

چینش اتمی و ویژگی‌های ساختاری و الکترونی Si_2BN با استفاده از نظریه تابعی چگالی

حمداله صالحی*، زهره جاودانی، پیمان امیری

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شهیدچمران اهواز، اهواز، ایران

چکیده: گونه نوینی از شبکه‌های گرافن گونه هگزاگونالی با پیوند sp^2 شامل عناصر Si ، B و N نیز وجود دارد که دارای پیوند کووالانسی درون لایه‌ای و پیوند واندروالسی میان لایه‌ای هستند. در این پژوهش سه چینش اتمی ممکن برای ترکیب Si_2BN در حالت انبوه مورد مطالعه قرار گرفته است و سپس ویژگی‌های ساختاری و الکترونی پایدارترین حالت ترکیب Si_2BN در چارچوب نظریه تابعی چگالی با تقریب‌های گوناگون مانند LDA ، PBE ، Vdw ، $PBEsol$ و HSE مورد بررسی قرار گرفت. محاسبه‌ها توسط روش امواج تخت بهبود یافته و با نرم‌افزار کوانتوم اسپرسو انجام شد. پایدارترین ساختار بلوری Si_2BN با محاسبه منحنی انرژی بر حسب حجم، انرژی همدموسی، انرژی تشکیل، طول پیوند و آنتالپی ساختارهای گوناگون بلور Si_2BN برای فشارهای گوناگون نشان داده شد. این ساختار در حالت انبوه فلز است که عامل آن حضور اتم Si می‌باشد. با در نظر گرفتن سهم اربیتال‌های هر اتم در ایجاد چگالی حالت کل دیده شد که اربیتال p اتم‌های B و Si در انرژی فرمی به ترتیب بیشترین سهم را در توزیع چگالی نوار ظرفیت و نوار رسانش داشتند. در ایجاد ساختار تک لایه مقدار خلأ بهینه برای همه تقریب‌ها برابر با ۱۲ آنگستروم در نظر گرفته شده است شایان ذکر است محاسبه‌های Si_2BN تک لایه نیز ویژگی‌های فلزی نشان داد ولی طول پیوندها دچار تغییر شده است. در ایجاد ساختار دو لایه‌ای نیز فاصله میان لایه‌ای بهینه و انرژی جذب ساختار مورد بررسی قرار گرفت.

کلمات کلیدی: نظریه تابعی چگالی، مواد دوبعدی، انرژی همبستگی، تابع‌های هیبرید، تقریب واندروالس.

KEYWORDS: Density Functional Theory, 2D materials, Cohesive Energy, van der Waals approximation, Hybrid function.

مقدمه

کاتالیست‌ها [۲]، ذخیره و تبدیل انرژی [۳، ۴]، پژوهش‌های زیست پزشکی [۵] و حسگرها [۶] است که این مواد را در دهه اخیر به مرکز توجه پژوهشگران تبدیل ساخته است. شاید نقطه اوج این توجه‌ها را بتوان به سال ۲۰۰۴ میلادی و ساخت یک لایه از اتم‌های کربن به نام

در دهه اخیر بررسی نانو مواد دو بعدی به دلیل جزئیات ساختاری و ویژگی‌های یگانه آن‌ها، بسیار مورد توجه پژوهشگران فیزیک ماده چگال، مهندسی مواد و شیمی قرار گرفته است. در این میان از همه مهم‌تر کاربردهای فراوان این مواد در الکترونیک، الکترونیک نوری [۱]،

* عهده‌دار مکاتب

+E-mail: salehi_h@scu.ac.ir

(۱) Optoelectronics

این ترکیب به صورت تجربی هنوز انجام نشده است ولی پس از چاپ مقاله یادشده به دلیل پایداری دینامیک، رفتار فلزی و ویژگی‌های همانند با گرافن مورد توجه پژوهشگران قرار گرفت به طوری که ویژگی‌های گوناگون از جمله تحرک پذیری آن و یا عامل‌های مؤثر بر باز شدن گاف نواری این ترکیب [۲۱] بسیار سریع شناسایی شد. دومین کار بر روی این ترکیب در سال ۲۰۱۷ میلادی با استفاده از نظریه تابعی چگالی و نرم‌افزار VASP با تقریب PBE^۳ [۲۲] برای تابع‌های تبدیلی همبستگی توسط *ارنستو دی ساندوال*^{۱۰} و همکاران انجام گرفت [۲۳] آن‌ها در پژوهش خود پایداری تعداد بیش‌تری از ساختارهای ممکن برای ترکیب شدن اتم Si با بلور BN را مورد بررسی قرار دادند. افزون بر این شی جیا یوان^{۱۱} و همکاران در سال ۲۰۱۷ میلادی با استفاده از نظریه تابعی چگالی وابسته به زمان و نرم‌افزار Castep [۲۴] تشدید پلاسمون سطحی موضعی^{۱۲} ترکیب Si₂BN را مورد بررسی قرار دادند [۲۵] نتیجه پژوهش یادشده این بود که به تقریب در همه بازه انرژی‌های پایین (صفر تا ۴ الکترون ولت) برای این ترکیب جذب اتفاق می‌افتد که در مقایسه با گرافن بازه گسترده‌تری را شامل می‌شود. افزون بر ویژگی‌های این ترکیب، در پژوهش‌های دیگر به بررسی کاربردهای احتمالی (بالقوه) آن پرداخته شده است. به عنوان نمونه مطالعه نظری سیگ و همکاران نشان داد که Si₂BN_{mono} برای ذخیره سازی هیدروژن کارایی دارد و پیشنهاد کرد که ذخیره سازی دلخواه هیدروژن در شرایط محیطی امکان‌پذیر است [۲۶] امکان استفاده از این ترکیب به عنوان حسگر برای جذب گازهای NO₂، NO و NH₃ [۲۷] و یا به عنوان آند در باتری‌های لیتیومی نیز [۲۸] در پژوهش‌های اخیر مورد بررسی قرار گرفته است. ولی پیش از بررسی ویژگی‌های این ترکیب در حالت تک لایه و دو لایه، ویژگی‌های حالت انبوه آن مورد بررسی قرار می‌گیرد بنابراین در این پژوهش در نظر است به بررسی ویژگی‌های ساختاری، الکترونی ترکیب Si₂BN در حالت انبوه و شرایط لازم برای ایجاد ساختار تک لایه و دو لایه آن با استفاده از نظریه تابعی چگالی پرداخته شود.

بخش نظری

شرح محاسبات

این پژوهش با استفاده از مفهوم‌های اولیه در چارچوب نظریه تابعی

گرافن^۱ توسط نواسلو^۲ و گیم^۳ نسبت داد [۷]، ویژگی‌های خاص گرافن از جمله رسانندگی، شفافیت^۴ [۸،۷] و کاربرد آن در بسیاری از زمینه‌ها از جمله فوتوولتائیک، سلول‌های خورشیدی و باتری‌ها [۹] انگیزه‌ای مناسب برای پژوهش بر روی گرافن و مواد دو بعدی همانند آن شد. در میان این مواد دو بعدی، ترکیب‌هایی با ویژگی‌های عایق نیز موجود هستند که می‌توان به ترکیب برم نیتراید با ساختار هگزاگونالی (h-BN) [۱۰] اشاره نمود. ساختارهایی که از ترکیب BN با عنصرهای متعلق به گروه چهارم جدول تناوبی مانند C و Si به دست می‌آیند، دارای ساختار همانند با گرافن هستند پژوهش بر روی ترکیب نمودن C با BN از سال ۱۹۸۹ میلادی آغاز شد [۱۱]. این ترکیب دارای چینش‌های ساختاری گوناگونی است [۱۲] که در هر یک از حالت‌ها دارای ویژگی‌های متفاوتی است و بنابراین مطالعه‌های نظری و تجربی بسیاری روی این ویژگی‌ها انجام گرفته است [۱۳-۱۵] یکی از موفق‌ترین نتیجه‌ها ساخت ترکیب BC₂N در فاز مکعبی به صورت تجربی در سال ۲۰۰۱ میلادی به دست آمد و مقدار ثابت شبکه ۳٫۶۴ آنگستروم گزارش شد این ترکیب دارای ساختار الماس گونه بوده و با سختی^۵ برابر با ۷۶ Gpa و مدول حجمی برابر با ۲۸۲Gpa پس از الماس یکی از بلورهای بسیار سخت به حساب می‌آید [۱۶،۱۷]. ولی در حالی که بررسی ترکیب نمودن Si با BN با فرمول عمومی Si₂BN از سال ۲۰۱۶ میلادی آغاز شد [۱۸]. با توجه به امکان بررسی نظری Si₂BN در دو سال اخیر، تعداد مقاله‌های بسیار محدودی پیرامون آن به چاپ رسیده است. در ایران هیچ‌گونه کار پژوهشی بر روی این ترکیب گزارش نشده و در خارج از کشور نیز مقاله‌های محدودی پیرامون آن منتشر شده است. اولین بار در سال ۲۰۱۶ میلادی، آنتونیس ان اندریوتیس^۶ و همکاران [۱۸] اقدام به بررسی نظری سه چینش اتمی^۷ گوناگون از این ترکیب در حالت تک لایه با استفاده از نظریه تابعی چگالی و نرم‌افزار Vasp [۱۹] نمودند در این کار از تقریب هیبریدی (HSE) [۲۰] و تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) برای تخمین توابع تبدیلی همبستگی بلور استفاده نمودند و به بررسی ویژگی‌های الکترونی و فونونی سه حالت گوناگون ترکیب پرداختند و سرانجام با استناد به نتیجه‌های خواص فونونی تنها امکان تشکیل یک حالت را پیش‌بینی نمودند که بخش‌های (ج)، (ه) و (ز) از شکل ۱ مربوط به حالت‌های پیشنهاد شده توسط آن‌ها می‌باشد. با وجود این که ساخت

