



بررسی اثرات دوپینگ مشترک فلزات واسطه 3d-4d بر روی خواص نانوساختارهای تک لایه

دو بعدی PdS2

مجتبی غلامی*

گروه فیزیک، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

چکیده

در این مقاله محاسبات اصول اولیه بر پایه نظریه تابعی چگالی (DFT) پلاریزه اسپین برای مطالعه خواص مغناطیسی و الکترونیکی سیستم تک لایه دی نانوساختار PdS2 با دوپینگ همزمان جایگزینی فلزات واسطه 3d-4d انجام می‌شود. در حضور جفت اتم های Cr-Mo و Mn-Tc ساختار خالص غیرمغناطیسی خاصیت مغناطیسی با مقادیر مغناطش بترتیب $3.83\mu_B$ و $1.60\mu_B$ پیدا می‌کند. همچنین مقدار گاف انرژی اولیه ی $1.2eV$ به میزان قابل توجه ای کاهش یافته و به مقادیر گاف انرژی اسپینی بالا-پایین بترتیب برابر با $(E_g=0.48eV, E_g=0.23eV)$ و $(E_g=0.43eV, E_g=0.3eV)$ برای دوپینگ فلزات Cr-Mo و Mn-Tc میتوان دست پیدا کرد. نتایج نشان میدهد که ساختار خالص نیمه هادی غیرمغناطیسی PdS2 با دوپینگ فلزات (Co-Rh) Fe-Ru به ساختارهای مغناطیسی بترتیب با مقدار مغناطش های $3.26\mu_B$ ($1\mu_B$) تبدیل می‌شود. همچنین خاصیت نیمه فلزی با مقدار شکاف باند انرژی اسپین $E_g=0.25eV$ ($E_g=0.54eV$) کسب می‌کند که اساس ساخت وسایل اسپینرونیک-والترنیک محسوب می‌شود. بجز از جفت فلزات Ti-Zr و Cu-Ag که ویژگی فلزی به سیستم می‌بخشد سایر دوپینگ های جفت Sc-Y، Ni-Pd، V-Nb، Zn-Cd نقش مغناطیسی و الکترونیکی قابل توجه ای در ساختار بازی نمی‌کنند.

واژگان کلیدی: نانوساختار تک لایه PdS2، دوپینگ فلزات واسطه، خواص مغناطیسی، اسپینترونیک.

نویسنده مسئول m_gholami@pnu.ac.ir

۱- مقدمه

خواص نیمه هادی، درجه های جدیدی برای بکارگیری مواد اسپینترونیک و اپتوالکترونیک به منظور رفع نیازهای ما در فناوری های نوظهور باز می‌کنند [۱۰-۱۳]. تک لایه دو بعدی دی کالکوژنید PdS2 به دلیل داشتن ساختار متفاوت با سایر دو بعدی ها می‌تواند کاندیدای مناسبی برای تحقیق بیشتر در زمینه های مغناطیسی و الکترونیکی باشد. برخلاف سایر دو بعدی ها، سلول واحد PdS2 دارای دو اتم پالادیوم و چهار اتم سولفور می‌باشد که ابرسلول آن بصورت پنج ضلعی شکل می‌گیرد. تحقیقات نشان میدهد که PdS2 یک نیمه هادی با مقدار گاف انرژی غیر مستقیم $1.2eV$ و ساختاری غیرمغناطش دارد [۱۴-۱۶]. نحوه تنظیم خواص اسپینی PdS2 برای بهینه سازی عملکرد دستگاه های اسپینترونیکی ضروری است. در مورد PdS2، این را می‌توان با تکنیک دوپینگ جایگزینی اتم های فلزی و غیرفلزی متوجه

از آغاز هزاره سوم، گرافن بیش از پیش به دلیل خواص شگفت انگیزش مانند هدایت الکتریکی عالی و استحکام مکانیکی فوق العاده شناخته شده و توجه بسیاری را در مراکز تحقیقاتی و صنعتی به خود جلب کرده است [۱-۷]. با این حال، داشتن فاصله باند انرژی صفر، یک نقطه ضعف قابل توجه در دستیابی به کاربردها در دستگاه های اسپینترونیک محسوب و به عنوان یک چالش در مسیر چشم انداز محققان تلقی می‌شود [۸-۹]. لذا محققان را بر آن می‌دارد تا به جستجوی مواد جایگزینی بپردازند که دارای خواص مشابه یا حتی فراتر از گرافن باشند. تحقیقات عمیق بر روی گرافن منجر به کشف مواد دو بعدی دی کالکوژنید شد که برخلاف گرافن از ترکیب اتم های غیریکسان تشکیل شده است. اکثر TMD ها به دلیل دارا بودن

یافته اسپینی (SGGA) و غیر اسپینی (GGA) بترتیب برای حالت پلاریزاسیون و غیر پلاریزاسون براساس نوع Burke، Perdew، Ernzerhof (PBE) [۱۸] تابع همبستگی تبادل و شبه پتانسیل های موج تقویت شده پروژکتور (PAW) [۱۹]، که براساس نرم افزار Siesta پیاده سازی شده است [۲۰]، خواص مغناطیسی و الکترونیکی PdS2 دوپ شده مطالعه کردیم. برای پیدا کردن نقطه تعادل دینامیکی ابرسلول در محاسبات و دقت در محاسبات نیروی اتمی، مقدار ریلکشن به کمتر از $0.05 \text{ eV}/\text{\AA}$ رسیده و همچنین دقت محاسبات 10^{-5} eV در نظر گرفته شده است. منطقه بریلوئن با ابعاد $1 \times 1 \times 40 \times 40$ و $14 \times 14 \times 14$ بترتیب برای حالت مغناطیسی و وضعیت ریلکشن نمونه برداری شد. ترکیبات پیوندهای کوالانسی Pd-S، S-S برای حالت خالص و $4d\text{-}S, 3d\text{-}S$ برای حالت ساختار آلایش شده در صفحه X-Y در ابرسلول وجود دارند که مقادیر هر کدام بعد از فرایند بهینه سازی در جدول ۱ نشان داده شده است. مقدار طول پیوند به دلیل افزایش الکترونگاتیوی از چپ به راست (با افزایش عدد اتمی جدول تناوبی) کاهش پیدا می کند. همچنین طول پیوند در فلزات واسطه $3d$ از فلزات $4d$ نیز بیشتر است. در یک ابرسلول 2×2 شامل ۱۶ اتم (با مقدار غلظت ۷۵٪) و ۸ اتم Pd (با مقدار غلظت ۲۵٪)، بعد از دوپینگ همزمان جفت ناخالصی های $3d\text{-}4d$ ، مقدار غلظت ناخالصی برابر 0.084% محاسبه شده است. به منظور جداسازی بین لایه های همسایه از یک خلا در حدود ۱۲ انگستروم استفاده شده است. برای مطالعه کاراکترهای الکترونیکی و مغناطیسی TMD های دوپ شده، ساختارهای بهینه سازی شده LBFGS بکار برده شده است. علاوه بر این نیروی قابل تحمل و مقدار فشار بترتیب برابر با $0.05 \text{ eV}/\text{\AA}$ و 0.2 GPa در نظر گرفته شده است.

