

ORIGINAL ARTICLE

Acceptor and Donor Semiconductors Prediction for Spintronics Application with (3d, 4d, 5d) Transition Metal Doping on the Intrinsic Pds2 Semiconductor Monolayer

Mojtaba Gholami^{1*}, Bahareh Azarvand-Hassanfard²

1 Assistant Professor, Department of Physics, Payame Noor University, Tehran, Iran.

2 Associate Professor, Department of Physics, Payame Noor University, Tehran, Iran.

Correspondence

Mojtaba Gholami

Email: m_gholami@pnu.ac.ir

How to cite

Gholami, M. Azarvand-Hassanfard B. (2025). Acceptor and Donor Semiconductors Prediction for Spintronics Application with (3d, 4d, 5d) Transition Metal Doping on the Intrinsic Pds2 Semiconductor Monolayer, Optoelectronic, 7(2), 39-48.

ABSTRACT

This paper has studied the electronic properties of PdS2 monolayers doped with substitutional 3d, 4d, and 5d transition metals (TMs). The findings indicate that when a Pd atom is replaced by 3d metals (Sc, Fe), 4d metals (Y, Ru, Rh), and 5d metals (Os) through doping, the Fermi level moves towards the valence band maximum (VBM) or lies slightly below and around the conduction band minimum (CBM). Thus, the structure exhibits p-type semiconducting behavior. However, for doping with 3d metals (Ti, Cr, Co), 4d metals (Zr, Mo), and 5d metals (Hf, W, Ir, Au), the Fermi level penetrates into the CBM or located above and near the VBM, indicating n-type semiconducting behavior. The electronic structure of PdS2 remains a pristine semiconductor when doped with 3d metals (Ni, Zn), 4d metals (Pd, Cd), and 5d metals (Pt, Hg), with the largest band gap corresponding to these metals. Doping with 3d metals (V, Mn, Cu), 4d metals (Nb, Tc, Ag), and 5d metals (Ta, Re) significantly alters the electronic structure, converting the system into a conductor. These diverse changes can provide a scientific basis for developing spintronic devices.

KEYWORDS

Zinc Oxide, Nano-Sheet, Iron, Copper, Sol-Gel, Structural Properties, Morphology, Band-Gap.

فصلنامه علمی

اپتوالکترونیک

«مقاله پژوهشی»

پیش‌بینی نیم‌هادی‌های دهنده و پذیرنده برای کاربرد اسپینترونیک با دوپینگ فلز واسطه (3d, 4d, 5d) روی تک‌لایه نیم‌هادی ذاتی PdS₂مجتبی غلامی^{1*}، بهاره آذروند حسن فرد²

چکیده

در این مقاله با دوپینگ جایگزینی فلزات دوره‌های 3d، 4d و 5d روی تک‌لایه PdS₂ خواص الکترونی مطالعه شده است. نتایج به‌دست آمده نشان می‌دهد که در دوپینگ جایگزینی فلزات 3d (Sc, Fe), 4d (Y, Ru, Rh) و 5d (Os) به جای یک اتم Pd سطح فرمی یا به داخل VBM شیفت پیدا کرده یا اینکه زیر CBM و نزدیک آن واقع شده است. بنابراین؛ ساختار رفتار نیم‌هادی پذیرنده دارد. اما برای دوپینگ فلزات 3d (Ti, Cr, Co), 4d (Zr, Mo) و 5d (Hf, W, Ir, Au) سطح فرمی به داخل CBM نفوذ کرده یا اینکه بالای VBM و نزدیک آن واقع شده است. در این حالت ساختار دوپینگ شده نقش نیم‌هادی دهنده بازی می‌کند. اما ساختار الکترونی PdS₂ در اثر دوپینگ فلزات 3d (Ni, Zn), 4d (Pd, Cd) و 5d (Pt, Hg) تغییر کرده و همچنان نیم‌هادی ذاتی باقی می‌ماند به‌گونه‌ای که بیشترین کاف انرژی مربوط به همین فلزات است. دوپینگ فلزات 3d (V, Mn, Cu), 4d (Nb, Tc, Ag) و 5d (Ta, Re) ساختار الکترونی سیستم را به کلی تغییر داده و سیستم تبدیل به رسانا می‌شود. این تغییرات متنوع اسپینی در ترکیبات فوق می‌تواند اساس ایده‌های علمی برای ساخت وسایل اسپینترونیک تلقی شود.

واژه‌های کلیدی

اکسیدروی، نانوصفحه، آهن، مس، سل-ژل، خواص ساختاری، مورفولوژی، گاف نواری.

1 استادیار، گروه فیزیک، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران.
2 دانشیار، گروه فیزیک، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران.

نویسنده مسئول:

مجتبی غلامی

رایانامه: m_gholami@pnu.ac.ir

استناد به این مقاله:

مجتبی غلامی، بهاره آذروند حسن فرد (1403). پیش‌بینی نیم‌هادی‌های دهنده و پذیرنده برای کاربرد اسپینترونیک با دوپینگ فلز واسطه (3d, 4d, 5d) روی تک‌لایه نیم‌هادی ذاتی PdS₂. فصلنامه علمی اپتوالکترونیک، 7(2)، 39-48.

<https://jphys.journals.pnu.ac.ir>

مقدمه

واحدهای سیستمی مربع مسطح $(PdX_2)^{2-}$ است [35]. تک لایه PdX_2 دارای ساختارهای پنج ضلعی منحصر به فردی است که به دلیل عملکرد عالی آنها مانند پایداری هوای خوب، تحرک ناهمسانگرد بالا، خواص ترموالکتریک بهبود یافته و غیره به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته است [36-37]. با وجود مطالعه تاثیر پدیده‌های استرین و فشار روی خواص باند گپ PdX_2 ولی هنوز مطالعات گسترده‌ای روی ساختار الکتریکی آن به صورت تئوری انجام نشده است. در این مقاله اثر دوپینگ فلزات واسطه $3d$ ، $4d$ و $5d$ روی ساختار تک لایه PdS_2 انجام گرفته و نتایج نشان می‌دهد که دوپینگ منجر به رسانا شدن ساختار در حضور بعضی از فلزات واسطه می‌شود. همچنین در حضور بعضی فلزات ساختار نیمه‌هادی PdS_2 تبدیل به نیمه‌هادی نوع n و نوع p می‌شود که کاربردهای متنوع و متعددی در قطعات ترانزیستوری دارد.

محاسبات

این پروژه از بسته Siesta برای همه محاسبات استفاده می‌کند. این محاسبات با استفاده از رویکرد اصول اولیه مبتنی بر نظریه تابعی چگالی (DFT) و تقریب گرادیان تعمیم یافته (GGA) انجام می‌شود. تقریب گرادیان تعمیم یافته اسپینی (SGGA) برای ارزیابی تمام قسمت‌های پلاریزاسیون اسپینی استفاده شده است [38]. برهمکنش بین الکترون‌ها و یون‌ها از طریق روش موج تقویت شده پیش‌بینی شده (PAW) انجام می‌شود. در همین حال، هسته و الکترون‌های ظرفیت با استفاده از شبه پتانسیل Perdew-Burke Ernzerhof (PBE) تحت تقریب هسته-منجمد شکل می‌گردند [39-40]. برای گسترش توابع موج به عنوان مجموعه‌های پایه موج صفحه، قطع انرژی جنبشی روی (500eV) (the kinetic energy cut-off) ثابت می‌شود. ادغام منطقه بریلوین توسط بسته k -mesh Monkhorst مرکزیت گاما $11 \times 11 \times 1$ برای همه محاسبات انجام می‌شود [41]. روند شل شدن یونی سیستم توسط یک طرح گرادیان مزدوج انجام می‌شود تا زمانی که نیروی هلمن-فاینمن و اختلاف انرژی به ترتیب به $10^{-3} \text{ eV}/\text{\AA}$ و 10^{-4} eV برسند. در ضمن یک لایه خلاء کافی 15 \AA برای جلوگیری از فعل و انفعالات بین لایه‌های مجاور در نظر گرفته شده است. در فرایند بهینه‌سازی و انجام سایر مراحل محاسباتی برای ساختار خالص و ساختارهای الایش شده، ابعاد $2 \times 2 \times 1$ روی سلول اجرا شده است.

