پژوهش های شیمی
C
R

بررسی ساختار الکترونیکی و خواص فیزیکی مولیبدن دی سولفاید در حالتهای حجیم، صفحه و نانو ریبون

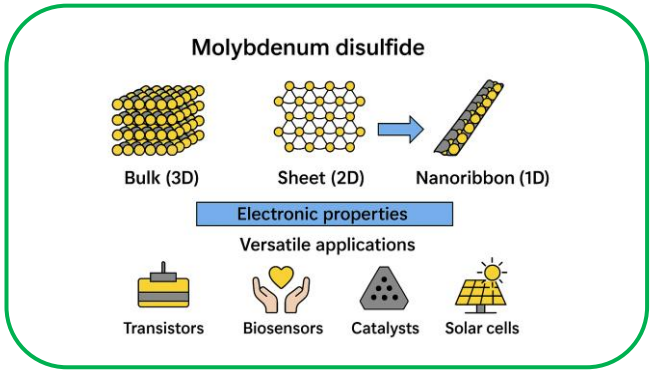
علی حسین محمد ظاهری*

گروه فیزیک، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹ آذر ۱۴۰۴ **تاریخ پذیرش: ۱۸ مرداد ۱۴۰۵**

چکیده: در این پژوهش، ساختار الکترونیکی و خواص فیزیکی مولیبدن دی‌سولفید (MoS_2) در سه حالت حجیم، تک‌لایه دوبعدی و نانوریبون تک‌بعدی با استفاده از نظریه تابعی چگالی (DFT) و بسته محاسباتی کوانتوم اسپرسو بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهد که MoS_2 در حالت بالک دارای گاف انرژی غیرمستقیم بوده و رفتار نیمه‌رسانای معمول از خود نشان می‌دهد. با کاهش بعد به تک‌لایه دوبعدی، گاف انرژی ماده به گاف مستقیم تبدیل می‌شود و مقدار آن در حدود ۱/۸ الکترون ولت محاسبه شد که نشان‌دهنده بهبود چشمگیر ویژگی‌های نوری و مناسب‌بودن تک‌لایه MoS_2 برای کاربردهای اپتوالکترونیکی است. در حالت نانوریبون، اثرات محدودیت کوانتومی شدت یافته و گاف نواری به مقدار کمتر از ۰/۵ الکترون ولت کاهش می‌یابد؛ موضوعی که ماده را به یک نیمه‌رسانای با رسانندگی بیشتر نسبت به دو حالت دیگر تبدیل می‌کند. بررسی چگالی حالت‌ها (DOS) و چگالی حالت‌های جزئی (PDOS) نیز نشان می‌دهد که اوربیتال‌های d اتم Mo در نوار رسانش و اوربیتال‌های p اتم S در نوار ظرفیت بیشترین نقش را دارند. این نتایج روند تحول خواص الکترونیکی MoS_2 را با تغییر بعد هندسی آشکار کرده و نشان می‌دهد که این ماده قابلیت مهندسی گاف انرژی و استفاده در ادوات نسل آینده الکترونیک نانومقیاس را دارد.

کلید واژه: مولیبدن دیسولفید، مواد دو بعدی، نانو ساختارها، تئوری تابعی چگالی، کوانتوم اسپرسو



۱- مقدمه

مولیبدن دی‌سولفید (MoS_2) یکی از اعضای خانواده دی‌کالکوژنایدهای فلزات انتقالی (TMDCs) است که به دلیل خواص لایه‌ای شبیه گرافیت، توجه زیادی را به خود جلب کرده است.

ساختار کریستالی آن هگزاگونال است و هر لایه شامل یک صفحه اتم‌های مولیبدن بین دو صفحه اتم‌های سولفور (S-Mo-S) قرار دارد. پیوندهای درون‌لایه‌ای کووالانسی قوی

و نیروهای بین‌لایه‌ای واندروالسی ضعیف هستند که امکان جداسازی لایه‌ها را فراهم می‌کند.

مولیبدن دی‌سولفید (MoS_2) به صورت جامد سیاه نقره‌ای رنگ شکل (۱) با متوسط اندازه ذرات کوچک‌تر مساوی ۵۰۰ نانومتر است. در ظاهر، مولیبدن این ماده مشابه گرافیت و دارای جرم مولی ۱۶۰/۰۷ گرم بر مول و چگالی۵/۰۶ گرم بر سانتی‌متر مکعب است. ساختار کریستالی مولیبدن دی‌سولفید به‌صورت هگزاگونال است که در آن یک لایه از اتم‌های مولیبدن بین دولایه از اتم‌های سولفور ساندویچ شده است. در یک لایه از این ماده پیوند کووالانسی قوی بین مولیبدن و سولفورها وجود دارد درحالی‌که بین لایه‌های متوالی نیروهای واندروالسی ضعیف به‌منظور نگهداری آن‌ها کنار یکدیگر اعمال شده است.



شکل ۱. MoS_2 بالک.

لذا می توان حتی به شکل مکانیکی به لایه های دو بعدی این ماده دست پیدا کرد. البته در این کار به روش شبیه سازی کامپیوتری این لایه ها ساخته شده اند. این ماده در سه ساختار مختلف حجیم (سه بعدی)، صفحه ای [۱ و ۲] و نانوریبون [۳] مورد مطالعه قرار می‌گیرد که هرکدام کاربردهای بالقوه‌ای در ترانزیستورها، کاتالیزورها، حسگرها و ذخیره‌سازی انرژی دارند. ساختار بلوری MoS_2 در حالت حجیم مشابه گرافیت است، با این تفاوت که هر لایه از یک صفحه مولیبدن (Mo) بین دو صفحه گوگرد (S) قرار گرفته است (S-Mo-S). از ویژگی‌های این حالت می توان به باند ممنوعه غیرمستقیم که آن را برای کاربردهای فتوولتائیک و کاتالیز مناسب معرفی می‌کند و همچنین خاصیت روان‌کنندگی عالی که این ماده رابه‌عنوان یک جامد خشک در دمای بالا از خود نشان می دهد اشاره کرد [۱۵-۴]. این مواد در سال های اخیر به خاطر کاربردهای بالقوه شان در سلول های خورشیدی کم هزینه نسل آینده توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند [۱۹-۱۶]. فن آوری نیمه هادی های فعلی، نیاز به مواد جدیدی با مزایای بیشتری نسبت به سیلیکون و حتی گرافن دارد . گرافن که در واقع همان گرافیت با یک اتم کمتر می باشد خواص الکتریکی و مکانیکی منحصر به فردی از خود نشان می دهد [۲۰]. متاسفانه عدم وجود باندگپ در گرافن خالص ، این ماده را برای اکثر کاربردهای مربوط به نیمه‌رساناها غیرقابل استفاده کرده است. در نتیجه برای کاربردهای مربوط به نیمه‌رساناها نیاز به مواد جدیدی می‌باشد .در چند سال اخیر مشاهده شده است که مولیبدن دی سولفید دارای مزایای متمایزی نسبت به سیلیکون و گرافن برای استفاده در الکترونیک می‌باشد [۲۱].

همانطور که در بالا ذکر شد مولیبدن دی‌سولفید (MoS_2) یکی از مواد دوبعدی (2D) شناخته‌شده از خانواده دیکالکوژنایدهای (dichalcogenides) فلزات انتقالی (TMDCs) است که به دلیل خواص الکترونیکی، نوری و مکانیکی منحصربه‌فرد، توجه زیادی را در تحقیقات علوم و فناوری نانو مواد به خود جلب کرده است. وقتی MoS_2 به حالت تک‌لایه (مونولایه) کاهش می‌یابد، تغییرات چشمگیری در خواص الکترونیکی آن رخ می‌دهد که از جمله می توان به تغییر گپ انرژی از غیرمستقیم به مستقیم که بازده نشر نوری (فوتولومینسانس) را به‌شدت افزایش می‌دهد و همچنین مقاومت مکانیکی بالا و انعطاف‌پذیری که مناسب استفاده برای ادوات انعطاف‌پذیر است اشاره کرد [۲۲ و ۲۸]. نانوربان‌های MoS_2 نوارهای باریکی با عرض چند نانومتر هستند که اثرات کوانتومی شدیدی از خود نشان می‌دهند. از ویژگی‌های آن می توان به وابستگی گپ انرژی به عرض ربان اشاره کرد که آن را به کاندیدای بسیار خوب و دارای پتانسیل بالا جهت استفاده در ادوات نانوالکترونیکی و اسپینترونیک تبدیل می کند [۲۹-۳۲].

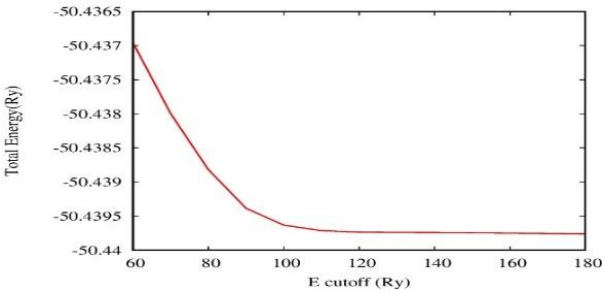
۲-روش تحقیق

در این پژوهش، محاسبات بر پایه نظریه تابعی چگالی (Density Functional Theory - DFT) با استفاده از بسته نرم‌افزاری کوانتوم اسپرسو (Quantum ESPRESSO) انجام شده است. برای توصیف برهم‌کنش الکترون-یون، از شبه پتانسیل های فرانرم (ultrasoft) استفاده شد. از آنجا که در نظریه‌ی تابعی چگالی

(DFT)، انرژی کل سامانه به صورت تابعی از چگالی الکترونی n(r) بیان می‌شود مهم‌ترین بخش غیرکلاسیکی آن، انرژی تبادل-همبستگی (Exchange-Correlation, XC) است که اثرات کوانتومی ناشی از اصل طرد پائولی (تبادل) و برهم‌کنش‌های الکترونی فراتر از کولن کلاسیکی (همبستگی) را در بر می‌گیرد. با توجه به عدم وجود شکل تحلیلی دقیق این تابع، تقریب‌های مختلف وجود دارد که در این کار اثرات تبادل-همبستگی با استفاده از تابع [Perdew-Burke-Ernzerhof] (PBE) در چارچوب تقریب گرادیان تعمیم یافته (Generalized Gradient Approximation) (GGA) بررسی شدند. توابع موج الکترون‌ها را به‌جای نوشتن به صورت اوربیتال‌های محلی (مثلاً اوربیتال اتمی)، با برهم‌نهی از موج‌های ذرات آزاد بازسازی می‌کنیم. این انتخاب بیانگر این واقعیت فیزیکی است که الکترون‌ها در بلور شبیه موج‌های آزاد رفتار می‌کنند که با پتانسیل تناوبی شبکه اصلاح شده‌اند. به طور خلاصه موجک‌های تخت (Plane Waves) به‌عنوان مجموعه پایه انتخاب گردیدند.

همانطور که در نمودار (۱) هویدا است با افزایش انرژی قطع از ۶۰ تا حدود ۱۰۰ ریدبرگ، انرژی کل به‌طور محسوسی کاهش یافته که بیانگر بهبود دقت پایه‌های موج تخت در محاسبات است و از حدود ۱۱۰ الی ۱۲۰ ریدبرگ ، تغییرات انرژی بسیار ناچیز شده و منحنی به حالت اشباع نزدیک می‌شود که این رفتار نشان‌دهنده همگرایی عددی انرژی کل است. این رفتار بیانگر آن است که با افزایش تعداد امواج تخت در مجموعه پایه، توصیف تابع موج الکترونی دقیق‌تر شده و انرژی محاسبه‌شده به مقدار واقعی خود نزدیک‌تر می‌شود. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که انتخاب E cutoff در محدوده ۱۲۰ Ry تعادل مناسبی میان دقت محاسبات و هزینه محاسباتی فراهم می‌کند و افزایش بیشتر آن سود قابل توجهی در دقت انرژی کل ایجاد نمی‌کند.

