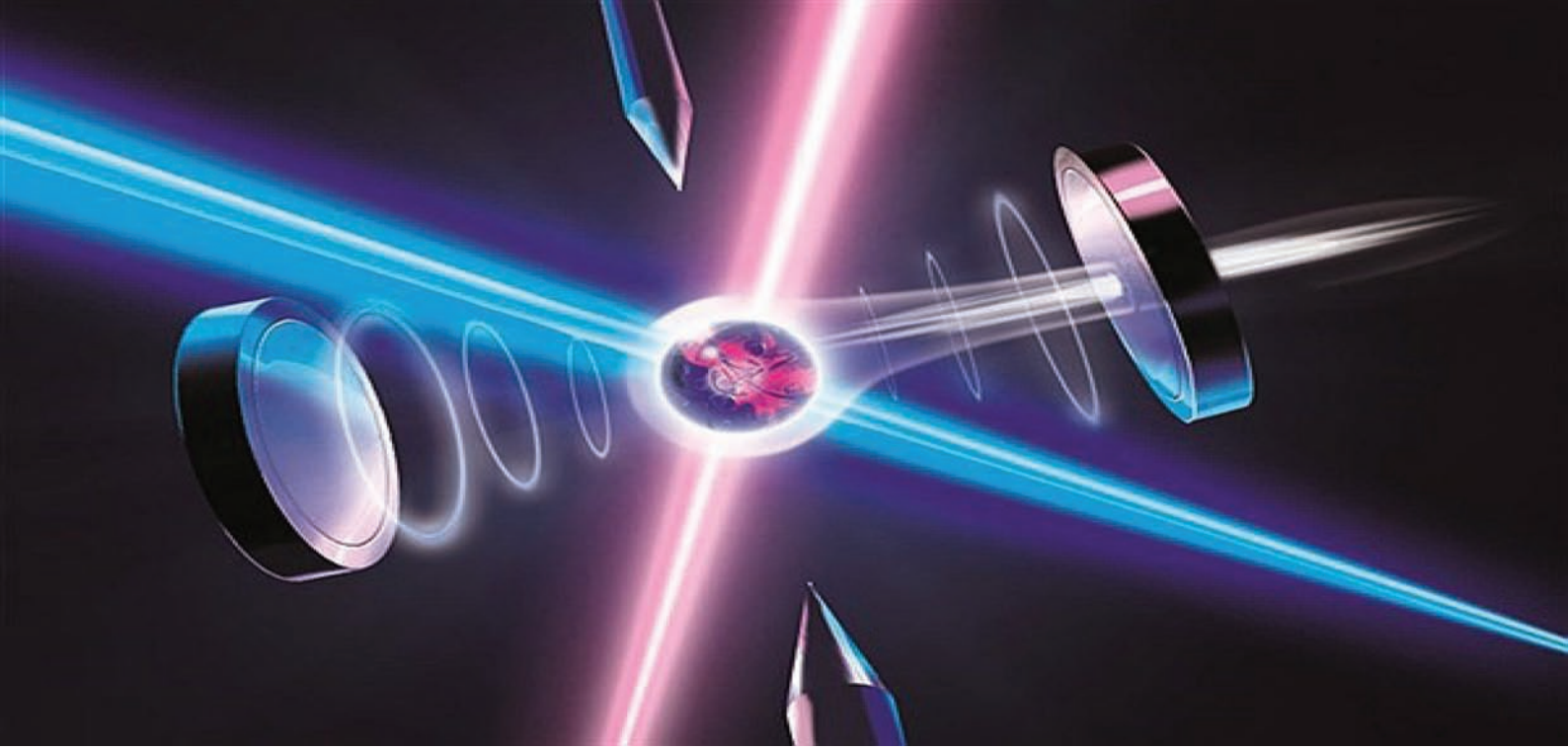


مقاله علمی-ترویجی

خـواص الکترونی، نوری و مغناطیسـی تک لایه مولیبدن دی‌سـولفید در حضور نقص‌های نقطه‌ای با استفاده از اصول اولیه

