



تاثیر جایگزیدگی اتم کروم بر ویژگی الکترونیکی و نوری نانوصفحه روی سولفید

محمود جعفری* | خدیجه علوانی

دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی خواجه نصیر الدین طوسی، تهران

چکیده: در مقاله‌ی پیش رو، به بررسی ویژگی الکترونیکی و نوری نانوصفحه‌های خالص روی سولفید (ZnS) و آلیاژدهی Cr-ZnS، با استفاده از بسته‌ی محاسباتی کوانتوم اسپرسو و بکارگیری تقریب PBE-GGA در چارچوب نظریه‌ی تابعی چگالی پرداخته‌ایم و در حل محاسبات نیز، از روش شبه‌پتانسیل و بسط تابع موج الکترون‌های ظرفیت برحسب امواج تخت بهره گرفته‌ایم. بررسی‌ها حاکی از آن است که افزودن اتم کروم به عنوان ناخالصی، منجر به کاهش گاف انرژی نانوصفحه به $1/5$ الکترون ولت و پیدایش ویژگی نیم فلزی می‌شود، همچنین، باعث کاهش مقدار تابع دی‌الکتریک و ضریب خاموشی شده و پیک‌هایی در ناحیه‌ی مرئی برای هر دو نمودار ظاهر می‌شود؛ مقدار تابع اتلاف نیز در ترکیب آلیاژدهی به کروم کاهش می‌یابد و باعث جابجایی پیک‌های پلاسمونی به انرژی‌های کمتر می‌شود. افزون بر این با افزودن کروم ضریب شکست در انرژی‌های پایین افزایش می‌یابد، بطوریکه می‌توان آن را جز مواد با ضریب شکست بالا دانست. افزایش ضریب بازتابندگی نیز نشان از فلزی‌تر شدن ویژگی ترکیب ناخالص دارد. ضریب بازتابندگی نوری پس از ۱۳ الکترون ولت و ضریب خاموشی پس از ۲۱ الکترون ولت به طور کلی صفر می‌شوند؛ با در نظر داشتن نتایج بدست آمده می‌توان طراحی و ساخت ابزارهای الکترونیکی و نوری را بهبود بخشید.

واژه‌های کلیدی: نانوصفحه روی سولفید، جایگزیدگی اتم کروم، ویژگی نوری، نظریه‌ی تابعی چگالی.

jafari@kntu.ac.ir

۱- مقدمه

حالت ورتزیت به دلیل نرخ گذار یونیزه و در نتیجه نور بیشتر به برای کاربردهای نوری مناسب‌تر است و به دلیل قطبش و انرژی پیوند بالا در ابزارهای گسیل نوری و طول موج کوتاه به کار می‌رود [۷ و ۸].

ویژگی لومینسنس یا تابناکی، ویژگی در مواد است که با تابش فوتون‌های نور (فرابنفش، مرئی یا فرورسرخ) از یک جسم به دلیل گذار الکترونی رخ می‌دهد، این ویژگی را می‌توان با افزودن ناخالصی‌هایی مانند آهن، مس، نقره، منیزیم و ... کنترل کرد، که می‌تواند تاثیر بسزایی در ویژگی الکترونی و نوری، گاف انرژی و احتمال گذار مواد داشته باشد، افزودن این ناخالصی‌ها، نه تنها

روی سولفید به عنوان یک نیم‌رسانای مهم، در دمای اتاق و فشار محیط به دو شکل ساختاری شبکه مربعی (زینک بلند) و شش گوشه (ورتزیت) یافت می‌شود، گاف انرژی این ماده با $3/77$ الکترون‌ولت [۱] منشاء ویژگی منحصر بفردی در آن است [۲ و ۳]. در سال‌های اخیر، روی سولفید به دلیل کاربردهایش در الکترونیک و ساخت تجهیزات نوری الکترونیک [۴]، بسیار مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته و همچنین، با پیشرفت علم نانو، این ماده به علت داشتن ویژگی‌های غیرعادی نوری و حرارتی، منجر به ساخت بسیاری از نانو ساختارهای مربوطه شده است [۵ و ۶].

منجر به ویژگی لومینسنس می‌شود بلکه تاثیر فوق العاده‌ای روی ویژگی مواد می‌گذارد. ساختار صفحات نانو، هنگام تبدیل از حالت بالک به صفحه، با تغییرات فیزیکی زیادی همراه می‌باشند، که توجه بیشتر پژوهشگران را جلب کرده است. ردی و همکارانش [۹] دریافتند، به دلیل ویژگی لومینسنس، حالت ورتزیت روی سولفید، برای استفاده در اپتوالکترونیک، مناسب‌تر از حالت اسفالریت آن است [۱۰]، همچنین از سرامیک ورتزیت روی، جهت بهبود کارایی ابزار لومینسنس استفاده می‌شود. طیف لومینسنس نانولوله‌های تک بلور روی سولفید، گسیل نور آبی ضعیفی در ۴۳۹ نانومتر و گسیل سبز قوی در ۵۳۸ نانومتر دارد [۱۱ و ۱۲]؛ علاوه از روی سولفید آلاییده به نقره جهت تشخیص نوترون‌های سریع در نوترون‌های حرارتی استفاده می‌شود [۱۳] و در ۴۵۰ نانومتر بیشینه‌ی طیف گسیلی لومینسنس را دارد. نانو ساختارهای روی سولفید، با فرایند ترموشیمیایی و میکرومولسیون‌های روغن در آب، از طریق تبخیر حرارتی در حضور طلا یا هیدروژن، با واکنش شیمیایی و استفاده از قالب روی اکسید، ساخته می‌شوند [۱۴]. فیلم‌های نازک، تولید هیدروژن، دیودهای نور آبی و فرابنفش [۱۵]، نمایشگرهای الکترو لومینسنس، سلول‌های خورشیدی [۱۶]، سلول‌های سوختی، لیزر [۱۷]، حسگر [۱۸]، فوتوکاتالیست (کاتالیزورهایی که در حضور نور فعال می‌شوند) [۱۹ و ۲۰]، به عنوان یک سلول درخشان، برای تشخیص ذرات آلفا در رنگدانه‌های درخشان، تولید عقربه‌های ساعت یا موارد دیگری که در تاریکی می‌درخشند، از دیگر کاربردهای روی سولفید است [۲۱-۲۵].

با افزودن کروم به عنوان ناخالصی در ساختار روی سولفید می‌توان بستر مناسبی برای بهبود و ساخت ابزارهای صنعتی مانند سلول‌های خورشیدی با بازده بیشتر [۲۶]، نمایشگرهای صفحه تخت، فوتوکاتالیست‌ها و دیودهای نوری فرابنفش و... فراهم آورد [۲۷].

