

اثر جذب سطحی نانو لایه h-BN روی خواص ساختاری و الکترونی

تک‌لایه WS₂ با استفاده از اصول اولیه

سید فردین تقی‌زاده^{1*}، زهرا قاسمی مجد¹، پیمان امیری²، بهروز واتقی¹

¹گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه یاسوج، یاسوج، ایران

²گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران، اهواز، ایران

دریافت: 1396/08/03 ویرایش نهائی: 1397/04/30 پذیرش: 1397/07/30

چکیده

جذب تک‌لایه h-BN بر روی نانولایه WS₂ در چارچوب نظریه تابع چگالی و با استفاده از کد محاسباتی کوآنتوم اسپرسو بررسی شده است. محاسبات با تابع‌های تبدیلی-همبستگی شامل GGA, LDA و با استفاده از دو رهیافت نیمه تجربی و ابتدا به‌ساکن با به‌کارگیری تابع‌های DFT-D2، vdW-DF2 و vdW-DF2B86R صورت گرفته تا کارایی تابع‌های مختلف برای پیش‌بینی انرژی جذب، مکانیسم جذب و فاصله جذب بین دو لایه h-BN و WS₂ بررسی شوند. به‌منظور اعمال برهم‌کنش و اندروالس تصحیح نیروی پراکندگی دور برد در دو رهیافت نیمه تجربی و ابتدا به‌ساکن بررسی شده است و به‌نظر می‌رسد که تقریب vdW-DF2B86R مناسب‌ترین تابع باشد. هر دو رهیافت ابتدا به‌ساکن و نیمه تجربی جذب فیزیکی بدون انتقال بار خالص بین دو صفحه h-BN و WS₂ را پیش‌بینی می‌کنند. همچنین خواص الکترونی، ساختاری و چگالی حالت‌ها برای ترکیب نامتجانس WS₂/h-BN بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهد که سامانه مرکب ساختاری با گاف مستقیم در نقطه K دارد که از نقطه نظر تجربی نیز مورد تأیید می‌باشد.

کلیدواژه‌گان: نظریه تابعی چگالی، نیتريد بور، دی سولفید تنگستن، ساختار الکترونی، جذب فیزیکی، برهم‌کنش و اندروالس

مقدمه

[5-7] و مکانیکی به‌آسانی لایه‌نشانی می‌شوند زیرا لایه‌های مجاور در ساختار حجمی با نیروی ضعیف و اندروالس به یکدیگر متصل هستند [4-2]. فرمول خانواده ترکیبات TMD به صورت MX₂ هستند که M فلز واسطه و X کالکوژن می‌باشد از بین این ترکیبات MoS₂ و WS₂ مهم‌ترین آنها می‌باشد. در این ترکیبات اتم‌های درون یک لایه با نیروهای قوی کووالانسی به یکدیگر متصل هستند که منجر به پایداری شیمیایی و گرمایی آنها می‌شود. در اکثر ترکیبات TMD همچون WS₂ هم در تجربه و هم در تئوری

با معرفی گرافن در سال 2004 به‌عنوان نازک‌ترین نانوساختاری دو بعدی مطالعات فراوانی روی نانو مواد دو بعدی به‌خاطر خواص غیرمعمولی آنها انجام شده است [1]. دی‌کالکوژن‌های عناصر واسطه¹ (TMD) و هگزآگونال نیتريد بور (h-BN) از دسته نانو مواد دو بعدی می‌باشند که به‌خاطر خواص‌شان کاربردهای گسترده‌ای در وسایل نانو الکتريکی دارند [5-2]. فاکتور مهم دیگر که می‌توان به آن اشاره کرد این نانو مواد توسط روش‌هایی نظیر رسوب بخار شیمیایی² (CVD)

* نویسنده مسئول: Taghizadeh@yu.ac.ir

¹ Transition Metal Dichalcogenide

² Chemical Vapor Deposition

مشاهده شده است که در گذار حالت انبوه به نانولایه، گاف غیرمستقیم به گاف مستقیم تبدیل می‌شود [8-11] و [۴،۶]. این خاصیت و دیگر خواص مکانیکی، اپتیکی و الکترونیکی این دسته مواد کاربردها را در اپتیک و الکترونیک افزایش می‌دهد [12،13].

برهم‌کنش قوی اسپین-مدار در تک‌لایه TMD و همین‌طور جفت‌شدگی اسپین و دره¹ باعث به‌کارگیری این دسته مواد در دستگاه‌های اسپینترونیک می‌شود که این اثر هم به‌صورت تئوری و هم به‌صورت آزمایشگاهی نشان داده شده است.

در سال‌های اخیر تحقیقات فزونی در مورد MoS_2 از خانواده TMDها، نسبت به بقیه صورت گرفته است در صورتی که WS_2 می‌تواند انتخاب بهتری برای کاربردهای نانوالکترونیک و اپتوالکترونیک باشد. همان‌طور که قبلاً اشاره کردیم تک‌لایه WS_2 دارای گاف مستقیم در فرکانس مرئی است و یک شاخص ضروری برای ترانزیستور اثر میدان می‌باشد علاوه بر این دارای خواص دیگری چون پایداری گرمایی بالا و نداشتن پیوند آویزان می‌باشد که موجب می‌شود گزینه مناسبی برای کاربردهای الکترونیکی و اپتیکی شود [14]. علی‌رغم همه این مزایا تحرک‌پذیری کم حامل‌های بار WS_2 و از نظر الکتریکی تأثیر پذیر نسبت به محیط اطراف مواعی را بر سر راه ساخت دستگاه‌های الکترونیکی ایجاد می‌کند که لازم است برای گسترش کاربردهای WS_2 کیفیت بهبود یابد. یکی از بهترین روش‌ها استفاده از لایه‌های پوشش دهنده و یا زیر لایه است که فقط اثر حفاظتی دارد و ویژگی‌های فیزیکی نمونه را تغییر ندهد. نینگ² و همکاران در تحقیقات خود متوجه شدند که ساختارهای نامتجانس و اندروالس می‌توانند خواص فیزیکی نمونه را بهبود ببخشند [15].

