



ترابرد الکترونی در نانونوارهای تک لایه مکسین Zr_2CO_2

اکبر نیازی^۱، حسین نیکوفرد^۲، ابراهیم حیدری سمیرمی^۲ و مهدی اسماعیل زاده^{۱*}

۱- دانشکده فیزیک، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

۲- دانشکده فیزیک، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران

چکیده: در این مقاله، به مطالعه خواص ترابرد الکترونی در نانونوارهای مکسین Zr_2CO_2 از نوع دسته صندلی (AMNR) می‌پردازیم. با استفاده از روش تنگ‌بست، ساختار نواری این ماده را بدست آورده و با رهیافت تابع گرین غیرتعدالی، رسانش الکترونی را بررسی می‌کنیم. مشاهده می‌شود که افزایش دادن عرض نوار از 5-AMNR به 20-AMNR باعث کاهش گاف انرژی از ۱,۷۷ الکترون‌ولت به ۱,۴۰ الکترون‌ولت و همچنین، افزایش بیشینه رسانش از $7e^2/h$ به $18e^2/h$ می‌شود. افزایش عرض نوار تا 55-AMNR نیز نهایتاً منجر به کاهش گاف انرژی تا مقدار حدی ۱,۳۹ الکترون‌ولت خواهد شد. همچنین، برای یک نانونوار با عرض معین 5-AMNR، تهی-جایگاه‌های کربن و زیرکونیوم را در سه موقعیت مرکزی، لبه‌ای و خطی در نظر گرفته و نشان می‌دهیم که تهی‌جایگاه می‌تواند گاف انرژی را تا مقدار ۱,۶۲ الکترون‌ولت کاهش داده و حالت پله‌ای رسانش را از بین ببرد. همچنین، در حضور تهی‌جایگاه، شاهد کاهش بیشینه رسانش هستیم و در مواردی این کاهش از $7e^2/h$ (در حالت بدون تهی‌جایگاه) به مقدار کمتر از $3e^2/h$ می‌رسد. نتایج این مقاله بیانگر قابلیت تنظیم گاف نواری با تغییر عرض نوار و همچنین، کنترل رسانش با اعمال تهی‌جایگاه است. چنین ویژگی‌ای نشان دهنده کاربردهای بالقوه این نوع مکسین در ادوات نانوالکترونیک است.

واژگان کلیدی: مکسین، ترابرد الکترونی، روش تنگ‌بست، تهی‌جایگاه، رسانش

*mahdi@iust.ac.ir

تاکنون کاربردهای زیادی از این ترکیب‌ها در زمینه‌های مختلفی همچون کاتالیست در برخی فرآیندها، استفاده در باتری‌های لیتیومی، ابرخازن‌ها، خالص سازی آب، سنسورهای گازی و محافظت در مقابل امواج الکترومغناطیسی مطالعه شده است [۵-۱۲]. خانواده M_2TX_2 با ۷۲ ساختار مختلف، دارای خواص متنوعی شامل نیمه رسانایی، فلزی، نیمه فلزی و عایق توپولوژیکی هستند [۱۳]. بررسی ویژگی‌های الکترونی و اپتیکی این مواد و به خصوص ترکیب‌های دارای خاصیت نیمه‌رسانایی به روش نظریه تابعی چگالی (DFT) انجام شده است [۱۴ و ۱۵]. همچنین، بررسی ترابرد الکترونی به روش DFT توسط ژائو و همکارانش، نشان دهنده وجود خواص رسانایی، نیم رسانایی در

۱- مقدمه

مکسین‌ها خانواده به نسبت جدیدی از مواد هستند که با سنتز اولین ترکیب آن‌ها، شامل کاربیدها و نیتريد‌های فلزهای انتقالی، از سال ۲۰۱۱ مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته‌اند [۱]. پایداری شیمیایی و فیزیکی بالا و همچنین سنتز نسبتاً آسان، از نقاط قوت این دسته از مواد است [۲ و ۳]. این خانواده، سه نوع ترکیب متفاوت دارد که نازک‌ترین آن‌ها دارای فرمول شیمیایی M_2TX_2 است [۴]. در این فرمول M یک نوع فلز واسطه از گروه‌های ۳ تا ۶ جدول تناوبی، T یکی از عناصر کربن یا نیتروژن و X نشان‌دهنده یکی از عناصر اکسیژن، فلوئور یا OH است.

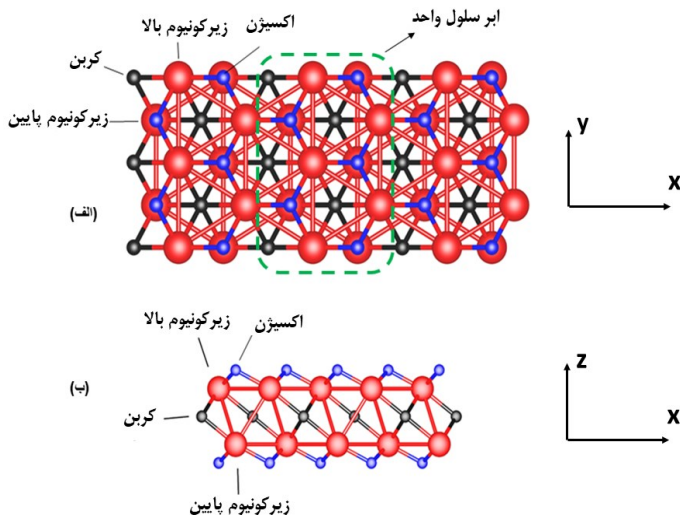
تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۵/۰۱

تاریخ بازنگری: ۱۴۰۲/۰۶/۲۶

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۷/۰۳

۲- مدل و محاسبات

شکل ۱، نانونوار Zr_2CO_2 را نشان می‌دهد که به عنوان کانال عبور الکترون‌ها در نظر گرفته‌ایم و در ساده‌ترین حالت دارای ۵ لایه است که در لایه بیرونی آن اتم‌های اکسیژن، در لایه دوم اتم‌های



شکل ۱: (الف) نمای بالایی و (ب) نمای جانبی طرحواره‌ای از نانونوار Zr_2CO_2 از نوع دسته‌سندلی. اتم‌های اکسیژن با رنگ آبی، اتم‌های زیرکونیوم بالا (با مختصه Z مثبت) و زیرکونیوم پایین (با مختصه Z منفی) با رنگ قرمز و اتم‌های کربن با رنگ مشکی مشخص شده است. نقطه چین سبز رنگ ابر سلول واحد را نشان می‌دهد.

