بررسی خواص ساختاری فازهای β_{12} و χ_3 بروفن به روش ابتدا به ساکن

علی حسین محمد ظاهری[۱و*]، رضا محمد ظاهری[۲]

[۱]گروه فیزیک-دانشکده علوم-دانشگاه پیام نور

[۲]گروه فیزیک آموزش و پرورش همدان

چکیده

مواد دوبعدی به دلیل محدودیت در یکی از ابعادشان (ضخامت)، دارای ویژگی‌های کوانتومی منحصر به فردی مانند هدایت الکتریکی و استحکام مکانیکی بالا، در حوزه‌های مختلف علمی مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته‌اند. بوروفن که به عنوان ساختارهای دوبعدی بور شناخته می‌شوند، یکی از جدید ترین و جذاب ترین مواد در دنیای نانومواد هستند. این ساختارها به دلیل خواص منحصر به فرد فیزیکی و شیمیایی خود، به ویژه در حوزه‌های الکترونیک، اسپینترونیک و انرژی، توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده‌اند. بوروفن‌ها برخلاف دیگر مواد دوبعدی مانند گرافن، دارای تنوع زیادی در ساختارهای کریستالی و فازهای مختلف هستند که هر کدام از آن‌ها ویژگی‌های الکترونیکی و مکانیکی متفاوتی را به نمایش می‌گذارند. از بین فازهای مختلف، فازهای β_{12} و χ_3 از جمله مهم‌ترین و پایدار ترین فازهای بوروفن هستند. این فازها به دلیل پایداری ساختاری، خواص الکترونیکی منحصربه فرد و توانایی تنظیم خواص آن‌ها با تغییر شرایط، به عنوان کاندیداهای ایده‌آل برای کاربردهای مختلف در نانوالکترونیک و نانوفوتونیک مطرح شده‌اند. به همین دلیل در این کار خواص ساختاری این دو فاز مورد مطالعه قرار گرفته است. برای این منظور از بسته نرم‌افزار کوانتوم اسپرسو که یک مجموعه یکپارچه و منبع باز از کدهای کامپیوتری که مبتنی بر تئوری تابعی چگالی است استفاده شده است. نتایج نشان می دهند، این ساختارها خاصیت رسانایی متفاوتی دارند به این صورت که فاز β_{12} نیمه رسانا و χ_3 رسانا است. نتایج حاصله با نتایج پژوهش دیکر محققین در تطابق خوبی است.

واژه‌های کلیدی: *مواد دو بعدی، کوانتوم اسپرسو، فازهای بروفن، شبیه سازی کامپیوتری، خواص الکترونیکی، نظریه تابعی چگالی، چگالی حالات، ساختار نواری.*

تاریخ دریافت : ۱۴۰۳/۱۲/۱۳ تاریخ بازنگری: ۱۴۰۴/۳/۱۶ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۵/۸

ایمیل نویسنده مسئول ahmzaheri@pnu.ac.ir & ahmzaheri&gmail.com

۱-مقدمه

مواد دوبعدی شامل موادی هستند که تنها یک یا چند لایه اتمی دارند و به دلیل محدودیت درضخامت، دارای ویژگی‌های کوانتومی منحصر به فردی هستند. یکی از مشهور ترین ماده دوبعدی گرافن است که در سال ۲۰۰۴ توسط آندره گایم و کنستانتین نووسلف کشف شد [1] . پس از گرافن، مواد دوبعدی دیگری مانند فسفرن و دی‌سولفید مولیبدن نیز کشف شدند که هرکدام دارای ویژگی‌های خاصی هستند و در کاربردهایی مانند نانوترانزیستورها، سلول‌های خورشیدی، و ادوات ذخیره‌سازی انرژی به کار گرفته می‌شوند [2]. با این حال، چالش‌هایی نظیر تولید انبوه و پایداری این مواد همچنان باقی است و نیاز به تحقیقات بیشتر در این زمینه احساس می‌شود [3]. همچنین تأثیرات کوانتومی به دلیل محدودیت‌های ساختاری در ابعاد نانو، در مواد دوبعدی به وضوح دیده می‌شود که منجر به بروز رفتارهای الکترونیکی خاصی مانند اثر تونل زنی کوانتومی و مقاومت‌های کوانتومی می‌شود [4]. این خواص امکان استفاده از گرافن و فسفرن را در ساخت ترانزیستورهای فوق نازک و دیودهای نورگسیل (LED)فراهم می‌کند، که می‌تواند به بهبود کارایی و کاهش مصرف انرژی در دستگاه‌های الکترونیکی منجر شود[5]. لذا این خواص منحصر به فرد بسترهای پیشرفت را برای ساخت نانوحسگرها، نانوکامپوزیت‌ها و ترانزیستورهای مبتنی بر این مواد مهیا کرده است[6-7].

بوروفن یک لایه منفرد از اتم های بور است که در یک شبکه دو بعدی (۲ بعدی) مرتب شده اند. برخلاف کربن موجود در گرافن، بور به دلیل ماهیت کمبود الکترون، ساختار شش ضلعی یکنواختی را تشکیل نمی دهد. در عوض، بسته به شرایط سنتز و بستر نگهدارنده، انواع ساختارهای چندشکلی را تشکیل می دهد. بور فقط سه الکترون ظرفیت دارد اما پیوندهایی تشکیل می دهد که به چهار الکترون نیاز دارند. این کمبود الکترون منجر به الگوهای پیوند منحصر به فرد و انعطاف پذیری در

ساختار مواد می شود. این ماده می تواند در اشکال پایدار وجود داشته باشد که هر کدام دارای خواص فیزیکی و شیمیایی متفاوتی هستند. این چند شکلی امکان کاربردهای مختلف را فراهم می کند. شبکه های بوروفن اغلب دارای "سوراخ" یا جای خالی هستند که ترکیبی از الگوهای مثلثی و شش ضلعی را ایجاد می کنند. ترتیب خاص بستگی به فاز دارد.

