

二维 kagome 晶格过渡金属酞菁基 异质结的电子性质*

姜舟 蒋雪 赵纪军†

(大连理工大学, 三束材料改性教育部重点实验室, 大连 116024)

(2023 年 6 月 1 日收到; 2023 年 9 月 3 日收到修改稿)

过渡金属酞菁分子作为二维有机金属框架材料的重要构建单元, 在光学、电子学、磁学等领域展示了潜能. 经理论预测, 一系列具有 kagome 晶格的二维磁性过渡金属酞菁框架材料 (kag-TMPc) 在自旋电子学、光电子学领域具有应用前景. 本文采用第一性原理计算, 研究了叠状 kag-TMPc 基异质结中层间耦合对电磁性质的影响. 结果表明 kag-MnPc 基异质结能够保持单层材料的带隙特性, 带隙在 0.17 eV 左右, 其中 AA 和 AB 堆垛的 kag-MnPc/ZnPc 为铁磁性半导体, 磁交换能量在 40 meV 以上; kag-MnPc/MnPc 在从 AA 堆叠转变至 AB 堆叠的过程中, 由磁性半金属变成磁性半导体. 特别地, AB 堆叠的 kag-CuPc/CoPc 异质结具有亚铁磁半导体特征, 并且能带排列方式与层间距相关: 层间距在平衡位置时, 两个自旋方向能带排列均为 I 型; 当层间距增大 0.2 Å 时, 在自旋向上能带为 I 型能带排列, 自旋向下为 II 型能带排列, 具备自旋相关的光电“开关”特性. 本文的结果表明, 层间耦合效应是调控二维磁性有机材料电子性质的有效方式, 为设计磁场调制的新型电磁和光电器件提供了理论参考.

关键词: 磁性材料, 异质结, 第一性原理计算, 有机金属框架**PACS:** 75.70.Cn, 73.40.Lq, 73.43.Cd, 73.61.Ph**DOI:** 10.7498/aps.72.20230921

1 引言

金属有机框架材料中的有机配体和金属原子选择范围广泛, 具有灵活的可设计性、丰富的多样性等特点, 可用于催化、气体分离存储等众多领域^[1]. 酞菁是由 4 个异吡咯结构组成的平面大共轭分子, 具有良好的光电特性和稳定性, 能与元素周期表中的大部分金属发生配位, 形成中心空位较大的金属酞菁框架材料. 其中应用较多的是过渡金属, 如 Zn, Fe, Cu, Mn 等, 不同的金属原子具有不同的价态和配位能力, 使得过渡金属酞菁在光学、电子学、声学、磁学等方面具有潜在应用价值, 适用于制备太阳能光伏材料和自旋电子学器件^[2,3]. 有机

网络结构受到金属表面对称性的调制, 根据对称性可以划分为四方晶格、六角晶格、kagome 晶格以及长方形和菱形晶格等^[4]. 其中 kagome 晶格由共享顶角的三角形交错形成, 与其他二维晶格结构相比, 它表现出更高层次的阻挫, 是研究各种新奇物理性质的理想模型体系^[5-7]. Chen 等^[8]通过第一性原理计算, 系统研究了具有 kagome 晶格的 3d 过渡金属酞菁单层 (kagome transition metal phthalocyanine, kag-TMPc) 的电子和磁学性质, 发现 kag-MnPc 是居里温度为 125 K 的铁磁半导体, kag-CrPc 是 $S = 2$ 的反铁磁结构; 并且 kag-TMPc 的光吸收的范围相比酞菁分子也得到扩展, 在自旋电子学、光电子学等领域具有应用前景. 实验上也合成由 Ni 原子形成的 kagome 晶格的二维有机金属骨

* 国家自然科学基金 (批准号: 12274050) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhaojj@dlut.edu.cn

架材料^[9], 其具有典型的 kagome 能带, 理论预言其为拓扑绝缘体^[10]. 平面四方结构的铁酞菁 (FePc) 金属有机单层也在 Au(111) 等不同衬底上以自组装形式形成^[11]. 不仅如此, 其他过渡金属酞菁单层, 如 MnPc, ScPc, CrPc 等, 也被认为在自旋电子学、气体存储和催化等领域具有应用潜力^[12–15].

构建二维范德瓦耳斯异质结, 利用层间耦合效应是调控二维材料电子性质的方法之一, 异质结也是构造光、电、磁器件的基础结构单元. 已有很多利用石墨烯与无机化合物形成异质结的成功案例被报道, 比如在石墨烯/二硫化钼^[16,17]、石墨烯/六角氮化硼^[18,19] 等二维范德瓦耳斯异质结中, 这些异质结不但不会破坏材料固有的电子特性, 还能诱发新的电子特性. 在石墨烯/二硫化钨异质结中, 肖特基势垒随着层间距的增大由 P 型接触转变为 N 型接触^[20]. 然而, 基于二维磁性过渡金属有机框架材料的异质结构, 调控其电、磁性质的研究却鲜有报道.

本文利用光电性能优越的 kag-TMPc 材料搭建异质结, 探究在叠状异质结下, 界面耦合对电、磁性质的影响. 计算发现 kag-MnPc 基异质结很好地保持单层结构的电子性质, kag-MnPc/ZnPc 异质结为稳定的铁磁性半导体. 此外, 还研究了层间相对位移和层间距对异质结电子性质的影响, 发现 kag-MnPc/MnPc 异质结层间相对位移的变化能够引起电子性质的变化, 从磁性半金属转变为铁磁性半导体; 在 AB 堆叠的 kag-CuPc/CoPc 异质结中, 发现层间距依赖的能带排列. 本工作为利用二维过渡金属有机框架材料构造磁性异质结提供了理论指导.

2 计算方法

本文理论计算均采用 Vienna *ab initio* simulation package (VASP) 软件包^[21,22], 使用广义梯度近似 (GGA) 近似下的 Perdew-Burke-Ernzerhofer (PBE) 泛函来描述交换关联效应^[23], 采用缀加平面波 (PAW) 方法描述电子波函数^[24,25], 设置 400 eV 的能量截断. 布里渊区由包含中心 Γ 点的 Monkhorst-Pack 类型 k 点网格进行抽样, $2 \times 2 \times 1$ 网格用于结构弛豫, $3 \times 3 \times 1$ 网格用于电子性质和磁性计算, 能量和原子受力的收敛标准分别为 10^{-4} eV 和 0.02 eV/Å. 为了避免重复超元胞之间的镜像相互

作用, 真空层厚度设置为 15 Å. 通过 GGA+ U 方案修正描述过渡金属局域 d 轨道的强相关性, 有效 U_{eff} 值的选取参考类似过渡金属有机化合物体系^[8,12,26,27], 设置为 3 eV. 对于异质结层间的范德瓦耳斯相互作用, 采用 DFT+D3 泛函进行色散修正^[28]. 反铁磁态体系利用非线性磁矩进行计算, 测试计算发现 kag-TMPc 材料自旋-轨道耦合能较小, 在兼具准确度和计算效率的考虑下, 计算忽略了自旋-轨道耦合效应. 磁交换能 ΔE 定义为每单胞中反铁磁态 (AFM) 和铁磁态 (FM) 的能量差: $\Delta E = E_{\text{AFM}} - E_{\text{FM}}$.

3 讨论部分

3.1 异质结的构建

二维 kagome 晶格过渡金属酞菁单层的俯视图如图 1 所示, 酞菁骨架是单层平面结构, 环中心的过渡金属原子与周围的 N 原子成键, 在面内形成四配位, 向每一个 N 原子贡献 2 个电子, 构成 π 共轭体系; 同时金属离子的化合价为 +2 价. 对 kag-TMPc 进行完全优化后, 其晶格常数的变化趋势与文献^[8]报道一致, 与 +2 价的金属离子半径有关. 理论与实验晶格常数的差值在 0.11–0.21 Å 范围内, 这个差距也与计算设置如泛函、 U 值的选取有关. 从表 1 可知, 除了 kag-ZnPc 以外, 其他 4 个 kag-TMPc 单层均为二维有机磁性材料, 它们的自旋极化能带结构如图 1(c)–(f) 所示.