اتم‌های زیرکونیوم بالا (با مختصه Z مثبت) و زیرکونیوم پایین (با مختصه Z منفی) و در لایه مرکزی، اتم‌های کربن قرار دارند. پژوهش‌های قبلی نشان می‌دهد که اتم‌های اکسیژن نقش پررنگی در ناحیه بیشینه نوار ظرفیت و کمینه نوار رسانش ندارند. پس برای ساده‌تر شدن محاسبات و به عنوان یک تقریب خوب می‌توانیم از آنها صرف‌نظر کنیم [۲۲]. با استفاده از پارامترهای اسلیتر-کاستر مربوط به سه اوربیتال p اتم کربن و پنج اوربیتال d اتم زیرکونیوم و در نظر گرفتن برهم‌کنش یک اتم با اولین، دومین و سومین همسایگی نزدیک‌اش هامیلتونی تنگ‌بست نوشته می‌شود. با توجه به شکل ۱، سلول واحد دارای ۵ ردیف اتمی (5-AMNR) است که با احتساب تعداد اوربیتال‌ها، هامیلتونی کانال یک ماتریس 65×65 خواهد شد. عناصر ماتریس هامیلتونی را می‌توان به صورت زیر نوشت [۲۲]:

ساختارهای مختلف این مواد بوده است [۱۶]. محاسبات تئوری با استفاده از روش DFT و GW نشان می‌دهد که می‌توان گاف نواری را در تک لایه Zr_2CO_2 از طریق تغلیظ (آلاییده کردن) آن با اتم‌های تیتانیوم و یا از طریق کرنش دو محوری تنظیم کرد [۱۷ و ۱۸]. رفتار مشخصه جریان-ولتاژ و مقاومت دیفرانسیلی منفی در نانونوار Ti_2CO_2 از نوع دسته‌سندلی و زیگزاگ از طریق محاسبات ابتدا به ساکن بررسی شده است [۱۹]. خزاعی و همکاران نشان دادند که برای برخی مکسین‌ها با فرمول شیمیایی $M_2T(OH)_2$ دارای ترازهای الکترونی تقریباً آزاد (Nearly free electron) و تقریباً نیمه پر نزدیک به سطح فرمی هستند که باعث ایجاد کانال‌هایی برای عبور الکترون بدون پراکندگی از هسته‌ها می‌شوند. اما در موادی مانند گرافین و MoS_2 این ترازها دور از سطح فرمی بوده و الکترونی ندارند [۲۰]. محاسبات ابتدا به ساکن در مورد یک سری از مکسین‌های M_2NX_2 بیان می‌کند که این مواد رفتار نیمه فلزی با یک گاف نواری برای حامل‌های اسپین اقلیت هستند که برای قطبش اسپینی صد در صد مفید است [۲۱].

اگر چه استفاده از روش DFT در فهم خواص ساختاری و الکترونی مکسین‌ها مفید است اما استفاده از این روش برای نانونوارها که ممکن است دارای هزاران اتم باشند زمان محاسبات را بالا می‌برد. پس روش تنگ‌بست، روشی ساده‌تر و دقیق‌تر بوده و هزینه محاسباتی کمتری دارد [۲۲]. البته دشواری این روش در تعیین مقادیر عددی پارامترهای اسلیتر-کاستر است. از آنجایی که بررسی ترابرد الکترونی در مکسین‌ها به روش تنگ‌بست تاکنون انجام نشده است، استفاده از این روش، جزو نقاط قوت این مقاله محسوب می‌شود. در این مقاله نانونوارهای یکی از مکسین‌ها یعنی Zr_2CO_2 از نوع دسته‌سندلی (AMNR) را به روش مذکور مطالعه می‌کنیم. در بخش دوم به کمک روابط اسلیتر-کاستر مربوط به اوربیتال‌های اتمی، هامیلتونی تنگ‌بست بدست می‌آید. سپس در بخش سوم ساختار نواری نانونوار با عرض‌های متفاوت رسم می‌شود. با استفاده از روش تابع گرین غیر تعادلی و فرمول‌بندی لاندائو-بوتیکر به بررسی رسانش یک نانونوار با عرض معین در حضور و غیاب چند نوع تهی‌جایگاه می‌پردازیم.

در این رابطه Γ^R, Γ^L ماتریس‌هایی هستند که اتصال کانال به رابط چپ و راست را توصیف می‌کنند و از رابطه زیر استخراج می‌شوند:

$$\Gamma^{R,L} = i[\Sigma^{R,L} - (\Sigma^{R,L})^\dagger] \quad (6)$$

که در آن Σ^R و Σ^L به ترتیب توابع خود انرژی رابط‌های چپ و راست بوده و از فرمول زیر بدست می‌آیند:

$$\Sigma^L = H_{0,1}^\dagger g_{0,0}^L H_{0,1} \quad (7)$$

$$\Sigma^R = H_{1,2} g_{2,2}^R H_{1,2}^\dagger \quad (8)$$

$g_{0,0}^L$ و $g_{2,2}^R$ به ترتیب توابع گرین سطحی بازگشتی مربوط به رابط‌های چپ و راست هستند. در این روابط ناحیه کانال به صورت ابر سلول‌های چسبیده به هم در نظر گرفته شده و برای محاسبه رسانش کل، اندرکنش هر ابرسلول با ابر سلول همسایه خود در چارچوب توابع گرین سطحی محاسبه شده و در نهایت با استفاده از رابطه زیر، اندرکنش‌ها به صورت زنجیره‌ای به یکدیگر مرتبط می‌شوند تا در نهایت به آخرین ابر سلول ناحیه کانال برسند

$$g_{i,l}^R = [E^+ I - H_{i,l} - H_{i,l+1} g_{i+1,l+1}^R H_{i,l+1}^\dagger]^{-1} \quad (9)$$

در رابطه بالا، $l = 2$ تا $l = M$ ادامه خواهد داشت. برای شروع این محاسبات نیاز به داشتن دو ماتریس $g_{0,0}^L$ و $g_{2,2}^R$ داریم که به صورت زیر قابل محاسبه هستند:

$$g_{0,0}^L = [E^+ I - H_{0,0} - H_{-1,0}^\dagger \tilde{\Lambda}]^{-1} \quad (10)$$

$$g_{M+1,M+1}^R = [E^+ I - H_{0,0} - H_{-1,0} \Lambda]^{-1} \quad (11)$$

در این روابط $E^+ = E + i\eta$ که η یک عدد خیلی کوچک است و I ماتریس واحد است. همچنین $\tilde{\Lambda}$ و Λ بیانگر ماتریس-های انتقال هستند که از روش سانچو-روبیو به صورت زیر محاسبه می‌شوند:

$$\Lambda = t_0 + \tilde{t}_0 t_1 + \tilde{t}_0 \tilde{t}_1 t_2 + \dots + \tilde{t}_0 \tilde{t}_1 \tilde{t}_2 \dots t_n \quad (12)$$

و

$$A_{mm'}^{vv'} = \sum_{\langle i \rangle} N^{vv'} t_{mm'}^{i,vv'} e^{ik \cdot (R_i^{v'} - R_0^v)} \quad (1)$$

