

Optoelectronic

Open
Access

ORIGINAL ARTICLE

The Effect of Anidot Vacancies and H-Passivation of Phosphorene Structure on Its Electronic and Magnetic Properties

Fahimeh Behzadi^{1*}, Seyed Mohammad Ghazi²

1 Assistant Professor, Department of Physics, Fasa University, Fasa, Iran.

2 Assistant Professor, Department of Physics, Fasa University, Fasa, Iran.

Correspondence

Fahimeh Behzadi

Email: behzadi.fahimeh@gmail.com

How to cite

Behzadi, F. Ghazi, S.M. (2023). The Effect of Anidot Vacancies and H-Passivation of Phosphorene Structure on Its Electronic and Magnetic Properties, *Optoelectronic*, 6(1), 25-32.

ABSTRACT

In this study, the electronic and magnetic properties of monolayer phosphorene through spin polarized density functional theory are investigated. The monolayer phosphorene is a p-type nonmagnetic semiconductor. Phosphorene has many applications in electronic devices such as transistors and ionic batteries, but no magnetic properties of pristine phosphorene limits its applications in spintronic devices. By applying antidote vacancy defect with 6 atoms vacancies, the sample becomes magnetic and this issue is resolved. For this purpose, we use a supercell of 64 atoms. In addition, the energy bandgap of the structure decreases from 1.50eV to 0.33eV by applying defect, and the structure transits to the n-type semiconductor. By H-passivating, the energy bandgap increases to the value 1.73eV. The semiconductor type of this sample returns to its initial type, p-type. With structural engineering, it is possible to design the sample with the desired bandgap energy and magnetic property, and fabricate in the Lab for the desired application.

KEYWORDS

Monolayer Phosphorene, Antidote Vacancy Defects, H-Passivation, Electrical Properties, Magnetic Properties.

فصلنامه علمی
اپتوالکترونیک

«مقاله پژوهشی»

اثر تهی جای اتم‌های P به صورت غیر نقطه‌ای و غیر فعال کردن ساختار فسفرین با اتم‌های H روی خواص الکترونیکی و مغناطیسی آن

فهیمة بهزادی^{1*}، سید محمد قاضی²

چکیده

در این مطالعه، خواص الکترونیکی و مغناطیسی فسفرین تک لایه به کمک نظریه تابعی چگالی اسپینی مورد بررسی قرار گرفت. فسفرین تک لایه یک نیمه رسانای ذاتی نوع p است که خاصیت مغناطیسی ندارد. فسفرین کاربردهای بسیاری در ادوات الکترونیکی مانند ترانزیستورها و یا باتری‌های یونی دارد. اما فسفرین اولیه به دلیل نداشتن خاصیت مغناطیسی، دارای کاربردهای محدود در ادوات اسپینترونیکی است. با اعمال نقص غیر نقطه‌ای تهی جای اتم‌ها به صورت 6 تایی، نمونه خاصیت مغناطیسی پیدا می‌کند و این مسئله محل می‌شود. برای این منظور، ما از یک سلول بزرگ 64 اتمی استفاده می‌کنیم. به علاوه با اعمال نقص، گاف انرژی ساختار از 1.50eV به 0.33eV کاهش پیدا می‌کند و ساختار به نیمه رسانای نوع n تبدیل می‌گردد. با غیر فعال کردن پیوندهای آزاد نمونه دارای نقص با اتم‌های H، گاف انرژی افزایش می‌یابد و به مقدار 1.73eV می‌رسد. نوع نیمه رسانای این نمونه، به نوع p بازمی‌گردد. با مهندسی ساختار می‌توان نمونه با گاف انرژی و خاصیت مغناطیسی دلخواه را طراحی و در آزمایشگاه جهت کاربرد مورد نظر ساخت.

1 استادیار، گروه فیزیک، دانشگاه فسا، فسا، ایران.
2 استادیار، گروه فیزیک، دانشگاه فسا، فسا، ایران.

واژه‌های کلیدی

فسفرین تک لایه، نقص غیر نقطه‌ای تهی جا، غیر فعال کردن با عنصر H، خواص الکترونیکی، خواص مغناطیسی.

نویسنده مسئول:

فهیمة بهزادی

ایمانامه: behzadi.fahimeh@gmail.com

استناد به این مقاله:

فهیمة بهزادی، سید محمد قاضی (1402). اثر تهی جای اتم‌های P به صورت غیر نقطه‌ای و غیر فعال کردن ساختار فسفرین با اتم‌های H روی خواص الکترونیکی و مغناطیسی آن. فصلنامه علمی اپتوالکترونیک، 6(1)، 25-32.