异质结在调控二维无机磁性材料的电学、磁学等物理性质上起到了很大的作用, 并且性质常常依赖于层数和层间距的变化^[29]. 在二维有机材料的研究中, 已经验证了层间耦合效应在光伏特性调控中的作用^[30,31], 然而在二维有机磁性材料中相关研究较少. 因此, 如图 1 所示, 本文考虑到垂直方向上晶格的取向差异, 将 5 种 kag-TMPc 按照 AA 和 AB 两种层状堆叠方式, 共搭建出一类 kag-MnPc/MnPc 同质结和 3 类 kag-MnPc/CuPc, kag-MnPc/ZnPc, kag-CoPc/CuPc 异质结, 研究界面耦合对二维有机磁性材料物理性质的影响. 由于所选的材料共用同一有机骨架, 晶格常数相似, 如表 2 所列, 异质结的晶格失配度小于 1%, 符合搭建异质结的共格要求.

图 1(a), (b) 为 AA 和 AB 两种异质结的俯视图和侧视图, 可以看出 AB 堆叠的异质结是将过渡

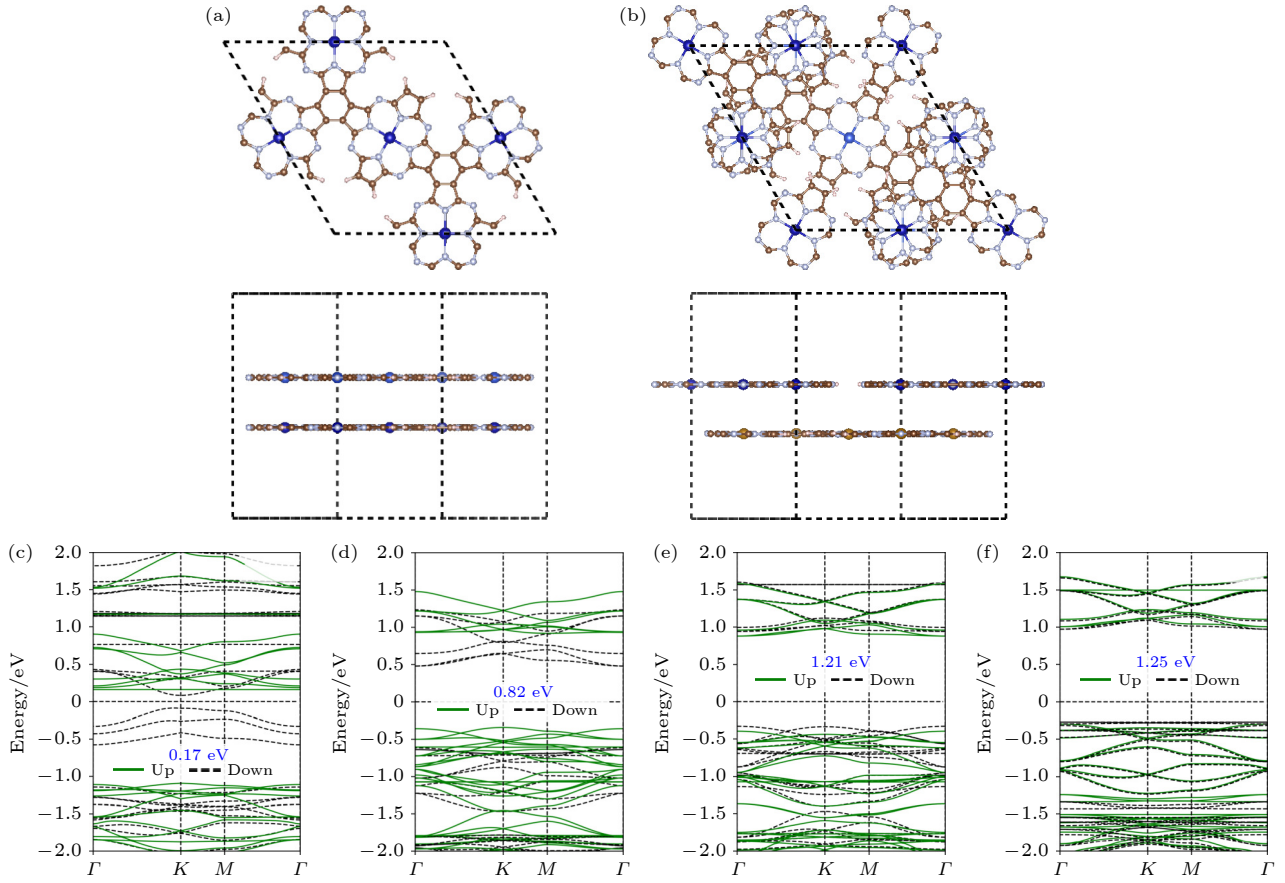


图1 AA和AB堆叠kag-TMPc异质结 (a)俯视图和(b)侧视图; (c) kag-MnPc, (d) kag-FePc, (e) kag-CoPc, (f) kag-CuPc的能带结构

Fig. 1. Atomic structure of (a) AA stacking and (b) AB stacking heterostructures in kag-TMPc unit cell from a top view (upper panel) and side view (lower panel), respectively; band structures of monolayer (c) kag-MnPc, (d) kag-FePc, (e) kag-CoPc, (f) kag-CuPc.

表1 kag-TMPc (TM = Cr, Mn, Co, Cu, Zn) 的晶格常数、带隙和磁矩 (M_{TM})

Table 1. Lattice parameters, bandgaps and magnetic moments on TM atom (M_{TM}) of kag-TMPc (TM = Cr, Mn, Co, Cu and Zn).

Monolayer	Lattice parameter/ $\text{\AA}$		Bandgap/eV			$M_{\text{TM}}/\mu_{\text{B}}$
	Reference ^[8]	This work	Up	Down	Total	
kag-CrPc	18.91	18.72	1.26	1.10	0.82	4
kag-MnPc	18.80	18.65	1.21	0.15	0.15	3.52
kag-CoPc	18.71	18.59	1.27	1.27	1.27	0.98
kag-CuPc	18.85	18.71	1.31	1.25	1.25	0.59
kag-ZnPc	19.03	18.82	—	—	1.238	0

金属原子与有机薄膜中吡啶组成的大六圆环的中心对应. 固定晶格常数对异质结的原子和层间距进行弛豫后, 得到的平衡层间距在 3.4—3.7 $\text{\AA}$ 范围内, 说明层间存在范德瓦耳斯作用. 由于 AB 堆叠异质结中过渡金属原子位置与另一层的原子空洞相对, 使得层间距普遍比 AA 堆叠的异质结更近, 能量也更低. 从表 2 计算出 AA 与 AB 堆叠异质结的能量差中, 最小的能量差仅为 5 meV 每晶胞, 来

自于 kag-MnPc/CuPc 异质结. 为验证异质结构的稳定性, 定义层间结合能 E_{B} :

$$E_{\text{B}} = (E_{\text{heter}} - E_{\text{kag-TMPc-1}} - E_{\text{kag-TMPc-2}}) / N, \quad (1)$$

其中 E_{heter} 为异质结能量, $E_{\text{kag-TMPc-1}}$ 和 $E_{\text{kag-TMPc-2}}$ 分别代表两个单层有机材料的能量, N 是总原子数. 计算得到它们的结合能均为负值, 在 -16 meV 左右, 与石墨烯基异质结的值在同一数量级^[32].

表 2 四类 kag-TMPc 异质结的晶格失配度、平衡层间距、不能堆叠方式下的能量差 (ΔE_{heter})、层间结合能 (E_B) 和自旋极化的能带带隙

Table 2. Lattice mismatch, equilibrium distance, energy difference between two stacking modes, interlayer binding energy, and spin-polarized bandgap of kag-TMPc heterostructures.

Heterojunction	Lattice mismatch	Stacking pattern	Equilibrium distance/Å	$\Delta E_{\text{heter}}/\text{eV}$	E_B/meV	Bandgap/eV		
						Up	Down	Total
kag-MnPc/MnPc	0.00%	AA	3.705	0.172	-16	0.96	0.00	0.00
		AB	3.452		-17	1.08	0.07	0.07
kag-MnPc/CuPc	0.32%	AA	3.591	0.005	-18	0.94	0.10	0.10
		AB	3.453		-18	1.10	0.16	0.16
kag-MnPc/ZnPc	0.88%	AA	3.672	0.032	-17	0.94	0.16	0.16
		AB	3.448		-17	1.08	0.17	0.17
kag-CoPc/CuPc	0.64%	AA	3.617	0.189	-15	0.00	0.00	0.00
		AB	3.454		-16	1.08	1.08	1.08

3.2 kag-MnPc/MnPc 同质结中相对位移对能带的影响

层间耦合是调控电子器件性能的有效途径, 通过改变层间距离或者层间耦合方式, 可以有效地调控异质结的电子特性. 在实验中, 可以通过纳米机械压力^[33]、热退火^[34]等方式来调节异质结的层间距和相对位移. 为了探究 kag-MnPc/MnPc 同质结不同堆叠方式导致的半金属性与半导体性的变化之起源, 将 AA-kag-MnPc/MnPc 按照晶格边长 0.33, 0.5, 0.66 的比例沿着图 2 红色箭头的方向移动到 AB-kag-MnPc/MnPc, 并计算了它们的自旋极化能带. 从图 2 可以看到, 自旋向上的带隙一直保持 1 eV 左右, 而自旋向下的带隙从零开始,

先增大后降低, 带隙宽度保持在 0.1 eV 左右, 并且是直接带隙, 导带底 (CBM) 和价带顶 (VBM) 都在 K 点.

