论文

Mn掺杂MoSe₂及相关异质结的半金属铁磁性高贝¹, 黄灿², 潘雯¹, 邬畅¹, 张加永¹, 张金磊¹, 吴淑毅¹, 马春兰^{1*}, 朱岩^{2*}

1. 苏州科技大学物理科学与技术学院, 江苏省微纳热流技术与能源应用重点实验室, 高性能计算中心, 苏州 215009;

2. 南京航空航天大学理学院物理系, 南京 211106

*联系人, 马春兰, E-mail: wlxmcl@mail.usts.edu.cn; 朱岩, E-mail: yzhu@nuaa.edu.cn

收稿日期: 2021-09-02; 接受日期: 2021-12-14; 网络出版日期: 2022-04-15

江苏省“六大人才高峰”(编号: XCL-078)、国家自然科学基金(编号: 62004136, 61904119, 11304218, 11904250)、江苏省自然科学基金(编号: BK20190948)、江苏省高等学校自然科学研究项目(编号: 20KJB140019, 19KJA140001, 17KJA140001)、江苏省研究生科研与实践创新计划项目(编号: KYCX20_2749)和“十四五”江苏省重点学科(编号: 2021135)资助项目

摘要 本文用第一性原理方法研究了过渡金属Mn掺杂MoSe₂单层(Mo_{0.75}Mn_{0.25}Se₂)的晶体结构、电子结构和磁性, 发现上下自旋电子分别呈现金属特性和绝缘特性, 即体系具有半金属性. 结合轨道态密度图, 发现两个邻近Mn原子之间通过Mo 4d和Se 4p轨道耦合. 在广义布洛赫条件下, 计算了单层Mo_{0.75}Mn_{0.25}Se₂的自旋螺旋能量与波矢的色散关系, 通过海森堡相互作用(HBI)模型拟合计算值得到Mn原子间各种邻近的HBI参数 J_i ($i=1, 2, 3, 4$), 发现虽然第一近邻交换耦合系数 J_1 起主导作用, 但 J_2 的作用不可忽略. 鉴于单层Mo_{0.75}Mn_{0.25}Se₂属于易氧化的二维金属材料, 而单层MoSe₂具有绝缘性质, 我们构建了异质结MoSe₂/Mo_{0.75}Mn_{0.25}Se₂/MoSe₂, 计算结果表明异质结两侧的MoSe₂可有效保护中间层Mo_{0.75}Mn_{0.25}Se₂的半金属铁磁性. 该研究可深化对二维半金属铁磁性产生机制的理解, 为设计稳定的二维半金属铁磁性材料提供普适方法.

关键词 自旋螺旋, 色散关系, 海森堡相互作用, Mo_{0.75}Mn_{0.25}Se₂, 异质结**PACS:** 75.70.-I, 73.20.-r, 11.55.Fv, 75.10.Jm, 75.70.Cn

1 引言

磁性材料已广泛应用于信息存储等领域. 随着现代信息技术的不断发展, 产业界对多功能器件的小型化和集成化的要求越来越高. 根据Mermin-Wagner定理, 在超薄各向同性薄膜中, 长程磁有序受到热涨落的强烈影响, 因此在传统材料中实现低维铁磁性非常困难, 人们越来越多地关注二维材料^[1]. 过渡金属二硫

化物(Transition-Metal Dichalcogenides, TMDCs)^[2]由于其优异的性能成为二维材料研究的重点. TMDCs是指化学结构为MX₂的范德瓦尔斯型晶体, 其中M为过渡金属原子, 如Mo, W, Nb, Ta等; X为硫族原子, 如S, Se, Te等. 然而, 本征二维材料大部分都是非磁性的. 近年来, 研究人员发现通过引入缺陷、化学掺杂以及边缘结构的修饰可在二维材料中引入磁性. 2017年, *Nature*上两篇关于二维材料Cr₂Ge₂Te₆和CrI₃的文章, 从实

引用格式: 高贝, 黄灿, 潘雯, 等. Mn掺杂MoSe₂及相关异质结的半金属铁磁性. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2022, 52: 267511Gao B, Huang C, Pan W, et al. Half-metallic ferromagnetic properties of Mn-doped MoSe₂ and its heterostructure (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2022, 52: 267511, doi: 10.1360/SSPMA-2021-0250

验上证实了二维材料本征磁性的存在^[3,4].

