



## 原子替位掺杂对单层Janus WSeTe电子结构的影响

张德贺 周文哲 李奥林 欧阳方平

## Effects of atomic substitutional doping on electronic structure of monolayer Janus WSeTe

Zhang De-He Zhou Wen-Zhe Li Ao-Lin Ouyang Fang-Ping

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 096301 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201888

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201888>

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

### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

空位及氮掺杂二维ZnO单层材料性质:第一性原理计算与分子轨道分析

Properties of vacancies and N-doping in monolayer g-ZnO: First-principles calculation and molecular orbital theory analysis

物理学报. 2019, 68(24): 246301 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191258>

Ga, Ge, As掺杂对锂离子电池正极材料 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 的电化学特性和电子结构影响的第一性原理研究

First-principles study of effects of Ga, Ge and As doping on electrochemical properties and electronic structure of  $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$  serving as cathode material for Li-ion batteries

物理学报. 2019, 68(18): 187101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190503>

高压下锗化镁的金属化相变研究

Pressure-induced metallization transition in  $\text{Mg}_2\text{Ge}$

物理学报. 2017, 66(16): 166201 <https://doi.org/10.7498/aps.66.166201>

W-In体系溶质晶界偏聚行为的第一性原理计算

First-principles calculations of solute-segregation of W-In alloys at grain boundaries

物理学报. 2019, 68(7): 077101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190056>

Ce-La-Th合金高压相变的第一性原理计算

First-principles calculations of high pressure phase transition of Ce-La-Th alloy

物理学报. 2019, 68(8): 086401 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182128>

锂离子电池正极材料 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 稀土掺杂的第一性原理研究

First-principles study of rare-earth-doped cathode materials  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  in Li-ion batteries

物理学报. 2019, 68(13): 138201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190509>

# 原子替位掺杂对单层 Janus WSeTe 电子结构的影响\*

张德贺<sup>1)</sup> 周文哲<sup>2)</sup> 李奥林<sup>2)</sup> 欧阳方平<sup>1)2)3)†</sup>

1) (中南大学物理与电子学院, 长沙 410012)

2) (中南大学粉末冶金研究院, 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

3) (新疆大学物理科学与技术学院, 乌鲁木齐 830046)

(2020年11月9日收到; 2020年12月21日收到修改稿)

基于第一性原理计算系统地研究了氮族、卤族和 3d 过渡金属元素 (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co) 替位掺杂对单层 Janus 过渡金属硫族化合物 WSeTe 电子结构的影响. 通过对能带结构、电荷转移以及磁性的分析, 发现氮 (卤) 族原子替位掺杂单层 WSeTe 会发生本征半导体-p (n) 型半导体的转变, Ti, V 原子替位掺杂单层 WSeTe 会发生半导体-金属的转变. 由于电荷转移以及氮族原子掺杂时价带顶的能带杂化现象, 卤族和氮族非金属元素掺杂时价带顶  $\Gamma$  点附近的 Rashba 自旋劈裂强度在同一主族随着掺杂原子原子序数的增大而增大. 3d 过渡金属元素掺杂会产生能谷极化和磁性, 其中 Cr, Mn 原子替位掺杂会产生高于 100 meV 的能谷极化, 并且 Cr, Mn, Fe 元素掺杂在禁带中引入了电子自旋完全极化的杂质能级. 研究结果对系统理解单层 WSeTe 掺杂模型的性质具有重要意义, 可以为基于单层 WSeTe 的电子器件设计提供理论参考.

**关键词:** 第一性原理计算, Janus WSeTe, 替位掺杂

**PACS:** 63.20.dk, 73.22.-f, 73.20.Hb, 75.70.Tj

**DOI:** 10.7498/aps.70.20201888

## 1 引言

石墨稀、六方氮化硼 (h-BN)、过渡金属硫族化合物 (TMDs)、过渡金属氧化物和磷稀等二维材料由于其卓越的性能和丰富的物理化学性质<sup>[1-5]</sup>, 为其应用和基础研究提供了可能性, 在太阳能电池、晶体管 (场效应晶体管)、发光二极管、光电探测器、激光等新型电子和光电子器件中有非常理想的应用前景<sup>[6-11]</sup>. 在这些二维材料中, TMDs 因其可调节的带隙以及独特的电子、光学和机械性能而备受关注<sup>[12]</sup>. Janus 过渡金属硫族化合物由于两种硫族原子的电负性以及它们与过渡金属原子之间的键长存在差异使得二维材料产生了面外非对称的

电势梯度, 这种面外电势梯度的不对称性引入了 Rashba 自旋劈裂<sup>[13,14]</sup>. 与其他单层的 Janus 过渡金属硫族化合物相比, 研究表明 WSeTe 具有更大的自旋劈裂<sup>[15]</sup>, Janus 过渡金属硫族化合物独特的性质使其在压电效应和自旋电子器件等诸多领域具有很好的应用前景.

通过化学气相沉积法, 用 Se 原子完全取代了 MoS<sub>2</sub> 的最上层所有 S 原子, 成功地合成了极性 MoSSe<sup>[16]</sup>. 除此之外, 通过自下向上和自上向下的方法, 使用机械剥离、液相剥离、物理气相沉积、溶液化学过程和化学气相运输<sup>[17-20]</sup> 等方法都可以成功制备 Janus 二维过渡金属硫族化合物. 已有的工作对单层 Janus 过渡金属硫族化合物在光催化剂、电子结构、磁性、声子输运以及析氢反应的催

\* 国家自然科学基金 (批准号: 51272291, 52073308) 和中南大学升华学者计划基金 (批准号: 502033019) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: oyfp@csu.edu.cn

化<sup>[21-25]</sup>等方面都进行了广泛的研究. 原子替位掺杂是一种改变低维体系电子结构十分简单且有效的方式. 例如 Cd 掺杂使 Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 薄膜由 n 型半导体到 p 型半导体的转变<sup>[26]</sup>. 在石墨烯中掺杂 B 和 N 原子在狄拉克点附近打开带隙<sup>[27]</sup>. 3d 过渡金属元素掺杂在非磁的二维材料中引入磁性<sup>[28,29]</sup>等.

