Electronic structure and optical properties of two-dimensional M_2CF_2 (M=Y, Lu) MXenes

Zahra Khorasani Baghini [1], Alireza Mostafaei [1,2], Mohaddeseh Abasnejad[*,1]

[1] Faculty of Physics, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran

[2] Department of Physics, University of Kashan, Kashan, Iran

Received: 26.04.2021 Final revised: 16.07.2021 Accepted: 17.10.2021

10.22055/JRMBS.2021.17269

Abstract

As a new family of 2D materials, transition metal carbides and nitrides (MXenes) have attracted growing attention in recent years due to their widespread potential applications. In this study, the electronic structures and optical properties of MXenes M_2CF_2 (M=Y, Lu) have been investigated using density functional theory (DFT) calculations. Based on the results, the Y_2CF_2 (Lu_2CF_2) monolayer is a semiconductor with indirect bandgap of 1.67 eV (1.42 eV). Comparing the electronic bandgap of Y_2CF_2 and Y_2CCl_2 demonstrates the dependency of electronic and optical properties of these materials to the surface termination taking place during the experimental preparation of MXenes. To study the optical properties, the real and imaginary parts of the dielectric function was calculated. According to the results, there is a remarkable absorption in the ultraviolet and visible regions that they have better absorption compared to that of BP, MoS_2 and Sc_2CO_2 monolayer compositions in the visible region. We have also considered electron energy loss function, refractive index and optical conductivity of the structures. All obtained results express that M_2CF_2 (M=Y, Lu) monolayers are good candidates for electronic, optoelectronic and solar energy applications.

Keywords: MXenes, Two-dimensional M_2CF_2 (M=Y, Lu) monolayers, Density functional theory (DFT), Optical properties.

* Corresponding Author: m_abbasnejad@uk.ac.ir

This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

مقاله پژوهشی کامل

خواص ساختار الکترونی و اپتیکی مکسین‌های دو بعدی M_2CF_2 (M=Y, Lu)

زهرا خراسانی باغینی[1]، علیرضا مصطفائی[1,2]، محدثه عباس‌نژاد[1,*]

[1]دانشکده فیزیک، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران

[2]دانشکده فیزیک، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران

دریافت: 1400/02/06 ویرایش نهائی: 1400/04/25 پذیرش: 1400/07/25

10.22055/JRMBS.2021.17269

چکیده

به‌عنوان یک خانوادهٔ جدید از مواد دو بعدی، فلزات انتقالی کاربیدها و نیتریدها (MXenes) به‌دلیل کاربردهای بالقوهٔ گسترده در سال‌های اخیر توجه زیادی را به‌خود جلب کرده‌اند. در این مطالعه، ساختارهای الکترونی و خواص اپتیکی مکسین M_2CF_2 (M=Y, Lu) با استفاده از نظریهٔ تابعی چگالی بررسی شده است. تک لایهٔ Y_2CF_2(Lu_2CF_2) نیم‌رسانا با گاف نواری غیرمستقیم از مرتبهٔ 1,67 eV (1,42 eV) است. با مقایسه گاف نواری دو تک لایهٔ Y_2CF_2 و Y_2CCl_2، وابستگی خواص الکترونی و متقابلاً خواص اپتیکی این ترکیبات به خاتمهٔ سطح، که در فرآیند ساخت مکسین‌ها رخ می‌دهد، مشاهده می‌شود. برای مطالعهٔ خواص اپتیکی، بخش حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک محاسبه شد. براساس نتایج به‌دست آمده، این ترکیبات جذب قابل توجهی در ناحیهٔ فرابنفش و مرئی دارند که در مقایسه با ترکیباتی نظیر BP، MoS_2 و تک‌لایهٔ Sc_2CO_2 دارای جذب بهتری در ناحیهٔ مرئی هستند. همچنین؛ ضریب شکست، طیف اتلاف انرژی و رسانندگی اپتیکی این ساختارها بررسی شده است. مطابق نتایج به‌دست آمده، تک لایه‌های M_2CF_2 (M=Y,Lu) کاندیداهای مناسب‌تری برای کاربرد در زمینهٔ الکترونیک، اپتوالکتریک و انرژی خورشیدی هستند.

کلیدواژگان: مکسین‌ها، تک لایه‌های دو بعدی M_2CF_2 (M=Y, Lu)، نظریهٔ تابعی چگالی، خواص اپتیکی

مقدمه

در دههٔ گذشته مواد دو بعدی به‌دلیل ویژگی‌های منحصر به‌فرد فیزیکی و شیمیایی مورد توجه محققان قرار گرفته‌اند [1]. از جمله مواد دو بعدی می‌توان به بور نیترید شش ضلعی (h-BN)، سیلیکون، فسفرن، و بوروفن [2،۳] اشاره کرد. جدیدترین عضو این خانوادهٔ مواد دو بعدی، مکسین‌ها هستند که اولین بار در سال 2011 کشف شدند [4]. مکسین‌ها از سنتز مواد انبوهه به‌نام مکس فازها با فرمول شیمیایی $M_{n+1}AX_n$ (n=1-3) به‌دست می‌آیند که M جزو عناصر واسطه، A به‌طور عمده از عناصرگروه 13 و 14، و X نیز کربن و نیتروژن می‌باشد. از آنجائی که پیوند فلزی بین M و A ضعیف‌تر از پیوند بین M و X است، می‌توان لایهٔ A را با استفاده از مواد اسیدی از جمله HF

