

ویژگی‌های ساختاری و الکترونی ورقه‌های تک‌لایه WS_2 ، WSe_2 ، NbS_2 و $NbSe_2$:

محاسبات اصول اولیه

کشاوری صفری، ابراهیم^۱؛ شکری، علی اصغر^۲^۱ گروه فیزیک، دانشگاه بوعلی سینا، همدان^۲ گروه فیزیک، دانشگاه پیام نور، تهران

چکیده

در این مقاله، با استفاده از محاسبات اصول اولیه مبتنی بر نظریه تابعی چگالی، خواص ساختاری و الکترونی ورقه‌های تک‌لایه متشکل از اتم‌های کالکوژن (S یا Se) و فلزات واسطه (W یا Nb) بررسی شده‌اند. پارامترهای واهلش یافته ساختاری (ثابت شبکه، طول پیوند، ضخامت ورقه و ...)، انرژی هم‌دوسی، انرژی تشکیل، نمودارهای چگالی حالات، ساختار نواری و چگالی بار دویعدی برای هر یک از این مواد ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهند که ورقه‌های دویعدی WS_2 و WSe_2 هر دو نیمه‌رسانا و به ترتیب دارای گاف نواری مستقیم و غیرمستقیم هستند، در حالی که ورقه‌های دویعدی NbS_2 و $NbSe_2$ هر دو رسانا هستند.

Structural and Electronic Properties of Single-Layer WS_2 , WSe_2 , NbS_2 and $NbSe_2$ Sheets: First Principles CalculationsKeshavarz Safari, Ebrahim¹; Shokri, Ali Asghar²¹ Department of Physics, Bu-Ali Sina University, Hamedan² Department of Physics, Payame Noor University, Tehran

Abstract

In this paper, using the first-principles calculations based on density functional theory (DFT), the structural and electronic properties of single-layer sheets composed of chalcogenides (S or Se) and transition metals (W or Nb) have been studied. We find the structural relaxed parameters (lattice constant, bond lengths, thickness of sheet, etc.), cohesive and formation energies, density of states and band structure diagrams as well as corresponding charge differences for each of these materials. The results show that the WS_2 and WSe_2 2D-sheets are semiconductors with direct and indirect band gaps, respectively, while the NbS_2 and $NbSe_2$ 2D-sheets are conductors.

PACS No. 70, 75, 80, 81.

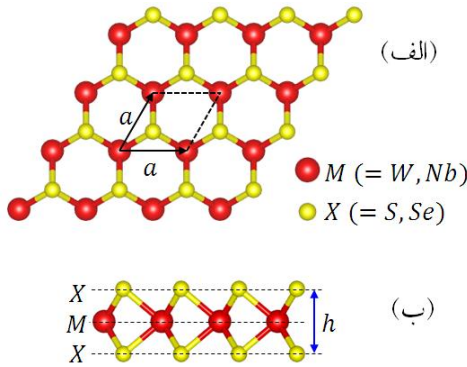
شکافت میکرومکانیکی و روش اشتقاق محلول شیمیایی با موفقیت

سنتر شده‌اند [۸].

کالکوژن‌های فلزات واسطه نیز ساختار لایه‌ای مشابه با گرافیت دارند. اخیراً ورقه دویعدی MoS_2 با روش‌های شیمیایی در آزمایشگاه با موفقیت سنتر شده است [۹]. مواد دویعدی گرافین‌گونه بسیاری با ساختار مشابه MoS_2 را می‌توان متصور شد

مقدمه

از زمان کشف گرافین [۱]، نانومواد دویعدی توجه بسیاری از دانشمندان حوزه علم و تکنولوژی نانو و فیزیک ماده چگال را به خود جلب کرده است [۲-۷]. در کنار نانو ساختارهای مبتنی بر کربن، نانومواد معدنی دیگر، به‌ویژه آن‌هایی که ساختارهایشان مشابه با گرافین است، مانند ورقه دویعدی نیتريد بور با روش



شکل ۱. (الف) نمای فوقانی و (ب) نمای جانبی از ساختار بلوری ورقه گرافین گونه MX_2 ($M=W, Nb; X=S, Se$).

