

Research Paper
----------------

# Investigation of Thermoelectric, Dynamical, Electron and Optical Properties of C<sub>3</sub>N Monolayer Using First Principles Calculations<sup>1</sup>

Erfan Cholaki<sup>2</sup>, Borhan Arghavani Nia<sup>3\*</sup> and  
Mohammad Hossein Sahafi<sup>4</sup>

Received: 2023.07.11

Revised: 2023.09.21

Accepted: 2023.11.21

## Abstract

In this paper, the thermo-electric, phonon, electronic, and optical properties of the C<sub>3</sub>N monolayer have been investigated using the Wien2K computational code based on first principles calculations in the framework of the density functional theory. The study of electronic properties shows the behavior of non-magnetic semiconductors with an indirect gap with a value of 0.5 electron volts for this two-dimensional structure. Also, optical properties such as dielectric function, reflection, energy loss function, absorption coefficient, and optical conductivity are calculated. C<sub>3</sub>N monolayer is optically anisotropic in z and x direction, which according to the refractive index diagram leads to birefringence, which is a key parameter for this compound's linear optical performance. The results provide a fundamental understanding of the design of composite structures used in nanodevices based on two-dimensional advanced materials. The linear response approach along the symmetric points calculates the phonon dispersion diagram. The results indicate the absence of negative modes in the phonon spectrum, indicating that the structure is dynamically stable. Investigating the thermoelectric properties of the C<sub>3</sub>N monolayer using the semi-classical Boltzmann theory shows that this monolayer has a value coefficient (ZT) close to one at room temperature and temperatures lower than room temperature. As a result, it can be proposed as a candidate for thermoelectric applications.

**Keywords:** *Density Functional Theory, Optical Properties, The C<sub>3</sub>N Monolayer, Semiconductor.*

<sup>1</sup> <https://doi.org/10.22051/ijap.2023.44371.1339>

<sup>2</sup> Ph. D. Student, Department of Physics, Kermanshah Branch, Islamic Azad University, Kermanshah, Iran. Email: erfancholaki@gmail.com

<sup>3</sup> Assistant Professor, Department of Physics, Kermanshah Branch, Islamic Azad University, Kermanshah, Iran. (Corresponding Author). Email: b.arghavani@gmail.com

<sup>4</sup> Ph. D. Student, Department of Physics, Kermanshah Branch, Islamic Azad University, Kermanshah, Iran. Email: hosseinsahafi91@gmail.com



## بررسی ویژگی‌های ترموالکتریکی دینامیکی، الکترونی و اپتیکی تک‌لایه $C_3N$ با استفاده از محاسبات اصول اولیه<sup>۱</sup> عرفان چولکی<sup>۲</sup>، برهان ارغوانی‌نیا<sup>۳\*</sup> و محمدحسین صحافی<sup>۴</sup>

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۴/۲۰

تاریخ بازنگری: ۱۴۰۲/۰۶/۳۰

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۸/۰۳

فصلنامه علمی فیزیک کاربردی ایران

دانشکده فیزیک، دانشگاه الزهرا

سال چهاردهم، پیاپی ۳۶، بهار ۱۴۰۳

صص ۷-۲۴

### چکیده:

در این مقاله با استفاده از محاسبات اصول اولیه در چارچوب نظریه‌ی تابعی چگالی بررسی ویژگی‌های ترموالکتریکی، فونونی، الکترونی و اپتیکی تک‌لایه  $C_3N$  توسط کد محاسباتی Wien2K پرداخته شده است. مطالعه‌ی ویژگی‌های الکترونی رفتار نیمه‌رسانایی غیر مغناطیسی با شکاف غیرمستقیم با مقدار  $0.5$  الکترون‌ولت را برای این ساختار دوبعدی نشان می‌دهد. همچنین، ویژگی‌های نوری از جمله تابع دی‌الکتریک، بازتاب، تابع اتلاف انرژی، ضریب جذب و هدایت نوری محاسبه می‌شوند. ویژگی‌های اپتیکی نیز نشان دهنده‌ی ناهمسانگردی اپتیکی تک‌لایه  $C_3N$  برای دو راستای  $x$  و  $z$  است، که با توجه به نمودار ضریب شکست منجر به ایجاد ویژگی دوشکستگی در این ساختار می‌شود، که یک پارامتر کلیدی برای عملکرد نوری خطی این ترکیب است. نتایج یک درک اساسی از طراحی ساختارهای کامپوزیتی مورد استفاده در دستگاه‌های نانو بر اساس مواد پیشرفته دو بعدی ارائه می‌دهد. دیاگرام پاشندگی فونونی با استفاده از رهیافت پاسخ خطی در امتداد نقاط پرتقارن محاسبه می‌گردد. نتایج نشان دهنده نبود مدهای منفی در طیف فونونی است که بیان می‌کند ساختار به صورت دینامیکی در تعادل قرار دارد. بررسی ویژگی‌های ترموالکتریکی تک‌لایه  $C_3N$  با استفاده از نظریه نیمه‌کلاسیکی بولتزمن نشان می‌دهد که این تک‌لایه در دمای اتاق و دماهای پایین‌تر از دمای اتاق دارای ضریب ارزشی ( $ZT$ ) نزدیک به یک است. در نتیجه می‌تواند به عنوان گزینه‌ای برای کاربردهای ترموالکتریکی مطرح گردد.

**واژگان کلیدی:** نظریه تابعی چگالی، ویژگی‌های اپتیکی، تک‌لایه  $C_3N$ ، نیمه‌رسانا.

<sup>1</sup> <https://doi.org/10.22051/ijap.2023.44371.1339>

<sup>۲</sup> دانشجوی دکترا، گروه فیزیک، واحد کرمانشاه، دانشگاه آزاد اسلامی، کرمانشاه، ایران. Email: erfancholaki@gmail.com

<sup>۳</sup> استادیار، گروه فیزیک، واحد کرمانشاه، دانشگاه آزاد اسلامی، کرمانشاه، ایران. (نویسنده مسئول). Email: b.arghavani@gmail.com

<sup>۴</sup> دانشجوی دکترا، گروه فیزیک، واحد کرمانشاه، دانشگاه آزاد اسلامی، کرمانشاه، ایران. Email: hosseinsahafi91@gmail.com