در واقع بروفن یک ماده دوبعدی نوظهور است که از لایه‌های اتمی بور تشکیل شده و ویژگی‌های فیزیکی و الکترونیکی بسیار منحصربه‌فردی دارد. این ماده به دلیل ساختار نانومتری خود، انعطاف‌پذیری بالا و هدایت الکتریکی قابل توجهی از خود نشان می‌دهد[8]. این ماده در اشکال و ساختارهای مختلفی مانند شبکه‌های شش‌ضلعی و مثلثی وجود دارد که هر کدام خواص متفاوتی دارند [9]. این خواص آن را به ماده‌ای مناسب برای کاربردهای مختلف از جمله الکترونیک نانو، حسگرهای شیمیایی، و ذخیره‌سازی انرژی تبدیل کرده است [8]. علاوه بر این، بروفن می‌تواند به عنوان یک نیمه‌رسانا عمل کند و برای توسعه ترانزیستورها و سایر ادوات الکترونیکی پیشرفته مورد استفاده قرار گیرد [9]. این ماده دو بعدی دارای فازهای β_{12} که شامل ردیف های متناوب محل های اتمی پر و خالی است که ترکیبی از الگوهای شش ضلعی و مثلثی را ایجاد می کند ودر حالیکه فاز χ_3 متراکم تر و عمدتاً مثلثی، با جای خالی کمتر در مقایسه با $\beta 12$ است می باشد. در مقایسه با گرافن که یک نیمه‌فلز است، بروفن می‌تواند بسته به ساختار و شرایط، خواص نیمه‌رسانایی از خود نشان دهد که آن را برای کاربردهای الکترونیکی، متنوع‌تر می‌سازد[10].

باند ممنوعه این ماده میتواند با تغییرات در ساختار و اعمال کرنش مکانیکی تنظیم شود، در حالی که گرافن در حالت ایده‌آل فاقد باند گپ است[11] .

اما با وجود این خواص برجسته، تولید پایدار و انبوه بروفن همچنان یک چالش است. روش‌های مختلفی مانند تبخیر شیمیایی و رسوب دهی لایه اتمی برای تولید بروفن استفاده می‌شود، اما کنترل دقیق بر ساختار و کیفیت آن نیاز به تحقیقات بیشتر دارد [8]. این ماده دارای تنوع زیادی در ساختارهای کریستالی و فازهای مختلف هستند که هر کدام از آن‌ها ویژگی‌های الکترونیکی و مکانیکی متفاوتی را به نمایش می‌گذارند [12]. هماطور که در بالا ذکر شد فازهای β_{12} و χ_3 از جمله مهم‌ترین فازهای بوروفن هستند که به طور گسترده‌ای مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. این فازها به دلیل پایداری ساختاری، خواص الکترونیکی منحصربه‌فرد و توانایی تنظیم خواص آن‌ها با تغییر شرایط، به عنوان کاندیداهای ایده‌آل برای کاربردهای مختلف در نانوالکترونیک و نانوفوتونیک مطرح شده‌اند [13]. فاز β_{12}دارای ساختاری است که از واحدهای شش‌ضلعی تشکیل شده و به دلیل وجود پیوندهای قوی در شبکه، از استحکام مکانیکی بالایی برخوردار است. این ویژگی‌ها، فاز β_{12} را به ماده‌ای جذاب برای استفاده در دستگاه‌های نانوالکترونیک تبدیل کرده است[14]. از

سوی دیگر، فاز $\chi 3$ به دلیل داشتن ساختاری با تقارن پایین‌تر و خواص الکترونیکی خاص نشان داده است که می‌تواند در شرایط مختلف، خواص الکترونیکی متفاوتی را به نمایش بگذارد، که این امر آن را به گزینه‌ای مطلوب برای کاربردهای حسگرها و ادوات الکترونیکی تبدیل می‌کند[15].

از طرفی خواص و رفتار بروفن را می توان به طور قابل توجهی تحت تأثیر نحوه برش یا طرح آن قرار داد. تکنیک های مختلف برش می تواند به ساختارها و خواص متمایز منجر شود. دو نوع مهم و متداول آنها مدل دسته صندلی (یا صندلی راحتی) و زیگ زاگ است. در مدل دسته صندلی ورقه دو بعدی شبکه بور شش ضلعی طوری بریده می شود که در لبه برش اتم های بور را در معرض دید قرار می گیرند. بروفن صندلی راحتی بسته به عرض آن می تواند رفتار فلزی و نیمه هادی از خود نشان دهد. نانوروبان‌های پهن‌تر صندلی راحتی فلزی هستند، در حالی که نوارهای باریک‌تر ممکن است رفتار نیمه‌رسانایی نشان دهند. این قابلیت تنظیم، بروفن صندلی راحتی را برای کاربردهای الکترونیکی همه کاره می کند [16-17] . همچنین ویژگی های این مدل از جمله استحکام و انعطاف پذیری آن، ممکن است تحت تأثیر آرایش خاص اتم ها در امتداد لبه های صندلی قرار گیرد. درک این ویژگی ها برای کاربردهای الکترونیک انعطاف پذیر و دستگاه های نانومکانیکی مهم است [18]. برای داشتن بروفن زیگزاگ برش این ماده دوبعدی در امتداد جهت زیگزاگی شبکه شش ضلعی انجام می شود. این مدل نیز دارای ویژگی های الکترونیکی منحصر به فرد ونیز واکنش پذیری متفاوتی در مقایسه با بروفن صندلی راحتی داشته باشد [19].

