



The Influence of Point Defects on the Electronic and Magnetic Properties of WS₂ Monolayer based on Density Functional Theory

Maryam Nayeri^{1*}, Hamed Taheri²

¹Assistant Professor, Department of Electrical Engineering, Yazd Branch, Islamic Azad University, Yazd, Iran.

²PhD Student, Department of Electrical Engineering, Imam Ali Technical University, Technical University of Yazd, Yazd, Iran.

ARTICLE INFO

Article Type:

Original Research

Received: 05.29.2021

Revised: 09.18.2021

Accepted: 10.18.2021

Keyword:

WS₂

Nanoelectronics

Magnetic

Defect

Band Structure

*Corresponding Author:

Maryam Nayeri

Email: nayeri@iauyazd.ac.ir

ABSTRACT

The present study investigates the effect of point defects in the structure of monolithic tungsten disulfide (WS₂) using basic principles. This study was performed on six vacancies to investigate their effects on the electronic and magnetic properties of WS₂ monolayer. The structure under study was a supercell with 36 atoms and the atomic positions were optimized. In the present study, density functional theory calculations were performed within the framework of local density approximation. Structural analysis of this material showed that the WS₂ monolayer had a direct band gap of 1.89 eV. The simulation results illustrated that depending on the type of defects in the structure and their position, the behavior of the structure can change from semiconductor to quasi-metal and non-magnetic to magnetic. For instance, the removal of one tungsten atom leads to the metallization and magnetization of the structure. Moreover, the bandgap energy of the WS₂ monolayer decreased in the absence of one sulfur atom. In addition, there was a transition from direct to indirect semiconductors and a reduction in the energy of the band gap in comparison with its pristine. These cases indicate that the presence of defects in semiconductor nanostructures paves the way for the application of such nanostructures in tunable electronics, optical electronics, and spintronics.



EXTENDED ABSTRACT

Introduction

Today, the range of two-dimensional material families is expanding. Its first member is graphene with a honeycomb structure, which was developed in 2004. Other members of the two-dimensional material include silicene, germanene, phosphorene, and transition metal dichalcogenides (TMDCs). Recently, activities have started in the field of low-dimensional materials of intermediate metal dichalcogenides. TMDC materials have the formula MX_2 , in which M is the transition metal of group VIB (such as Mo and W) and X is collagen such as S. These materials have layer structures in the form of X-M-X that have strong bonds within the layer and adjacent plates are connected to each other with weak van der Waals force. The existence of a weak bond between the layers makes it possible to produce two-dimensional structures easily. Significant band gaps (1-2 eV) and high I_{on} / I_{off} ratios in TMDC materials also distinguish them from intrinsic graphene, which lacks band gaps.

Methodology

The present study investigated the effect of point defects in the structure of monolithic tungsten disulfide (WS_2) using basic principles. This study was performed on six vacancies to investigate their effects on the electronic and magnetic properties of WS_2 monolayer. The structure under study was a supercell with 36 atoms and the atomic positions were optimized. In addition, the density functional theory calculations were performed within the framework of local density approximation. Structural analysis of this material showed that the WS_2 monolayer had a direct band gap of 1.89 eV.

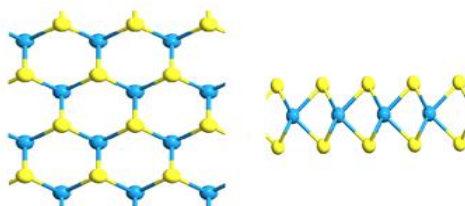


Figure 1. The structure of single-layer WS_2 . The sulfur and tungsten atoms are shown as yellow and blue color, respectively. a) Top view and b) side view.

The electronic, magnetic, and optical properties of monolayer tungsten disulfide in the absence of one sulfur atom, two sulfur atoms, one tungsten atom with one sulfur atom, one tungsten atom, two sulfur atoms with one tungsten atom in two neighborhoods, and heterogeneity were studied.

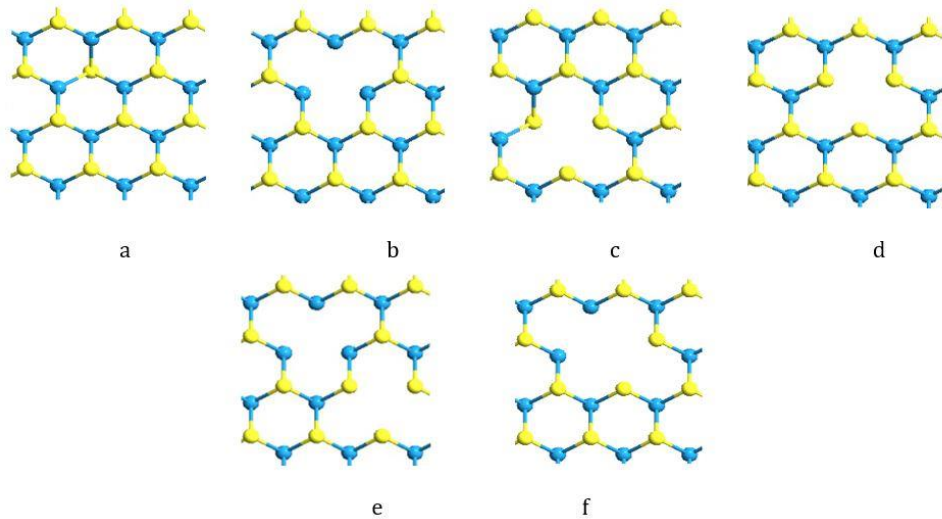


Figure 2. Structure of tungsten disulfide with the presence of point defects. a) one sulfur atom vacancy, b) double sulfur vacancies, c) one tungsten atom and one sulfur atom vacancies, d) one tungsten atom vacancies, e) removal of one tungsten atom and two dissimilar sulfur atoms, f) removal of one tungsten atom and two neighboring sulfur atoms.

The study of these structures was performed using calculations of basic principles and based on density functional theory with local density approximation. The results showed that the implemented structure of monolayer tungsten disulfide had a direct band gap with an energy of 1.89 eV.

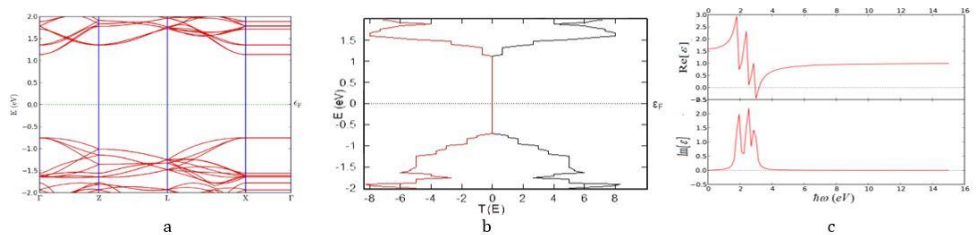


Figure 3. a) The band structure of WS₂, b) The transmission spectrum, and c) The imaginary and real part of the dielectric function of this structure.

It was also observed that the imaginary part of the dielectric function spectrum of this structure had the first maximum in the band gap. This suggests that monolayer tungsten disulfide can provide good optical property for use in the visible light frequency range. Structural defects such as point defects strongly affect the properties of nanostructured semiconductors.

Our calculations in this regard showed that the absence of sulfur atoms, in addition to reducing the energy of the band gap relative to the defective structure led to a transition from the direct to the indirect bandgap.

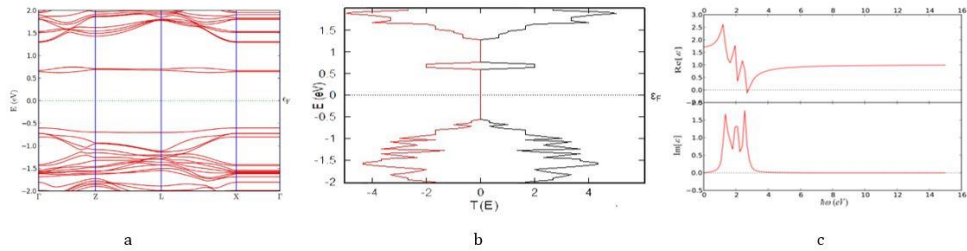


Figure 4. a) The band structure of the single-layer WS2 with the removal of a sulfur atom b) The transmission spectrum and c) The imaginary and real part of the dielectric function of this structure.