在非磁性的半导体材料中掺入少量3d过渡金属元素或4f稀土金属元素, 从而使材料获得磁性, 是当前的研究热点. Ramasubramaniam等人^[5]采用第一性原理密度泛函理论(DFT)计算和蒙特卡罗模拟研究了在6.25%和12.5%两种掺杂浓度下, 单分子层二硫化钼掺锰的电子结构和磁性. 结果发现, 在居里温度超过室温条件下, Mn掺杂浓度为10%–15%范围内, Mn掺杂单层MoS₂有潜力成为新型原子厚度的稀磁半导体(Diluted Magnetic Semiconductors, DMS). Han等人^[6]利用Heyd-Scuseria-Ernzerhof杂化密度泛函方法计算了2.78%, 6.25%, 11%和25%四种不同Mn掺杂浓度下的二硫化钼单层的电子性质. 结果发现, 随着Mn掺杂浓度的增加, Mn的中间带从局域态转变成延展态, 从而有效地调制了MoS₂单层的能带结构, 将其光学吸收扩展到太阳辐照度较高的长波长区域. 另外, 热力学分析表明, Mn取代Mo的掺杂可能性较大. Suh等人^[7]在MoS₂替位式掺杂Nb原子实验中, 通过结构和X射线表征, 发现Nb原子确实以替位式掺杂的方式结合到了MoS₂中. 实验证明了Nb原子掺杂MoS₂能够使其稳定导电, 并获得约为 $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 的简并空穴密度, 这表明替位式掺杂方式在多功能性和稳定性方面优于其他基于吸附或插入挥发性物质的掺杂方法. Jiang等人^[8]研究了在WSe₂中掺有少量钒原子(约0.1%)的磁性, 为了防止氧化, 他们在样品的顶部和底部包裹石墨层制备垂直异质结构的Graphite/V-WSe₂/Graphite, 研究了多层V掺杂WSe₂的磁电性能. 通过共振磁隧穿输运产生自旋极化态, 实验观察到其自旋极化态发生了巨大的塞曼位移, 表明V-WSe₂具有DMS特性, 这为未来基于二维范德瓦尔斯DMS的自旋电子学奠定了较好的基础. 近日, Xiong和Quek课题组^[9]通过化学气相转移生长技术, 实现了二硒化钼高达2.9%原子丰度的锰掺杂, 从实验上验证了Mn掺杂MoSe₂材料的可行性. 然而, 关于这类材料体系, 目前的相关理论研究只考虑最近邻原子之间的交换耦合, 忽视了更远的近邻原子之间的相互交换作用($i = 2, 3, 4, \dots$), 使理论研究的结果无法很好地描述这些二维材料的磁性. 事实上, 次近邻等相互作用对磁性具有非常重要的作用, 尤其对于二维材料, 次近邻相互作用可能甚至超过第一近邻作用^[10–15].

研究表明, 单层MoSe₂结构的特殊性拥有独特的

电学和光学特性, 在场效应晶体管、逻辑电路、太阳能电池和光化学器件有广泛的应用前景^[16–18]. 因此, 为了准确描述过渡金属掺杂对TMDs的电子结构和磁性的影响, 本文采用替位式掺杂方式, 选取单层MoSe₂以及相关异质结为研究对象, 将掺杂的磁性原子Mn交换耦合计算扩展到多个近邻. 我们利用广义布洛赫条件, 计算自旋螺旋的色散关系, 并通过色散关系的拟合得到各个近邻的HBI参数 J_i , 为二维磁性材料的设计提供理论依据.

2 计算方法与理论模型

采用基于密度泛函理论第一性原理赝势平面波方法的VASP软件包^[19,20]进行计算. 采用Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)势, 利用平面波基矢通过自洽迭代方式求解Kohn-Sham方程, 计算出力与张量. 计算体系中的原子再通过受力弛豫到基态上, 力的收敛条件为0.01 eV/Å. 平面波截断能为400 eV, 电子步自洽计算收敛条件为 1.6×10^{-6} eV. 倒格子空间的 k 点分布为 $10 \times 10 \times 1$. 我们选取的MoSe₂单层 $2 \times 2 \times 1$ 超胞具有12个原子, 其中Mo原子4个, Se原子8个. 为防止薄膜层间因周期性计算方法导致人为引入层间相互作用, 我们加入20 Å的真空层.