۲- روش محاسبات

برای مطالعه ی سیستم‌های بس ذره‌ای با تمرکز بر تئوری تابعیت چگالی، مؤسسات علمی- پژوهشی و حتی صنعتی در کشور های مختلف برآن شدند که با استفاده از ترکیب سخت‌افزار، نرم‌افزار و فیزیک به پاسخگویی ابر مساله های ماده چگال اقدام کنند. همین امر منجر به معرفی بسته های محاسباتی زیادی برای بررسی خواص مواد گردید. از مهمترین این بسته های محاسباتی می‌توان به بسته ی کوانتوم اسپرسواشاره کرد. کوانتوم اسپرسو مجموعه‌ای برای محاسبات ساختار الکترونیکی و مدل‌سازی مواد است که به صورت رایگان و به عنوان نرم‌افزار رایگان تحت مجوز عمومی گنو توزیع شده است. این بسته نرم افزاری با توجه به رشد شتابان تمامی بسته های محاسباتی با سرعت زیادی در حال رشد و فراهم آوردن امکانات بیشتر برای کاربران و محققین می باشد و این امر این نرم افزار را در زمره قوی ترین و آزاد ترین بسته های محاسباتی قرار داده است. این بسته محاسباتی بر اساس تئوری تابعی چگالی و به صورت شبه پتانسیلی عمل می‌کند. بر اساس این روش شبه پتانسیل جایگزین برهمکنش واقعی الکترون-الکترون و الکترون-یون می شود. شبه پتانسیل برهمکنش بین هسته اتم و همه الکترون ها و نیز الکترون-الکترون را به جز

بیرونی ترین لایه ظرفیتی توصیف می کند. با انجام این کار، به مبنای موج صفحه عددی کمتری برای بسط تابع موج نیاز است و این امر باعث افزایش سرعت محاسبات می شود. در واقع شبه‌پتانسیل یکی از روش‌های مهم در فیزیک و شیمی محاسباتی است که برای ساده سازی توصیف سیستم‌های کوانتومی، به ویژه در زمینه محاسبات ساختار الکترونی، به کار می‌رود. این روش بیشتر در نظریه تابعی چگالی و محاسبات مربوط به مواد جامد و مولکول‌ها استفاده می‌شود. علت استفاده از شبه پتانسیلها آن است که در اتم‌ها، الکترون‌های نزدیک به هسته که الکترون‌های داخلی نیز نامیده می‌شوند بسیار به هسته وابسته‌اند و اثر زیادی بر خواص شیمیایی و فیزیکی ماده ندارند. از سوی دیگر، توصیف دقیق این الکترون‌ها نیازمند حل معادلات پیچیده است که محاسبات را زمان‌بر و پرهزینه می‌کند. شبه‌پتانسیل با حذف الکترون‌های داخلی و جایگزینی آن‌ها با یک پتانسیل مؤثر، که تأثیر آن‌ها بر الکترون‌های ظرفیت را شبیه‌سازی می‌کند، این مسئله را ساده می‌کند. به این ترتیب، تنها الکترون‌های ظرفیت مدل‌سازی می‌شوند و بخش عمده‌ای از پیچیدگی محاسباتی حذف می‌شود.

برای مطالعه ساختار الکترونیکی، باید رفتار الکترون‌های باندهای ظرفیت و رسانایی مواد را بررسی کنیم. زیرا با محاسبه باندهای انرژی مواد می توان به خواص فیزیکی مواد پی برد. برای این منظور، همانطور که ذکر شد یکی از روش‌هایی که بیشتر مورد استفاده محققین قرار گرفته است، حل خودسازگار معادلات کوهن شم است که مبتنی بر نظریه تابعی چگالی می‌باشد [21-20]. لذا به منظور بررسی خواص الکترونیکی فازهای مختلف بروفن، از بسته نرم‌افزاری کوانتوم اسپرسو استفاده شده است. شاید مهمترین و کاربردی ترین مجموعه کوانتوم اسپرسو را، بسته PWSCF (Plane-Wave Self-Consistent Field) (میدان امواج تخت خود سازگار) دانست چرا که در اکثر خواص و اهدافی که ما در مورد مواد در نظر می‌گیریم کاربرد دارد. این بسته نتایج معادلات کوهن-شم خودسازگار را برای یک جامد تناوبی به دست می آورد. با بدست آوردن این نتایج می‌توان به مقادیر انرژی نهایی سیستم، بهینه‌ترین ثابت شبکه و بهینه‌ترین محل قرارگیری اتم‌ها در داخل سلول واحد دست یافت و این مرحله از محاسبات را می توان اساس و اولین قدم در آغاز محاسباتی همچون خواص الکترونیکی، اپتیکی، فونونی و .... دانست.

