

单层 GaSe 表面 Fe 原子吸附体系电子自旋性质调控

卢奕宏 柯聪明 付明明 吴志明 康俊勇 张纯淼 吴雅苹

Modification of spin electronic properties of  $\text{Fe}_n/\text{GaSe}$  monolayer adsorption system

Lu Yi-Hong Ke Cong-Ming Fu Ming-Ming Wu Zhi-Ming Kang Jun-Yong Zhang Chun-Miao Wu Ya-Ping

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **66**, 166301 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.166301

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.166301>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I16>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

FeMnP<sub>1-x</sub>T<sub>x</sub> (T=Si, Ga, Ge) 系列化合物机械性能的第一性原理研究

First principles study of mechanical properties of FeMnP<sub>1-x</sub>T<sub>x</sub> (T=Si, Ga, Ge) compounds

物理学报.2017, 66(12): 126301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.126301>

Rh(111) 表面 NO 分子对多层膜的原子结构

Structure of NO dimer multilayer on Rh(111)

物理学报.2017, 66(2): 026301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.026301>

Au(111) 表面甲基联二苯丙硫醇盐单层膜的原子结构

Structure of BP3S monolayer on Au(111)

物理学报.2016, 65(21): 216301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.216301>

CuGaTe<sub>2</sub> 和 CuInTe<sub>2</sub> 的电子和热电性质的第一性原理研究

The first-principles study of electrical and thermoelectric properties of CuGaTe<sub>2</sub> and CuInTe<sub>2</sub>

物理学报.2016, 65(15): 156301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.156301>

H 掺杂  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的第一性原理研究

First-principles calculation for hydrogen-doped hematite

物理学报.2015, 64(11): 116301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.116301>

# 单层 GaSe 表面 Fe 原子吸附体系 电子自旋性质调控\*

卢奕宏 柯聪明 付明明 吴志明 康俊勇 张纯淼<sup>†</sup> 吴雅苹<sup>‡</sup>

(厦门大学物理系, 福建省半导体材料及应用重点实验室, 半导体光电材料及其高效转换器件协同创新中心, 厦门 361005)

(2017年3月7日收到; 2017年6月3日收到修改稿)

III族金属单硫化物因其优越的光电和自旋电子特性而备受关注, 实现对其自旋性质的有效调控是发展器件应用的关键. 本文采用密度泛函理论系统地研究了 GaSe 表面 Fe 原子吸附体系的几何构型及自旋电子特性. Fe/GaSe 体系中 Fe 吸附原子与最近邻 Ga, Se 原子存在较强的轨道耦合效应, 使体系呈现 100% 自旋极化的半金属性. 其自旋极化贡献主要来源于 Fe-3d 电子的转移及 Fe-3d, Se-4p 和 Ga-4p 轨道杂化效应. 对于 Fe 双原子吸附体系, 两 Fe 原子之间的自旋局域导致原本从 Fe 转移至 GaSe 的自旋极化电荷量减少, 从而费米能级附近的单自旋通道转变为双自旋通道, 费米能级处的自旋极化率转变为 0. 研究结果揭示了  $Fe_n$ /GaSe 吸附体系自旋极化特性的形成和转变机制, 可为未来二维自旋纳米器件的设计与构建提供参考.

**关键词:** 表面吸附, 密度泛函理论, 半金属性, 自旋特性调控

**PACS:** 63.20.dk, 68.43.Bc, 75.20.Hr

**DOI:** 10.7498/aps.66.166301

## 1 引言

石墨烯以其独特的二维结构和丰富优良的物理性质引起了全世界研究者的广泛关注<sup>[1]</sup>. 然而, 固有的带隙缺失从本质上限制了其在传统发光器件领域的应用<sup>[2]</sup>. 于是, 科学家们在尝试通过外加电场、掺杂等方式打开石墨烯带隙的同时, 也逐渐探索与其相似且本身具有不同带隙宽度的二维材料, 以满足器件应用的多重需求<sup>[3-5]</sup>. 近年来, III族金属单硫化物  $MX$  ( $M = \text{Ga, In}; X = \text{S, Se, Te}$ ) 作为一种新的层状半导体材料具有优越的电学、光学、磁学等性质, 赢得了越来越多科学工作者的青睐<sup>[6,7]</sup>. 机械剥离的少层 GaSe 展现良好光响应性能, 在紫外 254 nm 光照射下其光响应度可达 2.8 A/W, 相应的量子效率和开关比分别可达

1367% 和 103, 优于  $\text{MoS}_2$  和石墨烯等<sup>[6,8,9]</sup>. 除了在电子器件和光电器件方面的应用以外, III族金属单硫化物二维材料还具备优异的自旋电子特性. 其独特的晶体场各向异性和自旋-轨道耦合作用使轨道电子态的简并消退, 在非共振偏振激发下产生具有高度自旋极化的载流子, 其自旋极化率可超过 90%, 且具有较长的自旋弛豫时间<sup>[10,11]</sup>; 同时, 自旋极化特性可在体材料到纳米单层厚度范围内得以精细调控. 由此可见, III-VI族半导体材料同时兼具二维结构、优异的光电性能及独特的自旋电子特性, 对于超高密度集成和超快速度运转的自旋光电器件具有重要的潜在应用价值.

