بررسی خواص ساختاری و الکترونی تک لایه فسفرین آبی و دو لایه‌ای فسفرین آبی/گرافن: رهیافت نظریه تابعی چگالی

خالد النصار، محمود رضایی رکن‌آبادی، محمد بهدانی، بشرا قنبری شوهانی

گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران.

*نویسنده مسئول: **bo.gh@mail.um.ac.ir**

خلاصه

در این پژوهش، خواص ساختاری و الکترونی تک لایه فسفرین آبی و دو لایه‌ای فسفرین آبی/گرافن با استفاده از کد محاسباتی سایستا و بر اساس نظریه تابعی چگالی بررسی شده است. برای تابعی تبادلی- همبستگی از تقریب شیب تعمیم‌یافته استفاده گردیده است. نتایج بررسی ویژگی‌های هندسی نشان می‌دهد که میزان خمیدگی صفحه فسفرین آبی و طول پیوندهای فسفر - فسفر در حالت تک لایه و دو لایه یکسان است. فسفرین آبی رفتار نیمرسانا از خود نشان می‌دهد اما دولایه فسفرین آبی/گرافن رفتار فلزی دارد.

کلمات کلیدی: فسفرین آبی، گرافن، دو لایه، نظریه تابعی چگالی.

1. مقدمه

فسفر را می توان مانند گرافن به صورت یک لایه تک اتمی تهیه کرد که به آن فسفرین می‌گویند. فسفرین بر خلاف گرافن دارای گاف نواری غیرصفر است و می تواند مانند یک نیمرسانا عمل کند [1]. یک تک لایه از فسفر سیاه، فسفرین سیاه نامیده می شود. پیش بینی شده که فسفرین رقیبی جدی برای گرافن باشد زیر بر خلاف گرافن، فسفرین دارای گاف نواری است. فسفرین سیاه به دلیل داشتن گاف نواری قابل تنظیم، تحرک پذیری بالای حاملها و ساختار ناهمسانگرد در حال حاضر توجه زیادی را به خود معطوف کرده است[2].

فسفرین آبی یک آلوتروپ تک لایه از فسفر است که پیش بینی شده مانند فسفرین سیاه پایدار باشد. سلول اولیه آن به شکل هگزاگونال است و برخلاف فسفرین سیاه ساختار آن همسانگرد است. گاف نواری بدست آمده طبق محاسبات اصول اولیه حدود 2 eV است[3]. مطالعات انجام شده نشان می دهند که فسفرین پتانسیل بالایی برای استفاده در باتری های لیتیم یون و سدیم یون دارد. بررسی نتایج محققان نشان می دهد که انرژی فعالسازی لازم برای پخش سدیم در فسفرین کمتر از گرافن، MoS_2 و سیلیسن است. به دلیل داشتن مساحت سطحی بزرگ و انرژی فعالسازی کم انتظار می رود که فسفرین در باتری ها کاربرد داشته باشد [4]. با توجه به اهمیت و کاربردهای زیاد فسفرین در این مقاله به مقایسه ویژگی-های ساختاری و الکترونی تک لایه فسفرین آبی و دو لایه‌ای فسفرین آبی/گرافن پرداخته شده است.

2. روش محاسبات

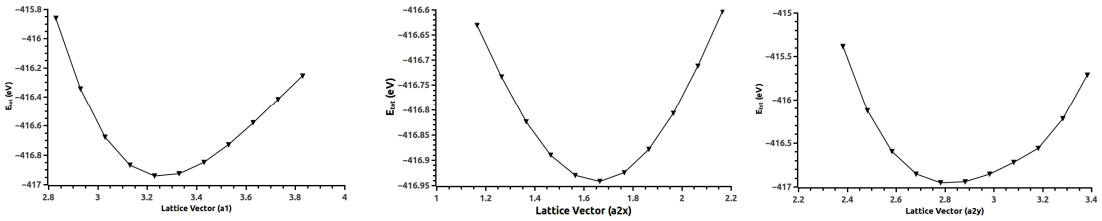
واهلش‌های ساختاری و بررسی خواص الکترونی تک لایه فسفرین آبی و دو لایه فسفرین آبی/گرافن توسط محاسبات نظریه تابعی چگالی و به کمک بسته محاسباتی سایستا بر اساس روش ترکیب خطی اوربیتال‌های اتمی جایگزیده انجام شده است. در شبیه‌سازی‌های انجام شده جهت توصیف تابعی همبستگی – تبادلی برهمکنش الکترون – الکترون از تقریب شیب تعمیم یافته GGA-PBE استفاده شده است[5-6] .