图 3 为原子投影的自旋极化能带图, 费米能级附近主要由 C 原子 p 轨道电子所贡献, Mn 原子的 d 电子占据在较深的能级, 说明在 kag-MnPc/MnPc 中 π 键依然起到主要作用, 异质结的相对位移的变化对能带整体影响较小.

3.3 异质结的磁性

Kagome 晶格具有自旋阻挫特性, 为了探究异质结形成对于二维有机 kag-TMPc 磁性的影响, 将上下两层结构的过渡金属自旋方向相同的状态

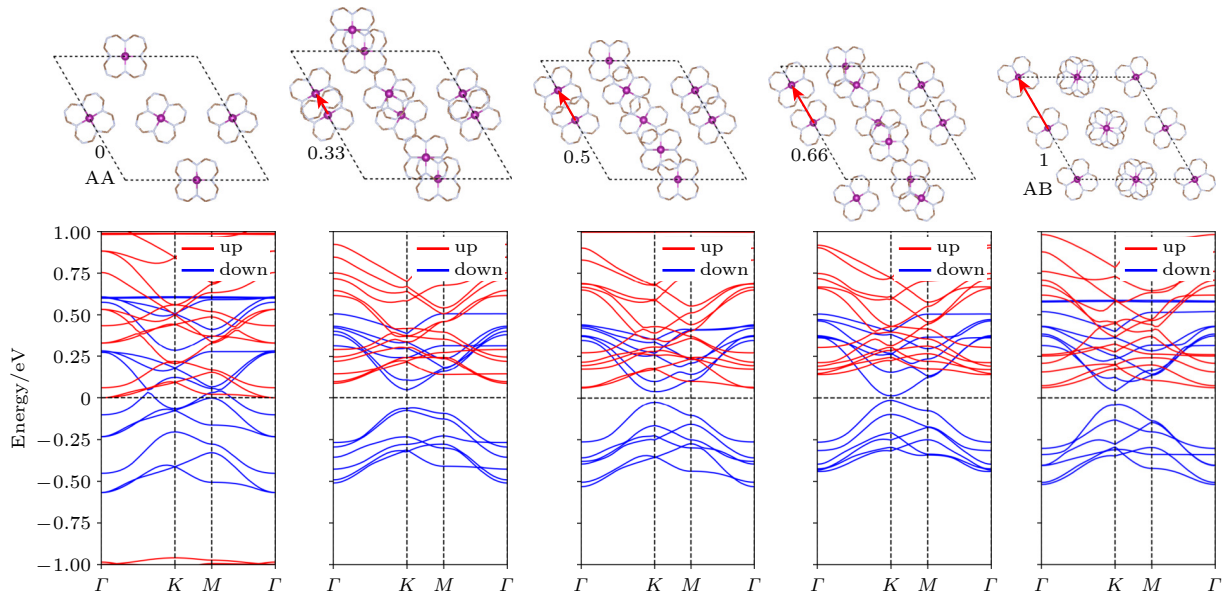


图 2 从 AA 移动到 AB 堆叠过程中, kag-MnPc/McPc 异质结结构框架的示意图与能带图

Fig. 2. Schematic models and band structures of kag-MnPc/McPc heterostructure from AA to AB stacking pattern.

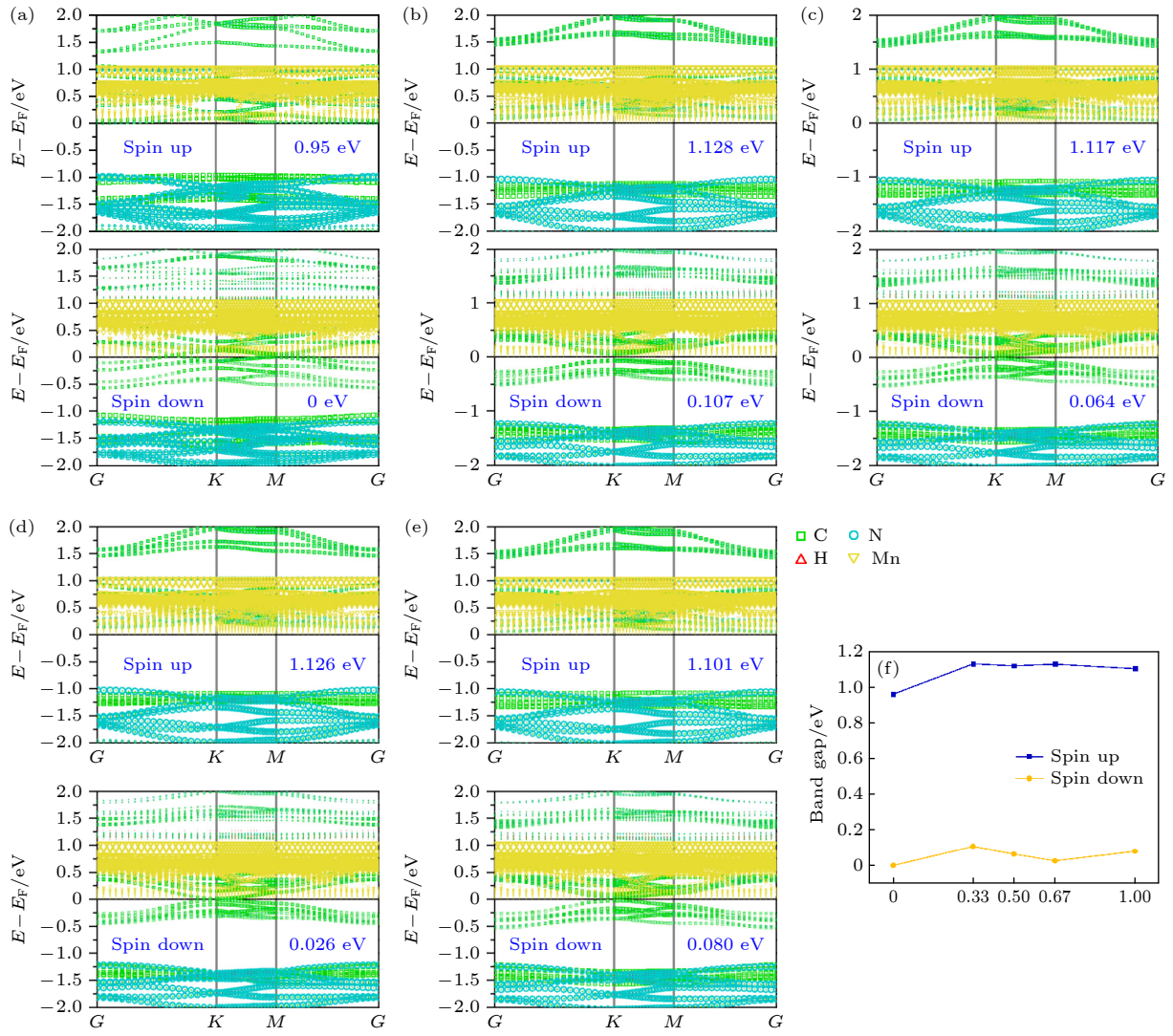


图 3 在 (a) 0.00, (b) 0.33, (c) 0.50, (d) 0.67, (e) 1.00 比例下, kag-MnPc/McPc 异质结原子投影能带图; (f) 带隙随比例的变化图
Fig. 3. Atom-projected band structures of kag-MnPc/McPc heterostructure in (a) 0.00, (b) 0.33, (c) 0.50, (d) 0.67, (e) 1.00 movement ratios; (f) band gap as a function of movement ratio.

