

Ti, V, Co, Ni掺杂二维 CrSi_2 材料的电学、磁学及光学性质的第一性原理研究

叶建峰 秦铭哲 肖清泉 王傲霜 何安娜 谢泉

First-principles study of electronic structure, magnetic and optical properties of Ti, V, Co and Ni doped two-dimensional CrSi_2 materials

Ye Jian-Feng Qing Ming-Zhe Xiao Qing-Quan Wang Ao-Shuang He An-Na Xie Quan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 227301 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20211023

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211023>

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

二维冰相I的电子和光学性质

Electronic and optical properties of two-dimensional ice I

物理学报. 2021, 70(13): 133101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210708>

不同价态Mn掺杂InN电子结构、磁学和光学性质的第一性原理研究

First-principle study on electronic structures, magnetic, and optical properties of different valence Mn ions doped InN

物理学报. 2018, 67(8): 087501 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172504>

单层缺陷碲烯电子结构与光学性质的第一性原理研究

First-principles study of electronic structure and optical properties of monolayer defective tellurene

物理学报. 2021, 70(16): 166301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210271>

第一性原理方法研究N-Pr共掺杂ZnO的电子结构和光学性质

Electronic and optical properties of n-pr co-doped anatase TiO_2 from first-principles

物理学报. 2019, 68(1): 017401 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181531>

一种新型二维 TiO_2 的电子结构与光催化性质

Study on the electronic structure and photocatalytic properties of a novel monolayer TiO_2

物理学报. 2020, 69(16): 166301 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200631>

应力调控BlueP/X Te_2 ($X = \text{Mo}, \text{W}$)范德瓦耳斯异质结电子结构及光学性质理论研究

Tunable electronic structure and optical properties of BlueP/X Te_2 ($X = \text{Mo}, \text{W}$) van der Waals heterostructures by strain

物理学报. 2021, 70(6): 067101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201728>

Ti, V, Co, Ni 掺杂二维 CrSi₂ 材料的电学、磁学及光学性质的第一性原理研究*

叶建峰 秦铭哲 肖清泉[†] 王傲霜 何安娜 谢泉

(贵州大学大数据与信息工程学院, 新型光电子材料与技术研究所, 贵阳 550025)

(2021 年 5 月 30 日收到; 2021 年 7 月 19 日收到修改稿)

二维磁性材料的研究是一大热点, 其中单层 CrSi₂ 表现出优良的磁性, 有望应用于自旋电子学等领域, 但金属性限制了其部分层面的应用与发展. 采用基于密度泛函理论的第一性原理赝势平面波方法研究了不同元素 (Ti, V, Co, Ni)、不同掺杂浓度 (原子百分比为 3.70%, 7.41%, 11.1%) 对二维 CrSi₂ 电子结构、磁学及光学性质的影响, 期望改善二维 CrSi₂ 材料的相关性质, 也为开发基于二维 CrSi₂ 的电子器件提供有效的理论基础. 研究表明: 二维 CrSi₂ 在远红外以及紫外范围内的吸收系数与反射系数都很强, 表现出优异的光学性质. 在原子百分比为 3.70% 的浓度下掺杂 Ti, V, Ni 后, 成功打开了二维 CrSi₂ 的带隙, 导致其分别向间接半导体、稀磁半导体和半金属铁磁体转变, 同时, 掺杂能对单分子层 CrSi₂ 的磁性进行有效的调控. 掺杂后的二维 CrSi₂ 拥有良好的光学性质, 多数掺杂体系的光学性质峰值增大并发生蓝移, 但在原子百分比为 11.1% 的掺杂浓度下, 吸收峰红移. 二维 CrSi₂ 有望成为高稳定性的新型自旋电子器件的制备材料.

关键词: 二维 CrSi₂ 材料, 电子结构, 磁学性质, 光学性质

PACS: 73.20.At, 73.22.-f, 75.75.-c, 78.67.-n

DOI: 10.7498/aps.70.20211023

1 引言

石墨烯^[1]的问世开启了材料科学领域新的篇章, 其单分子层结构具有优异的性能, 包括量子霍尔效应、优秀的透光率、低电阻率和高载流子迁移率等^[2-5], 在超级电容储能、半导体和光电器件及航空航天多方面展现出了无穷的潜力. 2018 年, “魔角”石墨烯^[6]的提出, 进一步推动了二维材料超导及转角电子学^[7]等领域的突破式发展, 开拓了二维材料研究和应用的新维度, 二维材料举世瞩目, 吸引了众多学者对这种原子层量级的超薄材料进行探索与研究^[8-14], 随着研究的深入, 二维材料家

族被不断丰富与拓宽, 如过渡金属碳化物^[15,16]、黑磷^[17,18]、硼纳米片^[19-21]、六方氮化硼^[22]、半导体材料过渡金属硫化物^[23-29]和类水滑石材料^[30]等.

与此同时, 具有磁性的二维材料成为了新的研究热点, 2010 年, Dzade 等^[31]从一个平面蜂窝晶格出发, 在过渡金属元素吸附到与石墨烯有着相似结构硅烯^[32,33]的单层结构中时, 发现二维过渡金属硅化物 CrSi₂ 表现为金属和铁磁性. 过渡金属硅化物是由非金属硅原子进入过渡金属的晶格形成的金属间化合物, 具有高度的稳定性^[34], 由于具有特殊的物理和化学特性, 如良好的传热性和优异的耐高温、耐腐蚀等性质, 被广泛用于电加热组件电路、磁性材料及高温抗氧化涂料^[35,36]等领域. CrSi₂

* 贵州省留学回国人员科技活动择优资助项目 (批准号: [2018]09)、贵州省高层次创新型人才培养项目 (批准号: [2015]4015)、贵州省研究生科研基金 (批准号: [2020]035) 和贵州大学智能制造产教融合创新平台及研究生联合培养基地建设项目 (批准号: 2020-520000-83-01-324061) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: qqxiao@gzu.edu.cn

同多数过渡金属硅化物一样有着良好的热电与光学性质, 在微电子及光电子领域有着广阔的应用前景, 但遗憾的是, 本征三维 CrSi_2 及在掺杂铁磁性 Co 元素后也并未表现出理想的磁性^[37–39], 这限制了其在自旋电子学等领域的应用与发展. 目前学者对 CrSi_2 材料的研究, 主要分为实验和理论两方面. 在实验方面, Dasgupta 等^[40] 通过制备单晶 CrSi_2 材料, 得出三维 CrSi_2 属于一种间接带隙半导体, 禁带宽度为 0.35 eV, 室温块体态的塞贝克系数大约为 $96 \mu\text{V}/\text{K}$ 、电导率约为 $10^3/(\Omega\cdot\text{cm})$ 、热导率约为 $10 \text{ W}/\text{m}\cdot\text{K}$. Nagai H 等^[41] 用 Cu 替代三维 CrSi_2 中的 Si 原子, 提高了 ZT 值, 也降低了 CrSi_2 材料的热导率. Naval 等^[42] 采用放电等离子烧结方法研究了 $\text{CrSi}_2/7.5\%\text{SiGe}$ (7.5% 为质量分数) 纳米复合材料中 CrSi_2 材料的热电性质. 在理论方面, 掺杂引起三维 CrSi_2 材料电学与光学性质的变化已被广泛研究^[43,44].

与三维材料相比, 具有特殊物理性能的二维材料在自旋电子学^[45,46]、磁存储^[47,48]、分子尺度电子器件^[49,50] 等领域具有重要的应用, 潜力也因其量子尺寸效应呈现出广泛的新特性^[51]. 二维金属硅化物因为在硅基器件技术中的重要应用而备受关注^[52,53]. 2013 年, Viet 等^[54] 分别研究了在弯曲和平面硅烯表面附着 Cr 元素的二维材料, 发现 $\text{CrSi}_2(\text{B})$ 表现半金属性, 带隙为 0.28 eV, 磁性为铁磁性, $\text{CrSi}_2(\text{PL})$ 为金属, 表现出反铁磁性. 近年来, Chen 和 Yan^[55] 通过切割三维 CrSi_2 材料来计算其表面特征, 得出与 Dzade 等^[31] 一致研究的结论: 二维 CrSi_2 材料具有金属和铁磁 FM 特性, 同时 Chen 和 Yan^[55] 还研究了一个 Ti, Fe 和 Mn 元素、近邻 V 元素掺杂对二维 CrSi_2 的电学和磁学性质的影响, 结果表明: Mn 掺杂的二维 CrSi_2 在远红外和真空紫外的光学性质优异, 但是未涉及不同浓度下掺杂 Ti, V 二维 CrSi_2 光学特征及能带结构的研究, 主要关注掺杂体系的磁性^[56–58].

电子工业需要高质量的、柔性的并且薄的半导体材料, 以便补充常规材料由于几何形状或尺寸而无法应用的工况, 随着自旋电子材料的飞速发展, 人们对二维材料的需求越来越大, 如果能在材料中同时应用电荷和电子的自旋属性, 出现所谓的稀磁半导体, 则有望在自旋电子器件中发挥巨大作用. 常规的二维材料不具备磁性, 主流的以获得磁性材料为目的的方法是对二维材料进行空穴或者原子

的吸附, 而对于磁性材料磁矩的调控又是一个极为重要的课题, 单分子层的 CrSi_2 表现出优良的性质, 有望成为新型二维磁性材料, 其性质与 Cr 元素核外 3d 态自旋电子数相关, 如果通过掺杂拥有相同 3d 态过渡金属族元素, 来增强或者削弱 Cr 元素核外自旋电子数, 那么就能实现 CrSi_2 材料性质的有效调控. 采用基于密度泛函理论的第一性原理赝势平面波方法研究了切割三维 $\text{CrSi}_2(001)$ 面得到的单分子层结构, 并分析掺杂对二维 CrSi_2 材料的电学、磁学及光学等性质的影响, 旨在通过理论分析为材料的制备和应用提供指导.

2 二维 CrSi_2 的结构模型构建与计算细节

2.1 三维与二维 CrSi_2 的结构模型

三维 CrSi_2 材料是一种新型的环境友好半导体材料, 具有优异的高温稳定性、抗氧化性、高效的热功率和高电导率, 晶胞为 C40 的六方晶体, 空间点群为 P6_222 , 晶格常数为 $a = b = 0.4379 \text{ nm}$, $c = 0.6324 \text{ nm}$, 晶面角为 $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ ^[59]. 图 1 为 CrSi_2 的晶体结构模型, 其原胞中含有 6 个 Si 原子和 3 个 Cr 原子, 原子摩尔比为 2:1. CrSi_2 与硅衬底之间具有较小的晶格错配率, 有利于薄膜在硅基上外延生长^[60], 三维 CrSi_2 的基本性质如表 1 所列.

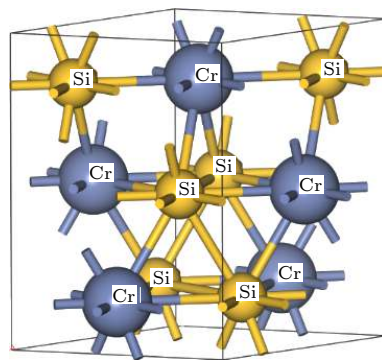


图 1 三维 CrSi_2 晶体模型

Fig. 1. Three-dimensional CrSi_2 crystal model.

石墨烯以 C 元素为主体, 以 sp^2 轨道杂化的方式键连构成蜂窝状结构, 二维 CrSi_2 具有类似石墨烯的蜂窝状结构, 由于层与层之间的范德瓦耳斯力较弱, 理论上可以通过微机械劈裂技术形成单层的 CrSi_2 ^[61,62].

表 3 过渡金属元素 3d 壳层的电子结构
Table 3. Electronic structure of 3d shell of transition metal elements.