(۱) Gheraphene

(۳) Geim

(۵) Hardness

(۷) Atomic arrangement

(۹) Perdew-Burke-Ernzerhof

(۱۱) Shi-Jia Yuan

(۲) Novoselove

(۴) Transparency

(۶) Antonis N. Andriotis

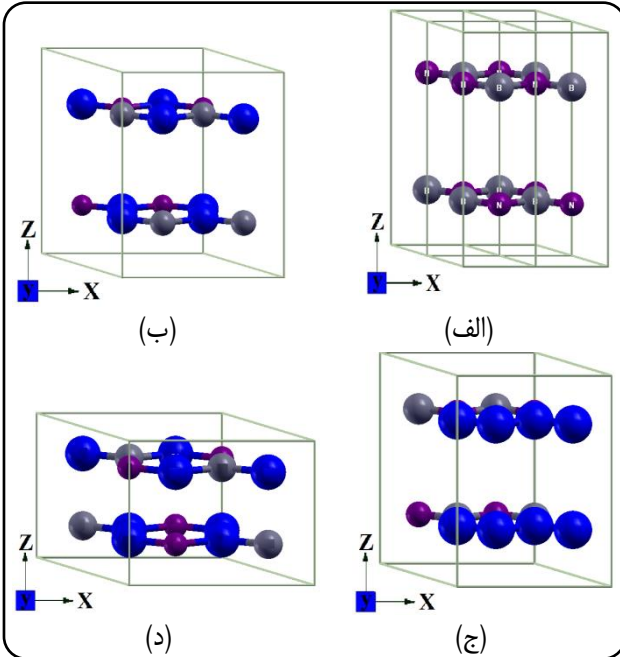
(۸) Heyd-Scuseria-Ernzerhof

(۱۰) Ernesto D. Sandoval

(۱۲) The Localized Surface Plasmon Resonances

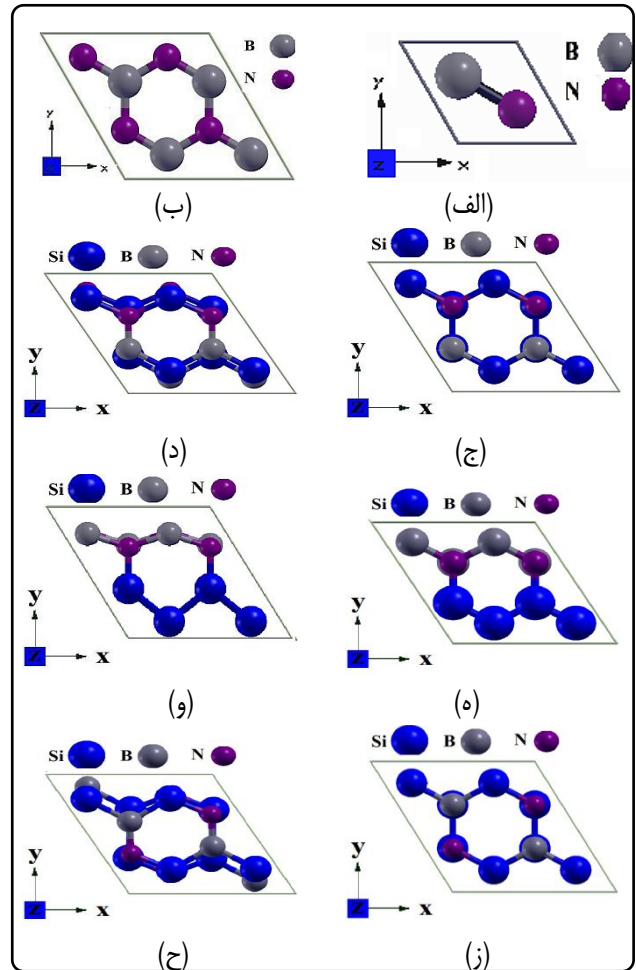
جدول ۱: مقادیرهای بهینه پارامترهای محاسباتی در استفاده از روش شبه پتانسیل برای شبیه‌سازی ترکیب BN و Si₂BN با تقریب PBE

پارامتر	BN	Si ₂ BN (I)	Si ₂ BN (II)	Si ₂ BN (III)
Kpoint	۱۰×۱۰×۴	۱۲×۱۲×۴	۱۲×۱۲×۴	۸×۸×۶
Ecutwfc(Ry)	۴۰	۵۰	۴۰	۶۰



شکل ۲: ساختار سه بعدی بلور الف: ترکیب BN ب: حالت ۱ ترکیب Si₂BN ج: حالت ۲ ترکیب Si₂BN د: حالت ۳ ترکیب Si₂BN پس از بهینه‌سازی

در حالت بلوری با استفاده از تقریب‌های PBE پرداخته می‌شود. برای مشخصه‌های ساختاری ترکیب BN که دارای ساختاری همگراگونالی است از نتیجه‌های پژوهش /یکس یو یانگ نین^۵ و همکاران [۲۹].
 $a=2/49(A^\circ)=4/71(a.u.)$ و $c/a=2/67$ استفاده شده است [۲۹].
 سپس با قرار دادن اتم Si در جایگاه‌های گوناگون مطابق با شکل ۱ سه حالت ترکیب Si₂BN ایجاد می‌شود که در هر حالت با استفاده از بهینه‌سازی ساختاری می‌توان به ثابت شبکه‌های ترکیب دست یافت.
 در بررسی ویژگی‌های الکترونی و ساختاری، ترکیب Si₂BN روش شبه پتانسیل را برای محاسبات استفاده شد که دارای کمیت‌های ورودی مؤثر مانند تعداد نقطه‌های شبکه^۶ و انرژی قطع تابع موج، برای بهینه‌سازی می‌باشد و در جدول ۱ مقادیرهای بهینه درج شده



شکل ۱: ساختار بلوری (الف) ترکیب BN، (ب) ابرسلول ۲×۲ BN، (ج) حالت ۱ ترکیب Si₂BN قبل از بهینه‌سازی ساختاری، (د) حالت ۱ ترکیب Si₂BN بعد از بهینه‌سازی ساختاری، (ه) حالت ۲ ترکیب Si₂BN قبل از بهینه‌سازی ساختاری، (و) حالت ۲ ترکیب Si₂BN بعد از بهینه‌سازی ساختاری، (ز) حالت ۳ ترکیب Si₂BN پیش از بهینه‌سازی ساختاری و (ح) حالت ۳ ترکیب Si₂BN بعد از بهینه‌سازی ساختاری.

چگالی^۱ (DFT) با روش شبه پتانسیل^۲ و استفاده از تقریب‌های گوناگون مانند تقریب شیب تعمیم‌یافته^۳ [GGA] [۲۲] و تقریب چگالی موضعی^۴ (LDA) برای تخمین پتانسیل تبدلی - همبستگی با کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو انجام می‌شود. از ترکیب عناصر Si، N و B ترکیب‌های گوناگونی به دست می‌آید که از میان آن‌ها می‌توان به (Si₂BN)₁₂، (Si₂BN)₂، (Si₂BN)₃ و [۲۳] Si₂BN اشاره نمود که در این پژوهش به صورت ویژه ترکیب Si₂BN مورد بررسی قرار می‌گیرد ولی پیش از آن به ساخت و بهینه‌سازی ساختاری ترکیب BN

(۱) Density Functional Theory

(۳) Generalized Gradient Approximation

(۵) Xu, Yong-Nian

(۲) Pseudo Potentials

(۴) Local Density Approximation

(۶) Kpoint

پارامترهای ساختاری، ثابت شبکه است. تغییرهای انرژی برحسب حجم با معادله مورناگون [۳۰] به شکل زیر به دست می‌آید:

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V_0}{B'_0} \left[\frac{V}{V_0} + \frac{\left(\frac{V}{V_0}\right)^{1-B'_0} - B'_0}{B'_0 - 1} \right] \quad (1)$$

که در این رابطه V_0 حجم سلول اولیه، E_0 انرژی حالت پایه دردمای صفر کلون و فشار صفر گیگا پاسکال، B_0 مدول حجمی B' و B' مشتق مدول حجمی است. اگر فشار در واحد حجم به مقدار dp افزایش یابد حجم مورد نظر به مقدار $-dv$ کاهش خواهد یافت. از نسبت این دو عبارت مدول حجمی به دست می‌آید که به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$B = -V \frac{dP}{dV} \quad (2)$$

با توجه به این که محاسبه‌ها در دمای صفر کلون صورت می‌گیرد بنابراین آنتروپی ثابت است ($dS=0$) و در نتیجه رابطه تغییرهای انرژی $dU = TdS - PdV$ به شکل $dU = -PdV$ تقلیل می‌یابد که در آن dU تغییر انرژی ناشی از تغییر حجم است و سرانجام خواهیم داشت:

$$B = -V \frac{d^2U}{dV^2} \quad (3)$$

هر چه این کمیت بیش‌تر باشد بلور سخت‌تر و خاصیت تراکم آن کم‌تر است. نتیجه‌های به دست آمده از پارامترهای ساختاری برای BN و هر سه حالت ترکیب Si_2BN با تقریب PBE در جدول ۲ نشان داده شده است. شایان ذکر است با توجه به این که ثابت‌های شبکه به صورت جداگانه بهینه‌سازی می‌شوند برای به دست آوردن نتیجه‌های بهتر، بهینه‌سازی پارامترهای ساختاری برای هر یک از ساختارها در سه مرحله انجام می‌گیرد مرحله اول: بررسی انرژی ساختار به ازای ثابت شبکه a گوناگون و نسبت c/a تجربی

