

ویژگی‌های ساختاری و الکترونی تک‌لایه‌های گرافین‌گونه  $\text{Mo}_x\text{Nb}_{1-x}\text{S}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ):

## محاسبات اصول اولیه

کشاوری صفری، ابراهیم<sup>۱</sup>؛ شکری، علی اصغر<sup>۲</sup><sup>۱</sup>گروه فیزیک، دانشگاه بوعلی سینا، همدان<sup>۲</sup>گروه فیزیک، دانشگاه پیام نور، تهران

## چکیده

در این مقاله، با استفاده از محاسبات اصول اولیه مبتنی بر نظریه تابعی چگالی به بررسی تغییرات گاف نواری و چگالی حالات آلیاژهای دوبعدی تک‌لایه  $\text{Mo}_x\text{Nb}_{1-x}\text{S}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) که دارای ساختاری گرافین‌گونه است پرداخته‌ایم. ویژگی‌های ساختاری از قبیل طول‌های پیوند و اهملش یافته، ثابت‌های شبکه، ضخامت لایه‌ها و نیز ویژگی‌های الکترونی از قبیل رسانندگی الکتریکی و ساختار نواری این آلیاژ با درصد‌های متفاوتی از اتم‌های مولیبدن و نیوبیم به دست آورده‌ایم. نتایج نشان می‌دهند که ورقه  $\text{NbS}_2$  گرافین‌گونه خالص ( $x = 0$ ) رسانا بوده و با افزایش درصد اتم‌های  $\text{Mo}$ ، از میزان رسانندگی الکتریکی این آلیاژهای دوبعدی کاسته می‌شود، به طوری که ورقه  $\text{MoS}_2$  گرافین‌گونه خالص ( $x = 1$ ) نیمه‌رساناست.

Structural and Electronic Properties of Graphene-Like  $\text{Mo}_x\text{Nb}_{1-x}\text{S}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) Monolayers: First Principles CalculationsKeshavarz Safari, Ebrahim<sup>1</sup>; Shokri, Ali Asghar<sup>2</sup><sup>1</sup> Department of Physics, Bu-Ali Sina University, Hamedan<sup>2</sup> Department of Physics, Payame Noor University, Tehran

## Abstract

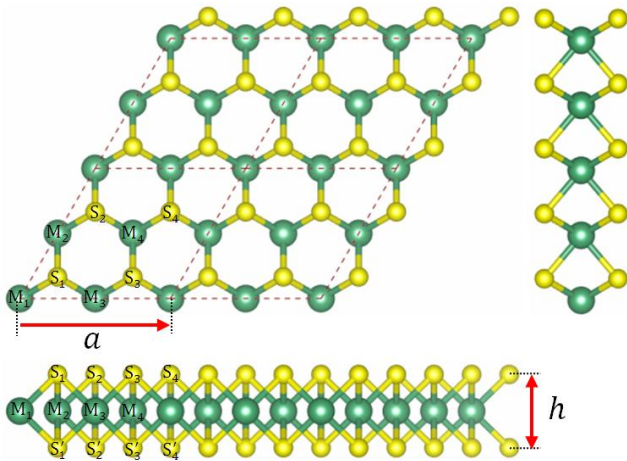
In this paper, using the first-principles calculations based on density functional theory (DFT), we have been studied the changes in band-gap and density of states of monolayer  $\text{Mo}_x\text{Nb}_{1-x}\text{S}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) 2D-alloys that have graphene-like structures. We obtained the structural properties such as relaxed bond lengths, lattice constants, thickness of layers, as well as electronic properties such as electrical conductivity and band structure of these alloys containing of various percentages of molybdenum and niobium atoms. The results show that graphene-like pure  $\text{NbS}_2$  sheet ( $x=0$ ) is conductor and as Mo atoms' percentages rise, the value of electrical conductivity of these 2D-alloys is reduced, so that graphene-like pure  $\text{MoS}_2$  sheet ( $x=1$ ) is semiconductor.

PACS No. 70, 75, 80, 81.

مواد که لایه‌های متشکل از پیوندهای کووالانسی آن‌ها توسط نیروهای ضعیف و اندروالس بر روی هم انباشته شده‌اند [۴-۷]، منبع غنی از مواد دوبعدی هستند. حالت توده این مواد، محدوده متنوعی از ویژگی‌های الکترونی از عایق‌ها مثل  $\text{HfS}_2$ ، نیمه‌رساناها مثل  $\text{MoS}_2$  و  $\text{WS}_2$ ، شبه فلزات مثل  $\text{WTe}_2$  و  $\text{TiSe}_2$ ، تا فلزات واقعی همچون  $\text{NbS}_2$  و  $\text{VSe}_2$  را شامل می‌شوند [۵].

