

MoSi<sub>2</sub> 薄膜电子性质的第一性原理研究

彭琼 何朝宇 李金 钟建新

First-principles study of electronic properties of MoSi<sub>2</sub> thin films

Peng Qiong He Chao-Yu Li Jin Zhong Jian-Xin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 047102 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.047102

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.047102>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I4>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

N/Cu 共掺杂锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 第一性原理研究

First-principles study of N/Cu co-doped anatase TiO<sub>2</sub>

物理学报.2015, 64(4): 047101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.047101>

金属 Fe 与间隙 H 原子相互作用的密度泛函研究

First principles investigation of interaction between interstitial hydrogen atom and Fe metal

物理学报.2014, 63(22): 227101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.227101>

应力对硅烯上锂吸附的影响

Effect of strain on Li adsorption on silicene

物理学报.2014, 63(21): 217101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.217101>

Ti 掺杂 W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> 纳米线的电子结构与 NO<sub>2</sub> 敏感性能的第一性原理研究

First-principles study of the electronic structure and NO<sub>2</sub>-sensing properties of Ti-doped W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> nanowire

物理学报.2014, 63(20): 207101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.207101>

杂质 S 对 Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 界面结合影响的第一性原理研究

First-principles study of the effect of S impurity on the adhesion of Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interface

物理学报.2014, 63(18): 187101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.187101>

MoSi<sub>2</sub> 薄膜电子性质的第一性原理研究\*彭琼 何朝宇 李金<sup>†</sup> 钟建新<sup>‡</sup>

(湘潭大学物理与光电工程学院, 微纳能源材料与器件湖南省重点实验室, 湘潭 411105)

(2014年10月6日收到; 2014年11月1日收到修改稿)

采用第一性原理计算方法, 研究了四方 MoSi<sub>2</sub> 薄膜的电子性质. 计算结果表明, 各种厚度的薄膜都是金属性的, 并且随着厚度的增加, 其态密度与能带结构都逐渐趋近于 MoSi<sub>2</sub> 块体的特性. 通过对 MoSi<sub>2</sub> 薄膜磁性的分析, 发现三个原子层厚的薄膜具有磁性, 其原胞净磁矩为 0.33 μ<sub>B</sub>; 而当薄膜的厚度大于三个原子层时, 薄膜不具有磁性. 此外, 进一步对单侧加氢饱和以及双侧加氢饱和结构下三原子层 MoSi<sub>2</sub> 薄膜的电子性质进行了研究, 发现单侧加氢饱和的三原子层 MoSi<sub>2</sub> 薄膜具有磁性, 其原胞净磁矩为 0.26 μ<sub>B</sub>, 而双侧加氢饱和三原子层 MoSi<sub>2</sub> 薄膜是非磁性的. 双侧未饱和与单侧加氢饱和的三原子层 MoSi<sub>2</sub> 薄膜的自旋极化率分别为 30% 和 33%. 这些研究结果表明, 三原子层厚的 MoSi<sub>2</sub> 超薄薄膜在悬空或者生长于基底之上时具有金属磁性, 预示着它在纳米电子学和自旋电子学器件等方面都有潜在的应用前景.

**关键词:** 第一性原理计算, 电子性质, 薄膜材料, 硅化钼**PACS:** 71.15.Mb, 81.05.Je, 73.90.+f**DOI:** 10.7498/aps.64.047102

## 1 引言

过渡金属硅化物<sup>[1]</sup> 化学性质稳定、耐腐蚀, 而且和传统的硅技术能很好地兼容, 是一类具有广阔应用前景的材料<sup>[2]</sup>. 二硅化钼 (MoSi<sub>2</sub>) 熔点很高 (2030 °C), 密度较低 (6.24 g/cm<sup>3</sup>), 高温稳定性好, 电阻率低, 导电导热性能好<sup>[3]</sup>, 可进行放电加工, 而且资源丰富, 既无环境污染, 又可再生制备<sup>[4]</sup>. 目前, 二硅化钼由于其良好的抗氧化性和力学性能, 可作为发热元件和高温结构、涂层材料应用于航空航天、能源和军事以及其他领域<sup>[5,6]</sup>. 由于它硬度大, 可以作为耐磨损材料, 也被用作润滑剂、电池的正极和催化剂、其他结构陶瓷的增强剂和连接材料等.

