

معرفی و کاربردهای سطح دوبعدی فسفرن سیاه در علوم نانو: بررسی مطالعات تجربی و نظری

معصومه فروتن^{*}، برهان مصطفوی باوانی

دانشگاه تهران، پردیس علوم، دانشکده شیمی

چکیده

به تازگی فسفرن یا فسفر سیاه دوبعدی به دلیل دارا بودن ویژگی‌های ساختاری، مکانیکی، الکترونیکی و مغناطیسی بسیار عالی و نیز کاربردهای زیاد در علوم نانو بسیار مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. پژوهش‌های نظری و تجربی جدید گسترده بر این ماده، رفتار ناهمسان گردی ذاتی آن را آشکار کرده است. این ویژگی منحصر به فرد باعث شده است که فسفرن نسبت به سایر مواد لایه‌ای دوبعدی ویژه‌تر به نظر آید. علی‌رغم بررسی‌های گسترده بر ویژگی‌های فسفرن هنوز بسیاری از ویژگی‌های آن تا حد زیادی کشف نشده است و توجه بیشتر بر این ماده ارزشمند را می‌طلبد. وجود ویژگی‌های ذاتی جالب فسفرن موجب شده است پژوهشگران به طراحی و ساخت دستگاه‌های پر کاربرد در زمینه نانوامیدوار باشند و پیشرفت‌های اساسی و فنی بیشتری را در این زمینه پیش‌بینی می‌کنند.

واژه‌های کلیدی: فسفرن، فسفر سیاه دوبعدی، رفتار ناهمسان گرد.

foroutan@khayam.ut.ac.ir

۱- مقدمه

در سال‌های اخیر به دنبال کشف گرافن [۱] و خانواده دی‌کالکوژنیدهای فلز واسطه (TMD) [۲ و ۳] علاقه پژوهشگران به مواد دوبعدی جلب شده است. فسفر سیاه (BP) با داشتن یک ساختار لایه‌ای انباشته و برهم‌کنش‌های ضعیف واندروالسی [۴] به عنوان عضو جدیدی از خانواده مواد لایه‌ای دوبعدی معرفی شده است. فسفر سیاه پایدارترین آلوتروپ فسفر در میان سایر دگرشکل‌های آن یعنی فسفر سفید، قرمز و بنفش است [۵ و ۶]. در اوایل سال ۲۰۱۴ با کشف فسفرن فعالیت‌های پژوهش‌هایی جدیدی در حوزه‌های فیزیک، شیمی و مواد آغاز شد. پژوهش‌های نظری و تجربی گسترده در سال‌های اخیر منجر به ساخت دستگاه‌های نانوبر پایه فسفرن برای کاربرد در الکترونیک، اپتوالکترونیک^۲ و فتوولتائیک^۳ شده است [۷ و ۸]. از آنجایی که تخریب شیمی سطح فسفرن هنوز هم مانعی برای پیشرفت برنامه‌های آن است، بنابراین تلاش‌های زیادی برای دستیابی به برهم‌کنش مؤثر آن با سایر مواد از جمله، ادغام آن با ساختارهای ناهمگن واندروالسی انجام شده

است. در حال حاضر، فسفرن به عنوان یک نانومواد جدید در باتری‌ها، ترانزیستورها، حسگرها و زمینه‌های مربوط به فوتونیک آزمایش شده است. ویژگی‌های جدید فسفرن اساساً در آرایش ساختاری منحصر به فرد آن ریشه دارد که دارای شبکه پیوند کووالانسی درون صفحه‌ای قوی با برهم‌کنش واندروالسی ضعیف است. فاصله بین لایه‌های آن بین ۳٫۲۱ Å تا ۳٫۷۳ Å بسته به الگوی لایه‌برداری متفاوت است [۴ و ۹].

فسفر سیاه چندلایه که به آن فسفرن نیز گفته می‌شود با استفاده از روش تجربی از راه لایه‌برداری مکانیکی به دست آمده است و در خانواده مواد لایه‌ای دوبعدی شامل گرافن، آللوگ گرافن (مانند سیلیسن، BN^۵ و غیره) [۱۰ و ۱۱] و نیز دی‌کالکوژنیدهای فلز واسطه [۲ و ۳] قرار گرفته است. فسفرن در مقایسه با سایر نانومواد دوبعدی [۱۲] از جمله گرافن و دی‌سولفید مولیبدن به دلیل تحرک پذیری بالا و همچنین، به دلیل دارا بودن شکاف باند مستقیم^۶ و نیز تخریب نکردن ساختار پروتئین‌ها از نظر بیولوژیکی کاربرد بیشتری دارد. نکته قابل توجه این است که محققان با استفاده از چندلایه فسفر سیاه یا فسفرن، ترانزیستور اثر میدانی را که وسیله

1. Transition-metal dichalcogenide
2. Black phosphorus
3. Optoelectronics
4. Photovoltaics

5. Boron nitride
6. Direct Band Gap

تاریخ چاپ: ۱۳۹۹/۱۰/۳۰

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۱۰/۱۲

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۸/۱۸

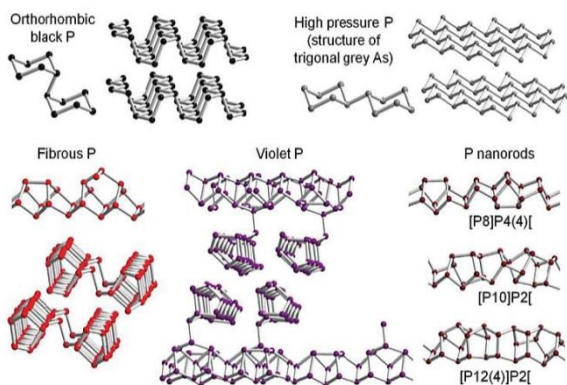
مناسبی برای بودیزاسیون و بیوسنسینگ است ساخته‌اند [۱۳]. به‌تازگی بسیاری از ویژگی‌های ساختاری و مکانیکی فسفرن با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی ازجمله ساختار ناهمسان‌گرد، ویژگی‌های تر شونده‌گی آن و زاویه تماس کشف شده است [۱۴].

در این مقاله به‌طور مختصر به معرفی تاریخچه عنصر فسفر و دگرشکل‌های آن و انواع روش‌های سنتز آن به همراه معرفی سطح جدید نانودوبعدی فسفرن سیاه پرداخته خواهد شد و سپس در مورد تهیه فسفرن سیاه به همراه معرفی بخش مهمی از ویژگی‌های آن توضیحات کوتاهی ارائه خواهد شد. در ادامه، شکل و ویژگی‌های ساختاری فسفرن به همراه ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی آن موردبررسی قرار خواهد گرفت. در بخش‌های بعدی این مقاله به‌مرور مهم‌ترین پژوهش‌های انجام‌شده در زمینه انجام آزمایش‌های تجربی، شبیه‌سازی و مدل‌سازی سطح فسفرن که به‌تازگی توسط پژوهشگران انجام‌شده است پرداخته خواهد شد.

۲- فسفرن: تک‌لایه‌ای از فسفرسیاه

عنصر فسفر یک ماده معمول با تولید صنعتی است و به‌طور گسترده از آن در چوب‌کبریت، آتش‌بازی و کودهای شیمیایی به‌کار گرفته شده است. از زمان کشف آن در سال ۱۹۱۴ این ماده به‌دلیل ناپایداری ساختاری و سمیت شدید آن [۱۵] طی سال‌های گذشته موردتوجه خاصی از سوی فیزیک‌دانان و شیمی‌دانان نبوده است. عنصر فسفر در قالب دگرشکل‌های گوناگونی دیده شده است که آنچه از آن بیشتر دیده شده فسفرهای سفید و قرمز و سیاه (BP) بوده است. از ساختارهای مولکولی در ابعاد کم (بدون بعد، فسفرسفید)، ساختارهای پلیمری (تک‌بعدی، نانومیل‌های فسفر) گرفته تا لایه‌ای (دوبعدی، BP) و ساختارهای لوله‌ای (دوبعدی و سه‌بعدی، شکل‌های بلوری فسفرقرمز) را شامل شده است. متداول‌ترین و واکنش‌پذیرترین دگرشکل‌های فسفر، فسفرسفید است. فسفرسفید مولکول‌های چهاروجهی P_4 (تترافسفر) هستند. این عنصر، نخست توسط برند هنینگ^۷ در سال ۱۶۶۹ کشف شد [۱۶]. تا به امروز سه نوع فسفرسفید ازجمله (الف، بتا و گاما) [۱۳] شناخته شده‌اند. فسفرسفید ماده اولیه برای سایر تغییرات فسفر است. فسفرقرمز شکل پایدارتری از پلیمر آمورف فسفر است که برای نخستین بار با گرم کردن فسفرسفید در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد در سال ۱۸۴۸ تهیه شده است [۱۷]. ساختار این نوع فسفرقرمز به‌عنوان یک شبکه پلیمری از واحدهای متفاوت ساختمانی در نظر گرفته شده است که از ترکیب‌های متفاوت حاوی ساختارهای فسفر پلیمری آمورف به‌خوبی شناخته شده‌اند (ساختار آلوتروپ‌های فسفرقرمز در شکل ۱ نشان داده شده است). فسفربنفش (فسفرهیتورف) [۱۸] نیز در گروه فسفرقرمز رنگ قرار دارد که ساختار لوله‌ای

