

## بررسی اثر جذب اتم هیدروژن و هالوژن ها بر خواص الکترونیکی نئوبیوم نیتروژن

مهدیه قهرمانی زرج آباد، حمید رحیم پور، میثم باقری تاجانی  
دانشگاه گیلان، دانشکده علوم پایه، رشت

**چکیده:** در این مقاله اثر جذب اتم های هیدروژن، فلور و کلر بر روی خواص نئوبیوم نیتروژن (فاز شش گوشه) با استفاده از نظریه تابعی چگالی بررسی شده است. موقعیت های جذب مختلف به منظور یافتن پایدارترین حالت در نظر گرفته شد. همچنین خواص الکترونیکی حالت ترجیحی ناشی از جذب اتم های هیدروژن، فلور و کلر نیز مورد مطالعه قرار گرفت. با جذب این اتم ها ساختار دچار تغییر فاز نشد و همچنان نیمه رسانا باقی ماند. ولی نتایج حاکی از این است که تغییرات گاف نواری پس از جذب اتم هیدروژن بیشتر از جذب دو اتم دیگر است.

دهه گذشته به دلیل داشتن خواص هیجان انگیز مواد دو بعدی، از قبیل فعالیت کاتالیزوری، ابررسانایی و ساختار الکترونیکی مناسب برای کاربردهای والترونیک، علاقه چشمگیری به ساختارهای دو بعدی و ترانزیشن متال دیکلکوژناید ها (TMD) دیده شده است. نئوبیوم نیتروژن یک نیتريد مهم فلز واسطه (TMN) است که اغلب در زمینه ابررسانایی ساختار کپه ایی سنگ نمک نئوبیوم نیتروژن مورد بحث قرار می گیرد. ساختار NbN می تواند به صورت تک لایه های دو بعدی، در ساختار مستطیلی (s-NbN) و شش گوشه (h-NbN) وجود داشته باشد که با صفحات [100] و [111] ساختار کپه ایی سنگ نمک آن مرتبط است. به تازگی نشان داده شده است که تک لایه نئوبیوم نیتروژن با ساختار شش گوشه یک ماده پیزوالکتریک و فروالکتریک مناسب است [1]. در این مطالعه، جذب بر روی فاز شش گوشه ساختار بررسی شده است. این فاز 2 اتم در یاخته واحد خود دارند. ثابت شبکه 3.16 Å محاسبه شد که با نتایج نظری در توافق است [4].

محاسبات مربوط به ویژگی های الکترونیکی و فرایند جذب بر مبنای نظریه تابعی چگالی (DFT) با بهره گیری از تابعی PBE و شیب گرادین تعمیم یافته (GGA) با قطع انرژی 150 Ha انجام شده است. برای تقسیم بندی منطقه اول بریلون در تمامی محاسبات از تعداد نقاط همگرایی 25x25x1 و برای بررسی چگالی حالت ها از نقاط 28x28x1، در شبکه وارون استفاده کردیم و از آنجا که ساختار دو بعدی است، ثابت شبکه در راستای Z را 20 آنگستروم در نظر گرفتیم. بهینه سازی با شرط همگرایی نیروی فایمن و تنش، به ترتیب برابر با 0.001 eV/Å و 0.001 GPa انجام شد.