روش خودسازگار، ساختار و اهلس یافته ورقه‌های تک لایه MX_2 مورد مطالعه را به دست آورده‌ایم. ثابت شبکه (a)، طول پیوندهای $M-X$ (d_{M-X}) و ضخامت ورقه تک لایه MX_2 برای چهار ساختاری که در بالا ذکر شد در جدول ۱ فهرست شده‌اند. می‌توان مشاهده کرد که مقادیر طول‌های پیوند d_{M-X} و ثابت‌های شبکه در صفحه، به خاطر افزایش شعاع اتمی کالکوزن‌ها، به ازای اتم‌های فلزی یکسان به صورت $MSe_2 < MS_2$ است.

اختلاف کالکوزن‌ها نه فقط بر پارامترهای شبکه، بلکه بر انرژی هم‌دوسی نیز تأثیرگذار است. در محاسبات ما، انرژی‌های هم‌دوسی به صورت

$$E_c(MX_2) = E_{MX_2} - E_{M\text{atom}} - 2 \times E_{X\text{atom}} \quad (1)$$

تعریف می‌شود که E_{MX_2} انرژی کل ورقه MX_2 ، $E_{M\text{atom}}$ و $E_{X\text{atom}}$ نیز به ترتیب انرژی اتم‌های فلزی و کالکوزن متناظر هستند. هرچه انرژی هم‌دوسی منفی‌تر باشد، ورقه MX_2 مطلوب‌تر خواهد بود. از جدول ۱ مشاهده می‌شود که $E_c(MS_2) < E_c(MSe_2)$.

$E_c(MSe_2)$ انرژی تشکیل ورقه‌های MX_2 را نیز به صورت

$$E_{\text{form}} = E_{MX_2} - E_{M\text{Bulk}} - 2 \times E_{X\text{dimer}} \quad (2)$$

محاسبه کرده‌ایم. در اینجا، $E_{M\text{Bulk}}$ و $E_{X\text{dimer}}$ به ترتیب انرژی‌های اتمی در ساختارهای عنصری پایدارشان هستند. برای فلزات، ساختار پایدار یک ساختار توده مرکز حجمی (bcc) با گروه فضایی $Im - 3m$ بوده، درحالی‌که ساختار پایه کالکوزن‌ها یک مولکول دوپار است. همان‌طور که در جدول ۱ نشان داده شده است، تمام ورقه‌های MX_2 دارای انرژی تشکیل منفی هستند، به

که از ترکیبی از اتم‌های کالکوزن و فلزات واسطه ساخته شده‌اند. ما در این مقاله، ویژگی‌های ساختاری و الکترونی چهار ماده دوبعدی گرافین‌گونه یعنی WS_2 ، WSe_2 ، NbS_2 و $NbSe_2$ را با استفاده از روش محاسبات اصول اولیه مبتنی بر نظریه تابعی چگالی کوهن - شم بررسی می‌کنیم. این مواد دارای ساختارهای الکترونی غنی برای کاربردهای بالقوه در نانوالکترونیک، حسگرهای گازی و ادوات اپتیکی هستند.

روش‌ها و مدل‌ها

محاسبات اصول اولیه توسط بسته شبیه‌سازی وسپ ($VASP$) [۱۰ و ۱۱] به همراه یک مجموعه موج تخت و شبه‌پتانسیل‌های موج تقویت‌شده تصویرگر [۱۲ و ۱۳] انجام شده است. برای این منظور از تابعی‌های تبدیلی و همبستگی ارائه‌شده توسط پردو-برک-ارنزهوف (PBE) [۱۴] در تقریب گرادیان تعمیم‌یافته (GGA) استفاده شده است. انرژی قطع موج تخت به 400 الکترون‌ولت تنظیم شده است. برای ایزوله کردن لایه‌ها و حذف برهم‌کنش بین‌لایه‌ای، فاصله بین آن‌ها بیش از 20 آنگستروم انتخاب شده است. ثابت‌های شبکه و مختصات اتمی تا آنجا بهینه شده‌اند که نیروی هر اتم به کمتر از 0.01 الکترون‌ولت بر آنگستروم برسد. برای نمونه‌برداری از شبکه وارون و منطقه اول بریلوئن از طرح مونخورست - پک [۱۵] با شبکه‌های $12 \times 12 \times 1$ برای محاسبات و اهلس ساختاری و $24 \times 24 \times 1$ برای محاسبات چگالی حالت‌ها (DOS) استفاده شده است.