پیچیده‌ای را نشان داده است. فسفرقرمز رشته‌ای (نوع IV) و فسفربنفش هیتورف (نوع V) به‌طورعمده از یک زنجیره فسفر حاوی زنجیرهای به هم متصل تشکیل شده‌اند که باهم ساختارهای لوله مانند ایجاد کرده‌اند [۱۳]. به‌تازگی فسفرسیاه (BP) یا فسفرن به‌عنوان یک ماده‌ای لایه‌ای ایجاد شده است که به‌طور مشابه با گرافیت، فسفرسیاه دارای یک ساختار لایه‌ای است که از یک عنصر تشکیل شده است و می‌توان آن را به‌راحتی در ساختارهای تک‌لایه/چندلایه لایه‌برداری کرد. فسفر سیاه دارای شکاف باند ۰٫۳ الکترون‌ولت (به‌صورت بالک) با تحرک حامل بالا در دمای اتاق و ساختار لایه‌ای بسیار ناهمسان‌گرد امکان درهم‌آمیختگی ترکیب‌ها را فراهم کرده است. فسفرسیاه در دمای اتاق از نظر ترمودینامیکی پایدارترین آلوتروپ فسفر با کمترین سمیت و واکنش‌پذیری است که به سه شکل بلوری و یک شکل آمورف وجود دارد. همگی این آلوتروپ‌ها به‌صورت جامدهایی پلیمری و غیرقابل اشتعال هستند. فسفرسیاه اورتورومبیک از لایه‌های پوک‌های ساخته شده از حلقه‌های P6 در ساختار صندلی تشکیل شده است که از نظر ترمودینامیکی در دمای اتاق پایدار است.



شکل ۱. قطعات ساختاری مشخص از آلوتروپ‌های فسفر لایه‌ای و لوله‌ای [۱۳].

تک لایه فسفرسیاه (فسفرن) شامل لایه‌های دوتایی موج‌دار موازی، بدون پیوندهای دوتایی در ساختار آن است که در آن هر اتم فسفر به‌طور کووالانسی به سه اتم فسفر دیگر در یک ساختار لانه‌زنبوری [۱] متصل تشکیل شده‌اند [۱۶]. مشابه گرافیت که از تک‌لایه‌های گرافن ساخته شده است، فسفرسیاه نیز از چند تک‌لایه فسفرن به‌صورت عمودی لبه‌دار ساخته شده است که لایه‌ها با نیروهای ضعیف واندروالسی کنار یک‌دیگر نگه‌داشته شده‌اند.

۳- سنتز فسفرن

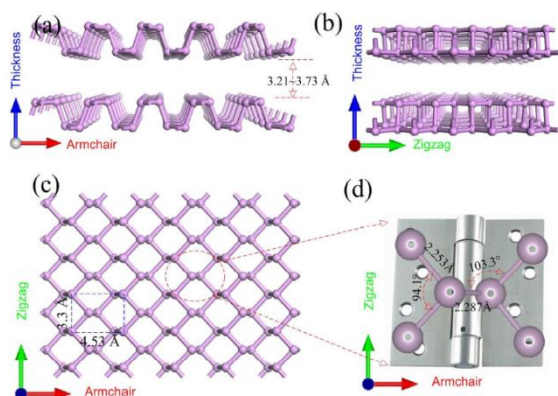
در این بخش، نخست سیر تکاملی روش‌های آماده‌سازی فسفرسیاه لایه‌ای یا فسفرن را بررسی کرده و سپس به دنبال آن لایه‌برداری فعلی و استراژی‌های رشد موجود برای دستیابی به فسفرن را توصیف خواهیم کرد.

در قرن نوزدهم بسیاری از شیمی‌دانان وجود فسفرسیاه را مورد تفاوت قرار دادند و آن را به‌عنوان مخلوطی از فسفر معمولی با

7. Black Phosphorus
8. Henning Brand

فسفر بین دولایه برابر $3.144 \text{ \AA}$ با زاویه متوسط 102° درجه [۱۶] است. مطالعات اخیر نشان داده است که ثابت‌ها و زاویه‌های شبکه ممکن است با تعداد لایه‌ها متفاوت باشند [۲۴]. لایه‌های فسفرسیاه هرکدام جداگانه توسط نیروهای واندروالسی در کنار هم جمع شده‌اند و ساختار اصلی چندلایه فسفرسیاه را ایجاد کرده‌اند.

فسفرن با ویژگی‌های ساختاری منحصر به فرد از جمله، ساختار پوسته‌ای در امتداد جهت صندلی و همچنین، به عنوان پیکربندی دولایه در امتداد جهت زیگزاگ که به ترتیب در شکل ۳a و ۳b نشان داده شده از سایر لایه‌های دوبعدی متمایز شده است. این ناهمسان‌گردی ساختاری را می‌توان به وضوح در پیکربندی پیوندهای آن مشاهده کرد. زاویه پیوند در امتداد جهت زیگزاگ معروف به زاویه لولا 94.3° درجه و طول پیوند P-P مجاور $2.253 \text{ \AA}$ است. این مقادیرهای کوچک‌تر از زاویه‌های هدرال مربوطه در امتداد جهت زیگزاگ (103.3° درجه) و طول پیوند اتصال ($2.287 \text{ \AA}$ آنگستروم) هستند. ثابت‌های شبکه در طول دو جهت عمود به ترتیب 3.30 و 4.53 آنگستروم هستند [۲۳]. منشأ فیزیکی ناهمسان‌گردی فوسفورن (ساختار باند الکترونیکی [۲۵] و [۲۶]، ترموالکتریک [۲۷]) و ویژگی‌های مکانیکی (کرنش بحرانی [۲۸]، نسبت پواسون [۲۹]، مدول یانگ [۳۰ تا ۳۸]) آن منجر به طراحی دستگاه‌های نانو ساختار متمایز با بهره‌گیری جهت‌دار شده است.



شکل ۲. ساختار فوسفورن: (a و b) نماهای جانبی از سمت زیگزاگ و جهت صندلی، (c) نمای بالا و (d) بزرگنمایی ساختار اتمی پیکربندی پیوند P-P. آرایش‌های متفاوت پیوند در امتداد صندلی و جهت زیگزاگ منشأ ناهمسان‌گردی ذاتی بسیاری از ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی فوسفورن است [۳۱].

۲-۴ ویژگی‌های شیمیایی

برای مدت طولانی شناخته شده است که فوسفورن با قرار گرفتن در معرض شرایط محیط سطح آن اکسید شده و با اسید فسفریک وارد واکنش می‌شود. تخریب چندلایه فوسفورن را می‌توان پس از چند ساعت در محیط طبیعی آزمایشگاه مشاهده کرد (شکل ۳(A)).

آثاری از فسفر فلزی در نظر گرفتند که به آن رنگ تیره دادند. روش‌های متفاوت مصنوعی برای سنتز فسفرسیاه از زمانی که این آلوتروپ در سال ۱۹۱۴، برای نخستین بار توسط بریگمن^۹ فیزیکدان آمریکایی با استفاده از دستگاه فشار بالا بیش از ۱ گیگا پاسکال وجود داشته است. روش مصنوعی براساس سنتز آن از فسفر سفید در دمای 200°C درجه سانتی‌گراد و فشار 1.2 گیگا پاسکال به مدت 30 دقیقه است [۱۹ تا ۲۱]. تبدیل دمای بالا از سفید به فسفرسیاه توسط کیز^{۱۰} در جزئیات مورد بررسی قرار گرفته است [۲۲]. دلیو بریگمن تبدیل فسفر سفید به فسفرسیاه را در چند دقیقه در دمای 200°C درجه سانتی‌گراد در فشار 1.3 گیگا پاسکال مشاهده کرد که با کاهش حجم همراه بود.

نخستین روش گزارش شده برای تهیه تعداد کمی و تک‌لایه فسفرسیاه یا همان فوسفورن در سال 2014 با شکاف میکرومکانیکی و به دنبال آن انتقال دادن آن روی بستر [۲۳] SiO_2 / Si به دست آمده است. تا به امروز، این روش همچنان به عنوان اصلی‌ترین و مهم‌ترین روش لایه‌برداری از فسفرسیاه استفاده شده در برنامه‌های میکروالکترونیکی باقی مانده است. از سال 2014 ده‌ها اثر با استفاده از برش میکرومکانیکی فوسفورن برای توسعه دستگاه‌های جدید میکرو و اپتوالکترونیک در میان دیگران منتشر شده است. چندین روش دیگر با استفاده از فن‌های متفاوت برای لایه‌برداری فسفرسیاه توسعه یافته است که در زمینه نانوکاربید فراوانی دارد.