مرحله دوم: بررسی انرژی ساختار به ازای نسبت‌های c/a گوناگون و ثابت شبکه a بهینه‌شده در مرحله اول
مرحله سوم: بررسی انرژی ساختار به ازای ثابت شبکه a گوناگون (بهینه مرحله اول) و نسبت c/a بهینه‌شده در مرحله دوم
با توجه به این که نتیجه تجربی برای ثابت شبکه ترکیب Si_2BN در دست نمی‌باشد، بنابراین ثابت شبکه‌های بهینه را با تکیه بر دستیابی به کم‌ترین انرژی محاسبه شد و همان‌گونه که انتظار می‌رفت با توجه به حضور اتم Si ثابت شبکه ترکیب Si_2BN نسبت به BN

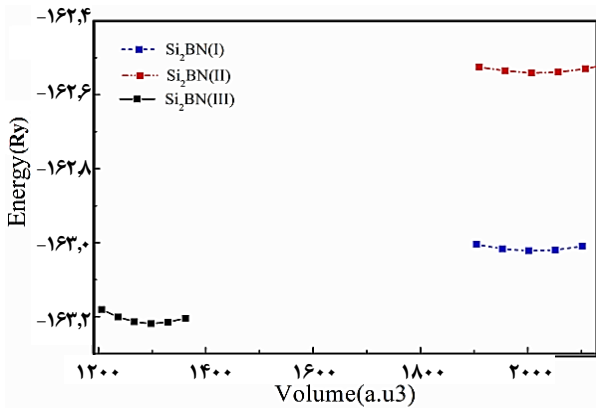
است. که برای یکسان‌سازی این کمیت در همه محاسبه‌ها پس از انجام بهینه‌سازی انرژی قطع 60° را در محاسبه‌ها مورد استفاده قرار گرفت. کمیتی که به صورت ضمنی تعداد نقاط شبکه نامیده می‌شود در اصل بیانگر مفهوم تعداد معادله‌هایی است که باید حل شود تا سرانجام تابع موج به دست آید. شایان ذکر است که هر چه یک ساختار متقارن‌تر باشد برای تعریف سلول واحد آن به تعداد اتم‌های کم‌تری نیاز است. بنابراین سلول واحد ساختار BN در اصل به صورت شکل ۱ الف است و ثابت شبکه‌ای که در محاسبه‌های این پژوهش و یا مقاله‌های سایر پژوهش‌ها بیان می‌شود مربوط به شکل یادشده می‌باشد. بنابراین برای ساختار BN را در جهت‌های x و y دو برابر و به شکل ۱ ب در می‌آید.

نتیجه‌ها و بحث

پارامترهای ساختاری

در ایجاد ترکیبی با فرمول شیمیایی Si_2BN چگونگی چینش اتم‌ها بسیار اهمیت دارد برحسب این که اتم Si در کدام بخش بلور قرار بگیرد سه مدل بلور Si_2BN وجود دارد که در شکل ۱ سه حالت ممکن برای این ترکیب پیش و پس از بهینه‌سازی ساختاری به همراه ساختار سلول واحد و ابرسلول 2×2 ترکیب BN نمایش داده شده است. در حالت نوع اول (شکل ۱ ج) و (د)، میان دو چینش زیگزاکی Si-N و Si-B پیوند برقرار شده است در حالی که در حالت نوع دوم (شکل ۱ ه) و (و) یک چینش زیگزاکی از اتم Si با یک چینش زیگزاکی از B-N پیوند ایجاد می‌کند. در حالت نوع سوم بلور Si_2BN که در شکل ۱ ز) و ح) نشان داده شده است تقارن وارونی دیده می‌شود و میان دو چینش زیگزاکی B-Si-N و N-Si-B پیوند برقرار شده است. لازم است پایدارترین حالت ترکیب Si_2BN بر مبنای کم‌ترین مقدار نیروی وارد بر اتم‌ها و کم‌ترین مقدار انرژی بلور تعیین شود که این امر با استفاده از بهینه‌سازی پارامترهای شبکه و موقعیت‌های اتمی تحقق می‌یابد. در شکل ۲ نمایی سه‌بعدی از ترکیب BN و هر سه حالت Si_2BN پس از بهینه‌سازی ساختاری با روش PBE نمایش داده شده است تا چگونگی قرار گرفتن هر دو لایه ساختار مشخص شود. در محاسبه‌ها به روش نظریه تابعی چگالی با وجود این که اطلاعات ورودی ممکن است بر نتیجه‌های تجربی یا نظری استوار باشند، ولی با مقایسه انرژی مربوط به حجم‌های گوناگون سلول واحد، می‌توان پایدارترین حالت با کم‌ترین انرژی را شناسایی و به دنبال آن به پارامترهای ساختاری بهینه دست یافت. یکی از مهم‌ترین

(۱) مدول حجمی معیاری از سختی بلور یا انرژی لازم برای ایجاد یک تغییر شکل معین است، به طوریکه هر چه مدول حجمی بزرگ‌تر باشد، بلور سخت‌تر خواهد شد.



شکل ۳: نمودار انرژی بر حسب حجم هر سه حالت ترکیب Si₂BN با تقریب PBE

در این رابطه E_{Si_2BN} انرژی ساختار بلوری، E^{iso} انرژی هر یک از اتم‌های تشکیل دهنده بلور در حالت آزاد است شایان ذکر است که این ساختار در حالت انبوهه دارای ۱۶ اتم می‌باشد که ۴ برابر فرمول شیمیایی آن به حساب می‌آید بنابراین تعداد اتم‌های ساختار که با n_{Si} ، n_B و n_N نشان داده می‌شود به ترتیب برابر با ۸، ۴ و ۴ است. با توجه به نتیجه‌های جدول ۲ مشاهده می‌شود با مقایسه انرژی همدوسی و انرژی تشکیل هر یک از حالت‌های سه‌گانه Si₂BN مشخص است که حالت سوم Si₂BN دارای بزرگ‌ترین اختلاف انرژی میان حالت بلوری و آزاد و در نتیجه پایدارترین حالت است. افزون بر آن با مقایسه نمودارهای انرژی بر حسب حجم حالت‌های سه‌گانه که در شکل ۳ نمایش داده شده است، این نتیجه تأیید می‌شود. راه دیگری که برای تشخیص پایدارترین حالت در شرایط فشار صفر می‌توان از آن بهره برد، آنتالپی ساختار است. آنتالپی مقدار گرمای یک ساختار در فشار ثابت است و از رابطه $H=E+PV$ به دست می‌آید که در این رابطه H آنتالپی و E انرژی درونی ساختار است. آنتالپی نمی‌تواند به صورت مستقیم اندازه‌گیری شود. بنابراین، تغییر آنتالپی با رابطه $\Delta H = \Delta E + \Delta P \Delta V$ بیان می‌گردد. تغییر آنتالپی مجموع تغییر در انرژی داخلی و کار انجام شده می‌باشد. آنتالپی تابع حالت بوده و این مقدار وابسته به تغییرهای بین حالت اولیه و پایانی، یعنی واکنش‌دهنده‌ها و فراورده‌ها در مورد واکنش شیمیایی، می‌باشد، بنابراین، تغییر آنتالپی مهم است.

در ترکیب Si₂BN با افزایش فشار آنتالپی افزایش می‌یابد و با توجه به شکل ۴ در فشار صفر ترکیب در حالت Si₂BN(III) دارای کم‌ترین مقدار آنتالپی است:

جدول ۲: نمایش پارامترهای ساختاری و E_{coh} برای ترکیب BN و هر سه حالت ترکیب Si₂BN با تقریب PBE

پارامتر	BN	Si ₂ BN (I)	Si ₂ BN (II)	Si ₂ BN (III)
$V_0(a.u.)^3$	۳۰۵/۲۳	۲۰۱۲/۰۲	۲۰۱۵/۳۳	۱۳۰۱/۲۴
$a_0(a.u.)$	۴/۷۴	۱۲/۱۷	۱۲/۱۸	۱۲/۴۰
B(Gpa)	۱۸۸/۸۰	۸۷/۹۰	۷۹/۱۰	۱۵۴/۳۰
B'	۳/۶۷	۱/۰۰	۱/۰۰	۱/۰۰
$E_{coh}(eV/N)$	۵/۲۳	۲/۱۴	۳/۳۷	۴/۹۵
$E_{formation}(eV)$	-۸۳/۶۵	-۳۴/۳۱	-۵۳/۸۵	-۷۹/۲۶

افزایش پیدا کرد. البته شایان ذکر است که مقایسه میان ثابت شبکه‌ها باید میان ثابت شبکه ترکیب Si₂BN با دو برابر ثابت شبکه BN انجام بگیرد. کمیت دیگری که می‌توان از آن به عنوان ابزاری برای شناسایی ساختارهای پایدارتر استفاده نمود انرژی همدوسی^۱ است [۳۱] که بیانگر انرژی است که باید به یک ساختار بلوری داده شود تا اتم‌های تشکیل دهنده بلور به اتم‌های آزاد تبدیل شوند و رابطه آن به شکل زیر به دست می‌آید:

$$E_{coh} = -\frac{1}{N} \left(E_{solid} - \sum_A E_A^{isolated} \right) \quad (4)$$

در این رابطه N تعداد اتم‌ها، E_{coh} بیانگر انرژی همدوسی، E_{solid} انرژی یک ساختار بلوری و $E_A^{isolated}$ نیز انرژی اتم‌های تشکیل دهنده بلور در حالت آزاد است که E_{coh} در جدول ۲ نشان داده شده است.