* نویسنده مسئول: m_abbasnejad@uk.ac.ir

This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

و HCl حذف کرد که منجر به‌تولید مکسین با فرمول شیمیایی $M_{n+1}X_n$ می‌شود [5-8]. بیشتر مکسین‌ها خاصیت فلزی دارند که با پیوند لایهٔ پایانی مکسین با عناصری مانند O، OH، F، و Cl برخی از آنها به نیم‌رسانا تبدیل می‌شوند. از جمله مکسین‌های نیم‌رسانا می‌توان به Sc_2CF_2 و M_2CO_2 (M=Zr, Hf, Sc) اشاره نمود [9-11]. خانوادهٔ مکسین‌ها هنوز در حال رشد هستند و تاکنون بیش از 30 مکسین از جمله M_2C (M=Nb,V,Ti)، Ti_3C_2، Ti_3CN، Nb_4C_3، $(Ti_{0.5}Nb_{0.5})_2C$، و $(V_{0.5}Cr_{0.5})_3C$ و بیش از 100 مکس فاز سنتز شده و یا مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [12-14]. طبق مطالعات قبلی، دلایل متعددی باعث شده که مواد دو بعدی مکسین از توجه زیادی برخوردار باشند. طبیعت سرامیکی بودن مکسین‌ها، منجر به پایداری شیمیایی و مکانیکی آنها می‌شود. مکسین‌ها را می‌توان به اشکال مختلف از جمله تک لایه، با تعداد لایه‌های کم و چند لایه فراهم کرد. با کنترل ضخامت تک لایه‌های مکسین، امکان مطالعه پدیده‌های مرتبط با محدودسازی کوآنتومی وجود دارد [15]. مکسین‌ها کاربردهای زیادی در حوزه‌های مختلف از جمله ذخیرهٔ انرژی (باتری‌های LB، NIB، و Li-S)، الکترونیکی، اپتیکی، مکانیکی، مغناطیسی، ترموالکتریک، فوتوکاتالیست برای تصفیهٔ آب، اپتوالکتریک، و پیزوالکتریک دارند [8،16-18]. در این مطالعه، ساختار الکترونی و خواص اپتیکی تک لایه‌های (M=Y, Lu) M_2CF_2 در چارچوب نظریهٔ تابعی چگالی بررسی شده است که خواص الکترونی و اپتیکی قابل‌مقایسه با سایر مکسین‌های نیم‌رسانا همچون Sc_2CO_2، BP و MoS_2 دارند که در ادامه با جزئیات بیان می‌شود. طبق نتایج به‌دست آمده، تک لایه‌های (M=Y, Lu) M_2CF_2 پتانسیل به‌کارگیری در زمینهٔ اپتوالکتریک، الکترونیک، و انرژی خورشیدی را دارند.

جزئیات محاسبات

برای ازریابی خواص الکترونی و اپتیکی تک لایه‌های (M=Y, Lu) M_2CF_2 از روش امواج تخت بهبود یافتهٔ خطی با پتانسیل کامل به‌اضافهٔ اوربیتال موضعی (FP-LAPW+lo) در چارچوب نظریهٔ تابعی چگالی و بستهٔ محاسباتی WIEN2k استفاده شده است [19]. در این روش، یاختهٔ واحد به کره‌های اتمی به مرکز هسته و منطقهٔ بین جایگاهی تقسیم می‌شود. در منطقهٔ بین جایگاهی برای بسط تابع موج از توابع موج تخت با مقدار $R_{MT}K_{max}=8$ استفاده شده است که R_{MT} کوچک‌ترین شعاع کرهٔ مافین-تین و K_{max} بزرگ‌ترین بردار موج شبکهٔ معکوس در بسط امواج تخت است. اندازه شعاع کرهٔ مافین-تین اعمال‌شده در محاسبات در جدول1 آورده شده است. چگالی الکترونی و پتانسیل داخل کرهٔ مافین-تین برحسب توابع هماهنگ کروی با شعاع قطع $l_{max}=10$ و در ناحیهٔ بین جایگاهی با استفاده از بسط فوریه محاسبه شدند. بردار موج قطع (G_{max}) برای بسط فوریهٔ چگالی بار و پتانسیل $14\ bohr^{-1}$ انتخاب شد. میزان انرژی جداکنندهٔ الکترون‌های ظرفیت از هسته برای تک لایهٔ Y_2CF_2 (Lu_2CF_2) -6/0Ry (-10/0 Ry) تنظیم شد به‌گونه‌ای که تعداد الکترون‌های ظرفیت (ظرفیت + شبه‌مغزه) برای Y(Lu)، C و F به‌ترتیب 11(25)، 4 و 7 الکترون هستند. شایان ذکر است که حالت‌های مغزه دارای توابع موج کاملاً محصور داخل کره‌های اتمی هستند. بنابراین، برای تعیین الکترون‌های مغزه و والانس و تعیین انرژی جداسازی از میزان درصد بار نشتی از کره‌های اتمی استفاده شد [19]. براین اساس، حالت‌های *2s* و *2p* اتم F، حالت‌های *2s* و *2p* اتم C، حالت‌های *5s*، *5p*، *4f*، *5d* و *6s* اتم Lu و حالت‌های *4s*، *4p*، *4d* و *5s* اتم Y به‌عنوان والانس در نظر گرفته شدند. درعین حال برای تمیز قائل شدن با تعاریف

متداول، حالت‌های 5s و 5p اتم Lu و یا حالت‌های 4s و 4p اتم Y را حالت‌های شبه‌مغزه می‌نامند. فضای خلأ 20 Å برای جلوگیری از هرگونه برهم‌کنش بین تک لایه‌های مکسین در امتداد محور z استفاده شده است. منطقهٔ بریلوئن برای محاسبات ساختاری، الکترونی و اپتیکی به‌ترتیب با شبکه‌های 1×12×12، 1×18×18 و 1×36×36 نمونه برداری شد. ملاک همگرایی انرژی 10^{-4}Ry در یاختهٔ واحد تعیین شد. فرآیند بهینه‌سازی ادامه یافت تا جایی‌که حداکثر نیرو و بار در هر اتم به ترتیب کمتر از 10^{-3} Ry/bohr و 10^{-4} e شد. به‌علاوه، محاسبات قطبش اسپینی هم انجام شدند که نظم مغناطیسی مکسین‌های دوبعدی مدنظر بررسی شود. نتایج نشان دادند که این مواد غیرمغناطیسی هستند. برای محاسبهٔ خواص ساختاری و الکترونی از تقریب‌های PBE [20] و mBJ [21] جهت تصحیح انرژی تبادلی-همبستگی استفاده شد. همچنین نتایج خواص اپتیکی در تقریب mBJ بررسی شد. انتظار می‌رود که با بهبود گاف نواری در تقریب mBJ، که متقابلاً منجر به آستانهٔ جذب واقعی‌تر در طیف جذب می‌شود، نتایج خواص اپتیکی در این تقریب درست‌تر باشد [22]. تقریب mBJ به‌صورت

$$v_{x,\sigma}^{mBJ}(\vec{r}) = c v_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r}) + (3c-2)\frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{5}{12}}\sqrt{\frac{2t_\sigma(\vec{r})}{\rho_\sigma(\vec{r})}} \qquad 1$$