که در این رابطه جمع روی i بیانگر $N^{vv'}$ همسایگی از نوع اتم v' در اطراف اتم v است. k بردار انتقال شبکه وارون، R_0^v بردار مختصات اتم v و $R_i^{v'}$ بردار مختصات مربوط به اتم v' در همسایگی اتم v هستند. همچنین، انتگرال‌های جهش اسلیتر-کاستر $t_{mm'}^{i,vv'}$ به صورت زیر تعریف می‌شوند:

$$t_{mm'}^{i,vv'} = \sum_{n=\gamma} f_\gamma(n, l, m) t_{\alpha\beta,\gamma}^i \quad (2)$$

که $f_\gamma(n, l, m)$ ضرایب جهش و $t_{\alpha\beta,\gamma}^i$ پارامترهای اسلیتر-کاستر هستند (برای جزئیات بیشتر و نیز مقادیر این پارامترها به مرجع ۲۲ مراجعه شود). $\gamma = \sigma, \pi, \delta$ بیانگر سه نوع برهم-کنش بین اوربیتال‌های اتمی بوده و $\alpha, \beta = m, m'$ هستند [۲۳]. اگر نانونوار شکل ۱ را به دو رابط از جنس کانال وصل کنیم هامیلتونی کل سیستم به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$H_{total} = H_{0,-1} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{a}} + H_{0,0} + H_{0,1} e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}} \quad (3)$$

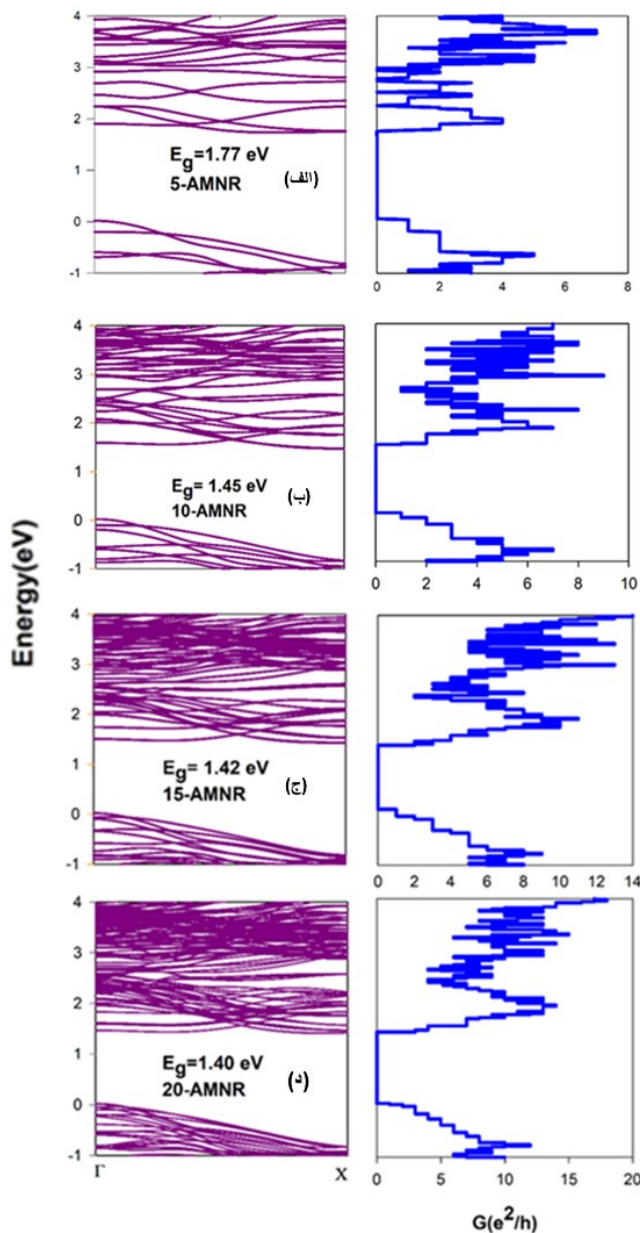
که در این رابطه $H_{0,0}$ هامیلتونی برهم کنش اتم‌های داخل ابرسلول کانال و $H_{0,-1}$ و $H_{0,1}$ به ترتیب هامیلتونی اندرکنش بین کانال با رابط‌های چپ و راست هستند. همچنین \vec{a} بردار پایه شبکه است. با قطری کردن هامیلتونی فوق ساختار نواری بدست می‌آید.

با استفاده از روش تابع گرین غیر تعادلی، رسانش الکترونی برحسب انرژی به صورت [۲۳]:

$$G(E) = \frac{2e^2}{h} T(E) \quad (4)$$

که e بار الکترونیکی الکترون، h ثابت پلانک و T ضریب عبور الکترون است که از رابطه فیشر-لی در رهیافت لاندائور-بوتیکر به صورت زیر بدست می‌آید:

$$T(E) = Tr[\Gamma^L G_{1,1} \Gamma^R G_{1,1}^\dagger] \quad (5)$$



شکل ۲: ساختار نواری (سمت چپ) و رسانش الکترونی بر حسب انرژی (سمت راست) برای نانونوارهایی با عرض (الف) 5-AMNR، (ب) 10-AMNR، (ج) 15-AMNR و (د) 20-AMNR.

مقدار رسانش صفر است. همچنین در بازه ۲ تا ۳ الکترون‌ولت نیز چند گاف نواری کوچک وجود دارد. حال با افزایش پهناى نوار به مقدار 10-AMNR (مطابق شکل ۲ ب) شاهد کاهش گاف انرژی از ۱,۷۷ الکترون‌ولت به ۱,۴۵ الکترون‌ولت هستیم. همچنین گاف‌های کوچک در بازه ۲ تا ۳ الکترون‌ولت از بین می‌روند که حاکی از افزایش چگالی حالت‌ها در این نواحی بوده که موجب افزایش رسانش الکترونی می‌شود. به طوری که بیشینه رسانش از مقدار $7e^2/h$ در حالت 5-AMNR به مقدار

$$\tilde{\Lambda} = t_0 + t_0 \tilde{t}_1 + t_0 t_1 \tilde{t}_2 + \dots + t_0 t_1 t_2 \dots \tilde{t}_n \quad (13)$$

که جملات t_i و \tilde{t}_i با استفاده از روابط بازگشتی زیر قابل محاسبه هستند:

$$t_i = (I - t_{i-1} \tilde{t}_{i-1} - \tilde{t}_{i-1} t_{i-1})^{-1} t_{i-1}^2 \quad (14)$$

و

$$\tilde{t}_i = (I - t_{i-1} \tilde{t}_{i-1} - \tilde{t}_{i-1} t_{i-1})^{-1} \tilde{t}_{i-1}^2 \quad (15)$$

و مقادیر اولیه t_0 و \tilde{t}_0 به صورت زیر تعریف می‌شوند:

$$t_0 = (E^+ I - H_{0,0})^{-1} H_{-1,0}^+ \quad (16)$$

و

$$\tilde{t}_0 = (E^+ I - H_{0,0})^{-1} H_{-1,0} \quad (17)$$

روابط بازگشتی را تا زمانی که شرط $t_n \cdot \tilde{t}_n \leq \delta$ صدق کند ادامه می‌دهیم که δ یک عدد بسیار کوچک است.