本文通过第一性原理计算系统地分析了 VA (N, P, As, Sb) 和 VIIA (F, Cl, Br, I) 非金属元素替换一个 Se 原子以及 3d 过渡金属 (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co) 元素替换一个 W 原子掺杂单层 WSeTe 超胞对电子结构的影响. VA (VIIA) 非金属元素掺杂会引入空穴 (电子); 3d 过渡金属元素掺杂会破坏时间反演对称性从而引入磁性和能谷极化现象<sup>[30]</sup>.

## 2 计算模型与方法

本文使用基于密度泛函理论 (DFT) 的 VASP 软件<sup>[31,32]</sup>包进行计算, 采用投影缀加平面波<sup>[33]</sup>和广义梯度近似下的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)<sup>[34]</sup>泛函的方法同时设置截断能为 400 eV. 为了消除周期性边界条件下其他原子对单层 WSeTe 的影响, 在 Z 轴方向上设置了一个 20 Å 的真空层. 能量的收敛标准设为 10<sup>-5</sup> eV, 力的收敛标准设为 0.02 eV/Å. 利用 Monkhorst-Pack<sup>[35]</sup>方法对第一布里渊区进行采样, 由于超胞较大布里渊区 K 点网格设置为 4 × 4 × 1. 在过渡金属元素替位 W 原子掺杂的计算中, 加入了自旋轨道耦合 (SOC) 并采用 DFT + U 的方法 (Hubbard 参数  $U_{\text{eff}} = 3 \text{ eV}$ )<sup>[36]</sup>.

## 3 计算结果与讨论

首先建立了一个单层 WSeTe 六角晶系的 4 × 4 超胞含有 48 个原子. 在 VA (VIIA) 元素替位掺杂单层 WSeTe 时将其中的一个 Se 原子替换为卤族原子 (卤族原子); 在 3d 过渡金属 (TM) 元素替位掺杂单层 WSeTe 时将其中的一个 W 原子替换为过渡金属原子, 掺杂浓度为 2.08%, 对  $x, y$  方向的晶格常数进行了优化, 所有结构都经过了充分弛豫. 如图 1(c) 所示, 一个没有掺杂的 4 × 4 WSeTe 超胞导带底和价带顶都处于 K 点, 是一个带隙为 0.98 eV 的直接带隙半导体, 与文献上计算得到的原胞能带结构符合较好<sup>[15]</sup>.

### 3.1 VIIA (VA) 元素替位掺杂单层 WSeTe

首先对 VIIA (VA) 元素替位 Se 原子掺杂单层 WSeTe 的结构进行了优化, 表 1 的结果表明 Cl, Br, I, N, P, As, Sb 掺杂后具有稳定的几何结构以及低的形成能  $E_f$ .

$$E_f = E_{\text{D-WSeTe}} - E_{\text{D}} - E_{\text{WSeTe}} + E_{\text{Se(W)}}, \quad (1)$$

其中  $E_{\text{D-WSeTe}}$  是原子替位掺杂 WSeTe 后的能量,  $E_{\text{D}}$  是一个孤立掺杂原子的能量,  $E_{\text{WSeTe}}$  是 WSeTe 超胞的能量,  $E_{\text{Se(W)}}$  是一个孤立的 Se (W) 原子能量. F 原子半径较小且电负性较强使得 F 原子更多是以间隙掺杂或吸附的形式存在于 WSeTe 中, 因此 F 原子替位掺杂单层 WSeTe 无法优化得到一个稳定的结构. 随着原子序数的增大, VIIA (VA) 掺杂原子与 W 原子之间的键长  $d_{\text{W-D}}$  会逐渐增加.

VIIA 元素替位掺杂单层 WSeTe 时由于卤族

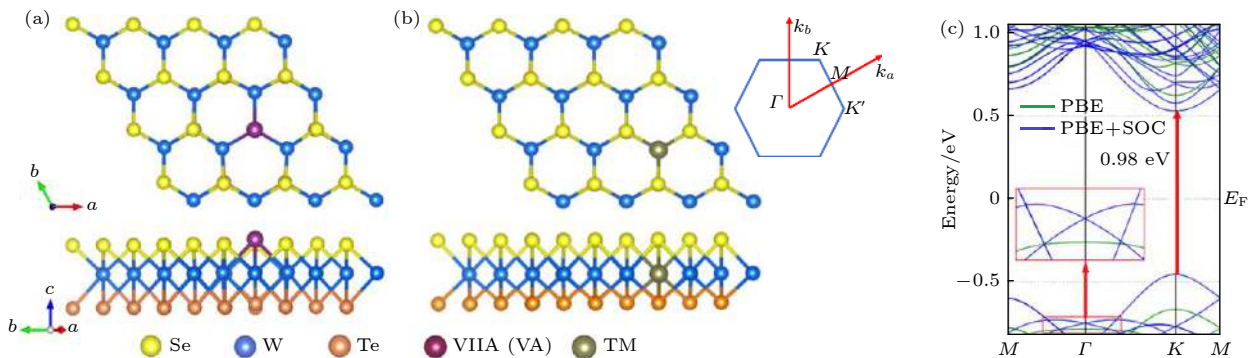


图 1 (a) VA (VIIA) 和 (b) TM 元素替位掺杂单层 WSeTe 的俯视图 (上) 和侧视图 (下) 及其布里渊区和高对称点示意图; (c) 4 × 4 的单层 WSeTe 超胞的能带结构

Fig. 1. (a), (b) The top view (top) and the side view (bottom) of the substitutionally doped monolayer WSeTe of VA (VIIA) and TM elements, as well as the schematic diagram of Brillouin zone and high symmetry points; (c) the energy band structure of 4 × 4 monolayer WSeTe supercell.