原子序数	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
元素名	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
磁性	顺磁性	顺磁性	顺磁性	反铁磁性	反铁磁性	铁磁性	铁磁性	铁磁性	无磁性	无磁性
轨道结构	3d ¹ 4s ²	3d ² 4s ²	3d ³ 4s ²	3d ⁵ 4s ¹	3d ⁵ 4s ²	3d ⁶ 4s ²	3d ⁷ 4s ²	3d ⁸ 4s ²	3d ¹⁰ 4s ¹	3d ¹⁰ 4s ²
3d电子数及其自旋排布	↑	↑↑	↑↑↑	↑↑↑↑	↑↑↑↑↑	↑↑↑↑↓	↑↑↑↑↓	↑↑↑↑↓	↑↑↓↑↓	↑↑↓↑↓
4s轨道电子数	2	2	2	1	2	2	2	2	1	2

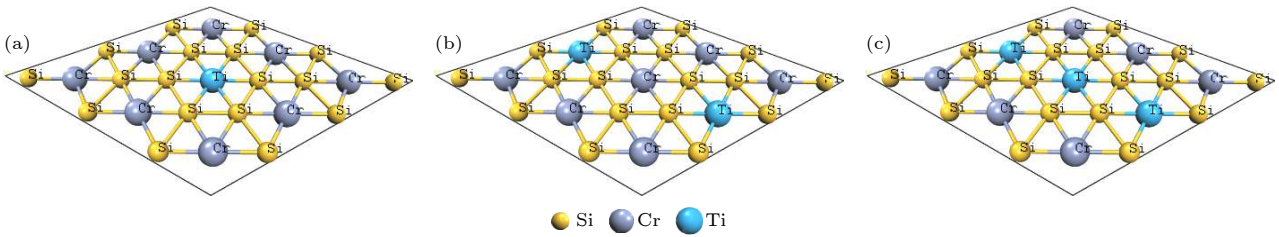


图 4 不同浓度下 Ti 掺杂二维 CrSi₂ 的模型 (a) 原子百分比为 3.70%; (b) 原子百分比为 7.41%; (c) 原子百分比为 11.1%
Fig. 4. Model of Ti doped two-dimensional CrSi₂ at different concentrations: (a) Atomic percentage is 3.70%; (b) atomic percentage is 7.41%; (c) atomic percentage is 11.1%.

Visualizer 模块建立 CrSi₂ 的结构模型, 然后通过 VASP 软件包对模型进行几何结构优化. 对于三维 CrSi₂, 采用广义梯度近似 (GGA) 方法中的 PBE 泛函来描述交换关联效应, 截断能设置为 400 eV, 收敛精度为 10⁻⁶ eV/atom, 倒空间由 K 点网格均匀间距的 Gamma 方案均匀采样, K 点网格为 3 × 3 × 4, 晶格常数和原子位置完全松弛, 直到每个原子上的力小于 0.03 eV/Å.

对二维 CrSi₂ 体系进行收敛性测试, K 点设置为 2 × 2 × 1, 截断能取为 140—340 eV 的范围, 每隔 20 eV 进行一次测试, 结果如图 5 所示. 可以看出, 当 Ecut < 200 eV 时, 体系的总能出现不规则震荡, 当 200 eV < Ecut < 260 eV, 体系的能量随着截断能的增大缓慢上升, 在 Ecut > 300 eV 以后, 体系的总能不再随着 Ecut 的改变而改变 (< 0.002 eV), 根据能量的收敛性, 选择截断能为 300 eV, 收敛精度为 10⁻⁶ eV/Å, 在计算能带时, 二维材料的布里渊区种类比较少, 这里选择的高对称点为 G-X-H₁-C-H-Y-G. 通过在掺杂体系的 c 方向上添 15 Å 的真空层, 来防止层与层之间的相互作用, 其次对模型进行优化与计算, 对计算后的有关性质进行对比分析, 以此来探究单层 CrSi₂ 的性质变化规律.

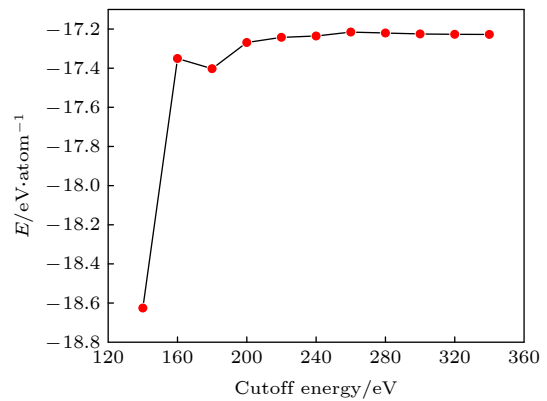


图 5 截断能与总能量的关系
Fig. 5. Relationship between truncation energy and total energy.

3 CrSi₂ 体系的电子结构及磁学性质

3.1 电子结构

3.1.1 能带结构

图 6(a) 为三维 CrSi₂ 费米面附近的能带结构图, 计算显示其导带在高对称点 G 点到达最低, 为 0.182 eV, 价带在高对称点 Z 点到达最高, 为 -0.184 eV, 因此, 本征三维 CrSi₂ 的带隙为 0.366 eV, 结果与闫万珺等^[43,44] 以及 Chen 和 Yan^[55] 的理论计算值相近. 图 6(b) 和图 6(c) 显示, 二维 CrSi₂

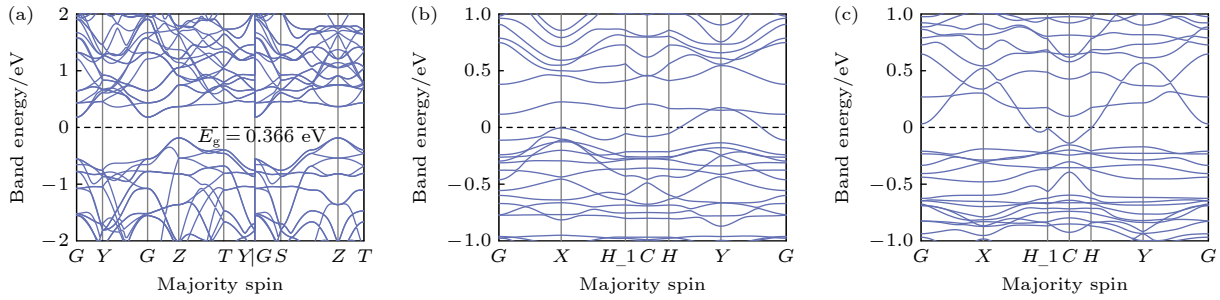


图6 能带结构图 (a) 三维 CrSi₂ 的能带结构图; (b) 二维 CrSi₂ 的上旋电子能带结构; (c) 二维 CrSi₂ 的下旋电子能带结构

Fig. 6. Energy band structure diagram: (a) Energy band structure diagram of three-dimensional CrSi₂; (b) spin up electron band structure of two-dimensional CrSi₂; (c) spin down electron band structure of two-dimensional CrSi₂.

上、下旋能带结构的带隙均为零且互相具有不对称性, 表明其呈现出金属性和磁性, 这与以往的研究结论一致^[33,55].

图7为在3.70%, 7.41%及11.1%浓度下Ti, V, Co, Ni掺杂二维CrSi₂的上旋及下旋电子能带结构. 掺杂浓度为3.70%时, Ti, V, Ni掺杂的二维CrSi₂分别表现为间接半导体、稀磁半导体和半金属铁磁体, 在3.70%的浓度下掺杂Co及7.41%和11.1%浓度下掺杂的二维CrSi₂能带图中, 导带或价带均有超过费米能级, 体系表现为金属性, 同时, 除在浓度为3.70%掺杂Ti的二维CrSi₂不具有磁性外, 其余掺杂体系的上、下旋能带结构均不对称, 表现为磁性.

对3.70%浓度下掺杂Ti, V, Ni后二维CrSi₂的能带结构进一步分析可知: Ti掺杂的CrSi₂磁矩变为0 μB, 且表现为间接带隙半导体的性质, 其导带最低点和价带最高点分别在点C和点Y处, 值分别为0.058和-0.067 eV, 因此禁带宽度为0.125 eV. V掺杂的二维CrSi₂体系具有磁性, 自旋向上的能带中导带在X点到达最小值0.027 eV, 价带在C点到达最大值-0.07 eV, 出现0.097 eV的带隙, 自旋向下的能带图中, 分别在Y和G点到达导带底与价带顶, 同样出现0.098 eV的带隙. 分析可知, 掺杂V后的二维CrSi₂, 兼具半导体和磁性材料的性质, 符合稀磁半导体的描述. 稀磁性半导体具有磁性和半导体双重特性, 如掺杂后的GaAs和TiO₂等^[63,64], 为了能同时实现自旋与电荷两个自由度的调控与应用, 研究人员需要准备磁性半导体, 这种材料为开拓半导体技术新领域提供了有利条件, 对于自旋电子学器件的研发与应用极具意义, 具有十分广阔的前景. 2005年, 《Science》杂志报道了这种材料, 并发出能否创

造具有室温工作磁性半导体的疑问^[65,66], 引发了广泛关注^[67-72].

在3.70%浓度下掺杂Ni后二维CrSi₂自旋向下的能带结构中, 导带在G点到达最小值0.042 eV, 价带在C点到达最大值-0.048 eV, 出现0.09 eV的带隙; 自旋向上的能带中, 价带穿过费米能级并在Y点到达价带顶, 对应能量为0.074 eV, 在C点到达导带底, 能量为0.053 eV. 由此可知, 在该浓度下掺杂Ni后的二维CrSi₂一个能带几乎被电子充满, 而另一个能带则出现了带隙, 因此掺杂Ni后的二维CrSi₂表现为半金属铁磁性. 半金属铁磁材料具有较高的自旋极化率, 同时能与电阻形成良好的匹配且稳定性优良, 因此, 成为了研究的热点^[73,74]. 到目前为止, 已通过实验证实许多合金或化合物是半金属铁磁材料, 如Co₂MnSi, Fe₂CrSi等^[75-77]. 半金属铁磁体(HMF)在一个自旋通道中存在电子的金属性, 同时在另一个自旋通道中又存在绝缘性, 可产生完全的自旋极化电流, 被认为是磁性存储器及自旋电子学应用的关键候选者, 希望此次结果有助于后续的研究.

掺杂浓度为11.1%时, 掺杂元素的引入使二维CrSi₂的能带范围扩大, 说明原子间键的相互作用和原子间的重叠增强, 此时Si-3s轨道态电子和掺杂元素的d轨道态电子更易成键, 从而使得能级分裂能变大且能级形状趋于陡峭, 导致该体系的有效质量变小, 载流子迁移性质增强.

3.1.2 态密度

为了进一步研究材料微观特性和磁性的物理机理, 需要继续计算研究体系的态密度分布情况, 本征三维及二维CrSi₂的总态密度以及分态密度曲线如图8所示.