جمله $G_{1,1}$ در رابطه (۵)، تابع گرین کل می باشد که با کمک رابطه زیر قابل محاسبه است:

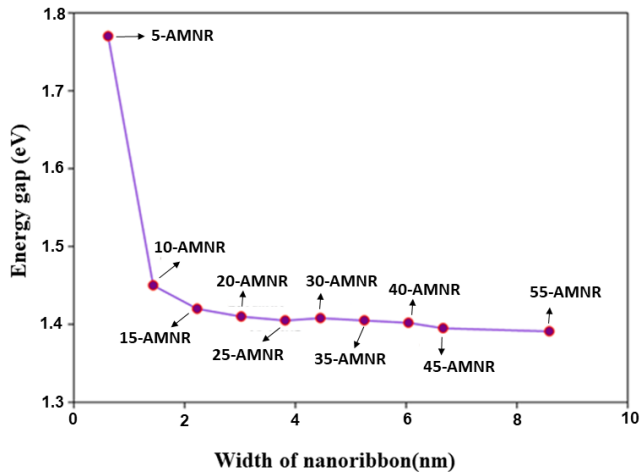
$$G_{1,1} = [E^+ I - H_{1,1} - \Sigma^L - \Sigma^R]^{-1} \quad (18)$$

۳- بحث و نتایج

۳-۱- ساختار نواری و اثر عرض نانونوار روی رسانش

در این بخش ساختار نواری و اثر عرض نانونوار روی گاف انرژی و رسانش الکترونی بررسی می‌شود. در شکل ۲، نمودارهای ساختار نواری و رسانش الکترونی برای چهار عرض متفاوت نانونوار بر حسب انرژی رسم شده است. طبق شکل ۲ الف گاف انرژی نانونوار ۱,۷۷ الکترون‌ولت است و در ناحیه ۰ تا ۱,۷۷ الکترون‌ولت

می‌کنیم. البته برای عرض‌های دیگر نانونوار نیز این محاسبات قابل انجام است که برای اختصار، در این مقاله آورده نشده است.



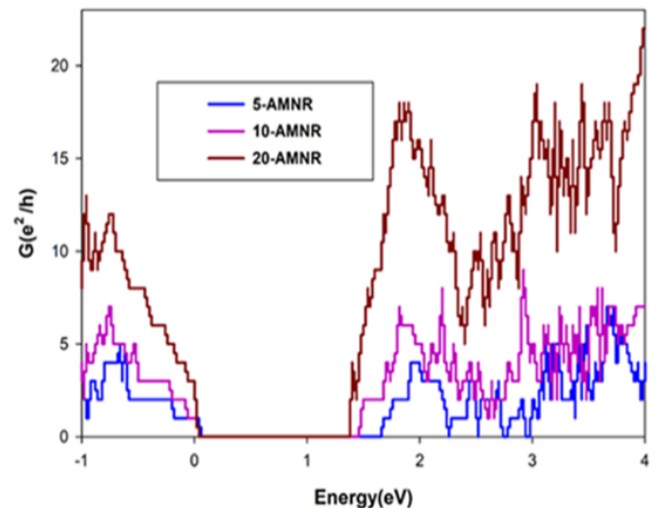
شکل ۴: گاف انرژی برحسب عرض نانونوار.

الف- تهی‌جایگاه اتم کربن

شکل ۵، نمودار رسانش بر حسب انرژی الکترون را برای سه موقعیت از تهی‌جایگاه اتم کربن نشان می‌دهد. در هر سه موقعیت، اعمال تهی‌جایگاه باعث کاهش گاف انرژی از ۱,۷۷ الکترون ولت در غیاب تهی‌جایگاه (شکل ۲ الف) به ۱,۶۴ الکترون ولت می‌شود. در شکل ۵ الف تهی‌جایگاه واقع در مرکز کانال به عنوان یک پایگاه پراکنده کننده الکترون رفتار کرده و موجب کاهش بیشینه رسانش در مقایسه با شکل ۲ الف می‌شود. همچنین حالت پله‌ای نمودار رسانش از بین می‌رود. بیشترین تأثیر تهی‌جایگاه بر رسانش الکترونی در بازه انرژی بین ۰ تا -۱ الکترون ولت رخ می‌دهد. زیرا در این بازه، چگالی حالت اوربیتال-های p اتم کربن در مقایسه با چگالی حالت اوربیتال‌های d اتم زیرکونیوم زیادتر است و حذف یک اتم کربن چنین اثر قابل توجهی دارد. در شکل ۵ ب نیز، وجود تهی‌جایگاه در لبه کانال باعث می‌شود حالت پله‌ای رسانش از بین رفته و کاهش رسانش در بازه انرژی بین ۰ تا -۱ الکترون ولت بیشتر شود. به طور مشابه در نانونوارهای گرافین نیز مشاهده می‌شود که تهی‌جایگاه باعث کاهش رسانش و از بین رفتن حالت پله‌ای آن می‌شود [۲۴]. حضور تهی‌جایگاه در نانونوارهای MoS₂ از نوع دسته صندلی، باعث ایجاد حالت‌های شبه موضعی شده و رسانش را کاهش می‌دهد [۲۵]. در شکل ۵ ج، سه اتم کربن که در یک خط قرار

در حالت 10-AMNR می‌رسد. مطابق شکل ۲ ج و ۲ د، با افزایش پهنای نوار به ترتیب شاهد کاهش گاف نواری به مقدار ۱,۴۲ الکترون ولت و ۱,۴۰ الکترون ولت هستیم. همچنین بیشینه رسانش در حالت 15-AMNR به مقدار $14e^2/h$ و در حالت 20-AMNR به مقدار $18e^2/h$ افزایش می‌یابد. این نتایج نشان دهنده قابلیت تنظیم گاف انرژی در سیستم نانونواری مکسین مورد مطالعه است.