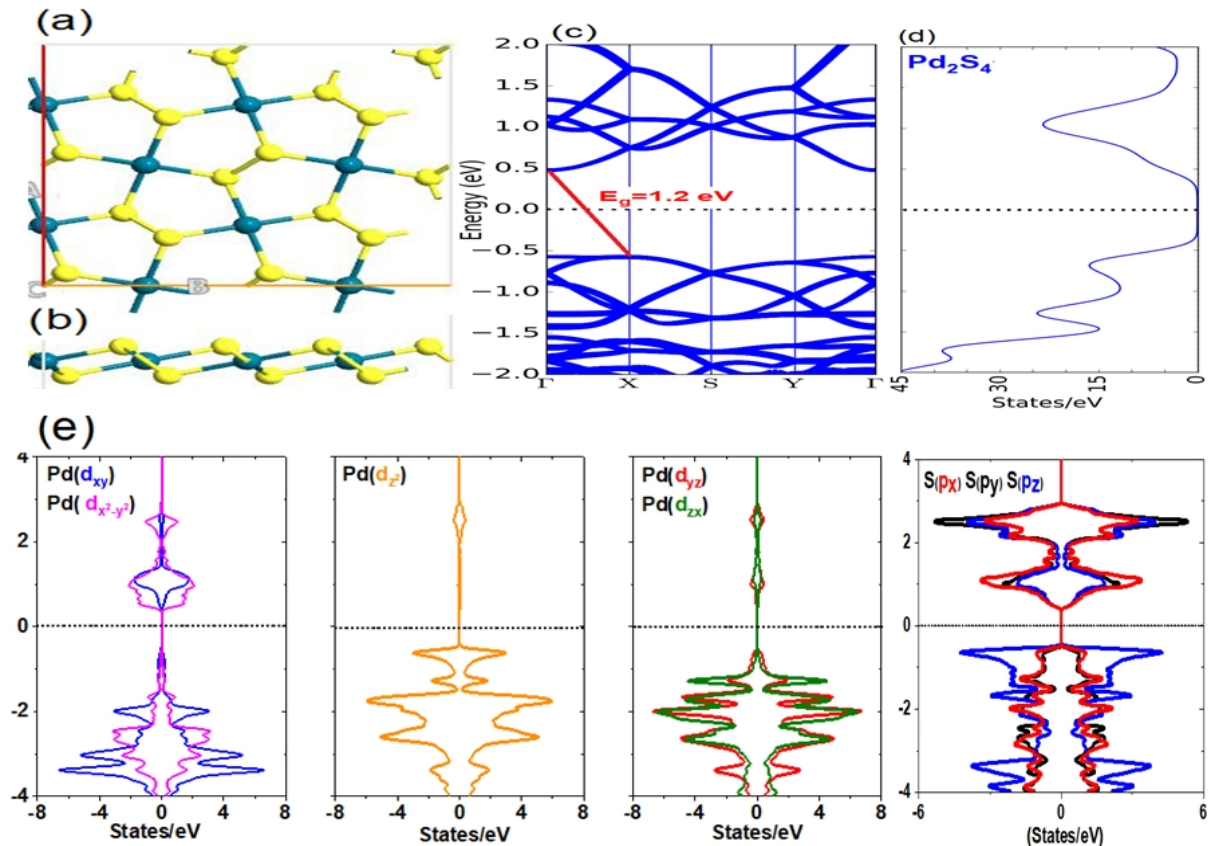
در این مقاله با دوپینگ جایگزینی فلزات دوره‌های $3d$ ، $4d$ و $5d$ روی تک لایه PdS_2 خواص الکترونی مطالعه شده است. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که در دوپینگ جایگزینی فلزات $(3d(\text{Sc, Fe}), 4d(\text{Y, Ru, Rh}), 5d(\text{Os}))$ به جای یک اتم Pd سطح فرمی یا به داخل VBM شیف‌ت پیدا کرده یا اینکه زیر CBM و نزدیک آن واقع شده است بنابراین ساختار رفتار نیمه‌هادی پذیرنده دارد. اما برای دوپینگ فلزات $3d(\text{Ti, Cr, Co}), 4d(\text{Zr, Mo}), 5d(\text{Hf, W, Ir, Au})$ سطح فرمی به داخل CBM نفوذ کرده یا اینکه بالای VBM و نزدیک آن واقع شده است در این حالت ساختار دوپینگ شده نقش نیمه‌هادی دهنده بازی می‌کند. اما ساختار الکترونی PdS_2 در اثر دوپینگ فلزات $3d(\text{Ni, Zn}), 4d(\text{Pd, Cd}), 5d(\text{Pt, Hg})$ تغییر کرده و همچنان نیمه‌هادی ذاتی باقی می‌ماند به گونه‌ای که بیشترین گاف انرژی مربوط به همین فلزات است. دوپینگ فلزات $3d(\text{V, Mn, Cu}), 4d(\text{Nb, Tc, Ag}), 5d(\text{Ta, Re})$ ساختار الکترونی سیستم را به کلی تغییر داده و سیستم تبدیل به رسانا می‌شود. این تغییرات متنوع اسپینی در ترکیبات فوق می‌تواند اساس ایده‌های علمی برای ساخت وسایل اسپینرونیک تلقی شود.

دی‌کالکوژنیدهای فلزات واسطه نیمه‌رسانا (TMDs) گروهی جدید از مواد دو بعدی ($2D$) هستند که ویژگی‌های الکترونیکی، مغناطیسی و نوری جالبی دارند [1-18]. مواد فرصت‌های عالی برای طراحی دستگاه‌های الکترونیکی با کارایی بالا برای کاربردهای متنوع فراهم می‌کنند و به دلیل خواص منحصر به فرد خود، به عنوان جایگزینی برای سیلیکون (Si) در فناوری دستگاه‌های نسل بعدی مطرح شده‌اند [19-23]. بر خلاف سایر روش‌های مهندسی نظیر عامل‌سازی شیمیایی، که اساساً به انتقال الکترون بین TMDها و گونه‌های آلی جذب شده وابسته است. دوپینگ جایگزین، علاوه بر داشتن عملکرد پایدار درازمدت در ساختار، می‌تواند به طور کنترل شده هم شکاف باند و هم ساختار کریستالی ماده را تنظیم کند [24-26]. علاوه بر بررسی‌های تجربی بررسی‌های تئوری روی ساختار الکتریکی مواد دو بعدی مانند MoS_2 ، WS_2 ، WSe_2 ، $MoSe_2$ و غیره نیز نشان می‌دهد که دارای یک باند گپ قابل تنظیم هستند [27-34]. اخیراً مواد PdS_2 و $PdSe_2$ با ساختار لایه‌ای جدید توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. در شرایط محیطی، PdX_2 ($X=S, Se$) در یک گروه فضایی اورتورومبیک ($Pbca$) (SG) متبلور می‌شود که به عنوان ساختار PdS_2 -گونه نامیده می‌شود و متشکل از آنیون‌های دمبل شکل غیرمعمول $(X_2)^{2-}$ و همچنین