با توجه به اینکه بسته نرم افزاری کوانتوم اسپرسو بر اساس روش خودسازگار کار می کند و محاسبات برای تعداد محدودی از نقاط در منطقه اول بریلوین انجام می شود. بنابراین انتخاب تعداد نقاط پر متقارن و انرژی قطع تأثیر بسزایی در بهینه بودن محاسبات دارد. بدین منظور در این کار با در نظر گرفتن تئوری هلمن-فاینمن و روش مونخورست-پک، این نقاط به صورت ۱×۱۶×۱۶ به دست آمد. به دلیل دو بعدی بودن ماده مورد بحث این مش بندی در امتداد محور Z عدد یک انتخاب شده است. همچنین در این محاسبات از پتانسیل تبادل همبستگی Perdew – Burke – Ernzerh

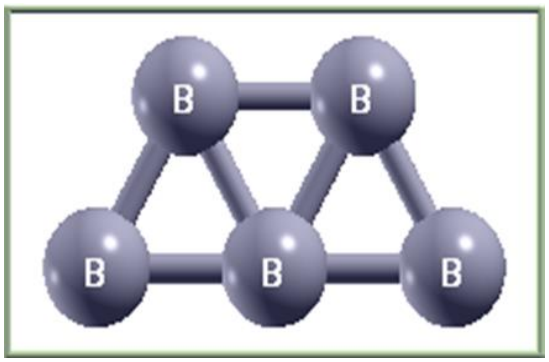
(PBE) به انضمام تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) [22] و فرمالیسم بر هم نهی امواج تخت (PAW) [23] برای بهینه سازی ساختاری و محاسبه ساختار باند استفاده شد. به عبارت دیگر جهت محاسبات دقیق تر باند های ممنوعه از شبه پتانسیلهای مبتنی بر PBE استفاده شده است [24-25]. همچنین حجم، شکل شبکه و موقعیتهای اتمی هر یک از ساختارها با استفاده از یک الگوریتم شبه- نیوتنی [26] بهینه سازی شده است تا نیروهای اتمی به حداقل برسند. پتانسیل تبادل همبستگی با استفاده از تقریب گرادیان تعمیم یافته (GGA) محاسبه شد. انرژی کل و سایر کمیت‌های مربوطه با استفاده از روش‌های شبه پتانسیل و موج تخت مورد بررسی قرار گرفت.

3 - نتایج و بحث

جهت مطالعه این ساختار، پس ازساخت ورودی های مناسب ، بهینه کردن ساختارشامل سلول پایه و موقعیت های اتم های موجود در سلول از الزامات این روش است. سپس خواص الکترونیکی هریک از فازها مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور نمودار های ساختار نواری و چگالی حالات محاسبه شده است. در حالت کلی این نمودار ها بیانگر آن است که ترکیبی دارای خاصیت رسانندگی، نیمه رسانایی و یا نارسانایی می‌باشد. به اینگونه که در نمودار ساختار نواری اگر تراز ها سطح فرمی را قطع نکرده باشند یعنی در این ناحیه گاف داشته باشیم دیگر شاهد خاصیت رسانایی نیستیم و بسته به میزان گاف ماده می‌تواند در دسته نیم و یا نارسانا ها قرار گیرند. گام دیگر این روش بررسی چگالی حالات و نیز چگالی جزئی حالات است که در این کار برای هر دو فاز بروفن مورد مطالعه واقع شده‌اند که در ذیل این نتایج آمده‌اند.

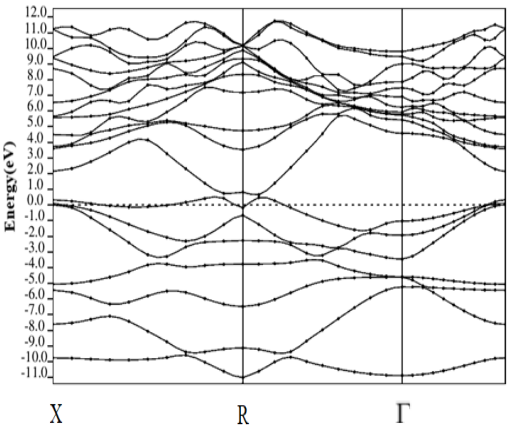
۳-۱- فاز β_{12}

جهت مطالعه این فاز پس از ساخت ورودی های مناسب، ابتدا توسط نرم افزار ایکس‌کریسدین سلول پایه قابل مشاهده شد که در شکل (۱) نشان داده شده است.



شکل(۱): نمای بالایی ساختار β_{12}

به منظور بررسی خاصیت الکترونیکی این فاز، با اجرای فایل‌های ورودی مربوطه، ساختار نواری(band structure) مورد مطالعه قرار گرفت که نتایج حاصله به صورت انرژی بر حسب نقاط پرتقارن ترسیم شده است شکل (۲). نمودار ساختار نواری یکی از ابزارهای مهم در فیزیک مواد و حالت جامد است که برای توصیف رفتار الکترون‌ها در مواد استفاده می‌شود. این نمودار نشان می‌دهد که چگونه انرژی‌های ممکن الکترون‌ها به عنوان تابعی از بردار موج (k) در ماده تغییر می کند.