## ۱. مقدمه

همان گونه که می دانیم اولین ماده‌ی دوبعدی، گرافن که یک تک لایه از گرافیت است در سال ۲۰۰۴ کشف شد. در ساختار گرافن پیوند شیمیایی بین اتم‌های کربن ویژگی کاملاً کووالانسی دارد. گرافن دارای ویژگی‌های منحصر به فرد الکترونیکی، نوری و مکانیکی می باشد. با این حال، به دلیل شکاف انرژی صفر کاربرد آن‌ها در دستگاه‌های الکترونیکی محدود است [۱-۲]. کربن به لحاظ تنوع در پیوندها، عنصری است که سال‌های متمادی مورد بررسی پژوهشگران قرار گرفته است. همانگونه که می دانیم، کربن به سه شکل الماس، گرافیت و فلورین به ترتیب با هیبریداسیون  $sp^1, sp^2, sp^3$  متبلور می شود. حضور ناخالصی روی یک لایه گرافن بر ویژگی‌های مغناطیسی و رسانندگی آن تاثیر می گذارد. ویژگی منحصر به فرد مواد دوبعدی و کاربردهای متنوع آن‌ها در دستگاه‌های نانوالکترونیک و الکترومکانیکی توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده است [۳]. یکی از ویژگی‌های جالب توجه مواد دوبعدی این است که با اعمال تغییرات از جمله افزایش یا کاهش تعداد لایه‌ها، اعمال میدان الکتریکی، جذب اتم، و وارد کردن ناخالصی می توان ویژگی‌های آن‌ها را تغییر داد. در این زمینه گزارش‌هایی ارائه شده است [۴]. به ویژه، به تازگی پلی آنیلین دو بعدی به نام  $(C_3N)$  ساخته شده است که مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است [۵-۶].  $C_3N$  را می توان به عنوان یک مورد ویژه از  $N$  آلاییده شده به گرافن مشاهده کرد، موادی که ابتدا با حالت جامد تک بلورهای هگزامین بنزن تری هیدرو کلرید در اثر حرارت ایجاد می شوند [۷]. اگرچه شباهت زیادی بین صفحات  $C_3N$  و گرافن وجود دارد، اما وجود اتم‌های نیتروژن سبب بروز تفاوت‌های برجسته در ویژگی‌های الکترونیکی آن می شود، این ساختار به دلیل ویژگی‌های خاص خود کاربرد زیادی در صنایع مختلف پیدا کرده است [۸-۹]. خو و همکاران [۱۰]، با انجام پژوهش کاربردی بر روی تک لایه  $C_3N$  نشان دادند که مواد آند دارای ظرفیت بالا ( $383 \text{ mAh g}^{-1}$ ) و همچنین پایداری بالای در ولتاژ پایین ( $1/5$  ولت) را دارند. به تازگی، بیندینگ و همکارانش [۱۱]، مطالعاتی را با استفاده از محاسبات اصول اولیه روی تک لایه آلاییده شده با اتم بور انجام دادند و نتایج آن نوید بخش کاهش اکسیژن آزاد فلز در واکنش با کاتالیزور می شود. در سال‌های کنونی، مواد دوبعدی مورد مطالعه بسیاری از پژوهشگران به دلیل پدیدار شدن ویژگی‌های جدید و استفاده آن‌ها در برنامه‌های کاربردی قرار گرفته‌اند [۱۲-۱۳] که مطالعات گسترده‌ای در خصوص ویژگی‌های ساختاری مواد دوبعدی آلاییده شده با اتم‌های مختلف آن‌ها

<sup>1</sup> Doped



گزارش شده است [۱۶-۱۵-۱۴]. در سال ۲۰۱۹، زاهدی و همکاران [۱۷]، اثر دما بر ویژگی‌های مکانیکی نانوصفحات BC<sub>3</sub> را مورد مطالعه قرار داد و نتایج این کار با C<sub>3</sub>N مقایسه شد و نشان داد که ویژگی‌های مکانیکی C<sub>3</sub>N در شرایط پایداری بالاتر از BC<sub>3</sub> است. جیم و همکارانش [۱۸]، نتایج جدیدی را برای مواد لایه نازک گزارش کردند که می‌توان به عنوان گزینه‌ای امیدوارکننده برای کاربردهای مختلف از جمله اپتوالکترونیک، فوتوکالیست‌ها، حسگرهای گازی و دیودهای ساطع کننده نور در نظر گرفت [۲۰-۱۹]. یکی از مهمترین اقدامات برای پژوهش در مورد مواد دوبعدی، بررسی ویژگی‌ها و گسترش دامنه کاربردهای این مواد به شمار می‌آید که که نتایج پژوهش‌ها نشان می‌دهد که آرایش یکی از مهمترین استراتژی‌ها برای اصلاح ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی گرافن و تشکیل شبه‌گرافن‌های جدید در نظر گرفته می‌شود [۲۲-۲۱]. در این مقاله، ویژگی‌های ترموالکتریکی، الکترونیکی، فونونی و اپتیکی تک‌لایه C<sub>3</sub>N مورد بررسی قرار گرفته است.

## ۲. روش محاسبات

محاسبات با استفاده از کد Wien2K بر پای‌ی نظریه تابعی چگالی انجام شده است [۲۴-۲۳]. این روش با انتخاب کره‌های مافین‌تین اطراف هر یک از اتم‌ها، فضای درون هر یاخته را به دو ناحیه تقسیم می‌کند. تابعی چگالی، پتانسیل و توابع موج الکترون‌های ظرفیت در درون کره‌ها بر حسب هماهنگ‌های شبکه و در خارج از آن‌ها بر حسب امواج تختی که بردار موج آنها از تقارن‌های گروه فضایی پیروی می‌کنند، بسط داده می‌شوند. برای انجام محاسبات، بهینه کردن و تعیین پارامترهای اولیه ضروری است. توابع پایه در ناحیه بین جایگاهی با مقدار  $R_{MT}K_{max}=8$  (RMT شعاع کوچک-ترین کره مافین‌تین و  $K_{max}$  بردار موج قطع برای بسط تابع موج بر حسب امواج تخت) و برای بسط پتانسیل از پارامتر بهینه  $G_{max}=12$  استفاده شده است. چگالی‌های الکترونی و پتانسیل داخل کره‌های مافین‌تین بر حسب توابع هارمونیک با شعاع قطع  $l_{max}=10$  و در ناحیه‌ی بین اتم‌ها با استفاده از بسط فوریه محاسبه می‌گردند. انرژی جداسازی حالت‌های مغزه از ظرفیت برابر با  $Ry$  ۶- انتخاب شده است.



### ۳. نتایج

#### ۱.۳ ویژگی‌های ساختاری

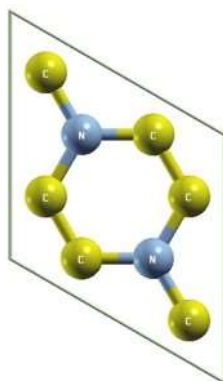
ساختار اتمی تک لایه  $C_3N$  که یک شبکه‌ی شش ضلعی مسطح است در شکل (۱) نشان داده شده است. ثابت شبکه  $C_3N$  و طول پیوند  $C-C$  و  $C-N$  در جدول (۱) فهرست شده است. به منظور بررسی ویژگی‌های  $C_3N$ ، محاسبات ساختار الکترونی آن بهینه شده است (شکل (۲)). برای بررسی پایداری شیمیایی این ساختارها به محاسبه انرژی چسبندگی<sup>۱</sup> آن پرداخته که از رابطه زیر بدست می‌آید.

$$E_{(c)} = - \frac{E_{tot}^{C_3N} - [N_C E_C^{single} + N_N E_N^{single}]}{N_C + N_N} \quad (1)$$

که در آن،  $E_{tot}$  انرژی کل محاسبه شده برای ساختار  $C_3N$  و  $E_C$  و  $E_N$  به ترتیب انرژی اتم کربن و نیتروژن،  $N_C$  و  $N_N$  تعداد اتم‌های کربن و نیتروژن را نشان می‌دهند. نتایج این محاسبه، همانطور که مشاهده می‌شود،  $-۴۳/۹۰$  کیلوژول بر مول را نشان می‌دهد که دلیلی بر پایداری ترمودینامیکی این ساختار است.

جدول ۱ ویژگی‌های ساختاری محاسبه شده برای تک لایه  $C_3N$ .