虽然二硅化钼已有较为广泛的应用, 但要真正发挥该材料的潜能, 有几个基本问题必须解决. 首先, 虽然 MoSi<sub>2</sub> 在 1000—1700 °C 具有优异的抗氧

化性能, 但在 300—600 °C 之间会出现完全破坏性氧化, 俗称“Pesting”<sup>[7]</sup>. 第二, 尽管 MoSi<sub>2</sub> 在高温条件下有优异的延展性, 但是它在室温下非常脆弱. 为了克服单相 MoSi<sub>2</sub> 的高温强度、抗蠕变性、低温断裂韧性和低温抗氧化性能的不足等缺点, 并且让其脆韧转变温度明显低于室温, 目前通常采用以下两种途径: 其一, 通过第二相或者多相综合复合、合金化等方法<sup>[8,9]</sup>, 改进其性能之后, 再将其应用在高温结构材料、电热元件等方面<sup>[10,11]</sup>; 其二, 将 MoSi<sub>2</sub> 制成薄膜, 作为高温抗氧化、抗腐蚀涂层材料<sup>[12,13]</sup>, 或者应用于微电子领域<sup>[14,15]</sup>. 由于科技的飞速发展, 对器件的微型化、高集成度要求越来越高. 一般集成电路在制造过程中要进行 1000 °C 以上的高温处理, 在电阻比多晶硅小的硅化物中, MoSi<sub>2</sub> 就能经受如此高的温度, 因此, 它是制作集成电路栅极的理想材料之一. 所以, 对 MoSi<sub>2</sub> 薄膜的研究具有深远意义. 实验上已经采用外延方法<sup>[16]</sup>、脉冲激光沉积法<sup>[17]</sup>、气相沉积法<sup>[18]</sup>、离子束

\* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2012CB921303)、国家自然科学基金 (批准号: 4040204)、国家自然科学基金理论物理专项基金 (批准号: 11347206) 和国家自然科学基金青年基金 (批准号: 11404275) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: lijn@xtu.edu.cn

<sup>‡</sup> 通信作者. E-mail: jxzhong@xtu.edu.cn

合成等<sup>[19]</sup>多种方法成功制备了在基底上生长和悬空的MoSi<sub>2</sub>薄膜. 已有的研究工作表明, MoSi<sub>2</sub>能够以薄膜的形式应用在大规模集成电路中作为肖特基势垒、欧姆连接、低电阻栅极、原件连接薄膜和扩散防护层等. 目前, 有关MoSi<sub>2</sub>薄膜的研究主要集中在实验上对MoSi<sub>2</sub>薄膜制备和结构表征等方面, 缺乏对其微观结构和电子性质机理方面研究和认识. 而且, 由于薄膜特别是原子层厚度的薄膜, 其尺寸效应<sup>[20]</sup>和量子效应<sup>[21]</sup>通常非常显著, 对材料性能的影响较大, 但目前缺乏对这些基本的物理性质的研究和了解.

本文采用第一性原理方法, 系统地研究了稳定相C11b四方块体结构MoSi<sub>2</sub>薄膜的原子结构性质、电子性质和薄膜厚度对其物理性质的影响. 首先验证了块体MoSi<sub>2</sub>的金属性<sup>[22]</sup>, 并且通过验证表明它没有磁性. 在块体MoSi<sub>2</sub>基础之上, 沿四方MoSi<sub>2</sub>块体结构的(001)面进行切割, 得到了不同厚度的薄膜, 研究了它们的电子性质. 研究发现了一个有趣的现象: 三原子层厚的薄膜<sup>[23]</sup>表现出磁性, 而大于三个原子层厚的薄膜都不显磁性. 进而研究了上下表面未饱和、单侧加氢饱和以及双侧加氢饱和三原子层MoSi<sub>2</sub>薄膜的电子性质, 发现上下表面未饱和、单侧加氢饱和的三原子层MoSi<sub>2</sub>薄膜是有磁性的, 双侧加氢饱和三原子层MoSi<sub>2</sub>薄膜是非磁性的.

## 2 方法与模型

本文采用基于密度泛函理论<sup>[24]</sup>的第一性原理软件包VASP(Vienna *ab initio* simulation package)进行计算<sup>[25]</sup>. 计算中交换关联能选用的是广义梯度近似的Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)<sup>[26]</sup>泛函, 电子-离子实间相互作用采用投影缀加平面波 (projector augmented wave, PAW)<sup>[27]</sup>方法来描述, 参与计算的价电子态包括Si 3s<sup>2</sup>3p<sup>2</sup>和Mo 5s<sup>1</sup>4d<sup>5</sup>. 采用的平面波截断能 $E_{\text{cut}} = 400$  eV, 对于块体的MoSi<sub>2</sub>晶胞, 选用Gamma方案 $10 \times 10 \times 4$ 的K点积分网格对布里渊区积分, 对于不同厚度薄膜的K点网格, 均设为 $10 \times 10 \times 1$ . 这些参数使得体系总能能量收敛到小于 $10^{-3}$  eV/atom, 如图1所示. 采用共轭梯度方法对体系结构进行弛豫, 弛豫收敛条件为每个原子的受力小于 $0.01$  eV/Å. 在模拟薄膜结构时, 采用超原胞方法, 选取的真空层大

于 $10$  Å, 以消除相邻薄膜之间的相互作用.