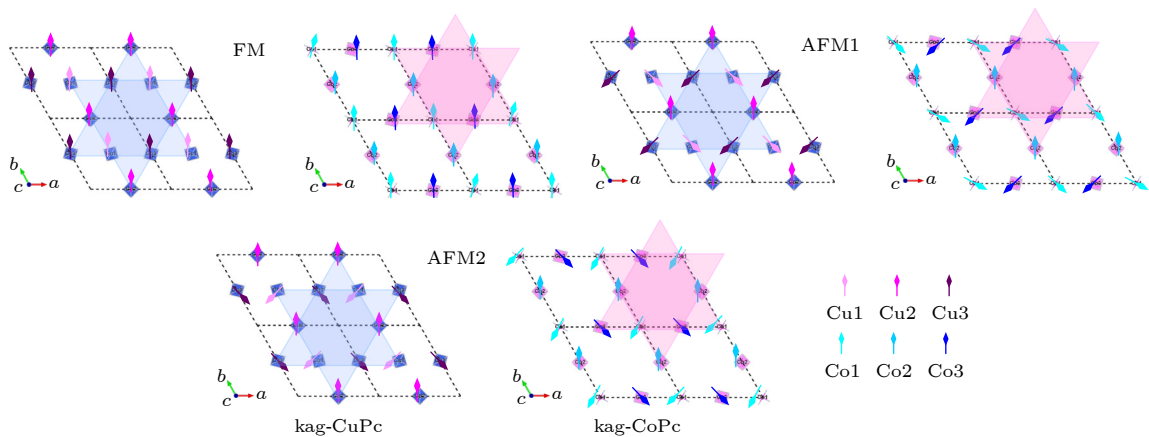


图 4 kag-CoPc/CoPc 异质结铁磁态和反铁磁态的磁构型

Fig. 4. Illustration of three possible spin orders: FM state, AFM1 state, and AFM2 state of kag-CoPc/CoPc.

设置定义为铁磁态; 将自旋方向设置为如图 4 所示的状态定义为反铁磁态. 由于异质结结构的复

杂性, 只对 4 种异质结的磁性进行了探索, 分别是 AB 堆垛的 kag-MnPc/MnPc, AA 和 AB 堆垛的

表 3 kag-TMPc 异质结的磁交换能 (ΔE) 和磁矩 (M)
Table 3. Exchange energies per formula (ΔE) and magnetic moments (M) for kag-TMPc heterostructures.

Heterojunction	Stacking pattern	$\Delta E/\text{meV}$	Magnetic property	Magnetic moment	
				M_A/μ_B	M_B/μ_B
kag-MnPc/MnPc	AB	7.1	FM	3.543/3.527/3.527	3.543/3.527/3.527
kag-MnPc/ZnPc	AA	42.65	FM	3.568	0
	AB	43.69	FM	3.557	0
kag-CoPc/CuPc	AB	240	FiM	1.05/-1.05/-1.05	0.59/-0.59/-0.59

kag-MnPc/ZnPc 以及 AB 堆垛的 kag-CoPc/CuPc.

对于 AB 堆垛的 kag-MnPc/MnPc, 单层的 kag-MnPc 为铁磁性半导体, 磁交换能为 61.1 meV^[8]. 如表 3 所列, 形成异质结之后, 异质结仍旧为铁磁态, 但是交换能降低到 7.1 meV; 每一层的总磁矩均比单层高 0.48 μ_B , 其中 3 个 Mn 原子贡献了 0.11 μ_B , 另有 0.37 μ_B 由 C, N 原子上的磁矩贡献, 也就是说, 异质结层间的耦合作用增大了原子的局域磁矩. 对于 kag-MnPc/ZnPc 异质结, kag-ZnPc 单层没有磁性, 磁性全部来源于 kag-MnPc 层. AA 堆垛的 kag-MnPc/ZnPc 中磁性交换能为 42.65 meV, Mn 层总磁矩比单层高 0.16 μ_B , 其中 3 个 Mn 原子贡献了 0.144 μ_B . AB 堆垛的 kag-MnPc/ZnPc 中磁性交换能为 43.69 meV, 总磁矩的贡献与 AA 堆垛类似. AB 堆垛的 kag-CoPc/CuPc 异质结的磁基态是亚铁磁态, 磁交换能较大, 为 240 meV; 相比于磁交换能仅为 3.9 meV 的单层 kag-CoPc 和 0 meV 的 kag-CuPc, 其磁交换能显著增强.

3.4 kag-MnPc 基异质结的电子性质

为了探究异质结对于电学性质的影响, 计算了 AA 和 AB 堆垛 kag-MnPc/MnPc, kag-MnPc/CuPc, kag-MnPc/ZnPc, kag-CoPc/CuPc 异质结自旋极化的能带结构, 能带数据总结在表 2 中. 图 5 为以铁磁性有机薄膜 kag-MnPc 为基础层, 以过渡金属分别为 Mn, Cu, Zn 的酞菁骨架薄膜为功能层的能带带隙对比图. 可见, 所有异质结的带隙均低于单层材料的带隙最低值, 即界面耦合作用会降低带隙, 同样的结论也适用于 kag-CoPc/CuPc 异质结.

图 6—图 8 为 kag-MnPc/MnPc, kag-MnPc/CuPc, kag-MnPc/ZnPc 异质结单层投影下的自旋极化能带, 单层对于能带的贡献以实心圆点标识. 可以看到带隙均由 kag-MnPc 单层的自旋向下电子贡献. 其中, 带隙最小的是 AA-kag-MnPc/MnPc

同质结, 自旋向下的能带呈现零带隙的金属特性, 自旋向上能带是窄带隙 (带隙值为 0.07 eV) 半导体, 同种过渡金属原子堆叠展现出较强的层间耦合作用, 使其展现为半金属特性; 并且 AA 和 AB 堆叠模式下, 上下两个单层对于能带的贡献基本均等.

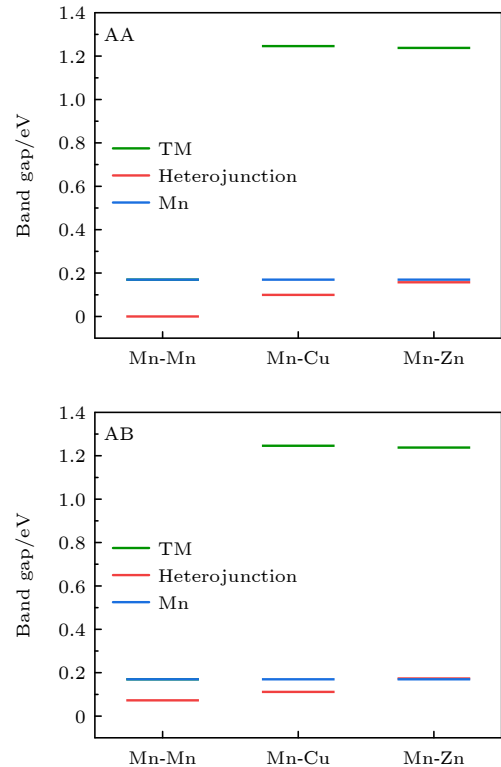


图 5 AA 和 AB 堆垛的 kag-MnPc/MnPc, kag-MnPc/CuPc, kag-MnPc/ZnPc 异质结能带带隙对比

Fig. 5. Comparison of bandgaps of kag-MnPc/MnPc, kag-MnPc/CuPc, and kag-MnPc/ZnPc heterostructures in AA and AB stacking.

对于 kag-MnPc/CuPc 异质结, 自旋向下的能带结构类似于单层 kag-MnPc 与 kag-CuPc 的简单叠加, 能够看到费米能级附近能带主要由 Mn 层贡献, 很好地保持了窄带隙的电子结构特点; 而自旋向上的电子结构费米能级靠近导带底, 距离价带顶较远, 具有明显的 N 型半导体特征.