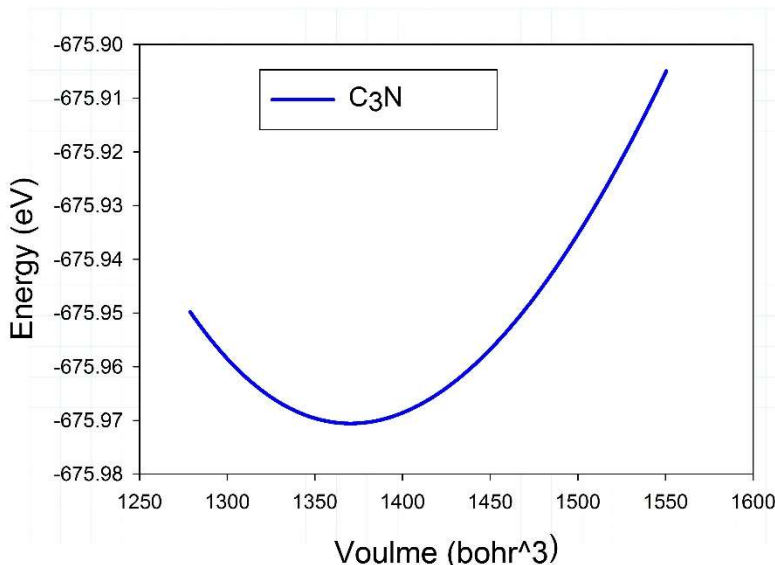
ساختار	طول پیوند Å	ثابت شبکه (a.u.)	PBE-GGA(eV)	کارهای نظری دیگران
$C_3N$	N-C ۱/۴۵۸ C-C ۱/۴۵۵	a=۹/۵۳ b=۱۹/۳۸	۰/۵	۰/۳۹ [۲۹-۲۶].



شکل ۱ سلول واحد اولیه  $C_3N$ .

<sup>1</sup> Cohesive Energy

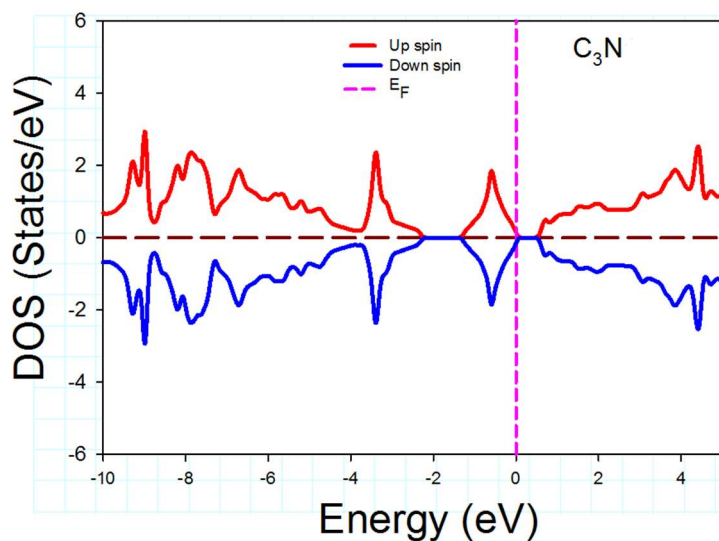




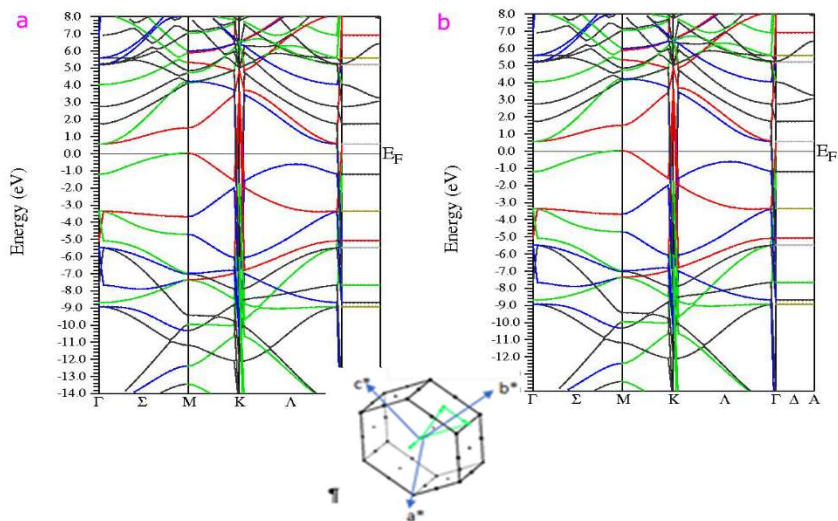
شکل ۲ نمودار تغییرات انرژی بر حسب حجم ساختار C<sub>3</sub>N.

## ۲.۲ ویژگی‌های الکترونی

توزیع انرژی الکترون‌های نوار رسانش و ظرفیت از عوامل اساسی در تعیین ویژگی‌های الکترونی جامدات است. از آنجا که تعداد حالت‌های الکترونی در یک نوار الکترونی (رسانش یا ظرفیت) بسیار زیاد است، برای بیان تعداد این حالت‌ها از مفهوم چگالی حالت‌ها استفاده می‌شود [۲۵]. همچنین ساختار نواری می‌تواند داده‌هایی در مورد ماهیت بلور، فلز یا غیرفلز بودن، نبود یا وجود شکاف انرژی، اندازه و نوع شکاف انرژی، ارائه دهد. شکل (۳) چگالی حالت‌ها را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، تک لایه C<sub>3</sub>N یک نیمه‌رسانای غیرمغناطیسی با شکاف کوچک ۰/۵ الکترون‌ولت است که با کارهای قبلی هماهنگی خوبی دارد [۲۹-۲۶]. نمودار ساختار نواری در شکل (۴) نشان داده شده است. با پارامترهای بهینه بدست آمده نوارهای انرژی با استفاده از تقریب PBE-GGA بدست آمد. نوارهای انرژی بدست آمده نشان می‌دهند که تک لایه C<sub>3</sub>N خالص یک نیمه‌رسانای با شکاف غیرمستقیم و مقدار شکاف انرژی ۰/۵ الکترون‌ولت در جهت  $\Gamma \rightarrow M$  است. نتایج بدست آمده از ساختار نواری با نتایج چگالی حالت‌ها کاملاً هماهنگی دارد.



شکل ۳ نمودار چگالی حالت‌ها  $C_3N$  برای اسپین بالا و پایین.



شکل ۴ تصویر a ساختار نواری  $C_3N$  برای حالت اسپین بالا و b برای حالت اسپین پایین.

### ۳.۳ ویژگی‌های اپتیکی

در بررسی ویژگی‌های اپتیکی یک جامد، رفتار ثابت‌های اپتیکی مختلف آن را بر حسب انرژی تابش، بررسی می‌کند. این ویژگی‌ها به صورت ثابت‌های ماکروسکوپی نظیر تابع دی الکتریک<sup>۱</sup>

<sup>1</sup> Function Dielectric Constant



$\epsilon(\omega)$  و ضریب شکست  $n(\omega)$  توصیف می‌شوند. ثابت دی‌الکتریک با ساختار بلوری و تقارن‌های موجود در بلور تغییر می‌کند. ثابت دی‌الکتریک کمیتی اسکالر نیست، بلکه تانسور است و مولفه‌های میدان جابه‌جایی  $\vec{D}$  و میدان الکتریکی  $\vec{E}$  را به هم ربط می‌دهد.

