

V, Cr, Mn 掺杂 MoS<sub>2</sub> 磁性的第一性原理研究\*曹娟<sup>1)</sup> 崔磊<sup>1)</sup> 潘靖<sup>2)†</sup>

1) (宿迁学院基础部, 宿迁 223800)

2) (扬州大学物理与科学学院, 扬州 225002)

(2013年5月7日收到; 2013年6月8日收到修改稿)

基于第一性原理的自旋极化密度泛函理论分别研究了过渡金属 V, Cr, Mn 掺杂单层 MoS<sub>2</sub> 的电子结构、磁性和稳定性. 结果表明: V 和 Mn 单掺杂均能产生一定的磁矩, 而磁矩主要集中在掺杂的过渡金属原子上, Cr 单掺杂时体系不显示磁性. 进一步讨论双原子掺杂 MoS<sub>2</sub> 体系中掺杂原子之间的磁耦合作用发现, Mn 掺杂的体系在室温下显示出稳定的铁磁性, 而 V 掺杂则表现出非自旋极化基态. 形成能的计算表明 Mn 掺杂的 MoS<sub>2</sub> 体系相对 V 和 Cr 掺杂结构更稳定. 由于 Mn 掺杂的 MoS<sub>2</sub> 不仅在室温下可以获得比较好的铁磁性而且其稳定性很高, 有望在自旋电子器件方面发挥重要的作用.

关键词: 单层 MoS<sub>2</sub>, 掺杂, 铁磁态, 第一性原理

PACS: 71.15.Mb, 75.30.Hx, 75.50.Pp

DOI: 10.7498/aps.62.187102

## 1 引言

最近, 人们发现在非磁性的半导体材料中掺入少量 3d 族过渡金属元素或 4f 族稀土金属元素将获得具有铁磁性能的新型功能材料, 这种新型半导体材料被称为稀磁半导体 (DMS)<sup>[1-3]</sup>. 由于杂质原子的引入, 改变了原有半导体的微观机制, 使其在电、磁等方面展现出极其独特的性质, 并且由于它兼有半导体和铁磁的性质, 即在一种材料中同时应用电子电荷和自旋两种自由度, 则易于将半导体的信息处理与磁性材料的信息存储功能融合在一起, 有望在自旋电子器件中发挥重要的作用. 然而, 人们对于 DMS 中磁性的来源众说纷纭. Ohno 等<sup>[4]</sup>认为 (Ga, Mn)As 的铁磁性可能是由于空穴载流子引起的. Akai<sup>[5]</sup> 提出磁性离子之间的双交换作用使得 III-V 族稀磁半导体具有铁磁性质. Snure 等<sup>[6]</sup> 研究了 Ni 掺杂 ZnO 薄膜, 认为出现的铁磁性是由于 Ni 原子聚集引起的, 并不是材料的固有性质. 为了弄清楚 DMS 中铁磁性的来源, 人们对各种类型的半导体进行多种尝试. 常被关注的有 III-V 和 II-VI 族半导体材料. 但是对于 III-V 族半导体, 由于

磁性粒子在其化合物中的固溶度较低且居里温度低于室温, 目前 (Ga, Mn)As 的最高居里温度也仅为 200 K<sup>[7]</sup>, 所以不利于其在实际中的应用. 而对于宽带隙的 II-VI 族半导体, 虽然 II 族元素被过渡族金属原子替代后能够达到很高的磁性原子浓度, 但是若掺杂成 n 型或 p 型却非常困难, 这限制了其作为半导体器件的应用. 因此寻找和合成更为合适的 DMS 材料已经成为目前自旋电子学研究的热点.

近年来具有独特层状结构的半导体 MoS<sub>2</sub> 由于独特的物理化学性质引起了科学工作者的广泛关注<sup>[8-11]</sup>. MoS<sub>2</sub> 作为典型的过渡金属二硫化物<sup>[12]</sup>, 其二维体系具有类石墨烯的蜂窝状点阵结构. 块体的 MoS<sub>2</sub> 是层状的六角密排结构, 由 S-Mo-S 层堆积而成, 层与层之间通过范德华力相互作用, 是一个典型的间接带隙的半导体, 禁带宽度为 1.29 eV<sup>[13]</sup>; 而单层 MoS<sub>2</sub> 是禁带宽度为 1.8 eV 的直接带隙半导体<sup>[14]</sup>. 这使得单层 MoS<sub>2</sub> 在晶体管、发光二极管和太阳能电池等方面都有潜在的应用<sup>[15-18]</sup>. 如 Zhang 等<sup>[16]</sup> 采用微机械力法剥离得到 MoS<sub>2</sub> 薄片, 并选用离子液体作为栅极形成电双层双极性场效应晶体管. Yin 等<sup>[18]</sup> 用单层 MoS<sub>2</sub> 制作光晶体管并用于光检测, 同时发现光检测的波长范