过去绝大部分的VASP计算中, 磁性原子间的磁交换能只考虑了最近邻原子间的作用 J_1 , 并没有考虑其他更远近邻间HBI磁交换能 J_i . 2002年, Marsman和Hafner^[21]首次通过广义布洛赫条件在VASP中计算了 γ -Fe自旋螺旋(Spin Spiral)色散关系, 得到了各个近邻的 J_i , 并用来解释 γ -Fe磁性结构. 本文采用类似的方法研究Mn掺杂MoSe₂单层以及相关异质结的磁性, 为了描述其交换相互作用, 采用一个修正的Heisenberg模型来计算磁相互作用能:

$$E = \sum_{ij} \frac{1}{2} [J_{ij} (1 - \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j)] \quad (1)$$

其中, 设铁磁态为基态且能量为0, $\mathbf{S}_{i(j)}$ 为归一化的磁矩, i 与 j 表示原子在晶格格点的位置. 磁矩旋转引起的HBI能量的变化与铁磁态的变化有关. 本文尝试通过非线性计算^[22], 考虑自旋轨道耦合, 利用广义布洛赫条件^[10–15,22–24]计算自旋螺旋的色散关系, 并通过色散关系的拟合得到各个近邻的HBI参数 J_i .

3 结果与讨论

3.1 电子结构性质

图1(a)为PBE方法优化的未掺杂的MoSe₂和Mo_{0.75}Mn_{0.25}Se₂单层晶体结构的俯视图. 对于未掺杂的MoSe₂, 优化后的晶格常数为6.625 Å, 与实验值(6.626 Å)^[25]一致, 优化后的单层Mo_{0.75}Mn_{0.25}Se₂晶格常数为6.625 Å. 未掺杂的MoSe₂优化后Mo–Se键长为2.532 Å, 掺杂后Mo–Se键长为2.538 Å, 相比于掺杂前Mo–Se键长几乎没变, Mn–Se键长为2.443 Å, 小于掺杂前后Mo–Se的键长, 这归因于Mn原子的原子半径小于Mo原子的原子半径; 未掺杂的MoSe₂优化后键角Se–Mo–Se为79.906°, 掺杂后键角Se–Mo–Se为81.677°, 键角Se–Mn–Se为81.441°, 所以掺杂后的晶格畸变较小.

为了确定单层Mo_{0.75}Mn_{0.25}Se₂体系的热力学稳定性, 我们计算了Mn原子掺杂的缺陷形成能, 它的计算公式有两种, 如下:

$$\begin{aligned}\Delta E_{f1}(\text{Mo}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Se}_2) \\ &= E(\text{Mo}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Se}_2) - [E(\text{Mo}_{0.75}\text{Se}_2) + E_{\text{bulk}}(\text{Mn})], \\ \Delta E_{f2}(\text{Mo}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Se}_2) \\ &= E(\text{Mo}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Se}_2) - [E(\text{Mo}_{0.75}\text{Se}_2) + E_{\text{atom}}(\text{Mn})].\end{aligned}\quad (2)$$

计算得到 $E(\text{Mo}_{0.75}\text{Se}_2) = -63.859$ eV, $E_{\text{atom}}(\text{Mn}) = -0.253$ eV, $E_{\text{bulk}}(\text{Mn}) = -8.854$ eV, $E(\text{Mo}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Se}_2) = -76.407$ eV. 由形成能计算公式(2)得到 $\Delta E_{f1}(\text{Mo}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Se}_2) = -3.694$ eV, $\Delta E_{f2}(\text{Mo}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Se}_2) = -12.295$ eV. 由此我们可以得到本文计算结构Mo_{0.75}Mn_{0.25}Se₂是稳定的.

图2(a)为Mo_{0.75}Mn_{0.25}Se₂单层的自旋向上和自旋向下的能带结构. 可以看出, 自旋向上的电子具有金属性质, 自旋向下的电子表现出绝缘性质, 表明Mo_{0.75}Mn_{0.25}Se₂单层具有良好的半金属性^[26–30]. 图3(a)中, Mo_{0.75}Mn_{0.25}Se₂单分子层的自旋向上和自旋向下的总态密度(TDOS)也可以说明该材料具有半金属性. 图3(a)也给出了未掺杂MoSe₂的TDOS作为比较, 从图中可以看出未掺杂MoSe₂的TDOS是完全对称的, 没有发生自旋分裂. 因此, 未掺杂的MoSe₂是非磁性的, 这与之前的理论计算和实验结果一致^[31]. 单层Mo_{0.75}Mn_{0.25}Se₂的上下自旋总态密度是不对称的, 只有自旋向上的电子态密度跨过费米能级. 每一种原子的轨道态密度(PDOS)如