مطالعات تجربی نیز بیانگر این است که زیر لایه h-BN در خانواده TMD نسبت به سایر زیر لایه‌های متداول همانند SiO_2 کارایی بهتری دارد، از جمله اینکه تحرک پذیری حامل‌های بار افزایش می‌یابد [۱۶،۱۷].

هگزگونال نیتريد بور (h-BN) ساختار لانه زنبوری شبیه گرافن دارد که به گرافن سفید مشهور است. h-BN با پهنای گاف بزرگ در حدود 5 الکترون‌ولت [17-19] برخلاف گرافن با گاف نواری صفر [20] عایق الکتریکی می‌باشد. نانو صفحه‌های h-BN خواص یکتایی چون سطح صاف و قابل انعطاف، لایه نازک، استحکام مکانیکی بالا و پایداری شیمیایی و گرمایی بالایی دارند [2]. در نتیجه این خواص و دیگر خواصی که h-BN دارد کاربردهای گوناگون در اپتیک، الکترونیک، نیم‌رسانای انعطاف پذیر و مواد خود تمیز شونده دارد [23،24]. به هر حال، ترکیب لایه‌های h-BN با دیگر مواد دو بعدی نظیر گرافن و TMDها، ساختارهای نامتجانس و اندروالس با خواص جدید می‌سازد و این موضوعی است که علاقه‌مندان زیادی را در حوزه کارهای تجربی و نظری به‌خود جلب کرده است [25،۲۶]. هوانگ³ و همکاران خواص الکترونی و ساختاری نانولایه‌های نامتجانس MoS_2 بر روی لایه h-BN را با استفاده از نظریه تابعی چگالی بررسی کرده‌اند [19]. در آزمایشگاه نیز رشد TMDها همچون WS_2 بر روی زیر لایه‌های متفاوت بررسی و مشاهده شده است که h-BN می‌تواند یک محیط ایده‌آل برای رشد WS_2 باشد [۱۷،۱۶ و 27].

در اینجا این ایده را به‌صورت تئوری با استفاده از محاسبات اصول اولیه بررسی می‌کنیم.

امروزه، نظریه تابعی چگالی⁴ (DFT) با تقریب‌های معمول تابع تبادل همبستگی همچون تقریب چگالی

³ Huang⁴ Density Functional Theory¹ valley² Ning

در رهیافت دوم، تصحیحات غیرموضعی در انرژی کل از محاسبات ابتدا به ساکن به فرم زیر در نظر گرفته می‌شود [35]:

$$E_c^{nl} = \int d^3r \int d^3r' n(r)\phi(r,r')n(r') \quad 4$$

$$E_{xc} = E_x^{GGA} + E_c^{LDA} + E_c^{nl} \quad 5$$

در این مقاله خواص الکترونی و ساختاری WS₂ بر روی لایه h-BN را بررسی می‌کنیم. در این کار توجه اصلی ما به برهم‌کنش بین نانولایه WS₂ با نانولایه h-BN است. در ابتدا کارایی تابع‌های مختلف تبدیلی-همبستگی برای پیش‌بینی انرژی جذب و فاصله تعادلی سامانه مرکب را بررسی کرده‌ایم. سپس، ساختار نواری و چگالی حالت‌های کل سامانه نامتجانس را محاسبه کرده‌ایم.

روش محاسباتی

شبیه‌سازی نانولایه‌های WS₂ و h-BN با استفاده از بسته محاسباتی کوانتوم اسپرسو [28] انجام شده که در چارچوب نظریه تابعی چگالی و بسط تابع موج الکترون‌های ظرفیت بر اساس امواج تخت می‌باشد.

به‌منظور در نظر گرفتن اثرات برهم‌کنش واندروالس از دو رهیافت ابتدا به ساکن و نیمه‌تجربی استفاده شده است. در رهیافت نیمه‌تجربی برای اعمال تصحیح غیرموضعی از تقریب DF2-DF استفاده شده است [29]. در رهیافت ابتدا به ساکن نیز تابع‌های واندروالس vdW-DF2 و vdW-DF2B86R به کار برده شده است [30 و 31]. برای جلوگیری از برهم‌کنش بین لایه‌ها خلاء در حدود 20 انگستروم در نظر گرفته شده است. اثر برهم‌کنش اسپین-مدار در ترکیبات که دارای عنصر یا عناصر سنگین می‌باشند مهم می‌باشد. اعمال همزمان دو اثر اسپین-مدار و تصحیح واندروالس ابتدا به ساکن در برنامه کوانتوم اسپرسو امکان‌پذیر

موضعی (LDA) و تقریب شیب تعمیم‌یافته (GGA) قادر به توصیف برهم‌کنش دقیق بین اتم‌هایی که جدا از یکدیگر در دو لایه قرار دارند، نمی‌باشد. بنابراین برای به‌دست آوردن انرژی و سایر خواص فیزیکی سامانه‌های لایه‌ای احتیاج داریم که علاوه بر اعمال نیروی قوی پیوندی، نیروی ضعیف واندروالس را نیز اعمال کنیم. هر چند نتایج LDA به‌صورت کاملاً اتفافی تا حدودی با نتایج تجربی در توافق است و گزارش شده است که LDA در پیش‌بینی خواص حالت پایه همچون انرژی بستگی و فاصله بین اتمی نسبتاً صحیح عمل می‌کند [32، 33] و لذا اعمال تصحیحات دور برد را برای تابع‌های GGA اعمال می‌کنیم.