۴- ویژگی‌های فوسفورن

در این بخش، نخست ویژگی‌های اساسی فوسفورن شرح داده شده و سپس به دنبال آن برهم‌کنش‌های شیمیایی آن با آب و اکسیژن جذب شده بیان شده است. همچنین، در ادامه ویژگی‌های فیزیکی ناهمسان‌گردی آن نیز بررسی خواهد شد.

۴-۱ ویژگی‌های ساختاری

فوسفورن دارای ساختار بلوری اورتورومبیک^{۱۱} [۱۹] است که از لایه‌های دوتایی موج‌دار موازی [۱۶] ساخته شده است. دو طرف هر لایه دوتایی شامل زنجیره زیگزاگ موازی اتم‌های فسفر به هم پیوسته است. هر اتم فسفر درون ساختار دارای پنج الکترون ظرفیت در اوربیتال‌های $3p$ است که با ایجاد پیوندهای کووالانسی باعث ترکیب شدن هیبریداسیون sp^3 شده است. دو پیوند کووالانسی با اتم‌های فسفر همسایه در یک صفحه وجود دارند و پیوند سوم به اتم فسفر در بالا یا پایین متصل شده است، هر اتم فسفر دارای یک جفت الکترون منفرد است که ساختار هرمی چهارگوش حلقه‌های P_6 به صورت صندلی را ایجاد کرده است (شکل ۲). فاصله دواتم فسفر به طور مستقیم پیوند خورده در داخل زنجیر زیگزاگ در نیمه بالا و پایین لایه $2.224 \text{ \AA}$ است. کمترین فاصله دواتم

12. Thermoelectric
13. Critical strain
14. Poisson's ratio
15. Young's modulus

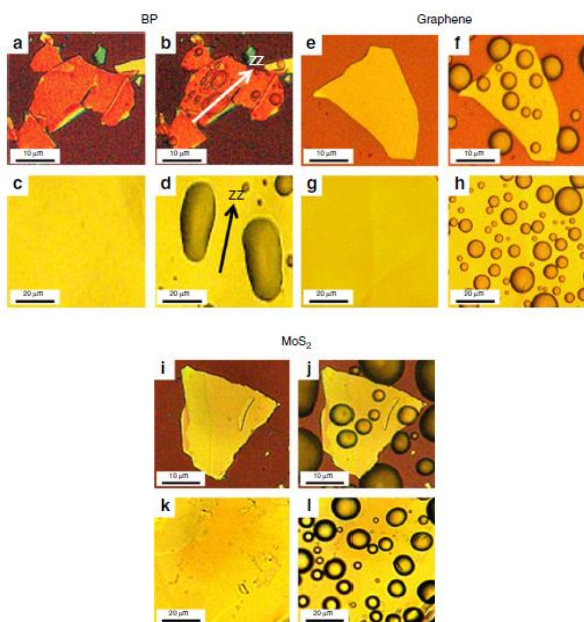
9. Bridgman
10. Keyes
11. Orthorhombic

موجود در آب نسبت به هوا پایدارتر است [۳۵ و ۳۶]. پایداری فسفرن در آب باعث کاربرد آن در زمینه بیولوژیکی شده است.

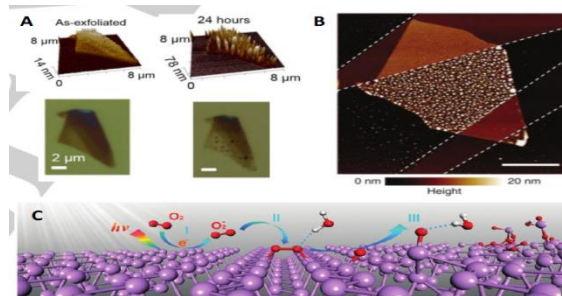
۳-۴- ویژگی‌های فیزیکی

فسفرن یک نیم‌رسانا با ویژگی‌های فیزیکی ناهمسان‌گرد [۳۷] است که از ساختار منحصربه‌فرد و اندروالسی آن نشأت گرفته است. فسفرن را می‌توان به یک ساختار ورق مانند که به صورت یک نیم‌رسانا با باند گپ مستقیم قابل تنظیم، تحرک حامل بالا در دمای اتاق و ساختار لایه‌ای ناهمسان‌گرد درون صفحه‌ای لایه‌برداری کرد. ناهمسان‌گردی درون صفحه‌ای بزرگ فسفرن مسیر را برای ساخت دستگاه‌های الکترونیکی جدید باز کرده است [۸، ۳۸ و ۳۹].

به‌تازگی ژائو^{۱۷} [۴۰] و همکارانش از راه میکروسکوپ نوری^{۱۸} فرایند تبدیل بخار به مایع را بر روی سطوح گرافن، دی سولفید مولیبدن و فسفرن را بررسی و نشان دادند که شکل قطره آب بر روی سطح فسفرن که ناهمسان‌گرد است، برخلاف گرافن و دی سولفید مولیبدن که بیضوی^{۱۹} است. سطح فسفرن به دلیل ساختار ناهمسان‌گرد قادر به تبدیل بخار به مایع است. همچنین، نتیجه‌های ژائو و همکارانش نشان داد که سطح فسفرن در مقابل با سطوح دیگر توانایی تبدیل بخار به مایع را دارد. با توجه به شکل ۴ که از میکروسکوپ نوری به دست آمده، شکل قطره آب روی سطح فسفرن به دلیل ناهمسان‌گردی آن به صورت بیضوی است.



شکل ۴. تصویرهای میکروسکوپ نوری بر روی سطوح گرافن، دی سولفید مولیبدن و فسفرن سیاه [۴۰].



شکل ۳. (A) تصویرهای میکروسکوپ نوری (ردیف بالا) و میکروسکوپ نیروی اتمی (ردیف پایین) که تخریب فیزیکی یک نمونه فسفرسیاه لایه‌برداری شده را در محیط نشان داده است. (B) یکپارچگی سطح فسفرن نازک پس از قرار گرفتن در معرض شرایط محیطی. (C) فرایند تخریب محیط ناشی از نور بر روی سطح فسفرن [۱۳].

به‌تازگی مکانیسم اکسید سطح فسفرن توسط مارتل^{۱۶} و همکارانش توضیح داده شده است. این تخریب به ضخامت وابسته است و با کاهش تعداد لایه‌ها به دلیل اثر حبس کوانتومی پیشرفت کرده است. اگر در معرض نور و هوا از محیط قرار گیرد فسفرن به طور یکنواخت با قطرات کوچک ۱۰۰ میکرومتر اسیدفسفریک پوشانده خواهد شد. جالب است بدانید تخریب در غیاب نور به طرز چشم‌گیری کاهش می‌یابد. نشان داده شده است که تخریب در حضور بخار آب و اکسیژن تحت تابش اتفاق افتاده است. همچنین، گزارش شده است که تجزیه حرارتی فسفرن در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد در خلأ به طور مداوم رخ می‌دهد [۳۲]. مقدار اکسیداسیون فسفرن با غلظت اکسیژن و شدت نور به صورت خطی افزایش می‌یابد [۳۳]. فسفرن نخستین ماده دویعدی بررسی شده است که با قرار گرفتن در معرض هوای محیط تخریب قابل‌توجهی را نشان داده است. یافتن راه‌هایی برای محافظت از سطح فسفرن در برابر تخریب هنوز هم بسیار چالش‌برانگیز است که به‌تازگی استراتژی‌های متفاوتی برای کنترل تخریب آن انجام شده است. گزارش محاسبات ساختار الکترونیکی اولیه و شبیه‌سازی دینامیک مولکولی برای تخریب محیط ناشی از نور روی سطح فسفرن نشان داده است که تشکیل پیوندهای P-O-P می‌تواند لایه‌های فسفرن را تا حد زیادی تثبیت کند [۱۳]. لایه فسفرن به طور کامل اکسید شده می‌تواند به عنوان لایه پوششی عمل کند. توجه به این نکته مهم است که نانوذرات فسفرن در پراکندگی‌های آب برای هفته‌ها پایدار می‌مانند، بنابراین وجود آب در ترکیب با اکسیژن برای القای تخریب فسفرن مناسب است. یک مطالعه اخیر پیشنهاد کرده است که فسفرن در تماس با آب دی یونیزه (برای مثال اکسیژن تخلیه شده) پایدار است، این پژوهش همچنین، نشان داده است که فسفرن برهم‌کنش ضعیفی با آب دارد (برای مثال، آب‌گریز است)، درحالی‌که اکسیداسیون با واکنش اکسیژن محلول در آب به تدریج سطح را به سطح آب‌دوست تبدیل کرده است [۳۴]. شبیه‌سازی و نتیجه‌های تجربی نشان داده است که فسفرن

17. Zhao
18. Optical Microscopy
19. Elliptical

16. Martel

۵- کاربردهای فسفرن

۱-۵- باتری‌ها

باتری‌های یون لیتیوم (Li^{+}) یکی از متداول‌ترین منابع تغذیه برای طیف گسترده‌ای از دستگاه‌های الکترونیکی قابل‌حمل هستند. در حال حاضر مواد تجاری مانند گرافیت با ظرفیت نظری پایین (۳۷۲ میلی‌آمپر در ساعت) به‌عنوان ماده آند برای باتری‌های یون لیتیوم [۴۱] تجاری استفاده می‌شوند. مواد جدید مانند فسفیدهای فلزات انتقالی به‌دلیل ظرفیت‌های اندازه‌گیری آن از عناصر امیدوارکننده آند در نظر گرفته شده‌اند. با این حال تراکم انرژی آن‌ها به‌دلیل استفاده از فلزات انتقالی سنگین کم است. اگرچه این سامانه‌ها چگالی انرژی بالاتری دارند اما از ذخیره ظرفیت ضعیفی رنج می‌برند، زیرا در هنگام شارژ/تخلیه [۴۲] آن‌ها، تغییر حجم زیادی رخ داده است. استفاده مستقیم از فسفرن به‌عنوان ماده آند برای باتری‌های یون لیتیوم در حال حاضر به‌عنوان گزینه‌ای برای بهبود چگالی انرژی در نظر گرفته شده است.