图3(b)所示, 图中表明费米能级附近的能带主要来源于Mn和Mo原子, 具体为Mn₁ 3d, Se₁ 4p, Mo 4d, Se₂ 4p和Mn₂ 3d轨道, 它可以解释为Mn₁ 3d和Mn₂ 3d之间通过Mo 4d和Se 4p轨道的强耦合. 因此, Mo_{0.75}Mn_{0.25}Se₂的半金属性主要来源于Mn 3d和Mo 4d, 其中Mn 3d轨道起着最重要的作用. 以上分析表明, 在MoSe₂材料中掺入过渡金属Mn, 使材料获得了磁性. 鉴于单层Mo_{0.75}Mn_{0.25}Se₂属于二维金属, 易被氧化, 而MoSe₂具有绝缘性质, 构建异质结MoSe₂/Mo_{0.75}Mn_{0.25}Se₂/MoSe₂, 用外层绝缘的半导体MoSe₂来保护内层Mo_{0.75}Mn_{0.25}Se₂的金属性. 从图2(b)异质结的自旋向上和自旋向下的能带结构和图3(a)的总态密度发现两侧的MoSe₂保护层可有效保护中间夹层的磁性半金属性质.

3.2 自旋螺旋的计算与分析

利用自旋螺旋模型得到相邻原子间的HBI参数, 通过第一性原理计算自旋螺旋的能量与波矢 $\mathbf{q}$ 的色散关系 $E(\mathbf{q})$. 在平面波中, 自旋螺旋波矢为 $\mathbf{q}$, 根据式(1), 推导了自旋螺旋的色散关系. 将一个Mn原子的位置设为坐标原点, 其磁矩设为零点 $\mathbf{S}(0)$, 第 j 位相邻的Mn原子的位置为 $\mathbf{R}_j = m\mathbf{a}_1 + n\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_1$ 和 $\mathbf{a}_2$ 为实空间中的基矢, 第 j 位相邻的Mn原子的磁矩为 $\mathbf{S}(\mathbf{R}_j)$, 自旋螺旋的方向描述为 $\mathbf{q} = q_1\mathbf{b}_1 + q_2\mathbf{b}_2$, 其中 $\mathbf{b}_1$ 和 $\mathbf{b}_2$ 为倒格子空间的晶格矢量. 在本文计算中, 所有的磁矩都设置在 xz 平面, $\mathbf{S}(0)$ 是沿着 z 轴方向的. 在广义布洛赫条件下, 第 j 位相邻的Mn原子的磁矩为

$$\begin{aligned}\mathbf{S}(\mathbf{R}_j) &= S(0)\sin(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j)\mathbf{i} + S(0)\cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j)\mathbf{k} \\ &= S(0)\sin 2\pi(mq_1 + nq_2)\mathbf{i} \\ &\quad + S(0)\cos 2\pi(mq_1 + nq_2)\mathbf{k}.\end{aligned}\quad (3)$$

$E(\mathbf{q})$ 与Mn原子间的近邻数密切相关. 如图1(d)所示, 图中的中心原子Mn标记为0, 与中心原子最近邻的原子标为1, 可以看到有6个最近邻原子. 第二、第三近邻的原子分别标为2, 3, 也各有6个原子, 然后将第四近邻的原子标为4, 共有12个. 即与一个Mn原子相互作用的原子包括6个最近邻、6个次近邻、6个第三近邻和12个第四近邻的Mn原子. 根据式(1), 本文只考虑到第四近邻, 中心原子设置为坐标原点, 则最近邻原子坐标为(1, 0), (0, 1), (1, 1), (−1, 0), (0, −1), (−1, −1), $\mathbf{S}(0)$ 与最近邻的磁矩 $\mathbf{S}(\mathbf{R}_j)$ 之间的HBI之和如下:

图 1 (网络版彩图) Mo, Se和Mn原子分别用紫色、绿色、蓝色的球体表示. (a) 单层MoSe₂和Mo_{0.75}Mn_{0.25}Se₂的2×2×1超胞的俯视图. (b) 4×4×1单层Mo_{0.75}Mn_{0.25}Se₂超胞的侧视图. (c) 在Mo_{0.75}Mn_{0.25}Se₂上下加了2×2×1单层MoSe₂构成的MoSe₂/Mo_{0.75}Mn_{0.25}Se₂/MoSe₂异质结. (d) 16×16×1单层Mo_{0.75}Mn_{0.25}Se₂超胞的俯视图, 其中凸显了相邻的Mn原子. 中心原子Mn标记为0, 离中心Mn最近的6个Mn原子都标记为1, 以此类推, 相邻的Mn原子按离中心的距离依次编号2, 3, 4