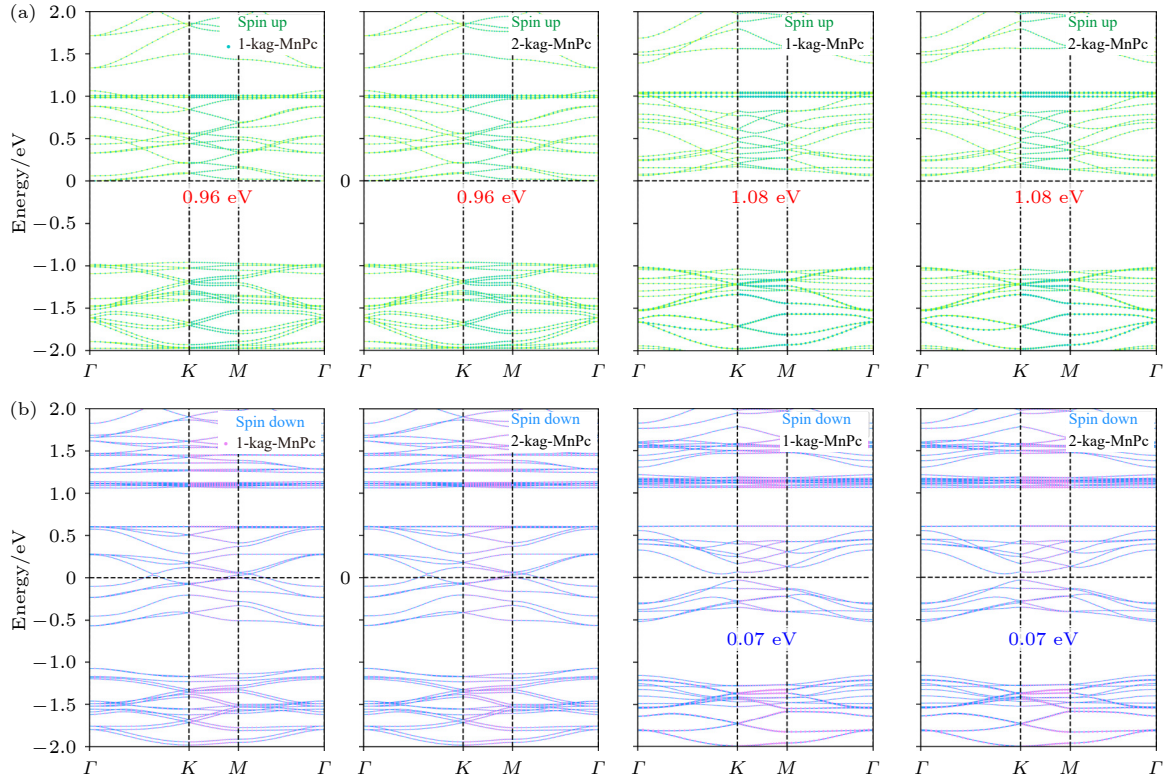


图 6 (a) AA, (b) AB 堆叠的 kag-MnPc/kag-MnPc 同质结能带; 其中绿色代表自旋向上, 蓝色代表自旋向下, 1-kag-MnPc 为同质结的第一层, 2-kag-MnPc 为同质结的第二层

Fig. 6. Band structures of kag-MnPc/kag-MnPc homostructure in (a) AA and (b) AB stacking. Green and blue lines represent spin up and spin down electronic structures, respectively.

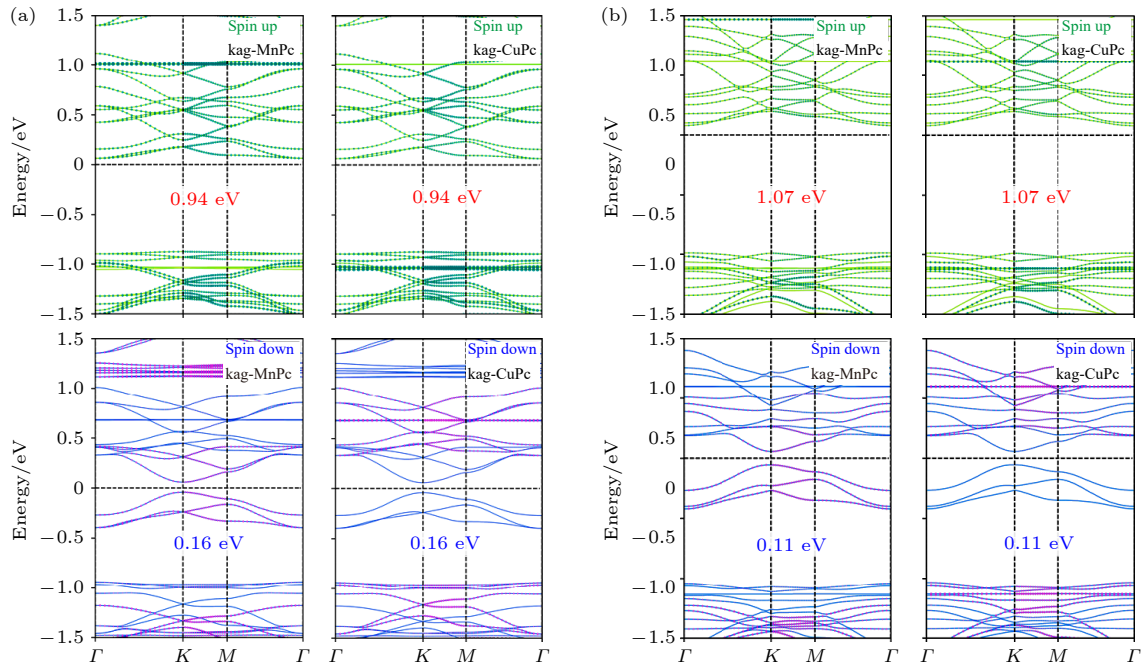


图 7 (a) AA, (b) AB 堆叠的 kag-MnPc/kag-CuPc 异质结的能带图; 其中绿色代表自旋向上, 蓝色代表自旋向下, kag-MnPc 为 Mn 原子所在的单层, kag-CuPc 为 Cu 原子所在的单层

Fig. 7. Band structures of kag-MnPc/kag-CuPc heterostructure in (a) AA and (b) AB stacking. Green and blue lines represent spin up and spin down bands, respectively.

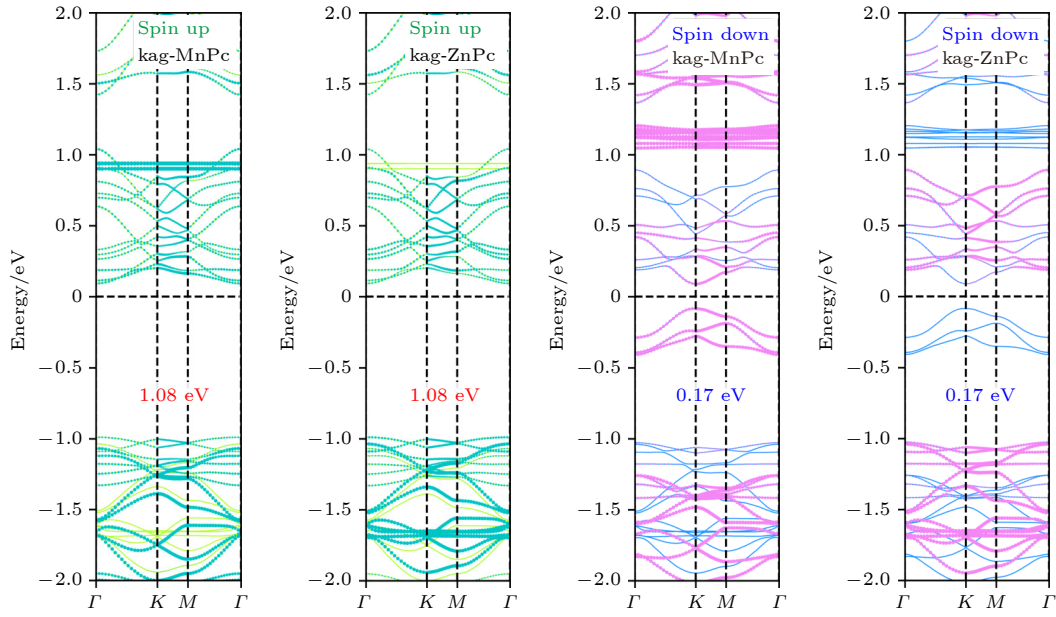


图 8 AB 堆叠的 kag-MnPc/kag-ZnPc 异质结的能带图, 绿色代表自旋向上, 蓝色代表自旋向下

Fig. 8. Band structures of kag-MnPc/kag-ZnPc heterostructure in AB stacking. Green and blue lines represent spin up and spin down electronic structures, respectively.

在本研究体系中, 带隙最大的是 kag-MnPc/ZnPc 异质结, 单层 kag-ZnPc 没有磁性, 成键较为饱和, 与 kag-MnPc 的耦合作用弱, 因此自旋向下的带隙基本不变, 维持在 0.17 eV 左右. 同样地, 自旋向上的能带仍然具有 N 型半导体特征. 为了明确功能层的作用, 选择将 AB-kag-MnPc/ZnPc 异质结的能带画图能量范围扩展到从 -2 eV 到 2 eV. 如图 8 所示, 在自旋向上能带中, 费米能级附近的能带则由两者共同贡献, 说明存在层间的耦合作用; 在自旋向下的能带中, 价带顶和导带底主要由 Mn 层贡献, 表现出明显的 I 型能带排列.