نیروهایی که در انسجام مواد جامد سهیم هستند را می‌توان به سه دسته نیروی کولنی، مغناطیس و گرانش تقسیم نمود که نیروی مغناطیس و گرانشی سهم بسیار ناچیزی در انرژی همبستگی دارند و سهم عمده آن ناشی از نیروی کولنی است. ممکن است در برخی منابع عبارت $(-1/N)$ در فرمول قرار نگرفته باشد که در این صورت اشاره به مفهوم مشابه دیگری با نام انرژی تشکیل^۲ دارد. دلیل حضور این جمله در رابطه انرژی همبستگی این است که این انرژی را به کمیتی قابل مقایسه برای ساختارها در فازهای گوناگون و تعداد اتم‌های گوناگون تبدیل سازد. این کمیت را در ساختارهای گوناگون با واحد الکترون‌ولت بر تعداد اتم (eV/N) و به صورت مثبت گزارش می‌کنند. درحالی‌که انرژی تشکیل که برابر است با مقدار انرژی که لازم است تا یک ساختار از عناصر سازنده آن تشکیل شود را به صورت منفی، با واحد الکترون‌ولت بیان می‌کنند و رابطه آن برای ترکیب Si₂BN به شکل زیر است:

$$E_{formation} = (E_{Si_2BN} - n_{Si} E_{Si}^{iso} - n_B E_B^{iso} - n_N E_N^{iso}) \quad (5)$$

(۱) Cohesive Energy

(۲) Formation energy

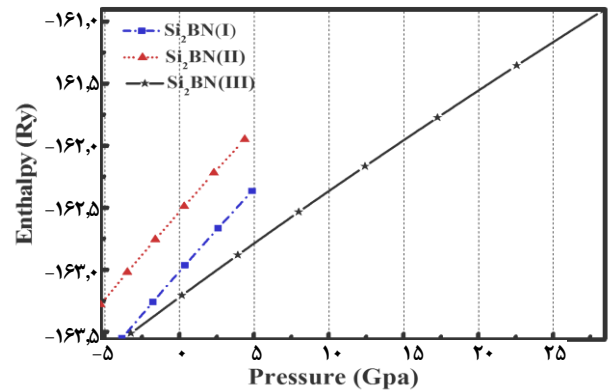
جدول ۳: طول پیوند ترکیب BN در حالت انبوهه و طول پیوند هر سه حالت ترکیب Si₂BN با تقریب PBE در حالت انبوهه کار حاضر و تک لایه سایر مقاله‌ها.

	پارامتر	BN	Si ₂ BN (I)	Si ₂ BN (II)	Si ₂ BN (III)
کار حاضر	B-N	۱/۴۵	۱/۵۰	۱/۷۱	۱/۵۰
	Si-N	-	۱/۸۳	۱/۷۲	۱/۷۸
	Si-B	-	۱/۹۰	۱/۹۰	۱/۹۵
	Si-Si	-	۲/۲۰	۲/۱۳	۲/۲۳
سایر مقالات	B-N	۱/۴۴ ^(a)	-	۱/۴۷ ^(b)	۱/۴۷ ^(c)
	Si-N	-	-	-	-
	Si-B	-	-	-	-
	Si-Si	-	-	۲/۱۳ ^(b)	۲/۲۴ ^(c)
	(a):[۲۹]	(b):[۱۸]	(c):[۲۳]		

جدول ۴: پارامترهای ساختاری، E_{coh}، ترکیب Si₂BN(III) با تقریب PBEsol, HSE, LDA, Vdw

	پارامتر	PBE	LDA	PBEsol	HSE	Vdw
خواص	a(a.u.)	۱۲/۴۰	۱۲/۲۳	۱۲/۲۶	۱۲/۱۵	۱۷/۱۲
	B(Gpa)	۱۵۴/۳۰	۱۵۶/۱۰	۱۵۸/۴۰	۲۸۰/۰۰	۶۰/۱۳۷
	B'	۱/۰۰	۲/۳۶	۲/۸۰	۱/۰۰	۲/۵۷
	E _{coh} (eV/N)	۴/۹۵	۳/۰۱	۴/۳۱	۵/۰۳	۴/۹۳
	E _{Formation} (eV)	-۷۹/۲۶	-۴۸/۱۷	-۶۸/۹۴	-۸۰/۵۵	-۷۸/۸۴

ولی نکته دیگری که باید بدان اشاره نمود این است که همین تغییر در تقارن، در ساختارهای متشکل از دو لایه نیز صورت می‌گیرد یعنی افزون بر راستای x و y، در راستای z نیز دچار تغییرهای اساسی می‌شود به طوری که در دو حالت Si₂BN(I) و Si₂BN(II)، ثابت شبکه c پس از واهلش نسبت به حالت Si₂BN(III) افزایش می‌یابد. با توجه به این که Si₂BN(III) به‌عنوان پایدارترین حالت انتخاب شده است بنابراین در ادامه تنها برای این حالت تقریب‌های گوناگون مانند LDA و PBEsol برای بهینه‌سازی ساختاری مورد استفاده قرار می‌گیرد. برای مقایسه نتیجه‌های تقریب PBE در جدول ۴ ذکر شده است. با توجه به این که نتیجه تجربی از ویژگی‌های ساختاری ترکیب در دسترس نمی‌باشد بنابراین نتیجه‌های را بر مبنای انرژی همدوسی مورد ارزیابی قرار می‌گیرد که بر طبق آن تقریب PBE از لحاظ انرژی توصیف پایدارتری از ترکیب را در اختیار قرار می‌دهد. ولی از آن جاکه این مورد را برای انتخاب تقریب کافی نمی‌دانیم بنابراین در ادامه سایر بررسی‌ها را با تقریب‌های گوناگون انجام می‌گیرد. روش دیگری که می‌توان از آن بهره برد روش هیبرید است. در این روش جمله انرژی تبدیلی به دو مؤلفه کوتاه برد (SR) و بلند برد (LR)^۲



شکل ۴: نمایش آنتالپی هر سه حالت ترکیب Si₂BN با تقریب PBE

طول پیوند یک ساختار کمیت دیگری است که از تطابق آن با نتیجه‌های تجربی می‌توان برای دستیابی به ساختار مناسب‌تر بهره برد. در حالت انبوهه تنها طول پیوند ترکیب BN با استفاده از مقاله‌های در دسترس است و برای سه حالت ترکیب Si₂BN تنها طول پیوندها در حالت تک لایه در مقاله آنتونیس/اندریوتیس و همکاران [۱۸] در دسترس می‌باشد که در جدول ۳ به آن اشاره شده است. بنابراین برای هر سه ساختار ترکیب Si₂BN اقدام به ایجاد ساختار تک لایه شد که جزئیات آن در آخر مقاله ذکر شده است و با استفاده از طول پیوند در حالت تک لایه دیده می‌شود که طول پیوند ساختار تک لایه Si₂BN(III) با سایر پژوهش‌ها در توافق می‌باشد.

سرانجام شایان ذکر است با توجه به این که نتیجه‌های تجربی از حالت انبوهه ساختار Si₂BN در دسترس نبود با تکیه بر انرژی کل، انرژی همدوسی، آنتالپی و طول پیوند ساختارهای بهینه، اقدام به شناسایی پایدارترین حالت شد. افزون بر نتیجه‌هایی که بر مبنای محاسبه‌های نظری به دست آمدند آن‌چه باعث ناپایداری دو حالت دیگر ترکیب Si₂BN شد را می‌توان به این صورت توجیه نمود که در ساختار Si₂BN(I) دلیل ناپایداری، چینش نامساعد ساختار است به طوری که اتم Si از یک سو در بالا با دو اتم B پیوند دارد و در پایین با دو اتم N و تفاوت طول پیوندها باعث کاهش تقارن ساختار می‌شود و همین امر باعث می‌شود که در مقایسه با Si₂BN(III) دارای انرژی بیش‌تری باشد. در ساختار Si₂BN(II) طول پیوند Si-Si در حدود 0/4 آنگستروم بیش‌تر از طول پیوند B-N می‌گردد در نتیجه ساختار زیگزاکی Si-Si قابل مقایسه با B-N نیست که بتواند روی هم منطبق شوند و برای منطبق شدن همان‌گونه که در شکل ۱ (بخش و، ه) دیده می‌شود، زاویه‌های ساختار دستخوش تغییرهای زیادی می‌شود و تقارن ساختار کاهش می‌یابد.

(۱) Short Range

(۲) Long Range

به همراه میرایی در فاصله‌های نزدیک را در نظر می‌گیرد. در این پژوهش از روش vdW-DF استفاده شده است. در روش واندروالس به اندرکنش‌های دوربرد توجه بیشتری می‌شود و با توجه به این که بین تابع موج‌های الکترون‌های موجود در دو لایه ساختار هم‌پوشانی ضعیفی در نظر گرفته می‌شود بنابراین ساختار را با ثابت شبکه c بزرگ‌تری نسبت به سایر تقریب‌ها توصیف می‌نماید تا تأثیر لحاظ کردن این هم‌پوشانی باعث از بین رفتن ساختار لایه‌ای و تغییر موقعیت اتم‌های هر لایه در راستای محور c نگردد و پیش‌بینی می‌شود در صورت ساخت این ترکیب به صورت تجربی باید ثابت شبکه به دست آمده به روش واندروالس نزدیک‌تر باشد.