Figure 1 (Color online) The Mo, Se and Mn atoms are represented by purple, green and blue spheres, respectively. (a) Top view of MoSe₂ monolayer and Mo_{0.75}Mn_{0.25}Se₂ monolayer with a 2×2×1 supercell. (b) Side view of the Mo_{0.75}Mn_{0.25}Se₂ monolayer with a 4×4×1 supercell. (c) 2×2×1 MoSe₂ monolayers are added to both sides of the Mo_{0.75}Mn_{0.25}Se₂, forming MoSe₂/Mo_{0.75}Mn_{0.25}Se₂/MoSe₂ heterostructure. (d) Top view of the Mo_{0.75}Mn_{0.25}Se₂ monolayer with a 16×16×1 supercell, in which the neighbor Mn atoms are shown. The center atom Mn is marked with 0, all of the six Mn atoms nearest neighbor to the central Mn are labeled as 1, and so on. Thus, the neighboring Mn atoms are numbered 2, 3, and 4 in sequence according to the distance away from the center.

图 2 (网络版彩图) 单层Mo_{0.75}Mn_{0.25}Se₂ (a) 和单层异质结MoSe₂/Mo_{0.75}Mn_{0.25}Se₂/MoSe₂ (b) 自旋向上和自旋向下的能带结构

Figure 2 (Color online) The spin-up and spin-down band structures of the Mo_{0.75}Mn_{0.25}Se₂ monolayer (a) and MoSe₂/Mo_{0.75}Mn_{0.25}Se₂/MoSe₂ heterostructure (b).

$$E_{J_1}(\mathbf{q}) = \frac{1}{2}J_1S^2[6 - 2\cos 2\pi q_1 - 2\cos 2\pi(q_1 + q_2) - 2\cos 2\pi q_2]. \quad (4)$$

利用同样的方法推导出第二、第三和第四近邻的Mn原子之间相互作用能:

$$E_{J_2}(\mathbf{q}) = \frac{1}{2}J_2S^2[6 - 2\cos 2\pi(q_1 + 2q_2) - 2\cos 2\pi(2q_1 + q_2) - 2\cos 2\pi(q_1 - q_2)],$$

$$E_{J_3}(\mathbf{q}) = \frac{1}{2}J_3S^2[6 - 2\cos 4\pi q_1 - 2\cos 4\pi(q_1 + q_2) - 2\cos 4\pi q_2], \quad (5)$$

$$E_{J_4}(\mathbf{q}) = \frac{1}{2}J_4S^2[12 - 2\cos 2\pi(2q_1 + 3q_2) - 2\cos 2\pi(q_1 + 3q_2) - 2\cos 2\pi(3q_1 + 2q_2) - 2\cos 2\pi(q_1 - 2q_2) - 2\cos 2\pi(3q_1 + q_2) - 2\cos 2\pi(2q_1 - q_2)].$$

总的HBI为

$$E_{\text{HBI}}(\mathbf{q}) = E_{J_1}(\mathbf{q}) + E_{J_2}(\mathbf{q}) + E_{J_3}(\mathbf{q}) + E_{J_4}(\mathbf{q}). \quad (6)$$

图4(a)中, 通过VASP计算得到Mn掺杂单层MoSe₂与异质结的自旋螺旋色散关系 $E(\mathbf{q})$ 应符合式(6). 从图中能够看出, 通过最小二乘法拟合出来的实线与计算值离散点吻合得很好, 铁磁态 Γ 所对应的点能量最低, 也就是说最稳定的自旋波态在 Γ 点, 表明 2×2 超胞的Mo_{0.75}Mn_{0.25}Se₂单层和异质结都呈现铁磁性. Marsman和Hafner^[21]通过扩胞, 排布几种磁矩构型, 再计算得到各种构型能量才能够得到体系的基态, 这种方法比较消耗资源, 并且只能模仿几种有限的磁矩构型, 有时无法确定真正的基态. 本文利用广义布洛赫条件, 通

过原胞就能得到体系自旋螺旋色散关系 $E(\mathbf{q})$, 给出能量最低的自旋螺旋状态皆为铁磁态. 通过比较两个体系的色散关系, 我们发现异质结两侧的保护层MoSe₂基本上可有效保护Mo_{0.75}Mn_{0.25}Se₂磁性质.