为了进一步满足器件的设计需要, 还可通过外加应力<sup>[12]</sup>、调节组分<sup>[12]</sup>或电荷掺杂<sup>[13]</sup>等方法实现对自旋磁性的有效调性. 目前, 人们已通过引入掺杂原子及空位缺陷的方式在 GaSe 单层材料中产

\* 国家自然科学基金(批准号: 61674124, 11304257, 11604275, 61227009)、国家重点基础研究发展计划(批准号: 2016YFB0400801)、福建省自然科学基金(批准号: 2014J01026, 2016J01037, 2015J01028)和厦门大学校长基金(批准号: 20720160122, 20720150033, 20720160044)资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: zhangcm000@xmu.edu.cn

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

生高自旋极化并实现交互巡回的铁磁性和半金属性<sup>[14,15]</sup>. 相形之下, 利用吸附原子的表面修饰作用调控单层 GaSe 电子及自旋磁性的研究却鲜有报道. 同时, 铁磁材料, 如 Fe, Co 和 Ni 具有高电子自旋极化率、高居里温度及易于制备等特点<sup>[16-18]</sup>, 因此, 采用表面吸附方式, 在 GaSe 等 III 族金属单硫化物二维表面修饰铁磁原子可简便而有效地实现对其电子及自旋磁性的调控.

本文通过第一性密度泛函理论, 系统研究了磁性金属  $\text{Fe}_n$  ( $n = 1, 2$ ) 原子对二维单层 GaSe 自旋电子性质的调控. 首先通过吸附能计算确定其最稳定的吸附位, 据此计算其自旋分辨能带结构、电子态密度及差分电荷密度以分析  $\text{Fe}_n/\text{GaSe}$  吸附体系的自旋和电子轨道耦合作用. 结果表明,  $\text{Fe}/\text{GaSe}$  体系在费米能级处呈现 100% 自旋极化的半金属性, 而  $\text{Fe}_2/\text{GaSe}$  由于两 Fe 原子之间的自旋局域, 体系在费米能级处的自旋极化率转变为 0%.

## 2 理论计算方法

本文采用第一性原理模拟方法, 运用基于密度泛函理论的 VASP<sup>[19]</sup> 程序包, 分别模拟清洁 GaSe 及  $\text{Fe}_n$  吸附的单层 GaSe 的几何及电子结构. 为了隔绝周期性扩展的吸附原子间的相互影响以及材料层间的相互作用, 体系采用  $3 \times 3$  超原胞 (18 个 Se 原子和 18 个 Ga 原子) 结构并在  $z$  方向引入厚度约 25 Å 的真空层. Ga, Se 及 Fe 原子的价电子结构分别为  $4s^2 4p^1$ ,  $4s^2 4p^4$  和  $3d^6 4s^2$ . 计算采用 Perdew-Burke-Ernzerhof<sup>[20]</sup> 交换关联泛函及广义梯度近似 (GGA), 布里渊区内的积分采用  $9 \times 9 \times 1$  的 Monkhorst-Pack 点阵, 平面波基组的截断能量  $E_{\text{cut}}$  为 350 eV. 结构优化过程中, 电子迭代收敛的总能允差设为  $10^{-6}$  eV, 离子弛豫运动的收敛标准取为  $10^{-2}$  eV/Å, 以保证晶胞所有原子自由度充分弛豫, 体系能量达到最低.

## 3 结果与讨论

单层 GaSe  $3 \times 3$  超原胞几何构型如图 1(a) 所示. 清洁 GaSe 二维表面呈现六角蜂窝状结构, 其优化后的晶格常数为 3.82 Å<sup>[21]</sup>. Ga—Ga 和 Ga—Se 键长分别为 2.47 Å 和 2.50 Å, 相邻 Se 原子之间 Se—Ga—Se 夹角约为 99.5°. 鉴于六角

蜂窝状结构的几何对称性, GaSe 表面存在三个高对称吸附位, 分别为芯位  $H$ , Se 原子顶位  $T_1$  以及 Ga 原子顶位  $T_4$ . Fe 原子的吸附能定义为  $E_{\text{ad}} = E_{\text{GaSe}} + n \times E_{\text{Fe}} - E_{\text{Fe}_n/\text{GaSe}}$ , 其中  $E_{\text{GaSe}}$ ,  $E_{\text{Fe}}$  和  $E_{\text{Fe}_n/\text{GaSe}}$  分别代表清洁 GaSe、孤立 Fe 原子和  $\text{Fe}_n/\text{GaSe}$  体系总能量,  $n$  为吸附的 Fe 原子个数. 计算结果显示 Fe 单原子于  $H$  位、 $T_1$  位和  $T_4$  位的吸附能分别为 1.08, 0.59 和 2.20 eV, 表明 Ga 原子顶位  $T_4$  位为 Fe 原子的最稳定吸附位. 由结构模型的原子坐标可知, Fe 原子吸附于  $H$  位和  $T_1$  位时, 最近邻 Ga 原子与 Se 原子的位置基本没有变化, 而 Fe 原子吸附于  $T_4$  位时, 其位置则发生剧烈变化. 除此之外, Fe 原子吸附于  $T_4$  位时, Fe—Ga 键长及 Fe—Se 键长分别为 2.14 Å 和 2.38 Å, 比其他两个高对称位的相应键长都要短一些. 较短键长通常意味着更大的波函数交叠与更强的原子间相互作用, 表明 Fe 原子吸附  $T_4$  位时与其最近邻原子间的相互作用比吸附  $H$  位和  $T_1$  位时更强. 在获得最稳定  $\text{Fe}/\text{GaSe}$  吸附体系的基础上, 我们进一步研究吸附第二个 Fe 原子的  $\text{Fe}_2/\text{GaSe}$  体系的电子性质 (两个 Fe 原子分别标记为  $\text{Fe}_a$  和  $\text{Fe}_b$ ). 考虑结构的对称性,  $\text{Fe}_b$  的可能吸附位选择为  $\text{Fe}_a$  的顶位  $T$  位以及  $\text{Fe}_a$  的最近邻  $T_1$  位、 $H$  位和  $T_4$  位, 弛豫后的结构模型和各主要原子间键长如图 1(e)–(h) 及表 1 所列.  $\text{Fe}_b$  吸附  $T$  位时,  $\text{Fe}_b$  只与  $\text{Fe}_a$  存在直接相互作用,  $\text{Fe}_b$ — $\text{Fe}_a$  键长为 2.17 Å; 下方 GaSe 受  $\text{Fe}_b$  影响较小, 体系中其他原子的相对位置与  $\text{Fe}/\text{GaSe}$  体系基本一致, 如图 1(e) 所示.  $\text{Fe}_b$  吸附  $T_1$  位时, 由于与  $\text{Fe}_a$  的成键相互作用而彼此靠近,  $\text{Fe}_b$ — $\text{Fe}_a$  键长为 2.13 Å; 同时  $\text{Fe}_a$  正下方的 Ga 原子也移至两 Fe 原子之间并与之成键. 当  $\text{Fe}_b$  吸附  $H$  位时, 最近邻 Ga 原子由于  $H$  位 Fe 原子的作用而偏离原本位置并向其靠近, 此时  $\text{Fe}_b$ — $\text{Fe}_a$  键长为 2.29 Å,  $\text{Fe}_a$ —Ga 和  $\text{Fe}_b$ —Ga 键长几乎相等. 而当  $\text{Fe}_b$  吸附  $T_4$  位时, 由于 Fe 原子之间的相互作用, 经弛豫后  $\text{Fe}_a$  原子移至  $H$  位附近. 可见,  $\text{Fe}_b$  吸附  $T_4$  位时体系处于非稳定状态, 相比之下, 其余三种构型的  $\text{Fe}_2/\text{GaSe}$  体系为稳定或亚稳态. 计算结果表明,  $\text{Fe}_b$  原子四个吸附位置的吸附能分别为 1.67, 1.99, 3.67 和 3.58 eV, 因此  $H$  位为  $\text{Fe}_b$  的最稳定吸附位. 因为  $\text{Fe}_b$  原子吸附于  $H$  位和  $T_4$  位的弛豫结构基本一致, 故两者吸附能也较为相近.