In addition, the absence of a tungsten atom in the study device led to a transition from semiconductor to metal.

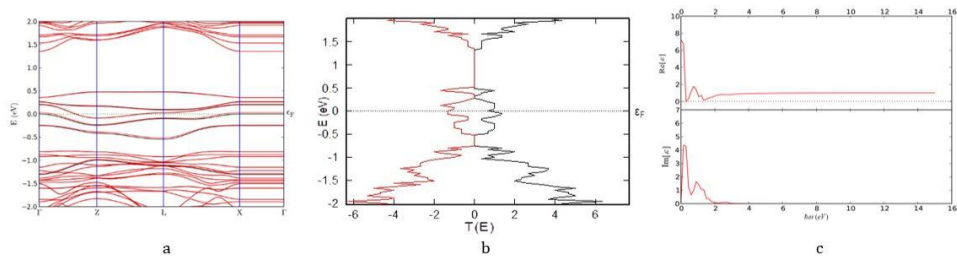


Figure 5. Removal of a tungsten atom in the tungsten disulfide structure a) band structure, b) transmission spectrum, and c) imaginary and real part of the dielectric function of the defective WS2 structure.

The removal of one tungsten atom and two heterogeneous sulfur atoms also maintained the semiconductor behaviour of the structure. The band gap energy was equal to 0.027 eV and was direct. In this structure, the maximum imaginary part of the dielectric function occurred around the band gap energy, and due to the symmetry of the upper and lower spin states, the structure was non-magnetic.

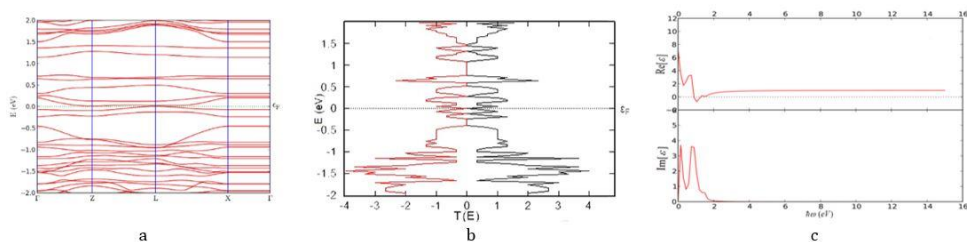


Figure 6. Effect of vacancy of one tungsten atom with two sulfur atoms dissimilar on a) band structure, b) transmission spectrum, and c) imaginary and real part of the dielectric function of this structure.

The removal of one tungsten atom and two neighboring sulfur atoms caused the bandgap to be indirect, and due to the asymmetry of the upper and lower spins, the material had a magnetic behavior and the bandgap was equal to 0.05 eV and 0.083 eV for the upper and lower spins, respectively.

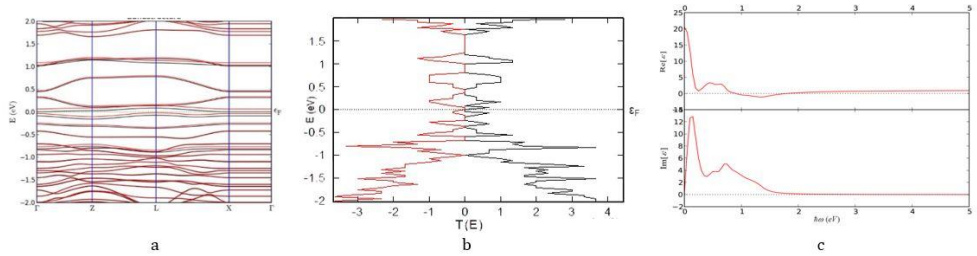


Figure 7. Effect of a tungsten atom with two sulfur atoms adjacent to the tungsten atom on a) band structure, b) transmission spectrum, and c) imaginary and real part of the dielectric function of the structure under study.

The simulation results showed that the study of the effect of point defects in the structure of tungsten disulfide can provide useful information for the design of nanoelectronic and optoelectronic devices in the future.

Conclusion

The simulation results demonstrated that depending on the type of defects in the structure and their location, the behaviour of the structure can change from semiconductor to metal and non-magnetic to magnetic. For example, the removal of the tungsten atom led to the metallization of the material and the magnetization of the structure. Furthermore, the bandgap energy of the WS₂ monolayer decreased in the absence of a sulfur atom. These cases indicate that the presence of defects in semiconductor nanostructures paves the way for the application of such nanostructures in tunable electronics, optical electronics, and spintronics.

تأثیر نقص‌های نقطه‌ای بر خواص الکترونیکی و مغناطیسی تک‌لایه تنگستن دی‌سولفید مبتنی بر نظریه تابعی چگالی

مریم نیری^{۱*}، حامد طاهری^۲

- ۱- استادیار، گروه مهندسی برق، واحد یزد، دانشگاه آزاد اسلامی، یزد، ایران.
- ۲- دانشجوی دکتری، گروه مهندسی برق، دانشگاه فنی امام علی (ع)، دانشگاه فنی یزد، یزد، ایران.

| اطلاعات مقاله | چکیده |
|--|--|
| نوع مقاله: مقاله پژوهشی | پژوهش حاضر به مطالعه تأثیر نقص‌های نقطه‌ای در ساختار تنگستن دی‌سولفید تک‌لایه با به‌کارگیری اصول اولیه می‌پردازد. این بررسی بر روی شش نقص تهی‌جای و به‌منظور بررسی تأثیرات آن‌ها بر خواص الکترونیکی و مغناطیسی WS ₂ تک‌لایه انجام گرفته است. ساختاری که بررسی می‌گردد ابرسلولی با ۳۶ اتم است و موقعیت‌های اتمی نیز بهینه شدند. محاسبات نظریه تابعی چگالی در این مطالعه در چارچوب تقریب چگالی موضعی انجام شد. آنالیز ساختاری این ماده نشان می‌دهد تک‌لایه تنگستن دی‌سولفید دارای شکاف نوار مستقیم و برابر با ۱/۸۹ الکترون-ولت می‌باشد. نتایج شبیه‌سازی نشان می‌دهند بسته به نوع نقص‌های ایجاد شده در ساختار و موقعیت مکانی آن‌ها، رفتار ساختار می‌تواند از نیمه‌هادی به فلز و غیرمغناطیسی به مغناطیسی تغییر کند؛ برای مثال، حذف اتم تنگستن منجر به فلزی شدن ماده و مغناطیسی شدن ساختار می‌شود. همچنین، انرژی شکاف نوار WS ₂ تک‌لایه در غیاب اتم گوگرد کاهش می‌یابد. علاوه بر این، گذاری از نیمه‌هادی مستقیم به غیرمستقیم و کاهش انرژی شکاف نوار نسبت به ساختار بدون نقص دیده می‌شود. این موارد بیانگر این موضوع است که وجود نقص در نانوساختارهای نیمه‌هادی راهی را برای کاربرد این گونه نانوساختارها در الکترونیک تنظیم‌پذیر، الکترونیک نوری و اسپینترونیک هموار می‌سازد. |
| دریافت مقاله: ۱۴۰۰/۰۱/۱۷ | |
| بازنگری مقاله: ۱۴۰۰/۰۵/۰۹ | |
| پذیرش مقاله: ۱۴۰۰/۰۶/۰۸ | |
| کلید واژگان: تنگستن دی‌سولفید نانوالکترونیک مغناطیسی نقص ساختار نوار | |
| *نویسنده مسئول: مریم نیری پست الکترونیکی: nayeri@iauyazd.ac.ir | |