3.5 AB 堆叠的 kag-CoPc/CuPc 异质结中层间距对能带的影响

除层间相对位移外, 层间距离也可以有效地调控异质结的电子性质. 本文选取了 AB 堆叠的 kag-

CoPc/CuPc 异质结为代表, 研究层间距对能带的影响. 定义 N 型异质结势垒 (Φ_{Bn}) 为半导体的导带底 (E_{C}) 与费米能级 (E_{F}) 的差值, 即 $\Phi_{\text{Bn}} = E_{\text{C}} - E_{\text{F}}$; P 型异质结势垒 (Φ_{Bp}) 为半导体的价带顶 (E_{V}) 与费米能级 (E_{F}) 的差值, 即 $\Phi_{\text{Bp}} = E_{\text{F}} - E_{\text{V}}$. 根据定义, 两种势垒之和即为半导体的带隙宽度. 通过比较势垒的大小, 能够确定半导体的类型, 以及异质结的能带排列, 为自旋电子学和光电子器件应用提供基础参数.

表 4 展示了层间距从 3.254 Å 到 3.654 Å 时, AB 堆叠 kag-CoPc/CuPc 异质结电子结构的信息, 异质结的平衡层间距为 3.465 Å. 图 9 为在不同层间距下异质结自旋极化能带示意图, 绿色实线代表自旋向上, 黑色虚线代表自旋向下. 可以看出, 除了层间距为 3.354 Å 以外, AB 堆叠 kag-CoPc/CuPc 异质结是带隙在 1 eV 左右的磁性半导体.

表 4 在不同层间距下 AB 堆叠 kag-CoPc/CuPc 异质结电子结构信息

Table 4. Electronic structure parameters of AB stacking kag-CoPc/CuPc heterostructures in different interlayer distance.

Interlayer distance/Å	Bandgap/eV			Band alignment	
	Spin up	Spin down	Total	Spin up	Spin down
3.254	0.990	0.990	0.990	—	II
3.354	0.610	0.490	0.050	I	I
3.454	1.080	1.080	1.080	II	II
3.554	1.130	1.070	1.060	II	II
3.654	0.970	1.150	0.970	I	II

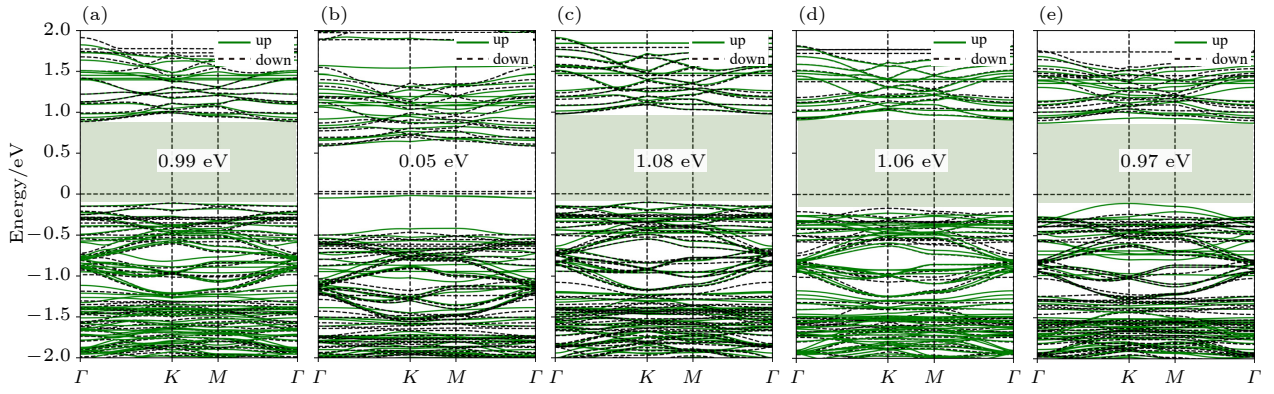


图 9 不同层间距下 AB 堆叠 kag-CoPc/CuPc 异质结的能带图 (a) 3.254 Å; (b) 3.354 Å; (c) 3.454 Å; (d) 3.554 Å; (e) 3.654 Å
Fig. 9. Spin-polarized band structures of AB stacking kag-CoPc/CuPc heterostructures in different interlayer distance: (a) 3.254 Å; (b) 3.354 Å; (c) 3.454 Å; (d) 3.554 Å; (e) 3.654 Å.

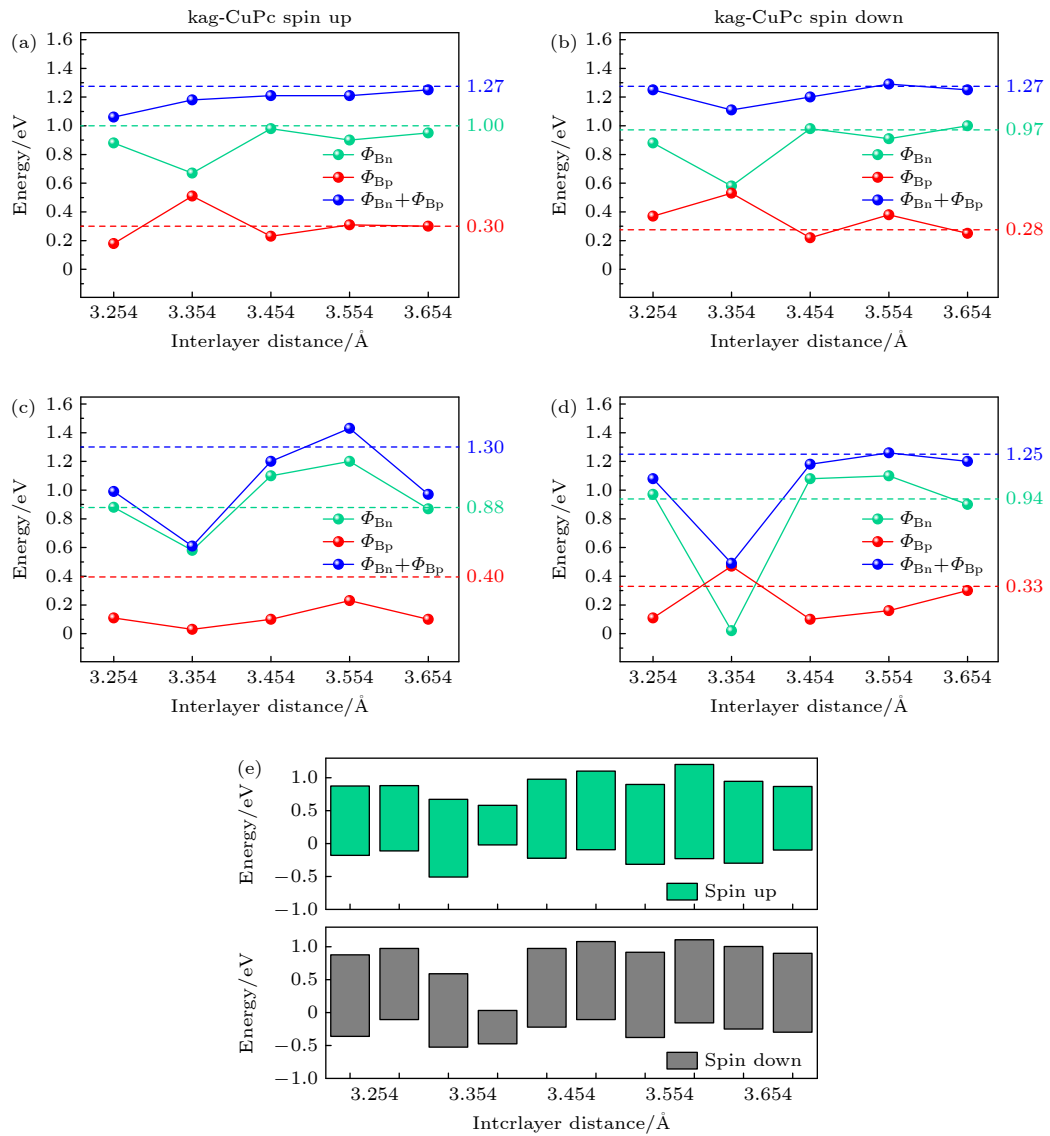


图 10 不同层间距下 AB 堆叠 kag-CoPc/CuPc 异质结的 (a)–(d) 能级位置变化和 (e) 能带排列
Fig. 10. (a)–(d) Energy level and (e) band alignment of AB stacking kag-CoPc/CuPc heterostructures in different interlayer distance.