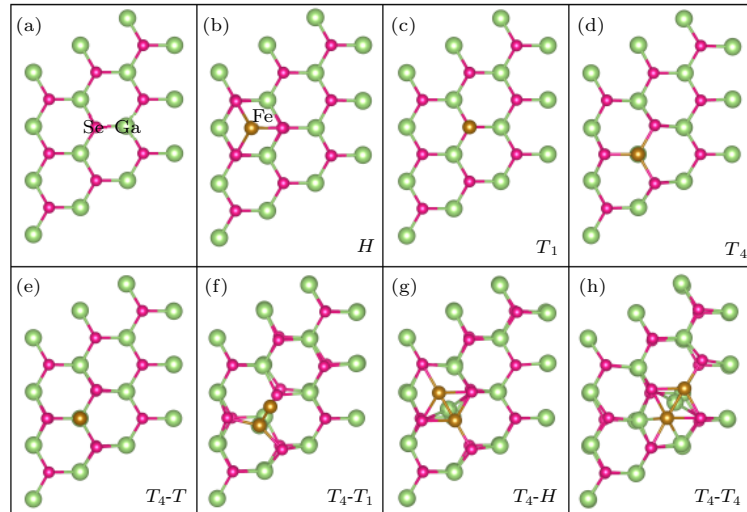


图1 (网刊彩色) 弛豫后 (a) 清洁的单层 GaSe、吸附 Fe 单原子于 GaSe (b)  $H$  位、(c)  $T_1$  位及 (d)  $T_4$  位及  $Fe_b$  吸附于 Fe/GaSe 的 (e)  $T$  位、(f)  $T_1$  位、(g)  $H$  位及 (h)  $T_4$  位的结构模型俯视图

Fig. 1. (color online) Top views of (a) the relaxed GaSe ML, of the relaxed Fe/GaSe system with a Fe adatom locating on  $H$  (b),  $T_1$  (c), and  $T_4$  (d) sites of GaSe surface, and of the relaxed  $Fe_2$ /GaSe system with a  $Fe_b$  adatom locating on T (e),  $T_1$  (f),  $H$  (g) and  $T_4$  (h) site of Fe/GaSe surface, respectively.

表1  $Fe_n$ /GaSe 系统结构参数: 不同吸附位 Fe 原子之间键长及其与 GaSe 最近邻 Ga, Se 原子间键长, 表中所有的长度单位均为 Å

Table 1. Structural parameters of  $Fe_n$ /GaSe system: bond lengths of Fe adatoms and their nearest neighbor atoms on their different adsorption sites. All lengths are in Å.

	Site	$Fe_a-Fe_b$	$Fe_a-Se$	$Fe_a-Ga$	$Fe_b-Se$	$Fe_b-Ga$
Fe/GaSe	$H$	—	2.53	—	—	—
	$T_1$	—	2.40	—	—	—
	$T_4$	—	2.38	2.14	—	—
$Fe_2$ /GaSe	$T$	2.17	2.45	2.31	—	—
	$T_1$	2.13	2.36	2.31	2.51	—
	$T_4$	2.45	2.44	2.33	2.39	2.52
	$H$	2.29	2.41	2.32	2.45	2.31

为了阐明  $Fe_n$ /GaSe 体系的自旋电子特性, 我们计算了其自旋分辨的能带结构. 清洁单层 GaSe 自旋向上与自旋向下能带结构完全重合, 表明其具有非磁性基态, 如图 2 (a) 所示. 其导带底位于  $\Gamma$  点, 价带顶位于  $\Gamma$  点与  $M$  点之间, 使之呈现间接能隙结构, 其值为 1.83 eV, 与之前文献结果一致 [22]. 吸附一个 Fe 原子后, 对称分布的能带分裂为两个非对称的自旋向上和向下的通道, 其中价带顶由原来的位置移至  $\Gamma$  点, 体系随即转变为直接带隙, 如图 2 (b) 和图 2 (c) 所示. 费米能级附近出现两条杂质能级, 并仅对自旋向下通道有贡献. 同时由于 Fe 与周边原子的轨道杂化, 部分电荷由