نتایج و بحث

اکثر مواد دو بعدی تک لایه دی کالکوژن (TMCs) با فرمول عمومی MX_2 (M نماینده عنصر واسطه و X عنصر کالکوژن است) چهار ضلعی هستند که اتم مرکزی M از طریق پیوند کووالانسی با چهار اتم X در ارتباط است [35]. اما PdS_2 از مواد دو بعدی MX_2 (M=Ni, Pd, Pt and X=S, Se, Te) بوده که پنج ضلعی هستند. هر حلقه شامل سه اتم X و دو اتم عناصر واسطه (TM) است. در هر حلقه پنج ضلعی PdS_2 چهار باند $Pd-S$ و یک باند $S-S$ وجود دارد که پس از بهینه‌سازی سیستم، محاسبات نشان می‌دهد ثابت شبکه و طول باند بین اتم پالادیوم با نزدیک‌ترین اتم‌های سولفور به ترتیب $a = 5.4833$, $b = 5.4833$, $c = 16.3359$ و $d_{pd-s} = 3.433$ آنگستروم هستند. همچنین باند بین $S-S$ از نوع کووالانسی و طول آن برابر با $d_{s-s} = 2.12$ آنگستروم است.

به سایر تکنیک‌ها پایداری درازمدت عملکرد آن در سیستم نسبت به سایر تکنیک‌ها است. بنابراین در این مقاله با دوپینگ جایگزینی فلزات واسطه $3d, 4d$ و $5d$ به جای یکی از اتم‌های Pd در PdS_2 به بررسی خاصیت الکتریکی ماده پرداخته و تأثیرات ناشی از سه دوره را با هم مقایسه می‌کنیم. در شروع کار با استفاده از نمودارهای چگالی حالت و ساختار باند، ویژگی‌های باند ظرفیت و باند رسانش در حالت بدون دوپینگ را بررسی می‌کنیم تا در ادامه مقایسه‌های مناسب‌تر حالت دوپینگ صورت گرفته و نتایج بارزتری داشته باشیم. تک لایه PdS_2 یک نیم‌هادی دارای مقدار گاف انرژی $2/1$ الکترون ولت بوده که دارای نوع گاف غیرمستقیم است. در شکل 1(c-d) ساختار باند و نمودار چگالی حالت PdS_2 نشان داده شده است. از آنجایی که الکترون‌های لایه ظرفیت نقش اساسی در تعیین خواص فیزیکی و شیمیایی دارند، لذا شناسایی



شکل 1. نمای ساختار تک لایه PdS_2 از (a) نمای بالایی و (b) نمای جانبی. اتم‌های سولفور و پالادیوم با رنگ‌های زرد و آبی نشان داده می‌شود. (c) ساختار باند تک لایه PdS_2 . (d) چگالی حالت ساختار PdS_2 و (e) چگالی حالت اوربیتال‌های d اتم پالادیوم و اوربیتال p اتم سولفور.

و تحلیل رفتار الکترون‌های لایه آخر پالادیوم $Pd(4d^{10})$ و سولفور $S(3p^4)$ و همچنین چگونگی هیبریداسون آنها با هم از اولویت خاصی برخوردار است. چنانچه از شکل 1(e) پیداست اوربیتال‌های d اتم پالادیوم و اوربیتال‌های p اتم سولفور در باند

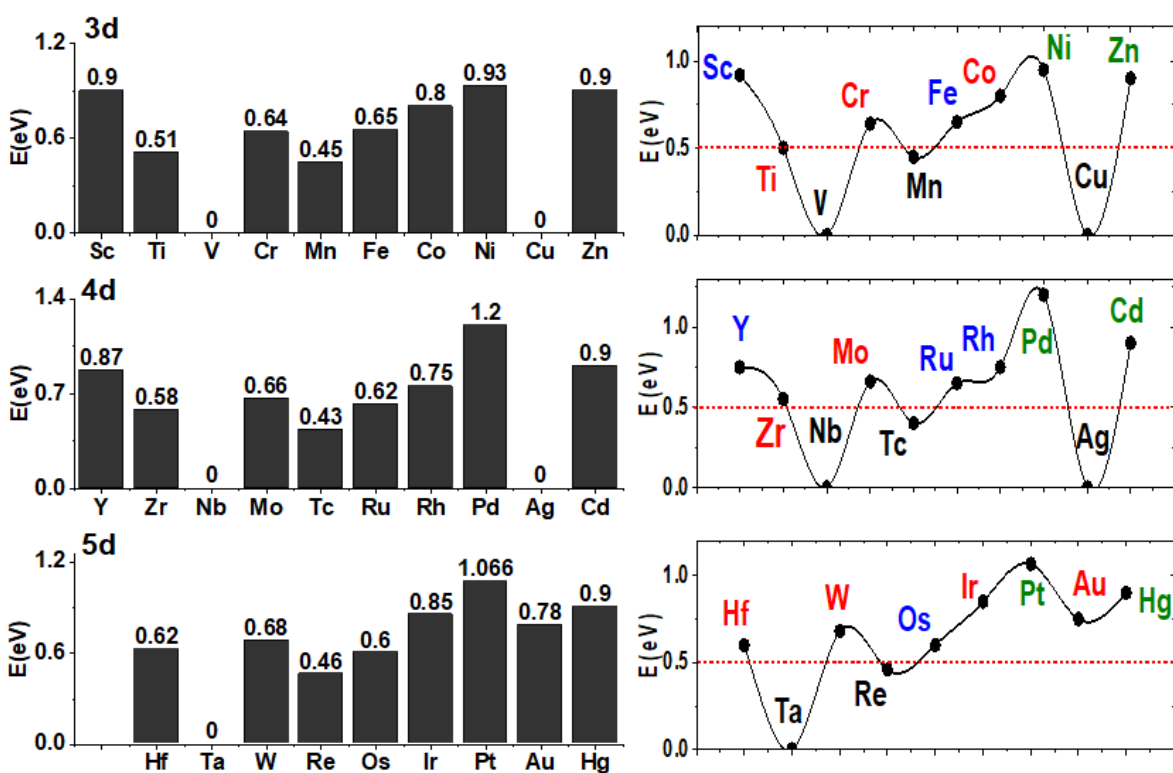
مطابق شکل 1 یک نمای کلی از بالا و یک نمای جانبی نشان داده شده است. یکی از راه‌های بهره‌وری جالب از خواص ساختار نوارها و کاربرد در حوزه الکتریکی از طریق دوپینگ صورت می‌گیرد. یکی از مزیت‌های دوپینگ جایگزینی نسبت

دهنده و نوع پذیرنده بازی می‌کنند. در ادامه به بررسی کامل این ساختارها پرداخته و در موارد خاصی جزئیات بیشتری برای واکاوی ارائه می‌دهیم.