مریم نیری /گروه مهندسی برق/ واحد یزد/ دانشگاه آزاد اسلامی/ یزد- ایران/nayeri@iauyazd.ac.ir

حامد طاهری /گروه مهندسی برق/ آموزشکده فنی امام علی (ع) دانشگاه فنی و حرفه‌ای استان یزد- ایران/ hamedtaheri2006@gmail.com

چکیده

این پژوهش به مطالعه در خصوص نقص‌های تهی جای مولیبدن دی‌سـولفید تک‌لایه بر پایه اصول اولیه می‌پردازد. روش محاسبات اصول اولیه مبتنی بر تئوری تابعی چگالی(DFT) به مطالعه و بررسـی سـاختار الکترونی اتم‌ها، مولکول‌ها و جامدات می‌پردازد و روش دقیق و هوشـمندانه‌ای برای جایگزینی مسـایل چندذره‌ای محسوب می‌شود. ابرسـلول در نظر گرفته شده در این ساختار شامل ۳۶ اتم می‌باشد و از تقریب شـیب تعمیم یافته برای پتانسـیل تبادلی-همبسـتگی استفاده شده است. مولیبدن دی‌سـولفید تک‌لایه ذاتی دارای شکاف نوار مسـتقیم با انرژی ۱/۸۲ eV می‌باشـد. وجود نقص در این سـاختار منجر به تغییرات قابل توجهی در خواص الکترونیکی و مغناطیسی مـاده می‌گردد. نتایج نشـان می‌دهند حذف یک اتم مولیبـدن و یا حذف یک اتم مولیبدن به همراه دو اتـم گوگرد منجر به تغییر حالات اسپینی و مغناطیسی شدن ماده می‌گردد. به علاوه، حذف یک و دو اتم گوگرد منجر به انرژی شکاف نواری کمتر از حالت ذاتی می‌شود. با برداشـتن یک اتم گوگرد اولین بیشـینه قسمت موهومی تابع دی‌الکتریک در حوالی شکاف نوار رخ می‌دهد. حذف دو اتم گوگرد و یا یک اتم مولیبدن با یک اتم گوگرد نیز منجر به غیرمسـتقیم شدن شکاف نوار می‌گردد. مطالعه عیوب ساختاری می‌تواند فرصت‌های نوینی را برای رهیافت در خصوص رشد و سنتز نانو مواد فراهم سازد.

کلمات کلیدی: تابع دی‌الکتریک، طیف انتقال، مغناطیسی، مولیبدن دی‌سولفید، نقص.

Electronic, Optical and Magnetic Properties of Molybdenum Disulfide Monolayer in the Presence of Point Defects Using first Principles

Maryam Nayeri*/ Department of Electrical Engineering/ Yazd Branch/ Islamic Azad University/ Yazd, Iran./ nayeri@iauyazd.ac.ir

Hamed Taheri/ Department of Electrical Engineering/ Imam Ali Technical University/ Technical University of Yazd/ Yazd, Iran.
hamedtaheri2006@gmail.com

*Corresponding author

Abstract

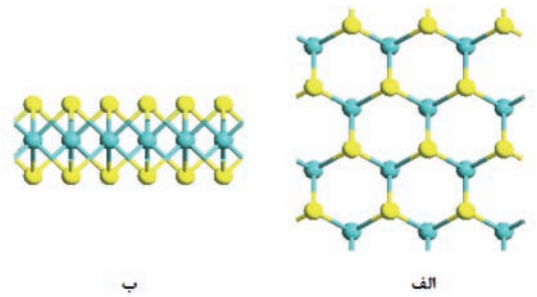
This study investigates the defects of molybdenum disulfide substitutions based on first principles. The first principle-based computational method based on density functional theory (DFT) studies the elec-

tronic structure of atoms, molecules and solids and is an accurate and intelligent method for substituting multiparticle problems. The supercell considered in this structure consists of 36 atoms and a generalized gradient approximation is used for the exchange-correlation potential. Intrinsic molybdenum disulfide has a direct band gap with an energy of 1.82 eV. Defects in this structure lead to significant changes in the electronic and magnetic properties of the material. The results show that the removal of one molybdenum atom or the removal of one molybdenum atom with two sulfur atoms leads to a change in the spin states and magnetization of the material. In addition, the removal of one or two sulfur atoms results in a band gap energy lower than its intrinsic. By removing a sulfur atom, the first imaginary part of the dielectric function occurs around the band gap energy. Removal of two sulfur atoms or one molybdenum atom with one sulfur atom also causes the band gap to be indirect. The study of structural defects can provide new opportunities for approaches to the growth and synthesis of nanomaterials.