Fe-4s 轨道转移至 3d 轨道, 从而导致约 2 个不成对电子, 产生约为  $2.122\mu_B$  的磁矩, 并在最近邻 Se 和 Ga 原子中分别形成约  $-0.004\mu_B$  和  $-0.178\mu_B$  的诱导磁矩 (表 2), 意味着体系中 Fe 吸附原子与其周围原子间存在反铁磁耦合效应. 为了验证磁矩的稳定性, 我们计算了体系的自旋极化能, 其定义为体系电子有无自旋极化的能量差. 计算结果表明其自旋极化能为 0.02 eV/atom, 足够保持磁矩的稳定性. 随着第二个 Fe 原子的吸附, 原本 Fe/GaSe 体系自旋向上通道的价带顶能级向上移动至费米能级附近, 导带底与费米级之间也出现一条新的杂质能级, 而自旋向下通道的杂质能级在导带底和价带顶

附近也均有明显增加. 然而, 与 Fe 单原子吸附的 Fe/GaSe 不同的是, Fe<sub>2</sub>/GaSe 体系两个自旋通道在费米能级处均无能级分布. 两 Fe 原子磁矩分别为 2.451μ<sub>B</sub> 和 1.690μ<sub>B</sub>, 表明存在铁磁耦合效应; 最近邻 Se 原子及 Ga 原子的诱导磁矩分别为 0.031μ<sub>B</sub> 和 -0.181μ<sub>B</sub>, 表明 Fe<sub>b</sub> 原子吸附后两 Fe 原子与附

近 Ga 原子仍存在反铁磁耦合效应, 但与近邻 Se 原子的耦合效应则由原本的反铁磁耦合转变为铁磁耦合. 此外, 我们还计算了 Fe<sub>2</sub>/GaSe 体系中两 Fe 原子之间铁磁耦合的稳定性, 计算结果显示 Fe 原子之间的铁磁耦合较反铁磁耦合状态更为稳定, 其能量低差约为 0.33 eV.

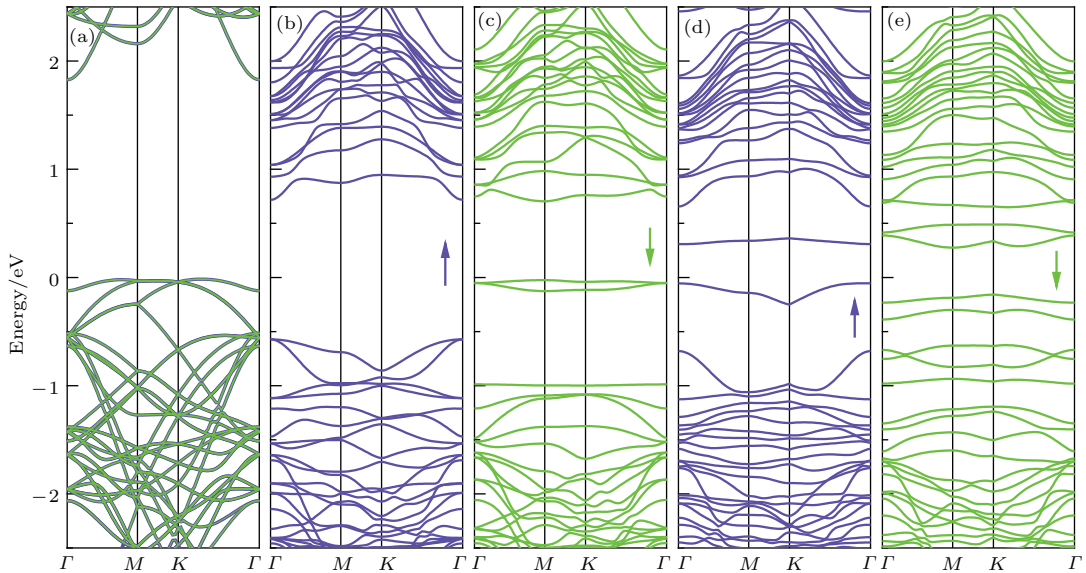


图 2 (网刊彩色)(a) 完整 GaSe 单层、(b), (c) Fe/GaSe 及 (d), (e) Fe<sub>2</sub>/GaSe 体系自旋分辨的能带结构

Fig. 2. (color online) (a) Energy band structures of (a) the pristine GaSe ML, (b), (c) Fe/GaSe, and (d), (e) Fe<sub>2</sub>/GaSe systems.

表 2 Fe<sub>n</sub>/GaSe 体系中 Fe 原子及其最近邻 Se 和 Ga 原子的电荷转移和磁矩

Table 2. Differential charge and magnetic moments of the Fe adatoms and their nearest neighbor Se and Ga atoms of Fe<sub>n</sub>/GaSe systems.

		Fe <sub>b</sub>	Fe <sub>a</sub>	Se	Ga	Total
Fe/GaSe	ΔQ(e)	—	-0.347	-0.040	0.446	—
	Mag(μ <sub>B</sub> )	—	2.122	-0.004	-0.178	1.915
Fe <sub>2</sub> /GaSe	ΔQ(e)	-0.123	-0.052	-0.031	0.012	—
	Mag(μ <sub>B</sub> )	1.690	2.451	0.031	-0.181	3.865

自旋分辨的总态密度 (TDOS) 如图 3 所示. 清洁的单层 GaSe 总态密度呈现上下对称分布, 与能带结构计算结果一致. 相比之下, Fe/GaSe 的费米能级向高能方向移动, 且带隙减小约 0.55 eV, 同时费米能级附近仅出现自旋向下的电子态, 且费米能级处自旋极化率为 100%, 表现为单自旋的半金属性 [23]. 随着第二个 Fe 原子的吸附, Fe<sub>2</sub>/GaSe 体系的费米能级继续向高能方向移动, 同时带隙进