## مقدمه

در سال‌های اخیر، مواد دوبعدی از قبیل گرافین [۱]، نیتريد بور [۲] و دی سولفید مولیبدن [۳] به خاطر ساختارهای منحصر به فرد، ویژگی‌های فیزیکی بنیادی و کاربردهای بالقوه‌ای که دارند توجه بسیاری از دانشمندان را به خود جلب کرده‌اند. کالکوژن‌های فلزات واسطه  $\text{MX}_2$  ( $M=\text{Mo}, \text{W}, \text{Nb}, \text{Ta}; X=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ )، دسته‌ای از



شکل ۱. نماهای فوقانی و جانبی ساختار بلوری ورقه گرافین گونه  $MX_2$  ( $M=Mo, Nb$ ).

ارنزهوف (PBE) [۱۲] در تقریب گرادینان تعمیم یافته (GGA) استفاده شده است. انرژی قطع موج تخت به  $400$  الکترون ولت تنظیم شده است. برای ایزوله کردن لایه ها و حذف برهم کنش بین لایه ای، فاصله بین آن ها بیش از  $20$  آنگستروم انتخاب شده است. ثابت های شبکه و مختصات اتمی تا آنجا بهینه شده اند که نیروی هر اتم به کمتر از  $0.01$  الکترون ولت بر آنگستروم برسد. برای نمونه برداری از شبکه وارون و منطقه اول بریلوئن از طرح مونخورست - پک [۱۳] با شبکه های  $6 \times 6 \times 1$  برای محاسبات واهلش ساختاری و  $24 \times 24 \times 1$  برای محاسبات چگالی حالت ها (DOS) استفاده شده است.

### نتایج و بحث

در جدول ۱ تعدادی از ویژگی های واهلش یافته ساختاری ورقه های دوبعدی دی سولفید مولیبدن و دی سولفید نیوبیم شامل طول سلول قراردادی ( $a$ )، ضخامت ورقه ( $h$ ) طول پیوند فلز-سولفور

ورقه های دی سولفید مولیبدن و دی سولفید نیوبیم ( $NbS_2$ ) دو نمونه از مواد دوبعدی با ساختار گرافین گونه هستند که به ترتیب نیمه رسانا و رسانا هستند. از آنجاکه اتم های سولفور در این دو ماده یکسان هستند، اختلاف در رسانندگی الکتریکی آن ها را می توان به اتم های مولیبدن و نیوبیم نسبت داد. با جایگزینی اتم های مولیبدن در  $MoS_2$  با اتم های نیوبیم، آلیاژی با فرمول شیمیایی  $Mo_xNb_{1-x}S_2$  به دست می آید که  $x$  درصد اتم های مولیبدن دست نخورده است. در این مقاله قصد داریم با استفاده از محاسبات اصول اولیه مبتنی بر نظریه تابعی چگالی، تغییرات ویژگی های ساختاری و الکترونی این آلیاژ را نسبت به درصد مولیبدن موجود در آن بررسی نماییم.

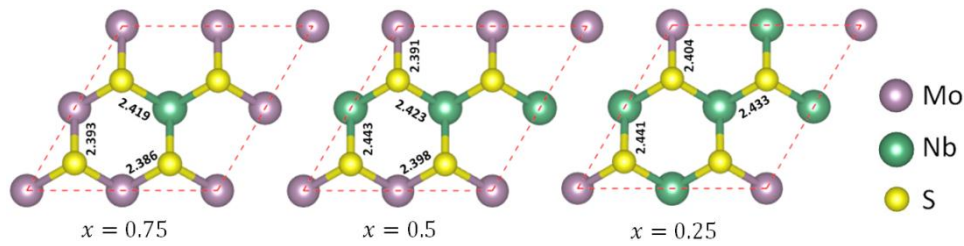
### روش ها و مدل ها

در شکل ۱ نماهای فوقانی و جانبی ساختار گرافین گونه دوبعدی سولفید مولیبدن و سولفید نیوبیم مشاهده می شود. شبکه بلوری این مواد به شکل هگزاگونال لانه زنبوری از دو زیر شبکه تشکیل شده است که به دلیل نسبت  $1$  به  $2$  بودن تعداد اتم های فلز واسطه و سولفور، زیر شبکه متشکل از جایگاه های فلزی ( $M$ ) بین دو لایه از زیر شبکه متشکل از جایگاه های سولفور ( $S$ ) ساندویچ می شود. ضخامت این ورقه با  $h$  معرفی شده است. برای مطالعه آلیاژی مرکب از اتم های  $Nb$  و  $Mo$  در جایگاه های  $M$  سلول های قراردادی به ابعاد  $2 \times 2$  به طول  $a$  انتخاب کرده ایم که شامل  $4$  جایگاه فلزی و  $8$  جایگاه سولفور است.