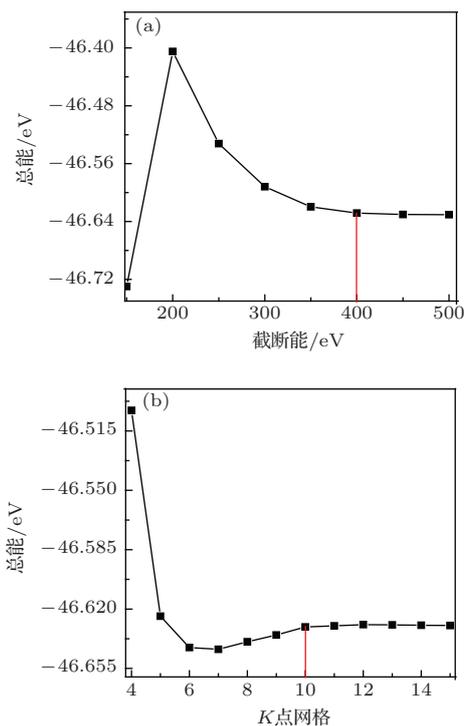


图1 块体MoSi<sub>2</sub>总能的收敛性 (a) 总能随截断能的变化; (b) 总能随K点网格的变化

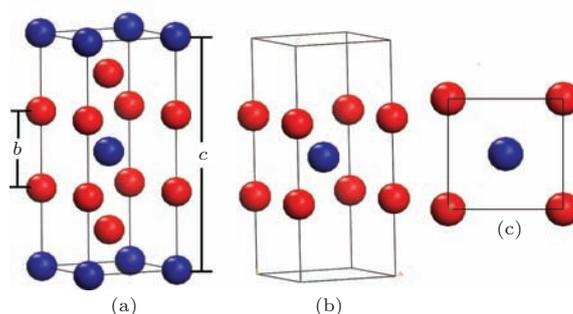


图2 (网刊彩色) (a) 四方MoSi<sub>2</sub>块体结构; (b) SMS薄膜侧视图; (c) SMS薄膜俯视图; 其中红色小球代表Si原子, 蓝色小球代表Mo原子

在 $1900$  °C以下, MoSi<sub>2</sub>以C11b相存在, C11b的空间群为 $I4/mmm$ , 实验上<sup>[28]</sup>测得其晶格参数为 $a = b = 3.198$  nm,  $c = 7.859$  nm,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . 该结构中每个Si原子和Mo原子都有10个近邻原子, 其单胞有2个Mo原子和4个Si原子, 构成体心四方晶体结构, 如图2(a)所示. 该结构会在 $1900$  °C左右发生相变, 变成它的亚稳相C40型MoSi<sub>2</sub>. 本文的研究只针对其稳定结构进行. 为了研究MoSi<sub>2</sub>薄膜, 在不改变MoSi<sub>2</sub>化学计量配比条件下, 可以选取两种堆垛方式的最小单元薄膜结构, 即Si-Si-Mo和Si-Mo-Si. 为了方便, 我

们用SSM和SMS分别表示Si-Si-Mo和Si-Mo-Si结构. 通过计算比较了两种结构的结合能, 发现SMS结构比SSM结构稳定, 所以我们只研究了SMS堆垛结构的薄膜. 图2(b)和(c)分别是SMS薄膜的侧视图和俯视图. 在本文的计算中, 把最小单元SMS结构定义为1个单元层, 用1L表示, 其他厚度薄膜都以1L结构为单位, 依次表示为2L, 3L, 4L, 5L, 6L.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 块体MoSi<sub>2</sub>的性质

由于MoSi<sub>2</sub>薄膜是来自于其块体结构, 所以我们首先研究块体MoSi<sub>2</sub>的结构和电子性质. 表1是我们计算得到的C11b相的MoSi<sub>2</sub>的结构参数和弹性模量, 为了比较, 也列出了实验以及其他理论计算的结果. 从表1可以看到, 我们采用PAW-PBE方法得到的结果和以前文献采用PAW-PBE计算的结果非常一致, 而且与实验值<sup>[28]</sup>符合得也非常好, 晶格常数和弹性模量误差分别约为0.53%和1.43%. 比较局域密度近似(LDA)和PBE<sup>[29]</sup>的结构参数发现, 采用PAW-LDA方法得到的结构参数与实验值的误差比PBE的稍微大, 其晶格常数和弹性模量误差分别约为1.30%和9.05%, 尤其是体积弹性模量偏大较多. 此外采用PBE赝势得到的晶格常数比实验值稍大, 而采用LDA得到的晶格常数比实验值要小, 这也与密度泛函理论的一般规律相符.

表1 C11b相MoSi<sub>2</sub>的块体性质: 四方晶胞的晶格参数(a, b, c)和弹性模量(B)

	a/Å	b/Å	c/Å	B/GPa
本文方法	3.215	2.592	7.864	208
PAW-PBE <sup>[29]</sup>	3.215	2.592	7.865	207
PAW-LDA <sup>[29]</sup>	3.175	2.562	7.778	229
实验值 <sup>[28]</sup>	3.198	2.618	7.859	210

图3(a)和(b)分别是四方MoSi<sub>2</sub>块体的能带结构和电子态密度图. 图中虚线代表费米能级所处的位置, 其他各能带能量为相对于费米能级处的参照值. 从图3(a)可以看出, 费米能级附近MoSi<sub>2</sub>的价带和导带之间不存在带隙, 晶体的价带和导带部分重叠, 表现出金属性. 我们计算了自旋极化态和非自旋极化态. 图3(b)给出了考虑自旋极化(sp<sub>in</sub>-polarized)后计算得到的块体材料的总态密

