بررسی تأثیر فاصله ناخالصی از صفحه فسفرین بر روی ساختارنواری آن

امیری، سعید[۱] ؛ چراغچی، حسین[۱]

[۱]دانشکده فیزیک دانشگاه دامغان ، دامغان

چکیده

نواقص شبکه و حضور ناخالصی از مهم‌ترین عوامل تاثیر گذار بر روی خواص الکتریکی مواد دو بعدی است. در نیم‌رسانای دوبعدی فسفرین، به دلیل ساختار چین خورده و ناهمسانگرد، فاصله ناخالصی می‌تواند عامل مهمی در نحوه تاثیر گذاری نواقص شبکه بر خواص الکتریکی و مغناطیسی فسفرین باشد. با استفاده از روش محاسبات اولیه، نشان داده‌ایم که اتم فسفر خارج شده از صفحه، هنگامی که در فاصله‌ای از ۲/٤ تا ۲/۷ آنگسترومی صفحه قرار می‌گیرد، سبب کاهش میزان گاف نواری از ۰/۹٦ به ۰/۷۸ الکترون ولت، تغییر محل گاف از Γ به X و همچنین القای گشتاور مغناطیسی به نانو صفحه می‌شود.

The effect of impurity’s distance from Black Phosphorene nanosheets on its band structure

Amiri, Saeed[1]; Cheraghchi, Hosein[1]

[1] Department of Physics, Damghan University, Damghan,

Abstract

Defects and existence of impurities are two of most important factors on black phosphorene nanosheets (BPN) properties. In 2D semiconductor BPN, because of its puckered and anisotropic structure, impurity distance from BPN can have an impact on its electric and magnetic properties. By using the first-principle calculation method, we investigated the effect of phosphorus atom displacement from BPN and it is seen that band-gap size reduced from 0.96 eV to 0.78 eV if phosphorus atom locates in the distance range of 2.4 up to 2.7 Å far from BPN, also band-gap shifts from Γ to X and magnetic moment is induced to the BPN.

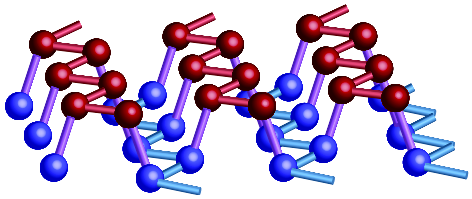
PACS No. 71.15

مقدمه

فسفرین، تک لایه‌ی فسفر سیاه، دارای خواص منحصر بفردی است که این ماده را به ماده‌ای نوید بخش جهت استفاده در ابزارآلات کاربردی تبدیل می‌کند [۱و۲]. فسفرین، نیم‌رسانای نوع p، شامل دو لایه‌ی اتمی فسفر است که ساختاری شش ضلعی گونه دارد. این ساختار برخلاف گرافین، پایدار و دارای گاف نواری ذاتی مستقیم می‌باشد و تحرک بالای حامل‌های آن در دمای اتاق نکته‌ی حائز اهمیتی است که در ساخت نسل جدید ادوات نیم‌رسانا استفاده می‌شود [۳]. ساختار منحصربفرد فسفرین سبب ناهمسانگردی در اندازه‌های جرم ویژه الکترون و حفره، تحرک حامل‌ها و جذب اپتیکی آن در راستاهای مختلف نانوصفحه‌ها شده است. مسئله مهم و ثابت در تهیه فسفرین، نواقص شبکه و مواجه شدن با حضور ناخالصی‌ها در ساختار فسفرین و نحوه کنترل تاثیر این ناخالصی‌ها می‌باشد [۳و٤و٥]. از آنجایی‌که ساختار فسفرین دارای ناهمسانگردی ذاتی بلوری است؛ در این مطالعه، به بررسی آثار نقص شبکه بر روی خواص الکتریکی نانوصفحه‌ی فسفرین پرداخته‌ایم.