در محاسبات DFT سهم پراکندگی دور برد توسط دو رهیافت نیمه‌تجربی و ابتدا به ساکن اعمال می‌شود. در رهیافت نیمه‌تجربی تصحیح انرژی تجربی E_{dis} با اضافه کردن مقدار انرژی به‌دست آمده از حل خودسازگار E_{DFT} با استفاده از رابطه زیر به‌دست می‌آید [34]:

$$E_{DFT-D} = E_{DFT} + E_{dis} \quad 1$$

که E_{dis} از رابطه زیر به‌دست می‌آید:

$$E_{dis} = -s_6 \sum_{i=1}^{N_{at}-1} \sum_{j=i+1}^{N_{at}} \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{dmp}(R_{ij}) \quad 2$$

s₆ یک ثابت جهانی است و C₆^{ij}، N_{at} و R_{ij} به ترتیب تعداد اتم‌ها در سامانه، ضریب پراکندگی برای جفت اتم ij و فاصله بین اتمی می‌باشند. برای اجتناب از تکنیکی تابع میرایی f_{dmp} به‌صورت زیر تعریف می‌شود و در آن R₀ جمع شعاع‌های واندروالس است [29 و 34].

$$f_{dmp}(R) = \frac{1}{1 + e^{-\alpha(R/R_0 - 1)}} \quad 3$$

بحث و نتیجه گیری

در جدول 1 خواص الکترونی و ساختاری محاسبه شده توسط تابع‌های مختلف آورده شده است. d_{eq} ، فاصله جذب تعادلی بین لایه‌های WS_2 و h-BN می‌باشد. E_{gap} مقدار گاف انرژی را می‌دهد و E_{ads} معرف انرژی جذب است که توسط رابطه زیر برای ساختار دولایه‌ای نامتجانس تعریف می‌شود:

$$6 \quad E_{ads} = E_{BN-WS_2} - E_{BN} - E_{WS_2}$$

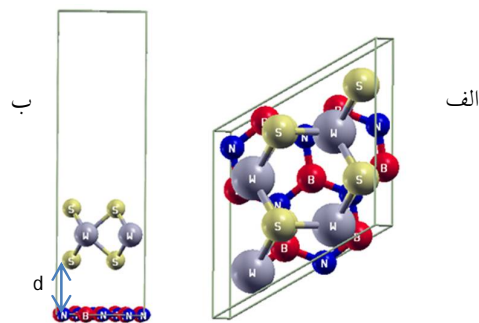
در رابطه بالا E_{BN} و E_{WS_2} به ترتیب انرژی کل سامانه‌های منزوی h-BN و WS_2 می‌باشند و E_{BN-WS_2} نیز انرژی کل سامانه‌های مرکب از دولایه می‌باشد. جدول 1. d_{eq} فاصله جذب تعادلی برحسب انگسترم، E_{gap} گاف انرژی و E_{ads} مینیمم انرژی جذب WS_2 بر روی لایه h-BN می‌باشد. واحد انرژی در تمام قسمت‌ها الکترون‌ولت می‌باشد. نتایج حاصل شش تقریب مختلف الف: LDA، ب: LDA+SOC، ج: PW91 د: نیمه تجربی ه: دو تابع از روش ابتدا به ساکن.

Functional	WS ₂ on h-BN		
	d_{eq}	E_{gap}	E_{ads}
LDA	3,18	1,72	-0,510
LDA+SOC	3,18	1,40	-0,3167
PW91	-	-	0,228
DFT-D2	3,20	1,80	-0,866
vdW-DF2	3,52	1,46	-0,598
vdW-DF2B86R	3,40	1,65	-0,658

انرژی و هندسه جذب

امروزه، نظریه تابعی چگالی² (DFT) با تقریب‌های معمول تابع تبدلی همبستگی همچون تقریب چگالی موضعی (LDA) و تقریب شیب تعمیم‌یافته (GGA) قادر به توصیف برهم‌کنش دقیق بین اتم‌هایی که جدا از

نیست. از این رو این اثر در تقریب LDA بدون اثر واندروالس در نظر گرفته شده است. بعد از انجام تست‌های همگرایی ثابت شبکه بهینه ساختار WS_2 و h-BN به ترتیب $2/50 \text{ \AA}$ و $3/18 \text{ \AA}$ به دست آمده است. از آنجایی که ثابت شبکه WS_2 بزرگتر از h-BN است. جهت ایجاد ابرسلول مناسب، شبکه $2 \times 2 \times 1$ از اتم‌های WS_2 که شامل 4 اتم W و 8 اتم S می‌باشد به همراه شبکه‌ای $1 \times 1 \times \sqrt{7} \times \sqrt{7}$ از اتم‌های h-BN که شامل 7 اتم B و 7 اتم N می‌باشد در نظر گرفته شده است. در نتیجه ثابت شبکه WS_2 بدون تغییر می‌ماند و عدم تطابق ثابت شبکه h-BN تنها 4 درصد می‌شود که قابل صرف نظر کردن می‌باشد. ساختار تعادلی به دست آمده از ترکیب دو لایه نامتجانس در شکل 1 آمده است. برای به دست آوردن انرژی جذب، محاسبات خود سازگار برای تمام حالت‌های تک‌لایه و مرکب در ابر سلول یکسان انجام شده است. مقدار انرژی قطع بسامد توابع موج تخت الکترون‌های ظرفیت 100 ریدبرگ در نظر گرفته شده است. نمونه برداری از منطقه اول بریلوئن با توزیع یکنواخت $1 \times 1 \times 9 \times 9$ به روش مونخورست-پک¹ صورت گرفته است. از آنجایی که هر دو ترکیب غیرمغناطیسی می‌باشند محاسبات بدون نظر گرفتن محاسبات اسپین پلاریزه انجام شده است.