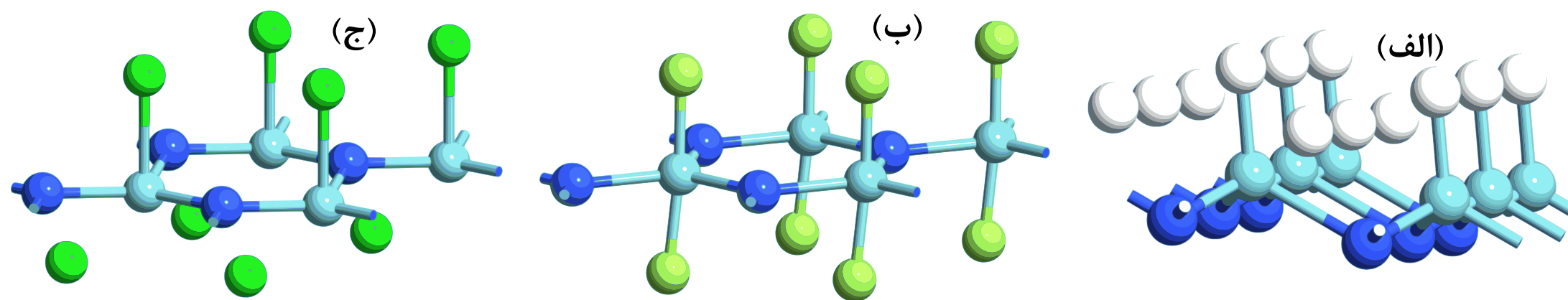
پیکر بندی های اتمی متفاوتی (Top-like, chair-like, boat-like A-line, Z-line, ...) برای جذب اتم خارجی توسط نئوبیوم نیتروژن وجود دارد. در ادامه دو حالت boat like و chair like بررسی شده است. در حالت boat-like اتمهای خارجی در یک طرف ساختار و در حالت chair-like اتم ها در دو طرف ساختار به صورت یک در میان قرار میگیرند [3]. بررسی پایداری شبکه و حالت ترجیحی ساختار در دو حالت boat-like و chair-like، از طریق محاسبه انرژی جذب مطابق رابطه 1 امکان پذیر است:

$$E_{adsorption} = E(h-NbN+X) - E(h-NbN) - nE(X)$$

در رابطه فوق  $E(h-NbN+X)$  بیانگر انرژی کل ساختار پس از جذب اتم خارجی،  $E(h-NbN)$  انرژی کل ساختار، و  $E(X)$  انرژی اتم خارجی در حالت قطبش اسپینی است [4]. انرژی جذب، مقدار انرژی لازم برای اتصال اتم خارجی به ساختار است؛ هر چه مقادیر بدست آمده از رابطه 1 کمتر باشد؛ ساختار تمایل بیشتری به جذب آن اتم دارد؛ در نتیجه پایداری بیشتر می شود. با محاسبه انرژی جذب، پیکربندی پایدار برای جذب هیدروژن، حالت boat و برای فلور و کلر حالت chair در نظر گرفته شد. در صورتی که انرژی جذب بدست آمده از رابطه 1 دارای علامت جبری منفی باشد، فراینده گرماده و خود به خودی و در غیر این صورت گرماگیر و غیر خود به خودی است. بنابراین مطابق جدول 1 جذب H, F و Cl هر سه فرایندی گرماده و خود به خودی است.

Absorption energy (ev)	h-NbN+H	h-NbN+F	h-NbN+Cl
Chair-like	-4,22	-10,66	-7,23
Boat-like	-5,33	-9,26	-4,87