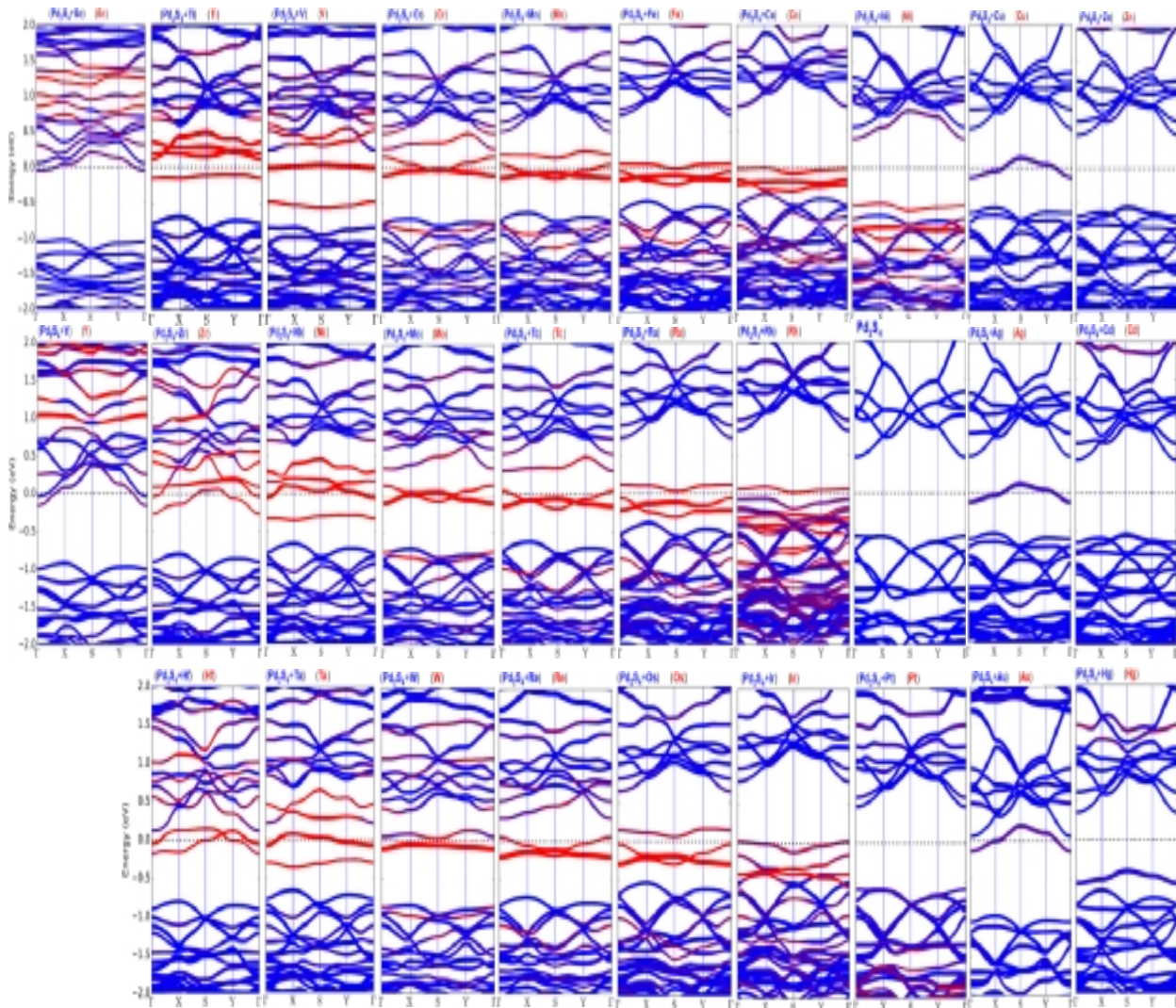
دوپینگ فلزات $3d(V, Mn, Cu)$ ، $4d(Nb, Tc, Ag)$ و $5d(Ta, Re)$ در ساختار تک لایه PdS_2 خاصیت رسانایی ایجاد می‌کنند و انرژی گاف کمتر از $0.50 eV$ دارند، که با استفاده از نظریه تابعی چگالی براساس تقریب شیب GGA محاسبه شده است. همچنین ساختار PdS_2 در حضور فلزات گروه هشتم و دهم فلزات واسطه مانند فلزات $3d(Ni, Zn)$ ، $4d(Pd, Cd)$ و $5d(Pt, Hg)$ تقریباً رفتاری شبیه به حالت اولیه داشته و نیم‌هادی ذاتی باقی می‌ماند. اما در سایر موارد ساختار تبدیل به نیم‌هادی نوع n یا نوع p می‌شود. برای راحتی بحث فلزات واسطه را از گروه 1 تا 10 به ترتیب بررسی می‌کنیم.

ابتدا از اولین گروه فلزات واسطه شروع می‌کنیم که آرایش الکترونی شبیه هم دارند. $Sc(4s^2@3d^1)$ و $Y(5s^2@4d^1)$ هر کدام دارای سه الکترون در لایه آخر هستند و 7 الکترون از $Pd(4d^{10})$ کمتر دارند. به عبارتی با دوپینگ Sc و Y ساختار

ظرفیت از هیبرادسیون مناسبی برخوردار بوده و در زیر سطح فرمی نوارهایی ناشی از اوربیتال پیوندی را به وجود می‌آورند. در حالی که در بالای سطح فرمی فقط دو اوربیتال d_{xy} و $d_{x^2-y^2}$ اتم پالادیوم با اوربیتال‌های p اتم سولفور از طریق اوربیتال ناپیوندی نوارهای باند رسانش را تشکیل می‌دهند. تنظیم اختلاف میان این دو باند به عنوان انرژی گاف و همچنین سطح فرمی می‌تواند تاثیر مهمی در عملکرد دستگاه‌های ترانزیستوری داشته باشد. حال به بررسی تزریق فلزات واسطه دوره‌های مختلف روی ساختار PdS_2 می‌پردازیم. مقدار گاف انرژی ناشی از دوپینگ فلزات واسطه به جای اتم پالادیوم در ساختار PdS_2 مطابق شکل 2 آورده شده است. با توجه به رفتار مواد در مقیاس انرژی و انتخاب سطح انرژی برابر با $0.5 eV$ به عنوان مبدا رفتار نیم‌هادی، چنانچه از شکل 2 پیداست ساختار اولیه PdS_2 که یک نیم‌هادی تقریباً ذاتی است در حضور اکثر فلزات واسطه دوره‌های $3d$ ، $4d$ و $5d$ نیم‌هادی باقی مانده و در سایر موارد به فاز رسانا منتقل می‌شود. اما نکته جالب در حضور فلزات واسطه این است که ساختارهای نیم‌هادی ناخالص نقش‌های متنوعی مانند نوع



شکل 2. مقدار گاف انرژی ساختار PdS_2 دوپ شده با دوپینگ جایگزینی فلزات واسطه $3d$ ، $4d$ و $5d$ (نمودارهای سمت چپ). خط قرمز معرف سطح انرژی نیم‌هادی می‌باشد. اتم‌هایی که ساختار را تبدیل به ساختار نیم‌هادی نوع p، نوع n و نیم‌هادی ذاتی می‌کنند برترتیب با رنگ‌های آبی، قرمز و سبز نشان داده شده‌اند. ساختار در حضور اتم‌های (رنگ سیاه) زیر خط قرمز رسانا می‌شود.



شکل 3. ساختار باند تک لایه PdS₂ دوپ شده با دوپینگ جایگزینی فلزات واسطه 3d، 4d و 5d. رنگ آبی مربوط به ساختار کل سیستم و رنگ قرمز نماینده شکاف انرژی اتم مرکزی واسطه است.