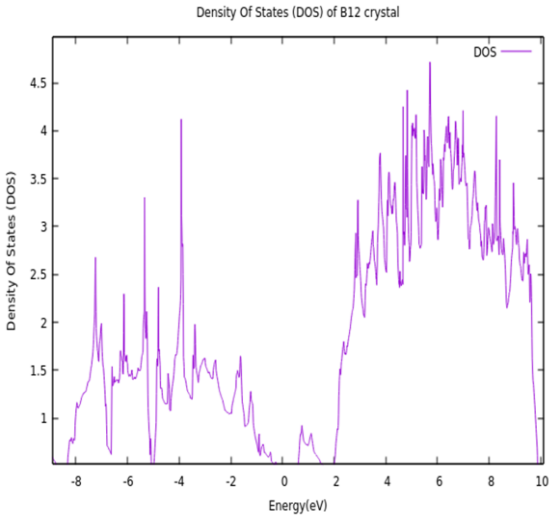
شکل(۲): نمودار ساختار نواری فاز β_{12}

در نمودار فوق محور افقی بردار موج الکترون یا موقعیت در فضای بلوری (فضای k) و محور عمودی انرژی را نشان می‌دهد. به عبارت دیگر این نمودار نشان دهنده تغییرات انرژی الکترونها نسبت به نقاط پر تقارن در فضای وارون است. تشخیص حامل‌های بار با استفاده از نمودار ساختار نواری یکی از کاربردهای کلیدی این نمودار است. حامل‌های بار به دو دسته اصلی الکترون‌ها و حفره‌ها تقسیم می‌شوند که به ترتیب در نوار رسانش و نوار ظرفیت قرار دارند. مکان سطح فرمی در نمودار ساختار نواری تعیین می‌کند که الکترون‌ها یا حفره‌ها غالب هستند. اگر سطح فرمی نزدیک به نوار رسانش باشد حامل‌های بار الکترون‌ها هستند (n-type) و اگر سطح فرمی نزدیک به نوار ظرفیت باشد حامل‌های بار حفره‌ها هستند(p-type) . با دقت در نمودار میتوان گفت با توجه به اینکه سطح فرمی نزدیک به نوار رسانش قرار دارد، حامل‌های بار در این ماده الکترون‌ها هستند.

جرم مؤثر یکی از ویژگی‌های مهم حامل‌های بار (الکترون‌ها یا حفره‌ها) در مواد است که از نمودار ساختار نواری قابل محاسبه و تحلیل است. این مفهوم به ما کمک می‌کند تا حرکت حامل‌های بار را در مواد جامد، که تحت تأثیر محیط بلوری قرار دارند، شبیه به حرکت ذرات آزاد بررسی کنیم. این کمیت مستقیماً به انحنای نوار انرژی بستگی دارد. در حالت کلی اگر نوار انرژی بسیار خمیده باشد (شیب تندتر)، در نتیجه جرم مؤثر کوچک است لذا این حامل‌ها به راحتی شتاب می‌گیرند و ماده رسانایی الکتریکی بالایی دارد. اگر نوار انرژی کم‌خمیدگی داشته باشد، جرم مؤثر بزرگ است و حرکت حامل‌ها کندتر خواهد بود و حاملهای بار حفره می‌باشند. بنابر این می‌توان گفت در نمودار شکل (۲) با توجه به اینکه منحنی خمیدگی کمی دارد جرم مؤثر بزرگ و حاملها از نوع حفره هستند. و در نیجه این فاز بروفن دارای رسانندگی ضعیفی است که در نمودار این بحث هویدا است.

در ادامه محاسبات به بررسی چگالی حالت‌های الکترون پرداخته شده است. این کمیت یکی از مفاهیم کلیدی در فیزیک ماده چگال است که مشخص می‌کند چند حالت الکترونی در واحد حجم و در واحد انرژی برای یک سیستم وجود دارد. این مفهوم به ویژه در مطالعه جامدات، از جمله فلزات، نیمه‌رساناها و عایق‌ها اهمیت بسیاری دارد. به عبارت دیگر چگالی حالت‌های الکترونی به صورت تابعی از انرژی تعریف می‌شود و نشان می‌دهد که در هر بازه کوچک انرژی چه تعداد حالت برای اشغال الکترون‌ها در دسترس است. این تابع به ساختار نواری ماده و تقارن بلوری آن وابسته است. در واقع چگالی حالت‌ها اطلاعات اساسی درباره رفتار الکترون‌ها در جامدات ارائه می‌دهد و مطالعه آن برای درک خواص مواد و طراحی دستگاه‌های الکترونیکی و اپتوالکترونیکی ضروری است. لذا در این کار به بررسی

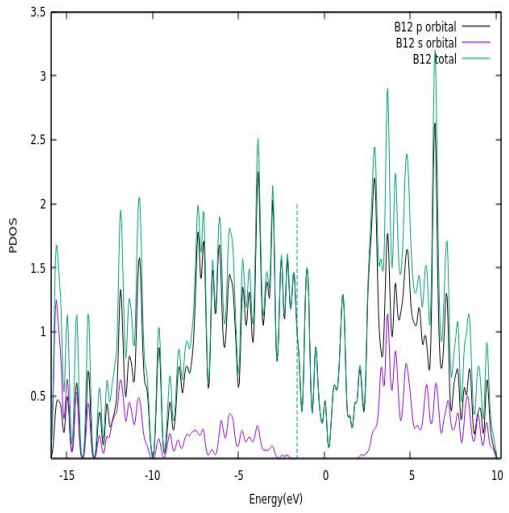
این کمیت پرداخته شده است که نتیجه این مطالعه در نمودار (۳) آمده است.



شکل (۳): نمودار چگالی حالات فاز β_{12}

نمودار فوق نشان دهنده چگالی حالت‌های الکترونی فاز β_{12} است که در بازه‌ای از انرژی نمایش داده شده است. محور افقی نشان‌دهنده انرژی بر حسب الکترون‌ولت و محور عمودی نشان‌دهنده مقدار چگالی حالت‌ها در واحد انرژی است. همانطور که در شکل مشخص است در قسمت‌های مختلف نمودار، مقادیر متفاوتی از چگالی حالتها وجود دارد. قله‌ها نشان‌دهنده تراکم بالای حالت‌ها در انرژی‌های خاص است. به عبارت دیگر قله‌های تیز در نمودار مربوط به تراکم بالای حالت‌ها در انرژی‌های خاص است. این قله‌ها ممکن است به حالت‌های محلی یا برهم‌کنش‌های الکترونی خاص مربوط باشند. در بازه انرژی منفی ۸ تا صفر حالت‌ها به باند ظرفیت مربوط هستند.در بازه انرژی مثبت صفر تا ده ، حالت‌ها به باندهای رسانش مربوط می‌باشند. در نمودار فوق، نزدیک انرژی صفر مقداری گسستگی وجود دارد که نشان‌دهنده گاف نواری کوچکی می‌باشد که این نتیجه با نمودار (۲) در تطابق کامل است. با افزایش انرژی به سمت مقادیر مثبت، چگالی حالت‌ها افزایش می‌یابد و تغییرات پیچیده‌تری مشاهده می‌شود. این رفتار نشان‌دهنده ساختار باندی پیچیده بلور بروفن در فاز β_{12} است.