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} \quad (۲)$$

ارتباط بین  $\epsilon$  و بردار موج  $k$  و فرکانس  $\omega$  را می‌توان به شکل زیر بیان کرد.

$$k^2 = \frac{\epsilon(\omega)}{C^2} \omega^2 \quad (۳)$$

اگر اثرات جذب موج توسط ماده در نظر گرفته شود، بردار موج  $\vec{k}$  یک مقدار مختلط خواهد داشت و در نتیجه  $\epsilon(\omega)$  نیز یک تابع مختلط خواهد بود، که قسمت حقیقی و موهومی آن توسط رابطه‌ای موسوم به کرامرز-کرونیک به هم مرتبط می‌شوند. تابع کرامرز قسمت حقیقی تابع پاسخ نوری را با علم به قسمت موهومی، در تمام بسامدها و بالعکس تعیین می‌کند.

$$\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega) \quad (۴)$$

$$\text{Re } \epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) = \epsilon_0 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \epsilon''(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (۵)$$

$$\text{Im } \epsilon(\omega) = \epsilon''(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{[\epsilon'(\omega') - \epsilon_0] d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (۶)$$

در حالی که،  $P$  بر مقدار انتگرال کوشی دلالت دارد و باید مقدار اصلی انتگرال  $(\omega \neq \omega')$  محاسبه شود. کمیت مختلط  $\epsilon(\omega)$  با رابطه‌ی زیر بیان می‌شود.

$$\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega) \quad (۷)$$

که شامل قسمت‌های موهومی و حقیقی است و با ثابت‌های اپتیکی به هم مرتبط می‌شوند:

$$\begin{aligned} \epsilon'(\omega) &= n^2(\omega) - K^2(\omega) \\ \epsilon''(\omega) &= 2n(\omega)K(\omega) \end{aligned} \quad (۸)$$

در تعریف ضریب شکست مختلط به صورت  $N(\omega) = \sqrt{\epsilon(\omega)}$  داریم:





$$N(\omega) = n(\omega) + iK(\omega) \quad (9)$$

که با توجه به روابط بالا مشاهده می شود که قسمت حقیقی  $N(\omega)$  همان ضریب شکست متعارف ماده یعنی  $n(\omega)$  می باشد و قسمت موهومی آن  $K(\omega)$  ضریب خاموشی نامیده می شود، که مستقیم به جذب ماده مربوط می شود.

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{|\varepsilon(\omega) + \text{Re } \varepsilon(\omega)|}{2}} \quad (10)$$

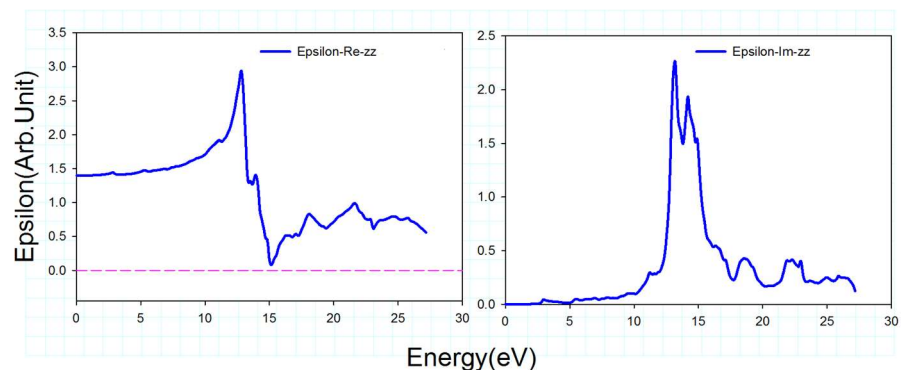
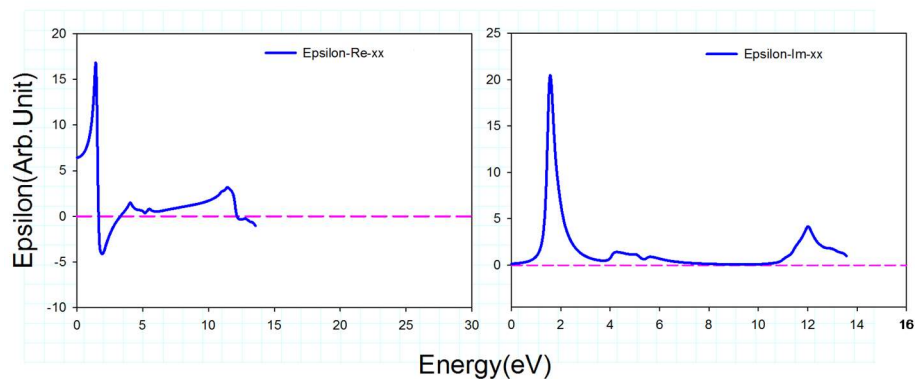
$$K(\omega) = \sqrt{\frac{|\varepsilon(\omega) - \text{Re } \varepsilon(\omega)|}{2}} \quad (11)$$

کمیتی که در بررسی خواص اپتیکی اهمیت فراوانی دارد، ضریب جذب است که توسط رابطه زیر بیان می شود:

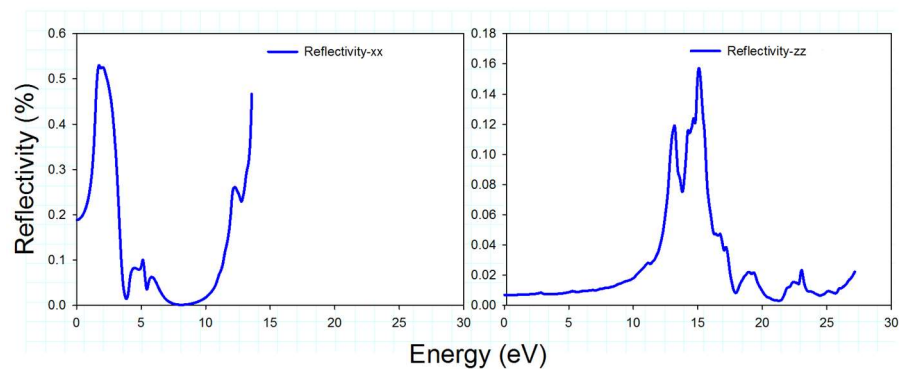
$$\alpha(\omega) = 2k(\omega) = \frac{\omega}{cn(\omega)} \varepsilon''(\omega) \quad (12)$$

ضریب جذب را می توان معیاری دانست از فاصله ی انتشار باریکه ی نور به داخل نمونه، تا قبل از اینکه شدت باریکه به  $1/e$  مقدار اولیه خود نزول کند. از تانسور دی الکتریک برای بررسی پاسخ بلور به میدان های الکترومغناطیسی برای راستاهای مختلف استفاده می شود. قسمت حقیقی و موهومی تابع دی الکتریک در شکل (۵) آمده است. ویژگی های اپتیکی نیز نشان دهنده ناهمسانگردی اپتیکی این ترکیب برای دو راستای X و Z است. به این معنا که رفتار بلور برای فوتون های ورودی در این جهت ها متفاوت خواهد بود. قسمت حقیقی تابع دی الکتریک در ناحیه انرژی  $1/99$  و  $13/49$  الکترون ولت برای حالت خالص دارای مقدار منفی می باشد که نشان بازتابندگی قوی در ماده است، اما در راستای Z هیچگونه بازتابندگی مشاهده نمی شود.