Keywords: Dielectric function, Transmission spectrum, Magnetic, Molybdenum disulfide, Defect.

۱- مقدمه

بسیاری از مواد دو بعدی در حالت توده به‌صورت پشته‌ای از لایه‌هایی قرار می‌گیرند که پیوند درون لایه‌ای محکم و برهم‌کنش بین لایه‌ای ضعیفی دارند و این لایه‌ها با ورقه ورقه شدن بصورت لایه‌های نازک منفرد و اتمی در می‌آیند [۱]. نمونه‌ای از این مواد گرافن است که تک لایه گرافیت می‌باشد. ساختار نوار الکترونیکی گرافن، پاشندگی خطی در نزدیکی k دارد و حامله‌ای بار را می‌توان به‌عنوان فرمیون‌های بدون جرم دیراک تشریح کرد [۲]. گرافن مثال بی‌نظیری از یک هادی حرارتی و الکتریکی بسیار نازک با قابلیت حرکت زیاد است [۳]. مواد دو بعدی دیگری نظیر سیلیسن، فسفر سیاه،ZnO دوبعدی و TMDC نیز شناخته شده‌اند. مواد TMDC محدوده وسیعی از خواص حرارتی، شیمیایی، مکانیکی، نوری و الکتریکی را نشان می‌دهند که توسط محققان در چند دهه مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است [۴]. به تازگی تجدید فعالیت در زمینه مواد TMDC در اشکال دو بعدی نازک و در حد چند اتم آغاز شده است. مواد TMDC، گروهی از مواد با فرمول MX_2 هستند که در آن M فلز واسطه می‌باشد و X یک کالکوژن (نظیر S، Se و Te) است. محدوده خواص الکترونیکی این مواد از عایق نظیر HfS_2 به نیمه‌هادی (MoS_2 و WS_2) و نیمه‌فلز ($TiSe_2$ و WTe_2) تا فلز (VSe_2و NbS_2) تغییر می‌کند. در بسیاری از مواد TMDC نیمه‌هادی، گذاری از شکاف نوار غیرمستقیم در توده به شکاف نوار مستقیم در تک‌لایه وجود دارد. به‌طور مثال مولیبدن دی‌سولفید (MoS_2) توده با شکاف نوار غیرمستقیم برابر با ۱/۳eV به شکاف نوار مستقیم به میزان ۱/۸eV در MoS_2 تک‌لایه افزایش می‌یابد. شکاف نوار مستقیم در MoS_2 تک‌لایه منجر به پدیده پرتو افشانی نوری می‌گردد که امکان کاربردهای الکترونیک نوری را فراهم می‌کند [۵]. مطالعه خواص الکترونیکی MoS_2 تک لایه با استفاده از اصول اولیه و بر پایه تئوری تابع چگالی توسط کادانتسف و همکارانش انجام گرفت [۶]. همچنین ویژگی‌های نوری و الکترونیکی ساختار مولیبدن دی‌سولفید تک‌لایه تحت تاثیر کرنش کششی و فشاری با استفاده از روش تنگبست در [۷ و ۸] مورد بررسی قرار گرفته است. ونگ و همکارانش تاثیر جای خالی اتم گوگرد را در حضور کرنش کششی مورد مطالعه قرار دادند [۹]. بلورها همواره دارای نقص‌های ساختاری و یا نقص در ترکیب می‌باشند. وجود نقص‌در نیمه‌هادی‌ها، ویژگی‌هایی همچون هدایت الکتریکی، نوری و فعالیت شیمیایی این مواد را تحت تاثیر قرار می‌دهد. نقص‌های نقطه‌ای ساده‌ترین و در عین حال رایج‌ترین عیوب سطحی هستند. چنین عیوبی می‌تواند در موقع انجماد، تغییر شکل دادن، اشعه دادن با انرژی زیاد و یا در درجه حرارت‌های بالا به وجود بیاید. از جمله نقص‌های نقطه‌ای، جاهای خالی می‌باشند. وجود نقص جای خالی منجر به نزدیک شدن اتم‌های اطراف جای خالی می‌شود که این امر تنش کششی را میان اتم‌های مجاور جای خالی به وجود می‌آورد و از این‌رو نظم اتمی به هم می‌ریزد و از طرفی منجر به تغییرات قابل توجهی در ویژگی‌های نوری و الکترونیکی ماده می‌گردد. پژوهش حاضر بر روی وجود نقص‌های جای خالی در مولیبدن دی‌سولفید تک لایه و تاثیر آن بر خواص الکتریکی و نوری ماده با رویکرد اصول اولیه تمرکز دارد. نقص‌های مورد مطالعه در این تحقیق شامل جای خالی یک اتم گوگرد، دو اتم گوگرد، یک اتم مولیبدن، یک اتم گوگرد به همراه یک اتم مولیبدن و دو اتم گوگرد با یک اتم مولیبدن در ساختار مولیبدن دی‌سولفید تک‌لایه است. بخش بعدی به جزییات محاسباتی بکارگرفته برای ساختار موردنظر می‌پردازد. نتایج و بحث و تحلیل ساختار مولیبدن دی‌سولفید ذاتی و دارای نقص در بخش سوم ارایه می‌گردد. بخش پایانی نتیجه‌گیری را در بر می‌گیرد.