است و در باند ظرفیت نقش قابل ملاحظه‌ای ندارند. برای اینکه توصیف کامل‌تری از نقش دوپینگ فلز واسطه در ساختار الکتریکی سیستم داشته باشیم، از اوربیتال‌های d فلز که با اوربیتال‌های p اتم غیر فلز هیبرید می‌شوند، کمک می‌گیریم. مطابق شکل 4 از هر یک از دوره‌ها دو فلز انتخاب شده تا بررسی اوربیتال‌های d تمام دوره‌ها پوشش داده شود و مقایسه مناسب‌تری در نتایج به دست آید. اوربیتال‌های d فلز Sc در مجاورت چهار اتم سولفور با اوربیتال $3p$ این اتم هیبرید شده و مطابق شکل 4 در باند رسانش از طریق ترازهای ضد پیوندی به هم مربوط می‌شوند. سطح فرمی با عبور از ترازهای d_{xy} و d_{yz} ، d_{zx} افزایش یافته و تقریباً ماس بر ترازهای d_{yz} و d_{zx} در داخل باند رسانش قرار گرفته که ترازهای d_{yz} و d_{zx} در کنار اوربیتال $3p$ سولفور به عنوان حالت‌های پذیرنده

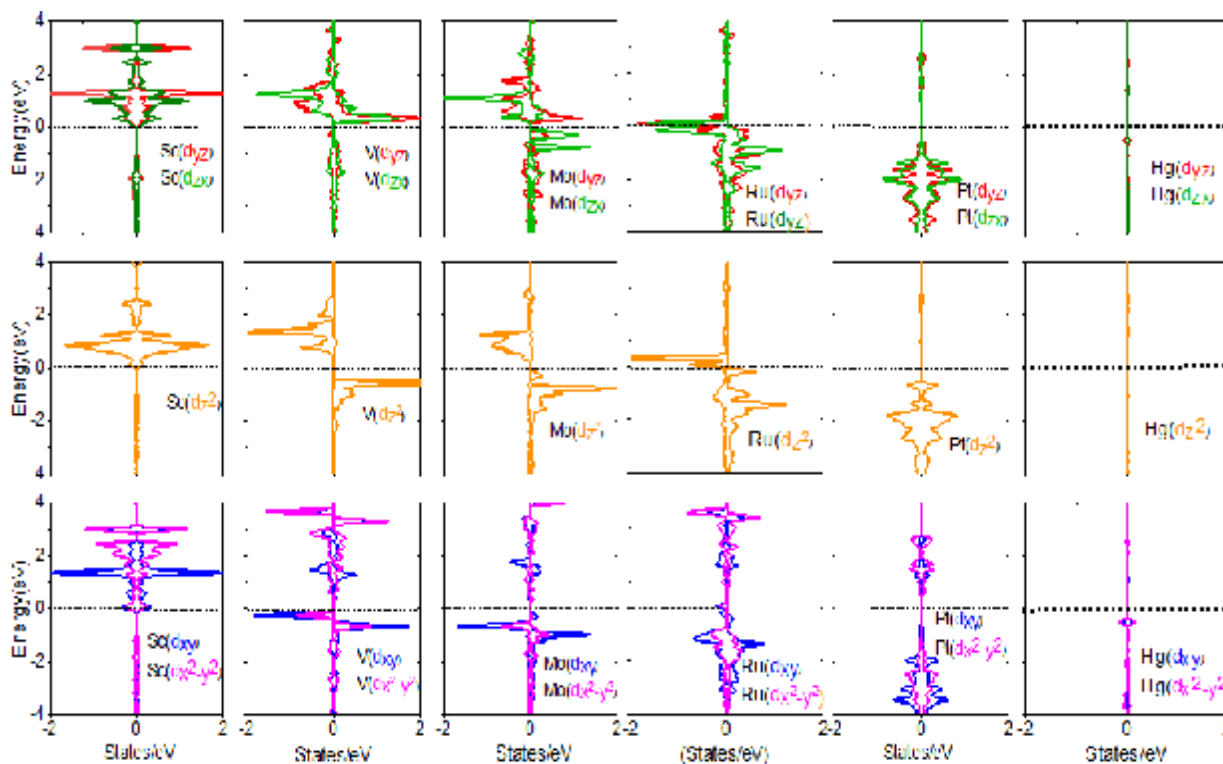
دچار کمبود الکترون می‌شود. بنابراین؛ انتظار داریم که بیشتر خاصیت پذیرنده ایفا کند. چنانچه از ساختار باند شکل 3 مشخص است دوپینگ Sc و Y باعث می‌شود که پتانسیل شیمیایی یا سطح فرمی به سمت باند رسانش حرکت و در آن نفوذ کند. بنابراین؛ حالت‌های جدید داخل CBM به عنوان پذیرنده عمل می‌کنند و نیم‌هادی ناخالص نوع p ظاهر می‌شود. باند گافی به پهنای تقریبی 0.90eV از 0 تا -0.90eV زیر سطح فرمی ایجاد می‌شود. جالب اینجاست که در داخل شکاف انرژی ممنوعه حالت‌های جدید موثری ایجاد نمی‌شوند. بیشترین حالت‌های جدید ایجاد شده مربوط به فلزات Sc و Y در بالای CBM است. به عبارتی حالت‌های جدید مربوط به هیبریداسیون اوربیتال‌های ضد پیوندی فلزات واسطه $MT(4s^2@3d^1)$ و اتم سولفور $S(3p^4)$ در باند رسانش

شarpتری است. این رفتار به خوبی در شکل‌های 3 و 4 قابل رویت است.

عناصر گروه سوم فلزات شامل $\text{Nb}(5s^2@4d^3)$

عمل می‌کنند.

دومین گروه از فلزات واسطه $\text{Zr}(5s^2@4d^2)$ ، $\text{Ti}(4s^2@3d^2)$ و $\text{Hf}(6s^2@5d^2)$ نسبت به گروه



شکل 4. نمودار چگالی حالت اوربیتال‌های d فلزات Sc، V، Mo، Ru، Pt، و Hg دوپینگ شده در ساختار تک لایه PdS_2 .

در $\text{Ta}(6s^2@5d^3)$ و $\text{V}(4s^2@3d^3)$ دارای پنج الکترون در لایه ظرفیت هستند که در ساختار PdS_2 به جای Pd قرار گرفته و با از دست دادن چهار الکترون، در تراز d یک الکترون باقی می‌ماند. براساس شکل 3 سطح فرمی نسبت به دو گروه قبلی به صورت عمیق در داخل CBM حرکت می‌کند به گونه‌ای که شکافی به پهنای 0.50eV از 0 تا حدود -0.50eV در باند رسانش ایجاد می‌شود، که هدایت الکتریکی ساختار PdS_2 را به شدید افزایش می‌دهد. ترازهای d فلز واسطه نقش تعیین کننده در ساختار الکتریکی سیستم دارد. به عنوان نمونه مطابق شکل 4 ترازهای d_{zx} ، d_{yz} فلز V از بالا و ترازهای d_{xy} و $d_{x^2-y^2}$ از پایین سطح فرمی را ساندویچ کرده و تقریباً مماس هستند. از این رو انتظار داریم که ساختار PdS_2 در حضور فلزات V، Nb، و Ta فاقد گاف انرژی باشد.