شکل 1. نما از الف: بالا و ب: جانبی ساختار نامتجانس WS_2/h -BN.

² Density Functional Theory

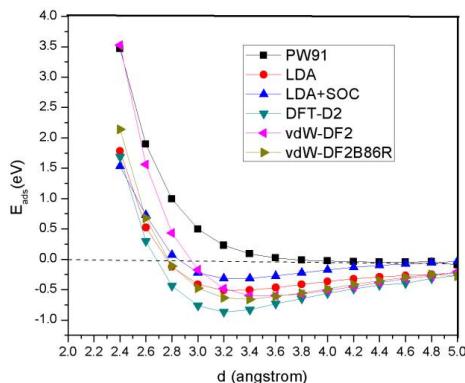
¹ Monkhorst-pack

در رهیافت دوم، تصحیحات غیرموضعی در انرژی کل از محاسبات ابتدا به‌ساکن به‌فرم زیر در نظر گرفته می‌شود [35]:

$$E_c^{nl} = \int d^3r \int d^3r' n(r) \phi(r, r') n(r') \quad 4$$

$$E_{xc} = E_x^{GGA} + E_c^{LDA} + E_c^{nl} \quad 5$$

از آنجایی که برهم‌کنش واندروالس بین اتم‌ها نقش مهمی در تعیین خواص ساختاری و الکترونی سامانه‌های با لایه‌های جدا از هم دارد، ما توجه خود را به انرژی جذب به‌عنوان تابعی از فاصله بین لایه‌های WS₂ و h-BN معطوف می‌کنیم انرژی جذب برحسب فاصله جدایی توسط تابع‌های مختلف LDA, GGA و vdW در شکل 2 آورده شده است.



شکل 2 انرژی جذب WS₂/h-BN تابعی از فاصله جدایی d به‌دست آمده توسط تابع‌های مختلف LDA, GGA, DFT-D2 و دو تابع از تابع‌های vdW.

کمینه انرژی جذب، فاصله جذب و گاف انرژی به‌دست آمده در جدول 1 آورده شده است. بر طبق انرژی‌های جذب تقریب GGA جذبی بین لایه‌ها نشان نمی‌دهد. همان‌طور که بیشتر در مقدمه توضیح داده شده بود انتظار می‌رفت که این نتیجه به‌دست آید. هر دو تقریب LDA و vdW رفتار فیزیکی مشابهی را تداعی می‌کنند با توجه به مقادیر انرژی جذب نسبتاً کوچک و فاصله جذب تعادلی بین لایه‌های نسبتاً بزرگ در حدود 3/4 Å

یکدیگر در دو لایه قرار دارند، نمی‌باشد. بنابراین برای به‌دست آوردن انرژی و سایر خواص فیزیکی سامانه‌های لایه‌ای احتیاج داریم که علاوه بر اعمال نیروی قوی پیوندی، نیروی ضعیف واندروالس را نیز اعمال کنیم. هر چند نتایج LDA به‌صورت کاملاً اتفافی تا حدودی با نتایج تجربی در توافق است و گزارش شده است که LDA در پیش‌بینی خواص حالت پایه همچون انرژی بستگی و فاصله بین اتمی نسبتاً صحیح عمل می‌کند [32 و 33] و لذا اعمال تصحیحات دور برد را برای تابع‌های GGA اعمال می‌کنیم.

در محاسبات DFT سهم پراکندگی دور برد توسط دو رهیافت نیمه‌تجربی و ابتدا به‌ساکن اعمال می‌شود. در رهیافت نیمه‌تجربی تصحیح انرژی تجربی E_{dis} با اضافه کردن مقدار انرژی به‌دست آمده از حل خودسازگار EDFT با استفاده از رابطه زیر به‌دست می‌آید [34]:

$$E_{DFT-D} = E_{DFT} + E_{dis} \quad 1$$

که E_{dis} از رابطه زیر به‌دست می‌آید:

$$E_{dis} = -s_6 \sum_{i=1}^{N_{at}-1} \sum_{j=i+1}^{N_{at}} \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{dmp}(R_{ij}) \quad 2$$

s₆ یک ثابت جهانی است و N_{at}, C₆^{ij} و R_{ij} به ترتیب تعداد اتم‌ها در سامانه، ضریب پراکندگی برای جفت اتم ij و فاصله بین اتمی می‌باشند. برای اجتناب از تکنیکی تابع میرایی f_{dmp} به‌صورت زیر تعریف می‌شود و در آن R₀ جمع شعاع‌های واندروالس است [29 و 34].

$$f_{dmp}(R) = \frac{1}{1 + e^{-\alpha(R/R_0 - 1)}} \quad 3$$

را به خوبی پیش بینی نمی کند هر چند که از تقریب شیب تعمیم یافته خیلی بهتر عمل می کند، در حالی که تصحیح واندروالس در تقریب vdW-DF2B86R پیش بینی قابل قبولی برای هردو پارامتر انرژی جذب و فاصله بین لایه ها دارد. در ساختار نامتجانس WS₂/h-BN بر مبنای تابع vdW-DF2B86R انرژی جذب و فاصله جذب به ترتیب 0/658- الکترون ولت و 3/40 انگسترم می باشند.

