

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده فیزیک

رشته فیزیک، گرایش حالت جامد

رساله دکتری

مطالعه خواص تراپردی بوروفن با استفاده از روش نظریه تابع چگالی و تابع گرین غیرتعادلی

نگارنده: عادلہ وطن‌خواهان

استاد راهنما

دکتر طیبہ مولاروی

بهمن ۱۳۹۹

تقدیم به:

او که غنچه های ناشکفته علم، منتظر حضور
سبزش هستند....

سپاس بیکران خدای مهربان را که بر من منت نهاد و به
طریق علم و دانش رهنمونم ساخت و خوشه‌چینی از این
طریقت را روزیم قرارداد.

سپاسگزار همیشگی محبت‌ها و راهنمایی‌های بی‌شائبه
استاد گرانقدرم سرکار خانم دکتر طیبه مولاروی می‌باشم که
درس‌های زیادی را از ایشان آموخته‌ام. استاد مهربانم اجرکم
عندالله.

همچنین از اساتید گرامی جناب آقای دکتر سعید حسامی
پبله رود، دکتر جواد باعدی و دکتر حسین اصغر رهنما که
داوری این پایان‌نامه را برعهده داشته‌اند، کمال تشکر و
قدردانی را دارم.

در پایان نیز سپاسگزار همیشگی محبت‌های بی‌دریغ پدر
و مادر عزیزم هستم که همواره آرامش‌بخش و پشتیبانم بوده‌اند.



تعهدنامه

اینجانب عادلۀ وطن خواهان دانشجوی دکتری رشته فیزیک فیزیک دانشگاه شاهرود، نویسنده پایان نامه با عنوان مطالعه خواص تراپردی بوروفن با استفاده از روش نظریه تابع چگالی و تابع گرین غیرتعادلی، تحت راهنمایی طیبۀ مولاروی متعهد می شوم:

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش های دیگر پژوهش گران، به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب این پایان نامه، تا کنون توسط خود، یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارایه نشده است.
- حقوق معنوی این اثر، به دانشگاه صنعتی شاهرود تعلق دارد، و مقالات مستخرج با نام “دانشگاه صنعتی شاهرود” یا “Shahrood University of Technology” به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آوردن نتایج اصلی پایان نامه تاثیرگذار بوده اند، در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در تمام مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که از موجود زنده (یا بافت های آنها) استفاده شده است، ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در تمام مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته (یا استفاده شده است)، اصل رازداری و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

عادلۀ وطن خواهان

بهمن ۱۳۹۹

مالکیت نتایج و حق نشر

- تمام حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه‌های رایانه‌ای، نرم‌افزارها و تجهیزات ساخته شده) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی، در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در این پایان‌نامه بدون ذکر منبع مجاز نمی‌باشد.

چکیده

در سال‌های اخیر، محققان زیادی به دلیل ویژگی‌های فیزیکی جذاب و کاربردهای جدید، روی نانو مواد دو بعدی متمرکز شده‌اند. در این پژوهش از بین مواد دوبعدی کشف شده، بوروفن را به دلیل ویژگی‌هایی مانند پیوند قوی و بسیار پیچیده بین بور-بور، ساختارهای متفاوت و همچنین ناهمسانگردی اسپین در لبه‌های نانو روبان انتخاب کرده‌ایم. در این رساله خواص الکترونی، مغناطیسی و تراپردی نانو روبان و نانو صفحه بوروفن و همچنین اثر جذب سطحی فلزات واسطه بر روی این خواص بررسی شده است. در ابتدا خواص الکترونی و مغناطیسی نانو صفحه بوروفن خالص و همچنین در حضور فلزات واسطه (Mn, Fe, Co, Ni) با استفاده از رهیافت نظریه تابعی چگالی (DFT) و تقریب شیب تامین یافته (GGA) توسط کد محاسباتی SIESTA بررسی شده است. نتایج این بررسی‌ها نشان می‌دهد که نانو صفحه و نانو روبان بوروفن به ترتیب در حالت خالص، یک فلز غیرمغناطیسی و مغناطیسی می‌باشند و در حضور فلزات واسطه هر دو به یک فلز مغناطیسی تبدیل می‌شوند. در ادامه کار خواص تراپردی نانو روبان خالص با استفاده از رهیافت تابع گرین غیرتعدالی توسط کد محاسباتی TRANSIESTA بررسی شده است. نتایج بیانگر این است که حضور پیوندهای آویزان روی پایداری ساختار و خواص مغناطیسی نانو روبان تاثیر می‌گذارد. مطالعه خواص تراپردی نشان می‌دهد که بیشترین جریان مربوط به اسپین اکثریت در نانو ساختارهای بوروفن نیتروژنه برای ولتاژ ۷۵/۰ ولت با جریان ۷۸ میکروآمپر و بهترین فیلترینگ مربوط به نانو روبان بوروفن نیتروژنه با فیلترینگ ۶۴/۵٪ در ولتاژ ۶/۰ ولت می‌باشد. بر اساس نتایج این پژوهش، امکان دستیابی به جریان میکروآمپری و ۶۴/۵٪ اسپین فیلترینگ در ساختار نانوروبان بوروفن نیتروژنه در عدم حضور فلزات واسطه وجود دارد.

کلمات کلیدی: نانو روبان بوروفن، نانو صفحه بوروفن، اسپینترونیک، نظریه تابع چگالی، تابع گرین غیرتعدالی، کد SIESTA، کد TRANSIESTA.

لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

1. A. Vatankhahan¹, T. Movlarooy, "Ab-initio study of transition metals adsorption on borophene nanosheet", IEEE MAGNETICS LETTERS, Volume 11 (2020).

2. A. Vatankha, T.Movlarooy, A. Garcia-Lekue, "Tuning the electronic and magnetic properties of β 12-borophene", The 19st edition of Trends in Nanotechnology International Conference (TNT2019).

فهرست مطالب

۵	فهرست تصاویر
۹	فهرست جداول
۱	۱ مقدمه‌ای بر بوروفن، ساختارها و خواص آن
۱	۱.۱ مقدمه
۳	۲.۱ نانو ساختارها
۴	۳.۱ مقدمه‌ای بر عنصر بور
۸	۴.۱ خوشه‌های بور
۱۱	۵.۱ صفحه‌های بور
۱۲	۶.۱ ساختارهای بوروفن β_{12}
۱۲	۱.۶.۱ چگالی حفره و انواع پیوند در ساختار
۱۳	۲.۶.۱ الکترون ظرفیت و پیوند اتم بورون
۱۵	۷.۱ خواص توپولوژیکی
۱۷	۲ مروری بر تحقیقات گذشته
۱۷	۱.۲ مقدمه
۱۸	۲.۲ اثر جذب اتم‌های واسطه بر روی خواص نانو صفحه بوروفن
۲۶	۳.۲ خواص تراپردی نانو روبان بوروفن
۳۰	۴.۲ مقالات تجربی بوروفن

۳۳	۳	روش محاسبات و تقریب‌ها
۳۳	۱.۳	مقدمه
۳۴	۲.۳	نظریه کوانتومی و ساختار الکترونی
۳۵	۳.۳	تقریب‌ها
۳۵	۱.۳.۳	تقریب بورن-اپنهایمر
۳۶	۲.۳.۳	شبه‌پتانسیل
۳۷	۴.۳	نظریه تابعی چگالی
۳۸	۱.۴.۳	تقریب توماس-فرمی-دیراک
۳۹	۲.۴.۳	قضیه هوهنبرگ-کوهن
۴۰	۳.۴.۳	معادلات کوهن-شم
۴۲	۴.۴.۳	تابع‌های همبستگی-تبادلی
۴۴	۵.۴.۳	مجموعه پایه
۴۶	۵.۳	از الکترونیک تا اسپینترونیک
۴۷	۱.۵.۳	تاریخچه قطعات اسپینترونیک
۴۸	۲.۵.۳	مقاومت مغناطیسی تونلی (TMR)
۴۹	۶.۳	رسانایی کوانتومی بالستیک
۵۰	۱.۶.۳	سیستم و مدل
۵۴	۲.۶.۳	محاسبه جریان
۵۷	۴	بررسی خواص الکترونی و مغناطیسی نانو صفحه و نانو روبان بوروفن
۵۷	۱.۴	مقدمه
۵۹	۲.۴	بهینه‌سازی پارامترها
۵۹	۱.۲.۴	بردار شبکه و تعداد نقاط k در فضای وارون
۶۰	۲.۲.۴	مجموعه پایه‌ها
۶۱	۳.۴	بهینه‌سازی ساختار
۶۲	۱.۳.۴	بررسی ساختارهای مورد مطالعه
۶۳	۴.۴	بررسی خواص الکترونی و مغناطیسی نانو صفحه و نانو روبان خالص

۶۳	بررسی خواص الکترونی و مغناطیسی نانو صفحه	۱.۴.۴
۶۴	بررسی خواص الکترونی و مغناطیسی نانو روبان	۲.۴.۴
۶۵	اثر جذب عناصر واسطه بر روی نانو صفحه بوروفن	۵.۴
۶۶	مدل سازی جذب فیزیکی	۱.۵.۴
۶۹	خواص الکترونی و مغناطیسی پس از جذب	۲.۵.۴
۶۴	اثر غیرفعال کردن لبه‌های نانو روبان بر روی خواص الکترونی و مغناطیسی نانو روبان	۶.۴
۷۳	پایداری	۱.۶.۴
۷۴	نانو روبان هیدروژنه و نانو روبان نیتروژنه	۲.۶.۴
۷۵	نانو روبان هیدروژنه آلیش یافته با اتم‌های واسطه	۳.۶.۴
۷۷	جمع بندی	۷.۴
۸۱		
۸۳	بررسی خواص تراپردی نانو روبان‌های بوروفن	۵
۸۳	مقدمه	۱.۵
۸۴	فیلترینگ	۲.۵
۸۴	ساختارهای مورد بررسی	۳.۵
۸۵	ساختار نانو روبان هیدروژنه HH-ZBNRs	۱.۳.۵
۸۸	ساختار نانو روبان Mn/HH-ZBNRs	۲.۳.۵
۹۰	ساختار نانو روبان Co/HH-ZBNR	۳.۳.۵
۹۱	ساختار نانو روبان بوروفن نیتروژنه NN-ZBNRs	۴.۳.۵
۹۴	جمع بندی	۴.۵
۹۵	پیشنهادات	۵.۵
۹۷		
			مراجع

فهرست تصاویر

۳	فازهای مختلف بوروفن که تاکنون سنتز شده‌اند [۱۹، ۲۲].	۱.۱
۱۰	پیکربندی‌های صفحه‌های بور دو بعدی و همچنین ترکیبات فلزات بوروفن [۴۵]	۲.۱
۱۰	سلول واحد بوروفن B_{36} [۴۹]	۳.۱
	(الف) نمایش حالت کلی سیستم مکعب مستطیلی (ب) سلول واحد ساختار بوروفن β_{12} [۴۵].	۴.۱
۱۳	ساختار β_{12} ، سلول واحد در مستطیل مشخص شده است.	۵.۱
۱۴	مواد دوبعدی با مخروط‌های دیراک که حاوی عناصر اصلی می‌باشند [۵۵].	۶.۱
۱۹	ساختار نواری (الف) χ_3 و (ب) β_{12} [۵۸]	۱.۲
۱۹	ساختار نواری صفحه بوروفن / اتم (الف) β_{12} (ب) χ_3 [۵۸]	۲.۲
۲۰	ساختار نواری (الف) بوروفن خالص (ب) بوروفن سنتز شده [۵۹]	۳.۲
	انرژی جذب، گشتاور مغناطیسی و انتقال بار برای دو حالت سنتز شده و خالص [۵۹]	۴.۲
۲۱	چگالی حالت اتم‌های جذب شده بر روی بوروفن خالص [۵۹]	۵.۲
	(الف) حالت بالا و پهلو ساختار $Pmmn - 8$ (ب) ساختار نواری و چگالی حالت [۶۶]	۶.۲
۲۵	(الف) حالت بالا و پهلو ساختار $Pmmn - 2$ (ب) ساختار نواری و چگالی حالت [۶۶]	۷.۲
۲۵	حالت بالا (چپ) و پهلو (راست) ساختار بوروفن خمیده [۶۸]	۸.۲
۲۷	(الف) ساختار نواری NN-ZBNR (ب) ZBNR [۶۸]	۹.۲

۲۸	نمودار جریان-ولتاژ، اسپین‌های بالا و پایین ساختار NN-ZBNR [۶۸]	۱۰.۲
۲۹	نمودار مشخصه I-V برای ساختارهای متفاوت [۶۹]	۱۱.۲
۱۲.۲	ساختار نواری بوروفن آلایش بافته (الف) F، (ب) Cl، (ج) H، (د) Li، (ه) Na	
۳۰	خطوط قرمز و سیاه به ترتیب نشان دهنده اتم‌های آلایشی و بور می‌باشد [۷۰]	
۳۱	نمودار پراکندگی فازهای مختلف [۲۲]	۱۳.۲
۱۴.۲	تصاویر بدست آمده از آنالیز STM برای دو ساختار متفاوت بوروفن (الف) و (ج) به روش تئوری، (ب) و (د) روش تجربی [۷۶، ۷۵]	
۳۲	شبه پتانسیل‌ها طوری ایجاد شده‌اند که شبه تابع موج‌ها در ناحیه مغزه ($r < r_c$) بدون گره باشند و برای ($r > r_c$) تابع موج همه الکترون‌ها یکسان باشند.	۱.۳
۳۷	اوربیتال اتمی Si-3s به عنوان اوربیتال پایه $R_l^{\xi}(r)$ در SIESTA برای $r > r_c$	۲.۳
۴۵	تابع پایه صفر می‌شود [۹۹]	
۳.۳	نمایش یک دستگاه TMR که از دو ماده فرومغناطیس تشکیل شده است. مغناطش می‌تواند موازی P یا پادموازی AP باشند که به وسیله پیکان‌ها نشان داده شده است. پیکان خط آبی (خط قرمز) جریان اسپینی بالا (جریان اسپین پایین) را نمایش می‌دهد [۱۰۹]	
۴۹	مدل طرح‌وار سیستم محاسبات ترابرد [۱۰۳]	۴.۳
۵۰	طرح NEGF+DFT شماتیک روش خودسازگار [۱۰۳]	۵.۳
۶۱	نمودار k -point برای (الف) نانو روبان بوروفن (ب) نانو صفحه بوروفن	۱.۴
۶۲	ساختار سلول واحد (الف) نانو صفحه بوروفن و (ب) نانو روبان	۲.۴
۶۳	(الف) چگالی حالت (ب) ساختار نواری سلول واحد بوروفن	۳.۴
۶۵	(الف) چگالی حالت (ب) ساختار نواری نانو روبان بوروفن	۴.۴
۶۵	چگالی اسپین نانو روبان بوروفن	۵.۴
۶۶	ابر سلول نانوصفحه بوروفن و موقعیت‌های جذب	۶.۴
۶۹	انرژی جذب ساختار Mn/borophene بر حسب فاصله	۷.۴
۶۹	انرژی جذب ساختار Fe/borophene بر حسب فاصله	۸.۴
۷۰	انرژی جذب ساختار Co/borophene بر حسب فاصله	۹.۴

۷۰	انرژی جذب ساختار $Ni/borophene$ بر حسب فاصله	۱۰.۴
۷۱	چگالی حالت اسپین پلاریزه ساختار $TM/borophene$ (مشکی) اتم واسطه جاذب (قرمز)، اتم واسطه خالص (سبز). شکل داخل، چگالی اسپین را در اطراف اتم واسطه نشان می‌دهد.	۱۱.۴
۷۲	چگالی حالت جزئی برای (الف) منگنز، (ب) آهن، (ج) کبالت و (د) نیکل جذب شده در بوروفن. نواحی هیبریداسیون بارنگ فیروزه‌ای روشن مشخص شده است.	۱۲.۴
۷۳	اختلاف چگالی بار برای ساختار $TM/borophene$. ناحیه‌های قرمز و آبی به ترتیب نشان دهنده کمبود الکترون و افزایش الکترون هستند.	۱۳.۴
۷۴	ساختار $ZBNR$ و نقاط a و b لبه‌های نانو روبان	۱۴.۴
۷۵	انرژی جذب برای ۵ ساختار متفاوت	۱۵.۴
۷۶	ساختار نواری (الف) $NN-ZBNR$ (ب) $HH-ZBNR$	۱۶.۴
۷۷	چگالی اسپین برای ساختارهای (الف) $NN-ZBNR$ (ب) $HH-ZBNR$	۱۷.۴
۷۸	سلول اولیه نانوروبان بوروفن هیدروژنه $HH-ZBNRs$ و موقعیت های جذب اتم های واسطه	۱۸.۴
۷۹	چگالی حالت های کل (DOS) قبل و بعد از جذب اتم های واسطه بر روی نانوروبان $HH-ZBNRs$	۱۹.۴
۸۰	ساختار $HH-ZBNRs$	۱.۵
۸۱	ساختار نواری الکتروود چپ، طیف انتقال ناحیه پراکندگی و ساختار نواری الکتروود راست تحت ولتاژ $5V$	۲.۵
۸۲	طیف انتقال در ولتاژهای مختلف	۳.۵
۸۳	منحنی جریان - ولتاژ برای ساختار $HH-ZBNRs$	۴.۵
۸۴	ساختار $HH-ZBNRs$ و اتم Mn جذب شده که در میانه ناحیه پراکندگی. اتم Mn با رنگ بنفش مشخص شده است.	۵.۵
۸۵	طیف انتقال در ولتاژهای مختلف، نوارهای آبی و مشکی به ترتیب بیانگر اسپین بالا و پایین هستند.	۶.۵
۸۶	بالا و پایین هستند.	۸۹

۷.۵	ساختار HH-ZBNRs و اتم Co جذب شده که در میانه ناحیه پراکندگی. اتم
۹۰	Co با رنگ فیروزه ای مشخص شده است.
۸.۵	طیف انتقال در ولتاژهای مختلف، نوارهای آبی و مشکی به ترتیب بیانگر اسپین
۹۱	بالا و پایین هستند.
۹.۵	ساختار NN-ZBNRs
۱۰.۵	ساختار نواری الکترو دچپ، طیف انتقال ناحیه پراکندگی و ساختار نواری الکترو د
	راست با ولتاژ ۰/۶۷. نوارهای آبی و مشکی به ترتیب بیانگر اسپین بالا و پایین
۹۳	هستند.
۱۱.۵	طیف انتقال در ولتاژهای مختلف، نوارهای آبی و مشکی به ترتیب بیانگر اسپین
۹۳	بالا و پایین هستند.
۱۲.۵	بررسی نمودار جریان ولتاژ تمامی قطعات

فهرست جداول

۱۱	انرژی بستگی، تراکم حفره شش گوشه، تعداد اتم‌ها و گاف نواری [۴۵]
۶۲	پارامترهای ورودی محاسبات برای نانو روبان و نانو صفحه بوروفن
۶۷	معرفی اتم‌های تشکیل دهنده ساختارها در این پژوهش
۶۸	انرژی جذب ($E_{ad}eV$)، فاصله بین اتم واسطه و نانو صفحه d (Å)
۴.۴	گشتاور مغناطیسی اتم واسطه (μ_A)، گشتاور مغناطیسی ساختار TM/borohene
۷۲	(μ) و میزان بار انتقالی ($\Delta q(e)$) پس از جذب اتم‌های واسطه بر روی نانو صفحه
۷۹	انرژی جذب (E_{ad} الکترون ولت) در موقعیت‌های مختلف جذب
۶.۴	گشتاور مغناطیسی اتم واسطه و میزان بار انتقالی پس از جذب اتم‌های واسطه
۸۰	بر روی نانو روبان
۸۵	پارامترهای ورودی برای محاسبه خواص تراپردی نانوروبان زیگزاگ بوروفن
۲.۵	مقادیر جریان و فیلترینگ در ولتاژهای مختلف برای ساختار Mn/HH-ZBNRs
۹۰	
۳.۵	مقادیر جریان و فیلترینگ با ولتاژهای مختلف برای ساختار Co/HH-ZBNRs
۹۲	
۴.۵	مقادیر جریان و فیلترینگ در ولتاژهای مختلف برای ساختار NN-ZBNR

فصل ۱

مقدمه‌ای بر بوروفن، ساختارها و خواص آن

۱.۱ مقدمه

با توجه به پیشرفت‌های عظیم در حوزه مواد دوبعدی نوین و تأثیر شگرف آن بر علوم و تکنولوژی، در دو دهه اخیر تلاش‌های زیادی برای مطالعه روی ساختارهای دوبعدی^۱ ($2D$) صورت گرفته است [۱، ۲].

گرافن^۲ مشهورترین ماده دوبعدی شناخته شده در جهان است. کشف گرافن در سال ۲۰۰۴ به عنوان یک ماده دوبعدی، دنیای جدیدی را در فیزیک ماده چگال آشکار نمود [۳، ۴، ۵]. این ساختار یک لایه اتم‌های کربن در یک آرایش ساختاری لانه زنبور است [۶]. گرافن به سبب

^۱Two-dimensional material

^۲Graphene

ویژگی‌های ممتاز خود از جمله هدایت الکترونی بالستیک^۳ [۷]، رسانندگی گرمایی بالا [۸] و سختی زیاد [۹]، توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۱۰، ۱۱]. علاوه بر این، وجود ساختار نواری^۴ خطی در مجاورت تراز فرمی که منجر به ظهور فرمیون‌های دیراک در آن گردیده است، انقلابی بزرگ در دنیای ماده چگال ایجاد نمود. کشف گرافن راه را برای بررسی نظری و تجربی به منظور یافتن مواد دوبعدی جدید باز کرد و این اتفاق منجر به سنتز موفقیت آمیز سلیکون دوبعدی: سیلیسن^۵ [۱۲، ۱۳]، ژرمانیوم دوبعدی: ژرمانن^۶ [۱۴، ۱۵]، قلع دوبعدی: استانن^۷ [۱۶] گردید. به تازگی عضو جدیدی به خانواده مواد دوبعدی تک عنصر اضافه گردیده است که بر خلاف مواد قبلی به ستون سوم جدول مندلیف اختصاص دارد [۱۷]. بوروفن^۸ یک صفحه دوبعدی از اتم‌های بور است که توسط دو گروه مستقل سنتز شده است [۱۸، ۱۹]. اتم‌های بور یک الکترون کمتر از اتم‌های کربن دارند و در نتیجه شبکه لانه زنبوری مانند گرافن ندارند [۲۰، ۲۱]. نتایج ارائه شده در این کارها یک واقعیت جالب را نمایان می‌کند و آن این است که بوروفن برخلاف نمونه‌های قبلی دارای ساختار اتمی یکسان و بی‌همتایی نمی‌باشد. نتایج تجربی از سنتز، حداقل سه فاز متفاوت بوروفن را گزارش می‌کند (شکل ۱.۱). سه فاز که شامل فاز β_{12} ، فاز χ_3 و فاز نواری موسوم به بوروفن خمیده^۹ است. در بررسی‌های نتایج سنتز مشاهده می‌شود، برخلاف دو فاز اول، فاز نواری دارای کمی برآمدگی می‌باشد و به عبارت دیگر بوروفن خمیده دارای ساختار ارتفاعی است [۲۲]، ولی دو فاز دیگر بوروفن ساختار مسطح دارند و دارای حفره‌های دوره‌ای می‌باشند [۱۹، ۲۲].

در دو سال گذشته تحقیقات متنوعی بر روی خصوصیات الکتریکی، مکانیکی و مغناطیسی صفحه‌های بوروفن صورت پذیرفته است [۲۳، ۲۴]. نتایج نشان می‌دهد که صفحه‌های بوروفن دارای قابلیت مکانیکی ناهمسانگرد می‌باشند [۲۳]. علاوه بر این، ناهمسانگردی در رفتار الکتریکی این صفحه‌ها به خوبی قابل مشاهده است [۲۴]. همچنین، قابلیت این مواد برای استفاده در باتری‌های شارژ پذیر لیتومی و ابررسانایی مورد تحقیق قرار گرفته است [۲۵، ۲۶].

همچنین به تازگی نشان دادند که نانو روبان‌های β_{12} از نظر مغناطیسی دارای رفتاری عجیب

³Ballistic

⁴Band structure

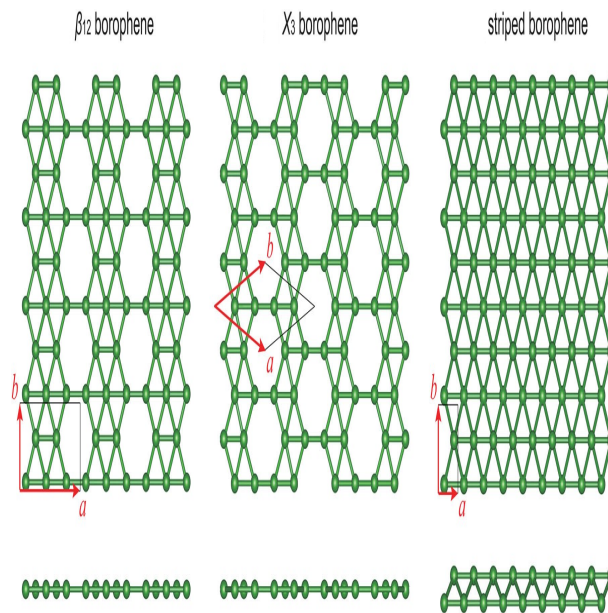
⁵Silicene

⁶Germanene

⁷Stannene

⁸Borophene

⁹Striped borophene



شکل ۱.۱: فازهای مختلف بوروفن که تاکنون سنتز شده‌اند [۱۹، ۲۲].

هستند [۲۷]. نتایج این بررسی‌ها نشان می‌دهد که بعضی از این نانو نوارها دارای یک ناهمسانگردی اسپینی در آرایش لبه‌ها می‌باشند که این چنین رفتاری قبلاً در نانو نوارهای گرافنی مشاهده نشده بود. این ناهمسانگردی اسپینی بیان می‌کند که بوروفن مورد نظر می‌تواند در اسپینترونیک^{۱۰} کاربردهای بسیار مهمی داشته باشد.

۲.۱ نانو ساختارها

فناوری نانو به مطالعه قطعات با ابعاد $10^0 nm$ و کوچکتر از آن می‌پردازد. به عنوان مثال قطر موی انسان تقریباً ۸۰ هزار نانومتر است و فناوری نانو از دنیایی کوچکتر از قطر موی انسان صحبت می‌کند. اولین جرعه فناوری نانو در سال ۱۹۵۹ توسط ریچارد فاینمن^{۱۱} زده شد. او در یک سخنرانی با عنوان "فضای زیادی در سطوح پایین وجود دارد" ایده فناوری نانو را مطرح ساخت. وی این نظریه را ارائه داد که در آینده‌ای نزدیک، بتوانیم مولکول‌ها و اتم‌ها را به صورت مستقیم بررسی نماییم.

با گذر از میکرو ذرات به نانو ذرات، با تغییر برخی از ویژگی‌های فیزیکی روبرو می‌شویم که موارد

¹⁰Spintronic

¹¹Richard Feynman

مهم عبارتند از: افزایش سطح به حجم و ورود اندازه‌ی ذره به قلمرو اثرات کوانتومی. افزایش سطح به حجم که به تدریج با کاهش اندازه ذره رخ می‌دهد، باعث غلبه یافتن رفتار اتم‌های واقع در سطح ذره به رفتار اتم‌های درونی می‌شود. مساحت سطحی زیاد نانو ذرات، باعث تعاملات زیاد بین مواد مخلوط شده در نانو کامپوزیت‌ها^{۱۲} می‌گردد و ویژگی‌هایی همچون افزایش استحکام، افزایش مقاومت حرارتی یا شیمیایی را موجب می‌شود. به محض آنکه ذرات به اندازه کافی کوچک شدند، رفتار مکانیک کوانتومی آنها بهتر نمایان خواهد شد و ویژگی‌های نقاط کوانتومی شاهدهی بر این گواه است. این نقاط گاهی اتم‌های مصنوعی نامیده می‌شوند، چون الکترون‌های آزاد آنها مشابه الکترون‌های محبوس در اتم‌ها، حالات گسسته و مجازی از انرژی را اشغال می‌کنند. نانو ساختارها به چهار دسته تقسیم می‌شوند: نانو ساختارهای صفربعدی، تک‌بعدی، دوبعدی و سه‌بعدی. تمام ابعاد نانو ساختارهای صفربعدی در محدوده‌ی نانو است. نانو ساختارهای تک‌بعدی، دو بعد آنها در مقیاس نانو و تنها در یک بعد گسترده هستند و نانو ساختارهای دوبعدی تنها دارای یک بعد در مقیاس نانو می‌باشند. خاصیت مغناطیسی یک ذره در مقیاس نانو به مراتب بیشتر از همان ذره در اندازه طبیعی است. این ویژگی از طریق یک میدان یا فیلتر مغناطیسی در بازیافت نانو کامپوزیت‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲۸]. از جمله کاربردهای فراوان نانو مواد، می‌توان به استفاده از آنها در نانو پزشکی، بهبود فرآیندهای زیستی، تصفیه‌ی آب و ساخت ابزار الکتریکی اشاره کرد. به عنوان مثال، اضافه کردن لیگاندها^{۱۳} به نانو ذرات باعث می‌شود که حامل‌های دارو به صورت هدفمند به محل مورد نظر هدایت شوند [۲۹].

۳.۱ مقدمه‌ای بر عنصر بور

بورون معروف به بور، اولین عنصر گروه سیزدهم (سوم اصلی) جدول تناوبی است که دارای عدد اتمی ۵ می‌باشد. اتم بور (B) دارای ۵ الکترون است که ۳ الکترون آن الکترون ظرفیت هستند و دارای ساختار الکترونی $(1s^2 2s^2 2p^1)$ است. این عنصر یک شبه فلز است و چون در اثر دگرگونی‌های هسته‌ای ستارگان ایجاد نمی‌شود، فراوانی کمی در پوسته زمین و منظومه خورشیدی دارد. بور، کوچکترین و سبک‌ترین اتمی است که شکل جامد و پیوند کووالانسی قوی دارد. در حقیقت بور بعد

¹²Nanocomposites

¹³Ligand

از الماس، جزء سخت‌ترین بلورهای بنیادی است. ترکیبات رایجی از این عنصر به صورت طبیعی در زمین ایجاد می‌شوند و در آب محلول‌اند. عنصر بور در سطح زمین به صورت آزاد یافت نمی‌شود و با مواد دیگر ترکیب شیمیایی شده است و بنابراین بور از کانی‌های بور به دست می‌آید. پلیمرهای بور و سرامیک‌ها به عنوان ماده‌ای با مقاومت بالا، وزن کم و پایدار نقشی کلیدی در صنعت دارند. حضور ترکیبات بور در شیشه‌های با پایه سیلیسی و سرامیک‌ها باعث می‌شود تا این مواد در برابر تغییرهای ناگهانی دما مقاوم شوند. واکنش‌گرهایی که دارای بور هستند، در تهیه برخی ترکیبات آلی کاربرد دارند. بور طبیعی از دو ایزوتوپ^{۱۴} پایدار تشکیل شده است. یکی از ایزوتوپ‌ها، از قویترین جذب‌کننده‌های نوترون است و در میله‌های کنترل رآکتورهای اتمی کاربرد دارد و یک ماده ضروری برای ادامه زندگی است. مقدار کمی از ترکیبات این ماده باعث مقاومت دیواره سلول گیاهان می‌شود، برای همین حتماً باید در خاک وجود داشته باشند. آزمایش‌ها نشان داده‌اند، که بور در زندگی حیوانات بسیار مهم است اما چگونگی عملکرد آن در ساز و کار بدن آن‌ها هنوز روشن نیست. بور کاملاً خالص، در سال ۱۹۰۹ توسط شیمیدان آمریکایی ازکیل وینتروب^{۱۵} تولید شد. توانایی بور در تشکیل شبکه‌های مولکولی کووالانسی پایدار، همانند کربن است [۳۰، ۳۱]. در دوران باستان از ترکیبات بور فقط برای ساخت شیشه و ترکیبات لعابی استفاده می‌شد، اما امروزه استفاده از این ترکیبات در صنایع گوناگون برای ساخت نیم‌هادی‌های با درجه حرارت بالا، داروهای ضد سرطان، انواع کامپوزیت‌های با استاندارد بالا، مواد منفجره، مواد نسوز و عایق‌های پایدار بسیار مورد توجه قرار گرفته است. با اینکه خوشه‌های بور خالص، بیشتر در فاز گازی مشاهده شده‌اند، می‌توانند در علم شیمی به عنوان لیگاندهای جدید پرکاربرد مورد استفاده قرار گیرند [۳۲]. آنها مواد سیلیکونی را شبیه‌سازی می‌کنند و به درک ماهیت پیوندهای شیمیایی و پیکربندی بور پراکنده شده در یک شبکه سیلیکونی کمک می‌نمایند [۳۵]. با توجه به بررسی‌های پالینگ^{۱۶}، بور عنصری است که شیمی پیچیده‌ای دارد. بنابراین محاسبات اصول اولیه^{۱۷} تنها ابزار مطمئن نظری است که توصیف مناسبی از شیمی بور فراهم می‌سازد [۳۶]. محاسبات نشان می‌دهد که ساختارهای هندسی خوشه‌های بور، تحت تأثیر ساختار الکترونی آنها است [۳۷].

¹⁴Polymerization

¹⁵Ezekiel Weintraub

¹⁶Pauling

¹⁷First principles calculations

بور به دلیل نقطه ذوب بالا، که حدود 2300°C می‌باشد، بطور گسترده در صنایع گوناگون مورد استفاده قرار گرفته است. ویژگی‌های گوناگون بور از جمله تشکیل ساختار بلوری، انتقالات بین پیوندی، رسانش الکتریکی، اثرات حرارتی و رسانایی الکتریکی توسط وره‌ها^{۱۸} گزارش شده است. برخلاف بلورهای بور و ترکیبات آنها، روی خوشه‌های بور مطالعه کمی صورت گرفته است [۳۸]. چند نقطه عطف در تاریخ شیمی بور وجود دارد، از آن جمله که در سال ۱۹۱۲ استوک^{۱۹} اولین فعالیت خود را روی بوران^{۲۰} (B_2 مولکول دو اتمی) گزارش کرد. مدل‌های مختلفی برای توجیه پیوند شیمیایی مولکول دو اتمی B_2 بیان شده است. از جمله مدل پیوند شیمیایی که برای مولکول‌های آلی بکار رفته است. یک پیوند کووالانسی زمانی تشکیل می‌شود که یک اتم با بخشی از اوربیتال اتمی یک اتم دیگر هم‌پوشانی^{۲۱} کند. در یک پیوند σ ، هم‌پوشانی اوربیتال در امتداد محور پیوند بین دو هسته رخ می‌دهد و در یک پیوند π ، هم‌پوشانی اوربیتال توسط اوربیتال‌های p موازی تشکیل می‌شود. به طور کلی، پیوندهای π ، ضعیف‌تر از پیوندهای σ هستند و بنابراین اوربیتال‌های σ باید قبل از اوربیتال‌های π اشغال شوند. نتایج بدست آمده برای اتم‌هایی با کمبود الکترون یا بارالکتریکی مثبت، مثل B^+ ، B یا مولکول دو اتمی B_2 و خوشه‌های بزرگ‌تر با مدل فوق همخوانی ندارد. بطور مثال، B_2 به سادگی نمی‌تواند ۶ اتم ظرفیت σ را پشتیبانی کند. این مسئله، عامل مهمی برای تعیین شکل مسطح^{۲۲} غیر عادی همه خوشه‌های بور است. خوشه‌ها با استفاده از طیف‌سنجی فوتوالکترونی^{۲۳} و محاسبات آغازین^{۲۴} بررسی شده‌اند و شکل‌های مسطح یا شبه‌مسطح خوشه‌های بور کوچک را نتیجه داده‌اند و این مسئله باعث شگفتی جامعه علمی شده است [۳۹].

شیمی بور با کمک این ساختارهای سه‌بعدی گسترش پیدا کرده است [۳۲]. ماهیت پیوندهای شیمیایی و نوع نیروهای بین اتمی به تشخیص و شناسایی نوع خوشه‌های بور کمک می‌کند. یکی از هدف‌های اصلی مطالعه روی خوشه‌های کوچک، یافتن رابطه بین ساختارهای هندسی و الکتریکی آنهاست که برای توضیح پایداری قطعات و توجیه رفتار عمومی خوشه‌ها ضروری است.

¹⁸Werheit

¹⁹Stock

²⁰Boran

²¹Overlapping

²²Planar

²³Photoelectron spectroscopy

²⁴Ab initio

در نهایت این مسئله به ما اجازه می‌دهد که بتوانیم درک خوبی از خوشه‌ها داشته باشیم [۴۰]. یکی از چالش‌های عمده تکنولوژی برای دهه‌های بعدی، کوچک‌سازی دستگاه‌های مکانیکی و الکتریکی در مقیاس اتمی است. اما این مسئله نیاز به درک بهتری از سامانه‌ها در مقیاس اتمی و همچنین ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آنها دارد. چالش اصلی تحقیقات نظری در این زمینه، پیشنهاد و ساخت مدل‌های کوچک نظری مناسب است که می‌تواند به درک ما از سامانه‌های نانو مقیاس کمک کند. مسئله مهم دیگر این است که مدل ساخته شده باید دارای ویژگی‌های یکسان با مدل اصلی باشد. در طی سال‌های اخیر، انتظارات روی سامانه‌های کربنی بالا بوده است. این سامانه‌ها به عنوان موادی کلیدی برای نانو فناوری‌های آینده در نظر گرفته می‌شوند.