度和分波态密度, 发现自旋向上和向下的态是完全重合的, 并且与非自旋极化态的情况是完全一致的. 由此可见, 块体MoSi<sub>2</sub>材料是不显磁性的. 通过分析MoSi<sub>2</sub>的总态密度和分波态密度可以看出, 四方MoSi<sub>2</sub>块体材料在费米能级附近存在一个能区分出低能成键区域-4.5—0 eV和高能反键区域0—3 eV的波谷, 但波谷处的态密度值不为零(约为0.32 eV), 也就是通常所说的赝带隙. 这说明价带和导带之间存在部分杂化, 晶体具有导电性. 从其态密度图可以看出, 在-7—0 eV区域的成键态主要由Mo 3d轨道和Si 2p轨道形成, 并且在靠近费米能级的低能区域, Mo 3d态和Si 2p态的态密度峰所处位置一致而且态密度高度重叠, 表明了Mo—Si之间形成了较强的共价键. 在-10—7 eV区间内Si的2s和2p轨道的重叠杂化说明Si—Si同样形成共价键. 而在导带区域的电子态主要是Mo 3d态和Si 2p杂化而成. 我们的计算结果和文献<sup>[22, 30, 31]</sup>结果符合良好, 表明本文计算的可靠性.

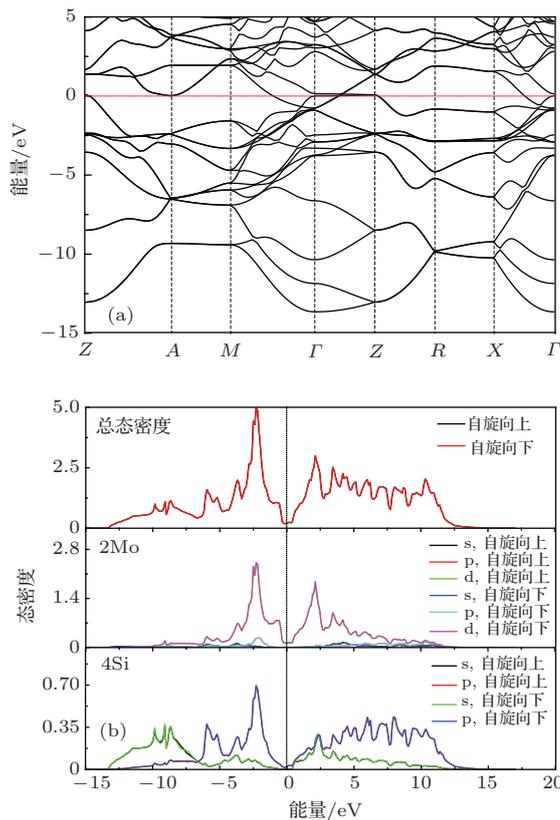


图3 (网刊彩色) 四方MoSi<sub>2</sub>块体的电子性质 (a) 能带结构; (b) 态密度

#### 3.2 薄膜的性质

在块体MoSi<sub>2</sub>的基础上, 研究了厚度从1L—6L

的MoSi<sub>2</sub>薄膜的结构和电子性质,薄膜的结构示意图见图2(b)和(c).由于薄膜在其厚度方向(*z*方向)不再具有周期性,表面原子会向薄膜内部弛豫,从而也会引起在垂直薄膜厚度方向(*xy*平面)的结构发生变化.所以,本文优化薄膜结构时,不仅优化了原子的位置,而且还优化了薄膜在*xy*平面内的晶格常数.计算结果表明,随着薄膜厚度的增大,薄膜内部的键长迅速与块体结构趋于一致,但是表面附近的结构和块体结构有明显差异.图4是薄膜表面附近键长随薄膜厚度的变化,其中Mo—Mo键长也就是薄膜在*xy*平面内的晶格常数.从图4可以看出,厚度为1L时Mo—Mo键长最小,为3.182 Å,并且随薄膜厚度的增加,其迅速和块体趋于一致(3.215 Å).有表面Si原子参与的Mo—Si和Si—Si键长在1L薄膜中都是最小的,而且随薄膜厚度的增加分别趋于2.585 Å和2.513 Å,这比块体MoSi<sub>2</sub>的键长小.这表明在薄膜中由于周期性的破坏,表面原子都向薄膜内部运动.