元素最外层比 Se 原子多了一个电子, 因此卤族元素替位掺杂 WSeTe 相当于引入了电子掺杂并且能带中的费米能级上移到了原本导带底的位置使得材料变为 n 型半导体. 图 2(a) 中使用 PBE + SOC 方法得到的掺杂后的能带结构仍然保留了较宽的禁带, 只有导带底  $K$  点附近较窄的区域穿过费米能级. 通过对比 Cl, Br, I 掺杂后的能带结构图可以发现, 随着原子序数的增大, 加入 SOC 得到的能带中最高占据态 (最低未占据态) 会略微上 (下) 移, 减小禁带宽度. 从单个原子的投影态密度 (PDOS) 图 2(d) 可以看出, 费米能级附近能带主要来源于材料本身 W 原子的贡献. 由于掺杂浓度较低且掺杂原子对费米能级附近能带贡献较小, 不同的卤族元素掺杂时能带结构并没有明显的变化. 为了了解 VIIA 元素掺杂过程中电荷的转移情况, 计算了它们的差分电荷密度图, 从图 2(e) 可以发现, 电荷转移主要发生在卤族原子和与其最近邻的 3 个 W 原子中, 并且与掺杂原子最近邻的 3 个 W 原子转移的电荷是完全相同的, 而 Se 原子和 Te 原子以及其他位置的 W 原子在卤族元素替位

掺杂前后并没有发生比较明显的电荷转移.

VA 元素掺杂单层 WSeTe 时由于氮族元素最外层比 Se 原子少了一个电子, VA 元素替位掺杂单层 WSeTe 相当于引入了空穴掺杂并且能带中的费米能级向下移动到了原本价带顶的位置使得材料变为 p 型半导体. 通过对比图 3 的能带结构可以看出, N, P 原子替位掺杂单层 WSeTe 时费米能级附近的能带更加局域, 在 WSeTe 的禁带中引入了杂质能级. 如图 3(b) 和图 3(d) 所示, 通过计算单个原子的 PDOS 发现, 在费米能级附近掺杂原子对能带的贡献随着原子序数的增大而减小, 因此 N, P 掺杂单层 WSeTe 得到的能带在费米能级附近杂化现象更强, 而 As, Sb 原子掺杂单层 WSeTe 由于杂化现象较弱得到的能带与本征的单层 WSeTe 能带结构在价带顶差异较小, 尽管如此我们仍然可以看到对于加入 SOC 的能带, As, Sb 原子掺杂对材料的电子结构尤其是价带顶的 Rashba 自旋劈裂仍然产生了很大的影响. 对于单个原子而言, Sb 掺杂单层 WSeTe 时费米能级附近的能带主要来源于 W 原子和掺杂原子的贡献; 而对于原子

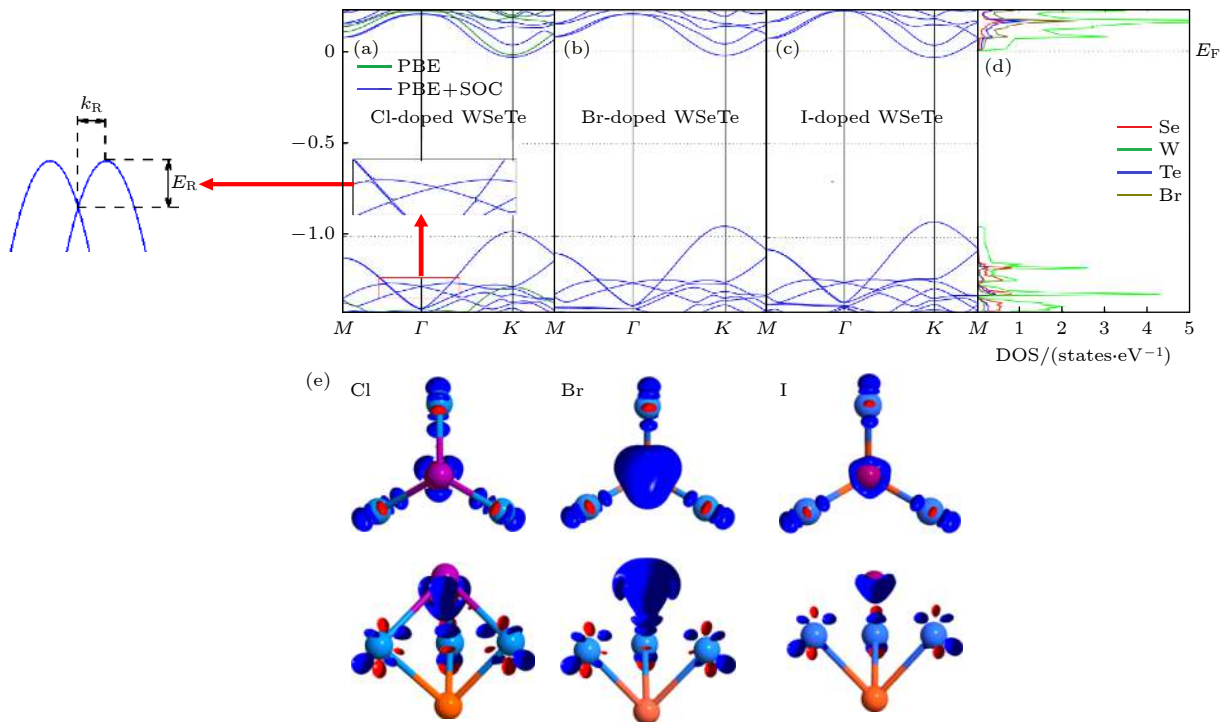


图 2 (a), (b), (c) Cl, Br, I 原子掺杂单层 WSeTe 能带结构图; (d) Br 原子掺杂单层 WSeTe 中单个原子的投影态密度图; (e) VIIA 原子掺杂单层 WSeTe 的差分电荷密度的俯视图 (上) 和侧视图 (下), 红色代表等值面 0.01 a.u., 蓝色代表等值面 -0.01 a.u.