محققان دیگر نیز استراتژی استفاده ترکیبی از فسفرن با آلوتروپ‌های متفاوت کربن را دنبال کرده‌اند. دلیل اصلی ترکیب فسفرن با کربن سیاه [۴۳]، گرافیت [۴۴]، فولرن [۴۵] و گرافن [۴۶]، به‌دست آوردن نانوپسندسازه‌های پایدار مواد ترکیبی است، زیرا ثبات فسفرن همان‌طور که پیش‌تر توضیح داده شد، یک مشکل پایدار است. چندسازه‌های فسفرن-گرافیت با واکنش مکانیکی و شیمیایی در یک فرآیند قابل‌دست‌یابی هستند [۴۷]. این فرایند، پیوندهای کربن-فسفر تولید می‌کنند که در هنگام واردکردن/استخراج لیتیوم پایدار هستند. مواد لایه‌ای این توانایی را دارند که نانوالکترونیک منعطف یکپارچه را فراتر از قابلیت فیلم‌های نازک معمولی برای سامانه‌های انعطاف‌پذیر و دستگاه‌های ذخیره انرژی الکتروشیمیایی پیش ببرند. به‌تازگی چند مورد از تلاش‌های الکترودهای انعطاف‌پذیر فسفرن برای عملکرد بالا در دستگاه‌های ذخیره انرژی گزارش شده است [۴۸]. همچنین، گزارش شده است که نانویالک‌های فسفرسیاه لایه‌برداری شده برای ابر خازن‌های حالت جامد انعطاف‌پذیر عملکرد بسیار خوبی در ذخیره انرژی الکتروشیمیایی نشان داده‌اند [۴۹ و ۵۰].

۲-۵- ترانزیستورهای اثر میدان

ترانزیستور اثر میدانی (FET) دستگاهی سه ترمینالی متشکل از یک کانال نیم‌رسانا بین الکترودهای منبع و تخلیه است. جریان بین الکترودهای منبع و تخلیه را می‌توان با استفاده از ولتاژ گیت تعدیل کرد. میدان الکتریکی عرضی ایجادشده توسط ولتاژ گیت می‌تواند کانال حامل‌ها را تخلیه کند به‌طوری‌که هیچ جریانی بین الکترودهای منبع و تخلیه جریان نداشته باشد (یا در حالت خاموش باشد) یا غلظت حامل‌ها را در کانال افزایش دهد و اجازه دهد جریان برقرار شود. گرافن با داشتن تحرک حامل بسیار بالا $10^5 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ در دمای

اتاقی و پتانسیل زیاد علاقه پژوهش در مورد مواد لایه‌ای دوبعدی FET^{2D} را برانگیخته است. با این‌وجود عدم وجود یک باند محدود، چالش‌های شدیدی را در پیاده‌سازی آن در ترانزیستورهای که به نسبت‌های بزرگ یون نیاز دارند ایجاد کرده است. ساختارهای دی کالکوژنیدهای فلز واسطه دوبعدی نیم‌رسانا دارای شکاف باند قابل تنظیم هستند اما به‌دلیل تحرک کم حامل، در ساخت ترانزیستور اثر میدان کاربرد ندارند.

در سال ۲۰۱۴ [۲۳] شاهد افزایش سریع ترانزیستورهای بر پایه فسفرن [۵۱ تا ۵۳] بودیم و از آن زمان روند رو به افزایشی داشته است [۵۴ تا ۵۶]. در مقایسه با دیگر نیم‌هادی‌های دوبعدی، ناهمسان‌گردی منحصربه‌فرد فسفرن و حمل بار آن به پیشرفت‌های چشم‌گیری در زمینه ترانزیستورهای اثر میدان کمک کرده است. نخستین ترانزیستور اثر میدان از نوع فسفر با استفاده از فسفرن و اکسید سیلیسیم به‌عنوان عایق توسط لی^{۲۳} و همکارانش [۵۷] گزارش شد. دوپینگ الکترونی لایه‌های فسفرسیاه با عناصر فلزی همچنین، نشان داد که فسفرن مسیر خوبی برای دستیابی به عملکرد بالا و پایدارتر ترانزیستورها خواهد بود.

۳-۵- حس‌گرها

گزارش‌های متفاوتی در مورد مواد لایه‌ای مناسب فسفرن با کاربردهایی در رطوبت [۵۸]، گازها [۵۹] و یون فلزی وجود دارد. فسفرن به‌عنوان حس‌گر رطوبت در دمای اتاق کاربردهای گسترده‌ای به‌عنوان نظارت بر محیط و کنترل فرآیند ایفا کرده است. سطح وسیع‌تر فسفرن اثر مولکول‌های جذب‌شده روی لایه آن را به حداکثر می‌رساند که نشان داده شده است برای ترکیب‌های NO_2 [۶۰]، $MeOH$ [۶۱] و حس‌گرهای گازهای سمی مفید است. گزارش شده است که فسفرن تحریک‌شده با نور در حضور رده‌های سلول سرطانی (C_6 ، $HeLa$ ، $MDA-MB-231$ و MCF_7) می‌تواند به‌عنوان یک عامل ضد فوتویی برای درمان تومور دارای پتانسیل زیاد کاربرد داشته باشد [۶۲ تا ۶۴].

۴-۵- سایر کاربردها

افزون بر کاربردهای یادشده، فسفرن همچنین، به‌عنوان ماده جدیدی برای تقسیم آب [۶۵ و ۶۶]، ردیاب‌های خورشیدی [۶۷ و ۶۸] و سلول‌های خورشیدی فتوولتائیک [۶۹ و ۷۰] آزمایش شده است. وانگ^{۲۳} و همکارانش تحول تبخیر حرارتی را ایجاد کردند تا فسفرن را روی فیلم نازک تیتانیم رسوب دهند. فیلم‌های نازک فسفرن مسیر را برای تقسیم آب آندی ایجاد کرده است [۷۱]. با توجه به گسترش پنجره جذب فوتون تا نزدیک منطقه فرورسرخ در طیف وسیعی از طیف الکترومغناطیسی، هنوز فرصت‌های کاوش نشده‌ای برای مناسب بودن فسفرن به‌عنوان یک

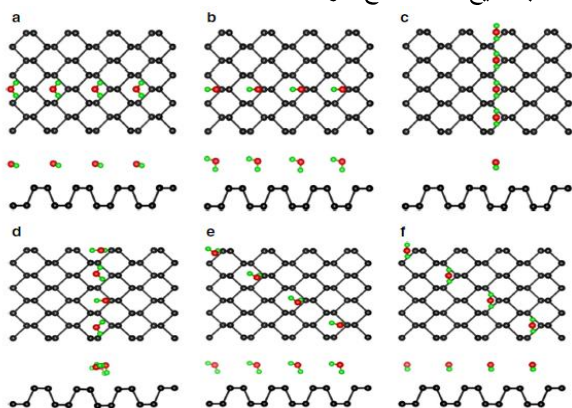
21. Field Effect Transistor

22. Li

23. Wang

20. Lithium-ion battery

بیضوی موازی با جهت زیگزاگ سطح فسفرن را نشان داده است. محاسبات شبیه‌سازی کوانتومی از منظر انرژی جذب در رابطه با ناهمسان‌گردی لایه فسفرن انجام شده است. وجود ناهمسان‌گردی سطح فسفرن براساس نتیجه‌های ژائو و همکارانش نشان داده است که سطح فسفرن قابلیت تبدیل بخار به مایع را در سطح خود دارد.



شکل ۵. شش نمایش از پیکربندی مولکول‌های آب روی سطح فسفرن [۴۰]

۳-۱-۶ ویژگی‌های ساختاری

افزون بر مطالعه‌های تجربی روی ساختار فسفرن محاسبات نظری نیز نشان داده است که با پیوند مولکول‌های گازی N_2 بر روی سطح فسفرن می‌توان جریان یون‌های (NH_3) را کاهش داد و جریان یون‌های (NO_2) را افزایش داد که باعث تغییر در مقاومت می‌شود [۱۳]. جریان و تغییر فعلی سطح فسفرن، ناشی از ویژگی‌های ناهمسان‌گردی قوی در امتداد جهت صندلی یا زیگزاگ سطح آن است. به‌طور کلی با توجه به نتیجه‌های محاسبات کوانتومی، ویژگی‌های ساختاری فسفرن به‌دلیل سمیت نسبی کم، جذب رطوبت و به‌طور ویژه به‌عنوان برچسب‌های زیست مولکولی بسیار مطلوب است.