روش محاسباتی

روش محاسباتی، نظریه تابعی چگالی در بسته‌ی شبیه‌سازی سیستا است. در این محاسبات ابر شبکه‌ای برابر با ۹ شبکه اولیه‌ی فسفرین (شامل ۳۶ اتم فسفر) و بردارهای شبکه اولیه به طول‌های ۳/۳۱ و ٤/٤۳ آنگستروم در نظر گرفته شد؛ همچنین برای نادیده گرفتن تاثیر نیروی بین لایه‌ها، فاصله آن‌ها برابر ۲۰ آنگستروم تنظیم شد. ساختار شبکه تا رسیدن نیروهای بین اتمی به کمتر از ۰/۰۱ الکترون ولت بر آنگستروم در دمای ۳۰۰ درجه کلوین بهینه شد و برای تابعی برهمکنشی-تبادلی تقریب GGA و پایه‌های اتمی قطبیده‌ی دو زتا مورد استفاده قرار گرفت. انرژی قطع ۵۰۰ الکترون ولت و مش‌بندی شبکه‌ی وارون را به صورت ۹×۳×۱ قرار داده شد. سیستم مورد بررسی در شکل شماتیک ۱ به نمایش درآمده است.

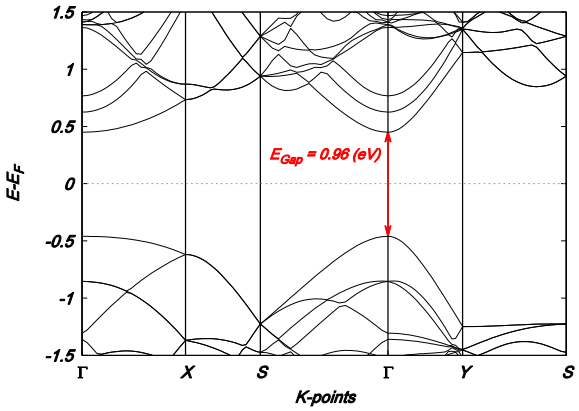


شکل ۱: ساختار بلوری فسفرین سیاه در حالت خالص.

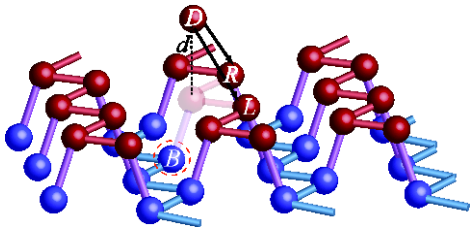
توصیف و نتایج

حضور الکترون‌های آزاد $3s^2$ در لایه‌ی آخر اوربیتال فسفر، سبب چین‌خوردگی در ساختار فسفرین سیاه می‌شود و این چین خوردگی در ساختار فسفرین سیاه موجب قرار گرفتن اتم‌های فسفر در دو صفحه جدا از هم می‌شود (شکل ۱) هر اتم فسفر دو پیوند با اتم‌های صفحه‌ی پائین بر قرار می‌کند [۳]. اتم‌های هم‌صفحه در فاصله‌ی ۲/۲۳ آنگستروم هم قرار گرفته و تشکیل زاویه‌ای به اندازه‌ی ۹٦/۵۵ درجه می‌دهند. بعلاوه، اتم‌های صفحه بالا و پائین پیوندی به طول ۲/۲۷ آنگستروم با هم برقرار می‌کنند و زاویه‌ی این پیوند برابر با ۱۰۲/۱۸ درجه است. پیوندهای فسفر- فسفر در فسفرین سیاه، ناشی از برهمکنش الکترون‌های اوربیتال p فسفر هستند [۱و۳].

ساختار نواری فسفرین خالص (شکل ۲) نشان می‌دهد که فسفرین دارای گاف نواری مستقیمی به میزان ۰/۹٦ الکترون ولت در نقطه Γ می‌باشد [٦]. هنگامی‌که یک اتم فسفر از محل خود خارج شده (شکل ۳) و در فاصله‌ی d از سطح آن قرار می‌گیرد، پیوند سه اتم فسفر دیگر با این اتم می‌شکنند. این اتم‌ها در شکل ۳ با علامت R برای اتم سمت راست، L برای اتم سمت چپ و B برای اتم زیرین، اتم فسفر از صفحه‌ی پائین مشخص شده‌اند و اتم فسفر جابجا شده نیز با علامت D به نمایش درآمده است.



شکل ۲: ساختار نواری نانوصفحه‌ی فسفرین خالص. سطح فرمی برابر با صفر در نظر گرفته شده است.



شکل ۳: ساختار بلوری فسفر سیاه در حالتی‌که یک اتم فسفر از محل اولیه‌ی خود خارج شده و در فاصله‌ی d از صفحه قرار گرفته است.