۳- ویژگی های مغناطیسی PdS2 با دوپینگ همزمان فلزات واسطه ی $3d$ و $4d$

در شکل 1(a)، نحوه ی و محل جایگزینی جفت فلزات واسطه $3d\text{-}4d$ به جای دو اتم پالادیوم در سایت شماره ۱ و ۲ برای ساختار PdS2 نشان داده شده است. نتایج گشتاور مغناطیسی ناشی از دوپینگ فلزات واسطه $3d\text{-}4d$ بصورت کمی در جدول ۱

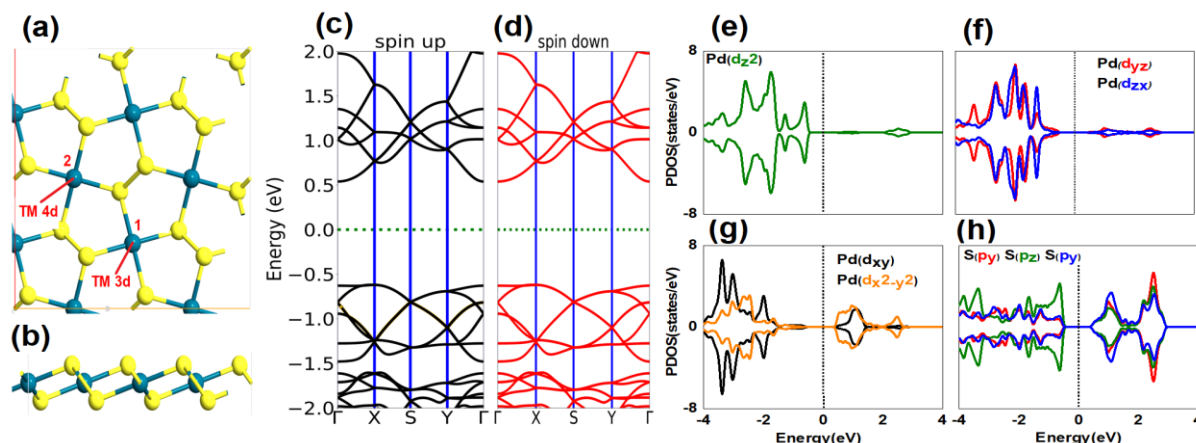
شد [۱۵-۱۶]. غلامی و همکاران به طور سیستماتیک اثرات مختلف (جای خالی و دوپینگ جایگزینی فلزات واسطه دوره ۳ را بر روی خواص الکترونیکی و مغناطیسی PdS2 با استفاده از نظریه تابعی چگالی (DFT) بررسی کردند. نویسندگان نشان دادند که شکاف باند را می توان برای کاربردهای مختلف با معرفی جاهای خالی یا مواد ناخالص تعدیل کرد. علاوه بر این، دوپینگ جایگزین اتم ها یک روش موثر و انعطاف پذیر برای تعدیل خواص مغناطیسی و الکترونیکی PdS2 می باشد به نحوی که ایجاد جای خالی ناشی از حذف اتم پالادیوم باعث می شود نیمه هادی تبدیل به فلز شود و همچنین دوپینگ جایگزینی اتم های Mn و Cr مقدار مغناطش قابل ملاحظه ای در ساختار القا می کند. استفاده از تکنیک دوپینگ تک اتمی برای تعدیل مغناطش در ساختارها نسبتاً یک چالش محسوب می شود. زیرا با دوپینگ تک اتمی، نیروهای محرکه ترمودینامیکی بیشتری در ساختار پدید آمده و اتم های دوپ شده به راحتی به خوشه ها تبدیل می شوند [۱۷]. بنابراین، استفاده از تکنیک دوپینگ همزمان عملی تر است، زیرا می توان ترکیبی را انتخاب کرد که خواص آن بهینه تر از هر یک از اتم های تشکیل دهنده باشد و خوشه ها به دلیل پایداری بالا به راحتی تشکیل نمی شوند. در مقاله حاضر، ما خواص ساختاری، مغناطیسی، الکترونیکی ناشی از دوپینگ همزمان (دوپینگ باهم) فلزات واسطه دوره های $3d$ و $4d$ را روی تک لایه ی PdS2 را بررسی کرده ایم. متوجه شدیم که اگرچه PdS2 خالص غیر مغناطیسی (NM) است، دوپینگ Fe-Ru و Co-Rh باعث می شود که سیستم PdS2 ویژگی های نیمه فلزی مغناطیسی (MM) را نشان دهد. در حالی که دوپینگ Cr-Mo و Mn-Tc سیستم دوپ شده را به سمت رفتارهای نیمه هادی مغناطیسی سوق می دهد. همچنین دوپینگ فلزات Ti-Zr و Cu-Ag خاصیت فلزی غیر مغناطیسی به ساختار می بخشند و سایر دوپینگ های Sc-Y، V-Nb، Ni-Pd و Zn-Cd تغییرات مغناطیسی چشم گیری در ساختار پدید نمی آورند.

