

Prediction and study of structural and electro-optical properties of two-dimensional sulfur germanium diphosphide nanostructure by Density Functional Theory

Hamidreza Alborznia^{*1}, Shirin Amirian², Seyed Taghi Mohammadi¹

¹Department of Physics, Center of Basic Science, Khatam ol-Anbia (PBU) University, Tehran, Iran

²Department of Physics, Kermanshah Branch, Islamic Azad University, Kermanshah, Iran

Received: 27.04.2021 Final revised: 08.09.2021 Accepted: 23.11.2021

 [0.22055/JRMBS.2021.17265](https://doi.org/10.22055/JRMBS.2021.17265)

Abstract

In this paper, a new two-dimensional nanostructure called germanium sulfur diphosphide (GeP_2S) structure, in the framework of the Density Functional Theory (DFT) has been predicted. In addition to studying the static and dynamic stability; structural properties of this two-dimensional nanostructure have also been compared with similar previous structures. The research findings indicate the acceptable stability of the proposed monolayer. The electronic aspects of this monolayer in the optimal state have been investigated and presented by two methods of hybrid function approximation (HSE06) and generalized gradient approximation method (GGA-PBE). The study of electron properties of this proposed monolayer introduces it as an indirect semiconductor with an energy gap of 1.367 eV by the HSE06 approximation and 0.688 eV by PBE-GGA approximation method. Study of optical properties of this proposed nanostructure indicate the agreement of optical band gap with the electronic band gap of this two-dimensional monolayer, especially in the HSE06 approximation method. Based on the findings of this study, due to the relatively high absorption rate and very low reflectivity in the visible spectrum in the energy range of 1 to 5 eV, if this proposed nanostructure is synthesized can be considered suitable for optical applications, especially in solar energy devices.

Keywords: Density Functional Theory, Germanium sulfur diphosphide (GeP_2S) monolayer, two-dimensional nanostructure, Electrical properties, Optical properties

* Corresponding Author: alborznia_ham@yahoo.com

پیش‌یابی و بررسی خواص ساختاری و الکترونی نانو ساختار دوبعدی

سولفور دی فسفید ژرمانیوم به‌روش نظریه تابعی چگالی

حمیدرضا البرزنیان^{1*}، شیرین امیریان²، سید تقی محمدی¹¹گروه فیزیک، مرکز علوم پایه، دانشگاه پدافند هوایی خاتم‌الانبیاء (ص)، تهران، ایران²گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرمانشاه، کرمانشاه، ایران

دریافت: 1400/02/07 ویرایش نهایی: 1400/06/17 پذیرش: 1400/09/02

doi: [10.22055/JRMBS.2021.17265](https://doi.org/10.22055/JRMBS.2021.17265)

چکیده

در این مقاله، نانو ساختار دوبعدی جدیدی به نام سولفور دی فسفید ژرمانیوم (GeP₂S) مبتنی بر نظریه تابعی چگالی پیش‌یابی شده است. علاوه بر بررسی پایداری استاتیکی و دینامیکی، خواص ساختاری این تک لایه دوبعدی نیز با ساختارهای مشابه پیشین مقایسه گردیده است. یافته‌های تحقیق مبین پایداری قابل قبول تک لایه پیشنهادی نسبت به ساختارهای مشابه می‌باشد. جنبه‌های الکترونی این تک لایه در حالت بهینه با دو روش تقریب تابع هیبریدی (HSE06) و تقریب شیب تعمیم‌یافته (GGA-PBE) بررسی و ارائه گردیده است. بررسی خواص الکترونی این نانو ساختار را به‌عنوان یک نیم‌رسانای غیرمستقیم با گاف انرژی 1/367 الکترون‌ولت با تقریب HSE06 و 0/688 الکترون‌ولت با روش تقریب PBE-GGA معرفی می‌نماید. مطالعه خواص نوری از قبیل تابع دی الکتریک مختلط، جذب، بازتابش و همچنین چگالی حالت‌های مشترک نوری توافق گاف نوری با گاف الکترونی این تک لایه دوبعدی را به‌ویژه در روش تقریب HSE06 نشان می‌دهد. همچنین با استناد به یافته‌های نظری این تحقیق، با توجه به میزان جذب نسبتاً بالا و بازتاب بسیار کم در ناحیه طیف مرئی در محدوده 1 الی 5 الکترون‌ولت، در صورت سنتز این نانو ساختار پیشنهادی را می‌توان برای کاربردهای نوری به‌ویژه در دستگاه‌های انرژی خورشیدی مناسب دانست.

کلیدواژگان: نظریه تابعی چگالی، تک لایه سولفور دی فسفید ژرمانیوم (GeP₂S)، نانو ساختار دوبعدی، خواص الکترونی، خواص نوری

مقدمه

با کاربردهای جدید با تحقیقات نظری و تجربی پیش‌یابی و تولید گردیدند [30-17]. در این مقاله، با استفاده از اصول محاسبات اولیه مبتنی بر نظریه تابعی چگالی (DFT)، پیش‌یابی یک نانو ساختار دوبعدی جدید به نام سولفور دی فسفید ژرمانیوم (GeP₂S) ارائه می‌گردد. در ابتدا ما با استفاده از دو روش تقریب HSE06 و PBE-GGA، داده‌های بهینه‌شده یاخته واحد این نانو ساختار از قبیل: پایداری، پاشندگی فونونی و ساختار نوار الکترونی را محاسبه می‌کنیم.