لذا انرژی برش (cutoff energy) برای امواج تخت برابر با ۱۲۰Ry در نظر گرفته شد. همگرایی محاسبات انرژی کل تا دقت 10^{-7} Ry انجام گرفت. رفتار یکنواخت و بدون نوسان منحنی پس از رسیدن به ناحیه همگرایی، نشان‌دهنده پایداری محاسبات خودسازگار (SCF) و مناسب بودن پارامترهای محاسباتی انتخاب‌شده است. ازاین‌رو، مقدار انرژی برش انتخاب‌شده می‌تواند به‌عنوان یک پارامتر همگرا برای ادامه تمامی محاسبات این مطالعه مورد استفاده قرار گیرد و از صحت و بازتولیدپذیری نتایج اطمینان حاصل شود.

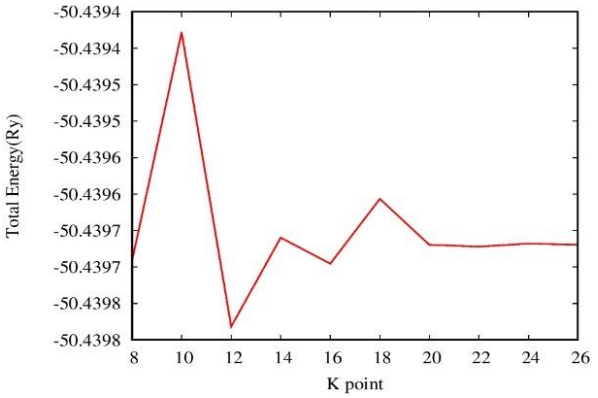


نمودار ۱. انرژی کل بر حسب انرژی قطع.

این رفتار، قابلیت بهبود سیستماتیک مجموعه پایه موج‌صفحه‌ای را نشان می‌دهد و تأیید می‌کند که مقدار انرژی قطع برابر ۱۲۰ Ry یک مقدار قابل اعتماد و به اندازه کافی همگرا برای محاسبات تولیدی بعدی فراهم می‌آورد و تعادل مناسبی بین دقت محاسباتی و کارایی برقرار می‌سازد. انجام چنین تست همگرایی دقیق، برای دستیابی به نتایج فیزیکی معنادار در مطالعات ساختار الکترونی دقیق، کاملاً ضروری است. همچنین برای توصیف حالت‌های الکترونی در بلور که در فضای k تعریف می‌شوند به جای بررسی همه‌ی نقاط پیوسته‌ی ناحیه بریلوئن، فقط روی یک شبکه‌ی منظم از نقاط مشخص k محاسبات انجام می شود. در واقع این نقاط بیانگر خواص فیزیکی کل بلور هستند، و با جمع‌زدن روی این نقاط می‌توانیم خواص الکترونی (انرژی کل، باندها، چگالی حالت‌ها و ...) را تقریب بزنیم. در واقع برای نمونه برداری از ناحیه اول بریلوئن، شبکه مش‌k-point به روش مونخورست-پک (Monkhorst–Pack) با تعداد نقاط k مشخص استفاده شد.

جهت نمونه برداری از ناحیه اول بریلوئن، ابتدا توسط نرم افزار X-crysdian فایل ورودی را جهت تعیین نقاط پر تقارن قابل مشاهده کردیم. در مرحله بعد همگرایی چگالی حالتها انجام شد که نتیجه در نمودار ذیل آمده است. این نمودار وابستگی انرژی کل سیستم به تعداد نقاط k (K-point mesh) را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که

در بازه ۸ تا ۱۸ نقطه k، انرژی کل نوساناتی در حدود زیادی دارد که نشان می‌دهد شبکه k هنوز کاملاً همگرا نشده است. از حدود ۲۰ نقطه k به بعد، تغییرات انرژی بسیار کوچک شده است. این رفتار بیانگر آن است که افزایش بیشتر تعداد نقاط k تأثیر ناچیزی بر انرژی کل دارد و محاسبات به همگرایی عددی رسیده‌اند. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که شبکه k با چگالی حدود ۲۰ تا ۲۶ نقطه، دقت مناسبی برای توصیف ساختار الکترونی این سیستم فراهم می‌کند و استفاده از شبکه‌های متراکم‌تر تنها هزینه محاسباتی را افزایش خواهد داد بدون آنکه بهبود قابل توجهی در نتایج ایجاد شود.



نمودار ۲. انرژی کل بر حسب نقاط تقارن.

پایداری انرژی در این ناحیه نشان می‌دهد که نمونه‌برداری از ناحیه بریلوئن به اندازه کافی دقیق انجام شده و خطای ناشی از گسسته‌سازی فضای معکوس به حداقل رسیده است. در مجموع، نتایج این آزمون نشان می‌دهد که پارامتر نمونه‌برداری از فضای معکوس به‌درستی همگرا شده است و محاسبات ساختاری، الکترونیکی و ترمودینامیکی انجام‌شده بر پایه این شبکه از دقت، پایداری و قابلیت بازتولید بالایی برخوردار خواهند بود. همگرایی مناسب نسبت به شبکه kkk-points همچنین بیانگر آن است که خطای عددی ناشی از انتگرال‌گیری در ناحیه بریلوئن در مقایسه با سایر منابع خطا ناچیز بوده و نتایج حاصل را می‌توان از نظر فیزیکی قابل اعتماد دانست.

برای محاسبه خواص الکترونیکی مانند چگالی حالت‌ها (DOS) و ساختار نواری، یک شبکه k-نقطه‌ای متراکم‌تر برای بهبود دقت نتایج اتخاذ شد. همه شبیه‌سازی‌ها تحت شرایط مرزی تناوبی انجام شدند. محاسبات در دمای صفر بدون در نظر گرفتن صریح اثرات فونون یا حرارتی انجام شدند.

۲-۱- مراحل تحقیق

به منظور بررسی ساختار الکترونیکی و خواص فیزیکی مولیبدن دی‌سولفید در حالت‌های مختلف، مجموعه‌ای از محاسبات مبتنی بر نظریه تابعی چگالی (DFT) با استفاده از بسته‌ی نرم‌افزاری کوانتوم اسپرسو (Quantum ESPRESSO) انجام شد. روند کلی پژوهش شامل مراحل زیر است:

در گام نخست، سه سیستم مورد مطالعه انتخاب گردید: (الف) ساختار حجیم مولیبدن دی‌سولفید در فاز پایدار شش‌ضلعی (ب) ساختار دوبعدی تک‌لایه‌ی MoS_2 و (ج) نانوریبون‌های MoS_2 در پهناهای متغیر.

مدل‌های اولیه بر اساس داده‌های ساختاری گزارش‌شده در پایگاه‌های بلورشناسی و مطالعات پیشین ساخته شدند. به‌منظور دستیابی به هندسه‌ی تعادلی، محاسبات بهینه‌سازی ساختار با در نظر گرفتن تقریب تبادل-همبستگی از نوع تعمیم‌یافته گرادیانی (GGA) در قالب تابعی PBE انجام گرفت. انرژی برش امواج تخت و شبکه نقاط k در ناحیه‌ی بریلوئن به‌طور سیستماتیک بررسی و مقادیر بهینه جهت تضمین همگرایی انرژی کل انتخاب شدند. فرآیند بهینه‌سازی تا رسیدن به معیار همگرایی نیروها کمتر از 10^{-3} الکترون ولت بر آنگستروم ادامه یافت. پس از بهینه‌سازی کامل، ساختار نوارهای انرژی برای هر یک از سیستم‌ها محاسبه شد. همچنین چگالی حالت‌ها (DOS) و چگالی حالت‌های جزئی (PDOS) استخراج گردید تا سهم اوربیتال‌ها و اتم‌ها در تشکیل باندهای ظرفیت و رسانش مشخص شود. مقایسه‌ی گاف انرژی میان ساختارهای حجیم، تک‌لایه و نانوریبون امکان تحلیل اثر بعد و محدودیت کوانتومی را فراهم ساخت.

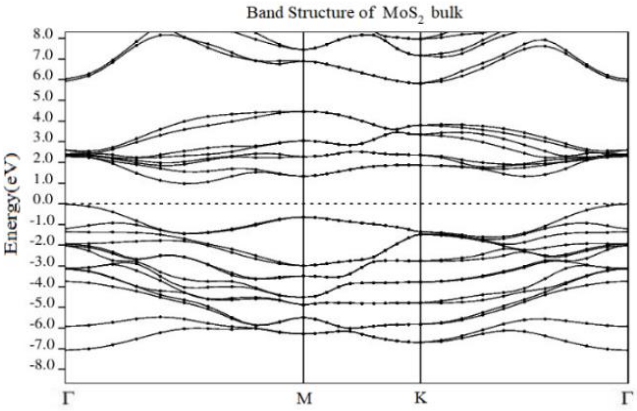
۳- نتایج و بحث

۳-۱- حالت بالک

۳-۱-۱- نمودار ساختاری

پس از آماده سازی سیستم و وارد کردن ورودی‌ها در بسته نرم‌افزاری کوانتوم اسپرسو نمودارهای مربوط به MoS_2 را رسم

کرده وسپس به تفسیر آنها پرداخته می‌شود. در گام اول ساختار الکترونیکی مولیبدن دی سولفاید در حالت بالک مورد مطالعه واقع شده است. برای این منظور فایل ورودی مربوطه ساخته و اجرا شد که نتیجه در نمودار (۳) آمده است.



نمودار ۳. نمودار ساختار نواری MoS_2 بالک

نمودار فوق ساختار نواری بلور MoS_2 حجیم را در امتداد مسیر پرتقارن Γ–M–K–Γ در اولین ناحیه بریلوئن نشان می‌دهد. محور افقی مسیر حرکت بردار موج در نقاط پرتقارن و محور عمودی انرژی الکترونی را بر حسب الکترون‌ولت (eV) نمایش می‌دهد. خط افقی نقطه‌چین در انرژی صفر الکترون‌ولت، تراز فرمی را مشخص می‌کند که به‌عنوان مرجع انرژی در نظر گرفته شده است. این بردار موج، حرکت الکترون‌ها را در ساختار بلوری توصیف می‌کند. نقطه Γ (گاما) مرکز ناحیه بریلوئن (Brillouin Zone) را نشان می دهد ومربوط به بردار موج صفر ($k = 0$) است. همچنین نقطه M، نقطه مرزی بین Γ و K می باشد که این نقطه نیز در تحلیل ساختار نواری مهم است. و اما K یکی از نقاط گوشه‌ای ناحیه بریلوئن را نشان می دهد. این نقطه در مواد دو بعدی مانند MoS_2 اهمیت ویژه‌ای دارد، زیرا گاف انرژی مستقیم معمولاً در این نقطه مشاهده می‌شود. مقادیر مثبت (بالای تراز فرمی) نشان‌دهنده ترازهای انرژی در نوار هدایت و مقادیر منفی (پایین سطح فرمی) نشان‌دهنده ترازهای انرژی در نوار ظرفیت هستند. منحنی های نشان داده شده در نمودار، ساختار نواری ماده را مشخص می‌کنند. هر منحنی یا نوار، مجموعه‌ای از حالت‌های انرژی الکترون‌ها را نشان می‌دهد که الکترون‌ها مجاز به اشغال آن‌ها هستند. در واقع این منحنی ها میزان تغییرات نوارهای انرژی نسبت به نقاط مختلف بلور در فضای وارون است. این همان نقاطی است که به عنوان K point انتخاب کرده ایم. با توجه به وجود شکاف انرژی بین نوار ظرفیت و رسانش، می‌توان گفت MoS_2 در حالت بالک یک نیمه‌رسانا است. بررسی موقعیت لبه‌های نوار ظرفیت و رسانش نشان می‌دهد که بیشینه نوار ظرفیت در حوالی نقطه Γ قرار دارد، در حالی که کمینه نوار رسانش در امتداد مسیر Γ–K و نزدیک به نقطه K مشاهده می‌شود. این اختلاف در مکان بردار موج دو لبه نوار بیانگر آن است که MoS_2 حجیم دارای گاف انرژی غیرمستقیم (Indirect Band Gap) است. این ویژگی با نتایج تجربی و مطالعات نظری پیشین درباره ساختار الکترونی MoS_2 حجیم همخوانی دارد و ناشی از برهم‌کنش بین‌لایه‌ای در ساختار سه‌بعدی این ماده است.