۲- روش محاسبات

با استفاده از محاسبات اصول اولیه بر پایه نظریه تابعی چگالی (DFT)، با تقریب گرادیان شبه تعمیم

اسپین بالا-پایین نامتقارن می شود. چنانچه میدانیم، اوربیتال های d اتم پالادیوم در ساختار خالص PdS_2 و در میدان کریستالی به گونه ای شکسته می شوند که اوربیتال d_{z^2} در پایین ترین سطح انرژی قرار گرفته و با دو الکترونهای با اسپین مخالف اشغال می شوند [۱۵]. اما در اثر دوپینگ جفت فلزات $3d-4d$ ، برهم کنش اسپینی بر میدان کریستالی غلبه کرده و اسپین های بالا-پایین در وضعیت های انرژی متفاوت قرار می گیرند. از این رو برای پیکربندی های $Cr-Mo$ ، $Fe-Ru$ ، مطابق شکل $3(a,c)$ ، به سادگی می توان مشاهده کرد که اسپین بالای اوربیتال d_{z^2} اشغال و اسپین پایین آن غیر اشغال می باشد. به عبارتی در جایگزینی $Cr-Mo$ ، جفت اوربیتال ها با اسپین بالا از طریق هیبرید فرومغناطیس کوپل و افزایش کل گشتاور مغناطیسی سیستم را باعث می شوند. همین روند هم برای اسپین های پایین نیز اتفاق می افتد. شکل $3(b,d)$ به صراحت نشان میدهد که برهمکنش اسپینی بالا و پایین اوربیتال d_{z^2} اتم های Tc و Rh تا حدی کاسته شده بطوری که هر دو اسپین های بالا-پایین بهم نزدیک شده و در ناحیه ی باند ظرفیت قرار گرفته است. مقدار مغناطش خالص ناخالصی های دو اتم Tc و Rh بترتیب برابر با $0.84\mu_B$ و $1\mu_B$ - مطابق جدول ۱ محاسبه شده است. این مقادیر تأثیر نزولی بر مقدار مغناطش کل ناشی از در دوپینگ جفت $Cr-Mo$ ، $Co-Rh$ داشته و نشان دهنده ی هیبرید انتی فرومغناطیس پیکربندی های $Cr-Mo$ ، $Co-Rh$ در ساختار الایش شده می باشد. مطابق جدول ۱، مقدار مغناطش ناشی اتم های ناخالصی دوره ۳ از دوره ۴ بیشتر است. در اینجا علاوه بر نقش اسپین بالا-پایین اوربیتال های d_{zx} و d_{yz} در تولید گشتاور مغناطیسی نیز تعیین کننده می باشد. با یک دقت موشکافانه به نمودار چگالی حالت d_{zx} و d_{yz} اتم های ناخالص شکل $3(a,c)$ در می یابیم که اختلاف کیفی گشتاور مغناطیسی اسپین بالا-پایین این دو اوربیتال در فلزات واسطه $3d$ بیشتر از فلزات واسطه $4d$ می باشد. به عنوان نمونه در پیکربندی $Cr-Mo$ ، اسپین های بالا اوربیتال d_{zx} و d_{yz} اتم Cr کاملاً پر می باشد و اسپین های پایین d_{yz} کاملاً خالی از الکترون است.

گزارش شده است. دوپینگ فلزات واسطه $Cr-Mo$ ، $Mn-Tc$ ، $Fe-Ru$ و $Co-Rh$ مقدار مغناطش قابل ملاحظه ای در سیستم القا می کنند. در حالی که سایر دوپینگ فلزات واسطه $Sc-Y$ ، $Ti-Zr$ ، $V-Nb$ ، $Ni-Pd$ و $Cu-Ag$ تأثیری در خاصیت مغناطش ندارند. برای راحتی بحث، دو قسمت متشکل از ساختارهای الایش شده دارای مغناطش و فاقد مغناطش را در نظر گرفته و هرکدام جداگانه توضیح داده می شود. همانطوری که متوجه هستیم، الکترون های جفت نشده مسئول تولید گشتاور مغناطیسی در سیستم هستند. بعد از تشکیل پیوند در ساختار با اتم های S ، هریک از اتم های جفت فلز $Cr-Mo$ ، $Mn-Tc$ ، $Fe-Ru$ و $Co-Rh$ چهار الکترون از دست داده و بترتیب از ۲، ۳، ۴ و ۵ الکترون برخوردار می شوند. با یک نگاه اجمالی به مقادیر مغناطش درج شده در جدول ۱ می توان استنباط کرد که جفت فلزات $Cr-Mo$ ، $Fe-Ru$ دارای تعداد الکترون های زوج ۲ و ۴ بیشترین مقدار مغناطش بترتیب برابر با $3.83\mu_B$ و $3.26\mu_B$ در ساختار القا می کنند. همچنین کمترین مقدار مغناطش مربوط به دوپینگ فلزات $Mn-Tc$ ، $Co-Rh$ با تعداد الکترون های فرد ۳ و ۵ می باشند. برای درک موضوع توزیع گشتاور مغناطیسی، ابتدا چگالی اسپینی مربوط به دوپینگ های فلزات واسطه مذکور را مطابق شکل ۲ نشان میدهم. چنانچه از شکل پیداست، الکترون اتمهای ناخالص Cr با Mo و Fe با Ru بصورت فرومغناطیس (FM) در ساختار جفت می شوند. اما الکترون اتم های ناخالص Mn با Tc و Co با Rh در ساختار هیبرید انتی فرومغناطیس (AFM) دارند. به همین دلیل، انتظار می رود که مقدار مغناطش ناشی از دوپینگ اتم های ناخالصی $Cr-Mo$ ، $Fe-Ru$ از اتم های ناخالصی $Mn-Tc$ ، $Co-Rh$ بیشتر خردنمایی کند. پیداست که غالباً مغناطیس به دلیل الکترون های اوربیتال d اتم های TM ناخالص در سیستم بوجود آمده است. به دنبال افزودن اتم های TM در ساختار اولیه و ایجاد میدان کریستالی جدید، تقارن ساختار خالص شکسته می شود. مطابق نمودار چگالی حالت های شکل $1(e-h)$ ، ساختار خالص PdS_2 با داشتن پنل های متقارن اسپین بالا و پایین فاقد مغناطش می باشد در حالی که بعد از دوپینگ فلزات ناخالصی $Cr-Mo$ ، $Mn-Tc$ ، $Fe-Ru$ و $Co-Rh$ ، نمودار مربوط به چگالی حالت ها مطابق شکل $1(a-d)$