Fig. 2. (a), (b), (c) The WSeTe band structure of Cl, Br and I atom doped, respectively; (d) the project density of state for each single atom in monolayer WSeTe doped by Br atom; (e) the top view (top) and side view (bottom) of the differential charge density of a monolayer WSeTe doped with VIIA atoms, red represents the isosurface 0.01 a.u. and blue represents the isosurface -0.01 a.u..

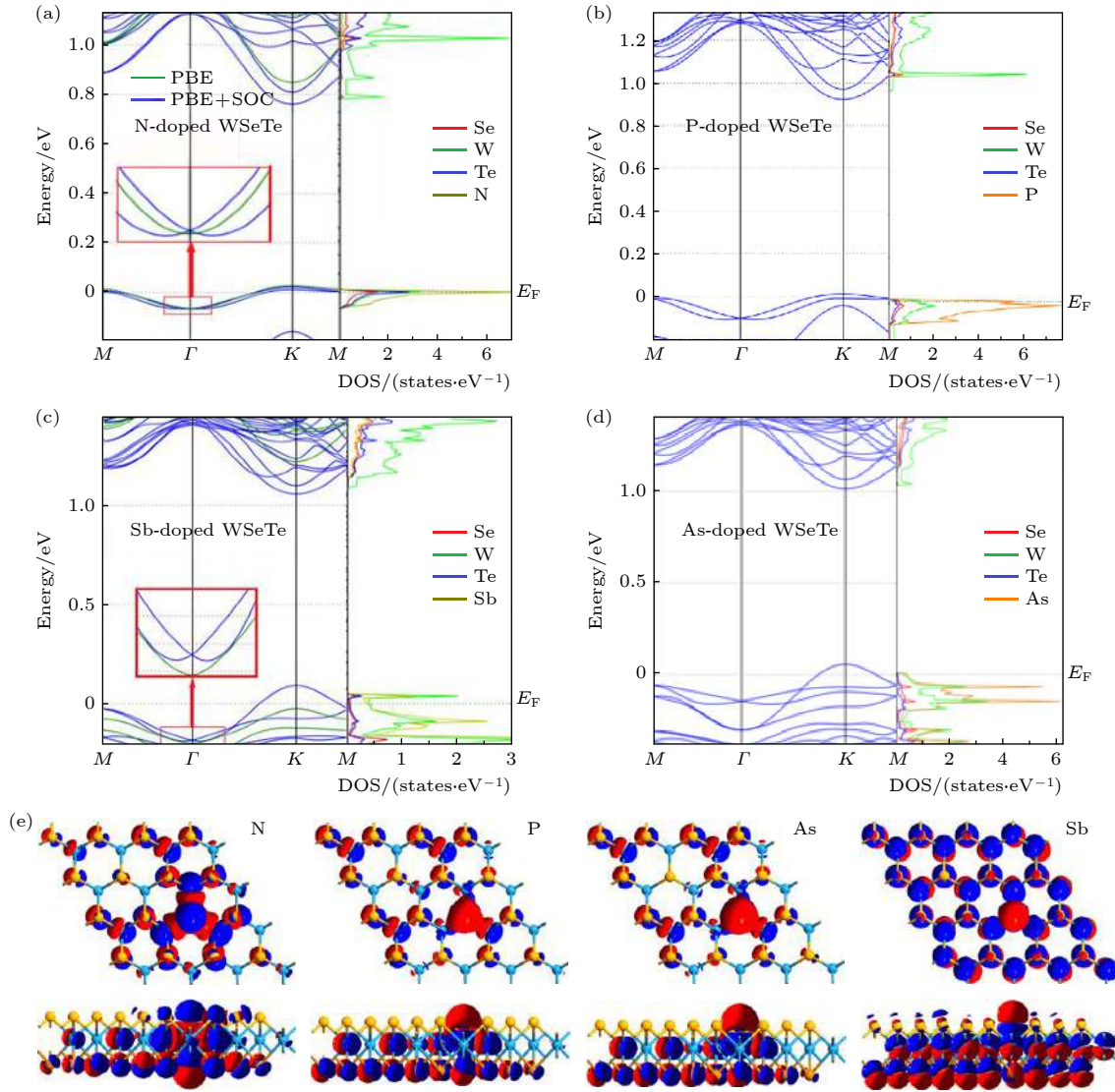


图 3 (a), (b), (c), (d) N, P, Sb, As 掺杂单层 WSeTe 的能带结构图和单个原子的 PDOS 图; (e) VA 原子掺杂单层 WSeTe 的差分电荷密度的俯视图 (上) 和侧视图 (下), 红色代表等值面 0.01 a.u., 蓝色代表等值面 -0.01 a.u.

Fig. 3. (a), (b), (c), (d) The band structure diagram of N, P, Sb and As doped single-layer WSeTe and the PDOS diagram of a single atom, respectively; (e) the top view (top) and side view (bottom) of the differential charge density of a monolayer WSeTe doped with VA atoms, red represents the isosurface 0.01 a.u. and blue represents the isosurface -0.01 a.u..