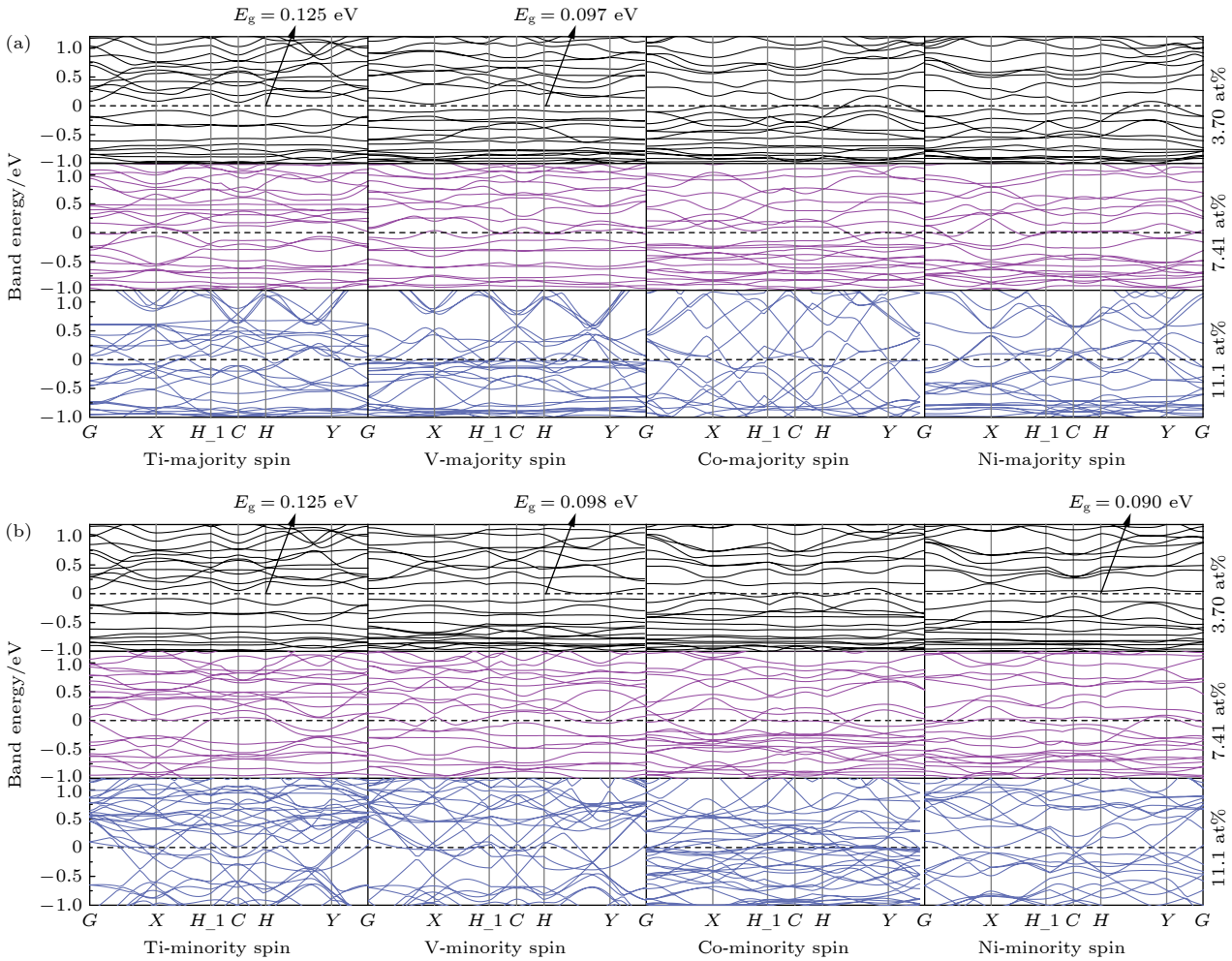


图 7 Ti, V, Co 和 Ni 在 3.70%, 7.41%, 11.1% 浓度掺杂下二维 CrSi₂ 的能带结构 (a) 上旋电子能带结构; (b) 下旋电子能带结构
 Fig. 7. Band structure of Ti, V, Co and Ni in two-dimensional CrSi₂ doped with the concentration of 3.70%, 7.41% and 11.1%: (a) Spin up electron band structure; (b) spin down electron band structure.

三维 CrSi₂ 总态密度自旋上升和自旋下降状态是完全对称的, 这里仅以自旋向上的总态密度分布表示, 如图 8(a) 所示. 相较于此, 单层 CrSi₂ 的态密度曲线明显具有不对称性, 展现出磁性, 可以观察到二维 CrSi₂ 体系的磁矩主要来自于自旋向上的 Cr-3d 轨道态电子. CrSi₂ 费米能级附近的态密度主要由 Cr-3d 及 Si-3p 态轨道电子组成, 其中 Cr-3d 态轨道电子占据多数.

图 9 的电荷密度图表明, 二维 CrSi₂ 中的 Si 原子已经处于完全离域化状态, 相对稳定, 而 Cr 原子中心处于完全局域状态, 周围被自由电子气包围. 二维 CrSi₂ 体系中电子的移动主要受 Cr 的最外层电子控制, 其磁性也主要由 Cr 原子决定, 结合分态密度可知, 这是因为占据多数态密度的 Cr(3d⁵4s¹) 原子向相邻的两个 Si(3s²3p²) 原子转移一个 4s 轨道电子和一个 3d 轨道电子, 这时电子构

型为 3s²3p³ 的硅原子捕获一个电子, 进一步形成了稳定的电子结构, 从而具有零自旋、层内化学键能下降, 留下 Cr 原子电子构型为 3d⁴ 的电子和净自旋, 因此 CrSi₂ 材料的磁性主要由 Cr 决定.

在 3.70% 和 7.41% 两种不同浓度下, Ti, V, Co, Ni 掺杂二维 CrSi₂ 的总态密度及分态密度分布如图 10(a)—图 10(h) 所示. 3.70% 浓度掺杂 Ti 的 CrSi₂ 总态密度自旋上升和自旋下降状态是完全对称的, 除此之外, 其余掺杂体系由于总态密度上、下自旋曲线明显具有不对称性, 均呈现出磁性. 各体系态密度主要由 Cr-3d, Si-3p 和掺杂元素的 3d 轨道态电子耦合杂化而成, 自旋向上的 Cr-3d 态电子成为体系态密度及磁矩的主要贡献者. 同时, Cr-3d 态电子两峰分别与位于导带及价带掺杂原子的 3d 态电子表现出 p-d 杂化现象, 说明体系含有较弱的共价键. 顺磁掺杂元素 Ti, V 的态电子在导带

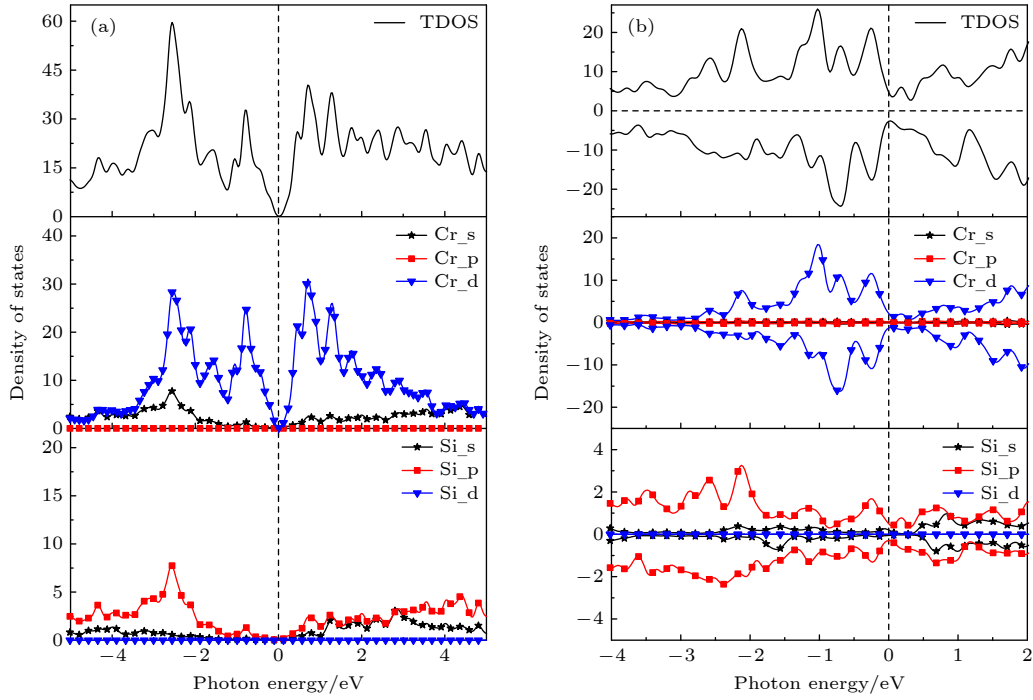


图 8 CrSi₂ 的态密度图 (a) 三维 CrSi₂; (b) 二维 CrSi₂

Fig. 8. Density of state of CrSi₂: (a) Three dimensional CrSi₂; (b) two dimensional CrSi₂.

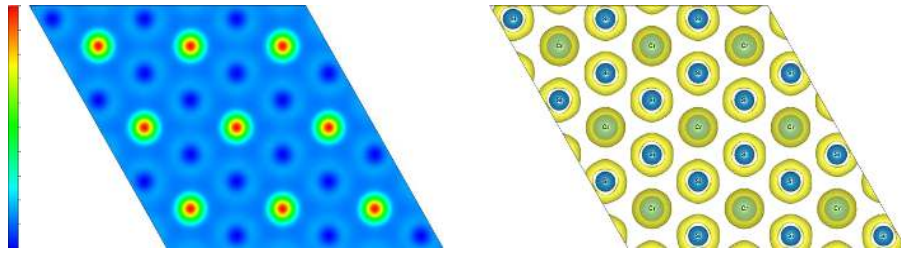


图 9 二维 CrSi₂ 的电荷密度图

Fig. 9. Charge density diagram of two-dimensional CrSi₂.

贡献较多, 而铁磁 Co, Ni 元素的态电子主要分布在价带, 在导带贡献有限. 随着掺杂浓度的增加, 掺杂元素对体系态密度的贡献也随之增加, 同时还可看出, 铁磁性 Co, Ni 元素的态密度贡献相比于顺磁性 Ti, V 元素较多.

进一步分析分态密度可知, 在 3.70% 的掺杂浓度下, 掺杂 Ti 后的二维 CrSi₂ 态密度分布主要由 Cr-3d 轨道以及 Ti-3d 轨道电子组成, Cr-3d 轨道占据多数, Ti-3d 轨道电子主要分布在导带. 图 10(b) 中掺杂 V 后的二维 CrSi₂ 费米能级附近的态密度主要由 Cr-3d 与 V-3d 轨道电子组成, 而 Cr-3p 轨道和 Si-3p 轨道电子对系统的总态密度贡献有限, 但在远离费米能级的区域 Si-3p 轨道电子贡献变多. 掺杂 Co 后的 CrSi₂ 电子结构中, 在费米能级附近的价带 Co 的 3d 态轨道电子增多, 证明在 Co

元素掺杂进体系之后, 核外电子变得活跃起来, 但 Co 对二维 CrSi₂ 在导带部分的态密度分布几乎没有贡献, 可以看到, Co 原子在体系结构稳定后处于完全离域化的状态. 由图 10(d) 可知, Ni 掺杂的二维 CrSi₂ 费米能级附近的态密度中 Cr, Si 的 3p 态轨道电子对系统的贡献较少, 主要由 Cr-3d 态轨道电子组成.