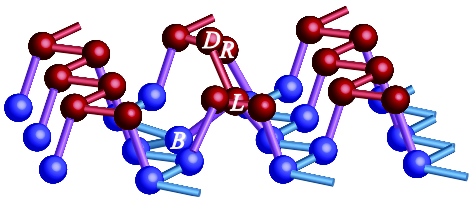
نتایج بررسی‌ها برای چند حالت در جدول ۱ آورده شده است. در این جدول، d فاصله اتم D قبل از واهلش نسبت به صفحه دارد و Δz فاصله‌ای است که همین اتم پس از واهلش نسبت به صفحه پیدا می‌کند. E_{Gap} گاف نواری سیستم است. در این جدول گشتاور مغناطیسی سیستم‌ها بر اساس μ_B نیز گزارش شده است؛ آنالیز بار ورونوی بر اساس تقسیم فضای فیزیکی اطراف اتم‌ها نسبت فاصله است. در نتیجه مقدار منفی بار ورونوی برای یک اتم، به معنای اضافه شدن الکترون در اطراف آن اتم و مقدار مثبت بار ورونوی به به معنای دور شدن الکترون از اطراف آن اتم می‌باشد [۷]. در زمان واهلش سیستم، اندازه‌ی d عامل کلیدی در نحوه‌ی واهلش می‌باشد.

جدول ۱: تاثیر از جای دررفتگی اتم فسفر در فسفرین: فاصله اتم از جایگاه خود قبل از واهلش، گاف نواری، فاصله اتم بعد از واهلش، ممان مغناطیسی و بار ورونوی (مقدار منفی بار ورونوی نشان دهنده حضور الکترون اضافی بر روی فسفرین است).

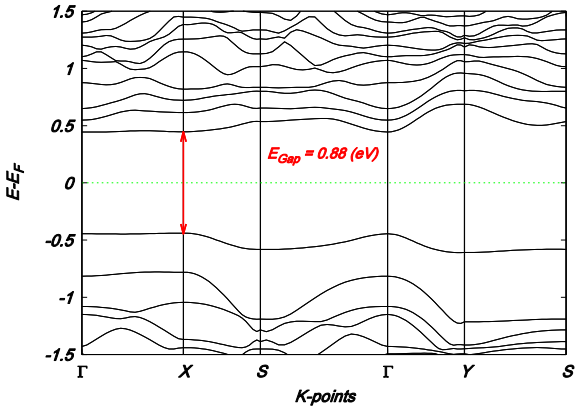
d (Å)	E_{Gap} (eV)	Δz (Å)	Magnetic moment (μ_B)	$Q_{Voronoi}$ (10^{-3} e)			
				Q_L	Q_D	Q_R	Q_B
۰/۰	۰/۹۶	۰/۰	۰/۰۰	۰	۰	۱	−۱
۲/۰	۰/۹۶	۰/۰	۰/۰۰	−۱	۱	−٤	−٥
۲/٥	۰/۸۸	۰/۷۸	۰/۰۰	٥٥	−۱۱٥	−٦	٤
۳/۰	۰/۰۰	۲/٥۸	۳/۰۰	۷	۸	−٦	٤
Vac*	۰/۰۰	–	۰/۹۹	٤	–	−٦	۲

* حالتی که اتم D بطور کامل از ساختار حذف شده است.