\* 国家自然科学基金青年基金 (批准号: 11104239, 11104240) 和江苏省高校自然科学基金 (批准号: 12KJB140011) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: panjing\_yz@163.com

围可通过使用不同厚度的  $\text{MoS}_2$  来调控. 然而, 单层  $\text{MoS}_2$  在电子自旋方面的应用鲜有报道, 而其在特定的条件下是否会具有磁性并且是否可以作为稀磁半导体在实际中进行应用, 这都是人们关注的问题. 为了解  $\text{MoS}_2$  的磁性行为和掺杂对其电子和磁性的影响, 本文采用基于第一性原理的自旋极化密度泛函理论分别对过渡金属 V, Cr, Mn 掺杂的单层  $\text{MoS}_2$  的电子结构、磁性和稳定性进行对比研究, 结果发现 Mn 掺杂的  $\text{MoS}_2$  在室温下具有很好的铁磁性并且其结构稳定, 并从电荷转移和电子结构的角度揭示其磁性的来源, 本文的研究期望能为  $\text{MoS}_2$  作为新型稀磁半导体在实际中的应用提供可靠的参考.

## 2 几何结构和计算方法

### 2.1 计算方法

本文基于密度泛函理论平面波赝势方法, 采用 VASP (Vienna *ab initio* simulation package) 软件进行计算<sup>[19]</sup>. 以缀加投影波方法 (projector-augmented wave method, PAW)<sup>[20]</sup> 描述离子实和价电子之间的相互作用. 应用广义梯度近似 (GGA) 的 PBE 方案处理电子间相互作用的交换关联能. 其中平面波截断能量为 400 eV. 几何优化和态密度在对全 Brillouin 区的积分计算采用  $k$  点网格分别为  $5 \times 5 \times 1$  和  $9 \times 9 \times 1$  Monkhorst-Park 方案. 结构优化过程中, 原子进行完全弛豫, 能量收敛标准为  $1 \times 10^{-4}$  eV/atom, 原子间相互作用力收敛标准为 0.01 eV/Å.

### 2.2 模型构建

如图 1 所示, 由于  $\text{MoS}_2[0001]$  面是无极性并最稳定的面, 因此我们选取单层  $3 \times 3 \times 1$  具有 27 个原子的超胞为研究对象, 其中 S 原子 18 个, Mo 原子 9 个. 为防止所研究的薄膜因周期性计算方法而人为引入的相互作用, 我们在  $[0001]$  表面加上 14 Å 的真空层. GGA-PBE 的方法优化后的晶格常数

为 3.183 Å, 与实验值 3.160 Å 一致<sup>[21]</sup>. 在掺杂中, 首先考虑仅掺杂一个过渡金属的情况, 即 Mo 的位置分别由一个过渡金属原子 V, Cr 和 Mn 替代. 为了进一步讨论磁性的来源和掺杂原子间的相互作用, 又选取了  $5 \times 5 \times 1$  的晶胞考虑双原子掺杂的情况, 即两个相同的过渡金属原子替代两个 Mo 原子.

