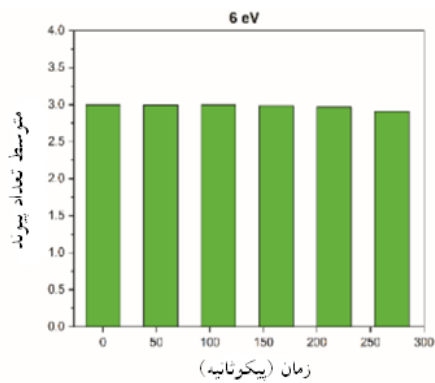
³⁴ Radial Distribution Function

وجود قله‌های منظم در تابع توزیع شعاعی، نشان دهنده‌ی این است که بین اتم‌ها همبستگی خوبی برقرار است. معمولاً قله‌ی اول در هر نمودار نشان‌دهنده‌ی اولین همبستگی بین گونه‌ها در سیستم مورد بررسی است و می‌توان از روی محل قله، فاصله‌ایی که بین دو گونه، این همبستگی به وجود می‌آید را بدست آورد [۱۹]. شکل ۱۰ (الف) نتایج تابع توزیع شعاعی برای پیوندهای C-C در گرافن، قبل از بمباران را به نمایش می‌گذارد. در ساختار اولیه‌ی گرافن، به عنوان یک ساختار بلوری (شش گوشه‌ای لانه زنبوری)، اتم‌های C با فاصله $1/5 \text{ \AA}$ از یکدیگر سازمان یافته‌اند. در این ساختار، هر اتم کربن با ۳ اتم کربن نزدیک خود پیوند برقرار می‌کند. این واقعیت در شکل ۱۰ (الف) به نمایش درآمده است؛ همانگونه که مشاهده می‌شود اولین قله در فاصله $1/5 \text{ \AA}$ تشکیل شده و دارای بیشترین ارتفاع است که نشانگر این مسئله است که اکثر اتم‌های کربن در این ساختار در فاصله $1/5 \text{ \AA}$ نسبت به هم قرار گرفته‌اند.

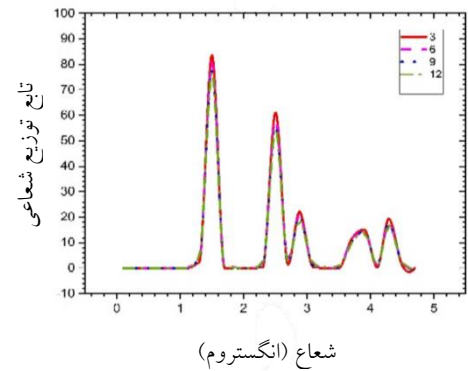
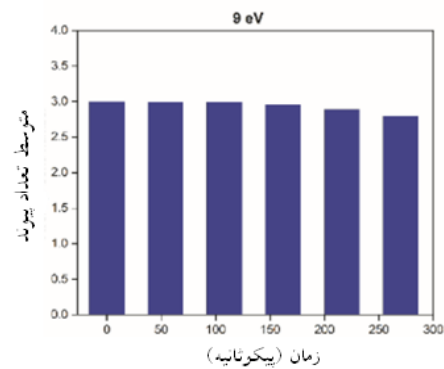
شکل ۱۰ (ب) نشانگر نتایج RDF برای پیوندهای C-C در گرافن بعد از بمباران توسط یون‌های اکسیژن، با انرژی‌های $3\text{eV} - 12\text{eV}$ است و شکل ۱۰ (ج) بزرگنمایی قله اول مربوط به قسمت (ب) را به نمایش می‌گذارد. با دقت در نمودارها می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش انرژی، ارتفاع قله‌ها که نشان دهنده‌ی تعداد ذره در آن فاصله‌ی مشخص می‌باشند، کاهش پیدا کرده و این کاهش ارتفاع، رابطه مستقیمی با افزایش انرژی دارد. بدین معنی که انرژی 3eV دارای کم‌ترین کاهش ارتفاع و انرژی 12eV بیشترین کاهش ارتفاع را در پی دارد. این کاهش، گواه آن است که تعداد اتم‌های کربن در آن فاصله‌ی شعاعی مشخص، کمتر شده و در نتیجه تعداد اتم‌هایی که دارای پیوند C-C سالم می‌باشند، کاهش یافته‌اند. علاوه بر اینکه، محل چهارمین قله نیز تحت تاثیر بمباران به وسیله‌ی اتم‌های اکسیژن قرار گرفته و جابه‌جا شده است. همه‌ی موارد مذکور نشان از کاهش نظم ساختاری گرافن با افزایش انرژی دارد و در تطابق با نتایج حاصل از تصاویر حکاکی گرافن است.