همچنین پراکندگی نسبتاً زیاد برخی نوارها، به‌ویژه در نوارهای رسانش، نشان‌دهنده تحرک بالاتر حامل‌های بار در این نواحی است، در حالی که نوارهای نسبتاً تخت در برخی بازه‌های انرژی بیانگر جرم مؤثر بزرگ‌تر حامل‌ها و کاهش سرعت گروهی الکترون‌ها یا حفره‌ها است. این تفاوت در میزان پراکندگی نوارها، نقش مهمی در تعیین خواص انتقالی، هدایت الکتریکی و پاسخ اپتوالکترونیکی ماده ایفا می‌کند.

در مجموع، ساختار نواری محاسبه‌شده به‌خوبی ماهیت نیمه‌رسانای MoS_2 حجیم را تأیید می‌کند و نشان می‌دهد که برهم‌کنش بین لایه‌ها موجب ایجاد گاف انرژی غیرمستقیم شده است. این نتیجه از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است، زیرا مبنای تحلیل خواص نوری، الکترونیکی و انتقالی ماده بوده و می‌تواند به‌عنوان مرجعی برای مقایسه با ساختار نواری نمونه‌های تک‌لایه و چندلایه مورد استفاده قرار گیرد.

۳-۱-۲- چگالی حالتهای کلی

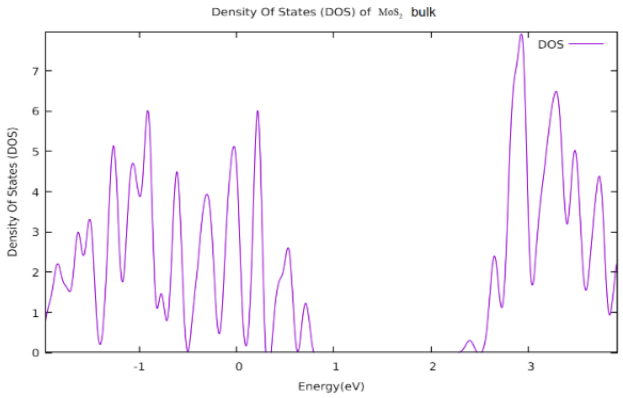
بررسی دیگری که جهت روشن شدن شرایط الکترونیکی ماده حائز اهمیت است چگالی حالت است. برای این منظور پس از ساخت و اجرای فایل مربوطه، نتایج در نمودار (۴) امده است. این نمودار چگالی حالات الکترونی کل مربوط به MoS_2 حجیم را بر حسب انرژی نمایش می‌دهد. محور افقی انرژی بر حسب الکترون‌ولت (eV) و محور عمودی چگالی حالات

الکترونی را نشان می‌دهد. در این نمودار، انرژی صفر به‌عنوان تراز فرمی نظر گرفته شده است. مطابق شکل، در ناحیه اطراف سطح فرمی، مقدار چگالی حالات تقریباً به صفر می‌رسد که بیانگر نبود حالت‌های الکترونی قابل اشغال در این محدوده انرژی است. این ناحیه بدون حالت، معرف گاف انرژی بوده و ماهیت نیمه‌رسانای MoS_2 را به‌وضوح تأیید می‌کند. عدم حضور حالت‌های الکترونی در نزدیکی تراز فرمی با نتایج حاصل از ساختار نواری کاملاً سازگار بوده و نشان می‌دهد که سیستم در حالت پایه فاقد رفتار فلزی است.

در ناحیه انرژی‌های منفی (زیر سطح فرمی)، مجموعه‌ای از قله‌های نسبتاً باریک و پرشدت مشاهده می‌شود که متناظر با نوارهای ظرفیت هستند. این قله‌ها بیانگر تمرکز زیاد حالت‌های الکترونی در بازه‌های انرژی مشخص بوده و ناشی از برهم‌کنش و هیبریداسیون اوربیتال‌های 3p اتم‌های گوگرد و 4d اتم مولیبدن است. تعدد قله‌ها نشان می‌دهد که نوار ظرفیت از چندین زیرنوار تشکیل شده و سهم هر یک از اوربیتال‌های اتمی در تشکیل پیوندهای کووالانسی Mo–S متفاوت است. این موضوع در قسمت بعدی به طور کامل بحث خواهد شد.

در ناحیه انرژی‌های مثبت، پس از پایان گاف انرژی، چگالی حالات به‌طور ناگهانی افزایش یافته و چندین قله برجسته مشاهده می‌شود. این قله‌ها به نوارهای رسانش مربوط بوده و عمدتاً از اوربیتال‌های 4d مولیبدن منشأ می‌گیرند. بیشترین مقدار DOS در حدود ۳ الکترون ولت مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده تجمع قابل توجه حالت‌های الکترونی در این ناحیه و وجود نوارهای نسبتاً کم‌پراکندگی (کم‌پهنای باند) است.

همچنین، تفاوت محسوس میان توزیع DOS در نوارهای ظرفیت و رسانش بیانگر نامتقارن بودن ساختار الکترونی سیستم نسبت به سطح فرمی است. این ویژگی نقش مهمی در فرآیندهای برانگیزش الکترونی، جذب نوری و انتقال بار ایفا می‌کند و می‌تواند بر پاسخ اپتوالکترونیکی و عملکرد این ماده در ادوات نیمه‌رسانا اثرگذار باشد. انطباق کامل وجود گاف در نمودار DOS با فاصله میان نوار ظرفیت و رسانش در ساختار نواری، صحت همگرایی محاسبات DFT و سازگاری نتایج به‌دست‌آمده را تأیید می‌کند. به‌طور کلی، DOS محاسبه شده نشان می‌دهد که MoS_2 حجیم یک نیمه‌رسانای گاف‌غیرمستقیم است.



نمودار ۴. نمودار چگالی حالت‌ها MoS_2 بالک.

کمیت چگالی حالت‌ها در واقع تعداد حالت‌های کوانتومی موجود در یک بازه انرژی مشخص را توصیف می‌کند. به عبارت دیگر چگالی حالت‌های الکترونی تعداد حالت‌های الکترونی موجود در واحد حجم و واحد انرژی را نشان می‌دهد. این مقدار به ساختار باندی ماده وابسته است. لذا در بحث بررسی خواص بلورها نقش به سزایی دارد. به عبارت دیگر، هر چه DOS در یک انرژی خاص بیشتر باشد، تعداد حالت‌های الکترونیکی موجود در آن انرژی بیشتر است. همانطور که در بالا ذکر شد در ناحیه انرژی منفی (معادل سطوح انرژی در پایین سطح فرمی در نمودار ساختار نواری)، پیک‌های متعددی دیده می‌شود. این پیک‌ها نشان‌دهنده وجود حالت‌های الکترونیکی زیاد در نوار ظرفیت هستند. بین ناحیه با انرژی منفی و ناحیه با انرژی مثبت، یک ناحیه با چگالی حالات تقریباً صفر وجود دارد. این ناحیه نشان دهنده، شکاف انرژی است. میزان چگالی حالت‌ها در سطح فرمی صفر است، که نشان دهنده عدم حضور الکترون‌ها در این سطح می‌باشد. همانطور که ملاحظه می گردد این نمودار با نمودار ساختار نواری در تطابق کامل است.

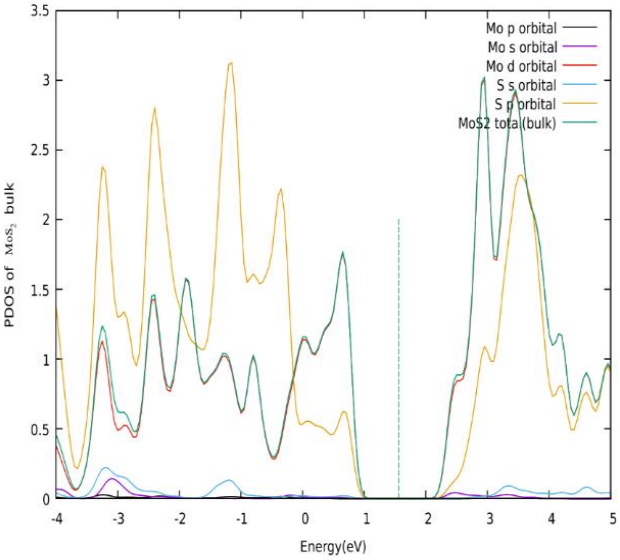
۳-۱-۳- چگالی حالات جزئی MoS_2 بالک

بررسی چگالی حالت‌های جزئی به ما کمک می‌کند تا درک دقیقی از نحوه مشارکت اوربیتال‌های اتمی مختلف در ایجاد ساختار الکترونیکی به دست آوریم. در واقع نمودار چگالی حالت‌های جزئی (Partial Density of States) یا به اختصار (PDOS) مفهومی است که در فیزیک حالت جامد و شیمی کوانتومی برای توصیف توزیع انرژی حالت‌های الکترونی در یک ماده استفاده می‌شود. این نمودار به تفکیک سهم

اوربیتال‌های اتمی خاص مانند s ، p، d، .. را در چگالی حالت‌های کلی نشان می‌دهد. به عنوان مثال، در یک ماده‌ی جامد، نمودار PDOS می‌تواند نشان دهد که اوربیتال‌های dاتم‌های فلزی یا اوربیتال‌های p اتم‌های غیرفلزی چگونه در چگالی حالت‌های کلی مشارکت می‌کنند. با تحلیل این نمودار می‌توان فهمید که کدام اوربیتال‌ها در تشکیل پیوندهای شیمیایی نقش دارند. لذا در این قسمت به محاسبه و بررسی این نمودار می پردازیم. پس از آماده سازی فایل ورودی و اجرای آن توسط بسته نرم افزاری کوانتوم اسپرسو نتیجه در نمودار (۵) آمده است.