在 7.41% 的浓度下, 掺杂后的二维 CrSi₂ 费米能级附近的态密度由 Cr-3d 轨道电子占据多数, 同时掺杂元素的 3d 态轨道电子成为二维 CrSi₂ 态密度的主要贡献者. 掺杂 Ti, V 的二维 CrSi₂ 在导带附近, Ti 和 V 原子的 3d 态轨道电子贡献变多, Cr-3p 轨道和 Si-3p 轨道电子对系统的总态密度贡献有限. 掺杂浓度为 7.41% 的二维 CrSi₂ 的磁矩依旧主要来自自旋向上的 Cr-3d 态轨道电子. 图 10(g) 和

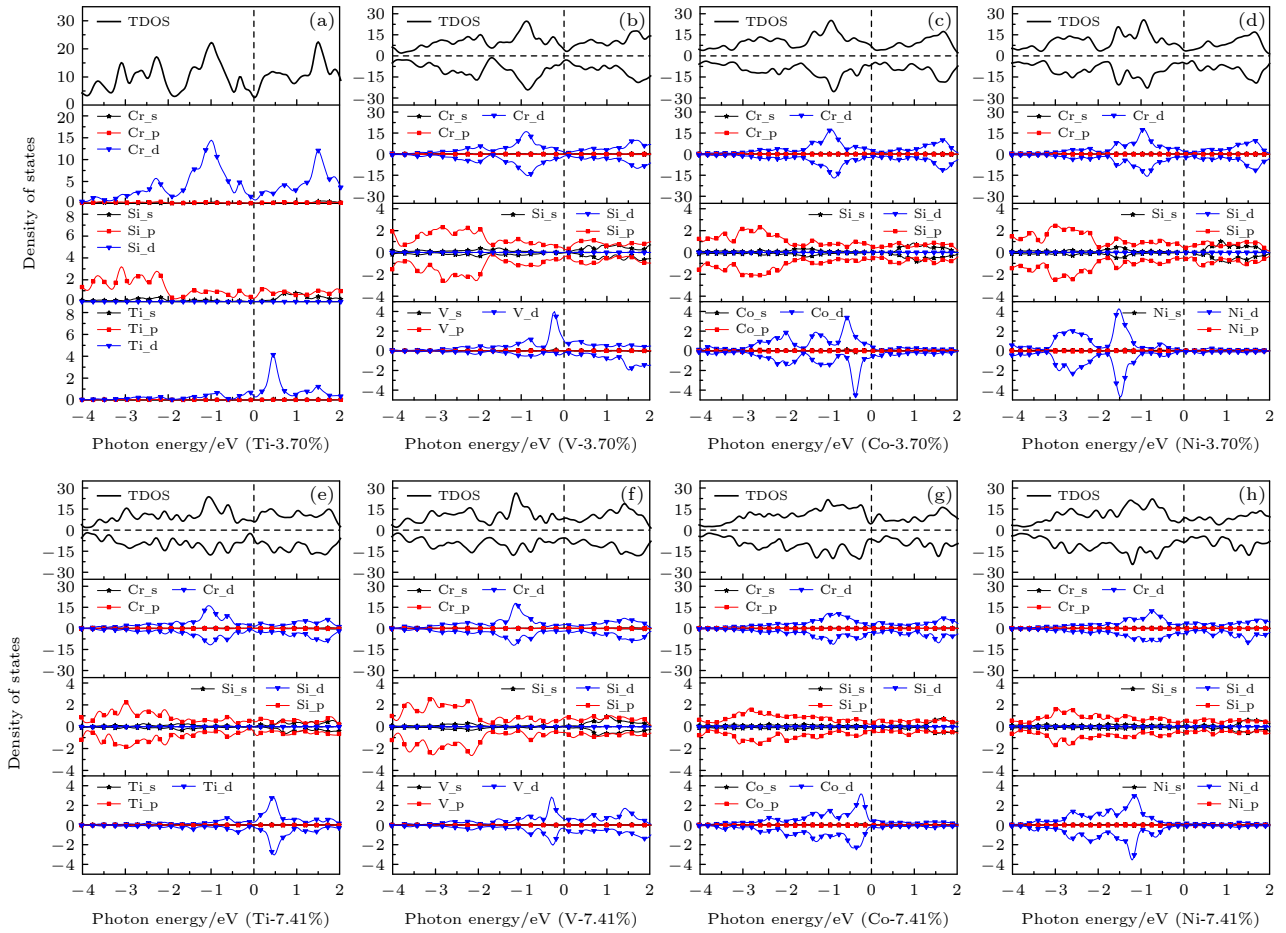


图 10 不同浓度掺杂后二维 CrSi_2 的态密度图 (a) Ti-3.70%; (b) V-3.70%; (c) Co-3.70%; (d) Ni-3.70%; (e) Ti-7.41%; (f) V-7.41%; (g) Co-7.41%; (h) Ni-7.41%

Fig. 10. Density of states of two-dimensional CrSi_2 doped with different concentrations: (a) Ti-3.70%; (b) V-3.70%; (c) Co-3.70%; (d) Ni-3.70%; (e) Ti-7.41%; (f) V-7.41%; (g) Co-7.41%; (h) Ni-7.41%.

图 10(h) 表明, 掺杂 Co, Ni 的 3d 态电子对二维 CrSi_2 分别在价带、导带的电子贡献较多, Cr-3p 轨道和 Si-3p 轨道电子对系统的总态密度贡献有限. 与 3.70% 浓度下的分布相似, 在 7.41% 浓度下, 铁磁元素对二维的电子贡献度降低, 这是因为在元素掺进体系后, Co 和 Ni 原子的 3d 态轨道电子迅速向 Cr 原子周围移动, 根据洪特规则形成稳定的状态, 使得二维 CrSi_2 的态密度在费米能级附近的峰值减小.

3.2 磁学性质

通过计算 CrSi_2 体系中的总磁矩来研究体系中的磁性, 如图 11 所示, 结果令人满意. 可以看出, 三维与二维 CrSi_2 在磁矩上有很大差异, 二维 CrSi_2 晶胞有明显的磁矩 (3.55 μB), 每 6 个 Cr 和 Si 原子的局部磁矩分别为 3.85 μB 和 -0.18 μB , 而三维

CrSi_2 体系中的铬和硅原子几乎没有磁矩, 这与 Viet 等 [54] 以及 Chen 和 Yan [55] 的结论一致.

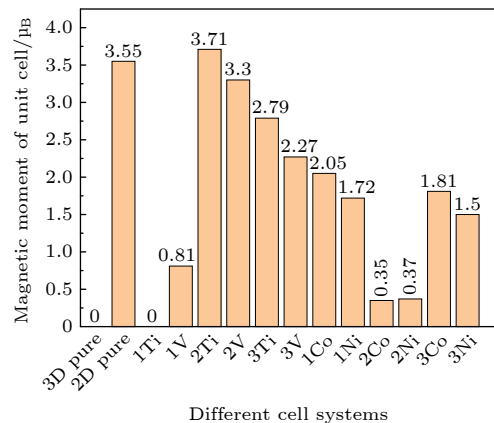


图 11 二维 CrSi_2 未掺杂及掺杂不同浓度的 Ti, V, Co, Ni 元素的磁矩

Fig. 11. Magnetic moments of two-dimensional CrSi_2 undoped and doped with Ti, V, Co and Ni elements of different concentrations.

在 3.70% 的掺杂浓度下, Ti 掺杂二维 CrSi_2 的磁矩由本征的 $3.55 \mu\text{B}$ 变为 $0 \mu\text{B}$, 掺杂 V, Co 和 Ni 元素的磁矩分别为 $0.81, 2.05$ 和 $1.72 \mu\text{B}$, 掺杂后的 CrSi_2 磁矩均减小. 在 7.41% 的掺杂浓度下, 掺杂 Ti 元素后磁矩增大为 $3.71 \mu\text{B}$, 预示着此时掺杂体系的自旋程度变强; 掺杂 V 元素后磁矩减小为 $3.30 \mu\text{B}$, 表明 V 的加入削弱了 Cr 元素的最外层核外自旋电子数; 在该掺杂浓度下, 铁磁性 Co, Ni 元素对二维 CrSi_2 的磁影响较大, 掺杂 Co 元素后其磁矩变为 $0.35 \mu\text{B}$, 证明二维 CrSi_2 自旋程度变弱; 掺杂 Ni 元素后, 体系磁矩变为 $0.37 \mu\text{B}$, 这表明, Ni 的引入削弱了 Cr 原子自旋向上的核外自旋电子数, 使得控制系统磁性的主要电子变为自旋向下的核外电子. 在掺杂浓度为 7.41% 时, 无论是掺杂 Co 还是 Ni, 掺杂体系的磁矩均减小.

在 11.1% 的浓度下, 掺杂顺磁 Ti, V 元素后, 体系磁矩较之前浓度明显减小, 而掺杂铁磁 Co, Ni 元素使得二维 CrSi_2 磁矩增加, 但相较于本征二维 CrSi_2 , 该掺杂浓度下体系的磁矩减小, 表明体系自旋程度减弱, 产生磁矩的自旋向上 d 轨道电子贡献变小.

4 CrSi_2 系统的光学性质

随着材料种类的不断丰富, 人们对材料光学性质研究的关注度逐渐提高, 通过对诸如复介电函数、折射率、吸收系数和光激发记忆光谱等性质的研究, 可以直接获得材料有关电子能带结构、杂质缺陷态及原子震动等多方面的信息, 进而理解材料的光学特征.

4.1 复介电函数

电子跃迁的微观变化过程通过介电函数反映, 介电函数也能用以描述材料的电磁辐射响应. 图 12 为三维及二维 CrSi_2 的复介电函数, 三维 CrSi_2 静态介电常数 $\epsilon_1(0) = 30.92$, 随着光子能量的增加, 在能量到达 0.95 eV 处生成了一个较大的峰值 40.06 ; 随后在能量 3.51 eV 处, ϵ_1 到达第二峰; 此后开始急速下降, 对应于反射光谱的变化趋势; 在能量达到 5 eV 后, 三维 CrSi_2 的 ϵ_1 为负. 二维 CrSi_2 静态介电常数 $\epsilon_1(0) = 27.33$, 与三维 CrSi_2 相比其值减小, 随着能量的增加, 二维 CrSi_2 静态介电常数减小, 在 $4\text{--}8.4 \text{ eV}$ 的能量范围内, 介电函数实

部为负值, 二维 CrSi_2 的反射谱在该能量段有一个峰值, 表明在此范围内, 光在二维 CrSi_2 材料中的传播较为困难, 表现出金属反射特性.

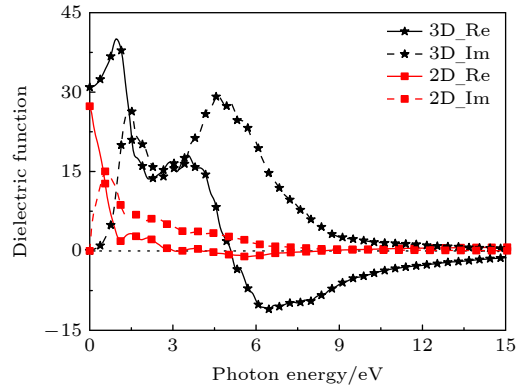


图 12 三维及二维 CrSi_2 的复介电函数图

Fig. 12. Three-dimensional and two-dimensional complex dielectric function diagrams of CrSi_2 .

三维 CrSi_2 介电函数虚部出现了 3 个明显的介电峰, 分别位于 $1.47, 3.04$ 与 4.61 eV 的能量处. 能量为 1.47 eV 的第一介电峰对应了来自 Si 原子的 s 轨道电子与 Cr 原子的 d 轨道电子杂化后从价带到导带的间接跃迁, 后续的两个介电峰来自价带间 Si 原子的 p 轨道电子到导带 Cr 原子的 d 轨道电子的带间跃迁. 二维 CrSi_2 的介电函数虚部在能量为 0.56 eV 时出现第一个介电峰, 由于二维 CrSi_2 材料呈现金属特性, 这里的吸收主要由电子从低能态向高能态的跃迁产生.

掺杂后的二维 CrSi_2 复介电函数如图 13 和图 14 所示, 在 3.70%, 7.41% 及 11.1% 的浓度下, Ti, V, Co, Ni 掺杂二维 CrSi_2 的静态介电常数分别为 $62.36, 67.97, 66.75(\text{Ti}); 24.15, 83.83, 231.5(\text{V}); 48.34, 27.22, 371.9(\text{Co}); 39.6, 51.83, 120.43(\text{Ni})$.

随着掺杂 V, Ni 元素浓度的提高, 二维 CrSi_2 的静态介电常数也相应增加, 而 Ti 的掺杂浓度对其静态介电常数影响较小, 其余元素的影响较大, 11.1% 的掺杂浓度对二维 CrSi_2 体系的静态介电常数的影响较大. 相较于本征二维 CrSi_2 的静态介电常数 $\epsilon_1(0) = 27.33$, 除在 3.70% 浓度下掺杂 V 和在 7.41% 浓度下掺杂 Co 后二维 CrSi_2 静态介电常数数值减小, 其余掺杂体系的 $\epsilon_1(0)$ 值均增加.