اگر بخواهیم به صورت خلاصه توضیحی برای مدول حجمی ارایه دهیم تا بتوان در ذهن به معیاری از بزرگ یا کوچک بودن این کمیت دست یافت می‌توان فرض نمود که ماده‌ای دارای مدول حجمی ۸۸ گیگا پاسکال است. در صورت اعمال فشاری برابر با ۰/۸۸ گیگا پاسکال، حجم ماده به اندازه ۱ درصد کاهش خواهد یافت پس با توجه به نتیجه‌های جدول ۴ دیده می‌شود که سه تقریب LDA، PBE و PBEsol مدول حجمی به تقریب هم‌مرتبه‌ای برای ترکیب پیش‌بینی می‌کنند و با اعمال تأثیر نیروی واندروالس میان لایه‌های ساختار انعطاف ساختار در برابر فشار افزایش می‌یابد به طوری که در روش واندروالس با اعمال فشار کم‌تری می‌توان حجم ساختار را کاهش داد. در روش هیبرید تأثیر در نظر گرفتن جمله کوتاه برد هارتری فوک منجر به ساختاری با ثابت شبکه کوچک‌تر شد و همین امر نیز مقاومت ساختار در برابر تغییر حجم به واسطه اعمال فشار را به طرز چشمگیری افزایش می‌دهد.

چگالی حالت الکترونی

توزیع الکترون در طیف انرژی توسط چگالی حالت‌ها توصیف می‌شود. در شکل ۵ چگالی حالت کل ترکیب BN با تقریب PBE و ترکیب Si₂BN(III) با تقریب‌های گوناگون نمایش داده شده است. برای یکسان‌سازی و امکان مقایسه میان تقریب‌های گوناگون، انرژی فرمی در تمام چگالی حالت‌ها به نقطه صفر انتقال داده شده است. گاف نواری اختلاف انرژی بالاترین نوار ظرفیت و پایین‌ترین نوار رسانش است و بر همین مبنا نیز همان‌گونه که در شکل ۵ الف و هم در بخش بعد و نمودار ساختار نواری قابل دیدن می‌باشد ترکیب BN دارای گاف نواری در حدود 4/7 الکترون‌ولت است و عایق می‌باشد،

تقسیم می‌شود و بخش بلند برد آن با جمله بلند برد روش PBE جایگزین می‌شود [۳۲] به بیان دیگر تابع‌های هیبریدی، اثر تبدالی کوتاه برد هارتری فوک را به جای جمله تبدالی دقیق به کار می‌گیرند و بدین وسیله در همگرا شدن و کوتاه شدن زمان محاسباتی که با تقریب‌های معمول به سختی همگرا می‌شوند، نقش به‌سزایی دارند [۳۳] و سرانجام انرژی تبدالی همبستگی به شکل زیر درمی‌آید:

$$E_{xc}^{HSE} = aE_x^{HF,SR(\omega)}(\omega) + (1-a)E_x^{PBE,SR}(\omega) + E_x^{PBE,LR}(\omega) + E_c^{PBE} \quad (6)$$

در این روش $E_x^{HF,SR(\omega)}$ جمله تبدالی کوتاه برد هارتری فوک، $E_x^{PBE,LR}$ و $E_x^{PBE,SR}$ جملات تبدالی کوتاه برد و بلندبرد روش PBE و E_c^{PBE} جمله همبستگی روش PBE هستند که جزئیات مربوط به پارامترها و جمله‌ها این رابطه را می‌توان در مرجع‌های [۳۴] و [۳۵] مورد بررسی بیشتر قرار داد. استفاده از روش هیبرید ترکیب را از نظر ساختاری با ثابت شبکه‌های کوچک‌تری نسبت به روش PBE توصیف می‌نماید

با توجه به ماهیت لایه‌ای ترکیب، لازم است تقریب واندروالس نیز مورد استفاده قرار گیرد. دلیل استفاده از تقریب واندروالس در این دسته از مواد در این امر نهفته است که هرگاه در فصل مشترک دو یا چند ماده، توابع موج الکترونی هم‌پوشانی ضعیفی داشته باشند، دافعه کولنی به علاوه اصل طرد پائولی سبب بازتوزیع تابع چگالی خواهند شد در این وضعیت، تقریب‌های معمول برای تابعی تبدالی - همبستگی ممکن است توصیف مناسبی از پراکندگی‌های دوربرد ارایه ندهند. در روش واندروالس بخش انرژی تبدالی همبستگی به شکل رابطه زیر است [۳۶]:

$$E_{xc} = E_x^{GGA} + E_c^{LDA} + E_c^{nl} \quad (7)$$

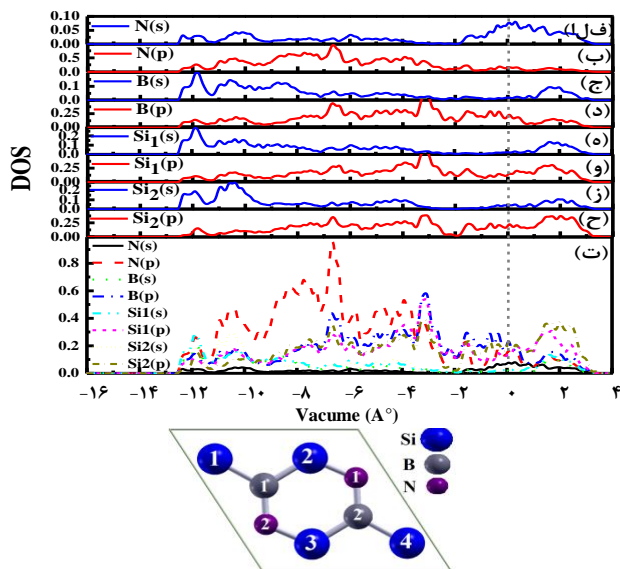
در این رابطه E_x^{GGA} بیانگر تقریب شیب تعمیم‌یافته است که در روش‌های واندروالس گوناگون این جمله با تقریب‌های گوناگونی جایگزین می‌شود در روش vdW-DF^۱ از تقریب شیب تعمیم‌یافته revPBE^۲ [۳۷]، در روش vdW-DF2^۳ از تقریب PW86^۴ [۳۸، ۳۹] و در دو روش دیگر از روش‌های واندروالس نیز از تقریب optPBE-vdW و vdW [۴۰، ۴۱] استفاده می‌شود. عبارت E_c^{LDA} بیانگر تقریب چگالی موضعی LDA و جمله E_c^{nl} به صورت تقریبی بیانگر تأثیر همبستگی الکترون‌های غیرموضعی است و شامل تابعی است که، این تابع تأثیر برهم‌کنش واندروالس در فاصله‌های دور

(۱) Van der Waals-Density Functional 1

(۳) Van der Waals-Density Functional 2

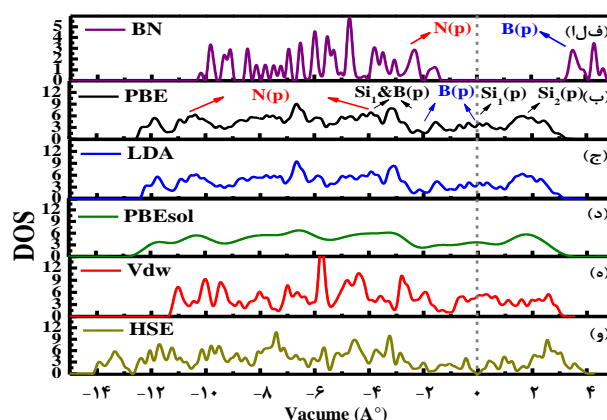
(۲) Revised Perdew-Burke-Ernzerhof

(۴) Perdew-Wang 96



شکل ۶: نمایش چگالی حالت‌های جزئی Si₂BN(III) با تقریب PBE

و دیگری برهم‌کنش میان لایه‌های^۲ که در بین لایه‌های گوناگون ترکیب برقرار است. پیوندهای درون لایه‌ای به‌طور معمول به‌خوبی مشخص و تحت تأثیر پیوند کووالانسی هستند درحالی‌که پیوند میان‌لایه‌ای حاصل تعامل میان سه عامل نیروهای پراکندگی، برهمکنش‌های الکترواستاتیکی و دافعه پائولی است و این سه عامل باعث تشکیل ساختارهای لایه‌ای می‌شوند و تعیین نقش نسبی هر یک از عامل‌های یادشده در ایجاد پیوند میان‌لایه‌ای برای مشخص کردن ویژگی‌های مکانیکی، الکترونیکی و الکترومکانیکی آن‌ها و طراحی مواد نوین با عملکرد مورد نظر ضروری است [۴۲، ۴۳]. پیوند میان‌اتم‌های یک لایه را می‌توان به چندین نوع σ ، π ، δ و ... تقسیم کرد. در گرافن هیبریداسیون sp^2 میان اتم‌های کربن برقرار است بنابراین این ساختار دارای سه پیوند σ و یک پیوند π است و با توجه به یکسان بودن اتم‌های تشکیل دهنده تک لایه آن، قطبی نمی‌باشد و لایه دوم نسبت به لایه اول کمی جابه‌جا شده به‌طوری‌که به‌عنوان نمونه یک اتم از لایه دوم در بالای مرکز شش وجهی لایه اول قرار می‌گیرد ولی در ترکیب BN با توجه به اختلاف الکترونگاتیوی میان B و N الکترون‌های که در پیوند π شرکت می‌کنند تمایل بیشتری به موضع‌یابی در اطراف اتم N دارند و همین امر باز شدن ترازهای انرژی در ساختار نواری این ترکیب و پیدایش ویژگی عایق در آن می‌شود و همچنین باعث می‌شود ترکیب به‌طور جزئی قطبی شود این عامل‌ها سبب ایجاد برهمکنش‌های لب‌به‌لب بین لایه‌های همسایه در نانو ساختارهای نیتريد بور می‌شود و لایه‌های آن بدون هیچ‌گونه جابه‌جایی روی هم قرار می‌گیرند.