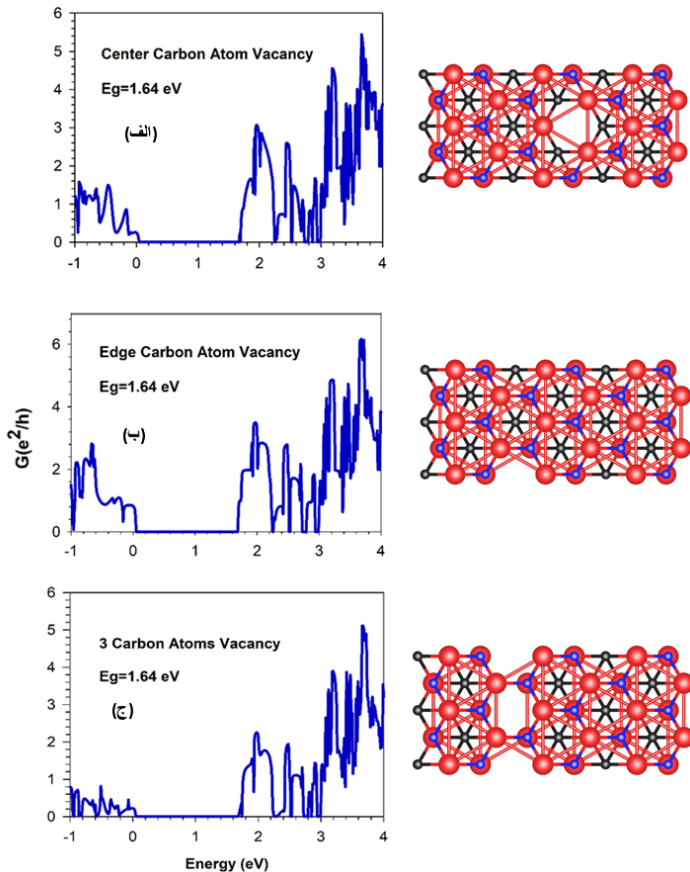
برای مقایسه بهتر، در شکل ۳ رسانش برحسب انرژی الکترون به ازای سه عرض متفاوت کانال رسم شده است. در این شکل تأثیر افزایش عرض نانونوار در کاهش گاف انرژی و افزایش رسانش به خوبی دیده می‌شود. شکل ۴ نمودار گاف انرژی بر حسب عرض نانونوار است که نشان می‌دهد با افزایش عرض نانونوار گاف انرژی کاهش می‌یابد و به مقدار حدی ۱,۳۹ الکترون ولت می‌رسد. محاسبات ابتدا به ساکن در چارچوب DFT بیانگر خاصیت نیم-رسانایی نانونوار Zr_2CO_2 است. همچنین، در نانونوار Ti_2CO_2 از نوع دسته صندلی، با بزرگ‌تر شدن پهنای نوار، گاف انرژی کاهش می‌یابد [۶]. در مقاله دیگری تنظیم گاف نواری با تغییر عرض نوار در نانونوار Ti_2CO_2 از نوع دسته صندلی و زیگزاک به روش ابتدا به ساکن بررسی شده است [۱۹].



شکل ۳: رسانش برحسب انرژی به ازای سه عرض مختلف نانونوار.

۲-۳- تأثیر تهی‌جایگاه در رسانش الکترونی

در این بخش، نانونواری به عرض 5-AMNR را به عنوان نمونه در نظر می‌گیریم و اثرات تهی‌جایگاه‌های کربن و زیرکونیوم را در سه موقعیت مرکزی، لبه‌ای و خطی بر رسانش الکترونی بررسی



شکل ۵: رسانش بر حسب انرژی الکترون برای تهی جایگاه کربن در موقعیت (الف) مرکزی، (ب) لبه‌ای و (ج) خطی.

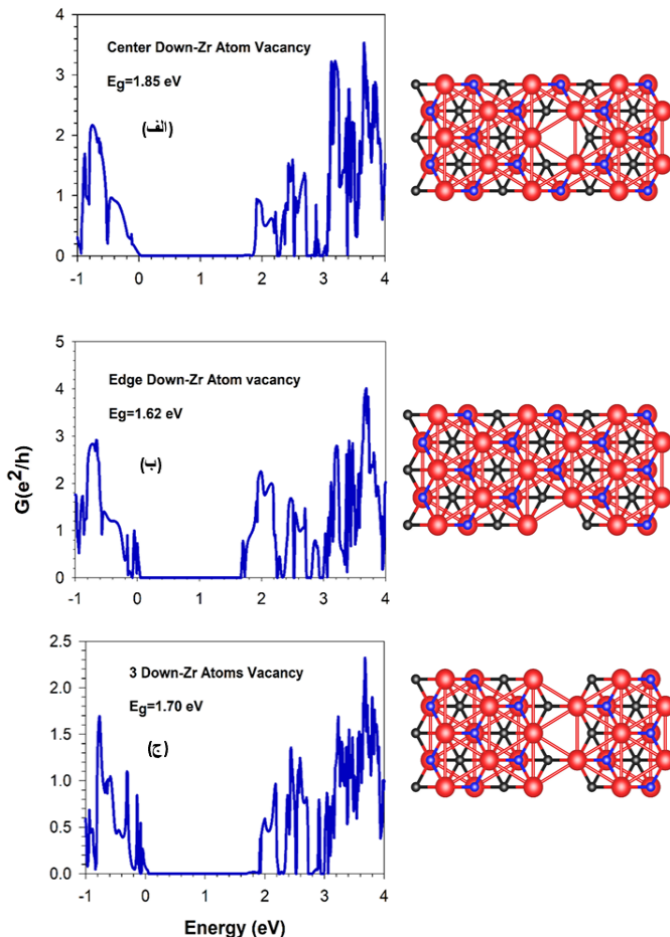
داشتند از ناحیه کانال حذف شده‌اند. در مقایسه با نمودارهای الف و ب، کاهش رسانش در بازه انرژی بین ۰ تا ۱- الکترون ولت شدیدتر است. به طور کلی می‌توان گفت که حضور تهی جایگاه در لبه کمترین اثر و تهی جایگاه در موقعیت خطی، بیشترین اثر را بر رسانش دارد. به عبارت دیگر می‌توان با انتخاب نوع تهی جایگاه به نحوی رسانش را کنترل نمود. در نانونوارهای فسفرین و گرافین نیز میزان تغییرات در رسانش بستگی به موقعیت ناخالصی در نانونوار دارد [۲۶ و ۲۷].

ب- تهی جایگاه اتم زیرکونیوم بالا (با مختصه Z مثبت)

در شکل ۶ نمودار رسانش بر حسب انرژی الکترون برای سه موقعیت مختلف از تهی جایگاه اتم زیرکونیوم رسم شده است. در شکل ۶ الف تهی جایگاه واقع در مرکز کانال باعث کاهش تقریباً مهمی در بیشینه رسانش شده و حالت پله‌ای رسانش از بین برود. بیشترین تأثیر حذف اتم زیرکونیوم در بازه انرژی بین ۰ تا ۰.۵- الکترون ولت و بازه ۲ تا ۳ الکترون ولت است. زیرا در این دو بازه، چگالی حالت اوربیتال‌های d اتم زیرکونیوم نسبت به چگالی حالت اوربیتال‌های p اتم کربن زیادتر است. از طرف دیگر شاهد کاهش گاف انرژی از ۱.۷۷ الکترون ولت در حالت شبکه بدون تهی جایگاه (شکل ۲ الف) به مقدار ۱.۶۸ الکترون ولت در حالت وجود تهی جایگاه هستیم.