بر طبق اندازه گیری های اپتیکی گاف نواری لایه WS₂ که روی زیر لایه h-BN رشد داده شده است از نوع مستقیم و برابر با 2/01 الکترون ولت است [41و40]. بنابراین h-BN با گاف نواری پهن اثر ضعیفی روی ساختار تک لایه WS₂ دارد. گاف انرژی ساختار نامتجانس WS₂/h-BN برابر با گاف انرژی تک لایه WS₂ می باشد. از طرفی انرژی گاف به دست آمده از تابع vdW-DF2B86R نزدیک به انرژی گاف تک لایه WS₂ می باشد که نشان دهنده یک برهم کنش ضعیف بین دو لایه WS₂ و h-BN می باشد. در نهایت، بنا بر دلایل ذکر شده vdW-DF2B86R بهترین تابع برای بررسی خواص الکترونی ساختار نامتجانس مورد مطالعه در این مقاله می باشد.

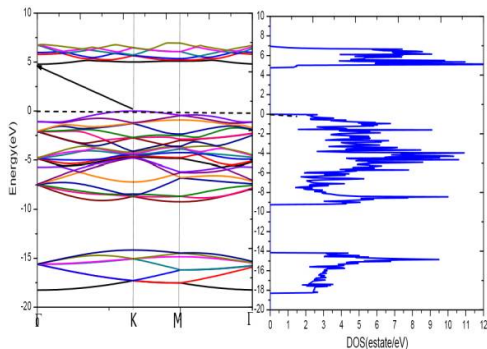
ساختار الکترونی و چگالی حالتها

برای به دست آوردن خواص الکترونی ساختار نامتجانس از بین ساختارهای متفاوتی که می توان تشکیل داد پایدارترین ساختار را انتخاب کرده ایم که این ساختار در شکل 1 الف و ب نشان داده شده است [19]. این ساختار به گونه ای است که اتم های B در وسط حلقه S-W-S قرار گرفته اند و اتم های S نیز در وسط پیوند BN قرار دارند. بر مبنای ساختار بهینه فاصله بین لایه ها 3/4 انگسترم و متوسط طول پیوند

در این دو رهیافت، جذب از نوع فیزیکی می باشد. این موفقیت تقریب LDA کاملاً تصادفی است و انتظار می رفت که با وجود جای گزیده بودن این تابع نتایج بدتری نسبت به GGA داشته باشد. بایستی توجه شود که در همه تقریب های ذکر شده وقتی فاصله بین لایه ها کمتر از فاصله تعادلی می شود، مقادیر مثبتی از انرژی جذب به دست می آید که نشان دهنده دافعه بین اتم های دو لایه می باشد که ناشی از اصل طرد پائولی می باشد. بعد از بهینه سازی ساختار، هندسه جذب با توجه به فاصله تعادلی بین دو لایه WS₂ و h-BN بررسی شده است. همان طور که از جدول 1 مشاهده می شود تصحیحات واندروالس ابتدا به ساکن فاصله بین لایه ها را بزرگتر از تقریب های چگالی موضعی و نیمه تجربی پیش بینی می کند. علاوه بر این، بین دو تابع واندروالس، تابع vdW-DF2 مقادیر بزرگتری از فاصله بین لایه ای را پیش بینی می کند. مطالعات قبلی با تابع vdW مقادیر فاصله بین لایه سامانه TMD/BN را در حدود 3/42 انگسترم پیش بینی کرده اند [19] که این مقدار نزدیک به مقدار پیش بینی شده توسط تابع vdW-DF2B86R می باشد. از این رو به نظر می رسد که تابع vdW-DF2B86R پیش بینی بهتری برای فاصله بین لایه ای دارد. با توجه به بررسی های به عمل آمده توسط دیگران نیز نشان داده شده است که تابع vdW-DF در توصیف فاصله بین لایه ها و مولکول ها روی صفحات به درستی عمل نمی کند [32و36].

بر طبق بررسی های ما، تقریب شیب تعمیم یافته قادر به توصیف مکانیسم جذب نیست در صورتی که موفقیت تقریب چگالی موضعی در توصیف برهم کنش بین لایه ها کاملاً تصادفی است. بنابراین در تقریب LDA احتیاجی به اعمال تصحیحات واندروالس نمی باشد. تصحیح DFT-D2 که از تقریب های مربوط به روش نیمه تجربی است مقادیر انرژی جذب و فاصله جذب

نتایج حاصل از این تحقیق نشان می‌دهد که h-BN عایق با گاف غیر مستقیم است. VBM و CBM به ترتیب در نقاط K و Γ قرار گرفته‌اند.



شکل 4. چگالی حالت‌ها و ساختار نواری تک‌لایه h-BN در تقریب vdW-DF2B86R.

وجود هیبریداسیون نسبتاً یونی sp^2 در پیوند B-N و عدم وجود تقارن وارونی منجر به این می‌شود که h-BN تبدیل به عایق با گاف بزرگ بشود برخلاف گرافن که گاف انرژی آن صفر است. مقدار این گاف در نمودار چگالی حالت‌ها نیز دیده می‌شود. هر دو تابع LDA و GGA گاف را غیر مستقیم پیش‌بینی می‌کنند ولی مقدار گاف در تقریب GGA بزرگتر می‌باشد.

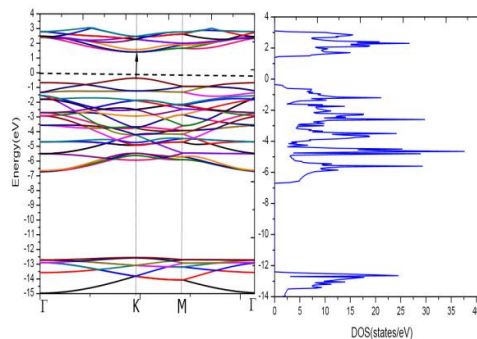
جدول 2. مقادیر گاف انرژی تک‌لایه WS₂ و h-BN.