مقدمه

ساختارهای دوبعدی به دلیل دارا بودن خواص برجسته الکترونیکی و نوری برخاسته از انحصار حامل‌ها، توجه پژوهشگران را به خود جلب کرده‌اند. امروزه دامنه خانواده مواد دوبعدی رو به گسترش است. اولین عضو آن، گرافن دارای ساختاری لانه‌زنبوری است که آندره‌گایم و کنستانتین نووسلوف در سال ۲۰۰۴ ساختند [۱]. از دیگر اعضای مواد دوبعدی می‌توان به سیلیسن، ژرمان، فسفرن و دی کالکوژناید‌های فلز واسطه (TMDCs) اشاره کرد. به‌تازگی فعالیت‌هایی در زمینه مواد کم‌بعدی دی‌کالکوژناید‌های فلزات واسطه آغاز شده است [۲-۵]. مواد TMDC، دارای فرمول MX_2 هستند که در آن M فلز واسطه از گروه VIB (مانند Mo و W) و X یک کالکوژن نظیر S می‌باشد. این مواد در حالت توده دارای ساختارهای لایه‌ای به صورت X-M-X هستند که پیوند درون‌لایه‌ای محکمی دارند و صفحات مجاور با نیروی ضعیف و اندروالسی به یکدیگر متصل هستند. وجود پیوند ضعیف بین لایه‌ها امکان تولید ساختارهای دوبعدی را به راحتی فراهم می‌سازد. همچنین شکاف نوار، قابل‌ملاحظه (۲-۱ eV) و نسبت I_{on}/I_{off} بالا در مواد TMDC، آن‌ها را از گرافن ذاتی، که فاقد شکاف نوار است، متمایز ساخته است [۶; ۷]. علاوه بر این موارد، در بسیاری از مواد TMDC نیمه‌هادی، گذاری از شکاف نوار غیرمستقیم در حالت توده^۲ به شکاف نوار مستقیم در حالت دوبعدی آن اتفاق می‌افتد [۴; ۶]. WS_2 تک‌لایه، یکی از اعضای خانواده TMDC می‌باشد که ماده‌ای نیمه‌هادی با شکاف نوار مستقیم است [۸]. این ویژگی‌ها، ماده مورد اشاره را برای کاربرد در ادوات نانوالکترونیک و اپتوالکترونیک توانمند می‌سازد.

در [۸] تأثیر سه نوع نقص اتمی بر خواص الکتریکی و نوری WS_2 بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهد چندین زیرنوار در نزدیکی نوار ممنوعه ناشی از نقص‌های اتمی ایجاد می‌شود. همچنین ویژگی یونی قوی الکترون‌های پیوندی W-S و غیر پیوندی نقص‌های جای خالی منجر به ایجاد اثر پلاریزاسیون در نزدیکی نقص‌ها می‌شود. ونگ و همکارانش خواص الکترونیکی WS_2 تک‌لایه با نقص جای خالی سولفور و آلایش‌یافته با درصد‌های متفاوتی از تراکم ناخالصی اکسیژن را مطالعه کرده‌اند [۹]. این پژوهش برای چهار حالت از ابر سلول و با استفاده از اصول اولیه انجام شد. مطالعات آن‌ها نشان داد وجود ناخالصی اکسیژن نمی‌تواند میزان شکاف نوار تک‌لایه WS_2 ذاتی و حتی دارای نقص جای خالی را به طور چشمگیری تغییر دهد لیکن در غلظت‌های ناخالصی زیاد نمی‌توان از تأثیر ناخالصی اکسیژن بر مقدار انرژی شکاف نوار صرف نظر کرد.

منبع [۱۰] نیز به بررسی خواص الکترونیکی و مغناطیسی $MoSe_2$ ، $MoTe_2$ و WS_2 تک‌لایه ذاتی، جای خالی به همراه ناخالصی و عناصر غیرفلزی نظیر H, B, C, N, O, F پرداخته است. نتایج این تحقیق نشان می‌دهد $MoSe_2$ و $MoTe_2$ ذاتی در اثر پدیده انحصار کوانتومی، ویژگی گذار از شکاف نوار غیرمستقیم به مستقیم را ایجاد می‌کند. علاوه بر این، جای خالی Mo در $MoSe_2$ ویژگی پلاریزاسون را القا می‌کند. همچنین جذب عناصر غیرفلزی بر نانوصفات $MoSe_2$ ، $MoTe_2$ و WS_2 منجر به ایجاد گشتاور مغناطیسی می‌گردد.

ژانگ و همکارانش با استفاده از روش پلاسما، گروه‌های کربن- هیدروژن (CH) را درون WS_2 با تهی‌جای سولفور تزریق کردند. آن‌ها دریافتند گروه‌های CH پایدارترین ناخالصی برای ورود کربن به WS_2 است و نشان دادند کربن تزریق شده به تک‌لایه‌های WS_2 خواص نوری و الکترونیکی تنظیم‌پذیری را براساس میزان کربن ایجاد می‌کنند. همچنین آن‌ها دریافتند که وجود گروه‌های CH درون شبکه WS_2 این ساختار را به نیمه‌هادی نوع P تبدیل می‌کند [۱۱]. کاجینو و همکارانش خواص نوری WS_2 تک‌لایه ساخته شده بر پنج بستر با ضرایب دی‌الکتریک متفاوت را بررسی کردند. آن‌ها نشان دادند با افزایش ثابت دی‌الکتریک بستر، تغییر در انرژی رزونانس اکسیتونی به صورت منظم به میزان ۴۰ میلی‌الکترون ولت مشاهده می‌شود. نتایج آن‌ها نشان‌دهنده تنظیم نظام‌مند خواص نوری با کنترل ثابت دی‌الکتریک مؤثر

¹ Transition metal dichalcogenides

² Bulk

از طریق بستر می‌باشد [۱۲]. وو و همکارانش ویژگی‌های جذب نوری و الکترونیکی تک‌لایه WS_2 آرایش یافته با اتم‌های فلز قلیایی با استفاده از نظریه تابعی چگالی مبتنی بر اصول اولیه را مطالعه کردند [۱۳]. نتیجه‌های آن‌ها نشان‌دهنده رفتار فلزی تمام ساختارهای تنگستن دی‌سولفید ناخالص شده با فلزات قلیایی بود، در حالی که ساختار ذاتی آن، رفتاری نیمه‌هادی را به نمایش می‌گذارد. آن‌ها نشان دادند طیف‌های جذب WS_2 آلیپده با فلز قلیایی دارای بیشینه‌هایی در ۴۰۵، ۵۱۲ و ۵۷۵ نانومتر در گستره نور مرئی است که بیانگر کاربرد این ساختارها در وسیله‌های فتوکاتالیست و فتولتائیک است. روی و همکارانش با به‌کارگیری محاسبات نظریه تابعی چگالی (DFT) تحقیقات خود را بر خواص نوری و الکترونیکی WS_2 برای کاربردهای فتولتائیک متمرکز کردند [۱۴]. آن‌ها نشان دادند عملکرد سلول خورشیدی مبتنی بر WS_2 تک‌لایه، قابل مقایسه با سلول‌های خورشیدی تجاری است؛ بنابراین WS_2 تک‌لایه را می‌توان به‌عنوان فتولتائیک مناسب به‌کار برد. هان و همکارانش نیز تأثیر استرین دومحوری را بر هدایت حرارتی WS_2 تک‌لایه بررسی کردند. آن‌ها با استفاده از محاسبات اصول اولیه نشان دادند که وجود کرنش کششی در این ساختار، سرعت گروهی فونون و ظرفیت گرمایی را کاهش می‌دهد و در مورد حالت کرنش از نوع فشرده‌گی، کاهش در هدایت حرارتی به رقابت فشرده بین افزایش ویژگی‌های هم‌هنگ (سرعت گروهی فونون و ظرفیت گرمایی) و کاهش طول عمر فونون نسبت داده می‌شود [۱۵].