به منظور بررسی دقیق تغییرات پیوند C-C در طول فرآیند حکاکی پلاسمایی، متوسط تعداد این پیوند بر حسب زمان و در انرژی‌های مختلف محاسبه شده و در شکل ۱۱ به نمایش درآمده است. متوسط تعداد پیوند C-C از تقسیم تعداد کل پیوندهای C-C در ساختار گرافن به تعداد اتم‌های کربن در ساختار گرافن بدست می‌آید. همانطور که مشخص است، متوسط تعداد پیوند C-C در طول فرآیند حکاکی پلاسمایی صفحه‌ی گرافن بر حسب زمان کاهش یافته و از مقدار بیشینه‌ی ۳ در گرافن بدون آسیب، به ترتیب به مقادیر $2/994$ ، $2/9385$ ، $2/8274$ و $2/7005$ در انرژی‌های 3eV ، 6eV ، 9eV و 12eV رسیده است. در واقع، تعداد متوسط پیوندهای C-C در گرافن بر حسب زمان و با افزایش انرژی یون‌های اکسیژن، روندی کاهشی دارد، زیرا انرژی بیشتر یون‌های اکسیژن در حین برخورد و نیز طولانی تر شدن زمان فرایند، سبب شکسته شدن بیشتر پیوندهای C-C و آسیب بیشتر به صفحه‌ی گرافن شده است. این نتیجه نیز، نتایج قبلی را تایید کرده و بی‌نظمی در ساختار گرافن با انرژی و زمان را نشان می‌دهد.

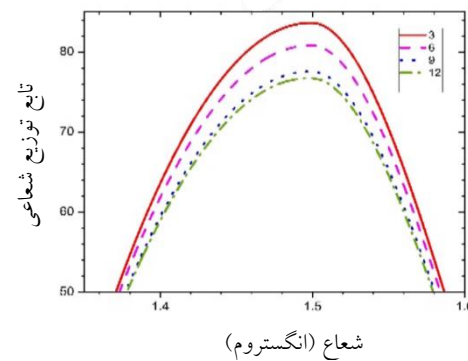
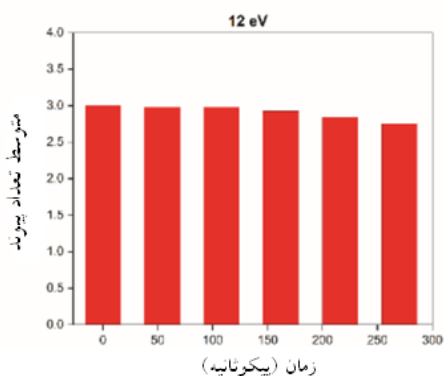
همانگونه که بیان شد، در این شبیه‌سازی، از میدان نیروی واکنشی Reax استفاده شده است. به دلیل اینکه در این میدان نیرو، مرتبه‌های پیوند گام به گام محاسبه و به روز می‌شوند و اتصال واقعی اتم‌ها به وسیله‌ی این مرتبه‌های پیوند تعیین می‌شوند، توصیف دقیقی از تشکیل و شکستن پیوندها ارائه می‌شود. با توجه به نتایج به دست آمده، بعد از بمباران صفحه‌ی گرافن پنج گونه مختلف O_2 ، CO ، CO_2 ، C_2O_2 و CO_3 در محیط واکنش تشکیل یافته‌اند که خصوصیات آن‌ها در جدول (۱) آورده شده است. همانگونه که دیده می‌شود، بیشترین تعداد مولکول‌های O_2 تشکیل شده با تعداد ۴۸۷ عدد در انرژی 6eV ، CO_2 با تعداد ۷۹ عدد در انرژی 9eV ، CO با تعداد ۱۲ عدد در انرژی‌های 9eV و 12eV ، C_2O_2 با تعداد ۸ عدد در انرژی 6eV و CO_3 با تعداد ۳ عدد در انرژی 6eV بوده است.



(الف)



(ب)



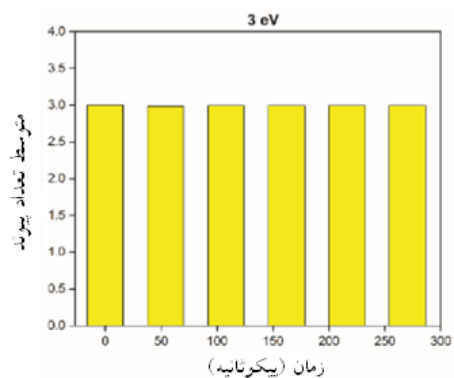
(ج)

شکل ۱۰. تابع توزیع شعاعی گرافن (الف) قبل بمباران، (ب) بعد از بمباران توسط اتم‌های اکسیژن با انرژی 3 eV ، 6 eV ، 9 eV و 12 eV ، (ج) بزرگنمایی قله اول مربوط به نمودار قسمت (ب).