图4(b)给出了通过最小二乘法拟合出的单层Mo_{0.75}Mn_{0.25}Se₂交换耦合系数 J_i ($i=1, 2, 3, 4$)的值. 交换耦合系数 J_1 为18.16 meV, 表明Mo_{0.75}Mn_{0.25}Se₂具有较强的铁磁性. J_2 的值为-2.77 meV, J_3 和 J_4 的值接近零, 说明Mn-Mn相互作用距离不是太长, 第一近邻相互作用起主要作用, 但次近邻相互作用也是不可忽略的. 图4(b)也给出异质结MoSe₂/Mo_{0.75}Mn_{0.25}Se₂/MoSe₂的HBI系数, 从图中可以看出, J_1 为19.02 meV, 与单层Mo_{0.75}

图3 (网络版彩图) (a) 未掺杂MoSe₂、单层Mo_{0.75}Mn_{0.25}Se₂和异质结MoSe₂/Mo_{0.75}Mn_{0.25}Se₂/MoSe₂的自旋向上和自旋向下TDOS; (b) 单层Mo_{0.75}Mn_{0.25}Se₂中Mn₁/Se₁/Mo/Se₂/Mn₂的轨道分态密度

Figure 3 (Color online) (a) Spin-up and spin-down TDOS of the undoped MoSe₂, Mo_{0.75}Mn_{0.25}Se₂ monolayer and MoSe₂/Mo_{0.75}Mn_{0.25}Se₂/MoSe₂ heterostructure. (b) The l -dependent PDOS of Mn₁/Se₁/Mo/Se₂/Mn₂ in the Mo_{0.75}Mn_{0.25}Se₂ monolayer.

图4 (网络版彩图) (a) 离散点是单层Mo_{0.75}Mn_{0.25}Se₂和异质结MoSe₂/Mo_{0.75}Mn_{0.25}Se₂/MoSe₂体系计算得到的自旋螺旋能量色散关系 $E(\mathbf{q})$. (b) 拟合得到的HBI的 J 值, 其中 J 值只考虑到第四近邻

Figure 4 (Color online) (a) The dispersion relation of the Mo_{0.75}Mn_{0.25}Se₂ monolayer and MoSe₂/Mo_{0.75}Mn_{0.25}Se₂/MoSe₂ heterostructure with the spin-spiral energy $E(\mathbf{q})$ as a function of the spiral wave vector $\mathbf{q}$. (b) The exchange coupling coefficients J_i fitted by the least square method. J_i is considered until the fourth neighbor ($i=1, 2, 3, 4$).

$\text{Mn}_{0.25}\text{Se}_2$ 的 J_1 值近似, J_4 的值也几乎为零, J_2 , J_3 的值分别为 -4.45 , 1.46 meV, 相比于单层 $\text{Mo}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Se}_2$ 的 J_2 , J_3 , 其绝对值稍微增大, 说明在异质结的Mn-Mn相互作用中, 次近邻与第三近邻的作用稍微增强, 该体系与单层 $\text{Mo}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Se}_2$ 类似, 由于 J_1 为正值, 且绝对值高一个量级, 因而呈现铁磁性. 因此在异质结构中, 顶部和底部加上的绝缘层 MoSe_2 单层, 可以有效地保护 $\text{Mo}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Se}_2$ 的铁磁性质.

4 结论

综上所述, 本文用第一性原理方法计算了Mn掺杂

MoSe_2 单层的晶体结构和电子结构, 发现单层 $\text{Mo}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Se}_2$ 具有很好的半金属性. 通过计算单层 $\text{Mo}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Se}_2$ 的自旋螺旋能量与波矢的色散关系, 发现单层 $\text{Mo}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Se}_2$ 具有较强的铁磁性. 通过计算交换耦合系数 J_i ($i=1, 2, 3, 4$), 发现次近邻Mn原子之间的相互作用是不可忽略的. 鉴于单层 $\text{Mo}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Se}_2$ 二维金属易被氧化, 因而用绝缘的 MoSe_2 构建异质结 $\text{MoSe}_2/\text{Mo}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Se}_2/\text{MoSe}_2$, 计算结果表明两侧的 MoSe_2 可有效保护中间夹层的半金属性和铁磁性. 本文不仅设计了一种单层半金属性铁磁材料 $\text{Mo}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Se}_2$, 而且从应用角度出发, 基于该材料设计了异质结, 确保该材料的半金属性和铁磁性的稳定性.