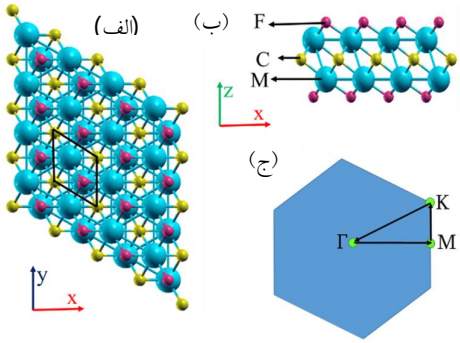
تعریف می‌شود که $\rho_\sigma(\vec{r})$ چگالی بار الکترونی، $t_\sigma(\vec{r})$ چگالی انرژی جنبشی، $v_{x,\sigma}^{BRJ}(\vec{r})$ پتانسیل بک-رسل و c ضریب تصحیح است [21]. در تقریب فوق، ابتدا باید انرژی تبادلی-همبستگی اولیه با تقریب‌های چگالی موضعی (LDA) و یا شیب تعمیم یافته (GGA) محاسبه شود و سپس از انرژی تبادلی حاصل برای به‌دست آوردن پتانسیل تبادلی mBJ استفاده می‌شود.

جدول1. شعاع کرهٔ مافین-تین (a.u.) مربوط به اتم‌های ساختارهای دو بعدی M_2CF_2 (M=Y, Lu).

تک لایه	F	C	Y(Lu)
Y_2CF_2	1.83	1.80	1.93
Lu_2CF_2	1.80	1.69	2.10

بحث و نتیجه‌گیری

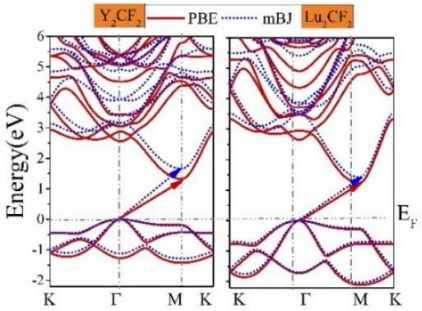
ساختار ترکیب‌های مکسین دوبعدی $(Lu_2CF_2)Y_2CF_2$ در شکل1 نمایش داده شده است به‌طوری‌که فلز واسطه Y(Lu) در اطراف کربن (C) در هر دو ساختار قرار دارد و توسط لایهٔ پایانی اتم‌های F احاطه شده‌اند. ثابت‌های شبکهٔ بهینه شدهٔ متناظر با دو ترکیب $(Lu_2CF_2)Y_2CF_2$ و دارای ساختار هگزاگونال برابر $a=b=3.65$Å ($a=b=3.48$Å) هستند. پارامترهای محاسبه شده تطابق خوبی با مقادیر گزارش شده [23،24] دارند که بیانگر صحت نتایج به‌دست آمده می‌باشد.



شکل1. الف: نمای بالا، ب: نمای جانبی تک‌لایه‌های M_2CF_2 (M=Y, Lu)، و ج: نمایشی از نقاط با تقارن بالا در اولین منطقهٔ بریلوئن ساختار متناظر.

به‌منظور محاسبهٔ دقیق‌تر گاف نواری در بررسی خواص الکترونی و اپتیکی از تقریب mBJ استفاده شده است. شکل2 معرف ساختار نواری الکترونی تک‌لایه‌های M_2CF_2 (M=Y, Lu) در تقریب PBE و mBJ است. مشاهده می‌شود که بیشینهٔ نوار ظرفیت در نقطهٔ Γ و

کمینهٔ نوار رسانش در نقطه M می‌باشد که نشان‌دهندهٔ گاف نواری غیرمستقیم است. مقدارگاف نواری در تقریب mBJ برای تک‌لایه‌های Y_2CF_2(Lu_2CF_2) برابر با 1/67eV (1/42eV) است که گاف نواری Y_2CF_2 در مقایسه با Lu_2CF_2 بزرگ‌تر است. مطابق نتایج خلاصه‌شده در جدول2، گاف نواری در تقریب PBE کمتر از مقدار واقعی تخمین زده می‌شود که ناشی از خطای خودبرهم‌کنشی در تابعی تبادلی است.



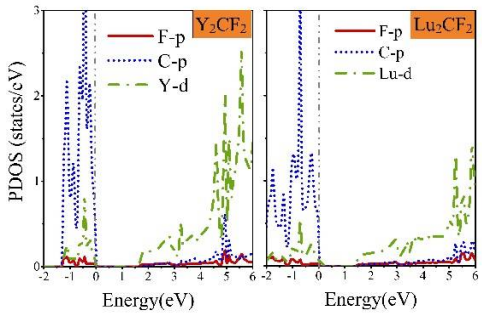
شکل2. ساختارنواری تک لایه‌های M_2CF_2 (M=Y, Lu) محاسبه شده با تقریب‌های PBE و mBJ.

