

过渡金属原子 $X$  ( $X = \text{Mn}, \text{Tc}, \text{Re}$ ) 掺杂二维 $\text{WS}_2$ 第一性原理研究

陈蓉 王远帆 王熠欣 梁前 谢泉

**First-principles study of transition metal atoms  $X$  ( $X = \text{Mn}, \text{Tc}, \text{Re}$ ) doped two-dimensional  $\text{WS}_2$  materials**

Chen Rong Wang Yuan-Fan Wang Yi-Xin Liang Qian Xie Quan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 127301 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20212439

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212439>

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

Ti, V, Co, Ni掺杂二维 $\text{CrSi}_2$ 材料的电学、磁学及光学性质的第一性原理研究

First-principles study of electronic structure, magnetic and optical properties of Ti, V, Co and Ni doped two-dimensional  $\text{CrSi}_2$  materials

物理学报. 2021, 70(22): 227301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211023>

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>

应变对(Ga, Mo)Sb磁学和光学性质影响的理论研究

First-principles study of strain effect on magnetic and optical properties in (Ga, Mo)Sb

物理学报. 2022, 71(9): 096103 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212316>

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>

过渡金属(Cr, Mn, Fe, Co)掺杂对 $\text{TiO}_2$ 磁性影响的第一性原理研究

First principle study of influence of transition metal (Cr, Mn, Fe, Co) doping on magnetism of  $\text{TiO}_2$

物理学报. 2020, 69(19): 197101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200644>

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>

# 过渡金属原子 $X$ ( $X = \text{Mn}, \text{Tc}, \text{Re}$ ) 掺杂 二维 $\text{WS}_2$ 第一性原理研究\*

陈蓉 王远帆 王熠欣 梁前 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12月30日收到; 2022年2月4日收到修改稿)

二维材料由于具有独特的电子结构和量子效应、丰富的可调控特性而受到凝聚态物理和材料科学的广泛关注, 其中通过过渡金属掺杂二维  $\text{WS}_2$  形成的半金属铁磁性材料在自旋电子学领域中发挥着重要的作用. 采用基于密度泛函理论的第一性原理赝势平面波方法计算了过渡金属原子  $X$  ( $X = \text{Mn}, \text{Tc}, \text{Re}$ ) 掺杂二维  $\text{WS}_2$  的电子结构、磁性和光学性质. 研究表明: 被过渡金属原子  $X$  掺杂的  $\text{WS}_2$  体系在 S-rich 条件下比在 W-rich 条件下更稳定. 在 Mn 掺杂后, 自旋向上通道中出现杂质能级, 导致  $\text{WS}_2$  体系从自旋向上和自旋向下态密度完全对称的非磁性半导体转变为磁矩  $1.001 \mu_B$  的铁磁性半金属. 在 Tc, Re 掺杂后, 体系均转变为非磁性 N 型半导体. 所有掺杂体系杂质态均发生自旋劈裂现象, 且自旋劈裂程度逐渐减小. 同时发现 Mn, Tc, Re 掺杂后, 表现出优异的光学性质, 它们的介电常数和折射系数与未掺杂  $\text{WS}_2$  的体系相比明显增强, 吸收系数在低能量区域 (0—2.0 eV) 均出现红移现象.

**关键词:** 二维  $\text{WS}_2$ , 磁学性质, 电子结构, 光学性质

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

**DOI:** 10.7498/aps.71.20212439

## 1 引言

自旋电子学作为一种革命性的替代技术是当前国内外研究的热点问题. 自旋电子学具有能耗更低、数据处理速度更快、集成度更高等优点, 它利用新手段同时调控电子自旋自由度和电荷自由度并将其应用到电子器件中, 可构造自旋场效应晶体管、自旋发光二极管和磁存储器件等<sup>[1]</sup>. 当然, 最重要的自旋电子特性体现在半金属铁磁性 (half-metal ferromagnetism, HMF) 材料上<sup>[2]</sup>, 在半金属磁体的能带结构中, 两个自旋子能带分别具有不同的导电特性, 从而产生自旋完全极化的传导电子, 这一特性使其有可能在新一代微电子设备中发

挥重要作用, 并为极化传输理论及自旋电子学的研究开辟崭新的领域<sup>[3,4]</sup>.