نویسندگان این پژوهش، در پژوهش پیشین به بررسی تأثیر ناخالصی بر خواص الکترونیکی تک‌لایه تنگستن دی‌سولفید پرداخته‌اند [۱۶]. نتایج به‌دست‌آمده، نشان‌دهنده این موضوع است که تک‌لایه تنگستن دی‌سولفید آرایش یافته با عناصر گروه VB از خود رفتار نیمه‌هادی نوع P را به نمایش می‌گذارند در حالی که استفاده از اتم‌های Re و Tc از گروه VIIB ماهیت ماده را به نیمه‌هادی نوع n تغییر می‌دهد. همچنین دیده شد ساختار آرایش یافته با Mn منجر به ماهیت نیمه‌فلزی این دستگاه می‌گردد. این یافته‌ها می‌توانند در وسیله‌های نانوالکترونیک و اسپینترونیک به‌کار می‌روند.

همانند هر ماده نیمه‌هادی، در مواد TMDC نیز نقص اتمی رخ می‌دهد. آشنایی با این نقایص برای تعیین خواص الکترونیکی، نوری و مغناطیسی اهمیت به‌سزایی دارد. همچنین انتظار می‌رود نقص در یک ماده با ابعاد نانومتری، تأثیر بسیار بیشتری بر خواص پیش‌گفته در مقایسه با هم‌تای توده آن داشته باشد. در هنگام رشد مواد که اغلب در دماهای بالا صورت می‌گیرد، نقص‌های موضعی ایجاد می‌شوند که پس از سرد کردن نمونه، بعضی از نقص‌ها در شبکه باقی می‌مانند [۱۷]. اغلب نمونه‌های بلوری با کیفیت بالا و میزان نقص پایین، برای کاربردهای گوناگون مناسبند. علاوه بر نقص‌های موضعی ناخواسته که طی رشد به‌دست می‌آیند، ممکن است نقص‌هایی نیز پس از رشد تحت عواملی نظیر تابش الکترونی [۱۸]، بمباران یونی [۱۹] یا فرایندهای شیمیایی [۲۰] ایجاد شوند. پژوهش کنونی بر خواص الکترونیکی و نوری WS_2 تک‌لایه در حضور نقص‌های نقطه‌ای با به‌کارگیری اصول اولیه متمرکز می‌شود.

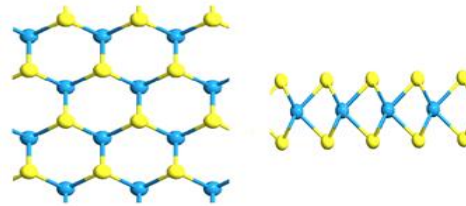
این مقاله در بخش دوم به روش شناختی و جزئیات محاسبات برای اجرای ساختار تنگستن دی‌سولفید می‌پردازد. بخش بعدی، نتایج حاصل از حضور نقص در تک‌لایه تنگستن دی‌سولفید و تأثیر آن بر خواص الکترونیکی و مغناطیسی این ماده با استفاده از محاسبات اصول اولیه را ارائه می‌دهد و شکاف نوار، طیف انتقال و طیف نوری این ماده در حضور و غیاب نقص‌های نقطه‌ای تجزیه و تحلیل می‌شود. در نهایت بخش چهارم به ارائه نتیجه‌گیری می‌پردازد.

روش محاسباتی

محاسبات نظریه تابعی چگالی در چارچوب تقریب چگالی موضعی (LDA)^۱ با رویکرد شبه‌پتانسیل و مجموعه پایه موج تخت انجام شد. تمام محاسبات برای بهینه‌سازی ساختار و استخراج خواص الکترونیکی و نوری ماده توسط نرم‌افزار

¹ Local Density Approximation

VASP^۱ [۲۱] صورت گرفته است. برای مطالعه WS₂ تک‌لایه، ابرسلول ۳×۳×۱ شامل ۳۶ اتم را ایجاد کردیم. آرایش اتمی تنگستن و گوگرد به ترتیب برابر با $5d^4 6s^2$ و $3s^2 3p^4$ به‌عنوان اوربیتال‌های لایه ظرفیت در نظر گرفته شدند. شکل ۱ نمایی از WS₂ پژوهش شده را نشان می‌دهد. سلول واحد مورد استفاده شامل سلول هگزاگونال متشکل از سه اتم با ثابت شبکه $a=b=3/15 \text{ \AA}$ و $c=12/32 \text{ \AA}$ است. برای بهینه‌سازی ساختار، از انرژی قطع ۳۰۰ هارتری برای موج تخت و چگالی بار استفاده شد. ساختار با نیروی وارد شده بر هر اتم، کمتر از $0.05 \frac{\text{eV}}{\text{Å}}$ آرام می‌گیرد.

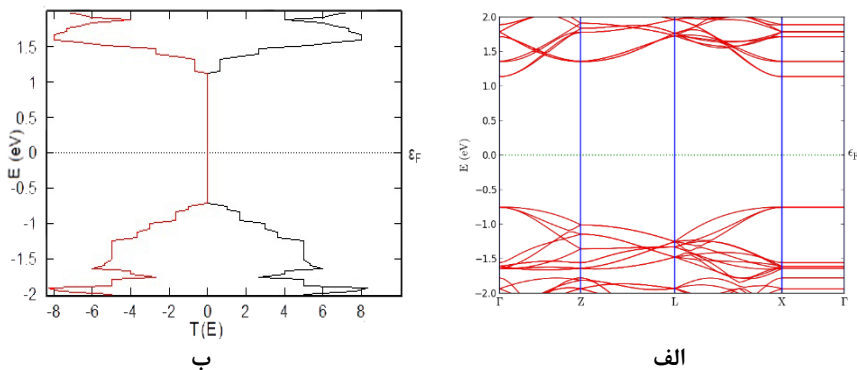


الف ب
الف) تصویر از بالا (ب) دید جانبی

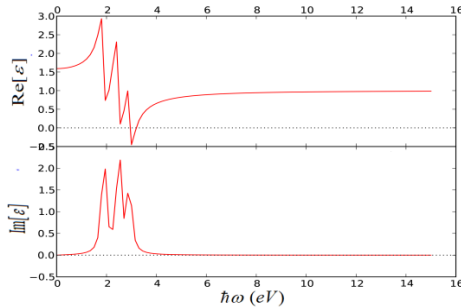
شکل ۱. تصویری از ساختار WS₂. اتم گوگرد به رنگ زرد و اتم تنگستن آبی‌رنگ می‌باشد.

نتایج و بحث

به‌منظور اعتبارسنجی محاسباتمان ابتدا ساختار نوار WS₂ تک‌لایه ذاتی را به همراه طیف انتقال و طیف نوری محاسبه می‌کنیم.



¹ Vienna Ab initio Simulation Package

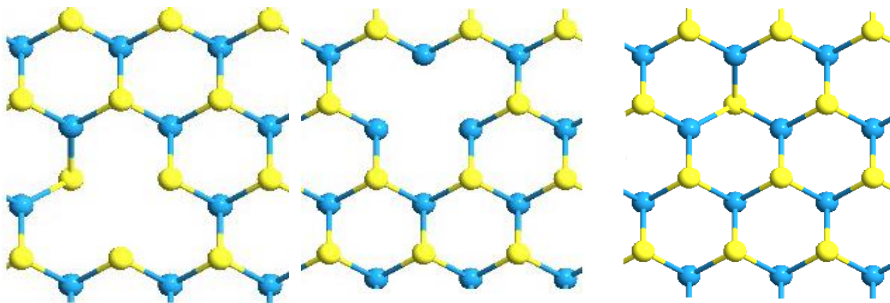


ج

شکل ۲. الف) ساختار نوار WS_2 تک‌لایه ذاتی (ب) طیف انتقال و (ج) بخش موهومی و حقیقی تابع دی‌الکتریک این ساختار.