نانو لوله‌های کربنی پایدار به دلیل حفظ ویژگی‌های اولیه گزینه بسیار مناسبی برای کوچک‌سازی دستگاه‌های الکترونیکی هستند. از طرفی مطالعات آزمایشگاهی اخیر روی گرافیت و نانو ساختارهای $(B_xC_yN_z)$ تایید می‌کند که بور ماده‌ای حیاتی برای تولید نانو لوله‌های کربنی طویل است. بور، کربن و نیتروژن برای تشکیل ساختارهای لایه‌ای پایدار ضروری هستند که چنین ساختارهایی بطور تجربی در طبیعت مشاهده شده‌اند. برای محاسبه سامانه‌های بزرگ مقیاس بور، از مدل تنگ‌بست غیرمتعامد و غیرخودسازگار استفاده می‌شود. هامیلتونی و عناصر ماتریس هم‌پوشانی بکار رفته در این مدل، بر پایه نظریه تابعی چگالی خودسازگار^{۲۵} ناشی از محاسبات ترکیب خطی اوربیتال‌های اتمی^{۲۶} به دست آمده‌اند. این هامیلتونی برای بور، قابل انتقال و معتبر است و برای توصیف نقص الکترونی تشکیل پیوندهای شیمیایی پیچیده در شکل‌های متنوع بور معرفی شده است. نه تنها برای مطالعه خوشه‌های بور، بلکه برای صفحه‌های بور و ساختارهای بسط داده شده نیز می‌توان از این هامیلتونی استفاده کرد. این روش‌ها سازگاری بسیار بالایی با مدل‌های ارائه شده دارند اما از تکنیک‌های محاسبات آغازین و پتانسیل‌های تجربی ساده مشکل‌تر هستند [۴۱]. برای گسترش مدل تنگ‌بست، پایداری خوشه‌های بور کوچک مورد بررسی قرار گرفته است. در خوشه‌های بور، تحرک پذیری متناسب با نقص‌های نقطه‌ای است بطوری که هرچه تعداد این نقص‌ها بیشتر باشد ضریب بخش موثر کاهش می‌یابد [۴۲].

²⁵Self-consistent

²⁶Linear combination of atomic orbitals (LCAO)

۴.۱ خوشه‌های بور

اولین مطالعه تجربی بر روی خوشه‌های بور، توسط اندرسون^{۲۷} و همکارانش در اواخر دهه ۱۹۸۰ انجام شد و آنها توانستند کاتیون‌های خوشه بور را به روش تبخیر شیمیایی تولید کنند و در نهایت ساختار بهینه‌ای برای خوشه B_7 به دست آمد. این ساختار دارای خمیدگی نسبتاً کوچکی نسبت به حالت مسطح است و باید هرمی شکل باشد. همچنین ری^{۲۸} و همکارانش در طی یک پژوهش گزارش دادند که ساختار بهینه پایدار برای B_7 ، یک شبه هرم پنج ضلعی است که ادعای درستی نبود زیرا ایزومرهای پایدارتری توسط لی^{۲۹} و همکارانش شناسایی شد. خوشه B_7 ، یک سامانه آروماتیک مضاعف $(\sigma - \pi)$ با الکترون‌های $(6\sigma - 2\pi)$ است. حفره مرکزی در شش ضلعی B_6 در این خوشه برای اینکه بتواند یک اتم بور را در مرکز خود جای دهد، خیلی کوچک است. وقتی تعداد اتم‌ها در ساختار حلقه‌ای بور افزایش پیدا می‌کند، میدان الکتروستاتیکی ناشی از هسته بور افزایش می‌یابد و این سبب پایداری خوشه بور خواهد شد. بدین ترتیب اگر یک الکترون به کاتیون B_7 اضافه شود، ساختار طبیعی خوشه B_7 بدست می‌آید. ساختار بیشتر خوشه‌های بور خنثی، شبیه به ساختار کاتیونی آنها است [۳۲].

مفهوم پیوند آروماتیک مضاعف در ابتدا توسط شیلر^{۳۰} و همکارانش به منظور بررسی پیوند شیمیایی معرفی شد. پیوند آروماتیک مضاعف $(\sigma + \pi)$ و پیوند آروماتیک (σ, π) توسط برنت^{۳۱} و همکارانش برای توضیح پیوند شیمیایی در ترکیبات بور مسطح استفاده شد. هندسه مناسب عامل مهمی برای تعیین شکل پایدارترین ساختارها است.

در همه خوشه‌های بور فرض شده است که اتم‌های جانبی، حلقه مسطح تشکیل می‌دهند. پیوندهای بین دو بور محیطی، از اوربیتال‌های اتمی هیبریدی تشکیل شده است و این باعث مسطح شدن حلقه می‌شود. اگر تعداد اتم‌های مرکز حلقه ۴ یا کمتر باشد، حفره مرکزی می‌تواند به طور کامل اشغال شود و بنابراین، ساختار کلی خوشه مسطح می‌گردد. در غیر این صورت، اتم‌های مرکزی از صفحه حلقه بیرون می‌آیند [۳۳]. در مطالعاتی که بر پایه طیف‌سنجی جرمی روی خوشه‌های بور

²⁷Anderson

²⁸Ray

²⁹Li

³⁰Shiler

³¹Berndt

کوچک صورت گرفته است، هیچ یک از پیکربندی‌های تجربی نتوانستند ساختارهای دوبعدی ذکر شده در مطالعات نظری را نشان دهند [۳۴]. طول پیوند بور-بور در خوشه B_7 که جزء سازنده خوشه B_{36} است، برای همه پیوندها یکسان نیست.

در سال ۱۹۹۷، بوستنی^{۳۲} و همکارانش مجموعه‌ای از خوشه‌های شبه‌مسطح بور و نیز وجود یک لایه صفحه بور مثلثی خم شده را پیش‌بینی کردند [۴۳].

لو^{۳۳} و همکارانش در سال ۲۰۰۷ با نظریه تابع چگالی نشان دادند که صفحات بور مثلثی خم شده را می‌توان با مخلوطی از پیوندهای دو مرکزی پایدار کرد، به این صورت که یک تغییر بزرگ بر روی ساختار صفحات خم شده بور انجام دادند [۴۴]. آنها با حذف برخی از اتم‌های بور در ساختار صفحات خم شده بور، حفره‌های شش ضلعی را ایجاد کردند. تانگ^{۳۴} و همکارانش پارامتری به نام (η) "چگالی حفره شش گوشه" را برای نشان دادن نسبت تعداد حفره‌های شش ضلعی به تعداد اتم‌ها در صفحه مثلثی اصلی تعریف کرده و با این امر طیف گسترده‌ای از صفحات بور مسطح را پیشنهاد داده‌اند که می‌توان به طور خلاصه در جدول ۱.۱ و شکل ۲.۱ مشاهده نمود. دو صفحه بور $\eta = 1/9, 1/8$ (صفحه آلفا و بتا) از صفحه‌های مثلثی خم شده پایدارتر هستند [۴۵].

در سال ۲۰۰۸، پاندی^{۳۵} و همکارانش بر اساس نظریه تابع چگالی روی پایداری ترمودینامیکی تحقیق کردند. آنها برای پایداری ترمودینامیکی پیشنهاد دادند که باید صفحات بور، ترکیبی از ساختار مثلثی و شش گوشه باشند [۴۶]. در سال ۲۰۱۰ اودانی^{۳۶} و همکارانش صفحه گاما را پیشنهاد دادند که شبیه صفحه آلفا است اما دارای حفره‌های شش گوشه موازی می‌باشد. با این وجود باز هم صفحه آلفا پایدارتر از صفحه گاما بود [۴۷]. در سال ۲۰۱۲ پنوی^{۳۷} و همکارانش، مجموعه‌ای از پلی‌مورف‌های بور $2D$ را با استفاده از صفحه‌های بور دوبعدی ساختند [۴۸]. در سال ۲۰۱۴، یک گروه تحقیقاتی در دانشگاه براون به سرپرستی وانگ^{۳۸} نشان داد که خوشه شبه‌مسطح B_{36} با حفره شش گوشه می‌تواند به عنوان واحد صفحه بور دوبعدی پایدار معرفی گردد و برای اولین بار صفحه‌های بوروفن نامیده شد (شکل ۳.۱) [۴۹].

³²Boustani

³³Lau

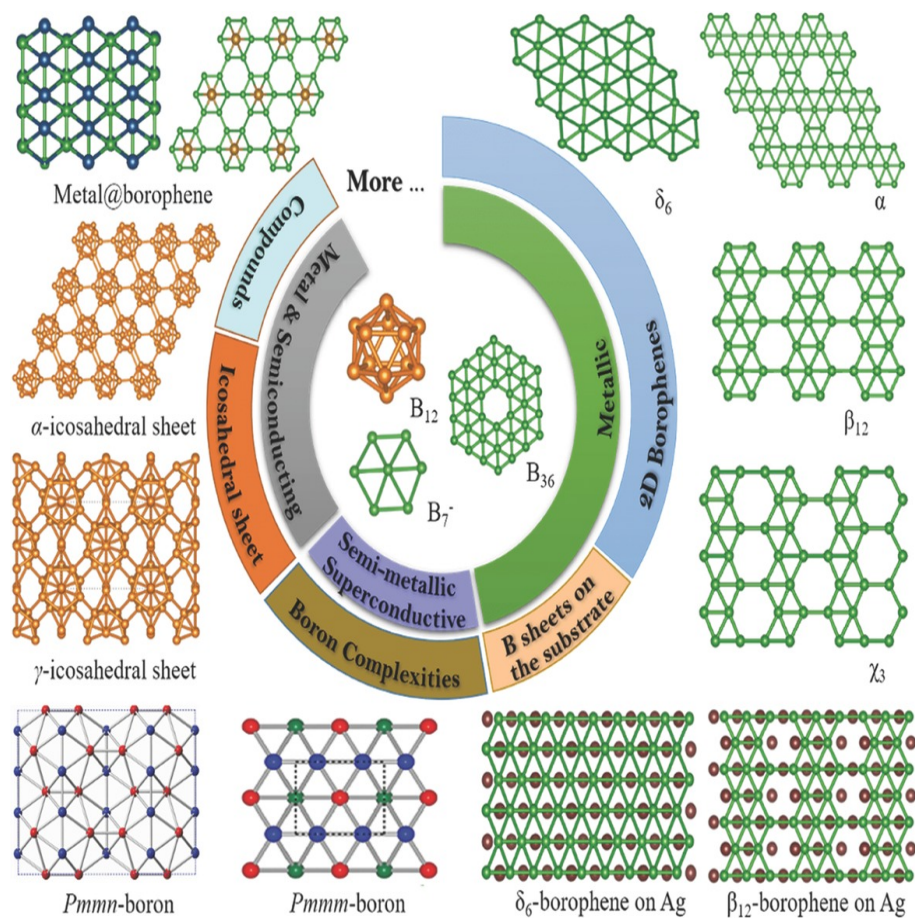
³⁴Tang

³⁵Pandey

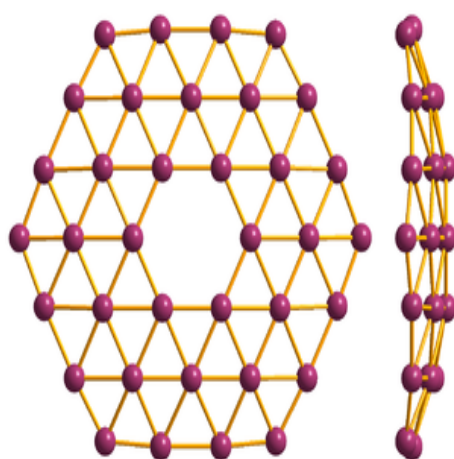
³⁶Ozdogan

³⁷Penev

³⁸Wang



شکل ۲.۱: پیکرندی‌های صفحه‌های بور دو بعدی و همچنین ترکیبات فلزات بوروفن [۴۵]



شکل ۳.۱: سلول واحد بوروفن B_{36} [۴۹]

جدول ۱.۱: انرژی بستگی، تراکم حفره شش گوشه، تعداد اتم‌ها و گاف نواری [۴۵]

Boron sheets	n	η	E_c	Bandgap
δ_3	۲	۳/۱	۱/۹۶	metal
δ_6	۱	۰	۵/۴۸	metal
A	۸	۱/۳	۶/۱۱	metal
α	۸	۱/۹	۵/۷۶	metal
α_1	۱۴	۱/۸	۵/۷۳	metal
B	۷	۱/۸	۵/۶۵	metal
β_1	۱۴	۱/۸	۵/۷۴	metal
β_2	۱۲	۱/۷	۵/۷۴	metal
β_{12}	۱۴	۱/۶	۵/۷۱	metal
β_4	۲۱	۱/۸	۵/۷۴	metal
χ_1	۱۴	۳/۱۷	۵/۷۴	metal
χ_2	۱۰	۱/۶	۵/۷۴	metal
ψ	۶	۱/۴	۵/۴۸	metal

۵.۱ صفحه‌های بور

یک صفحه بور پایدار که به عنوان یک جزء سازنده برای تشکیل نانو نوارهای بور در نظر گرفته می‌شود، ساختاری شبیه به گرافین دارد و از یک شبکه شش گوشه تشکیل شده است. در بین پلی مورف‌های بور، صفحه‌های α پایدارترین ساختارهای بور در شرایط محیطی را دارا می‌باشند [۵۰]. مطالعات نشان می‌دهد که صفحه‌های بور با حفره‌های شش گوشه نسبتاً اشغال شده، پایدارند.

با توجه به بررسی‌های تئوری و آزمایشگاهی، خوشه‌های بور بزرگ شبه‌مسطح یا مسطح هستند.

خوشه‌های بور با شبکه مثلثی همواره یک انحراف به بیرون از صفحه دارند. خوشه‌های بور کاملاً مسطح که بیش از ۲۳ اتم دارند، شامل نقص‌های چهار یا پنج ضلعی می‌باشند [۵۱]. در ساختارهای بور خالص، انتظار اعوجاج در زیر شبکه داریم. با توجه به اینکه صفحه‌های بور خالص متشکل از اهرام شش ضلعی B_6 با رئوس بالا و پایین متناوب هستند، می‌توانیم صفحه‌های شش گوشه خمیده تشکیل دهیم. اتم‌های رئوس هرم‌ها، به عنوان یک پل برای انتقال الکترون‌ها در شبکه لانه زنبور استفاده می‌شوند. صفحه‌های بور به دلیل خاصیت فلزی کاربردهای زیادی در تکنولوژی دارند [۴۰].

۶.۱ ساختارهای بوروفن β_{12}

بوروفن ساختار دوبعدی بورون است. همان طور که ذکر شده پلی‌مورف‌های متفاوتی از بوروفن وجود دارد که از جمله آن می‌توان بوروفن β_{12} را نام برد [۴۵]. سلول واحد بوروفن β_{12} از جنس مکعب مستطیلی^{۳۹} می‌باشد که طبق شکل ۴.۱ در این سلول واحد^{۴۰}، پنج اتم بور قرار دارد. سلول واحد به کوچکترین مجموعه از اتم‌ها (مولکول‌ها) گفته می‌شود که تمامی خواص و تقارن‌های ساختار کل ماده را داشته باشد. فاصله اتم‌ها در آن، با هم یکسان و برابر $1/69$ است و زاویه بین هر سه اتم نیز 60° درجه می‌باشد و دارای گروه تقارنی $2Pmnm$ است. با تکرار کردن این سلول واحد می‌توانیم تصویر کلی تری از آن را مشاهده کنیم که در شکل ۵.۱ نمایش داده شده است. در اینجا هر کدام از راستاهای X و Y را پنج بار تکرار نمودیم. تکرار کردن در راستای Z فایده‌ای ندارد، زیرا بوروفن β_{12} دارای ساختار دوبعدی است و بعد سوم آن بی‌ارزش است.

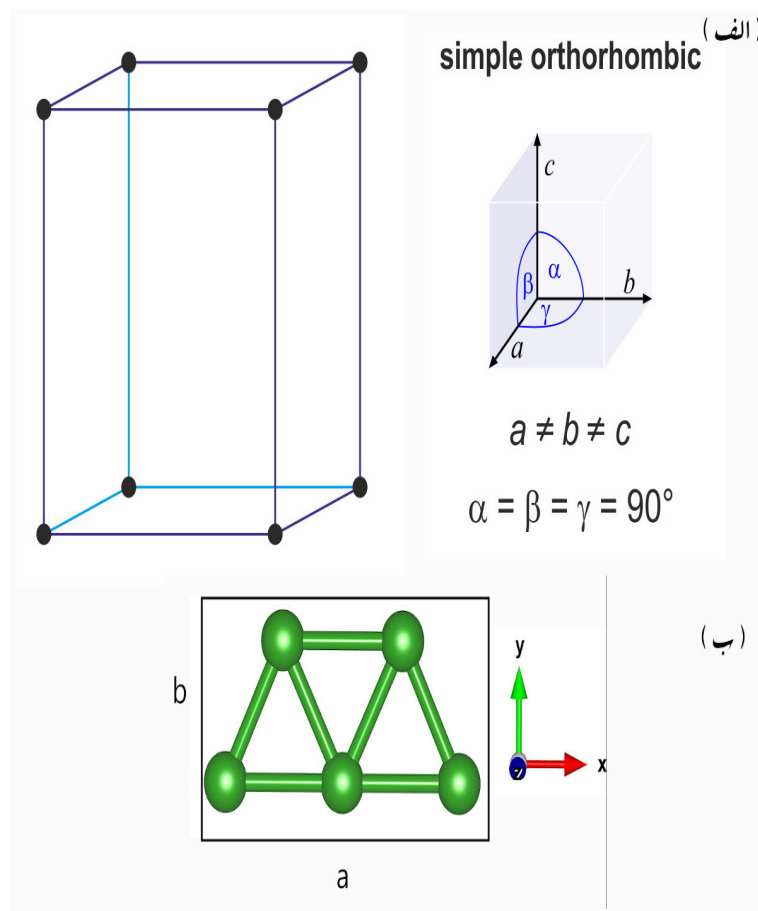
۱.۶.۱ چگالی حفره و انواع پیوند در ساختار

مطابق شکل ۵.۱، چگالی حفره^{۴۱} ساختار بوروفن β_{12} برابر $1/6$ می‌باشد ($\eta = 1/6$). چگالی حفره به صورت نسبت محل‌های خالی در سلول واحد به تعداد اتم‌های موجود در آن تعریف می‌گردد.

³⁹Orthorhombic

⁴⁰Unit cell

⁴¹Hole density

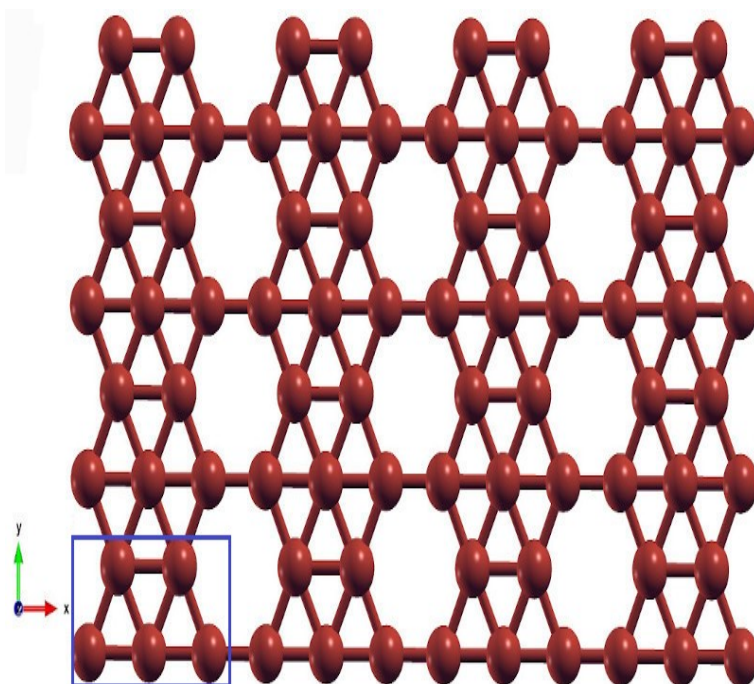


شکل ۴.۱: (الف) نمایش حالت کلی سیستم مکعب مستطیلی (ب) سلول واحد ساختار بوروفن β_{12} [۴۵].

[۴۵]. ساختار سلول واحد به گونه‌ای است که می‌توان اتم‌های داخل آن را به سه دسته مختلف تقسیم نمود که این تقسیم‌بندی بر اساس تعداد پیوندهایی است که هر اتم با همسایه‌ها دارد [۵۲]. اتم‌های با چهار پیوند (B^4)، پنج پیوند (B^5) و شش پیوند (B^6) که نسبت آنها به ترتیب برابر دو، دو و یک می‌باشد (۲:۲:۱).

۲.۶.۱ الکترون ظرفیت و پیوند اتم بورون

بوروفن از اتم‌های بور با ساختار $1s^2 2s^2 2p^1$ تشکیل می‌شود. الکترون‌ها در اوربیتال $1s^2$ پیوند قوی با هسته دارد و الکترون‌های مغزه $2p$ نامیده می‌شوند و سه الکترون باقی مانده الکترون‌های ظرفیت هستند. از آنجایی که تفاوت انرژی بین سطح $2s$ و $2p$ خیلی کوچک‌تر از انرژی پیوندی



شکل ۵.۱: ساختار β_{12} ، سلول واحد در مستطیل مشخص شده است.

آنهاست، بردار موج این سه الکترون به آسانی می‌تواند در فرایندی تحت عنوان هیبریداسیون 4^3 با هم ترکیب شوند.

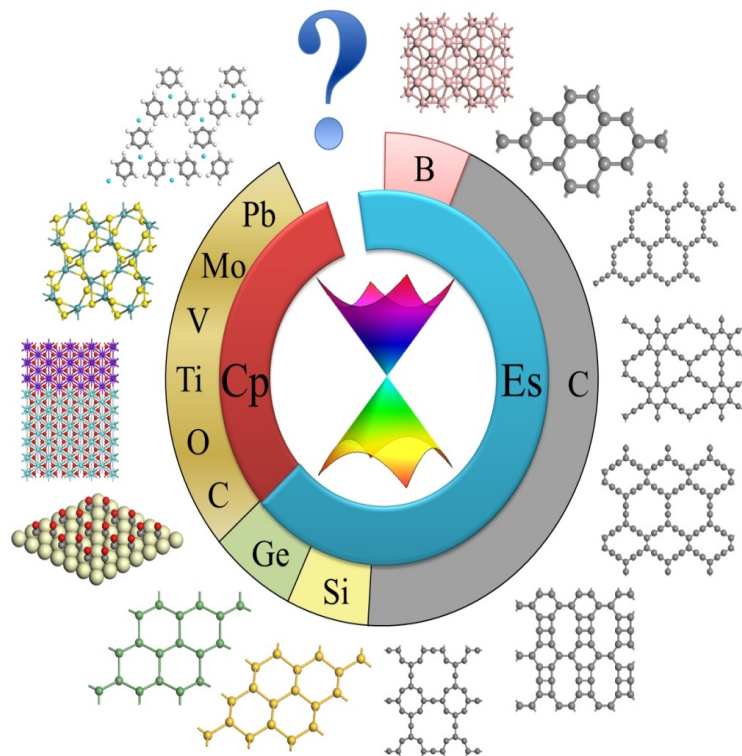
علت اصلی در متفاوت بودن بین ساختارهای بوروفن و گرافن (ساختار لانه زنبور) را می‌توان چهار الکترون ظرفیت در هر اتم کربن دانست که باعث کامل پر شدن پیوندهای σ و π می‌شود ولی اتم بور با یک الکترون کمتر نسبت به اتم کربن حالت‌های π آن نیمه پر می‌باشد. به بیان دیگر ماهیت کمبود الکترون اتم‌های بور در مقایسه با کربن باعث پیچیدگی‌های ساختاری پلی‌مورف‌های آن نسبت به کربن می‌شود. همچنین کم بودن یک الکترون بور نسبت به کربن باعث می‌شود که شبکه شش گوشه (لانه زنبور) کربن برای بور پایدار نباشد.

مکانیزم پیوندی در صفحه‌های بوروفن معمولاً مخلوطی از پیوند دو مرکزی و سه مرکزی می‌باشد. تحرک حامل‌ها در بوروفن، در دمای اتاق از مرتبه $14000000 \text{ cm}^2/\text{vs}$ می‌باشد و این تحرک حتی با وارد کردن ناخالصی همچنان بالا باقی می‌ماند [۵۳]. به این ترتیب حامل‌های بار می‌توانند در لایه‌های بوروفنی حتی در دمای اتاق، فواصل تقریباً طولانی را بدون پراکندگی طی کنند و این امر بوروفن را از نظر کاربردهای میکروالکترونیکی و ساخت وسایل اسپینترونیک حائز اهمیت می‌کند.

۷.۱ خواص توپولوژیکی

برای مدت زمان طولانی تصور بر این بود که کریستال‌های دوبعدی در طبیعت ناپایدار هستند. گرافن ساختار لانه زنبوری ضخیم تشکیل شده از کربن، در سال ۲۰۰۸ با موفقیت ساخته شد. کشف گرافن به دلیل کاربردهای گسترده توجه زیادی را به خود جلب کرد. به طور خاص ساختار مخروطی دیراک، فرمیون‌های بی‌جرم را ارائه می‌دهد که منجر به اثرات کوانتومی هال و دیگر پدیده‌ها و خواص جدید می‌گردد. همچنین توسعه گرافن منجر به کشف دیگر مواد دوبعدی دیراک شد [۵۴]. تاکنون بیش از صدها گونه از مواد دوبعدی کشف شده‌اند که از جمله آنها ترکیبات گروه III-V می‌باشند. اما در میان آنها فقط برای گرافن، سیلیسین و بوروفن، دیراک بودن آنها پیش بینی شده است (خلاصه در شکل ۶.۱) [۵۵].

در سال ۲۰۱۴، ژو^{۴۴} و همکارانش صفحه بوروفن دوبعدی به نام *Pmmn* را با استفاده از محاسبات



شکل ۶.۱: مواد دوبعدی با مخروط‌های دیراک که حاوی عناصر اصلی می‌باشند [۵۵].

اولیه، به عنوان اولین ساختار ماده دیراک بوروفن بدست آوردند [۵۶]. فینچ^{۴۵} و همکارانش مخروط دیراک را در صفحه بوروفن β_{12} مشاهده کردند. آنها استدلال کردند که صفحات β_{12} را می‌توان به دو زیر شبکه مثلثی و لانه زنبور تجزیه کرد که میزبان مخروط دیراک هستند. بر اساس این نتایج در صفحه بوروفن β_{12} ، اوربیتال‌های p_z که نزدیک تراز فرمی هستند، پیوند π را شکل داده و مخروط دیراک را تشکیل می‌دهند. در حالی که اوربیتال‌های p_y, p_x, s که پیوند σ را شکل می‌دهند دورتر از تراز فرمی هستند [۵۷].

فصل ۲

مروری بر تحقیقات گذشته

۱.۲ مقدمه

در این بخش به بررسی مطالعات گذشته در زمینه بوروفن خواهیم پرداخت و این مطالعات را در دو قسمت تقسیم‌بندی و بررسی می‌نماییم. در قسمت اول خواص مغناطیسی و الکتریکی نانو صفحه و نانو روبان بوروفن و اثر جذب اتم‌های واسطه بر روی پلی‌مورف‌های مختلف بوروفن بررسی می‌شود و در قسمت دوم به مطالعه بر روی خواص تراپردی نانو روبان‌ها خواهیم پرداخت.

۲.۲ اثر جذب اتم‌های واسطه بر روی خواص نانو صفحه

بوروفن

در سال ۲۰۱۸، سانگ^۱ و همکارانش بر پایه نظریه تابع چگالی، مقاله‌ای با عنوان "اصلاح خصوصیات مغناطیسی و الکتریکی صفحات بوروفن با جذب اتم‌های واسطه" منتشر کردند [۵۸]. آنها به بررسی ویژگی‌های الکترونیکی و مغناطیسی صفحات بوروفن که عناصر واسطه $Zn-SC-Ti-V$ ^۲ ($Cr-Ni-Cu$) را جذب کرده‌اند، پرداختند. آنها بر روی دو صفحه بوروفن β_{12} و χ_3 مطالعه کردند. در ابتدا، بهترین موقعیت جذب را برای اتم منفرد Mn بدست آوردند و سپس این موقعیت‌ها را برای مابقی عناصر واسطه ذکر شده، تعمیم دادند. نتایج به دست آمده نشان داد که صفحه بوروفن جذب شده با Cr و Mn مغناطیسی شده است در حالی که برای مابقی اتم‌های فلزی حالت غیرمغناطیسی رخ می‌دهد. همچنین، نانو صفحه χ_3 با جذب Fe یک نیم‌هادی غیرمغناطیسی با گاف نواری 75 meV می‌شود.

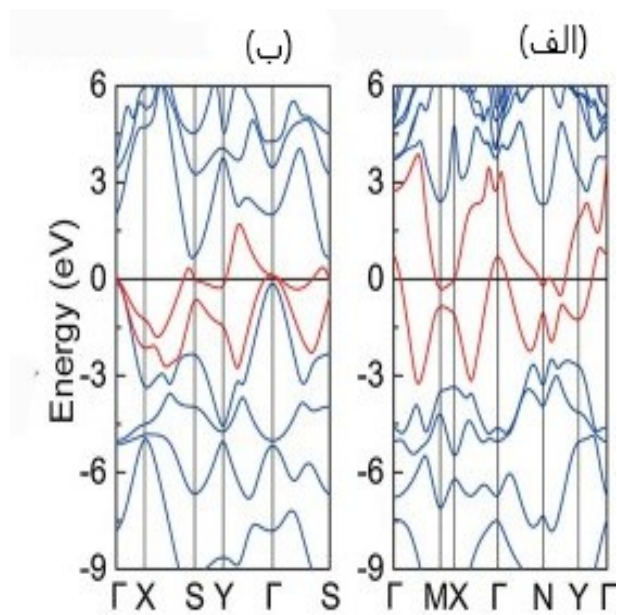
ساختار نواری هر دو نوع صفحه بوروفن در شکل ۱.۲ نشان داده شده است. در هر دو ساختار نواری، نوار انرژی سطح فرمی را قطع می‌کند که نشان دهنده خصوصیات فلزی آن دو هست. آنها برای بررسی خواص مغناطیسی ساختارها، دو پارامتر ساختار نواری و چگالی حالت‌ها^۳ را مطالعه کردند. ساختار نواری اتم جذب شده در بوروفن β_{12} ، χ_3 در شکل ۲.۲ مشاهده می‌شود. نوارهای انرژی اتم‌های واسطه در ساختار نواری به رنگ قرمز می‌باشند. خاصیت مغناطیسی اتم‌های $Zn, Cu, Ni, Co, Fe, V, Ti, Sc$ جذب شده بر روی بوروفن در هر دو نوع ساختار بوروفن کاملاً حذف می‌شود. در انتها سانگ بیان کرد که مهندسی جذب، یک روش برای تنظیم خواص ذاتی مواد دوبعدی است [۵۸]. القای قطبش اسپین توسط ماده جاذب کاربردهای بالقوه در نانو الکترونیک دارد. به طور ویژه بوروفن $Fe - \chi_3$ خواص نیم‌هادی غیرمغناطیسی از خود نشان می‌دهد. نتایج سانگ در واقع یک سرخ برای تزریق اسپین و تغییر گاف نواری مواد فلزی بود.

قسمتی از پژوهش ما جذب اتم‌های واسطه (Mn, Co, Ni, Fe) بر روی صفحه بوروفن β_{12} می‌باشد.

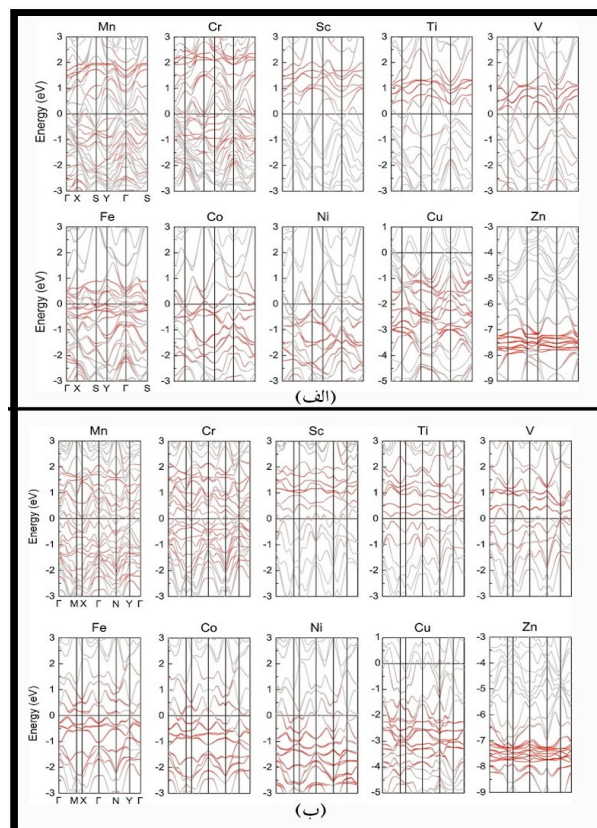
¹Song

²Transition metal

³Density of state



شکل ۱.۲: ساختار نواری (الف) χ_3 و (ب) β_{12} [۵۸]

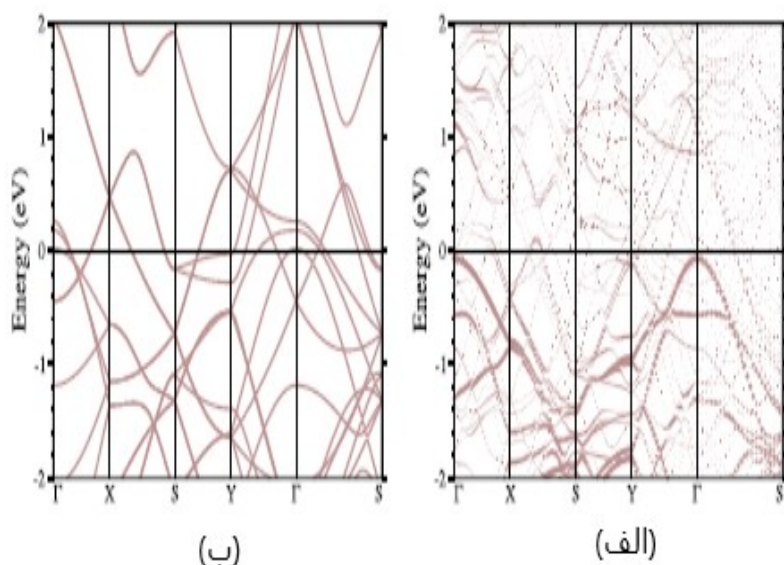


شکل ۲.۲: ساختار نواری صفحه بوروفن/اتم (الف) β_{12} (ب) χ_3 [۵۸]

در این مطالعه، نانو صفحه بوروفن دارای 8° اتم می باشد و دو برابر نانو صفحه مطالعه شده سانگ است. نتایج ما نشان داد که نانو صفحه بوروفن بعد از جذب تمامی اتم های واسطه دارای خاصیت مغناطیسی است.

مارینو^۴ و همکارانش در سال ۲۰۱۷ مطالعه جذب اتم های فلزی $3d, 4d, 5d$ را بر روی صفحه بوروفن β_{12} انجام دادند [۵۹]. آنها براساس نظریه تابع چگالی، ساختار الکترونیکی و خصوصیات مغناطیسی بوروفن را در دو حالت سنتز و خالص محاسبه نمودند.

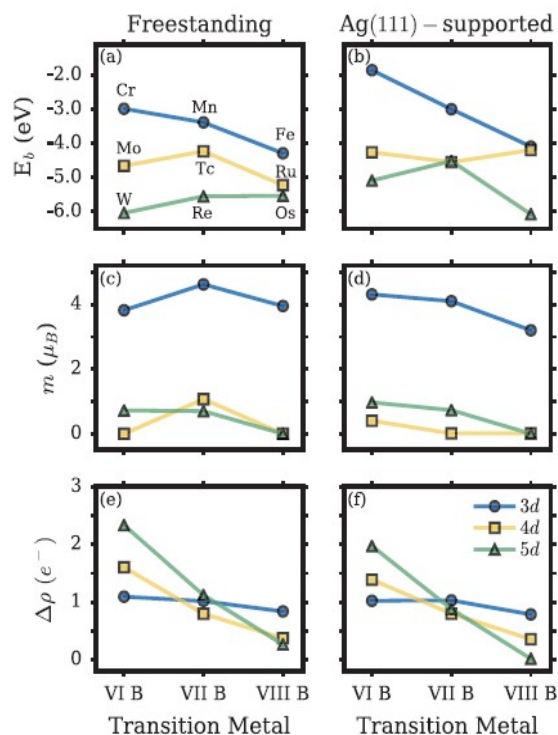
برای جذب یک اتم فلزی روی بوروفن، آنها یک ابرسلول 3×2 که شامل 3° اتم بور و یک اتم واسطه است را در نظر گرفتند. بدین ترتیب که اتم های واسطه را بر روی موقعیت های خالی نانو صفحه بوروفن قرار دادند. ساختار نواری بوروفن خالص و سنتز شده در شکل ۳.۲ نشان داده شده است. بستر Ag با جابه جایی سطح فرمی و پر شدن جاهای خالی بور بر روی صفحه بوروفن تاثیر می گذارد و این موضوع بیانگر این مطلب است که الکترون ها از سطح Ag به صفحه بوروفن منتقل می شوند.



شکل ۳.۲: ساختار نواری (الف) بوروفن خالص (ب) بوروفن سنتز شده [۵۹]

در دو حالت نانو صفحه سنتز شده و خالص، انرژی جذب برای تمامی اتم ها بین 6 eV تا 2 eV می باشد (شکل ۴.۲). در حالت نانو صفحه سنتز شده بر روی بستر Ag، افزایش انرژی جذب

⁴Marinho



شکل ۴.۲: انرژی جذب، گشتاور مغناطیسی و انتقال بار برای دو حالت سنتز شده و خالص [۵۹]

بیشتری نسبت به نانو صفحه خالص مشاهده می‌شود.