近年来随着石墨烯<sup>[5–8]</sup>等二维层状纳米材料研究热潮的兴起, 一种新型类石墨烯二维过渡金属二硫化物 (TMDs) 引起了物理、化学、材料、电子等众多领域研究人员的广泛关注<sup>[9–16]</sup>. 二维  $\text{WS}_2$  是 TMDs 材料的典型代表, 其制备方法也从单一的机械剥落法, 发展至液相剥落、化学剥落、超临界流体剥落、化学气相沉积和外延生长等<sup>[17,18]</sup>. 二维  $\text{WS}_2$  在过去常被用作润滑剂<sup>[19]</sup>, 但随着对其研究的不断深入, 二维  $\text{WS}_2$  已在电子器件领域有了一席之地,  $\text{WS}_2$  的异质结构<sup>[20]</sup>、杂化材料、掺杂材料等功能化复合材料<sup>[21,22]</sup> 被不断地开发出来, 且被证实其性能及功能基本上都要优于单一的二维  $\text{WS}_2$ .

\* 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 (批准号: 2020-520000-83-01-324061)、国家自然科学基金 (批准号: 61264004) 和贵州省高层次创新型人才培养项目 (黔科合人才 (2015)4015) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: qxie@gzu.edu.cn

Zhang 等<sup>[23]</sup> 研究了一种基于 Ni 掺杂  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{WS}_2$  异质结的高性能甲醛传感器, 发现与  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WS}_2$  及其复合材料相比,  $\text{Ni-In}_2\text{O}_3/\text{WS}_2$  传感器的甲醛检测性能显著提高, 还通过密度泛函理论模拟, 探讨了  $\text{Ni-In}_2\text{O}_3/\text{WS}_2$  薄膜传感器对甲醛的敏感机理. Zhou 等<sup>[24]</sup> 通过构造  $\text{WS}_2/\text{CsPbBr}_3$  的范德瓦耳斯异质结构来调控界面应变, 发现在 1.70 V 的超高开路电压下, 器件的效率达到 10.65%, 在持续 120 d 的光照射下稳定性显著提高. Kang 等<sup>[25]</sup> 利用扫描透射电子显微镜通过化学气相沉积将过渡金属 Fe 原子掺入二维  $\text{MoS}_2$  与  $\text{WS}_2$  体系, 并使用氮空位中心磁强计和超导量子干涉仪对体系进行测量, 发现 Fe 掺杂  $\text{WS}_2$  单分子层具有深能级陷阱态, 而 Fe 掺杂  $\text{MoS}_2$  单分子层中具有浅能级陷阱态. Xiao 等<sup>[26]</sup> 采用基于密度泛函理论的第一性原理计算研究了  $\text{MoS}_2$  和  $\text{WS}_2$  纳米带的磁性能, 发现  $\text{MoS}_2$  和  $\text{WS}_2$  层状纳米带的带隙能随着层数的增加而单调递减, 宽度为 0.36 nm 的单层  $\text{MoS}_2$  纳米带为磁性半导体, 而锯齿型  $\text{MoS}_2$  和  $\text{WS}_2$  纳米带都具有磁性和金属性质. Xie 和 Zhang<sup>[27]</sup> 利用第一性原理计算研究了重金属原子  $X$  ( $X = \text{Au}, \text{Hg}, \text{Tl}, \text{Pb}$ ) 掺杂单层  $\text{WS}_2$  体系, 发现 Au 和 Hg 原子掺杂的单层  $\text{WS}_2$  体系变成了半金属铁磁体, 磁矩分别为  $0.697 \mu_B$  和  $1.776 \mu_B$ . Wang 等<sup>[28]</sup> 运用第一性原理计算探究了 Co- $X$  ( $X = \text{B}, \text{C}, \text{N}, \text{O}, \text{F}$ ) 掺杂  $\text{WS}_2$ , 发现 Co-O 共掺  $\text{WS}_2$  体系呈现半金属铁磁特性. 过往的研究表明, 3d 过渡金属元素掺杂二维  $\text{WS}_2$  在其物理性质以及表面催化等领域都有显著的效果和丰富的应用前景<sup>[29,30]</sup>. 由于 3d 过渡金属元素中只有 Cr 元素与 Mn 元素的磁性为反铁磁性, 且 Mn 元素属于与 W 元素邻近的 VII B 族元素, 其中 Mn 元素磁性为反铁磁性, Tc 与 Re 元素磁性为顺磁性, 表明 VII B 族元素有较特殊的磁性质差异. 鉴于过渡金属 VII B 族原子  $X$  ( $X = \text{Mn}, \text{Tc}, \text{Re}$ ) 掺杂二维  $\text{WS}_2$  还尚未有研究, 因此, 本文对二维  $\text{WS}_2$  进行替位式掺杂, 研究 VII B 族过渡金属原子  $X$  ( $X = \text{Mn}, \text{Tc}, \text{Re}$ ) 掺杂  $\text{WS}_2$  体系的磁性、电子结构和光学性质.