شکل ۵: نمایش چگالی حالت‌های الف: ترکیب BN با تقریب PBE و ترکیب Si₂BN(III) با تقریب ب: PBE، ج: LDA و د: PBEsol، ه: Vdw، و: HSE

درحالی‌که بر اثر حضور اتم Si در کنار B و N ساختار ویژگی رسانایی پیدا می‌کند و همان‌طور که در چگالی حالت همه تقریب‌های ترکیب Si₂BN(III) نیز مشخص است گاف انرژی صفر است و در همه تقریب‌ها اربیتال p اتم‌های Si₁ و Si₂ و B نقش عمده را در بسته شدن گاف انرژی به عهده دارند برای بیان سهم اربیتال‌های s و p اتم‌های گوناگون نخست لازم است اتم‌های ساختار مطابق ساختار واقع در بالای شکل ۶ شماره‌گذاری شود. با مقایسه میان چگالی حالت‌های اتم‌های گوناگون می‌توان اتم‌های معادل را شناسایی و در نمایش چگالی حالت جزئی تنها به نمایش یکی از اتم‌های معادل اکتفا نمود. بر طبق روش یادشده، اتم‌های معادل به شرح زیر است: $N_1=N_2$, $B_1=B_2$, $Si_1=Si_4$, $Si_2=Si_3$ بنابراین در شکل ۶ چگالی حالت‌های جزئی اتم‌های غیر معادل نشان داده شده است

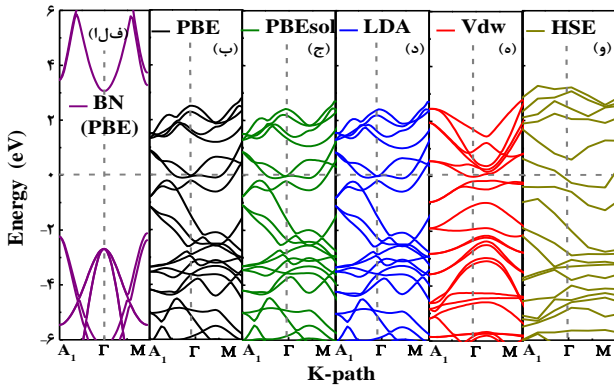
که بر طبق شکل ۶ بخش‌های (ب)، (د) و (و) در بازه پایین، میانه و بالای نوار ظرفیت مشارکت عمده در تشکیل چگالی حالت کل به ترتیب مربوط به اربیتال p اتم‌های N، Si₁ و B می‌باشد درحالی‌که بر طبق شکل ۶ بخش‌های (و) و (ح) ناحیه‌های پایین نوار رسانش به‌صورت عمده توسط اربیتال p اتم‌های Si₁ و Si₂ ایجاد شده است. برای سادگی در دیدن سهم اربیتال‌ها در شکل ۶ بخش (ت) نمایشی یکپارچه از چگالی حالت جزئی اتم‌های گوناگون ترکیب رسم شده است.

چگالی ابر الکترونی

در ساختارهای لایه‌ای دو نوع پیوند و برهمکنش مورد توجه است. از یک سو برهم‌کنش درون لایه‌ای^۱ که میان اتم‌های یک لایه برقرار است

(۱) Intra-layer interactions

(۲) Inter-layer interactions

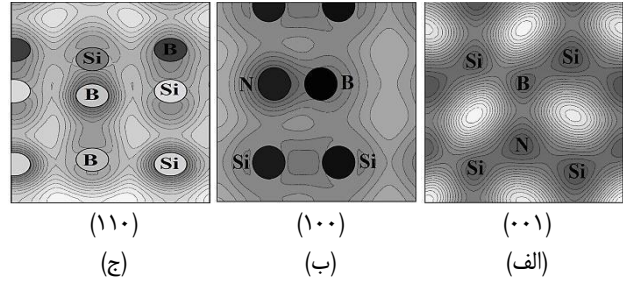


شکل ۸: نمایش ساختار نواری الکترونی الف: ترکیب BN با تقریب PBE و ترکیب $\text{Si}_2\text{BN(III)}$ با تقریب‌های ب: PBE، ج: PBEsol و د: LDA، ه: Vdw، و: HSE

حضور اتم Si در کنار اتم‌های B و N افزون بر این که چینش اتمی ساختار را دستخوش تغییر می‌کند، تا حدود زیادی کشش موضعی الکترون‌های پیوند π به سمت اتم N را کاهش داده و بنابراین ساختار الکترونی ترکیب نیز تغییر کرده و منجر به ایجاد ویژگی رسانایی در ترکیب می‌شود که این ویژگی همانند گرافن است.

ساختار تک لایه Si_2BN

آنچه در ابتدا باعث اهمیت ساختارهایی مانند گرافن، BN و Si_2BN شده بود ویژگی لایه‌ای و امکان تشکیل تک لایه‌های دوبعدی و یا چندلایه‌های پایدارتر این ساختارها بوده است. در سایر پژوهش‌های انجام شده در حالت تک لایه نیز هر سه ساختار Si_2BN مورد بررسی قرار گرفته است [۱۸، ۲۳]. برای بررسی پایدارترین حالت ترکیب Si_2BN ، از نمودار مدهای فونونی بهره گرفته شده است همان گونه که در شکل ۹ دیده می‌شود ترکیب $\text{Si}_2\text{BN (I) \& (II)}$ دارای مقدارهای منفی برای بسامد مدها می‌باشد که این امر بیانگر ناپایداری این دو ساختار است. لازم است که به هنگام تشکیل ساختار تک لایه، خلأ مناسب میان لایه‌ها را تعیین نماییم که این امر در شکل ۱۰ نمایش داده شده است و برای همه تقریب‌ها با انتخاب خلأ در حدود ۱۲ آنگستروم انرژی ساختار به پایداری لازم رسیده است به طوری که افزایش خلأ تأثیری بر انرژی ساختار ندارد و بعد از واهلش ساختار هیچ تغییر محسوسی در موقعیت اتم‌ها در راستای z ایجاد نشده است که این امر اطلاق عنوان دو بعدی را مورد تأیید قرار می‌دهد با توجه به پایدار بودن سومین حالت ترکیب بنابراین تنها برای این حالت به بهینه‌سازی فاصله میان لایه‌ها



شکل ۷: نمایش چگالی ابر الکترونی ترکیب Si_2BN با استفاده از تقریب PBE (الف صفحه (001) ، (ب) صفحه (100) و (ج) صفحه (110))

ساختار Si_2BN نیز همانند با ساختار BN است و لایه‌های آن روی هم قرار می‌گیرند و در این ترکیب با توجه به کاهش تقارن ساختار، پیوندهای π در نقاط تقارنی دچار تبهگنی^۱ می‌شوند همان گونه که در شکل ۷ نشان داده شده است همانند گرافن و h-BN در هر لایه از Si_2BN نیز اتم‌ها با پیوند کووالانسی به هم متصل شده‌اند، در حالی که نیروهای ضعیف واندروالسی در بین لایه‌ها وجود دارد. نیروی واندروالس به سه نوع دوقطبی - دوقطبی، دوقطبی - دوقطبی، دوقطبی القایی و دوقطبی القایی - دوقطبی القایی تقسیم می‌گردد.

در ترکیب Si_2BN با توجه به این که ساختار دارای قطبش دائمی نیست و تغییرهای لحظه‌ای بار در آن قطبش لحظه‌ای ایجاد می‌کند بنابراین پیوند واندروالس آن از نوع دوقطبی - دوقطبی است که نتیجه آثار همبستگی بین توزیع بار دو ساختاری است که دوقطبی دائمی ندارند.

ساختار نواری الکترونی

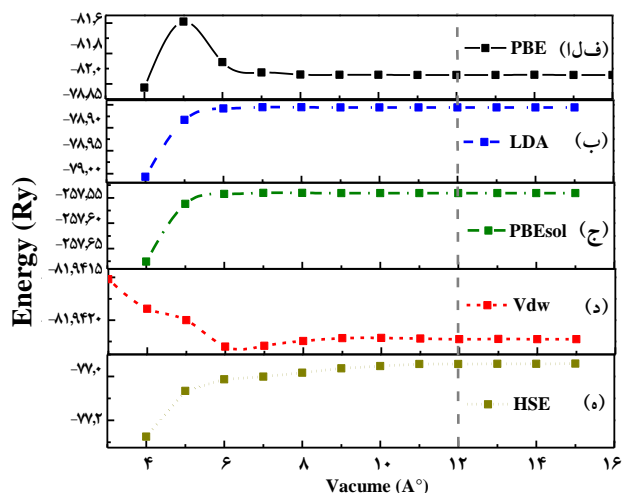
با محاسبه ساختار نواری هر ترکیب می‌توان به ماهیت بلور و ویژگی‌های آن پی برد. از جمله می‌توان به ماهیت عایق یا نیم‌رسانا بودن ترکیب نیز دست یافت. در هر ساختار لازم است نخست با توجه به ساختار منطقه بریلوئن، نقاط با تقارن بالا را انتخاب نماییم. با وجود تشابه ساختاری میان Si_2BN و BN و گرافن ولی با توجه به این که تقارن در ترکیب Si_2BN کاهش یافته است بنابراین نقاط تقارنی آن متفاوت از دو ترکیب یادشده است. مسیر تقارنی این ساختار را با نقاط A_1 - Γ - M انتخاب شد مختصه نقطه A_1 برابر است با: $A_1: (-0/5, 0, 0/5)$.