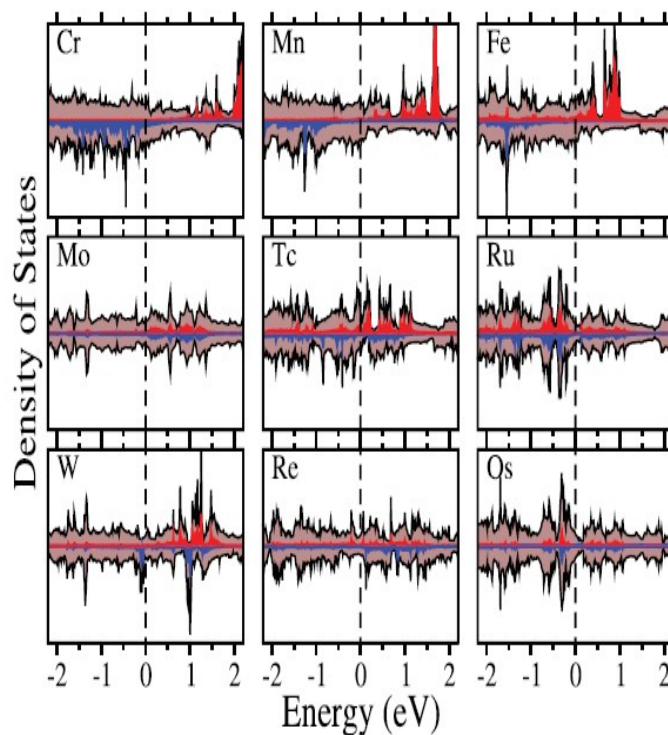
با مقایسه اتم‌های واسطه مطالعه شده که الکترون‌های لایه ظرفیت آنها یکسان می‌باشد، با افزایش عدد کوانتومی اصلی آنها (از $3d$ به $5d$)، کاهش انرژی جذب در هر دو حالت سنتز شده و خالص مشاهده می‌شود که به این دلیل است که با افزایش شعاع کوالانسی اتم‌های واسطه، هیبریداسیون بین اوربیتال‌های p اتم بور با اوربیتال‌های d اتم فلزی افزایش می‌یابد.

همچنین در این مطالعه نشان داده شده است که در اتم‌های Cr, Mn, Fe با افزایش الکترون‌های ظرفیت، انرژی جذب کاهش می‌یابد.

همچنین مقایسه آنالیز بار در دو حالت بیانگر این مطلب است که انتقال بار از اتم جذب شده در حالت سنتز شده کوچکتر از حالت خالص می‌باشد، بنابراین بار موثر کمتری در پیوند شرکت می‌کند و در نتیجه انرژی جذب در حالت سنتز شده افزایش می‌یابد. از طرفی بر اساس تغییرات گشتاور مغناطیسی^۵ در نمودار مشاهده می‌شود که اتم‌های فلزی $3d$ مغناطش بزرگی دارند.

در شکل ۵.۲ چگالی حالت اتم‌های واسطه جذب شده برای بوروفن خالص نشان داده شده است.

⁵Magnetic moment



شکل ۵.۲: چگالی حالت اتم‌های جذب شده بر روی بوروفن خالص [۵۹]

این نمودار چگالی حالت‌ها، جداسازی اسپین را نشان می‌دهد که بیانگر اثرات تبدالی است. اوربیتال‌های d اتم‌های $3d$ جفت نشده، متراکم‌تر از اوربیتال‌های d اتم‌های $4d, 5d$ هستند و با افزایش تعداد الکترون‌ها به سطح فرمی نزدیک‌تر می‌شوند. در اتم‌های فلزی $4d, 5d$ جذب شده، چگالی حالت‌های جزئی اوربیتال d گسترده می‌باشند که بیانگر اثر تبدالی کم در این عناصر می‌باشد.

در نهایت مارینو و همکارانش نتیجه گرفتند که جذب اتم‌های $3d$ اثر تبدالی قوی و مغناطش بزرگ را نشان می‌دهد. در مقابل، اثر تبدالی در اتم‌های فلزی $4d, 5d$ کوچک هستند که باعث مغناطش صفر و یا کوچک می‌شوند. در واقع نتایج آنها نقش اتم‌های فلزی جذب شده $3d, 4d, 5d$ را بر روی دو حالت سنتز شده و خالص نشان داده است که این نتایج در دستگاه‌های اسپینترونیک و نانوالکترونیک کاربرد دارد [۵۹].

صفحه‌های بوروفن دوبعدی خاصیت‌های فیزیکی و شیمیایی فوق العاده‌ای از خود نشان می‌دهند. آنها فلزهای غیرمغناطیسی هستند که وابسته ساختار اتمی می‌باشند [۶۰]. مشابه با سیستم‌های فلزی گرافن، صفحه‌های بوروفن به راحتی با اتم فلزی خارجی پیوند برقرار می‌کنند و آن هم به

دلیل ساختار اوربیتالی اتم B که منجر به خصوصیات الکترونیکی جالبی می‌شوند [۶۱]. تلاش برای تغییر دادن خصوصیات الکترونیکی و مغناطیسی صفحه‌های یک لایه و چند لایه بوروفن هنوز نوپا می‌باشد و تلاش‌های بیشتری برای این ماده دوبعدی لازم است. جذب اتم واسطه (TM) یک روش موثر برای تغییر دادن خصوصیات الکترونیکی و مغناطیسی مواد دوبعدی می‌باشد. لی^۶ و همکارانش فهمیدند که صفحه‌های بوروفن چند لایه با جذب اتم‌های فلزی $3d$ به فرومغناطیس تبدیل می‌شوند [۴۴].

زانگ^۷ و همکارانش در سال ۲۰۱۸ مقاله‌ای با عنوان "اصلاح خصوصیات مغناطیسی و الکتریکی لایه‌های نانو صفحه بوروفن^۸ (BLB) با جذب اتم‌های واسطه" منتشر کردند [۶۲]. آنها در واقع به تاثیر اتم‌های $3d$ بر روی خصوصیات مغناطیسی و الکترونیکی لایه‌های نانو صفحه بوروفن پرداختند. آنها چهار نوع ساختار متفاوت بوروفن β_1 ، β ، α_1 و χ_3 با دو نوع غلظت اتم فلزی ($0/25$ ، $0/5$) را در نظر گرفتند و بدین ترتیب ویژگی‌های گوناگون مغناطیسی و الکترونیکی در سیستم‌های TM@BLBs مشاهده شد [۶۲].

اتم‌های فلزی واسطه، پیوند قوی با صفحه‌های بوروفن دارند. خصوصیات مغناطیسی و الکترونیکی صفحه‌های بوروفن با جذب اتم‌های فلزی تغییر می‌کند و این تغییرات وابسته به ساختار بوروفن و غلظت اتم‌های فلزی می‌باشد.

جذب اتم‌های Mn، Cr، خصوصیات فرومغناطیس و اتم‌های Ti، V خصوصیات غیرمغناطیسی بر روی ساختار بوروفن را به همراه دارند. جذب اتم Fe در ساختار β_1 و χ_3 در غلظت‌های فلزی $0/25$ و $0/5$ منجر به خصوصیت فرومغناطیسی می‌شود. از طرفی سیستم Fe@BLBs در مابقی ساختارهای مطالعه شده، غیرمغناطیسی است. علاوه بر این، سیستم‌های $Fe@BLBs - \alpha_1$ و $\beta - Mn@BLBs$ به یک نیم‌هادی با گاف نواری بزرگ تبدیل می‌گردند. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که ساختار TM@BLBs برای برنامه‌های پیشرفته الکترونیک و اسپینترونیک بسیار امیدوار کننده هستند.

در ادامه تلاش‌های زیادی برای تغییر دادن خصوصیات اسپین برای مواد دوبعدی از جمله آلایش با اتم‌های فلزی عناصر واسطه انجام شده است. این روش‌ها در زمینه‌هایی مانند نیم‌رسانای

⁶Lau

⁷Zhang

⁸Bilayer borophene

مغناطیسی موفقیت‌های بزرگی بدست آورده اند، اما تعداد کمی بر روی بستر فلزی آرایش می‌شوند. بوروفن این ویژگی را دارد که بر روی یک بستر Ag رشد یابد و خصوصیات یک فلز ناهمسانگرد را از خود نشان دهد.

با استفاده از روش محاسبات اولیه، جیانگ^۹ و همکارانش مقاله‌ای با عنوان "نقش مواد دوبعدی مبتنی بر بور به عنوان آند در باتری‌های لیتیومی" در سال ۲۰۱۸ منتشر کردند [۶۳]. آنها پیش‌بینی کردند که بوروفن می‌تواند یک آند مناسب برای باتری‌های لیتیومی و آن هم به دلیل ظرفیت بالا و قابلیت سرعت بالا باشد. با توجه به برنامه‌های اسپینترونیک، آنها اثرات لبه بر روی خصوصیات مغناطیسی نانو روبان بوروفن را بررسی کردند و پی بردند که ساختارها با لبه زیگزاگ در حالت پایه فرومغناطیس می‌باشند [۶۳].

لی^{۱۰} و همکارانش در سال ۲۰۱۶ مقاله‌ای با عنوان "تغییر خصوصیات مغناطیسی و الکتریکی نانو صفحه بوروفن با جذب اتم‌های واسطه" را منتشر نمودند [۶۴]. آنها بر روی یکی دیگر از پلی‌مورف‌های ساختار بوروفن مطالعه کردند. نتایج آنها نشان داد که این پلی‌مورف در زمینه اسپینترونیک کاربردهای زیادی دارد [۶۴]. محاسبات نشان می‌دهد خصوصیات مغناطیسی بوروفن با جذب اتم‌های عناصر واسطه تغییر می‌یابد و اتم‌های فلزی که بر روی بوروفن جذب می‌شوند، این ساختار را تبدیل به یک فرومغناطیس می‌کند. گشتاور مغناطیسی ساختار توسط اتم‌های فلزی تعیین می‌شود.

پلی‌مورف‌های گوناگونی برای بور پیش‌بینی شده است که ساختارهای کمی از آنها حالت پایدار دارند. دو حالت پایدار بوروفن متعلق به گروه فضایی $Pm\bar{m}n$ است که به صورت $Pm\bar{m}n - 8$ ، $Pm\bar{m}n - 2$ نام‌گذاری می‌شوند و به تعداد اتم‌ها در سلول واحد بستگی دارد. $Pm\bar{m}n - 8$ و $Pm\bar{m}n - 2$ به ترتیب فلز ناهمسانگرد و فلز می‌باشند [۶۵].

تومار^{۱۱} و همکارانش سال ۲۰۱۸ به بررسی جذب اتم‌های مغناطیسی برای دو ساختار بوروفن $Pm\bar{m}n - 8$ ، $Pm\bar{m}n - 2$ پرداختند. آنها خواص مغناطیسی، الکترونیکی و انتقال بار را آنالیز کردند [۶۶].

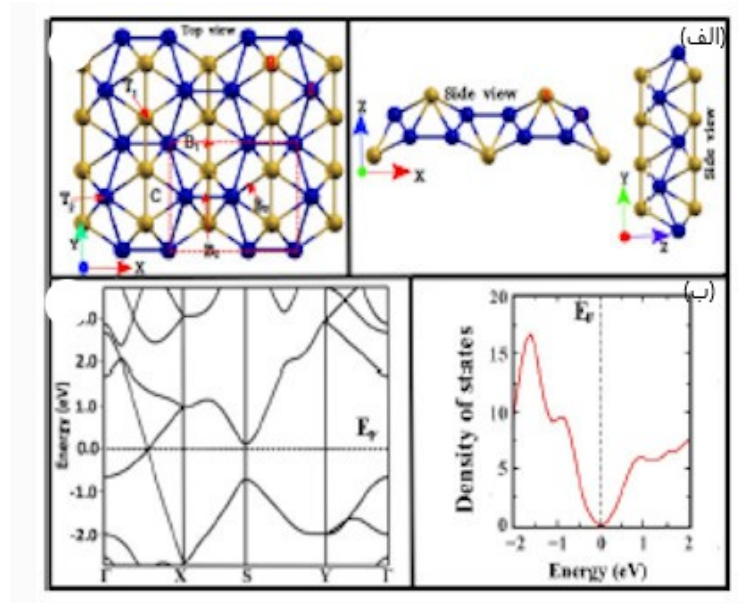
سلول واحد، ساختار نواری و چگالی حالت‌های دو ساختار $Pm\bar{m}n - 8$ ، $Pm\bar{m}n - 2$ به ترتیب

⁹Jiang

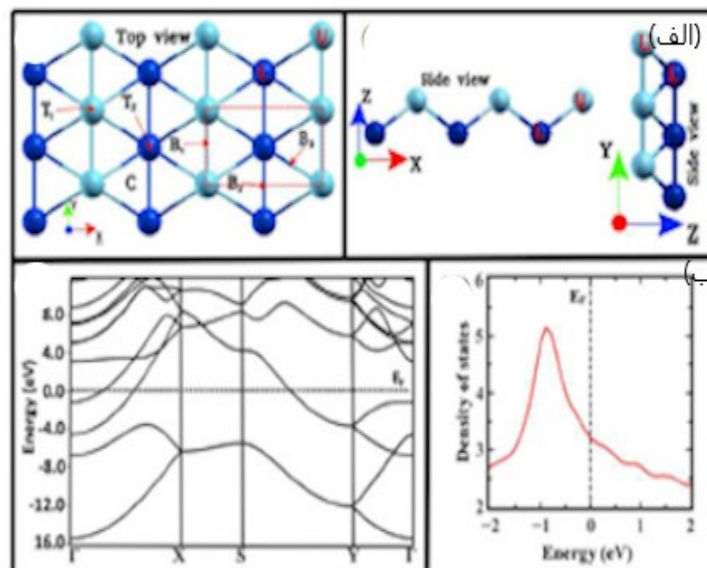
¹⁰Li

¹¹Tomar

در شکل‌های ۶.۲ و ۷.۲ نشان داده شده‌اند. با مشاهده ساختار نواری $Pm\bar{m}n - 2$ فلزی بودن آن مشهود است. ساختار $Pm\bar{m}n - 8$ دارای مخروط دیراک ناهمسانگرد، شبیه گرافن است و موقعیت مخروط دیراک وسط خط $\Gamma - X$ می‌باشد.



شکل ۶.۲: (الف) حالت بالا و پهلو ساختار $Pm\bar{m}n - 8$ (ب) ساختار نواری و چگالی حالت [۶۶]



شکل ۷.۲: (الف) حالت بالا و پهلو ساختار $Pm\bar{m}n - 2$ (ب) ساختار نواری و چگالی حالت [۶۶]

آنها اثر جذب اتم‌های واسطه (Fe/Co/Ni) بر روی خصوصیات مغناطیسی دو ساختار ذکر شده

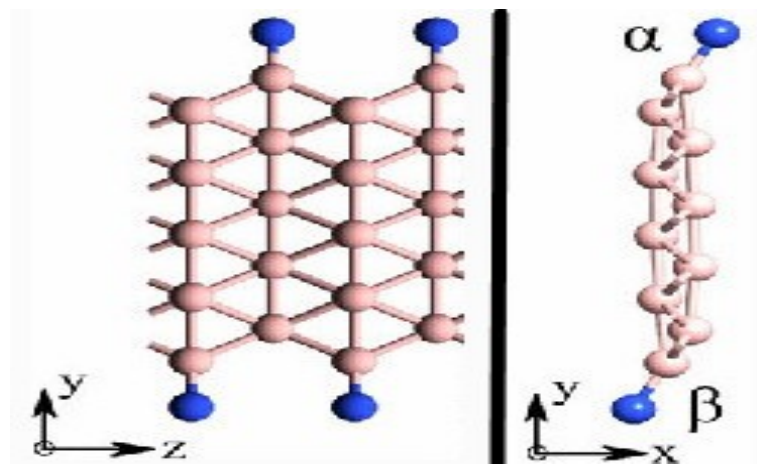
را مطالعه نمودند. نتایج نشان داد که کبالت، ساختار $Pmnm-2$ را به فرومغناطیس تبدیل می کند [۶۶]. خواص مغناطیسی توسط اوربیتال $3d$ اتم‌های عناصر واسطه تعیین می شود. بررسی آنها منجر به این نتیجه شد که بوروفن می تواند کاندید مناسبی برای کاربرد در زمینه اسپینترونیک و نانو الکترونیک باشد، که البته این نتیجه مستلزم تحقیقات بیشتری می باشد. همچنین ایزدی و همکارانش در سال ۲۰۱۸ مقاله‌ای با عنوان ”نانو روبان بوروفن خالص χ_3 ” منتشر کردند [۶۷]. آنها بر روی خواص الکترونیکی و مغناطیسی نانو روبان بوروفن χ_3 بر پایه نظریه تابع چگالی تحقیق کردند. با توجه به نتایج به دست آمده، یک ناهمسانگردی اسپینی در لبه روبان‌های بوروفن وجود دارد که آنها را کاملاً با نانو روبان‌های گرافن متفاوت می کند. آنها بیان کردند که خواص مغناطیسی به شکل لبه وابسته است. بنابراین ناهمسانگردی اسپین را می توانیم یک درجه آزادی در کاربردهای اسپینترونیک در نظر بگیریم [۶۷].

۳.۲ خواص تراپردی نانو روبان بوروفن

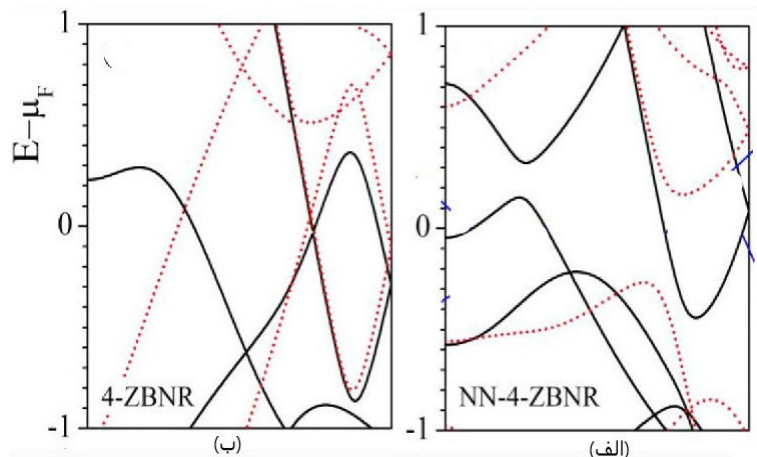
سان و همکارانش در سال ۲۰۲۰ مقاله‌ای با عنوان ”افزایش خصوصیات مغناطیسی و تراپرد اسپینی در نانو روبان زیگزگاک بوروفن با لبه‌های نیتروژنه” منتشر کردند [۶۸]. در واقع آنها به بررسی و مطالعه تاثیر لبه‌های نانو روبان بر روی خواص مغناطیسی ساختار بوروفن خمیده پرداختند [۶۸]. آنها لبه‌های نانو روبان را به وسیله اتم‌های نیتروژن و هیدروژن غیرفعال کردند. نتایج آنها نشان داد که غیرفعال کردن لبه‌های نانو روبان توسط هیدروژن، خواص مغناطیسی ساختار نانو روبان را حذف می کند. همچنین آنها مشاهده کردند که نانو روبان بوروفن که لبه‌های آن توسط نیتروژن غیر فعال شده باشد، کاندید بسیار مناسبی برای قطعات الکترونیک و اسپینترونیک می باشد. شکل ۸.۲ ساختار نانو روبان بوروفن خمیده را نشان می دهد. لبه‌های α ، β بیانگر لبه‌های نانو روبان هستند. لبه‌های نانو روبان با پنچ حالت توسط اتم‌های نیتروژن و هیدروژن غیرفعال می شوند.

شکل ۹.۲ ساختار نواری نانو روبان بوروفن نیتروژنه و نانو روبان بوروفن خالص را نشان می دهد. با مقایسه هر دو ساختار نواری می توان پی برد که ساختار نانو روبان بوروفن با غیرفعال کردن لبه‌ها توسط نیتروژن به یک ساختار نیم‌فلزی^{۱۲} تبدیل می شود.

¹²Half-metal



شکل ۸.۲: حالت بالا (چپ) و پهلو (راست) ساختار بوروفن خمیده [۶۸]



شکل ۹.۲: ساختار نواری NN-ZBNR (ب) ZBNR (الف) [۶۸]

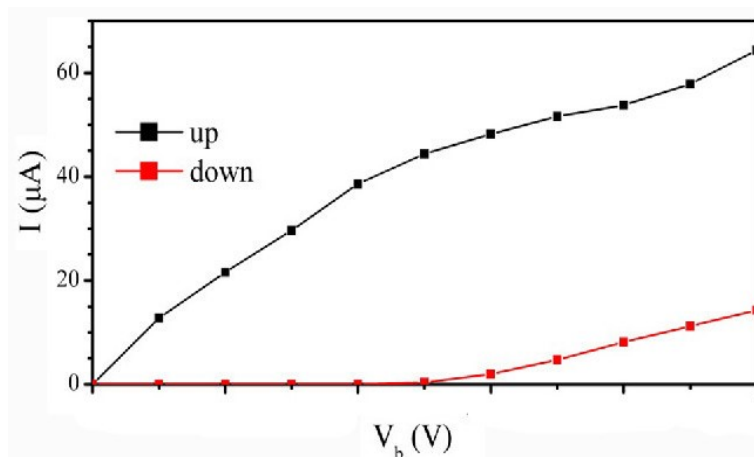
در شکل ۱۰.۲ نمودار جریان-ولتاژ برای ساختار NN-HZBNR نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، در ولتاژ بین ۰ تا ۰/۸ فقط جریان اسپینی بالا داریم. همچنین نتایج آنها در بر گیرنده این مطلب است که خصوصیات نانو روبان به عرض آن وابسته می‌باشد.

لیو^{۱۳} و همکارانش در سال ۲۰۱۷ مقاله‌ای با عنوان "مقاومت دیفرانسیل منفی^{۱۴} و مقاومت مغناطیسی^{۱۵} در نانو روبان زیگزاگ بوروفن" منتشر کردند [۶۹]. نتایج آنها نشان داد که نانو روبان زیگزاگ بوروفن با عرض فرد، رفتار مقاومت مغناطیسی منفی (NDR) از خود نشان می‌دهد.

¹³Liu

¹⁴Negative differential resistance

¹⁵Magnetic resistance



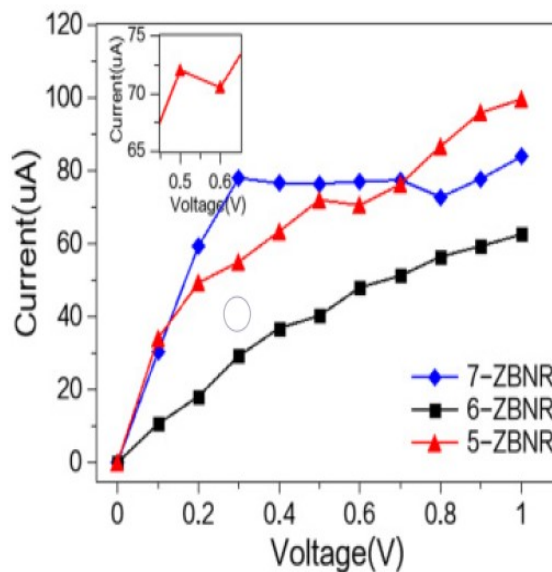
شکل ۱۰.۲: نمودار جریان-ولتاژ، اسپین‌های بالا و پایین ساختار NN-ZBNR [۶۸]

همچنین اثر اسپین فیلترینگ^{۱۶} و مقاومت مغناطیسی در نانو روبان زیگزاگ بوروفن مشاهده شده است. با بررسی نمودار مشخصه I-V برای نانو روبان‌های با عرض‌های زوج و فرد، نتایج به دست آمده، بیان می‌کند که خصوصیات تراپردی نانو روبان زیگزاگ بوروفن ZBNRs به تقارن وابسته می‌باشد (شکل ۱۱.۲) [۶۹]. همانطور که مشاهده می‌شود، نمودار مشخصه‌های ZBNRs - ۵، ZBNR - ۶، ZBNR - ۷ با هم متفاوت هستند. بطوری که جریان در ساختار ZBNR - ۷، ZBNR - ۵ بسیار بزرگتر از ساختار ZBNR - ۶ می‌باشد؛ بنابراین نتایج گویای آن است که خصوصیات تراپرد به تقارن نانو روبان وابسته می‌باشند.

همان طور که در شکل ۱۱.۲ مشاهده می‌شود، جریان در ساختار ZBNR - ۵، ZBNR - ۷ به ترتیب در محدوده ولتاژ ۰/۵ تا ۰/۶ ولت و ۰/۷ تا ۰/۸ ولت، رفتار مقاومت مغناطیسی منفی از خود نشان می‌دهند. فاکتورهای هندسی مانند تغییر عرض روبان و تقارن نقش مهمی در مقاومت مغناطیسی منفی دارد.

نتایج ليو و همکارانش نشان داد که عرض‌های متفاوت ZBNR رفتار متفاوتی در تراپرد را نشان می‌دهند. برای نانو روبان با عرض زوج نمودار جریان-ولتاژ، خطی و کوچک می‌باشد. اما در نانو روبان‌ها با عرض فرد، علاوه بر بزرگ بودن جریان، مقاومت دیفرانسیل منفی مشاهده می‌شود که می‌توان در طراحی ابزارهای الکترونیک از آنها استفاده کرد. در نانو روبان با عرض زوج، مقاومت مغناطیسی مشاهده شده است و اندازه اسپین فیلترینگ تقریباً ۳۶٪ است. این پدیده‌ها (مقاومت

¹⁶Spin filtering



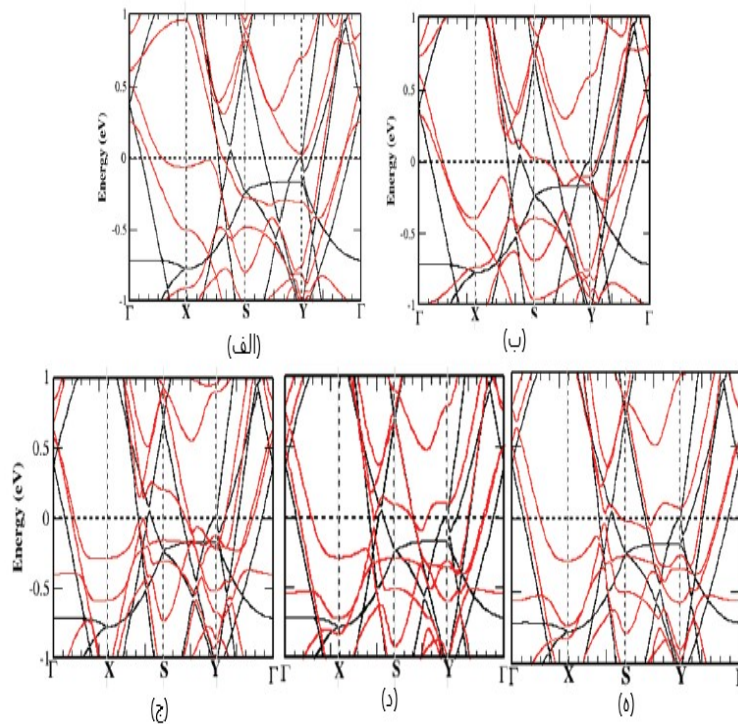
شکل ۱۱.۲: نمودار مشخصه I-V برای ساختارهای متفاوت [۶۹]

مغناطیسی، مقاومت مغناطیسی منفی و اسپین فیلترینگ) در نانوروبان های بوروفن با لبه زیگزاگ می تواند در طراحی های ابزارهایی مانند کلیدزنی، اسپین فیلترینگ، مقاومت مغناطیسی بزرگ و حافظه ها به کار برده شود و نقطه امیدواری برای پیشرفت این دستگاه ها می باشد.

کاتوج^{۱۷} و همکارانش در سال ۲۰۱۸ بر اساس محاسبات اولیه، اتم های (F, Cl, H, Li) را بر روی صفحه بوروفن آلایش دادند و خواص الکترونیکی آنها را بررسی کردند [۷۰].

ساختار نواری بوروفن خالص و آلایش شده را در شکل ۱۲.۲ مشاهده می کنید. بوروفن خالص، رفتار فلزی از خود نشان می دهد که همچنان این رفتار با آلایش اتم های ذکر شده، باقی می ماند. با توجه به شکل، تعداد نوارهایی که از سطح فرمی می گذرند با آلایش اتمی زیاد می شود.

هدایت کوانتومی بالستیک در یک سیستم با تعداد نوارهای عبوری از سطح فرمی مشخص می گردد. بوروفن خالص، ۹ نوار از سطح فرمی عبور می دهد که در نتیجه هدایت $9G$ است. در حالی که برای بوروفن آلایش شده با اتم فلئوئور، تعداد نوارهای عبوری از سطح فرمی نسبت به بوروفن خالص کاهش یافته و به عدد ۶ می رسد و هدایت آن $6G$ است. برای بوروفن آلایشی با Cl, H, Na هدایت کوانتومی آن ۸ است. همچنین در بوروفن آلایش یافته با Li تعداد نوارها افزایش یافته و هدایت آن $10G$ می باشد. این نتایج، پایه ای برای مطالعات بیشتر و تغییر دادن خصوصیات بوروفن به



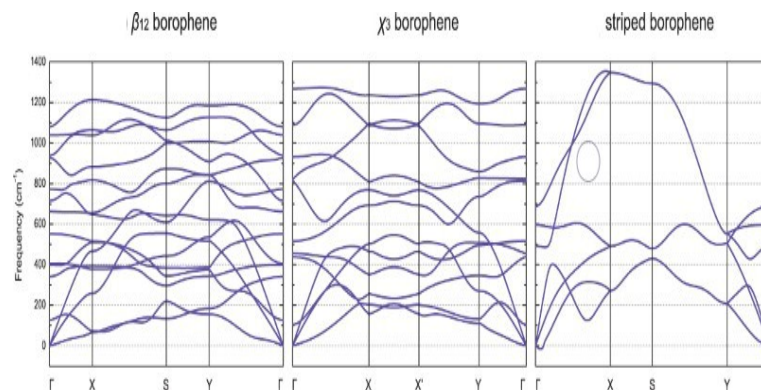
شکل ۱۲.۲: ساختار نواری بوروفن آلیش بافته (الف) F، (ب) Cl، (ج) H، (د) Li، (ه) Na خطوط قرمز و سیاه به ترتیب نشان دهنده اتم‌های آلیشی و بور می‌باشد [۷۰].

منظور کاربرد در دستگاه‌های نانو الکترونیک را فراهم می‌آورد. پلی‌مورف‌های مواد دوبعدی بور، موضوع محاسبات محققان زیادی می‌باشد. خصوصیتی مانند فلزی بودن و بزرگ بودن چگالی حالت‌ها در اطراف انرژی فرمی نشان می‌دهد که بوروفن می‌تواند پتانسیلی برای خصوصیات ترابرد باشد.

۴.۲ مقالات تجربی بوروفن

تا امروز بوروفن مستقل ساخته نشده است. دو گروه تحقیقاتی نانو صفحه‌های بوروفن ۲D را روی نقره سنتز و خواص فلزی آن را بررسی کردند. بر اساس این مطالعات، ساختارهای الکتریکی ناهمسانگرد مانند مخروط‌های دیراک در نانو صفحه‌ها کشف گردید و با توجه به اثر بستر، خصوصیات صفحه‌های بوروفن β_{12} و χ_3 متفاوت بود.

رانجان^{۱۸} و همکارانش در سال ۲۰۱۹ مقاله‌ای با عنوان ”بوروفن خالص و هیبریدهای آن” منتشر کردند [۷۱]. آنها موفق شدند فازهای مختلط بوروفن را سنتز کنند و به مطالعه و بررسی پایداری ساختارهای β_{12} ، χ_3 و δ پرداختند. در میان ساختارهای متفاوت بوروفن، χ_3 که روی نقره سنتز شده است، پایدارتر می‌باشد. در محاسبات تئوری، پایداری دینامیکی ساختار را می‌توان از نمودار پراکندگی فونون مشاهده نمود. همچنین فرکانس منفی در این نمودار نشان دهنده ناپایداری ساختار می‌باشد (شکل ۱۳.۲) [۲۲].



شکل ۱۳.۲: نمودار پراکندگی فازهای مختلف [۲۲]

همچنین مطالعات تجربی نشان می‌دهد که برهم‌کنش بوروفن و نقره ضعیف می‌باشد [۷۲]. نتایج تحقیقات گویای آن است که زمانی که فاصله بین دو لایه بوروفن β_{12} کوچکتر از ۲ آنگستروم باشد، بوروفن β_{12} پایدار است. نانو روبان بوروفن از برش نانو صفحه بوروفن شکل می‌گیرد.

زانگ^{۱۹} و همکارانش در سال ۲۰۱۷ مقاله‌ای با عنوان ”سنتز نانو روبان بوروفن بر روی سطح نقره” منتشر کردند [۷۳]. دو نوع نانو روبان زیگزاگ^{۲۰} و آرمیچر^{۲۱} وجود دارد که هر دو نوع بنا به محاسبات تئوری پایدار هستند [۷۴]. سه نوع ساختار متفاوت بوروفن بر روی بستر نقره در دماهای مختلف سنتز شده است (β_{12} ، χ_3 ، δ). دو گروه مستقل مانیکز^{۲۲} و فنگ^{۲۳} آزمایشات تجربی برای سنتز بوروفن را انجام دادند. برای جلوگیری از تخریب و آلودگی‌ها تحت شرایط خلا

¹⁸Ranjan

¹⁹Zhong

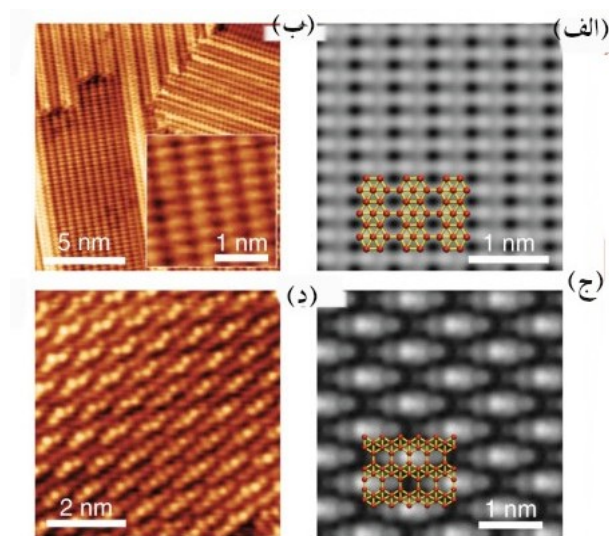
²⁰Zigzag nanoribbon

²¹Armchair nanoribbon

²²Mannix

²³Feng

بالا این سنتز انجام شده است. نتایج آنها نشان داد که نقره برای رشد، بستر مناسب می‌باشد و بور در یک دوز کنترل شده با روش تبخیر پرتو الکترونی بر روی نقره رسوب می‌کند. هر دو مطالعات، ساختار جزیره‌ای را مشاهده نمودند. تصاویر به دست آمده از این آنالیز در شکل ۱۴.۲ نشان داده شده است [۷۶، ۷۵].



شکل ۱۴.۲: تصاویر بدست آمده از آنالیز STM برای دو ساختار متفاوت بوروفن (الف) و (ج) به روش تئوری، (ب) و (د) روش تجربی [۷۶، ۷۵]

فصل ۳

روش محاسبات و تقریب‌ها

۱.۳ مقدمه

نظریه‌های مکانیک کلاسیک و کوانتومی دو نظریه اصلی مورد استفاده برای سیستم‌های فیزیکی هستند، اما محدودیت اصلی آنها این است که تنها مسئله‌های تک ذره‌ای و دو ذره‌ای در این چارچوب دارای حل تحلیلی دقیق هستند و برای بررسی سیستم‌های بیش از دو ذره‌ای در حالت کلی باید دست به دامان نظریه‌ها و تقریب‌های متعدد و روش‌های محاسباتی شد. راهکارهای متعددی برای توصیف محاسباتی سیستم‌های بس ذره‌ای توسعه یافته است که در هر یک با توجه به خواص مورد مطالعه، از تقریب‌ها، مدل‌ها و نظریه‌های مختلفی استفاده می‌شود. یکی از نظریه‌های مهم و پایه برای بسیاری از محاسبات سیستم‌های بس ذره‌ای نظیر مولکول‌ها و بلورها، نظریه تابعی چگالی است. استفاده از این نظریه به همراه رهیافت کوهن-شم^۱ منجر به توصیف تک ذره‌ای از سیستم‌های بس ذره‌ای می‌شود که تأثیر بسزایی در ساده‌سازی محاسبات آنها دارد. به همین دلیل این نظریه امروزه مبنای اکثر محاسبات کوانتومی که جزء مسائل اساسی فیزیک

¹Kohn-Sham scheme

حالت جامد هستند، به شمار می‌رود.

۲.۳ نظریه کوانتومی و ساختار الکترونی

نظریه الکترون‌ها در ماده یکی از بزرگترین چالش‌های فیزیک نظری پس از کشف الکترون در سال ۱۸۹۶-۱۸۹۷ بوده است. نظریه الکترون‌ها در ماده تکیه بر تقریب‌های نظری و روش‌های محاسباتی دارد که می‌تواند به طور دقیق رفتار سیستم بر هم‌کنش‌گر شامل چندین الکترون، هسته، مولکول‌ها و مواد جامد را تعیین کند.