	E _{gap} (eV)			Exp
	LD A	GG A	Ref	
WS ₂	1,70	1,77	1,659[9], 1,82[8]	1,95[11], 2,05[10]
h-BN	4,60	4,78	4,64[19], 4,71[20]	5,95[42]

در ادامه ساختار الکترونی WS₂ در حضور زیر لایه h-BN بررسی می‌شود. تقریب مورد استفاده در این قسمت همان‌طور که قبلاً اشاره شد vdW-DF2B86R می‌باشد. از آنجایی که مکانیزم پیوند بین دو لایه به علت

برای R_{B-N} و R_{W-S} به ترتیب 1/39 و 2/45 انگستریم می‌باشد.

برای شناسایی تغییرات در سامانه مرکب نسبت به WS₂ منزوی، ساختار نواری و چگالی حالت‌های تک‌لایه WS₂، تک‌لایه h-BN و سامانه مرکب شامل نانولایه WS₂ جذب سطحی شده بر روی نانولایه h-BN را محاسبه کرده‌ایم. ساختار نواری و چگالی حالت‌های کل تک‌لایه WS₂ و h-BN در شکل 3 و 4 به ترتیب آورده شده است. در تمام شکل‌ها تراز انرژی فرمی در صفر قرار داده شده است. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که تک‌لایه WS₂ نیم‌رسانا است که در آن گاف مستقیم و مقدار گاف برابر با 1/7 الکترون‌ولت است. به عبارت دیگر در گاف مستقیم WS₂ ماکزیمم نوار ظرفیت³ (VBM) و مینیمم نوار رسانش⁴ (CBM) در نقطه تقارنی K قرار دارند که با نتایج تجربی و نظری دیگران توافق دارد [39-41 و 8-10]. نمودار چگالی حالت‌های کل نیز مقدار گاف به دست آمده را تأیید می‌کند. ولی از روی نمودار چگالی حالت‌ها نوع گاف به دست نمی‌آید. مقدار انرژی گاف به دست آمده در دو تقریب LDA و GGA برای هر دو لایه WS₂ و h-BN در جدول 2 آورده شده است.



شکل 3. چگالی حالت‌ها و ساختار نواری تک‌لایه WS₂ در تقریب vdW-DF2B86R.

⁴ Conduction Band minimum

³ Valance Band Maximum

نزدیک به نوار رسانش و ظرفیت مربوط به اربیتال d اتم W می باشد.

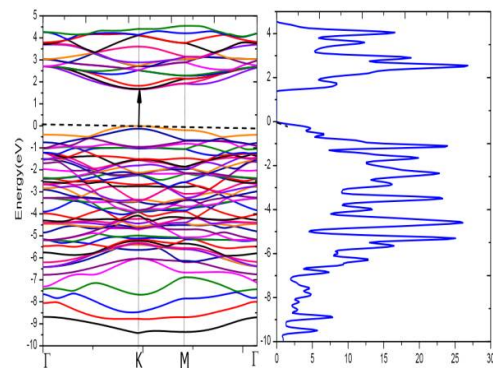
بنابراین لایه h-BN تأثیر چندانی روی ساختار الکترونی WS₂ ندارد و به عنوان لایه حفاظتی عمل می کند و همین طور لایه h-BN با داشتن ویژگی های همچون لایه نازک، سطح صاف و قابل انعطاف و پایداری شیمیایی و گرمایی بالا گزینه مناسبی جهت ترکیب با لایه WS₂ می باشد. در مطالعات تجربی نیز نشان داده شده است که زیر لایه h-BN نسبت به دیگر زیر لایه ها همچون SiO₂ زبری سطح را کاهش می دهد [37].

نتیجه گیری

در این مقاله با استفاده از نظریه تابعی چگالی جذب لایه WS₂ بر روی زیر لایه h-BN بررسی شده است. محاسبات با تقریب های مختلف تابع تبدلی همبستگی همچون LDA و GGA انجام گرفته و به منظور اعمال پراکندگی دور برد مربوط به نیروی واندروالس تصحیح مربوطه را بر روی تقریب شیب تعمیم یافته با دو رهیافت ابتدا به ساکن و نیمه تجربی انجام شده است. نتایج GGA جذبی بین دو لایه نشان نمی دهد ولی بعد از اعمال نیروی هر چند ضعیف واندروالس جذب فیزیکی بین لایه ها مشهود است. LDA نیز تا حدودی جذب را نشان می دهد. از میان تابع های مختلف بررسی شده (vdW-DF2B86R, vdW-DF2, DFT-D2) تابع جدید vdW-DF2B86R پیش بینی بهتری برای هر دو فاصله جذب و انرژی جذب دارد از این رو خواص ساختاری و الکترونی را با این تقریب بررسی کرده ایم. ساختار نامتجانس WS₂/h-BN در نقطه K دارای گاف مستقیم می باشد. نتایج نشان می دهد که تک لایه h-BN می تواند زیر لایه مناسب و محافظ برای نانولایه WS₂ باشد که به طور گسترده ای کاربرد آن را در الکترونیک و اپتیک افزایش می دهد.

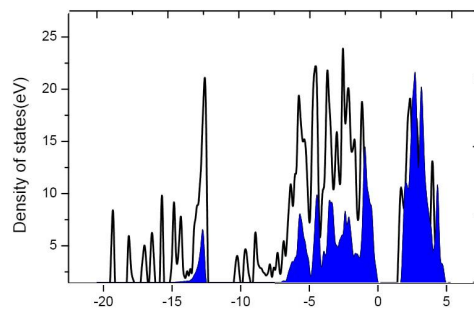
سپاس گذاری

نیروی ضعیف واندروالس از نوع فیزیکی می باشد و انتقال بار خالص بین صفحه ها وجود ندارد از این رو انتظار داریم که ساختار نواری سامانه نامتجانس حاصل ترکیب دو ساختار نواری سامانه های منزوی باشد. محاسبات ساختار نواری این مطلب را تأیید می کند. ساختار نواری WS₂/h-BN در شکل 5 در امتداد مسیر Γ -K-M- Γ نشان داده شده است.