جهت مطالعه دقیق‌تر این ماده به بررسی چگالی حالت‌های تفکیک‌شده (یا پروجکت شده) نیز پرداخته شده است. نتیجه این مطالعه در نمودار شکل (۴) آمده است. این نمودار که نوع خاصی از نمودار چگالی حالت‌ها (DOS) است به تفکیک مشارکت اتم‌ها یا اوربیتال‌های خاص در چگالی حالت‌های کلی می‌پردازد. در واقع این نمودار اطلاعات جزئی‌تر و دقیق‌تری درباره رفتار الکترونی و ساختار باندی ماده ارائه می‌دهد.

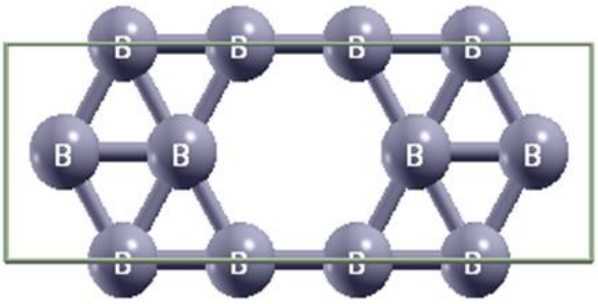


شکل (۴): نمودار چگالی حالات جزیی فاز β_{12}

در نمودار فوق محور افقی انرژی بر حسب الکترون‌ولت و محور عمودی سهم چگالی حالت‌های تفکیک‌شده را نشان می‌دهند. همچنین رنگ‌ها یا خطوط مختلف بیانگر سهم اتم‌ها یا اوربیتال‌های مختلف است. همانطور که ملاحظه می‌گردد در انرژی‌های پایین‌تر (منفی)، مشارکت اوربیتال‌های S قابل توجه است، اما در مقایسه با اوربیتال‌هایP، مقدار آن کمتر است. در انرژی‌های نزدیک به سطح فرمی و بالاتر، مشارکت اوربیتال‌های P بسیار بیشتر است که نشان می‌دهد این اوربیتال‌ها نقش اصلی در رسانایی الکتریکی و رفتار الکترونی دارند. همچنین ملاحظه می‌گردد که قله‌های مربوط به اوربیتالP در انرژی‌های بالاتر بارزتر هستند، در حالی که اوربیتال S قله‌های قابل‌توجهی در انرژی‌های پایین‌تر دارد. در مجموع این نمودار نشان می‌دهد که اوربیتال P سهم غالبی در چگالی حالت‌ها، به‌ویژه در انرژی‌های نزدیک به سطح فرمی و بالاتر دارد در حالی که اوربیتال S در انرژی‌های پایین‌تر تأثیر بیشتری دارد.

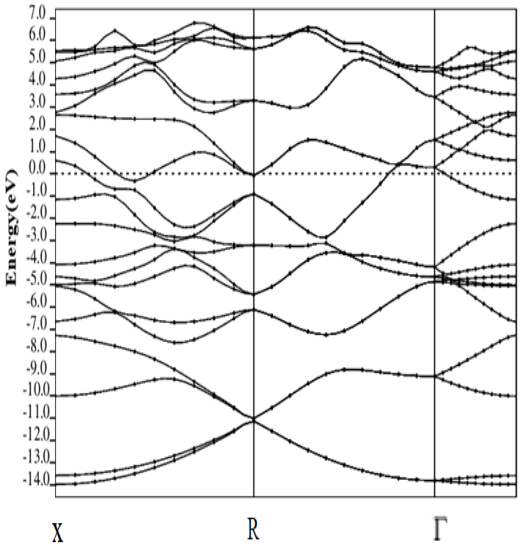
۳-۲- فاز χ_3

یکی دیگر از فازهای پایدار بروفن، فاز χ_3 است. مشابه فاز بتا دوازده با ساخت ورودی های مناسب ابتدا توسط نرم افزار ایکس کریسدن سلول پایه قابل مشاهده شده که نتیجه در شکل (۵) آمده است.



شکل(۵): نمای بالایی ساختار χ_3

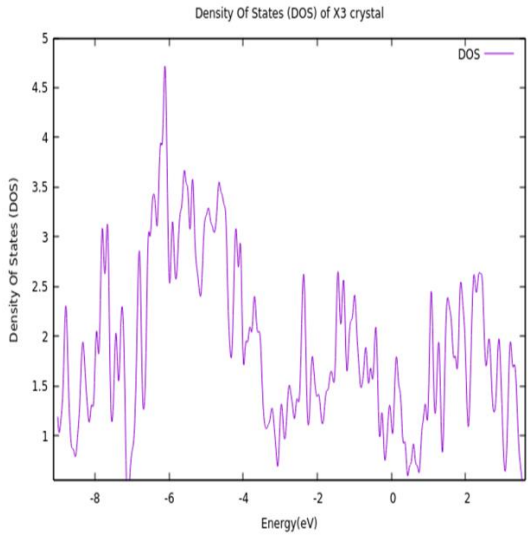
همانطور که در بالا ذکر شد نمودار ساختار نواری نشان دهنده رابطه بین سطوح انرژی الکترون ها و تکانه آنها در یک کریستال است. این یک مفهوم اساسی در فیزیک حالت جامد است و خواص مختلف الکتریکی، نوری و حرارتی مواد را توضیح می دهد. لذا در این کار نمودار ساختار نواری فاز χ_3 بروفن نیز مورد مطالعه قرار گرفت. نتیجه در شکل (۶) آمده است.