برای توصیف منطقه بریلوئن از روش مونخورست پک استفاده گردید. تعداد نقاط بهینه k برای تک لایه فسفرین آبی برابر 15×15×1 و برای دو لایه فسفرین آبی/گرافن برابر 12×12×1 و انرژی قطع بهینه به ترتیب برابر 200 Ry و 100 Ry در محاسبات مورد استفاده قرار گرفت. برای جلوگیری از برهم کنش با ساختارهای مجاور یک لایه خلأ به اندازه کافی بزرگ در نظر گرفته شده است. پس از واهلش های ساختاری نیروی وارد بر هر اتم کمتر از 0.01eV/ است. ثابت‌های شبکه بهینه شده برای تک‌لایه فسفرین آبی و دو لایه‌ای فسفرین آبی/گرافن به ترتیب در شکل‌های (1) و (2) رسم شده است. همان طور که در این شکل‌ها مشخص است ثابت‌های شبکه بهینه تک‌لایه فسفرین آبی عبارتند از:

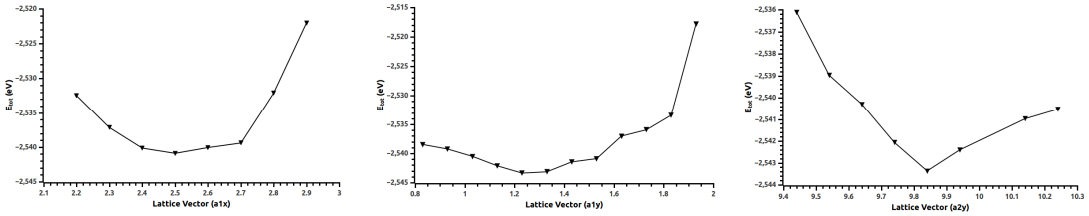
a_1=3/23Å, a_2=1/665Å, a_{2y}=2/783Å

و ثابت‌های شبکه دو لایه‌ای فسفرین آبی/گرافن برابر مقادیر زیر هستند:

a_1=2/5Å, a_{2x}=1/23Å, a_{2y}=9/84Å



شکل (1). بهینه‌سازی ثابت‌های شبکه تک‌لایه فسفرین آبی.

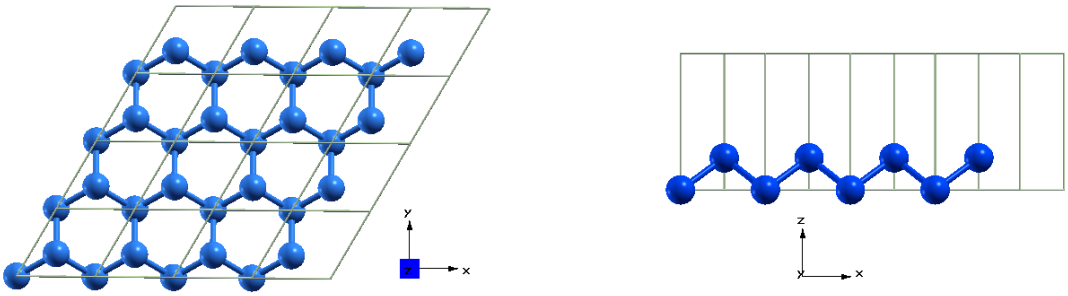


شکل (2). بهینه‌سازی ثابت‌های شبکه دولایه‌ای فسفرین آبی/گرافن.

3. نتایج و بحث

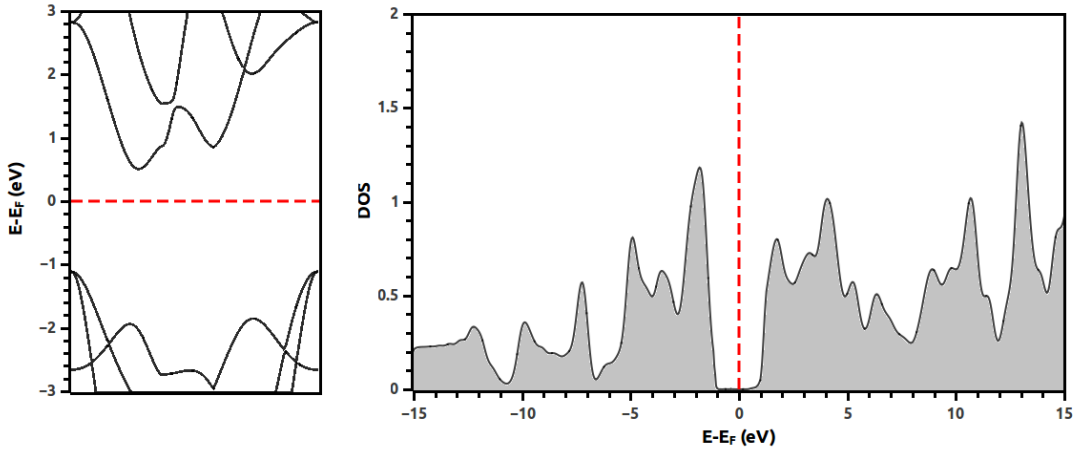
1.3. تک لایه فسفرین آبی

ساختار هندسی تک‌لایه فسفرین آبی پس از واهلش از نمای بالا و جانبی در شکل (3) نشان داده شده است. بررسی ساختار واهلش یافته نشان می‌دهد که فسفرین آبی ساختار شبه‌صفحه‌ای دارد. مقدار خمیدگی ساختار برابر 1/2Å و طول پیوندهای فسفر – فسفر 2.27Å بدست آمده است. نتایج بررسی خواص ساختاری در توافق با گزارش‌های دیگران است[3].