انتظار می‌رود که پتانسیل mBJ نتایج گاف نواری را نسبت به تابعی PBE بهبود بخشد. مطابق گزارش‌های انجام شده، گاف نواری محاسبه شده در تقریب mBJ به محاسبات تجربی نزدیک‌تر است [21]. به‌علاوه دیده می‌شود که ساختار نواری تک‌لایه‌های Y_2CF_2(Lu_2CF_2) شبیه ساختار نواری مکسین‌های دو بعدی نیم‌رسانا مانندSc_2CF_2 و Zr_2CO_2 است [9،26]؛ اما مقدار گاف نواری محاسبه شده برای تک‌لایهٔ Y_2CF_2(Lu_2CF_2) بزرگ‌تر است و در ناحیهٔ مرئی (مادون قرمز) قرار می‌گیرند که امکان به‌کارگیری این مواد در ادوات اپتوالکتریک را افزایش می‌دهد.

جدول2. گاف نواری الکترونی (E_g) محاسبه شده برای تک لایه‌های M_2CF_2 (M=Y, Lu) در تقریب‌های مختلف.

تک لایه	E_g (eV)	توضیحات
Lu_2CF_2	1/23	PBE
	1/42	mBJ
	2/07	HSE06 [23]
Y_2CF_2	1/34	PBE
	1/67	mBJ
	0/99	PBE [9]
	1/14	PBE [25]
	1/70	HSE06 - انبوهه [24]
	1/90	تجربی - انبوهه [24]

از مقایسهٔ گاف نواری Y_2CF_2 با گاف نواری Y_2CCl_2 [9] می‌توان نتیجه گرفت که خواص الکترونی ترکیبات دو بعدی مکسین به لایهٔ پایانی سطحی، که فلز واسطه در فرآیند آماده‌سازی تجربی مکسین می‌پذیرد، وابسته است. در نتیجه، امکان تغییر خواص الکترونی با کنترل این فاکتورها وجود دارد. در شکل3 چگالی حالت‌های الکترونی جزئی برای تک لایه‌های M_2CF_2 (M=Y, Lu) نشان داده شده است. با توجه به آنها ملاحظه می‌شود که اوربیتال‌های C-2*p* و Y(Lu)-4(5)*d* سهم مؤثرتری در کمینهٔ نوار رسانش و بیشینهٔ نوار ظرفیت دارند.



شکل3. چگالی حالت‌های جزئی تک لایه‌های M_2CF_2 (M=Y, Lu) محاسبه شده با تقریب mBJ.

در مطالعهٔ حاضر، خواص اپتیکی براساس محاسبهٔ تابع دی‌الکتریک بیان می‌شود. تابع دی‌الکتریک، پاسخ نمونه به یک میدان الکترومغناطیسی اعمال شده است و از دو سهم مربوط به گذارهای درون‌نواری و گذارهای بین نواری تشکیل شده است. بخش مربوط به گذارهای درون نواری غالباً در رساناها مهم است که در کار حاضر اثر قابل توجهی ندارد. از جهت دیگر، معادلات کرامرز-کرونیگ برای دو مؤلفهٔ حقیقی $(\varepsilon_1(\omega))$ و موهومی $(\varepsilon_2(\omega))$ تابع دی‌الکتریک مختلط $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ به‌ترتیب با روابط 2 و 3:

$$\varepsilon_2^{\alpha\alpha}(\omega) = \frac{4\pi e^2}{m^2\omega^2}\sum_{k,c,v}\int\frac{2d^2k}{(2\pi)^2}|\langle\Psi_k^c|p_\alpha|\Psi_k^v\rangle|^2 \times f_k^c(1-f_k^v)\delta(E_k^c-E_k^v-\hbar\omega) \qquad 2$$

$$\varepsilon_1^{\alpha\beta}(\omega) = \delta_{\alpha\beta} + \frac{2}{\pi}\mathrm{pr}\int_0^\infty\frac{\omega'\varepsilon_2(\omega')}{(\omega')^2-(\omega)^2}d\omega' \qquad 3$$

بیان می‌شوند که در این روابط p_α معرف ماتریس دوقطبی و pr بیانگر مقدار اصلی انتگرال کوشی است [27،28]. تابع دی‌الکتریک مختلط با مجذور ضریب شکست مختلط $(N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega))$ برابر می‌باشد که $n(\omega)$ و $k(\omega)$ به‌ترتیب ثابت‌های اپتیکی ضریب شکست و ضریب خاموشی هستند که مطابق روابط 4 و 5:

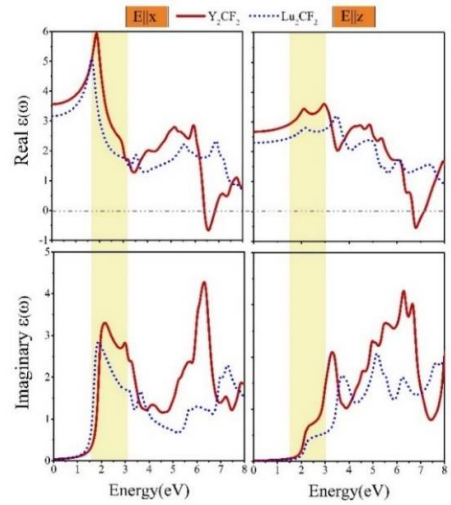
$$n(\omega) = \left(\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega)+\varepsilon_2^2(\omega)}+\varepsilon_1(\omega)}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad 4$$

$$k(\omega) = \left(\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega)+\varepsilon_2^2(\omega)}-\varepsilon_1(\omega)}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad 5$$

بیان می‌شوند [29].

نمودارهای قسمت حقیقی تابع دی‌الکتریک برحسب انرژی برای دو قطبش میدان الکتریکی موازی (E||x) و عمود (E||z) بر صفحهٔ ساختارها در شکل4الف دیده می‌شود. ثابت دی‌الکتریک به‌طور مستقیم با ساختار الکترونی مرتبط است. مقادیر ثابت دی‌الکتریک استاتیک، $\varepsilon_1(0)$، برای تک لایه‌های M_2CF_2 (M=Y, Lu) در جدول3 آورده شده است. مطابق شکل4الف، مکسین Y_2CF_2 دارای یک (دو) قله در ناحیهٔ مرئی در E||x (E||z) است؛ در حالی که تک لایهٔ Lu_2CF_2 دارای یک قله در ناحیهٔ مرئی برای هر دو قطبش E||x و E||z است. به‌طور کلی، شدت قله‌های تک لایهٔ Y_2CF_2 بیشتر از Lu_2CF_2 است که بیانگر بازتابندگی بیشتر Y_2CF_2 است و تک لایهٔ Y_2CF_2 به‌ترتیب در محدودهٔ انرژی 6/54 eV (6/78 eV) در E||x (E||z) خاصیت فلزی از خود نشان می‌دهد.