مقدمه

Li و Na بررسی کنند. آنها دریافتند با تزریق O و S در فسفرین یک نیمه رسانای مغناطیسی داریم. با تزریق C و Si در آن، فسفرین خاصیت فلزی از خود نشان می‌دهد. آنها نشان دادند وقتی Li یا Na روی فسفرینی که با O و S تزریق شده است جذب می‌شوند خاصیت مغناطیسی از بین می‌رود. در حالی که با جذب Li یا Na روی فسفرینی که اتم‌های B و Al در آن تزریق شده است و در ابتدا غیرمغناطیسی بوده است، خاصیت مغناطیسی پدیدار می‌شود. یکی از راه‌های دیگر در تغییر خواص فیزیکی فسفرین، ایجاد نقص در شبکه است. رامچاندرا و همکارانش [20] خواص جذب هیدروژن توسط فسفرین که یک اتم فسفر آن حذف و با عنصر نیکل تزئین شده است را بررسی کردند. آنها متوجه شدند که حضور عنصر نیکل، اثر جذب هیدروژن توسط عناصر P را افزایش می‌دهد. فاروخ و همکارانش [21] متوجه شدند که با اعمال نقص تهی جای یک اتم، ترازهایی به علت نقص در ناحیه گاف انرژی ایجاد می‌شود و از خط انرژی فرمی عبور می‌کنند، اما با اعمال نقص تهی جای دو اتم، گاف انرژی مشاهده می‌شود. سریوستاوا و همکارانش [22] نشان دادند با اعمال نقص تهی جای یک اتم در فسفرین، حالت‌هایی ناشی از نقص در گاف انرژی ایجاد می‌شود که باعث می‌شود نمونه خاصیت مغناطیسی از خود نشان دهد. البته با اعمال نقص تهی جای دو اتم، نمونه دیگر خاصیت مغناطیسی ندارد. آنها همچنین نشان دادند جذب عناصر غیر فلزی و فلزات واسطه توسط فسفرین می‌تواند خاصیت مغناطیسی را عوض کند. فسفرین اولیه که غیرمغناطیسی است بعد از جذب عناصر N، Fe و Co خاصیت مغناطیسی پیدا می‌کند و فسفرین با تهی جای اتم که خاصیت مغناطیسی دارد با جذب عناصر C، N و Co خاصیت غیرمغناطیسی خواهد داشت. بابر و همکارش [15] جذب فلزات واسطه روی فسفرین تک لایه و فسفرین تک لایه دارای تهی جای یک و دوتایی را بررسی کردند. در بیشتر موارد ترکیب نقص و فلز واسطه، خاصیت ذاتی نیمه رسانا را حفظ می‌کند و به‌علاوه ممان مغناطیسی محلی که برای کاربردهای اسپینترونیک ضروری است ایجاد می‌شود. در برخی موارد نیز وجود نقص و فلز واسطه، می‌تواند خواص ذاتی نیمه رسانا را تغییر دهد و ترکیبی از فلز و نیم فلز را تشکیل دهد.

در این مقاله، ما نقص تهی جای اتم‌ها به صورت غیرنقطه‌ای اعمال کردیم. در این حالت 6 اتم P که در شش گوشه یک شش ضلعی قرار دارند از ساختار حذف می‌شود. با توجه به مطالعات انجام شده هیچ مقاله‌ای با این نوع نقص در ساختار فسفرین دیده نشده است. تنها مقاله‌ای که از این مدل

فسفر سیاه پایدارترین آلترویی فسفر در دمای اتاق است [1 و 2] که در سال 1914 تحت فشار و دمای بالا از فسفر سفید ساخته شده است [3]. فسفر سیاه دارای ساختار لایه‌ای است و نیروی بین لایه‌ها از نوع نیروی واندروالس است و با روش مکانیکی می‌توان آنها را از ساختار توده‌ای جدا کرد و ساختار تک لایه یا چندلایه ساخت [4 و 5]. به لایه جدا شده از فسفر سیاه، فسفرین می‌گویند. فسفرین دارای یک ساختار شش گوشه است و به دلیل وجود پیوندهای کووالانسی از نوع sp^3 بین اتم‌ها، به صورت چین‌دار است و همین مطلب فسفرین را دارای خواص فیزیکی ویژه‌ای کرده است. فسفرین یک نیمه رسانای ذاتی نوع P است و دارای گاف انرژی قابل قبول حدود 1.5eV است [6]. فسفرین کاربردهای بسیاری در ساخت سلول‌های خورشیدی [7]، باتری‌ها [8]، ترانزیستورها [9]، حسگرها [10]، تبدیل و ذخیره انرژی [11] دارد. از دیگر کاربردهای مهم فسفرین استفاده در ادوات اسپینترونیک است که توجه بسیاری از دانشمندان را در این مقوله به خود جلب کرده است [12-15]. در اسپینترونیک، حالت اسپینی بالا و پایین به جای صفر و یک در دستگاه‌های نانوالکترونیکی استفاده می‌شود. اسپینترونیک پنجره‌ای به سوی ساخت ادوات ذخیره اطلاعات، حسگر مغناطیسی و محاسبات کوانتومی باز می‌کند که علاوه بر کوچک شدن مقیاس قطعه، سرعت انتقال داده به شدت افزایش می‌یابد و مقدار قابل توجهی مصرف انرژی را کاهش می‌دهد که البته در این راه چالش‌هایی وجود دارد که باید حل شود.