۲- محاسبات

از آنجایی که در بررسی ویژگی فیزیکی سامانه‌های الکترونی رفتار الکترون‌های والانس نقش مهمی دارد؛ برای انجام محاسبات بلوری، لازم است تابع موج الکترون‌های والانس را بر پایه‌ی

نظریه‌ی تابعی چگالی با دسته معادلات کوهن شم حل کنیم. در این بررسی، معادلات کوهن شم برای ترکیب روی سولفید با استفاده از روش امواج تخت بهبود یافته خطی حل شده است، در این روش پتانسیل وارد بر الکترون در کلی ترین حالت در نظر گرفته می‌شود و در ناحیه‌ی بین جایگاهی و درون کره ی مافین تین بسط داده می‌شود. روش شبه پتانسیل به منظور توصیف ویژگی‌های ساختار، کاهش حجم محاسبات، شبیه‌سازی برهم‌کنش‌های الکترون-یون و یون-یون بکار می‌رود؛ در این بررسی، تابع PBE-GGA برای تقریب زدن پتانسیل تبدلی-همبستگی بهره گرفته شده تا معادلات بطور خودسازگار حل شود و چگالی حالت پایه و انرژی کل از سامانه برهم‌کنشی بدست آید. این تقریب برای سامانه‌هایی با تغییرات چگالی زیاد مناسب است و از آنجایی که ناهمگنی چگالی را در نظر می‌گیرد برای ساختار بلوری بکار می‌رود.

در یک شبکه هگزاگونال روی سولفید، یک اتم روی با سه اتم گوگرد مجاور خود پیوند برقرار می‌کند. با حرکت در راستای Z و افزایش پارامتر C شبکه، با کاهش برهم‌کنش بین اتم‌ها در بالک مواجه خواهیم شد و ساختار رفته رفته به یک نانوصفحه مسطح تبدیل می‌شود، در این نانوصفحه اتم‌های روی و گوگرد با هیبریداسیون قوی Sp^3 در یک صفحه شبه‌گرافنی قرار می‌گیرند [۲۸]. نانو ساختار روی سولفید آلاییده به کروم به روش حلال حرارتی با واکنش اکسیدروی و گوگرد، در حضور و در ترکیب با دی‌اتیل آمین به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۸۰ درجه سانتیگراد تولید می‌شود [۲۹].

در این بررسی، محاسبات با همگرایی تابع موج و انرژی قطع سلول واحد دو اتمی آغاز شده است، پس از آن با بهینه‌کردن موقعیت دو اتم و با بسط دادن آن‌ها، جایگاه ۳۲ اتم (۱۶ اتم روی و ۱۶ اتم گوگرد) مشخص می‌شود، سپس جایگاه اتم‌ها و ثابت‌های شبکه، بهینه شده که در نهایت منجر به ساخت نانوصفحه خواهد شد. ثابت‌های شبکه در سوپرسل $a=b=3/779$ و $C=15$ آنگستروم در نظر گرفته شده است. در ادامه، ویژگی الکترونیکی روی سولفید، با استفاده از نرم‌افزار شبیه‌سازی کوانتوم اسپرسو [۳۰] در چارچوب نظریه تابعی چگالی [۳۱ و ۳۲] با بهره گرفتن از تقریب PBE-GGA و روش شبه پتانسیل امواج تخت

جدول ۲: انرژی چسبندگی و انرژی تشکیل

عنوان انرژی	مقدار انرژی (الکترون ولت)
چسبندگی نانوصفحه خالص	۲۹/۵۶۵
چسبندگی نانوصفحه آلییده	۵۱/۶۸۸
تشکیل	- ۱۴۱/۹۶

۴- ویژگی الکترونیکی

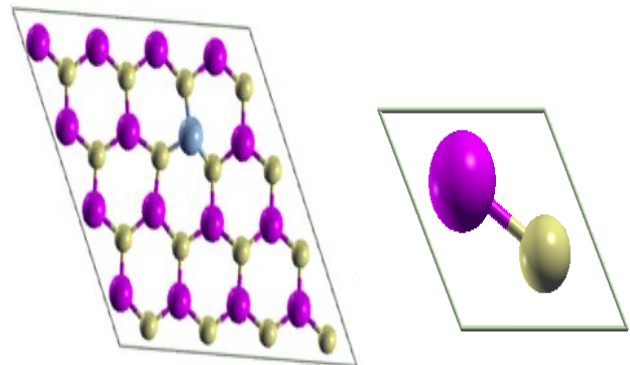
در ساختار مسطح روی سولفید، با توجه به تقارن ساختاری و همپوشانی اوربیتال S با اوربیتال p می‌توان نتیجه گرفت که اوربیتال‌های هیبریدی Sp^3 شکل گرفته است، که گستردگی این اوربیتال‌ها در یک محدوده انرژی یکسان، این واقعیت را تایید می‌کند؛ در واقع پیوند اوربیتالی Sp^2-p اوربیتالی کلی است که همپوشانی مدار هیبریدی Sp^2 اتم‌های روی و گوگرد را، با مدار P_z اتم‌های گوگرد در ساختارهای شبه‌گرافنی روی سولفید نشان می‌دهد.

با توجه به سطح انرژی اوربیتال P_z واقع در اطراف سطح فرمی، این اوربیتال نقش عمده‌ای در ویژگی نانو ساختار می‌گذارد. اوربیتال‌های غیرپیوندی Sp^2-p با سطوح انرژی یکسان در بالای سطح فرمی قرار دارند، که لبه‌ی نوار رسانش را تشکیل می‌دهند. این اوربیتال‌ها در گستره‌ی وسیعی از طیف‌های انرژی قرار دارند از این رو می‌توانند مقصد الکترون‌های برانگیخته باشند. از آنجایی که اوربیتال P_z اتم روی کامل خالی و در جهت عمود بر صفحه‌ی x-y قرار دارد؛ از این رو، می‌تواند پیوند ضعیفی با اوربیتال P_z اتم گوگرد برقرار کند. این برهم‌کنش با تبادل اندکی بار بین این دو اوربیتال همراه است [۴۰].

چگالی حالت‌های ساختار خالص و آلییده در شکل ۲-a و ۲-b دیده می‌شود؛ در محدوده‌ی $(-۲/۵)$ نمودار چگالی حالت خالص، هیچ حالتی وجود ندارد، که نشان می‌دهد این محدوده مربوط به گاف انرژی است؛ که با گاف انرژی محاسبه شده در سایر مطالعات تئوری [۴۱ و ۴۲] مطابقت می‌کند. بیشینه‌ای که در ۶- الکترون ولت دیده می‌شود، مربوط به گذار بین اوربیتال ۳d روی و

بررسی شده [۳۳ و ۳۴] و شبه‌پتانسیل فوق‌نرم بر پایه‌ی تقریب شیب تعمیم‌یافته بکار رفته است.

در شکل ۱، سلول واحد و نانوصفحه آلییده به کروم روی سولفید نشان داده شده است.



شکل ۱: از راست به چپ، سلول واحد، نانوصفحه آلییده به کروم روی سولفید

۳- ویژگی ساختاری

در جدول ۱، طول پیوند، زاویه پیوند و ثابت شبکه نانوصفحه‌ی روی سولفید، پیش و پس از بهینه‌سازی بررسی شده است، مقادیر بدست آمده با سایر مقالات تئوری [۳۵ و ۳۶] و گزارشات تجربی [۳۷] مطابقت خوبی دارند. پس از جایگزینی کروم در نانوصفحه، طول پیوند بین $(۲/۱۷-۲/۲۶)$ آنگستروم و زاویه‌ها در محدوده‌ی $(۹۸/۵-۱۲۱/۹)$ درجه متغییر هستند.