الف



ب

شکل4. الف: قسمت‌های حقیقی و ب: موهومی تابع دی‌الکتریک برای قطبش میدان الکتریکی موازی و عمود برای تک‌لایه‌های M_2CF_2 (M=Y, Lu) (ناحیهٔ هاشور خورده در شکل، معرف بازهٔ انرژی ناحیهٔ مرئی است).

در شکل4ب، نمودار قسمت موهومی تابع دی‌الکتریک برحسب انرژی نشان داده شده است. بخش موهومی تابع دی‌الکتریک به انتقال بین حالت‌های اشغال‌شده و اشغال‌نشده مرتبط است. دو ترکیب در E||x دارای دو

قله هستند که اولین قلهٔ آنها در ناحیهٔ مرئی رخ می‌دهد در حالی که در E||z هیچ قله‌ای در ناحیهٔ مرئی نشان نمی‌دهند.

مطابق شکل5الف، نمودار ضریب شکست رفتاری مانند قسمت حقیقی تابع دی‌الکتریک دارد. مقادیر ضریب شکست استاتیک برای دو قطبش E||x و E||z تک لایه‌های M_2CF_2 (M=Y, Lu) در جدول3 خلاصه شده است. جذر قسمت حقیقی تابع دی‌الکتریک در انرژی صفر منجر به ضریب شکست استاتیک می‌شود که از:

$$n(0) = \sqrt{\varepsilon_1(0)} \qquad 6$$

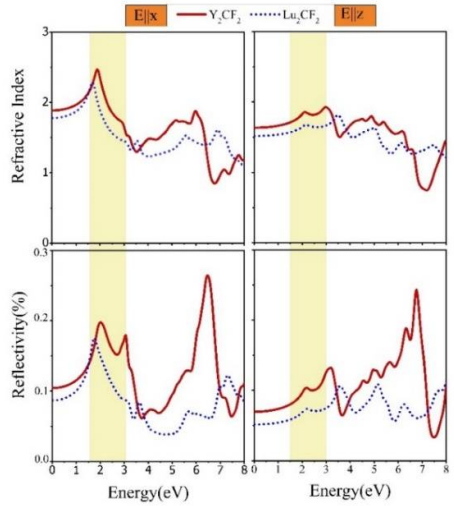
به‌دست می‌آید که تطابق خوبی بین نتایج مشاهده می‌شود. شکل5ب بیانگر بازتابندگی است و قله‌های بازتابندگی همسان قسمت حقیقی تابع دی‌الکتریک است. بازتابندگی از رابطه:

$$R(\omega) = \left|\frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1}\right|^2 \qquad 7$$

به‌دست می‌آید [29]. اولین قلهٔ بازتابندگی برای دو مکسین دوبعدی در جهت E||x و E||z در ناحیهٔ مرئی رخ می‌دهند و میزان بازتابندگی تک لایهٔ $(Lu_2CF_2)Y_2CF_2$ در انرژی صفر به‌ترتیب در حدود 9% (7%) و 6% (4%) در E||x و E||z رخ می‌دهند. این ترکیبات در ناحیهٔ فرابنفش نیز دارای بلندترین قله هستند که بیانگر حداکثر بازتاب است. در این حالت، با کاهش جذب و عبور امواج الکترومغناطیسی روبرو خواهیم بود. بنابراین، این دو مکسین دو بعدی پتانسیل به‌کارگیری در کاربردهای حفاظت در برابر اشعهٔ فرابنفش و به‌عنوان لایه‌های بازتاب در سلول‌های خورشیدی را دارند.

الف

ب



شکل5. الف: ضریب شکست و ب: بازتابندگی برای قطبش میدان الکتریکی موازی و عمود برای تک لایه‌های M_2CF_2 (M=Y, Lu) (ناحیهٔ هاشور خورده در شکل، معرف بازهٔ انرژی ناحیهٔ مرئی است).

قله‌های جذب رفتاری مطابق با قسمت موهومی تابع دی‌الکتریک دارند. شدت قله‌ها به تعداد حالت‌های اشغال شده و اشغال نشده مربوط می‌شوند و ضریب جذب از رابطه:

$$\alpha(\omega) = 2\omega\left(\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega)}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad 8$$

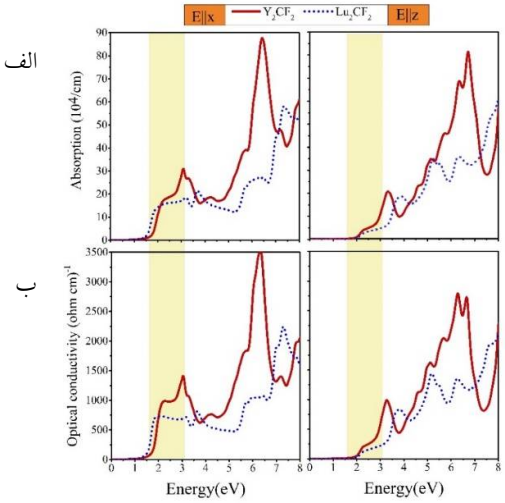
محاسبه می‌شود [29]. مطابق طیف جذب در شکل6الف، این دو مکسین جذب نسبتاً خوبی را در دو ناحیهٔ مرئی و فرابنفش نشان می‌دهند درحالی‌که شدت قله‌های تک لایهٔ Y_2CF_2 بیشتر از Lu_2CF_2 است؛ یعنی جذب تک لایهٔ Y_2CF_2 بالاتر است. گاف‌های اپتیکی که نشان دهندهٔ شروع جذب این مواد است نیز در ناحیهٔ مرئی رخ می‌دهند که مقادیر آنها در جدول3 آورده شده است. گاف اپتیکی وگاف نواری هر دو تک لایهٔ Y_2CF_2 و Lu_2CF_2 در ناحیهٔ مرئی اتفاق می‌افتند