با روش‌های مختلف مانند اعمال میدان الکتریکی، اعمال تهی جای اتم‌های P، اضافه کردن عناصر دیگر به ساختار فسفرین می‌توان خواص فیزیکی فسفرین را تغییر داد. لیو و همکارانش [16] میدان الکتریکی عرضی را به فسفرین چندلایه اعمال نمودند و متوجه شدند ساختار در یک میدان الکتریکی بحرانی از عایق معمولی به عایق توپولوژیکی گذار دارد. قوش و همکارانش [17] نشان دادند در فسفرین چند لایه می‌توان ترازهای شبه فلز دیراک را با مقدار میدان الکتریکی تنظیم نمود. تزریق عناصر مختلف در فسفرین نیز راهکاری دیگر برای تغییر خواص فیزیکی ساختار است. پو و همکارانش [18] عناصر هالوژن را در فسفرین تزریق کردند و متوجه شدند که با تزریق F، Cl و Br در فسفرین، نوع نیمه رسانای P است در حالی که با تزریق I در فسفرین نیمه رسانای نوع n حاصل می‌شود. ژانگ و همکارانش [19]، اتم‌های مختلف را به فسفرین تزریق کردند تا تاثیر آن را بر جذب و انتشار اتم‌های

می‌شود. بنابراین معادلهٔ مربوط به بخش الکترونی یک دستگاه بس ذره‌ای را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$\hat{H} = \hat{H}_{ke} + \hat{H}_{e-N} + \hat{H}_{e-e} + \hat{H}_{N-N} \quad (2)$$

هر چند با اعمال تقریب بورن-اپنهایمر، هامیلتونی بس ذره‌ای را به هامیلتونی بس الکترونی کاهش دادیم ولی حل همین معادلات نیز بسیار دشوار خواهد بود. منشا این پیچیدگی در هامیلتونی، مربوط به برهم‌کنش دویه دوی الکترون‌ها با هم است؛ این جمله منشا پدیدهٔ همبستگی بین الکترون‌ها است، که موجب نوعی حرکت و دینامیک جمعی در الکترون‌ها می‌شود، که با حذف آن می‌توان H را به صورت جمع هامیلتونی تک الکترون‌ها نوشت اما حضور برهم‌کنش الکترون-الکترون مانع از جداسازی دستگاه به بخش‌های تک الکترونی می‌شود و توصیف دستگاه با استفاده از معادلات تک الکترونی را غیرممکن می‌کند. بنابراین باید از روش‌های تقریبی استفاده کرد. نظریهٔ تابعی چگالی، به دلیل کارایی محاسباتی بالا، کاهش حجم محاسبات و دقت خوب در مقایسه با سایر روش‌ها، یکی از کارآمدترین روش‌های محاسباتی سیستم‌های بس ذره‌ای به حساب می‌آید. این نظریه یک راه مناسب و قوی برای محاسبه خواص حالت پایه برهم‌کنش‌های الکترونی است. این نظریه بر مبنای دو قضیه اساسی استوار است که توسط هوهنبرگ و کوهن ارائه شده است [24]. طبق قضیه اول انرژی حالت پایه کل هر سیستم بس الکترونی تابعی منحصر به فرد از چگالی الکترونی سیستم بس الکترونی است و بین چگالی حالت پایه و پتانسیل خارجی یک تناظر یک به یک وجود دارد. با مشخص شدن چگالی حالت پایه و دانستن پتانسیل خارجی، می‌توان تابع موج حالت پایه و دیگر خواص سیستم مورد نظر را محاسبه کرد [25]. طبق قضیه دوم برای هر سیستم بس الکترونی، انرژی چگالی حالت پایه، مقدار کمینه‌ای را دارد. معادله کوهن-شم در واقع بر اساس معادله شرودینگر تک الکترونی است که برای حل آن از یک سیستم فرضی از الکترون‌های غیر برهم‌کنشی استفاده می‌شود که به کمک آن، همان مقدار چگالی الکترونی مربوط به سیستم برهم‌کنشی حاصل می‌شود. چگالی حالت پایه سیستم غیربرهم‌کنشی، با حل معادلات خودسازگار مجموعه معادلات تک ذره‌ای که در رابطه زیر آمده است حاصل می‌شود [25-27]:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}[n]\right] \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (4)$$

که در آن V_{eff} به صورت زیر است:

$$V_{eff}[r] = V_I(r) + V_H(r) + V_{ex}(r) \quad (5)$$

که در آن $V_H(r)$ و $V_{ex}(r)$ در زیر آمده است:

$$V_H(r) = \int dr' n(r') |r - r'| \quad (6)$$

نقص استفاده کرده است مقاله‌ای است که اثر آن را در ساختار نانوانور ژرمن بررسی نموده است [23]. همچنین در ادامه تاثیر غیرفعال کردن پیوندهای آزاد ناشی از حذف اتم‌ها، بر خواص الکترونیکی و مغناطیسی ساختار بررسی شده است.