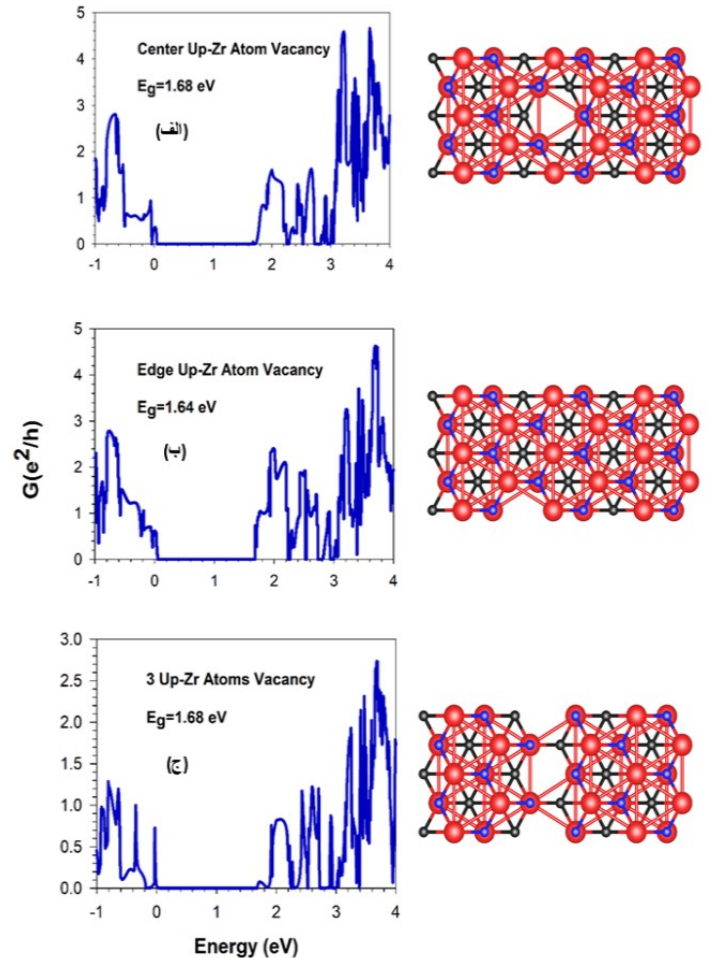
در شکل ۶ ب نیز رسانش حالت پله‌ای ندارد و بیشترین تأثیر تهی جایگاه در بازه انرژی ۲ تا ۳ الکترون ولت است. اما برخلاف قسمت الف، تهی جایگاه تأثیر چندانی در بازه ۰ تا ۱- الکترون ولت ندارد. در این حالت کاهش گاف انرژی بیشتر بوده به طوری که به مقدار ۱.۶۴ الکترون ولت می‌رسد. در شکل ۶ ج تهی-جایگاه خطی را برای اتم‌های زیرکونیوم در نظر گرفته شده است. نبود سه اتم زیرکونیوم به عنوان یک پایگاه پراکندگی قدرتمند برای الکترون‌های سیستم موجب کاهش شدید رسانش می‌شود. به طوری که در بازه انرژی بین ۰ تا ۱- الکترون ولت کاهش شدید رسانش به مقداری کمتر از $1.5e^2/h$ و در انرژی‌های مثبت، این کاهش به مقدار کمتر از $3e^2/h$ می‌رسد. با این وجود تغییر گاف انرژی مانند قسمت الف است.

زیرکونیوم پایین است. پس با حذف این اتم، حالت‌های مذکور از بین رفته و موجب افزایش گاف انرژی در ساختار نواری و بزرگ شدن ناحیه با رسانش صفر هستیم.



شکل ۷: رسانش بر حسب انرژی الکترون برای تهی جایگاه اتم زیرکونیوم پایین در موقعیت (الف) مرکزی، (ب) لبه‌ای و (ج) خطی.

در شکل ۷ ب، تهی جایگاه واقع در لبه کانال موجب کاهش گاف انرژی از ۱٫۷۷ الکترون ولت در حالت بدون نقص شبکه به مقدار ۱٫۶۲ الکترون ولت می‌شود. در حوالی انرژی صفر، شاهد افزایش چگالی خطوط مربوط به رسانش هستیم که بیانگر حالت‌های الکترونی محلی ایجاد شده در اثر حذف اتم زیرکونیوم پایین است. مشابه شکل قبلی، این تهی جایگاه نیز باعث کاهش رسانش می‌شود. در شکل ۷ ج سه اتم زیرکونیوم به صورت خطی از کانال حذف شده‌اند. در این حالت کاهش جزئی گاف انرژی از ۱٫۷۷ الکترون ولت به مقدار ۱٫۷۰ الکترون ولت اتفاق می‌افتد. همچنین کاهش شدید بیشینه رسانش الکترونی از $7e^2/h$ در حالت بدون نقص به مقدار کمتر از $2.5e^2/h$ را شاهد هستیم. محاسبات



شکل ۸: رسانش بر حسب انرژی الکترون برای تهی جایگاه اتم زیرکونیوم بالا در موقعیت (الف) مرکزی، (ب) لبه‌ای و (ج) خطی.

ج- تهی جایگاه اتم زیرکونیوم پایین (با مختصه Z منفی)

در این بخش اثر سه موقعیت تهی جایگاه اتم زیرکونیوم پایین (با مختصه Z منفی) را بر رسانش بررسی می‌کنیم. در شکل ۷ الف تهی جایگاه واقع در مرکز کانال، مشابه حالت‌های قبلی باعث از بین رفتن حالت پله‌ای رسانش می‌شود. همچنین بیشترین تأثیر حذف اتم زیرکونیوم در بازه‌های انرژی ۱٫۷ تا ۲ الکترون ولت و ۳ تا ۴ الکترون ولت رخ می‌دهد. دلیل این امر نیز در زیاد بودن چگالی حالت اوربیتال‌های d این اتم‌ها در بازه‌های مذکور است. از طرف دیگر، در این موقعیت تهی جایگاه، افزایش گاف انرژی از ۱٫۷۷ الکترون ولت در حالت شبکه بدون نقص به مقدار ۱٫۸۵ الکترون ولت در حالت وجود تهی جایگاه را شاهد هستیم که نتیجه‌ای متفاوت با نتایج حالت‌های قبلی است. علت افزایش گاف این است که بخش اصلی نوارهای حالت الکترونی در بازه انرژی ۱٫۷۷ تا ۲ الکترون ولت مربوط به سهم اوربیتال‌های d اتم

تئوری با استفاده از DFT نشان می‌دهد که تک لایه مکسین Ti_2TX_2 در حضور تهی‌جایگاه خاصیت مغناطیسی پیدا کرده و می‌تواند گذاری از حالت فلز به نیم‌رسانا یا بالعکس داشته باشد [۲۸].