(جدول2 و 3). اختلاف بین گاف نواری و گاف اپتیکی متناظر با انرژی پیوندی اکسایتون است که ناشی از برهم‌کنش الکترون-حفره می‌باشد [30،۳۱]. انرژی موردنیاز برای جداسازی جفت الکترون-حفره به الکترون و حفره‌های مستقل را انرژی پیوندی اکسایتون می‌نامند. اختلاف بین گاف اپتیکی و گاف نواری محاسبه شده با تقریب mBJ برای تک لایهٔ $(Lu_2CF_2)Y_2CF_2$ در جهت E||x و E||z به‌اندازهٔ 0/11eV (0/20eV) و 0/33eV (0/66eV) است. میزان پایین انرژی پیوندی اکسایتونی قابلیت استفاده از این مواد دوبعدی در کاربردهای فوتوکاتالیستی را افزایش می‌دهد. اگرچه برای محاسبهٔ دقیق‌تر این انرژی لازم است در محاسبهٔ خواص اپتیکی از رهیافت‌هایی همچون رهیافت بته-سالپتر [30] که اثرات اکسایتونی را به‌خوبی لحاظ می‌کنند، کمک گرفت. مکسین‌های دو بعدی Y_2CF_2 و Lu_2CF_2 دارای جذب بهتری در مقایسه با تک لایهٔ Sc_2CO_2، BP و MoS_2 در ناحیهٔ مرئی هستند [10] که بر اهمیت این ترکیبات در کاربردهایی از جمله ادوات اپتوالکتریک می‌افزاید.

اصطلاح «رسانندگی اپتیکی» به‌معنای رسانندگی الکتریکی در حضور یک میدان الکتریکی متناوب است. رسانندگی اپتیکی، یک ویژگی ماده است که چگالی جریان را به میدان الکتریکی (در فرکانس‌های مختلف) ارتباط می‌دهد. رسانندگی اپتیکی با معادله:

$$\sigma(\omega) = \frac{i\omega}{4\pi}\left(1 - \varepsilon(\omega)\right) \qquad 9$$

بیان می‌شود [32]. رسانندگی اپتیکی با تابع دی‌الکتریک مرتبط است و ارتباط نزدیکی با طیف جذب دارد (شکل6ب). مقدار آستانهٔ رسانندگی اپتیکی با گاف اپتیکی سازگار است که مقادیر آن در جدول3 آورده شده است. با توجه به اینکه اولین قلهٔ تک لایهٔ $(Lu_2CF_2)Y_2CF_2$ در انرژی 3/03 eV (3/19) رخ می‌دهد، رسانندگی اپتیکی برابر با $1410\ (ohm\ cm)^{-1}$ (709) در جهت E||x است؛ در حالی که اولین قلهٔ تک لایهٔ $(Lu_2CF_2)Y_2CF_2$ در جهت E||z، در انرژی 3/30eV (3/87eV) اتفاق می‌افتد که معادل رسانندگی اپتیکی برابر با $981(ohm\ cm)^{-1}$ (816) است. بیشترین مقدار رسانندگی اپتیکی تک لایهٔ $(Lu_2CF_2)Y_2CF_2$ در $3520(ohm\ cm)^{-1}$ (2239) مربوط به انرژی 6/29eV (7/30) برای E||x اتفاق می‌افتد؛ و برای E||z، این مقدار در $2788(ohm\ cm)^{-1}$ (2077) مربوط به انرژی 6/27eV (7/98) رخ می‌دهد. به‌طور کلی، رسانندگی اپتیکی تک لایهٔ Y_2CF_2 در مقایسه با Lu_2CF_2 بیشتر است. مشاهده می‌شود که افزایش رسانندگی اپتیکی با افزایش ضریب جذب همراه است. قله‌های رسانندگی اپتیکی نشان‌دهندهٔ عمق نفوذ بالای امواج الکترومغناطیسی به درون ماده است که در نتیجه رسانندگی اپتیکی بالا را نشان می‌دهند.

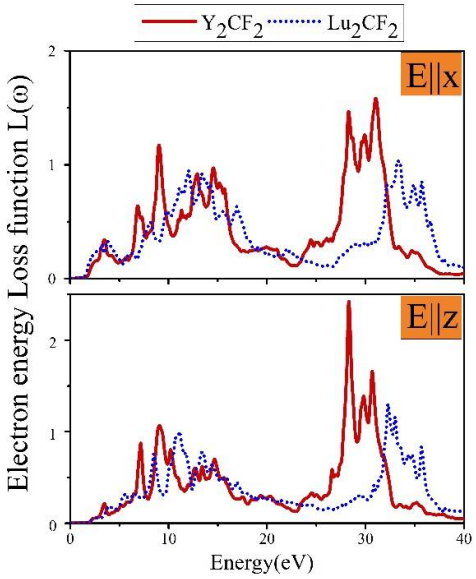


شکل6. الف: طیف جذب و ب: رسانندگی اپتیکی برای قطبش میدان الکتریکی موازی و عمود برای تک لایه‌های M_2CF_2 (M=Y, Lu) (ناحیهٔ هاشور خورده در شکل، معرف بازهٔ انرژی ناحیهٔ مرئی است).