نمودار (۵) چگالی حالات تصویرشده (PDOS) برای MoS_2 حجیم را نمایش می‌دهد. در این نمودار، سهم اوربیتال‌های s، pو d اتم‌های مولیبدن (Mo) و گوگرد (S) به‌صورت مجزا ارائه شده و منحنی سبزرنگ نیز چگالی حالات کل (Total DOS) را نشان می‌دهد. انرژی صفر به‌عنوان سطح فرمی در نظر گرفته شده است که با خط‌چین عمودی مشخص شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، در اطراف سطح فرمی چگالی حالات تقریباً صفر است که بیانگر وجود گاف انرژی و تأییدکننده رفتار نیمه‌رسانایی MoS_2 حجیم است. نبود حالت‌های الکترونی در این ناحیه با نتایج ساختار نواری و DOS کل کاملاً سازگار بوده و نشان می‌دهد که سطح فرمی درون گاف انرژی قرار گرفته است. در ناحیه نوار ظرفیت (انرژی‌های کمتر از سطح فرمی)، بیشترین سهم در چگالی حالات به اوربیتال‌های 3p وگرد اختصاص دارد. قله‌های متعدد و نسبتاً شدید منحنی مربوط به این اربیتال بیانگر آن است که این اوربیتال‌ها نقش غالبی در تشکیل بخش عمده نوارهای ظرفیت ایفا می‌کنند. با این حال، حضور هم‌زمان سهم قابل توجهی از اوربیتال‌های 4d مولیبدن در همین بازه انرژی نشان‌دهنده هیبریداسیون قوی بین اوربیتال‌های 4d مولیبدن و 3p گوگرد است. این هیبریداسیون منشأ اصلی تشکیل پیوندهای کووالانسی Mo–S بوده و پایداری ساختار لایه‌ای MoS_2 را تضمین می‌کند. در مقابل، در ناحیه نوار رسانش (انرژی‌های بالاتر از سطح فرمی)، چگالی حالات عمدتاً تحت تأثیر اوربیتال‌های 4d مولیبدن قرار دارد. قله‌های برجسته مشاهده‌شده در بازه تقریباً ۲/۵ تا ۴ الکترون ولت عمدتاً از سهم غالب این اوربیتال‌ها ناشی می‌شوند، در حالی که مشارکت اوربیتال‌های گوگرد در این ناحیه نسبتاً محدود است. این نتیجه نشان می‌دهد که کمینه نوار رسانش عمدتاً ماهیت Mo-4d دارد؛ موضوعی که با مطالعات نظری و تجربی منتشرشده درباره دی‌کالکوژنیدهای فلزات واسطه (TMDs) همخوانی دارد. از سوی دیگر، سهم اوربیتال‌های s هر دو عنصر در کل محدوده انرژی بسیار ناچیز است و تنها در برخی بازه‌های انرژی دور از سطح فرمی مشارکت اندکی مشاهده می‌شود. این رفتار نشان می‌دهد که اوربیتال‌های s نقش تعیین‌کننده‌ای در تشکیل لبه‌های نوار ظرفیت و رسانش ندارند و خواص الکترونی نزدیک سطح فرمی عمدتاً توسط برهم‌کنش اوربیتال‌های 4d مولیبدن و 3S گوگرد کنترل می‌شود. همپوشانی مناسب منحنی چگالی حالات کل با مجموع سهم اوربیتال‌های مختلف نیز صحت تصویرسازی PDOS و کیفیت محاسبات انجام‌شده را تأیید می‌کند. افزون بر این، مشاهده همزمان قله‌های متناظر در منحنی‌های d مولیبدن و p گوگرد بیانگر تشکیل حالت‌های پیوندی و ضدپیوندی ناشی از هیبریداسیون این اوربیتال‌ها است. این ویژگی منشأ اصلی ایجاد گاف انرژی غیرمستقیم در ساختار حجیم MoS_2 محسوب می‌شود و نقش مهمی در تعیین خواص انتقالی، نوری و اپتوالکترونیکی این ماده ایفا می‌کند. در واقع این توزیع اوربیتالی، منشأ رفتار نیمه‌رسانایی و بسیاری از خواص الکترونی و اپتیکی این ماده است و مبنای طراحی و بهینه‌سازی آن برای کاربردهایی نظیر ترانزیستورهای اثر میدان، حسگرها، فوتوکاتالیست‌ها و ادوات اپتوالکترونیکی به شمار می‌رود.

در این نمودار محور افقی نشان‌دهنده انرژی الکترون‌ها بر حسب الکترون‌ولت (eV) است. مشابه نمودار قبلی(DOS)، این محور محدوده انرژی الکترون‌ها را مشخص می‌کند. محور عمودی، چگالی حالات جزئی (PDOS) را نشان می‌دهد. این نمودار به ما می‌گوید که هر اوربیتال اتمی (مانند s، p، d) چه سهمی در چگالی حالات کل ماده دارد. این محور معمولاً مقادیر بدون واحد دارد و نشان می‌دهد که چه تعداد حالات در هر واحد انرژی در یک اوربیتال خاص موجود است. هر خط در نمودار، سهم یک اوربیتال اتمی خاص در چگالی حالات را نشان می‌دهد، در نمودار فوق خط سیاه، سهم اوربیتال p اتم مولیبدن، خط بنفش سهم اوربیتال s این اتم، خط قرمز نیز سهم اوربیتال d همین اتم را نشان می دهند.



نمودار ۵. نمودار چگالی حالت‌های جزئی MoS_2 بالک.

همچنین خط آبی سهم اوربیتال s، خط زرد سهم اوربیتال p اتم گوگرد را نشان می دهند. خط سبز چگالی حالات کل (Total DOS) برای MoS_2 است. یک خط نقطه‌چین عمودی در نزدیکی انرژی ۱/۵ الکترون ولت وجود دارد. این خط نشان‌دهنده سطح فرمی است. در ناحیه انرژی منفی (نوار ظرفیت)، سهم اوربیتال‌های p گوگرد بسیار بیشتر از اوربیتال‌های دیگر است. این نشان می‌دهد که اوربیتال‌های p گوگرد نقش اصلی را در پیوند شیمیایی و ایجاد نوار ظرفیت ایفا می‌کنند. سهم اوربیتال‌های d مولیبدن نیز در این ناحیه وجود دارد، اما کمتر از اوربیتال‌های p گوگرد است. اوربیتال‌های s مولیبدن و s گوگرد نیز سهم اندکی در این ناحیه دارند. در ناحیه انرژی مثبت (نوار رسانش)، سهم اوربیتال‌های d مولیبدن بیشتر است و نقش اصلی را در ایجاد حالت‌های نوار رسانش دارند. سهم اوربیتال‌های p گوگرد نیز در این ناحیه وجود دارد. اوربیتال‌های دیگر سهم کمتری دارند. خط نقطه‌چین سبز رنگ نشان‌دهنده سطح فرمی است و بیان می کند که در دمای صفر مطلق، الکترون ها در انرژی پایین تر از این سطح، پر شده و انرژی های بالاتر خالی است. در واقع این نمودار نشان می‌دهد که پیوندهای شیمیایی در MoS_2 عمدتاً ناشی از تعامل بین اوربیتال‌های p گوگرد و اوربیتال‌های d مولیبدن است.

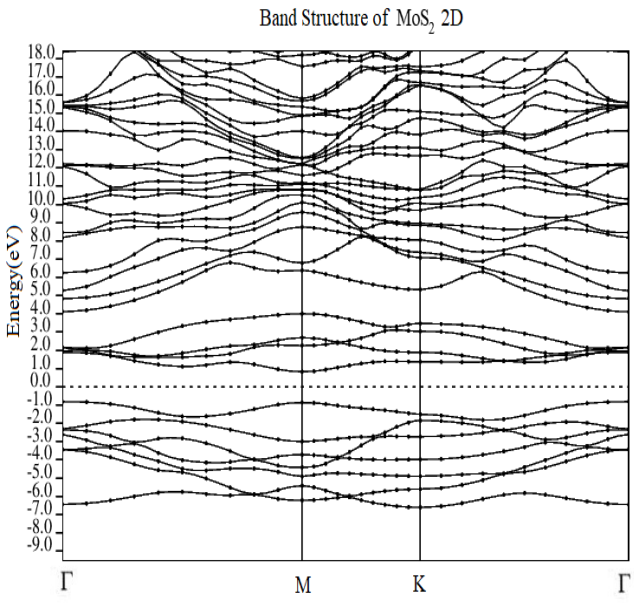
۴- مولیبدن دی سولفاید دوبعدی

۴-۱- ساختار نواری

جهت درک عمیق‌تر از خواص این ماده، در این بخش به بررسی ساختار و ویژگی‌های فیزیکی حالت دوبعدی مولیبدن دی‌سولفاید (MoS_2) پرداخته می‌شود. همانطور که در قسمت قبل ذکر شد مولیبدن دی‌سولفاید در حالت بالک (سه‌بعدی) دارای ساختار لایه‌ای است که با جداسازی لایه‌ها به فرم دوبعدی، تحولات الکترونیکی قابل توجهی رخ می‌دهد. در این پژوهش، ساختار دوبعدی MoS_2 با استفاده از روش‌های شبیه‌سازی کامپیوتری مبتنی بر نظریه تابعی چگالی (DFT) از حالت بالک مشتق و بهینه‌سازی گردید. در این محاسبات، از شرط مرزی تناوبی (Periodic Boundary Condition) در راستای صفحه استفاده شد، در حالی که در راستای عمود بر صفحه، فضای خلاء کافی (حدود ۱۵ آنگستروم) بین لایه‌های تصویر تناوبی در نظر گرفته شد تا از هرگونه برهم‌کنش ناخواسته بین لایه‌ها جلوگیری گردد. پس از ساخت سلول واحد مونولایه و اعمال شرایط مرزی مناسب، فایل ورودی مربوطه در نرم‌افزار شبیه‌سازی اجرا شد.

با پردازش فایل خروجی، نمودار ساختار نواری ترسیم گردید نمودار (۶). نتایج نشان‌دهنده گذار از حالت نیمه‌رسانای غیرمستقیم در ساختار بالک به حالت نیمه‌رسانای مستقیم در مونولایه MoS_2 است که این تغییر، پتانسیل بالای این ماده را برای کاربردهای نانو الکترونیک، فوتونیک و حسگرها برجسته می‌سازد.

ملاحظه می شود گاف انرژی تک‌لایه MoS_2 برابر با ۱/۸ الکترون ولت و از نوع مستقیم در نقطه K محاسبه شده است. این مقدار از تقاطع بالاترین نوار ظرفیت و پایین‌ترین نوار رسانش در نقطه K به دست آمده است (مشاهده نمودار ساختار نواری تک‌لایه) که با مقادیر گزارش شده در مطالعات مبتنی بر PBE-GGA سازگار است. ولی محاسبات انجام‌شده بدون در نظر گرفتن اثرات اسپین-اوربیتال انجام شده است. تمام محاسبات ساختار الکترونیکی، گاف انرژی و چگالی حالات با استفاده از تقریب GGA-PBE و بدون فعال‌سازی SOC صورت گرفته است.



نمودار ۶. نمودار ساختار نواری صفحه مولیبدن دی سولفید.