شکل (3). ساختار هندسی تک‌لایه فسفرین آبی پس از واهلش.

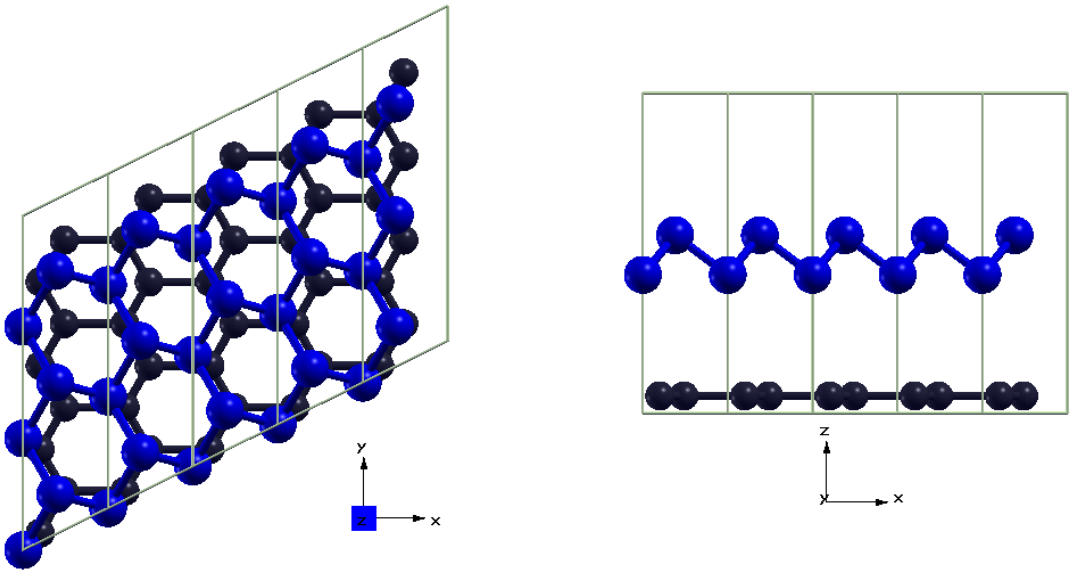
در مرحله بعدی، ساختار نواری و چگالی حالت‌های کل تک‌لایه فسفرین آبی محاسبه گردید که در شکل (4) رسم شده‌اند. انرژی فرمی در نقطه صفر قرار داده شده است. همان طور که در این شکل مشخص است فسفرین آبی رفتار نیمرسانایی دارد و گاف نواری غیرمستقیمی برابر 1/9eV دارد که با نتایج سایر پژوهشگران مطابقت دارد [3].



شکل (4). (الف) ساختار نواری و (ب) چگالی حالت‌های کل تک‌لایه فسفرین آبی.