پیش زمینه

برای به دست آوردن ویژگی‌های یک دستگاه، باید معادله شرودینگر را برای آن حل کنیم و از جواب این معادله که انرژی است، ویژگی‌های دستگاه را بررسی کنیم. ولی برای دستگاه‌های بس ذره‌ای به دلیل وجود برهم‌کنش‌های متفاوت، این کار بسیار پیچیده و دشوار است و به سادگی قابل حل نیست. اگر با اعمال تقریب‌هایی معادله بس ذره‌ای را به تعداد زیادی معادله تک ذره‌ای تبدیل کنیم و این معادلات را به صورت خودسازگار حل کنیم، مشکل فوق حل شده و می‌توان انرژی سیستم را به دست آورد. برای حل معادله شرودینگر دو روش وجود دارد. در روش اول تابع موج که شامل $3N$ متغیر است را باید در نظر گرفت و با استفاده از اصل وردشی معادلات تک ذره‌ای هارتری و هارتری-فوک را حل کرد. در روش دوم، چگالی الکترون به عنوان متغیر اصلی در نظر گرفته می‌شود و با وردش نسبت به آن، معادلات تک ذره (معادلات کوهن-شم) به دست می‌آید. روش دوم ارجحیت دارد زیرا تعداد متغیرها از $3N$ برای تابع موج دستگاه بس ذره‌ای، به سه متغیر برای چگالی $n(r)$ کاهش می‌یابد. در چارچوب مکانیک کوانتومی غیر نسبیتی از هامیلتونی زیر برای توصیف بلورهای دستگاه‌های بس ذره‌ای استفاده می‌شود:

$$H = \sum_i \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_I \frac{-\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{I,J} \frac{e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (1)$$

که در آن m و M_I به ترتیب جرم الکترون و یون I ام است، \vec{r}_i و \vec{R}_I به ترتیب مکان الکترون i ام و یون I ام و Z_I عدد اتمی یون I ام است. برای ساده‌سازی هامیلتونی را می‌توان به صورت زیر نیز نوشت:

$$\hat{H} = \hat{H}_{ke} + \hat{H}_{kN} + \hat{H}_{e-N} + \hat{H}_{e-e} + \hat{H}_{N-N} \quad (2)$$

که در آن \hat{H}_{ke} انرژی جنبشی الکترون‌ها، \hat{H}_{kN} انرژی جنبشی یون‌ها، \hat{H}_{e-N} انرژی پتانسیل برهم‌کنشی الکترون-یون، \hat{H}_{e-e} انرژی برهم‌کنش الکترون-الکترون و \hat{H}_{N-N} انرژی پتانسیل یون-یون است. برای کاهش حجم محاسبات، با توجه به سنگین‌تر بودن جرم یون‌ها نسبت به جرم الکترون‌ها، سرعت یون‌ها را صفر در نظر می‌گیریم و انرژی جنبشی یون‌ها صفر می‌شود. به این تقریب، تقریب بورن-اپنهایمر گفته

راستاهای x حدود 18Å لحاظ شده است.

بحث و نتایج

در این مطالعه، سه ساختار مختلف را مورد بررسی قرار داده‌ایم که با روش نظریه تابعی چگالی اسپینی بهینه شده‌اند. ساختار اول یک تک لایه از فسفرین با یک سلول بزرگ 64 اتم P است، ساختار دوم فسفرین با تهی جای 6 اتم و ساختار سوم همان ساختار دوم است که پیوندهای آزاد آن با اتم‌های H، غیرفعال شده‌اند و به ترتیب آنها را A، B و C می‌نامیم.

جدول 1. مشخصات الکترونیکی و مغناطیسی ساختار A، فسفرین تک لایه، ساختار B، فسفرین تک لایه با نقص تهی جای 6 اتم، ساختار C، فسفرین تک لایه با نقص تهی جای 6 اتم که با اتم‌های H غیرفعال شده‌اند.

	A	B	C
ساختار			
انرژی کل ساختار (eV)	-14530	-13434	-13537
گاف انرژی (eV)	1.50	0.33	1.73
نوع نیمه رسانا	مستقیم	مستقیم	مستقیم
انرژی بالاترین مقدار لبه نوار ظرفیت (eV)	-0.673	-0.182	-0.673
مکان بالاترین مقدار لبه نوار ظرفیت	G	Z	G
انرژی پایین‌ترین مقدار لبه نوار هدایت (eV)	+0.828	+0.151	+1.059
مکان پایین‌ترین مقدار لبه نوار هدایت	G	Z	G
$\mu(\text{HB})$	0	6.01	0

با توجه به انرژی کل حالت‌های بهینه برای ساختارها که در جدول 1 آمده است، همه ساختارها پایدار هستند زیرا مقادیر انرژی آنها منفی به دست آمده‌اند. همچنین از لحاظ فیزیکی امکان ساخت آنها وجود دارد. با اعمال نقص تهی جای اتم‌ها و غیرفعال کردن پیوندهای آزاد، خواص الکترونیکی و مغناطیسی فسفرین کنترل می‌شود.