همان گونه که در شکل ۸ - الف دیده می‌شود با توجه به اختلاف انرژی میان بالاترین نوار ظرفیت و پایین‌ترین نوار رسانش ترکیب BN، این ترکیب عایق به حساب می‌آید در حالی که نوارهای ظرفیت و رسانش ترکیب Si_2BN در هم فرو رفته و باعث ویژگی رسانایی در این ترکیب هستند در ادامه آن چه در بخش چگالی ابر الکترونی ذکر شد

(۱) Degeneracy

جدول ۵: بهینه‌سازی فاصله‌سازی میان دو لایه و انرژی جذب در تقریب‌های گوناگون ترکیب $\text{Si}_2\text{BN(III)}$ دو لایه

تقریب تبدیلی همبستگی	PBE	Vdw	LDA	PBEsol
فاصله میان دو لایه (a.u.)	۵/۶۰	۵/۹۰	۵/۹۰	۵/۱۰
انرژی جذب (eV/atom)	۰/۶۰	۰/۴۷	۱/۱۴	۱/۰۴

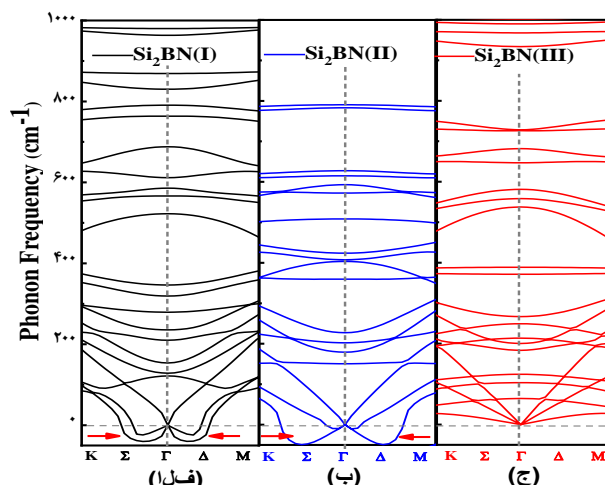


شکل ۱۰: بهینه‌سازی خلأ میان تک لایه‌های $\text{Si}_2\text{BN(III)}$ با تقریب‌های الف: PBE، ب: LDA، ج: PBEsol، د: Vdw، ه: HSE

در لایه دوم دقیقاً در بالای اتم متناظر خود در لایه اول قرار می‌گیرد) محاسبه پارامتری با نام انرژی برهمکنش E_I از اهمیت زیادی برخوردار است. این کمیت برای همه ترکیب‌هایی که دارای ساختارهای چند لایه هستند از جمله گرافن قابل تعریف می‌باشد [۴۴] رابطه‌ای که انرژی برهمکنش با آن تعریف می‌شود به صورت معادله زیر است:

$$E_I = \frac{1}{N} (E_{2l} - 2E_l) \quad (A)$$

در این رابطه E_{2l} انرژی ساختار با دو لایه برهم‌کنش کننده و E_l انرژی ساختار در حالت تک لایه است و N تعداد اتم‌ها است. از مقدار انرژی برهمکنش برای تشخیص فیزیکی یا شیمیایی بودن جذب میان لایه‌ها بهره می‌گیرند. اگر این انرژی کم‌تر از 0.5 الکترون‌ولت باشد جذب از نوع فیزیکی است و تقریب واندروالس مناسب است. در جدول ۵ فاصله میان لایه‌ای بهینه و انرژی جذب با تقریب‌های گوناگون بیان شده است. با توجه به نتیجه‌های انرژی برهمکنش، دیده می‌شود تنها تقریب واندروالس جذب میان لایه‌ها را به صورت درست یعنی به صورت جذب فیزیکی توصیف می‌کند. بنابراین برای ساختارهای چند لایه این تقریب نسبت به سایر تقریب‌ها برتری دارد.



شکل ۹: ساختار نواری فونونی ترکیب الف): $\text{Si}_2\text{BN(I)}$ ، ب): $\text{Si}_2\text{BN(II)}$ و ج): $\text{Si}_2\text{BN(III)}$

با استفاده از تقریب‌های گوناگون مطابق شکل ۱۰ پرداخته شد. این ترکیب در حالت تک لایه همچنان دارای ویژگی فلزی است و طول پیوندهای آن به صورت بسیار جزئی نسبت به حالت انبوهه تغییر یافته و نتیجه‌های حاصل از طول پیوند با تقریب PBE برای حالت تک لایه برابر است با: $\text{Si-Si}: 1/47(\text{Å}^\circ)$ و $\text{B-Si}: 1/96(\text{Å}^\circ)$ ، $\text{Si-N}: 1/77(\text{Å}^\circ)$ ، $\text{B-N}: 1/47(\text{Å}^\circ)$ که در مقایسه با طول پیوند در حالت انبوهه بیش‌ترین تغییر مربوط به پیوند B-N است که در حدود 0.3 آنگستروم کاهش یافته است. درحالی که پیوندهای منتهی به اتم Si به‌طور میانگین 0.1 آنگستروم افزایش یافته است. در حالت تک لایه همچنان پیوند کووالانسی میان اتم‌های درون لایه‌ای وجود دارد و تنها پیوند ضعیف واندروالس با در نظر گرفتن خلأ و مجزا کردن یک لایه از بین رفته است ولی فقدان همین نیروی ضعیف منجر به تغییراتی در طول پیوند ساختار شده است.

تشکیل ساختارهای دو لایه

ترکیب Si_2BN و BN نسبت به گرافن از یک ویژگی انباشتگی خاص برخوردارند که امکان تشکیل تک لایه را برای این ساختارها دشوار می‌سازد. افزون بر آن ویژگی قطبی بودن جزئی و ایجاد برهمکنش‌های لب‌به‌لب بین لایه‌های همسایه‌های مجاور باعث می‌شود که تشکیل ترکیب‌های یادشده به صورت چندلایه از پایداری بیش‌تری نسبت به تک لایه برخوردار باشند. در تشکیل ساختار دو لایه با توجه به این امر که خلأ پیش‌تر بهینه شده است پارامتر دیگری که نیاز به بهینه‌سازی دارد فاصله میان لایه‌ای^۱ است. برای تشکیل ساختارهای دو لایه (هر اتم

(۱) Interlayer separation

نتیجه‌گیری

به ترتیب بیش‌ترین سهم را در تشکیل چگالی حالت های نوار ظرفیت و نوار رسانش در نواحی اطراف سطح فرمی دارند و هیبریداسیون آن همانند با گرافن از نوع sp² است. در ایجاد ساختار تک لایه مقدار خالصاً بهینه ۱۲ آنگستروم انتخاب شده است و در هنگام ایجاد ساختار دو لایه فاصله میان لایه‌ای برای تقریب‌های گوناگون بهینه شده و طبق نتیجه‌های به‌دست‌آمده از انرژی جذب ساختار دو لایه‌ای، تنها تقریب واندروالس با انرژی جذب ۰/۴۸ الکترون‌ولت قادر به توصیف جذب فیزیکی میان لایه‌ها می‌باشد.

در این پژوهش سه چینش اتمی گوناگون از ترکیب عناصر Si، N و B با فرمول شیمیایی Si₂BN، با استفاده از نظریه تابعی چگالی و نرم‌افزار کوانتوم اسپرسو، در حالت انبوهه، تک لایه و دو لایه مورد بررسی قرار گرفته است و برای تخمین پتانسیل تبدیلی - همبستگی از روش‌های گوناگون مانند LDA، PBE، PBEsol، Vdw و HSE استفاده شده است. پایدارترین چینش اتمی که همان ساختار Si₂BN(III) است بر مبنای مقایسه انرژی هم‌دوسی، انرژی تشکیل، طول پیوندها و آنتالپی ساختارها انتخاب شد. این حالت به‌دست‌آمده از پیوند میان دو چینش زیگزاگی B-Si-N و N-Si-B است و دارای تقارن وارونی است و بر طبق نتیجه‌های ساختار نواری این ترکیب دارای ویژگی فلزی می‌باشد. در حالت انبوهه اربیتال p اتم B و Si₁

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸، ۰۶، ۰۹؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸، ۰۹، ۱۱

مراجع

- [1] Tao L., Cinquanta E., Chiappe D., Grazianetti C., Fanciulli M., Dubey M., Molle M., Akinwande D., [Silicene Field-Effect Transistors Operating at Room Temperature](#), *Nature Nanotechnology*, **10(3)**: 227-231 (2015).
- [2] Acerce M., Voiry D., Chhowalla M., [Metallic 1T Phase MoS₂ Nanosheets as Supercapacitor Electrode Materials](#), *Nature Nanotechnology*, **10(4)**: 313-318 (2015).
- [3] Sun Y., Gao S., Xie Y., [Atomically-Thick Two-Dimensional Crystals: Electronic Structure Regulation and Energy Device Construction](#), *Chemical Society Reviews*, **43(2)**: 530-546 (2014).
- [4] Peng X., Peng L., Wu C., Xie Y., [Two Dimensional Nanomaterials for Flexible Supercapacitors](#), *Chemical Society Reviews*, **43(10)**: 3303-3323 (2014).
- [5] Chen Y., Tan C., Zhang H., Wang L., [Two-Dimensional Graphene Analogues for Biomedical Applications](#), *Chemical Society Reviews*, **44(9)**: 2681-2701 (2015).
- [6] Tan C., Yu P., Hu Y., Chen J., Huang Y., Cai Y., Luo Z., Li B., Lu Q., Wang L., [High-Yield Exfoliation of Ultrathin Two-Dimensional Ternary Chalcogenide Nanosheets for Highly Sensitive and Selective Fluorescence DNA Sensors](#), *Journal of the American Chemical Society*, **137(32)**: 10430-10436 (2015).
- [7] Novoselov K., Geim A., Morozov S., Jiang D., Katsnelson M., Grigorieva I., Dubonos S., Firsov A., [Two-Dimensional Gas of Massless Dirac Fermions in Graphene](#), *Nature* **438(7065)**: 197-200 (2005).
- [8] Nair R.R., Blake P., Grigorenko A.N., Novoselov K.S., Booth T.J., Stauber T., Peres N.M., Geim A.K., [Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene](#), *Science*, **320(5881)**: 1308(2008).