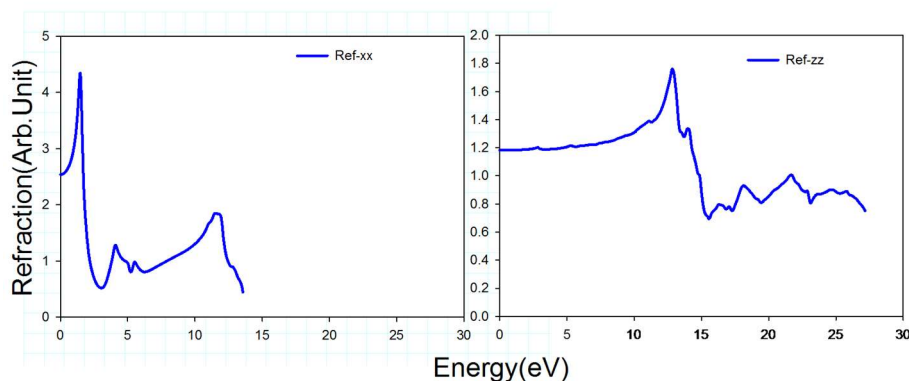
شکل ۵ تصویر بالا: قسمت حقیقی موهومی تابع دی‌الکتریک در راستای X و تصویر پایین: قسمت حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک در راستای Z برای ساختار  $C_3N$ .



شکل ۶ نمودار بازتابندگی بر حسب انرژی در راستای X و Z برای ساختار  $C_3N$ .

شکل (۶) نمودار بازتابندگی بر حسب انرژی را نشان می‌دهد. در ناحیه‌های که انرژی که قسمت حقیقی تابع دی‌الکتریک منفی می‌باشد بازتابندگی بیشترین مقدار را نشان می‌دهد. همچنین، مشاهده

می شود در راستای X و Z ضریب انعکاسی تغییر می کند و این به دلیل ناهمسانگردی بلور می باشد. همچنین با توجه به شکل (۷) در این ناحیه ضریب شکست کمترین مقدار را نشان می دهد. از طرفی نواحی که در قسمت حقیقی تابع دی الکتریک در راستای X و Z بیشینه است، ضریب شکست نیز بیشترین مقدار خود را دارد. به صورت کلی، رفتار ضریب شکست و تابع دی الکتریک مشابه اند. تابع دی الکتریک استاتیکی برای راستای X  $6/41$  برای حالت خالص است، همچنین برای راستای Z این مقدار ثابت و برابر  $0/82$  می باشد. برای  $C_3N$  ریشه در دامنه  $4/24 - 0/74$  الکترون ولت قرار دارد، جایی که ترکیب به نور فرودی پاسخ نمی دهد.

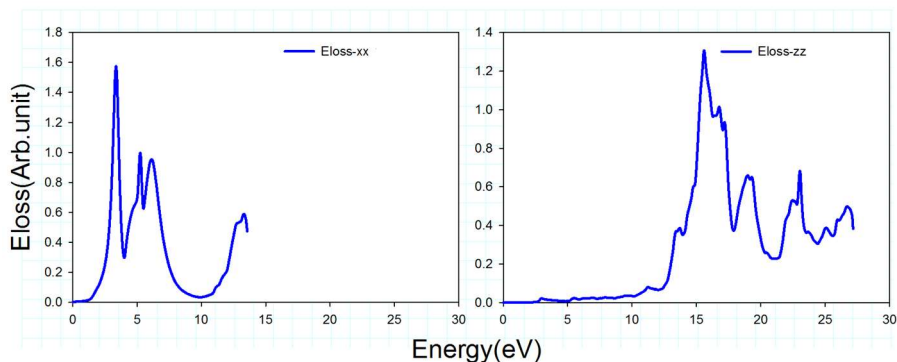


شکل ۷ نمودار شکست بر حسب انرژی در راستای X و Z برای ساختار  $C_3N$ .

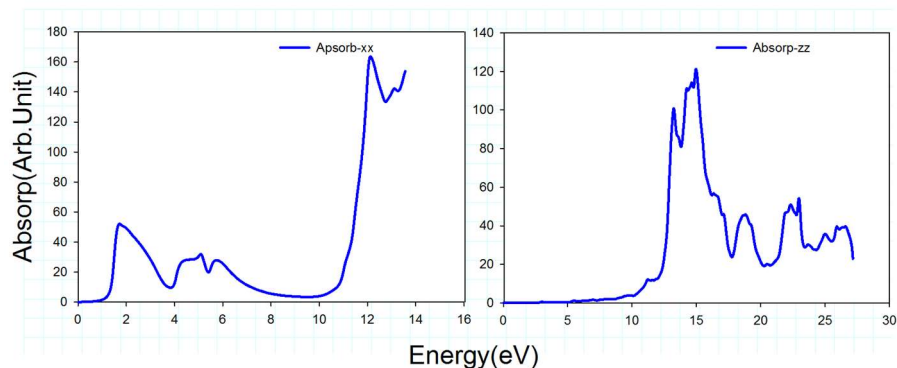
قله های تغییرات انرژی همراه با تحلیل صفرهای قسمت حقیقی نوسانات پلاسمونی را مشخص می کند که به صورت کلی قله های اتلاف بیانگر پلاسمون حجمی است. نمودار تغییرات قسمت موهومی تابع دی الکتریک بر حسب انرژی فوتون فرودی در شکل (۵) آمده است. در راستای X منحنی برای انرژی های کوچک تیز است. این تیزی به دلیل سهم جمله درود می باشد که مربوط به گذار درون نواری است و در انرژی های کمتر از ۱ الکترون ولت نمود پیدا می کند. در راستای X هیچ گونه جذبی مشاهده نمی شود. می توان چنین نتیجه گرفت که گذارهای الکترونی درون نواری، که سطح فرمی را قطع کرده اند، مربوط به الکترون های پیوند  $\pi$  (پای) می باشند. در راستای Z در محدود نور مرئی هیچ گونه جذبی برای بیان وجود ندارد. بیشینه جذب در انرژی های بالاتر  $10$  الکترون ولت مشاهده می شود که در شکل (۱۰) نشان داده شده است. تغییرات تابع اتلاف انرژی الکترون بر حسب انرژی فوتون ورودی برای راستای X و Z در شکل (۸) ارائه شده است. در حالت خالص در راستای X مشاهده می شود که در محدود  $0/88$  الکترون ولت اتلافی وجود ندارد. پس



می‌توان نتیجه گرفت پلاسمون‌های حجمی در این انرژی اتفاق نمی‌افتد. در راستای Z تا انرژی‌های پایین‌تر از ۱۰ الکترون‌ولت هیچگونه اتلافی مشاهده نمی‌شود و قله‌های تیز مشاهده شده مشابه قله‌های ترسیم شده در قسمت حقیقی تابع دی‌الکتریک می‌باشد.



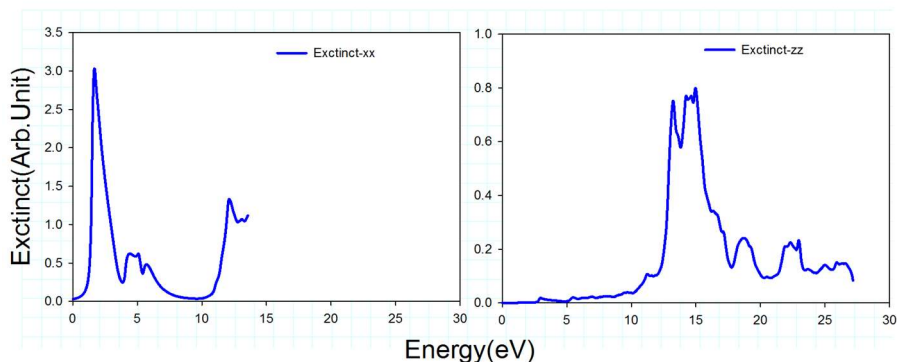
شکل ۸ نمودار اتلاف بر حسب انرژی در راستای X و Z برای ساختار C<sub>3</sub>N.