对在 3.70% 浓度下, 掺杂 Ti, V, Co, Ni 后分别表现为间接半导体、稀磁半导体、金属磁体和半金属铁磁体的二维 CrSi_2 进一步分析可知, Ti 掺杂

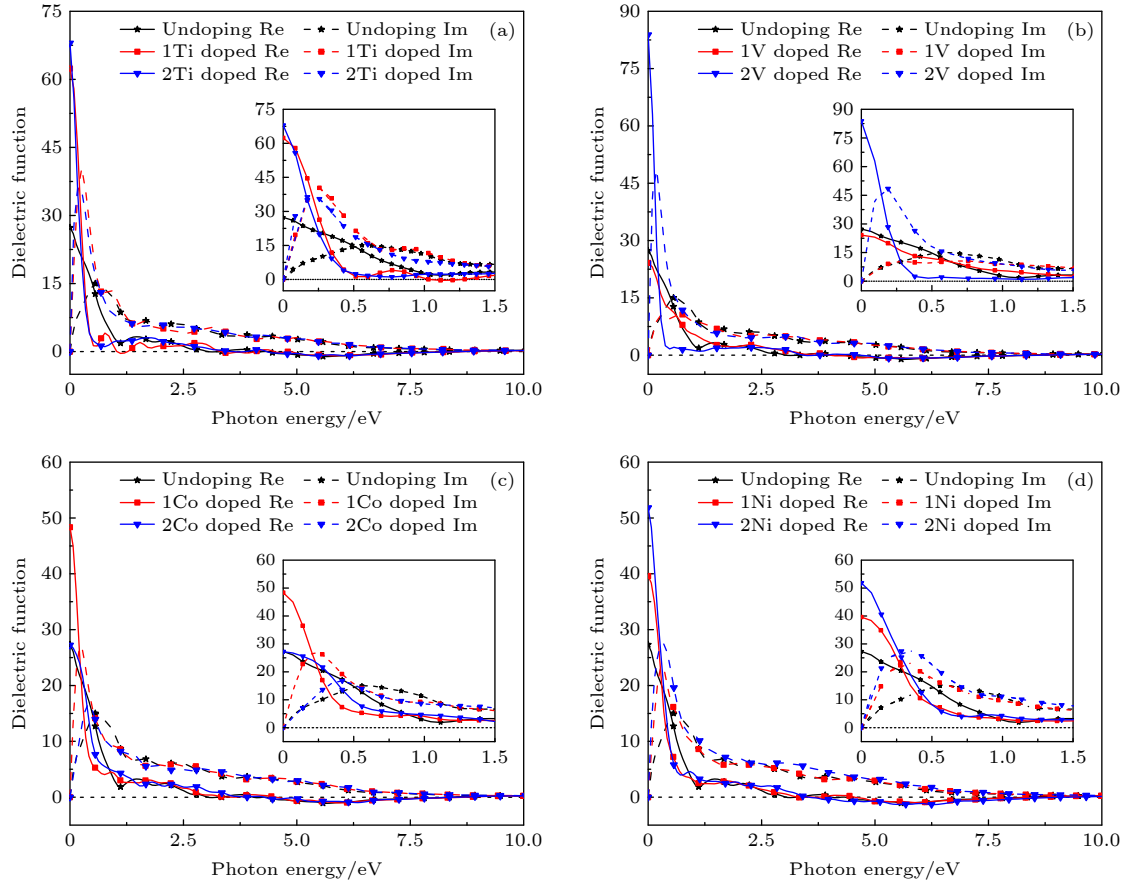


图 13 3.70% 及 7.41% 浓度下掺杂后的复介电函数图 (a) Ti; (b) V; (c) Co; (d) Ni

Fig. 13. Complex dielectric function diagrams of doping at 3.70% and 7.41% concentrations: (a) Ti; (b) V; (c) Co; (d) Ni.

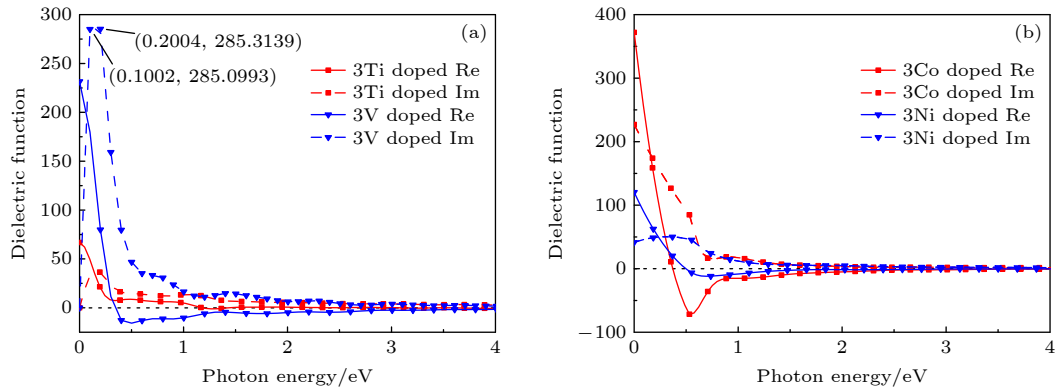


图 14 11.1% 浓度下掺杂后的复介电函数图 (a) Ti, V; (b) Co, Ni

Fig. 14. Complex dielectric function of doping at 11.1% concentration: (a) Ti, V; (b) Co, Ni.

的二维 CrSi_2 介电函数实部随着光子能量的增加迅速减小, 能量到达 0.77 和 1.54 eV 时生成了 4.07, 2.01 的峰值, 在 1.03—1.28 eV 的能量范围内, 介电函数的实部为负值, 同时 Ti 掺杂二维 CrSi_2 的反射谱也在这个能量段出现一个峰值, 随后随着光子能量的增加, 介电函数的实部数值趋于 0. V 掺杂的二维 CrSi_2 静态介电常数 $\epsilon_1(0) = 24.15$, 随着光子能量的增加, 介电函数的实部逐渐减小

为 0, 期间并未出现峰值. Ti 掺杂的二维 CrSi_2 呈现半导体性质, 所以介电函数的实部呈现多个峰值, 而 V 掺杂的二维 CrSi_2 表现为稀磁半导体的性质, 其介电函数的实部曲线变化趋势较为特殊. Co 掺杂的二维 CrSi_2 静态介电常数 $\epsilon_1(0) = 48.34$, 比本征二维 CrSi_2 的静态介电常数大, 随着光子能量的增加, 介电函数的实部迅速减小, 在光子能量到达 0.9 eV 时生成了第一个峰值 4.5, 随后在能量

1.73 eV 处生成了第二个峰值 3.09, 在 4.5—8.6 eV 的能量范围内, 介电函数的实部表现为负值, 同时掺杂 Co 后二维 CrSi₂ 的反射谱也在这个能量段出现一个峰值, 随后随着光子能量的增加, 介电函数的实部数值趋于 0. Ni 掺杂的二维 CrSi₂ 静态介电函数实部在光子能量到达 1.73 eV 时生成了第一个峰值 2.89, 在 4.51—8.7 eV 的能量区间介电函数的实部为负值.

介电函数虚部 $\varepsilon_2(\omega)$ 的变化曲线中, Ti 掺杂的二维 CrSi₂ 在图 13(a) 的能量范围内出现了 4 个明显的介电峰, 能量位置分别为 0.26, 0.86, 1.63 与 3.09 eV, 位于能量为 0.26 eV 处的第一介电峰对应了来自 Si 原子的 s 轨道电子与 Cr 原子的 d 轨道电子杂化, 同时受到 Ti 原子的 d 轨道电子影响后, 从价带到导带的间接跃迁, 后续的介电峰来自价带间 Ti 原子的 d 轨道、Si 原子的 p 轨道电子到导带 Cr 原子的 d 轨道电子的带间跃迁. V 掺杂的二维 CrSi₂ 在能量 0.28 eV 时出现第一个介电峰, 其电子由低能态向高能态进行跃迁. 对于 Co 掺杂的二维 CrSi₂, $\varepsilon_2(\omega)$ 出现 2 个明显的介电峰, 对应的能量分别为 0.21 与 0.96 eV. 位于能量 0.21 eV 的第一介电峰对应了来自 Si 原子的 s 轨道电子与 Cr 原子的 d 轨道电子杂化, 同时受到 Co 原子的 d 轨道电子影响的电子移动. 后续的介电峰, 则来自价带间 Co 原子的 d 轨道、Si 原子的 p 轨道电子到导带 Cr 原子的 d 轨道电子的移动. 对于 Ni 掺杂的二维 CrSi₂, 在能量为 0.28 eV 时出现第一个介电峰, 但由于二维 CrSi₂ 材料呈现的特殊性质, 电子也由低能态向高能态进行跃迁. 在 11.1% 的掺杂浓度下, 掺杂体系的介电函数迅速提高, 这是由体系表现出的金属性使得电子传播率更强导致的.

4.2 吸收系数和反射系数

光通过固体材料时由于与电子和原子发生相互作用, 会发生光的吸收, 当光照射至固体表面时也会发生光的反射, 频率与反射系数之间的关系以反射谱表征. 在一定的理论近似下, 材料的光吸收系数可以直接计算, 但实验难以准确测量, 主要通过反射系数间接实现光吸收性质的计算与分析. 三维及二维 CrSi₂ 的吸收谱与反射谱如图 15 所示, 在能量小于 0.35 eV 的范围, 三维 CrSi₂ 的吸收系数为零, 此后, 其吸收系数随能量的增大而增大, 并在入射光能量 $E = 7.93$ eV 时取得最大值 $2.61 \times$

10^6 cm^{-1} , 随后吸收系数随光子能量的增大逐渐减小, 并在入射光能量 $E = 40$ eV 时减少为零. 由于二维 CrSi₂ 表现为金属性, 在低能区, 其吸收系数随着光子能量的增加而增加, 并伴有三个吸收峰, 对应的能量位置分别为 1.04, 3.06 及 5.57 eV, 在入射光能量 $E = 5.57$ eV 时, 吸收系数取得最大值 $0.73 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$. 在 0—1.18 eV 的能量范围内, 二维 CrSi₂ 的吸收系数高于三维 CrSi₂, 而能量大于 1.18 eV 以后, 三维 CrSi₂ 吸收系数较大. 图 15 表明, 本征二维 CrSi₂ 对红外区和紫外区, 甚至在远红外和真空紫外区的光子也有很好的吸收.

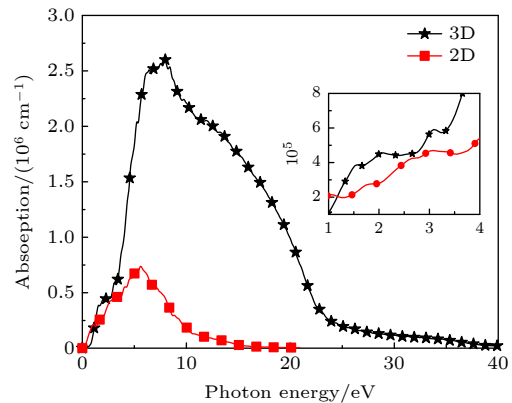


图 15 三维和二维 CrSi₂ 的吸收系数

Fig. 15. Absorption coefficient of three-dimensional and two-dimensional CrSi₂.

不同掺杂浓度下对应二维 CrSi₂ 的吸收谱如图 16 所示. 7.41% 浓度下掺杂 Ti, V, Co, Ni 二维 CrSi₂ 的吸收系数延伸到远红外区, 直接证明对应体系表现出的金属性, 同时具有自由载流子吸收, 意味着其在远红外和真空紫外探测器中有潜在的应用.