نتایج و بحث

ویژگی‌های ساختاری:

ساختار بلوری ورقه تک لایه MX_2 ($M=W, Nb; X=S, Se$) در شکل ۱ نشان داده شده است. مشابه BN ، SiC ، ZnO و دیگر ورقه‌های گرافین‌گونه غیریکنواخت، اتم‌های M یکی از زیرشبکه‌های شش‌ضلعی و اتم‌های X نیز زیرشبکه دیگر را اشغال می‌کنند. اما به دلیل نسبت $M:X=1:2$ ، لایه متشکل از اتم‌های M بین دو لایه همسایه متشکل از اتم‌های X سان‌ویچ می‌شود. نخست با یک

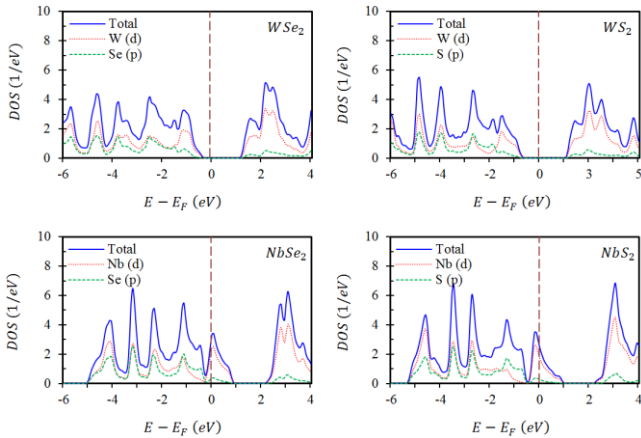
جدول ۱. ویژگی‌های ساختاری دستگاه‌های مورد مطالعه

ساختار	E_{form} ($\frac{eV}{atom}$)	E_c ($\frac{eV}{atom}$)	h (Å)	d_{M-X} (Å)	a (Å)
WS_2	-۱/۶۵	-۶/۹۰	۳/۱۳	۲/۳۸	۳/۱۲
WSe_2	-۱/۳۸	-۶/۳۱	۳/۳۳	۲/۵۰	۳/۲۴
NbS_2	-۱/۸۱	-۶/۴۵	۳/۱۰	۲/۴۵	۳/۲۸
$NbSe_2$	-۱/۶۳	-۵/۹۶	۳/۳۰	۲/۵۷	۳/۴۰

این معنی که ورقه‌های MX_2 فرآیندهای ساخته شدن از شکل‌های عنصری واکنش‌های گرمازا بوده و ورقه‌های MX_2 آن‌ها پایدارند.

ویژگی‌های الکترونی:

در ادامه، محاسبات چگالی حالت‌ها و ساختار نواری ورقه‌های تک لایه MX_2 انجام شده و ویژگی الکترونی این ورقه‌ها بررسی شده‌اند. در شکل ۲ نمودارهای ساختار نواری برای WSe_2 ، WS_2 ، NbS_2 و $NbSe_2$ نشان داده شده است. در این نمودارها مقدار انرژی فرمی به صفر شیفت داده شده است. مشاهده می‌شود که ورقه SW_2 نیمه رسانایی با گاف نواری مستقیم $2/03$ الکترون‌ولتی است که در نقطه K واقع شده و ورقه WSe_2 نیز نیمه رسانایی با گاف نواری غیرمستقیم $1/69$ الکترون‌ولتی است که بیشینه نوار ظرفیت در نقطه K و کمینه نوار رسانش در نقطه‌ای بین Γ و K قرار دارد. از سوی دیگر، ورقه‌های NbS_2 و $NbSe_2$ هر دو رسانا هستند و انرژی فرمی یکی از نوارها را قطع کرده است. باین حال، گاف‌های موجود در این ورقه‌ها، هر دو غیرمستقیم هستند.