一步减小. 原先位于费米能级附近的单自旋通道转变为双自旋通道同时存在, 且由于能级的移动, 费米能级处的自旋极化率由原来的 100% 转变为 0. 进而, 我们通过对 Fe<sub>n</sub>/GaSe 吸附体系中 Fe 原子及其相邻 Se 和 Ga 原子分波态密度 (PDOS) 的分析, 深入了解自旋极化态的轨道贡献, 如图 4 所示. Fe/GaSe 体系中 Fe 吸附原子的电子态主要占据导带底 0.75—0.86 eV 能量区间的自旋向下通道以及

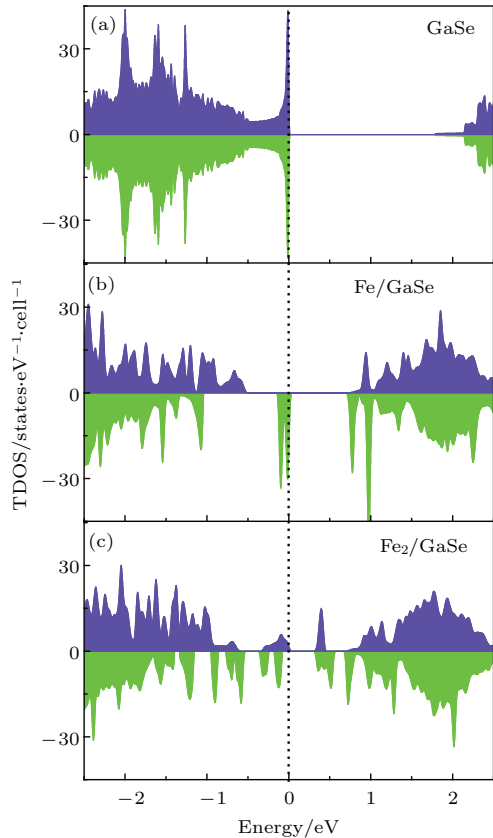


图3 (网刊彩色)(a) 清洁 GaSe 单层、(b) Fe/GaSe 和 (c) Fe<sub>2</sub>/GaSe 吸附体系的总态密度图

Fig. 3. (color online) TDOS of (a) the pristine GaSe ML, (b) Fe/GaSe and (c) Fe<sub>2</sub>/GaSe adsorption systems.

价带顶  $-0.83$ — $-0.55$  eV 能量区间的自旋向上通道, 其贡献主要源自于 Fe 原子 3d 态. 对于 Fe 最近邻的 Se 原子, 4p 态在价带顶  $-0.83$ — $-0.55$  eV 的自旋向上通道中有明显占据, 而 4s 态的作用相对比较小. 不同于 Se 原子, 最近邻 Ga 原子的电子态在价带顶贡献较小, 其 4s 态和 4p 态主要占据导带底附近的自旋向上通道. 除了占据导带底和价带顶的耦合态, Fe 原子及其最近邻的 Ga 和 Se 原子亦在费米能级附近出现一些自旋极化的杂质能级, 它们只占据自旋向下通道, 导致出现半金属性传导特性. 而对于 Fe<sub>2</sub>/GaSe 体系, 两个 Fe 吸附原子的电子态主要占据导带底  $0.35$ — $0.43$  eV 能量区间的上下自旋通道、价带顶  $-0.69$ — $-0.55$  eV 能量区间的上下自旋通道和带间  $-0.32$ — $-0.09$  eV 能量区间的上下自旋通道, 贡献主要来源于 Fe 原子 3d 态. 对于两个 Fe 最近邻的 Se 原子, 4p 态在导带顶  $0.35$ — $0.43$  eV 的自旋向上通道和带间  $-0.32$ — $-0.09$  eV 能量区间的两个自旋通道中均有明显占据, 而 4s 态的贡献相对较小. 最近邻 Ga 原子的电

子态在带间贡献比较小, 其 4s 态和 4p 态主要占据导带底  $0.35$ — $0.43$  eV 能量区间的自旋向上通道和价带顶  $-0.69$ — $-0.55$  eV 能量区间的自旋向下通道. 由图 4 可知, 两吸附体系中无论是在费米能级附近的价带顶还是导带底, Se-4p, Ga-4p 和 4s 轨道的分波态与两个 Fe 吸附原子的 3d 轨道的分波态均十分符合, 表明两个 Fe 原子之间、Fe 原子与其最近邻原子的波函数高度重叠, 可知 Fe 与 GaSe 存在明显的成键相互作用.

为了澄清 Fe<sub>n</sub>/GaSe 吸附体系自旋极化特性的形成及转变机制, 进一步模拟 Fe 吸附原子与 GaSe 单层之间的相互作用及电荷分布. 体系差分空间电荷密度  $\Delta\rho(r)$  可通过以下公式计算:

$$\Delta\rho(r) = \rho(r) - \sum_i \rho_i^{\text{atom}}(r - r_i),$$

其中  $\rho(r)$  和  $\sum_i \rho_i^{\text{atom}}(r - r_i)$  分别代表 Fe<sub>n</sub>/GaSe 系统和孤立原子的电荷密度. 计算获得的清洁 GaSe 及 Fe 原子吸附的 GaSe 体系沿着 (11 $\bar{2}$ 0) 及 ( $\bar{3}$ 6 $\bar{3}$ 0) 面的差分面电荷密度如图 5 所示. 清洁单层 GaSe 中, 由于原子价电子的转移, 正电荷密度主要分布在 Ga 原子及 Se 原子中心, 负电荷倾向于聚集在 Ga—Ga 键、Ga—Se 键和 Se 原子顶部. 如此电荷分布表明 GaSe 单层面内的原子间具有较强的共价键, 而层间则形成较弱的范德瓦耳斯相互作用. 对于 Fe/GaSe 体系, Fe 吸附原子中心的电荷密度呈现负值, 意味着 Fe 吸附原子存在强烈的价电子转移. 与清洁 GaSe 相比, Fe 原子附近的 Ga 和 Se 原子之间的电荷密度减少, 说明在 Fe 原子吸附之后, 其最近邻 Ga 和 Se 原子间的相互作用减弱. 另一方面, Fe—Ga 键与 Fe—Se 键之间的电荷密度增加, 证明其间存在强相互作用. Bader 电荷分析结果显示, Fe 吸附原子及其最近邻 Se 原子中分别有  $0.347$  e 和  $0.004$  e 电荷转移至最近邻 Ga 原子, 体系表现为 n 型掺杂特性. 可见, Fe 吸附原子与 GaSe 之间的强相互作用源于实空间的电荷再分布, 从而在非磁性单层 GaSe 中诱导产生磁矩和极化的自旋态. 当继续吸附 Fe<sub>b</sub> 原子后, 两个 Fe 吸附原子中心的电荷密度都明显呈现负值, 因而两个 Fe 原子与 GaSe 之间存在较强的价电子转移. 与 Fe/GaSe 相比, Fe<sub>2</sub>/GaSe 体系中 Fe<sub>a</sub> 原子与最近邻 Se 原子和 Ga 原子之间的电荷密度均有所减少, 可知 Fe<sub>b</sub> 原子吸附后, Fe<sub>a</sub> 与 GaSe 的相互作用减弱. 同时发现两个 Fe 原子之间存在电荷密度聚集, 表明两 Fe

原子之间具有很强的相互作用. Bader 电荷分析表明,  $Fe_a$  与  $Fe_b$  原子分别有 0.052 e 和 0.123 e 电荷转移至附近原子, 而其最近邻 Se 原子和 Ga 原子分别失去 0.031 e 电荷和得到 0.012 e 电荷, 电荷转移的趋势与 Fe/GaSe 体系相同(表 2). 由此可见, 随着  $Fe_b$  原子的吸附, 两 Fe 原子之间的强相互作用导致原本从 Fe 转移至 GaSe 的总电荷量由 0.347 e 减少为 0.175 e, 几乎仅为原来的一半. 注入自旋电荷

量的减少引起自旋极化率的降低, 因而位于费米能级附近的单自旋通道也随之转变为双自旋通道(图 3(c)); 同时由于能级的移动, 费米能级处的自旋极化率转变为 0. 可见,  $Fe_2/GaSe$  体系中两 Fe 原子以金属键相互作用, 极化的自旋电荷态主要局域于 Fe 原子之间, 从而使得平均每个 Fe 原子在非磁性单层 GaSe 中产生的诱导磁矩减小且费米能级附近自旋极化率降低.

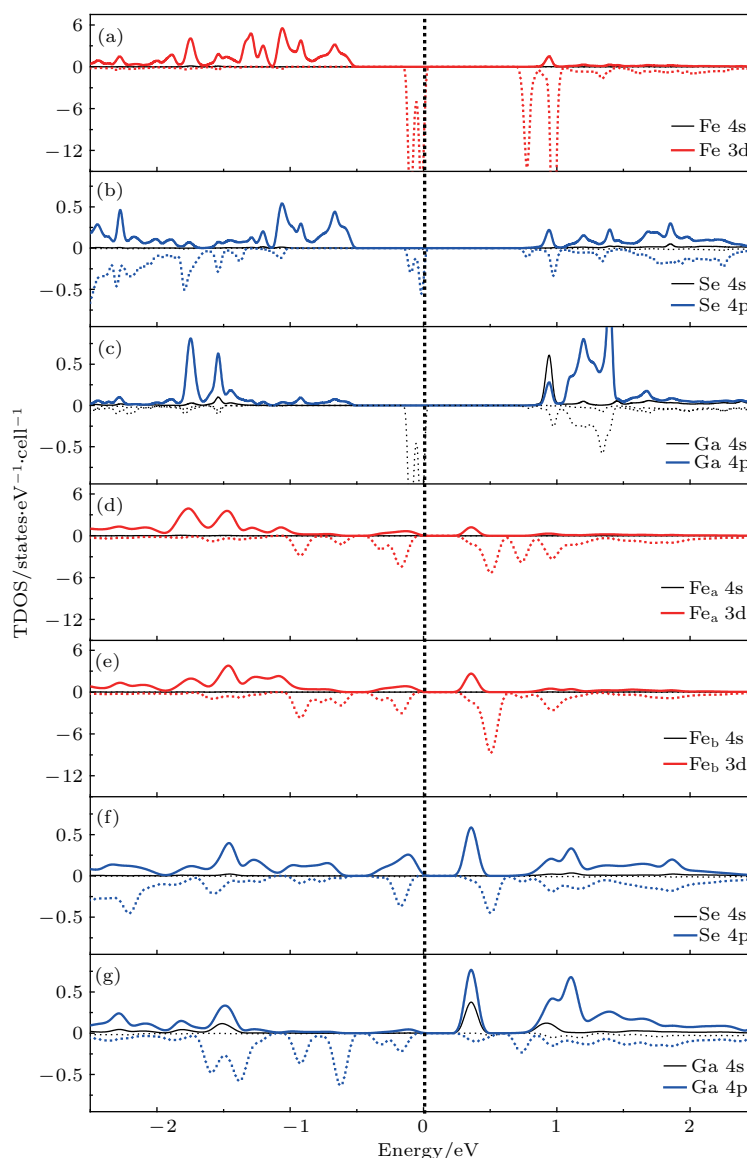


图 4 (网刊彩色) Fe/GaSe 吸附体系中 Fe 原子 (a) 与其最近邻 Se 原子 (b) 和 Ga 原子 (c) 及  $Fe_2/GaSe$  体系中两个 Fe 原子 (d), (e) 与其最近邻的 Se 原子 (f) 和 Ga 原子 (g) 的分波态密度, 实线和虚线分别代表向上和向下自旋电子态

Fig. 4. (color online) PDOS of the Fe adatom (a), its nearest neighbor Se (b) and Ga (c) atoms of Fe/GaSe, and Fe adatoms (d), (e), their nearest neighbor Se (f) and Ga (g) atoms of  $Fe_2/GaSe$ . The solid and dashed lines denote the majority and minority spin states, respectively.