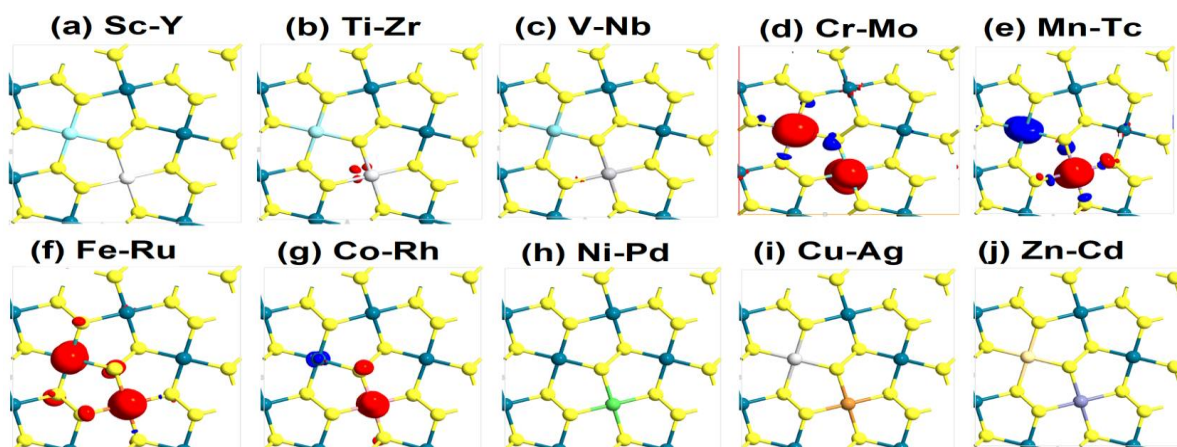
شکل 1. (a) نمای مقابل و (b) نمای جانبی از ساختار اولیه، (c) ساختار باند اسپین بالا، (d) ساختار باند اسپین پایین، (e-g) نمودار چگالی حالت اوربیتال های پنجگانه اتم پالادیوم و (h) نمودار چگالی حالت اوربیتال p اتم S.

جدول 1. طول پیوند، گشتاور مغناطیسی کل، گشتاور مغناطیسی فلزات واسطه، گشتاور مغناطیسی اتم های S همسایه اول، شکاف باند انرژی اسپین های بالا و پایین.

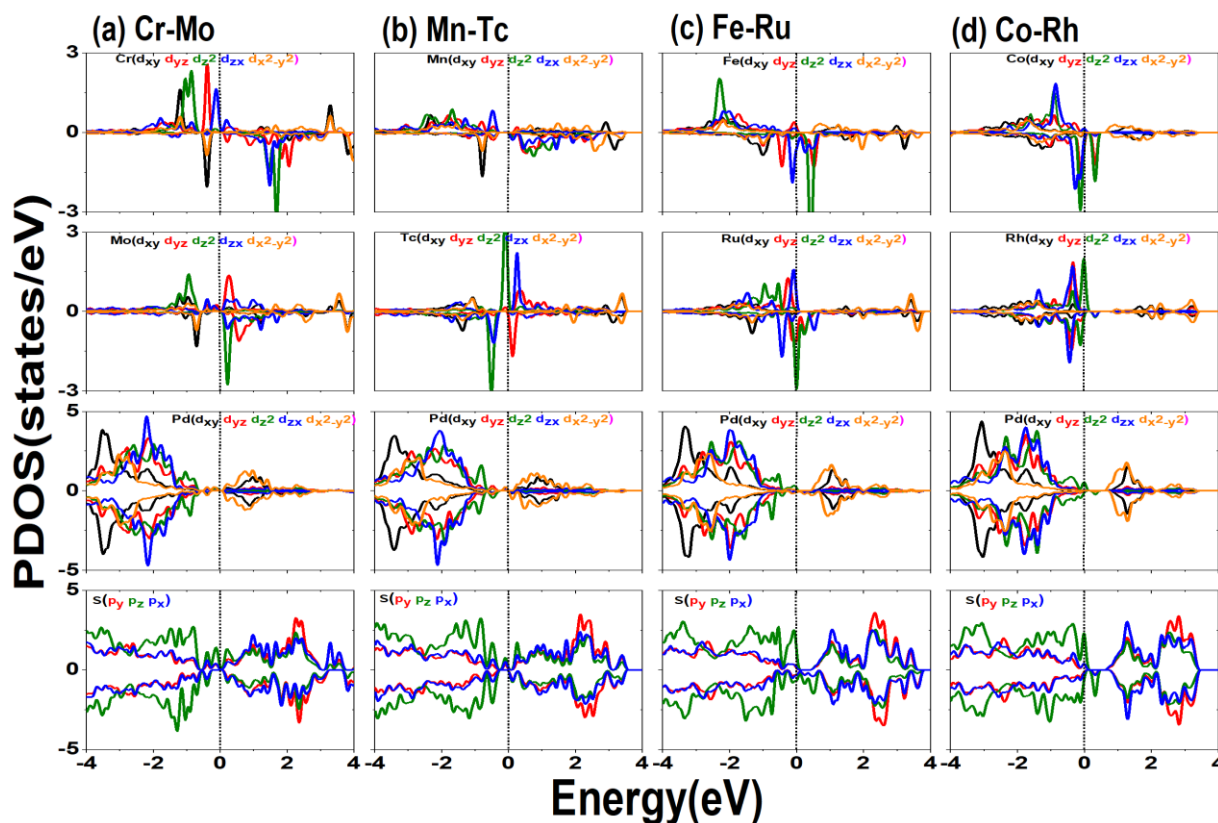
Systems	Sc/Y	Ti/Zr	V/Nb	Cr/Mo	Mn/Tc	Fe/Ru	Co/Rh	Ni/Pd	Cu/Ag	Zn/Cd
$d_{s-3d}(\text{\AA})$	2.6	2.41	2.38	2.17	2.13	2.11	2.10	2.2	2.3	2.56
$d_{s-4d}(\text{\AA})$	2.9	2.66	2.47	2.31	2.25	2.17	2.13	2.36	2.52	2.60
$M_{\text{total}}(\mu_B)$	0	0.1	0.013	3.83	1.60	3.26	0.90	0	0	0
$M_{3d}(\mu_B)$	0	0.08	0.018	2.71	2.60	1.96	1	0	0	0
$M_{4d}(\mu_B)$	0	0.02	-0.005	1.35	-0.84	0.94	-0.1	0	0	0
$M_s(\mu_B)$	0	0	0	-0.1	0.009	0.2	0.090	0	0	0
$E_{g\text{-up}}(\text{eV})$	0.48	0	0.14	0.23	0.3	0.25	0	0.74	0	1.14
$E_{g\text{-d}}(\text{eV})$	0.48	0	0.14	0.48	0.43	0	0.54	0.74	0	1.14

واسطه Sc-Y، Ti-Zr، V-Nb، Ni-Pd، Cu- Ag و Zn-Cd، ما چگالی حالات جزئی را بررسی کرده ایم و همچنین تجزیه و تحلیل مولیکن را انجام داده ایم. مطابق جدول 1 مقادیر مربوط به مغناطش کل و همچنین مقدار گشتاور مغناطیسی هریک از اتم ناخالصی فوق در ساختار تک لایه ی دی کالکوژنید PdS2 صفر می باشد. نمودار چگالی حالت در شکل 4(a-f) داده شده است. نمودار چگالی حالت هریک از اتم های ناخالصی نشان میدهد که اسپین های بالا و پایین اوربیتال های 3d و 4d دارای پنل های مقارن میباشد.