在研究MoSi<sub>2</sub>薄膜的电子性质时,我们对不同厚度的薄膜分别做了自旋极化和非自旋极化(non-spin-polarized)计算.发现当薄膜厚度为1L时,考虑自旋极化后薄膜的总能低于非自旋极化得到的总能,并且是有磁矩的,而大于1L厚度的薄膜在自旋极化和非自旋极化计算条件下得到的能量都是一样的,并且磁矩值都为0.说明,MoSi<sub>2</sub>薄膜在三个原子层厚度时是有磁性的,而大于三原子层厚度时不显磁性.其原因是:三原子层厚的薄膜体系的原子间距要比多层薄膜和块体的小,原子之间的相互作用增强,从而使得体系电荷分布发生变化,

进而导致了磁性的产生.为了进一步探索厚度为1L的薄膜磁性的存在条件和机理,我们对单层薄膜上下表面无饱和、单侧表面饱和、双侧表面饱和的情况进行了研究.为了描述方便,在本文中分别将上下表面无饱和、单侧表面饱和、双侧表面饱和的三个原子层厚的薄膜体系表示为SMS, HSMS, HSMSH体系.通过比较体系自旋极化和非自旋极化计算的总能,发现SMS和HSMS体系在自旋极化下的稳定性高于非自旋极化,而HSMSH体系非自旋极化的稳定性略高于自旋极化.

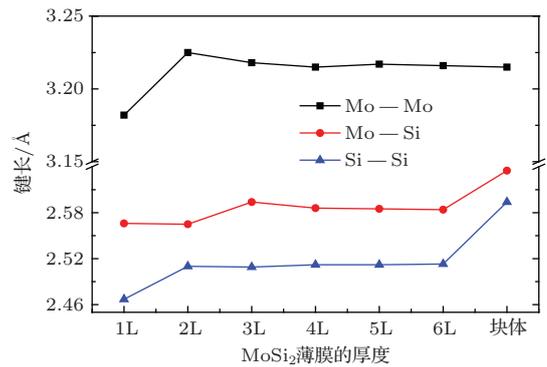


图4 MoSi<sub>2</sub>薄膜表面附近的键长随薄膜厚度的变化

图5是上下表面未饱和的1L MoSi<sub>2</sub>薄膜的电子性质计算结果,从左至右分别是能带结构、总态密度、薄膜中2个Si原子和1个Mo原子的分态密度.根据图5所示能带结构可知,在费米面附近,自旋向上和自旋向下的能带没有重合,出现劈裂,从而表现出磁性.该体系的自旋极化率<sup>[32]</sup>为30%,总磁矩为0.3335 μ<sub>B</sub>,其中,单个Si原子和Mo原子的

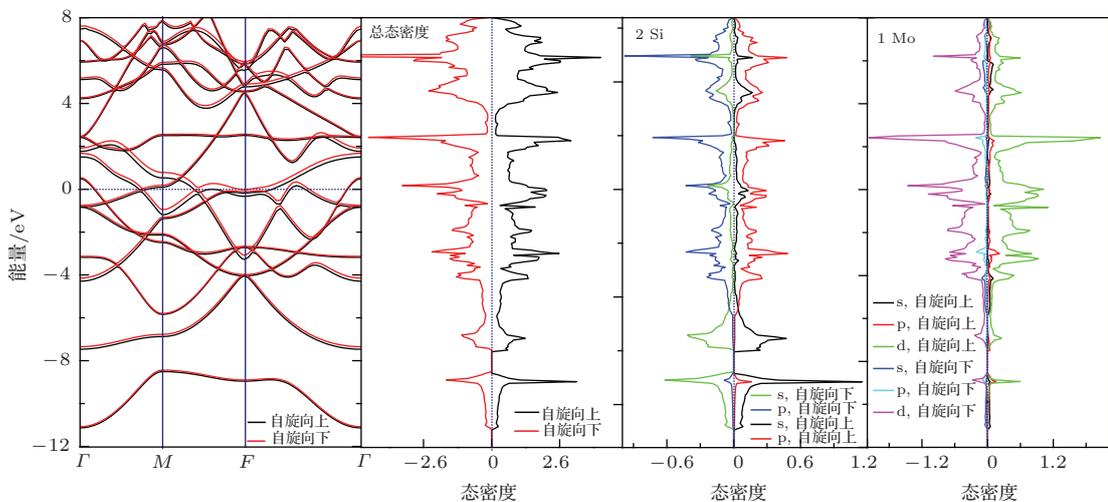


图5 (网刊彩色)上下表面未饱和和三原子层薄膜在自旋极化条件下的能带结构和态密度

磁矩分别为  $\mu_{\text{Si}} = 0.0804 \mu_{\text{B}}$ ,  $\mu_{\text{Mo}} = 0.1743 \mu_{\text{B}}$ . 此外, 自旋向上和向下的电子能态均穿过费米能级, 说明体系是金属性的. 从自旋极化的总态密度和分态密度图中可发现, 在能量低于  $-8 \text{ eV}$  的能量区域, 电子态主要是来自 Si 原子的 s 轨道. 在能量为  $-8 \sim 8 \text{ eV}$  区间的电子态, 主要是 Mo 原子的 d 轨道和 Si 的 p 轨道的贡献, 同时也包含少量的 Mo 和 Si 的 s 态. 而在费米能级附近  $-1 \sim 3 \text{ eV}$  区间内能级劈裂是比较明显的, 费米能级附近对总态密度的贡献主要来自于 Mo 原子, 也有少部分 Si 原子的作用. 这表明体系的磁性主要来自 Mo 原子的贡献, 这与计算得到的体系磁矩的结果一致.