شکل ۹ نمودار جذب بر حسب انرژی در راستای X و Z برای ساختار C<sub>3</sub>N.

ضریب شکست و ضریب خاموشی به ترتیب در شکل‌های (۷) و (۱۰) نشان داده شده است. ضریب شکست یکی از کمیت‌های مهم در کاربردهای اپتیکی به‌شمار می‌آید. اغلب در تجهیزات نوری از موادی استفاده می‌کنند که ضریب شکست آن‌ها در دامنه وسیعی از انرژی ثابت باقی بماند و یا تغییر اندکی داشته باشند. زمانی که نمودار بیشینه‌های ضریب شکست در راستاهای مختلف تفاوت داشته باشند، نمایانگر ویژگی دوشکستی در این ساختار می‌شود. ضریب شکست استاتیکی برای حالت خالص در راستای X برابر با ۲/۶۱ و در راستای Z این مقدار ثابت و برابر ۱/۲۱ می‌باشد. ضریب خاموشی نشان دهنده جذب در محیط می‌باشد. نمودار ضریب خاموشی شباهت زیادی با نمودار بخش موهومی تابع دی‌الکتریک دارد که می‌توان در شکل (۱۰) مشاهده نمود. ضریب خاموشی

کم به این معنا است که موج الکترومغناطیسی به آسانی داخل ماده عبور می کند و ضریب خاموشی بزرگ نشان می دهد پرتو به سختی داخل ماده عبور می کند.



شکل ۱۰ نمودار ضریب خاموشی بر حسب انرژی در راستای X و Z برای ساختار C<sub>3</sub>N.

### ۴.۳ ویژگی های فونونی

به منظور مطالعه دینامیک شبکه، ابتدا ساختار نواری فونونی در امتداد مسیرهای پرتقارن  $\Gamma \rightarrow M \rightarrow K \rightarrow \Gamma$  در منطقه اول بریلوئن محاسبه می شود. طیف فونونی این ترکیب به صورت یک ابر سلول  $1 \times 1 \times 2$  تحت شرایط تعادل در شکل (۱۱) نشان داده شده است. در روابط پاشندگی یک ماده، ۳P شاخه ی فونونی وجود دارد که P تعداد اتم ها در سلول واحد اولیه است. از این رو، سه شاخه متناظر با مدهای صوتی<sup>۲</sup> و ۳P-۳ شاخه به مدهای نوری<sup>۳</sup> تعلق دارد. در ابر سلول C<sub>3</sub>N هشت اتم وجود دارد، از این رو، بیست و چهار شاخه ی فونونی در نمودار پاشندگی فونونی دیده می شود. سه شاخه ی صوتی شامل یک شاخه ی صوتی طولی (LA)، یک شاخه ی صوتی عرضی (TA) و یک شاخه ی صوتی (ZA) در راستای Z (به سمت خارج از صفحه ی xy) در ناحیه ی بسامدهای پایین وجود دارند. مدهای صوتی طولی نسبت به مدهای صوتی عرضی بسامد بالاتری را دارند. از طرف دیگر، بیست و یک شاخه نوری شامل هفت مد نوری طولی (LO) و چهارده مد نوری عرضی (TO)، در ناحیه ی بسامد های بالا دیده می شوند. همان طور که در شکل (۱۱) نشان داده شده است، مدهای (TO) بسامد پایین تری را نسبت به مدهای (LO) دارند. همچنین، مدهای TO در مسیر  $\Gamma \rightarrow M$  تبهگن هستند. تمام بسامدهای محاسبه شده در سراسر منطقه ی اول بریلوئن مثبت اند و هیچ بسامد موهومی مشاهده نشده است. بنابراین، بلور در تعادل دینامیکی قرار دارد. برای بررسی

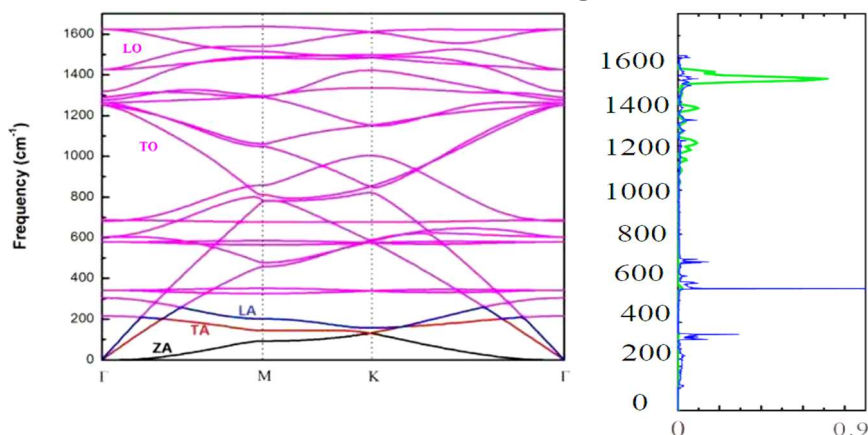
<sup>1</sup> Supercell

<sup>2</sup> Acoustic

<sup>3</sup> Optical



بهتر نمودار پاشندگی فونونی به صورت جزئی، چگالی حالت‌های ارتعاشی در شکل (۱۱) ترسیم می‌شود. به دلیل متفاوت بودن جرم اتم‌های C و N چگالی حالت‌های فونونی دو ناحیه مجزا جداسازی می‌شود: سبک‌تر بودن اتم C دامنه‌ی جابه‌جایی بزرگتری را سبب می‌شود، در نتیجه بسامدهای نوری در محدوده ۱-۱۶۰۰-۱۱۰۰ cm<sup>-1</sup> بیشتر با استفاده از زیر شبکه‌ی C کنترل می‌شوند. در حالی که مدهای صوتی در منطقه بسامدهای پایین ۰-۷۰۰ cm<sup>-1</sup> که ناشی از ارتعاشات اتم N می‌باشند، غالب هستند. همچنین، یک فاصله‌ی نواری در رنج ۷۰۰-۱۱۰۰ cm<sup>-1</sup> برای تک لایه وجود دارد. در این شکاف ممنوعه، امواج الکترومغناطیسی شدیداً تضعیف و نمی‌توانند در محیط منتشر شوند، بنابراین، کاملاً از سطح بازتاب می‌گردند.



شکل ۱۱ نمودار پاشندگی فونونی و چگالی حالت‌های ارتعاشی در دما و فشار صفر برای ساختار C<sub>3</sub>N.