فرآوری گرافن در سال 2004 [1]، و خواص منحصر به فرد این نانو ساختار دوبعدی از قبیل ویژگی‌های دینامیکی، الکترونی و نوری [7-2]، منجر به انقلابی در طراحی دستگاه‌های الکترونوری گردید. این کشف باعث تحقیقات گسترده‌ای در پیش‌یابی و فرآوری نانو مواد جدید دوبعدی جهت کاربردهای بالقوه عملی در دستگاه‌های الکترونی و نوری گردیده است [16-8]. پس از آن، انواع نانو ساختارهای جدید

* نویسنده مسئول: alborznia_ham@yahoo.com

پتانسیل کامل برای حل معادلات تک ذره‌ای کوهن-شم²، جهت محاسبه خواص ساختاری، الکترونی و نوری این نانوساختار استفاده گردیده است. از بسته محاسباتی کوآنتوم اسپرسو³ [31] برای شبیه‌سازی و محاسبه ساختارهای فونونی و با مش‌بندی ساختار شبکه‌ای $8 \times 8 \times 8$ برای دستیابی به نتایج دقیق شبیه‌سازی به‌ویژه پایداری دینامیکی ساختار استفاده می‌شود. لازم به‌ذکر است در این بسته محاسباتی به‌جای پتانسیل هامیلتونی کامل الکترون‌های ظرفیت ناحیه مغزه یونی، شبه‌پتانسیلی در نظر گرفته می‌شود که شبه‌تابع موج ناشی از الکترون‌های ظرفیت انتخابی، تنها دارای ویژه مقادیر انرژی ثابت باشند. همچنین کدهای محاسباتی Wien2k [32]، برای محاسبه جنبه‌های الکترونی و نوری در نانوساختار دوبعدی سولفور دی فسفید ژرمانیوم به‌کار رفته است. برای بسط تابع موج کوهن‌شم، از روش امواج تخت خطی با پتانسیل کامل به‌علاوه اوربیتال محلی (FPLAPW + LO) استفاده گردیده است. همچنین برای بسط پتانسیل تبدلی همبستگی، روش تقریب شیب تعمیم‌یافته (GGA-PBE) به‌کار برده شده است [33]. همچنین برای به‌دست آوردن گاف انرژی دقیق‌تر این تک لایه، محاسبات ساختار نواری الکترونی توسط نظریه عملکرد ترکیبی (HSE06) انجام گردیده است [34]. همچنین از روش تقریب مونخورست-پک⁴ [35] در منطقه اول بریلوئن با مش‌بندی ساختار شبکه‌ای $1 \times 12 \times 12$ و $1 \times 25 \times 25$ به‌ترتیب برای محاسبات الکترونی و نوری لحاظ گردیده است. پارامترهای ورودی محاسباتی $K_{MTK_{max}} = 7$ ، $G_{max} = 14 R_y^{1/2}$ و $l_{max} = 10$ در نظر گرفته شده است درحالی‌که در محاسبه ویژگی‌های الکترونی، مقدار بهینه انرژی

سپس جنبه‌های الکترونی و نوری این تک لایه با روش تقریب PBE-GGA، جهت دستیابی به نتایج و پیشنهادات کاربردی آتی محاسبه و ارائه می‌گردد. همچنین با محاسبه نمودار چگالی حالات مشترک نوری¹ گاف نوری با گاف نواری الکترونی به‌دست آمده از ساختار نواری الکترونی مقایسه و نتایج حاصله بیان گردیده است. با توجه به نتایج و یافته‌های این تحقیق نظری، می‌توان گفت در صورت سنتز این نانو ماده در تحقیقات تجربی آتی از GeP₂S به‌عنوان یک ماده الکترونوری در کاربردهای عملی برای دستگاه‌هایی مانند دستگاه‌های ارتباطی، تلفن‌های همراه، حس‌گرهای نوری و تعدیل‌کننده‌های نوری و غیره استفاده شود. نکته قابل‌توجه، میزان گاف انرژی به‌دست‌آمده در این تحقیق برای این تک لایه است که به‌عنوان یک نیم‌رسانا گاف غیرمستقیم در محدوده مورد نیاز و مناسب برای کاربرد در سلول‌های خورشیدی می‌باشد.

روش‌های محاسباتی و کدهای شبیه‌سازی استفاده‌شده در این مطالعه، در بخش بعدی بیان گردیده است. خصوصیات ساختاری و پایداری تک لایه دوبعدی پیش‌یابی شده، در بخش 3 ارائه شده است. خصوصیات الکترونی این نانو ساختار در بخش 4 و ویژگی‌های نوری تک لایه GeP₂S در بخش 5 گزارش می‌گردد. در نهایت نتایج تحقیق و پیشنهادات در بخش آخر بیان می‌گردد.

روش محاسباتی

روش‌های محاسباتی در این مقاله با استفاده از اصول محاسبات اولیه بر اساس نظریه تابعی چگالی می‌باشد. از بسته محاسباتی Wien2k با به‌کارگیری از روش

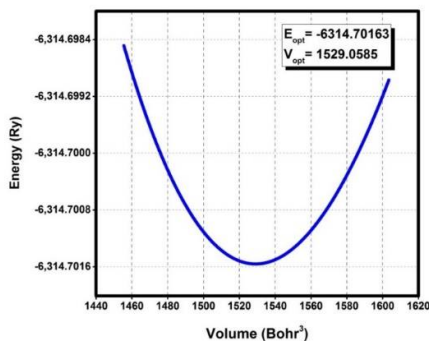
4. Monkhorst-Pack

1. Joint DOS

2. Kohn-Sham

3. QUANTUM ESPRESSO

در رابطه فوق، V_0 حجم اولیه، V حجم بهینه‌شده، B_0 مدول ساختار انبوهه و B'_0 مشتق مدول ساختار انبوهه نسبت به فشار است. نمودار انرژی برحسب حجم، برای سلول واحد تک لایه نانو ساختار سولفور دی فسفید ژرمانیوم در شکل 2، نشان داده شده است. نقطه کمینه در این نمودار بیانگر حجم تعادلی یا حجم سلول واحد بهینه‌شده است که با یک محاسبه ساده، ثابت شبکه بهینه‌شده به دست می‌آید.



شکل 2. نمودار تغییرات انرژی برحسب حجم در سلول واحد سولفور دی فسفید ژرمانیوم.