۲-۶ بررسی سطح فسفرن از دیدگاه شبیه‌سازی دینامیک مولکولی

کاربردهای وسیع فسفرن به مطالعه‌های گسترده‌تری در مورد برهم‌کنش آن با مولکول‌های زیستی وابسته است. روش‌های تجربی داده‌های بسیار مفیدی ارائه می‌دهند اما عیب این روش‌ها هزینه‌های بسیار زیاد و همچنین، واکنش‌پذیر بودن فسفرن با اکسیژن هواست که باعث تخریب سطح فسفرن شده است. بنابراین، تلاش شده است تا کارهای شبیه‌سازی دینامیک مولکولی جایگزین روش‌های تجربی شوند. از این‌رو در پژوهش‌های اخیر سعی بر آن شده است که با شبیه‌سازی دینامیک مولکولی رفتار مولکول‌های آب روی سطح فسفرن بررسی شود. بررسی ساختار و پویایی آب سطحی در سطح‌های متفاوتی از نانو مواد برای توسعه کاربردهای آن در زیست پزشکی و نانوفلوریدها از اهمیت اساسی برخوردار است. ساختار آب به‌شدت در نزدیکی سطوح آشفته شده است که پتانسیل تأثیرگذاری بر نفوذ آب و جذب پروتئین‌ها دارد. در

فتوکاتالیست تقسیم آب "بدون فلز" برای تولید هیدروژن وجود دارد. سطح انرژی رسانایی، باندهای ظرفیت و اندازه شکاف باند از نقاط حیاتی در فتوکاتالیست‌های نیم‌هادی هستند. نمایش موفقیت‌آمیز تجربی در مورد استفاده از فسفرن در سلول‌های خورشیدی [۷۲] هنوز کمیاب است [۷۳]. لایه‌های فسفر سیاه که در یک فیلم پلی‌آنیلین گنجانیده شده‌اند می‌توانند به‌عنوان جاذب نور و لایه انتقال بار در سلول خورشیدی حساس به رنگ عمل کنند [۱۳].

۶- مطالعه‌های نظری بر فسفرن

۱-۶-۱ بررسی ویژگی‌های فسفرن از دیدگاه نظریه تابعی چگالی

۱-۶-۱-۱ ویژگی‌های مکانیکی

فسفرن به‌دلیل اتم‌های فسفر شش‌ضلعی و ساختار لانه‌زنبوری آن دارای انعطاف‌پذیری مکانیکی بالاست. کار پنگ^{۲۴} نشان داد که فسفرن در برابر فشار کششی طولی تا ۰.۳۰۲۶ مقاومت نشان داده است [۷۴] و همچنین، نتیجه‌های محاسباتی DFT^{۲۵} نشان داده است که یک فسفرن تک لایه می‌تواند فشار کششی را تا ۰.۵۴ تحمل کند [۷۵]. نتیجه‌های همچنین، نشان داده شده است که تمام ویژگی‌های الکترونی [۲۵ و ۵۱]، نوری، ترموالکتریک و ویژگی‌های مکانیکی [۱۴] فسفرن براساس کشش مکانیکی آن قابل تنظیم است. ساختار فسفرن، ویژگی‌های مکانیکی ناهمسان‌گرد و نسبت پواسون منفی را ایجاد کرده است. کشش مکانیکی همچنین، رابطه بین فلز و نیم‌رسانا را برقرار می‌کند.

۱-۶-۲ ویژگی‌های فیزیکی

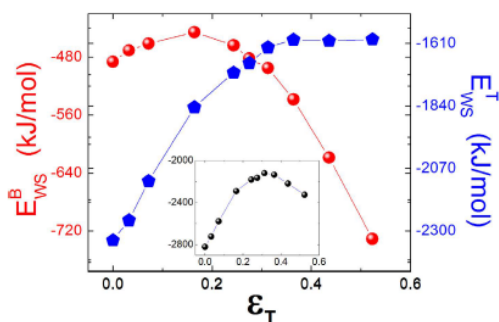
در ادامه کار، ژائو^{۲۶} و همکارانش با توجه به نتیجه‌های شبیه‌سازی کوانتومی شکل ۵ نشان دادند که فرایند تبدیل بخار به مایع به مقدار انرژی پیوند مولکول‌های آب بر روی سطح فسفرن بستگی دارد. تراکم مولکول‌های آب در جهت زیگزاگ نسبت به فرم صندلی به‌دلیل سد انرژی کمتر بیشتر بوده و باعث تبدیل بخار به مایع شده است. بررسی سد انرژی آزاد با استفاده از داده‌های شبیه‌سازی دینامیک مولکولی ژانگ و همکارانش در سال ۲۰۱۶ با رسم پروفایل انرژی آزاد به‌صورت مختصر توضیح داده شده است. نتیجه‌های آن‌ها نه تنها ماهیت ناهمسان‌گرد فرایند تبدیل بخار به مایع را روی سطح فسفرن نشان داده است بلکه راهی برای تعیین نحوه جهت‌گیری قطره آب بر روی سطح فسفرن را نیز فراهم کرده است. سد انرژی برای انتشار آب در امتداد جهت صندلی بسیار بزرگ‌تر از جهت زیگزاگ است که پیش‌تر با نتیجه‌های شبیه‌سازی گزارش شده است. این سد انرژی کم باعث شده است که بخارهای آب متراکم شده در سطح فسفرن در امتداد زیگزاگ سریع‌تر حرکت کنند و همچنین، جهت محورهای قطرات آب

24. Peng

25. Density function theory

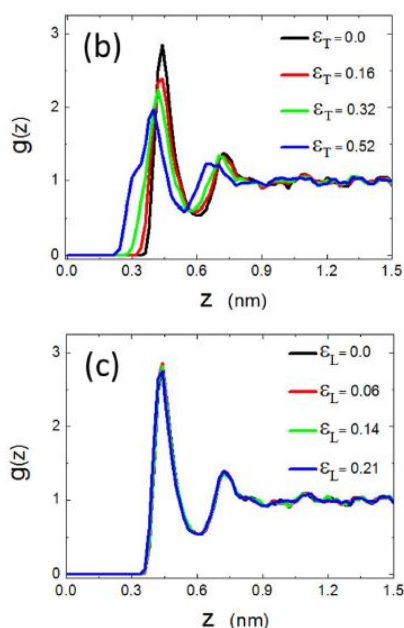
26. Zhao

نیز تأثیر دارد. به منظور درک ساختار مولکول‌های آب سطحی، تابع توزیع چگالی اتم‌های اکسیژن در امتداد محور z نشان داده شده است.



شکل ۷. انرژی برهم‌کنش بین قطره آب و اتم‌های فسفر در پایین (قرمز رنگ) و بالا (آبی رنگ) به عنوان تابعی از کشش در جهت‌های عرضی و طولی [۱۴].

شکل ۸ اتم‌های اکسیژن را در نزدیکی سطح فسفر تحت کشش‌های متفاوت عرضی و طولی نشان داده است. پیک‌های دوتایی در هر دو شکل b و c ساختار دولایه آب را در مجاورت فسفر نشان داده است که نخستین پیک مربوط به لایه اول آب است. چگالی اتم‌های اکسیژن در لایه اول آب ۲.۸ برابر بیشتر از بالک است. در شکل ۸ b با افزایش کشش عرضی، هر دو موقعیت بحرانی درجایی که اتم‌های اکسیژن ظاهر شده‌اند کاهش یافته‌اند. درحالی‌که کشش طولی هیچ تأثیری روی نقاط بحرانی نداشته است. نتیجه‌های فوق نشان داد که اثرات کشش‌های عرضی و طولی بر ساختار استاتیک آب سطحی فسفر متفاوت است که می‌توان آن را تا حدودی به ویژگی‌های مکانیکی ناهمسان‌گرد فسفر نسبت داد.

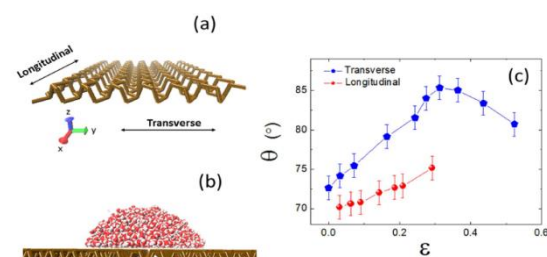


شکل ۸. b) و c) تابع توزیع چگالی اتم‌های اکسیژن $g(z)$ به عنوان تابعی از فاصله z براساس کشش‌های متفاوت [۱۴].

سال‌های اخیر، رفتار ترشوندگی و نفوذ آب در نانومواد [۱۲] مانند گرافن، نانولوله‌های کربن، برم نیتريت، سولفید تنگستن و دی سولفید مولیبیدن به‌طور گسترده مورد بررسی قرار گرفته است. با این حال پژوهش‌ها در مورد رفتار سطحی آب روی سطح فسفر به تازگی آغاز شده است.