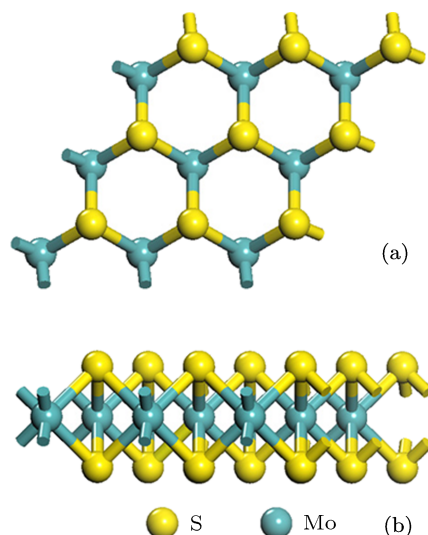


图 1 优化后单层  $\text{MoS}_2[0001]$  的晶面结构 (a) 俯视图; (b) 侧视图

## 3 结果与讨论

### 3.1 晶体结构

表 1 给出了未掺杂与 V, Cr, Mn 单掺杂的  $\text{MoS}_2$  优化后的结构参数. 其中, 未掺杂的  $\text{MoS}_2$  优化后, Mo—S 键长为 2.414 Å, S—Mo—S 键角 (或 Mo—S—Mo) 为 82.548°. 掺杂后掺杂原子与 S 原子的键长 V—S, Cr—S, Mn—S 键长逐渐减小, 分别为 2.362, 2.324 和 2.308 Å, 且都小于 Mo—S 键长. 由于键长通常与原子的共价半径有着密切联系, 而 V, Cr, Mn 原子的共价半径分别为 1.22, 1.18 和 1.17 Å 依次减小, 因此, V—S 键长 > Cr—S 键长 > Mn—S 键长, 而掺杂原子对 Mo—S 键长的影响并不大. 掺杂后的 S—X—S ( $X = \text{V, Cr, Mn}$ ) 之间的键角都略小于 S—Mo—S 键角, 这与 Wu 等<sup>[22]</sup> 的计算结果相符.

表 1 掺杂后二维  $\text{MoS}_2$  体系的晶面结构和体系的磁矩, 其中  $d$  和  $\theta$  分别表示键长和键角,  $X = \text{V, Cr, Mn}$

类型	$d_{\text{Mo-S}}/\text{Å}$	$d_{\text{X-S}}/\text{Å}$	$\theta_{(\text{S-Mo-S})}/(^{\circ})$	$\theta_{(\text{S-X-S})}/(^{\circ})$	$M_{\text{tot}}/\mu_{\text{B}}$	$M_{\text{dope}}/\mu_{\text{B}}$	$M_{\text{Mo}}/\mu_{\text{B}}$	$M_{\text{S}}/\mu_{\text{B}}$
未掺杂 $\text{MoS}_2$	2.414	—	82.548	—	0	0	0	0
V 掺杂 $\text{MoS}_2$	2.412	2.362	82.889	82.882	0.58	0.22	0.05	0
Cr 掺杂 $\text{MoS}_2$	2.411	2.324	82.278	81.881	0	0	0	0
Mn 掺杂 $\text{MoS}_2$	2.414	2.308	82.430	82.143	1.03	1.10	0.12	-0.01

### 3.2 磁性分析

表 1 给出了 V, Cr, Mn 掺杂后体系的总磁矩  $M_{\text{tot}}$ , 掺杂原子的磁矩  $M_{\text{dope}}$ , 与掺杂原子最近邻的 Mo 原子 ( $M_{\text{Mo}}$ ) 和 S 原子 ( $M_{\text{S}}$ ) 的局域磁矩. 从表 1 中可以看出, V 和 Mn 掺杂的  $\text{MoS}_2$  体系具有磁性, 而纯的  $\text{MoS}_2$  和 Cr 掺杂的体系没有磁性. 其中 V

和 Mn 掺杂的  $\text{MoS}_2$  磁矩主要来源于掺杂原子的贡献, S 原子因为形成稳定的闭壳层结构磁矩贡献非常小. 我们可以用电荷转移机理 [23] 来解释磁性的来源. 为了得到稳定的  $\text{S}^{2-}$  离子态, 每一个 S 原子需要从最近邻的过渡金属或 Mo 原子上捕获两个额外的电子. 纯的单层  $\text{MoS}_2$  中,  $\text{Mo}(4d^55s^1)$  原子