مطابق با حجم تعادلی به دست آمده، ثابت‌های شبکه برای سلول واحد ساختار بهینه‌شده برابر $a = 4.756$ و $b = 3.35$ آنگستروم می‌باشند. در ادامه با محاسبه انرژی همدوسی سلول واحد سولفور دی فسفید ژرمانیوم، پایداری ترمودینامیکی ساختار را بررسی می‌کنیم. انرژی همدوسی سامانه از رابطه زیر حاصل می‌شود [39]:

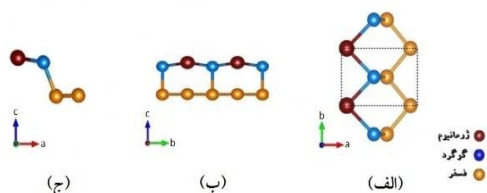
$$E_{coh} = \frac{E_{GeP2S}^{total} - mE_{Ge}^{isolated} - nE_P^{isolated} - lE_S^{isolated}}{(m+n+l)} \quad 2$$

که در آن، E_{GeP2S} انرژی کل این نانو ساختار پیشنهادی است. E_{Ge} ، انرژی جداشده از اتم ژرمانیوم است و همچنین m ، تعداد اتم‌های ژرمانیوم را در هر سلول واحد GeP_2S تعیین می‌کند. E_P ، انرژی منزوی اتم فسفر می‌باشد و n بیانگر تعداد اتم‌های فسفر برای هر

جداسازی هسته از الکترون‌های لایه ظرفیت با لحاظ عدم نشت بار از کرات موافقین¹، برابر 8- ریدبرگ در نظر گرفته شده است. محاسبات اسپینی بدون قطبش لحاظ گردیده است. انرژی قطع تابع موج بعد از بهینه سازی 60 ریدبرگ و انرژی قطع چگالی را 6 برابر یعنی 360 ریدبرگ در نظر گرفته شده است. همچنین از روابط کرامرز-کرونیگ² و روش تقریب فاز تصادفی (RPA) [36]، برای به دست آوردن مؤلفه‌های تابع دی‌الکتریک مختلط این نانو ساختار استفاده می‌شود.

خواص ساختاری و پایداری

پیکربندی اتمی نانو ساختار سولفور دی فسفید ژرمانیوم به‌عنوان تک لایه دوبعدی جدید، در شکل 1 نشان داده شده است. تمام نماهای ساختار GeP_2S در این شکل، نشان داده شده است. مطابق شکل، سلول واحد نانو ساختار پیشنهادی دارای پیکربندی اتمی مستطیلی است که از پیوند شیمیایی بین ژرمانیوم با اتم گوگرد و دو اتم فسفر تشکیل گردیده است.



شکل 1. نماهای مختلف پیکربندی اتمی سلول واحد نانو ساختار دوبعدی سولفور دی فسفید ژرمانیوم.

در ابتدا برای رسیدن به ساختار بهینه‌شده سلول واحد نانو ساختار دوبعدی سولفور دی فسفید ژرمانیوم، با استفاده از رابطه حالت ترمودینامیکی بیرچ-مورناگون³ بهینه می‌گردد [37]:

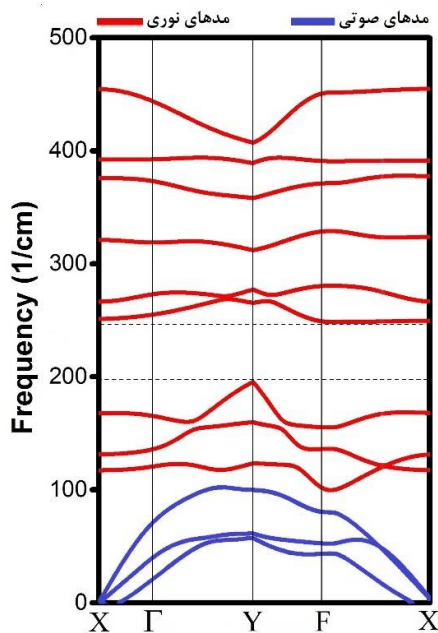
1

$$E(V) = E_0 + \frac{9B_0V_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 B'_0 \right\} + \frac{9B_0V_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right] \right\}$$

³. Birch-Murnaghan

¹. Muffin-Tin Sphere
². Krmaers-Kroning

ساختار مورد مطالعه تعلق دارد که در مقایسه با نانو ساختارهای دوبعدی مشابه مانند SiP_2S (474 cm^{-1}) از پایداری بهتری برخوردار است [27].



شکل 3. نمودار پاشندگی فونونی تک لایه سولفور دی فسفید ژرمانیوم.

خواص الکترونی

در این بخش خواص الکترونی این نانو ساختار دوبعدی، بر مبنای پارامترهای ساختاری بهینه به دست آمده، با استفاده از نرم‌افزار Wien2k در چارچوب نظریه تابعی چگالی بررسی گردید [32]. نمودار ساختار نوار انرژی با استفاده از نظریه عملکرد ترکیبی (HSE06)، تقریب شیب تعمیم یافته با تابع پرده-بورک (GGA-PBE)، چگالی حالت‌های کلی مربوط به تک لایه GeP_2S و تک تک اتم‌های شرکت کننده در ساختار (ژرمانیوم، فسفر و سولفور) و همچنین سهم چگالی حالت‌های جزئی مربوط به اوربیتال‌های s و p تک لایه GeP_2S و اتم‌های ژرمانیوم، فسفر و سولفور با به کارگیری تقریب (PBE) محاسبه و نتایج در نمودارهای شکل 4 نشان داده شده است.

سلول واحد و E_s انرژی جدا شده اتم گوگرد می‌باشد. همچنین I تعداد اتم‌های گوگرد در هر سلول واحد از این نانو ساختار را بیان می‌کند. طبق محاسبات انجام شده، انرژی هم‌دوسی برای این تک لایه برابر مقدار $4/31$ الکترون‌ولت بر اتم به دست آمده است. مقایسه مقدار انرژی هم‌دوسی این نانو ساختار دوبعدی با ساختارهای دوبعدی مشابه مانند کریید برلیوم [38]، سولفید ژرمانیوم [39] و تراهاگزکربن [30]، طبق جدول 1، تمایل به ایجاد ساختار مورد مطالعه را تأیید می‌کند. هر چند محاسبه انرژی هم‌دوسی به تنهایی برای اثبات پایداری یک ساختار کافی نیست، اما مقدار محاسبه شده برای انرژی هم‌دوسی، علاقه‌مندی اتم‌ها را به ایجاد ساختار تک لایه سولفور دی فسفید ژرمانیوم را نشان می‌دهد که این اتم‌ها به خوبی به همدیگر مقید می‌باشند.