در حالی که برای اتم Mo هر دو اسپین بالا-پایین کاملاً خالی می باشد. به عبارتی اوربیتال های Cr دارای پلاریزاسیون کامل و اوربیتال های Mo دارای پلاریزاسیون صفر می باشند. در پایان قسمت اشاره میشود که اوربیتال های $d_{x^2-y^2}$ و d_{xy} ناخالص های 3d-4d نقش قابل توجهی در تولید مغناطش ایفا نمی کنند. زیرا دو اوربیتال d_{xy} و $d_{x^2-y^2}$ برخلاف سه اوربیتال دیگر در صفحه فضایی x-y قرار داشته و کمتر در میدان کریستالی دستخوش تغییر می شوند. برای درک جزئیات خواص سیستم های الایش شده با جفت فلزات



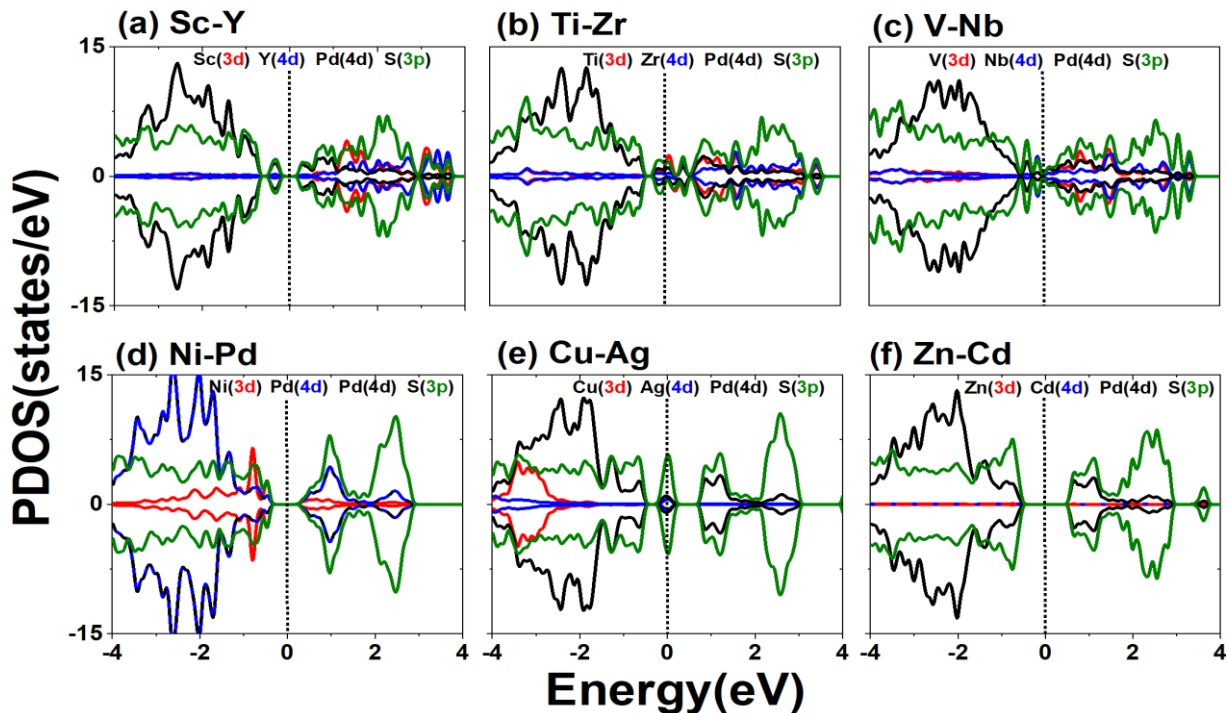
شکل ۲. نمودار چگالی اسپینی سیستم‌های تک لایه PdS2 آرایش شده با جفت فلزات واسطه d^3 - d^4 ، که در آن سطوح همسطح قرمز چگالی اسپین بالا و آبی چگالی اسپین پایین را نشان می‌دهند.



شکل ۳. ردیف اول چگالی حالت فلزات واسطه d^3 ، ردیف دوم چگالی حالت فلزات واسطه d^4 ، ردیف سوم چگالی حالت فلز میزبان پالادیوم و ردیف چهارم چگالی حالت غیرفلز گوگرد میزبان.

دارای ۱، ۶، ۷ و ۸ الکترون در اوربیتال d هستند ولی به دلیل نبود برهمکنش اسپینی نمی‌توانند در PdS2 آرایش شده سیستم مغناطش تولید کنند، از رفتار متقارن نمودارهای چگالی این ناخالصی می‌توان به این نکته پی برد.

که مفهوم غیرمغناطش سیستم را می‌رساند. اوربیتال های d اتم های ناخالصی Sc-Y و Ti-Zr با دادن چهار الکترون به اتم غیر فلز S، عملا فاقد الکترون بوده و تغییرات مغناطیسی در ساختار PdS2 ندارند. هر چند سایر دوپینگ های ناخالصی Zn-Cd و Cu-Ag، Ni-Pd، V-Nb بترتیب



شکل ۴. چگالی حالت های مربوط به فلزات واسطه 3d-4d و همچنین اتم های پالادیوم و گوگرد میزبان در ساختار.