参考文献

- Hu T, Kan E. Progress and prospects in low-dimensional multiferroic materials. *WIREs Comput Mol Sci*, 2019, 9: E1409
- Wang Q H, Kalantar Z K, Kis A, et al. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nat Nanotechnol*, 2012, 7: 699–712
- Gong C, Li L, Li Z, et al. Discovery of intrinsic ferromagnetism in two-dimensional van der Waals crystals. *Nature*, 2017, 546: 265–269, arXiv: [1703.05753](#)
- Huang B, Clark G, Navarro-Moratalla E, et al. Layer-dependent ferromagnetism in a van der Waals crystal down to the monolayer limit. *Nature*, 2017, 546: 270–273, arXiv: [1703.05892](#)
- Ramasubramaniam A, Naveh D. Mn-doped monolayer MoS_2 : An atomically thin dilute magnetic semiconductor. *Phys Rev B*, 2013, 87: 195201
- Han X, Amrane N, Zhang Z, et al. First principles study for band engineering of MoS_2 monolayer with Mn doping. *Solid State Commun*, 2020, 309: 113844
- Suh J, Park T E, Lin D Y, et al. Doping against the native propensity of MoS_2 : Degenerate hole doping by cation substitution. *Nano Lett*, 2014, 14: 6976–6982
- Jiang J, Nguyen L A T, Nguyen T D, et al. Probing giant Zeeman shift in vanadium-doped WSe_2 via resonant magnetotunneling transport. *Phys Rev B*, 2021, 103: 014441
- Liu S, Wu Y, Liu X, et al. Light-matter interactions in high quality manganese-doped two-dimensional molybdenum diselenide. *Sci China Mater*, 2021, 64: 2507–2518
- Zhu Y, Pan Y F, Yang Z Q, et al. Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida mechanism for magnetic ordering of sparse Fe adatoms on graphene. *J Phys Chem C*, 2019, 123: 4441–4445
- Zhu Y, Pan Y F, Fan J Y, et al. Strong phonon-magnon coupling of an O/Fe(001) surface. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2020, 63: 117511
- Yan A, Ong C S, Qiu D Y, et al. Dynamics of symmetry-breaking stacking boundaries in bilayer MoS_2 . *J Phys Chem C*, 2017, 121: 22559–22566
- Li X Y, Huang C, Zhu Y, et al. Dzyaloshinsky-Moriya interaction δ -(Zn, Cr)S(111) surface: First principle calculations. *Acta Phys Sin*, 2018, 67: 137101
- Huang C, Li X Y, Zhu Y, et al. First principle study of weak Dzyaloshinsky-Moriya interaction in Co/BN surface. *Acta Phys Sin*, 2018, 67: 117102
- Gao B, Huang C, Zhu F, et al. Magnetic properties of Mn-doped monolayer MoS_2 . *Phys Lett A*, 2021, 414: 127636
- Zhao W, Ribeiro R M, Toh M, et al. Origin of indirect optical transitions in few-layer MoS_2 , WS_2 , and WSe_2 . *Nano Lett*, 2013, 13: 5627–5634, arXiv: [1309.0923](#)
- Horzum S, Sahin H, Cahangirov S, et al. Phonon softening and direct to indirect band gap crossover in strained single-layer MoSe_2 . *Phys Rev B*, 2013, 87: 125415, arXiv: [1302.6635](#)