جدول ۱: ساختار روی سولفید پیش و پس از بهینه‌سازی

ساختار	قبل از بهینه‌سازی	بعد از بهینه‌سازی
طول پیوند (Å)	۲/۴۸	۲/۲۱
زاویه (درجه)	۱۲۰	۱۱۹/۹۹
$a=b$ (Å)	۳/۷۷۹	۳/۸۸۹

تعریف می‌شود و به سطح فرمی و پتانسیل نسبی اتم‌ها بستگی دارد [۳۸]. انرژی چسبندگی نیز، انرژی لازم برای شکستن تمام پیوندهای مرتبط با یکی از مولکول‌های تشکیل دهنده ماده تعریف می‌شوند [۳۹].

گاف انرژی حدود ۱/۵ الکترون‌ولت، حاکی از آن است که، افزودن کروم منجر به کاهش گاف انرژی و در نتیجه ایجاد ویژگی نیم-فلزی در نانوصفحه‌ی روی سولفید می‌شود.

سایر گزارشات تجربی [۲۹] انجام شده نیز، ظهور ویژگی جدید را تایید می‌کند؛ در واقع جایگذاری ناخالصی، باعث جابجایی الکترون‌ها از نوار رسانش به سطح فرمی و تغییر گاف انرژی شده است. در نتیجه، در اطراف سطح فرمی تعداد الکترون‌ها افزایش یافته است که مربوط به اوربیتال‌های ۴s و ۳d اتم کروم است.

۵- ویژگی نوری

۵-۱- تابع دی‌الکتریک

تابع دی‌الکتریک، رفتار خطی یک سامانه را تحت تابش الکترومغناطیسی توضیح می‌دهد؛ این تابع، مربوط به برهمکنش‌های مستقیم فوتون-الکترون است و دارای دو سهم گذار درون نوری و بین نوری است. بررسی و شناخت تابع دی‌الکتریک عاملی مهم در شناخت ویژگی نوری ماده است؛ این تابع از دو بخش حقیقی و موهومی، تشکیل شده است:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1 + i\epsilon_2 \quad (3)$$

بخش موهومی تابع، مشخصه‌های جذب را نشان می‌دهد و بیانگر جذب فوتون در یک ترکیب مرتبط است و طبق تعریف احتمال گذار، با محاسبه‌ی ساختار الکترونی، چگالی حالت‌ها و عناصر ماتریسی نوری سامانه بدست می‌آید؛ همچنین بخش حقیقی از روابط کرامرز و بخش موهومی تابع نتیجه می‌شود [۴۱ و ۴۳]:

$$Re\epsilon(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} p \int_0^{\infty} \frac{\omega' Im\epsilon(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (4)$$

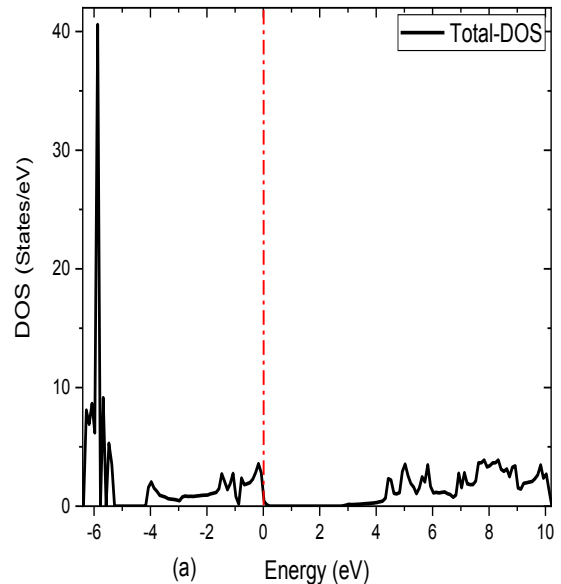
بخش موهومی تابع براساس روش تقریبی تصادفی (RPA) محاسبه می‌شود:

$$Im\epsilon(\omega) = \frac{8}{2\pi\omega^2} \sum_{nn'} \int |P'_{nn}(k)|^2 \frac{ds_k}{v_{\omega_{nn'}}(k)} \quad (5)$$

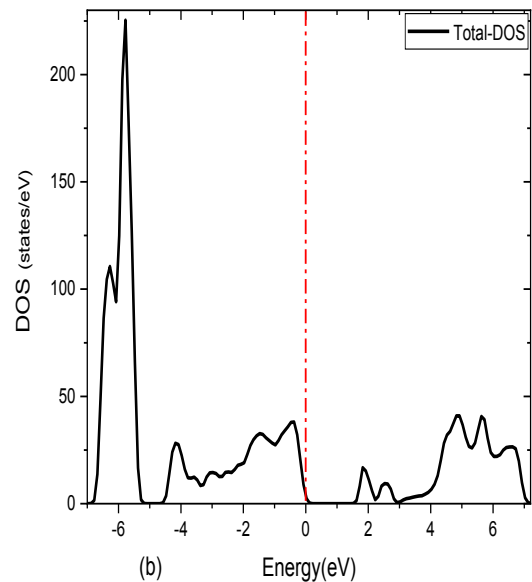
معادله‌ی بالا سهم گذار بین‌نوری را نشان می‌دهد، در این معادله، $P_{nn}(k)$ عناصر ماتریس دو قطبی بین حالت‌های اولیه و نهایی، S_k سطح مقطع انرژی و $\omega_{nn'}$ اختلاف انرژی بین دو حالت است.

قسمت حقیقی تابع دی‌الکتریک هر دو ساختار، در شکل ۳ رسم شده است، تابع دی‌الکتریک حقیقی در انرژی‌های پایین معمولاً

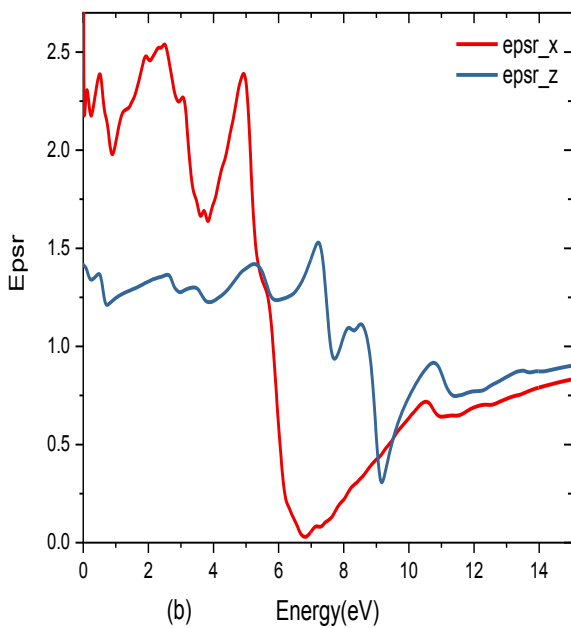
۳p گوگرد است؛ همچنین، از ۰ تا ۴- الکترون‌ولت، تعدادی پیک وجود دارد که مربوط به اوربیتال‌های ۳p گوگرد و ۴s روی است. شکل ۲-b، چگالی حالت‌های نانوصفحه‌ی آلاییده به کروم را نشان می‌دهد.