进一步对 3.70% 掺杂浓度的体系分析可知, 相较于本征 CrSi₂, Ti 掺杂二维 CrSi₂ 的最大吸收峰峰值增大且吸收谱蓝移, 而引入 V 后, 其最大吸收峰峰值减小. 掺杂 Ti 的二维 CrSi₂ 在红外、可见光以及紫外区的吸收系数明显高于其本征态, 并且伴有多个吸收峰, 在入射光能量 $E = 5.74$ eV 时, 吸收系数取得最大值 $0.73 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$, 随后吸收系数随光子能量的增大逐渐减小并在入射光能量 $E = 20.00$ eV 时减小至零. 掺杂 V 的 CrSi₂ 的最大吸收峰发生蓝移, 在入射光能量 $E = 5.77$ eV 时, 吸收系数取得最大值, 为 $0.71 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$, 随后吸收系数随光子能量的增大逐渐减小, 同时可以

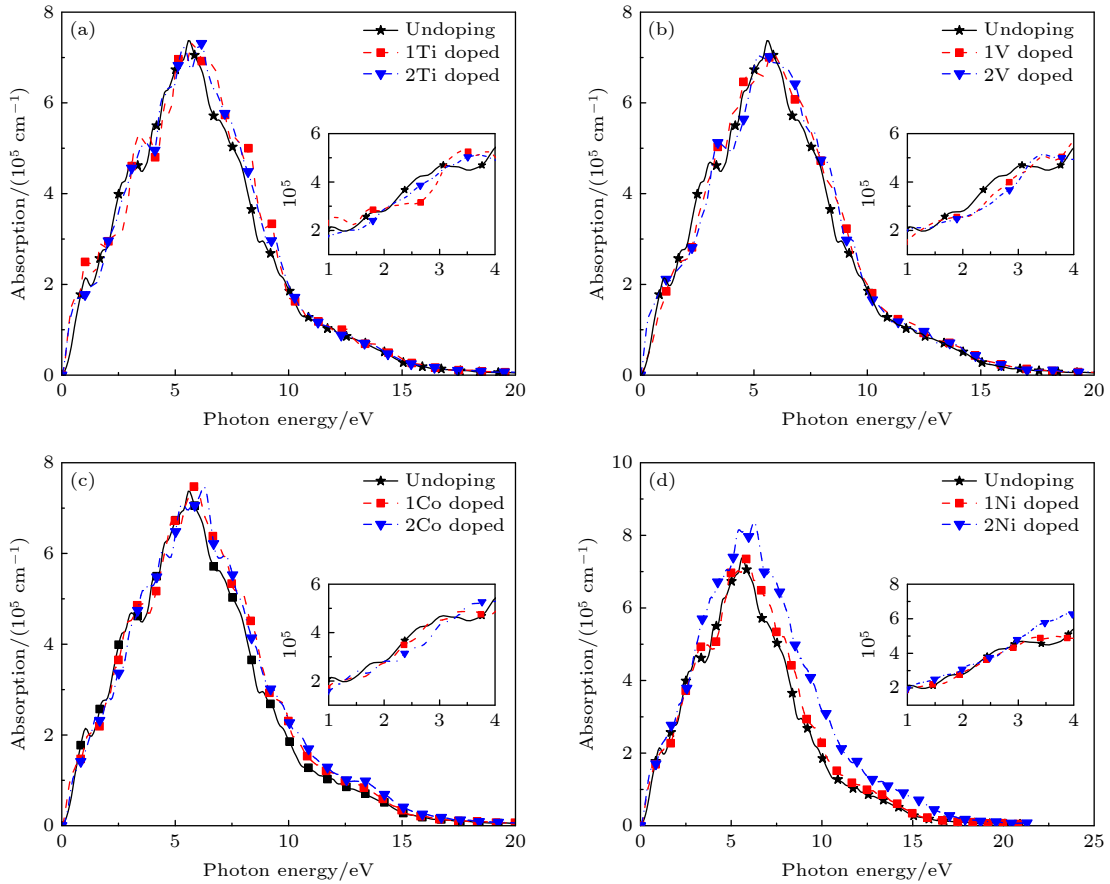


图 16 3.70% 及 7.41% 浓度下掺杂后的吸收系数 (a) Ti; (b) V; (c) Co; (d) Ni

Fig. 16. Absorption coefficient of doping at 3.70 % and 7.41% concentrations: (a) Ti; (b) V; (c) Co; (d) Ni.

看出其在红外、可见光以及紫外的范围吸收系数小于本征二维 CrSi_2 。

掺杂 Co, Ni 的最大吸收峰峰值略有增大, 吸收谱发生蓝移. 在 3.70% 掺杂浓度下, 引入 Co 的二维 CrSi_2 吸收系数随能量的增大而增大, 其在红外、可见光及紫外范围的吸收系数明显高于本征 CrSi_2 , 并且有多个吸收峰, 在入射光能量 $E = 5.89 \text{ eV}$ 时, 吸收系数取得最大值 $0.749 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$, 随后吸收系数随光子能量的增大逐渐减小, 在入射光能量 $E = 20 \text{ eV}$ 时减小为零. 掺杂 Ni 元素在红外、可见光及紫外范围的吸收系数同样大于未掺杂的 CrSi_2 , 其最大吸收峰蓝移, 在入射光能量 $E = 5.89 \text{ eV}$ 时吸收系数取得最大值, $0.735 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$, 随后吸收系数随光子能量的增大逐渐减小.

图 17 给出了本征三维及二维 CrSi_2 的反射谱, 三维 CrSi_2 的反射谱出现多个峰值, 在能量 $E = 1.18 \text{ eV}$ 处到达第一峰, 这时三维 CrSi_2 有 54.8% 的反射系数, 随后在能量 $E = 8.55 \text{ eV}$ 时到达第二峰, 此时反射系数为 77.3%, 结合前述可以得出: 三

维 CrSi_2 对光的吸收和折射特性都较强. 本征二维 CrSi_2 在 4—8.4 eV 的能量范围内, 介电函数实部表现为负值, 对应反射谱在这个能量段出现了一个 63.4% 的峰值, 二维 CrSi_2 相较于三维 CrSi_2 的反射系数整体较小, 但同样在紫外区呈现出较强的反射特性, 而在红外区域反射系数较低, 这对光电子材料的应用是有帮助的.

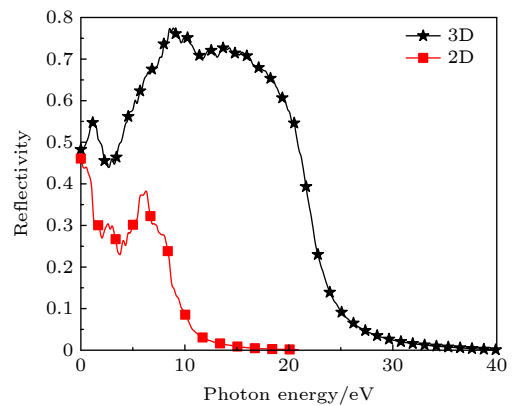


图 17 三维和二维 CrSi_2 的反射系数

Fig. 17. Reflection coefficient of CrSi_2 in three and two dimensions.

掺杂后的 CrSi_2 反射谱如图 18 所示, 掺杂体系的反射谱出现了多个峰值且整体趋势与本征 CrSi_2 的反射谱相似. 在 3.70% 的浓度下, 能量为 0 eV 时 Ti 掺杂的二维 CrSi_2 的反射系数大幅提升, 达到了 60%, 随着能量的增加, 反射系数逐渐变小, 在可见光范围内拥有将近 35% 的反射系数, 随后在能量 $E = 6.85$ eV 时达到最高峰, 此时拥有 38% 的反射系数; 掺杂 V 后, 材料在能量为 0 eV 时的反射系数降低为 43.4%, 在能量变大的过程中, 反射系数逐渐变小, 在能量 $E = 6.14$ eV 时达到减小之后的最高峰, 拥有 33% 的反射系数; 掺杂 Co 后, 材料在能量为 0 eV 时的反射系数大幅提升至 56%, 在能量变大的过程中, 反射系数逐渐变小, 在能量 $E = 6.1$ eV 时达到最高峰, 拥有 37.16% 的反射系数; 掺杂 Ni 后, 材料在能量为 0 eV 时的反射系数降低为 52.2%, 在能量变大的过程中, 反射系数逐渐变小, 在能量 $E = 6.03$ eV 处到达第二反射峰, 拥有 36% 的反射系数. 以上分析说明掺杂前后的二维 CrSi_2 对光的吸收和反射

特性都较强, 这对实现光电子材料的应用是极为有利的.

4.3 能量损失函数

图 19 为本征二维、三维 CrSi_2 的能量损失函数, 其中能量损失光谱的峰值代表了物质从金属性向介电性的过渡点. 三维、二维 CrSi_2 的能量损失函数分别在 $E = 21.75, 8.57$ eV 时达到峰值 8, 3.02, 相较于三维 CrSi_2 , 切割其块体而成的二维 CrSi_2 的等离子体频率 ω_p 发生蓝移且峰值减小. 随着入射光能量的增加, 不难发现位于吸收系数和反射系数对应能量区域的能量损失谱峰值突然减小, 两种体系逐渐变为透明, 它还对应于在吸收光谱中吸收系数减小的能量范围. 当三维、二维 CrSi_2 的入射光能量 E 分别大于 40 和 19.86 eV 时, 两种体系的离子体频率 ω_p 为零, 此时系统在完全透明的状态下运行, 可以观察到在该能量范围内, 吸收光谱与反射光谱对应的吸收系数和反射系数也接近于零.

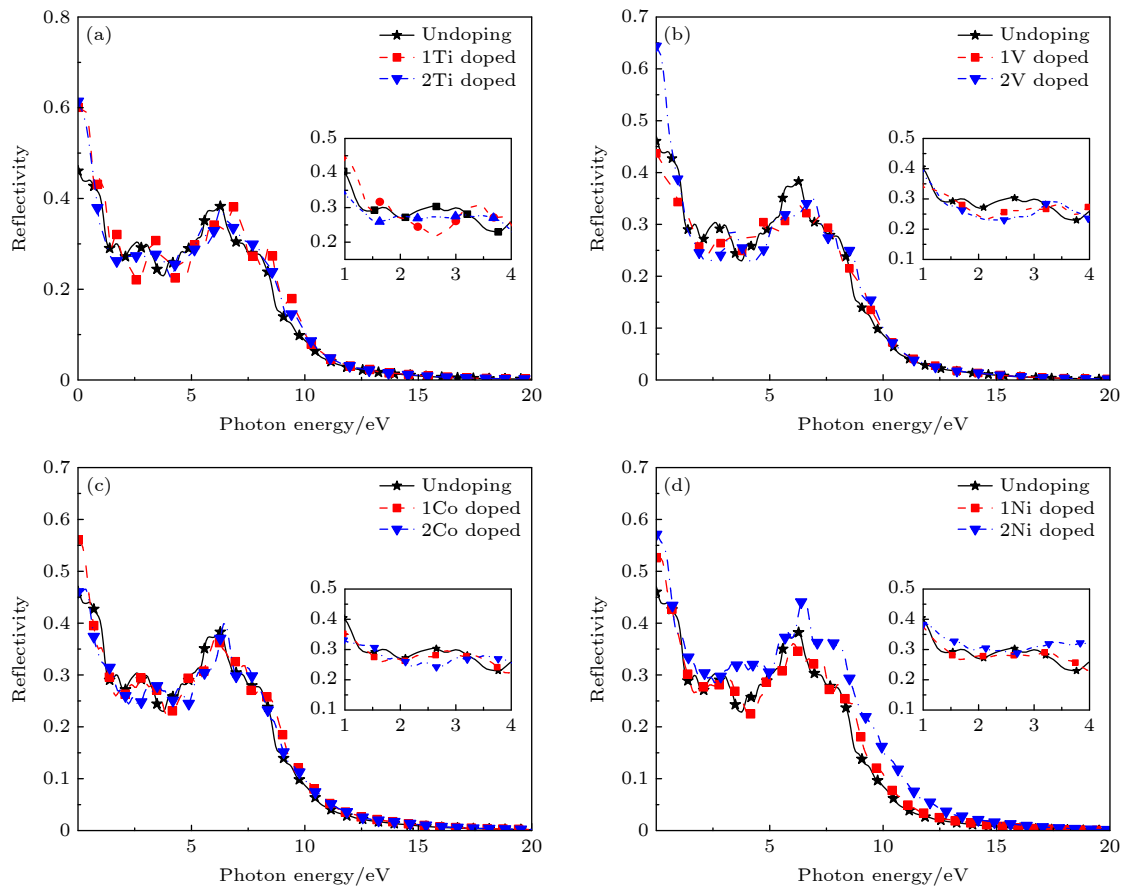


图 18 3.70% 及 7.41% 浓度下掺杂后的反射系数 (a) Ti; (b) V; (c) Co; (d) Ni

Fig. 18. Reflection coefficient of doping at 3.70% and 7.41% concentrations: (a) Ti; (b) V; (c) Co; (d) Ni.