شکل (۶): نمودار ساختاری فاز χ_3

در نمودار فوق محور عمودی نشان دهنده سطوح انرژی (E) الکترون ها در ماده است. سطوح انرژی اغلب نسبت به سطح فرمی (E_F) اندازه گیری می شود که بالاترین سطح انرژی اشغال شده در دمای صفر مطلق است. همچنین محور افقی نشان دهنده بردار موج (k) مربوط به تکانه الکترون است. در واقع این محور مربوط به نقاط شبکه متقابل کریستال است و معمولاً در امتداد جهت‌های خاص با تقارن بالا در ناحیه اول بریلوئن ترسیم می‌شود. نقاط نمایش داده شده روی محور افقی (Γ، X، R) همان نقاط پرتقارن در منطقه بریلوئن می‌باشند. به عبارت دیگر این نمودار سطوح انرژی الکترون ها را به صورت تابعی از بردار موج آنها (k) در امتداد نقاط خاص با تقارن بالا در ناحیه بریلوین نشان می دهد. یکی از کمیت هایی که از نمودار ساختار نواری می‌توان مورد بحث قرار داد جرم موثر است. همانطور که در بالا ذکر شد این کمیت را با توجه به انحنای منحنی نمودار ساختاری است. به عنوان نمونه در نقطه R نوارهای رسانایی انحنای بالایی از خود نشان می دهند که نشان دهنده جرم موثر کم و تحرک بالای حامل بار است لذا میتوان گفت نوع حامل الکترون است. نوارهای ظرفیت نزدیک R دارای انحنای کمتری هستند که نشان دهنده حفره های سنگین تر با تحرک کمتر است و نوع حامل حفره است. در واقع انتظار می رود الکترون های نزدیک به نقطه R به دلیل جرم موثر کوچکشان، بسیار متحرک باشند. حفره های نوارهای ظرفیت نزدیک R در مقایسه با الکترون ها تحرک کمتری دارند.

مرحله بعدی محاسبات بررسی چگالی حالت است که نتیجه مطالعه در شکل (۷) آمده است. کلیات این بحث در قسمت فاز بتا دوازده مطرح شد. در این قسمت به تحلیل نمودار فاز χ_3 پرداخته شده است.

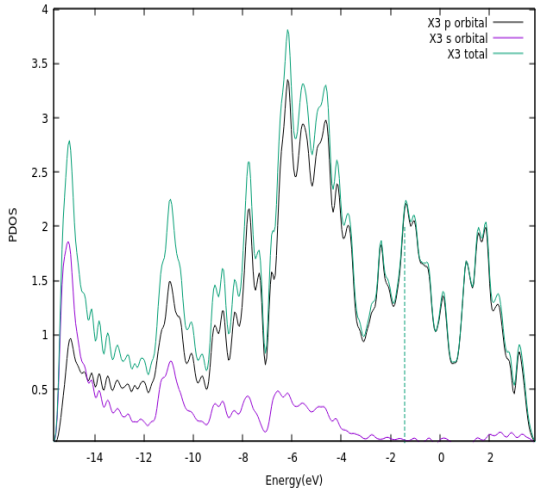


شکل (۷): نمودار چگالی حالات فاز χ_3

در نمودار فوق محور افقی سطوح انرژی را در محدوده تقریباً eV-۹ تا eV +۳ نشان می دهد. همچنین محور عمودی تعداد حالت های الکترونیکی موجود در هر سطح انرژی را نشان می دهد. پیک ها درنمودار مربوط به سطوح انرژی است که در آن تعداد زیادی حالت در دسترس است، که اغلب به دلیل مناطق مسطح در ساختار باند است. دره‌ها یا صفرها نیز مربوط به محدوده‌های انرژی است که در آن حالت‌های کمی وجود دارد یا اصلاً وجود ندارد. در واقع این نمودار چگالی حالات (DOS) را برای فاز χ_3 نشان می‌دهد که به عنوان تابعی از انرژی (بر حسب eV) ترسیم شده است.به عبارت دیگر در نمودار چگالی حالتها با نشان

دادن تعداد حالت های الکترونیکی موجود در هر سطح انرژی، بینش های کلیدی را در مورد خواص الکترونیکی مواد ارائه می دهد. این نمودار با نمودار ساختار نواری (شکل ۶) کاملا مطابقت دارد.

جهت تکمیل مطالعه، بررسی چگالی حالات جزئی نیز مورد بحث قرار گرفته است. نمودار چگالی حالتهای جزئی (PDOS) کل چگالی حالتها (DOS) را به کمک های اوربیتال های اتمی خاص تجزیه می کند و بینش هایی را در مورد نقش اوربیتال های فردی در ساختار الکترونیکی ارائه می دهد.



شکل (۸): نمودار چگالی حالات جزیی فاز χ_3

در نمودار فوق محور افقی (انرژی [eV]) سطوح انرژی را نشان می دهد. خط چین عمودی در $E=0$ انرژی فرمی را نشان می دهد. همچنین محور عمودی چگالی حالتهای جزئی را نشان میدهد که سهم اوربیتال‌های خاص (مانند S، P) را در کل حالت‌های الکترونیکی در هر سطح انرژی اندازه گیری می‌کند. در این منحنی خط بنفش نشان دهنده سهم اوربیتال S و همانطور که ملاحظه می‌گردد این اوربیتال به طور قابل توجهی به حالت های الکترونیکی کمک می کنند. خط سیاه نشان دهنده سهم اوربیتال های P است که به طور کلی بزرگتر از سهم مداری S است، زیرا اوربیتال های P اغلب در بسیاری از مواد غالب هستند. خط فیروزه ای مجموع مشارکت های مداری S و P را نشان می دهد. در واقع پیک ها مربوط به سطوح انرژی با چگالی زیاد حالت های الکترونیکی است. به عنوان مثال، یک پیک بزرگ نزدیک به ۶-eV نشان‌دهنده سهم قابل توجه اوربیتال‌های S و P در آن انرژی است.