محاسبات اصول اولیه توسط بسته شبیه سازی و سب (VASP) [۸ و ۹] به همراه یک مجموعه موج تخت و شبه پتانسیل های موج تقویت شده تصویرگر [۱۰ و ۱۱] انجام شده است. برای این منظور از تابعی های تبدیلی و همبستگی ارائه شده توسط پردو - برک -

جدول ۱. ویژگی های ساختاری دی سولفید مولیبدن و دی سولفید نیوبیم.

$E_{form}$ ( $\frac{eV}{atom}$ )	$E_c$ ( $\frac{eV}{atom}$ )	$S_1 \widehat{M}_2 S_2$ $= M_1 \widehat{S}_1 M_2$	$S_1 \widehat{M}_1 S'_1$	$d_{M-S}$ ( $\text{\AA}$ )	$h$ ( $\text{\AA}$ )	$a$ ( $\text{\AA}$ )	ساختار
-۱/۴۴	-۵/۰۹	۸۱/۸۲	۸۱/۷۴	۲/۳۸۳	۳/۱۱۹	۶/۲۴۲	$MoS_2$
-۱/۵۸	-۵/۴۷	۸۳/۰۳	۷۸/۷۷	۲/۴۴۸	۳/۱۰۶	۶/۵۵۳	$NbS_2$



شکل ۲. طول‌های پیوند برحسب آنگستروم برای آلیاژهای گرافین‌گونه دوبعدی  $\text{Mo}_x\text{Nb}_{1-x}\text{S}_2$  به ازای  $x=0.75$  و  $x=0.5$ ،  $x=0.25$ .

در ادامه، محاسبات چگالی حالت‌ها و ساختار نواری ورقه‌های تک‌لایه  $\text{Mo}_x\text{Nb}_{1-x}\text{S}_2$  انجام شده و ویژگی الکترونی این آلیاژهای دوبعدی بررسی شده‌اند. در شکل ۳، نمودارهای ساختار نواری این مواد به ازای  $x=0$  ( $\text{NbS}_2$  خالص)،  $x=0.25$ ،  $x=0.5$ ،  $x=0.75$  و  $x=1$  ( $\text{MoS}_2$  خالص) نشان داده شده است. در  $\text{NbS}_2$  خالص یک گاف انرژی غیرمستقیم ( $\Gamma \rightarrow K$ ) به مقدار  $1/45$  الکترون‌ولت وجود دارد. با این حال سطح فرمی، برخی از نوارهای انرژی را قطع کرده و تعدادی نوار نیمه‌پر در نمودار مربوطه مشاهده می‌شود. بنابراین این ساختار رساناست.

از سوی دیگر، در  $\text{MoS}_2$  خالص نیز یک گاف انرژی مستقیم واقع در نقطه  $K$  به مقدار  $1/91$  الکترون‌ولت موجود است. از آنجا که سطح فرمی در این ناحیه واقع شده و نوارهای کاملاً پر و کاملاً خالی از یکدیگر جدا شده‌اند، این ساختار نیمه‌رساناست. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در آلیاژهای ناخالص  $\text{Mo}_x\text{Nb}_{1-x}\text{S}_2$ ، هرچه درصد اتم‌های مولیبدن در ترکیب افزایش می‌یابد، تعداد نوارهای نیمه‌پر و در نتیجه رسانندگی الکتریکی این آلیاژها کاهش می‌یابد. با بررسی نمودارهای چگالی حالت‌ها نیز می‌توان این موضوع را به‌طور دقیق‌تر مشاهده کرد. این نمودارها در شکل ۴ نشان داده

$(d_{M-S})$  زوایای تشکیل‌شده، انرژی‌های همدوسی ( $E_c$ ) و تشکیل ( $E_{\text{form}}$ ) را گزارش داده‌ایم. ما انرژی همدوسی را به صورت