اغلب سیستم‌های حالت جامد دارای الکترون‌هایی در حدود عدد آووگادرو می‌باشند. این تعداد درجات آزادی زیاد، نیازمند بررسی مسئله از دیدگاه مکانیک آماری، جهت غلبه بر مشکلات حاکم بر تحلیل ساختار الکترونی است. پائولی^۲ جدول تناوبی عناصر را برحسب الکترون‌هایی که از اصل طرد^۳ پیروی می‌کنند، بیان نمود. طبق اصل طرد پائولی هیچ دو الکترونی در یک حالت کوانتومی یکسان قرار نمی‌گیرد [۷۷]. نزدیک به یک سال بعد فرمی^۴ اصل طرد را به یک فرمول کلی برای آمار ذرات غیر بر هم‌کنش‌گر بسط داد [۷۸] و آن را به فرمول آمار بوز-انیشیتین^۵ ربط داد [۷۹، ۸۰]:

$$f_i = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} \pm 1} \quad (1.3)$$

که در رابطه فوق f_i احتمال اشغال تراز i -ام توسط الکترون‌ها، $\beta = 1/K_B T$ که در آن K_B ثابت بولتزمن^۶ و T دمایی می‌باشد که در آن احتمال اشغال بررسی می‌گردد. ϵ_i انرژی ذره منفرد در حالت i ، μ پتانسیل شیمیایی سیستم است. در اینجا علامت مثبت مربوط به آمار فرمی-دیراک^۷ برای فرمیون‌ها و علامت منفی مربوط به آمار بوز-انیشیتین برای بوزون‌ها می‌باشد.

شبیه‌سازی خواص فیزیکی سیستم‌ها فقط به وسیله حل معادله شرودینگر بس ذره‌ای در چارچوب مکانیک کوانتومی امکان پذیر است. هامیلتونی یک سیستم بس ذره‌ای نوعی به صورت زیر نوشته

²Pauli

³Exclusion principle

⁴Fermi

⁵Bose-Einstein statistics

⁶Boltzmann constant

⁷Fermi-Dirac statistics

می‌شود:

$$H = \tau + \tau_{int} + v_{int} + v_{nn} + v_{ext} \quad (۲.۳)$$

که در معادله فوق:

$$\tau = \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 \quad (۳.۳)$$

τ ، انرژی جنبشی الکترون‌ها

$$\tau_n = \sum_I \frac{\hbar^2}{2m_I} \nabla_I^2 \quad (۴.۳)$$

τ_n ، انرژی جنبشی هسته‌ها

$$v_{int} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (۵.۳)$$

v_{int} ، پتانسیل دافعه الکترون الکترون

$$v_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} \quad (۶.۳)$$

v_{nn} ، پتانسیل دافعه هسته-هسته و پتانسیل برهم‌کنشی جاذبه بین الکترون‌ها و هسته، v_{ext} عبارتند از:

$$v_{ext} = - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|r_i - R_I|} \quad (۷.۳)$$

که به عنوان پتانسیل خارجی برای الکترون‌ها در نظر گرفته می‌شود، m_e و r_i به ترتیب مکان الکترون و جرم الکترون هستند و M_I ، R_I مکان و جرم هسته و Z_I بار هسته می‌باشد. پیچیدگی‌های مسئله، ناشی از درجات آزادی بسیار زیاد سیستم می‌باشد که حل دقیق آن را غیر ممکن می‌سازد. از این رو برای کاهش محاسبات تا یک سطح قابل قبول به تقریب‌های متعددی نیازمندیم.

۳.۳ تقریب‌ها

۱.۳.۳ تقریب بورن-اپنهایمر

هامیلتونی سیستم بس ذره‌ای به طور همزمان دینامیک الکترون‌ها و یون‌ها را توصیف می‌کند. با توجه به اینکه جرم نوعی یون‌ها خیلی سنگین‌تر از الکترون‌ها است (از مرتبه ۲۰۰۰ برابر)، از

یک تقریب مهم و مشهور به نام تقریب بورن - اپنهایمر^۸ برای ساده‌سازی آن استفاده می‌شود. این تقریب هر چند به لحاظ نظری دارای اثبات دقیقی نمی‌باشد اما تأثیر بسزایی در کاهش حجم محاسبات مورد نیاز برای حل سیستم‌های بس ذره‌ای دارد. تقریب بورن - اپنهایمر بدین صورت است که چون جرم یون‌ها بسیار سنگین‌تر از جرم الکترون‌ها است تحرک پذیری آنها بسیار کمتر از الکترون‌ها بوده و در نتیجه در مقیاس زمانی حرکت الکترون‌ها، می‌توان یون‌ها را ثابت فرض کرد. به عبارت دقیق‌تر دینامیک یون‌ها تأثیری در دینامیک الکترون‌ها ندارد و معادلات حرکت حاکم بر الکترون‌ها تنها بوسیله مکان یون‌ها مشخص می‌شود.

بنابراین اساس تقریب بورن - اپنهایمر به این صورت می‌باشد که جرم هسته را بی‌نهایت در نظر بگیریم. در نتیجه هنگامی که با یک سیستم بس ذره‌ای الکترون - هسته سروکار داریم، می‌توان از انرژی جنبشی هسته‌ها صرف نظر نمود. همچنین با توجه به اثر پوشش (استتار) الکترون، هسته‌ها بار یکدیگر را بسیار کم احساس می‌کنند و تمامی جملات شامل برهم‌کنش هسته‌ها (v_{nn}) را یک عدد ثابت در نظر گرفت. بنابراین تقریب بورن - اپنهایمر تعداد درجات آزادی سیستم را تا حد زیادی کاهش داده و حل مسئله را آسان‌تر می‌نماید.

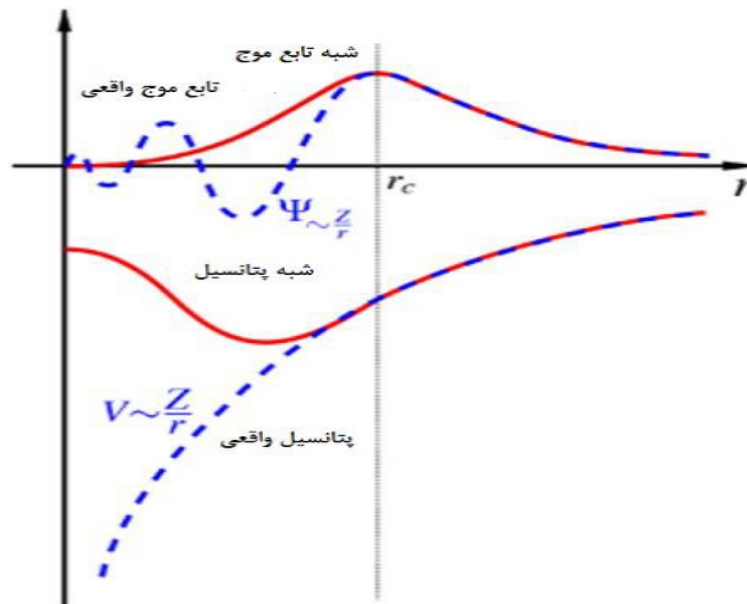
۲.۳.۳ شبه‌پتانسیل

الکترون‌ها در دما و در میدان مغناطیسی صفر، پایین‌ترین حالت‌های انرژی را تا تراز فرمی پر می‌کنند و حالت‌های بالای این انرژی خالی است. برای مقادیر کوچک و غیر صفر دما و میدان مغناطیسی، فقط حالت‌های الکترونی نزدیک انرژی فرمی دستخوش تغییرات می‌گردد. اساس تقریب شبه‌پتانسیل بر این واقعیت استوار است. ایده اصلی شبه‌پتانسیل از جایگزینی اثر استتار الکترون‌ها و اثرات الکترون‌های مغزه با یک پتانسیل موثر یونی که روی الکترون‌های ظرفیت اعمال می‌گردد، ناشی می‌شود. شکل (۱.۳) توابع موج الکترونی و شبه توابع موج ساخته شده و همچنین پتانسیل‌های متناظر با آنها را نشان می‌دهد. شبه‌پتانسیل ساخته شده با محاسبات اتمی بر پایه اصول اولیه، بطور دقیق بر تجربه منطبق نیست. بنابراین دقت نتایج نیازمند در نظر داشتن شرایط زیر خواهد بود:

۱. شبه توابع موج و توابع موج اتمی باید بار هسته همسانی داشته باشند.

⁸Born-Oppenheimer

۲. ویژه مقادیر شبه الکترونی و ویژه مقادیر الکترون‌های ظرفیت باید یکسان باشند.
۳. شبه توابع موج و مشتقات مرتبه اول و دوم آنها باید در ناحیه مغزه پیوسته بوده و در این محدوده غیرنوسانی باشند.
۴. شبه توابع موج و توابع موج اتمی باید در خارج ناحیه مغزه بر هم منطبق باشند.



شکل ۱.۳: شبه پتانسیل‌ها طوری ایجاد شده‌اند که شبه تابع موج‌ها در ناحیه مغزه ($r < r_c$) بدون گره باشند و برای ($r > r_c$) تابع موج همه الکترون‌ها یکسان باشند.

۴.۳ نظریه تابعی چگالی

معادله شرودینگر بس ذره‌ای در اصل می‌تواند بوسیله تابع موج بر پایه دترمینان‌های اسلیتر^۹ حل شود. برای سیستم N الکترونی، تک دترمینان اسلیتر می‌تواند به صورت زیر نوشته شود:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(r_1, \sigma_1) & \phi_1(r_2, \sigma_2) & \phi_1(r_3, \sigma_3) \dots \\ \phi_2(r_1, \sigma_1) & \phi_2(r_2, \sigma_2) & \phi_2(r_3, \sigma_3) \dots \\ \phi_3(r_1, \sigma_1) & \phi_3(r_2, \sigma_2) & \phi_3(r_3, \sigma_3) \dots \end{vmatrix} \quad (۸.۳)$$

^۹Slater determinant

که در آن $\phi_i(r_i, \sigma_i)$ اوربیتال اسپین تک الکترونی می‌باشد که حاصل ضرب تابع موج مکانی $\psi_i(r_i)$ و تابع موج اسپینی $\sigma_i(\sigma_i)$ است. برای حل این دترمینان باید هامیلتونی قطری شود و این فقط زمانی میسر خواهد بود که تعداد الکترون‌های سیستم مورد مطالعه کوچک باشد، زیرا تعداد جملات دترمینان اسلیتر برای تعداد N الکترون به صورت $N!$ می‌باشد.

قبل از پیدایش DFT ، روش استاندارد برای تقریب تابع موج بس ذره‌ای بوسیله روش تقریب هارتری-فوک^{۱۰} بوده است. اگرچه تقریب هارتری-فوک، به دلیل نادیده گرفتن همبستگی بین الکترون‌ها توصیف کاملی از ساختار الکترونی به ما نمی‌دهد، اما در عوض الکترون‌ها به صورت مستقل از یکدیگر و در تقابل با یک میدان میانگین موثر^{۱۱} بیان می‌شوند.

نظریه تابعی چگالی، به عنوان یک رویکرد متفاوت، بیان می‌کند که سیستم در حالت تعادل به آرایشی می‌رسد که می‌توان آن را برحسب چگالی حالت پایه $n_0(r)$ معین نمود. بنابراین هر ویژگی از یک سیستم بر هم‌کنشی را می‌توان به صورت تابعی از چگالی حالت پایه توصیف کرد که این چگالی تابع نرده‌ای از مکان می‌باشد. این فرض دور از واقعیت نمی‌باشد، به دلیل اینکه سیستم بر هم‌کنش‌گر است و با تغییر آرایش ساختار، چگالی نیز تغییر نموده و در نتیجه به کمینه مقدار تغییر خواهند کرد.

۱.۴.۳ تقریب توماس-فرمی-دیراک

نظریه تابع چگالی اولین بار در سال ۱۹۲۷ توسط توماس [۸۲] و فرمی [۸۳] پیشنهاد شد، آنها انرژی جنبشی را بر حسب چگالی الکترون‌ها بیان کردند. آنها از برهم‌کنش همبستگی^{۱۲} و تبادلی^{۱۳} بین الکترون‌ها صرف نظر کردند. این یافته‌ها در حدود سه سال بعد توسط دیراک که تقریب موضعی را برای جمله تبادلی بیان نمود، بسط داده شد [۸۴].

¹⁰Hartree-Fock approximation

¹¹Effectivemean field

¹²Correlation

¹³Exchange

در تقریب توماس-فرمی-دیراک^{۱۴} تابعی انرژی به صورت زیر بیان می‌شود:

$$E_{TF} = C_1 \int d^3r n(r)^{5/3} + \int d^3r \int d^3r' V_{ext}(r)n(r) \\ C_2 \int d^3r n(r)^{4/3} + \frac{1}{4} \int d^3r d^3r' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} \quad (9.3)$$

که در آن جمله اول و دوم تقریب موضعی برای انرژی جنبشی و انرژی پتانسیل خارجی، جمله سوم تقریب موضعی برای انرژی تبادلی و جمله آخر انرژی هارتری الکترواستاتیک کلاسیکی است. اگر چه این تقریب به یک معادله برای چگالی منجر می‌شود که از معادله شرودینگر بس ذره‌ای که شامل $3N$ درجه آزادی برای N الکترون است، ساده‌تر می‌باشد ولی در بردارنده توصیف دقیقی از کمیت‌ها و ویژگی‌های سیستم نخواهد بود و قابلیت کاربرد آن را در محاسبات واقعی محدودتر می‌سازد.

۲.۴.۳ قضیه هوهنبرگ-کوهن

در سال ۱۹۶۴ هوهنبرگ و کوهن^{۱۵} دو قضیه برای فرمول‌بندی نظریه تابعی چگالی برای سیستم‌های بس ذره‌ای ارائه دادند. این قضایا به عنوان آغاز نظریه DFT مدرن بیان می‌شوند [۸۵].

قضیه ۱.۴.۳. برای هر سیستم با N الکترون برهم‌کنشی، هر خاصیت فیزیکی را کاملاً می‌توان به وسیله چگالی حالت پایه $n(r)$ تعیین کرد.

قضیه ۲.۴.۳. کمینه کلی تابعی انرژی، بیانگر حالت پایه سیستم است و چگالی الکترونی متناظر چگالی حالت پایه می‌باشد.

با تقریب‌هایی که در بالا توضیح داده شد، هامیلتونی سیستم بس ذره‌ای را می‌توان بصورت زیر نوشت:

$$H = \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i v_{ext}(r_i) + \frac{1}{4} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (10.3)$$

و تابعی انرژی را می‌توان بصورت زیر نوشت:

$$E_{HK}[n] = T[n] + E_{int}[n] + \int dr V_{ext}(r)n(r) + E_{II} = F_{HK} + \int dr V_{ext}(r)n(r) + E_{II} \quad (11.3)$$

¹⁴Thomas-Fermi-Dirac approximation

¹⁵Hohenberg-Kohn

که در آن E_{II} برهم‌کنش هسته-هسته، F_{HK} انرژی درونی سیستم، شامل انرژی جنبشی، پتانسیل و انرژی برهم‌کنشی است. بنابراین اگر F_{HK} را بدانیم، می‌توانیم چگالی الکترون حالت پایه را به وسیله کمینه کردن تابعی انرژی تعیین کرد.

۳.۴.۳ معادلات کوهن-شم

اشکالی که در تقریب توماس-فرمی-دیراک وجود دارد این است که تابع انرژی به طور دقیق شناخته نشده است و باید روش‌های به دست آوردن عبارت صحیح برای آن بیان گردد و قابل استفاده در محاسبات باشند. در سال ۱۹۶۵، کوهن و شم پیشنهاد دادند، مسئله بس ذره‌ای اصلی را با یک مسئله ذره مستقل کمکی که در آن همه برهم‌کنش‌های بین الکترون‌ها در یک عبارت بر هم‌کنشی-تبادلی دسته‌بندی شده‌اند، جایگزین نمود [۸۷]. به بیان ساده‌تر سیستم بر هم‌کنشی را با یک سیستم غیر بر هم‌کنشی تحت تأثیر یک پتانسیل موثر جایگزین کرد.

هامیلتونی کمکی سیستم ذره مستقل (با استفاده از واحدهای اتمی هارتری $e = \hbar = m_e = 1$) به صورت زیر است:

$$H_{aux}^{\sigma} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + v^{\sigma}(r) \quad (12.3)$$

که در آن $v^{\sigma}(r)$ پتانسیلی موثر بر الکترون با اسپین σ و در مکان r می‌باشد. همچنین چگالی الکترونی به صورت زیر است:

$$n(r) = \sum_{\sigma} n(r, \sigma) = \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^{\sigma}} |\psi_i^{\sigma}(r)| \quad (13.3)$$

که در آن ψ_i^{σ} تابع موج الکترون i -ام با مولفه اسپین σ است. بنابراین انرژی جنبشی ذره مستقل T_s توسط رابطه زیر داده می‌شود:

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^{\sigma}} \langle \psi_i^{\sigma} | \nabla^2 | \psi_i^{\sigma} \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^{\sigma}} |\nabla \psi_i^{\sigma}|^2 \quad (14.3)$$

که عبارت بر هم‌کنش الکترواستاتیکی کولنی را می‌توان به صورت زیر تعریف نمود:

$$E_{Hartree}[n] = \frac{1}{2} \int dr dr' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} \quad (15.3)$$

عبارت هوهنبرگ-کوهن برای تابع انرژی حالت پایه در روش کوهن-شم به صورت زیر بازنویسی می‌شود:

$$E_{Ks} = T_s[n] + \int dr V_{ext}(r)n(r) + E_{Hartree}[n] + E_{II} + E_{xc}[n] \quad (16.3)$$

همه اثرات بس ذره‌ای تبادل و همبستگی-تبادلی $E_{xc}[n]$ قرار می‌گیرند. بنابراین مسئله ذره مستقل کوهن-شم به وسیله کمینه کردن نسبت به چگالی $n(r, \sigma)$ حل می‌شود. همه جملات به جز انرژی جنبشی ذره مستقل T_s به صورت تابع‌هایی از چگالی در نظر گرفته می‌شوند. بنابراین با استفاده از این حقیقت که T_s به عنوان یک تابع از توابع موج اوربیتال‌ها بیان می‌شود، معادله وردشی را به صورت زیر داریم:

$$\frac{\delta E_{Ks}}{\delta \psi_i^{\sigma*}(r)} = \frac{\delta T_s}{\delta \psi_i^{\sigma*}(r)} + \left[\frac{\delta E_{ext}}{\delta n(r, \sigma)} + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n(r, \sigma)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(r, \sigma)} \right] \frac{\delta n(r, \sigma)}{\delta \psi_i^{\sigma*}(r)} = 0 \quad (17.3)$$

همچنین شرط تعامد ایجاب می‌کند:

$$\langle \delta \psi_i^{\sigma*} | \delta \psi_j^{\sigma'} \rangle = \delta_{ij} \delta_{\sigma, \sigma'} \quad (18.3)$$

با جایگذاری معادلات ۱۳.۳ و ۱۴.۳ در معادله ۱۷.۳ داریم:

$$\frac{\delta T_s}{\delta \psi_i^{\sigma*}(r)} = -\frac{1}{\hbar^2} \nabla^2 \psi_i^{\sigma*}(r) \frac{\delta n^\sigma(r)}{\psi_i^{\sigma*}(r)} = v_i^\sigma(r) \quad (19.3)$$

با استفاده از روش مضارب نامعین لاگرانژ^{۱۶}، می‌توان معادلات شرودینگر کوهن-شم را بدست آورد:

$$(H_{KS}^\sigma - \epsilon_i^\sigma) \psi_i^\sigma(r) = 0 \quad (20.3)$$

که در آن ϵ_i^σ ویژه انرژی‌های کوهن-شم و H_{KS}^σ هامیلتونی موثر می‌باشد.

$$H_{KS}^\sigma = \frac{1}{\hbar^2} \nabla^2 + V_{KS}^\sigma(r) \quad (21.3)$$

$$V_{KS}^\sigma = V_{ext}(r) + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n(r, \sigma)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(r, \sigma)} V_{KS}^\sigma = V_{ext}(r) + V_{Hartree}(r) V_{xc}^\sigma(r) \quad (22.3)$$

روابط ۲۰.۳ و ۲۱.۳ معادلات کوهن-شم هستند. این معادلات باید به روش خود سازگار حل شوند. به طور خلاصه روش کوهن-شم به صورت زیر بیان می‌گردد:

(۱) حدس اولیه برای تابع چگالی

(۲) محاسبه پتانسیل کوهن-شم

(۳) حل معادلات کوهن-شم، (روابط ۲۰.۳ و ۲۱.۳)

¹⁶Lagrange multiplier

- (۴) محاسبه چگالی الکترون از معادله ۱۳.۳
- (۵) تکرار از مرحله ۲ تا زمانی که چگالی‌ها همگرا شوند.
- (۶) اگر خود سازگاری حاصل گردید، کمیت‌هایی مانند انرژی، نیروهای هلمن-فاینمن^{۱۷}، کرنش‌ها و ویژه مقادیر می‌توانند محاسبه شوند [۸۷، ۸۸].
- هنگامی که نیروهای هلمن-فاینمن و کرنش‌ها محاسبه شدند، سیستم از لحاظ هندسی واهلیده^{۱۸} شده و می‌توان مختصات نهایی اتم‌ها را به دست آورد [۸۹].
- اوربیتال‌های کوهن-شم را معمولا می‌توان به صورت ترکیبات خطی از مجموعه‌ای از توابع مانند مجموعه پایه توصیف کرد. تعدادی از نمونه‌های مجموعه پایه برای استفاده در معادلات کوهن-شم به شرح زیر می‌باشد:
- (۱) شبه پتانسیل [۸۱].
 - (۲) اوربیتال‌های اسلیترگونه [۹۰].
 - (۳) اوربیتال‌های گاوسی [۹۱].
 - (۴) امواج تخت [۹۲].
 - (۵) توابع وانیر [۹۳].
 - (۶) موجک‌ها [۹۴].
 - (۷) ترکیبات خطی از اوربیتال‌های اتمی (LCAO) [۹۵].
- در این پژوهش از روش شبه‌پتانسیل برای بیان مجموعه پایه اوربیتال‌های کوهن-شم استفاده شده است.

۴.۴.۳ تابع‌های همبستگی-تبادلی

اکنون تمام متغیرهای مجهول مسئله در جمله همبستگی-تبادلی، که باید تقریبی باشد، تعریف شده‌اند. با توجه تفکیک آشکار جمله انرژی هارتری و جنبشی، تابع همبستگی-تبادلی^{۱۹} موضعی می‌باشد [۹۲]. عبارت دقیق پتانسیل‌های همبستگی-تبادلی باید خیلی پیچیده باشد. اگر چه می‌توان از تقریب‌هایی ناشی از شرایط مرزی گوناگون استفاده نمود.

¹⁷Hellmann-Feynmann forces

¹⁸Relaxed

¹⁹Exchange-Correlation functionals

تقریب چگالی موضعی (اسپین)

تقریب چگالی موضعی^{۲۰} (اسپین) $(L(S)DA)$ تقریب ساده‌ای است که چگالی الکترون فقط اندکی به وسیله پتانسیل یون‌های مغزه مدل‌سازی شده‌اند، بنابراین تابع همبستگی-تبادلی به صورت زیر می‌باشد [۹۶، ۸۶]:

$$E_{xc}^{LDA}[n^\uparrow(r), n^\downarrow(r)] = \int d^3r n(r) \epsilon_{xc}(n^\uparrow(r), n^\downarrow(r)) \quad (23.3)$$

که در آن $\epsilon_{xc}(n^\uparrow(r), n^\downarrow(r))$ انرژی همبستگی-تبادلی هر ذره برای یک گاز الکترون همگن با چگالی $n(r)$ است و به دو جز به صورت زیر تقسیم می‌شود:

$$\epsilon_{xc}(n^\uparrow(r), n^\downarrow(r)) = \epsilon_x(n^\uparrow(r), n^\downarrow(r)) + \epsilon_c(n^\uparrow(r), n^\downarrow(r)) \quad (24.3)$$

قسمت تبادلی برای گاز الکترونی همگن به روش هارتری-فوک به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$\epsilon_x(n^\uparrow(r), n^\downarrow(r)) = -\frac{1}{\sqrt{2\pi^3}} \frac{3}{8} e^2 \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} (n^\uparrow(r))^{1/3} - \frac{1}{\sqrt{2\pi^3}} \frac{3}{8} e^2 \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} (n^\downarrow(r))^{1/3} \quad (25.3)$$

محاسبه جمله همبستگی $\epsilon_c(n^\uparrow(r), n^\downarrow(r))$ مشکل‌تر است. با استفاده از روش مونت کارلو^{۲۱} [۹۷] می‌توان آن را با دقت بیشتر محاسبه نمود.

روش LDA در توصیف خواص حالت پایه مواد با تغییرات کم در چگالی انرژی، مانند سیستم‌های فلزی موفق بوده است. در صورت وجود گرادیان‌های شدید روش LDA تقریب موازی نیست. همچنین گاف نواری در نیم‌رساناها و عایق‌ها کمتر تخمین زده می‌شود.

یک گام منطقی برای بهبود LDA استفاده از یک تابع همبستگی-تبادلی است که شامل چگالی الکترون با گرادیانش به صورت زیر می‌باشد [۹۸]:

$$E_{xc}^{GGA}[n^\uparrow(r), n^\downarrow(r)] = \int d^3r n(r) \epsilon_{xc}(n^\uparrow(r), n^\downarrow(r), \nabla n^\uparrow(r), \nabla n^\downarrow(r)) \quad (26.3)$$

به تقریب فوق تقریب گرادیان تعمیم یافته^{۲۲} (GGA) می‌گویند که توصیف فلزات واسطه را به طور چشم‌گیری بهبود می‌بخشد و حوزه کاربرد DFT را به طور وسیعی گسترش می‌دهد. تابع‌های GGA زیادی از جمله $PW91$ ، GGA ، PBE وجود دارند. در این پژوهش کلیه محاسبات با تقریب GGA به روش PBE انجام شده است.

²⁰Local (Spin) density approximation

²¹Monte carlo

²²Generalized gradient approximation

۵.۴.۳ مجموعه پایه

تنوع زیادی در کدهای ابتدا به ساکن که از روش DFT برای محاسبه ساختار الکترونی مواد استفاده می‌کنند، وجود دارد [۹۹]. تفاوت اصلی بین کدهای مختلف عموماً مربوط به مجموعه پایه‌ای است که توابع موج کوهن-شم براساس آنها بسط داده می‌شوند و همچنین تقریب‌های بکارگرفته شده در آنها که معمولاً یک موازنه بین دقت و سرعت این کدها وجود دارد. در این پژوهش کد SIESTA [۹۹] استفاده می‌شود.

یکی از اهداف SIESTA حصول رابطه خطی بین حجم محاسبات کامپیوتری و اندازه سیستم است. رسیدن به این هدف نیازمند کم حجم کردن ماتریس‌های هامیلتونی و همپوشانی است، به این معنی که تعداد عناصر غیر صفر این ماتریس‌ها کاهش یابد. کم حجم کردن ماتریس یا از طریق چشم‌پوشی از عناصر کوچک ماتریس حاصل می‌شود و با استفاده از اوربیتال‌های پایه که شعاع محدود دارند و فراتر از آن شعاع صفر هستند. در SIESTA روش دوم استفاده می‌شود و تابع موج به صورت ترکیب خطی اوربیتال‌های اتمی (LCAO) به شکلی که در مرجع [۱۰۰] توضیح داده شده است، بسط داده می‌شود که این اوربیتال‌های پایه فراتر از یک شعاع خاص صفر هستند، همان طور که در شکل ۲.۳ را می‌بینید. برای یک اتم I که در محل r_I قرار گرفته توابع پایه به صورت حاصل ضرب تابع شعاعی و هارمونیک‌های کروی نوشته می‌شود:

$$\Phi_{Ilmn}(r) = R_{Ilm}(|r - r_I|)Y_{lm}\left(\frac{r - r_I}{|r - r_I|}\right) \quad (27.3)$$

اعداد کوانتومی تکانه زاویه‌ای هستند و اندیس n بیان می‌کند که می‌توان برای هر m تعداد اختیاری از توابع شعاعی بدون گره استفاده کرد که اوربیتال‌های ξ مرتبه بالاتر گفته می‌شود [۹۹]. شکل اوربیتال‌های پایه $R_{Ilm}(r)$ اختیاری است، اگرچه که در SIESTA، معمولاً تابع شعاعی شبه اتم در داخل جعبه کروی است که برای محدود کردن آن در داخل شعاع معین r_c یک دیوار پتانسیل نامحدود در r_c در نظر گرفته می‌شود. هرچه r_c کوچکتر باشد، توابع پایه با توابع موج اتمی، تفاوت بیشتری دارند. در عمل، اولین اوربیتال ξ (SD) توسط حل معادله کوهن-شم شعاعی برای اتم در انرژی کمی بالاتر بدست می‌آید:

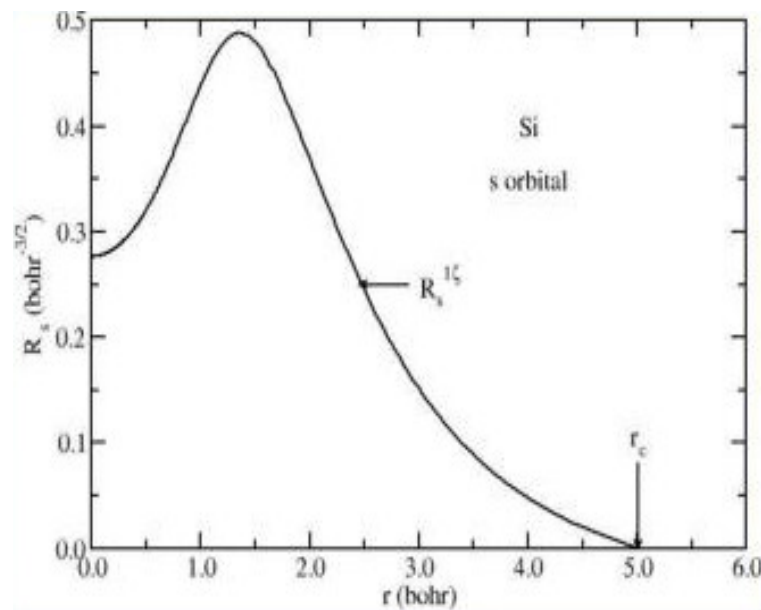
$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_l(r)\right] R_l(r) = (\epsilon_l + \delta\epsilon_l) R_l(r) \quad (28.3)$$

که $R_{Ilm}(r)$ ویژه توابع وابسته به تکانه زاویه‌ای شبه پتانسیل اتمی $V_l(r)$ با انرژی $(\epsilon_l + \delta\epsilon_l)$ هستند

و $R_{II_n}(r) = 0$. جابجایی انرژی $\delta\epsilon_l$ به گونه‌ای انتخاب می‌شود که اولین گره $R_{II_n}(r)$ در $r = r_c$ رخ می‌دهد. اوربیتال‌های ξ بالاتر وابستگی زاویه‌ای شبیه اولین اوربیتال ξ دارند اما قسمت شعاعی با استفاده از روش شکافت-ظریف^{۲۳} ساخته می‌شود [۱۰۱]. با این روش به ازای شعاع‌های بزرگتر از r_l^s ، تابع شعاعی دومین ξ یعنی $R_l^{\xi}(r)$ دنباله‌ای مشابه اولین ξ دارد و به ازای شعاع‌های کوچکتر از r_l^s به صورت یک تابع چند جمله‌ای است:

$$R_l^{\xi}(r) = \begin{cases} r^2(a_l - b_l r^2) & \text{if } r < r_l^s \\ R_l^{\xi}(r) & \text{if } r \geq r_l^s \end{cases} \quad (29.3)$$

که ثابت‌های a_l و b_l با استفاده از پیوستگی توابع موج و مشتقات آنها در r_l^s تعیین می‌شود. این اوربیتال‌ها را می‌توان با شامل کردن اوربیتال‌های پایه قطبیده غنی‌تر کرد. در نظر گرفتن



شکل ۲.۳: اوربیتال اتمی Si-3s به عنوان اوربیتال پایه $R_l^{\xi}(r)$ در SIESTA برای $r > r_c$ تابع پایه صفر می‌شود [۹۹].

اوربیتال‌های قطبیده به منظور در نظر گرفتن تغییر شکلی است که به علت ایجاد پیوند رخ می‌دهد. این اوربیتال‌ها با قطبیده کردن اوربیتال‌های پایه در حضور میدان الکتریکی بدست می‌آیند [۹۹].

۵.۳ از الکترونیک تا اسپینترونیک

ریچارد فاینمن^{۲۴} در سال ۱۹۵۹ درباره کنترل و اصلاح مواد ابعاد کوچک اشاره کرده است. بعد از آن، مفهوم فناوری نانو نه تنها در فیزیک بلکه در زمینه‌های دیگر مانند شیمی و زیست‌شناسی توسعه داده شده است. هنگامی که اندازه یک سیستم کوچکتر از ۱۰۰ نانومتر باشد، در این سیستم به جای مکانیک نیوتنی از مکانیک کوانتومی استفاده می‌شود و اثرات کوانتومی قابل توجهی مشاهده می‌گردد. با جستجوی عمیق‌تر در مکانیک کوانتومی دانشمندان به این نتیجه رسیدند که به جای کنترل بار الکتریکی می‌توانند اسپین الکترون را کنترل کنند و استفاده از این مفهوم در دستگاه‌های الکترونیکی منجر به رشته جدیدی به نام اسپینترونیک شد که امکان انواع جدیدی از دستگاه‌ها را فراهم کرد.

بیش از این در صنعت الکتریکی از درجه آزادی بار الکتریکی استفاده شده است، به عبارت دیگر دانشمندان بر روی این موضوع که بار الکتریکی توانایی ذخیره اطلاعات و کنترل دستگاه را دارد، تمرکز نموده‌اند. اما در اسپینترونیک، درجه آزادی اسپین الکترون برای کنترل دستگاه‌های مورد استفاده قرار می‌گیرد. در اینجا جریان اسپین بالا به طور جداگانه با جریان اسپین پایین در نظر گرفته می‌شود. در مقایسه با الکترونیک مرسوم، اسپینترونیک سرعت محاسبات را بالاتر و مصرف انرژی را کمتر می‌کند.

برای خواندن هارد دیسک از اتصالات تونل مغناطیسی^{۲۵} (MTJ) که از مواد فرومغناطیس فلزی ساخته شده است، استفاده می‌شود. یکی دیگر از دستگاه‌های اسپینترونیک که به طور گسترده از آن استفاده می‌شود، حافظه مقاومت مغناطیسی رندوم^{۲۶} (MRAM) است. به عبارت دیگر، زمانی که الکترون‌ها حرکت می‌کنند، جریان بار الکتریکی داریم و با توجه به جهت اسپین، الکترون‌ها به دو گروه تقسیم می‌شوند و بدین ترتیب می‌توان جریان بار را به جریان اسپین بالا و جریان اسپین پایین تقسیم نماییم.

یک منبع برای کاربرد بیشتر ابزارهای اسپینترونیک وجود میدان مغناطیسی برای تغییر دادن جهت اسپین است. با این حال، در پیشرفت‌های اخیر در دستگاه‌های اسپینترونیک از مواد

²⁴Richard Feynman

²⁵Magnetic tunnel junctions

²⁶Magneto resistive random-access memory

نیم‌هادی به جای مواد مغناطیسی استفاده می‌شود. بنابراین، برهم‌کنش اسپین-مدار منجر می‌شود که نیم‌هادی تنها از طریق میدان الکتریکی (بدون حضور میدان مغناطیسی) جهت اسپین را تغییر دهد. جذابیت زیاد به اسپینترونیک مبتنی بر نیم‌هادی‌ها برای تحقق بخشیدن به رایانه‌های کوانتومی است [۱۰۳].

۱.۵.۳ تاریخچه قطعات اسپینترونیک

هنگامی که مقاومت الکتریکی یک ماده تحت تأثیر یک میدان مغناطیسی خارجی تغییر کند، این خاصیت به عنوان مقاومت مغناطیسی ماده نامیده می‌شود. اولین پدیده شناخته شده که در آن مقاومت الکتریکی به وسیله جهت یک گشتاور مغناطیسی تغییر می‌یابد مقاومت مغناطیسی ناهمسان‌گرد^{۲۷} (AMR) نامیده شد که در سال ۱۸۷۵ توسط تامسون کشف گردید.

در سال ۱۹۷۳، برای اولین بار به طور تجربی پدیده تونل‌زنی اسپینی پلاریزه مورد مطالعه قرار گرفت [۱۰۴]. پنج سال بعد جولیره^{۲۸} پی برد که تعویض لایه‌های مغناطیسی از حالت با مغناطش موازی به پادموازی سبب افزایش مقاومت در برخی از مواردی است که از چندین لایه تشکیل شده‌اند. این خیلی قوی‌تر از اثر AMR بوده و مرسوم به مغناطو مقاومت تونلی^{۲۹} (TMR) می‌باشد. در ساختارهای TMR جریان تونلی متناسب است با حاصل ضرب چگالی حالت‌ها برای هر زیر نوار اسپینی و از این رو به جهت‌گیری نسبی مغناطش‌ها در هر دو لایه فرو مغناطیس FM وابسته است. چون این جهت‌گیری نسبی به پیشینه مغناطیسی وابسته است. یک ساختار TMR می‌تواند به عنوان حافظه بکار رود [۱۰۵].

مغناطو مقاومت غول‌آسا^{۳۰} (GMR) به طور مستقل توسط فرت^{۳۱} و همکارانش کشف شد و بدین ترتیب تحقیقات گسترده‌ای بر روی دستگاه‌های اسپینترونیک آغاز گردید [۱۰۶].