### ۵.۳ ویژگی‌های ترموالکتریکی

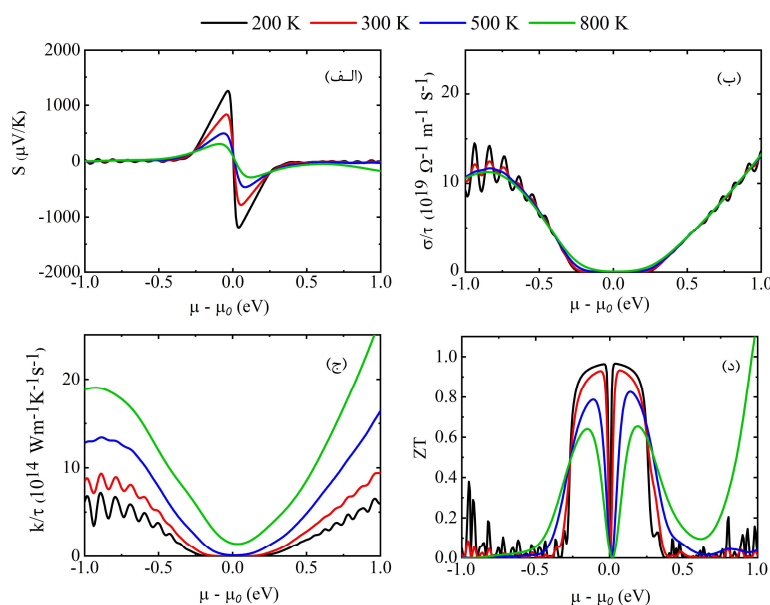
ویژگی‌های ترموالکتریکی تک‌لایه دو بعدی C<sub>3</sub>N با استفاده از نظریه نیمه کلاسیکی بولتزمن با در نظر گرفتن تقریب زمان واهلش ثابت محاسبه شده است. از شرط‌های داشتن ماده ترموالکتریک با بازده بالا می‌توان به دارا بودن ضریب سیبک و رسانندگی الکتریکی بالا و رسانندگی گرمایی پایین اشاره کرد. پارامترهای ترموالکتریکی تک‌لایه C<sub>3</sub>N شامل ضریب سیبک، رسانندگی الکتریکی، رسانندگی گرمایی و ضریب ارزشی برای چهار دمای مختلف ۲۰۰، ۳۰۰، ۵۰۰ و ۸۰۰ کلوین بر حسب تابعی از پتانسیل شیمیایی که در شکل (۱۲) نشان داده شده است. لازم به بیان است که در شکل (۱۲) انرژی فرمی به عنوان نقطه صفر انرژی در نظر گرفته شده است. تغییرات ضریب سیبک بر حسب پتانسیل شیمیایی در رنج ۱- تا ۱ الکترون ولت در ۴ دمای متفاوت در شکل (الف) به

نمایش درآمده است. همانطور که مشاهده می شود با افزایش دما، ضریب سیبک کاهش می یابد و بیانگر این است که بازده ترموالکتریکی این ساختار در دماهای پایین بالاتر می باشد. ضریب سیبک در بازه تقریبی  $0/5 - 0/5$  الکترون ولت غیرصفر می باشد و به ازای پتانسیل های شیمیایی بالاتر به صفر میل می کند. بیشینه ضریب سیبک مربوط به دمای  $200$  کلوین می باشد ( $1257/25 \mu V/K$ ) که دارای مقداری مثبت است. این امر بیانگر این است که حفره ها به عنوان حامل های بیشینه در طول نمونه از سمت گرم به سمت سرد حرکت می کنند. بیشینه ضریب سیبک برای دماهای  $300$ ،  $500$  و  $800$  کلوین به ترتیب برابر با  $833/8$ ،  $497/9$  و  $304/4 \mu V/K$  است.

شکل (ب) رسانندگی الکتریکی تک لایه C3N بر حسب تابعی از پتانسیل شیمیایی را نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود رسانندگی الکتریکی وابستگی کمی به دما دارد و برای هر چهار دما دارای رفتاری مشابه می باشد. همچنین رسانندگی الکتریکی با افزایش پتانسیل شیمیایی افزایش می یابد. بیشتر بودن رسانندگی الکتریکی در قسمت پتانسیل های شیمیایی منفی بیانگر این است که حامل های نوع p نقش بیشتری در رسانندگی الکتریکی دارند. بر اساس شکل (ج)، رسانندگی گرمایی با افزایش دما و پتانسیل شیمیایی افزایش می یابد، به صورتی که بیشینه و کمینه رسانندگی گرمایی به ترتیب در دمای  $700$  و  $200$  کلوین قرار گرفته است. از آنجایی که پایین بودن رسانندگی گرمایی شرطی برای داشتن ماده ترموالکتریکی با بازده بالاتر است، در نتیجه این تک لایه در دماهای پایین تر دارای عملکرد ترموالکتریکی بهتری می باشد.

شکل (د)، تغییرات ضریب ارزشی (ZT) برای چهار دمای مختلف را نشان می دهد. ZT با افزایش دما روندی کاهشی از خود نشان می دهد. بیشینه مقدار ZT در دمای  $200$  کلوین به مقدار قابل توجه  $0.96$  می رسد. مقدار ZT در دمای  $300$  کلوین به  $0/93$  می رسد و مقدار بیشینه این پارامتر برای دماهای بالاتر یعنی  $500$  و  $800$  کلوین به ترتیب به  $0/82$  و  $0/64$  می رسد. نتایج نشان می دهد که تک لایه C3N نه تنها در دمای اتاق و زیر دمای اتاق بلکه در دماهای بالاتر نیز دارای بازده ترموالکتریکی قابل توجهی است.





شکل ۱۲ پارامترهای ترموالکتریکی تک لایه دو بعدی C<sub>3</sub>N. الف) ضریب سبیک، ب) رسانندگی الکتریکی، ج) رسانندگی گرمایی، د) ضریب ارزشی.

#### ۴. نتیجه گیری

در این مقاله ویژگی‌های ساختار تک لایه C<sub>3</sub>N با روش تابعی چگالی مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج بدست آمده از محاسبات نشان می‌دهند تک لایه C<sub>3</sub>N نیمه‌رسانای غیرمغناطیسی با شکاف غیرمستقیم با مقدار ۰/۵ الکترون‌ولت می‌باشد. بررسی نمودارهای تابع حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک در راستای X و Z ناهمسانگردی این ساختار را نشان می‌دهد. تفاوت در نمودارهای ضریب شکست راستای X و Z منجر به بروز ویژگی دوشکستگی در این ساختار می‌گردد. بیشینه جذب در انرژی‌های بالاتر ۱۰ الکترون‌ولت برای این ساختار در انرژی ۱۳/۴۱ مشاهده می‌شود. طیف فونونی در امتداد مسیرهای پرتقارن در منطقه‌ی اول بریلوئن به وسیله‌ی نظریه‌ی اختلالی تابعی چگالی محاسبه شدند. در نمودار پاشندگی فونونی، هیچ بسامد موهومی یافت نشد که نشان دهنده پایداری دینامیکی ساختار بلوری است. محاسبه پارامترهای ترموالکتریکی تک لایه C<sub>3</sub>N نشان داد که اگر چه رسانندگی الکتریکی این تک لایه به دما وابسته نمی‌باشد، اما ضریب سبیک با افزایش دما کاهش و رسانندگی گرمایی با افزایش دما افزایش می‌یابد. در نتیجه این تک لایه در دماهای پایین تر دارای بازده ترموالکتریکی بهتری است.



## ۵. تقدیر و تشکر

از اساتید گروه فیزیک دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرمانشاه، خانم دکتر سحر رضایی و آقای دکتر سجاد پارسا مهر کمال تشکر و قدردانی را داریم.