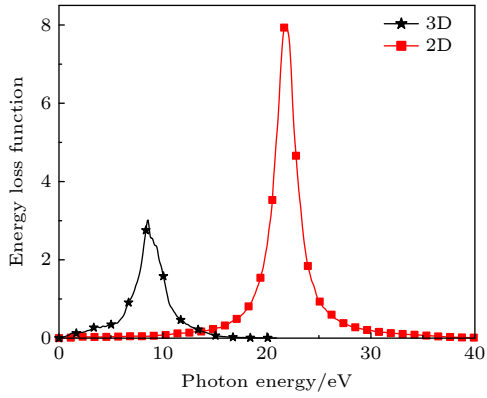


图 19 三维和二维 CrSi₂ 的能量损失函数

Fig. 19. Energy loss function diagrams of three-dimensional and two-dimensional CrSi₂.

图 20 为掺杂后二维 CrSi₂ 的能量损失函数曲线. Ti, V, Co 及 Ni 以 3.70 % 浓度掺杂二维 CrSi₂ 后, 得到的能量损失函数分别在能量 $E = 9.43, 9.18, 8.95$ 及 8.88 eV 时达到峰值 3.17, 2.85, 2.85 及 2.92, 以 7.41% 浓度掺杂二维 CrSi₂ 后, 分别在 $E = 8.90, 8.89, 8.78$ 和 9.8 eV 达到峰值 2.92, 3.05, 2.66 和 2.87. 由于掺杂 3.70% 的 Ti 元素后, 二维 CrSi₂ 变为半导体, 所以 ω_p 的峰值大于其本征态, 而 7.41% 掺杂浓度时, 由于体系的金属性增强所

以系统的 ω_p 峰值减小. 相较于本征态, 在 3.70 % 及 7.41% 掺杂浓度下, 掺杂的二维 CrSi₂ 等离子体频率 ω_p 发生蓝移, 但在 11.1% 掺杂浓度下, 顺磁元素 Ti, V 掺杂体系的 ω_p 红移, 铁磁元素 Co, Ni 掺杂体系的等离子体频移动幅度较小, 保持在本征态附近.

铁磁元素掺杂体系的能量损失函数峰值均减小, 其中, 浓度为 11.1% 的掺杂体系减小幅度最大, 这是由于在较高的掺杂浓度下体系的金属性较强导致的, 此时, 对应体系能量损失函数峰值的下降幅度最大. 可以观察到随着入射光能量的增加, 能量损失函数曲线先增加而后开始降低, 掺杂体系逐渐变为透明, 对应吸收谱中吸收系数的下降.

5 结 论

采用基于密度泛函理论的第一性原理赝势平面波方法对切割块体 CrSi₂(001 面) 得到的单分子层结构进行了研究, 同时采用有着特殊 3d 壳层的 4 种过渡金属元素 Ti, V, Co, Ni 对单层 CrSi₂ 材料在不同浓度下进行替位式掺杂, 计算掺杂前后的电子结构、磁学及光学性质, 主要结论如下:

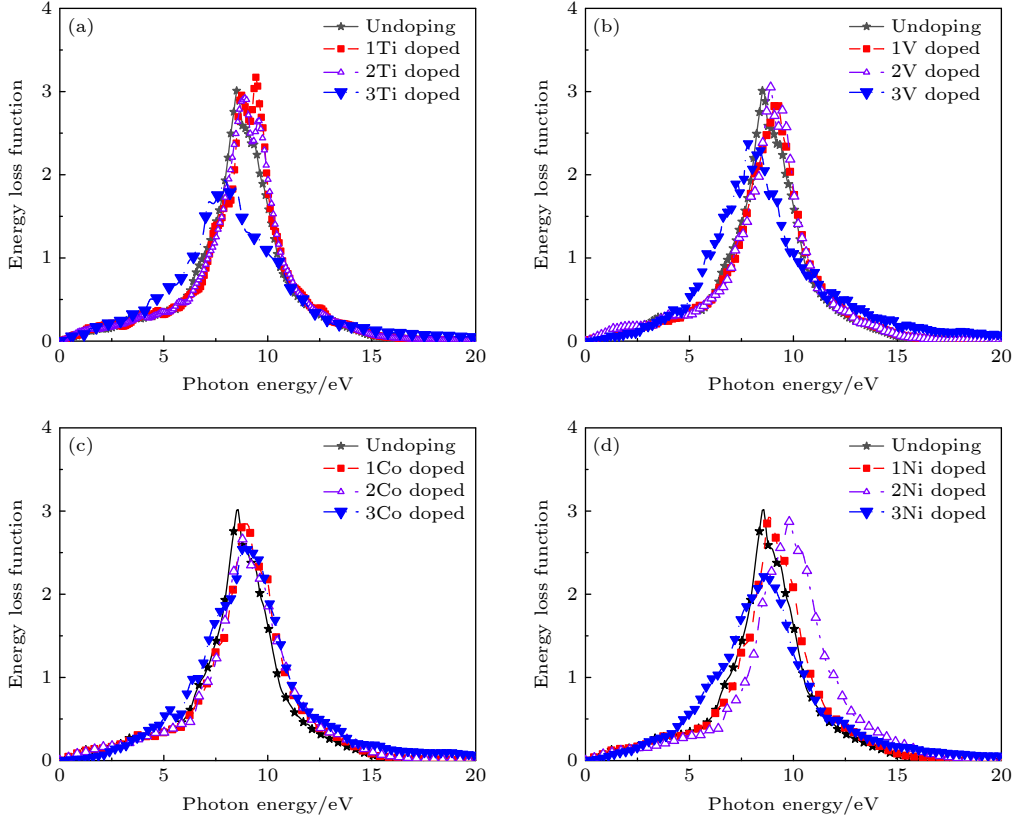


图 20 3.70% 及 7.41% 浓度下掺杂后的能量损失函数 (a) Ti; (b) V; (c) Co; (d) Ni

Fig. 20. Energy loss function after doping at the concentration of 3.70% and 7.41%: (a) Ti; (b) V; (c) Co; (d) Ni.

三维 CrSi_2 是一种间接带隙值为 0.355 eV 的非磁性半导体, 二维 CrSi_2 则表现出金属性和磁性. 二维 CrSi_2 磁矩主要来自自旋向上的 Cr-3d 轨道电子, 磁矩为 3.55 μB , 体系磁性令人满意, 同时其在远红外及紫外范围内的吸收系数与反射系数都很强, 表现出优异的光学性质.

在 3.70% 的掺杂浓度下, 掺杂后的二维 CrSi_2 磁矩均减小, 其中掺杂 Ti 元素后, 磁矩变为 0 μB , 同时由本征态表现出的金属性向带隙为 0.125 eV 的间接半导体转变; 掺杂 V 后二维 CrSi_2 同时拥有电子电荷和自旋两种自由度, 表现出与稀磁半导体一致的特性, 有望在自旋电子器件中发挥巨大作用; 掺杂 Ni 后二维 CrSi_2 自旋向上的能带图出现 0.09 eV 的带隙, 自旋向下的能带图则表现为金属性, 体系呈现半金属铁磁体的特性, 其独特的电子结构是设计高效自旋滤波器的理想材料. 掺杂结果表明, 二维 CrSi_2 是一种充满希望的磁性材料. 在 7.41% 的掺杂浓度下, 掺杂体系均呈现出金属性, Ti 和 V 掺杂的二维 CrSi_2 磁矩变化较小, 在该浓度下掺杂 Ti 元素的体系具有最大磁矩, 为 3.71 μB ; 掺杂 Co 和 Ni 元素后相较于本征及 3.70% 浓度下的掺杂体系, 磁矩减小. 在 11.1% 的掺杂浓度下, 体系能带范围扩大且形状趋于陡峭, 使得键的相互作用变大, 能级分裂能变大, 说明在 11.1% 的掺杂浓度下, 体系的有效质量变小, 载流子迁移性质变强, 又因为导带和价带均超过费米能级, 说明材料的金属性变得更强; 掺杂 Ti 和 V 后, 体系的磁矩较 7.41% 掺杂浓度减弱. 掺杂前后的二维 CrSi_2 均有着优良的光学性质, 多数体系的光学性质发生蓝移, 峰值增大, 体系在远红外范围内的吸收系数与反射系数较强, 表明在远红外和真空紫外探测器中具有潜在的应用价值.

参考文献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V 2004 *Science* **306** 666
- [2] Lee C, Wei X, Kysar J W 2008 *Science* **321** 385
- [3] Zhang Y, Tan Y W, Stormer H L 2005 *Nature* **438** 201
- [4] Balandin A A, Ghosh S, Bao W 2008 *Nano Lett* **8** 902
- [5] Nair R R, Blake P, Grigorenko A N 2008 *Science* **320** 1308
- [6] Cao Y, Fatemi V, Fang S, Watanabe K, Taniguchi T, Kaxiras E, Jarillo-Herrero P 2018 *Nature* **556** 43
- [7] Ribeiro-Palau R, Zhang C, Watanabe K, Taniguchi T, Hone J, Dean C R 2018 *Science* **361** 690
- [8] Wang H, Xu M, Zheng R K 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 017301 (in Chinese) [王慧, 徐萌, 郑仁奎 2020 物理学报 **69** 017301]
- [9] Wang S, Wang W H, Lv J P, Ni Z H 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 026802 (in Chinese) [王铄, 王文辉, 吕俊鹏, 倪振华 2021 物理学报 **70** 026802]
- [10] Huang S Y, Zhang G W, Wang F J, Lei Y C, Yan H G 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 027802 (in Chinese) [黄申洋, 张国伟, 汪凡洁, 雷雨晨, 晏湖根 2021 物理学报 **70** 027802]
- [11] Wang P, Zong Y X, Wen H Y, Xia J B, Wei Z M 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 026801 (in Chinese) [王盼, 宗易昕, 文宏玉, 夏建白, 魏钟鸣 2021 物理学报 **70** 026801]
- [12] Luo J C, Gao S J, Luo H, Wang L, Huang X W, Guo Z, Lai X J, Lin L W, Li R K Y, Gao J F 2021 *Chem. Eng. J.* **406** 126898
- [13] Li L K, Kim J, Jin C H, et al. 2017 *Nat. Nanotechnol.* **12** 21
- [14] Shen X, Zheng Q B, Kim J K 2021 *Prog. Mater. Sci.* **115** 100708
- [15] Faisal S, Mohamed A, Christine B H, Babak A, Soon M H, Chong M K, Yury G 2016 *Science* **353** 1137
- [16] Zhu X H, Zhang Y Y, Liu M L, Liu Y 2021 *Biosens. Bioelectron.* **171** 112730
- [17] Liu H, Neal A T, Zhu Z, Luo Z, Xu X, Tománek D, Ye P D 2014 *ACS Nano* **8** 4033
- [18] Li L, Yu Y, Ye G J, Ge Q Q, Ou X D, Wu H, Feng D L 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 372
- [19] Feng B J, Zhang J, Zhong Q 2016 *Nat. Chem.* **8** 564
- [20] Mannix A J, Zhou X F, Kiraly B 2015 *Science* **350** 1513
- [21] Zhong H X, Quhe R G, Wang Y Y 2015 *Chin. Phys. B* **24** 87
- [22] Lin Y, Williams T V, Connell J W 2010 *J. Phys. Chem. Lett.* **1** 277
- [23] Wang X, Maeda K, Thomas A 2009 *Nat. Mater.* **8** 76
- [24] Naguib M, Mochalin V N, Barsoum M W 2014 *Adv. Mater.* **26** 992
- [25] Liu H, Du Y C, Deng Y X 2015 *Chem. Soc. Rev.* **44** 2732
- [26] Chhowalla M, Liu Z F, Zhang H 2015 *Chem. Soc. Rev.* **44** 2584
- [27] Chhowalla M, Shin H S, Eda G 2013 *Nat. Chem.* **5** 263
- [28] Xu M S, Liang T, Shi M M 2013 *Chem. Rev.* **113** 3766
- [29] Zhuang H L, Hennig R G 2013 *Chem. Mater.* **25** 3232
- [30] Wang Q, O'hare D 2012 *Chem. Rev.* **112** 4124
- [31] Dzade N, Obodo Y, Adjokatsé K O 2010 *J. Phys. Condens. Matter* **22** 375502
- [32] Voon L C L Y, Guzman-Verri G G 2014 *MRS Bull.* **39** 366
- [33] Kara A, Enriquez H, Seitsonen A P, Lee Y V L C, Vizzini S, Aufray B, Oughaddou H 2012 *Surf. Sci. Rep.* **67** 1
- [34] Bisi O, Calandra C 1981 *J. Phys. C* **14** 5479
- [35] Abdul B, Hubby I, Bambang H, Toto S 2021 *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **96** 105497
- [36] Fei L, He J L, Sheng Y G, Xi Y Y, Qian G F 2019 *Surf. Coat. Technol.* **374** 966
- [37] Wang X Q, Li H D, Wang J T 2012 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14** 3031
- [38] Zhang C W, Yan S S 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 4163
- [39] Kaloni T P, Gangopadhyay S, Singh N 2013 *Phys. Rev. B* **88** 235418
- [40] Dasgupta T, Etourneau J, Chevalier B, Matar S F, Umarji A M 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 113516
- [41] Nagai H, Takamatsul T, Iijima Y, Hayashi K, Miyazaki Y 2018 *JJAP* **57** 121801
- [42] Naval K U, Kumaraswamidhas L A, Bhasker G, Sivaiah B, Saravanan M, Radhey S, Nagendra S C, Ruchi B, Ajay D 2018 *J. Alloys Compd.* **765** 412
- [43] Yan W J, Zhou S Y, Xie Q, Guo B H, Zhang C H 2012 *Acta Opt. Sin.* **32** 171 (in Chinese) [闫万珺, 周士芸, 谢泉, 郭本华, 张春红 2012 光学学报 **32** 171]