شکل ۱۱. متوسط تعداد پیوند C-C در صفحه‌ی گرافن بر حسب زمان به ازای انرژی‌های مختلف یون‌های اکسیژن.

جدول ۱. گونه‌های تشکیل شده بعد از بمباران صفحه‌ی گرافن توسط یون‌های اکسیژن با انرژی‌های 3 eV ، 6 eV ، 9 eV و 12 eV

گونه	انرژی یون اکسیژن (eV)	بیشترین تعداد
O_2	۶	۴۸۷
CO_2	۱۲	۷۹
CO	۹ و ۱۲	۱۲
$C O_2$	۶	۸
CO_3	۶	۳



نتیجه‌گیری

در این مطالعه، فرایند حکاکی پلاسمایی صفحه‌ی گرافن لایه‌نشانی شده بر روی زیرلایه‌ی SiO_2 ، تحت بمباران با یون‌های اکسیژن، با روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که با افزایش انرژی یون‌های بمباران کننده از 3 eV تا 12 eV ، تعداد و اندازه حفره‌های ایجاد شده در صفحه‌ی گرافن افزایش می‌یابد. علاوه بر اینکه که در انرژی 3 eV آسیب وارد شده به گرافن بسیار ناچیز است که این نتیجه توسط نتایج حاصل از پارامتر آسیب برای صفحه‌ی گرافن نیز تایید گردید. همچنین برای بررسی مشخصات پیوندی ساختار گرافن، تابع توزیع شعاعی (RDF) قبل و بعد از بمباران به وسیله‌ی یون‌های اکسیژن، مورد محاسبه قرار گرفت. نتایج نشان داد که حکاکی پلاسمایی موجب بی‌نظمی در ساختار گرافن شده است. علاوه بر این، بررسی تعداد متوسط پیوند کربن-کربن در ساختار گرافن نیز، نشان داد که تعداد متوسط پیوندهای C-C در گرافن، با افزایش انرژی اتم‌های اکسیژن کاهش می‌یابد. بنابراین، همانگونه که بیان شد تصاویر حاصل از حکاکی صفحه‌ی گرافن در تطابق با نتایج حاصل از محاسبات مربوط به پارامتر آسیب، تابع توزیع شعاعی و تعداد متوسط پیوندهای کربن است که افزایش میزان حکاکی با زمان و انرژی یون‌های فرودی را نشان می‌دهد. اما از آنجاییکه که هدف نهایی از این شبیه‌سازی، ایجاد تخلخل مطلوب در گرافن جهت کارکرد به عنوان یک غشای گزینش پذیر است، می‌توان نتیجه‌گیری نمود که برای کاربرد صفحه‌ی گرافن حکاکی شده، به عنوان یک غشا، باید پارامترهایی چون زمان، سرعت ذرات فرودی و نیز توزیع اولیه‌ی آن‌ها را بگونه‌ای بهینه کرد تا حفره‌های ایجاد شده به صورت یکنواخت بر روی سطح توزیع گردند، علاوه بر اینکه باتوجه نوع ماده‌ی فیلتر شونده، دارای اندازه مناسب نیز باشند. لازم بذکر است که این بهینه‌سازی جهت کاربرد

این مسئله، نشان می‌دهد که گاز اکسیژن، بدلیل فور اتم‌های اکسیژن در محیط، بیشترین احتمال تشکیل را در بین سایر گونه‌ها دارد و از بین ترکیب‌های مختلفی که با کربن ایجاد می‌کند، CO_2 دارای بیشترین فراوانی است.

همانگونه که بیان شد شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، تحول سیستمی از اتم‌ها از یک پیکربندی اولیه را تحت شرایطی مشخص مورد بررسی قرار می‌دهد. این کار با محاسبه‌ی نیروی بین اتم‌ها در هر گام زمانی و سپس به روز کردن بردار سرعت و مکان ذرات با استفاده از قوانین نیوتن، در آن گام زمانی انجام می‌شود. صحت نتایج این شبیه‌سازی به پیکربندی اولیه‌ی سیستم، میدان نیروی مورد استفاده و قیود حاکم بر سیستم بستگی دارد. در این میان، میدان نیروی مورد استفاده از اهمیت بالایی در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی برخوردار بوده و می‌تواند محدودیت‌هایی را در فرایندهای مورد بررسی در شبیه‌سازی ایجاد نماید.