شکل 1 الف، ساختار فسفرین (A) را نشان می‌دهد که بهینه شده است. ساختار نواری و چگالی حالت‌ها به ترتیب در شکل 1 ب و 1 ج آمده است. همان طور که از شکل مشخص است این ساختار یک نیمه رسانا با گاف مستقیم در G به اندازه 1.50eV است که در توافق با گزارش پو و همکارانش است [6]. همچنین این مقدار محاسبه شده برای گاف به مقدار تجربی 1.73eV [36] نزدیک است.

$$V_{ex}(r) = \frac{\partial E_{ex}[n]}{\partial n(r)} \quad (7)$$

تنها جمله ناشناخته هامیلتونی کوهن-شم، پتانسیل تبدلی-همبستگی است که شکل دقیق آن مشخص نیست و روش‌های مختلفی برای تقریب آن وجود دارد. انرژی تبادل همبستگی در واقع ناشی از اسپین الکترون‌ها است. باید توجه داشت یک روش برای تعیین تابع همبستگی تبدلی، محاسبه انرژی همبستگی تبدلی ($E_{ex}[n]$) از روابط مربوط به گاز الکترون همگن به صورت موضعی استفاده می‌شود که به آن تقریب چگالی موضعی (LDA) می‌گویند [28]. تقریب دیگر مورد استفاده، تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) است که از تقریب چگالی موضعی دقیق‌تر است. در این تقریب، انرژی همبستگی تبدلی نه تنها به چگالی موضعی در ناحیه مربوطه، بلکه به چگالی در نواحی مجاور یا به عبارتی دیگر به شیب چگالی وابسته است [29 و 30]. باید توجه داشت برای مطالعه خواص مغناطیسی مواد باید اسپین الکترون‌ها نیز وارد محاسبات شود و تقریب‌ها به تقریب چگالی اسپین موضعی و یا تقریب شیب تعمیم یافته اسپینی تبدیل می‌شود. برای مشخص کردن انرژی تبادل همبستگی یک رده تقریب به نام توابع هیبریدی وجود دارد که می‌توان به تابع تبادل همبستگی $B3LYP^1$ [31]، PBE^2 [32]، HSE^3 [33] اشاره نمود. که همان طور که در ادامه آمده است در این مقاله از توابع هیبریدی HSE استفاده شده است زیرا نتایج محاسبات برای فسفرین تک لایه به نتایج آزمایشگاهی نزدیک‌تر است.

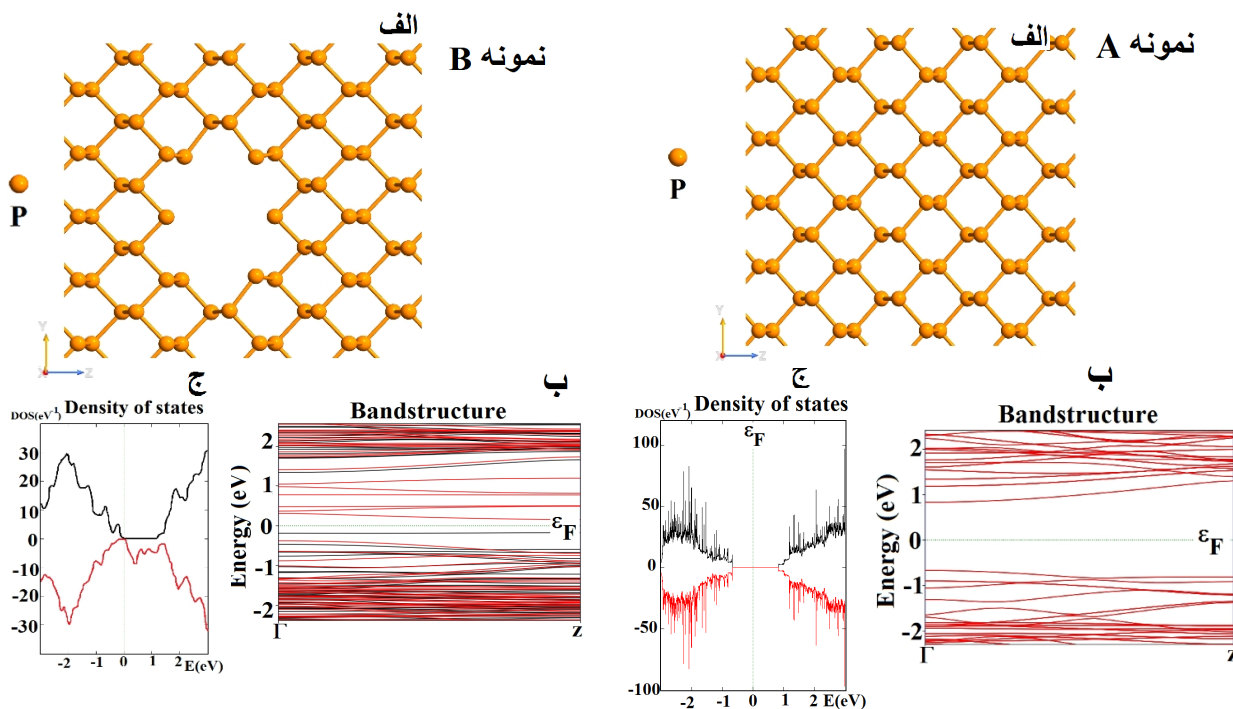
تئوری و روش

محاسبات اصول اولیه با روش نظریه تابعی چگالی اسپینی [34]، در بسته محاسباتی سایستا [35] انجام گردیده است. برای حل معادله کوهن-شم از تابع همبستگی-تبدلی HSE06 با تقریب شیب تعمیم یافته، استفاده شده است [6]. انرژی قطع و دمای الکترون‌ها را به ترتیب 500eV و 300K در نظر گرفته‌ایم. حد مجاز خطا در محاسبات عددی برای محاسبات خودسازگار 10^{-4} هارتری فرض شده است. نیروی وارد بر هر اتم در بهینه‌سازی ساختارها، کمتر از $0.01\text{eV}/\text{\AA}$ در نظر گرفته شده است. تعداد نقاط نمونه‌گیری k در فضای بریلوین برای بهینه‌سازی ساختار $1 \times 3 \times 3$ و برای محاسبات الکترونیکی تعداد نقاط $1 \times 15 \times 15$ در نظر گرفته شده است. برای جلوگیری از برهم‌کنش نوار ساخته شده با نوارهای مجاور، لایه‌های خلاء در