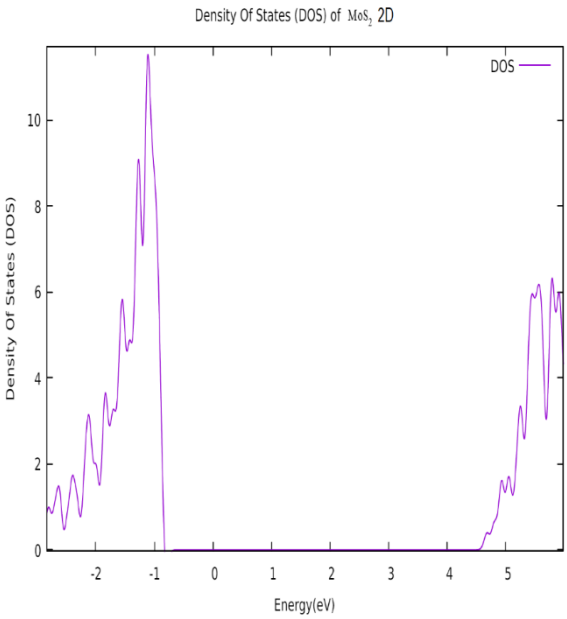
به این دلیل که هدف اصلی مطالعه، بررسی روند تغییرات گاف انرژی و ساختار الکترونیکی در گذار از حالت بالک به دوبعدی و سپس نانوریبون با تمرکز بر اثرات محدودیت ابعادی بوده است. باید توجه داشت که اضافه کردن SOC معمولاً گاف انرژی را کمی کاهش می‌ده اما ماهیت مستقیم بودن گاف را تغییر نمی‌دهد. مشابه نمودار حالت بالک در نمودار فوق محور افقی نشان‌دهنده بردار موج (k) در فضای وارون و در منطقه بریلویئن (Brillouin Zone) است. نقاط مهم در این محور، Γ، M، و K هستند که نشان‌دهنده نقاط تقارن در بلور هستند. همچنین محور عمودی نشان‌دهنده انرژی الکترون‌ها بر حسب الکترون‌ولت است. هر خط در نمودار، یک نوار انرژی را نشان می‌دهد که الکترون‌ها می‌توانند در آن قرار بگیرند. این خطوط نشان دهنده رابطه بین انرژی الکترون و بردار موج آن در بلور هستند. یک خط نقطه‌چین افقی در انرژی صفر وجود دارد. این خط نشان‌دهنده سطح فرمی است. در ناحیه انرژی منفی، نوارهای انرژی متعددی دیده می‌شوند. این نوارها مربوط به نوار ظرفیت هستند که الکترون‌ها در حالت پایه در آن قرار دارند. در ناحیه انرژی مثبت، نوارهای انرژی دیگری نیز دیده می‌شوند که مربوط به نوار رسانش هستند و الکترون‌ها در حالت برانگیخته می توانند به آنها وارد شوند. بین بالاترین نوار ظرفیت و پایین‌ترین نوار رسانش، یک شکاف انرژی وجود دارد. این شکاف انرژی مشخص کننده نیمه رسانا بودن این ماده است. در این نمودار، می‌توان دید که کمترین فاصله انرژی بین نوار ظرفیت و نوار رسانش در نقطه K اتفاق می‌افتد. این نشان می‌دهد که MoS_2 یک نیمه‌رسانای مستقیم است، به این معنی که کمترین انرژی برای تحریک الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانش در یک بردار موج یکسان (نقطه K) اتفاق می‌افتد. تعداد بالای نوارهای انرژی در این نمودار نشان‌دهنده ساختار پیچیده الکترونیکی است. شکل نوارهای انرژی در طول مسیرهای مختلف در فضای معکوس (Γ-M-K-Γ) نشان دهنده نحوه حرکت الکترون ها در ماده است. با توجه به نمودار، شکاف انرژی تقریباً بین ۱ تا ۲ الکترون ولت است که نشان می‌دهد این ماده در محدوده نیمه رساناها قرار می گیرد، که با مقادیر تجربی و محاسبات DFT همخوانی دارد [۳۳].

۴-۲- چگالی حالات مولیبدن دیسولفاید دوبعدی

از آنجایی که نمودار چگالی حالتها توزیع حالت‌های کوانتومی قابل اشغال را در فضای انرژی نمایش می‌دهد و مستقیماً از رابطه زیر حاصل می‌شود:

$$D(E) = \sum_n \int_{BZ}^{\cdot} \delta(E - E_n(k))\, dk$$

که در آن $E_n(k)$ بیانگر انرژی باند n ام را نشان میدهد و همانطور که در معادله هویدا است انتگرال روی کل ناحیه بریلوئن انجام می‌شود نابراین DOS صرفاً تعداد حالت‌ها را نشان نمی‌دهد، بلکه تصویری انتگرالی از کل ساختار نواری است. که الطلاعات جامع ولی کلی از ساختار را بیان می کند. لذا برای بررسی دقیق‌تر ویژگی‌های الکترونیکی، چگالی حالات مولیبدن دی‌سولفاید دوبعدی نیز محاسبه گردید. فایل ورودی برای این محاسبه با استفاده از هندسه بهینه‌شده ساختار مونولایه تهیه شد. در این فایل، شبکه k-point با تراکم بالاتر (نسبت به محاسبه ساختار نواری) انتخاب گردید تا دقت چگالی حالات افزایش یابد. پس از اجرای محاسبات، تنیجه در نمودار (۷) نشان داده شده است. این نمودار تایید کننده وجود گپ نواری مستقیم در این حالت است.

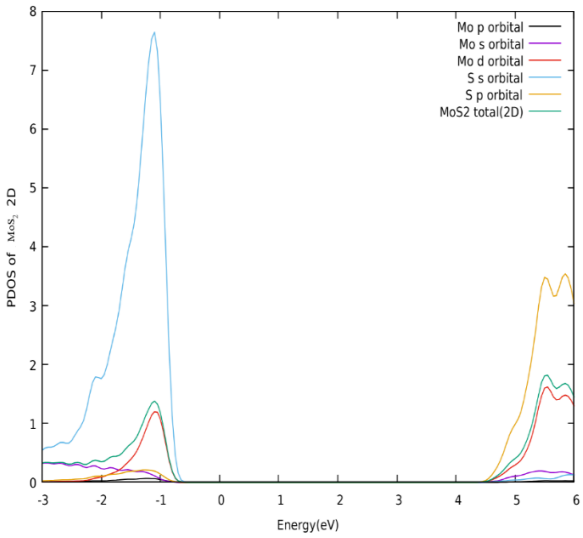


نمودار ۷. نمودار چگالی حالات صفحه دو بعدی مولیبدن دی سولفاید.

نمودار چگالی حالات (DOS) یک نمایش گرافیکی از تعداد حالات الکترونی موجود در واحد انرژی در یک جامد بلوری است. به عبارت دیگر، نشان می دهد که چه تعداد حالت الکترونی در هر سطح انرژی در دسترس است. محور افقی نشان دهنده انرژی (بر حسب الکترون ولت، eV) و محور عمودی نشان دهنده چگالی حالات (تعداد حالات در واحد حجم انرژی) است. محور افقی بر حسب انرژی (eV) است . این نشان دهنده سطوح انرژی الکترون ها در داخل جامد است. محور عمودی بر حسب چگالی حالات (DOS) است. این نشان دهنده تعداد حالات الکترونی موجود در هر سطح انرژی است. قله های موجود در نمودار DOS نشان می‌دهند که تعداد زیادی از حالات الکترونی در انرژی های خاص وجود دارد. این قله ها اغلب مربوط به نوارهای انرژی خاص در ساختار باند ماده است. دره های نمودار DOS نشان دهنده انرژی هایی هستند که در آنها تعداد حالات الکترونی نسبتا کمی وجود دارد. در مواد نیمه هادی یا عایق، شکاف انرژی را می توان به عنوان منطقه ای در نمودار DOS مشاهده کرد که چگالی حالات در آن صفر است. این شکاف انرژی مربوط به شکاف بین نوارهای ظرفیت و رسانش در نمودار ساختار باند است. در محدوده انرژی ۱- الکترون ولت تا ۰ الکترون ولت، هیچ حالت الکترونی وجود ندارد، که نشان‌دهنده گاف نواری در سطح فرمی است. در واقع در سطح فرمی احتمال حضور الکترون ها صفر است که این موضوع نشان دهنده نیمه رسانایی ضعیف است. در واقع نمودار چگالی حالت ها تایید کننده همان نتایج ساختار نواری است. قله‌های قابل توجه در نزدیکی لبه‌های باند ظرفیت و رسانش نشان می‌دهند که الکترون‌ها و حفره‌ها در این نواحی تجمع دارند، که به‌طور مستقیم بر خواص نوری و الکترونیکی ماده اثر می‌گذارد. ایجاد حالات الکترونی متراکم در انرژی‌های منفی در محدوده ۲- الکترون ولت تا ۱- الکترون ولت، چگالی حالات بالا نشان‌دهنده مشارکت باندهای پُر الکترونی (عمدتاً اتم‌های گوگرد) در این ناحیه است. این ماده در محدوده نیمه رساناها قرار می گیرد، که با مقادیر تجربی و محاسبات DFT همخوانی دارد [۳۴].

۴-۳- چگالی حالات جزئی MoS_2 دوبعدی

بررسی چگالی حالات جزئی مواد از ارزس علمی بسیار بالاتری نسبت به چکالی حالات کل دارد، زیرا منشأ اوربیتالی هر نوار را مشخص می‌کند. در واقع، اگر تحلیل قبلی بر اساس DOS کل بود، اکنون می‌توان با اطمینان بیشتری درباره منشأ گاف نواری، نوع پیوندهای شیمیایی و نقش هر اتم در تشکیل ساختار الکترونی بحث کرد. لذا جهت تعیین نقش هر یک از اربیتالهای اتمهای تشکیل دهنده این ماده در خواص فیزیکی مشابه حالت بالک بررسی چگالی حالات جزئی ضروری است. در واقع برای تحلیل دقیق‌تر مشارکت اوربیتال‌های اتمی در ساختار الکترونیکی، چگالی حالات جزئی (Projected Density of States - PDOS) مولیبدن دی‌سولفاید دوبعدی نیز محاسبه شد. فایل ورودی PDOS با استفاده از همان هندسه بهینه‌شده مونولایه و شبکه k-point متراکم تهیه گردید. در این محاسبات، پروجکشن بر روی اوربیتال‌های d مولیبدن و اوربیتال‌های p گوگرد انجام گرفت. نتایج PDOS نشان داد که لبه نوار والانس عمدتاً توسط اوربیتال‌های d مولیبدن و p گوگرد تشکیل شده است، در حالی که لبه نوار رسانش بیشتر تحت سلطه اوربیتال‌های d مولیبدن قرار دارد. این بررسی، نقش کلیدی اوربیتال‌های d فلز انتقالی در ایجاد گپ نواری مستقیم و خواص اپتیکی ماده را برجسته می‌سازد. نتیجه این بررسی در نمودار (۸) آمده است.



نمودار ۸. نمودار چگالی حالات جزئی MoS_2 دوبعدی.

این نمودار نشان‌دهنده نقش کلیدی اوربیتال‌های d اتم Mo و p اتم S در تشکیل باندهای رسانش و ظرفیت است. سهم غالب متعلق به اوربیتالهای 3p اتم گوگرد است، در حالی که اوربیتال‌های 4d مولیبدن نیز مشارکت قابل‌توجهی در تشکیل لبه نوار ظرفیت دارند که بیانگر هیبریداسیون قوی اربیتالهای d و p و ماهیت عمدتاً کووالانسی پیوندهای Mo–S است. در مقابل، لبه نوار رسانش عمدتاً توسط اوربیتال‌های 4d اتم مولیبدن تشکیل می‌شود و بنابراین خواص انتقال الکترون و هدایت الکتریکی این ماده عمدتاً توسط اتم‌های مولیبدن کنترل می‌شود. سهم ناچیز اوربیتال‌های 4s و 4p مولیبدن، و 3s گوگرد در نزدیکی لبه‌های نواری نشان می‌دهد که این اوربیتال‌ها نقش مؤثری در تعیین گاف نواری و خواص الکترونیکی کم‌انرژی ندارند. علاوه بر این، نبود هرگونه حالت الکترونی در داخل گاف، بیانگر کیفیت بالای ساختار بلوری و فقدان ترازهای ناشی از نقص یا ناخالصی است. در مجموع، نتایج PDOS تأیید می‌کنند که هیبریداسیون قوی بین اوربیتال‌های Mo-4d و S-3p منشأ اصلی تشکیل ساختار نواری، گاف انرژی و خواص اپتوالکترونیکی تک‌لایه MoS_2 است.