طیف اتلاف انرژی $L(\omega)$ کمیتی مهم جهت بررسی خواص ماکروسکوپی و میکروسکوپی جامدات است. این طیف در برگیرندهٔ تحریک دسته جمعی الکترون‌های ظرفیت به حالت‌های اشغال نشده (نوار رسانش) است [33،34]. طیف اتلاف انرژی از:

$$L(\omega) = i\left(\frac{-1}{\varepsilon(\omega)}\right) = \left(\frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega)+\varepsilon_2^2(\omega)}\right) \qquad 10$$

به‌دست می‌آید و بیانگر این است که با قسمت موهومی تابع دی‌الکتریک ارتباط دارد، بدین معنا که در بازه‌هایی از انرژی که طیف اتلاف انرژی دارای قله است، قسمت موهومی تابع دی‌الکتریک مقادیر کوچکی دارند. شاخص‌ترین قله در طیف اتلاف انرژی به‌عنوان قلهٔ پلاسمونی شناخته می‌شود که بیانگر برانگیختگی‌های جمعی چگالی بار الکترونی در بلور است و قله‌ها نشان دهندهٔ بسامدهای پلاسمونی هستند که مقادیر مختلف محاسبه شده برای بسامد پلاسمون بلندترین قله‌ها در جدول3 ذکر شده است. مطابق شکل 7 دیده می‌شود که در انرژی‌های بالاتر، طیف اتلاف انرژی به‌سمت صفر میل می‌کند.



شکل7. طیف اتلاف انرژی تک لایه‌های M_2CF_2 (M=Y, Lu).

جدول3. ثابت دی‌الکتریک استاتیک، انرژی اولین قله‌های قسمت‌های حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک، ضریب شکست استاتیک، آستانهٔ جذب، رسانندگی اپتیکی و انرژی قله‌های پلاسمونی تک لایه‌های M_2CF_2 (M=Y, Lu).

تک لایه‌ها	جهت قطبش	ثابت دی‌الکتریک استاتیک	تابع دی‌الکتریک		ضریب شکست استاتیک	آستانهٔ جذب (eV)	آستانهٔ رسانندگی اپتیکی (eV)	بسامد پلاسمون بلندترین قله (eV)
			قسمت حقیقی (eV)	قسمت موهومی (eV)				
Y_2CF_2	E‖x	3,56	1,86	2,13	1,88	1,56	1,29	31,06
	E‖z	2,67	2,10	3,33	1,63	2,00	1,85	28,42
Lu_2CF_2	E‖x	3,16	1,67	1,86	1,77	1,40	1,23	33,26
	E‖z	2,30	2,13	3,71	1,23	2,08	1,97	32,28

جمع‌بندی

به‌طور خلاصه، با استفاده از نظریهٔ تابعی چگالی، خواص الکترونی و اپتیکی دو مکسین با خاتمهٔ سطوح F بررسی شده است. تک لایهٔ $(Lu_2CF_2)Y_2CF_2$ نیم‌رسانا با گاف نواری غیرمستقیم است. خواص اپتیکی ازجمله تابع دی‌الکتریک، بازتابندگی، ضریب شکست، طیف جذب، رسانندگی اپتیکی و طیف اتلاف انرژی بررسی شدند که مطابق نتایج به‌دست آمده، این ترکیبات دارای جذب و بازتابندگی قابل توجهی در نواحی مرئی و فرابنفش هستند. آستانهٔ رسانندگی

اپتیکی این دو ترکیب همچون آستانهٔ طیف جذب نیز در ناحیهٔ مرئی اتفاق می‌افتد. با مقایسهٔ خواص الکترونی و اپتیکی تک لایهٔ Y_2CF_2 و Y_2CCl_2، وابستگی این خواص به لایهٔ پایانی سطح مشاهده می‌شود که از جمله عوامل کنترل کننده جهت مهندسی و استفاده از مکسین‌های دوبعدی است. در مجموع، این مکسین‌های دو بعدی، کاندیدای امیدوار کننده در الکترونیک، اپتوالکتریک و انرژی خورشیدی خواهند بود و همچنین پتانسیل استفاده در کاربردهای حفاظت در برابر اشعهٔ فرابنفش و لایه‌های بازتاب در سلول‌های خورشیدی را دارند.

سپاسگزاری

بخشی از هزینه‌های این پژوهش توسط معاونت پژوهشی دانشگاه شهید باهنر کرمان تأمین شده است.

مرجع‌ها

[1] G. Fiori, B. Francesco, G. Iannaccone, T. Palacios, D. Neumaier, A. Seabaugh, S.K. Banerjee, L. Colombo, Electronics based on two-dimensional materials, *Nature nanotechnology* **9** (2014) 768-779. http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2014.207

[2] P. Miró, A. Martha, H. Thomas, An atlas of two-dimensional materials, *Chemical Society Reviews* **43** (2014) 6537-6554. https://doi.org/10.1039/C4CS00102H

[3] S. Behzad, Calculation of band structure, dielectric function and electron energy loss spectrum of bilayer h-BN under biaxial strain, *Journal of Research on Many-body Systems* ***9*** (2019) 1-11. DOI:10.22055/jrmbs.2020.15330

[4] M. Naguib, M. Kurtoglu, V. Presser, J. Lu, J. Niu, M. Heon, L. Hultman, Y. Gogotsi, M.W. Barsoum, Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti_3AlC_2, *Advanced materials* ***23*** (2011) 4248-4253. https://doi.org/10.1002/adma.201102306

[5] J. Halim, *Synthesis and Transport Properties of 2D Transition Metal Carbides*, Linköping University Electronic Press,**1953** (2018).

[6] I. Persson, *Surface Characterization of 2D Transition Metal Carbides (MXenes)*, **1986** (2019).