اتم B در فاصله‌ی عمودی h= ۲/۱٦ آنگسترومی از صفحه‌ی بالایی قرار گرفته است و هنگامی‌که اتم B یکی از پیوندهای خود را از دست می‌دهد به سمت اتم‌های R و L کشیده می‌شود. اگر اندازه‌ی d کمتر از فاصله‌ی عمودی B از صفحه‌ی بالایی، h، باشد اتم D در هنگام واهلش به جای خود بر می‌گردد و ساختار مانند حالت خالص نانو صفحه‌ی فسفرین می‌شود. اما هنگامی‌که h بزرگ‌تر از d باشد، از ۲/٤ تا ۲/۷ آنگستروم، اتم B به سمت اتم‌های L و R جذب می‌شود و با این دو اتم پیوند برقرار می‌کند؛ هر اتم فسفر، که اتمی ٥ ظرفیتی است، در فسفرین با سه اتم فسفر همسایه خود تشکیل پیوند داده است. در این حالت پس از واهلش، اتم R و B به ترتیب با اتم‌های D و L پیوند تشکیل داده و پایدار می‌شوند. از سوی دیگر اتم L با اتم D نیز پیوند برقرار می‌کنند. واهلش متفاوت سیستم در این فاصله‌ها، که باجایگیری متفاوت اتم‌ها همراه است، سبب قرار گرفتن اتم D در فاصله نزدیکتری با L شده است. مقدار مثبت بار ورونوی اتم L نشان می‌دهد که اکترون‌ها از اطراف این اتم دور شده‌اند، همچنین مقدار منفی بار ورونوی اتم D نشان می‌دهد که الکترون‌های دور شده از اتم L جذب این اتم شده‌اند؛ ازین روی می‌توان گفت که دو الکترون آزاد اتم D جذب اتم L شده است. در نتیجه این پیوند از نوع قطبی است. طول این پیوند برابر با ۲/۱٤ آنگستروم می‌باشد که کوتاه‌تر از طول پیوندهای یگانه فسفر–فسفر در فسفرین خالص می‌باشد؛ همچنین الکترون آزادی در سیستم باقی نمی‌ماند. بنابراین، سیستم در ساختاری بسیار متفاوت بهینه می‌شود (شکل ٤). ساختار نواری این حالت نشان دهنده تغییر محل گاف از نقطه Γ به X و همچنین کاهش اندازه آن به ۰/۷۸ الکترون ولت می‌باشد (شکل ٥).

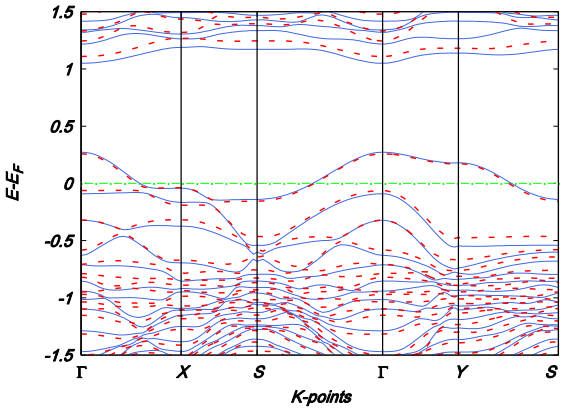


شکل ٤: ساختار بهینه شده سیستم در حالتی که فاصله اولیه اتم ۲/٥ آنگستروم بوده است.



شکل ٥ : ساختار نواری نانوصفحه‌ی فسفرین هنگامی که اتم فسفر قبل از واهلش به فاصله‌ی ۲/٥ آنگستروم نانوصفحه قرار گرفته است. سطح فرمی برابر با صفر در نظر گرفته شده است.

اما در فاصله‌های بیشتر از ۲/۷ آنگستروم، اتم D با صفحه پیوندی تشکیل نمی‌دهد و پس از واهلش، بسته به محل قرارگیری اولیه‌ی آن، با فاصله نسبت به صفحه قرار می‌گیرد. ساختار نواری برای حالتی که اتم در ابتدا در فاصله ۳ آنگستروم از صفحه قرار داشت، در شکل ٦ نشان داده شده است. در این حالت اتم B با اتم‌های R و L پیوند تشکیل می‌دهد و این سه اتم پایدار می‌شوند. مهم‌ترین تغییرات در ساختار نواری بسته شدن گاف نواری است. همچنین به دلیل حضور اتم D در نزدیکی صفحه، گشتاور مغناطیسی معادل ۳ مگنتون بور به صفحه القا می‌شود. این جداشدگی اسپینی در شکل ٦ نشان داده شده است (جدول ۱). هنگامی که اتم D کاملا از سیستم خارج شد (تهی‌جای)، اتم‌های L، R و B که در اطراف تهی‌جای