ساز و کارهای GMR به طور اساسی با TMR تفاوت دارد و به تفصیل در بخش‌های بعدی مورد بحث قرار می‌گیرد. بیش از این اولین نوک‌خوان (هارددیسک) برپایه GMR در سال ۱۹۹۷ تولید شد. برای ترکیب مفاهیم نیم‌رسانا و اسپینترونیک، تلاش‌های زیادی برای تزریق اسپین‌ها در یک

²⁷Anisotropic magnetoresistance

²⁸Julliere

²⁹Tunneling magnetoresistance

³⁰Giant magnetoresistance

³¹Fert

نیم‌رسانا انجام شد. داتا^{۳۲} و همکارانش در تزریق اسپین‌ها در نیم‌رسانا III-V و II-IV موفق شدند [۱۰۷]. اولین تزریق الکتریکی در توسط فیشر^{۳۳} و همکارانش نشان داده شد [۱۰۸]. یکی از منابع اصلی برای تزریق آشکارسازی اسپین در دستگاه‌های نیم‌رسانا اصطلاحاً عدم تطابق رسانایی بین جداکننده نیم‌رسانا و اتصالات FM فلزی است [۱۰۷].

۲.۵.۳ مقاومت مغناطیسی تونلی (TMR)

TMR از تفاوت چگالی حالت‌ها در E_f بین الکترون‌های اسپین بالا $N \uparrow (E_f)$ و اسپین پایین $N \downarrow (E_f)$ ناشی می‌شود. با پایستگی جهت اسپین در طول تونل‌زنی، الکترون‌ها می‌توانند فقط از یک زیر نوار اسپینی معین در اولین اتصال FM به همان زیر نوار اسپین در دومین FM تونل بزنند، که بصورت طرح‌وار در شکل ۳.۳ نمایش داده شده است. آهنگ تونل‌زنی با حاصل ضرب چگالی حالت‌های زیر نوار اسپین متناظر و از این رو با جهت‌گیری مغناطش نسبی اتصالات متناسب است. در نتیجه مقاومت در وضعیت P کمتر از وضعیت AP است (شکل ۳.۳). با فرض بقای اسپین، مقاومت مغناطیسی تونلی از تفاوت بین مقاومت وضعیت‌های P و AP بدست می‌آید:

$$TMR = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} = \frac{G_P - G_{AP}}{G_{AP}} = \frac{2P_1P_2}{1 - P_1P_2} \quad (30.3)$$

که در آن $R_P(AP)$ مقاومت در وضعیت $P(AP)$ ، $G_P(AP)$ رسانایی برای وضعیت $P(AP)$ ، $P_{1(2)}$ است. به عنوان قطبش اولین (دومین) اتصال FM با رابطه زیر داده می‌شود:

$$P_i = \frac{N_{i\uparrow}(E_F) - N_{i\downarrow}E_F}{N_{i\uparrow}(E_F) + N_{i\downarrow}E_F} \quad i = 1, 2 \quad (31.3)$$

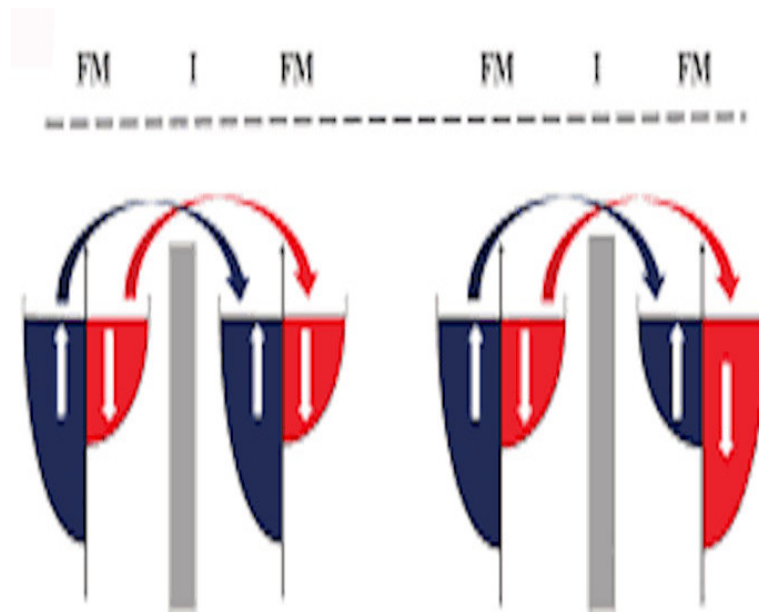
اگر چه مدل جولیره درک پایه‌ای خوبی می‌بخشد اما نمی‌تواند مشاهدات تجربی متعددی نظیر وابستگی دمایی، ولتاژ بایاس، ماده‌ای که سد تونلی از آن ساخته شده و همچنین ارتفاع و عرض سد را توضیح دهد. البته هنوز مدلی که همه این اثرات را ترکیب کند، وجود ندارد [۱۰۹]. مدل جولیره مستقل از اتصالات FM عمل می‌کند و فقط برای یک سد مربعی معتبر است. در دستگاه‌های واقعی، توابع موج حامل از هر دو اتصال FM هم‌پوشانی می‌کنند و یک ولتاژ بایاس محدود، سد غیر مربع شکلی را ایجاد می‌کند. اسلونزسکی^{۳۴} مدل جولیره را اصلاح کرد بطوری که نفوذپذیری هر دو

³²Datta

³³Fisher

³⁴Slonczewski

حامل را به حساب می‌آورد و این امر منجر به هم‌پوشانی توابع موج داخل سد می‌شود. اگرچه مدل اسلونیزسکی واقعی‌تر است اما توضیحی درمورد وابستگی ولتاژ و دما به TMR نمی‌دهد. TMR به اندازه کافی بزرگ، برای ساخت نوک خوان‌های هارد دیسک و حافظه‌های مغناطیسی مناسب می‌باشند.



شکل ۳.۳: نمایش یک دستگاه TMR که از دو ماده فرومغناطیس تشکیل شده است. مغناطش می‌تواند موازی P یا پادموازی AP باشند که به وسیله پیکان‌ها نشان داده شده است. پیکان خط آبی (خط قرمز) جریان اسپینی بالا (جریان اسپینی پایین) را نمایش می‌دهد [۱۰۹].

۶.۳ رسانایی کوانتومی بالستیک

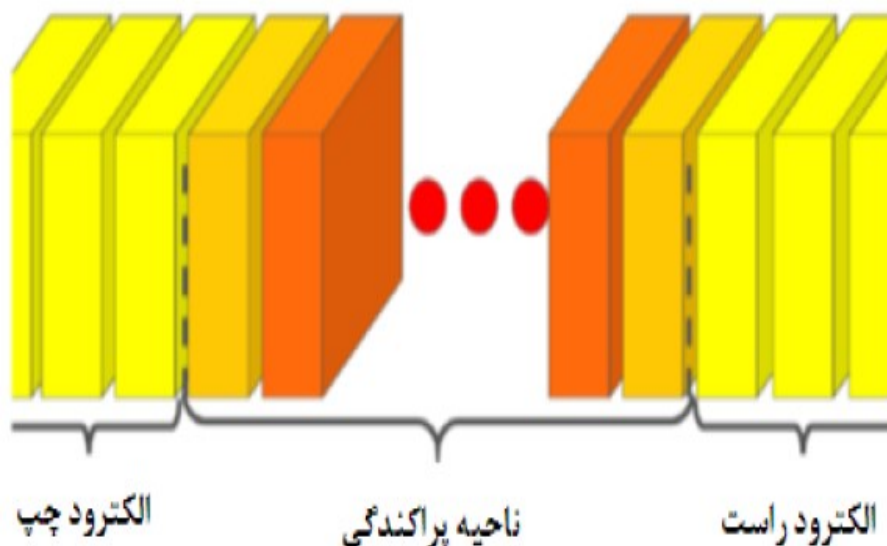
پدیده ترابرد الکترون در سیستم‌های با ابعاد محدود را می‌توان به دو قسمت تقسیم نمود. قسمت اول ترابرد پخشی است و زمانی که طول نانو سیم‌ها بسیار بزرگتر از مسیر آزاد میانگین بار هستند، رخ می‌دهد. به این صورت که حامل‌ها توسط عوامل متعدد زمانی که در طول نمونه هستند، پراکنده می‌شوند. زمانی که الکترون‌ها در طول نمونه بدون هیچ پراکندگی جابجا می‌شوند، ترابرد بالستیک رخ می‌دهد. بنابراین اتصال بین نمونه و مدار خارجی به طور عمده بر رسانش تأثیر می‌گذارد. ترابرد بالستیک در نمونه‌های کوچک که مسیر آزاد میانگین الکترون بزرگتر از

طول نمونه است، اتفاق می‌افتد. روش‌های قدیمی فیزیک کوانتومی نمی‌تواند بطور صحیح این سیستم‌ها را بررسی کنند، زیرا آنها همبستگی الکترون‌ها را در حالت پایدار (ایستا) قرار می‌دهند. روش تابع گرین غیرتعادلی^{۳۵} ($NEGF$)، به طور صحیحی چنین سیستم‌هایی را بررسی می‌کند. ویژگی‌های کلی روش $NEGF$ به صورت زیر می‌باشند:

- (۱) $NEGF$ تابع دو مختصه فضا-زمان می‌باشد. مقادیر چشمداشتی وابسته به زمان جریان‌ها، چگالی‌ها و انرژی کلی سیستم می‌تواند به روش $NEGF$ محاسبه شود.
- (۲) روش $NEGF$ در غیاب میدان خارجی به روش تابع گرین تعادلی EGF کاهش می‌یابد.
- (۳) روش $NEGF$ می‌تواند برای سیستم‌های گسترده و محدود استفاده شود.
- (۴) در روش $NEGF$ اثرات برهم‌کنش‌های الکترون-الکترون نیز در نظر گرفته شده است.

۱.۶.۳ سیستم و مدل

مدل طرح‌وار برای یک مولکول یا نمونه با طول کوتاه که بین دو الکتروود قرار دارند در شکل (۴.۳) نشان داده شده است. هر دو الکتروود نیمه نامتناهی و متناوب در دو طرف هستند.



شکل ۴.۳: مدل طرح‌وار سیستم محاسبات ترابرد [۱۰۳]

³⁵Non-equilibrium Greens function

بطور معمول ناحیه پراکندگی با مولکول یا نمونه با طول کوتاه و تعدادی از لایه‌های الکترودها، ساخته می‌شود. بنابراین برهم‌کنش بین الکترودها اجتناب ناپذیر می‌باشد. در این مدل، کل سیستم به سه قسمت تقسیم می‌شود، ناحیه پراکندگی که ساختاری متناهی است و الکترودها که ساختارهای نیمه نامتناهی و متناوب هستند. هامیلتونی کل سیستم شامل ترکیبی از هر دو منطقه پراکندگی و الکترودها می‌باشد، بنابراین داریم:

$$H = \begin{vmatrix} H_{LL} & H_{LC} & \circ \\ H_{LC}^+ & H_{CC} & H_{CR} \\ \circ & H_{CR}^+ & H_{RR} \end{vmatrix} \quad (۳۲.۳)$$

که در آن H_{CC} ، H_{LL} و H_{RR} به ترتیب هامیلتونی الکترودها چپ، ناحیه پراکندگی و الکترودها راست می‌باشد. عبارت‌های غیرقطری نیز جفت‌شدگی ناحیه پراکندگی با الکترودها را بیان می‌کنند. با توجه به تابع گرین در نمایش دیراک داریم [۱۰۳]:

$$[E - H]G(E) = 1 \quad (۳۳.۳)$$

با قرار دادن هامیلتونی در معادله فوق خواهیم داشت:

$$\begin{vmatrix} ES_{LL} - H_{LL} & ES_{LC} - H_{LC} & \circ \\ (ES_{LC} - H_{LC})^t & ES_{CC} - H_{CC} & ES_{CR} - H_{CR} \\ \circ & (ES_{CR} - H_{CR})^t & ES_{RR} - H_{RR} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} G_{LL} & G_{LC} & G_{LR} \\ G_{CL} & G_{CC} & G_{CL} \\ G_{RL} & G_{RC} & G_{RR} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} I_{LL} & \circ & \circ \\ \circ & I_{CC} & \circ \\ \circ & \circ & I_{RR} \end{vmatrix} \quad (۳۴.۳)$$

که در آن S و L به ترتیب ماتریس‌های هم‌پوشانی و یکانی می‌باشند. با حل سیستم معادله بالا، تابع گرین (G) بدست می‌آید. در این صورت داریم:

$$(ES_{LL} - H_{LL})G_{LL} + (ES_{LC} - H_{LC})G_{CL} = I_{LL} \quad (۳۵.۳)$$

$$(ES_{LL} - H_{LL})G_{LC} + (ES_{LC} - H_{LC})G_{CC} = \circ \quad (۳۶.۳)$$

$$(ES_{LL} - H_{LL})G_{LR} + (ES_{LC} - H_{LC})G_{CR} = \circ \quad (۳۷.۳)$$

$$(ES_{LL} - H_{LC})^t G_{LL} + (ES_{CC} - H_{CC})G_{CL} + (ES_{CR} - H_{CR})G_{RL} = 0 \quad (38.3)$$

$$(ES_{LC} - H_{LC})^t G_{LC} + (ES_{CC} - H_{CC})G_{CC} + (ES_{CR} - H_{CR})G_{RC} = ICC \quad (39.3)$$

$$(ES_{LC} - H_{LC})^t G_{LR} + (ES_{CC} - H_{CC})G_{CR} + (ES_{CR} - H_{CR})G_{RR} = 0 \quad (40.3)$$

$$(ES_{CR} - H_{CR})^t G_{CR} + (ES_{RR} - H_{RR})G_{RL} = 0 \quad (41.3)$$

$$(ES_{CR} - H_{CR})^t G_{CC} + (ES_{RR} - H_{RR})G_{RC} = 0 \quad (42.3)$$

$$(ES_{CR} - H_{CR})^t G_{CR} + (ES_{RR} - H_{RR})G_{RR} = I_{RR} \quad (43.3)$$

معادله ۳۴.۳ نتیجه می‌دهد:

$$(ES_{LL} - H_{LL})^t G_{LC} = -(ES_{LC} - H_{LC})G_{CC} \quad (44.3)$$

$$G_{LC} = -(ES_{LL} - H_{LL})^{-1}(ES_{LC} - H_{LC})G_{CC} \quad (45.3)$$

همچنین به طور مشابه از معادله ۴۰.۳ داریم:

$$(ES_{CR} - H_{CR})^t G_{CC} = -(ES_{RR} - H_{RR})G_{RC} \quad (46.3)$$

$$G_{RC} = -(ES_{RR} - H_{RR})^{-1}(ES_{CR} - H_{CR})^t G_{CC} \quad (47.3)$$

با استفاده از معادله ۴۳.۳ و ۴۴.۳ در ۳۷.۳ می‌توان نوشت:

$$\begin{aligned} & - (ES_{LC} - H_{LC})^t (ES_{LL} - H_{LL})^{-1} (ES_{LC} - H_{LC})G_{CC} + (ES_{CC} - H_{CC})G_{CC} \\ & - (ES_{CR} - H_{CR})(ES_{RR} - H_{RR})^{-1} (ES_{CR} - H_{CR})^t G_{CC} = ICC \end{aligned} \quad (48.3)$$

$$\begin{aligned} & - (ES_{CC} - H_{CC})(ES_{LC} - H_{LC})^t (ES_{LL} - H_{LL})^{-1} + (ES_{LC} - H_{LC}) \\ & - (ES_{CR} - H_{CR})(ES_{RR} - H_{RR})^{-1} (ES_{CR} - H_{CR})^t G_{CC} = ICC \end{aligned} \quad (49.3)$$

تا زمانی که ماتریس‌های S_{CR} و H_{CR} هرمیتی هستند، داریم:

$$(ES_{CR} - H_{CR}) = (ES_{CR} - H_{CR})^t \quad (50.3)$$

و با قراردادن معادله ۴۸.۳ در ۴۷.۳ به دست می‌آید:

$$\begin{aligned} & [(ES_{CC} - H_{CC})(ES_{LC} - H_{LC})^t(ES_{LL} - H_{LL})^{-1} + (ES_{LC} - H_{LC}) \\ & - (ES_{CR} - H_{CR})^t(ES_{RR} - H_{RR})^{-1}(ES_{CR} - H_{CR})]G_{CC} = I_{CC} \end{aligned} \quad (51.3)$$

همچنین معادله تابع گرین برای الکترودهای چپ و راست، به ترتیب به صورت زیر نوشته می‌شوند:

$$ES_{LL} - H_{LL} = I_{LL}(ES_{LL} - H_{LL})^{-1} = G_{LL}ES_{RR} - H_{RR} = I_{RR} \quad (52.3)$$

$$(ES_{RR} - H_{RR})^{-1} = G_{RR} \quad (53.3)$$

با قرار دادن معادلات ۵۰.۳ و ۵۱.۳ در معادله ۴۹.۳ داریم:

$$\begin{aligned} & (ES_{CC} - H_{CC}) - (ES_{LC} - H_{LC})^t G_{LL} (ES_{LC} - H_{LC}) \\ & (ES_{CR} - H_{CR})^t G_{RR} (ES_{CR} - H_{CR}) G_{CC} = I_{CC} \end{aligned} \quad (54.3)$$

از طرفی خودانرژی‌های چپ و راست به صورت زیر تعریف می‌گردند:

$$\sum_L = (ES_{LC} - H_{LC})^t G_{LL} + (ES_{LC} - H_{LC}) \quad (55.3)$$

$$\sum_R = (ES_{CR} - H_{CR})^t G_{RR} + (ES_{CR} - H_{CR}) \quad (56.3)$$

خودانرژی شامل اطلاعاتی در مورد حالت‌های در دسترس الکترودها در انرژی معین می‌باشند.

الکترون‌ها می‌توانند از ناحیه پراکندگی به این حالت‌های در دسترس راه یابند. با استفاده از

معادلات ۵۳.۳ و ۵۴.۳ در ۵۲.۳ نتیجه می‌گیریم:

$$[-\sum_L -sum_R(ES_{CC} - H_{CC})]G_{RR} = I_{CC} \quad (57.3)$$

بنابراین تابع گرین ناحیه پراکندگی به صورت زیر به دست می‌آید:

$$G_{CC} = (ES_{CC} - H_{CC})[H_{CC} + \sum_L - \sum_R]^{-1} \quad (58.3)$$

۲.۶.۳ محاسبه جریان

حالت‌های تراپرد الکترونی لانداور^{۳۶} بیان می‌کند که دو نوع حالت پراکندگی در ناحیه پراکندگی وجود دارد که از الکترودهای چپ و راست ناشی می‌شوند. حالت‌های پراکندگی الکترودهای چپ (راست) با انرژی کمتر از μ_L (μ_R) اشغال هستند. زمانی که ولتاژ وجود ندارد، پتانسیل‌های شیمیایی هر دو الکترودهای یکسان هستند. بنابراین مشارکت‌های هر دو الکترودهای یکدیگر را خنثی می‌کنند، که این منجر به جریان صفر می‌شود. اما هنگامی که در راستای اتصال ولتاژ بایاس غیر صفر به سیستم اعمال می‌گردد، دیگر حالت تعادل وجود نخواهد داشت که این شرایط منجر به جریان غیر صفر خواهد شد. بنابراین برای محاسبه جریان، روش خودسازگار مورد نیاز است، زیرا اشغال هر حالت پراکندگی می‌تواند متأثر از شرایط مرزی غیرتعادلی، شکل ۵.۳ باشد. با ولتاژ بایاس صفر ماتریس چگالی به صورت زیر به دست می‌آید:

$$\rho = \frac{1}{\sqrt{\pi i}} \int dE_i [G_{CC} \Gamma_L - G_{CC}^t f(E - \mu_L) + G_{CC} \Gamma_R G_{CC}^t f(E - \mu_R)] \quad (۵۹.۳)$$

که در آن $\Gamma_{L(R)}$ جفت‌شدگی بین الکترودها و ناحیه پراکندگی را نشان می‌دهد:

$$\Gamma_{L(R)} = i \left(\sum_{L(R)} - \sum_{L(R)}^t \right) \quad (۶۰.۳)$$

همچنین تابع گرین کوچک‌تر به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$G^< = -G_{CC} [f(E - \mu_L) \sum_L + f(E - \mu_R) \sum_R] G_{CC}^t \quad (۶۱.۳)$$

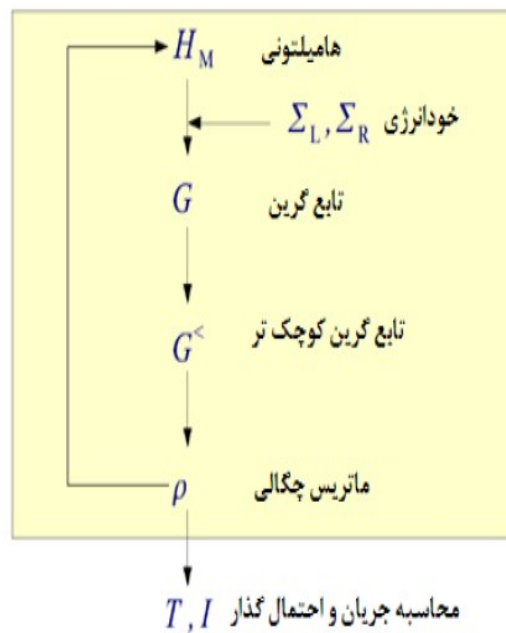
جایگذاری معادله ۵۹.۳ در ۵۷.۳ نتیجه می‌دهد:

$$\rho = \frac{1}{\sqrt{\pi i}} \int dE_i G^< \quad (۶۲.۳)$$

استفاده از ماتریس چگالی برای تولید چگالی حالت پایه جدید، منجر به محاسبه H_{CC} هامیلتونی می‌شود. بنابراین یک مرحله تکرار جدید با محاسبه تابع گرین جدید آغاز گردیده و تا زمانی که همگرایی به دست آید، ادامه می‌یابد و در نهایت به صورت زیر محاسبه می‌گردد:

$$I = \frac{e}{h} \int dE T(E) [f(E - \mu_L) f(E - \mu_R)] \quad (۶۳.۳)$$

³⁶Landauer



شکل ۵.۳: طرح NEGF+DFT شماتیک روش خودسازگار [۱۰۳]

$$I \sim \frac{e}{h} \int_{\mu_L}^{\mu_R} dE T(E) \quad (۶۴.۳)$$

که در آن $T(E)$ احتمال گذار الکترون‌های با انرژی E است. تابع گذار، مستقیماً از تابع گرین ناحیه پراکندگی محاسبه می‌شود:

$$T(E) = Tr \left| \sum_L G_{CC} \sum_R G_{CC}^t \right| \quad (۶۵.۳)$$

با ولتاژ بیاس غیر صفر، در معادلات چگالی و جریان داریم:

$$\rho^\sigma = \frac{1}{\sqrt{\pi i}} \int dE [G_{CC} \sum_L f(E, \mu_L) G_{CC}^t + G_{CC} \sum_R f(E, \mu_R) G_{CC}^t] \quad (۶۶.۳)$$

$$I^\sigma = \frac{1}{\sqrt{\pi i}} \int dE [Tr(\sum_L G_{CC} \sum_R G_{CC}^t)(f(E, \mu_L) - f(E, \mu_R))] \quad (۶۷.۳)$$

که در آن،

$$\mu_L = E_f + eV/2 \quad (۶۸.۳)$$

$$\mu_R = E_f - eV/2 \quad (۶۹.۳)$$

در اینجا E_f انرژی فرمی الکترودها و V ولتاژ بایاس اعمالی می‌باشد. در این مطالعه با استفاده از نظریه تابع چگالی در کد TRANSIESTA، خواص تراپردی و الکتريکی و اثر حضور اتم فلز واسطه بر روی ساختار مورد تحقیق قرار گرفته است. برای انرژی تبادل-همبستگی از تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) استفاده شده است. ثابت شبکه و مختصات تمام اتم‌ها تا نیروی وارد بر هر اتم کمتر از $10^{-4} eV/A$ و اهلیده شده‌اند. مشخصه‌های خواص تراپردی با استفاده از توابع گرین غیرتعادلی ($NEGF$) بدست آمده است که ماتریس هامیلتونی به روش نظریه تابعی چگالی تولید شده است.

فصل ۴

بررسی خواص الکترونی و مغناطیسی نانو صفحه و نانو روبان بوروفن

۱.۴ مقدمه

گرافن (نماینده مواد دوبعدی) نشان داد که کاهش ابعاد، سبب پدیده‌های فیزیکی و شیمیایی خارق العاده می‌شوند. پارامترها و مفاهیم فیزیکی مانند سرعت فرمی، فرمیون دیراک و تحرک پذیری این مواد مورد توجه محققان قرار گرفته است که الهام بخش تحقیقات اخیر می‌باشد [۱۱۰]. اما در مورد گرافن کنترل بار در صفحه دشوار است که آن به علت عدم وجود گاف در ساختار نواری و یا در MOS_2 کوچک بودن تحرک پذیری می‌باشد. همه این کمبودها باعث شد که دنیای علم به جستجوی نوع جدیدی از مواد دوبعدی بپردازد که از چنین مشکلاتی رهایی یابند و بتوانند عملکرد را بهبود ببخشند و در نهایت نوید بخش بزرگی برای برنامه‌های کاربردی نانو دستگاه‌ها بر پایه تحرک پذیری بالا برای نسل بعدی تکنولوژی باشند [۱۱۱].

بور به دلیل ویژگی‌هایی کاندید مناسبی برای رفع این مشکلات است از جمله پیکربندی الکتریکی $(2s^2 2p^1)$ ، پیوند قوی و بسیار پیچیده بین $B - B$ ، دارا بودن چندین پلی‌مورفیسیم، خواص فلزی ناهمسانگرد که متفاوت از گرافن با گاف انرژی صفر می‌باشد. این ویژگی‌ها قبل از سنتز بوروفن با استفاده از نظریه تابع چگالی پیش‌بینی شده بود [۱۱۲].

با سنتز تک لایه بور بر روی سطح نقره تحت شرایط خلا بسیار بالا، صفحه بوروفن به صورت تجربی آماده می‌گردد [۱۱۳]. همچنین محققان با هیدروژناسیون بوروفن ماده جدیدی به نام بوروفان معرفی کردند که به عنوان یک ماده دیراک مشابه با گرافن رفتار می‌کند [۱۱۴].

بوروفن نامزد مناسب برای سنسورهای گازی می‌باشد و این به علت بزرگی نسبت سطح به حجم آن و انتقال بار الکتریکی از گاز به سطح می‌باشد. همچنین می‌توان از بوروفن به عنوان یک آند برای باتری‌های یونی لیتیوم و سدیم استفاده کرد [۱۱۵].

بررسی خواص الکتریکی و مغناطیسی نانو روبان بوروفن با استفاده از نظریه تابع چگالی نشان داد که در لبه‌های روبان‌ها یک ناهمسانگردی اسپین وجود دارد که باعث تفاوت با نانو روبان‌های گرافن می‌شود. این ناهمسانگردی اسپین در بوروفن یک درجه آزادی در کاربردهای اسپینترونیک ایجاد می‌کند. در واقع قوی بودن پیوند بین اتم‌های بور باعث متفاوت بودن با سایر مواد دوبعدی می‌شود به طوری که تمام صفحه‌های بوروفن، فلزی یا فرومغناطیسی می‌باشند [۱۱۶]. علاوه بر این محققان برای بدست آوردن خواص مغناطیسی در بوروفن از ناخالصی استفاده می‌کنند. ناخالصی‌ها در بوروفن می‌تواند به صورت جذب و یا جایگزینی عناصر با یکدیگر باشد. قطبش بالای اسپین در بوروفن به جایگزینی برخی عناصر یا گروه‌های تابع، در آن حاصل می‌شود که این موضوع در حوزه اسپینترونیک دارای اهمیت بالایی است. داشتن مقدار کمی ناخالصی‌های فلزی در بوروفن برای استفاده در اسپینترونیک، سنسورها و کاربردهای نانوالکتریکی مورد بررسی قرار گرفته است.

اتم‌های عناصر واسطه از نظر داشتن خواص مغناطیسی ویژه، شناخته شده هستند. بنابراین ناخالصی فلزات واسطه به عنوان منبعی برای خاصیت مغناطیسی در بوروفن در نظر گرفته می‌شود. ناخالصی‌های فلزات واسطه، خواص نانو روبان گرافن را برای کاربردهای اسپینترونیکی تنظیم می‌نماید و این الهام بخش ما برای بررسی خواص الکترونی مربوط به نانو روبان و نانو صفحه‌های بوروفن آرایش یافته با اتم‌های عناصر واسطه در مکان‌های مختلف شده است.

نانو روبان‌های بوروفن با توجه به هندسه و شکل لبه‌های نانو روبان به دو دسته نانو روبان زیگزاگ

و نانو روبان آرمیچر تقسیم می‌شوند. اتم‌های بور در لبه نانو روبان می‌توانند با اتم هیدروژن، اکسیژن، نیتروژن و یا اتم‌ها و گروه‌های عاملی دیگر محدود^۱ شوند و یا به صورت محدود نشده باشند.

در این رساله خواص الکترونی و مغناطیسی نانو صفحه بوروفن و اثر اتم‌های واسطه بر روی آن مطالعه می‌گردد و همچنین خواص الکترونی و مغناطیسی و تراپردی را در نانو روبان‌های بوروفن زیگزاگ که با اتم‌های هیدروژن و نیتروژن محدود شده‌اند، بررسی خواهند شد.

۲.۴ بهینه‌سازی پارامترها

قبل از انجام محاسبات به منظور افزایش دقت، کاهش در امر محاسبات و افزایش سرعت همگرایی، پارامتر بردار شبکه‌بندی (که تعداد نقاط در فضای وارون را مشخص می‌کند) را بهینه می‌کنیم.

۱.۲.۴ بردار شبکه و تعداد نقاط k در فضای وارون

در یک جامد تناوبی نامحدود، تعداد اتم‌ها و در نتیجه تعداد الکترون‌ها بسیار زیاد است. از آنجا که توابع موج تک ذره‌ای روی جامد گسترده‌اند، باید برای محاسبه کمیت‌هایی مثل چگالی بار $n(r)$ در نقطه r ، تعداد زیادی توابع موج که به صورت محدود در فضا گسترده شده‌اند، محاسبه شوند. با استفاده از قضیه بلاخ^۲، می‌توانیم مسئله محاسبه $10^{23} \sim Ne$ تعداد تابع موج تک ذره‌ای $\psi_i(r)$ را به مسئله $\psi_{nk}(r)$ در منطقه اول بریلوئن^۳ و برای تعداد محدودی نوار کاهش دهیم.

$$\psi_n(k, r + R) = \psi_n(k, r)e^{ik \cdot R} \quad (1.4)$$

چون توابع موج نقاط k که نزدیک هم هستند، بسیار مشابه‌اند. انتگرال‌گیری روی همه نقاط k را با جمع روی مجموعه ناپیوسته‌ای از نقاط k تقریب می‌زنیم. اصولاً باید توابع موج برای تمام نقاط k در منطقه اول بریلوئن را بدانیم، اما کافی است توابع موج در تعداد محدودی از این نقاط را داشته باشیم. برای انتگرال‌گیری روی این نقاط، باید فضای وارون را شبکه‌بندی نماییم.

روش‌های متعددی برای ایجاد شبکه نقاط k بیان شده است. روشی که در کد *SIESTA* از آن

¹Passivated

²Bloch theorem

³Brilliant

بهره می‌بریم روش منخارست پک^۴ می‌باشد. شبکه‌بندی در راستاهای آزادی و دوره‌ای ساختار انجام می‌پذیرد که در حالت کلی به صورت $N \times M \times K$ می‌باشد.

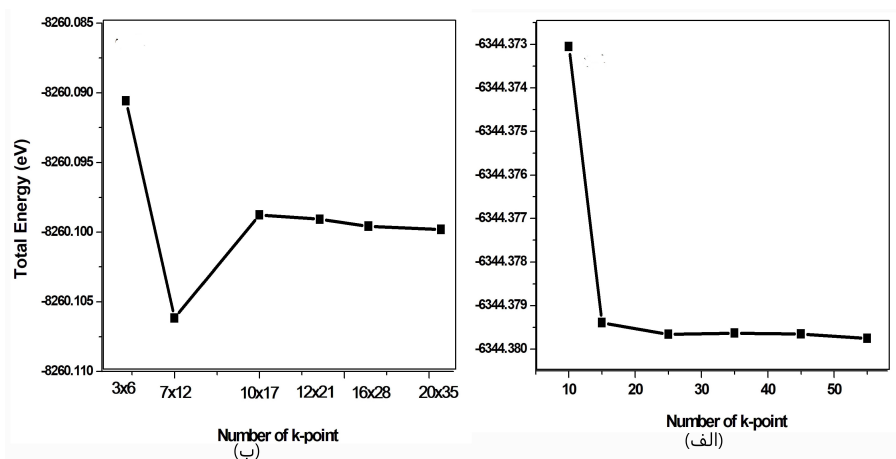
به منظور شبکه‌بندی فضای وارون در راستاهای مختلف این پارامترها اعداد صحیح $(N, M, K \neq 0)$ می‌باشند. برای سیستم‌هایی با سه درجه آزادی مثل سیستم کپه‌ای که بردارهای شبکه یکسان $(a = b = c)$ دارند به صورت $(N \times N \times N)$ است و برای شبکه‌های دوبعدی مثل صفحه بوروفن با دو درجه آزادی در راستای a, b و درجه محدودیت در راستای c به صورت $N \times N \times 1$ می‌باشد. برای ساختارهای یک‌بعدی و شبه یک‌بعدی همانند نانو لوله‌ها، نانو سیم‌ها با درجه آزادی در راستای c به صورت $1 \times 1 \times N$ هستند و برای ساختارهایی با سه درجه محدودیت در سه راستای a, b, c همانند ملکول به صورت $1 \times 1 \times 1$ می‌باشند که این نقطه Γ در منطقه بریلوئن می‌باشد. هرچه سلول و ساختار مورد بررسی ما ابعاد بزرگتری در فضای حقیقی داشته باشد، فضای وارون آن (منطقه بریلوئن) ابعاد کوچکتری خواهد داشت و برعکس. بنابراین هرچه فضای وارون کوچکتر شود به تعداد مش‌بندی و نقاط k کمتری در منطقه بریلوئن نیازمندیم.

از آنجا که ساختارهای مورد بررسی نانو صفحه و نانو روبان بوروفن می‌باشند که به ترتیب ساختارهای دوبعدی و تک‌بعدی هستند، شرایط مرزی دوره‌ای به گونه‌ای انتخاب می‌شود که در نانو صفحه در راستای z و در نانو روبان در راستای x و y به اندازه ۱۵ آنگستروم خلا داشته باشند، تا از برهم‌کنش در این راستاها جلوگیری شود. نانو صفحه در راستای x, y و نانو روبان در راستای z ساختار رفتار دوره‌ای در نظر گرفته می‌شود و مش‌بندی به ترتیب به صورت $1 \times 1 \times K$ و $N \times M \times 1$ انتخاب می‌شود. برای تعیین تعداد نقاط، مقدار M, K, N را تغییر می‌دهیم و انرژی کل را محاسبه می‌کنیم. با توجه به شکل ۱۰۴ (الف) می‌بینیم برای نانو صفحه بوروفن پس از مقدار $1 \times 17 \times 10$ ، و برای نانو روبان $ZBNR$ پس از مقدار $1 \times 1 \times 35$ ، مقادیر انرژی کل ثابت است (شکل ۱۰۴ (ب)). این دو مقادیر را به عنوان مقادیر بهینه انتخاب می‌نماییم.

۲.۲.۴ مجموعه پایه‌ها

یکی دیگر از کمیت‌هایی که باعث افزایش دقت محاسبات می‌شود انتخاب یک پایه مناسب برای اوربیتال‌های اتم‌های تشکیل دهنده مورد بررسی می‌باشد. همان طور که در فصل سوم اشاره شد

⁴Monkhorst-Pack



شکل ۱.۴: نمودار k -point برای (الف) نانو روبان بوروفن (ب) نانو صفحه بوروفن

کد محاسباتی *SIESTA*، توابع موج تک‌ذره‌ای کوهن-شم را بر حسب ترکیب خطی از پایه‌های اوربیتال‌های اتمی بسط می‌دهد. اوربیتال‌های اتمی را می‌توان به صورت حاصل ضرب تابع شعاعی در هماهنگ‌های کروی در نظر گرفت. دقت محاسبات، وابسته به شکل و اندازه این پایه‌ها می‌باشد. در این رساله جهت بررسی خواص الکترونی، مغناطیسی و تراپردی از مجموعه پایه *DZP* استفاده شده است.

۳.۴ بهینه‌سازی ساختار

پس از بهینه‌سازی پارامترهای مورد نیاز برای انجام محاسبات، پیش از بررسی خواص الکترونی لازم است ساختار و موقعیت اتم‌ها بهینه شوند. این کار توسط رهیافت دینامیک مولکولی (*MD*) انجام می‌گیرد. این رهیافت به مطالعه دینامیک یونی و نیروهای بین اتمی می‌پردازد. در انجام محاسبات از روش شیب همیوگ^۵ (*CG*) استفاده شده است که توسط آن موقعیت اتم‌ها پیوسته تغییر می‌کند و در وضعیت‌های متفاوت، اتم‌ها و یون‌ها کمینه می‌شود. دقت نیروی بین اتمی و بیشینه تغییرات آن به عنوان پارامتر ورودی تعریف می‌گردند. در جدول ۱.۴ مهم‌ترین پارامترهای ورودی برای انجام محاسبات آورده شده‌اند.