شکل ۱: ساختار مولیبدن دی سولفید تک‌لایه. الف) نمایی از بالا و ب) دید جانبی.

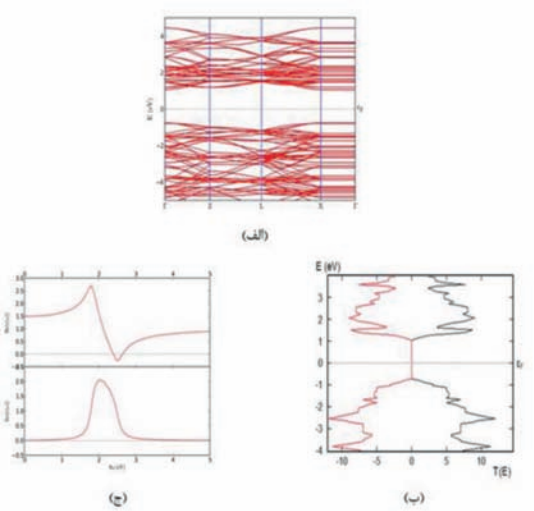
۲- جزئیات محاسبات

به‌منظور مطالعه اثر نقص‌های نقطه‌ای بر روی ساختار تک‌لایه MoS_2، ابر سلولی با ۳۶ اتم، شامل ۲۴ اتم S با آرایش اتمی $_{۱۶}S$: ۱۰ Ar ۳ $s^2/3\ p^4$ و ۱۲ اتم Mo با آرایش اتمی $_{۴۲}Mo$ /۳۶Kr: ۴/d^4/۵ s^2 در نظر گرفته می‌شود. با توجه به اینکه اتم Mo در این حالت ناپایدار است، برای پایدار شدن یکی از الکترون‌های زیرلایه s به اوربیتال d انتقال می‌یابد. بدین ترتیب آرایش اتم مولیبدن به‌صورت $_{۴۲}Mo$ /۳۶Kr: ۴/d^5/۵ s^1 نمایش داده می‌شود. محاسبات با روش تئوری تابعی چگالی (DFT) در چارچوب تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) برای پتانسیل تبادلی-همبستگی [۱۰] و با استفاده از کد VASP [۱۱] انجام می‌گیرد.