جدول 1. داده‌های ساختاری، پارامتر شبکه، گاف انرژی و انرژی هم‌دوسی GeP_2S و تک لایه‌های مشابه.

Structure	a (\AA)	b (\AA)	E_G (eV) (PBE)	E_{cho} (eV/atom)	Type
Be_2C	2.99	2.99	1.52	4.95	Direct
Tetrahexcarbon	4.52	6.1	1.65	6.87	Direct
GeS_2	3.46	3.46	0.92	4.20	Indirect
GeP_2S (this study)	4.756	3.35	0.68	4.31	Indirect

بررسی پایداری دینامیکی نمودار پاشندگی فونونی این ساختار، با استفاده از نرم‌افزار کوآنتوم اسپرسو محاسبه گردیده است [31]. با توجه به تشکیل یاخته بسیط GeP_2S از 4 اتم (مطابق شکل 3)، نمودار ساختار فونونی دارای 12 مد فونونی است که 3 مد در بسامد پایین نمودار پاشندگی فونونی مربوط به مدهای صوتی (رنگ آبی) و 9 شاخه بالایی (رنگ قرمز) مربوط به مدهای نوری می‌باشند که گاف ممنوعه‌ای حدود 50 cm^{-1} مشاهده می‌گردد. عدم وجود مدهای منفی (موهومی) بیانگر پایداری دینامیکی این ساختار است. همچنین مقدار فرکانس بیشینه نمودار پاشندگی فونونی این ساختار حدود 460 cm^{-1} است که به بالاترین مد نوری

اوربیتال‌های p اتم‌های تشکیل‌دهنده این ساختار (ژرمانیوم، گوگرد و فسفر) نقش بیشتری در پرشدگی ترازها نسبت به اوربیتال‌های s این اتم‌ها دارند. جهت درک بهتر و مقایسه دقیق، گاف نواری به دست آمده برای این ساختار با تقریب‌های مختلف مبتنی بر نظریه تابعی چگالی اعم از روش تقریب شیب تعمیم‌یافته (GGA-PBE) و تقریب چگالی موضعی (LDA)، همچنین نظریه نواری همبسته مانند روش تابع هیبریدی (HSE06) در جدول 2، ارائه گردیده است.

جدول 2. گاف نواری محاسبه‌شده GeP₂S با روش‌های مختلف.

Method	LDA	GGA-PBE	HSE06
GeP ₂ S Band Gap	0.712 eV	0.688 eV	1.367 eV

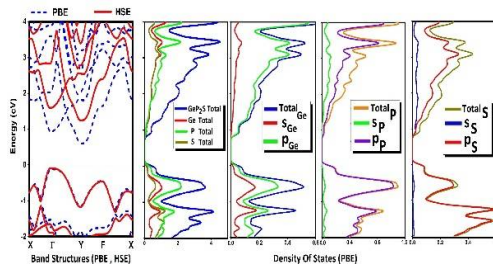
خواص نوری

در این بخش برای درک بهتر از ویژگی‌های فیزیکی و بررسی امکان کاربرد این نانو ساختار در ساخت ابزارهای الکترونوری در تحقیقات تجربی آتی، خواص نوری تک لایه سولفور دی فسفید ژرمانیوم را مورد بررسی قرار می‌دهیم. با توجه به یافته‌های جنبه‌های الکترونی این نانو ساختار دوبعدی، که در بخش قبل به‌عنوان یک نیم‌رسانا با گاف انرژی غیرمستقیم معرفی گردید، برای مطالعه خواص نوری و بررسی امکان کاربرد این نانو ساختار در ساخت ابزارهای الکترونوری، پاسخ خطی این ساختار را در مقابل تابش فرودی مورد مطالعه قرار می‌دهیم. می‌توان گفت تابع دی‌الکتریک مهم‌ترین مشخصه ساختاری است که بیانگر رفتارهای نوری ماده مقابل تابش نور است و بسیاری از ویژگی‌های نوری نظیر جذب و بازتابش از این مشخصه به دست می‌آیند. تابع دی‌الکتریک مختلط به صورت رابطه زیر تعریف می‌شود [40]:

$$\epsilon_{complex} = \Re + i \Im \epsilon$$

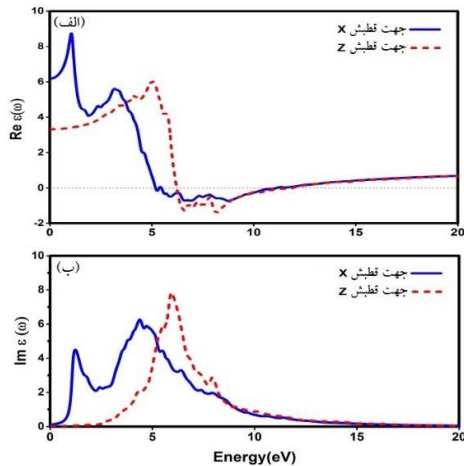
3

مطابق نتایج به دست آمده از محاسبات، این نانو ساختار به‌عنوان یک نیم‌رسانا با گاف انرژی غیرمستقیم 0/688 الکترون‌ولت معرفی می‌گردد و مطابق نمودار ساختار نوار انرژی (نمودار سمت چپ شکل 4)، بیشینه مقدار تراز ظرفیت (VBM) و مقدار کمینه نوار رسانش (CBM) به ترتیب در نقاط Γ و Y رخ می‌دهد.