شکل ۲-a: چگالی حالت‌های نانوصفحه خالص روی سولفید



شکل ۲-b: چگالی حالت‌های نانوصفحه آلاییده روی سولفید

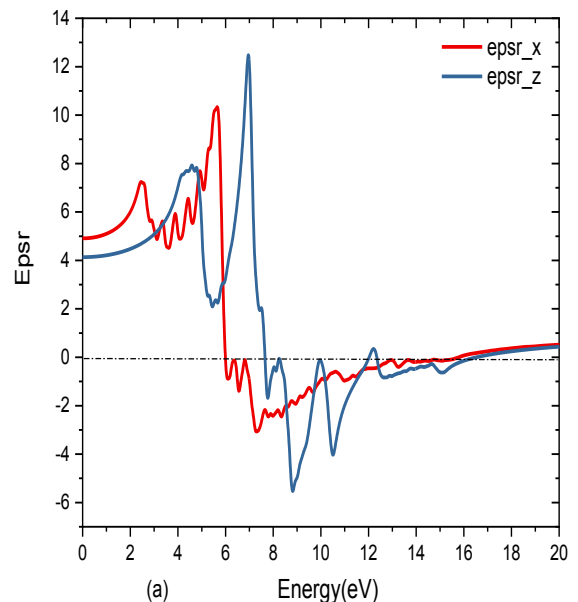


شکل ۳-ب: بخش حقیقی تابع دی‌الکتریک نانوصفحه آلاییده به کروم

همانگونه که از شکل ۴-ا برمی‌آید، بخش موهومی تابع دی‌الکتریک در راستای X در حدود ۶ الکترون‌ولت و در راستای Z در ۷/۲ الکترون‌ولت بیشترین مقدار را دارد، که نشان می‌دهد در این نقاط بیشترین جذب امواج الکترومغناطیسی انجام می‌شود. پیک‌های موجود بیانگر گذارهای نوری است و دو پیک اصلی گذار بین نواری سطوح اشغال شده و اشغال نشده را نشان می‌دهند و تابع در هر دو راستا بسیار متغیر است. اولین نقطه‌ی بحرانی که به لبه‌ی جذب اساسی معروف است، در حالت خالص در ۲/۵۲۵ الکترون‌ولت اتفاق می‌افتد که نشان‌دهنده‌ی گاف انرژی است.

برابر صفر و بیانگر ضریب شکست استاتیک نانوصفحه است، لیکن در این ترکیب در هردو راستای X و Z چنین نیست. تابع تا ۱۳ الکترون‌ولت شدیداً متغیر است که می‌تواند دلیلی بر رفتار ناهمسانگردی روی سولفید است. همچنین، از آنجایی که تابع حقیقی ساختار خالص (شکل ۳-ا)، در ۶ و ۱۳ الکترون‌ولت صفر می‌شود، این بازه برای عبور امواج الکترومغناطیسی ناحیه ممنوعه بشمار می‌رود و امواج در آن منتشر نمی‌شوند، ولی در ناحیه‌ی فرابنفش جذب و اتلاف انجام می‌شود. تابع دی‌الکتریک رفتار خطی سامانه را تحت تابش الکترومغناطیسی نشان می‌دهد، در ترکیب خالص در محدوده فرابنفش تابع منفی شده در این ناحیه امواج الکترومغناطیسی منتشر نمی‌شود در ترکیب آلاییده مشاهده می‌شود که تابع در تمام نواحی مثبت است و امواج الکترومغناطیسی را از خود عبور می‌دهد در نتیجه ویژگی فلزی ترکیب با افزودن کروم افزایش یافته است.

با وارد کردن کروم (شکل ۳-ب)، مقدار تابع و ریشه‌های آن کاهش می‌یابد؛ تغییرات در راستای Z نیز، هموارتر از تغییرات در جهت X است، که این مطلب بیانگر رفتار فلزی‌تر ترکیب در راستای Z است.



شکل ۳-ا: بخش حقیقی تابع دی‌الکتریک نانوصفحه خالص

مناسب برای تولید سلول‌های خورشیدی نوین با بازده بسیار بالا و لیزرهای بسیار مطلوب فروسرخ می‌شود؛ زیرا تنها کروم اثرات میرایی غیرتابشی ندارد [۲۶]. درحالی‌که، سایر مطالعات انجام شده [۱۰] نشان می‌دهد، افزودن نقره یا ایجاد تهی‌جا در ساختار روی‌سولفید، گرچه جذب و انعکاس فوتون‌های کم انرژی را افزایش می‌دهد؛ ولی در یک انرژی خاص منجر به کاهش کارایی خواهد شد.

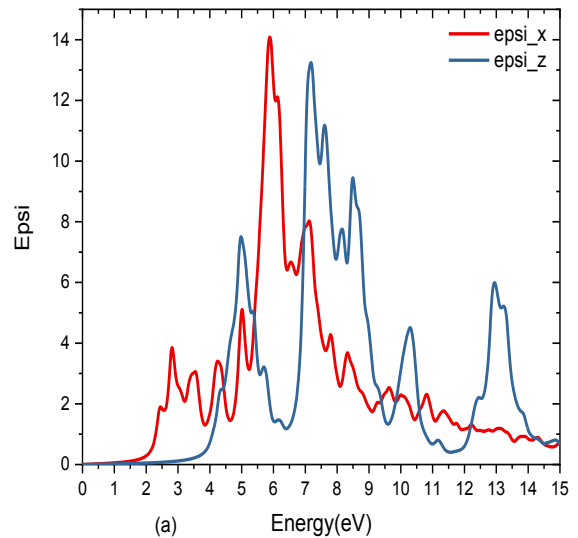
۲-۵- ضریب شکست و ضریب خاموشی

نمودارهای ضریب شکست $n_{ij}(\omega)$ و ضریب خاموشی $k_{ij}(\omega)$ در ادامه با استفاده از معادلات زیر محاسبه رسم شده اند:

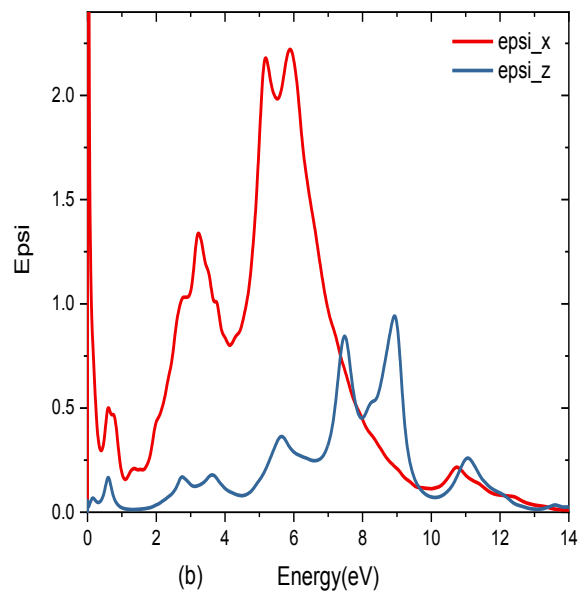
$$n_{ij}(\omega) = \sqrt{\frac{|\epsilon_{ij}(\omega)| + \text{Re} \epsilon_{ij}(\omega)}{2}} \quad (6)$$

$$k_{ij}(\omega) = \sqrt{\frac{|\epsilon_{ij}(\omega)| - \text{Re} \epsilon_{ij}(\omega)}{2}} \quad (7)$$

شکل‌های ۵-a و ۵-b، ضریب شکست ساختارهای خالص و آلیبده به کروم نانوصفحه‌ی روی‌سولفید را نشان می‌دهند؛ در انرژی صفر الکترون‌ولت ضریب شکست برای ماده خالص (شکل ۵-a) در راستای X و Z بترتیب برابر ۲/۲ و ۲/۱ است؛ این مطلب نشان می‌دهد، ضریب شکست ماده در این دو راستا تفاوت چندانی نمی‌کند که با مطالعات تجربی نیز مطابقت دارد [۴۴]. همانگونه که مشاهده می‌شود، برای هر دو ساختار خالص و ناخالص در هر دو راستا، در انرژی‌های پایین ناهمسانگردی در ضریب شکست دیده می‌شود و پس از ۹ الکترون‌ولت مقدار ضریب شکست به کمتر از یک می‌رسد که نشان‌دهنده‌ی ویژگی لومینسنس بسیار بالای این ترکیبات دارد. بعد از ۱۳ الکترون‌ولت بدون توجه به نوع ماده ضریب شکست به سمت یک عدد ثابت میل می‌کند، سامانه مثل خلأ رفتار می‌کند و تمام نور را از خود عبور می‌دهد.