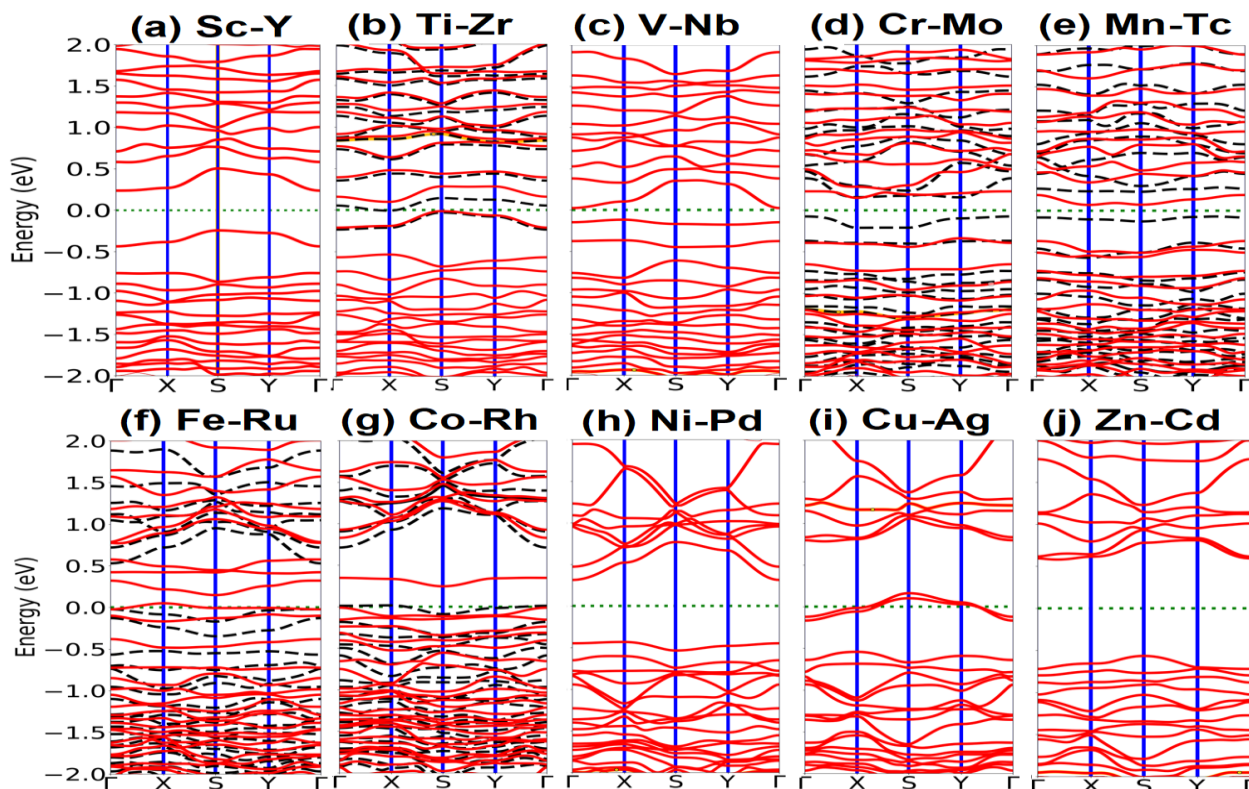
بر سطح فرمی در ناحیه ی VBM مماس و شکاف باند ($E_g=0.25\text{eV}$) ظاهر می شود. مطابق شکل (g) وضعیت برای دوپینگ Co-Rh برعکس رخ میدهد بگونه ای که برای اسپین بالا مقدار گاف انرژی صفر و اسپین پایین $E_g=0.54\text{eV}$ ساختار الایش شده بترتیب خاصیت فلزی و نیمه فلزی پیدا می کند. براساس شکل (c) 3، برای وضعیت دوپینگ Fe-Ru می توان دریافت که اوربیتال های (d_z^2, d_{yz}) اتم Ru و اوربیتال d_{zx} اتم Fe نقش اساسی در خاصیت فلزی سیستم دارند و از سوی اوربیتال d_{zx} اتم Ru بعلاوه اوربیتال p_z اتم S میزبان عامل اصلی ظهور خاصیت نیمه فلزی شده می باشند. چنانچه از شکل (d) 3 مشهود است، مجموعه ی اسپین های پایین d_{zx}, d_{yz} و d_z^2 اتم Co به همراه اسپین پایین d_z^2 اتم Rh در باند ظرفیت برتر از فرمی مماس می شوند در حالی که اسپین های بالا d_z^2 اتم Rh سطح فرمی را قطع می کنند. مطابق شکل (d,e) 5 دوپینگ جفت فلزات واسطه Cr-Mo و Mn-Tc نیز تاثیرات متفاوت قابل توجه ای روی شکاف باند انرژی ساختار دارند. مقادیر گاف اسپین پایین ($E_g=0.23\text{eV}$)، اسپین بالا ($E_g=0.48\text{eV}$) برای دوپینگ جفت فلزات Cr-Mo و مقادیر گاف اسپین پایین ($E_g=0.3\text{eV}$)، اسپین بالا ($E_g=0.43\text{eV}$)

4- ساختار باند انرژی اسپینی PdS2 در حضور دوپینگ همزمان فلزات

ساختارهای نواری پلاریزه شده با اسپین در شکل ۵ نشان داده شده است تا خواص الکترونیکی تک لایه PdS2 در حضور دوپینگ های فلزات واسطه 3d-4d بررسی شود. همانطور که در شکل (c,d) 1 داده شده است، نوارهای اسپین بالا کاملاً با کانال اسپین پایین منطبق است، که تایید می کند تک لایه خالصی PdS2 یک نیمه هادی غیرمغناطیسی (NM) است. فاصله شکاف باند غیر مستقیم $1/2\text{eV}$ منطبق بر نقاط X در باند VBM و Γ در باند CBM اتفاق می افتد. برای سیستم های الایش شده PdS2 با ناخالصی جفت فلزات Ti-Zr و Cu-Ag، نه تنها چند حالت ناخالصی در شکاف های باند اصلی ظاهر می شوند، بلکه ساختار کاملاً تبدیل به فلز غیرمغناطیسی می شود. مطابق شکل (b,e) 4 حالت های ناخالصی ایجاد شده روی سطح فرمی عمدتاً از اوربیتال های S-3p نشأت می گیرند. در مورد دوپینگ های Fe-Ru، Co-Rh و ساختار PdS2 خاصیت الکترونیکی جالبی از خود بروز میدهد. شکل (f) 5 نشان میدهد که اسپین پایین از سطح فرمی عبور می کنند و ساختار رفتار فلزی دارد. در حالی که اسپین بالا

الایش Mn-Tc در ساختار PdS₂ مطابق جدول ۱ گزارش شده است. این تغییرات چرخشی مقدار گاف انرژی بین اسپین های بالا و پایین نه تنها در ساخت وسایل اسپینترونیک کاربرد حیاتی دارند بلکه کاندیدای بالقوه ای در تنظیم باند انرژی کاربردهای والیترونیک نیز محسوب می شوند [۲۱-۲۴]. ساختار الایش شده شده بوسیله جفت فلزات Sc-Y،

می کند. براساس شکل (c) شکاف باند در حضور V-Nb شکننده شده و حالت های ناخالصی ناشی از اوربیتال p_z اتم میزبان S مماس بر سطح فرمی می شوند، که امتیاز فوق العاده ی برای ساخت وسایل اسپینترونیک محسوب می شود.