شکل 4. نمودار ساختار نواری و چگالی حالت‌های کلی و جزئی) نانو ساختار سولفور دی فسفید ژرمانیوم

شکل 4 نشان می‌دهد که در این روش محاسباتی، مقدار گاف انرژی به دست آمده در نمودار ساختار نواری با گراف‌های چگالی حالت‌ها مطابقت دارد. همان‌طور که در نمودار ساختار نوار انرژی این شکل مشاهده می‌شود، علاوه بر روش تقریب (PBE) ساختار نواری نانو ساختار سولفور دی فسفید ژرمانیوم توسط نظریه عملکرد ترکیبی HSE06 که معمولاً گاف نواری (فاصله نوار الکترونی) قابل اطمینان‌تری را ایجاد می‌کند، نیز محاسبه و ترسیم گردیده است. با توجه به محاسبات روش تقریب HSE06، گاف انرژی غیرمستقیمی با مقدار 1/367 الکترون‌ولت در نقاط مشابه روش تقریب PBE به دست می‌آید. مطابق شکل 4، خصوصیات عمومی محاسبه‌شده ساختارهای نواری توسط هر دو روش PBE-GGA و HSE06 مشابه است با این تفاوت که مقدار گاف انرژی به دست آمده از روش HSE06 بزرگ‌تر از روش تقریب PBE-GGA است. با دقت در نمودار چگالی حالت‌های کلی و جزئی نانو ساختار دوبعدی GeP₂S (نمودارهای سمت راست در شکل 4) مشاهده می‌شود که در نزدیکی تراز فرمی،



شکل 5. نمودار تغییرات مؤلفه‌های موهومی و حقیقی تابع دی‌الکتریک سولفور دی فسفید ژرمانیوم. مطابق شکل 5الف و ب، در هر دو مؤلفه حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک مختلط سولفور دی فسفید ژرمانیوم در انرژی‌های فوتون فرودی کمتر از 2 الکترون‌ولت برای جهات قطبش X و Z شاهد رفتار ناهمسانگرد قابل‌ملاحظه‌ای ناشی از انحراف قطبش راستای X، هستیم. درحالی‌که در انرژی‌های بالاتر از 2 الکترون‌ولت برای تغییرات مؤلفه‌های حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک مختلط در هر دو راستای قطبش X و Z دارای انطباق و همگرایی بیشتری هستند. اوج دامنه مؤلفه موهومی تابع دی‌الکتریک مختلط که بیانگر حداکثر جذب تابش فرودی در قطبش راستای Z می‌باشد، در محدوده انرژی 6 الکترون‌ولت رخ می‌دهد. لازم به‌ذکر است مطابق شکل 5، مؤلفه‌های موهومی و حقیقی تابع دی‌الکتریک در دو راستای قطبش بعد از 9 الکترون‌ولت همگرا می‌گردند. علاوه بر این در نمودار قسمت حقیقی تابع دی‌الکتریک مختلط، بیشینه‌های نسبی مختلفی دیده می‌شود. به‌طور ویژه در راستای قطبش X، دو قله مشخص در نقاط 1/2 و 3/5 الکترون‌ولت دیده می‌شود. این نقاط بیشینه، ناشی از انتقال‌های الکترونی بین ترازها می‌باشند و به‌شکلی

که در آن \Re و \Im به ترتیب قسمت‌های حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک مختلط است. مطابق رابطه کرامرز-کرونینگ، قسمت حقیقی تابع دی‌الکتریک را می‌توان برحسب قسمت موهومی آن به‌صورت زیر نوشت [40]:

$$\Re_{\epsilon^{\alpha\beta}}(\omega) = \delta_{\alpha\beta} + \frac{2}{\pi} P_r \int_0^{\infty} \frac{\Im_{\epsilon^{\alpha\beta}}(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} \omega' d\omega' \quad 4$$

که در آن P_r ، تابع کوشی و \Im_{ϵ} ، قسمت موهومی تابع دی‌الکتریک مختلط است که از رابطه ذیل استخراج می‌گردد [40]:

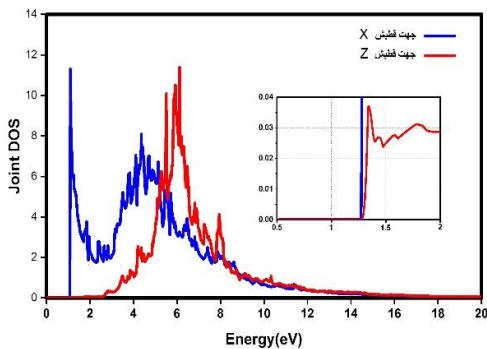
5

$$\Im_{\epsilon^{\alpha\beta}}(\omega) = \frac{4\pi e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{i,j} \int \frac{2l^3 k}{(2\pi)^3} |\langle ik | P_{\alpha} | fk \rangle|^2 f_i^k (1 - f_j^k) \delta(E_j^k - E_i^k - \hbar\omega)$$

در رابطه فوق P ماتریس دوقطبی و ik و fk حالت‌های اولیه و نهایی می‌باشند. با محاسبه قسمت‌های حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک مختلط، می‌توان ویژگی‌های نوری مانند ضرایب شکست $n(\omega)$ ، خاموشی $k(\omega)$ ، انعکاس $R(\omega)$ و ضریب جذب هر ساختاری را به‌سادگی به‌دست آورد. نتایج حاصله از محاسبه قسمت‌های حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک مختلط نانو ساختار دویعدی سولفور دی فسفید ژرمانیوم بر مبنای پارامترهای ساختاری بهینه، در چارچوب نظریه تابعی چگالی با استفاده از نرم‌افزار Wien2k در دو راستای قطبش X و Z برحسب انرژی فوتون فرودی در بازه 0 تا 20 الکترون‌ولت برحسب دامنه شدت در قالب نمودارهای شکل 5، نشان داده شده است.