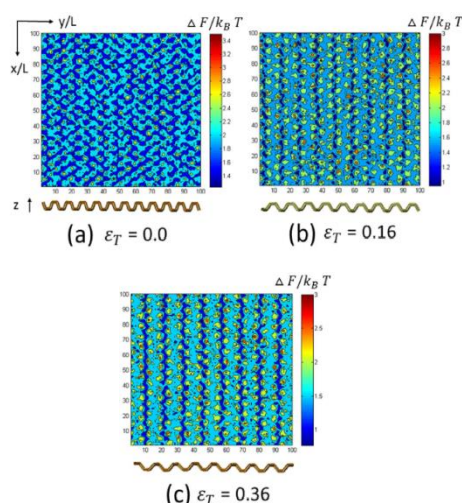
۶-۱-۲ ویژگی‌های مکانیکی

براساس نتیجه‌های ژانگ^{۲۷} و همکارانش کشش‌های اعمال شده بر روی سطح فسفر در شکل ۶ نه تنها بر روی ویژگی‌های الکترونیکی و مکانیکی آن تأثیر می‌گذارد بلکه زاویه تماس قطره آب روی سطح را نیز تغییر می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۶ نشان داده شده است کشش اعمال شده در جهت‌های متفاوت تأثیر متمایز در زاویه تماس با آب دارد. افزایش کشش عرضی باعث افزایش θ و سپس باعث کاهش θ شده است. با این حال برای کشش اعمال شده در جهت طولی رابطه بین θ و کشش طولی به‌طور کامل یکنواخت (به تقریب خطی) نشان داده شده است. به‌طور کلی مقایسه بین زاویه تماس قطره آب در فسفر تحت کشش عرضی نسبت به کشش طولی زاویه تماس بزرگ‌تری نشان داده است. بدیهی است که برای کاربردهای عملی فسفر نیاز به درک وابستگی زاویه تماس آب روی سطح فسفر است. با توجه به شکل ۶ c) زاویه تماس روی سطحی که تحت کشش قرار ندارد به ترتیب در جهت عرضی ۷۲.۵ درجه و در جهت طولی ۷۰ درجه توسط ژانگ و همکارانش گزارش شده است.



شکل ۹. a) جهت‌های عرضی و طولی اعمال شده بر روی سطح فسفر. b) لحظه انتهای شبیه‌سازی قطره آب روی سطح فسفر بدون تغییر شکل. c) زاویه تماس آب θ به عنوان تابعی از کشش عرضی و طولی [۱۴].

افزون بر تفاوت زاویه تماس با آب، کشش‌های عرضی و طولی باعث تغییر شکل‌های متفاوت سطح فسفر نیز شده‌اند. این تغییر شکل مجزا از تک لایه فسفر منجر به برهم‌کنش‌های متفاوت بین قطره آب و فسفر می‌شود. با توجه به شکل ۷ منحنی آبی با افزایش کشش عرضی چگالی اتم‌ها در سطح بالایی کاهش یافته و در نتیجه برهم‌کنش سطح کمتر و زاویه تماس با آب بیشتر شده است. اما در مورد اتم‌های سطح زیرین، اتم‌ها به سمت قطرات آب حرکت کرده و برهم‌کنش افزایش و چگالی اتم‌ها در همان زمان کاهش یافته است. در ادامه کار ژانگ و همکارانش همچنین، نشان داده شده است که کشش بر ساختار مولکول‌های آب در نزدیکی سطح فسفر

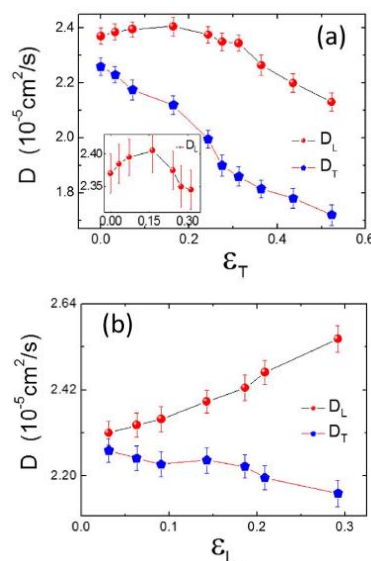


شکل ۱۰. پروفایل انرژی آزاد آب در لایه اول $\Delta F(x, y)$ مقیاس بندی شده براساس $k_B T$ تحت کشش‌های عرضی [۱۴].

۶-۲-۲ ویژگی‌های ترشوندگی

فسفرن به دلیل داشتن شبکه لانه‌زنبوری آن دارای یک ناهمسان‌گردی ساختاری قوی است، بنابراین برای کاربردهای عملی، درک وابستگی جهتی زاویه تماس ماکروسکوپی آن اهمیت دارد. افزون بر این، بسیاری از ویژگی‌های آن مانند شکاف باند الکترونیکی و جذب اتمی/مولکولی وابسته به لایه هستند. نکته آخر این‌که مشخص است که نقص‌های اتمی مانند جای خالی به راحتی در فسفرفن شکل می‌گیرند، باین‌حال تأثیر آن‌ها بر قابلیت ترشوندگی قطره آب بسیار حائز اهمیت است. واضح است که پاسخ به این پرسش‌ها برای کاربردهای مرتبط با آب و بیولوژیکی فسفرفن در زمینه نانوازم اهمیت بالایی برخوردار است. در ادامه کار، چن^{۲۸} [۱۲] و همکارانش با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی به بررسی تأثیر اندازه قطره‌های آب و تعداد لایه‌های فسفرفن بر رفتار ترشوندگی یک قطره آب روی سطح فسفرفن پرداخته‌اند. فسفرفن در امتداد صندلی و زیگزگ ترشوندگی ناهمسان‌گرد را نشان داده و زاویه تماس آن با افزایش اندازه قطره در هر دو جهت صندلی و زیگزگای کاهش یافته است و همچنین، نتیجه‌های نشان داده شده است که با افزایش تعداد لایه‌های فسفرفن از ۱ تا ۳ زاویه تماس کاهش یافته و به یک مقدار ثابت تبدیل شده است. در مرحله بعد با ایجاد نقص در سطح فسفرفن نشان دادند که زاویه تماس در امتداد فرم صندلی و زیگزگ با افزایش مقدار نقص افزایش می‌یابد. همچنین، نتیجه‌های چن نشان داده است که زاویه تماس در زیر لایه بالایی فسفرفن محسوس‌تر از زیر لایه زیرین است. تفاوت ترشوندگی در امتداد جهت زیگزگ^{۲۹} برخلاف جهت صندلی^{۳۰} قادر به هدایت قطره آب از ناحیه نقص‌دار به ناحیه بدون نقص است.

در ادامه کار ژانگ و همکارانش همچنین، برای بررسی ویژگی‌های دینامیکی آب بر روی سطح فسفرفن خود نفوذی مولکول‌های آب در لایه اول را بررسی کردند. از تفکیک منحنی‌ها همان‌طور که در شکل ۹ نشان داده شده است مشخص است که نفوذ مولکول‌های آب در سطح فسفرفن بدون تغییر شکل، ناهمسان‌گرد است. ضریب طولی زیاد نسب به ضریب عرضی نشان داده است که حرکت برای مولکول‌های آب در جهت طولی آسان‌تر است.

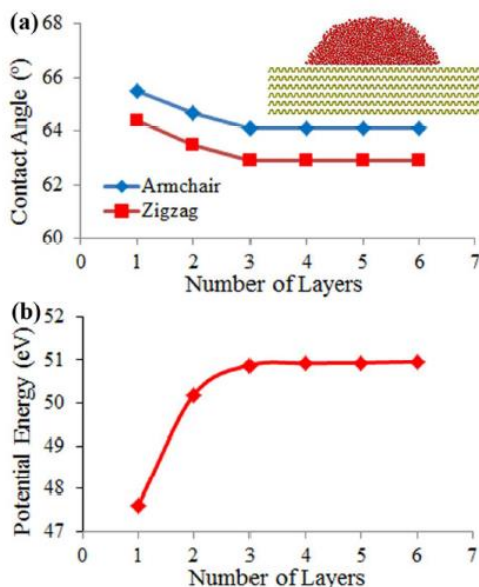


شکل ۹. ضریب خود نفوذی مولکول‌های آب در لایه اول به عنوان تابعی از (a) کشش عرضی و (b) کشش طولی [۱۴].

ژانگ و همکارانش برای بررسی رفتار نفوذ آب میان سطحی با رسم پروفایل انرژی آزاد در لایه اول نشان دادند که حداقل مناطق انرژی آزاد در شیارهای فسفرفن ظاهر شده است. تغییرات انرژی آزاد با کشش، ناشی از تغییر ساختار فسفرفن است. آن‌ها نشان دادند که مکانیسم نفوذ آب سطحی به سد انرژی آزاد بستگی دارد و هر چه سد انرژی آزاد کوچک‌تر، ضریب نفوذ آب میان سطحی بزرگ‌تر است.

