

## تأثیر جذب ۱۰۰ درصدی هالوژن‌ها بر خواص الکترونیکی آرسن

حسین صادق ویشکائی<sup>۱</sup>، میثم باقری تاجانی<sup>۱</sup>

<sup>۱</sup>دانشکده علوم پایه، دانشگاه گیلان

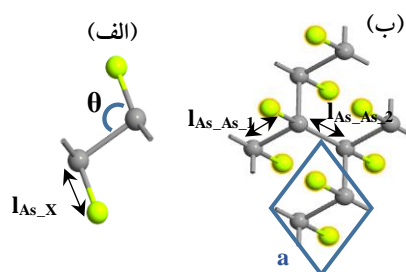
### چکیده

ما در این مطالعه جذب ۱۰۰ درصدی اتم‌های هالوژن بر روی سطح ورقه ی آرسن را توسط نظریه تابعی چگالی (GGA) بررسی کردیم. بررسی های ما نشان می‌دهد که پس از جذب هالوژن ها خصوصیات ساختاری و الکتریکی ورقه آرسن تغییر می‌کند که این برای کاربرد هایی همچون سنسور گاز هالوژن امیدبخش خواهد بود. گاف نواری پس از جذب کاهش می‌یابد که برای هر اتم هالوژن متفاوت و مشخصه آن است.

گرافن و فسفرن پس از بررسی نظری به صورت آزمایشگاهی ساخته شدند و در نتیجه تأیید پیش بینی های نظری توجه محققان را به مواد دو-بعدی دیگر جلب کرد. آرسن به عنوان ورقه تشکیل شده از اتم‌های آرسنیک نیز اخیراً مورد بررسی قرار گرفته است [۱]. در این مطالعه به این سوال پاسخ داده می‌شود که آیا می‌توان با جذب هالوژن بر سطح این ماده دو-بعدی خواص الکتریکی را به گونه‌ای تغییر داد که بتوان از آن در سنسورهای تشخیص گاز هالوژن استفاده کرد.

برای انجام محاسبات از نظریه تابعی چگالی (DFT) و تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) ارائه شده توسط پر دو، بورک و ارنزروهف (PBE) استفاده شد. ناحیه بریلوئن به  $51 \times 51 \times 1$  نقطه  $k$  تقسیم شد. انرژی قطع برای محاسبات غیر اسپینی و اسپینی  $100 \text{ Ha}$  و برای محاسبات شامل برهمکنش اسپین مدار (SOC)  $300 \text{ Ha}$  در نظر گرفته شده است. برای بهینه سازی نیروی قابل تحمل  $0.001 \text{ eV/\AA}$  و تنش قابل تحمل  $0.001 \text{ GPa}$  در نظر گرفته شد.

آرسن خالص ساختاری نیمه رسانا و گاف نواری غیرمستقیم  $1.61 \text{ eV}$  دارد که این مقدار تا حد زیادی نزدیک به محاسبات س. کمال و همکارانش ( $1.63 \text{ eV}$ ) است [۲]. با در نظر گرفتن برهمکنش اسپین مدار (SOC) گاف نواری به  $1.72 \text{ eV}$  افزایش می‌یابد. در شکل ۱ شیوه ی قرار گرفتن اتم ها برای حالتی که آرسن کلر جذب کرده است رسم شده است. اتم های فلوئور جذب شده تمایل دارند زاویه ( $\theta$ ) بیشتری با اتم های آرسنیک بسازند ، درحالی که اتم های کلر و بروم در زاویه کمتری با اتم های آرسنیک قرار می‌گیرند (جدول ۱). محاسبات تابع جایگزیدگی الکترون (ELF) و چگالی الکترون (ED) نشان داد که پیوند میان اتم ها از نوع کووالانسی است. افزایش و سپس کاهش ارتفاع خمیدگی و همچنین کاهش جزئی و افزایش جزئی ثابت شبکه متناسب با افزایش وزن هالوژن جذبی پیش تر توسط تنگ و همکارانش [۳] در بررسی جذب هالوژن بر سطح سیلیسن مشاهده شده است.