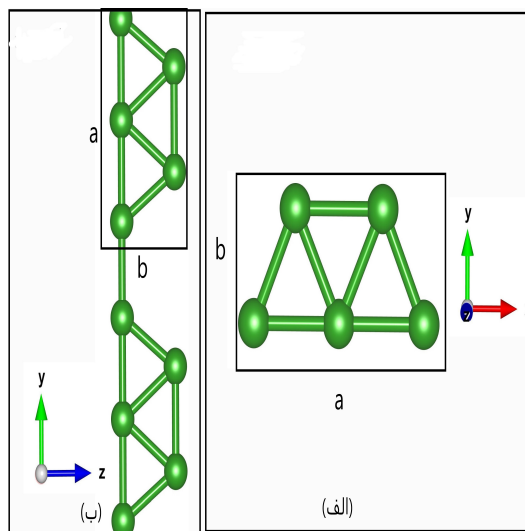
⁵Conjugate gradients

جدول ۱.۴: پارامترهای ورودی محاسبات برای نانو روبان و نانو صفحه بوروفن

همگرایی نیرو (eV/A)	مجموعه پایه	انرژی قطع Ry	تقریب همبستگی-تبادلی
۰/۰۱	DZP	۳۰۰	GGA (PBE)

۱.۳.۴ بررسی ساختارهای مورد مطالعه

در این رساله ما به بررسی خواص نانو صفحه و نانو روبان بوروفن می‌پردازیم. شکل ۲.۴ (الف) سلول واحد نانو صفحه را نشان می‌دهد. سلول واحد نانو صفحه بوروفن دارای ۵ اتم می‌باشد و ثابت‌های شبکه آن بعد از بهینه سازی $a = 5.08 \text{ \AA}$ ، $b = 2.04 \text{ \AA}$ است که با نتایج قبلی مطابقت دارد [۱۱۷]. سلول واحد نانو روبان بوروفن زیگزاگ در شکل ۲.۴ (ب) نشان داده شده است و دارای ۱۰ اتم می‌باشد.



شکل ۲.۴: ساختار سلول واحد (الف) نانو صفحه بوروفن و (ب) نانو روبان

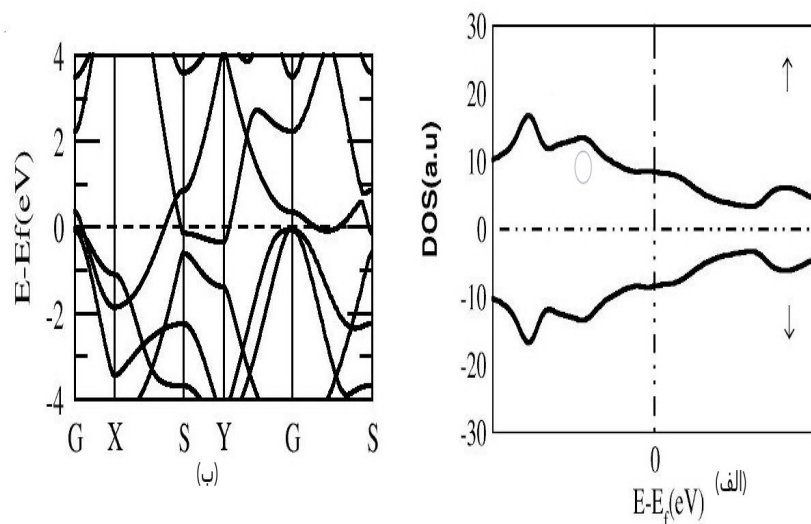
۴.۴ بررسی خواص الکترونی و مغناطیسی نانو صفحه و

نانو روبان خالص

برای بررسی خواص الکترونی و مغناطیسی نانو صفحه و نانو روبان بوروفن، ابتدا ساختارها را بهینه می‌کنیم و سپس با به دست آوردن پارامترهای بهینه شده مانند موقعیت اتم‌ها و ثابت‌های شبکه به بررسی خواص الکترونی و مغناطیسی ساختار می‌پردازیم. در قسمت خواص الکترونی، ساختار نواری و چگالی حالت‌های کلی (DOS) را بررسی می‌کنیم و در قسمت خواص مغناطیسی، چگالی‌های قطبیده و گشتاور مغناطیسی ساختار مطالعه می‌شود.

۱.۴.۴ بررسی خواص الکترونی و مغناطیسی نانو صفحه

ساختار نواری یعنی ترازهایی از انرژی که الکترون می‌تواند در آنها حضور داشته باشد. ساختار نواری و چگالی حالت نانو صفحه بوروفن را در نقاط با تقارن بالا در ناحیه بریلوئن در شکل ۳.۴ مشاهده می‌کنید. نقطه X دارای مختصات $(\frac{1}{a}, 0, 0)$ ، نقطه S دارای مختصات $(\frac{1}{a}, \frac{1}{b}, 0)$ ، نقطه Γ دارای مختصات $(0, 0, 0)$ و نقطه Y دارای مختصات $(0, \frac{1}{b}, 0)$ می‌باشد. ساختار نواری به وضوح



شکل ۳.۴: (الف) چگالی حالت نانو صفحه (ب) ساختار نواری سلول واحد بوروفن

نشان می‌دهد که بوروفن مورد بررسی یک فلز همسانگرد است زیرا نوارها در مسیرهای مختلف

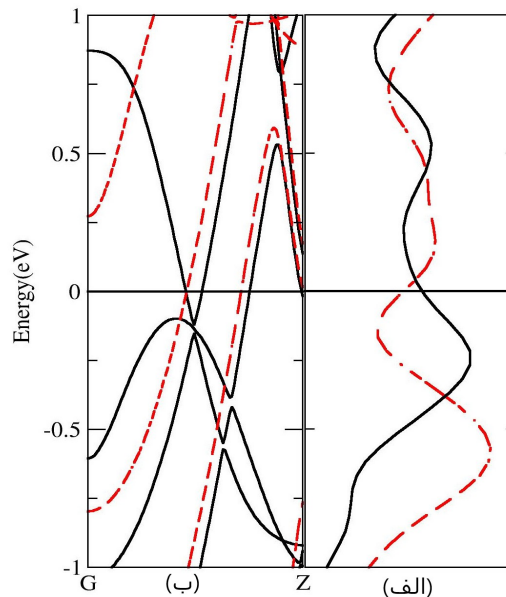
تراز فرمی را قطع کرده‌اند. علاوه بر این، مخروط دیراک در انرژی 0.5eV مشاهده می‌شود و نزدیک به نقطه S قرار گرفته است. به تازگی در آزمایش انجام شده وجود مخروط دیراک روی این ساختار تایید گردیده است [۱۱۶]. همچنین از آنجا که تعداد حالت‌های الکترونی در یک نوار الکتریکی (رسانش یا ظرفیت) بسیار زیاد است، برای بیان تعداد این حالت‌ها از مفهوم چگالی حالت استفاده می‌کنیم. در واقع چگالی حالتها، تعداد حالت‌هایی است که در انرژی خاصی وجود دارد. در نمودار ساختار نواری هر جا که تعداد نوارهای زیادتری وجود داشته باشد، در نمودار چگالی حالت (DOS)، تعداد حالت بیشتری را مشاهده می‌کنیم. در واقع در نمودار DOS رسم شده، محل قله‌ها مربوط به انرژی‌هایی می‌باشد که تعداد نوارهای بیشتری در آن وجود دارد. همان گونه که پیداست تعداد حالت‌های ناشی از اوربیتال p خیلی بیشتر از اوربیتال s است، چون اتم بور دارای ۵ الکترون می‌باشد ($2s^2 2p^1$)، و اوربیتال p آن خالی است و الکترون‌ها در آن آزادی حرکت دارند. فلز بودن ساختار با توجه به صفر نشدن چگالی حالت‌ها در تراز فرمی (انرژی صفر) تایید می‌گردد [۱۱۶]. همچنین چگالی حالت‌ها برای اسپین بالا با چگالی حالت‌ها برای اسپین پایین بر هم منطبق هستند، بنابراین نانو صفحه بوروفن خاصیت مغناطیسی ندارد.

۲.۴.۴ بررسی خواص الکترونی و مغناطیسی نانو روبان

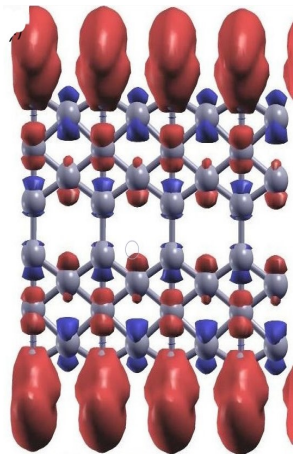
نکته مهم برای محاسبه ساختار نواری بعد از انجام محاسبات خودسازگار، انتخاب مسیر مناسب انتگرال‌گیری در فضای وارون در منطقه بریلوئن می‌باشد. از آنجا که نانو روبان، دارای ساختار یک‌بعدی در راستای محور Z می‌باشد، مسیر انتگرال‌گیری در فضای وارون برای محاسبه ساختار نواری از $\Gamma(0, 0, 0)$ به $Z(0, 0, \frac{1}{2})$ صورت گرفته است که مختصات نقاط بر حسب بردارهای شبکه وارون معین می‌شوند. شکل ۴.۴ ساختار نواری نانو روبان زیگراگ بوروفن را نشان می‌دهد. خطوط تیره و قرمز رنگ به ترتیب نشان دهنده نوارهای اسپین بالا و پایین می‌باشد. ساختار نواری، فلزی بودن نانو روبان را بیان می‌کند. از طرفی نوارهای اسپین بالا و پایین غیر منطبق می‌باشند که گویای خاصیت مغناطیسی نانو روبان است. برای بررسی بیشتر خواص مغناطیسی نانو روبان بوروفن، نمودار چگالی اسپین^۶ را رسم کرده‌ایم (شکل ۵.۴). همان طور که مشاهده می‌شود تراکم چگالی اسپین‌های بالا در دو لبه نانو روبان بیشتر می‌باشد. بنابراین این لبه‌ها خواص

^۶Spin density

مغناطیسی را در نانو روبان ایجاد می‌کنند، و دلیل آن وجود پیوندهای آویزان می‌باشد.



شکل ۴.۴: (الف) چگالی حالت (ب) ساختار نواری نانو روبان بوروفن

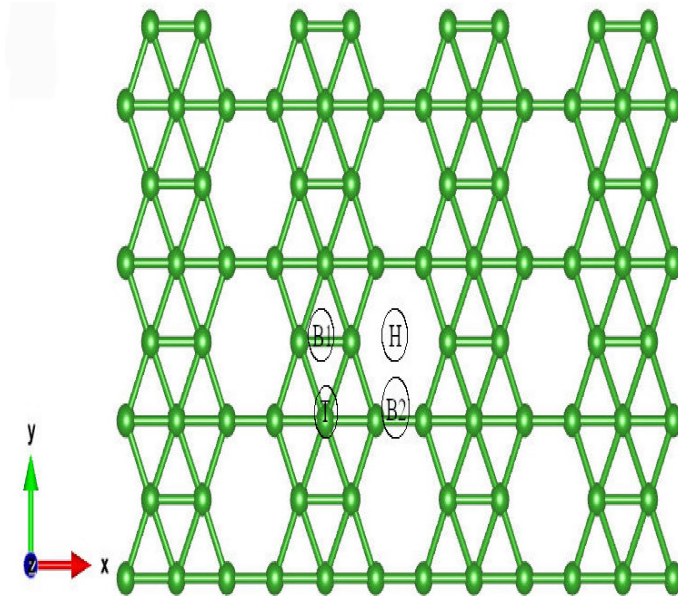


شکل ۵.۴: چگالی اسپین نانو روبان بوروفن

۵.۴ اثر جذب عناصر واسطه بر روی نانو صفحه بوروفن

برای بررسی اثر جذب اتم‌های واسطه بر روی خواص الکترونی و مغناطیسی نانو صفحه بوروفن، ابتدا به طراحی نانو صفحه بوروفن می‌پردازیم. در این پژوهش ما یک نانو صفحه بوروفن که دارای

۸۰ اتم بور می‌باشد را در نظر گرفتیم (شکل ۶.۴). در این حالت، فاصله بین اتم‌های واسطه بعد از جذب به اندازه‌ای می‌باشد که این اتم‌ها با هم برهم‌کنشی ندارند و در واقع اثر جذب یک اتم واسطه را بر روی یک نانو صفحه بوروفن بررسی می‌کنیم.



شکل ۶.۴: ابر سلول نانوصفحه بوروفن و موقعیت‌های جذب





۱.۵.۴ مدل‌سازی جذب فیزیکی

پس از انتخاب ابر سلول نانو صفحه بوروفن و بررسی خواص ساختاری و الکترونی آن، به مدل‌سازی و بررسی جذب اتم‌های واسطه روی این نانو صفحه می‌پردازیم. در این پژوهش اتم‌های واسطه در جدول ۲.۴ معرفی شده است.

برای مدل‌سازی جذب اتم‌های واسطه روی نانو صفحه مورد نظر، از نرم افزار *ATK* استفاده شده است. به این صورت که نانو صفحه مورد نظر را همراه با اتم مورد نظر داخل محیط نرم افزار قرار می‌دهیم. نانو صفحه از نظر موقعیت اتم‌ها ثابت در نظر گرفته می‌شود و اتم را به سطح نانو صفحه نزدیک می‌کنیم. با توجه به تقارن نانو صفحه، چهار موقعیت برای جذب اتم‌ها وجود دارد. این موقعیت‌ها در شکل ۶.۴ مشخص شده است. این موقعیت‌ها به ترتیب بین دو پیوند اتم بور B_1 ، B_2 مرکز شش ضلعی H و در بالای اتم بور T می‌باشد.

حال برای یافتن بهترین موقعیت جذب، اتم‌های واسطه را به هر کدام از مکان‌های مشخص شده در

جدول ۲.۴: معرفی اتم‌های تشکیل دهنده ساختارها در این پژوهش

نام اتم	Mn	Fe	Co	Ni
شکل و رنگ				

شکل ۶.۴ نزدیک نموده و سپس انرژی جذب را محاسبه می‌کنیم. انرژی جذب بهینه (منفی‌ترین انرژی) نشان دهنده بهترین موقعیت جذب برای اتم‌های واسطه می‌باشد. برای به دست آوردن انرژی جذب باید انرژی اتم و سطح مورد نظر را قبل از جذب به صورت مجزا محاسبه کرد و از مقدار انرژی کل مجموعه اتم و سطح کم کنیم تا مقدار انرژی جذب به دست آید. فرمول محاسبه انرژی جذب در معادله ۲.۴ بیان شده است [۱۱۸]:

$$E_{ad} = E_{TM/borophene} - E_{borophene} - E_{TM} \quad (2.4)$$

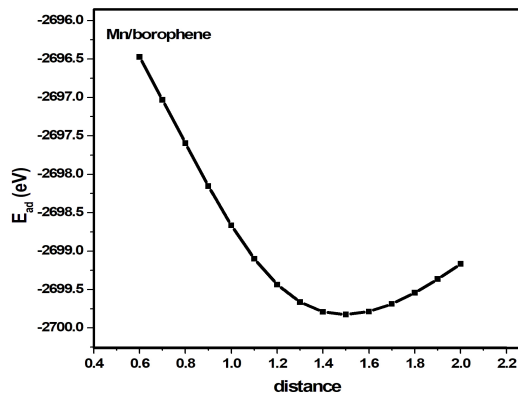
در رابطه بالا E_{ad} انرژی جذب، انرژی کل نانو صفحه و اتم جذب شده بر روی آن $E_{TM/borophene}$ ، انرژی کل نانو صفحه به تنهایی $E_{borophene}$ و انرژی اتم تنها در غیاب نانو صفحه E_{TM} می‌باشد. در جدول ۳.۴ مقادیر انرژی جذب برای اتم‌های مورد مطالعه در موقعیت‌های متفاوت و همچنین فاصله بین اتم واسطه و نانو صفحه بعد از واهلش درج شده است. مقادیر انرژی جذب نشان می‌دهد که موقعیت مرکز شش ضلعی (موقعیت H) دارای کمینه انرژی است و بهترین موقعیت برای جذب اتم‌ها می‌باشد، این نتیجه با نتایج کارهای قبلی مطابقت می‌کند [۱۱۸].

حال برای یافتن بهترین فاصله تعادلی جذب، لازم است پس از این که اتم‌ها را در موقعیت مورد نظر قرار دادیم، فاصله آن را ۵/۰ آنگستروم در نظر بگیریم و سپس در هر مرحله ۱/۰ آنگستروم اتم را دورتر می‌کنیم و این کار را تا ۲ آنگستروم ادامه می‌دهیم. پس از این که تمامی حالت‌ها و فاصله‌ها را شبیه‌سازی کردیم، برای یافتن انرژی جذب و پایدارترین پیکربندی، همه حالت‌های ساخته شده را بهینه نماییم. پس از بهینه‌سازی همه حالت‌ها، برای به دست آوردن پایدارترین فاصله تعادلی اتم‌های مورد مطالعه در موقعیت شش ضلعی H باید انرژی جذب اتم مورد نظر را

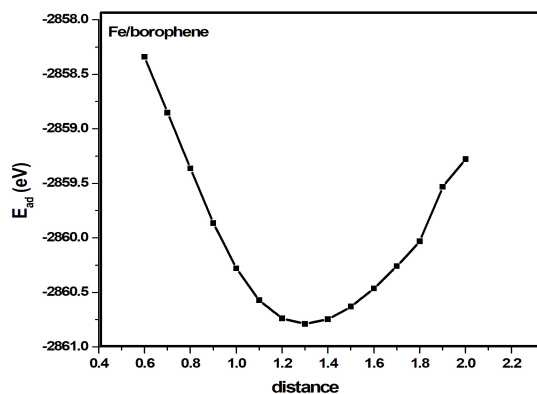
جدول ۳.۴: انرژی جذب ($E_{ad}eV$)، فاصله بین اتم واسطه و نانو صفحه (d (Å))

Ni	Co	Fe	Mn	
-۳/۴۵	-۳/۵۶	-۳/۱۳	-۳/۰۳	$E_{ad,T}$
-۳/۵۶	-۲/۳۵	-۲/۸۵	-۲/۱۷	$E_{ad,B1}$
-۳/۴۴	-۳/۰۵	-۲/۰۶	-۲/۰۸	$E_{ad,B2}$
-۴/۰۶	-۴/۹۱	-۳/۵۸	-۳/۲۸	$E_{ad,H}$
۱/۹۲	۲/۲۱	۲/۱۲	۲/۱۴	$d_{ad,T}$
۱/۸۲	۲/۰۶	۲/۰۵	۱/۸۸	$d_{ad,B1}$
۲/۰۴	۱/۹۸	۱/۹۵	۱/۵۸	$d_{ad,B2}$
۱/۳۴	۱/۱۵	۱/۱۲	۱/۳۹	$d_{ad,H}$

نسبت به سطحی که روی آن قرار گرفته است، به دست آوریم. کمترین مقدار انرژی جذب نشان دهنده پایدارترین موقعیت جذب می باشد. همان طور که طبیعت همواره به سمت پایدارترین حالت یعنی کمترین مقدار انرژی میل می کند. در شکل های ۷.۴ - ۱۰.۴ نمودارهای انرژی جذب بر حسب فاصله برای اتم های مورد مطالعه نشان داده شده است. نقاط مینیمم این نمودارها بهترین فاصله تعادلی جذب را نشان می دهند. بهترین فاصله جذب برای هر اتم مورد مطالعه در جدول ۳.۴ به صورت پر رنگ مشخص شده است.



شکل ۷.۴: انرژی جذب ساختار *Mn/borophene* بر حسب فاصله

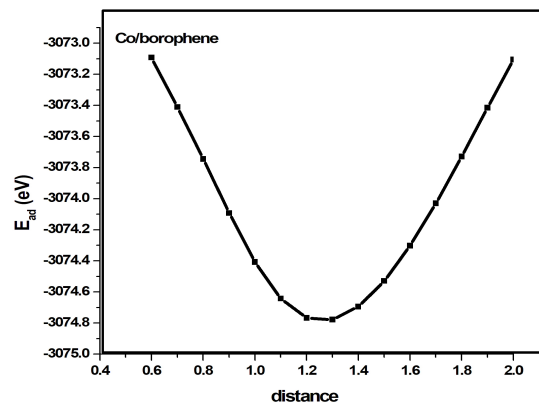


شکل ۸.۴: انرژی جذب ساختار *Fe/borophene* بر حسب فاصله

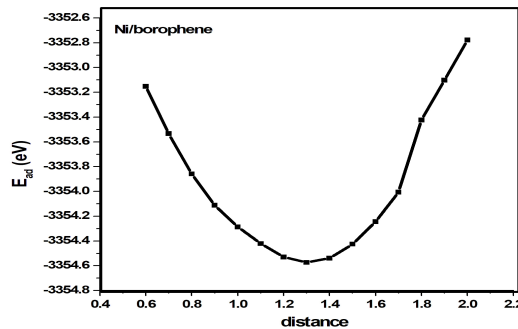
۲.۵.۴ خواص الکترونی و مغناطیسی پس از جذب

پس از پیدا کردن بهترین نقطه جذب، ابتدا باید کل ساختار (TM/borophene) را واهلش نموده و سپس به مطالعه خواص الکترونی و مغناطیسی ساختار در این مکان پرداخت. برای بررسی خواص الکترونی و مغناطیسی ساختار بوروفن بعد از جذب، نمودار چگالی حالتها را مطالعه می‌کنیم.

شکل ۱۱.۴ چگالی حالت اسپین پلاریزه ساختار بوروفن پس از جذب (منحنی مشکی)، اتم واسطه جذب شده (منحنی قرمز) و اتم واسطه آزاد (سبز) را نشان می‌دهد. با توجه به چگالی حالتها، همه ساختارهای بوروفن پس از جذب با اتم واسطه رفتار فلزی از خود نشان می‌دهند. چگالی



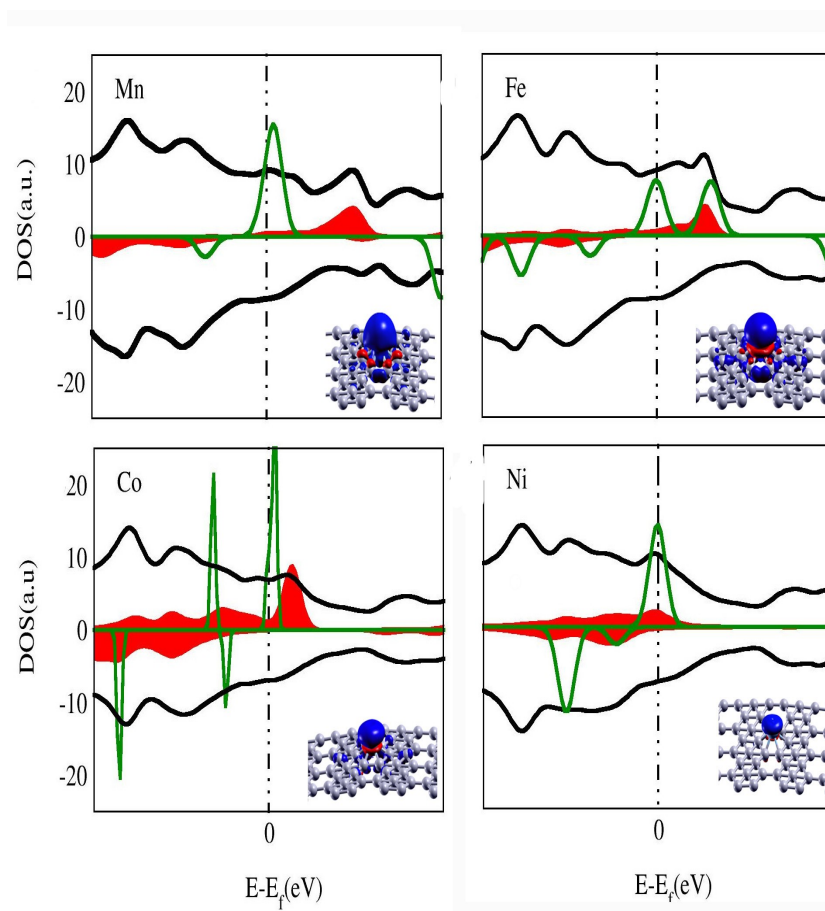
شکل ۹.۴: انرژی جذب ساختار *Co/borophene* بر حسب فاصله



شکل ۱۰.۴: انرژی جذب ساختار *Ni/borophene* بر حسب فاصله

حالت‌های اسپین بالا و پایین نامتقارن می‌باشند که نشان دهنده خاصیت مغناطیسی نانو صفحه بوروفن بعد از جذب است. جدایی اسپین‌های بالا و پایین در اتم‌های واسطه بیشتر از اتم بور است. در نتیجه اتم‌های واسطه نقش اصلی در ایجاد خاصیت مغناطیسی پس از جذب را دارند. شکل ۱۱.۴ نشان می‌دهد که قله اصلی چگالی حالت‌های اتم جذب شده با پر شدن اوربیتال $3d$ به سمت سطح فرمی حرکت می‌کند. با مقایسه چگالی حالت‌های اتم واسطه بعد از جذب (قرمز) و اتم واسطه آزاد (سبز) در می‌یابیم، چگالی حالت‌های اتم واسطه بعد از جذب کاهش می‌یابد و به سمت تراز فرمی حرکت می‌کند. بنابراین انتقال بار از اتم واسطه به نانو صفحه بوروفن است. محاسبات چگالی اسپین نشان می‌دهد که اطراف اتم‌های جاذب، ویژگی‌های مغناطیسی وجود دارد. بیشترین و کمترین حجم صفحه همگن^۷ به ترتیب برای ساختارهای *Mn/borophene* و

Ni/borophene است. این نتایج با نتایج بدست آمده گشتاور مغناطیسی مطابقت دارد. بطوری که حداکثر و حداقل اندازه گشتاور مغناطیسی به ترتیب برای اتمهای Mn و Ni است. برای یک اتم تنها، گشتاور مغناطیسی تعداد الکترونهای جفت نشده در اوربیتال ظرفیت است. هیبریداسیون بین اوربیتالهای $3d$ ، $4s$ اتم جاذب رخ می دهد و سبب انتقال بار از اوربیتال $3d$ به $4s$ می شود. این عوامل باعث کاهش گشتاور مغناطیسی اتم واسطه بعد از جذب بر روی نانو صفحه بوروفن می شوند. جدول ۴.۴ گشتاور مغناطیسی اتم جاذب، نانو صفحه بعد از جذب و بارانتقالی را نشان می دهد.



شکل ۱۱.۴: چگالی حالت اسپین پلاریزه ساختار TM/borophene (مشکی) اتم واسطه جاذب (قرمز)، اتم واسطه خالص (سبز). شکل داخل، چگالی اسپین را در اطراف اتم واسطه نشان می دهد.

در این قسمت انتقال الکترون بین اتم جاذب و نانو صفحه را به دو روش هیرشفلد^۸ و کیفی بررسی

⁸Hirshfeld

جدول ۴.۴: گشتاور مغناطیسی اتم واسطه (μ_A)، گشتاور مغناطیسی ساختار TM/borohene (μ) و میزان بار انتقالی ($\Delta q(e)$) پس از جذب اتم‌های واسطه بر روی نانو صفحه

Ni	Co	Fe	Mn	
۰/۶۲	۱/۹۵	۲/۸۷	۴/۱۵	μ_A
۰/۰۶۳	۲/۵۷	۳/۵۹	۴/۳۸	μ
۰/۲۲	۰/۲۴	۰/۱۲	۰/۲۱	$\Delta q(e)$

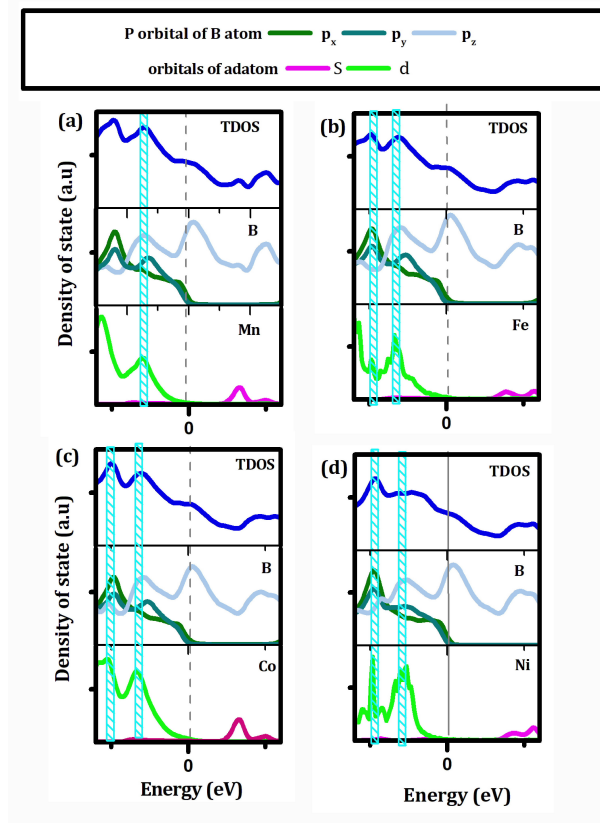
می‌کنیم. در محاسبات سیستا مقدار هیرشفلید Δq اندازه بار خالص اتم را نشان می‌دهد. مقادیر مثبت و منفی این کمیت برای یک اتم به ترتیب بیانگر کمبود و افزایش الکترون آن نسبت حالت اتم آزاد می‌باشد.

نتایج جدول ۴.۴ نشان می‌دهد که انتقال الکترون از اتم واسطه به نانو صفحه رخ می‌دهد. پیرو این موضوع، چگالی حالت‌های جزئی^۹ ($PDOS$) برای مشخص شدن نقش اوربیتال‌ها در انتقال الکترون را محاسبه کردیم. شکل ۱۲.۴ چگالی حالت‌های جزئی را نشان می‌دهد. همچنین اوربیتال‌های $2p$ اتم بور و $3d$ اتم‌های واسطه با هم هیبرید شده و باعث انتقال الکترون از اتم‌های واسطه به اتم بور در ساختار TM/borophene صفحه می‌شود. در روش کیفی، انتقال بار را با استفاده از اختلاف چگالی بار نمایش می‌دهیم. اختلاف چگالی بار برابر است با [۱۱۹]:

$$\Delta\rho = \rho_{TM/borophene} - \rho_{borophene} - \rho_{TM}$$

در رابطه بالا $\rho_{TM/borophene}$ ، ρ_{TM} و $\rho_{borophene}$ چگالی بار TM/borophene، اتم تنها و چگالی بار نانو صفحه خالص می‌باشد. شکل ۱۳.۴ اختلاف چگالی بار ساختار TM/borophene را نشان می‌دهد. نواحی آبی بیانگر این مطلب است که چگالی بارها در اطراف اتم بور افزایش می‌یابد و مستقیم به اتم‌های جذب شده ارتباط دارد و همچنین جهت انتقال الکترون را از اتم واسطه به نانو صفحه بوروفن مشخص می‌کند.

⁹Projected density of states



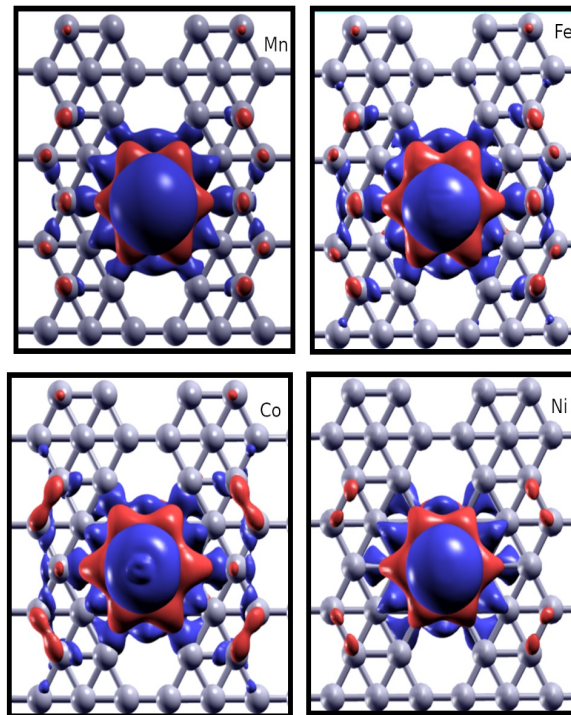
شکل ۱۲.۴: چگالی حالت جزئی برای (الف) منگنز ، (ب) آهن ، (ج) کبالت و (د) نیکل جذب شده در بوروفن. نواحی هیبریداسیون بارنگ فیروزه‌ای روشن مشخص شده است.

۶.۴ اثر غیرفعال کردن لبه‌های نانو روبان بر روی خواص

الکترونی و مغناطیسی نانو روبان

در بخش ۲.۴.۴ خواص مغناطیسی نانو روبان زیگزاگ بوروفن را بررسی کردیم و به این موضوع پی بردیم که وجود خواص مغناطیسی در نانو روبان بوروفن به دلیل پیوندهای آویزان در لبه‌های نانو روبان می‌باشد. در این بخش، ما اثر پیوندهای آویزان را بر روی خواص مغناطیسی نانو روبان بررسی می‌کنیم. برای این بررسی، ۵ ساختار هندسی متفاوت در نظر گرفته می‌شود. این ساختارها بر اساس غیرفعال کردن لبه‌های نانو روبان به وسیله اتم‌های هیدروژن و نیتروژن طراحی شده است. این ساختارها عبارت است از:

یک لبه نانو روبان توسط اتم هیدروژن محدود شده باشد. H-ZBNR



شکل ۱۳.۴: اختلاف چگالی بار برای ساختار $TM/borophene$. ناحیه‌های قرمز و آبی به ترتیب نشان دهنده کمبود الکترون و افزایش الکترون هستند.

دو لبه نانو روبان توسط اتم هیدروژن محدود شده باشد. HH-ZBNR

یک لبه نانو روبان توسط اتم نیتروژن محدود شده باشد. N-ZBNR

دو لبه نانو روبان توسط اتم نیتروژن محدود شده باشد. NN-ZBNR

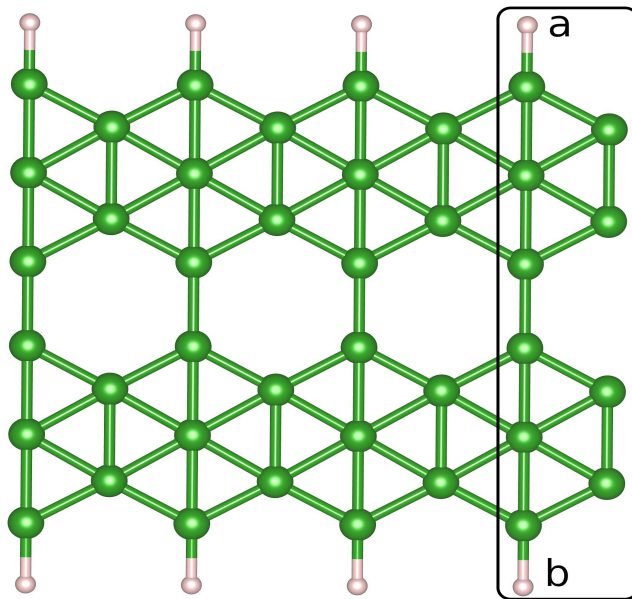
یک لبه نانو روبان توسط اتم هیدروژن و لبه دیگر توسط اتم نیتروژن محدود شده باشد. NH-

ZBNR

در ابتدا به پایداری این ساختارها می‌پردازیم و سپس خواص الکتریکی و مغناطیسی پایداری این ساختارها را مطالعه می‌کنیم.

۱.۶.۴ پایداری

ما ساختار نانو روبان زیگزاگ بوروفن را با عرض ۵ در نظر گرفته‌ایم. این ساختار توسط دو اتم هیدروژن و نیتروژن در لبه‌های نانو روبان غیرفعال می‌شود. در شکل ۱۱.۴ ساختار $ZBNR - 5$ نشان داده شده است. منطقه a و b لبه‌های نانو روبان را نشان می‌دهد. برای مشخص شدن



شکل ۱۴.۴: ساختار ZBNR و نقاط a و b لبه‌های نانو روبان

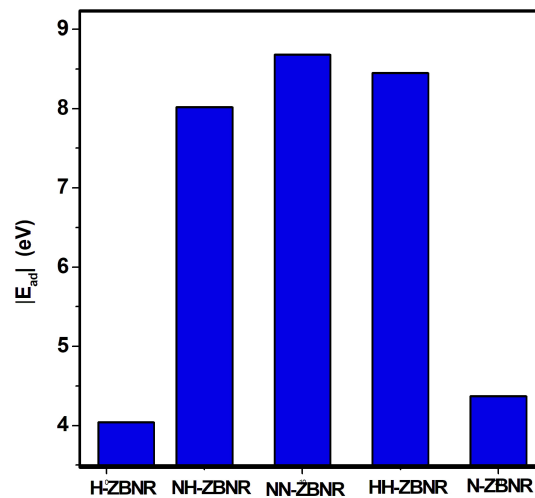
پایداری ساختارها، رابطه زیر را استفاده می‌کنیم [۶۸].

$$E_{ad} = E_f - (m_H E_H + m_N E_N + E_o) \quad (۳.۴)$$

در رابطه بالا $E_H(E_N)$ و $E_f(E_o)$ به ترتیب انرژی کل یک اتم هیدروژن (نیتروژن) و انرژی کل ساختار نانو روبان غیرفعال شده (خالص) می‌باشد. همچنین $m_H(m_N)$ تعداد اتم‌های هیدروژن (نیتروژن) موجود در ساختار هستند. شکل ۱۵.۴ قدر مطلق انرژی جذب ساختارهای در نظر گرفته شده را نشان می‌دهد. با توجه به شکل، انرژی جذب تمامی ساختارها منفی می‌باشند که بیانگر پایداری همه ساختارها است. ساختارهای HH-ZBNR و NN-ZBNR از نظر انرژی جذب از دیگر ساختارهای مطالعه شده پایدارتر هستند. در بخش بعدی به بررسی خواص الکتریکی و مغناطیسی این دو ساختار می‌پردازیم.