جنبه نوری با گاف انرژی در این نیم‌رسانا می‌باشد. همچنین شکل 6ب، نشانگر بازتابش اندک این ماده در طیف نور مرئی است. بنابراین می‌توان گفت نانو ساختار دو بعدی تحت بررسی با توجه به میزان جذب بالا، میزان بازتابش بسیار کم در حدود 10 الی 20 درصد و تطابق ویژگی‌های نوری این ساختار با خواص الکترونی می‌تواند به‌عنوان ماده مناسبی برای استفاده در کاربردها و دستگاه‌های نوری و الکترونوری مورد استفاده قرار گیرد.

در ادامه برای مطالعه گذار درونی نوار نوری از حالت‌های اشغال شده¹ به حالت‌های اشغال نشده² در این نانو ساختار، طیف چگالی حالت‌های مشترک نوری در دو راستای قطبش X و Z، برحسب انرژی فوتون فرودی بر مبنای محاسبات این پژوهش در شکل 7، نمایش داده شده است. مقایسه گاف نوار نوری در شکل 7، با گاف نوار الکترونی در شکل 4، به‌عنوان نمودار ساختار نواری الکترونی، نشان دهنده تطابق قابل قبول میزان گاف نوار نوری (1/3 الکترون ولت) با گاف نوار الکترونی (1/367 الکترون ولت) در تقریب روش HSE06 است.

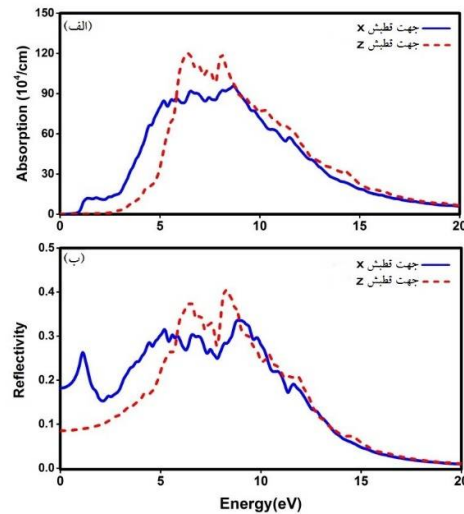


شکل 7. نمودار چگالی حالت‌های مشترک نوری تک لایه GeP₂S.

نکته قابل توجه در طیف چگالی حالت‌های مشترک نوری این نانو ساختار را می‌توان قله تیز گذار درونی در

دیگر در نمودار قسمت موهومی تابع دی‌الکتریک در راستای X، نیز مشاهده می‌گردند.

در ادامه برای درک بیشتر ویژگی‌ها و رفتار نوری تک لایه سولفور دی فسفید ژرمانیوم، ضرایب جذب و بازتابش نانو ساختار را مورد مطالعه قرار می‌دهیم. نمودارهای الف و ب شکل 6، به ترتیب طیف تغییرات ضرایب جذب و بازتابش این ساختار در دو راستای قطبش X و Z، برحسب انرژی فوتون فرودی را با توجه به محاسبات این پژوهش نمایش می‌دهند.



شکل 6. نمودار ضرایب جذب و بازتابش GeP₂S در دو راستای قطبش برحسب انرژی فوتون فرودی.

شکل 6الف، بیانگر شدت جذب نسبتاً بالای این ساختار در طیف نور مرئی در دو راستای قطبش است، همچنین دارای شدت جذب نور قابل توجهی در محدوده 1/5 الی 5 الی الکترون ولت می‌باشد. به نحوی که در محدوده 5 الی الکترون ولت، دامنه شدت جذب به حدود 10^6 cm^{-1} می‌رسد که این میزان جذب در این محدوده انرژی فوتون فرودی، قابل مقایسه و سازگاری با سلول‌های خورشیدی پروسکیت آلی است [41]. همچنین با توجه به آستانه شروع جذب نوری از حدود 1 الکترون ولت در نمودار جذب در راستای قطبش X بیانگر تطابق این

2. Unoccupied States

1. Occupied States

واحد این نانو ساختار نشان می‌دهد GeP_2S یک نیم‌رسانا غیرمستقیم با انرژی گاف با مقدار $1/367$ الکترون‌ولت با روش HSE06، $0/688$ الکترون‌ولت با روش تقریب GGA-PBE و $0/712$ الکترون‌ولت در روش تقریب LDA است. از طرفی محاسبات و شبیه‌سازی خواص نوری نشان می‌دهد که این تک لایه پیشنهادی دوبعدی، دارای شدت جذب مناسب در حالت بهینه ساختار و همچنین دارای بازتابش کم، به‌ویژه در ناحیه انرژی طیف نور مرئی در محدوده 1 الی 5 الکترون‌ولت می‌باشد. رفتارهایی که از خواص نوری این نانو ساختار دوبعدی استخراج گردیده است، بیانگر توافق جنبه‌های نوری و الکترونی این ماده است. مقایسه گاف نوار نوری در طیف چگالی حالت‌های مشترک نوری، با گاف نوار الکترونی در نمودار ساختار نواری الکترونی، نیز نشان دهنده تطابق قابل قبول میزان گاف نوار نوری ($1/3$ الکترون ولت) با گاف نوار الکترونی ($1/367$ الکترون ولت) در تقریب روش HSE06 می‌باشد. در انتها می‌توان اظهار داشت سولفور دی فسفید ژرمانیوم در صورت فرآوری در آبی، ماده مناسبی برای استفاده در دستگاه‌های الکترونی و نوری در شرایط پیش‌بینی شده در این مطالعه، به‌ویژه در دستگاه‌های انرژی خورشیدی خواهد بود.

مرجع‌ها

- [1] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science* **306** (2004) 666. <http://science.sciencemag.org/content/306/5696/666.abstract>
- [2] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, M.I. Katsnelson, I.V. Grigorieva, S.V. Dubonos, A.A. Firsov, Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene, *Nature*, **438** (2005) 197. <https://doi.org/10.1038/nature04233>

راستای قطبش X منطبق بر انرژی گاف نوری ($1/3$ الکترون ولت) دانست که در ناحیه انرژی طیف نور مرئی است. این تغییر ناگهانی در دیگر نمودارهای خواص نوری از قبیل تابع دی‌الکتریک، جذب و بازتابش نیز مشاهده می‌گردد.