چهارمین گروه فلزات واسطه $\text{Mo}(5s^1@4d^5)$ ، $\text{Cr}(4s^1@3d^5)$ و $\text{W}(6s^1@5d^5)$ دارای شش الکترون در لایه ظرفیت هستند. همچنین، اولین گروهی است که

$\text{Sc}(4s^2@3d^1)$ و $\text{Y}(5s^2@4d^1)$ یک الکترون بیشتر دارند. بنابراین؛ وجود یک الکترون بیشتر در ترازهای ضد پیوندی باند رسانش فاز انتقال را افزایش داده و خاصیت رسانندگی را بهبود می‌بخشد. مطابق شکل 3 در حضور فلزات Ti، Zr، و Hf سطح فرمی به داخل CBM نفوذ بیشتری نسبت به فلزات گروه 1 داشته و تقریباً پهنای شکاف به اندازه 0.15eV در ناحیه باند رسانش را پوشش می‌دهد. به عبارتی نه تنها سطح فرمی بالاتر نرفته بلکه به وضوح دیده می‌شود که حالت‌های جدیدی در پهنای گاف دقیقاً زیر سطح فرمی به عنوان حالات دهنده ایجاد شده است. سهم فلزات TM نسبت به غیر فلز سولفور در ایجاد حالت‌های جدید نزدیک سطح فرمی به وضوح بیشتر است. با توجه به مقدار شکاف گاف این سه فلز مربوط به شکل 2 و ملاحظه ساختار باند شکل 3 می‌توان خاصیت دوپینگ این فلزات را در PdS_2 به عنوان نیم‌هادی نوع دهنده تلقی نمود. لازم به توضیح است که ترازهای d دوره 3d نسبت به دوره 4d و 5d از گستردگی کمتری برخوردار بوده و دارای نمودار چگالی حالت

همچنین چنانچه از شکل 3 پیداست یک شکاف به پهنای 0.65eV بالای سطح فرمی و در داخل باند رسانش ایجاد شده است که خاصیت نیم‌هادی پذیرنده به سیستم تزریق می‌کند. شکل 4 به خوبی نشان می‌دهد که، دوپینگ فلزات این گروه حالت‌های جدیدی از طریق اوربیتال‌های d_{zx} ، d_{yz} و d_{z^2} دقیقاً مماس بر سطح بالایی فرمی ایجاد می‌کنند که نقش پذیرنده در ساختار بازی می‌کنند.

در اثر دوپینگ فلزات گروه هفتم $\text{Rh}(5s^2@4d^7)$ ، $\text{Co}(4s^2@3d^7)$ و $\text{Ir}(6s^2@5d^7)$ ساختار الکتریکی PdS_2 رفتارهای متفاوتی از خود نشان می‌دهد. هریک از این فلزات نسبت به پالادیوم یک الکترون کمتر دارند. دوپینگ فلز Rh که با پالادیوم هم‌دوره است باعث می‌شود که ساختار تبدیل به نیم‌هادی نوع پذیرنده شود که از شکل 3 به وضوح مشخص است. اما دوپینگ فلزات Co و Ir خاصیت نیم‌هادی نوع دهنده به تک لایه PdS_2 می‌دهد. با توجه به شکل 2 و 3 در بالای سطح فرمی شکاف ممنوعه‌ای به پهنای تقریبی 0.70eV ایجاد می‌شود که ابتدای آن حالت غیر اشغال ناشی از اوربیتال d و انتهای به طور کلی دربرگیرنده ترازهای $3p$ اتم سولفور است. گروه 4 هم دارای چنین شکاف ممنوعه‌ای است، که در باند ظرفیت واقع شده است. به عبارتی دو گروه از نظر رفتار الکتریکی متقارن هستند که در گروه 4 و 7 به ترتیب حفره‌ها و الکترون‌ها حامل‌های اکثریت در اوربیتال d هستند.

اکنون به بررسی گروه هشت می‌پردازیم که پالادیوم نیز در آن قرار دارد. این گروه $\text{Pd}(5s^0@4d^{10})$ ، $\text{Ni}(4s^0@3d^{10})$ و $\text{Pt}(6s^0@5d^{10})$ دارای 10 الکترون در لایه ظرفیت خود است. بنابراین؛ انتظار داریم که دو فلز دیگر این گروه یعنی Ni و Pt از نظر خاصیت ساختار الکتریکی و مغناطیسی تقریباً رفتاری شبیه Pd داشته باشند. چنانچه از شکل 3 ساختار باند معلوم است هر سه فلز دارای خاصیت نیم‌هادی در ساختار می‌شوند. همچنین سطح فرمی دقیقاً در وسط VBM و CBM قرار دارد و به عبارتی نیم‌هادی تقریباً ذاتی بر سیستم حاکم است. مقدار گاف انرژی فلزات Pd ، Ni و Pt به ترتیب برابر با 1.2eV ، 0.93eV و 1.01eV است. با ملاحظه نمودار چگالی حالت اوربیتال d فلز Pt شکل 4، اوربیتال‌های d کاملاً اشغال شده و در باند ظرفیت از طریق هیبرید پیوندی با اوربیتال‌های $3p$ اتم سولفور نوارهای ظرفیت را ایجاد می‌کنند.

فلزات گروه نه شامل فلزات $\text{Ag}(5s^1@4d^{10})$ ، $\text{Cu}(4s^1@3d^{10})$ و $\text{Au}(6s^1@5d^{10})$ یک الکترون نسبت به Pd بیشتر دارند. براساس ساختار باند شکل 3 می‌توان گفت که در اثر دوپینگ Cu و Ag ساختار تقریباً رسانا می‌شود، زیرا

اوربیتال‌های d در آن تقریباً دارای الکترون بوده و نیمه پر هستند. به عبارتی اوربیتال d نسبت به گروه‌های قبلی پایداری بیشتری دارند. از شکل 3 پیداست که سطح فرمی به صورت عمیق در داخل CBM نفوذ کرده به گونه‌ای که شکاف عمیقی به اندازه تقریبی 0.65eV از نزدیکی سطح فرمی تا -0.75eV ایجاد می‌شود، که در انتهای این شکاف حالت‌های جدیدی مربوط به اوربیتال‌های d_{xy} کاملاً پر و d_{z^2} نیمه پر مطابق شکل 4 به وجود می‌آید. هرچند سطح فرمی بیش از 0.80eV نسبت به حالت خالص بالا رفته ولی وجود شکاف تقریباً عمیق زیر سطح فرمی اجازه انتقال الکترون به ترازهای بالاتر را نمی‌دهد، به همین دلیل وجود سه فلز Cr ، Mo و W در ساختار PdS_2 خاصیت نیم‌هادی ایجاد می‌کند. چنانچه از شکل 3 و 4 مشخص است تراز d_{zx} دقیقاً زیر سطح فرمی و نزدیک آن قرار دارد و به عنوان حالت دهنده در ساختار نقش بازی می‌کند. ازین رو می‌توان ادعا کرد که ویژگی نیم‌هادی ناشی از فلزات گروه 4 در ساختار PdS_2 از نوع n است.