- 18 Nam D, Lee J U, Cheong H. Excitation energy dependent Raman spectrum of MoSe₂. [Sci Rep](#), 2015, 5: 17113, arXiv: [1511.01225](#)
- 19 Kresse G, Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. [Phys Rev B](#), 1999, 59: 1758–1775
- 20 Kresse G, Furthmüller J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. [Phys Rev B](#), 1996, 54: 11169–11186
- 21 Marsman M, Hafner J. Broken symmetries in the crystalline and magnetic structures of γ -iron. [Phys Rev B](#), 2002, 66: 224409
- 22 Hobbs D, Kresse G, Hafner J. Fully unconstrained noncollinear magnetism within the projector augmented-wave method. [Phys Rev B](#), 2000, 62: 11556–11570
- 23 Sandratskii L M. Symmetry analysis of electronic states for crystals with spiral magnetic order. I. General properties. [J Phys-Condens Matter](#), 1991, 3: 8565–8585
- 24 Knöpfle K, Sandratskii L M, Kübler J. Spin spiral ground state of γ -iron. [Phys Rev B](#), 2000, 62: 5564–5569
- 25 Böker T, Severin R, Müller A, et al. Band structure of MoS₂, MoSe₂, and α -MoTe: Angle-resolved photoelectron spectroscopy and *ab initio* calculations. [Phys Rev B](#), 2001, 64: 235305, arXiv: [cond-mat/0107541](#)
- 26 Park J H, Vescovo E, Kim H J, et al. Direct evidence for a half-metallic ferromagnet. [Nature](#), 1998, 392: 794–796
- 27 Wu F, Huang C, Wu H, et al. Atomically thin transition-metal dinitrides: High-temperature ferromagnetism and half-metallicity. [Nano Lett](#), 2015, 15: 8277–8281
- 28 Deng J, Guo J, Chen X. Molecular oxygen-induced ferromagnetism and half-metallicity in α -BaNaO₄: A first-principles study. [J Am Chem Soc](#), 2020, 142: 5234–5240
- 29 Deng J, Liu N, Guo J, et al. Large spin gaps in the half-metals MN_4 (M =Mn, Fe, Co) with N₂ dimers. [Phys Rev B](#), 2019, 99: 184409, arXiv: [2007.07119](#)
- 30 Li X, Lv H, Dai J, et al. Half-metallicity in one-dimensional metal trihydride molecular nanowires. [J Am Chem Soc](#), 2017, 139: 6290–6293
- 31 Kar M, Sarkar R, Pal S, et al. Tunable electronic structure of two-dimensional MoX₂ (X =S, Se)/SnS₂ van der Waals heterostructures. [J Phys Chem C](#), 2020, 124: 21357–21365

Half-metallic ferromagnetic properties of Mn-doped MoSe₂ and its heterostructure

GAO Bei¹, HUANG Can², PAN Wen¹, WU Chang¹, ZHANG JiaYong¹, ZHANG JinLei¹,
WU ShuYi¹, MA ChunLan^{1*} & ZHU Yan^{2*}

¹ Jiangsu Key Laboratory of Micro and Nano Heat Fluid Flow Technology and Energy Application, School of Physical Science and Technology, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China;

² Physics Department, College of Science, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 211106, China

We use the first-principle method to investigate the crystal structure, electronic structure, and magnetic properties of a Mn-doped MoSe₂ monolayer (Mo_{0.75}Mn_{0.25}Se₂). The spin-up electrons exhibit metallic properties, whereas the spin-down electrons exhibit insulating properties, indicating the half-metallic properties of Mo_{0.75}Mn_{0.25}Se₂. The density of states shows a strong coupling between dopant Mn 3d orbitals via the Mo 4d and Se 4p states. We investigate the dispersion relation of the spin-spiral energy $E(\mathbf{q})$ and the wave vector $\mathbf{q}$ for Mo_{0.75}Mn_{0.25}Se₂ under the generalized Bloch condition. The exchange coupling coefficient J_i ($i = 1, 2, 3$, and 4) is obtained using the Heisenberg interaction model. The next-nearest-neighbor interaction exchange coupling coefficient J_2 is non-negligible, although the first nearest neighbor, J_1 , plays the most important role in the interaction between atoms. Because Mo_{0.75}Mn_{0.25}Se₂ is a two-dimensional (2D) metal material that can easily undergo oxidation, we use insulating MoSe₂ to fabricate a MoSe₂/Mo_{0.75}Mn_{0.25}Se₂/MoSe₂ heterostructure. First-principle calculations results show that the half-metallic ferromagnetic properties of Mo_{0.75}Mn_{0.25}Se₂ can be protected very well in the heterostructure. The findings of this study can promote the understanding of the mechanism of 2D half-metallic ferromagnetic properties and provide a general method for designing materials that show such properties with stability.

spin-spiral, dispersion relation, Heisenberg interaction, Mo_{0.75}Mn_{0.25}Se₂, heterostructure

PACS: 75.70.-I, 73.20.-r, 11.55.Fv, 75.10.Jm, 75.70.Cn

doi: [10.1360/SSPMA-2021-0250](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2021-0250)