بحث و نتیجه‌گیری

در این مقاله مبتنی بر نظریه تابعی چگالی بر پایه محاسبات اولیه، نانو ساختار دوبعدی جدید به نام سولفور دی فسفید ژرمانیوم با پیکربندی اتمی مستطیلی به‌عنوان یک نیم‌رسانا با گاف غیرمستقیم پیش‌یابی گردیده است. با استفاده از نرم‌افزار شبیه‌سازی و کد محاسباتی Wien2k بر مبنای روش پتانسیل کامل برای حل معادلات تک ذره‌ای کوهن-شم، خواص ساختاری، الکترونی و نوری این نانو ساختار بررسی گردیده است. همچنین از کد محاسباتی کوانتوم-اسپرسو بر پایه شبه پتانسیلی که تنها شامل الکترون‌های ظرفیت با ویژه مقادیر انرژی ثابت است، نمودار ساختار فونونی این نانو ساختار محاسبه گردیده است. همچنین مشخصه‌های ساختاری از قبیل ثابت‌های شبکه برای سلول واحد این نانو ساختار بهینه‌شده برابر $a = 4/756$ و $b = 3/35$ آنگستروم به دست آمده است. فاکتورهای مؤثر بر پایداری، مانند انرژی همدوسی برای این تک لایه برابر مقدار $4/31$ الکترون‌ولت بر اتم محاسبه شده است. بررسی نمودار پاشندگی فونونی این تک لایه پیشنهادی و عدم وجود مدهای منفی (موهومی) در مقایسه با ساختارهای مشابه که پیش‌تر پیش‌یابی شده‌اند، بیانگر پایداری استاتیکی و دینامیکی قابل قبول این ماده است که این موضوع امکان رشد و فرآوری این ساختار را به صورت تجربی پیش‌بینی می‌کند. مطالعه جنبه‌های الکترونی مانند ساختار نوار انرژی و چگالی حالات کلی و جزئی، در حالت بهینه سلول

- calculations, *Physical Review B* **76** (2007) 073103.
<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.76.073103>
- [12] K. Watanabe, T. Taniguchi, H. Kanda, Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal, *Nat Mater* **3** (2004) 404-9.
<https://www.nature.com/articles/nmat1134>
- [13] S. Zhang, Z. Yan, Y. Li, Z. Chen, H. Zeng, Atomically Thin Arsenene and Antimonene: Semimetal–Semiconductor and Indirect–Direct Band-Gap Transitions, *Angewandte Chemie* **127** (2015) 3155-3158.
<https://doi.org/10.1002/ange.201411246>
- [14] S. Balendhran, S. Walia, H. Nili, S. Sriram, M. Bhaskaran, Elemental Analogues of Graphene: Silicene, Germanene, Stanene, and Phosphorene, *Small* **11** (2015) 640-652.
<https://doi.org/10.1002/sml.201402041>
- [15] S. Zhang, M. Xie, F. Li, Z. Yan, Y. Li, E. Kan, W. Liu, Z. Chen, H. Zeng, Semiconducting Group 15 Monolayers: A Broad Range of Band Gaps and High Carrier Mobilities, *Angewandte Chemie International Edition* **55** (2016) 1666-1669.
<https://doi.org/10.1002/anie.201507568>
- [16] S. Zhang, W. Zhou, Y. Ma, J. Ji, B. Cai, S. A. Yang, Z. Zhu, Z. Chen, H. Zeng, Antimonene Oxides: Emerging Tunable Direct Bandgap Semiconductor and Novel Topological Insulator, *Nano Letters* **17** (2017) 3434-3440.
<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b00297>
- [17] S. Zhang, S. Guo, Z. Chen, Y. Wang, H. Gao, J. Gómez-Herrero, P. Ares, F. Zamora, Z. Zhu, H. Zeng, Recent progress in 2D group-VA semiconductors: from theory to experiment, *Chemical Society Reviews* **47** (2018) 982-1021.
<http://dx.doi.org/10.1039/C7CS00125H>
- [18] S. Zhang, J. Zhou, Q. Wang, X. Chen, Y. Kawazoe, P. Jena, Penta-graphene: A new carbon allotrope, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **112** (2015) 2372.
<http://www.pnas.org/content/112/8/2372.abstract>
- [19] W. Zhou, S. Guo, S. Zhang, Z. Zhu, X. Song, T. Niu, K. Zhang, X. Liu, Y. Zou, H. Zeng, DFT coupled with NEGF study of a promising two-dimensional channel material: black phosphorene-type GaTeCl, *Nanoscale* **10** (2018)
- [3] S. Okada, Energetics of nanoscale graphene ribbons: Edge geometries and electronic structures, *Physical Review B* **77** (2008) 041408.
<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.77.041408>
- [4] H.B. Gautam Mukhopadhyay, Graphene and some of its structural analogues: full-potential density functional theory calculations, *World Journal of Engineering* **10** (2013) 39-48.
<https://arxiv.org/abs/1303.3885>
- [5] J. Zhu, D. Yang, Z. Yin, Q. Yan, H. Zhang, Graphene and Graphene-Based Materials for Energy Storage Applications. *Small*, **10** (2014) 3480-3498.
<https://doi.org/10.1002/sml.201303202>
- [6] C. Su, H. Jiang, J. Feng, Two-dimensional carbon allotrope with strong electronic anisotropy, *Physical Review B* **87** (2013) 075453.
<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.87.075453>
- [7] C.N.R. Rao, H.S.S. Ramakrishna Matte, U. Maitra, Graphene Analogues of Inorganic Layered Materials, *Angewandte Chemie International Edition* **52** (2013) 13162-13185.
<https://doi.org/10.1002/anie.201301548>
- [8] D. Malko, C. Neiss, F. Viñes, A. Görling, Competition for Graphene: Graphynes with Direction-Dependent Dirac Cones, *Physical Review Letters* **108** (2012) 086804.
<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.108.086804>
- [9] C.-C. Liu, W. Feng, Y. Yao, Quantum Spin Hall Effect in Silicene and Two-Dimensional Germanium, *Physical Review Letters* **107** (2011) 076802.
<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.107.076802>
- [10] P. Vogt, P. De Padova, C. Quaresima, J. Avila, E. Frantzeskakis, M.C. Asensio, A. Resta, B. Ealet, G. Le Lay, Silicene: Compelling Experimental Evidence for Graphenelike Two-Dimensional Silicon, *Physical Review Letters* **108** (2012) 155501.
<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.108.155501>
- [11] G. Giovannetti, P.A. Khomyakov, G. Brocks, P.J. Kelly, J. van den Brink, Substrate-induced band gap in graphene on hexagonal boron nitride: Ab initio density functional