图 10(a)–(d) 为不同层间距下 AB 堆叠 kag-CoPc/CuPc 异质结特征势垒的变化趋势. 图中水平的蓝色、绿色、红色虚线分别表示单层结构在自旋向上/向下时带隙、 Φ_{Bn} 、 Φ_{Bp} 的值. 可以看到, 除了层间距 3.354 Å 以外, 所有的能带均表现出 Φ_{Bn} 大于 Φ_{Bp} 的特征, 说明它们都是 P 型磁性半导体. 对于 kag-CuPc 层, 自旋向上与向下能垒的变化趋势类似: 当界面距离从 3.254 Å 变化到 3.654 Å 时, 导带底的能垒先减少, 再振荡上升, 价带顶能垒的变化趋势与之相反, 总带隙变化不明显. 对于 kag-

CoPc 层, 能垒的变化趋势存在层间距 3.354 Å 处的突变; 但从平衡位置以后, 自旋向上的 Φ_{Bn} , Φ_{Bp} 先增大再减小, 而自旋向下的 Φ_{Bp} 逐渐增大, 使得价带顶向费米能级靠近.

为了研究 Φ_{Bn} , Φ_{Bp} 变化对于能带排列的影响, 图 11 为不同层间距下 AB 堆叠 kag-CoPc/CuPc 异质结的单层投影的能带结构. 图 10(e) 以示意图的方式画出能带排列的变化. 在太阳能电池、光催化等光电材料应用中, 根据两个半导体的带边相对位置, 异质结的能带排列通常具有 3 种形式: 类型 I

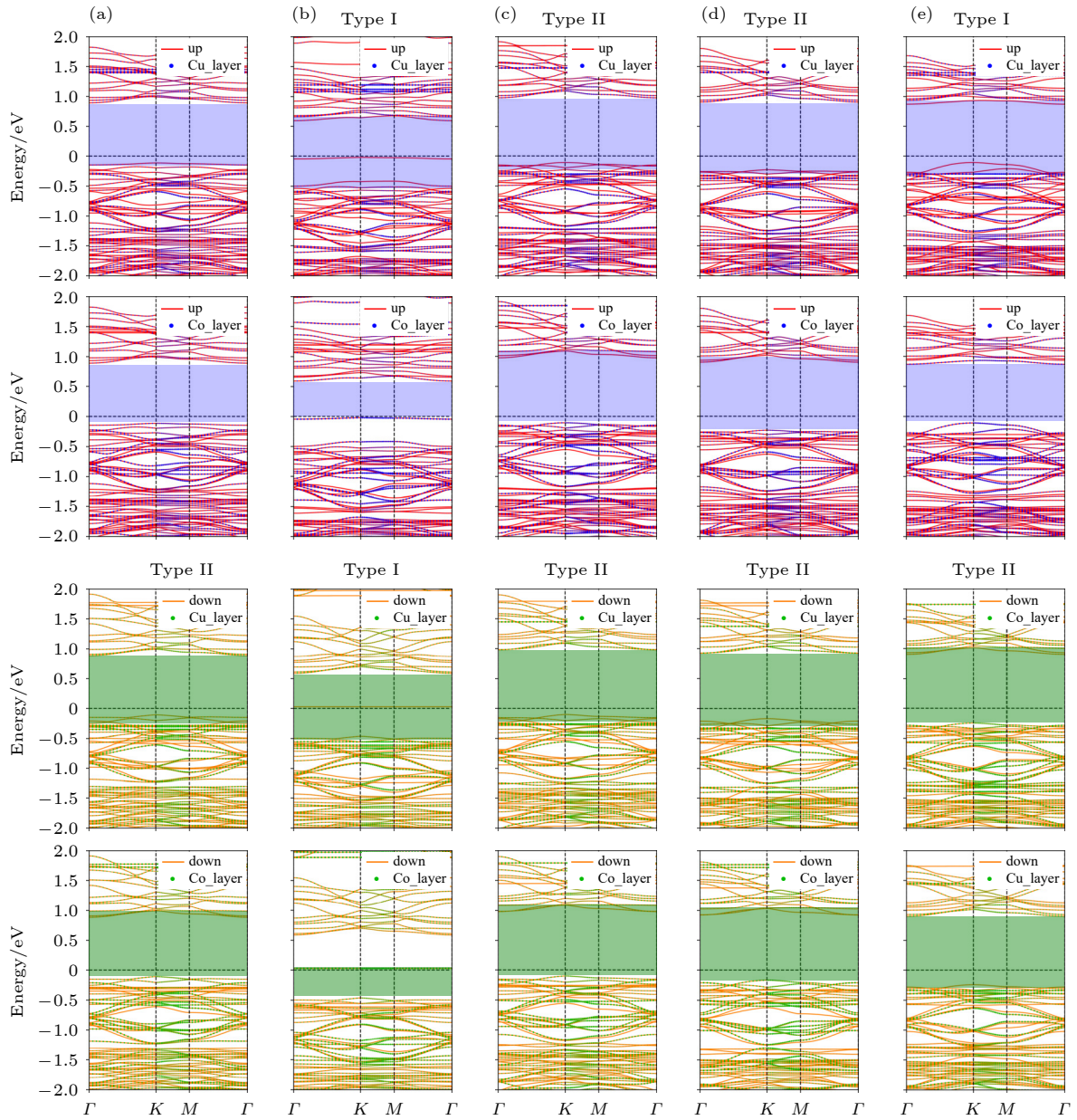


图 11 不同层间距下 AB 堆叠 kag-CoPc/CuPc 异质结的单层投影能带图 (a) 3.267 Å; (b) 3.367 Å; (c) 3.467 Å; (d) 3.567 Å; (e) 3.667 Å

Fig. 11. Layer-projected band structures of AB stacking kag-CoPc/CuPc heterostructures in different interlayer distance: (a) 3.267 Å; (b) 3.367 Å; (c) 3.467 Å; (d) 3.567 Å; (e) 3.667 Å.

跨立型、类型 II 错开型和类型 III 破隙型. 其中, 类型 I 是其中一个单层材料的价带和导带分别高于和低于另一种单层材料, 在外加光子激发的条件下, 电子和空穴会聚集到中间材料的价带和导带上, 无法分离, 相当于光电流“关”态; 而当能带排列为类型 II 时, 电子空穴分离, 相当于光电流“开”态. 通过图 10 可得到, 当层间距由平衡位置拉远至 3.654 Å, 能带的排列从自旋向上和向下的 II 型“双开”, 转变成与自旋方向有关的“开关”. 换句话说, 可以通过调节层间距打开 AB 堆叠 kag-CoPc/CuPc 异质结的光激发开关, 这种独特的层间距相关的自旋极化能带排列, 可以实现光电器件的磁光调控, 在光场下实现磁性存储器件可逆、快速的读写过程.

4 结 论

本文研究了二维 kagome 晶格的过渡金属酞菁异质结界面的耦合对电磁性质的影响, 共搭建出 AA 和 AB 两种方式堆垛下 kag-MnPc/MnPc, kag-MnPc/CuPc, kag-MnPc/ZnPc, kag-CoPc/CuPc 八种异质结构. 其中, kag-MnPc 基的异质结很好地保持了单层材料原本的电子性质, 带隙在 0.17 eV 左右, 具备潜在的光电器件应用前景. AA 和 AB 堆垛的 kag-MnPc/ZnPc 为铁磁性半导体, 磁交换能量在 40 meV 以上, 带隙为 0.17 eV 左右.

进一步, 探究了层间相对位移和层间距变化对异质结的性质的影响. 在 kag-MnPc/MnPc 同质结中, AA 堆叠异质结为磁性半金属, AB 堆叠异质结为铁磁性半导体, 半导体性质随着层间相对位移的变化不大. AB 堆叠的 kag-CuPc/CoPc 异质结具有亚铁磁半导体性质, 层间距在平衡位置时, 两个自旋方向能带排列均为 I 型; 当层间距增至 3.654 Å 时, 在自旋向上能带为 I 型能带排列, 促进电子-空穴复合, 自旋向下为 II 型能带排列, 有利于电子-空穴的分离, 这种独特的层间距相关的自旋极化能带排列, 可以实现自旋相关的光电“开关”, 在新型磁场调制光电器件中具有潜在的应用价值.