- [9] Ferrari A.C., Bonaccorso F., Fal'Ko V., Novoselov K.S., Roche S., Bøggild P., Borini S., Koppens F.H., Palermo V., Pugno N., [Science and Technology Roadmap for Graphene, Related Two-Dimensional Crystals, and Hybrid Systems](#), *Nanoscale*, **7(11)**: 4598-4810 (2015).
- [10] Lin Y., Williams T.V., Connell J.W., [Soluble, Exfoliated Hexagonal Boron Nitride Nanosheets](#), *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **1(1)**: 277-283 (2009).
- [11] Liu A.Y., Wentzcovitch R.M., Cohen M.L., [Atomic Arrangement and Electronic Structure of BC₂N](#), *Physical Review B*, **39(3)**: 1760 (1989).
- [12] Nozaki H., Itoh S., [Structural Stability of BC₂N](#), *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **57(1)**: 41-49 (1996).
- [13] Lam K.-T, Lu Y., Feng Y.P., Liang G., [Stability and Electronic Structure of Two Dimensional C_x\(BN\)_y Compound](#), *Applied Physics Letters*, **98(2)**: 022101 (2011).
- [14] Sun J., Zhou X.-F., Fan Y.-X., Chen J., Wang H.-T., Guo X., He J., Tian Y., [First-Principles Study of Electronic Structure and Optical Properties of Heterodiamond BC₂N](#), *Physical Review B*, **73(4)**: 045108 (2006).
- [15] Hubble H., Kudryashov I., Solozhenko V., Zinin P., Sharma S., Ming L., [Raman Studies of Cubic BC₂N, a New Superhard Phase](#), *Journal of Raman Spectroscopy*, **35**: 822-825 (2004).
- [16] Solozhenko V.L., Andrault D., Fiquet G., Mezouar M., Rubie D.C., [Synthesis of Superhard Cubic BC₂N](#), *Applied Physics Letters*, **78(10)**: 1385-1387 (2001).
- [17] Liu L., Zhao Z., Yu T., Zhang S., Lin J., Yang G., [Hexagonal BC₂N with Remarkably High Hardness](#), *The Journal of Physical Chemistry*, **C2(12)**: 6801-6807 (2018).
- [18] Andriotis A.N., Richter E., Menon M., [Prediction of a New Graphenelike Si₂BN Solid](#), *Physical Review B*, **93(8)**: 081413 (2016).
- [19] Kresse G., Hafner J., [Ab Initio Molecular Dynamics for Liquid Metals](#), *Physical Review B*, **47(1)**: 558 (1993).
- [20] Heyd J., Scuseria G.E., Ernzerhof M., Erratum: [Hybrid Functionals Based on a Screened Coulomb Potential](#), *The Journal of Chemical Physics*, **124(21)**: 219906 (2006).
- [21] Singh D., Gupta S.K., Sonvane Y., Hussain T., Ahuja R., [Achieving Ultrahigh Carrier Mobilities and Opening the Band Gap in Two-Dimensional Si₂BN](#), *Physical Chemistry Chemical Physics*, **20(33)**: 21716-21723 (2018).
- [22] Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M., [Generalized Gradient Approximation Made simple](#), *Physical Review Letters*, **77(18)**: 3865 (1996).
- [23] Sandoval E.D., Hajinazar S., Kolmogorov A.N., [Stability of Two-Dimensional BN-Si Structures](#), *Physical Review B*, **94(9)**: (2016).

- [24] Segall M., Lindan P.J., Probert M.A., Pickard C., Hasnip P., Clark S., Payne M., [First-Principles Simulation: Ideas, Illustrations and the CASTEP Code](#), *Journal of Physics: Condensed Matter*, **14(11)**: 2717 (2002).
- [25] Yuan S.-J., Zhang H., Cheng X.-L., [Tunable Localized Surface Plasmon Resonances in a New Graphene-Like Si₂BN's Nanostructures](#), *Plasmonics*: 1-7 (2017).
- [26] Singh D., Gupta S.K., Sonvane Y., Ahuja R., [High Performance Material for Hydrogen Storage: Graphenelike Si₂BN Solid](#), *International Journal of Hydrogen Energy*, **42(36)**: 22942-22952 (2017).
- [27] Hussain T., Singh D., Gupta S.K., Karton A., Sonvane Y., Ahuja R., [Efficient and Selective Sensing of Nitrogen-Containing Gases by Si₂BN Nanosheets Under Pristine and Pre-Oxidized Conditions](#), *Applied Surface Science*, **469**: 775-780 (2019).
- [28] Shukla V., Araujo R.B., Jena N.K., Ahuja R., [The Curious Case of Two Dimensional Si₂BN: A High-Capacity Battery Anode Material](#), *Nano Energy*, **41**: 251-260 (2017).
- [29] Xu Y.-N., Ching W., [Calculation of Ground-State and Optical Properties of Boron Nitrides in the Hexagonal, Cubic, and Wurtzite Structures](#), *Physical Review B*, **44(15)**: 7787 (1991).
- [30] Murnaghan F., The Compressibility of Media Under Extreme Pressures, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **30(9)**: 244-247 (1944).
- [31] Mahan G.D., ["Many-Particle Physics"](#). (Springer Science&Business Media) (2013).
- [32] Heyd J., Scuseria G.E., [Efficient Hybrid Density Functional Calculations in Solids: Assessment of the Heyd-Scuseria-Ernzerhof Screened Coulomb Hybrid Functional](#), *The Journal of Chemical Physics*, **121(3)**: 1187-1192 (2004).
- [33] Heyd J., Peralta J.E., Scuseria G.E., Martin R.L., [Energy Band Gaps and Lattice Parameters Evaluated with the Heyd-Scuseria-Ernzerhof Screened Hybrid Functional](#), *The Journal of Chemical Physics*, **123(17)**: 174101 (2005).
- [34] Kohn W., [Density Functional Theory for Systems of Very Many Atoms](#), *International Journal of Quantum Chemistry*, **56(4)**: 229-232 (1995).
- [35] Heyd J., Scuseria G.E., Ernzerhof M., [Hybrid Functionals Based on a Screened Coulomb Potential](#), *The Journal of Chemical Physics*, **118(18)**: 8205-8207 (2003).
- [36] Klimeš J., Bowler D.R., Michaelides A., [van der Waals Density Functionals Applied to Solids](#), *Physical Review B*, **83(19)**: 195131 (2011).
- [37] Zhang Y., Yang W., Comment on ["Generalized Gradient Approximation Made Simple"](#), *Physical Review Letters*, **80(4)**: 890 (1998).
- [38] Lee K., Murray É.D., Kong L., Lundqvist B.I., Langreth D.C., [Higher-Accuracy Van Der Waals Density Functional](#), *Physical Review B*, **82(8)**: 081101 (2010).

- [39] Murray E.D., Lee K., Langreth D.C., [Investigation of Exchange Energy Density Functional Accuracy for Interacting Molecules](#), *Journal of Chemical Theory and Computation*, **5(10)**: 2754-2762 (2009).
- [40] Klimeš J., Bowler D.R., Michaelides A., [Chemical Accuracy for the Van Der Waals Density Functional](#), *Journal of Physics: Condensed Matter*, **22(2)**: 022201 (2009).
- [41] Becke A., [On the Large-Gradient Behavior of the Density Functional Exchange Energy](#), *The Journal of Chemical Physics*, **85(12)**: 7184-7187 (1986).
- [42] Onodera T., Morita Y., Nagumo R., Miura R., Suzuki A., Tsuboi H., Hatakeyama N., Endou A., Takaba H., Dassenoy F., [A Computational Chemistry Study on Friction of h-MoS₂. Part II. Friction Anisotropy](#), *The Journal of Physical Chemistry B*, **114(48)**: 15832-15838 (2010).
- [43] Hod O., [Graphite and Hexagonal Boron-Nitride Have the Same Interlayer Distance. Why?](#), *Journal of Chemical Theory and Computation*, **8(4)**: 1360-1369 (2012).
- [44] Reguzzoni M., Fasolino A., Molinari E., Righi M., [Potential Energy Surface for Graphene on Graphene: Ab Initio Derivation, Analytical Description, and Microscopic Interpretation](#), *Physical Review B*, **86(24)**: 245434 (2012).