## 2 计算方法与理论模型

本文使用 VASP (Vienna *ab initio* simulation package) 程序包<sup>[31]</sup> 基于密度泛函理论的投影缀加

平面波 (PAW) 方法, 并采用广义梯度近似下的 PBE (Perdew-Burke-Emzerhof) 泛函来描述交换关联效应<sup>[32]</sup>. 在晶格弛豫计算过程中, 使作用在每个离子上的力小于  $0.05 \text{ eV}/\text{\AA}$  ( $1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$ ), 并且当连续两个电子步之间的能量差小于  $1 \times 10^{-6} \text{ eV}$  时停止弛豫, 完成晶格优化; 平面波截断能选为 400 eV, 在对布里渊区进行积分运算时, 选择了由 Monkhorst-Pack 方案生成的  $9 \times 9 \times 1$  的  $K$  点网格. 过渡金属原子  $X$  ( $X = \text{Mn}, \text{Tc}, \text{Re}$ ) 掺杂二维  $\text{WS}_2$  体系的俯视图和侧视图如图 1 所示. 计算体系选取  $3 \times 3 \times 1$  共 27 个原子的  $\text{WS}_2$  超胞结构作为研究对象, 用过渡金属  $X$  ( $X = \text{Mn}, \text{Tc}, \text{Re}$ ) 原子替换其中一个 W 原子. 建模时在  $c$  轴方向加上 20  $\text{\AA}$  的真空层, 为了屏蔽结构的周期性重复对相邻结构的影响.

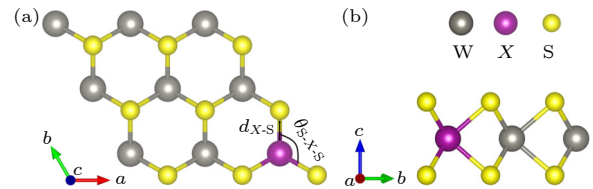


图 1 过渡金属原子  $X$  ( $X = \text{Mn}, \text{Tc}, \text{Re}$ ) 掺杂二维  $\text{WS}_2$  的结构 (灰色球、紫色球和黄色球分别表示 W, X 和 S 原子) (a) 俯视图; (b) 侧视图

Fig. 1. Structure of transition metal atom  $X$  ( $X = \text{Mn}, \text{Tc}, \text{Re}$ ) doped two-dimensional  $\text{WS}_2$  (the gray, purple, and yellow balls denote W, X and S atoms, respectively): (a) Top view; (b) side view.

## 3 结果与讨论

### 3.1 结构与稳定性

$2H$  相  $\text{WS}_2$  由 S-W-S 三原子薄层堆叠而成, 空间群为  $P63/mmc$  并具有 1.3 eV 的间接带隙. 原子之间通过较强的共价键结合在一起, 两个单层之间通过范德瓦耳斯力相互作用. 弱耦合使得  $2H$  相  $\text{WS}_2$  像石墨烯一样易剥离为  $1T$  相单层  $\text{WS}_2$ , 由于反演对称性的破缺, 其空间群转变为  $Pm2_1$ , 且带隙转变为 1.81 eV 的直接带隙<sup>[33]</sup>. 表 1 列出了未掺杂与掺杂二维  $\text{WS}_2$  体系优化后的晶格常数  $a$  ( $a = b$ ), 掺杂原子  $X$  和 S 原子之间的键长  $d_{X-S}$ , W 原子或者掺杂原子  $X$  最近邻的两个 S 原子间的键角  $\theta_{S-X-S}$ , 以及掺杂  $\text{WS}_2$  体系在 S-rich (硫元素为多数元素) 和 W-rich (钨元素为多数元素) 条件下的形成能  $E_{\text{form}}$ , 图 1 中标示出了  $d_{X-S}$  和  $\theta_{S-X-S}$ . 通过

表 1 未掺杂、掺杂二维 WS<sub>2</sub> 的体系优化后的晶格常数  $a$  ( $a = b$ )、键长  $d_{X-S}$ 、键角  $\theta_{S-X-S}$  以及体系在 S-rich 和 W-rich 条件下的形成能  $E_{\text{form}}$ 

 Table 1. Optimized lattice constants  $a$  ( $a = b$ ), bond lengths  $d_{X-S}$ , bond angles  $\theta_{S-X-S}$ , and formation energies  $E_{\text{form}}$  of the system under S-rich and W-rich conditions for the undoped and doped two-dimensional WS<sub>2</sub> systems.