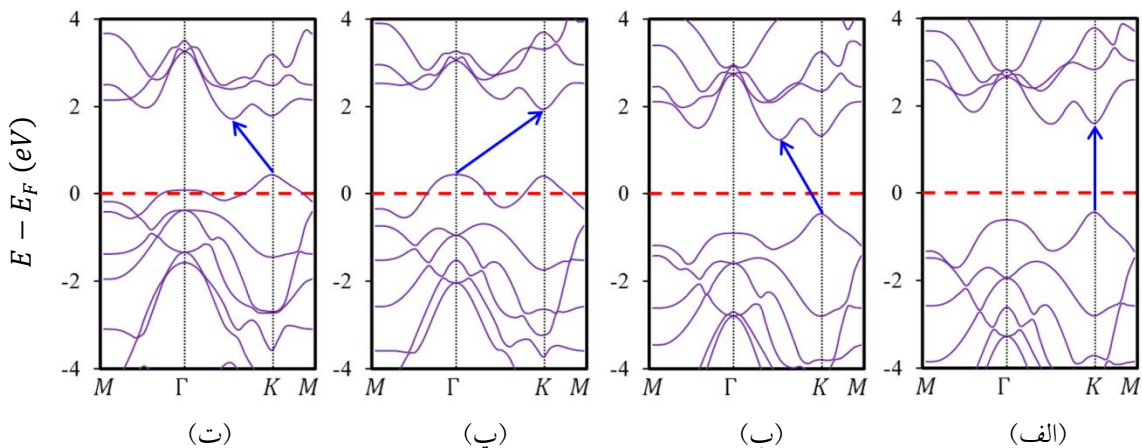


شکل ۳. چگالی حالت کل (Total) و جزئی برای اوربیتال p اتم‌های کالکوزن و اوربیتال d فلزات واسطه. خط چین عمودی انرژی فرمی را نشان می‌دهد که به صفر انتقال داده شده است.

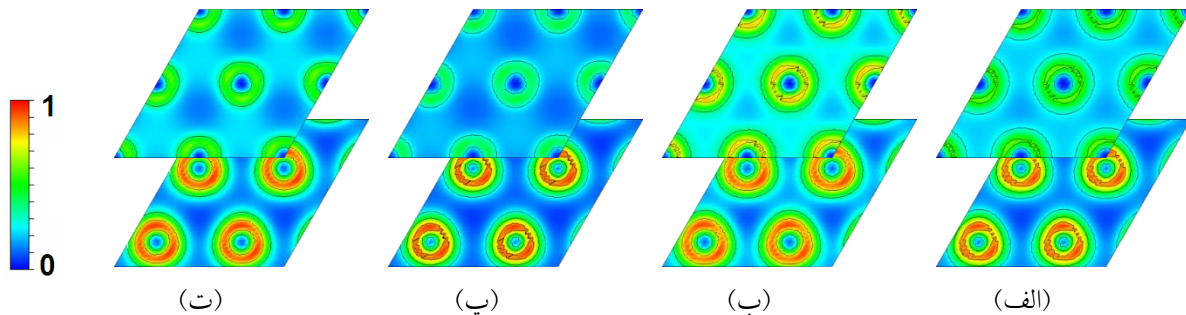
در شکل ۳ نمودارهای چگالی حالت کل و جزئی برای اوربیتال p اتم‌های کالکوزن و اوربیتال d فلزات واسطه نشان داده شده است.

همان‌طور که مشاهده می‌کنیم سهم اوربیتال d فلزات واسطه در نوارهای رسانش و ظرفیت (اطراف انرژی فرمی) نسبت به اوربیتال p اتم‌های کالکوزن بیشتر است. در شکل ۴ نیز چگالی بار دوبعدی ساختارهای مذکور نشان داده شده است. این طرح‌ها، نحوه توزیع بار در اطراف هر یک از اتم‌ها را به صورت رنگین‌کمانی از رنگ آبی برای کمترین مقدار بار (صفر) تا رنگ قرمز برای بیشترین مقدار بار (یک) ارائه می‌دهند.

در تمام این ساختارها چگالی بار در اطراف اتم‌های کالکوزن



شکل ۲. ساختار نواری ساختارهای (الف) WS_2 ، (ب) WSe_2 ، (پ) NbS_2 و (ت) $NbSe_2$. انرژی فرمی به صفر انتقال داده شده است.