این خواص توضیح دهنده تحرک‌پذیری بالا و عملکرد مناسب این ماده در دستگاه‌های ترانزیستوری و نوری است. اوربیتال‌های d اتم مولیبدن تأثیر عمده‌ای در لبه‌های باند رسانش و ظرفیت دارند. اوربیتال‌های p اتم گوگرد نیز نقش کلیدی در باند ظرفیت ایفا می‌کنند. ترکیب باندها نشان می‌دهد که تعامل قوی بین اتم‌های گوگرد و مولیبدن منجر به شکل‌گیری ساختار نواری خاص MoS_2 می‌شود. گاف نوار نواحی بدون حالت (گاف) در نمودارهای PDOS به طور دقیق با گاف نواری کلی سازگار است.این ماده در حالت دوبعدی دارای گاف نواری مستقیم با مقدار تقریبا ۱/۸ الکترون ولت است. این بدان معناست که ماده نمی‌تواند به راحتی جریان الکتریکی را در دمای صفر مطلق عبور دهد، اما در دماهای بالاتر (یا با تحریک نوری/الکتریکی) الکترون‌ها می‌توانند از باند ظرفیت به باند رسانش منتقل شوند و رسانایی رخ می‌دهد. همین موضوع آن را برای کاربردهای الکترونیک و اپتوالکترونیک ایده‌آل می‌کند. نتایج ساختار نواری و نمودار چگالی حالات تایید کننده یکدیگر می باشند و نشان دهنده ی خاصیت نیم رسانایی ضعیف ماده MoS_2 در حالت دو بعدی می باشد.

۵- نانو ریبون مولیبدن دیسولفاید

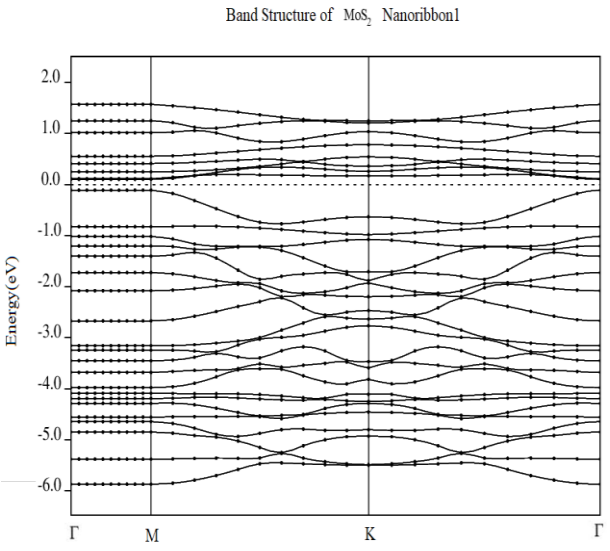
۵-۱- ساختار نواری

جهت بررسی اثر اندازه محدود و لبه‌ها بر خواص الکترونیکی، نانوریبون‌های مولیبدن دی‌سولفاید از صفحه دوبعدی آن تهیه شد. در این فرآیند، ساختار مونولایه بهینه شده به‌عنوان پایه در نظر گرفته شد. فایل ورودی برای نانوریبون‌ها با اعمال شرط مرزی تناوبی در راستای طولی ریبون و فضای خلاء کافی در دو جهت عمود بر آن تنظیم شد تا تعامل بین تصاویر تناوبی به حداقل برسد. هندسه نانوریبون‌ها به‌طور کامل بهینه‌سازی شد و محاسبات ساختار نواری و چگالی حالات برای آن‌ها انجام گرفت. به عبارت دیگر با استفاده از فایلهای ورودی بسته نرم افزاری کوانتوم اسپرسو نانوریبون MoS_2 ساخته شد. در این روش ابتدا ساختارمولیبدن دی سولفید مدل‌سازی می‌شود که شامل تعیین تعداد لایه‌ها و ابعاد نانوریبون است.

در این محاسبات، از شرط مرزی تناوبی تنها در امتداد طول نوار استفاده شده است. در راستای عرض نوار، ساختار به صورت محدود مدل‌سازی شد و برای جلوگیری از برهم‌کنش بین ریبون‌های تکراری، فضای خلأ به ضخامت حدودا ۱۶ آنگستروم در نظر گرفته شد.

همچنین لبه‌های نانوریبون با اتم‌های هیدروژن اشباع نشده‌اند و ساختار نانوریبون مستقیماً از برش تک‌لایه MoS_2 ایجاد شده است. دلیل این انتخاب، بررسی اثرات ذاتی لبه‌های آزاد و حالت‌های لبه‌ای بوده است که خود یکی از موضوعات مورد علاقه در مطالعات نانوریبون‌های دی‌کلکوژنیدهای فلزات انتقالی (TMDCs) است.

بنابراین اتم‌های واقع در لبه دارای پیوندهای آویزان بوده و حالت‌های لبه‌ای حاصل از این پیوندها به طور طبیعی در ساختار الکترونیکی ظاهر می‌شوند. در واقع هدف این پژوهش بررسی رفتار ذاتی نانوریبون‌های آزاد (bare nanoribbons) بوده است؛ از این رو اشباع هیدروژنی انجام نشد تا اثر مستقیم محدودیت کوانتومی و حالت‌های لبه‌ای بر خواص الکترونیکی قابل مشاهده باشد. با در نظر گرفتن روش فوق نانو ریبونی با عرض ۵/۵۲ آنگستروم ساخته شد. باید توجه داشت که عرض نانوریبون در راستای دومین بردار شبکه (محور b) مشخص می‌شود، زیرا این جهت عمود بر طول (محور a) است و نمایانگر فاصله‌ی لبه‌های نانوریبون است. در این مورد، مقدار مربوط به b در ماتریس سلول واحد (CELL_PARAMETERSCELL) برابر است. با اجرای فایل مربوطه نمودار ساختار نواری به دست آمد که نتیجه در نمودار (۹) آمده است.



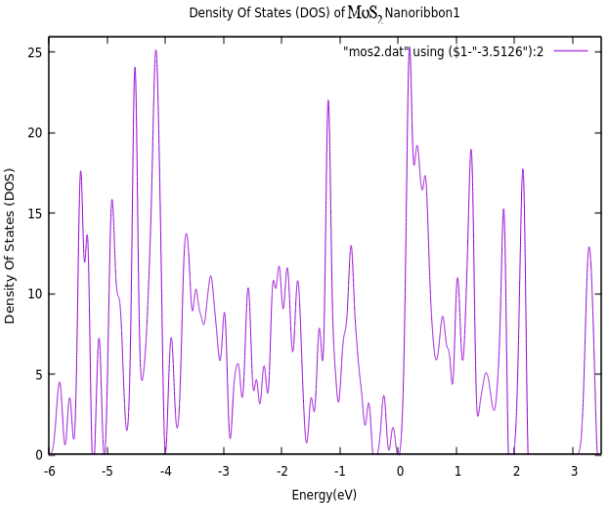
نمودار ۹. نمودار ساختار نواری نانو ریبون MoS_2 با عرض ۵/۵۲ آنگستروم.

در واقع نمودار ساختار نواری نانوریبون MoS_2 شکل (۷)، توزیع انرژی حالت‌ها را بر حسب مسیر بردار موج نشان می‌دهد. این ساختار نشان‌دهنده وجود یک گاف نواری بین نوار ظرفیت (Valence Band) و نوار رسانش (Conduction Band) است. پهنای این گاف نواری و شکل نوارها اطلاعاتی در مورد خاصیت الکترونیکی ماده، مانند نیمه‌رسانایی یا رسانایی آن، ارائه می‌دهد. برای این نانو ریبون گاف کمتر از ۰.۵ الکترون‌ولت و شکاف باند غیر مستقیم است زیرا حداقل انرژی نوار رسانش (پایین‌ترین نقطه در نوار بالایی) و حداکثر انرژی نوار ظرفیت (بالاترین نقطه در نوار پایینی) در یک مکان رخ نداده است. مقدار این شکاف بیانگر آن است که این نانو ریبن یک نیمه-رسانای خیلی خوب میباشد.

ساختار نواری ارائه‌شده نشان‌دهنده تغییرات اساسی در ساختار الکترونی نسبت به تک‌لایه دوبعدی است. در نانونوار، شکست تقارن انتقالی در یک بعد و حضور اتم‌های لبه موجب کاهش تقارن بلوری و بازآرایی قابل توجه نوارهای انرژی شده است. در نتیجه، تعداد باندهای نزدیک لبه‌های نوار افزایش یافته و پراکندگی آن‌ها نسبت به حالت دوبعدی تغییر کرده است.

۵-۲- چگالی حالات نانو ریبون

در ادامه بررسی‌های الکترونیکی، چگالی حالات نانوریبون‌های مولیبدن دی‌سولفاید محاسبه گردید. برخلاف صفحه دوبعدی که دارای گپ نواری مستقیم و مشخص است، چگالی حالات نانوریبون‌ها نشان‌دهنده تغییرات قابل توجهی در ساختار الکترونیکی به دلیل اثر کوانتومی محدودشدگی و وجود لبه‌ها می‌باشد. در فایل ورودی این محاسبات، از شبکه k-point متراکم در راستای طولی ریبون و فضای خلاء کافی در جهت‌های عرضی استفاده شد. نتایج حاکی از ظاهر شدن حالات جدید در داخل گپ نواری یا نزدیک لبه‌ها است که عمدتاً ناشی از اوربیتال‌های مربوط به پیوند های معلق بر لبه‌های ریبون می‌باشد. این حالات می‌توانند رفتار نیمه‌رسانایی یا حتی فلزی نانوریبون را بسته به عرض تغییر دهند و اهمیت آن‌ها در طراحی نانودستگاه‌های مبتنی بر MoS_2 را برجسته می‌سازد. برای این منظور فایلهای ورودی ساخته شد و سپس توسط بسته نرم افزاری کوانتوم اسپرسو اجرا شد که نتیجه در نمودار (۱۰) آمده است.



شکل ۱۰. نمودار چگالی حالات نانو ریبون MoS_2 با عرض ۵/۵۲ آنگستروم.

تفسیر این نمودار مشابه نمودارهای قبلی است. در نمودار بالا محور افقی نشان دهنده انرژی (بر حسب الکترون ولت) و محور عمودی نشان دهنده چگالی حالات (تعداد حالات در واحد حجم انرژی) است. محور افقی با برچسب "انرژی (eV)" است. این نشان دهنده سطوح انرژی الکترون ها در داخل جامد است. محور عمودی با برچسب "چگالی حالات (DOS)" است. این نشان دهنده تعداد حالات الکترونی موجود در هر سطح انرژی است. قله های موجود در نمودار DOS نشان می‌دهند که تعداد زیادی از حالات الکترونی در انرژی های خاص وجود دارد. این قله ها اغلب مربوط به نوارهای انرژی خاص در ساختار باند ماده است. دره های نمودار DOS نشان دهنده انرژی هایی هستند که در آن ها تعداد حالات الکترونی نسبتا کمی وجود دارد. در مواد نیمه هادی یا عایق، شکاف انرژی را می توان به عنوان منطقه ای در نمودار DOS مشاهده کرد که چگالی حالات در آن صفر است. این شکاف انرژی مربوط به شکاف بین نوارهای ظرفیت و رسانش در نمودار ساختار باند است. به عبارت دیگر نمودار فوق چگالی حالت‌ها یعنی میزان دسترسی به حالت‌های الکترونی در بازه‌های مختلف انرژی را نشان می‌دهد.در این نمودار، بیشینه‌های بارز (پیک‌ها) مربوط به چگالی بالای حالت‌های موجود در انرژی‌های خاص است. ناحیه انرژی نزدیک صفر نشان‌دهنده گاف نواری است. چگالی حالت‌ها در این محدوده صفر است، این نشان‌دهنده وجود گاف نواری است و ماده نیمه‌رسانای قوی است. زیرا در محدوده ی سطح فرمی پیکی وجود ندارد که در نمودار ساختار این فاصله باند هم وجود داشت. پس دو نمودار ساختار نواری و چگالی حالت ها نشان دهنده نیمه‌رسانا بودن این نوار می‌باشد و تایید کننده یکدیگر می‌باشند.