- [44] Yan W J, Zhang Z Z, Guo X T, Gui F, Xie Q, Zhou S Y, Yang J 2014 *Acta Opt. Sin.* **34** 193 (in Chinese) [闫万珺, 张忠政, 郭笑天, 桂放, 谢泉, 周士芸, 杨娇 2014 *光学学报* **34** 193]
- [45] Han W, Kawakami R K, Gmitra M, Fabian J 2014 *Nat. Nanotechnol.* **59** 794
- [46] Maassen J, Ji W, Guo H 2011 *Nano Lett.* **11** 151
- [47] Parkin S, Yang S H 2015 *Nat. Nanotechnol.* **10** 195
- [48] Parkin S S, Hayashi M, Thomas L 2008 *Science* **320** 190
- [49] Eda G, Fujita T, Yamaguchi H, Voiry D 2012 *ACS Nano* **6** 7311
- [50] Ci L, Song L, Jin C, Jariwala D, Wu D, Li Y 2010 *Nat. Mater.* **9** 430
- [51] Zhang H, Liu L M, Lau W M 2013 *J. Mater. Chem. A* **1** 10821
- [52] Krijn M P, Eppenga R 1991 *Phys. Rev. B* **44** 9042
- [53] Mattheiss L F 1991 *Phys. Rev. B* **43** 12549
- [54] Viet Q B, Pham T T, Nguyen H, Le H M 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 23364
- [55] Chen S B, Yan W J 2019 *J. Supercond. Novel Magn.* **32** 1341
- [56] Chen S B, Chen Y, Yan W J, Zhou S Y, Xiong W, Yao X X, Qin X M 2018 *J. Supercond. Novel Magn.* **31** 2759
- [57] Chen S B, Zhou S Y, Yan W J, Chen Y, Qin X M, Xiong W 2019 *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* **32** 1341
- [58] Chen S B, Chen Y, Yan W J, Zeng Z Y, Chen X R, Qin X M 2021 *J. Supercond. Novel Magn.* **34** 305
- [59] Krijn E, Eppenga E 1991 *Physics Review B* **44** 9042
- [60] Borisenko V E 2000 *Semiconducting Silicides* (Berlin: Springer) pp85–87
- [61] Zeng Z Y, Yin Z. Y, Huang X, Li H, He Q Y, Lu G, Boey F, Zhang H 2011 *Angew. Chem. Int. Ed.* **50** 11093
- [62] Chen S B, Ying Chen, Yan W J, Zhou S Y, Qin X M, Xiong W, Liu L 2018 *Appl. Sci.* **8** 1885
- [63] Kronik L, Jain M, Chelikowsky J 2003 *Phys. Rev. B* **68** 104411
- [64] Park M S, Kwon S K, Min B I 2002 *Phys. Rev. B* **65** 161201
- [65] Donald K, Colin N 2005 *Science* **309** 75
- [66] Chen N, Zhang Y Q, Yao K F 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 176113 (in Chinese) [陈娜, 张盈祺, 姚可夫 2017 *物理学报* **66** 176113]
- [67] Sun F, Zhao G Q, Escanhoela C A, et al. 2017 *Phys. Rev. B* **95** 094412
- [68] Tu N T, Hai P N, Anh L D, Tanaka M 2016 *Appl. Phys. Lett.* **108** 192401
- [69] Coey M, Ackland K, Venkatesan M, Sen S 2016 *Nat. Phys.* **12** 694
- [70] Deng Z, Zhao G Q, Jin C Q 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 167502 (in Chinese) [邓正, 赵国强, 靳常青 2019 *物理学报* **68** 167502]
- [71] Yun S J, Duong D L, Ha D M, Singh K, Phan T L, Choi W, Kim Y M, Lee Y H 2020 *Adv. Sci.* **7** 1906076
- [72] Zhang H J, Zhang R F, Fu L C, Gu Z L, Zhi G X, Dong J O, Zhao X Q, Ning F L 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 107501 (in Chinese) [张浩杰, 张茹菲, 傅立承, 顾轶伦, 智国翔, 董金瓯, 赵雪芹, 宁凡龙 2021 *物理学报* **70** 107501]
- [73] Shi Q, Zhang X, Yang E, Yan J, Yu X Y, Sun C, Li S, Chen Z W 2018 *Results Phys.* **11** 1004
- [74] Wu C T, Halterman K 2018 *Phys. Rev. B* **98** 054518
- [75] Liu H X, Kawami T, Moges K, Uemura T, Yamamoto M, Shi F, Voyles P M 2015 *J. Phys. D* **48** 164001
- [76] Fujii S 2014 *IEEE Trans. Magn.* **50** 1
- [77] Liu Y, Ren L, Zheng Y, He S, Teo K L 2018 *AIP Adv.* **8** 056328

First-principles study of electronic structure , magnetic and optical properties of Ti, V, Co and Ni doped two-dimensional CrSi₂ materials*

Ye Jian-Feng Qing Ming-Zhe Xiao Qing-Quan[†]

Wang Ao-Shuang He An-Na Xie Quan

(*Institute of Advanced Optoelectronic Materials and Technology, College of Big Data and Information Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China*)

(Received 30 May 2021; revised manuscript received 19 July 2021)

Abstract

Two-dimensional materials have shown excellent optical, mechanical, thermal or magnetic properties, and have promising applications in the high performance electronic, optical, spintronic devices and energy transfer, energy storage, etc. Monolayer transition metal silicide CrSi₂ has shown ferromagnetism and metal properties in

* Project supported by the Foundation for Sci-tech Activities for the Returned Overseas Chinese Scholars of Guizhou Province, China (Grant No. [2018]09), the High-level Creative Talent Training Program of Guizhou Province, China (Grant No. [2015]4015), the Graduate Research Fund of Guizhou Province, China (Grant No. [2020]035), and the Construction Project of Intelligent Manufacturing Industry and Education Integration Innovation Platform and Graduate Joint Training Base of Guizhou University, China (Grant No. 2020-520000-83-01-324061).

[†] Corresponding author. E-mail: qqxiao@gzu.edu.cn

previous studies, and it is expected to become a new two-dimensional material. The Ti, V, Co, Ni doped two-dimensional CrSi₂ are studied with different doping concentrations by using the first-principal pseudopotential plane wave method based on density functional theory, and electronic structure, magnetic and optical properties are calculated and analyzed. The results show that the density of states in the two-dimensional CrSi₂ system is asymmetric, and the crystal cells have obvious ferromagnetism with a magnetic moment of 3.55 μB . Two-dimensional CrSi₂ has strong absorptivity and reflectivity in the far infrared and ultraviolet range, showing excellent optical properties.

The electronic structures and magnetic properties of Ti, V, Co or Ni doped CrSi₂ with different concentrations are calculated and analyzed, and the results show that the magnetic moment of the two-dimensional CrSi₂ varies after doping different elements at a doping concentration of 3.70 at%. After doping Ti, the magnetic moment of the system changes to 0 μB at a doping concentration of 3.70 at%, showing that it is an indirect semiconductor. After doping V, the magnetic moment becomes smaller at a doping concentration of 3.70 at%, and the system has two degrees of freedom: electron charge and spin, showing the properties of diluted magnetic semiconductors. After doping Ni, the band gap $E_g=0.09$ eV appears in the spin-up band of the system at a doping concentration of 3.70 at%, while the spin-down band is metallic, and the system shows semi-metallic properties. The magnetic moment changes to 3.71 μB after doping Ti at a doping concentration of 7.41 at%. After doping Co and Ni, the magnetic moment of the system becomes smaller at the doping concentration of 7.41 at%, and the spin-down 3d orbital electrons of ferromagnetic elements take the dominant position. After doping Ni, the magnetic moment becomes 0.37 μB at the doping concentration of 7.41 at%. After doping Ti, the magnetic moment becomes 2.79 μB at a doping concentration of 33.3 at%, after doping V, the magnetic moment becomes 2.27 μB , and the degree of spin becomes weaker at a doping concentration of 11.1 at%. After doping Co, the magnetic moment becomes 1.81 μB at the doping concentration of 11.1 at%. The magnetic moment becomes 1.5 μB after doping Ni at the doping concentration of 11.1 at%, which proves that the spin-up d orbital has less electronic contribution to the magnetic moment. The energy band range of each system is enlarged, and the interaction between atoms is enlarged, and the energy level splitting energy is enlarged at the doping concentration of 11.1 at%, which indicates that the effective mass of the system becomes smaller, the mobility of carriers turns stronger, and the metallization of materials grows stronger.

The optical properties of Ti, V, Co or Ni doped CrSi₂ with different concentrations are calculated and analyzed, and the results show that the two-dimensional CrSi₂ after being doped has good optical properties. For most of systems, their optical properties are improved and blue-shifted at the doping concentrations of 3.70 at% and 7.41 at%, but the absorption peak is red-shifted at the doping concentration of 11.1 at%. By studying the properties of doped two-dimensional CrSi₂, it is found that the two-dimensional CrSi₂ has excellent electronic structure and optical properties, and the electronic structure, magnetic and optical properties of the two-dimensional CrSi₂ can be effectively changed by doping. Two-dimensional CrSi₂ is expected to be a promising material for preparing new high reliability and high stability spintronic devices, and the present research provides an effective theoretical basis for developing the two-dimensional CrSi₂ based devices.

Keywords: two-dimensional CrSi₂ materials, electronic structure, magnetic properties, optical properties

PACS: 73.20.At, 73.22.-f, 75.75.-c, 78.67.-n

DOI: 10.7498/aps.70.20211023