انرژی قطـع به جهت مش‌بندی فضای حقیقـی ۷۵ هارتری و تعداد نقـاط k برای مش‌بنـدی منطقه اول بریلوئین بـرای نمونه موردنظر ۳×۳×۱ در نظر گرفته شـده اسـت. برای واهلش سـاختار، از نیرویی معـادل بـا ۰/۰۵ eV/Å بهره گرفتیم. شـکل (۱) سـاختار مولیبدن دی‌سـولفید تک لایه با نمایی از بالا و جانب را نشان می‌دهد. اتم‌های گوگرد، زردرنگ و اتم‌های مولیبدن به رنگ آبی نمایش داده شده‌اند. ثابت شبکه سـاختار و طول پیوند مولیبدن-سـولفور به‌ترتیب ۳/۱۶ و ۲/۴۱ آنگستروم می‌باشند.

۳- نتایج و بحث

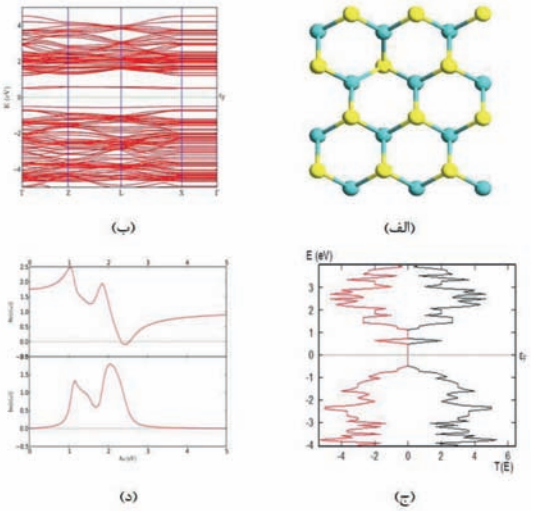
برای درک نقص‌های سـاختاری و عملکرد آن بر روی سیسـتم مورد نظـر، ابتدا مولیبدن دی‌سـولفید تک‌لایه بدون نقـص از نظر خواص الکتریکی و نوری مورد بررسـی قرار می‌گیرد. شکل (۲) ساختار نوار، طیف انتقال و تابع دی‌الکتریک مولیبدن دی‌سـولفید تک‌لایه ذاتی را نشان می‌دهد.



شکل۲: الف) ساختارنوار، ب)طیف انتقال.رنگ قرمز نمایشگر اسپین پائین و رنگ مشکی معرف اسپین بالاست و ج) تابع دی الکتریک مولیبدن دی‌سولفید تک‌لایه.

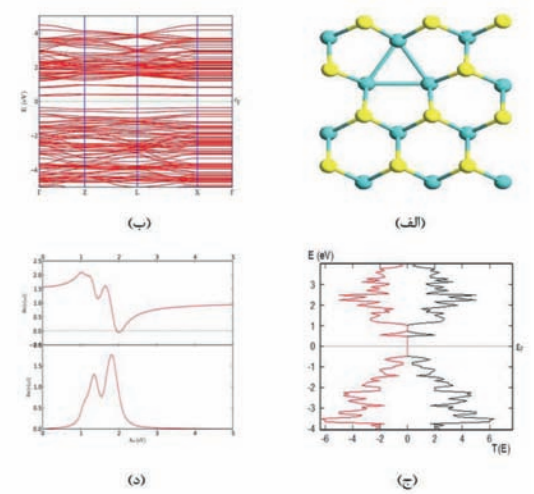
همان‌گونه که از شـکل (۲) مشاهده می‌شـود، مولیبدن دی‌سولفید تک‌لایه دارای شـکاف نواری برابر با ۱/۸۲ eV می‌باشـد که در توافق خوبی با نتایج به‌دسـت آمده از روش تنگ بسـت در [۷] می‌باشـد. طیف انتقال این ساختار نشان از تقارن حالت اسپین بالا و پایین دارد. این نتایج نیز در مقایسـه با نتایج حاصله در [۱۲] دارای تطابق بسیار خوبی است. علاوه بر این، قسمت موهومی طیف تابع دی‌الکتریک که مرتبط با ضریب جذب نوری اسـت، دارای اولین بیشینه در محدوده شکاف نوار انرژی اسـت. این موضوع نشان‌دهنده کاربرد این ماده در ادوات اپتوالکترونیک اسـت. نتایج حاصـل از طیف تابع دی‌الکتریک سـاختار مولیبدن دی‌سولفید تک لایه با روش DFT در این پژوهش، در توافق بسیار خوبی با نتایج به‌دست آمده از روش تنگ بست در [۷ و ۸] است. حال برای بررسی تاثیر نقص بر روی ویژگی‌های مولیبدن دی‌سـولفید تک‌لایه، در این پژوهش، پنج نـوع نقص نقطه‌ای تحت مطالعه قرار می‌گیرد. شکل‌های (۳) و (۴) خواص الکترونیکی و نوری مولیبدن دی‌سـولفید تک‌لایه دارای نقص را به‌ترتیب در حضور جای خالی یک اتم گوگرد و دو اتم گوگرد نشان می‌دهند.