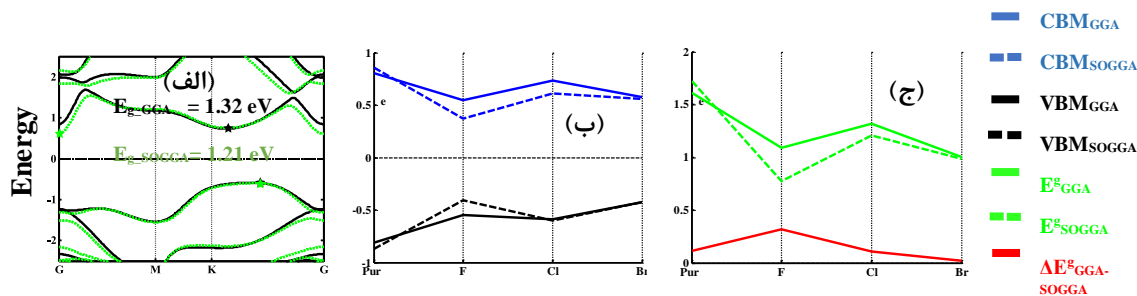


شکل ۱: نمای بغل (الف) و نمای بالای (ب) ساختار شامل آرسن و کلر جذب شده. در این شکل  $\theta$  زاویه هالوژن جذبی با دو آرسن،  $l_{As-X}$  طول پیوند آرسنیک و هالوژن،  $l_{As-As}$  طول پیوند دو اتم آرسنیک و  $a$  ثابت شبکه می‌باشد.

جدول ۱: خصوصیات ساختاری و انرژی ساختارهای آرسن پیش از جذب هالوزن و پس از آن. در اینجا  $h$  ارتفاع خمیدگی آرسن،  $|\Delta e|$  الکترون های به اشتراک گذاشته شده،  $E^c$  انرژی همبستگی و  $E_{g\_GGA}$  و  $E_{g\_SOGGA}$  به ترتیب گاف نواری از طریق محاسبات غیر اسپینی و با در نظر گرفتن برهمکنش اسپین مدار است.

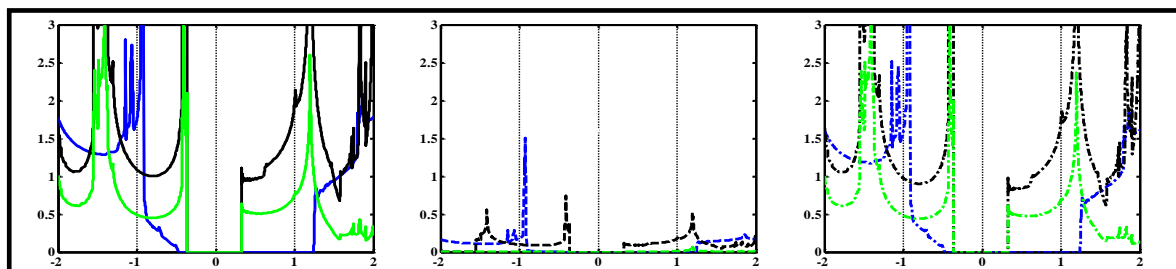
|            | $\theta$ | $I_{As\_As\_1}$ | $I_{As\_As\_2}$ | $I_{As-X}$ | $h$    | $a$    | $E_{g\_GGA}$ | $E^c$      | $ \Delta e $        |
|------------|----------|-----------------|-----------------|------------|--------|--------|--------------|------------|---------------------|
| آرسن خالص  | ---      | ۲/۵۱ Å          | ۲/۵۱ Å          | ---        | ۱/۴۲ Å | ۳/۵۹ Å | ۱/۶۱ eV      | ---        | --                  |
| جذب فلورور | ۱۶۷/۹°   | ۲/۷۰ Å          | ۲/۵۴ Å          | ۱/۸۴ Å     | ۱/۳۹ Å | ۳/۷۹ Å | ۱/۰۹ eV      | -۱/۴۲ eV/Å | ۰/۴۶ e <sup>-</sup> |
| جذب کلر    | ۱۰۰/۸°   | ۲/۵۷ Å          | ۲/۶۳ Å          | ۲/۲۸ Å     | ۱/۴۰ Å | ۳/۷۸ Å | ۱/۳۲ eV      | -۰/۷۲ eV/Å | ۰/۲۵ e <sup>-</sup> |
| جذب بروم   | ۱۰۰/۶°   | ۲/۵۸ Å          | ۲/۶۱ Å          | ۲/۴۵ Å     | ۱/۳۶ Å | ۳/۸۲ Å | ۱/۰۰ eV      | -۰/۶۹ eV/Å | ۰/۱۹ e <sup>-</sup> |

افزایش انرژی همبستگی با افزایش وزن هالوزن نشان دهنده تمایل کمتر اتم های سنگین تر در به اشتراک گذاشتن الکترون و تشکیل پیوند است [۳] و [۴]. ساختار نواری پس از جذب به میزان قابل توجهی تغییر می کند (به شکل ۲ و جدول ۱ رجوع شود). CBM و VBM از مکان خود جابجا می شوند. تفاوت میان گاف نواری غیر اسپینی و در حضور برهمکنش اسپین مدار ( $\Delta E^{g\_GGA-SOGGA}$ ) در جذب فلورور بیش از سایر جذب هاست. مشاهده می شود که تأثیر برهمکنش اسپین مدار با افزایش وزن اتم جذبی کاهش می یابد.