۴- نتیجه گیری

در این مقاله، با رهیافت تنگ بست، ترابرد الکترونی در نانونوارهای مکسین Zr_2CO_2 از نوع دسته صندلی را بررسی می‌کنیم. استفاده از این رهیافت از نقاط برجسته این مقاله محسوب می‌شود زیرا در مقایسه با روش DFT دارای دقت بالاتر و زمان محاسبات کمتری است. مشاهده می‌شود که با افزایش عرض نوار از 5-AMNR به 20-AMNR، گاف انرژی از 1.77 الکترون-ولت به 1.40 الکترون-ولت کاهش یافته و بیشینه رسانش از $7e^2/h$ به $18e^2/h$ افزایش می‌یابد. همچنین افزایش عرض نوار تا 55-AMNR منجر به کاهش گاف انرژی تا مقدار حدی 1.39 الکترون-ولت می‌شود. کارهای مشابه به روش DFT نیز بیانگر کاهش گاف نواری با افزایش عرض نوار در مکسین‌های Ti_2CO_2 و Zr_2CO_2 است. در نانونوارهای برای بررسی رسانش با بهره‌گیری از فرمول‌بندی لاندائور-بوتیکر و تابع گرین غیر تعادلی، نانونواری با عرض 5-AMNR را در حضور تهی‌جایگاه‌های کربن و زیرکونیوم در سه موقعیت مرکزی، لبه‌ای و خطی در نظر گرفتیم. در حالت کلی اعمال تهی‌جایگاه به عنوان یک مرکز پراکندگی الکترون در سیستم، باعث از بین رفتن حالت پله‌ای در نمودارهای رسانش و کاهش بیشینه آن می‌شود. این رفتار در نانونوارهای گرافین و نانونوارهای MoS_2 از نوع دسته صندلی نیز مشاهده شده است. در مکسین مورد مطالعه، برای هر سه موقعیت تهی‌جایگاه اتم کربن، شاهد کاهش گاف نواری نسبت به حالت بدون تهی‌جایگاه بودیم. همچنین با توجه به حذف اتم کربن و از بین رفتن چگالی حالت‌های مربوط به آن، بیشینه رسانش در بازه‌های خاصی از انرژی، نیز کاهش می‌یابد که در موقعیت مرکزی و خطی تهی‌جایگاه این تغییرات محسوس‌تر است. در نانونوارهای فسفرین و گرافین نیز میزان تغییرات رسانش بستگی به موقعیت ناخالصی در نانونوار دارد. اعمال سه موقعیت تهی‌جایگاه برای اتم‌های زیرکونیوم بالا (با مختصه Z مثبت) باعث کاهش گاف انرژی می‌شود. همچنین کاهش بیشینه

رسانش در بازه خاصی از انرژی را برای سه موقعیت تهی‌جایگاه شاهد هستیم که در موقعیت لبه‌ای این کاهش رسانش کمتر است. با در نظر گرفتن تهی‌جایگاه برای اتم‌های زیرکونیوم پایین (با مختصه Z منفی) می‌بینیم که گاف انرژی به ازای موقعیت لبه‌ای و خطی تهی‌جایگاه کاهش یافته اما در موقعیت مرکزی تهی‌جایگاه، افزایش می‌یابد که علت این افزایش حذف اثر اوربیتال‌های مربوط به اتم زیرکونیوم است. همچنین کاهش رسانش در بازه‌هایی از انرژی در موقعیت خطی تهی‌جایگاه بیشتر از دو موقعیت لبه‌ای و مرکزی است.

به طور کلی در این مقاله دیدیم که تهی‌جایگاه می‌تواند گاف انرژی را از 1.77 الکترون-ولت تا مقدار 1.62 الکترون-ولت کاهش دهد. تنظیم گاف انرژی در محدوده ۱ تا ۲ الکترون-ولت برای رفتار نیم‌رسانا در ادوات مجهز به مکسین‌های یک بعدی دارای اهمیت هستند (برای جزئیات بیشتر به مرجع [۵۱] مقاله مراجعه شود). همچنین، تهی‌جایگاه، بیشینه رسانش را کم می‌کند که در مواردی این کاهش از $7e^2/h$ (در حالت بدون تهی‌جایگاه) به مقدار کمتر از $3e^2/h$ می‌رسد. با توجه به نتایج به‌دست‌آمده می‌توان نتیجه گرفت که مکسین Zr_2CO_2 یک نیم‌رسانا دارای قابلیت تنظیم گاف نواری با استفاده از تغییر عرض نوار و همچنین، تنظیم شدت رسانش با ایجاد تهی‌جایگاه‌های مختلف در سیستم است. چنین ویژگی‌هایی، نوید دهنده کاربرد این نوع مکسین در ادوات نانوالکترونیک است.

مراجع

[1] Naguib M. Mochalin VN. Barsoum MW. Gogotsi Y. 25th anniversary article: MXenes: a new family of two-dimensional materials. *Advanced Materials*. 2014; 26(7): 992-1005. <https://doi.org/10.1002/adma.201304138>.

[2] Zheng Z. Guo C. Wang E. He Z. Tongxiang YL. Xinmei HT. The oxidation and thermal stability of two-dimensional transition metal carbides and/or carbonitrides (MXenes) and the improvement based on their surface state. *Inorganic Chemistry Frontiers*. 2021; 8(9): 2164-2182. <https://doi.org/10.1039/D1QI00041A>.