همان‌گونه که در شکل ۲ الف دیده می‌شود، شکاف نوار ساختار تنگستن دی‌سولفید تک‌لایه برابر با $1/89$ eV می‌باشد که با نتایج حاصل از [۲۲؛ ۳] تطابق بسیار خوبی دارد. طیف انتقال این ماده (شکل ۲ ب) متناظر با ساختار نوار آن می‌باشد. در شکل ۲ ج، خطوط قرمز و سیاه به ترتیب نشان‌دهنده حالات اسپین بالا و پایین است. این رنگ‌ها در سایر شکل‌های مقاله نیز به همین موضوع اشاره دارند. با توجه به تقارن حالت اسپین بالا و پایین، ساختار موردنظر غیرمغناطیسی است. علاوه بر این در شکل ۲ ج دیده می‌شود که اولین بیشینه طیف موهومی تابع دی‌الکتریک این ساختار، متناظر با شکاف نوارش می‌باشد که نشان‌دهنده به‌کارگیری آن در وسیله‌های الکترونیک نوری است.

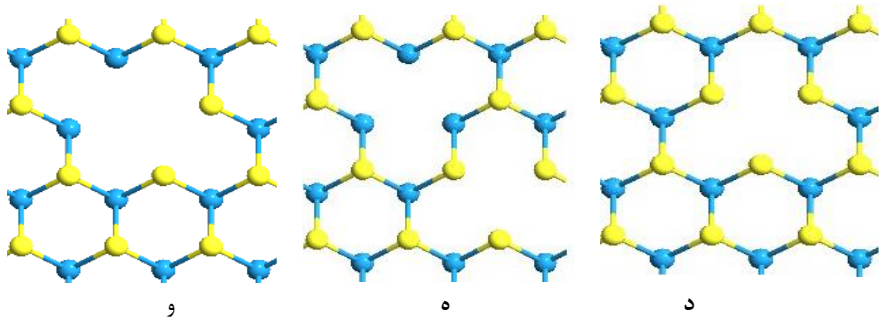
حال با توجه به اهمیت تأثیر وجود نقص در نانوساختارها، به بررسی حضور نقص‌های نقطه‌ای در ساختار WS_2 تک‌لایه در حالات تهی‌جای یک اتم گوگرد، تهی‌جای دو اتم گوگرد در صفحات بالایی و پایینی، تهی‌جای یک اتم تنگستن و یک اتم گوگرد، جای خالی یک اتم تنگستن و دو اتم گوگرد، تهی‌جای یک اتم تنگستن و نهایتاً تهی‌جای یک اتم تنگستن و دو اتم گوگرد در دو حالت همسایه و ناهمسایه می‌پردازیم (شکل ۳).



ج

ب

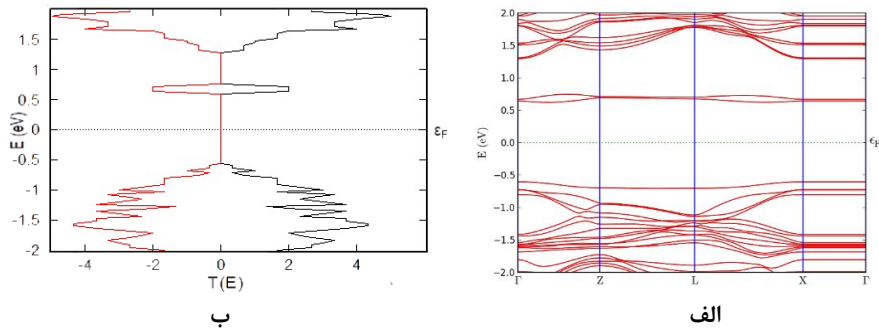
الف



شکل ۳. ساختار تنگستن دی‌سولفید با حضور نقص‌های نقطه‌ای. الف) تهی‌جای یک اتم گوگرد، ب) جای خالی دو اتم گوگرد، ج) تهی‌جای یک اتم تنگستن و یک اتم گوگرد، د) تهی‌جای یک اتم تنگستن، ه) جای خالی یک اتم تنگستن و دو اتم گوگرد ناهمسایه، و) تهی‌جای یک اتم تنگستن و دو اتم گوگرد همسایه.

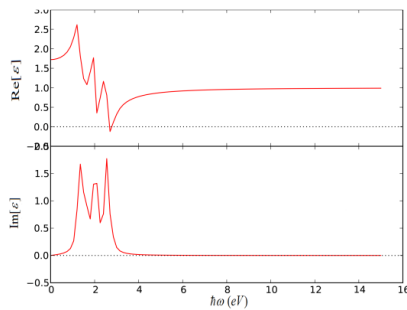
WS₂ با حذف یک اتم گوگرد

شکل ۴ تأثیر نبود اتم گوگرد بر خواص الکترونیکی و اپتیکی تنگستن دی‌سولفید تک‌لایه را نمایش می‌دهد.



ب

الف



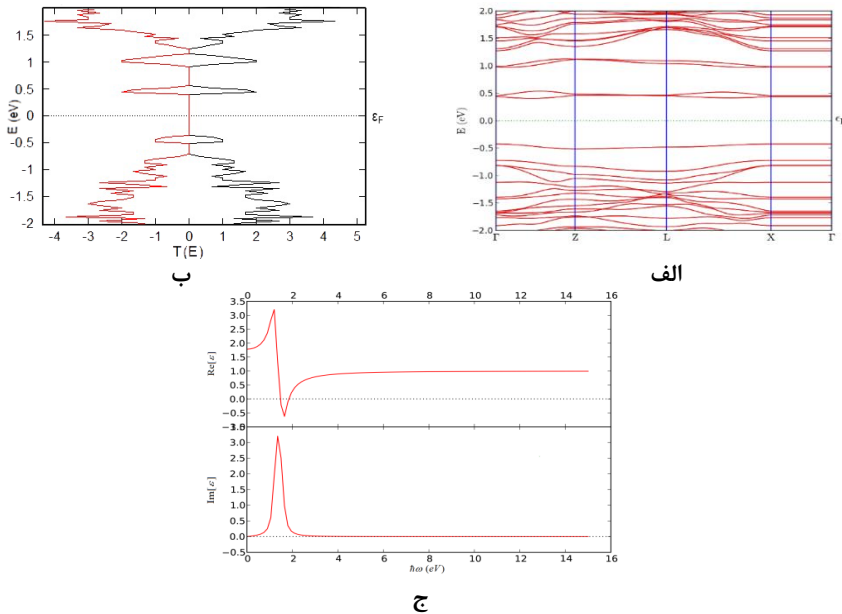
ج

شکل ۴. الف) ساختار نوار WS₂ تک‌لایه با تهی‌جای یک اتم گوگرد ب) طیف انتقال و ج) بخش موهومی و حقیقی تابع دی‌الکتریک این ساختار.

همان گونه که از شکل ۴-الف دیده می شود حذف یک اتم گوگرد از ساختار تنگستن دی سولفید تک لایه، گذاری از شکاف نوار مستقیم به غیرمستقیم را به دنبال دارد. این موضوع به دلیل وجود جای خالی اتم گوگرد است که حالات نقص را در شکاف نوار ایجاد می کند. همچنین شکل ۴-ب نشان دهنده این موضوع است که طیف انتقال ساختار دارای نقص، متناظر با ساختار نوار این ماده است. علاوه بر این، ساختار، غیرمغناطیسی و انرژی شکاف نوار این ماده برابر با eV $1/2$ است. بخش موهومی و حقیقی طیف نوری نیز در شکل ۴-ج نمایش داده شده است. با توجه به غیرمستقیم بودن ساختار نوار این ماده، این دستگاه اغلب در وسیله های الکترونیک دیجیتال به کار می رود.