序数较小的 N 掺杂单层 WSeTe, 在费米能级附近 Se 原子和 Te 原子对能带也具有相当大的贡献.

为了更加直观地了解电荷的转移情况, 计算了 VA 元素掺杂单层 WSeTe 的差分电荷密度. 如图 3(e) 所示, VA 元素掺杂二维 WSeTe 时电荷转移不仅仅只发生在 VA 原子和与其最邻近的 3 个 W 原子之间, 其他的 W 原子和 Te 原子也有一部分会发生明显的电荷转移, 这是由于卤族原子电负性较强, 与最邻近的过渡原子吸引电子能力差距较大且最外层电子达到饱和状态需要的电子数少, 最近邻的 W 原子能够提供卤族原子所需的电子数因此电荷转移较为集中; 而氮族元素的电负性较弱,

与过渡原子吸引电子能力的差距较小且最外层电子达到饱和状态需要的电子数多, 最近邻的 W 原子不能提供氮族原子所需的电子数, 因此各原子间的电荷转移较为分散. 同时可以观察到远离掺杂原子区域的电荷转移并不是发生在不同原子之间的, 而是从原子的一侧转移到相反的另一侧, 电荷分布产生了一定的极化, 但单个原子本身总的电荷数量并没有明显的变化.

研究了 VIIA (VA) 非金属元素替位掺杂对  $\Gamma$  点附近 Rashba 自旋劈裂强度的影响, 通常在 Rashba 自旋劈裂效应中决定自旋劈裂强度的 Rashba 常数被定义为

$$\alpha = (2E_R)/k_R. \quad (2)$$

在图 2(a) 的示意图中  $E_R$  为自旋劈裂能量,  $k_R$  为偏移动量. 由于单层 WSeTe 在导带底 Rashba 自旋劈裂较小, 主要考虑其价带顶的 Rashba 自旋劈裂. 如图 1(c) 所示, 通过对比加入 SOC 和不加入 SOC 的能带结构, 可以看到 WSeTe 价带顶的能带加入 SOC 之后在  $\Gamma$  点劈裂成了两条能带. 由于 Rashba 常数对布里渊区的方向选择并不敏感<sup>[37]</sup>, 使用  $\Gamma-K$  方向来计算  $\alpha$ , 计算的结果显示在表 1 中.

从图 1(c) 和图 2 可以看出, 当 VIIA 元素替位掺杂 WSeTe 时,  $\Gamma$  点附近价带顶处的能带与本征的 WSeTe 相同都是由两条开口向下的抛物线组成的; 而从图 3(a) 和图 3(c) 可看出, VA 元素替位掺杂 WSeTe 时,  $\Gamma$  点附近价带顶处的能带是由两条开口向上的抛物线组成的. 这是由于 VA 元素掺杂后价带顶的能带具有较强的杂化, 价带顶  $\Gamma$  点附近的自旋劈裂是杂质原子与过渡原子之间的 SOC 所引起的, 这种 SOC 强度随氮族元素原子序数的增加而增强. VIIA 元素替位掺杂 WSeTe 时掺杂的卤族元素对价带顶几乎没有贡献, 因此 VA 元素替位掺杂 WSeTe 时 Rashba 常数  $\alpha$  随原子序数的变化幅度远大于 VIIA 元素替位掺杂. 从表 1 可以发现, VIIA 元素替位掺杂 WSeTe 时 Rashba 常数  $\alpha$  随着掺杂原子的原子序数的增大而增大, 这是由于同一主族元素随着原子序数的增大掺杂原子得到的电子数目会相应减少, W 原子保留的电子数目增加并且价带顶  $\Gamma$  点附近的 Rashba 自旋劈裂主要是由 W 原子贡献, 因此会增大 Rashba 常数  $\alpha$ , 当然这也是 VA 元素替位掺杂 WSeTe 时 Rashba 常数  $\alpha$  随着掺杂原子的原子序数的增大而增大的原因. 当考虑电负性时, 会发现原子序数小具有较强电负性的原子掺杂在电负性强的 Se 原子一侧时, 理论上会增强两侧的电负性的差异从而增强

Rashba SOC 强度, 但得到的结果却恰恰相反. 这说明原子序数增大以及电荷转移对 Rashba SOC 强度的影响要大于电负性的变化产生的影响. 从之前报道的 Mo(W)SeTe 中的 Rashba SOC 强度远大于 Mo(W)STe<sup>[38]</sup> 中也能得到相似的结论.

### 3.2 过渡金属元素替位掺杂单层 WSeTe

用 V, Cr, Mn 等本身具有磁性的元素完全取代 Janus 过渡金属硫族化合物的 Mo(W) 原子会产生较大的自旋极化和较高的居里温度<sup>[38]</sup>, 但这些材料都是金属或半金属性质不利于半导体器件的应用. 因此我们想通过部分掺杂过渡金属元素来保留材料的半导体性质并获得较好的磁性和自旋极化性质. 在超胞中替位掺杂过渡金属元素结构上仍然保持原本的对称性, 优化的结构稳定具有低的形成能.