شکل 5. چگالی حالت ها و ساختار نواری ساختار WS₂/h-BN در تقریب vdW-DF2B86R.

ساختار مرکب گاف مستقیم با مقدار 1/65 الکترون ولت در نقطه K دارد که تقریباً مشابه با مورد WS₂ می باشد. این نتایج با کارهای تجربی دیگران در توافق است [37,38].



شکل 6. چگالی حالت های کل ساختار WS₂/h-BN در تقریب vdW-DF2B86R و بیشترین مشارکت مربوط به اربیتال d اتم W نشان داده شده با ناحیه آبی رنگ.

بررسی های چگالی حالت های جزئی اتم های موجود در ساختار نشان می دهد که بیشترین مشارکت در نواحی

[7] L. Song, L. Ci, H. Lu, P.B. Sorokin, C. Jin, J. Ni, A.G. Kvashnin, D.G. Kvashnin, J. Lou, B.I. Yakobson, P.M. Ajayan, Large scale growth and characterization of atomic hexagonal boron nitride layers, *Nano Letters*, 10 (2010) 3209-3215.

[8] Z. Fan, Z. Wei-Bing, T. Bi-Yu, Electronic structures and elastic properties of monolayer and bilayer transition metal dichalcogenides, *Chinese Physics B*, 24 (2015) 097103-097111.

[9] R. Roldán, J.A. Silva-Guillén, M.P. López-Sancho, F. Guinea, E. Cappelluti, P. Ordejón, Electronic properties of single-layer and multilayer transition metal dichalcogenides MX₂ (M=Mo, W and X=S, Se), *Annals of Physics (Berlin)* 526 (2014) 347-357.

[10] H.R. Gutierrez, N. Perea-Lopez, A.L. Elias, A. Berkdemir, B. Wang, R. Lv, F. Lopez-Urias, V.H. Crespi, H. Terrones, M. Terrones, Extraordinary room-temperature photoluminescence in triangular WS₂ monolayers, *Nano Letters*, 13 (2013) 3447-3454.

[11] H. Zeng, G.-B. Liu, J. Dai, Y. Yan, B. Zhu, R. He, L. Xie, S. Xu, X. Chen, W. Yao, Optical signature of symmetry variations and spin-valley coupling in atomically thin tungsten dichalcogenides, *cond-mat.mes-hall*, 3 (2012).

[12] A. Castellanos-Gomez, M. Poot, G.A. Steele, H.S. van der Zant, N. Agrait, G. Rubio-Bollinger, Mechanical properties of freely suspended semiconducting graphene-like layers based on MoS₂, *Nanoscale Research Letters*, 7 (2012) 4013-4017.

[13] K.F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, T.F. Heinz, Atomically thin MoS₂: a new direct-gap semiconductor, *Physical Review Letters*, 105 (2010) 4.

[14] M.W. Iqbal, M.Z. Iqbal, M.F. Khan, M.A. Shehzad, Y. Seo, J.H. Park, C. Hwang, J. Eom, High-mobility and air-stable single-

نویسندگان این مقاله مراتب تقدیر و تشکر صمیمانه خود، برای استفاده از امکانات پردازشی مرکز ابررایانش ملی شیخ بهایی را اعلام می‌نماید. این مرکز تحت حمایت معاونت علمی و فناوری ریاست جمهوری و دانشگاه صنعتی اصفهان می‌باشد.

مرجع‌ها

[1] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, Electric field effect in atomically thin carbon bfilms, *Science* 306 (2004) 666-669.

[2] D. Pacile, J.C. Meyer, C.O. Girit, A. Zettl, The two-dimensional phase of boron nitride: Few-atomic-layer sheets and suspended membranes, *Applied Physics Letters* 92 (2008) 133107-133110.

[3] C.T. Pan, R.R. Nair, U. Bangert, Q. Ramasse, R. Jalil, R. Zan, C.R. Seabourne, A.J. Scott, Nanoscale electron diffraction and plasmon spectroscopy of single- and few-layer boron nitride, *Physical Review B: Condens. Matter* 85 (2012) 045440-045447.

[4] Q.H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J.N. Coleman, M.S. Strano, Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides, *Nature Nanotechnology* 7 (2012) 699-712.

[5] Y. Zhang, Q. Ji, J. Ju, H. Yuan, J. Shi, T. Gao, D. Ma, M. Liu, Y. Chen, X. Song, H.Y. Hwang, Y. Cui, Z. Liu, Controlled Growth of High-Quality Monolayer WS₂ Layers on Sapphire and Imaging Its Grain Boundary, *ACS Nano* 7 (2013) 8963-8971.

[6] H.P. Komsa, A.V. Krasheninnikov, Electronic structures and optical properties of realistic transition metal dichalcogenide heterostructures from first principles, *Physical Review B: Condensed. Matter*, 88 (2013) 085318-085325.