۲.۶.۴ نانو روبان هیدروژنه و نانو روبان نیتروژنه

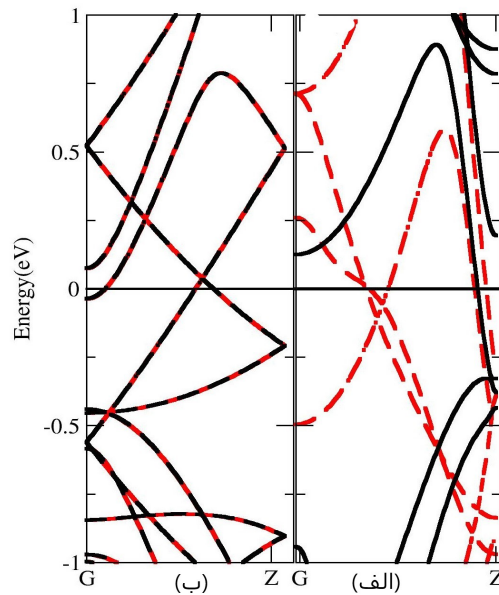
در بخش‌های قبل ذکر کردیم، نانو روبان خالص دارای خواص مغناطیسی است و گشتاور مغناطیسی آن برابر $۱/۶۷ \mu_A$ برآورده شود. با توجه به چگالی اسپین، خواص مغناطیسی ناشی از پیوندهای آویزان در لبه‌های نانو روبان می‌باشند. در این بخش ما لبه‌های نانو روبان را به وسیله اتم‌های



شکل ۱۵.۴: انرژی جذب برای ۵ ساختار متفاوت

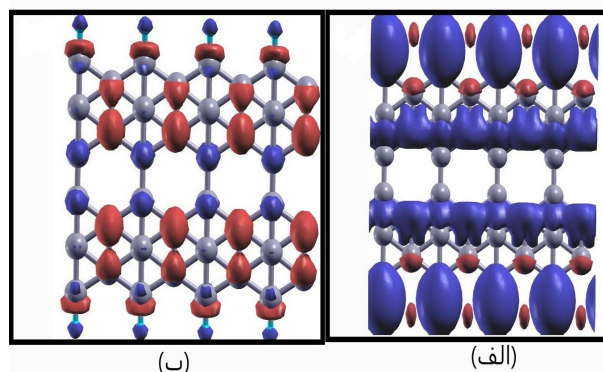
هیدروژن و نیتروژن غیرفعال می‌کنیم. شکل ۱۶.۴ (الف)، (ب) ساختار نواری نانو روبان هیدروژنه و نیتروژنه را به ترتیب نشان می‌دهد. با مقایسه اشکال ۱۶.۴ و ۴.۴ (ساختار نواری نانو روبان خالص)، می‌توان مشاهده کرد که ساختار نواری نانو روبان خالص با غیرفعال کردن لبه‌ها تغییر می‌کند. همچنین با هیدروژنه و نیتروژنه ساختار نانو روبان بازهم خاصیت فلزی این ساختار برقرار است. از طرفی در شکل ۱۶.۴ (الف) مشاهده می‌کنید که نوارهای اسپین بالا و پایین برهم منطبق می‌باشند به عبارت دیگر ساختار نانو روبان بوروفن با غیرفعال کردن لبه‌ها به وسیله هیدروژن خاصیت مغناطیسی خود را از دست می‌دهد. در شکل ۱۶.۴ (ب) با اینکه ساختار نواری نانو روبان با غیرفعال کردن لبه‌ها توسط نیتروژن تغییر می‌کند، اما هنوز ساختار دارای خاصیت مغناطیسی است.

در ادامه بررسی، گشتاور مغناطیسی این ساختارها را محاسبه می‌کنیم که به صورت $\mu_T = Q_{up} - Q_{down}$ تعریف می‌شوند. در این رابطه Q_{up} و Q_{down} به ترتیب تعداد الکترون‌های اسپین بالا و پایین می‌باشند. مقدار μ_T برای ساختارهای HH-ZBNR و NN-ZBNR به ترتیب برابر صفر و $1/54 \mu_A$ می‌باشد. برای مشخص شدن نواحی مغناطیسی در ساختارها، نمودار چگالی اسپین را برای این دو ساختار رسم می‌کنیم. شکل ۱۷.۴ (ب) نشان می‌دهد که چگالی اسپین هنوز در اطراف لبه‌های نانو روبان نیتروژنه متمرکز شده است و در شکل ۱۷.۴ (الف) مشاهده می‌شود که



شکل ۱۶.۴: ساختار نواری (الف) NN-ZBNR (ب) HH-ZBNR

چگالی اسپین در لبه‌ها توسط هیدروژن کاملاً حذف شده‌اند.



شکل ۱۷.۴: چگالی اسپین برای ساختارهای (الف) NN-ZBNR (ب) HH-ZBNR

محاسبات نشان می‌دهد که خاصیت مغناطیسی $ZBNRs$ - ۵ با غیر فعال کردن لبه‌های نانو روبان تغییر می‌کند و همچنین این خاصیت بستگی به نوع اتم غیر فعال کننده دارد.

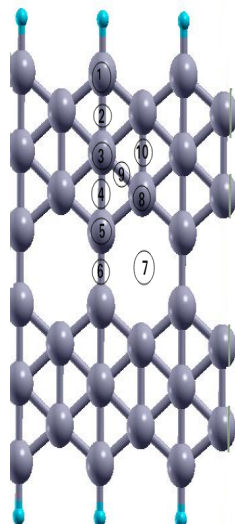
۳.۶.۴ نانو روبان هیدروژنه آرایش یافته با اتم‌های واسطه

با توجه به بخش‌های قبل گفته شد که نانو روبان بوروفن دارای خاصیت مغناطیسی است که به دلیل وجود پیوندهای آویزان می‌باشد. برای اینکه ساختارهای مورد مطالعه با ساختارهای تجربی

مطابقت داشته باشد، مقایسه پایداری ساختارهای نانو روبان بوروفن و نانو بوروفن هیدروژنه انجام شد و با توجه به نتایج نانو بوروفن هیدروژنه پایدارتر می باشد اما خاصیت مغناطیسی در ساختار نانو روبان بوروفن هیدروژنه از بین می رود.

در این بخش می خواهیم اثر جذب اتم های واسطه را بر روی خواص مغناطیسی نانو روبان بوروفن هیدروژنه مطالعه کنیم. برای جذب اتم های واسطه، ابتدا باید بهترین نقطه جذب را بر روی ساختار نانو روبان هیدروژنه پیدا کنیم. بنا به تقارن ساختار مورد مطالعه، ۱۰ موقعیت برای جذب اتم های واسطه وجود دارد.

شکل ۱۸.۴ ساختار نانو روبان بوروفن هیدروژنه را نشان می دهد. در این شکل تمامی موقعیت هایی که اتم های (Ni, Co, Mn, Fe) امکان دارد بر روی نانو روبان بوروفن جذب شوند، نشان داده شده است.



شکل ۱۸.۴: سلول اولیه نانوروبان بوروفن هیدروژنه HH-ZBNRs و موقعیت های جذب اتم های واسطه

برای پیدا کردن موقعیت جذب اتم ها، انرژی جذب بعد از جذب اتم های واسطه بر روی سطح نانو روبان هیدروژنه از رابطه (۲.۴) به دست می آید.

جدول ۵.۴ انرژی جذب بین نانو روبان بوروفن و اتم های واسطه را برای تمامی موقعیت ها نشان می دهد. کمترین انرژی جذب نشان دهنده پایدارترین موقعیت جذب می باشد. بنا به نتایج در جدول ۵.۴، پیوند قوی بین بوروفن و اتم واسطه در موقعیت ۷ تشکیل شده است که پایدارترین و

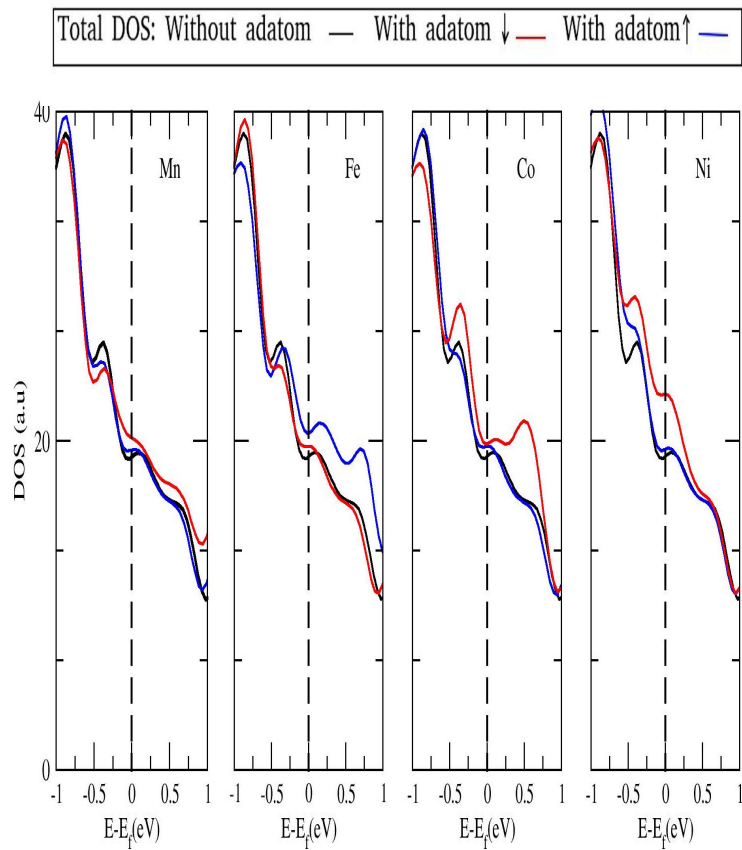
بهترین موقعیت جذب اتم واسطه بر روی صفحه بوروفن می‌باشد.

جدول ۵.۴: انرژی جذب (E_{ad} الکترون ولت) در موقعیت‌های مختلف جذب

Ni	Co	Fe	Mn	
-۳/۷۵	-۴/۵۶	-۴/۱۳	-۳/۱۳	$E_{ad,1}$
-۳/۸۲	-۴/۳۵	-۳/۸۵	-۳/۲	$E_{ad,2}$
-۳/۴۴	-۵/۰۸	-۳/۰۶	-۲/۱۸	$E_{ad,3}$
-۴/۰۶	-۴/۹۱	-۳/۹۸	-۳/۰۸	$E_{ad,4}$
-۳/۹۳	-۴/۸۶	-۴/۲۳	-۳/۰۳	$E_{ad,5}$
-۴/۲۸	-۴/۸۳	-۴/۰۵	-۲/۰۷	$E_{ad,6}$
-۴/۵۴	-۵/۲	-۴/۵۳	-۳/۵۳	$E_{ad,7}$
-۴/۲۱	-۵/۰۱	-۴/۱۸	-۳/۳۲	$E_{ad,8}$
-۳/۸۸	-۴/۷۵	-۳/۳۵	-۳/۲۵	$E_{ad,9}$
-۴/۲۶	-۵/۱۳	-۴/۳۲	-۲/۲۸	$E_{ad,10}$

بعد از پیدا کردن پایدارترین نقطه جذب، ما تغییرات خواص مغناطیسی و الکترونی نانو روبان بوروفن را بعد از جذب اتم‌های واسطه بررسی می‌نماییم. شکل ۱۹.۴، چگالی حالت‌های نانو روبان خالص و چگالی حالت کل اسپین پلاریزه اسپین‌های بالا و پایین ساختار TM/HH-ZBNRs را نشان می‌دهد. در شکل ۱۹.۴، همه ساختارها TM/HH-ZBNRs فلز می‌باشند و چگالی حالت‌ها با جذب اتم‌های TM افزایش می‌یابد. در تمامی ساختارهای مورد مطالعه چگالی حالت اسپین‌های بالا و پایین بعد از جذب اتم‌های واسطه از هم جدا می‌شوند، بنابراین تمامی ساختارها بعد از جذب دارای خواص مغناطیسی می‌باشند.

مقدار گشتاور مغناطیسی بعد از جذب به صورت $\mu_T = Q_{down} - Q_{up}$ محاسبه شده است. در این رابطه Q_{down} و Q_{up} به ترتیب تعداد الکترون‌های اسپین بالا و پایین می‌باشند، همچنین میزان شارش بار بین اتم‌های جاذب و نانو روبان بعد از جذب، با استفاده از روش هیرشفیلد به دست می‌آید. جهت شارش بار از اتم‌های واسطه به سمت نانو روبان بوروفن می‌باشد، به عبارت دیگر اتم‌های واسطه دهنده و اتم‌های بور گیرنده الکترون می‌باشد. این نتایج را می‌توان در جدول ۶.۴ مشاهده نمود.



شکل ۱۹.۴: چگالی حالت های کل (DOS) قبل و بعد از جذب اتم های واسطه بر روی نانوروبان HH-ZBNRs

جدول ۶.۴: گشتاور مغناطیسی اتم واسطه و میزان بار انتقالی پس از جذب اتم های واسطه بر روی نانو روبان

Ni	Co	Fe	Mn	
۰/۸۹	۲/۴۱	-۳/۰۲	۴/۲	μ_A
۰/۱۵	۰/۱۶	۰/۱	۰/۱۴	$\Delta q(e)$

۷.۴ جمع بندی

در این فصل، ابتدا به بررسی خواص مغناطیسی و الکترونی نانو صفحه و نانو روبان بوروفن پرداختیم و سپس اثر پیوندهای آویزان و انواع عناصر برای محدود کردن این پیوندها و تاثیر آنها بر روی خواص مغناطیسی نانو روبان را مطالعه کردیم. همچنین برای ایجاد خواص مغناطیسی در نانو روبان و نانو صفحه بوروفن، ما اثر جذب اتم‌های واسطه بر روی ساختارهای نانو بوروفن را بررسی نمودیم.

در بررسی اثر پیوندهای آویزان، با مقایسه محدودیت‌های اعمال شده توسط اتم‌ها دریافتیم که هر چه پیوندهای آویزان در سیستم کمتر باشند، سیستم پایداری بیشتری دارد، بطوری که ساختارهایی که کاملاً محدود شده‌اند از ساختارهای نیمه محدود شده و ساختارهای محدود نشده پایداری بیشتری هستند. البته پیوندهای آویزانی که توسط اتم نیتروژن محدود شدند، پایداری از بقیه ساختارها می‌باشند. نوع عنصر محدود کننده پیوندهای آویزان بر روی خواص مغناطیسی ساختار نانو روبان تاثیر می‌گذارد. در ساختار نانو روبان بوروفن هیدروژنه خاصیت مغناطیسی کاملاً از بین می‌رود ولی نانو روبان بوروفن نیتروژنه دارای خاصیت مغناطیسی می‌باشد.

در مطالعه اثر جذب اتم‌های واسطه بر روی نانو روبان و نانو صفحه بوروفن، ساختارهای نانو بعد از جذب دارای خاصیت مغناطیسی می‌شوند. از طرفی از بین اتم‌های واسطه، اتم Mn بعد از جذب بیشترین خاصیت مغناطیسی را در ساختار ایجاد می‌کند و اتم Co پیوند قوی را با ساختار نانو نسبت به دیگر اتم‌های مورد مطالعه تشکیل می‌دهد. اما نتیجه اصلی به دست آوردن ساختاری با خاصیت فلزی و گشتاور مغناطیسی نسبتاً بزرگ برای تزریق اسپین در ناحیه پراکندگی بود که با توجه به نتایج بدست آمده، بهترین گزینه‌ها ساختارهای نانو روبان بوروفن نیتروژنه و نانو روبان بوروفن هیدروژنه که اتم‌های Mn و Co جذب کرده‌اند، می‌باشند. می‌توان دلیل آن را پایداری نسبتاً بالا، تعداد اتم کم و گشتاور مغناطیسی مناسب این دو ساختار بیان کرد. البته در ساختار نانو صفحه بوروفن که اتم‌های واسطه بر روی آن جذب شده بود، به دلیل اینکه برای شبیه‌سازی نانو صفحه آن تعداد زیادی اتم درگیر شده و منجر به طولانی شدن محاسبات می‌گردد، از بررسی شبیه‌سازی این ساختار صرف نظر نمودیم. در مجموع با توجه به اینکه هر دو ساختار پیشنهادی، گشتاورهای مغناطیسی مناسبی برای قطعات اسپینترونیک دارند، بنابراین در فصل بعد به بررسی و مطالعه خواص تراپردی این دو ساختار می‌پردازیم.

فصل ۵

بررسی خواص تراپردی نانو روبان‌های بوروفن

۱.۵ مقدمه

در این فصل به ساخت قطعاتی برای فیلترینگ جریان می‌پردازیم. با توجه به ویژگی نانو روبان‌های بوروفن همچنان که در فصل قبلی بررسی شد، در ساختارهای مورد مطالعه، جدایی اسپین‌های بالا و پایین را مشاهده کردیم. در این فصل می‌خواهیم مقدار اسپین فیلترینگ جریان الکتریکی ساختار نانو روبان بوروفن را بررسی نماییم. در این پژوهش برای تزریق جریان، از نانو روبان بوروفن که خاصیت فلزی دارد، استفاده شده است و برای ناحیه پراکندگی با تغییرات انجام شده، از یک فلز مغناطیسی استفاده می‌نماییم که نتایج در ادامه بیان می‌شود.

۲.۵ فیلترینگ

آنچه در این رساله به عنوان فیلترینگ یا قبضش اسپین^۱ مطرح است. نسبت سهم جریان اسپین بالا یا پایین از کل جریان خروجی از قطعه است که با معادله زیر به محاسبه آن می‌پردازیم.

$$SP = \frac{|I_{up} - I_{down}|}{|I_{up} + I_{down}|} \times \%100 \quad (1.5)$$

۳.۵ ساختارهای مورد بررسی

در سیستم‌های تراپردی برای تزریق جریان درون ناحیه پراکندگی از الکترودهای فلزی غیرمغناطیسی مانند طلا و مغناطیسی مانند آهن به دلیل چگالی بالای حامل آنها استفاده می‌شود. استفاده از الکترودهای فلزی به دلیل تفاوت الکترودها با ناحیه پراکندگی که معمولاً یک نیم‌رسانا است، مشکل عدم تطابق (ثابت شبکه) و رسانایی را در محل اتصال به وجود می‌آورد که خود باعث پراکندگی و اتلاف جریان می‌گردد. اما در صورت استفاده از ماده با همان ثابت شبکه با قطبش $\%100$ ، مقداری از مشکلات حل می‌شود. ما در اینجا سعی نمودیم تا با استفاده از نمونه‌های خالص آزمایش شده در فصل قبل دستگاه‌هایی را مدل کنیم که نسبت جریان و ولتاژ در آن بهینه باشد. در ادامه ساختارهایی که خواص تراپردی آنها مورد بررسی قرار گرفته است را بیان می‌کنیم:

۱- ساختار نانو روبان زیگزاگ بوروفن که لبه‌های آن توسط اتم هیدروژن محدود شده است.
(HH-ZBNRs)

۲- ساختار نانو روبان زیگزاگ بوروفن هیدروژنه که در وسط ناحیه پراکندگی اتم Mn جذب شده است.
(Mn/HH-ZBNRs)

۳- ساختار نانو روبان زیگزاگ بوروفن هیدروژنه که در وسط ناحیه پراکندگی اتم Co جذب شده است.
(Co/HH-ZBNRs)

۴- ساختار نانو روبان زیگزاگ بوروفن که لبه‌های آن توسط اتم نیتروژن محدود شده است.
(NN-ZBNRs)

قبل از بررسی خواص تراپردی ساختارهای فوق، پارامترهای ورودی که در این بررسی‌ها مورد استفاده قرار گرفته‌اند، را بیان می‌کنیم:

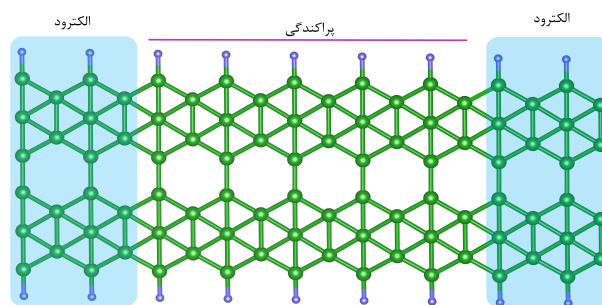
¹Spin polarization

جدول ۱.۵: پارامترهای ورودی برای محاسبه خواص تراپردی نانوروبان زیگزاگ بوروفن

همگرایی نیرو (eV/A)	مجموعه پایه	انرژی قطع Ry	بردار شبکه بندی K
۰/۰۱	DZP	۳۰۰	$1 \times 1 \times 35$

۱.۳.۵ ساختار نانوروبان هیدروژنه HH-ZBNRs

در این ساختار در ناحیه پراکندگی یک فلز غیرمغناطیسی قرار دادیم که به دو الکتروود با خاصیت فلزی غیرمغناطیسی متصل شده است. این ساختار در شکل ۱.۵ نشان داده شده است؛ در این شکل ناحیه پراکندگی و الکتروودها مشخص شده‌اند.

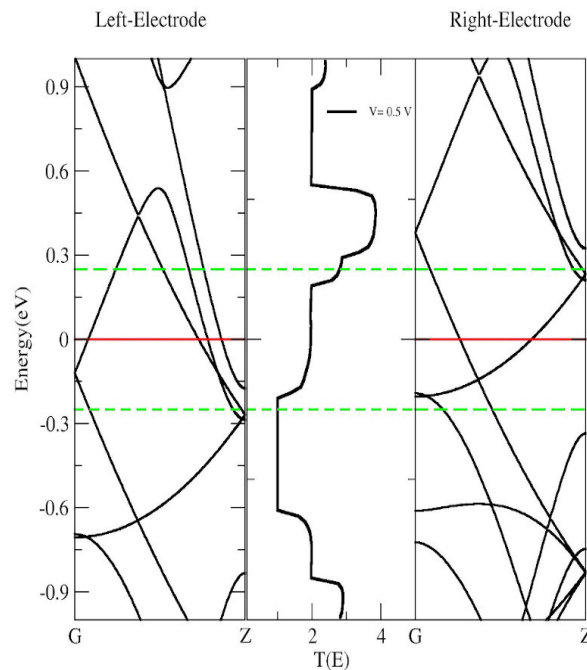


شکل ۱.۵: ساختار HH-ZBNRs

طول نواحی الکتروود راست و چپ و ناحیه پراکندگی به ترتیب $4/93$ و $13/18$ آنگستروم می‌باشد. در بررسی خواص کوانتومی تراپرد، رفتار تابع انتقال در ولتاژ صفر مطالعه شده است. ساختار نواری الکتروود راست و چپ در ولتاژ صفر به دلیل تقارن هر دو الکتروود یکسان می‌باشند. با اعمال ولتاژ در هر دو الکتروود، نوارها در ساختار نواری الکتروود راست و چپ به ترتیب به سمت بالا و پایین انتقال پیدا می‌کنند. حرکت بالا و پایین در نوارها منجر به تغییر هم‌پوشانی نوارها در پنجره ولتاژ می‌شود. ناحیه‌ای از انرژی در طیف عبور است که در محاسبه جریان شرکت می‌کند و از $-V/4$ تا $V/4$ می‌باشد که در آن V مقدار ولتاژ اعمالی است.

در شکل ۲.۵ ساختار نواری و نمودار ضریب عبور تحت ولتاژ $0.5V$ رسم شده است. با تغییر ولتاژ، موقعیت و شکل پیک طیف انتقال تغییر می‌کند. در ولتاژ $0.5V$ ، محدوده پنجره ولتاژ برابر با $V[-0.25, 0.25]$ می‌باشد که از رابطه $[-eVb/2, eVb/2]$ به دست آمده است. به عبارت دیگر، با

اعمال ولتاژ، الکترون‌ها از الکتروود چپ حرکت می‌کنند و فقط در حالت‌های نوار^۲ قرار می‌گیرند. در انرژی صفر الکترون ولت، تعداد نوارها در الکتروود راست و چپ (بعد از شیفت نوارها) به ترتیب چهار و دو نوار است. بنابراین تعداد حالت‌هایی که الکترون می‌تواند در الکتروود راست قرار بگیرد برابر با دو می‌باشد. این مقدار با ارزش دامنه انتقال در انرژی صفر الکترون ولت برابری می‌کند.

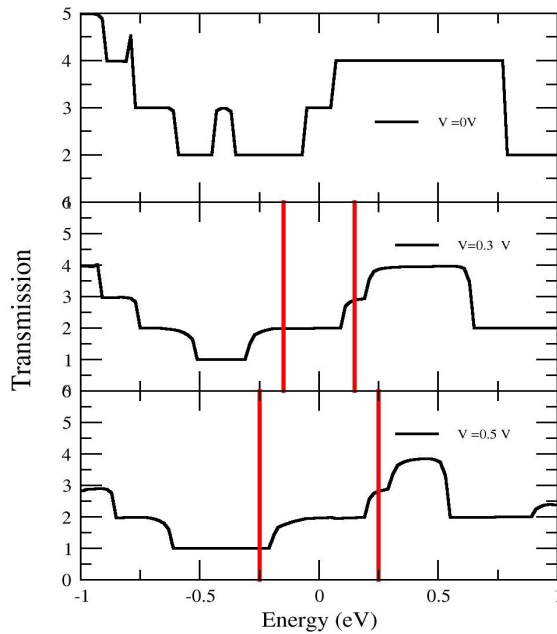


شکل ۲.۵: ساختار نواری الکتروود چپ، طیف انتقال ناحیه پراکندگی و ساختار نواری الکتروود راست تحت ولتاژ ۰/۵V

نمودارهای ضریب عبور برای ساختار نانو روبان هیدروژنه در شکل ۳.۵ نشان داده شده است. با توجه به شکل، در تمام ولتاژها ضریب عبور برای هر دو اسپین بالا و پایین با هم برابر می‌باشند که این برابری در اسپین‌های بالا و پایین به دلیل غیرمغناطیسی بودن سه قسمت ساختار (الکتروودها و ناحیه پراکندگی) می‌باشد. همچنین با اعمال ولتاژ، قله‌های طیف انتقال شیفت پیدا می‌کنند که دلیل آن را می‌توان با حرکت نوارها در الکتروود راست و چپ زمانی که ولتاژ اعمال می‌شود، توجیه کرد. علاوه بر این با افزایش ولتاژ، دامنه طیف انتقال کاهش می‌یابد که این کاهش به علت کاهش هم‌پوشانی نوارها در پنجره ولتاژ است.

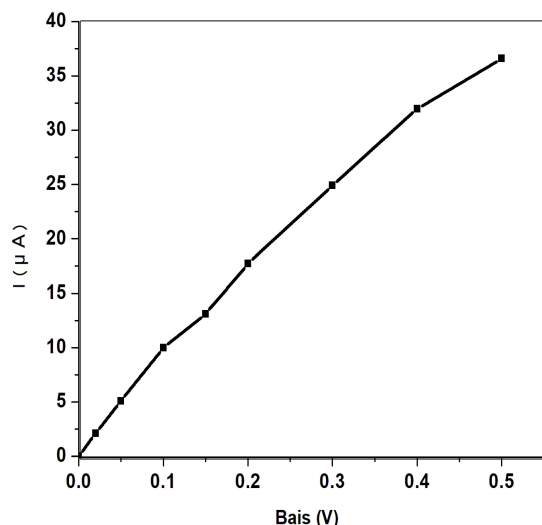
²Band state

برای محاسبه جریان، ناحیه پنجره ولتاژ از انرژی $-eV_b$ تا $+eV_b$ در منحنی طیف انتقال در نظر



شکل ۳.۵: طیف انتقال در ولتاژهای مختلف

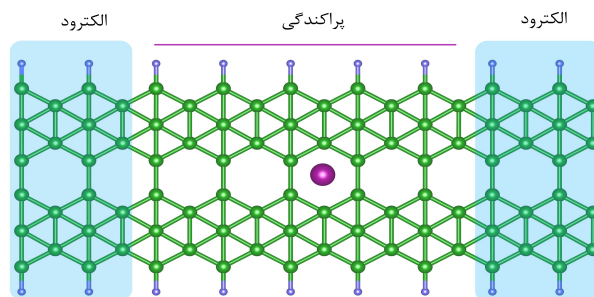
گرفته شده است. با توجه به شکل ۳.۵ مشاهده می‌شود که با افزایش ولتاژ ناحیه بیشتری در طیف انتقال (پنجره ولتاژ بزرگتر می‌شود) محاسبه می‌شود. در نتیجه مطابق شکل ۴.۵ با افزایش ولتاژ، جریان الکتریکی افزایش می‌یابد. در این ساختار، با ولتاژ $0.5/0$ ولت مقدار جریان حدود 40 میکروآمپر به دست می‌آید.



شکل ۴.۵: منحنی جریان - ولتاژ برای ساختار HH-ZBNRs

۲.۳.۵ ساختار نانو روبان Mn/HH-ZBNRs

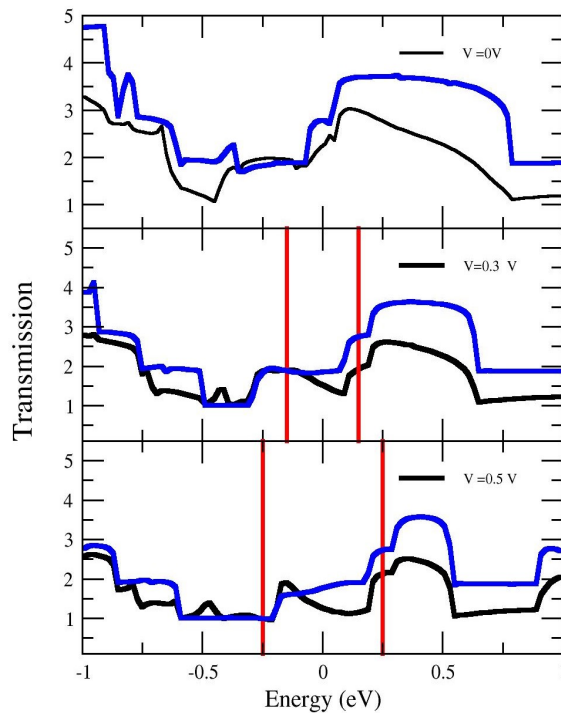
این ساختار در ناحیه پراکندگی، فلز مغناطیسی است که به دو الکترود با خاصیت فلزی غیرمغناطیسی متصل شده است و در شکل ۵.۵ آن را نشان داده ایم.



شکل ۵.۵: ساختار HH-ZBNRs و اتم Mn جذب شده که در میانه ناحیه پراکندگی. اتم Mn با رنگ بنفش مشخص شده است.

نمودارهای ضریب عبور در ولتاژهای مختلف برای ساختار Mn/HH-ZBNRs در شکل ۶.۵ رسم شده است. با وجود الکترودهای غیرمغناطیسی مشابه با ساختار HH-ZBNRs، برخلاف ساختار نانو روبان خالص، نمودارهای ضریب عبور برای دو اسپین بالا و پایین با هم متفاوت و

بر هم منطبق نمی‌باشند که دلیل آن خاصیت مغناطیسی ناحیه پراکندگی می‌باشد، البته مقدار اختلاف ضریب عبوری اسپین‌های بالا و پایین کوچک می‌باشد. در جدول ۲.۵ مقادیر جریان و میزان اسپین فیلترینگ بدست آمده برای این ساختار آورده شده است. طبق مقادیر، رسانندگی ساختار Mn/HH-ZBNRs نسبت به نانوروبان خالص کمتر می‌باشد. علاوه بر این مقدار اسپین فیلترینگ در ولتاژهای مختلف بسیار کوچک می‌باشد.



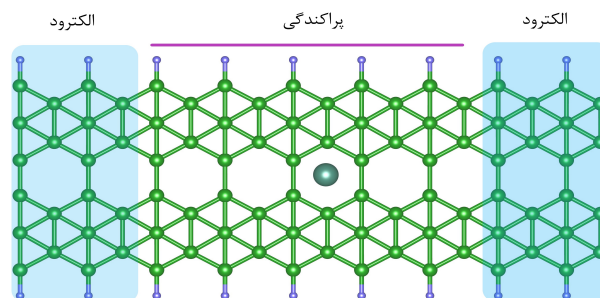
شکل ۶.۵: طیف انتقال در ولتاژهای مختلف، نوارهای آبی و مشکی به ترتیب بیانگر اسپین بالا و پایین هستند.

جدول ۲.۵: مقادیر جریان و ولتاژهای مختلف برای ساختار Mn/HH-ZBNRs

۰/۵	۰/۴	۳/۰	۰/۲	۰	ولتاژ (V)
$۰/۳۴ \times ۱۰^{-۴}$	$۰/۳ \times ۱۰^{-۴}$	$۰/۲۳ \times ۱۰^{-۴}$	$۰/۱۶ \times ۱۰^{-۴}$	۰	جریان اسپین بالا (A)
$۰/۲۷ \times ۱۰^{-۴}$	$۰/۲۴ \times ۱۰^{-۴}$	$۰/۱۹ \times ۱۰^{-۴}$	$۰/۱۳ \times ۱۰^{-۴}$	۰	جریان اسپین پایین (A)
%۱۱/۴۷	%۱۱/۱۱	%۹/۵۲	%۱۰/۳۴	۰	میزان فیلترینگ

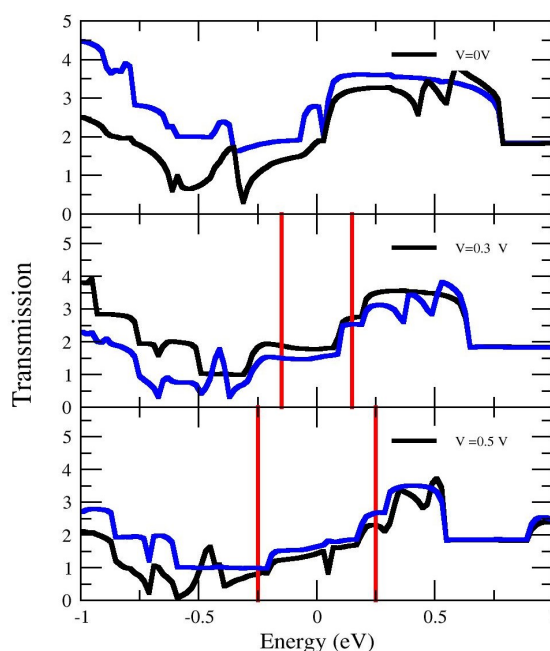
۳.۳.۵ ساختار نانو روبان Co/HH-ZBNR

در این ساختار در ناحیه پراکندگی، فلز مغناطیسی داریم که به دو الکتروود با خاصیت فلزی غیرمغناطیسی متصل شده است، که در شکل ۷.۵ مشاهده می‌نماییم:



شکل ۷.۵: ساختار HH-ZBNRs و اتم Co جذب شده که در میانه ناحیه پراکندگی. اتم Co با رنگ فیروزه‌ای مشخص شده است.

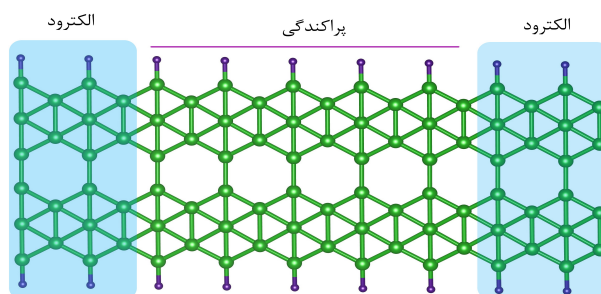
نمودارهای ضریب عبور در ولتاژهای مختلف برای ساختار Co/HH-ZBNRs، در شکل ۸.۵ رسم شده است. در این ساختار مشابه ساختار Mn/HH-ZBNRs، با وجود الکتروودهای غیرمغناطیسی اما نمودارهای ضریب عبور برای دواسپین بالا و پایین با هم متفاوت و بر هم منطبق نمی‌باشند که دلیل آن وجود اتم مغناطیسی Co در ناحیه پراکندگی است. با توجه نتایج جدول ۳.۵ مقدار اسپین فیلترینگ برای این ساختار، جذب اتم Co بر روی نانو روبان بوروفن هیدروژنه تاثیر کوچکی بر روی اندازه اسپین فیلترینگ دارد. همچنین مشابه ساختار Mn/HH-ZBNRs رسانندگی نمونه نسبت به نانو روبان خالص کمتر می‌شود.



شکل ۸.۵: طیف انتقال در ولتاژهای مختلف، نوارهای آبی و مشکی به ترتیب بیانگر اسپین بالا و پایین هستند.