شکل ۴-a: بخش موهومی تابع دی‌الکتریک نانوصفحه خالص

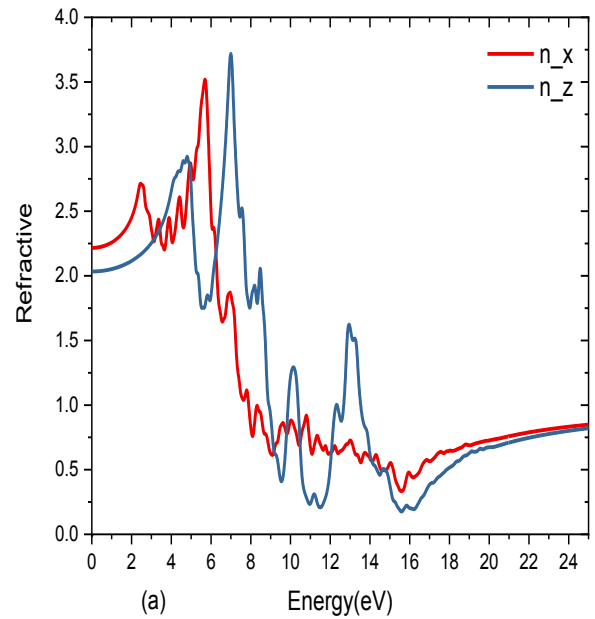


شکل ۴-b: بخش موهومی تابع دی‌الکتریک نانوصفحه آلیبده به کروم

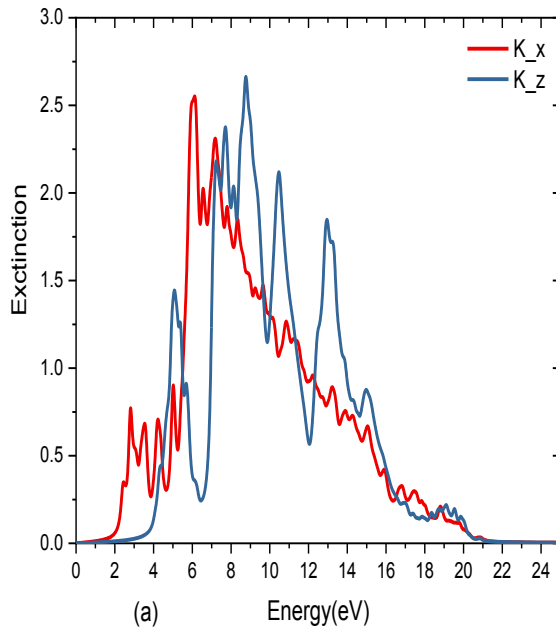
با مقایسه شکل‌ها، می‌توان نتیجه گرفت با وارد کردن کروم (شکل ۴-b)، مقدار تابع در هر دو راستا کاهش پیدا می‌کند و دو پیک کوچک نیز در ناحیه‌ی مرئی پدیدار شده است، که نشان می‌دهد کروم گزینه‌ی خوبی برای جذب نور مرئی است.

بر این اساس آستانه‌ی جذب اساسی نور فرابنفش به ناحیه‌ی مرئی شیف‌ت پیدا می‌کند. افزون بر این افزودن کروم، با ایجاد یک نوار میانی برای هر دو حالت فرومغناطیس و آنتی فرومغناطیس جذب فوتون‌های کم انرژی را افزایش می‌دهد و منجر به ترکیبی

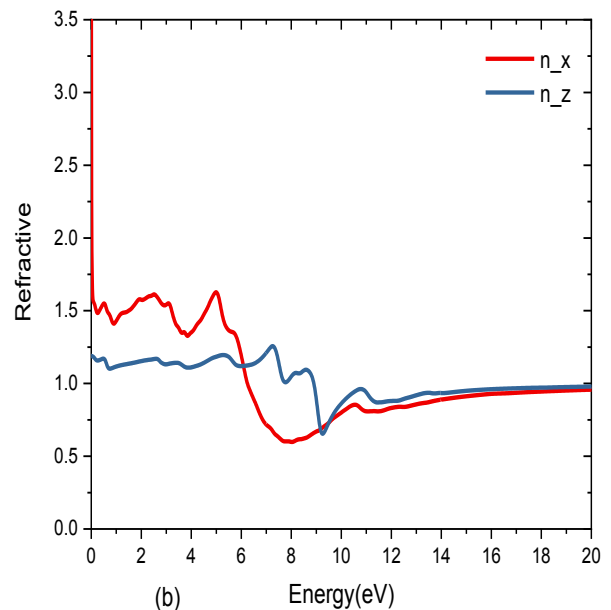
افزایش می‌یابد، لیکن در انرژی‌های کم تغییرات قابل توجهی در ضریب شکست روی سولفید دیده نمی‌شود. ضریب خاموشی برای یک ماده سنجشی از میزان جذب پرتوی الکترومغناطیسی توسط آن ماده است. در شکل های ۶-a و ۶-b ضریب خاموشی برای ترکیبات خالص و آلیاژ به کروم نانوصفحه‌ی روی سولفید نشان داده شده است. در حالت خالص بیشترین مقدار جذب در راستای X و Z بترتیب در ۶/۱ الکترون‌ولت و ۸/۸ الکترون‌ولت قرار دارند. این مقادیر برای ترکیب آلیاژ به کروم در راستای X و Z در ۶ الکترون‌ولت بترتیب، ۰/۹۲ و ۰/۶۹ است، از مقایسه دو نمودار در می‌یابیم که با افزودن کروم در گستره‌ی نور مرئی پیک‌های جدیدی ظاهر شده و مقدار ضریب خاموشی در هر دو راستا کاهش یافته است.