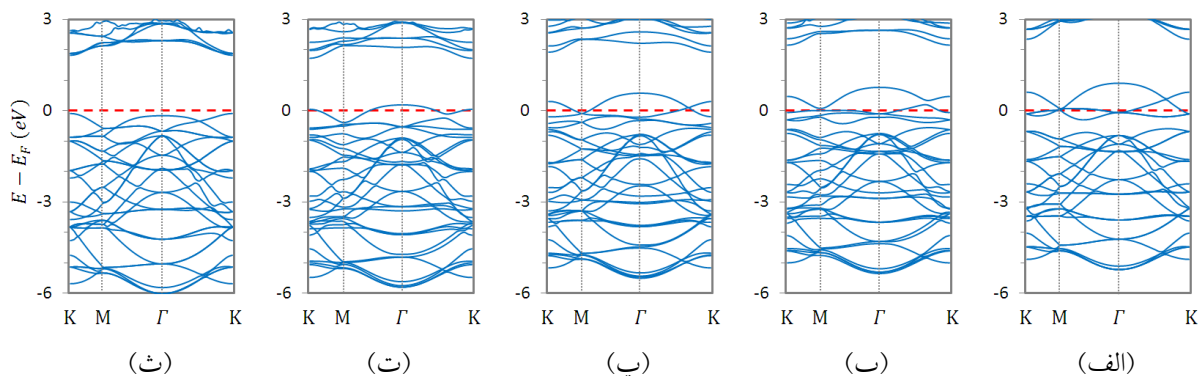
$$E_c(\text{MS}_2) = E_{\text{MS}_2} - E_{\text{Matom}} - 2 \times E_{\text{Satom}} \quad (1)$$

تعریف کرده‌ایم که در آن انرژی کل ورقه  $\text{MS}_2$  بوده و  $E_{\text{Matom}}$  و  $E_{\text{Satom}}$  نیز به ترتیب با انرژی اتم‌های فلزی و سولفور متناظرند. هر چه انرژی همدوسی منفی‌تر باشد، ورقه  $\text{MS}_2$  مطلوب‌تر خواهد بود. از این جدول مشاهده می‌شود که  $E_c(\text{NbS}_2) < E_c(\text{MoS}_2)$

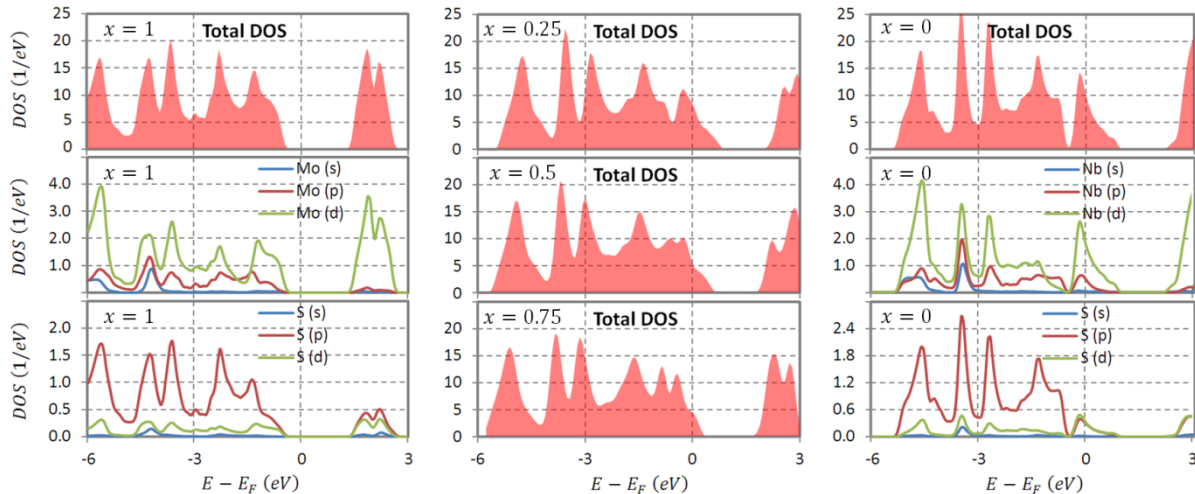
ما انرژی تشکیل ورقه‌های  $\text{MS}_2$  را نیز به صورت

$$E_{\text{form}} = E_{\text{MX}_2} - E_{\text{M Bulk}} - 2 \times E_{\text{X dimer}} \quad (2)$$

تعریف کرده‌ایم.  $E_{\text{M Bulk}}$  و  $E_{\text{X dimer}}$  به ترتیب انرژی‌های اتمی در ساختارهای عنصری پایدارشان هستند. برای فلزات، ساختار پایدار یک توده مرکز حجمی ( $\text{bcc}$ ) با گروه فضایی  $\text{Im} - 3\text{m}$  بوده، درحالی‌که ساختار پایه سولفور یک مولکول دوپار است. همان‌طور که در جدول ۱ نشان داده شده است، ورقه‌های  $\text{MS}_2$  دارای انرژی تشکیل منفی هستند. در شکل ۲، طول‌های پیوند در واحد آنگستروم برای آلیاژهای گرافین‌گونه  $\text{Mo}_x\text{Nb}_{1-x}\text{S}_2$  به ازای  $x=0.75$  و  $x=0.5$ ،  $x=0.25$  نشان داده شده است.