计算了 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co 过渡金属元素替位 W 原子掺杂单层 WSeTe 的能带结构, 从图 4 可以看出, 价带顶自旋方向相反的电子产生了能谷极化现象, 从表 2 可以发现, Cr, Mn, V 元素掺杂会产生较大的能谷极化. 以 Ti 掺杂为例, 过渡金属掺杂在图 1 中的高对称点  $K$  和  $K'$  谷处对自旋相同的电子产生相同的自旋劈裂能量, 而 SOC 在  $K$  和  $K'$  谷处对自旋相同的电子产生相反的自旋劈裂能量, 使得 SOC 增加了  $K$  谷的自旋劈裂能量, 减小了  $K'$  谷的自旋劈裂能量, 所以  $K$  谷的自旋劈裂大于  $K'$  谷<sup>[39]</sup>. 其中掺杂 Ti, V 元素会导致体系由半导体向金属的转变, 掺杂 Co, Cr, Mn, Fe 元素不会导致材料的半导体性质发生变化, 但 Co, Mn, Fe 元素掺杂后的能带具有极小的带隙 (小于 20 meV), 不过可以通过调控费米能级或带隙的方法使材料变为半金属或宽带隙半导体, 从而获得更好的应用前景. 而 Cr 元素掺杂 WSeTe 由于其很好地保留了 WSeTe 原本的半导体性质并且具有较

表 1 未掺杂体系的 Se 原子或 VA (VIIA) 掺杂原子和 W 原子之间的键长  $d_{W-D}$ 、体系形成能  $E_f$ 、掺杂原子得到的电荷数  $\Delta Q$  以及 Rashba 常数  $\alpha$

Table 1. Bond length  $d_{W-D}$  between VA (VIIA) doped atoms or Se atoms in an undoped system and W atoms, binding energy  $E_f$ , the number of charges obtained by doping atoms  $\Delta Q$  and Rashba constant  $\alpha$ .

Doped atom	Se	Cl	Br	I	N	P	As	Sb
$d_{W-D}/\text{\AA}$	2.570	2.547	2.680	2.826	2.021	2.424	2.555	2.799
$E_f/\text{eV}$	0	0.16	0.35	0.46	-0.48	-0.2	0.25	0.65
$\Delta Q/e$	-0.47	-0.55	-0.46	-0.26	-1.23	-0.48	-0.24	-0.02
$\alpha/(\text{eV}\cdot\text{\AA})$	0.21	0.18	0.19	0.22	0.04	0.13	0.14	0.21

表 2 掺杂原子与 Se (Te) 原子之间的键长  $d_{\text{Se-D}}$  ( $d_{\text{Te-D}}$ )、结合能  $E_f$ 、能谷极化的大小  $\Delta E_{K-K'}$  及体系总的磁矩  $M_{\text{total}}$   
 Table 2. Bond length  $d_{\text{Se-D}}$  ( $d_{\text{Te-D}}$ ) between doped and Se (Te) atoms, binding energy  $E_f$ , energy valley polarization  $\Delta E_{K-K'}$  and total magnetic moment  $M_{\text{total}}$ .

Doped atom	Ti	Co	Cr	Mn	Fe	V
$d_{\text{Te-D}}/\text{\AA}$	2.778	2.587	2.724	2.733	2.768	2.733
$d_{\text{Se-D}}/\text{\AA}$	2.577	2.462	2.547	2.551	2.588	2.558
$E_f/\text{eV}$	-1.2	0.2	0.1	0.5	-1.7	-0.8
$\Delta E_{K-K'}/\text{meV}$	26	2	108	105	34	73
$M_{\text{total}}/\mu_B$	1.46	2.99	0.01	1.02	2.01	0.94

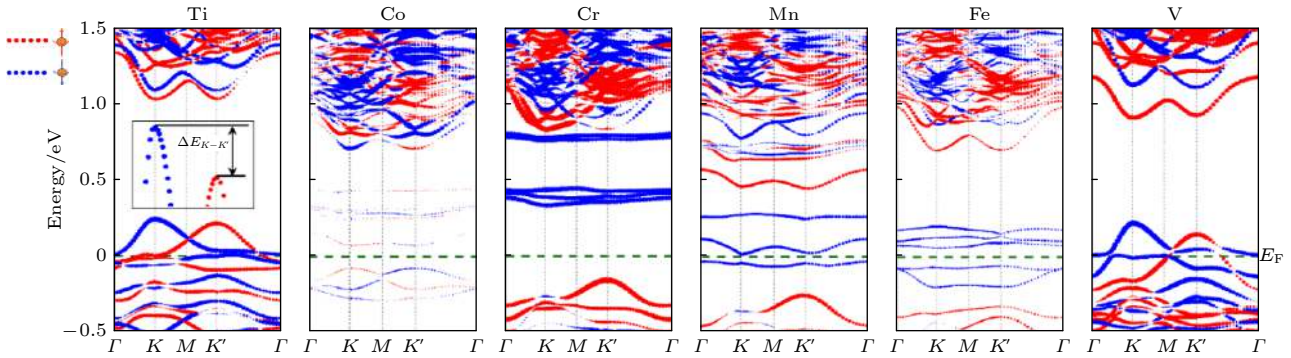


图 4 3d 过渡金属元素掺杂单层 WSeTe 的能带图, 自旋在  $z$  轴方向的期望值  $\langle S_z \rangle$  的正负分别用红色和蓝色来表示,  $\langle S_z \rangle$  绝对值的大小用点的大小来表示; 所有的能带经过平移使费米能级对齐, 同时费米能级固定在 0 eV 处

Fig. 4. Band diagram of 3d transition metal elements doped monolayer WSeTe. The positive and negative values of the expected value  $\langle S_z \rangle$  of the spin in the  $z$ -axis direction are represented by red and blue respectively, and the magnitude of the absolute value of  $\langle S_z \rangle$  is represented by the magnitude of the points. The spin projection along  $z$ -direction is depicted by the magnitude of the point. All the bands are shifted to align the Fermi level which is fixed at 0 eV.