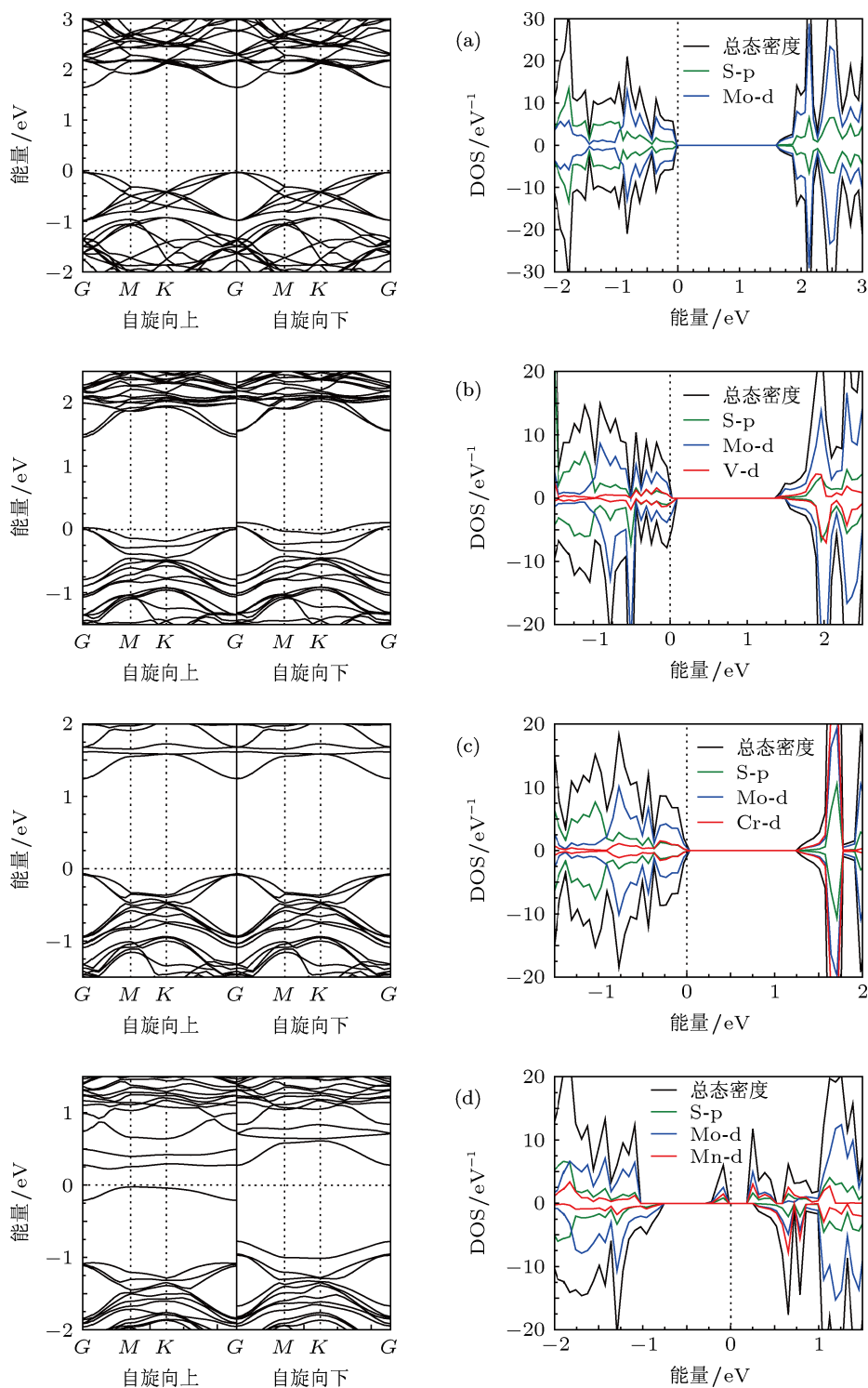


图 2 能带和态密度图 (a) 未掺杂的  $\text{MoS}_2$ ; (b) V 掺杂的  $\text{MoS}_2$ ; (c) Cr 掺杂的  $\text{MoS}_2$ ; (d) Mn 掺杂的  $\text{MoS}_2$

由于失去四个价电子到邻近的  $S(3s^23p^4)$  原子上, 因此 Mo 离子处于 +4 价, 而 S 离子处于 -2 价,  $Mo^{4+}$  离子具有部分占据的  $4d^2$  子壳层. 相应的, 由于泡利不相容原理, 这两个电子会占据最低的轨道, 并且是自旋反平行排列, 所以纯的  $MoS_2$  态密度是自旋非极化的, 这说明在  $MoS_2$  中局域磁矩不能形成. 因此, 纯的  $MoS_2$  薄膜不具有磁性. 当一个  $V(3d^34s^2)$  或  $Mn(3d^54s^2)$  原子分别替换一个 Mo 原子时, 同样要转移四个价电子到邻近的 S 原子上, 各自还剩下 1 个和 3 个 3d 电子. 过渡金属原子上剩下的 3d 电子进一步劈裂但因为非整数的磁矩所以不一定完全极化. Bader 电荷分析结果表明, V 和 Mn 原子上的净 Bader 电荷分别为 3.23 e 和 5.75 e, S 原子的 Bader 电荷为 6.88 e, 说明电子从掺杂原子转移到周围的 S 原子上. 当与 Mo 具有相同外层电子排布的 Cr 掺杂时, 因为与未掺杂的  $MoS_2$  具有相同的电荷转移, 所以 S, Mo, Cr 原子均形成稳定的闭壳层而不产生局域磁矩, 体系没有磁性.