图6从左至右分别是单侧加氢饱和的 1L MoSi<sub>2</sub> 薄膜的能带结构、总态密度以及薄膜中 1 个未饱和 Si 原子、1 个加氢饱和 Si 原子和 1 个 Mo 原子的分态密度图. 根据图6中的能带结构, 同样可以看到电子在费米面附近表现出自旋向上和自旋向下两种不对称的状态, 而且自旋向上态和自旋向下态的电子均穿过费米能级, 说明 HSMS 体系也是自旋极化的, 并且表现出金属性. 单侧加氢饱和三原子层薄膜的自旋极化率为 33%, 总磁矩为  $0.2612 \mu_{\text{B}}$ , 其中, 未加氢饱和 Si 原子磁矩为  $0.0793 \mu_{\text{B}}$ , 单个 Mo 原子磁矩为  $0.1835 \mu_{\text{B}}$ . 同样可以看出, HSMS 体系的磁性主要源于 Mo 原子, 而加氢饱和的 Si 原子磁性几乎消失, 只有  $-0.0016 \mu_{\text{B}}$ . 通过分析自旋极化的总态密度和分态密度图, 在能量低于  $-8 \text{ eV}$  的区域, 电子态主要是来自 Si 原子的 s 轨道. 在能量为  $-8 \sim 8 \text{ eV}$  区间的电子态, 主

要是 Mo 原子的 d 轨道和 Si 的 p 轨道的贡献, 同时也包含少量的 Mo 和 Si 的 s 态. 而在费米能级附近  $-1 \sim 3 \text{ eV}$  区间内能级劈裂比较明显, 费米能级附近对总态密度的贡献主要来自于 Mo 原子, 也有少部分 Si 原子的作用.

图7从左至右依次是双侧加氢饱和三原子层薄膜在自旋极化条件下的能带结构、总态密度、薄膜中 2 个加氢饱和 Si 原子和 1 个 Mo 原子的分态密度图. 能带结构中自旋向上和向下的带是完全重叠的, 总态密度图中自旋向上和向下的态是完全对称的, 分态密度图中对应的自旋向上的态和向下的态可以重叠在一起, 可见该体系不显磁性. 而且该体系的态密度和块体结构有相似之处, 态密度在费米能附近很低, 但是不为零, 呈现出赝带隙现象. 在三原子层薄膜中, 对于加氢饱和的 Si 原子磁性几乎消失, 而未加氢饱和的 Si 原子具有较大磁矩, 可以从电子的排布来理解. Si 的价电子结构为  $3s^2 3p^2$ , 最外层有 4 个电子, 则每个 Si 原子需要有 4 个电子来与之形成共用电子对, 则 2 个 Si 原子需要 8 个电子. 而 Mo 的价电子组态为  $4d^5 5s^1$ , 最外层只有 6 个电子, 所以没有饱和, 由于电子不够而有剩余未配对的电子, 从而导致体系具有磁性. 氢只有 1 个电子, 当薄膜单侧被氢原子饱和时, 只有一侧的 Si 原子完全配对, 所以出现氢饱和的 Si 原子没有磁性, 没有饱和的 Si 原子具有静磁矩. 当双侧饱和时, 整个体系电子正好完全配对而不显磁性. 这表明在一定的条件之下, 如悬空或者生长在单侧衬底之上, 三原子层厚的 MoSi<sub>2</sub> 薄膜具有磁性.