大的能谷极化, 在自旋电子器件领域具有很好的应用前景, 遗憾的是 Cr 元素掺杂 WSeTe 能带的价带顶仅仅在布里渊区  $K$  点附近很小的区域有自旋极化向下的电子. Ti, V 元素掺杂的体系虽然是金属性质但在最高轨道占据态的  $K$  和  $K'$  点周围大范围内全部由自旋向下 (上) 的电子所占据, 拥有大量可调的自旋电子. 除了能谷极化现象外, 由于过渡元素的掺杂破坏了原本的周期性势场, Cr, Mn, Fe 元素掺杂单层 WSeTe 会在原本的禁带中产生自旋电子完全极化向下的杂质能级, 杂质能级之下的能带是由自旋极化向上的电子构成, 可以通过外加电场等方式调控费米能级位置来达到自旋翻转的效果, 这对自旋电子的调控具有重要意义.

由于 Ti, V 元素金属性较强使得 Ti, V 元素掺杂的体系表现为明显的金属性, 而 Co, Cr, Mn, Fe 元素掺杂体系仍为半导体性质. Co 元素掺杂时产生的磁矩主要沿面内方向, 因此体系的能谷劈裂程度很小. Cr 元素掺杂时掺杂的 Cr 原子具有  $3\mu_B$  的磁矩, 但被其附近的原子所产生的自旋方向相反

的磁矩抵消, 体系总磁矩为 0, 因此 Cr 掺杂时体系仍具有能谷劈裂现象. Fe 元素掺杂时杂质能级穿过了价带顶, 破坏了能谷极化现象. 能谷劈裂是体系本身的自旋劈裂与掺杂原子引入的磁性共同作用的结果, 不同体系中能量较高 (低) 的能谷由不同自旋占据, 仅仅是由于体系磁矩沿面外的方向不同, 通过外加  $z$  方向的磁场可以改变体系磁矩沿面外的方向, 从而翻转高 (低) 能谷的电子自旋.

由于过渡金属元素替位掺杂单层 WSeTe 破坏了材料原本的时间反演对称性, 在表 2 中 Ti, V, Mn, Fe, Co 原子替位掺杂 WSeTe 都产生了一定的磁矩. 由于 Ti 和 V 原子掺杂 WSeTe 是金属性质, 费米能级附近具有巡游的 3d 电子, 这部分电子对磁矩也有贡献, 使得产生的总磁矩不是整数, 分别为 1.46 和  $0.94 \mu_B$ . Cr 与 W 原子由于电子结构的相似, 替位掺杂不产生磁矩, 在对磁矩组成部分的分析发现, 磁矩主要来源于掺杂原子和材料本身 W 原子未填满的 d 轨道电子.

## 4 结 论

通过以 DFT 为基础的 VASP 软件包计算了 VA (VIIA) 非金属元素替位 Se 原子以及 3d 过渡金属元素替位 W 原子掺杂单层 WSeTe 超胞对电子结构的影响. VA (VIIA) 非金属元素替位 Se 元素掺杂单层 WSeTe 由于引入了空穴 (电子) 掺杂, 使得费米能级下移 (上移), 材料变为 p (n) 型半导体. Ti, V 元素替位掺杂会发生半导体-金属的转变, 替位掺杂 Cr, Co, Mn, Fe 元素不会导致材料的半导体性质发生变化, 但 Co, Mn, Fe 元素掺杂后的带隙小于 20 meV. VIIA (VA) 非金属元素和 3d 过渡金属元素掺杂单层 WSeTe 不会对材料的几何结构产生巨大的影响. 由于电荷转移以及 VA 掺杂原子在价带顶的能带杂化现象, VIIA (VA) 非金属元素掺杂时对于同一主族元素, 价带顶的 Rashba 自旋劈裂强度随着掺杂原子的原子序数的增大而增大. 3d 过渡金属元素替位掺杂单层 WSeTe 具有明显的自旋极化现象, 在费米能级附近产生了能谷极化并引入磁性, Cr, Mn, Fe 元素掺杂单层 WSeTe 在禁带中产生了自旋电子完全极化的杂质能带, 在自旋电子器件方面可能有潜在的应用价值. 研究结果对系统地理解单层 WSeTe 掺杂模型的性质有重要意义, 可以为基于单层 WSeTe 的电子器件设计提供理论参考.