نقص از نوع تهی جای یک اتم گوگرد، منجر به کاهش انرژی شـکاف نوار ساختار به ۱/۱ eV و همچنان با شکاف مستقیم می‌گردد. نخستین بیشـینه قسمت موهومی تابع دی‌الکتریک نیز در ۱eV اتفاق می‌افتد. مشـاهده چنین اثراتی می‌تواند برای بکارگیری اینگونه ساختارها در ادوات نانو و اپتوالکترونیک موثر واقع گردد.



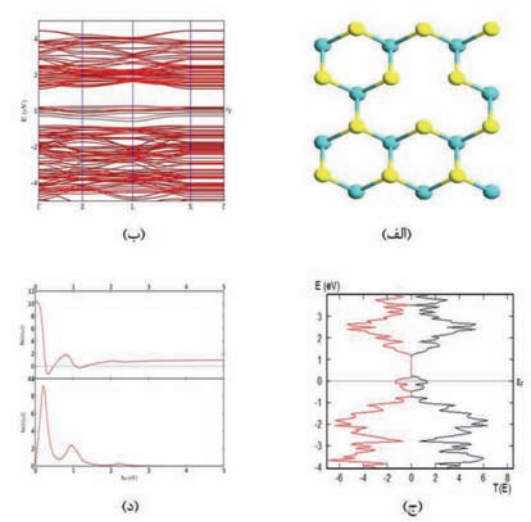
شکل۳: الف) ساختار اتمی مولیبدن دی‌سولفید تک‌لایه با جای خالی یک اتم گوگرد. ب) ساختار نوار، ج) طیف انتقال، د) قسمت موهومی و حقیقی تابع دی‌الکتریک آن.

سـاختار نوار محاسبه شده در شـکل (۴) برای این سیستم در حضور نقص دو اتم گوگرد (اتم سـطح بالایی و سطح پایینی)، بیانگر شکاف نوار غیرمستقیم با انرژی شکاف ۰/۷۱ eV است. با توجه به غیرمستقیم بودن ماده، اولین بیشینه در محدوده شکاف نوار رخ نمی‌دهد و دارای مقداری معادل با ۱/۳۵ eV می‌باشـد. طیف انتقال این سیسـتم نیز حاکی از غیرمغناطیسی بودن آن است.

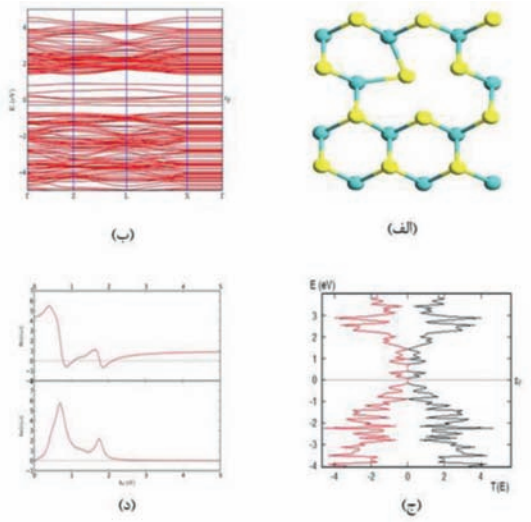


شکل۴: الف) ساختار اتمی مولیبدن دی‌سولفید تک‌لایه با حذف دو اتم گوگرد. ب) ساختار نوار، ج) طیف انتقال، د) قسمت موهومی و حقیقی تابع دی‌الکتریک آن.