WS₂ تک لایه با تهی جای دو اتم گوگرد

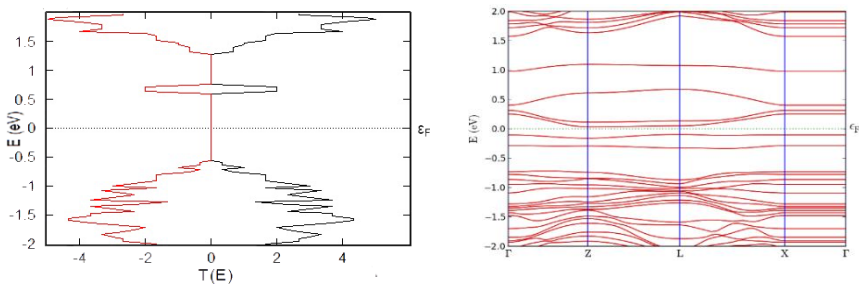
این بخش به بررسی تأثیر جای خالی دو اتم گوگرد در ساختار تک لایه تنگستن دی سولفید می پردازد. همان گونه که از شکل زیر مشاهده می گردد شکاف نوار در ساختار دارای نقص نقطه ای دو اتم گوگرد به صورت غیرمستقیم درمی آید و مقدار انرژی شکاف نوار نیز نسبت به ساختار بدون نقص، کاهش می یابد و به میزان eV 0.183 می رسد (شکل ۵ الف). همچنین طیف انتقال این ساختار در شکل ۵ ب که ویژگی حالت اسپین بالا (خطوط مشکی رنگ) و اسپین پایین (خطوط قرمز رنگ) را در برمی گیرد، نشان از تغییرات یکسان حالت اسپین بالا و پایین دارد که به غیرمغناطیسی بودن این ماده اشاره دارد. شکل ۵ ج نیز طیف تابع دی الکتریک را نمایش می دهد. با توجه به غیرمستقیم بودن ساختار نوار آن، این ماده می تواند در وسیله های الکترونیک دیجیتال، کاربرد مناسبی داشته باشد.



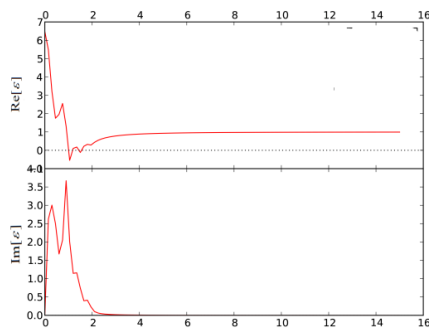
شکل ۵. الف) ساختار نوار WS₂ تک لایه در غیاب دو اتم گوگرد (ب) طیف انتقال و ج) بخش موهومی و حقیقی تابع دی الکتریک این ساختار.

WS₂ تک‌لایه با حذف یک اتم تنگستن و یک اتم گوگرد

شکل ۶ الف-ج، تأثیر تهی‌جای یک اتم تنگستن و گوگرد را در ساختار WS₂ تک‌لایه نشان می‌دهد.



ب



ج

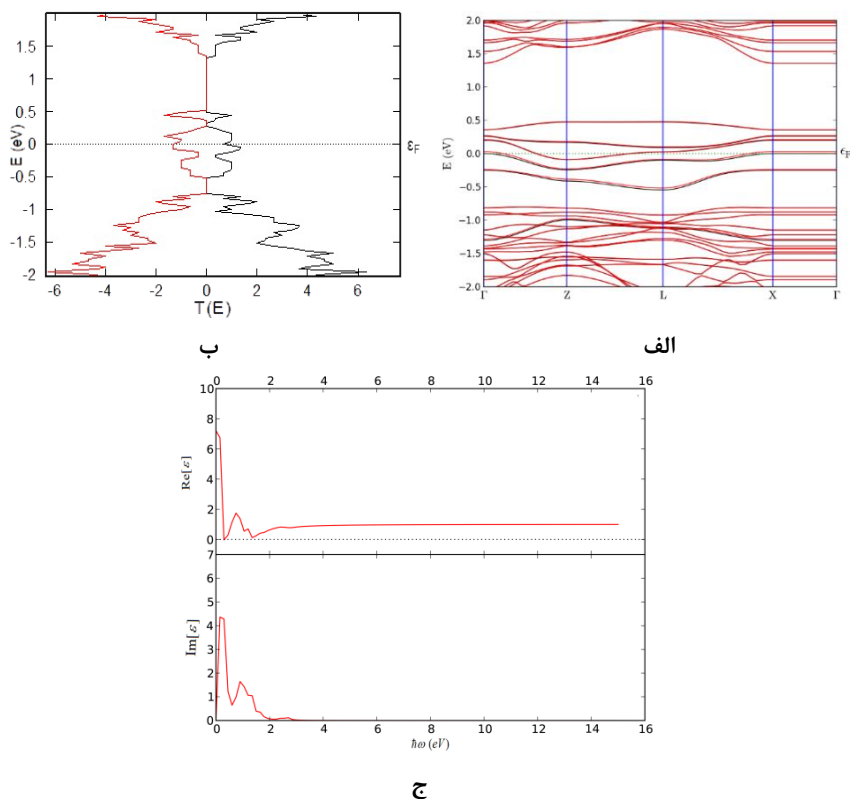
شکل ۶. تأثیر تهی‌جای یک اتم تنگستن به همراه یک اتم گوگرد بر الف) ساختار نوار، ب) طیف انتقال و ج) بخش موهومی و حقیقی تابع دی‌الکتریک دستگاه مورد مطالعه.

برداشتن یک اتم گوگرد به همراه یک اتم تنگستن در ساختار تنگستن دی‌سولفید تک‌لایه علاوه بر غیرمستقیم شدن شکاف نوار، کاهش انرژی شکاف نوار را نسبت به ساختار بدون نقص و حتی نسبت به ساختارهای دارای نقص یک و دو اتم گوگرد به دنبال دارد. همان‌گونه که از شکل ۶-الف مشاهده می‌گردد انرژی شکاف نوار به میزان ۰/۱۳ eV می‌رسد. طیف انتقال موجود در شکل ۶-ب نیز با توجه به تقارن حالات اسپینی و همان‌گونه که در ساختارهای پیشین با ذکر جزئیات بیان شد، دلالت بر غیرمغناطیسی بودن دستگاه مورد مطالعه دارد. طیف ۶-ج نیز قسمت موهومی و حقیقی ساختار مورد مطالعه در این بخش را نشان می‌دهد که با توجه به غیرمستقیم بودن ساختار نوار این دستگاه، می‌توان آن را در وسیله‌های الکترونیک تنظیم‌پذیر به کار برد.

WS₂ تک‌لایه در نبود یک اتم تنگستن

این بخش به بررسی حذف یک اتم تنگستن در تک‌لایه تنگستن دی‌سولفید می‌پردازد. همان‌گونه که از ساختار نوار و طیف انتقال دستگاه مورد مطالعه در شکل ۷ الف و ب دیده می‌شود، برداشتن اتم تنگستن منجر به فلزی شدن ماده و

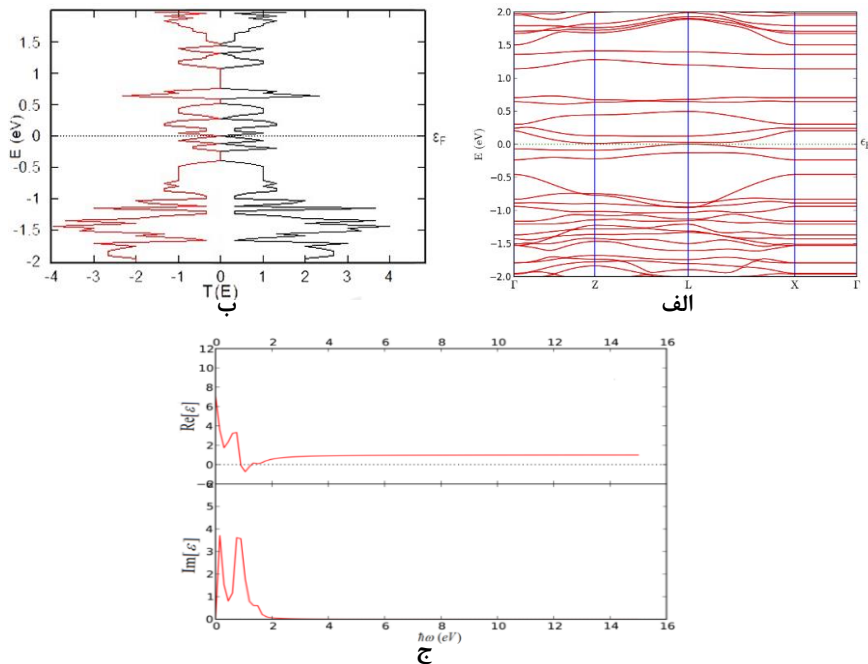
علاوه بر آن مغناطیسی شدن ساختار می‌شود. این نتایج از عدم تطابق حالات اسپین بالا و اسپین پایین در هر دو شکل ۷ الف و ۷ ب به دست آمده‌اند.