با توجه به شکل ۱۰ زمانی که فسفرفن تحت کشش قرار ندارد پروفایل انرژی آزاد الگوهای زیگزگ روشنی را در منطقه شیار نشان داده است. حداکثر سد انرژی برای انتقال مولکول‌های آب در جهت طولی حدود $1.5 k_B T$ است، درحالی‌که برای حرکت در جهت عرضی $1.7 k_B T$ است. بنابراین حرکت برای مولکول‌های آب در جهت عرضی دشوارتر از جهت طولی است. ژانگ و همکارانش با توجه به نتیجه‌های شبیه‌سازی دینامیک مولکولی زاویه تماس، ضریب نفوذ و توزیع آب در دو سطح تحت کشش و بدون کشش فسفرفن بررسی کردند و نشان دادند ساختار آب و ترشوندگی سطح فسفرفن کشیده عرضی با ساختار کشیده طولی متفاوت است.

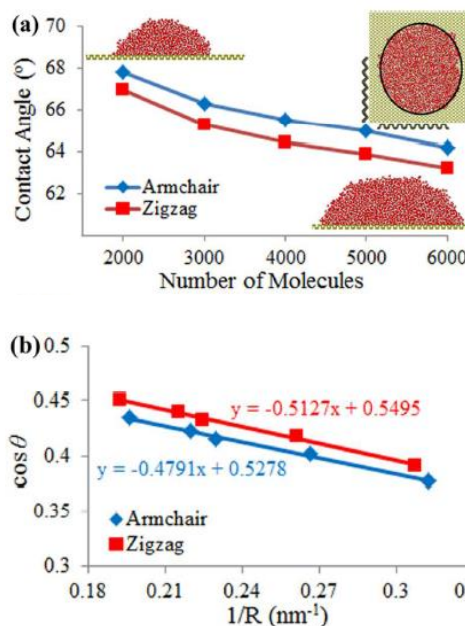
تعداد لایه از سه بیشتر است به یک مقدار ثابت رسیده است و با افزایش تعداد لایه‌های فسفرن از ۱ به ۳ زاویه تماس نیز کاهش یافته است و به یک مقدار ثابت تبدیل شده است.



شکل ۱۲. (a) رابطه زاویه تماس با تعداد لایه‌های فسفرن در امتداد صندلی و جهت‌های زیگزاگ. (b) انرژی برهم‌کنش بین مولکول‌های آب و فسفرن با تعداد لایه‌های متفاوت [۱۲].

شکل ۱۳ (a) نفوذ قطره آب را در محل اتصال زیگزاگ نشان داده است. تفاوت در قابلیت ترشوندگی قادر است قطره آب را به حرکت درآورد تا از منطقه نقص‌دار به منطقه بدون نقص حرکت کند. منحنی جابه‌جایی در امتداد جهت زیگزاگ نشان داده است که قطره آب از منطقه نقص دار به منطقه بدون نقص منتقل شده است. درحالی‌که منحنی جابه‌جایی در امتداد جهت صندلی نشان داده است که قطره آب در اطراف موقعیت اولیه خود نوسان داشته و توانسته در امتداد شیب ترشوندگی حرکت کند. نتیجه‌های چن و همکارانش نشان داد که از آنجایی که سد انرژی در امتداد جهت صندلی بزرگتر از راستای زیگزاگ است باعث محدودیت بیشتر نفوذ در امتداد صندلی شده است. در این راستا ژانگ^{۳۲} [۴] و همکارانش با بررسی ویژگی‌های ساختاری و دینامیکی قطره آب بر روی سطح فسفرن کشیده شده نشان دادند که نفوذ مولکول‌های آب در سطح فسفرن ناهمسان‌گرد بوده و زاویه تماس^{۳۳} آب روی سطح آن متناسب با مقدار ضریب‌های نفوذ طولی و عرضی^{۳۴} آب است، این یافته‌ها درک مفیدی در مورد مکانیسم ترشوندگی و نفوذ آب در مقیاس نانو ارائه داده‌اند و زمینه را برای کاربردهای پزشکی بعدی فسفرن فراهم آورده است.

زاویه تماس قطره آب با اندازه‌های متفاوت در سطح یک‌لایه فسفرن در امتداد صندلی و جهت‌های زیگزاگ در شکل ۱۱ (a) نشان داده شده است. نتیجه‌های نشان داده است که زاویه تماس در امتداد جهت صندلی با افزایش تعداد مولکول‌های آب از ۲۰۰۰ به ۶۰۰۰ از ۶۸.۸ درجه به ۶۴.۲ درجه کاهش یافته است. به‌طور مشابه زاویه تماس در طول جهت زیگزاگ از ۶۷ درجه به ۶۳.۲ درجه کاهش یافته است. مقایسه بین زاویه تماس در جهت صندلی و زیگزاگ نشان می‌دهد که زاویه تماس در جهت صندلی بزرگتر از جهت زیگزاگ است. این قابلیت ترشوندگی ناهمسان‌گرد با ساختار ناهمسان‌گرد فسفرن قابل‌بررسی است. در نتیجه یک اثر پین بزرگتر در امتداد جهت صندلی نسبت به زیگزاگ وجود دارد. اثر پین بزرگتر در امتداد جهت صندلی باعث محدودیت بیشتر برای ترشوندگی شده است و باعث شده است سطح کمتر آب‌دوست باشد. قطره آب در نمای بالایی شکل ۱۱ (a) شکل بیضوی به خود گرفته است.



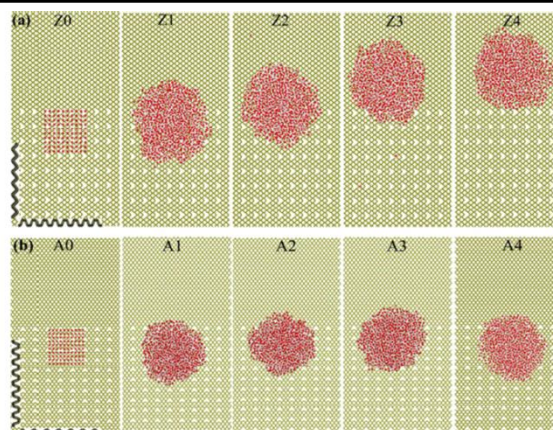
شکل ۱۱. (a) زاویه تماس قطره آب با اندازه‌های متفاوت روی سطح فسفرن در امتداد صندلی و جهت‌های زیگزاگ. نماهای بالا و جانی این گروه در اینجا نشان داده شده است. (b) کسینوس زاویه تماس به‌عنوان تابعی از شعاع قاعده قطره [۱۲].

با توجه به شکل ۱۲ زاویه تماس در جهت صندلی با افزایش تعداد لایه‌های فسفرن از ۱ به ۳ از ۶۵/۵ درجه به ۶۴ درجه کاهش یافته است. درحالی‌که در جهت زیگزاگ از ۶۴.۴ درجه به ۶۲.۹ درجه کاهش یافته است. برهم‌کنش بین فسفرن و مولکول آب توسط پتانسیل لئارد-جونز^{۳۱} شرح داده شده است. اثر برهم‌کنش مولکول‌های آب با لایه چهارم به حدی ضعیف است که در مقایسه با سه لایه اول به‌تقریب ناچیز است. به همین دلیل است که انرژی پتانسیل برهم‌کنش هنگامی‌که

32. Zhang
33. Contact Angle
34. Longitudinal and Transverse Diffusion Coefficients

31. Lennard-Jones potential

- [5] R.Hultgren, N.S.Gingrich, B.E.Warren, J Chem Phys, 3, 351–355, (1935).
- [6] H.Thurn, H.Kerbs, Angew Chemie Int Ed English, 5, 1047–1048, (1966).
- [7] X.Ling, H.Wang, S.Huang, et al, Proc Natl Acad Sci, 112, 4523–4530, (2015).
- [8] H.Liu, Y.Du, Y.Deng, D.Y.Peide, Chem Soc Rev, 44, 2732–2743, (2015).
- [9] J.Dai, X.C.Zeng, J Phys Chem Lett, 5, 1289–1293, (2014).
- [10] C-C.Liu, W.Feng, Y.Yao, Phys Rev Lett, 107, 76802, (2011).
- [11] S.Z.Butler, S.M.Hollen, L.Cao, et al, ACS Nano, 7, 2898–2926, (2013).
- [12] S.Chen, Y.Cheng, G.Zhang, et al, J Phys Chem C, 122, 4622–4627, (2018).
- [13] R.Gusmao, Z.Sofer, M.Pumera, Angew Chemie Int Ed, 56, 8052–8072, (2017).
- [14] W.Zhang, C.Ye, L.Hong, et al, Sci Rep, 6, 38327, (2016).
- [15] T-D,Chou, T-W.Lee, S-L.Chen, et al, Burns, 27, 492–497, (2001).
- [16] N.Wiberg, A. F. Holleman in Holleman-Wiberg's Inorganic Chemistry, (Eds. N.Wiberg) Academic Press Inc, San Diego, United States, pp. 677-740, (2001).
- [17] T.W.DeWitt, S.Skolnik, J Am Chem Soc, 68, 2305–2309, (1946).
- [18] W.Hittorf, Ann Phys, 202, 193–228, (1865).
- [19] P.W.Bridgman, J Am Chem Soc, 38, 609–612, (1916).
- [20] P.W.Bridgman, J Am Chem Soc, 36, 1344–1363, (1914).
- [21] P.W.Bridgman, Phys Rev, 3, 489, (1914).
- [22] R.W.Keyes, Phys Rev, 92, 580, (1953).
- [23] H.Liu, A.T.Neal, Z.Zhu, et al, ACS Nano, 8, 4033–4041, (2014).