1 Becke, 3-parameter, Lee-Yang-Parr

2 Perdew-Burke-Ernzerhof

3 Heyd-Scuseria-Ernzerhof



شکل 1. الف) ساختار اتمی فسفرین (نمونه A)، ب) ساختار نواری و ج) چگالی حالت‌های نمونه A.

شکل 2. الف) ساختار اتمی فسفرین با نقص تهی جای 6 اتم (نمونه B)، ب) ساختار نواری و ج) چگالی حالت‌های نمونه B.

B به مقدار 0.33eV کاهش می‌یابد. این کاهش به اندازه 78% درصد می‌باشد. در این نمونه، گاف انرژی مستقیم و در نقطه Z اتفاق می‌افتد. با توجه به جدول 1، نیمه رسانا در این حالت از نوع n است زیرا تراز فرمی به باند هدایت نزدیک‌تر از باند ظرفیت است. با حذف هر اتم P یک پیوند آزاد به وجود می‌آید و در نتیجه به ازای هر اتم حذف شده یک الکترون جفت نشده، ایجاد می‌شود که منشا خاصیت مغناطیسی ساختار است. همان گونه که در شکل 2 ب مشاهده می‌شود، در ساختار باند نمونه B، تفکیک اسپینی مشاهده می‌شود. خطوط مشکی مربوط به اسپین بالا و خطوط قرمز مربوط به اسپین پایین است. همان گونه که در شکل 2 ج دیده می‌شود چگالی حالت‌های بالا و پایین دقیقاً متقارن نیستند. در نتیجه این نمونه، خاصیت مغناطیسی از خود نشان می‌دهد. ممان مغناطیسی این ساختار برابر با $6.01\mu_B$ می‌باشد. در واقع با حذف اتم‌ها به صورت غیرنقطه‌ای و به تعداد 6 اتم، خاصیت مغناطیسی ساختار تغییر کرد.

از آنجایی که با حذف اتم‌های P، پیوندهای آزادی به وجود می‌آید، آنها را با اتم‌های H غیرفعال کردیم (نمونه C) که ساختار بهینه آن در شکل 3 الف مشاهده می‌شود. در این حالت یک الکترون جفت نشده به ازای هر پیوند آزاد با الکترون مربوط به اتم هیدروژن جفت می‌شود و خاصیت مغناطیسی از بین می‌رود. همان گونه که از شکل 3 ب و ج استنباط می‌شود با غیر فعال

با توجه به جدول 1 و شکل 1 ب، خط انرژی فرمی دقیقاً وسط بالاترین نوار ظرفیت و پایین‌ترین نوار هدایت نیست. تفاوت انرژی خط فرمی و پایین‌ترین مقدار لبه نوار هدایت $+0.828\text{eV}$ و تفاوت انرژی خط فرمی با بالاترین مقدار لبه نوار ظرفیت -0.673eV است. از آنجایی که خط فرمی به نوار ظرفیت نزدیک‌تر است، نیمه رسانای نوع P داریم. جالب توجه است که عنصر فسفر دارای سه الکترون در اوربیتال 3P است که الکترون‌ها با برقراری پیوند کووالانسی با سه اتم P مجاور جفت می‌شوند و در نتیجه ساختار خاصیت مغناطیسی از خود نشان نمی‌دهد. محاسبات اسپینی مربوط به این ساختار، این مطلب را نیز تایید می‌کند. همان گونه که از نوار ساختاری آن مشخص است هیچ گونه تفکیک اسپینی وجود ندارد. به علاوه، همان گونه که از شکل 1 ج، مشخص است چگالی حالت‌ها با اسپین بالا و چگالی حالت‌ها با اسپین پایین یکسان هستند، بنابراین ممان مغناطیسی صفر می‌شود. به عبارتی دیگر ساختار A، یک ماده غیرمغناطیسی است.

در شکل 2 الف، با حذف 6 اتم P از فسفرین (نمونه B)، خواص الکترونیکی و مغناطیسی ساختار تغییر می‌کند. همان گونه که در شکل 2 ب و ج مشاهده می‌شود با حذف اتم‌های P، ترازهای ناشی از نقص در شبکه در محدوده گاف انرژی در نمونه A ایجاد می‌شود و در نتیجه مقدار گاف انرژی در نمونه

ساختار، علاوه بر تغییر در خواص الکترونیکی، خاصیت مغناطیسی نمونه را نیز تغییر داد. در واقع نمونه B، پتانسیل خوبی برای کاربردهای اسپینترونیک دارند.