为了进一步研究掺杂  $MoS_2$  体系的磁性特征并与未掺杂的情况进行比较, 分别计算了未掺杂与单掺杂体系的能带和态密度, 如图 2 所示. 从图 2(a) 中可以看到, 单层  $MoS_2$  的禁带宽度为 1.67 eV, 与实验值 1.74 eV<sup>[24]</sup> 接近. 值得注意的是, 实验中发现单层  $MoS_2$  是价带顶和导带底均位于 K 点的直接带隙半导体<sup>[25]</sup>, 而对于  $3 \times 3 \times 1$  的晶面而言, 由于能带折叠使得价带顶和导带底均位于  $\Gamma$  点, 这与以往的理论计算结果相符<sup>[22]</sup>. 从态密度图中可以看出, 价带顶主要来源于 Mo 的 4d 态, S 的 3p 态也有少量贡献. 导带底附近主要由 Mo 的 4d 态决定. 其中, 自旋向上和自旋向下态密度完全对称, 费米面附近没有发生自旋劈裂现象, 因此, 未掺杂的  $MoS_2$  没有磁性. 这些与实验和理论上的计算结果相一致<sup>[26–28]</sup>.

V 和 Mn 掺杂的体系由于 3d 电子的影响, 自旋向上和自旋向下的能带和态密度在费米能级附近发生了自旋交换劈裂. Cr 掺杂时, 能带和态密度中自旋向上和自旋向下的情况完全对称, 费米面附近没有出现自旋劈裂, 不能形成局域磁矩, 因而体系没有磁性. V 掺杂体系在费米面附近接近价带顶的位置出现了明显的杂质能级并有能级劈裂现象, 其在自旋向下的通道中穿过费米面, 我们进一步研究了这些杂质能级的组成, 发现它们主要来源于 Mo

的 4d 和 V 的 3d 轨道, 这也表明体系的磁矩主要局域在 Mo 和 V 原子上. Mn 掺杂体系中费米面附近出现了主要由 Mn-3d, Mo-4d 和 S-3p 轨道组成杂质能级, 因此 Mn 掺杂体系中自旋劈裂主要来源于 Mn-3d, Mo-4d 和 S-3p 轨道. 从态密度上也可以明显地看出, V 和 Mn 掺杂的  $MoS_2$  的体系中, 在费米面附近 V-3d (或 Mn-3d) 态, Mo-4d 和 S-3p 之间发生了强烈的耦合作用, 这从微观层面上也证实了杂质的介入是引起体系磁性的主要原因.

图 3 给出了 V 和 Mn 掺杂体系的自旋电荷密度图. 两种体系中磁矩都主要局域在掺杂原子上, Mo 原子也有少量贡献, 而 S 原子上的自旋密度几乎为 0, 这与表 1 中的计算结果一致. 不同的是图 3(a) 中掺杂的 V 原子与周围的六个 Mo 原子形成弱的铁磁 (FM) 耦合, 而 Mo 掺杂的体系中, 周围的六个 Mo 原子出现两种相反的自旋情况, 即 Mn 附近的两个 Mo 原子自旋向上, 外围的 4 个 Mo 原子自旋向下. 这主要是因为 V 掺杂  $MoS_2$  后, 没有改变体系  $D_{3H}$  的对称性, 所以周围的 6 个 Mo 原子完全等价, 而 Mn 掺杂  $MoS_2$  后, 两个 Mo—S 键长为 2.322 Å, 另一个则为 2.285 Å, 对称性降低为  $C_{2V}$ , 使得周围的 6 个 Mo 原子自旋密度出现两种不同的方向. 与 Mn 原子相连的 3 个 S 原子上也有少量的自旋向下的分布. 所以 Mn 和 S 原子及四个 Mo 原子有弱的反铁磁 (AFM) 耦合.

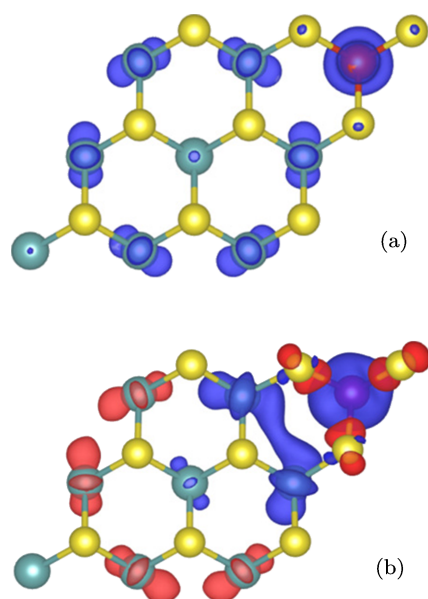


图 3 掺杂  $MoS_2$  体系的自旋密度 (a) V 掺杂的  $MoS_2$ ; (b) Mn 掺杂的  $MoS_2$ ; 等值面取  $0.01 e/\text{\AA}^3$ , 蓝色表示自旋向上, 红色表示自旋向下