شـکل (۵) نیز ویژگی‌هـای الکتریکی و نوری مولیبدن دی‌سـولفید تک‌لایه، هنگامی‌که یک اتم مولیبدن از سـاختار جدا شـده را نشان می‌دهد. همان‌گونه که از شکل (۵) برمی‌آید، حذف یک اتم مولیبدن موجب می‌شـود سـاختار، گذاری از نیمه‌هادی به سـمت فلز داشته باشد. به علاوه عدم تقارن اسپین بالا و پائین نشان دهنده مغناطیسی بودن سـاختار است. نخستین بیشـینه طیف تابع دی‌الکتریک نیز در انرژی ۰/۱۹ eV اتفاق می‌افتد. این‌گونه ساختارها می‌توانند در ادوات اسپینترونیک مورد استفاده قرار گیرند.



شکل۵: الف) ساختار اتمی مولیبدن دی‌سولفید تک‌لایه با تهی جای یک اتم مولیبدن. ب) ساختار نوار، ج) طیف انتقال، د) قسمت موهومی و حقیقی تابع دی‌الکتریک.



شکل۶: الف) ساختار اتمی مولیبدن دی‌سولفید تک‌لایه با حذف یک اتم گوگرد به همراه یک اتم مولیبدن. ب) ساختار نوار، ج) طیف انتقال، د) قسمت موهومی و حقیقی تابع دی‌الکتریک.

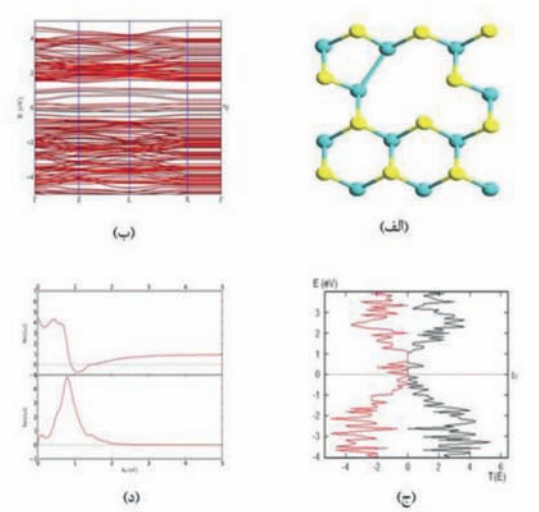
برداشـــتن یک اتم گوگرد به همراه یک اتـــم مولیبدن موجب کاهش شـــکاف نوار به میـــزان ۰/۰۹ eV می‌گـــردد و گذاری از شـــکاف نوار مستقیم به غیرمستقیم رخ می‌دهد (شکل۶).

نخســـتین بیشینه قسمت موهومی تابع دی‌الکتریک در ۰/۶۸ eV رخ می‌دهد. آخرین ســـاختار تحت مطالعه، مولیبدن دی‌سولفید تک‌لایه دارای نقـــص جای خالی یک اتم مولیبدن و دو اتم گوگرد می‌باشـــد. شکل (۷) ویژگی‌های این ساختار را نشان می‌دهد.

همان‌گونه که از شـــکل (۷) مشاهده می‌شود این ساختار رفتار فلزی و مغناطیســـی از خود به نمایش می‌گذارد. با توجه به اینکه نقص‌های ساختاری در نیمه‌هادی‌ها اجتناب‌ناپذیر می‌باشد، مطالعه اثرات آن‌ها در شناسایی مکانیزم کنترل نقص اهمیت به‌سزایی دارد.