شکل ۵-a: ضریب شکست نانوصفحه خالص

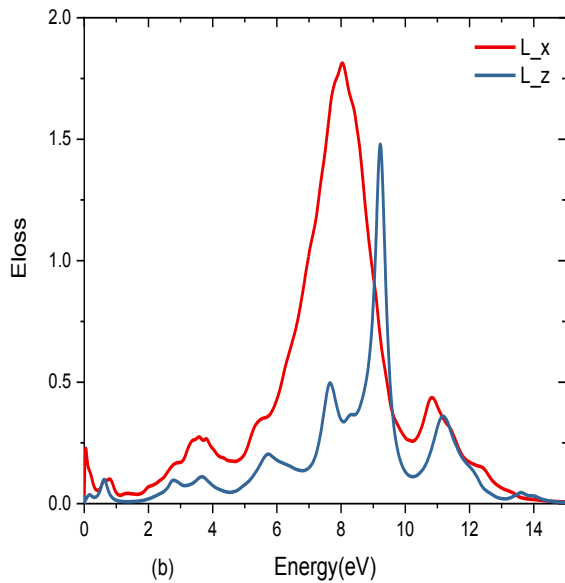


شکل ۶-a: ضریب خاموشی نانوصفحه خالص



شکل ۵-b: ضریب شکست نانوصفحه آلیاژ به کروم

ترکیب آلیاژ به کروم در انرژی‌های پایین، در راستای X دارای ضریب شکست بالایی است، از این رو می‌توان آن را در شمار مواد با ضریب شکست بالا، مانند روی اکسید دانست که منجر به کارایی آن در میدان‌ها، فیلترها و ابزارهای نوری می‌شود؛ در حالیکه، بررسی سایر مقالات [۴۵] نشان می‌دهد، با افزودن هیدروژن به نانوصفحه‌ی روی سولفید ضریب شکست

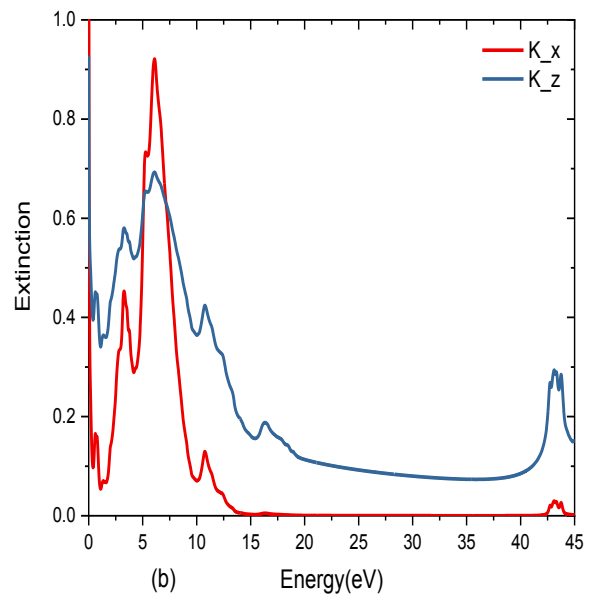


شکل ۷-ب: تابع اتلاف انرژی نانوصفحه آلیبده به کروم

تابع اتلاف انرژی مربوط به نانوصفحه‌ی خالص و آلیبده ۷-ب رسم شده است. بالاترین ۷-ب و α روی سولفید در شکل‌های پیک در هر نمودار، بیانگر ویژگی تشدید پلاسمونی است که در آن فرکانس پلاسمونی معین است. همچنین از آنجایی که در ترکیب ناخالص پیک‌های کوچکی در ناحیه‌ی مرئی ظاهر شده، می‌توان نتیجه گرفت که وارد کردن کروم باعث جابجایی پیک‌های پلاسمونی به انرژی‌های کمتر و کاهش مقدار تابع شده است.

۵-۴- بازتابندگی نوری

نمودارهای ۸-ا و ۸-ب ضریب بازتاب نانوصفحه‌های خالص و آلیبده به کروم روی سولفید را نشان می‌دهند. همانطور که در نمودار خالص دیده می‌شود، بیشترین پیک‌ها در هر دو راستا در گستره‌ی فرابنفش و از ۴ تا ۱۶ الکترون‌ولت قرار دارند. با افزودن کروم مقدار ضریب بازتاب در راستای X پس از ۱۳ الکترون‌ولت، به صفر می‌رسد (شکل ۸-ب)، که بیانگر افزایش عبور نور در فلز است، در واقع با افزایش انرژی فوتون‌های برخوردی، بازتاب کاهش می‌یابد؛ در نتیجه جذب و عبور امواج الکترومغناطیسی افزایش می‌یابد، درحالی‌که در راستای Z ضریب بازتاب با افزایش همراه است که نشان می‌دهد افزودن کروم منجر به افزایش ضریب بازتاب، در نتیجه افزایش ویژگی فلزی در ماده است.

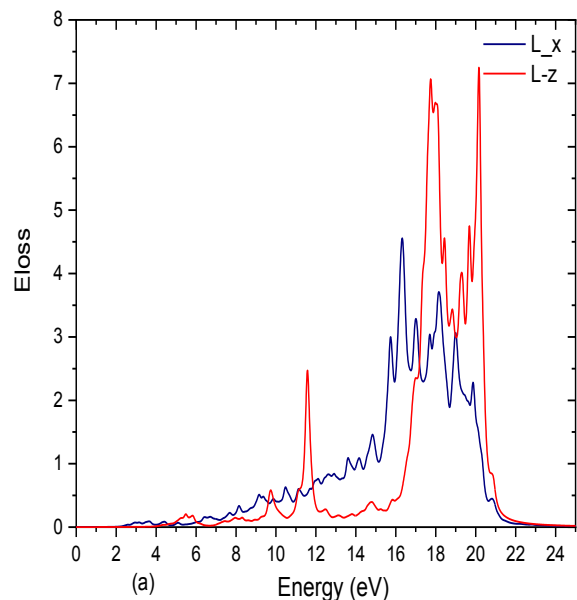


شکل ۶-ب: ضریب خاموشی نانوصفحه آلیبده به کروم

۵-۳- تابع اتلاف انرژی

تابع اتلاف انرژی، مهمترین عامل در توضیح کاهش انرژی الکترون در ماده است و با فرمول زیر بیان می‌شود:

$$L_{ij}(\omega) = -Im \left(\frac{1}{\epsilon_{ij}(\omega)} \right) = \frac{Im \epsilon_{ij}}{(Re \epsilon_{ij})^2 + (Im \epsilon_{ij})^2} \quad (8)$$