[7] M. Naguib, V.N. Mochalin, M.W. Barsoum, Y. Gogotsi, 25th Anniversary Article: MXenes: A New Family of Two-Dimensional Materials, *Advanced Materials* ***26*** (2014) 992-1005. https://doi.org/10.1002/adma.201304138

[8] S. Venkateshalu, A.N. Grace, MXenes—A New Class of 2D Layered Materials: Synthesis, Properties, Applications as Supercapacitor Electrode and Beyond, *Applied Materials Today* **18** (2020) 100509. https://doi.org/10.1016/j.apmt.2019.100509

[9] A. Mostafaei, M. Abbasnejad, Computational studies on the structural, electronic and optical properties of M_2CT_2 (M= Y, Sc and T= F, Cl) MXene monolayer, *Journal of Alloys and Compounds* ***857*** (2021) 157982. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157982

[10] J. Cui, Q. Peng, J. Zhou, Z. Sun, Strain-Tunable Electronic Structures and Optical Properties of Semiconducting MXenes, *Nanotechnology* ***30*** (2019) 345205. https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab1f22

[11] A. Mostafaei, E. Faizabadi, E. Heydari Semiromi, Tuning the Electronic and Optical Properties of Sc_2CF_2 MXene Monolayer Using Biaxial Strain, *Journal of Electronic Materials* ***49*** (2020) 4892. https://doi.org/10.1007/s11664-020-08162-2

[12] M.W. Barsoum, M. Radovic, Elastic and Mechanical Properties of the MAX Phases, *Annual Review of Materials Research* ***41*** (2011), 195–227. https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-062910-100448

[13] K. Hantanasirisakul, Y. Gogotsi, Electronic and Optical Properties of 2D Transition Metal Carbides and Nitrides (MXenes). *Advanced Materials* ***30*** (2018), 1804779. https://doi.org/10.1002/adma.201804779

[14] M.W. Barsoum, The $M_{N+1}AX_N$ phases: A new class of solids: Thermodynamically stable nanolaminates, *Progress in Solid State Chemistry* ***28*** (2000) 0–281. https://doi.org/10.1016/S0079-6786(00)00006-6

[15] M. Khazaei, A. Ranjbar, M. Arai, T. Sasaki, S. Yunoki, Electronic properties and applications

of MXenes: a theoretical review. *Journal of Materials Chemistry C* **5** (2017) 2488–2503. https://doi.org/10.1039/C7TC00140A

[16] J.C. Lei, X. Zhang, Z. Zhou, Recent Advances in MXene: Preparation, Properties, and Applications, *Frontiers in Physics* ***10*** (2015) 276-286. https://doi.org/10.1007/s11467-015-0493-x

[17] M. Khazaei, A. Mishra, N.S. Venkataramanan, A.K. Singh, S. Yunoki, Recent Advances in MXenes: From Fundamentals to Applications, *Current Opinion in Solid State & Materials Science* ***23*** (2019) 164-178. https://doi.org/10.1016/j.cossms.2019.01.002

[18] R.M. Ronchi, J.T. Arantes, S.F. Santos, Synthesis, Structure, Properties and Applications of MXenes: Current Status and Perspectives, *Ceramics International* ***45*** (2019) 18167. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.114

[19] P. Blaha, K. Schwarz, F. Tran, R. Laskowski, G.K.H. Madsen, L. Marks, WIEN2k: An APW+lo program for calculating the properties of solids, *Journal of Chemical Physics* ***152*** (2020) 074101. https://doi.org/10.1063/1.5143061

[20] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Physical Review Letters* ***77*** (1996) 3865. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865

[21] F. Tran, P. Blaha, Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential, *Physical Review Letters 102* (2009) 226401. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.226401

[22] F. Tran, J. Doumont, L. Kalantari, A.W. Huran, M.A. Marques, P. Blaha, Semilocal exchange-correlation potentials for solid-state calculations: Current status and future directions, *Journal of Applied Physics* ***126*** (2019) 110902. https://doi.org/10.1063/1.5118863

[23] X. Bai, X.-H. Zha, Y. Qiao, N. Qiu, Y. Zhang, K. Luo, J. He, Q. Li, Q. Huang, J.S. Francisco, C.-T. Lin, S. Du, Two-Dimensional Semiconducting Lu_2CT_2 (T = F, OH) MXene with Low Work Function and High Carrier Mobility, *Nanoscale* ***12*** (2020) 3795. https://doi.org/10.1039/C9NR10806H

[24] D.L. Druffel, M.G. Lanetti, J.D. Sundberg, J.T. Pawlik, M.S. Stark, C.L. Donley, L.M. McRae, K.M. Scott, S.C. Warren, Synthesis and electronic structure of a 3D crystalline stack of mxene-like sheets, *Chemistry of Materials* ***31*** (2019) 9788-9796. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b03722

[25] L. Hong, R.F. Klie, S. Öğüt, First-principles study of size- and edge-dependent properties of MXene nanoribbons, *Physical Review B* ***93*** (2016) 115412. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.115412

[26] A. Mostafaei, E. Faizabadi, E.H. Semiromi, Theoretical Studies and Tuning the Electronic and Optical Properties of Zr_2CO_2 Monolayer Using Biaxial Strain Effect: Modified Becke–Johnson Calculation, *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures* ***114*** (2019) 113559. https://doi.org/10.1016/j.physe.2019.113559

[27] G.D. Mahan, Many Particle Physics, Plenum, New York, (1990). https://link.springer.com/book/10.1007%2F978-1-4757-5714-9

[28] M. Dressel, G. Gruner, Electrodynamics of Solids, Cambridge University Press, Cambridge (2002). https://doi.org/10.1017/CBO9780511606168

[29] S. Saha, T. Sinha, A. Mookerjee, Electronic structure, chemical bonding, and optical properties of paraelectric $BaTiO_3$, *Physical Review B* ***62*** (2000) 8828-8834. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.8828

[30] G. Onida, L. Reining, A. Rubio, Electronic excitations: density-functional versus many-body Green's-function approaches, *Reviews of Modern Physics* ***74*** (2002) 601. https://doi.org/10.1103/RevModPhys.74.601

[31] Z.H. Yang, A.C. Ullrich, Direct calculation of exciton binding energies with time-dependent density-functional theory, *Physical Review B* **87** (2013) 195204. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.195204

[32] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, The Drude theory of metals. *Solid State Physics* (1976) 16-19.

[33] R. John, B. Merlin, Optical properties of graphene, silicene, germanene, and stanene from IR to far UV – A first principles study, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* ***110*** (2017)

307–315.
https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2017.06.026

[34] Z. Nourbakhsh, Structural electronic and optical properties of ZnX and CdX compounds (X = Se, Te and S) under hydrostatic pressure, *Journal of Alloys and Compounds*, **505** (2010), 698-711.
https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.06.120