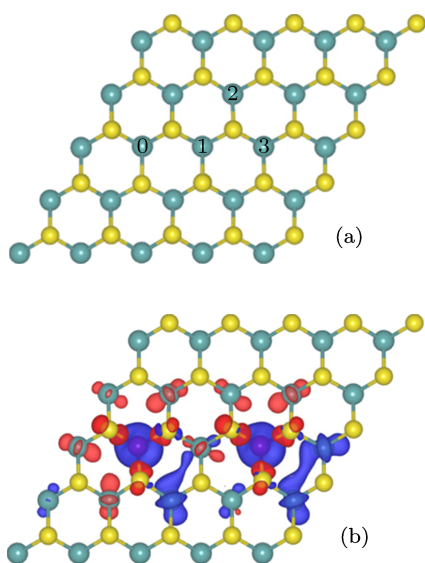


图4 (a)  $(5 \times 5 \times 1)$  MoS<sub>2</sub> 超胞, 其中 (0, 1), (0, 2), (0, 3) 表示两个 V(或 Mn) 的掺杂位置; (b) Mn 掺杂在 (0, 3) 位置的自旋密度图, 其中, Mn-Mn 之间为铁磁耦合, 晶面等值面取  $0.01 \text{ e}/\text{\AA}^3$

为了进一步研究磁性的来源及掺杂原子之间的相互作用, 我们将晶面扩大, 选取了  $5 \times 5 \times 1$  的超胞, 其中两个 V 或 Mn 原子替代两个 Mo 原子. 基于距离对掺杂原子之间磁耦合强弱的影响, 我们考虑了三种不同的 Mn-Mn 的位置, 如图 4(a) 所示, 将其中一个 Mn 原子替换 0 位的 Mo 原子, 另一个 Mn 原子分别替换图中 1, 2, 3 位的 Mo 原子. 三种不同掺杂位置的 MoS<sub>2</sub> 体系分别定义为 (0, 1), (0, 2) 和 (0, 3). 具体计算结果如表 2 所示, 其中  $d$  为优化后两个掺杂原子之间的距离,  $\Delta E$  为不同掺杂体系与掺杂位置在 (0, 1) 体系相比较的能量差,  $\Delta E_m$  是反铁磁态与铁磁态的能量差. 从能量差  $\Delta E$  的值可以发现掺杂位置在 (0, 1) 情况下即两个掺杂原子距离最近时能量最低, 而位置在 (0, 2) 和 (0, 3) 时能量分别比 (0, 1) 情况下高 370.7 和 427.2 meV, 这也就表明掺杂位置在 (0, 1) 位置时是体系最为稳定的状态. 此外, 对每种掺杂位置均分别考虑了掺杂原子之间 FM 和 AFM 耦合的情况. 图 4(b) 描述了 Mn-Mn 在距离较远的 (0, 3) 位时, 考虑它们之间具有铁磁耦合情况下其自旋密度分布, 可以看出磁矩主要局域在掺杂的两个 Mn 原子上, 且两个 Mn 原子均为自旋向上, 这表明 Mn-Mn 之间存在比较强的 FM 耦合. 而当考虑两个 Mn 原子为反铁磁耦合时, 却发现其自旋电荷密度分布非常弱, 说明 (0, 3) 位置 AFM 耦合不稳定. AFM 和 FM 态的能量差  $\Delta E_m$  分别为 27.5, 70.5 和 31.8 meV, 均大于室温下的热能 (约 26 meV), 说明在不同的情况下, Mn 掺杂的 MoS<sub>2</sub> 薄膜具有铁磁性, 并且在室温下可以获

得比较好的 FM 性质. 更重要的是, 当 Mn-Mn 原子间距离达到  $6.262 \text{ \AA}$  时, FM 态的总能量依然低于 AFM 态的能量, 说明体系中可以存在长程的铁磁耦合来产生集体性的宏观磁性, 表明当掺杂距离增大时, 它们之间的 FM 耦合并未很快消失, 其 FM 态相对比较稳定. 当掺杂 V 时, 同样发现在 (0, 1) 掺杂位置体系的能量最低, 为基态位置. 但是计算三种体系的 AFM 态时发现, AFM 初始态优化之后均为非自旋极化 (NSP) 基态, 在这种情况下, 产生的局域磁矩为零并且磁性耦合作用消失. 所以表 2 中对于 V 掺杂 MoS<sub>2</sub> 的  $\Delta E_m$  为 NSP 态与 FM 态之间的能量差. 三种体系的  $\Delta E_m$  均为负值, 说明 V 掺杂的 MoS<sub>2</sub> 为 NSP 基态.