فلزات واسطه $\text{Mn}(4s^2@3d^5)$ ، $\text{Tc}(5s^2@4d^5)$ و $\text{Re}(6s^2@5d^5)$ از گروه پنجم فلزات واسطه دارای هفت الکترون در لایه ظرفیت هستند. به دلیل اینکه اوربیتال d از نظر آرایش الکترونی شبیه اوربیتال d گروه چهارم است، لذا از روی شکل 3 می‌توان دریافت که حالت‌های جدید ایجاد شده اطراف سطح فرمی ناشی از دوپینگ فلزات گروه 4 و 5 شبیه هم است. با یک نگاه اجمالی به قسمت زیر سطح فرمی شکل‌های ساختار باند هر دوره در شکل 3 ملاحظه می‌شود که با افزایش الکترون‌های هر گروه سطح باند ظرفیت یا VBM نیز تقریباً بالا می‌رود. چنانچه از شکل ساختار باند ناشی از دوپینگ سه فلز Mn ، Tc و Re مشهود است نه تنها سطح فرمی بالا نرفته بلکه VBM نیز افزایش یافته است. به عبارتی شکاف یا گپ ممنوعه انرژی که زیر سطح فرمی در گروه‌های 1، 2 و 3 حاکم بود در اینجا این شکاف باریک شده و خاصیت نیم‌هادی از بین رفته است. ازین رو ساختار با دوپینگ Mn ، Tc و Re رسانا شده و قدرت هدایت الکتریکی پیدا می‌کند.

فلزات واسطه گروه ششم $\text{Ru}(5s^2@4d^6)$ ، $\text{Fe}(4s^2@3d^6)$ و $\text{Os}(6s^2@5d^6)$ با داشتن هشت الکترون در لایه ظرفیت آخرین فلزاتی هستند که رد پای آنان در باند رسانش وجود داشته و نقش نیم‌هادی نوع پذیرنده در ساختار PdS_2 بازی می‌کنند. با مقایسه ساختار باند شکل 3 برخلاف گروه‌های قبلی که سطح فرمی در باند رسانش وجود داشت و در عمق CBM نفوذ می‌کرد در گروه شش سطح فرمی در داخل باند ظرفیت حرکت کرده و در عمق VBM فرو رفته است.

گروه عمیقا مطابق شکل 4 نمی‌تواند خاصیت فیزیکی را تعیین کند زیرا اوربیتال‌های بعد از d مانند s ، p و حتی f نیز در حال پر شدن است و به همین دلیل ردپای از اوربیتال d در شکل‌های 3 و 4 دیده نمی‌شود. البته لازم به توضیح است فلزات این گروه بیشتر رفتار غیر فلزی بازی می‌کنند.

نتیجه‌گیری

در این کار با استفاده از محاسبات DFT به بررسی ساختار الکترونی تک لایه دو بعدی PdS_2 دوپ شده به وسیله فلزات واسطه دوره‌های 3، 4 و 5 پرداخته شده است. نتایج به‌دست آمده نشان می‌دهد که بیشترین تغییر در ساختار الکترونی مربوط به دوپینگ فلزات $3d(\text{Sc, Fe})$ ، $4d(\text{Y, Ru, Rh})$ و $5d(\text{Os})$ است، که منجر به قابلیت هدایت الکترونیکی در ساختار می‌شود. همچنین دوپینگ فلزات $3d(\text{Sc, Fe})$ ، $4d(\text{Y, Ru, Rh})$ و $5d(\text{Os})$ خاصیت پذیرندگی در سیستم ایجاد می‌کنند در حالی که دوپینگ فلزات $3d(\text{Ti, Cr, Co})$ ، $4d(\text{Zr, Mo})$ و $5d(\text{Hf, Ir, Au})$ نقش نیم‌هادی نوع n بازی می‌کنند. بیشترین گاف انرژی مربوط به دوپینگ فلزات $3d(\text{Ni, Zn})$ ، $4d(\text{Pd, Cd})$ و $5d(\text{Pt, Hg})$ است به گونه‌ای که سیستم در حضور فلزات Pt و Ni به ترتیب دارای مقادیر گاف انرژی 1eV و 0.93eV است.

VBM و CBM سطح فرمی را قطع کرده است. همچنین گاف ایجاد شده برای Cu و Ag در باند ظرفیت و رسانش از 0.5eV کمتر است. دوپینگ Au باعث می‌شود که سطح فرمی به سمت CBM حرکت کند و حتی در نقاط S و Y از آن عبور کند. مطابق شکل 3 می‌توان نتیجه گرفت که فلز Au باعث می‌شود ساختار تا حدی نیم‌هادی نوع پذیرنده است. البته در نقطه G مانند نوع دهنده رفتار می‌کند. اما اکثر ترازهای d عمیقا در لایه‌های پایینی باند ظرفیت پر شده و قرار گرفته‌اند. بنابراین؛ برخلاف گروه‌های قبلی، تراز d نقش برجسته‌ای در ایجاد خاصیت الکترونیکی ساختار ندارد. در اینجا فقط ردپای کوچکی از تراز $d_{x^2-y^2}$ در سطح فرمی دیده می‌شود.

در آخر دوپینگ فلزات گروه دهم $\text{Cd}(5s^2@4d^{10})$ ، $\text{Zn}(4s^2@3d^{10})$ و $\text{Hg}(6s^2@5d^{10})$ را بررسی می‌کنیم. این فلزات دارای 12 الکترون در لایه ظرفیت هستند و با از دست دادن چهار الکترون در لایه ظرفیت دارای 8 الکترون می‌شوند. به عبارتی ترازهای d تقریباً پر و در لایه‌های عمیق باند ظرفیت قرار دارند. مطابق شکل 3، ساختار باند هر کدام نشان می‌دهد که، نیم‌هادی هستند. سطح فرمی هیچ کدام از VBM و CBM قطع نکرده و با آن‌ها فاصله دارد. بنابراین؛ فلزات گروه دهم مانند فلزات گروه هشتم نقش نیم‌هادی پذیرنده یا دهنده در ساختار بازی نمی‌کنند بلکه خاصیت نیم‌هادی ذاتی دارند. اوربیتال d آن

References

- [1] Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman, M. S. Strano, Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nat. Nanotechnol.* 7, 699–712 (2012).
- [2] Y. Ma, Y. Dai, M. Guo, C. Niu, J. Lu, B. Huang, Electronic and magnetic properties of perfect, vacancy-doped, and nonmetal adsorbed MoSe_2 , MoTe_2 and WS_2 monolayers. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13, 15546–15553 (2011).
- [3] F. H. L. Koppens, T. Mueller, Ph. Avouris, A. C. Ferrari, M. S. Vitiello, M. Polini, Photodetectors based on graphene, other two-dimensional materials and hybrid systems. *Nat. Nanotechnol.* 9, 780–793 (2014).
- [4] Gholami M, Ebrahimi Sarai M, Hassanpour M. Tunable magnetic induction of 1T-NiTe₂ monolayer via V, Cr, Mn and Fe Transition metals atomic doping. *Quarterly Journal of Optoelectronic.* 2022 Aug 23;4(2):65-72.
- [5] Gholami M, Nazari A, Azarin K, Yazdanimeher S, Sadeghniya B. Determination of the thickness and optical constants of metal oxide thin films by different methods. *J. Basic Appl. Sci. Res.* 2013;3(5):597-600.
- [6] Hajakbari F, Hojabri A, Gholami M, Ghoranneviss M. Calculation of Cu_2O thin film optical constants using the transmittance data. *ISPC Proceedings*,

منابع

- Bochum. 2009.
- [7] Askarian A, Parandin F. Investigations of all-optical gates based on linear photonic crystals using the PSK technique and beam interference effect. *Electromagnetics.* 2023 Jul 4;43(5):291-308.
- [8] Parandin F. Ultra-compact and low delay time all optical half adder based on photonic crystals. *Optical and Quantum Electronics.* 2023 May;55(5):398.
- [9] Askarian A, Parandin F, Bagheri N, Velez FJ. Ultra-fast and compact optical Galois field adder based on the LPhC structure and phase shift keying. *Applied Optics.* 2024 Mar 10;63(8):1939-46.
- [10] Parandin F, Mohammadi M. Compact all-optical decoder design for optical integrated circuits. *Applied Optics.* 2023 Jul 10;62(20):5355-9.
- [11] Parandin F, Sheykhan A. Designing a circuit for high-speed optical logic half subtractor. *International Journal of Circuits, Systems and Signal Processing.* 2022;16:887-91.
- [12] Parandin F, Karkhanechi MM. Low size all optical XOR and NOT logic gates based on two-dimensional photonic crystals. *Majlesi J. Electr. Eng.* 2019 Jun 1;13(2):1-5.
- [13] Parandin F, Sheykhan A, Bagheri N. A novel design for an ultracompact optical majority gate based on a ring resonator on photonic crystal substrate. *Journal of computational electronics.* 2023 Apr;22(2):716-22.