بررسی ها نشان می دهد نتایج حاصل از این کار با نتایج کار دیگر محققین که از روشهای دیگری استفاده کرده اند مطابقت بسیار خوبی دارد [27-30].

٤. نتیجه گیری

از بین فازهای مختلف این ماده نوظهور دو بعدی، فازهای β_{12} و χ_3 از جمله مهم‌ترین و پایدار ترین فازهای بوروفن هستند. این فازها به دلیل پایداری ساختاری، خواص الکترونیکی منحصربه فرد و توانایی تنظیم خواص آن‌ها با تغییر شرایط، به عنوان کاندیداهای ایده‌آل برای کاربردهای مختلف در نانوالکترونیک و نانوفوتونیک مطرح شده‌اند. لذا می توان گفت این ماده در آینده نزدیک نقش بسیار خوبی در صنایع به ویژه سطوح مشترک ایفا می کنند.

۵. منابع

[1] K. S., Novoselov et al. Science, 306(5696), 666-669 (2004).

[2] A. K. Geim, K. S. Novoselov, Nature materials, 6(3), 183-191(2007).

[3 S. Z. Butler, et al. ACS nano, 7(4), 2898-2926 (2013).

[4] Y. Zhang, et al. (2005). *Nature*, 438, 201-204 (7065).

[5] F. Schwierz, *Nature nanotechnology*, 5(7), 487-496 (2010).

[6] D. Akinwande, et al. *Nature communications*, 5, 5678 (2014).

[7] M. Chhowalla, et al. *Nature chemistry*, 5(4), 263-275 (2013).

[8]A. J. Mannix, et al. Nature nanotechnology, 10(11), 959-963 (2015).

[9] E. S. Penev, et al. Nano Letters, 12(5), 2441-2445 (2012).

[10] B. Feng, et al. *Nature Chemistry*, 8(6), 563-568 (2016).

[11] A. Lopez-Bezanilla, P. B. Littlewood, Physical Review B, 93(24), 241405 (2016).

[12] A. R. Oganov, J. Chen, C. Gatti, Y. Ma, C. W. Glass, Z. Liu, & Mao, H.-K. Ionic high-pressure form of elemental boron. Nature, 457(7231), 863-867 (2009).

[13] B. Feng, J. Zhang, Y. Liu, T. Iimori, Y. Liao, & S. Meng, Experimental realization of borophene monolayers on Cu(111). Nature Chemistry, 8(6), 563-568 (2016).

[14] Z. Zhang, Y. Yang, G. Gao, B. I. Yakobson, & Y.W. Zhang, Two-dimensional boron monolayers mediated by metal substrates: Structures, synthesis, and properties. Angewandte Chemie International Edition, 56(30), 7881-7885 (2017).

[15]. Y. Gao, X. Li, & Y. Han, Theoretical studies on the stability and electronic properties of borophene. Journal of Physical Chemistry C, 121(12), 6737-6745 (2017).

[16] K. S. Novoselov, et al. Science, 306(5696), 666-669 (2004).

[17] W. Kohn, & Sham, L. J. Physical Review, 140(4A), A1133-A1138 (1965).

[18] Y.Y. Liu, E.S. Penev, B.I. YakobSon, Probing the SyntheSiS of two-dimenSional boron by firSt-principleS computationS, Angew. Angewandte Chemie International Edition 52 3156–3159 (2013).

[19] L. Adamska., S. Sharifzadeh, FineTuning the Optoelectronic Properties of Freestanding Borophene by Strain, ACS Omega 2 8290-8299 (2017).

[20] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B, 864 (1964).

[21] W. Kohn, L. Sham J., Phys. Rev. *A* 1133 (1965).

[22] J. Perdew, et al. Gradient approximation made simple. Phys. Rev. Lett., 77, 3865−3868 (1996).

[23] M. Torrent, et al. Implementation of the Projector Augmented-Wave Method in the ABINIT Code: Application to the Study of Iron under Pressure. Comput. Mater. Sci., 42, 337−351 (2008).

[24] Y. Yuan, et al. Nature of the Band Gap of Halide Perovskites ABX3 (A = CH3NH3, Cs; B = Sn, Pb; X = Cl, Br, I): First-Principles Calculations. Chin. Phys. B, 24, 116302 (2015).

[25] L. Lang, et al. FirstPrinciples Study on the Electronic and Optical Properties of Cubic ABX3 Halide Perovskites. Phys. Lett. A, 378, 290−293 (2014).

[26] P. Pulay, Convergence Acceleration of Iterative Sequences. The Case Of SCF Iteration. Chem. Phys. Lett., 73, 393−398 (1980).

[27] T. Abasi, A. Boochani, Masharian S. R.. J. Research on Many-body Systems, Volume 11, Number 2, summer (2021).

[28] A. J. Mannix, X. Zhang, et al. Synthesis of borophenes: Anisotropic, two-dimensional boron polymorphs. journal Science on December 18, (2015).

[29] Z. Q. Wang, T. Y. Lü ,et al. Review of borophene and its potential applications, Front. Phys. 14(3), 33403 (2019).

[30] B. Feng, J. Zhang et al. "Experimental Realization of Two-Dimensional Boron Sheets," Nature Chemistry in June (2016).