شکل ۱۳. فرایند نفوذ قطره آب در سطح فسفرن در امتداد (a) زیگزاگ و (b) صندلی [12].

۷- نتیجه‌گیری

فسفرن به‌عنوان یک عضو جدید از خانواده مواد لایه‌ای دوبعدی بسیاری از ویژگی‌های برجسته را نشان داده است که نسبت به سایر مواد لایه‌ای مانند گرافن و دی کالکوژنیدهای فلز واسطه دارای ویژگی‌های منحصربه‌فرد است. فسفرن دارای تحرک بار زیاد و شکاف باند مطلوب است که باعث عملکرد عالی آن برای طراحی دستگاه‌های نانو شده است. پژوهش‌های نظری و تجربی گسترده بر روی سطح فسفرن ویژگی‌های الکترونیکی و مکانیکی جدیدی را نشان داده است که رفتار ناهمسان‌گردی ذاتی را نشان می‌دهد. باین‌حال، منحصربه‌فردترین ویژگی‌های آن یعنی ویژگی‌های ساختاری، الکترونیکی و نانومکانیکی ناهمسان‌گرد آن تا حد زیادی کشف نشده است و این به فرصت‌های جدید برای فعالیت‌های پژوهش و توسعه در آینده نیاز دارد. پژوهش‌های بیشتر در این راستا ممکن است ویژگی‌های عملکرد برتر فسفرن را نسبت به سایر مواد دوبعدی نشان دهد. پیش از شروع کاربردهای عملی باید بر مانع‌هایی مانند اثرهای تخریب ناشی از اکسیداسیون و آب‌گیری غلبه کرد. به‌تازگی استراتژی‌های برای کاهش تخریب ساختار فسفرن با استفاده از فن‌های کپسولاسیون و برهم‌کنش سطحی انجام شده است.

منابع

- [1] A.K.Geim, K.S. Novoselov, World Scientific, pp, 11–19, (2010).
- [2] H.Wang, H.Yuan, S.S.Hong, et al, Chem Soc Rev, 44, 2664–2680, (2015).
- [3] Q.H.Wang, K.Kalantar-Zadeh, A.Kis, et al, Nat Nanotechnol, 7, 699–712, (2012).
- [4] S.Appalakondaiah, G.Vaitheeswaran, S.Lebegue, et al, Phys Rev B 86, 35105 (2012).



- 144, 204–207, (2005).
- [43] J.Sun, G.Zheng, H-W.Lee, et al, Nano Lett, 14, 4573–4580, (2014).
- [44] Y.Zhang, H.Wang, Z.Luo, et al, Adv Energy Mater, 6, 1600453, (2016).
- [45] D.A.Ospina, C.A.Duque, M.E.Mora-Ramos, J.D.Correa, J Mater Sci, 53, 5103–5113, (2018).
- [46] G-L.Xu, Z.Chen, G-M.Zhong, et al, Nano Lett, 16, 3955–3965, (2016).
- [47] C.Park, H.Sohn, Adv Mater, 19, 2465–2468, (2007).
- [48] D.Akinwande, N.Petrone, J.Hone, Nat Commun, 5, 1–12, (2014).
- [49] L.Chen, G.Zhou, Z.Liu, et al, Adv Mater, 28, 510–517, (2016).
- [50] C.Hao, B.Yang, F.Wen, et al, Adv Mater, 28, 3194–3201, (2016).
- [51] Y.Li, S.Yang, J.Li, J Phys Chem C, 118, 23970–23976, (2014).
- [52] G.Qin, Q-B.Yan, Z.Qin, et al, Phys Chem Chem Phys, 17, 4854–4858, (2015).
- [53] H.Wang, X.Wang, F.Xia, et al, Nano Lett, 14, 6424–6429, (2014).
- [54] Y.Liu, N.O.Weiss, X.Duan, et al, Nat Rev Mater, 1, 1–17, (2016).
- [55] D.Yue, D.Lee, Y.D.Jang, et al, Nanoscale, 8, 12773–12779, (2016).
- [56] L.Viti, J.Hu, D.Coquillat, et al, Sci Rep, 6, 20474, (2016).
- [57] L.Li, Y.Yu, G.J.Ye, et al, Nat Nanotechnol, 9, 372, (2014).
- [58] P.Yasaei, A.Behranginia, T.Foroozan, et al, ACS Nano, 9, 9898–9905, (2015).
- [59] D.Hanlon, C.Backes, E.Doherty, et al, Nat Commun, 6, 1–11, (2015).
- [60] L.Kou, T.Frauenheim, C.Chen, J Phys Chem Lett, 5, 2675–2681, (2014).
- [24] J.Qiao, X.Kong, Z-X.Hu, et al, Nat Commun, 5, 1–7, (2014).
- [25] R.Fei, L.Yang, Nano Lett, 14, 2884–2889, (2014).
- [26] A.S.Rodin, A.Carvalho, A.H.C.Neto, Phys Rev Lett, 112, 176801, (2014).
- [27] G.Qin, Q-B.Yan, Z.Qin, et al, Sci Rep, 4, 6946, (2014).
- [28] Q.Wei, X.Peng, Appl Phys Lett, 104, 251915, (2014).
- [29] L.Wang, A.Kutana, X.Zou, B.I.Yakobson, Nanoscale, 7, 9746–9751, (2015).
- [30] J-W.Jiang, H.S.Park, J Phys D Appl Phys, 47, 385304, (2014).
- [31] L.Kou, C.Chen, S.C.Smith, J Phys Chem Lett, 6, 2794–2805, (2015).
- [32] X.Liu, J.D.Wood, K-S.Chen, et al, J Phys Chem Lett, 6, 773–778, (2015).
- [33] A.Castellanos-Gomez, L.Vicarelli, E.Prada, et al, 2D Mater, 1, 25001, (2014).
- [34] Y.Huang, J.Qiao, K.He, et al, Chem Mater, 28, 8330–8339, (2016).
- [35] P.A.G.O'hare, B.M.Lewis, I.Shiratori, Thermochim Acta, 129, 57–62, (1988).
- [36] P.L.Günther, P.Gessle, W.Rebentisch, Zeitschrift für Anorg und Allg Chemie, 250, 373–376, (1943).
- [37] S.Balendhran, S.Walia, H.Nili, et al, small, 11, 640–652, (2015).
- [38] A.Carvalho, M.Wang, X.Zhu, et al, Nat Rev Mater, 1, 1–16, (2016).
- [39] M.Batmunkh, M.Bat-Erdene, J.G.Shapter, Adv Mater, 28, 8586–8617, (2016).
- [40] J.Zhao, J.Zhu, R.Cao, et al, Nat Commun, 10, 1–7, (2019).
- [41] R.Yazami, P.Touzain, J Power Sources, 9, 365–371, (1983).
- [42] M.S.Kishore, U.V.Varadaraju, J Power Sources,



- [61] Z.Sofer, D.Bouša, J.Luxa, et al, Chem Commun, 52, 1563–1566, (2016).
- [62] W.Zhang, Y.Chen, T.Huynh, et al, Nanoscale, 12, 2810–2819, (2020).
- [63] R.Lv, D.Yang, P.Yang, et al, Chem Mater, 28, 4724–4734, (2016).
- [64] H.Wang, X.Yang, W.Shao, et al, J Am Chem Soc, 137, 11376–11382, (2015).
- [65] Z.Shen, S.Sun, W.Wang, et al, J Mater Chem A, 3, 3285–3288, (2015).
- [66] H.U.Lee, S.C.Lee, J.Won, et al, Sci Rep, 5, 8691, (2015).
- [67] S.Lin, S.Liu, Z.Yang, et al, Adv Funct Mater, 26, 864–871, (2016).
- [68] X.Yu, S.Zhang, H.Zeng, Q.J.Wang, Nano Energy, 25, 34–41, (2016).
- [69] M.B.Erande, M.S.Pawar, D.J.Late, ACS Appl Mater Interfaces, 8, 11548–11556, (2016).
- [70] M.Huang, M.Wang, C.Chen, et al, Adv Mater, 28, 3481–3485, (2016).
- [71] Q.Jiang, L.Xu, N.Chen, et al, Angew Chemie, 128, 14053–14057, (2016).
- [72] Y.Cai, G.Zhang, Y-W.Zhang, Sci Rep, 4, 6677, (2014).
- [73] Y.Yang, J.Gao, Z.Zhang, et al, Adv Mater, 28, 8937–8944, (2016).
- [74] X.Peng, Q.Wei, A.Copple, Phys Rev B, 90, 85402, (2014).
- [75] J-W.Jiang, H.S.Park, Nat Commun, 5, 1–7, (2014).