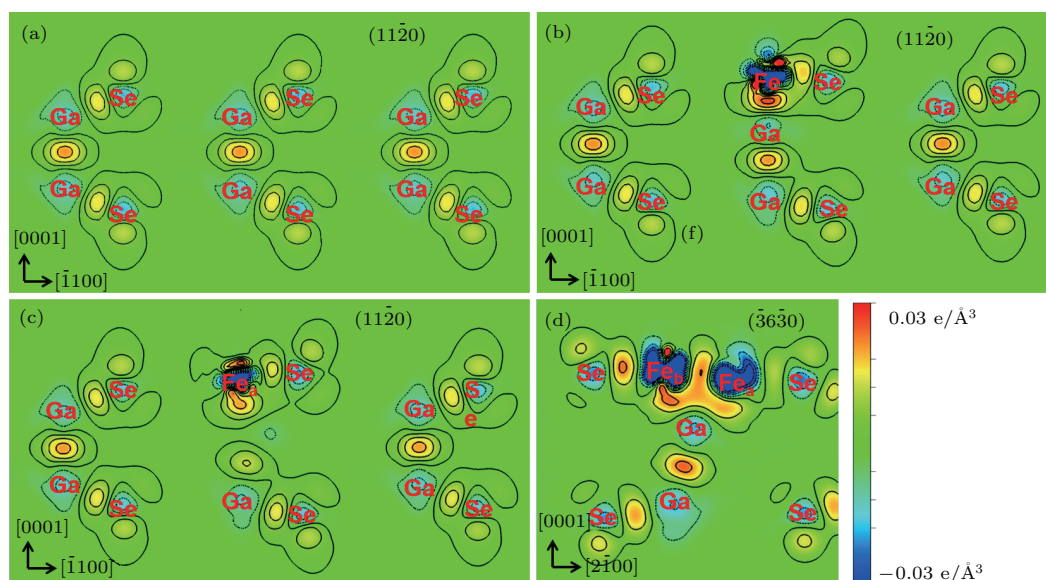


图5 (网刊彩色) (a) 未吸附 Fe 原子、(b) 吸附一个 Fe 原子及 (c), (d) 吸附两个 Fe 原子的单层 GaSe 模型 (11 $\bar{2}$ 0) 和 ( $\bar{3}$ 6 $\bar{3}$ 0) 面的差分面电荷密度, 其中负值和正值的等值线分别用蓝色虚线和黑色实线表示, 相邻等值线的间距为  $0.003 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

Fig. 5. (color online) The vertical sections of deformation charge densities of the (11 $\bar{2}$ 0) plane of GaSe ML (a) without Fe atom adsorption, (b) with one adsorbed Fe atom, (c) and (d) with two adsorbed Fe atoms. The negative and positive contours are respectively represented by the blue dashed lines and black solid lines with the contour interval of  $0.003 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ .

## 4 结 论

本文通过第一性原理密度泛函理论, 系统地研究了 GaSe 表面 Fe 原子吸附体系的几何结构及自旋电子特性. 单层 GaSe 表面, Ga 原子顶位  $T_4$  为 Fe 单原子最稳定吸附位, 而  $T_4$ -H 位为 Fe 双原子最稳定吸附位. Fe 单原子吸附的 Fe/GaSe 体系中 Fe 原子与最近邻 Ga, Se 原子之间存在很强的反铁磁耦合效应, 使体系呈现 100% 自旋极化的半金属性, 其自旋极化贡献主要来源于 Fe-3d 电子的转移及 Fe-3d, Se-4p 和 Ga-4p 轨道杂化. 对于 Fe 双原子吸附体系, 两 Fe 原子之间的强相互作用导致原本从 Fe 转移至 GaSe 的自旋极化电荷量的减少, 从而费米能级附近的单自旋通道也随之转变为双自旋通道, Fe 原子与最近邻 Se 原子的耦合效应也由原本的反铁磁耦合转变为铁磁耦合; 同时由于能级的移动, 费米能级处的自旋极化率转变为 0, 本文揭示了  $\text{Fe}_n/\text{GaSe}$  吸附体系自旋极化特性的形成和转变机制, 对未来二维自旋纳米器件的设计与构建具有一定的参考意义.

## 参考文献

[1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Sci-*

*ence* **306** 666

- [2] Zhou S Y, Gweon G H, Fedorov A V, First P N, de Heer W A, Lee D H, Guinea F, Neto A H C, Lanzara A 2007 *Nat. Mater.* **6** 770
- [3] Song L, Ci L J, Lu H, Sorokin P B, Jin C H, Kvashnin A G, Kvashnin D G, Lou J, Yakobson B I, Ajayan P M 2010 *Nano Lett.* **10** 3209
- [4] Bianco E, Butler S, Jiang S S, Restrepo O D, Windl W, Goldberger J E 2013 *ACS Nano* **7** 4414
- [5] Wu S F, Buckley S, Schaibley J R, Feng L F, Yan J Q, Mandrus D G, Hatami F, Yao W, Vuckovic J, Majumdar A, Xu X D 2015 *Nature* **520** 69
- [6] Late D J, Liu B, Luo J J, Yan A M, Matte H S S R, Grayson M, Rao C N R, Dravid V P 2012 *Adv. Mater.* **24** 3549
- [7] Hu P, Wang L, Yoon M, Zhang J, Feng W, Wang X, Wen Z, Idrobo J C, Miyamoto Y, Geohegan D B, Xiao K 2013 *Nano Lett.* **13** 1649
- [8] Late D J, Liu B, Matte H S S R, Rao C N R, Dravid V P 2012 *Adv. Fun. Mater.* **22** 1894
- [9] Hu P A, Wen Z Z, Wang L F, Tan P H, Xiao K 2012 *ACS Nano* **6** 5988
- [10] Gamarts E M, Ivchenko E L, Karaman M I, Mushinski V P, Pikus G E, Razbirin B S, Starukhin A N 1977 *Sov. Phys. JETP* **46** 590
- [11] Ivchenko E L, Pikus G E, Razbirin B S, Starukhin A I 1977 *Sov. Phys. JETP* **45** 1172
- [12] Wei W, Dai Y, Liu C W, Ma Y D, Huang B B 2015 *J. Mater. Chem. C* **3** 11548
- [13] Cao T, Li Z L, Louie S G 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 236602