- [28] H. Alborzania, M. Naseri, N. Fatahi, Buckling strain effects on electronic and optical aspects of penta-graphene nanostructure, *Superlattices and Microstructures* **133** (2019) 106217.
<https://doi.org/10.1016/j.spmi.2019.106217>
- [29] H. Alborzania, M. Naseri, N. Fatahi, Pressure effects on the optical and electronic aspects of T-Carbon: A first principles calculation, *Optik* **180** (2019) 125-133.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0030402618318321>
- [30] D.M. Hoat, S. Amirian, H. Alborzania, A. Laref, A.H. Reshak, M. Naseri, Strain effect on the electronic and optical properties of 2D Tetrahexcarbon: a DFT-based study, *Indian Journal of Physics* (2021).
<https://doi.org/10.1007/s12648-020-01913-1>
- [31] G. Paolo, et al., QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials, *Journal of Physics: Condensed Matter* **21** (2009) 395502.
<http://stacks.iop.org/0953-8984/21/i=39/a=395502>
- [32] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, R. Laskowski, F. Tran, L.D. Marks, *An augmented Plane Wave+Local Orbitals Program for calculating crystal properties revised edition WIEN2k 13.1 (release 06/26/2013) Wien2K users guide*. ISBN 3-9501031-1-2.
<https://www.scholars.northwestern.edu/en/publications/wien2k-an-augmented-plane-wave-plus-local-orbitals-program-for-ca>
- [33] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Physical Review Letters* **77** (1996) 3865-3868.
<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- [34] J. Heyd, G.E. Scuseria, M. Ernzerhof, Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential, *The Journal of Chemical Physics* **118** (2003) 8207-8215.
<https://doi.org/10.1063/1.1564060>
- [35] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Physical Review B* **13** (1976) 5188-5192.
<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.13.5188>
- 3350-3355.
<http://dx.doi.org/10.1039/C7NR08252E>
- [20] S. Zhang, J. Zhou, Q. Wang, P. Jena, Beyond Graphitic Carbon Nitride: Nitrogen-Rich Penta-CN₂ Sheet, *The Journal of Physical Chemistry C* **120** (2016) 3993-3998.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b12510>
- [21] A. Lopez-Bezanilla, P.B. Littlewood, σ - π -Band Inversion in a Novel Two-Dimensional Material, *The Journal of Physical Chemistry C* **119** (2015) 19469-19474.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b04726>
- [22] F. Li, K. Tu, H. Zhang, Z. Chen, Flexible structural and electronic properties of a pentagonal B₂C monolayer via external strain: a computational investigation, *Physical Chemistry Chemical Physics* **17** (2015) 24151-24156.
<http://dx.doi.org/10.1039/C5CP03885E>
- [23] M. Naseri, Arsenic carbide monolayer: First principles prediction, *Applied Surface Science* **423** (2017) 566-570.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016943321731797X>
- [24] H. Morshedi, M. Naseri, M.R. Hantehzadeh, S.M. Elahi, Theoretical Prediction of an Antimony-Silicon Monolayer $\text{Pb}(\text{penta-Sb})_2\text{Si}$: Band Gap Engineering by Strain Effect, *Journal of Electronic Materials* **47** (2018) 2290-2297.
<https://doi.org/10.1007/s11664-017-6045-0>
- [25] M. Naseri, First-principles prediction of a novel cadmium disulfide monolayer (penta-CdS₂): Indirect to direct band gap transition by strain engineering, *Chemical Physics Letters* **685** (2017) 310-315.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261417307546>
- [26] M. Naseri, Penta-SiC₅ monolayer: A novel quasi-planar indirect semiconductor with a tunable wide band gap, *Physics Letters A* **382** (2018) 710-715.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0375960118300549>
- [27] M. Naseri, SiP₂S monolayer: A two dimensional semiconductor with a moderate band gap, *Chemical Physics Letters* **715** (2019) 100-104.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261418309448>

- density function theory, *Iranian Journal of Physics Research* **20** (2020) 259-265.
http://ijpr.iut.ac.ir/article_1614.html
- [40] R. Abt, C. Ambrosch-Draxl, P. Knoll, Optical response of high temperature superconductors by full potential LAPW band structure calculations, *Physica B: Condensed Matter* **194-196** (1994) 1451-1452.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921452694912254>
- [41] N.J. Jeon, J.H. Noh, Y.C. Kim, W.S. Yang, S. Ryu, S.I. Seok, Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells, *Nature Materials* **13** (2014) 897-903.
<https://doi.org/10.1038/nmat4014>
- [36] H. Ehrenreich, M.H. Cohen, Self-Consistent Field Approach to the Many-Electron Problem. *Physical Review* **115** (1959) 786-790.
<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.115.786>
- [37] F. Birch, Equation of state and thermodynamic parameters of NaCl to 300 kbar in the high-temperature domain, *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* **91** (1986) 4949-4954.
<https://doi.org/10.1029/JB091iB05p04949>
- [38] Y. Li, Y. Liao, Z. Chen, Be₂C Monolayer with Quasi-Planar Hexacoordinate Carbons: A Global Minimum Structure. *Angewandte Chemie International Edition*, **53** (2014) 7248-7252.
<https://doi.org/10.1002/anie.201403833>
- [39] H.R. Alborzania, S.T. Mohammadi, Investigation of electronic and optical properties of novel graphene-like GeS₂ monolayer by