شکل ۷. حذف یک اتم تنگستن در ساختار تنگستن دی‌سولفید الف) ساختار نوار، ب) طیف انتقال و ج) بخش موهومی و حقیقی تابع دی‌الکتریک ساختار WS_2 دارای نقص.

WS_2 تک‌لایه با تهی‌جای دو اتم گوگرد و یک اتم تنگستن ناهمسایه با اتم گوگرد

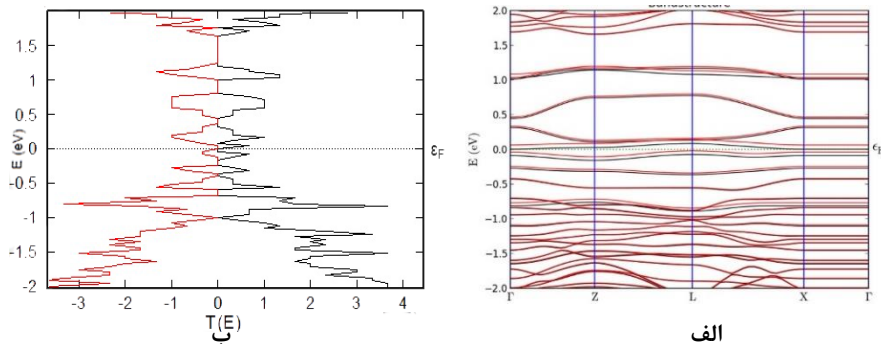
همان‌گونه که در شکل ۸ دیده می‌شود حذف یک اتم تنگستن و دو اتم گوگرد، ویژگی نیمه‌هادی ساختار را همچنان حفظ می‌کند اما شکاف نوار به‌گونه چشمگیری کاهش می‌یابد؛ به طوری که مقدار انرژی شکاف به 0.27 eV می‌رسد و شکاف نوار این ماده به صورت مستقیم می‌باشد. همچنین طیف انتقال این ساختار نیز نشان از تقارن حالت اسپین بالا و پایین دارد (شکل ۸ ب). شکل ۸ ج نیز طیف نوری ساختار را نشان می‌دهد که با توجه به مستقیم بودن شکاف نوار و بیشینه قسمت موهومی تابع دی‌الکتریک که حول شکاف نوار اتفاق افتاده است، نشان از کاربرد این ماده در وسایل فوتونیک دارد.

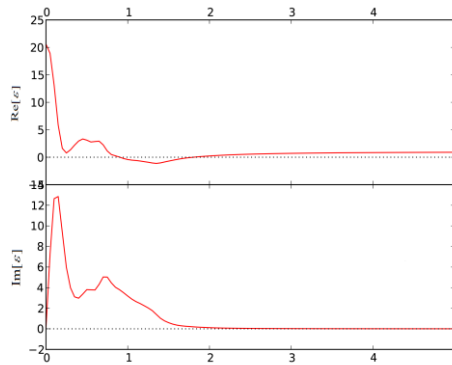


شکل ۸. تأثیر تهی‌جای یک اتم تنگستن به همراه دو اتم گوگرد ناهمسایه با اتم تنگستن بر الف) ساختار نوار، ب) طیف انتقال و ج) بخش موهومی و حقیقی تابع دی‌الکتریک دستگاه دارای نقص مورد مطالعه.

WS₂ با حذف دو اتم گوگرد و یک اتم تنگستن همسایه

در این حالت، همان‌گونه که از شکل ۹-الف برمی‌آید، شکاف نوار ماده، غیرمستقیم است. شکاف نوار برای اسپین بالا برابر با ۰/۰۷۵ eV و شکاف نوار برای اسپین پایین برابر با ۰/۰۸۳ eV می‌باشد. علاوه بر آن، شکل ۹-ب نشان می‌دهد این ساختار دارای جفت نامتقارن برای اسپین‌های حالت بالا و پایین می‌باشد و همین امر حاکی از رفتار مغناطیسی این ماده می‌باشد. شکل ۹-ج نیز بخش موهومی و حقیقی تابع دی‌الکتریک را نشان می‌دهد. مقدار اولین بیشینه بخش موهومی این تابع در انرژی ۰/۱۱ eV اتفاق می‌افتد که متناظر با شکاف نوار ساختار نیست و نشان‌دهنده کاربرد این دستگاه در الکترونیک دیجیتال و اسپینترونیک است.





ج

شکل ۹. تأثیر تهی جای یک اتم تنگستن به همراه دو اتم گوگرد همسایه با اتم تنگستن بر الف) ساختار نوار، ب) طیف انتقال و ج) بخش موهومی و حقیقی تابع دی‌الکتریک دستگاه دارای نقص مورد مطالعه.

نتیجه گیری

خواص الکترونیکی، مغناطیسی و نوری تنگستن دی‌سولفید تک‌لایه در نبود یک اتم گوگرد، دو اتم گوگرد، یک اتم تنگستن به همراه یک اتم گوگرد، یک اتم تنگستن، دو اتم گوگرد با یک اتم تنگستن در دو حالت همسایگی و ناهمسایگی مطالعه شد. بررسی این ساختارها با استفاده از محاسبات اصول اولیه و مبتنی بر نظریه تابعی چگالی با تقریب چگالی موضعی انجام گرفت. نتایج نشان داد ساختار اجرا شده تنگستن دی‌سولفید تک‌لایه دارای شکاف نوار مستقیم با انرژی $1/89 \text{ eV}$ می‌باشد. همچنین مشاهده گردید بخش موهومی طیف تابع دی‌الکتریک این ساختار دارای اولین بیشینه در شکاف نوار مذکور است. این موضوع بیانگر این است که تنگستن دی‌سولفید تک‌لایه می‌تواند مشخصه نوری مناسبی را برای کاربرد در گستره بسامدی نور مرئی فراهم کند. نقص‌های ساختاری نظیر نقص‌های نقطه‌ای، ویژگی‌های نیم‌رساناهای نانوساختار را به شدت تحت تأثیر قرار می‌دهد. محاسبات ما در این خصوص نشان داد نبود اتم‌های گوگرد علاوه بر کاهش انرژی شکاف نوار نسبت به ساختار بدون نقص، منجر به گذاری از شکاف نوار مستقیم به غیرمستقیم می‌شود. از این ویژگی می‌توان در ساختارهای الکترونیکی با شکاف نوار تنظیم‌پذیر بهره برد. علاوه بر این، نبود یک اتم تنگستن در دستگاه مورد پژوهش، منجر به گذاری از نیمه‌هادی به فلز می‌گردد. همچنین حذف یک اتم تنگستن و دو اتم گوگرد ناهم‌سایه، رفتار نیمه‌هادی ساختار را همچنان حفظ می‌کند. انرژی شکاف نوار آن برابر $0/27 \text{ eV}$ و به صورت مستقیم می‌باشد. در این ساختار، بیشینه قسمت موهومی تابع دی‌الکتریک اطراف انرژی شکاف نوار رخ داده است و با توجه به تقارن حالت اسپین بالا و پایین، ساختار غیرمغناطیسی است. در حالی که تهی جای یک اتم تنگستن و دو اتم گوگرد همسایه موجب غیرمستقیم شدن شکاف نوار ماده می‌گردد و با توجه به نبود تقارن اسپین‌های بالا و پایین، ماده، رفتاری مغناطیسی دارد و شکاف نوار برای اسپین بالا برابر با $0/75 \text{ eV}$ و شکاف نوار برای اسپین پایین برابر با $0/83 \text{ eV}$ می‌باشد. نتایج شبیه‌سازی نشان می‌دهند بررسی تأثیر نقص‌های نقطه‌ای در ساختار تنگستن دی‌سولفید می‌تواند اطلاعات مفیدی را در خصوص طراحی وسیله‌های نانوالکترونیک و اپتوالکترونیک در آینده فراهم سازد.