شکل ۵. ساختار باند در حضور جفت فلزات واسطه $d-4d^3$ ، باند اسپین های بالا و پایین بترتیب با خطوط سیاه منقطع و خطوط قرمز نشان داده شده است. سطح فرمی E_F روی انرژی صفر تنظیم شده است و با خطوط نقطه سبز افقی نشان داده می شود.

5- نتیجه گیری

در این تحقیق محاسبات اصول اولیه بر پایه نظریه تابعی چگالی (DFT) پلاریزه اسپین برای مطالعه خواص مغناطیسی و الکترونیکی سیستم تک لایه دی کالکوژنید PdS₂ با دوپینگ جایگزینی فلزات واسطه 3d-4d انجام می شود. در حضور Cr-Mo و Mn-Tc ساختار خالص غیرمغناطیسی PdS₂ خاصیت مغناطیسی با مقادیر مغناطش بترتیب $3.83\mu_B$ و $1.60\mu_B$ پیدا می کند. همچنین مقدار گاف انرژی اولیه ی 1.2eV به میزان قابل توجه ای کاهش یافته و به مقادیر گاف انرژی اسپینی بالا-پایین بترتیب برابر با $(0.48\text{eV}, 0.23\text{eV})$ و $(0.43\text{eV}, 0.3\text{eV})$ برای دوپینگ فلزات Cr-Mo و Mn-Tc میتوان دست پیدا کرد. نتایج نشان میدهد که ساختار خالص نیمه هادی غیرمغناطیسی PdS₂ با دوپینگ فلزات (Co-Rh) (Fe-Ru) به ساختارهای مغناطیسی بترتیب با مقدار مغناطش $3.26\mu_B$ ($1\mu_B$) و همچنین نیمه فلزهایی با مقدار شکاف باند متناوب انرژی اسپین 0.25eV (0.54eV) تبدیل می شود که اساس ساخت وسایل اسپینترونیک-والیترونیک محسوب میشود. پیکربندی الکترون های اوربیتال 3d و 4d در دوپینگ جفت فلزات Cr-Mo و Fe-Ru طوری قرار می گیرند که اتم

در این تحقیق محاسبات اصول اولیه بر پایه نظریه تابعی چگالی (DFT) پلاریزه اسپین برای مطالعه خواص مغناطیسی و الکترونیکی سیستم تک لایه دی کالکوژنید PdS₂ با دوپینگ جایگزینی فلزات واسطه 3d-4d انجام می شود. در حضور Cr-Mo و Mn-Tc ساختار خالص غیرمغناطیسی PdS₂ خاصیت مغناطیسی با مقادیر مغناطش بترتیب $3.83\mu_B$ و $1.60\mu_B$ پیدا می کند. همچنین مقدار گاف انرژی اولیه ی 1.2eV به میزان قابل توجه ای کاهش یافته و به مقادیر گاف انرژی اسپینی بالا-پایین بترتیب برابر با $(0.48\text{eV}, 0.23\text{eV})$ و $(0.43\text{eV}, 0.3\text{eV})$ برای دوپینگ فلزات Cr-Mo و Mn-Tc میتوان دست پیدا کرد. نتایج نشان میدهد که ساختار خالص نیمه هادی غیرمغناطیسی PdS₂ با دوپینگ فلزات (Co-Rh) (Fe-Ru) به ساختارهای مغناطیسی بترتیب با مقدار مغناطش $3.26\mu_B$ ($1\mu_B$) و همچنین نیمه فلزهایی با مقدار شکاف باند متناوب انرژی اسپین 0.25eV (0.54eV) تبدیل می شود که اساس ساخت وسایل اسپینترونیک-والیترونیک محسوب میشود. پیکربندی الکترون های اوربیتال 3d و 4d در دوپینگ جفت فلزات Cr-Mo و Fe-Ru طوری قرار می گیرند که اتم



فرومغناطیس هیبرید می شوند. به غیر از جفت فلزات Ti-Zr و Cu-Ag که ویژگی فلزی به سیستم می بخشند سایر دوپینگ های Sc-Y، V-Nb، Ni-Pd و Zn-Cd نقش مغناطیسی و الکترونیکی قابل توجهی در ساختار بازی نمی کنند.

Cr با Mo و Fe با Ru از طریق هیبرید فرومغناطیس (FM) جفت می شوند. برعکس، در پیکربندی دوپینگ Mn-Tc و Co-Rh که بترتیب دارای تعداد الکترون های فرد ۳ و ۵ هستند، اتم Mn با Tc و اتم Co با Rh بصورت انتی

۵. منابع

Mar;6(3):147-50.

doi:10.1038/nnano.2010.279.

[8] Han MY, Brant JC, Kim P. Electron transport in disordered graphene nanoribbons. *Physical Review Letters*. 2010 Feb 1;104(5):056801. doi:10.1103/PhysRevLett.104.056801.

[9] Schwierz F. Graphene transistors. *Nature Nanotechnology*. 2010 Jul;5(7):487-96. doi:10.1038/nnano.2010.89.

[10] Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Katsnelson MI, Grigorieva IV, Dubonos S, Firsov AA. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*. 2005 Nov 10;438(7065):197-200. doi:10.1038/nature04233.

[11] Adisavljevic BR, Radenovic A, Brivio J, Giacometti V, Kis A. Single-layer MoS₂ transistors. *Nature Nanotechnology*. 2011;6:147-50. doi:10.1038/nnano.2010.279.

[12] Li X, Yang J. First-principles design of spintronics materials. *National Science Review*. 2016 Sep 1;3(3):365-81. doi:10.1093/nsr/nww030.