۴.۳.۵ ساختار نانو روبان بوروفن نیتروژنه NN-ZBNRs

در فصل ۴ ما به این نکته رسیدیم که با محدود کردن لبه‌های نانو روبان بوروفن توسط نیتروژن خواص مغناطیسی در ساختار ایجاد می‌شود. حال می‌خواهیم تاثیر نیتروژن را بر روی خواص تراپردی نانو روبان بررسی کنیم. در این ساختار سه ناحیه پراکندگی و دو الکترودها فلز مغناطیسی هستند، که در شکل ۹.۵ آن را نشان داده ایم:



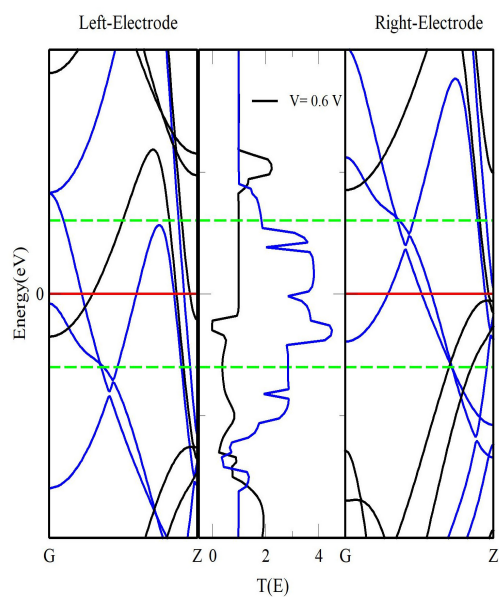
شکل ۹.۵: ساختار NN-ZBNRs

جدول ۳.۵: مقادیر جریان و فیلترینگ با ولتاژهای مختلف برای ساختار Co/HH-ZBNRs

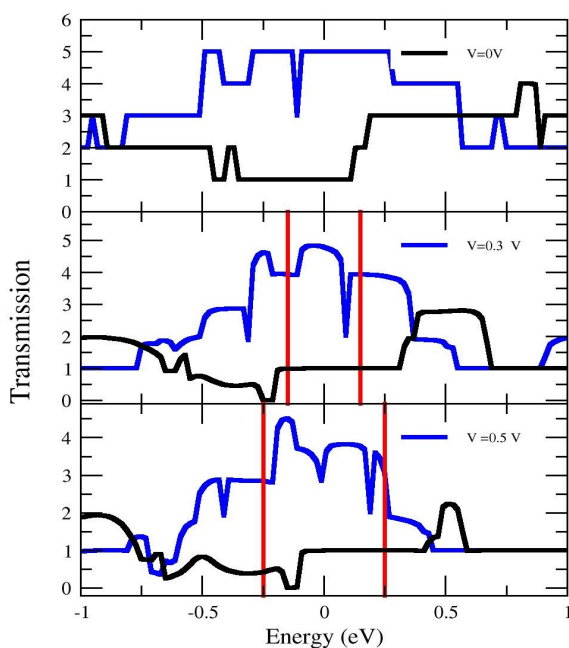
ولتاژ (V)	۰	۰/۲	۳/۰	۰/۴	۰/۵
جریان اسپین بالا (A)	۰	$0/16 \times 10^{-4}$	$0/22 \times 10^{-4}$	$0/29 \times 10^{-4}$	$0/32 \times 10^{-4}$
جریان اسپین پایین (A)	۰	$0/14 \times 10^{-4}$	$0/19 \times 10^{-4}$	$0/25 \times 10^{-4}$	$0/27 \times 10^{-4}$
میزان فیلترینگ	۰	۶/۶٪	۷/۳٪	۷/۴٪	۸/۴۷٪

برای بررسی خواص کوانتومی تراپرد، ابتدا رفتار تابع انتقال در ولتاژ صفر مطالعه شده است. ساختار نواری الکتروود راست و چپ در ولتاژ صفر به دلیل تقارن هر دو الکتروود یکسان می‌باشند. از طرفی تعداد نوارهای اسپین بالا و اسپین پایین در انرژی صفر با اندازه ضریب انتقال در همان انرژی یکسان می‌باشد. همچنین با اعمال ولتاژ در هر دو الکتروود، نوارها در ساختار نواری الکتروود راست و چپ به ترتیب به سمت بالا و پایین شیفت پیدا می‌کنند. حرکت بالا و پایین در نوارها منجر به تغییر هم‌پوشانی نوارها در پنجره ولتاژ می‌شود. در شکل ۱۰.۵ این ساختار نواری با ولتاژ ۰/۶۷ eV رسم شده است. با تغییر ولتاژ، موقعیت و شکل قله طیف انتقال تغییر می‌کند. در ولتاژ ۰/۶۷ eV، محدوده پنجره ولتاژ برابر با $V[-0/3, 0/3]$ می‌باشد که از رابطه $V[-eVb/2, eVb/2]$ به دست آمده است. به عبارت دیگر، با اعمال ولتاژ، الکترون‌ها از الکتروود چپ حرکت می‌کنند و فقط در حالت‌های نوار قرار می‌گیرند. در انرژی ۰ eV، تعداد نوارهای اسپین بالا در الکتروود راست و چپ (بعد از شیفت نوارها) چهار نوار می‌باشد. همچنین تعداد نوارهای اسپین پایین در دو الکتروود ذکر شده به ترتیب یک و چهار نوار است. بنابراین در الکتروود راست، تعداد حالت‌هایی که الکترون در اسپین بالا و اسپین پایین قرار می‌گیرند به ترتیب برابر با چهار و یک می‌باشد. این مقدار با ارزش دامنه انتقال در انرژی ۰ eV برابری می‌کند.

نمودارهای ضریب عبور در ولتاژهای مختلف برای ساختار NN-ZBNRs در شکل ۱۱.۵ رسم شده است. مطابق نمودار، ضریب عبور در ولتاژ ۰/۳۷ eV سهم زیادی از کانال‌های عبور الکترون در پنجره ولتاژ مربوط به اسپین بالا است. در ولتاژ ۰/۶۷ eV سهم اسپین پایین از کانال‌های باز موجود در پنجره ولتاژ کوچک‌تر می‌شود که منطبق با داده‌های جدول ۳.۵ است و فیلترینگ ۶۴/۵٪ اسپین بالا را به خوبی توجیه می‌نماید. برای ولتاژ ۰/۸۷ eV اندازه فیلترینگ ۵۵/۵٪ می‌باشد، به عبارت دیگر سهم اسپین بالا از کانال‌های باز موجود در پنجره ولتاژ کاهش یافته است.



شکل ۱۰.۵: ساختار نواری الکتروود چپ، طیف انتقال ناحیه پراکندگی و ساختار نواری الکتروود راست با ولتاژ ۰.۶V. نوارهای آبی و مشکی به ترتیب بیانگر اسپین بالا و پایین هستند.



شکل ۱۱.۵: طیف انتقال در ولتاژهای مختلف، نوارهای آبی و مشکی به ترتیب بیانگر اسپین بالا و پایین هستند.

جدول ۴.۵: مقادیر جریان و فیلترینگ در ولتاژهای مختلف برای ساختار NN-ZBNR

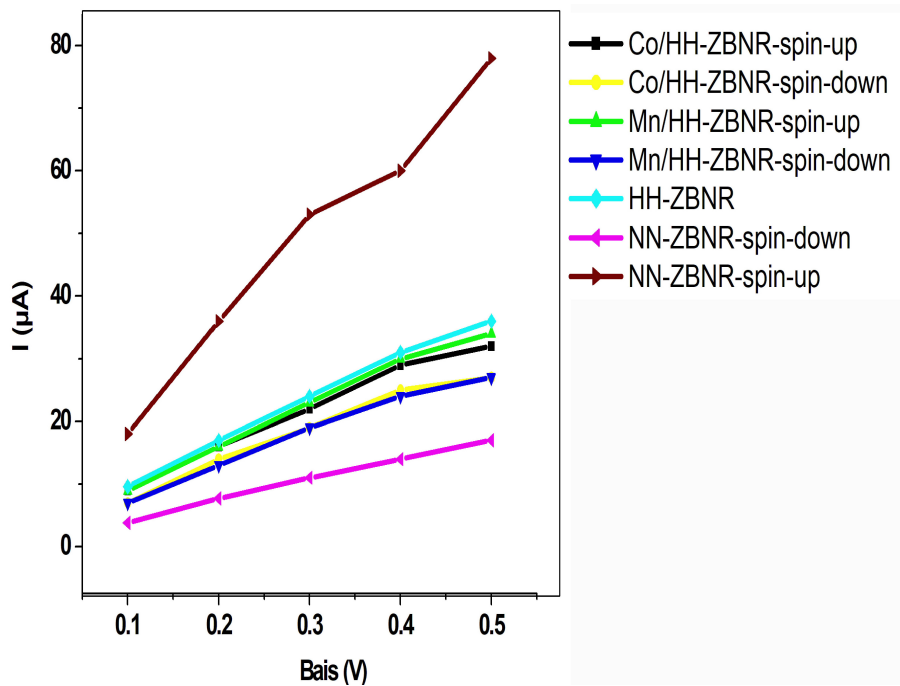
۰/۸	۰/۶	۰/۴	۰/۳	۰	ولتاژ (V)
$۰/۷۳ \times ۱۰^{-۴}$	$۰/۷۸ \times ۱۰^{-۴}$	$۰/۶۵ \times ۱۰^{-۴}$	$۰/۵۳ \times ۱۰^{-۴}$	۰	جریان اسپین بالا (A)
$۰/۲۱ \times ۱۰^{-۴}$	$۰/۱۷ \times ۱۰^{-۴}$	$۰/۱۴ \times ۱۰^{-۴}$	$۰/۱۳ \times ۱۰^{-۴}$	۰	جریان اسپین پایین (A)
٪۵۵/۲	٪۶۴/۲	٪۶۴/۵	٪۶۰/۰۶	۰	میزان فیلترینگ

۴.۵ جمع بندی

در این فصل، به بررسی تراپرد و فیلترینگ در نانو ساختارهای بوروفن در چیدمان‌های مختلف پرداختیم. این چیدمان مبتنی بر اثر پیوندهای آویزان و اتم‌های Mn و Co در ناحیه پراکندگی و الکترودها انجام پذیرفت. محدود کردن پیوندهای آویزان لبه‌ها توسط اتم‌های نیتروژن و هیدروژن و همچنین جذب اتم‌های Mn و Co باعث بروز خواص متفاوت در ساختار و نهایتاً در تراپرد جریان اسپین درون یک ساختار می‌گردید که توسط نمودار ضریب تراپرد، مشخصه جریان-ولتاژ و ضریب فیلترینگ محاسبه و بیان شد. با اعمال ولتاژ به الکترودهای هر قطعه، نوارهای الکترودها راست (چپ) به مقدار نصف ولتاژ اعمالی بالا (پایین) حرکت می‌کنند و موجب هم‌ترازی و یا غیر هم‌ترازی می‌شود و شاهد تشدید در جریان و در غیر این صورت شاهد کاهش جریان هستیم.

با مقایسه بین جریان‌های اسپین پایین و بالا در نانو ساختارهای بوروفن شکل ۱۲.۵ حاصل می‌گردد. همچنان مشاهده می‌شود، بیشترین جریان در این نمودار مربوط به ساختار نانو روبان نیتروژنه برای اسپین‌های بالا است که در ولتاژ ۰/۷۵V با جریان ۷۸ میکروآمپر می‌باشد. همچنین برای ساختار نانو روبان نیتروژنه بیشترین اندازه فیلترینگ ۶۴/۵٪ در ولتاژ ۰/۶۷V است.

ما دریافتیم که جذب اتم‌های واسطه بر روی نانوروبان بوروفن هیدروژنه باعث ایجاد خواص مغناطیسی در نانو ساختار می‌شود، اما تاثیری زیادی بر روی خواص تراپردی نانو روبان بوروفن هیدروژنه ندارد. مقدار اسپینترونیک جریان الکتریکی نانو ساختار با جذب اتم‌های واسطه بسیار کوچک و در حد ۸٪ و ۱۱٪ می‌باشد. علاوه بر این اندازه جریان نانو ساختار بوروفن هیدروژنه قبل و بعد از جذب تفاوت چندانی با هم ندارد. بنابراین می‌توان بیان کرد که از بین ۴ ساختار مطالعه شده، نانو روبان بوروفن نیتروژنه علاوه بر اینکه اندازه جریان الکتریکی عبوری از آن بیشتر



شکل ۱۲.۵: بررسی نمودار جریان ولتاژ تمامی قطعات

از دیگر ساختارها می‌باشد، مقدار اسپین فیلترینگ جریان الکتریکی آن نیز قابل ملاحظه است و ساختار $NN - ZBNR$ کاندید مناسبی برای ابزارهای اسپینترونیک می‌تواند باشد.

۵.۵ پیشنهادات

- بررسی ترابرد نانوروبان‌های هیدروژنه دارای دو اتم جذب شده TM دارای آرایش اسپینی فرومغناطیس و پادفرومغناطیس
- بررسی ترابرد نانوروبان‌های هیدروژنه با استفاده از الکترودهایی که آرایش یافتن با اتم‌های TM
- بررسی ترابرد نانوروبان‌های هیدروژنه که اتمهای TM جایگزین شدند.
- بررسی ترابرد نانوصفحه بوروفن
- بررسی ضریب ترابرد و رفتار مغناطومقاومت در ولتاژهای بایاس بالاتر از 5 eV .

مراجع

- [1] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., and Firsov, A. A., (2004), “Electric field effect in atomically thin carbon films”, **Science**, 306 (5696), pp.666-669.
- [2] Liu, C.-C., Feng, W., and Yao, Y., (2011), “Quantum Spin Hall Effect in Silicene and Two Dimensional Germanium”, **Physical Review Letters**, 102 (30), pp.10451-10453.
- [3] Novoselov, K. S., Jiang, D., Schedin, F., Booth, T. J., Khotkevich, V. V., Morozov, S. V., and Geim, A. K., (2005), “Two-dimensional atomic crystals”, **Proceedings of the National Academy of Sciences**, 306 (5696), pp.666-669.
- [4] Stankovich, S., Dikin, D. A., Dommett, G. H. B., Kohlhaas, K. M., Zimney, E. J., Stach, E. A., Piner, R. D., Nguyen, S. T., and Ruoff, R. S., (2006), “Graphene-based composite materials”, **Nature International journal of science**, 442, pp.282-286.
- [5] Ezawa, M., (2015), “Monolayer topological insulators: silicene, germanene, and stanene”, **Journal of the Physical Society of Japan**, 84 (12), pp.121003.

-
- [6] Allen, M. J., Tung V. C., and Kaner, R. B., (2010), "Honeycomb Carbon: A Review of Graphene", **Chemical Reviews**, 110 (1), pp.132-145.
- [7] Geim, A. K., (2009), "Graphene: status and prospects", **Science**, 324 (5934), pp. 1530-1534.
- [8] Balandin, A. A., Ghosh, S., Bao, W., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Miao, F., Lau, C. N., (2008), "Superior thermal conductivity of single-layer graphene", **Nano Letters**, 8 (3), pp.902-907.
- [9] Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W., and Hone, J., (2008), "Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene", **Science**, 321 (5887), pp.385- 388.
- [10] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Katsnelson, M. I., Grigorieva, I. V., Dubonos, S. V., and Firsov, A. A., (2005), "Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene", **Nature**, 438, pp.197-200.
- [11] Yan, R., Zhang, Q., Kirillov, O. A., Li, W., Basham, J., Boosalis, A., Liang, X. L., Jena, D., Richter, C. A., Seabaugh, A. C., Gundlach, D. J., Xing, H. G., and Nguyen, N. V., (2013), "Graphene as transparent electrode for direct observation of hole photoemission from silicon to oxide", **Applied Physics Letters**, 102 (12), p.123106.
- [12] Vogt, P., Padova, P. D., Quaresima, C., Avila, J., Frantzeskakis, E., Asensio, M. C., Resta, A., Ealet, B., Lay, G. L., (2012), "Silicene: compelling experimental evidence for graphenelike two-dimensional silicon", **Physical Review Letters**, 108 (15), p.155501.

- [13] Aufray, B., Kara, A., Vizzini, S., Oughaddou, H., Landri, C., Ealet, B., et al., (2010), "Graphenelike silicon nanoribbons on Ag (110): A possible formation of silicene", **Applied Physics Letters**, 96 (18), p.183102.
- [14] Dávila, M. E., Xian, L., Cahangirov, S., Rubio, A., Le Lay, G., (2014), "Germanene: a novel two-dimensional germanium allotrope akin to graphene and silicene", **New Journal of Physics**, 16, p.95002.
- [15] Bianco, E., Butler, S., Jiang, S., Restrepo, O. D., Windl, W., Goldberger, J. E., (2013), "Stability and exfoliation of germanane: A germanium graphane analogue", **ACS Nano**, 7 (5), pp.4414-4421.
- [16] Zhu, F., Chen, W-J., Xu, Y., Gao, C-L., Guan, D-D., Liu C-H., Qian, D., Zhang, S-C., and Jia, J-F., (2015), "Epitaxial growth of two-dimensional stanine", **Nature Materials**, 14, pp.1020-1025.
- [17] Piazza, Z. A., Hu, H.-S., Li, W.-L., Y.-F. Zhao, Li, J., and Wang, L.-S., (2014), "Planar hexagonal B36 as a potential basis for extended single-atom layer boron sheets", **Nature Communications**, 5, p.3113.
- [18] Mannix, A. J., Zhou, X-F., Kiraly, B., Wood, J. D., Alducin, D., Myers, B. D., Liu, X., Fisher, B. L., Santiago, U., Guest, J. R., Yacaman, M. J., Ponce, A., Oganov, A. R., Hersam, M. C., Guisinger, N. P., (2015), "Synthesis of borophenes: Anisotropic, twodimensional boron polymorphs", **Science**, 350 (6267), pp.1513-1516.

-
- [19] Feng, B., Zh0ang, J., Zhong, Q., Li, W., Li, S., Li, H., Cheng, P., Meng, S., Chen, L., Wu, K., (2016), “Experimental realization of two-dimensional boron sheets”, **Nature Chemistry**, 8, pp.563-568.
- [20] Zhang, Z., Penev, E. S., and Yakobson, B. I., (2016), “Two-dimensional materials: polyphony in B flat”, **Nature Chemistry**, 8, pp.525-527.
- [21] Feng, B., Zhang, J., Liu, R.-Y., Iimori, T., Lian, C., Li, H., Chen, L., Wu, K., Meng, S., Komori, F., and Matsuda, I., (2016), “Direct evidence of metallic bands in a monolayer boron sheet”, **Physical Review B**, 94 (4), p.041408.
- [22] Peng, B., Zhang, H., Shao, H., Ning, Z., Xu, Y., Lu, H., Zhang, D. W., Zhu, H., (2017), “Stability and strength of atomically thin borophene from first principles calculations”, **Materials Research Letters**, 5 (6), pp.399-407.
- [23] Le, M. Q., Mortazavi, B., and Rabczuk, T., (2016), “Mechanical properties of borophene films: a reactive molecular dynamics investigation”, **Nanotechnology**, 27 (44), p.445709.
- [24] Izadi Vishkayi, S., and Bagheri Tagani, M., (2017), “Current-Voltage Characteristics of Borophene and Borophane Sheets”, **Physical Chemistry Chemical Physics**, 19 (32), pp.21461-21466.
- [25] Zhang, X., Hu, J., Cheng, Y., Yang, H. Y., Yao, Y., and Yang, S. A., (2016), “Borophene as an extremely high capacity electrode material for Li-ion and Na-ion batteries”, **Nanoscale**, 8 (33), pp.15340-15347.

- [26] Zhao, Y., Zeng, S., and Ni, J., (2016), "Superconductivity in two-dimensional boron allotropes", **Physical Review B**, 93 (1), p.014502.
- [27] Izadi Vishkaiy, S., and Bagheri Tagani, M., (2018), "Edge-Dependent Electronic and Magnetic Characteristics of Freestanding β 12-Borophene Nanoribbons", **Nano-micro Letters**, 10, p.14.
- [28] Lövestam. G, Rauscher. H, Roebben. G, Klüttgen. BS, Gibson. N, Putaud. J-P, et al. (2010), "Considerations on a definition of nanomaterial for regulatory purposes"; **Publications Office**.
- [29] Wagner. V, Dullaart. A, Bock. A-K, Zweck. A,(2006), "The emerging nanomedicine landscape"; **Nat. Biotechnol**, 10:1211-1217.
- [30] Weintraub. E. (1909), "Preparation and properties of pure boron"; **Trans Amer Electrochem Soc**, 16:165-84.
- [31] Laubengayer. A, Hurd. D, Newkirk. A, Hoard. J, and Boron. I (1943), "Preparation and properties of pure crystalline boron"; **J. Am. Chem. Soc**, 65:1924-31.
- [32] Alexandrova. AN, Boldyrev. AI, Zhai. H-J, and Wang. L-S, (2006), "Allboron aromatic clusters as potential new inorganic ligands and building blocks in chemistry"; **Coord. Chem. Rev**, 250:2811-66.
- [33] Zubarev, D. Y., Boldyrev, A. I. (2007). "Comprehensive analysis of chemical bonding in boron clusters". **Journal of computational chemistry**, 28(1), 251-268.
- [34] Alexandrova, A. N., Boldyrev, A. I., Zhai, H. J., Wang, L. S. (2004). "Electronic structure, isomerism, and chemical bonding in B7-and B7". **The Journal of Physical Chemistry A**, 108(16), 3509-3517.

-
- [35] Boustani. I, and Quandt. A. (1998), "Boron in ab initio calculations"; **Comput. Mater. Sci**, 11:132-7.
- [36] Kunstmann. J, and Quandt. A, (2006), "Broad boron sheets and boron nanotubes: An ab initio study of structural, electronic, and mechanical properties", **Phys. Rev. B**, 74:035413.
- [37] Aihara. J-i, Kanno. H, and Ishida. T. (2005), "Aromaticity of planar boron clusters confirmed", **J. Am. Chem. Soc**, 127:13324-30.
- [38] Kuhlmann, U., Werheit, H. (1992). "On the microstructure of boron carbide." **Solid state communications**, 83(11), 849-852.
- [39] Tandy. P, Yu. M, Leahy. C, Jayanthi. C, and Wu. S. (2014), "Modeling Compact Boron Clusters with the Next Generation of Environment- Dependent Semi-Empirical Hamiltonian"; **arXiv preprint arXiv**, 931:14084.
- [40] Boustani. I, (1995) "A comparative study of ab initio SCF-CI and DFT. Example of small boron clusters"; **Chem. Phys. Lett**, 233:273-8.
- [41] Boustani. I, Quandt. A, Hernández. E, and Rubio. A, (1999), "New boron based nanostructured materials"; **J. Chem. Phys**, 110: 3176-85.
- [42] Rasband. PB, Clancy. P, Roberts. BW, (1998), "Tight-binding studies of the tendency for boron to cluster in c-Si .I. Development of an improved boron–boron model"; **J. Appl. Phys**, 84:2471-5.
- [43] Boustani.I, Quandt. A, (1990), "New boron based nanostructured materials", **J. Chem. Phys**, 110, 3176.

- [44] Lau. K.C, Pandey, (2008), "Thermodynamic Stability of Novel Boron Sheet Configurations" **J. Phys. Chem. B**, 112, 10217.
- [45] Tang. H., Ismail-Beigi. S, (2007), " Novel Precursors for Boron Nanotubes: The Competition of Two-Center and Three-Center Bonding in Boron Sheets" , **Phys. Rev. Lett** 99, 115501.
- [46] Lau. K.C, Pandey, (2006), "Theoretical study of electron transport in boron nanotubes" **Appl. Phys. Lett**, 88, 212111.
- [47] Ozdog˘an. C, Mukhopadhyay. S, (2010), "The Unusually Stable B100 Fullerene, Structural Transitions in Boron Nanostructures, and a Comparative Study of α - and γ -Boron and Sheets", **J. Phys. Chem. C** 114, 4362.
- [48] E. S. Penev. E .S, Bhowmick. S, (2012), "Polymorphism of Two-Dimensional Boron" ,**Nano Lett**, 12, 2441.
- [49] Piazza. Z.A, Li. J, (2014) ," Planar hexagonal B(36) as a potential basis for extended single-atom layer boron sheets", **Nat. Commune** 5, 3113.
- [50] Ding. Y, Yang. X, and Ni. J, (2008), "Electronic structures of boron nanoribbons"; **Appl. Phys. Lett**, 93:043107.
- [51] Chen. Q, Wei. G-F, Tian. W-J, Bai. H, Liu. Z-P, Zhai. H-J, (2014), "Quasi-planar aromatic B 36 and B36 – clusters: all-boron analogues of coronene"; **Phys. Chem. Chem. Phys**, 16:18282-7.
- [52] Kulish, V., (2017), "Surface reactivity and vacancy formation in singlelayer borophene polymorphs", **Physical Chemistry Chemical Physics**, 19 (18), pp.11273- 11281.

- [53] J. L. Gay-Lussac, J.L., (2016), "Sur la Décomposition et la Recomposition de l'Acide Boracique", **Ann. Chime. Phys**, 68, 169.
- [54] Wu. X, Dai. J, (2012), " Two-dimensional boron monolayer sheets", **ACS Nano**, 6, 7443.
- [55] Galeev. T .R, Chen. Q, (2011)," Deciphering the mystery of hexagon holes in an all-boron graphene α -sheet", **Phys. Chem. Chem. Phys**, 13, 11575
- [56] Zhou, X, Oganov. A, (2014), " Two-Dimensional Boron Allotrope with Massless Dirac Fermions ", **Phys. Rev. Lett**, 12,112.
- [57] Feng. B. et al, (2017), "Dirac Fermions in borophene",**REVIEW, LETTERS PRL**,118, 096401.
- [58] Jiang, J., Wang, X., Song, Y. (2018). "Tunable magnetic and electronic properties in 3d transition-metal adsorbed β 12 and χ 3 borophene". **Computational Materials Science**, 153, 10-15.
- [59] Alvarez-Quiceno, J. C., Schleder, G. R., Marinho Jr, E. (2017). "Adsorption of 3d, 4d, and 5d transition metal atoms on β 12— Borophene".**Journal of Physics: Condensed Matter**, 29(30), 305302.
- [60] Hoard, J. L., Sullenger, D. B., Kennard, C. H. L. (1970). "The structure analysis of β -rhombohedral boron". **Journal of Solid State Chemistry**, 1(2), 268-277.
- [61] Zhao, Y., Zeng, S. (2016). "Superconductivity in two-dimensional boron allotropes".**Physical Review B**, 93(1), 014502.

- [62] Zhang, X., Sun, Y., Ma, L., Zhao, X. (2018). "Modulating the electronic and magnetic properties of bilayer borophene via transition metal atoms intercalation: from metal to half metal and semiconductor". **Nanotechnology**, 29(30), 305706.
- [63] Jiang, N., Li, B., Ning, F. (2018). "All boron-based 2D material as anode material in Li-ion batteries". **Journal of energy chemistry**, 27(6), 1651-1654.
- [64] Li, J. Y., Xiao, R. C., Sun, Y. P. (2016). "Tuning the electronic and magnetic properties of borophene by 3d transition-metal atom adsorption". **Physics Letters A**, 380(46), 3928-3931.
- [65] Zanette, I., Zhou, T., Burvall, A., Hertz, H. M. (2014). "Speckle-based x-ray phase-contrast and dark-field imaging with a laboratory source". **Physical review letters**, 112(25), 253903.
- [66] Tomar, S., Rastogi, P., Bhadoria, B. S., Bhowmick, S. (2018). "Adsorption of magnetic transition metals on borophene: an ab initio study". **The European Physical Journal B**, 91(3), 1-6.
- [67] Izadi, S. I., Tagani, M. B. (2018). "Freestanding χ 3-borophene nanoribbons: a density functional theory investigation". **Physical Chemistry Chemical Physics**, 20(15), 10493-10501.
- [68] Sun, C., Wang, X. F., Zhou, L. P. (2020). "The magnetism enhancement and spin transport in zigzag borophene nanoribbons edge-passivated by N atoms". **Applied Nanoscience**, 10(1), 29-35.
- [69] Liu, J., Wu, J., Chen, C., Wu, J. (2018). "Negative differential resistance and magnetoresistance in zigzag borophene nanoribbons". **International Journal of Modern Physics B**, 32(04), 1850033.

- [70] Katoch, N., Sharma, M., Thakur, R. (2018, April). "Work function tunability of borophene via doping: A first principle study". **In AIP Conference Proceedings**.
- [71] Ranjan, P., Sahu, T. K., Bhushan, R., Vinu, A. (2019). "Freestanding borophene and its hybrids". **Advanced Materials**, 31(27), 1900353.
- [72] Feng, B., Zhang, J., Ito, S., Arita, M., Cheng, C., Chen, L., (2018). "Discovery of 2d anisotropic dirac cones". **Advanced Materials**, 30(2), 1704025.
- [73] Zhong, Q., Kong, L., Gou, J., Li, W., Sheng, S., Yang, S., (2017). "Synthesis of borophene nanoribbons on Ag (110) surface". **Physical Review Materials**, 1(2), 021001.
- [74] Liu, F., Shen, C., Su, Z., Ding, X., (2010). "Metal-like single crystalline boron nanotubes: synthesis and in situ study on electric transport and field emission properties". **Journal of Materials Chemistry**, 20(11), 2197-2205.
- [75] Mannix, A. J., Zhou, X. F., Kiraly, B., Wood, (2015). "Synthesis of borophenes: Anisotropic, two-dimensional boron polymorphs". **Science**, 350(6267), 1513-1516.
- [76] Feng, B., Zhang, J., Zhong, Q., Li, W. (2016). "Experimental realization of two-dimensional boron sheets". **Nature chemistry**, 8(6), 563-568.
- [77] Pauli, W. (1925). "Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit der Komplexstruktur der Spektren". **Zeitschrift für Physik**, 86.

- [78] Fermi, E. (1934). "Versuch einer Theorie der β -Strahlen. I". **Zeitschrift für Physik**, 88(3-4), 161-177.
- [79] Bose, S. N. (1924), "Plancks gesetz und lichtquantenhypothese" ,**Phys**, 26 178.
- [80] Einstein, A. (1915). "Erklärung der Perihelionbewegung der Merkur aus der allgemeinen Relativitätstheorie", **SPAW**, 47, 831-839.
- [81] Paul Vanpoucke. A, (2009), PhD thesis, University of Twente.
- [82] Thomas, L. H. (1927, January). "The calculation of atomic fields.", **In Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society** 23 5, 542-548.
- [83] Fermi, E. (1927). "Statistical method to determine some properties of atoms.", **Rend. Accad. Naz. Lincei** 6(602-607), 5.
- [84] Dirac, P. A. (1930, July). "Note on exchange phenomena in the Thomas atom." **In Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society** 26, 3, 376-385.
- [85] Hohenberg, P., Kohn, W. J. P. R. (1964). "Density functional theory (DFT)." **Phys. Rev**, 136, B864.
- [86] Kohn, W. (1957). "Shallow impurity states in silicon and germanium". **Solid state physics**, 5, 257-320.
- [87] Feynman, R. P. (1939). "Forces in molecules." **Physical review**, 56(4), 340.

-
- [88] Hellmann, H. (2015). "Hans Hellmann: Einführung in Die Quantenchemie: Mit Biografischen Notizen von Hans Hellmann" **Jr. Springer-Verlag.**
- [89] Payne, M. C., Teter, M. P., Allan, D. C., Arias, T. A., Joannopoulos, A. J. (1992). "Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients." **Reviews of modern physics**, 64(4), 1045.
- [90] Slater, J. C. (1930), "Atomic shielding constants." **Physical Review**, 36(1), 57.
- [91] Boys, S. F. (1950), "Electronic wave functions-I. A general method of calculation for the stationary states of any molecular system." **Mathematical and Physical Sciences**, , 200(1063), 542-554.
- [92] Mattson, W. D., Sanchez-Portal, D., Chiesa, S., Martin, R. M. (2004). "Prediction of new phases of nitrogen at high pressure from first-principles simulations." **Physical review letters**, 93(12), 125501.
- [93] Geller, M. R., Kohn, W. (1993). "Theory of generalized Wannier functions for nearly periodic potentials." **Physical Review B**, 48(19), 14085.
- [94] Genovese, L., Neelov, A., Goedecker, S., Deutsch, T., Ghasemi, S. A., Willand, A., Schneider, R. (2008). "Daubechies wavelets as a basis set for density functional pseudopotential calculations." **The Journal of chemical physics**, 129(1), 014109.
- [95] Sánchez-Portal, D., Ordejon, P., Artacho, E., Soler, J. M. (1997). "Density-functional method for very large systems with LCAO basis

- sets.” **International journal of quantum chemistry**, 65(5), 453-461.
- [96] von Barth, U., Hedin, L. (1972). ’A local exchange-correlation potential for the spin polarized case.” **Journal of Physics C: Solid State Physics**, 5(13), 1629.
- [97] Ceperley, D. M., Alder, B. J. (1980). ”Ground state of the electron gas by a stochastic method.” **Physical Review Letters**, 45(7), 566.
- [98] Perdew, J. P., Chevary, J. A., Vosko, S. H., Jackson, K. A., Pederson, M. R., Singh, D. J., Fiolhais, C. (1993). ”Erratum: Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation.” **Physical Review B**, 48(7), 4978.,
- [99] Soler, J. M., Artacho, E., Gale, J. D., García, A., Junquera, J., Ordejón, P., Sánchez-Portal, D. (2002). ”The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation.” **Journal of Physics: Condensed Matter**, 14(11), 2745.
- [100] Sankey, O. F., Niklewski, D. J. (1989). ”Ab initio multicenter tight-binding model for molecular-dynamics simulations and other applications in covalent systems.” **Physical Review B**, 40(6), 3979.
- [101] Artacho, E., Sánchez-Portal, D., Ordejón, P., Garcia, A., Soler, J. M. (1999). ”Linear-scaling ab-initio calculations for large and complex systems.” **physica status solidi (b)**, 215(1), 809-817
- [102] Hueso, L. E., Pruneda, J. M., Ferrari, V., Burnell, G., Valdes-Herrera, J. P., Mathur, N. D. (2007). ”Transformation of spin infor-

- mation into large electrical signals using carbon nanotubes”. **Nature**, 445(7126), 410-413.
- [103] Ari, O. (2011). ”Electronic, spintronic and transport properties of carbon based nanowires” Master’s thesis, Izmir Institute of Technology.
- [104] Hueso, L.O. et al, (2007), ”Transformation of spin information into large electrical signals using carbon nanotubes”, **Nature**, 445, 410.
- [105] Inghoven, P., Zülicke, U. (2009). ”Spin transport and bipolaron density in organic polymers”. **Journal of Physics: Condensed Matter**, 21(41), 415302.
- [106] Fert, A. (2008). Nobel Lecture: Origin, development, and future of spintronics. **Reviews of modern physics**, 80(4), 1517.
- [107] Datta, S. (1997). ”Electronic transport in mesoscopic systems. Cambridge university press”.
- [108] Moodera. M. et al. (1998),”Interface Magnetism and Spin Wave Scattering in Ferromagnet-Insulator- Ferromagnet Tunnel Junctions”, **Phys. Rev. Let**, 80, 21
- [109] Fisher. F. et al. (1999),”Relation between conductivity and transmission matrix”, **Physical Review B**,60,7828
- [110] Dubal D.P. and Ayad O. (2015) ,”Hybrid energy storage: the merging of battery and super capacitor chemistry”, **Chem. Soc. Rev**, 44, 1777–1790.

- [111] Resta A. and Ealet B. (2012), "Compelling Experimental Evidence for Graphenelike Two-Dimensional Silicon", **Phys. Rev. Lett**, 108, 155501.
- [112] .Mannix A. J and Zhou X. (2015) , "Synthesis of Borophenes: Anisotropic, Two-Dimensional Boron Polymorphic", **Science**, 350, 1513-1516.
- [113] Chowilla M. and Shin, H .S. (2013) , "The Chemistry of Two-Dimensional Layered Transition Metal Hallucinogenic Nanosheets", **Nat. Chem**, 5, 263–275.
- [114] Liu Y. and Penev, E .S. (2013) , "Probing the Synthesis of Two-Dimensional Boron by First-Principles Computations", **Angew. Chemie** , 125, 3238–3241.
- [115] Mortazavi B. and Dianat A. (2016) , "Borophene as an Anode Material for Ca, Mg, Na or Li Ion Storage: A First-Principle Study", **J. Power Sources** , 329, 456–461.
- [116] Peng, B, et al. (2017) , "Stability and strength of atomically thin borophene from first principles calculations", **J. Materials Research Letters** , 5(6), 399-407.
- [117] Vishkayi, S. L. (2018) , "Edge-dependent electronic and magnetic characteristics of freestanding β_{12} -borophene nanoribbons", **J. Nano-micro letters** , 10(1), 14.
- [118] Alvarez-Quiceno, J. C, et al. (2017) , "Adsorption of 3d, 4d, and 5d transition metal atoms on

12 -Borophene ”, **Journal of Physics Condensed Matter** , 29(30), 305302.

[119] Jiang, H. R, et al. (2017), ”Boron phosphide monolayer as a potential anode material for alkali metal-based batteries”, **Journal of Materials Chemistry A** , 5(2), 672-679

Abstract

In the recent years, various researchers are focused on the two-dimensional (2D) nanomaterial due to their attractive physical properties and technological applications. In this study, we chose borophene from among the two-dimensional materials discovered due to its properties such as the strong and very complex bond between boron-boron, different structures as well as anisotropic spin at the edges of the nanoribbon. In this thesis, the electronic, magnetic and transport properties of borophene nanoribbons and nanosheet and the effects of transition metal adsorption on these properties are investigated. At first, the electronic and magnetic properties of pristine borophene nanosheet and adsorbed with transition metals (CO, Mn, Fe and Ni), are investigated by the approach of density functional theory (DFT) and generalized gradient approximation (GGA) with SIESTA computational code. The results show that pure borophene nanosheet and nanoribbon are non-magnetic and magnetic metal, respectively while after adsorption with transition metal atoms can be converted to the magnetic metal. Using non-equilibrium Green's function method (NEGF) by computational TRANSIESTA code, the transport properties of borophene nanoribbons are investigated. The results show that the presence of dangling bonds affects the stability and magnetic properties of the nanoribbon. The transport calculations indicate that the highest current is related to the majority spin of nitrogenated borophene nanoribbon at voltage of 0.75 volt with a current of about 78 μA and the best spin filtering for nitrogenated borophene nanoribbon with filtering of 64.5% at a voltage of 0.6 volts. Based on obtained results, it is possible to achieve a microampere current and 64.5% spin filtering for the

nitrogenated borophene nanoribbon without transition metal adsorption.

Key words: borophene nanoribbon, borophene nanosheet, spintronics, SIESTA code , Density functional theory (DFT) , TRANSIESTA code , Non-Equilibrium Green's Function(NEGF)



Shahrood University of Technology

Faculty of Physics and Nuclear Engineering

PhD Thesis in:

**Study of transport properties of borophene
by non-equilibrium Green functional and
DFT method**

By: Adeleh Vatankhahan

Supervisor

Tayebeh Movlarooy

February 2021