- interference shielding with 2D transition metal carbides (MXenes). *Science*. 2016; 353(6304): 1137–1140. <https://doi.org/10.1126/science.aag242>.
- [12] Grabowski K. Srivatsa Sh. Vashisth A. Mishnaevsky JrL. Uhl T. Recent advances in MXene-based sensors for Structural Health Monitoring applications: A review. *Measurement*. 2022; 189: 110575. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2021.110575>.
- [13] Kim H. Alshareef HN. MXetronics: MXene-enabled electronic and photonic devices. *ACS Materials Letters*. 2020; 2(1): 55-70. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.9b00419>.
- [14] Mostafaei A. Faizabadi E. Semiromi EH. Tuning the electronic and optical properties of Sc₂CF₂ MXene monolayer using biaxial strain. *Journal of Electronic Materials*. 2020; 49: 4892–4902. <https://doi.org/10.1007/s11664-020-08162-2>.
- [15] Han M. Maleski K. Shuck CE. Yang Y. Glazar JT. Foucher AC. Hantanasirisakul K. Sarycheva A. Frey NC. May SJ. Shenoy VB. Stach EA. Gogotsi Y. Tailoring electronic and optical properties of MXenes through forming solid solutions. *Journal of the American Chemical Society*. 2020; 142(45): 19110-19118. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c07395>.
- [16] Zhao S. Kang W. Xue J. MXene nanoribbons. *Journal of Materials Chemistry C*. 2015; 3(4): 879-888. <https://doi.org/10.1039/C4TC01721H>.
- [17] Zhang Y. Xia W. Wu Y. Zhang P. Prediction of MXene based 2D tunable band gap semiconductors: GW quasiparticle calculations. *Nanoscale*. 2019; 11(9): 3993-4000. <https://doi.org/10.1039/C9NR01160A>.
- [18] Cui J. Peng Q. Zhou J. Sun Z. Strain-tunable electronic structures and optical properties of semiconducting MXenes. *Nanotechnology*. 2019; 30(34): 345205. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab1f22>.
- [19] Zhou Y. Luo K. Zha X. Liu Z. Bai X. Huang Q. Guo Z. Lin CT. Du S. Electronic and Transport Properties of Ti₂CO₂ MXene Nanoribbons. *The*
- [3] Biag MM. Gul IH. Biag SM. Shahzad F. 2D MXenes: Synthesis, properties, and electrochemical energy storage for supercapacitors – A review. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2022; 904: 115920. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115920>.
- [4] Anasori B. Lukatskaya MR. Gogotsi Y. 2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage. *Nature Review Materials*. 2017; 2(2): 16098. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.98>.
- [5] Perera AAPR. Madhushani KAU. Punchihewa BT. Kumar A. Gupta RK. MXene-based nanomaterials for multifunctional applications. *Materials*. 2023; 16(3): 1138. <https://doi.org/10.3390/ma16031138>.
- [6] Hong L. Klie RF. Ögüt S. First-principles study of size- and edge-dependent properties of MXene nanoribbons. *Physical Review B*. 2016; 93(11): 115412. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.115412>.
- [7] Naqvi SR. Shukla V. Jena NK. Luo W. Ahuja R. Exploring two-dimensional M₂NS₂ (M=Ti, V) MXenes based gas sensors for air pollutants. *Applied Materials Today*. 2020; 19: 100574. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2020.100574>.
- [8] Lukatskaya MR. Kota S. Lin Z. Zhao MQ. Shpigel N. Levi MD. Halim J. Taberna PL. Barsoum MW. Simon P. Gogotsi Y. Ultra-high-rate pseudocapacitive energy storage in two-dimensional transition metal carbides. *Nature Energy*. 2017; 2(8): 1-6. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2017.105>.
- [9] Zhang Q. Teng J. Zou G. Peng Q. Du Q. Jiao T. Xiang J. Efficient phosphate sequestration for water purification by unique sandwich-like MXene/Magnetic iron oxide nanocomposites. *Nanoscale*. 2016; 8(13): 7085–7093. <https://doi.org/10.1039/C5NR09303A>.
- [10] Zhang YZ. Lee KH. Anjum DH. Sougrat R. Jiang Q. Kim H. Alshareef HN. MXenes stretch hydrogel sensor performance to new limits. *Science Advances*. 2018; 4(6): eaat0098. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aat0098>.
- [11] Shahzad F. Alhabeab M. Hatter CB. Anasori B. Hong SM. Koo CM. Gogotsi Y. Electromagnetic

Journal of Physical Chemistry C. 2016; 120(30): 17143–17152.

<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b06426>.

[20] Khazaei M. Ranjbar A. Ghorbani-Asl M. Arai M. Sasaki T. Liang Y. Yunoki S. Nearly free electron states in MXenes. *Physical Review B*. 2016; 93(20): 205125.

<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.205125>.

[21] Kumar H. Frey NC. Dong L. Anasori B. Gogotsi Y. Shenoy VB. Tunable Magnetism and Transport Properties in Nitride MXenes. *ACS Nano*. 2017; 11(8): 7648–7655.

<https://doi.org/10.1021/acsnano.7b02578>.

[22] Mostafaei A. Semiromi EH. A tight-binding model for the electronic structure of MXene monolayers. *Nanoscale*. 2022; 14(32): 11760–11769. <https://doi.org/10.1039/D2NR00745B>.

[23] Imry Y. Landauer R. Conductance viewed as transmission. *Reviews of Modern Physics*. 1999; 71(2): S306.

<https://doi.org/10.1103/RevModPhys.71.S306>.

[24] Li TC. Lu ShP. Quantum conductance of graphene nanoribbons with edge defects. *Physical Review B*. 2008; 77(8): 085408.

<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.085408>.

[25] Salami N. Shokri AA. Electronic properties of MoS₂ nanoribbons with disorder effects. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2016; 90: 16-26.

<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2015.11.004>.

[26] Xu YY. Yan L. Yang YQ. Yan JY. Transport properties of phosphorene nanoribbons with defects. *Physics Letters A*. 2023; 483: 129067.

<https://doi.org/10.1016/j.physleta.2023.129067>.

[27] Gorjizadeh N. Farajian AA. Kawazoe Y. The effects of defects on the conductance of graphene nanoribbons. *Nanotechnology*. 2009; 20(1): 015201.

<https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/1/015201>.

[28] Bandyopadhyay A. Ghosh D. Pati SK. Effects of Point Defects on the Magnetoelectronic Structures of MXenes from First Principles. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2018; 20(6): 4012-4019.

<https://doi.org/10.1039/C7CP07165E>.



Electronic transport in monolayer nanoribbons of Zr_2CO_2 MXenes

A.Niazi¹, H.Nikoofard², E.Heidari Samiromi², M.Esmailzadeh¹

1. Department of Physics, Iran University of Science and Technology, Tehran , Iran

2. Department of Physics, University of Kashan, Kashan, Iran

Abstract In this paper, we study the properties of electronic transport in MXene Zr_2CO_2 nanoribbons of armchair type (AMNR). By using the tight-binding method, we obtain the band structure of this material and investigate the electron conductance with the non-equilibrium Green's function approach. It can be seen that increasing the width of the ribbon from 5-AMNR to 20-AMNR reduces the energy gap from 1.77 eV to 1.40 eV and also increases the maximum conductance from $7 e^2/h$ to $18 e^2/h$. Increasing the width of the ribbon to 55-AMNR will eventually lead to the reduction of the energy gap to a limit value of 1.39 eV. For a nanoribbon with a certain width of 5-AMNR, we consider carbon and zirconium vacancies in three central, edge and linear positions and show that the vacancy can reduce the energy gap up to 1.62 eV and eliminate the step mode of conductivity. Also, in the presence of vacancy, we see a decrease in the maximum conductance, and in some cases, this decrease reaches from $7 e^2/h$ (in the case without vacancy) to less than $3 e^2/h$. The results of this paper indicate the ability to adjust the band gap by changing the width of the ribbon and also control the conductance by applying the vacancy. These properties show the potential applications of this kind of MXene in nanoelectronic devices.

Keywords: MXenes, electronic transport, tight-binding method, vacancy, conductance