[13] Latzke DW, Zhang W, Suslu A, Chang TR, Lin H, Jeng HT, Tongay S, Wu J, Bansil A, Lanzara A. Electronic structure, spin-orbit coupling, and interlayer interaction in bulk MoS₂ and WS₂. *Physical Review B*. 2015 Jun 11;91(23):235202. doi:10.1103/PhysRevB.91.235202.

[14] Ahmad S, Schreckenbach G. Ab initio study of strain and electric field dependent variation in electronic and thermoelectric properties of PdS₂. *Materials Today Communications*. 2020 Sep 1;24:100976. doi:10.1016/j.mtcomm.2020.100976.

[1] Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang DE, Zhang Y, Dubonos SV, Grigorieva IV, Firsov AA. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*. 2004 Oct 22;306(5696):666-9. doi:10.1126/science.1102896.

[2] Splendiani A, Sun L, Zhang Y, Li T, Kim J, Chim CY, Galli G, Wang F. Emerging photoluminescence in monolayer MoS₂. *Nano Letters*. 2010 Apr 14;10(4):1271-5. doi:10.1021/nl903868w.

[3] Radisavljevic B, Whitwick MB, Kis A. Integrated circuits and logic operations based on single-layer MoS₂. *ACS Nano*. 2011 Dec 27;5(12):9934-8. doi:10.1021/nn203715c.

[4] Liu Q, Ouyang F, Yang Z, Peng S, Zhou W, Zou H, Long M, Pan J. Electronic properties and transistors of the NbS₂-MoS₂-NbS₂ NR heterostructure. *Nanotechnology*. 2017 Jan 11;28(7):075702. doi:10.1088/1361-6528/aa5275.

[5] Yu S, Eshun K, Zhu H, Li Q. Novel two-dimensional mechano-electric generators and sensors based on transition metal dichalcogenides. *Scientific Reports*. 2015 Aug 4;5(1):12854. doi:10.1038/srep12854.

[6] Zeng Q, Pan J, Yang Z, Peng S, Zou H, Ouyang F. The transport properties of the Phosphorus and Chlorine doped single layer MoS₂ p-n junctions: A first-principles study. *Solid State Communications*. 2016 Nov 1;246:82-7. doi:10.1016/j.ssc.2016.09.008.

[7] Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, Giacometti V, Kis A. Single-layer MoS₂ transistors. *Nature Nanotechnology*. 2011



- D. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2002 Mar 8;14(11):2745. doi:10.1088/0953-8984/14/11/302.
- [21] Lei C, Xu X, Zhang T, Huang B, Dai Y, Ma Y. Nonvolatile controlling valleytronics by ferroelectricity in 2H-VSe₂/Sc₂CO₂ van der Waals heterostructure. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2021 Jan 25;125(4):2802-9. doi:10.1021/acs.jpcc.0c09758.
- [22] Rasmita A, Gao WB. Opto-valleytronics in the 2D van der Waals heterostructure. *Nano Research*. 2021 Jun;14:1901-11. doi:10.1007/s12274-021-3387-9.
- [23] Chu J, Wang Y, Wang X, Hu K, Rao G, Gong C, Wu C, Hong H, Wang X, Liu K, Gao C. 2D polarized materials: Ferromagnetic, ferrovalley, ferroelectric materials, and related heterostructures. *Advanced Materials*. 2021 Feb;33(5):2004469. doi:10.1002/adma.202004469.
- [24] Wagner J, Kuhn H, Bernhardt R, Zhu J, Van Loosdrecht PH. Trap induced long exciton intervalley scattering and population lifetime in monolayer WSe₂. *2D Materials*. 2021 Apr 26;8(3):035018. doi:10.1088/2053-1583/abf7db.
- [15] 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. *Scientific Reports*. 2022 Jun 27;12(1):10838. doi:10.1038/s41598-022-15113-7.
- [16] Gholami M, Rahimpour Soleimani H. Magnetic and electronic properties of Pd₂S₄ monolayer dichalcogenide under doping of atoms adjacent to sulfur atom. *Biquarterly Journal of Optoelectronic*. 2022 Feb 20;4(1):105-11. doi:10.1016/j.mtcomm.2020.100976.
- [17] Choi WI, Jhi SH, Kim K, Kim YH. Divacancy-nitrogen-assisted transition metal dispersion and hydrogen adsorption in defective graphene: A first-principles study. *Physical Review B*. 2010 Feb 25;81(8):085441. doi:10.1103/PhysRevB.81.085441.
- [18] Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*. 1996 Oct 28;77(18):3865. doi:10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- [19] Blöchl PE. Projector augmented-wave method. *Physical Review B*. 1994 Dec 15;50(24):17953. doi:10.1103/PhysRevB.50.17953.
- [20] Soler JM, Artacho E, Gale JD, García A, Junquera J, Ordejón P, Sánchez-Portal



Studying the effects of 3d-4d TM co-doping on the properties of 2D monolayer PdS₂ nanostructures

Mojtaba Gholami*

Department of Physics, Payame Noor Unvierstiy, Tehran, Iran

Abstract:

In this paper, first-principles calculations based on density functional theory (DFT) of spin polarization are performed to study the magnetic and electronic properties of the nanostructured PdS₂ monolayer system with co-doping of 3d-4d transition metal substitution. In the presence of pairs of Cr-Mo and Mn-Tc atoms, the pristine non-magnetic system get magnetic with values of $3.83\mu_B$ and $1.60\mu_B$, respectively. Also, the value of the initial energy gap of 1.2eV is significantly reduced and for doping Cr-Mo and Mn-Tc impurities, the up-down spin gaps of ($E_g=0.48\text{eV}$, $E_g=0.23\text{eV}$) and ($E_g=0.43\text{eV}$, $E_g=0.3\text{eV}$) can be obtained. The findings indicate that the originally non-magnetic PdS₂ semiconductor, when doped with Fe-Ru or Co-Rh transition metals, transitions to a magnetic system, exhibiting a magnetic moments $3.26\mu_B$ ($1\mu_B$). It also acquires the semi-metallic property with the spin band gap ($E_g=0.54\text{eV}$) $E_g=0.25\text{eV}$, which is considered the basis for the construction of spintronic-valleytronics devices. Apart from pairs of Ti-Zr and Cu-Ag TM that give the system a metallic character, other doping Sc-Y, V-Nb, Ni-Pd and Zn-Cd play a weakly magnetic and electronic role in the structure.

Keywords: PdS₂ monolayer nanostructure, transition metal doping, magnetic properties, spintronics.

*m_gholami@pnu.ac.ir