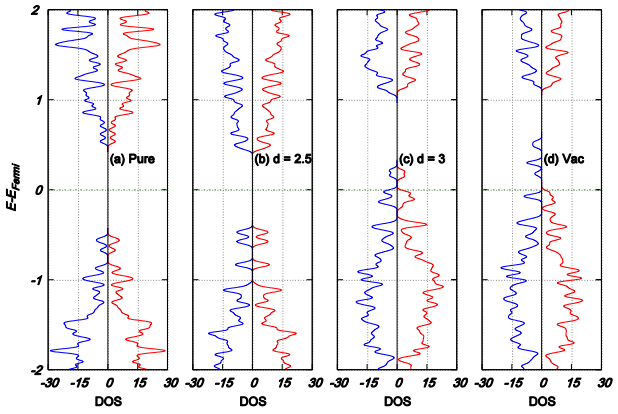


شکل ٦: ساختار نواری نانوصفحه‌ی فسفرین هنگامی که اتم فسفر قبل از واهلش به فاصله‌ی ۳ آنگسترومی نانوصفحه قرار گرفته است. حالت‌های مربوط اسپین اکثریت با خط چین و رنگ قرمز و حالت‌های اقلیت با خط آبی رنگ مشخص شده است. سطح فرمی برابر با صفر در نظر گرفته شده است.

قرار دارند به سمت هم کشیده می‌شوند و در نتیجه طول پیوند آن‌ها با اتم‌های همسایه‌هایشان افزایش می‌یابد؛ همچنین اتم L و B با هم پیوند برقرار می‌کنند. در این حالت گاف سیستم از بین می‌رود و در اثر حضور تک الکترون آزاد اتم R، سیستم دارای گشتاور مغناطیسی ۰/۹۹ مگنتون بور است. نمودار چگالی حالت‌های این سیستم‌ها (شکل ۷) نشان می‌دهد که که در حالت خالص و هنگامی که d=۲/۵ سیستم دارای گاف است و چگالی اسپین‌های اکثریت و اقلیت با هم برابر است؛ همچنین برای حالت d=۳ و حالت تهی‌جای شاهد بسته شدن گاف نواری و تفاوت در مقدار چگال حالت‌های اسپین‌های اقلیت و اکثریت هستیم.

نتیجه گیری

در نهایت می‌توان نتیجه گرفت که در فسفرین به علت وجود ناهمسانگردی ذاتی در ساختار آن، فاصله ناخالصی نسبت به صفحه می‌تواند عاملی تاثیر گذار در نحوه واهلش نهایی سیستم باشد. تغییر خواص فسفرین از نیم‌رسانا به فلز و همچنین القا خواص مغناطیسی از مهمترین این آثار می‌باشد. هنگامی که اتم فسفر خارج شده در فاصله ۲/٤ تا ۲/۷ آنگسترومی صفحه قرار گرفت، پس از واهلش شاهد کاهش گاف نواری به اندازه ۰/۱۸ الکترون ولت بودیم. همچنین در فواصل دورتر گذار فاز نیم‌رسانا به فلز و القای گشتاور



شکل ۷: چگالی حالت‌ها برای a) حالت خالص، b) d=۲/۵، c) d=۳ و d) حالت دارای تهی‌جای. چگالی حالت‌ها برای اسپین‌های اکثریت و اقلیت به ترتیب با مقادیر مثبت و منفی نشان داده شده‌اند.

مغناطیسی ۳ مگنتون بور اتفاق می‌افتد. حضور تهی‌جای نیز موجب بسته شدن گاف نواری و القای حدود ۱ مگنتون بور گشتاور مغناطیسی به سیستم گردید.

مرجع‌ها

[1] *Liu, Han, et al. "Phosphorene: an unexplored 2D semiconductor with a high hole mobility." ACS nano 8.4 (2014): 4033-4041.*

[2] *Liu, Han, et al. "Semiconducting black phosphorus: synthesis, transport properties and electronic applications." Chemical Society Reviews 44.9 (2015): 2732-2743.*

[3] *Alexandra Carvalho, et al. "Phosphorene: from theory to application" Nature review letters 114.4 (2015): 0466801*

[4] *Ziletti, Angelo, et al. "Oxygen defects in phosphorene." Physical review letters 114.4 (2015): 046801.*

[5] *Wang, Gaoxue, et al. "Effects of extrinsic point defects in phosphorene: B, C, N, O, and F adatoms." Applied Physics Letters 106.17 (2015): 173104.*

[6] *Woomer, Adam H., et al. "Phosphorene: synthesis, scale-up, and quantitative optical spectroscopy." ACS nano 9.9 (2015): 8869-8884.*

[7] *Candell, Enric, et al. "Orbital Approach to the Electronic structure of Solids" Oxford university press (2012).*