## 参考文献

- [1] Castro Neto A H, Guinea F, Peres N M R, Novoselov K S, Geim A K 2009 *Rev. Mod. Phys.* **81** 109
- [2] Song L, Ci L J, Lu H 2010 *Nano Lett.* **10** 3209
- [3] Chhowalla M, Shin H S, Eda G, et al. 2013 *Nat. Chem.* **5** 263
- [4] Li L K, Yu Y J, Ye G J 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 372
- [5] Ngai J H, Walker F J, Ahn C H 2014 *Annu. Rev. Mater. Sci.* **44** 1
- [6] Shanmugam M, Jacobs-Gedrim R, Song E S 2014 *Nanoscale* **6** 12682
- [7] Weihong Y, Qin H, Xiaohong Y 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 248502 (in Chinese) [尹伟红, 韩勤, 杨晓红 2012 物理学报 **61** 248502]
- [8] Withers F, Pozo-Zamudio O Del, Mishchenko A 2015 *Nat. Mater.* **14** 301
- [9] Zhao Y, Li X, Xu M 2013 *Opt. Express* **21** 3516
- [10] Tan C, Cao X, Wu X J 2017 *Chem. Rev.* **117** 6225
- [11] Zhang X, Cheng H, Zhang H 2017 *Adv. Mater.* **29** 1701704
- [12] Zhang X, Lai Z, Ma Q, Zhang H 2018 *Chem. Soc. Rev.* **47** 3301
- [13] Cheng C, Sun J T, Chen X R, Fu H X, Meng S 2016 *Nanoscale* **8** 17854
- [14] Cheng Y C, Zhu Z Y, Tahir M 2013 *Europhys. Lett.* **102** 57001
- [15] Guo S D, Dong J 2018 *Semicond. Sci. Technol.* **33** 085003
- [16] Shi Y, Li H, Li L J 2015 *Chem. Soc. Rev.* **44** 2744
- [17] Li H, Lu G, Wang Y 2013 *Small* **9** 1974
- [18] Balendhran S, Walia S, Nili H 2013 *Adv. Funct. Mater.* **23** 3952
- [19] Feng Q, Mao N, Wu J 2015 *ACS Nano* **9** 7450
- [20] Hu D, Xu G, Xing L 2017 *Angew. Chem. Int. Ed.* **56** 3611
- [21] Ji Y, Yang M, Lin H 2018 *J. Phys. Chem. C* **122** 3123
- [22] Meng M, Li T, Li S 2018 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **51** 105004
- [23] Wang M, Pang Y, Liu D Y 2018 *Comput. Mater. Sci.* **146** 240
- [24] Guo S D 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 7236
- [25] Er D, Ye H, Frey N C 2018 *Nano Lett.* **18** 3943
- [26] Hor Y S, Richardella A, Roushan R, Xia Y, Checkelsky J G, Yazdani A 2009 *Phys. Rev. B* **79** 195208
- [27] Wu M, Cao C, Jiang J Z 2010 *Nanotechnology* **21** 505202
- [28] Yue Q, Chang S, Qin S, Li J 2013 *Phys. Lett. A* **377** 1362
- [29] Ramasubramaniam A, Naveh D 2013 *Phys. Rev. B* **87** 195201
- [30] Guan S S, Ke S S, Yu F F 2019 *Appl. Surf. Sci.* **496** 143692
- [31] Kresse G, Kurthmuler J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [32] Kresse G, Hafner J 1994 *Phys. Rev. B* **50** 13181
- [33] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [34] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [35] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [36] Zhao X W, Qiu B, Hu G C 2019 *Appl. Surf. Sci.* **490** 172
- [37] Hu T, Jia F H, Zhao G D 2018 *Phys. Rev. B* **97** 235404
- [38] He J J, Li S 2018 *Comput. Mater. Sci.* **152** 151
- [39] Peng R, Ma Y D, Zhang S 2018 *J. Phys. Chem. Lett.* **9** 3612

# Effects of atomic substitutional doping on electronic structure of monolayer Janus WSeTe\*

Zhang De-He<sup>1)</sup> Zhou Wen-Zhe<sup>2)</sup> Li Ao-Lin<sup>2)</sup> Ouyang Fang-Ping<sup>1)2)3)†</sup><sup>1)</sup> (*School of Physics and Electronics, Central South University, Changsha 410012, China*)<sup>2)</sup> (*State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Powder Metallurgy Research Institute, Central South University, Changsha 410083, China*)<sup>3)</sup> (*School of Physics and Technology, Xinjiang University, Urumqi 830046, China*)

(Received 9 November 2020; revised manuscript received 21 December 2020)

## Abstract

Based on the first principles calculations, the effects of substitutional doping of nitrogen, halogen and 3d transition metal elements on the electronic structure of monolayer Janus transition metal dichalcogenides WSeTe are studied in this paper, where the VASP software package is used based on density functional theory to perform calculations through using both the projector augmented wave method and the GGA-PBE functional method. A monolayer WSeTe hexagonal crystal system with  $4 \times 4$  supercells is established, which contains 48 atoms. When VA (VIIA) element substitutes for monolayer WSeTe, one of the Se atoms is replaced with a nitrogen (halogen) atom; when the 3d transition metal element substitutes for monolayer WSeTe, one of the W atoms is replaced with a transition metal atom. Through the analysis of band structure, charge transfer and magnetism, it is found that VA (VIIA) nonmetallic elements doped monolayer WSeTe due to the introduction of the hole (electronic) doped, makes the Fermi level shift downward (upward), thus transforming into a p(n) type semiconductor. The Ti and V element substitutional doped monolayer WSeTe will present semiconductor-metal transformation. A doping for each of Cr, Co, Mn, Fe element doesn't lead semiconductor material properties to change, but the each of Co, Mn, Fe element doped monolayer WSeTe can create a band gap of less than 20 meV. The VIIA (VA) non-metallic element and 3d transition metal element doped monolayer WSeTe will not have a huge influence on the original geometric structure of the material. Due to the charge transfer and doped atoms on the top of the valence band hybridization phenomenon, the Rashba spin splitting intensity near the  $\Gamma$  point of the top valence band increases with the increase of the atomic number of the doped atoms in the same main group when VIIA and VA non-metallic elements are doped. Moreover, the increase in atomic number and charge transfer have a greater influence on the strength of Rashba spin-orbit coupling than the change in electronegativity. The 3d transition metal element substitution doped single-layer WSeTe has obvious spin polarization phenomenon, which produces valley polarization near the Fermi level and introduces magnetism. In particular, since Cr-doped WSeTe retains the original semiconductor properties of WSeTe and has a large energy valley polarization, it may have a wide range of applications, such as in the field of spintronic devices. The monolayer WSeTe doped separately with Cr, Mn and Fe element produces an impurity band with fully polarized spin electrons in the band gap. The results are of great significance in systematically understanding the properties of monolayer WSeTe doping model and can provide theoretical reference for designing the monolayer WSeTe based electronic devices.

**Keywords:** first principles calculation, Janus WSeTe, displacement doping**PACS:** 63.20.dk, 73.22.-f, 73.20.Hb, 75.70.Tj**DOI:** 10.7498/aps.70.20201888

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51272291, 52073308) and the Central South University Research Fund for Sheng-Hua Scholars, China (Grant No. 502033019).

† Corresponding author. E-mail: [oyfp@csu.edu.cn](mailto:oyfp@csu.edu.cn)