- [14] Parandin F, Bagheri N. Design of a 2×1 multiplexer with a ring resonator based on 2D photonic crystals. *Results in Optics*. 2023 May 1;11:100375.
- [15] Jafari, A. , Ghoranneviss, M. , Gholami, M. and Mostahsan, N. , 2015. The role of deposition temperature and catalyst thickness in graphene domains on Cu. *International Nano Letters*, 5, pp. 199-204.
- [16] Rezazadeh H, Hantehzadeh M, Boochani A. Investigation of the Electronic, Magnetic and Optical Properties of PtFeBi Half-Heusler Aand Its (001) Surfaces by Density Functional Theory Method. *Biquarterly Journal of Optoelectronic*. 2021 Aug 23;3(2):97-104.
- [17] Rezazadeh H. Investigation of the elastic, mechanical, electronic, magnetic and optical properties of NbBiCs half-Heusler by density functional theory method. *Biquarterly Journal of Optoelectronic*. 2022 Aug 23;4(2):57-64.
- [18] Rezazadeh H, Hantehzadeh M, Boochani A. Surface Effect on Electronic, Magnetic and Optical Properties of PtMnBi Half-Heusler: A DFT Study. *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2022 Aug;16(4):548-61.
- [19] G. Fiori, et al. , Electronics based on two-dimensional materials, *Nat. Nanotechnol.* 9 (10) 768–779 (2014).
- [20] D. Jariwala, et al. , Emerging device applications for semiconducting two-dimensional transition metal dichalcogenides, *ACS Nano* 8 (2) 1102–1120 (2014).
- [21] D. Somvanshi, S. Jit, Transition metal dichalcogenides based two-dimensional heterostructures for optoelectronic applications, *2D Nanoscale Heterostruct. Mater. Synth. Prop. Appl.* 125 (2020).
- [22] P. Luo, et al. , Doping engineering and functionalization of two-dimensional metal chalcogenides, *Nanoscale Horiz.* 4 (1) (2019) 26–51.
- [23] A. Bafekry, et al. , Van der Waals heterostructures of MoS2 and Janus MoSSe monolayers on graphitic boron-carbon-nitride (BC3, C3N, C3N4 and C4N3) nanosheets: a first-principles study, *J. Phys. D Appl. Phys.* 53 . (۲۰۲۰)
- [24] H. -P. Komsa, A. V. Krasheninnikov, Two-dimensional transition metal dichalcogenide alloys: Stability and electronic properties. *J. Phys. Chem. Lett.* 3, 3652–3656 (2012).
- [25] V. Klee, E. Preciado, D. Barroso, A. E. Nguyen, C. Lee, K. J. Erickson, M. Triplett, B. Davis, I. -H. Lu, S. Bobek, J. Mckinley, J. P. Martinez, J. Mann, A. A. Talin, L. Bartels, F. Léonard, Superlinear composition-dependent photocurrent in CVD-grown monolayer MoS2(1-x)Se2x alloy devices. *Nano Lett.* 15, 2612–2619 (2015).
- [26] J. Kang, S. Tongay, J. Li, J. Wu, Monolayer semiconducting transition metal dichalcogenide alloys: Stability and band bowing. *J. Appl. Phys.* 113, 143703 (2013).
- [27] N. Onofrio, D. Guzman, A. Strachan, Novel doping alternatives for single-layer transition metal dichalcogenides, *J. Appl. Phys.* 122 (18) 185102 (2017).
- [28] K. Dolui, et al. , Possible doping strategies for MoS2 monolayers: an ab initio study, *Phys. Rev. B* 88 (7) 075420 (2013).
- [29] D. Jariwala, et al. , Emerging device applications for semiconducting two-dimensional transition metal dichalcogenides, *ACS Nano* 8 (2) 1102–1120 (2014).
- [30] P. Luo, et al. , Doping engineering and functionalization of two-dimensional metal chalcogenides, *Nanoscale Horiz.* 4 (1) 26–51 (2019).
- [31] D. Somvanshi, S. Jit, Transition metal dichalcogenides based two-dimensional heterostructures for optoelectronic applications, *2D Nanoscale Heterostruct. Mater. Synth. Prop. Appl.* 125 (2020).
- [32] C. -H. Chang, et al. , Orbital analysis of electronic structure and phonon dispersion in MoS2, MoSe2, WS2, and WSe2 monolayers under strain, *Phys. Rev. B* 88 (19) 195420 (2013).
- [33] S. K. Pandey, et al. , Controlled p-type substitutional doping in large-area monolayer WSe2 crystals grown by chemical vapor deposition, *Nanoscale* 10 (45) 21374–21385 (2018).
- [34] Sayantika Chowdhury, P. Venkateswaran, Divya Somvanshi. , A systematic study on the electronic structure of 3d, 4d, and 5d transition metal-doped WSe2 monolayer, *Superlattices and Microstructures* 148, 106746 (2020).
- [35] F. Grønvd and E. Røst, The crystal structure of PdSe2 and PdS2, *Acta Crystallogr.* 10, 329 (1957).
- [36] L. Pi, L. Li, K. Liu, Q. Zhang, H. Li, and T. Zhai, Recent progress on 2D noble-transition-metal dichalcogenides, *Adv. Funct. Mater.* 29, 1904932 (2019).
- [37] R. Kempt, A. Kuc, and T. Heine, Two-dimensional noble-metal chalcogenides and phosphochalcogenides, *Angew. Chem. Int. Ed.* 59, 2 (2020).
- [38] S. Deng, L. Li, and Y. Zhang, Strain modulated electronic, mechanical, and optical properties of the monolayer PdS2, PdSe2, and PtSe2 for tunable devices, *ACS Appl. Nano Mater.* 1, 1932 (2018).
- [39] Wen Lei, Wei Wang, Xing Ming, et al. , Structural transition, metallization, and superconductivity in quasi-two-dimensional layered PdS2 under compression, *Physical Review B* 101, 205149 (2020).
- [40] Gholami, M. , Golsanamlou, Z. & Rahimpour Soleimani, H. Effects of 3d transition metal impurities and vacancy defects on electronic and magnetic properties of pentagonal Pd2S4: competition between exchange splitting and crystal fields. *Sci Rep* 12, 10838 (2022).
- [41] Gholami, Mojtaba, and Hamid Rahimpour Soleimani. "Magnetic and electronic properties of Pd2S4 monolayer dichalcogenide under doping of atoms adjacent to sulfur atom. " *Biquarterly Journal of Optoelectronic* 4, no. 1 (2022): 105-111.