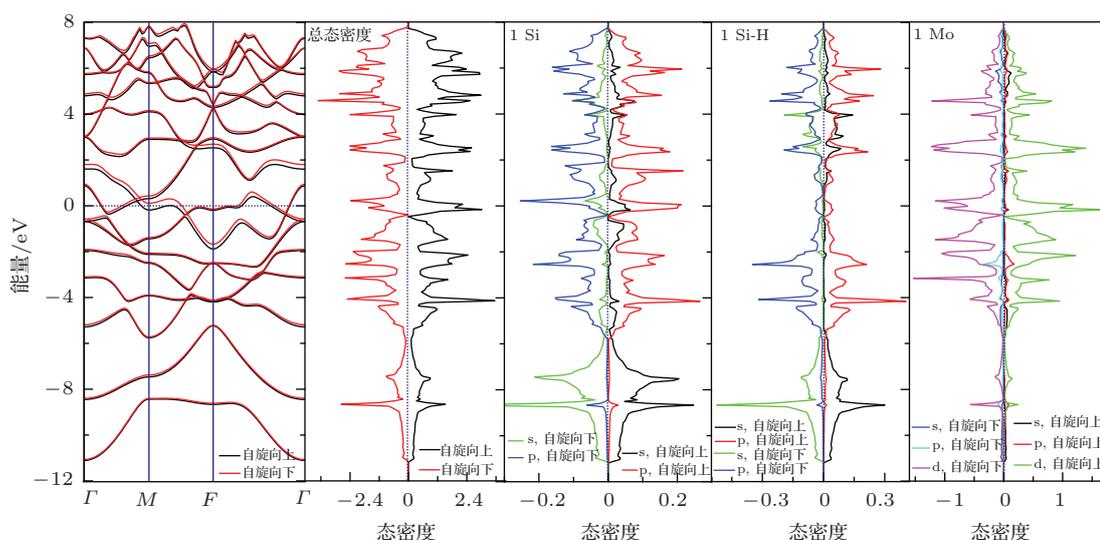


图6 (网刊彩色) 单侧氢饱和三原子层薄膜在自旋极化条件下的能带结构和态密度

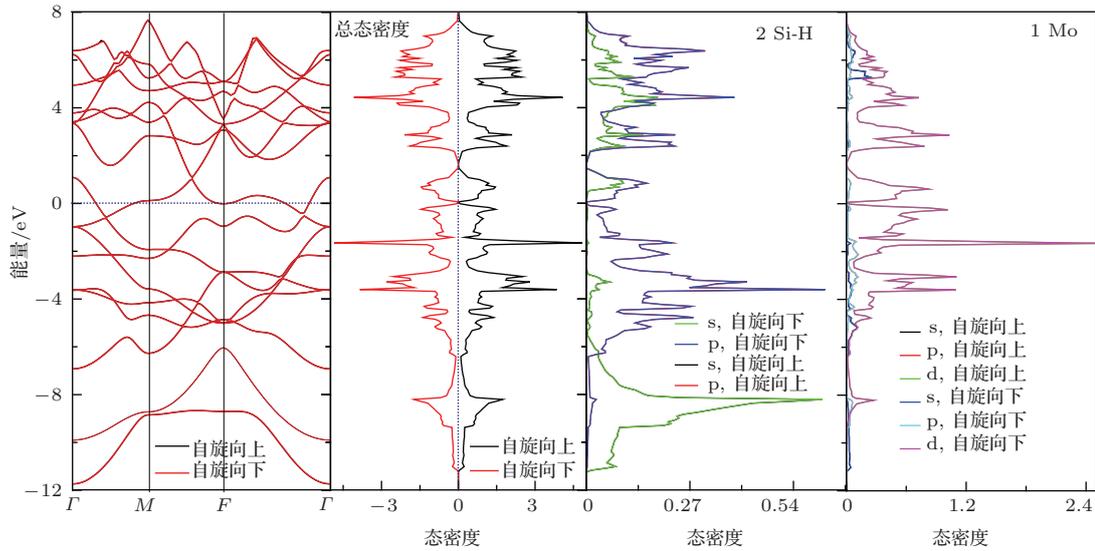


图7 (网刊彩色) 双侧氢饱和和三原子层薄膜在自旋极化条件下的能带结构和态密度

## 4 结 论

本文采用第一性原理方法研究了四方  $\text{MoSi}_2$  材料的电子性质. 首先, 计算了块体四方相  $\text{MoSi}_2$  的结构性质和电子性质, 发现该体系为金属体系, 并且不具有磁性, 这和之前的理论结果以及实验结果一致. 在块体  $\text{MoSi}_2$  的基础上, 采用电子自旋极化和非自旋极化计算, 研究了四方  $\text{MoSi}_2$  薄膜的电子性质. 结果表明, 各种厚度的薄膜材料都是金属性的, 并且随着厚度的增加, 其态密度与能带结构都逐渐趋近于块体材料的特点. 通过对  $\text{MoSi}_2$  薄膜磁性质的分析, 发现三原子层厚的薄膜具有磁性, 其原胞净磁矩大小为  $0.33 \mu_B$ , 而当薄膜的厚度大于三个原子层时, 薄膜不具有磁性. 此外, 我们研究了单侧加氢饱和和以及双侧加氢饱和结构下三原子层  $\text{MoSi}_2$  薄膜的电子性质, 发现单侧加氢饱和的三原子层  $\text{MoSi}_2$  薄膜是有磁性的, 其原胞净磁矩为  $0.26 \mu_B$ , 而双侧加氢饱和和三原子层  $\text{MoSi}_2$  薄膜是非磁性的. 而且, 双侧未饱和与单侧加氢饱和的三原子层  $\text{MoSi}_2$  薄膜的自旋极化率分别为 30% 和 33%. 本文的研究结果表明, 三原子层厚的  $\text{MoSi}_2$  超薄薄膜在悬空或者生长于基底之上时具有金属磁性, 这在纳米电子和自旋电子器件等方面都有潜在的应用前景.