در مقایسه با حالت دو بعدی می توان گفت که، این نمودار بیانگر تغییرات عمیق ساختار الکترونی در اثر محدودیت کوانتومی(Quantum Confinement)، کاهش تقارن بلوری و ظهور حالت‌های لبه (Edge States) است و برخلاف تک‌لایه دوبعدی که DOS نسبتاً هموار بود، در اینجا تعداد زیادی قله باریک و بلند دیده می‌شود که مشخصه سامانه‌های شبه‌یک‌بعدی است. این رفتار نشان می‌دهد که کاهش ابعاد از دو بعد به یک بعد، پیوستگی طیف انرژی را از بین برده و زیرنوارهای (Subbands) مجزا ایجاد کرده است. در مجموع، نتایج DOS نشان می‌دهد که خواص الکترونیکی نانونوارهای MoS_2 به‌طور قابل توجهی قابل تنظیم بوده و این سامانه‌ها ظرفیت بالایی برای مهندسی گاف نواری، تنظیم چگالی حالات و طراحی ادوات نانوالکترونیکی و اپتوالکترونیکی دارند.

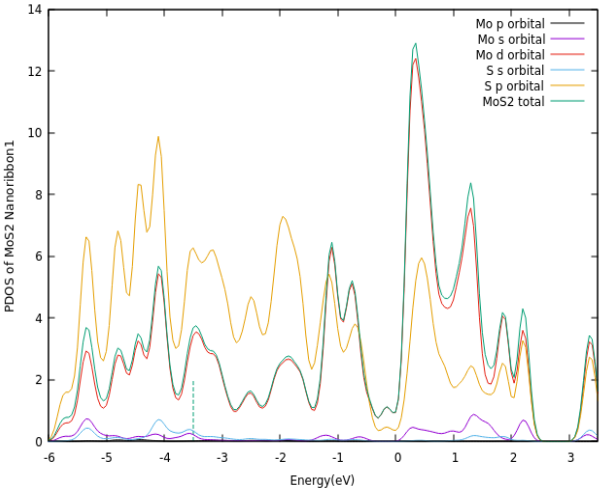
۵-۳- چگالی حالات جزئی

برای شناسایی دقیق‌تر منشأ حالات الکترونیکی، چگالی حالات جزئی نانوریبون مولیبدن دی‌سولفاید نیز مورد بررسی قرار گرفت. محاسبات PDOS با استفاده از فایل ورودی بهینه‌شده نانوریبون و پروجکشن بر روی اوربیتال‌های اتمی Mo-d و S-p انجام شد.

به این معنی که در شبیه‌سازی، نرم‌افزار محاسبه می‌کند که هر سطح انرژی (هر حالت الکترونیکی) چقدر از اوربیتال‌های d اتم مولیبدن و اوربیتال‌های p اتم گوگرد ساخته شده است. به عبارت ساده‌تر، نشان می‌دهد کدام اتم و کدام نوع اوربیتال (d یا p) بیشتر در تشکیل نوارهای انرژی نقش دارد. این کار کمک می‌کند بفهمیم که مثلاً لبه نوار رسانش بیشتر مربوط به مولیبدن است یا گوگرد، و در نتیجه رفتار الکترونیکی ماده را بهتر درک کنیم.

با توجه به آنکه در تئوری نواری (باندهای ظرفیت ممنوعه و هدایت) هر یک از اربیتالهای مربوط به اتمهای تشکیل دهنده ماده نقش مجزایی ایفا می کنند در این تحقیق به بررسی این نقشها نیز پرداخته شده است. برای این منظور مشابه حالتهای

قبلی ابتدا فایلهای ورودی مورد نیاز ساخته شد و با اجرای آنها توسط بسته نرم افزاری کوانتوم اسپرسو نقش هر یک از اربیتالهای اتمها مشخص شد که نتیجه در نمودار (۱۱) آمده است. این نمودار که به نام نمودار چگالی حالات تصویر شده (پروجکت شده) شناخته میشود (project density of state) و یا به اختصار (pdos) نشان داده می شود.



شکل ۱۱. نمودار چگالی حالات جزئی نانو ریبون MoS_2 با عرض ۵/۵۲ آنگستروم.

نمودار PDOS به طور مجزا سهم هر یک از اوربیتال‌های مختلف اتم‌های Mo و S مانند p، s، و d را در ایجاد چگالی حالت‌ها نشان می‌دهد.این نمودار نشان می‌دهد که مدار d اتم Mo و مدار p اتم S بیشترین مشارکت را در سطح فرمی دارند که نشان از نقش موثر این دو اوربیتال در نیمه‌رسانایی این نوار است. حضور پیک‌های مشخص در انرژی‌های منفی (نوار ظرفیت) و انرژی‌های مثبت (نوار رسانش) تأیید می‌کند، که ترکیب اوربیتال‌های مختلف در این نواحی غالب است.

به طور جزئی تر می توان گفت در بازه انرژی تقریباً ۶– تا منفی۲ الکترون ولت، بیشترین سهم چگالی حالات مربوط به اوربیتال 3p گوگرد است. وجود چندین قله متوالی در این محدوده نشان می‌دهد که الکترون‌های ظرفیت عمدتاً روی اتم‌های گوگرد موضعی شده‌اند. این رفتار بیانگر آن است که قسمت پایینی نوار ظرفیت از حالت‌های پیوندی ناشی از اوربیتال‌های ۳p گوگرد تشکیل شده است. با نزدیک شدن به تراز فرمی یعنی حدود مفی ۲ تا صفر الکترون ولت، سهم اوربیتال 4d مولیبدن به‌طور قابل توجهی افزایش می‌یابد و هم‌پوشانی آن با اوربیتال‌های 3p گوگرد نشان‌دهنده هیبریداسیون قوی d–p است. این هیبریداسیون مسئول تشکیل پیوندهای کووالانسی Mo–S و تعیین‌کننده خواص الکترونی نانوریبون است. بزرگ‌ترین ویژگی نمودار، قله بسیار تیز و مرتفع درست بالای تراز فرمی است که تقریباً به‌طور کامل با منحنی Mo-4d منطبق است. این موضوع نشان می‌دهد که حداقل نوار رسانش (CBM) عمدتاً از اوربیتال‌های d مولیبدن تشکیل شده است. شدت زیاد این قله حاکی از تجمع بالای حالت‌های الکترونی در یک بازه انرژی محدود است که به وجود نوارهای تقریباً تخت نسبت داده می‌شود. در نانوریبون‌ها، چنین نوارهای تخت معمولاً از حالت‌های لبه‌ای یا محدودشدگی کوانتومی ناشی می‌شوند و در مقایسه با تک‌لایه MoS_2، چگالی حالت‌ها را در نزدیکی تراز فرمی افزایش می‌دهند.

در واقع نتایج نشان می‌دهد که حالات نزدیک به لبه نوار رسانش و والانس عمدتاً از اوربیتال‌های d مولیبدن ناشی می‌شوند، در حالی که پیوندهای معلق در لبه‌های ریبون مشارکت قابل توجهی از اوربیتال‌های p گوگرد و d مولیبدن را به نمایش می‌گذارند. تحلیل PDOS اهمیت مهندسی لبه‌ها را در کنترل خواص الکترونیکی و اپتیکی نانوساختارهای MoS_2 برجسته می‌سازد.

جهت کسب اطمینان نتایج حاصل از محاسبات مبتنی بر نظریه تابعی چگالی (DFT) با استفاده از بسته نرم‌افزاری Quantum ESPRESSO در این پژوهش، این نتایج با گزارش‌های تجربی و محاسباتی پیشین مقایسه شد. نتایج نشان می‌دهد که گاف انرژی بالک MoS_2 که با تقریب GGA-PBE محاسبه شد، برابر با مقدار غیرمستقیم ۱.۲–۱.۳ eV است که با نتایج تجربی گزارش شده توسط Splendiani و همکاران [۳۴] و محاسبات تئوری تابعی چگالی با شبه پتانسیلهای PWA و روش HESO مطابقت دارد [۳۵ و۳۶]. همچنین گاف انرژی مستقیم تک‌لایه MoS_2 در این مطالعه حدود ۱/۸ الکترون ولت به دست آمد که با داده‌های تجربی فتوولومینسانس ۱/۹–۱/۸ الکترون ولت و محاسبات دیگر DFT/HSE06 همخوانی دارد [۳۷]. برای نانوریبون‌ها نیز کاهش گاف انرژی ناشی از اثرات

محدودیت کوانتومی با نتایج محاسباتی پیشین مشابه مطابقت دارد [۳۸ و ۳۹].

این مقایسه نشان می‌دهد که روش DFT در قالب تقریب GGA-PBE و شبه‌پتانسیل‌های اولتراسافت قادر به پیش‌بینی صحیح ویژگی‌های الکترونیکی MoS_2 در ابعاد مختلف است. بنابراین، نتایج ارائه‌شده از نظر کمی و کیفی با داده‌های تجربی و محاسباتی موجود سازگار بوده و اعتبار بالایی برای تحلیل رفتارهای الکترونیکی و مهندسی گپ انرژی این ماده دارد.

۶- تحلیل فیزیکی نتایج

تحلیل نتایج محاسبات نشان می‌دهد که تغییرات مشاهده‌شده در ساختار الکترونیکی مولیبدن دی‌سولفید هنگام گذر از حالت بالک به لایه دوبعدی و سپس نانوریبون، ریشه در مجموعه‌ای از پدیده‌های فیزیکی مرتبط با ساختار بلوری، ماهیت پیوندها و محدودیت کوانتومی دارد. در ساختار بالک، وجود لایه‌های متعدد سبب ایجاد برهم‌کنش بین‌لایه‌ای میان اربیتال‌های d اتم مولیبدن و p اتم گوگرد می‌شود. این برهم‌کنش انرژی نوارهای الکترونی را در نقاط مختلف ناحیه بریلوئن به‌طور متفاوتی تحت تأثیر قرار داده و باعث می‌شود گاف انرژی ماده در حالت حجیم از نوع غیرمستقیم باشد. با کاهش بعد و تبدیل ماده به یک لایه دوبعدی، این برهم‌کنش بین‌لایه‌ای عملاً حذف شده و رفتار الکترون‌ها عمدتاً توسط پیوندهای درون‌لایه‌ای تعیین می‌شود. در نتیجه، ترازهای انرژی در نقطه K پایین‌تر آمده و گاف انرژی از غیرمستقیم به مستقیم تبدیل می‌گردد. این تغییر یکی از مهم‌ترین پیامدهای کاهش بعد و حذف جفت‌شدگی بین‌لایه‌ای است.