- [23] K.K. Kim, A. Hsu, X. Jia, S.M. Kim, Y. Shi, M. Dresselhaus, T. Palacios, J. Kong, Synthesis and characterization of hexagonal boron nitride film as a dielectric layer for graphene devices, *ACS Nano*, 6 (2012) 8583-8590.
- [24] S. Xiufeng, H. Jinlian, Z. Haibo, Two-dimensional semiconductors: recent progress and future perspectives, *Journal of Materials Chemistry C*, 1 (2013) 2952-2969.
- [25] V.O. Özçelik, S. Ciraci, Nanoscale Dielectric Capacitors Composed of Graphene and Boron Nitride Layers: A First-Principles Study of High Capacitance at Nanoscale, *Journal of Physical Chemistry C*, 117 (2013) 15327-15334.
- [26] T. Roy, M. Tosun, J.S. Kang, A.B. Sachid, S.B. Desai, M. Hettick, C.C. Hu, A. Javey, Field-effect transistors built from all two-dimensional material components, *ACS Nano*, 8 (2014) 6259-6264.
- [27] A. Rossi, H. Büch, C.D. Rienzo, V. Miseikis, D. Convertino, A. Al-Temimy, V. Voliani, M. Gemmi, V. Piazza, C. Coletti, Scalable synthesis of WS₂ on graphene and h-BN: an all-2D platform for light-matter transduction, *2D Materials*, 3 (2016) 031013-031018.
- [28] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Boninin, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A.D. Corso, S.d. Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Scilauzero, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R.M. Wentzcovitch, QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21 (2009) 395502-395521.
- [29] S. Grimme, Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-layer WS₂ field-effect transistors sandwiched between chemical vapor deposition-grown hexagonal BN films, *Scientific Reports*, 5 (2015) 10699-10708.
- [15] N. Lu, H. Guo, L. Wang, X. Wu, X.C. Zeng., Van der Waals trilayers and superlattices: modification of electronic structures of MoS₂ by intercalation, *Nanoscale* 6(2014) 4566-4572.
- [16] F. Withers, T.H. Bointon, D.C. Hudson, M.F. Craciun, S. Russo, Electron transport of WS₂ transistors in a hexagonal boron nitride dielectric environment, *Scientific Reports*, 4 (2014) 4967-4972.
- [17] J. Zhou, Q. Wang, Q. Sun, P. Jena, Electronic and magnetic properties of a BN sheet decorated with hydrogen and fluorine, *Physical Review B*, 81 (2010) 085442-085450.
- [18] A. Zhang, H.F. Teoh, Z. Dai, Y.P. Feng, C. Zhang, Band gap engineering in graphene and hexagonal BN antidot lattices: A first principles Study, *Applied Physics Letters*, 98 (2011) 023105-023112.
- [19] Z. Huang, C. He, X. Qi, H. Yang, W. Liu, X. Wei, X. Peng, J. Zhong, Band Structure Engineering of Monolayer MoS₂ on h-BN: First-Principles Calculations, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 47 (2014) 075301-075307.
- [20] A.H.C. Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, A.K. Geim, The electronic properties of graphene, *Reviews of Modern Physics*, 81 (2009) 109-161.
- [21] L. Boldrin, F. Scarpa, R. Chowdhury, S. Adhikari, Effective mechanical properties of hexagonal boron nitride nanosheets, *Nanotechnology*, 22 (2011) 505702-505707.
- [22] D. Golberg, Y. Bando, Y. Huang, T. Terao, M. Mitome, C. Tang, C. Zhi, Boron nitride nanotubes and nanosheets, *ACS nano*, 4 (2010) 2979-2993.

- Heterostructures, *Journal of Physical Chemistry C*, 119 (2015) 13929-13936.
- [37] Y. Kobayashi, S. Sasaki, S. Mori, H. Hibino, Z. Liu, K. Watanabe, T. Taniguchi, K. Suenaga, Y. Maniwa, Y. Miyata, Growth and Optical Properties of High-Quality Monolayer WS₂ on Graphite, *ACS Nano*, 9 (2015) 4056-4063.
- [38] M. Okada, Y. Miyauchi, K. Matsuda, T. Taniguchi, K. Watanabe, H. Shinohara, R. Kitaura, Observation of biexcitonic emission at extremely low power density in tungsten disulfide atomic layers grown on hexagonal boron nitride, *Science Report*, 7 (2017) 322-329.
- [39] J. Kang, S. Tongay, J. Zhou, J. Li, J. Wu, Band offsets and heterostructures of two-dimensional semiconductors, *Applied Physics Letters*, 102 (2013) 012111-012115.
- [40] K. Kořmider, J. Fern´andez-Rossier, Electronic properties of the MoS₂-WS₂ heterojunction, *Physical Review B*, 87 (2013) 075451-075455.
- [41] R.K. Ghosh, S. Mahapatra, Monolayer Transition Metal Dichalcogenide Channel-Based Tunnel Transistor, *IEEE J. Electron Devices Society* 1(2013) 175-180.
- [42] CassaboissG, ValvinP, GilB, Hexagonal boron nitride is an indirect bandgap semiconductor, *Nature Photonics*, 10 (2016) 262-266.
- range dispersion correction, *Journal of Computational Chemistry*, 27 (2006) 1787-1799.
- [30] I. Hamada, van der Waals density functional made accurate *Physical Review B*, 89 (2014) 121103-121108.
- [31] K. Lee, ´E.D. Murray, L. Kong, B.I. Lundqvist, D.C. Langreth, Higher-accuracy van der Waals density functional, *Physical Review B*, 82 (2010) 081101-081109.
- [32] H. Salehi, M. Moaddeli, P. Amiri, Noble metal chain adsorption on graphene sheet, *Surface Science*, 647 (2016) 96-102.
- [33] I.N. Yakovkin, Dirac Cones in Graphene, Interlayer Interaction in Layered Materials, and the Band Gap in MoS₂, *Crystals*, 6 (2016) 143-156.
- [34] S. GRIMME, Accurate Description of van der Waals Complexes by Density Functional Theory Including Empirical Corrections, *Journal of Computational Chemistry*, 25 (2004) 1463-1473.
- [35] M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D.C. Langreth , B.I. Lundqvist, Van der Waals Density Functional for General Geometries, *Physical Review B*, 92 (2004) 246401-246405.
- [36] Y. Cai, G. Zhang, Y.W. Zhang, The Electronic Properties of Phosphorene/Graphene and Phosphorene/Hexagonal Boron Nitride