## 参考文献

[1] Hoenigsschmid O 1907 *Monatsch. Chem.* **28** 1017

- [2] Poate J M, Tu K N, Mayer J W 1978 *Thin Films- Interdiffusion and Interactions* (New York: Wiley Press) p359
- [3] Zhu Z L, Fu H Z, Sun J F, Liu Y F, Shi D H, Xu G L 2009 *Chin. Phys. Lett.* **26** 086203
- [4] Petrovic J J, Vasudévan A K 1993 *MRS Proc.* **322** 3
- [5] Kircher T A, Courtright E L 1992 *Mater. Sci. Eng. A* **155** 67
- [6] Petrovic J J, Vasudévan A K 1999 *Mater. Sci. Eng. A* **261** 1
- [7] Berkowitz-Mattuck J B, Rossetti M, Lee D W 1970 *Metallurg. Mater. Trans. B* **1** 479
- [8] Zhang Q, Hu Y H, Xu J 2006 *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **16** s504
- [9] Sun L, Pan J 2002 *Mater. Lett.* **52** 223
- [10] Hong T, Smith J R, Srolovitz D J 1995 *Acta Metall. Mater.* **43** 2721
- [11] Vasudévan A K, Petrovic J J 1992 *Mater. Sci. Eng. A* **155** 1
- [12] Suzuki R O, Ishikawa Y, Ono K 2000 *J. Alloys Compd.* **306** 285
- [13] Yoon J K, Lee K H, Kim G H, Lee J K 2004 *J. Electrochem. Soc.* **151** B309
- [14] Donald C M, Nemanich R J 1990 *J. Mater. Res.* **5** 2854
- [15] Chou T C, Nieh T G 1992 *Thin Solid Films* **214** 48
- [16] Lin W T, Chen L J 1986 *J. Appl. Phys.* **59** 1518
- [17] Rau J V, Teghil R 2010 *Thin Solid Films* **518** 2050
- [18] Murarka S P, Fraser D B, Rretajczyk T F, Sheng T T 1980 *J. Appl. Phys.* **51** 5380
- [19] Mitchell T E, Castro R G, Chadwick M M 1992 *Philos. Mag. A* **65** 1339
- [20] Wang Y, Song Z X, Xu K W 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 7248 (in Chinese) [汪渊, 宋忠孝, 徐可为 2007 物理学报 **56** 7248]
- [21] Kamat P V, Dimitry N D 1990 *Solar Energy* **44** 83
- [22] Imai Y, Mukaida M, Tsunoda T 2000 *Intermetallics* **8** 381

- [23] Wu M S, Xu B, Liu G, Ouyang C Y 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 037103 (in Chinese) [吴木生, 徐波, 刘刚, 欧阳楚英 2013 物理学报 **62** 037103]
- [24] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev.* **140** A1133
- [25] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [26] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [27] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [28] Conzone S D, Butt D P, Bartlett A H 1997 *J. Mater. Sci.* **32** 3369
- [29] Jiang D E, Carter E A 2005 *Acta Mater.* **53** 4489
- [30] Bhattacharyya B K, Bylander D M, Kleinman L 1985 *Phys. Rev. B* **32** 7973
- [31] Mattheiss L F 1991 *Phys. Rev. B* **43** 12549
- [32] Ren J F, Zhang Y B, Xie S J 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4785 (in Chinese) [任俊峰, 张玉滨, 解世杰 2007 物理学报 **56** 4785]

## First-principles study of electronic properties of MoSi<sub>2</sub> thin films\*

Peng Qiong He Chao-Yu Li Jin<sup>†</sup> Zhong Jian-Xin<sup>‡</sup>

(Hunan Key Laboratory for Micro-Nano Energy Materials and Devices, School of Physics and Optoelectronics, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

( Received 6 October 2014; revised manuscript received 1 November 2014 )

### Abstract

Electronic properties of tetragonal MoSi<sub>2</sub> thin films are studied by the first-principles method. The results show that the MoSi<sub>2</sub> film is always metallic, and its density of states and electronic structure are gradually close to their bulk counterpart as the film thickness increases. We further show that the three-atomic-layer film with the lowest energy is magnetic and has a magnetic moment of 0.33  $\mu_B$  for its unit cell, and the film becomes non-magnetic when its thickness is more than three atomic layers. Moreover, we investigate the electronic properties of the three-atomic-layer MoSi<sub>2</sub> films under unilateral and bilateral hydrogenation and find that the film with unilateral hydrogenation is magnetic and has a magnetic moment of 0.26  $\mu_B$ , while the film with bilateral hydrogenation is non-magnetic. The spin polarizations for the films without hydrogenation and unilateral hydrogenation are 30% and 33%, respectively. These results suggest that three-atomic-layer MoSi<sub>2</sub> film is metallic or magnetic when it is under suspension or grown on substrate, indicating its potential applications in nanoscale electronic and spintronic devices.

**Keywords:** first-principles calculation, electronic property, thin film, molybdenum silicide

**PACS:** 71.15.Mb, 81.05.Je, 73.90.+f

**DOI:** 10.7498/aps.64.047102

\* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2012CB921303), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 4040204), the Special Funds for Theoretical Physics of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11347206), and the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11404275).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [lijin@xtu.edu.cn](mailto:lijin@xtu.edu.cn)

<sup>‡</sup> Corresponding author. E-mail: [jxzhong@xtu.edu.cn](mailto:jxzhong@xtu.edu.cn)