شکل ۲: ساختار نواری پس از جذب کلر (الف)، تغییرات CBM (خط آبی) و VBM (خط مشکی) (ب) گاف نواری (خط سبز) و معادل آنها با در نظر گرفتن برهمکنش اسپین مدار (خط چین) و تفاوت میان گاف نواری غیر اسپینی و در حضور برهمکنش اسپین مدار (خط قرمز) به ازای هر هالوزن.

بررسی نمودار چگالی حالات نشان می دهد، اتم های هالوزن و به ویژه اوربیتال p آنها بیشترین حضور را در نزدیکی سطح فرمی دارند (شکل ۳). از آنجا که گاف نواری با افزایش وزن اتم جذبی کاهش می یابد، نمودار چگالی حالات یک گذار به سمت انرژی فرمی را به نمایش می گذارد، برای جذب بروم این کاهش گاف نواری با حرکت هم نوار رسانش و هم نوار ظرفیت به سمت انرژی فرمی اتفاق می افتد ولی تفاوت میان جذب فلورور و کلر تنها در حرکت نوار رسانش بوده و نوار ظرفیت حرکت چندانی نمی کند. برای اوربیتال s در جذب کلر پیک قابل توجهی در نمودار مشاهده می شود که بیانگر نقش آفرینی این اوربیتال کمی بیش از آن در جذب بروم و تا حد زیادی بیش تر از نقش اوربیتال s در جذب فلورور است. جذب کلر و بروم پیک چگالی حالات کل و اوربیتال p را در نزدیکی انرژی فرمی به شدت افزایش می دهد.



شکل ۳: چگالی حالات جزئی برای جذب کلر به صورت صددرصدی بر سطح ورقه آرسنن. نمودار به رنگ های سیاه (ساختار آرسنن و هالوژن پس از جذب)، آبی (آرسنن خالص) و سبز (تنها اتم های هالوژن جذب شده روی آرسنن) تفکیک شده است. از چپ به راست چگالی حالات به ترتیب کلی (خط)، جزئی s (خط چین) و جزئی p (خط چین-نقطه چین) نمایش داده شده است.

از طریق بررسی جمعیت مالیکن مشخص شد که اتم های آرسنیک نقش دهنده الکترون و اتم های هالوژن نقش گیرنده ی الکترون را دارند که این عکس زمانی است که جذب هیدروژن اتفاق می افتد [۵].

### نتیجه گیری

منفی بودن  $E^c$  و اینکه انرژی همبستگی  $As_2F_2$  محاسبات ما از  $C_2F_2$  که به طور تجربی سنتز شده است کمتر است می توان ساخت آزمایشگاهی این ماده را پیش بینی کرد [۶]. در نتیجه می توان از آرسنن به عنوان ماده اصلی در سنسور تشخیص حضور گاز هالوژن در محیط استفاده کرد.

### مرجع ها

۱. S. Zhang, Z. Yan, Y. Li, Z. Chen, and H. Zeng, "Atomically thin arsenene and antimonene: Semimetal-semiconductor and indirect-direct band-gap transitions," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. **54**, no. 10, pp. 3112–3115, 2015.
۲. C. Kamal and M. Ezawa, "Arsenene: Two-dimensional buckled and puckered honeycomb arsenic systems," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. **91**, no. 8, pp. 1–10, 2015.
۳. W. Tang, M. Sun, Q. Ren, Y. Zhang, S. Wang, and J. Yu, "First principles study of silicene symmetrically and asymmetrically functionalized with halogen atoms," *RSC Adv.*, vol. **6**, no. 98, pp. 95846–95854, 2016.
۴. W. Tang, M. Sun, Q. Ren, S. Wang, and J. Yu, "Halogenated arsenenes as Dirac materials," *Appl. Surf. Sci.*, vol. **376**, pp. 286–289, 2016.
۵. S. Zhang, Y. Hu, Z. Hu, B. Cai, and H. Zeng, "Hydrogenated arsenenes as planar magnet and Dirac material," *Appl. Phys. Lett.*, vol. **107**, no. 2, p. 022102, 2015.
۶. M. Klintonberg, S. Lebegue, M. I. Katsnelson, and O. Eriksson, "Theoretical analysis of the chemical bonding and electronic structure of graphene interacting with Group IA and Group VIIA elements," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. **81**, no. 8, pp. 1–5, 2010.