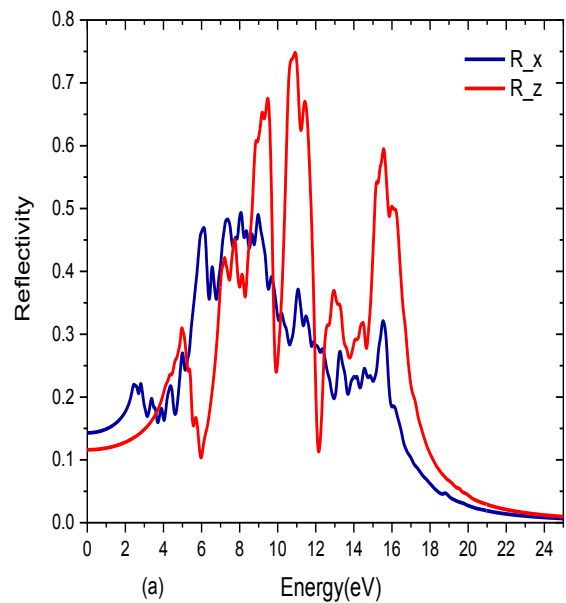


شکل ۷-ا: تابع اتلاف انرژی نانوصفحه خالص

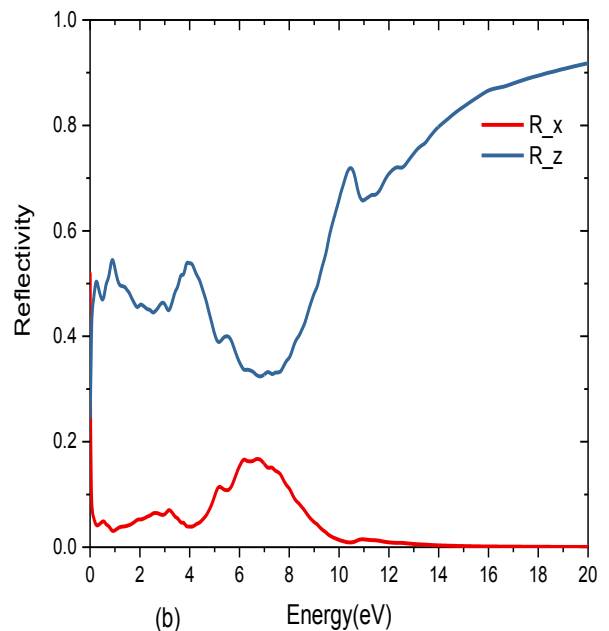
بدست آمد؛ افزودن اتم کروم به عنوان ناخالصی، منجر به کاهش گاف انرژی نانوصفحه به $1/5$ الکترون ولت و پیدایش ویژگی نیم‌فلزی می‌شود، همچنین، باعث کاهش مقدار تابع دی الکتریک و ضریب خاموشی شده و پیک‌هایی در ناحیه مرئی برای هر دو نمودار ظاهر می‌شود؛ مقدار تابع اتلاف نیز در ترکیب آلاینده به کروم کاهش می‌یابد و باعث جابجایی پیک‌های پلاسمونی به انرژی‌های کمتر می‌شود، افزون بر این با افزودن کروم ضریب شکست در انرژی‌های پایین افزایش می‌یابد، طوریکه می‌توان آن را جز مواد با ضریب شکست بالا دانست. افزایش ضریب بازتابندگی نیز نشان از فلزی‌تر شدن ویژگی ترکیب ناخالص دارد؛ افزایش ویژگی فلزی و بهبود ویژگی نوری، در مقایسه با ناخالصی‌هایی مانند هیدروژن، نقره و تهمی جایی که با محدودیت‌هایی روبرو بودند، بستر مناسبی جهت بهبود و ساخت ابزارهای صنعتی فراهم آورد.

مراجع

- [1] J. X. Ding, J. A. Zapien, W. W. Chen, Y. Lifshitz, S. T. Lee, "Lasing in nanowires grown on anodic aluminum oxide templates," *Applied physics letters*, 85, 2361-2363, 2004.
- [2] H.C. Ong, R.P.H. Chang, "Optical constants of wurtzite ZnS thin films determined by spectroscopic ellipsometry," *Applied physics letters*, 79, 3612-3614, 2001.
- [3] L. A. Xue, R. Raj, "Deformation-induced phase transformation in zinc sulphide," *Materials science letters*, 9, 818-819, 1990.
- [4] S.U. Rehmana, M. Hafeez, W. Uddin, S.A. Khan, Q. Lu, L. Wei, M. Saeed, M. Sohail, A.S. Saleemi, S. Kumar, L. Zhu, "Orientation dependent electronic and optical properties of ZnS nanowires and ZnS—Si core shell nanowires," *Applied surface science*, 486, 539–545, 2019.



شکل ۸-ا: ضریب بازتاب نانوصفحه خالص



شکل ۸-ب: ضریب بازتاب نانوصفحه آلاینده به کروم

۶- نتیجه‌گیری

در این مقاله با استفاده از نظریه‌ی تابعی چگالی و بکارگیری تقریب PBE_GGA و بسته‌ی نرم‌افزاری کوانتوم اسپرسو، ویژگی الکترونیکی و نوری نانوصفحه‌ی روی سولفید در حالت خالص و آلاینده‌ی به کروم را بررسی کرده‌ایم؛ روی سولفید یک نیمه‌رسانا با گاف انرژی مستقیم و مقدار $2/525$ الکترون‌ولت

- [13] P.G. Koontz, G.R. Keepin, J. E. Ashley, "ZnS(Ag) phosphor mixtures for neutron scintillation counting," *Review scientific instruments*, 26, 352-356, 1955.
- [14] J. Xu, Y. Li, "Formation of zinc sulfide nanorods and nanoparticles in ternary W/O microemulsions," *Colloid and interface science*, 259, 275-281, 2003.
- [15] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S. J. Cho, H. Morkoc, "A comprehensive review of ZnO materials and devices," *Applied physics letters*, 98, 041301, 2005.
- [16] H. Absike, H. Labrim, B. Hartiti, K. Douhou, H. Ez-Zahraouy, "Ab initio calculations on electronic, optical and thermoelectric properties of (Si, Pb) (co)-doped ZnS for solar cell device applications," *Physics and chemistry of solids*, 132, 10-17, 2019.
- [17] T. Yamamoto, S. Kishimoto, S. Iida, "Control of valence states for ZnS by triple-codoping method," *Condensed matter*, 308-310, 916-919, 200
- [18] C.N. Xu, T. Watanabe, M. Akiyama, X. G. Zheng, "Artificial skin to sense mechanical stress by visible light emission," *Applied physics letters*, 74, 1236-1238, 1999.
- [19] T. A. Kennedy, E. R. Glaser, P. B. Klein, R. N. Bhargava, "Symmetry and electronic structure of the Mn impurity in ZnS nanocrystals," *Physical review B*, 52, 14356-14359, 1995.
- [20] Q. Liu, H. Zhao, X. Wang, J. Huo, L. Li, P. Gao, P. Qian, Y. Su, N. Chen, "Theoretical investigation of $Ag_n@(ZnS)_{42}(n=6-16)$ using first
- [5] K. Liu, M. Sakurai, M. Aono, "ZnO-based ultraviolet photodetectors," *Sensors*, 10, 8604-8634, 2010.
- [6] Y. Hou, Z. Mei, X. Du, "Semiconductor ultraviolet photodetectors based on ZnO and $Mg_xZn_{1-x}O$," *Physics D: applied Physics*, 47, 283001, 1-25, 2014.
- [7] A. Janotti, C.G. Van de Walle, "Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor," *Reports on progress in physics*, 72, 126501(1-29), 2009.
- [8] M. Hong, M.G. Hong, W. W. Jun, G.X. Xi, M. H. Liang, "Size-dependent optical properties and carriers dynamics in CdSe/ZnS quantum dots," *Chinese physics B*, 17, 1280-12286, 2008.
- [9] D.A. Reddy, D.H. Kim, S. J. Rhee, B. W. Lee, C. Liu, "Tunable blue-green emitting wurtzite ZnS:Mg nanosheet-assembled hierarchical spheres for near-UV white LEDs," *Nanoscale research letters*, 9, 1-8, 2014.
- [10] D.Y. Jiang, Z. Zhang, R. X. Liang, Z.H. Zhang, Y. Li, Q. Zhao, X. P. Ouyang, "Electronic structure and optical properties of the scintillation material wurtzite ZnS(Ag)," *Nuclear science and techniques*, 32, 1-7, 2017.
- [11] L. W. Yin, Y. Bando, J. H. Zhan, M. S. Li, D. Golberg, "Self-assembled highly faceted wurtzite-type ZnS single-crystalline nanotubes with hexagonal cross-sections," *Advanced materials*, 17, 1972-1977, 2005.
- [12] S. Rodríguez, C. Zandalazini, J. Navarro, K. T. Vadiraj, E. A. Albanesi, "First principles calculations and experimental study of the optical properties of Ni-doped ZnS," *Materials research express*, 7, 016303, 1-9, 2019.

nanotubes,” Computational materials science, 101, 1-7, 2015.