References

- [1] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Katsnelson, M. I., Grigorieva, I. V., Dubonos, S. V., & Firsov, A. A. (2005). Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*, 438(7065), 197-200. <https://doi.org/10.1038/nature04233>
- [2] Li, M., Du, E.-W., Liang, Y.-Y., Shen, Y.-H., Chen, J., Ju, W., An, Y., & Gong, S.-J. (2021). Electric control of nearly free electron states and ferromagnetism in the transition-metal dichalcogenides monolayers. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 33(20), 205702. <https://doi.org/10.1088/1361-648x/abcd1c>
- [3] Nayeri, M., & Fathipour, M. (2018). A Numerical Analysis of Electronic and Optical Properties of the Zigzag MoS₂ Nanoribbon Under Uniaxial Strain. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 65(5), 1988-1994. <https://doi.org/10.1109/TED.2018.2810604>
- [4] Nayeri, M., Fathipour, M., & Yazdanpanah Goharrizi, A. (2016). Behavior of the dielectric function of monolayer MoS under Uniaxial Strain. *Journal of Computational Electronics*, 15(4), 1388-1392. <https://doi.org/10.1007/s10825-016-0889-z>
- [5] Tang, L., Xu, R., Tan, J., Luo, Y., Zou, J., Zhang, Z., Zhang, R., Zhao, Y., Lin, J., Zou, X., Liu, B., & Cheng, H.-M. (2021). Modulating Electronic Structure of Monolayer Transition Metal Dichalcogenides by Substitutional Nb-Doping. *Advanced Functional Materials*, 31(5), 2006941. <https://doi.org/10.1002/adfm.202006941>
- [6] Wang, Q. H., Kalantar-Zadeh, K., Kis, A., Coleman, J. N., & Strano, M. S. (2012). Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nature Nanotechnology*, 7(11), 699-712. <https://doi.org/10.1038/nnano.2012.193>
- [7] Zheng, S., Zeng, Y., & Chen, Z. (2019). Investigation of Total-Ionizing Dose Effects on the Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenide Field-Effect Transistors. *IEEE Access*, 7, 79989-79996. <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2019.2922408>
- [8] Wang, W., Bai, L., Yang, C., Fan, K., Xie, Y., & Li, M. (2018). The Electronic Properties of O-Doped Pure and Sulfur Vacancy-Defect Monolayer WS₂: A First-Principles Study. *Materials*, 11(2), 1-9. <https://doi.org/10.3390/ma11020218>
- [9] Wei, J.-w., Ma, Z.-w., Zeng, H., Wang, Z.-y., Wei, Q., & Peng, P. (2012). Electronic and optical properties of vacancy-doped WS₂ monolayers. *AIP Advances*, 2(4), 042141-042149. <https://doi.org/10.1063/1.4768261>
- [10] Ma, Y., Dai, Y., Guo, M., Niu, C., Lu, J., & Huang, B. (2011). Electronic and magnetic properties of perfect, vacancy-doped, and nonmetal adsorbed MoSe₂, MoTe₂ and WS₂ monolayers. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(34), 15546-15553. <https://doi.org/10.1039/C1CP21159E>
- [11] Zhang, F., Lu, Y., Schulman, D. S., Zhang, T., Fujisawa, K., Lin, Z., Lei, Y., Elias, A. L., Das, S., Sinnott, S. B., & Terrones, M. (2019). Carbon doping of WS₂ monolayers: Bandgap reduction and p-type doping transport. *Science Advances*, 5(5), 1-8. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aav5003>
- [12] Kajino, Y., Oto, K., & Yamada, Y. (2019). Modification of Optical Properties in Monolayer WS₂ on Dielectric Substrates by Coulomb Engineering. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(22), 14097-14102. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b04514>
- [13] Wu, P., Cui, Z., Wang, X., & Ding, Y. (2020). Tunable optical absorption of WS₂ monolayer via alkali metal modulation. *Modern Physics Letters B*, 34(10), 2050089. <https://doi.org/10.1142/s021798492050089x>

- [14] Roy, S., & Bermel, P. (2018). Electronic and optical properties of ultra-thin 2D tungsten disulfide for photovoltaic applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 174(12), 370-379. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.09.011>
- [15] Han, D., Sun, H., Ding, W., Chen, Y., Wang, X., & Cheng, L. (2020). Effect of biaxial strain on thermal transport in WS₂ monolayer from first principles calculations. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 124, 114312. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2020.114312>
- [16] Nayeri, M., & Taheri, H. (2019, 30 April-02 May). *The Influence of Impurity on the Electronic Properties of WS₂ Single Layer*. 2019 27th Iranian Conference on Electrical Engineering Yazd, Iran.
- [17] Hong, S., Sheng, C., Krishnamoorthy, A., Rajak, P., Tiwari, S., Nomura, K.-i., Misawa, M., Shimojo, F., Kalia, R. K., Nakano, A., & Vashishta, P. (2018). Chemical Vapor Deposition Synthesis of MoS₂ Layers from the Direct Sulfidation of MoO₃ Surfaces Using Reactive Molecular Dynamics Simulations. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(13), 7494-7503. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b12035>
- [18] Parkin, W. M., Balan, A., Liang, L., Das, P. M., Lamparski, M., Naylor, C. H., Rodríguez-Manzo, J. A., Johnson, A. T. C., Meunier, V., & Drndić, M. (2016). Raman Shifts in Electron-Irradiated Monolayer MoS₂. *American Chemical Society Nano*, 10(4), 4134-4142. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b07388>
- [19] Ma, Q., Isarraraz, M., Wang, C. S., Preciado, E., Klee, V., Bobek, S., Yamaguchi, K., Li, E., Odenthal, P. M., Nguyen, A., Barroso, D., Sun, D., von Son Palacio, G., Gomez, M., Nguyen, A., Le, D., Pawin, G., Mann, J., Heinz, T. F., Rahman, T. S., & Bartels, L. (2014). Postgrowth Tuning of the Bandgap of Single-Layer Molybdenum Disulfide Films by Sulfur/Selenium Exchange. *American Chemical Society Nano*, 8(5), 4672-4677. <https://doi.org/10.1021/nn5004327>
- [20] Li, H., Tsai, C., Koh, A. L., Cai, L., Contryman, A. W., Fragapane, A. H., Zhao, J., Han, H. S., Manoharan, H. C., Abild-Pedersen, F., Nørskov, J. K., & Zheng, X. (2016). Activating and optimizing MoS₂ basal planes for hydrogen evolution through the formation of strained sulphur vacancies. *Nature Materials*, 15(1), 48-53. <https://doi.org/10.1038/nmat4465>
- [21] Kresse, G., & Furthmüller, J. (2001). *Vienna ab-initio simulation package (VASP)*.
- [22] Zhang, M., Tang, C., Cheng, W., & Fu, L. (2021). The first-principles study on the performance of the graphene/WS₂ heterostructure as an anode material of Li-ion battery. *Journal of Alloys and Compounds*, 855(7179), 157432. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157432>