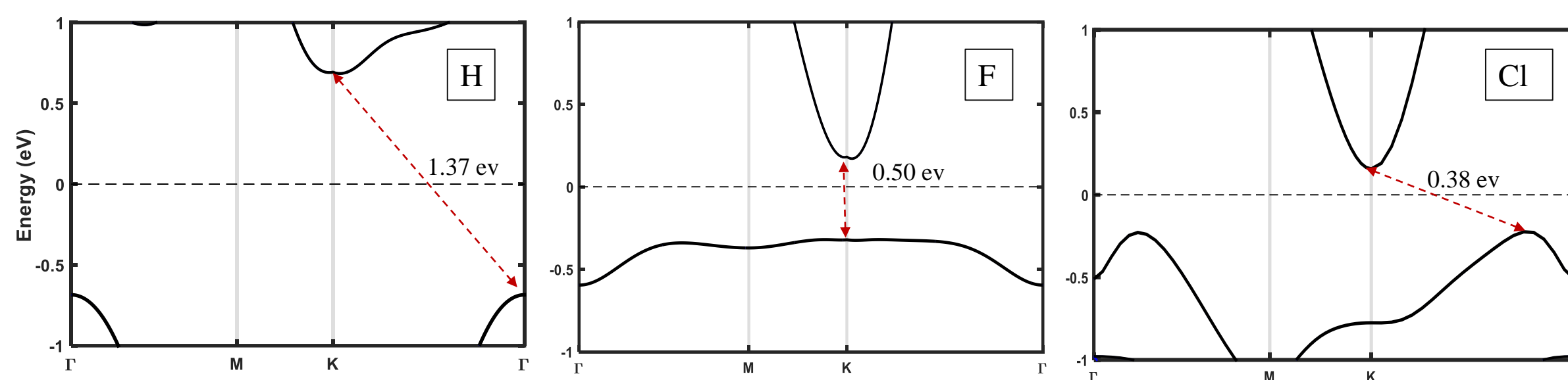
در حالت boat مطابق شکل 1(الف) پس از جذب اتم هیدروژن، طول پیوند بین اتم ها کاهش یافته و پیوند نیتروژن-هیدروژن شکسته میشود. بطوریکه اتم های نیتروژن هیچ تمایلی به جذب هیدروژن ندارند و فقط اتم های هیدروژنی که در موقعیت بالا (Top) اتم نئوبیوم قرار گرفته اند با این اتم اتصال ایجاد کرده اند. در واقع جذب 50 درصد رخ داده است. برای حالت chair، شکل 1(ب) در جذب فلور، اتم نیتروژن اتصالی با فلور ایجاد نمی کند و هر دو اتم فلور بر روی نئوبیوم جذب می شوند این در حالی است که کلر تنها توسط اتم نئوبیوم در راستای +Z جذب شده است شکل 1(ج). محاسبات مربوط به چگالی الکترونی (ED) و تابع جایگزیدگی (ELF) نشان داد، پیوند بین نئوبیوم و فلور تقریباً از نوع یونی و پیوند نئوبیوم-هیدروژن و کلر تقریباً ماهیت یونی کوالانسی دارد



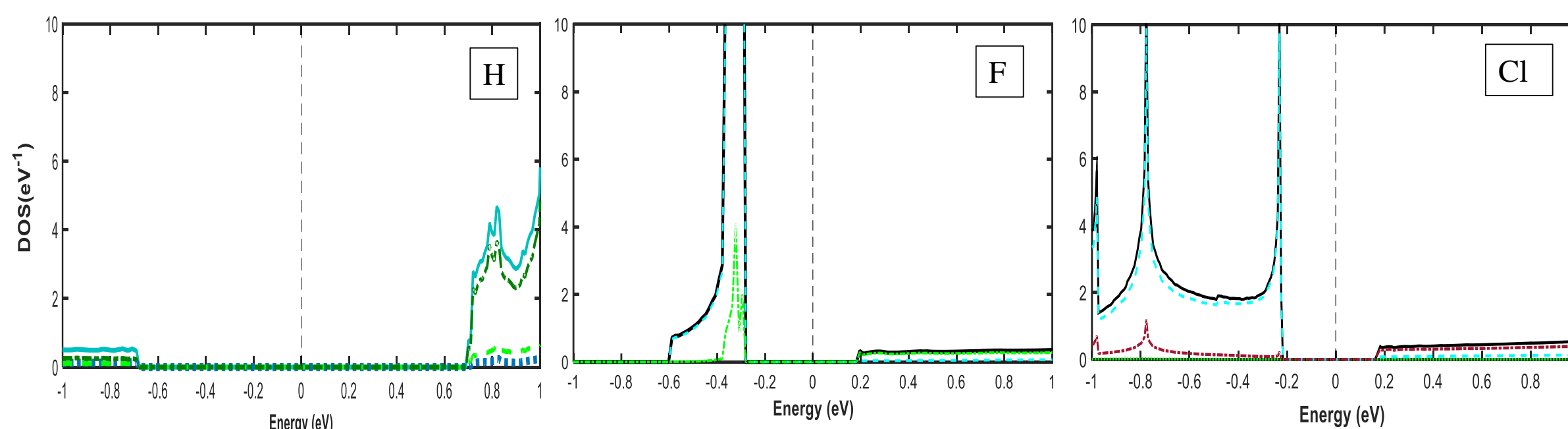
شکل 1: الف) ساختار اتمی 2x3 تکرار شده پس از بهینه سازی و جذب اتم هیدروژن در راستای y-z (ب) جذب فلور (ج) جذب کلر. هر یک از ساختارها 4 اتم در یاخته واحد خود دارد. اتم H, F, و Cl به ترتیب با گوهای سفید، سبز کم رنگ و پر رنگ نشان داده شده اند.