[28] H. Nejatipour, M. Dadsetani, “Electronic structures of ZnX (X = O and S) nanosheets from first-principles energy loss near edge structure studies,” Electron spectroscopy and related phenomena, 203, 14-24, 2015.

[29] Z. Zhang, J. Li, J. Jian, R. Wu, Y. Sun, S. Wang, Y. Ren, J. Li, “Preparation of Cr-doped ZnS nanosheets with room temperature ferromagnetism via a solvothermal route,” Crystal growth, 372, 39-42, 2013.

[30] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. D. Corso, S. D. Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R. M. Wentzcovitch, “Quantum ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials,” Condensed matter, 21, 395502, 2009.

[31] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.B. Trickey, “Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems,” Computer physics communications, 59, 399–415, 1990

[32] K. Schwarz, P. Blaha, “Solid state calculations using WIEN2k,” Computational material science, 28, 259-273, 2003.

[33] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, “Generalized Gradient Approximation Made

principles: Structural, electronic and optical properties,” Progress in natural science: materials international, 1002-0071, 1-8, 2019.

[21] J.S. Mccloy, M. Bliss, B. miller, Z. Wang, S.Stave, “Scintillation and luminescence in transparent colorless single and polycrystalline bulk ceramic ZnS,” Luminescence, 157, 416-423, 2015.

[22] M. Ardid, J. L. Ferrero, A. Herrero, “Study of the background on a ZnS(Ag) alpha counter with a plastic veto detector,” Nuclear instruments and methods in physics research section A, 557, 510-515, 2006.

[23] Y. Morishita, S. Yamamoto, K. Izaki, J. H. Kaneko, K. Toui, Y. Tsubota, M. Higuchi, “Performance comparison of scintillators for alpha particle detectors,” Nuclear instruments and methods in physics research section A, 764, 383-386, 2014.

[24] H. Philipsborn, “Large-area low-level gross alpha ZnS scintillation counting,” Applied radiation and isotopes, 67, 797-799, 2009.

[25] L. Pujol, J. A. Suarez-Navarro, M. Montero, “A method for the selection of the optimum counting conditions in a ZnS(Ag) scintillation detector,” Applied radiation and isotopes, 52, 891-897, 2000.

[26] C. Tablero, “Electronic and magnetic properties of ZnS doped with Cr,” Physical review B, 74, 195203, 2006.

[27] Y. Huang, Z. Zhang, F. Ma, P. K. chu, C. Dong, X. Wei, “First-principles calculation of the band structure, electronic states, and optical properties of Cr-doped ZnS double-wall

principles calculations,” *Physics letters A*, 381, 663-670, 2017.

[41] H. Lashgari, A. Boochani, A. Shekaari, S. Solaymani, E. Sartipi, R. TaghaviMendi, “Electronic and optical properties of 2D graphene-like ZnS: DFT calculations,” *Applied surface Science*, 369, 76-81, 2016.

[42] D. P. Rai, S. Kaur, S. Srivastava, “Band gap modulation of mono and bi-layer hexagonal ZnS under transverse electric field and bi-axial strain: A first principles study,” *Physics B: Condensed matter*, 531, 90-94, 2018.

[43] S. Ghosal, H. Luitel, S. K. Mandal, D. Sanyal, D. Jana, “Half metallic ferromagnetic and optical properties of ruthenium-doped zincblende ZnS: A first principles study,” *Physics and chemistry of solids*, 136, 109175, 1-8, 2019.

[44] H. S. Kwok, X. W. Sun, D. H. Kim, “Pulsed laser deposited crystalline ultrathin indium tin oxide films and their conduction mechanisms,” *Thin Solid Films*, 335, 299-302, 1998.

[45] A. Akhtar, A. Boochani, S. M. Elahi, M. Amiri, M. Molamohammadi, “Reflectivity and refractivity index enhancement in H doped ZnS graphene sheet: A first-principles study,” *Optik*, 144, 446-458, 2017.

Simpl,” *Physical review letters*, 77, 3865-3868, 1996.

[34] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, “Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces,” *Physical review letters*, 100, 136406, 2008.

[35] Q. Peng, L. Han, X. Wen, S. Liu, Z. Chen, J. Lian, S. De, “Mechanical properties and stabilities of g-ZnS monolayers,” *Rsc advances*, 48, 11240-11247, 2015.

[36] X. Zhang, M. Zhao, S. Yan, T. He, W. Li, X. Lin, Z. Xi, Z. Wang, X. Liu, Y. Xia, “First-principles study of ZnS nanostructures: nanotubes, nanowires and nanosheets,” *Nanotechnology*, 19, 305708, 2008.

[37] A. K. Kole, P. Kumbhakar, “Cubic-to-hexagonal phase transition and optical properties of chemically synthesized ZnS nanocrystals,” *Results in physics*, 2, 150-155, 2012.

[38] S. B. Zhang, J. E. Northrup, “Chemical potential dependence of defect formation energies in GaAs: Application to Ga self-diffusion,” *Physical review letters*, 67, 17-21, 1991.

[39] A. Boochani, A. Akhtar, M. Amiri, C. Luna, D. Prakash Rai, S. Bashiri, M. Molamohammadi, S. M. Elahi, “Effects of hydrogen and nitrogen impurities on electronic, structural and optical properties of 2D ZnS graphene based,” *Materials science*, 52, 10393-10405, 2017.

[40] M. Safari, Z. Izadi, J. Jalilian, I. Ahmad, S. Jalali-Asadabadi, “Metal mono-chalcogenides ZnX and CdX (X= S, Se and Te) monolayers: Chemical bond and optical interband transitions by first



Effect of doping Chromium on Electronic and optical properties of ZnS nanosheet

M. Jafari*, K. Alvani

Department of Physics, K. N. Toosi University of Technology, Tehran

Abstract: Electronic and optical properties of the pure and Cr-doped ZnS nanosheets have been studied via adopting a plane-wave pseudopotential approach at the DFT-PBE level of theory. It is found that adding Cr atoms as the impurity decreases the band gap down to 1.5 eV and gives rise to half-metallic characteristics. Moreover, values of the dielectric function and the extinction coefficient of the doped monolayer decrease compared to the pure one, leading to some peaks in the visible range. The loss function also takes lower values due to doping and makes the plasmon peaks shift to lower energy range. However, the refractive index has an increasing trend at low energies so that the doped nanosheet could be considered as a high-refractive index material. Increase in the reflective coefficient also indicates the higher metallic feature of the doped monolayer compared to the pure one. Furthermore, the optical reflective and the extinction coefficients vanish for values larger than 13 and 21 eV, respectively. Our results could be of great importance for improving the performance of electronic and optical devices.

Keywords: ZnS nanosheet, Cr-doped, optical properties, density functional theory