شکل ۳. ساختار نواری  $\text{Mo}_x\text{Nb}_{1-x}\text{S}_2$  به ازای (الف)  $x=0$ ، (ب)  $x=0.25$ ، (پ)  $x=0.5$  و (ت)  $x=0.75$ ، (ث)  $x=1$ . انرژی فرمی به صفر انتقال داده شده است.



شکل ۴. چگالی حالت‌های کل برای آلیاژهای دوبعدی گرافین گونه  $\text{Mo}_x\text{Nb}_{1-x}\text{S}_2$  و چگالی حالت‌های جزئی برای ساختارهای خالص  $\text{MoS}_2$  و  $\text{NbS}_2$ .

### 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] Y. Zhou, X. Jiang, G. Duan, F. Gao, and X. T. Zu, Spin and band-gap engineering in copper-doped BN sheet, *Chemical Physics Letters* **491** (2010) 203-207.
- [3] X. Huang, Z. Zeng, and H. Zhang, Metal dichalcogenide nanosheets: preparation, properties and applications, *Chemical Society Reviews* **42** (2013) 1934-1946.
- [4] Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman, and M. S. Strano, Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides, *Nature nanotechnology* **7** (2012) 699-712.
- [5] M. Chhowalla, H. S. Shin, G. Eda, L.-J. Li, K. P. Loh, and H. Zhang, The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets, *Nature chemistry* **5** (2013) 263-275.
- [6] W. S. Yun, S. Han, S. C. Hong, I. G. Kim, and J. Lee, Thickness and strain effects on electronic structures of transition metal dichalcogenides: 2H-M X 2 semiconductors (M= Mo, W; X= S, Se, Te), *Physical Review B* **85** (2012) 033305.
- [7] A. Kumar and P. Ahluwalia, Electronic structure of transition metal dichalcogenides monolayers 1H-MX<sub>2</sub> (M= Mo, W; X= S, Se, Te) from ab-initio theory: new direct band gap semiconductors, *The European Physical Journal B* **85** (2012) 1-7.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] G. Kresse and D. Joubert, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, *Physical Review B* **59** (1999) 1758.
- [11] P. E. Blöchl, Projector augmented-wave method, *Physical Review B* **50** (1994) 17953.
- [12] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Physical review letters* **77** (1996) 3865.
- [13] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Physical review B* **13** (1976) 5188.

شده‌اند. همان‌طور که می‌بینیم، چگالی حالت‌ها در انرژی فرمی با افزایش درصد مولیبدن در آلیاژ مذکور (x) کاهش می‌یابد. در نتیجه رسانندگی مواد از  $\text{NbS}_2$  خالص به سمت  $\text{MoS}_2$  خالص نیز کاهش می‌یابد. به طوری که ساختار اخیر یک ماده نیمه‌رساناست. در نمودارهای چگالی حالت‌های جزئی سهم هر یک از اوربیتال‌های اتم‌های فلزی و سولفور نشان داده شده است. در اطراف انرژی فرمی سهم اوربیتال‌های d اتم فلزی و اوربیتال‌های p اتم سولفور بیشتر است.

### نتیجه‌گیری

در این مقاله، به طور خلاصه خواص ساختاری و الکترونی آلیاژهای دوبعدی گرافین گونه  $\text{Mo}_x\text{Nb}_{1-x}\text{S}_2$  با استفاده از روش محاسبات اصول اولیه مطالعه و بررسی شد. دی‌سولفید نیویوم خالص ماده‌ای رسانا و دی‌سولفید مولیبدن خالص ماده‌ای نیمه‌رسانا با گاف نواری مستقیم واقع در نقطه K به مقدار  $1/91$  الکترون‌ولت هستند. در آلیاژهای ترکیبی از این دو عنصر، با افزایش درصد مولیبدن، تعداد نوارهای نیمه‌پر در سطح فرمی و در نتیجه میزان رسانندگی الکتریکی آن کاهش می‌یابد.