شکل ۴: چگالی بار دوبعدی ساختارهای (الف) WS₂، (ب) WSe₂، (پ) NbS₂ و (ت) NbSe₂ در صفحه اتم‌های فلز واسطه M (بالا) و کالکوزن X (پایین)

مرجع‌ها

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, *et al.*, Electric field effect in atomically thin carbon films, *science* **306** (2004) 666-669.
- [2] L. Hu, X. Hu, X. Wu, C. Du, Y. Dai, and J. Deng, Density functional calculation of transition metal adatom adsorption on graphene, *Physica B: Condensed Matter* **405** (2010) 3337-3341.
- [3] W. Liao, B. Zhou, H. Wang, and G. Zhou, Electronic structures for armchair-edge graphene nanoribbons under a small uniaxial strain, *The European Physical Journal B* **76** (2010) 463-467.
- [4] R. Thapa, D. Sen, M. Mitra, and K. Chattopadhyay, Palladium atoms and its dimers adsorbed on graphene: first-principles study, *Physica B: Condensed Matter* **406** (2011) 368-373.
- [5] C. e. N. e. R. Rao, A. e. K. Sood, K. e. S. Subrahmanyam, and A. Govindaraj, Graphene: the new two-dimensional nanomaterial, *Angewandte Chemie International Edition* **48** (2009) 7752-7777.
- [6] S. Park and R. S. Ruoff, Chemical methods for the production of graphenes, *Nature nanotechnology* **4** (2009) 217-224.
- [7] D. Pacile, J. Meyer, C. O. Girit, and A. Zettl, The two-dimensional phase of boron nitride: few-atomic-layer sheets and suspended membranes, *Applied Physics Letters* **92** (2008) 133107.
- [8] W.-Q. Han, L. Wu, Y. Zhu, K. Watanabe, and T. Taniguchi, Structure of chemically derived mono- and few-atomic-layer boron nitride sheets, *Applied Physics Letters* **93** (2008) 223103.
- [9] Z. Wu, D. Wang, and A. Sun, Preparation of MoS₂ by a novel mechanochemical method, *Journal of Alloys and Compounds* **492** (2010) L5-L7.
- [10] G. Kresse and 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.
- [11] G. Kresse, J. Furthmüller, and 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.
- [12] G. Kresse and D. Joubert, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, *Physical Review B* **59** (1999) 1758.
- [13] P. E. Blöchl, Projector augmented-wave method, *Physical Review B* **50** (1994) 17953.
- [14] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Physical review letters* **77** (1996) 3865.
- [15] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Physical review B* **13** (1976) 5188.

(سولفور و سلنیوم) به مراتب بیشتر از اتم‌های فلز واسطه (تنگستن و نیوبیوم) است با این حال تفاوتی در هر یک از این ساختارها مشاهده می‌شود.

همان‌طور که مشاهده می‌کنیم چگالی بار در اطراف اتم‌های تنگستن (شکل‌های الف و ب) نسبت اتم‌های نیوبیوم (شکل‌های پ و ت) بیشتر است و الکترون‌های کمتری را از دست می‌دهد.

نتیجه‌گیری

در این مقاله، به طور خلاصه خواص ساختاری و الکترونی چهار نانوماده دوبعدی گرافین گونه NbS₂، WSe₂، WS₂ و NbSe₂ با استفاده از روش محاسبات اصول اولیه مطالعه و بررسی شدند. سلنید نیوبیوم (NbSe₂) و سولفید تنگستن به ترتیب دارای بزرگترین و کوچکترین ثابت شبکه و طول پیوند هستند. در مجموع، ساختارهای دارای سولفور (WS₂ و NbS₂) نسبت به ساختارهای دارای سلنیوم (WSe₂ و NbSe₂) انرژی هم‌دوسی و انرژی تشکیل منفی تری داشته و پایدارتر هستند. ورقه WS₂ نیمه رسانایی با گاف مستقیم ۲/۰۳ الکترون ولتی و ورقه WSe₂ نیمه رسانایی با گاف غیرمستقیم ۱/۶۹ الکترون ولتی هستند، در حالیکه ورقه‌های NbS₂ و NbSe₂ رسانا هستند. همچنین در تمام این ترکیبات، سهم اوربیتال‌های d فلزات واسطه نسبت به اوربیتال‌های p عناصر کالکوزن در نوارهای رسانش و ظرفیت در اطراف انرژی فرمی بیشتر است.