表 2 两个 Mn 或 V 共同掺杂 MoS<sub>2</sub> 晶面的计算结果

	替换位置	$d/\text{\AA}$	$\Delta E/\text{meV}$	$\Delta E_m/\text{meV}$
Mn 掺杂	(0, 1)	3.451	0	27.5
	(0, 2)	5.600	370.7	70.5
	(0, 3)	6.511	427.2	31.8
V 掺杂	(0, 1)	3.222	0	-82.9
	(0, 2)	5.510	81.0	-59.4
	(0, 3)	6.371	112.3	-35.5

### 3.3 结构稳定性

为了考察掺杂体系的结构稳定性, 我们计算了掺杂 MoS<sub>2</sub> 体系的形成能. 其形成能定义为

$$E_{\text{form}} = E_{\text{tot}}[X] - E_{\text{tot}}[\text{MoS}_2] - \sum n_i E_i, \quad (1)$$

$E_{\text{tot}}[X]$  和  $E_{\text{tot}}[\text{MoS}_2]$  分别为掺杂后和未掺杂的 MoS<sub>2</sub> 的总能量,  $n_i > 0$  表示  $n_i$  为掺杂到体系中的原子个数, 而  $n_i < 0$  表示  $n_i$  为从体系中被替换掉的原子个数,  $E_i$  为相应的单原子的能量. 形成能为正值表示结构不能稳定存在, 负值表示结构是稳定的, 并且形成能越低越稳定. 通过计算得到 V, Cr, Mn 三种掺杂体系的形成能分别为 0.323, 0.754 和  $-1.974 \text{ eV}$ . 计算结果表明 Mn 掺杂的 MoS<sub>2</sub> 体系与 V 和 Cr 掺杂相比具有较高的稳定性, 在实验上相对容易实现.

## 4 结论

本文基于第一性原理 GGA-PBE 方法研究了过渡金属 V, Cr 和 Mn 掺杂单层 MoS<sub>2</sub> 体系的磁性和稳定性. 结果发现 Cr 单掺杂时体系不显示磁性, V 和 Mn 掺杂均能产生一定的磁矩, 而磁矩主要集中

在掺杂的过渡金属原子上. 从电荷转移角度, 我们发现电子从 V (Mn) 原子转移到周围的 S 原子后, 掺杂原子上剩余的 3d 电子进一步劈裂而引起局域磁矩的形成. 从微观电子结构分析, 其磁性主要来源于掺杂原子 V (Mn) 的 3d 轨道和半导体自身的 S-3p 和 Mo-4d 轨道间的强烈耦合. 当双原子掺杂 MoS<sub>2</sub> 时发现, Mn 掺杂时体系出现了稳定的铁磁态, Mn-Mn 之间存在强烈的铁磁耦合作用; 而 V 掺杂时, 体系则表现出 NSP 基态. 而形成能的计算表

明 Mn 掺杂的 MoS<sub>2</sub> 体系相对 V 和 Cr 掺杂结构更稳定. 因此, 通过对磁性和稳定性的分析, Mn 掺杂的 MoS<sub>2</sub> 不仅在室温下可以获得比较好的铁磁性而且其稳定性很高, 可望制成有效的稀磁半导体材料应用于电子自旋器件中. 我们的研究希望能为实验和实际应用提供可靠的参考.

本工作得到了东南大学物理系计算物理实验室的大力支持和王金兰教授的悉心指导, 作者在此表示感谢!