از سوی دیگر، بررسی چگالی حالت‌ها و چگالی حالات جزئی نشان می‌دهد که ساختار نواری MoS_2 به‌شدت از ترکیب اوربیتال‌های اتمی تشکیل‌دهنده آن تأثیر می‌پذیرد. لبه باند رسانش عمدتاً از اوربیتال‌های d اتم مولیبدن و لبه باند ظرفیت از اوربیتال‌های p اتم گوگرد شکل می‌گیرد. تغییر نحوه برهم‌کنش این اربیتال‌ها در حالت دو بعدی و سپس در نانوریبون، علت اصلی جابه‌جایی باندها و تغییر مقدار و ماهیت گاف انرژی است. کاهش بعد، شکل و گستره فضایی این اوربیتال‌ها را تغییر می‌دهد و موجب تغییر ترکیب الکترونی نوارهای ظرفیت و رسانش می‌شود در کنار این عوامل، محدودیت کوانتومی نقشی اساسی در تحول خواص الکترونیکی MoS_2 ایفا می‌کند. طبق اصول مکانیک کوانتومی، هرچه اندازه مؤثر سامانه کوچک‌تر شود، انرژی ترازهای الکترونی افزایش یافته و شکافت باندها مشهودتر می‌شود. بنابراین، هنگامی که ماده از ساختار سه‌بعدی به تک‌لایه و سپس نانوریبون کاهش می‌یابد، محدودیت کوانتومی شدیدتری بر حرکت الکترون‌ها اعمال شده و همین موضوع سبب افزایش گاف انرژی در تک‌لایه و ایجاد باندهای باریک‌تر و نوسانات قوی‌تر در چگالی حالت‌ها در نانوریبون می‌شود.

در نانوریبون‌ها علاوه بر محدودیت کوانتومی، وجود لبه‌های فعال نیز تأثیر چشمگیری بر ساختار نواری و رسانایی دارد. لبه‌های بازشده سبب شکل‌گیری حالت‌های موضعی شده و تعداد مسیرهای انتقال حامل‌های بار را محدود می‌کنند. به همین دلیل، اگرچه گاف انرژی نانوریبون کوچک‌تر است، اما رسانایی آن نسبت به لایه دوبعدی کاهش می‌یابد، زیرا حالت‌های لبه‌ای و تله‌های مرزی مانع حرکت آزاد حامل‌ها می‌شوند.

در نهایت، باید توجه داشت که ویژگی‌های ساختاری MoS_2 و تقارن شش‌ضلعی آن نقش تعیین‌کننده‌ای در شکل‌گیری باندهای انرژی دارند. نقاط Γ، M و K در ناحیه بریلوئن ویژگی‌های متفاوتی از تقارن الکترونی را بازتاب می‌دهند و علت اصلی تمرکز حداقل و حداکثر ترازهای انرژی در این نقاط هستند. حذف یا تغییر این تقارن‌ها در حالت‌های دوبعدی و نانوریبونی (به‌خصوص در حضور لبه‌ها) منشأ طبیعی تغییرات مشاهده‌شده در ساختار نواری و مقدار گاف انرژی است.

به‌طور خلاصه، تحول خواص الکترونیکی MoS_2 از حالت بالک تا نانوریبون ناشی از ترکیب هم‌زمان پنج عامل کلیدی است: حذف برهم‌کنش بین‌لایه‌ای، تغییر نقش و ترکیب اوربیتال‌های d و p در تشکیل باندها، اثر محدودیت کوانتومی، ظهور حالت‌های لبه‌ای در نانوریبون و تغییر تقارن بلوری مؤثر بر ساختار نواری. این مجموعه عوامل به‌صورت منسجم ماهیت نتایج شبیه‌سازی را توضیح داده و سازوکار فیزیکی تغییرات مشاهده‌شده را روشن می‌سازد.

۷-نتیجه گیری

با توجه به نمودارهای ساختاری مولیبدن دی سولفید در حالتهای بالک دو بعدی و نانو ریبون میتوان گفت این ماده در حالت دوبعدی دارای خاصیت نیمه رسانایی بهتری نسبت به حالت بالک است در حالیکه با کاهش یکی دیگر از ابعاد (نانوریبون) این ماده به سمت رسانایی پیش می رود. لذا این ماده دارای قابلیت بالایی جهت مهندسی کردن برای کاربردهای متفاوت است. در واقع MoS_2 به‌عنوان یک ماده چندمنظوره، در حوزه‌های مختلفی از جمله ترانزیستورهای نسل جدید، حسگرهای زیستی، کاتالیزورهای کارآمد و سلول‌های خورشیدی مورد استفاده قرار می‌گیرد. تحقیقات آینده می‌تواند بر روی مهندسی گپ انرژی، بهبود هدایت الکتریکی و ترکیب با مواد دیگر (مانند گرافن) تمرکز کند. در واقع این بررسی نشان می‌دهد که MoS_2 در ابعاد مختلف سه، دو و یک بعدی پتانسیل بالایی برای تحول در فناوری‌های نوین دارد.

هدف اصلی این پژوهش ادعای کشف یک ساختار جدید یا گزارش اولین مطالعه بر روی MoS_2 نبوده است. نوآوری مورد نظر ما در انجام یک تحلیل یکپارچه و نظام‌مند از تحول خواص الکترونیکی MoS_2 در گذار ابعادی از ساختار سه‌بعدی (بالک) به دوبعدی (تک‌لایه) و سپس یک‌بعدی (نانوریبون) تحت یک چارچوب محاسباتی یکسان بوده است. در این مطالعه تمامی ساختارها با استفاده از یک روش محاسباتی مشترک، تقریب تبادلی-همبستگی یکسان، نوع یکسان شبه‌پتانسیل، و پارامترهای محاسباتی همسان مورد بررسی قرار گرفته‌اند تا امکان مقایسه مستقیم و بدون ابهام میان نتایج فراهم شود.

علاوه بر این، در پژوهش حاضر روند تکامل همزمان ساختار نواری، چگالی حالات (DOS) و چگالی حالات تصویرشده (PDOS)در سه مقیاس مختلف مورد تحلیل قرار گرفته و نقش اوربیتال‌های d در مولیبدن و p در گوگرد در تغییر ماهیت گاف انرژی و تحول خواص الکترونیکی به صورت یکپارچه تفسیر شده است. این در حالی است که اکثر مطالعات پیشین یا فقط ساختار نواری را گزارش کرده‌اند یا PDOS را به صورت محدود برای یکی از ابعاد ارائه داده‌اند. لذا تأکید اصلی این پژوهش بر درک سازوکار فیزیکی تغییرات ناشی از کاهش بعد و اثرات محدودیت کوانتومی در یک بستر محاسباتی واحد است، نه صرفاً گزارش مقادیر گاف انرژی. ویژگی دیگر این کار تمرکز ویژه بر نانوریبون‌های با عرض مشخص و لبه‌های آزاد است که اثرات قوی محدودیت های کوانتومی و حالت‌های لبه‌ای را به خوبی نشان می‌دهد.

نتایج این پژوهش روند روشن و قابل مهندسی‌شده‌ای از تأثیر محدودیت ابعادی (3D→2D→1D) بر خواص الکترونیکی را نشان می‌دهد؛ به‌گونه‌ای که کاهش بعد منجر به تغییر بنیادین گاف انرژی، افزایش اثرات کوانتومی، و ایجاد رفتارهای الکترونیکی جدید در نانوریبون می‌شود. این تحلیل، مبنای کاربردی مهمی برای طراحی هدفمند ادوات الکترونیکی و اپتوالکترونیکی بر پایه MoS_2 از جمله ترانزیستورهای تک‌لایه، سازه‌های پلاسمونیکی و اتصالات نانوریبونی فراهم می‌کند و مسیر مهندسی گپ انرژی را برای نسل‌های آینده ادوات نانومقیاس قابل‌پیگیری می‌سازد.

***عهده‌دار مکاتبات**

نشانی: ایران، تهران، دانشگاه پیام نور، گروه فیزیک. پیام نگار: ahmzaheri@gmail.com

مراجع

[1] Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman, M. S. Strano, Nature Nanotechnol. (**2012**).
[2] M. Chhowalla, H. S. Shin, G. Eda, L. -J. Li, K. P. Loh, H. Zhang, Nature Chem. (**2013**).
[3] Y. Li, K. -A. N. Duerloo, K. Wauson, E. J. Reed, Nano Lett. (**2016**).
[4] M. Cococcioni, S. de Gironcoli, Phys. Rev. B (**2005**).
[5] M. Chhowalla, H. S. Shin, G. Eda, L. -J. Li, K. P. Loh, H. Zhang, Nature Chem. (**2013**).
[6] G. Eda, H. Yamaguchi, D. Voiry, T. Fujita, M. Chen, M. Chhowalla, Nano Lett. (**2011**).
[7] H. Wang, C. Li, P. Fang, Z. Zhang, J. Z. Zhang, Chem. Soc. Rev. (**2018**).
[8] O. Samy, S. Zeng, M. D. Birowosuto, A. El Moutaouakil, Crystals (**2021**).
[9] D. Mouloua et al., Materials (**2021**).
[10] D. Gupta, V. Chauhan, R. Kumar, Inorg. Chem. Commun. (**2020**).
[11] J. Sun et al., Crystals (**2017**).
[12] A. Yadav et al., Z. Naturforsch. A (**2025**).
[13] H. Xu et al., Micromachines (**2021**).
[14] X. Li, H. Zhu, J. Mater. Sci. (**2015**).
[15] G. Swain, S. Sultana, K. Parida, Nanoscale (**2021**).
[16] X. Zhang et al., Appl. Surf. Sci. (**2020**).
[17] Y. Zhang et al., Journal Name (Year).
[18] K. H. Yeoh, K. H. Chew, Y. Z. Chu, T. L. Yoon, D. S. Ong, J. Appl. Phys. (**2019**).
[19] D. Liu, R. Sa, Opt. Mater. (**2020**).
[20] W. Nolting, Fundamentals of Many-Body Physics (**2005**).

[21] R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, Density Functional Theory (**1990**).
[22] Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman, M. S. Strano, Nature Nanotechnol. (**2012**).
[23] K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, T. F. Heinz, Phys. Rev. Lett. (**2010**).
[24] Y. Li, K. -A. N. Duerloo, K. Wauson, E. J. Reed, Nano Lett. (**2016**).
[25] D. Mouloua et al., Materials (**2021**).
[26] O. Samy, S. Zeng, M. D. Birowosuto, A. El Moutaouakil, Crystals (**2021**).
[27] Y. Wang et al., Nanomaterials (**2019**).
[28] J. Wu et al., Micromachines (**2024**).
[29] A. Yadav et al., Z. Naturforsch. A (**2025**).
[30] H. Pan, Y. Zhang, J. Phys. Chem. C (**2012**).
[31] A. Splendiani et al., Nano Lett. (**2010**).
[32] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, A. Kis, Nature Nanotechnol. (**2011**).
[33] K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, T. F. Heinz, Phys. Rev. Lett. (**2010**).
[34] A. Molina-Sánchez, L. Wirtz, Phys. Rev. B (**2011**).
[35] H. -P. Komsa, A. V. Krasheninnikov, Phys. Rev. B (**2013**).
[36] A. Splendiani et al., Nano Lett. (**2010**).
[37] A. Ramasubramaniam, Phys. Rev. B (**2012**).
[38] Y. Li et al., J. Phys. Chem. C (**2012**).
[39] A. Splendiani et al., Nano Lett. (**2010**).