۴- نتیجه‌گیری

تاثیر نقص‌های نقطه‌ای بر روی خواص الکترونیکی، نوری و مغناطیسی مولیبدن دی‌ســـولفید تک‌لایه مورد بررسی قرار گرفت. این مطالعه با اســـتفاده از محاســـبات اصـــول اولیه و بر روی پنج نقـــص تهی جای، انجام گرفته اســـت. نتایج حاکی از آن اســـت که تهـــی جای یک اتم گوگـــرد منجر به شـــکاف نـــواری کمتر از حالت ذاتی می‌شـــود و این شـــکاف همچنان مستقیم باقی باقی می‌ماند، در حالیکه حذف دو اتم گوگرد منجر به غیرمســـتقیم شدن شکاف نوار می‌گردد. برداشتن اتم مولیبدن نیز موجب فلزی و مغناطیســـی شدن ساختار می‌گردد. این نتایج در جهت کنترل نقص‌های ساختاری به‌منظور دستیابی به ادوات الکترونیکی مناسب ضروری به نظر می‌رسد.



شکل۷: الف) ساختار اتمی مولیبدن دی‌سولفید تک‌لایه با حذف یک اتم مولیبدن و دو اتم گوگرد. ب) ساختار نوار، ج) طیف انتقال، د) قسمت موهومی و حقیقی تابع دی‌الکتریک. این ساختار

مراجع

[1] 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, 102(30), pp.10451-10453.

[2] Neto, A.C., Guinea, F., Peres, N.M., Novoselov, K.S. and Geim, A.K., 2009. The electronic properties of graphene. Reviews of modern physics, 81(1), p.109.

[3] Mayorov, A.S., Gorbachev, R.V., Morozov, S.V., Britnell, L., Jalil, R., Ponomarenko, L.A., Blake, P., Novoselov, K.S., Watanabe, K., Taniguchi, T. and Geim, A.K., 2011. Micrometer-scale ballistic transport in encapsulated graphene at room temperature. Nano letters, 11(6), pp.2396-2399.

[4] Yoffe, A.D., 1993. Low-dimensional systems: quantum size effects and electronic properties of semiconductor microcrystallites (zero-dimensional systems) and some quasi-two-dimensional systems. Advances in Physics, 42(2), pp.173-262.

[5] Kuc, A., Zibouche, N. and Heine, T., 2011. Influence of quantum confinement on the electronic structure of the transition metal sulfide T S 2. Physical Review B, 83(24), p.245213.

[6] Kadantsev, E.S. and Hawrylak, P., 2012. Electronic structure of a single MoS2 monolayer. Solid State Communications, 152(10), pp.909-913.

[7] Nayeri, M., Fathipour, M. and Goharrizi, A.Y., 2016. The effect of uniaxial strain on the optical properties of monolayer molybdenum disulfide. Journal of Physics D: Applied Physics, 49(45), p.455103.

[8] Nayeri, M., Fathipour, M. and Goharrizi, A.Y., 2016, May. The effect of uniaxial strain on the electronic structure of monolayer MoS 2. In 2016 24th Iranian Conference on Electrical Engineering (ICEE) (pp. 267-270). IEEE.

[9] Wang, W., Yang, C., Bai, L., Li, M. and Li, W., 2018. First-principles study on the structural and electronic properties of monolayer MoS2 with S-vacancy under uniaxial tensile strain. Nanomaterials, 8(2), p.74.

[10] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, 1996, Generalized gradient approximation made simple, Physical Review Letters 77, pp.3865-3868.

[11] Kresse, G., and Furthmuller, J., 2002, Vienna ab-initio simulation package (VASP): The guide. VASP Group, Institut fur Materialphysik, Universitat Wien, Sensengasse, 8.

[12] Nayeri, M., Moradinasab, M. and Fathipour, M., 2018. The transport and optical sensing properties of MoS2, MoSe2, WS2 and WSe2 semiconducting transition metal dichalcogenides. Semiconductor Science and Technology, 33(2), p.025002.

***