بحث و نتیجه گیری

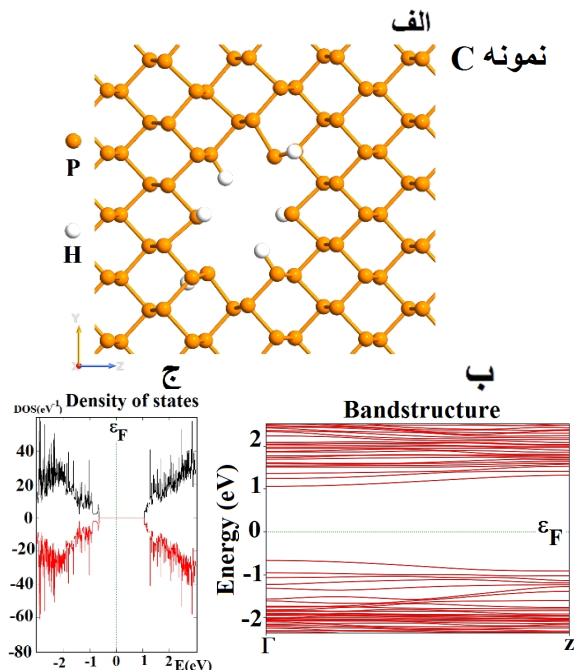
در این مقاله، با استفاده از نظریه تابعی چگالی اسپینی سه نمونه از فسفرین مورد بررسی قرار گرفت. نمونه A، فسفرین با سوپر سلولی با تعداد 64 اتم است. این نمونه یک نیمه رسانای نوع p با گاف مستقیم در نقطه G به اندازه 1.50eV می باشد. این نمونه به دلیل داشتن الکترون جفت شده خاصیت مغناطیسی ندارد. در نمونه B، با ایجاد نقص تهی جای 6 اتم P، در فسفرین اولیه، نوع نیمه رسانا به n تغییر می کند و گاف انرژی مستقیم و در نقطه Z است. مقدار گاف انرژی این نمونه نسبت به نمونه A به اندازه 78% کاهش می یابد و به مقدار 0.33eV می رسد. در این نمونه به علت نقص در شبکه، الکترون های جفت نشده ایجاد می شود و در نتیجه ممان مغناطیسی محلی به وجود می آید و از جمع ممان های محلی، نمونه خاصیت مغناطیسی پیدا می کند که مقدار آن برابر با 6.01 μB می باشد. نمونه C که از غیرفعال کردن پیوندهای آزاد در نمونه B حاصل می شود دارای گاف انرژی مستقیم و در نقطه G می باشد و اندازه گاف انرژی نسبت به نمونه B، حدود 4/2 برابر می شود و به مقدار 1.73eV می رسد. نوع نیمه رسانای این نمونه مانند نمونه A از نوع p است. در این نمونه به دلیل پیوند P-H، الکترون های جفت نشده P با الکترون های H، جفت شده و ممان مغناطیسی محلی از بین می رود. هر سه نمونه دارای انرژی کل منفی هستند و از نظر فیزیکی قابل ساخت می باشند. اما نمونه B به دلیل دارا بودن خاصیت مغناطیسی پتانسیل خوبی در ادوات اسپینترونیک دارد.

سپاسگزاری

از حمایت مالی دانشگاه فسا و همچنین فراهم نمودن ماشین های محاسباتی جهت انجام این پژوهش تقدیر و تشکر می گردد.

References

- [1] Warschauer, D. Electrical and Optical Properties of Crystalline Black Phosphorus. *J. Appl. Phys.* 34 (1963) 1853–1860.
- [2] T Nishii, et al., Synthesis and Characterization of Black Phosphorus Intercalation Compounds. *Synth. Met.* 18 (1987) 559–564.
- [3] Bridgman, P. M. Two New Modifications of Phosphorous. *J. Am. Chem. Soc.* 36 (1914) 1344–1363.
- [4] L. Li, et al., Black Phosphorus Field-effect Transistors. *Nat Nano* 9 (2014) 372–377.
- [5] H. Liu, et al., Phosphorene: An Unexplored 2D



شکل 3. الف) ساختار اتمی فسفرین با نقص تهی جای 6 اتم که با اتم های H غیرفعال شده اند (نمونه C)، ب) ساختار نواری و ج) چگالی حالت های نمونه C.

شدن ساختار با اتم های H، ترازهای نقص در شبکه و ممان مغناطیسی محلی ناپدید می شود و گاف انرژی به مقدار 1.73eV افزایش می یابد که 4/2 برابر گاف انرژی نمونه B است. این گاف، مستقیم و در نقطه G اتفاق می افتد. همچنین با توجه به داده های جدول 1، نیمه رسانا از نوع p می باشد. همان گونه که در شکل های 3 ب و 3 ج مشاهده می شود تفکیک اسپینی در ساختار نواری مشاهده نمی شود و نمونه C از لحاظ مغناطیسی یک ماده غیرمغناطیسی است. رفتار کاهش و افزایش گاف انرژی و همچنین ظهور و ناپدید شدن ممان مغناطیسی محلی در توافق با گزارشی است که لیو و همکارانش [5] برای نقص ناشی از تهی جای یک اتم گزارش دادند. از آنجایی که مواد مورد استفاده در ادوات اسپینترونیک باید خاصیت مغناطیسی داشته باشند و فسفرین یک ماده غیرمغناطیسی است می توان با مهندسی

Semiconductor with a High Hole Mobility. *ACS Nano* 8 (2014) 4033–4041.