参考文献

- [1] Lu S, Liu L B, Demissie H, An G Y, Wang D S 2021 *Environ. Int.* **146** 106273
- [2] Wei X Q, Shao D, Xue C L, Qu X Y, Chai J, Li J Q, Du Y E, Chen Y Q 2020 *CrystEngComm* **22** 5275
- [3] Thorarinsdottir A E, Harris T D 2020 *Chem. Rev.* **120** 8716
- [4] Van Heumen E 2021 *Nat. Mater.* **20** 1308
- [5] Yang Y X, Fan W H, Zhang Q H, Chen Z X, Chen X, Ying T P, Wu X X, Yang X F, Meng F Q, Li G, Li S Y, Gu L, Qian T, Schnyder A P, Guo J G, Chen X L 2021 *Chin. Phys. Lett.* **38** 127102
- [6] Zeng K Y, Song F Y, Ling L S, Tong W, Li S L, Tian Z M, Ma L, Pi L 2022 *Chin. Phys. Lett.* **39** 107501
- [7] Yang Y Y, Chen K W, Ding Z F, Hillier A D, Shu L 2022 *Chin. Phys. Lett.* **39** 107502
- [8] Chen H Q, Shan H, Zhao A D, Li B 2019 *Chin. J. Chem. Phys.* **32** 563
- [9] Kambe T, Sakamoto R, Hoshiko K, Takada K, Miyachi M, Ryu J H, Sasaki S, Kim J, Nakazato K, Takata M, Nishihara H 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 2462
- [10] Wang Z F, Su N H, Liu F 2013 *Nano Lett.* **13** 2842
- [11] Abel M, Clair S, Ourdžini O, Mossoyan M, Porte L 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 1203
- [12] Zhou J, Sun Q 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 15113
- [13] Xu Y N, Gu Z Q, Ching W Y 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 4867
- [14] Lü K, Zhou J, Zhou L, Wang Q, Sun Q, Jena P 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 163104
- [15] Xie L S, Jin G X, He L, Bauer G E W, Barker J, Xia K 2017 *Phys. Rev. B* **95** 014423
- [16] Ma Y D, Dai Y, Guo M, Niu C W, Huang B B 2011 *Nanoscale* **3** 3883
- [17] Li X D, Yu S, Wu S Q, Wen Y H, Zhou S, Zhu Z Z 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 15347
- [18] Dean C R, Young A F, Meric I, Lee C, Wang L, Sorgenfrei S, Watanabe K, Taniguchi T, Kim P, Shepard K L, Hone J 2010 *Nat. Nanotech.* **5** 722
- [19] Lin X, Xu Y, Hakro A A, Hasan T, Hao R, Zhang B, Chen H 2013 *J. Mater. Chem. C* **1** 1618
- [20] Guo L J, Hu J S, Ma X G, Xiang J 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 097101
- [21] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [22] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comp. Mater. Sci.* **6** 15
- [23] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1997 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [24] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [25] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [26] Panchmatia P M, Sanyal B, Oppeneer P M 2008 *Chemical Physics* **343** 47
- [27] Bernien M, Miguel J, Weis C, Ali Md E, Kurde J, Krumme B, Panchmatia P M, Sanyal B, Piantek M, Srivastava P, Baberschke K, Oppeneer P M, Eriksson O, Kuch W, Wende H 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 047202
- [28] Grimme S, Antony J, Ehrlich S, Krieg H 2010 *J. Chem. Phys.* **132** 154104
- [29] Ningrum V P, Liu B, Wang W, Yin Y, Cao Y, Zha C, Xie H, Jiang X, Sun Y, Qin S, Chen X, Qin T, Zhu C, Wang L, Huang W 2020 *Research* **2020** 1768918
- [30] Jiang X, Jiang Z, Zhao J J 2017 *Appl. Phys. Lett.* **111** 253904
- [31] Yu J T, Jiang Z, Hao Y F, Zhu Q H, Zhao M L, Jiang X, Zhao J J 2018 *J. Phys. Condens. Matter* **30** 25LT02
- [32] Deng Z X, Wang X H 2019 *RSC Adv.* **9** 26024
- [33] Ben Aziza Z, Pierucci D, Henck H, Silly M G, David C, Yoon M, Sirotti F, Xiao K, Eddrief M, Girard J C, Ouerghi A 2017 *Phys. Rev. B* **96** 035407
- [34] Tongay S, Fan W, Kang J, Park J, Koldemir U, Suh J, Narang D S, Liu K, Ji J, Li J B, Sinclair R, Wu J Q 2014 *Nano Lett.* **14** 3185

Electronic properties of two-dimensional kagome lattice based on transition metal phthalocyanine heterojunctions^{*}

Jiang Zhou Jiang Xue Zhao Ji-Jun[†]

(*Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams, Ministry of Education,*

Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

(Received 1 June 2023; revised manuscript received 3 September 2023)

Abstract

Transition metal phthalocyanine molecules serve as building blocks for two-dimensional (2D) metal-organic frameworks with potential applications in optics, electronics, and spintronics. Previous theoretical studies predicted that a two-dimensional transition metal phthalocyanine framework with kagome lattice (kag-TMPc) has stable magnetically ordered properties, which are promising for spintronics and optoelectronics. However, there is a lack of studies on their heterojunctions, which can effectively tune the properties through interlayer coupling despite its weak nature. Here we use the density functional theory (DFT) to calculate the electronic properties of eight representative 2D kag-TMPc vertical heterojunctions with two different stackings (AA and AB) and interlayer distances. We find that most of the kag-MnPc-based heterojunctions can maintain the electronic properties of monolayer materials with low bandgap. The kag-MnPc/ZnPc is a ferromagnetic semiconductor with magnetic exchange energy above 40 meV, regardless of stacking sequences; the electronic properties of kag-MnPc/MnPc heterojunctions change from magnetic half-metal to magnetic semiconductor during the transition from AA stacking to AB stacking. Interestingly, the AB stacked kag-CuPc/CoPc heterojunction is a ferromagnetic semiconductor, and the spin-polarized energy band arrangement changes with the layer spacing: when the layer spacing is as long as the equilibrium distance, the spin-up and spin-down energy bands are aligned as type II; when the layer spacing increases by 0.2 Å, the spin-up energy bands are aligned as type-I energy bands, while the spin-down energy bands are aligned as type-II energy bands. This distance-dependent spin properties can realize magnetic optoelectronic “switching” and has potential applications in new magnetic field modulated electromagnetic and optoelectronic devices.

Keywords: magnetic material, heterojunction, first principles, metal organic framework

PACS: 75.70.Cn, 73.40.Lq, 73.43.Cd, 73.61.Ph

DOI: [10.7498/aps.72.20230921](https://doi.org/10.7498/aps.72.20230921)

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12274050).

[†] Corresponding author. E-mail: zhaojj@dlut.edu.cn

二维kagome晶格过渡金属酞菁基异质结的电子性质

姜舟 蒋雪 赵纪军

Electronic properties of two-dimensional kagome lattice based on transition metal phthalocyanine heterojunctions

Jiang Zhou Jiang Xue Zhao Ji-Jun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 247502 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20230921

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230921>

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

-(Zn,Cr)S(111)表面上的Dzyaloshinsky-Moriya作用:第一性原理计算

Dzyaloshinsky-Moriya interaction in -(Zn, Cr)S(111) surface: First principle calculations

物理学报. 2018, 67(13): 137101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180342>

(SrVO₃)₅/(SrTiO₃)₁(111)异质结金属-绝缘体转变和磁性调控的第一性原理研究

First principle study of tuning metal-insulator transition and magnetic properties of (SrVO₃)₅/(SrTiO₃)₁ (111) heterostructures

物理学报. 2022, 71(18): 187301 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220627>

二维NiBr₂单层自旋电子输运以及光电性质

Spin transport characteristics and photoelectric properties of magnetic semiconductor NiBr₂ monolayer

物理学报. 2022, 71(9): 097502 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212384>

光栅局域调控二维光电探测器

Photogating effect in two-dimensional photodetectors

物理学报. 2021, 70(2): 027801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201325>

CdS/CdMnTe太阳能电池异质结界面与光电性能的第一性原理计算

First-principles study of interface interaction and photoelectric properties of the solar cell heterojunction CdS/CdMnTe

物理学报. 2021, 70(16): 166302 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210268>

氧氯化铋/铯铅氯范德瓦耳斯异质结环境稳定性与光电性质的第一性原理研究

A first-principles study on environmental stability and optoelectronic properties of bismuth oxychloride/ cesium lead chloride van der Waals heterojunctions

物理学报. 2022, 71(19): 197901 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220544>