- [1] Xiao Z L, Shi L B 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 027502 (in Chinese) [肖振林, 史力斌 2011 物理学报 **60** 027502]
- [2] Sebastian K C, Chawda M, Jonny L, Bodas D 2010 *Mater. Lett.* **64** 2269
- [3] Chen S, Wu Q Y, Chen Z G, Xu G G, Huang Z G 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 2011 (in Chinese) [陈珊, 吴青云, 陈志高, 许桂贵, 黄志高 2009 物理学报 **58** 2011]
- [4] Ohno H, Shen A, Matsukura F, Oiwa A, Endo A, Katsumoto S, Iye Y 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 15
- [5] Akai H 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81** 3002
- [6] Snure M, Kumar D, Tiwari A 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 012510
- [7] Chen L, Yang X, Yang F H, Zhao J H, Misuraca J, Xiong P, von Molnár S 2011 *Nano Lett.* **11** 2584
- [8] Paskach Y J, Schrader G L, McCarley R E 2002 *J. Catal.* **211** 285
- [9] Muratore C, Voevodin A A 2006 *Surf. Coat. Technol.* **201** 4125
- [10] Frame F A, Osterloh F E 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 10628
- [11] Huang M, Cho K 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 5238
- [12] Ayari A, Cobas E, Ogundadegbe O, Fuhrer M S 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 014507
- [13] Mdleni M M, Hyeon T, Suslick K S 1998 *J. Am. Chem. Soc.* **120** 6189
- [14] Mak K F, Lee C, Hone J, Shan J, Heinz T F 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 136805
- [15] Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, Giacometti V, Kis A 2011 *Nat. Nanotechnol.* **6** 147
- [16] Zhang Y, Ye J, Matsuhashi Y S, Iwasa Y 2012 *Nano Lett.* **12** 1136
- [17] Mak K F, Lee C, Hone J, Shan J, Heinz T F 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 136805
- [18] Yin Z Y, Li H, Li H, Jiang L, Shi Y M, Sun Y H, Lu G, Zhang Q, Chen X D, Zhang H 2012 *ACS Nano* **6** 74
- [19] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [20] Kresse G, Joubert J 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [21] Wilson J A, Yoffe A D 1969 *Adv. Phys.* **18** 193
- [22] Wu M S, Xu B, Liu G, Ouyang C Y 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 037103 (in Chinese) [吴木生, 徐波, 刘刚, 欧阳楚英 2013 物理学报 **62** 037103]
- [23] Chen Q, Wang J L 2009 *Chem. Phys. Lett.* **474** 336
- [24] Kam K K, Parkinson B A 1982 *J. Phys. Chem.* **86** 463
- [25] Kadantseva E S, Hawrylak P 2012 *Solid State Commun.* **152** 909
- [26] Bollinger M V, Lauritsen J V, Jacobsen K W, Nørskov J K, Helveg S, Besenbacher F 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 196803
- [27] Zhang J, Soon J M, Loh K P, Yin J H, Ding J, Sullivan M B, Wu P 2007 *Nano Lett.* **7** 2370
- [28] Li Y, Zhou Z, Zhang S, Chen Z 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 16739

# Magnetism of V, Cr and Mn doped MoS<sub>2</sub> by first-principal study\*

Cao Juan<sup>1)</sup> Cui Lei<sup>1)</sup> Pan Jing<sup>2)†</sup>

1) (*Basis Department of Suqian College, Suqian 223800, China*)

2) (*College of Physics Science and Technology, Yangzhou University, Yangzhou 225002, China*)

(Received 7 May 2013; revised manuscript received 8 June 2013)

## Abstract

According to density functional theory of first-principles calculations theory, we systematically study the electronic structures, magnetisms and stabilities of transition metal (TM = V, Cr, Mn) doped MoS<sub>2</sub> single-layers. The results show that V- and Mn-monodoped systems each have magnetism and the magnetic moment mainly concentrates on the transition metal dopant atom, but Cr-doped MoS<sub>2</sub> does not display magnetism. Further study on the magnetic coupling of double atoms doped MoS<sub>2</sub> shows that the stable ferromagnetic state at room temperature is observed in the Mn-doped MoS<sub>2</sub>. However, the system shows a non-spin polarization state due to doping with V. The calculated formation energy indicates that the Mn-doped MoS<sub>2</sub> is the most stable system. Therefore, Mn-doped single-layer MoS<sub>2</sub> maybe have potential applications in the spin electronic devices due to its good ferromagnetism and reliable stability.

**Keywords:** single-layer MoS<sub>2</sub>, doping, ferromagnetism, first-principle

**PACS:** 71.15.Mb, 75.30.Hx, 75.50.Pp

**DOI:** 10.7498/aps.62.187102

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China for Youths (Grant Nos. 11104239, 11104240) and the Natural Science Foundation of the Higher Education Institutions of Jiangsu Province, China (Grant No. 12KJB140011).

† Corresponding author. E-mail: panjing\_yz@163.com