میدان نیروی Reax (استفاده شده در این شبیه‌سازی)، به عنوان یک میدان نیروی پیشرفته، فاصله‌ی بین شیمی کوانتومی و میدان‌های نیروی غیر واکنشی را پر کرده و همانگونه که ذکر شد، توانایی توصیف بسیاری از واکنش‌های شیمیایی به همراه تشکیل و شکستن پیوندها را دارد. نیز در توصیف خصوصیات و تحول ساختاری نانو ساختارها و همچنین گرافن، بسیار موفقیت آمیز عمل کرده است، اما ضعف‌هایی در زمینه‌ی الگوریتم‌های تعادل بار^{۳۵} و شیمی حالت برانگیخته^{۳۶} دارد.

از جمله محدودیت‌های دیگر در این پژوهش ایجاد تعادل بین تعداد ذرات مورد استفاده، انرژی ذرات و زمان شبیه‌سازی است، در واقع گام زمانی، تعداد ذرات و محدوده‌ی انرژی آن‌ها باید به گونه‌ای انتخاب شود تا ضمن بدست‌دادن نتایج صحیح، زمان شبیه‌سازی بسیار طولانی نشود.

12. A. Harpale, M. Panesi and H. B. Chew, *Plasma-graphene interaction and its effects on nanoscale patterning*, Physical Review B, 93 (2016) 035416.

13. M. Haughney, M. Ferrario, and I. R. McDonald, *Molecular-dynamics simulation of liquid methanol*, The Journal of Physical Chemistry, 91 (1987) 4934–4940.

14. B. J. Alder, and T. E. Wainwright, *Studies in molecular dynamics. I. General method*, The Journal of Chemical Physics, 31 (1959) 459–466.

15. N. L. Allinger, *Calculation of Molecular Structure and Energy by Force-Field Methods*, Advances in Physical Organic Chemistry, 13 (1976) 1–82.

16. A. C. T. Van Duin, S. Dasgupta, and F. Lorant, *ReaxFF: a reactive force field for hydrocarbons*, The Journal of Physical Chemistry A, 105 (2001) 9396-9409.

17. K. Chenoweth, A. C. T. Van Duin and W. A. Goddard, *A ReaxFF Reactive Force Field for Molecular Dynamics Simulations of Hydrocarbon Oxidation*, The Journal of Physical Chemistry A, 112 (2008) 1040–1053.

18. G. Ciccotti, D. Frenkel, and I. R. McDonald, *Simulation of liquids and solids*, North-Holland, Netherlands, (1987).

19. M. Sprik, *Ab initio molecular dynamics simulation of liquids and solutions*, Journal of Physics: Condensed Matter, 8 (1996) 9405-9409.

صفحه‌ی گرافن به عنوان یک غشای گزینش پذیر، ضروری و هدف پژوهش‌های آتی است.

مراجع

۱. رحیم پور احمد، مدائنی سید سیاوش و پیرزاده کسری، غشاهای پلیمری: کاربرد، روش‌های ساخت و اصلاح آن‌ها، انتشارات دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، (۱۳۹۴).

2. S. Homaeigohar and M. Elbahri, *Graphene membranes for water desalination*, NPG Asia Materials, 9 (2017) e427.

3. M. J. Allen, V. C. Tung, and R. B. Kaner, *Honeycomb carbon: A review of graphene*, Chemical Reviews, 110 (2010) 132–145.

4. J. Bong, T. Lim, K. Seo, C.-A. Kwon, J. H. Park, S. K. Kwak and S. Ju, *Dynamic graphene filters for selective gas-water-oil separation*, Scientific Reports, 5 (2015) 14321.

5. N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller and E. Teller, *Equation of state calculations by fast computing machines*, The Journal of Chemical Physics, 21 (1953) 1087–1092.

6. J. B. Gibson, A. N. Goland, M. Milgram and G. H. Vineyard, *Dynamics of radiation damage*, Physical Review, 120 (1960) 1229–1253.

7. A. Rahman, *Correlations in the Motion of Atoms in Liquid Argon*, Physical Review, 136 (1964) A405-A411.

8. E. Neyts and P. Brault, *Molecular dynamics simulations for plasma-surface interactions*, Plasma Processes and Polymers, DOI: 10.1002/ppap.201600145 (2016) 1-18.

9. D. E. Hanson, J. D. Kress and A. F. Voter, *Reactive ion etching of Si by Cl and Cl₂ ions: Molecular dynamics simulations with comparisons to experiment*, Journal of Vacuum Science & Technology A, 17 (1999) 1510–1513.

10. M. C. Prado, D. Jariwala, T. J. Marks and M. C. Hersam, *Optimization of graphene dry etching conditions via combined microscopic and spectroscopic analysis*, Applied Physics Letters, 102 (2013) 193111.

11. H. Al-Mumen, F. Rao, W. Li, and L. Dong, *Singular Sheet Etching of Graphene with Oxygen Plasma*, Nano-Micro Letters, 6 (2014) 116–124.