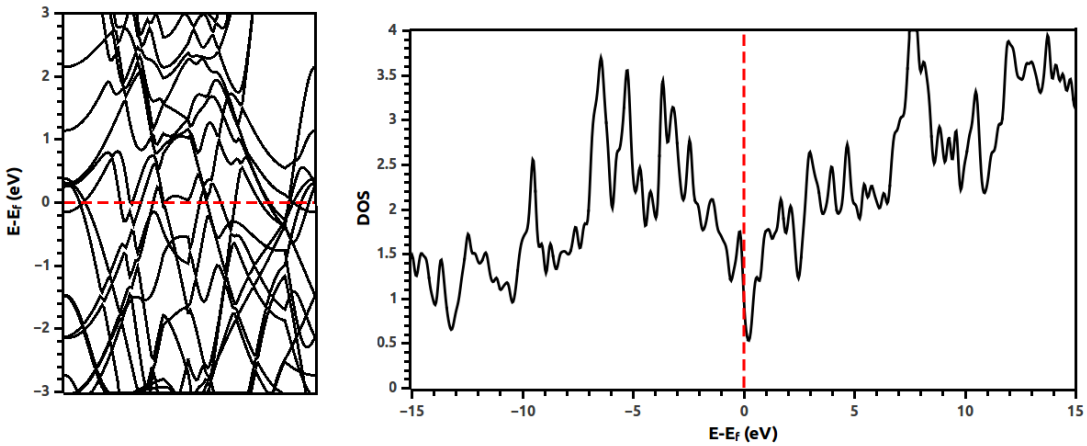
2.3. دولایه‌ای فسفرین آبی/گرافن

به منظور شبیه‌سازی دو لایه‌ای فسفرین آبی/گرافن یک ابرسلول متشکل از 14 اتم (8 اتم کربن و 6 اتم فسفر) در نظر گرفته شد. ساختار هندسی دولایه‌ای فسفرین آبی/گرافن پس از واهلش در شکل (5) از نمای بالا (الف) و نمای جانبی (ب) نشان داده شده است. بررسی ساختار واهلش یافته نشان می‌دهد که مقدار خمیدگی صفحه فسفرین آبی در این ساختار با حالت تک لایه هیچ تفاوتی ندارد. طول پیوندهای فسفر - فسفر نیز تغییری نکرده است. طول پیوند کربن – کربن در صفحه گرافن برابر 1.42Å است.



شکل (5). ساختار هندسی دو لایه ای فسفرین آبی/گرافن پس از واهلش (الف) از نمای بالا و (ب) از نمای جانبی.

ساختار نواری و چگالی حالت‌های کل دو لایه‌ای فسفرین آبی/گرافن در شکل (6) رسم شده‌اند. انرژی فرمی در نقطه صفر انتخاب شده است. همان طور که در این شکل مشخص است دو لایه‌ای فسفرین آبی/گرافن رفتار فلزی از خود نشان می-دهد.



شکل (6). ساختار نواری و چگالی حالت های کل دو لایه‌ای فسفرین آبی/ گرافن.

3.3. مقایسه انرژی کل

در جدول شماره (1) انرژی کل تک لایه فسفرین آبی و دو لایه‌ای فسفرین آبی/گرافن مقایسه شده‌اند. همان طور که در جدول مشخص است، انرژی کل دو لایه‌ای فسفرین آبی/گرافن منفی‌تر است بنابراین این ساختار پایدارتر است.

جدول (1). انرژی کل تک لایه فسفرین آبی و دو لایه‌ای فسفرین آبی/گرافن.

انرژی کل	نوع ساختار
-417/06 eV	تک لایه فسفرین آبی
-2548/21 eV	دو لایه فسفرین آبی/گرافن

4. نتیجه‌گیری

در این تحقیق، تک لایه فسفرین آبی و دولایه فسفرین آبی/گرافن با استفاده از کد محاسباتی سایستا در چارچوب نظریه تابعی چگالی و با استفاده از تقریب شیب تعمیم یافته مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج بدست آمده نشان می‌دهند که صفحه فسفرین آبی در هردو ترکیب ساختار شبه‌صفحه‌ای دارد. میزان خمیدگی فسفرین آبی و طول پیوندهای فسفر-فسفر مشابه حالت تک لایه آن است. بررسی ساختار نواری و چگالی حالت‌ها نشان می‌دهند که تک لایه فسفرین آبی رفتار نیمرسانایی از خود نشانمی دهد اما دو لایه فسفرین آبی/گرافن رفتار فلزی دارد. انرژی کل دو لایه‌ای فسفرین آبی/گرافن منفی‌تر از انرژی کل تک لایه فسفرین آبی است، بنابراین دو لایه‌ای فسفرین آبی/گرافن پایداری بیشتری دارد.

5. مراجع

[۱] L. Li, et al., “Black phosphorus field-effect transistors”, Nature Nanotechnology ۹ (۲۰۱٤) ۳۷۲-۳۷۷.
[۲] E. Pollak, B. Geng, K.-J. Jeon, I. T. Lucas, T. J. Richardson, F. Wang and R. Kostecki, Nano Lett., ۲۰۱۰, ۱۰, ۳۳۸٦–۳۳۸۸.
[۳] Tao Hu and Jisang Hong, “Electronic structure and magnetic properties of zigzag blue phosphorene nanoribbons”, Journal of Applied Physics ۱۱۸, ۰٥٤۳۰۱ (۲۰۱٥).
[٤] Yi Ding, and Yanli Wang, “Structural, Electronic, and Magnetic Properties of Adatom Adsorptions on Black and Blue Phosphorene: A First-Principles Study”, J. Phys. Chem. C, ۲۰۱٥, ۱۱۹, ۱۰٦۱۰–۱۰٦۲۲.
[٥] Soler, J.M., Artacho, E., Gale, J.D., García, A., Junquera, J., Ordejón, P., Sánchez-Portal, D., “The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation”, J. Phys. Cond. Matt., Vol. ۱٤, pp. ۲۷٤٥, ۲۰۰۲.
[٦] Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M.,”Generalized Gradient Approximation Made Simple” Phys. Rev. Lett., Vol. ۷۷, pp. ۳۸٦٥, ۱۹۹٦.