- [6] K. Pu, et al., Structural, electrical and optical properties of halogen doped phosphorene based on density functional theory, *Journal of Alloys and Compounds* 812 (2020) 152125.
- [7] X. Lin et al., Black-phosphorus-based materials for application in solar cells, *Chinese Journal of Structural Chemistry* 42:7 (2023) 100109.
- [8] N. Nisar Muhammad, et al. Black phosphorene/blue phosphorene van der Waals heterostructure: a potential anode material for lithium-ion batteries, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 23 (2021) 17392-17401.

- [9] M. Rajapakse, et al., Gas Adsorption and Light Interaction Mechanism in Phosphorene-Based Field-Effect Transistors *Phys. Chem. Chem. Phys.* 00 (2019) 1-3.
- [10] A.Kh. Tareen, et al., Recent development in emerging phosphorene based novel materials: Progress, challenges, prospects and their fascinating sensing applications, *Progress in Solid State Chemistry*, 65 (2022) 100336.
- [11] Ch. I. Idumah, Phosphorene polymeric nanocomposites for electrochemical energy storage applications, *Journal of Energy Storage* 69 (2023) 107940.
- [12] P. Kumari, et al., High efficiency spin filtering in magnetic phosphorene, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2020) 1039.
- [13] A. K. Nair, et al., Dramatic magnetic phase designing in phosphorene, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 21 (2019) 23713.
- [14] Priyank Rastogi, et al., Effective Doping of Monolayer Phosphorene by Surface Adsorption of Atoms for Electronic and Spintronic Applications, *IETE Journal of Research* 63:2 (2017) 205-215.
- [15] R. Babar, M. Kabir, Transition metal and vacancy defect complexes in phosphorene: a spintronic perspective. *J. Phys.: Chem. C* 120:27 (2016) 14991-5000.
- [16] Q. Liu, et al., Switching a normal insulator into a topological insulator via electric field with application to phosphorene, *Nano Lett* 15 (2015) 1222-1228.
- [17] B. Ghosh, et al., Electric-field tunable Dirac semimetal state in phosphorene thin films, *Phys. Rev. B* 94 (2016) 205426.
- [18] K. Pu, Structural, electrical and optical properties of halogen doped phosphorene based on density functional theory, *Journal of Alloys and Compounds* 812 (2020) 152125.
- [19] K. Zhong, et al., Effect of non-magnetic doping on magnetic state and Li/Na adsorption and diffusion of black phosphorene, *J. Phys.: Condens. Matter* 34 (2022) 285704.
- [20] Sh. Ramachandran, Nickel-decorated single vacancy phosphorene-A favourable candidate for hydrogen storage, *international journal of hydrogen energy* 46 (2021) 27597-27611.
- [21] M. U. Farooq, et al., Anisotropic bias dependent transport property of defective phosphorene layer, *Scientific Reports* 5 (2015) 12482.
- [22] P. Srivastava, et al., Tuning the Electronic and Magnetic Properties of Phosphorene by Vacancies and Adatoms, *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 6530-6538.
- [23] A. Samipour, et al., Impact of an antidote vacancy on the electronic and transport properties of germanene nanoribbons: A first principles study, *J. Phys. and Chem. of Solids* 138 (2020) 109289.
- [24] P. Hohenburg and W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864.
- [25] R. G. Parr, and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, Oxford. (1989) 333.
- [26] W. Kohn and L. J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* 140 (1956) A1133.
- [27] J. Callaway and N. H. March, *Density Functional Methods: Theory and Applications*, *Solid State Physics*. 38 (1984) 135.
- [28] H. Eshchrig, *The fundamentals of DFT*, University of Tecnology Presden. Germany (2000).
- [29] J. P. Pedew and Y. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, *Phys. Rew. B* 45 (1992) 13244.
- [30] S. Burke, M. Ernzerhaf and J. Perdew, *Phys. Lett.* 77 (1996) 3856.
- [31] Becke, Axel D. (1993). "Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange". *J. Chem. Phys.* 98 (7): 5648-5652. Bibcode:1993JChPh..98.5648B
- [32] C. Adamo, B. Vincenzo, Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. *J. Chem. Phys.* 110:13 (1999) 6158-6170.
- [33] J. Heyd, GE. Scuseria, M. Ernzerhof Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. *J. Chem. Phys.* 118 (2003) 8207-15.
- [34] C. Fiolhais, F.Nogueira, M. Marques, Springer, Heidelberg (2003).
- [35] J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejon, D. Sanchez-Portal, *J. Phys.: Condens. Matter* 14 (2002) 2745-2779.
- [36] L. Li, et al., Direct observation of the layer-dependent electronic structure innphosphorene, *Nat. Nanotechnol.* 12 (2016) 21.