- [14] Peng Y T, Xia C X, Zhang H, Wang T X, Wei S Y, Jia J 2014 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 18799
- [15] Ao L, Xiao H Y, Xiang X, Li S, Liu K Z, Huang H, Zu X T 2015 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 10737
- [16] Wang W G, Li M, Hageman S, Chien C L 2012 *Nat. Mater.* **11** 64
- [17] Ikeda S, Miura K, Yamamoto H, Mizunuma K, Gan H D, Endo M, Kanai S, Hayakawa J, Matsukura F, Ohno H 2010 *Nature Mater.* **9** 721
- [18] Maruyama T, Shiota Y, Nozaki T, Ohta K, Toda N, Mizuguchi M, Tulapurkar A A, Shinjo T, Shiraishi M, Mizukami S, Ando Y, Suzuki Y 2009 *Nat. Nanotech.* **4** 158
- [19] Kresse G, Hafner J 1994 *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **49** 14251
- [20] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [21] Ma Y D, Dai Y, Guo M, Yu L, Huang B B 2013 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** 7098
- [22] Zhou J 2015 *RSC Adv.* **5** 94679
- [23] Lu Y H, Ke C M, Fu M M, Lin W, Zhang C M, Chen T, Li H, Kang J Y, Wu Z M, Wu Y P 2017 *RSC Adv.* **7** 4285

# Modification of spin electronic properties of $\text{Fe}_n/\text{GaSe}$ monolayer adsorption system\*

Lu Yi-Hong Ke Cong-Ming Fu Ming-Ming Wu Zhi-Ming Kang Jun-Yong  
Zhang Chun-Miao<sup>†</sup> Wu Ya-Ping<sup>‡</sup>

(Fujian Provincial Key Laboratory of Semiconductors and Applications, Collaborative Innovation Center for Optoelectronic Semiconductors and Efficient Devices, Department of Physics, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

( Received 7 March 2017; revised manuscript received 3 June 2017 )

## Abstract

Group-III A metal-monochalcogenides have been extensively studied due to their unique optoelectronic and spin electronic properties. To realize the device applications, modifying their magnetic properties is desirable. Atomic doping and vacancy defects have been proven to produce itinerant ferromagnetism and half-metallicity in GaSe monolayer. Relatively, the magnetic modification by adsorbing foreign atoms is rarely reported. Traditional ferromagnetic material, Fe element, possessing high electronic polarizability and high Curie temperature, becomes the best option of adsorbate. In this work,  $\text{Fe}_n$  ( $n = 1, 2$ ) atoms adsorbed GaSe monolayer systems are constructed, and the spin electronic properties are systematically studied through the density function theory. Based on the geometric configuration of fully relaxed  $3 \times 3$  GaSe supercell, three highly symmetrical sites, i.e., the hollow site, the top site of Se atom, and the top site of Ga atom are inspected to search for the stable absorption positions of  $\text{Fe}_n$  atoms. Computation results of adsorption energies indicate that the top site of Ga atom is preferred for single Fe atom, and the hollow site near the first Fe adatom is the most stable site serving as adsorbing the second Fe atom. Based on the most stable configuration, the spin electronic properties are studied. For the single Fe adsorbed system, the valence band maximum moves to  $\Gamma$  point, resulting in a direct-band-gap. The strong orbit coupling effect between Fe adatom and its nearest Ga and Se atoms causes un-coincident majority and minority spin channels. Two impurity bands are located near the Fermi level and contribute only to the minority spin channel, producing a half-metallicity with a 100% spin polarization in the system. Bader charge analysis and spin-resolved partial density of states suggest that the spin polarization is mainly attributed to the transfer of Fe-3d electrons, and the hybridizations of Fe-3d, Se-4p, and Ga-4p states. Charge transfer from the Fe adatom to GaSe generates an n-type doping and an antiferromagnetic coupling between Fe and vicinal Ga and Se atoms. For the two-Fe-atoms adsorbed GaSe monolayer, the spin electronic states are found to be mainly located between the two Fe adatoms, leading to the reduction of the charge transfer from Fe to GaSe ML. As the original single spin channel turns into two spin channels (majority spin channel and minority spin channel) near the Fermi level, the ferromagnetic coupling between Fe atom and the vicinal Se atoms turn into antiferromagnetic coupling and the spin polarization falls to 0%. Therefore, the spin properties of GaSe monolayer can be controlled by modifying the number of adsorbed Fe atoms. These results reveal the formation and transform of the spin electronic properties of typical ferromagnetic/GaSe adsorption system, which offers some advice for designing and constructing the two-dimensional spin nanostructures.

**Keywords:** surface adsorption, density functional theory, half-metallicity, spin property modification

**PACS:** 63.20.dk, 68.43.Bc, 75.20.Hr

**DOI:** 10.7498/aps.66.166301

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61674124, 11304257, 11604275, 61227009), the National Basic Research Program of China (Grant No. 2016YFB0400801), the Natural Science Foundation of Fujian Province, China (Grant Nos. 2014J01026, 2016J01037, 2015J01028), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant Nos. 20720160122, 20720150033, 20720160044).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [zhangcm000@xmu.edu.cn](mailto:zhangcm000@xmu.edu.cn)

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