### خواص الکترونی

برای مطالعه خواص الکترونی ساختار h-NbN نمودار ساختار نواری و چگالی حالت ها را بعد از جذب بررسی کردیم. شکل 2 ساختار نواری و شکل 3 چگالی حالت ها (DOS) را بعد از جذب در امتداد نقاط با تقارن بالا  $\Gamma$  M K  $\Gamma$  نشان می دهد. برای جذب هیدروژن و کلر گاف غیر مستقیم و برای جذب فلور گاف مستقیم دیده میشود. همانطور که مشاهده می کنیم با افزایش وزن اتم جذب شده، مقدار گاف نواری کاهش می یابد. از آنجا که نوار ظرفیت و رسانش در اطراف تراز فرمی یکدیگر را قطع نکردند، ساختار همچنان نیمه رساناست شکل 2(3 و 2) ولی با توجه به گاف گسترده ایی که در جذب هیدروژن وجود دارد، از خواص نیمه هادی بودن آن کاسته می شود. در جذب فلور با توجه به تقریباً صاف بودن ساختار نوار ظرفیت، می توان ادعا نمود؛ حفره های جایگزیده و به علت نوار سهموی رسانش، الکترون های آزاد داریم. در جذب کلر این جایگزیدگی در نوار ظرفیت مشاهده نمی گردد. چگالی حالت های مربوط به جذب F و Cl ناشی از اوربیتال p و در جذب هیدروژن ناشی از اوربیتال d است (شکل 3).



شکل 2: ساختار نواری پس از جذب و مشاهده گاف نواری در اطراف تراز فرمی



شکل 3: چگالی حالت ها پس از جذب ناشی از اوربیتال های اتمی. اوربیتال d در جذب H به رنگ سبز پر رنگ و اوربیتال p در جذب F و Cl به رنگ آبی روشن است.

### نتیجه گیری:

با محاسبه انرژی جذب حالت ترجیحی ساختار در دو حالت boat-like و chair-like بدست می آید و با توجه به مقدار این انرژی، جذب H, F و Cl فرایندی خود به خودی و گرماده گزارش شد. مشاهدات حاکی از این است که بعد از جذب برای هر سه نوع اتم، ساختار دچار تغییر گاف می شود ولی همچنان نیمه رسانا باقی می ماند. بنابراین می توان دریافت که فرایند جذب یکی از روش های مناسب و ساده برای تغییر خواص الکترونیکی ساختار است بطوری که بسته به موارد مختلف مطلوب ما باشد.

1. Anand, S., K. Thekkepat, and U.V. Waghmare, *Two-dimensional rectangular and honeycomb lattices of NbN: emergence of piezoelectric and photocatalytic properties at nanoscale* Nano letters, 2016. **16**(1): p. 126-131.

2. Rong, W., X. Ming-Sheng, and P. Xiao-Dong, *Chemical modification of silicene*. Chinese Physics B, 2015. **24**(8): p. 086807.

3. Reshak, A. and S. Auluck, *Electronic and optical properties of chair-like and boat-like graphene*. RSC advances, 2014. **4**(70): p. 37411-37418.

4. Grimme, S., *Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections*. Journal of computational chemistry, 2004. **25**(12): p. 1463-1473.