## منابع

- [1] Wu P., Du P., Zhang H., and Cai C., " Graphyne-supported single Fe atom catalysts for CO oxidation", *Physical Chemistry Chemical Physics*, **17(2)**, 1441–1449, 2014, <https://doi.org/10.1039/C4CP04181J>
- [2]. Machado B.F and Serp P., " Graphene-based materials for catalysis", *Catal. Sci. Technol.*, **2**, 54–75, 2012, <https://doi.org/10.1039/C1CY00361E>
- [3] Castro Neto A.H., Guinea, F. Peres N.M.R., Novoselov K.S., and Geim A.K., " The electronic properties of graphene", *Rev. Mod. Phys.*, **81(1)**, 109–162, 2009, <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.81.109>
- [4] Adamska L., and Sharifzadeh S., " Fine Tuning the Optoelectronic Properties of Freestanding Borophene by Strain", *ACS Omega*, **2**, 8290-8299, 2017, <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b01232>
- [5] Yang S.W., Li W., Ye C.C., Wang G., Tian H., Zhu C., He P., Ding G.Q., Xie X.M., Liu Y., Lifshitz Y., Lee S., Kang Z., and Jiang M., "C3N—A 2D crystalline, hole-free, tunable-narrow-bandgap semiconductor with ferromagnetic properties." *Advanced Materials*, **29**, 1605625, 2017, <https://doi.org/10.1002/adma.201605625>
- [6] Makaremi M.,; Mortazavi B., and Singh C., "Adsorption of Metallic, Metalloidal, and 21 Nonmetallic Adatoms on Two-Dimensional C3N", *J. Phys. Chem. C*, **121(34)**, 18575-18583 2017, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b04511>
- [7] Rao X., Si Q., Shi T., Han X., and Ma, S., "Fe-doped C3N monolayer as a promising SAC for CO oxidation with low temperature and high reactivity", *Computational and Theoretical Chemistry*, **1194**, 113080, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2020.113080>
- [8] Bagheri M., "Electrical and mechanical properties of a fully hydrogenated two-dimensional polyaniline sheet", *Computational Materials Science*, **153**, 126-133, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2018.06.027>
- [9] Bagheri M., and Izadi S., "Polyaniline (C3N) nanoribbons: Magnetic metal, Semiconductor, and Half-Metal", *Applied physics* **124**, 84304, 2018, <https://doi.org/10.1063/1.5042207>
- [10] Xu J., Mahmood J., Dou Y., Dou S., Li F., Dai L., and Baek, J.B., "2D frameworks of C2N and C3N as new anode materials for lithium-ion batteries", *Advanced Materials*, **29(34)**, 1702007, 2017, <https://doi.org/10.1002/adma.201702007>
- [11] He B., Shen J., Ma D., Lu Z., and Yang Z., "Boron-Doped C3N Monolayer as a Promising Metal-Free Oxygen Reduction Reaction Catalyst: A Theoretical Insight", *J. Phys. Chem. C*, **122**, 20312–20322, 2018, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b05171>.
- [12] Wu, Q., Wongwiriyan W., Park J.H., Sangwoo Park, Jung S.J., Jeong T., Lee S., Young H.L., and Song Y.J., "In situ chemical vapor deposition of graphene and hexagonal boron nitride heterostructures", *Current Applied Physics* **16(9)**, 1175-1191, 2016, <https://doi.org/10.1016/j.cap.2016.04.024>



- [13] Tedstone A.A., Lewis D.J., Hao R., Mao S.M., Bellon P., Averbach R.S., et al., "Mechanical Properties of Molybdenum Disulfide and the Effect of Doping: An inSitu TEM Study", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, **37**, 20829–20834, 2015, <https://doi.org/10.1021/acsami.5b06055>
- [14] EinalipourEshkalak K., Sadeghzadeh S., and Molaei F., "Interfacial Thermal Resistance Mechanism for the Polyaniline (C<sub>3</sub>N)–Graphene Heterostructure", *J. Phys. Chem. C*, **124**, 14316–14326, 2020, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c02051>
- [15]. Lau V.H. , Mesch M.B., Duppel V., and Blum V., "Low-molecular-weight carbon nitrides for solar hydrogen evolution", *J. Am. Chem. Soc.*, **37**, 1064, 2015, <https://doi.org/10.1021/ja511802c>
- [16]. Geim A.K. and Grigorieva I.V., "Van der Waals heterostructures", *Nature*, **499**, 419–425, 2013, <https://doi.org/10.1038/nature12385>
- [17] Kademi Zahedi R., Shirazi A.H.N., Alimouri P., Alajlan N., and Rabczuk T., "Mechanical properties of graphene-like BC<sub>3</sub>; a molecular dynamics study", *Comput. Mater. Sci*, **168**, 1–10, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2019.05.053>
- [18] Sahafi M.H., "First-principles investigation of phonon spectrum, elastic, mechanical and thermophysical characteristics of an actinide-oxide ceramic", *J. Solid State Chem.*, 124102, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2023.124102>
- [19] Cai Z., Liu B., Zou X. and Cheng H.M., "Chemical vapor deposition growth and applications of two-dimensional materials and their heterostructures", *Chemical reviews*, **118(13)**, 6091–6133, 2018, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00536>
- [20] Mendoza-Sánchez B., and Gogotsi Y., "Chemical vapor deposition growth and applications of two-dimensional materials and their heterostructures", *Chemical reviews*, **118(13)**, 6091–6133, 2018, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00536>
- [21] He B.L., Shen J.S., and Tian Z.X., "Iron-embedded C<sub>2</sub>N monolayer: a promising low-cost and high-activity single-atom catalyst for CO oxidation", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18 (35)**, 24261, 2016, <https://doi.org/10.1039/C6CP03398A>
- [22] Mahmood J., Lee E.K., Jung M., Shin D., Jeon I.Y., Jung S.M., Choi H.J., Seo J.M., Bae S.Y., Sohn S.D., Park N., Oh J.H., Shin H.J., and Baek J.B., "Nitrogenated holey two-dimensional structures", *Naturecommunications*, **6**, 6486, 2015, <https://doi.org/10.1038/ncomms7486>
- [23] Blaha P., Schwarz K., Madsen G.K.H., Kvasnicka D, Luitz J., Laskowski R., Tran F., and Marks L.D., "wien2k", *An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties*, **60(1)**, 2001.
- [24] Sahafi M.H., and Mahdavi M., "Ab initio investigations on lattice dynamics and thermal characteristics of ThO<sub>2</sub> using Debye–Einstein model", *Bull. Mater. Sci.*, **44**, 1–9, 2021. <https://doi.org/10.1007/s12034-021-02370-0>
- [25] Diakite Y.I., Traore S.D., Malozovsky Y., Khamala B., Franklin L., and Bagayoko D., "Accurate Electronic, Transport, and Bulk Properties of Gallium Arsenide (GaAs)", *arXiv preprint arXiv:1601.05300*, 2016, <https://doi.org/10.48550/arXiv.1601.05300>
- [26] Agrawal S., Kaushal G., , and Srivastava A., "Electron transport in C<sub>3</sub>N monolayer: DFT analysis of volatile organic compound sensing", *Chemical Physics Letters*, **762**, 138121, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.138121>
- [27] Esrafil M.D., and Heydari S., "Si-doped C<sub>3</sub>N monolayers as efficient single-atom catalysts for the reduction of N<sub>2</sub>O: a computational study", *MolecularPhysics*, **18**, 118, 2020, <https://doi.org/10.1080/00268976.2020.1759830>
- [28] Molaei F., Eshkalak K.E., Sadeghzadeh S., and Siavoshi H., "Assessing mechanical properties of single-layer B-doped C<sub>3</sub>N and N-doped BC<sub>3</sub> nanosheets and their hybrid", *Computational Materials Science*, **192**, 110368, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2021.110368>



- [29] Bafekry A., Stampfl C., Farjami Shayesteh S., "A First-Principles Study of C3N Nanostructures: Control and Engineering of the Electronic and Magnetic Properties of Nanosheets, Tubes and Ribbons", *Chem. Phys. Chem.*, **21**, 164, 2020, <https://doi.org/10.1002/cphc.201900852>



This article is an open-access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 International (CC BY-NC 4.0 license) (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).