体系类型	$a = b/\text{\AA}$	$d_{X-S}/\text{\AA}$	$\theta_{S-X-S}/(^{\circ})$	$E_{\text{form}}/\text{eV}$	
				S-rich	W-rich
未掺杂	3.182	2.416( $d_{W-S}$ )	82.351( $\theta_{S-W-S}$ )	—	—
Mn掺杂	3.173	2.319	82.445	-0.662	1.810
Tc掺杂	3.187	2.398	82.879	-1.292	1.180
Re掺杂	3.191	2.399	82.916	-0.668	1.804

计算发现未掺杂 WS<sub>2</sub> 体系优化后的晶格常数  $a = b$  (3.182 Å)、键长  $d_{W-S}$  (2.416 Å) 和键角  $\theta_{S-W-S}$  (82.351°) 与 Zhu 和 Zhang<sup>[34]</sup> 所计算的理论结果非常吻合, 证明本文的计算方法具有可靠性. 由于在 VII B 族中, Tc 原子和 Re 原子半径近似且大于 Mn 原子半径, 所以 Tc 和 Re 掺杂体系的晶格常数  $a$  ( $a = b$ )、键长  $d_{X-S}$  和键角  $\theta_{S-X-S}$  均大于 Mn 掺杂体系.

形成能是体现掺杂后二维 WS<sub>2</sub> 体系相对稳定性的标准之一, 定义如下<sup>[35,36]</sup>:

$$E_{\text{form}} = E_{\text{tot}}(\text{W}_8\text{X}_1\text{S}_{18}) - E_{\text{tot}}(\text{W}_9\text{S}_{18}) - \mu_X + \mu_W, \quad (1)$$

其中  $E_{\text{tot}}(\text{W}_9\text{S}_{18})$  和  $E_{\text{tot}}(\text{W}_8\text{X}_1\text{S}_{18})$  分别表示未掺杂和掺杂后 WS<sub>2</sub> 体系总能量;  $\mu_X$  表示掺杂原子 X 的化学势, 且  $\mu_X$  等于掺杂原子块体结构中每个 X 原子的总能量;  $\mu_W$  表示主体原子 W 的化学势, 并且  $\mu_W$  依赖于两种不同的条件 S-rich 和 W-rich. 化学势是一个约束条件, 不能任意取值. 根据材料生长条件, W 元素和 S 元素的化学势是彼此约束的, 所以进行了不同生长条件下 W 原子化学势的讨论, 定义如下<sup>[37]</sup>:

$$\text{S-rich} \begin{cases} \mu_S = \mu_S^0, \\ \mu_W = \mu_W^0 + E_{\text{form}}(\text{WS}_2), \end{cases} \quad (2)$$

$$\text{W-rich} \begin{cases} \mu_S = \mu_S^0 + E_{\text{form}}(\text{WS}_2)/2, \\ \mu_W = \mu_W^0, \end{cases} \quad (3)$$

式中  $\mu_S^0$  和  $\mu_W^0$  分别表示的是每个 S 原子在硫单质和每个 W 原子在体心立方结构中的总能量. 此外,  $E_{\text{form}}(\text{WS}_2)$  是二维 WS<sub>2</sub> 的形成能, 其定义如下<sup>[35,36]</sup>:

$$E_{\text{form}}(\text{WS}_2) = \mu_{\text{WS}_2} - 2\mu_S^0 - \mu_W^0, \quad (4)$$

其中  $\mu_{\text{WS}_2}$  表示 WS<sub>2</sub> 化学势, 且  $\mu_{\text{WS}_2}$  等于  $E_{\text{tot}}(\text{W}_9\text{S}_{18})$  超胞总能量的 1/9.

形成能越低表明体系越稳定. 表 1 列出了掺杂后二维 WS<sub>2</sub> 体系的形成能, 在 S-rich 条件下, 过渡

金属 (TM) 原子 Mn, Tc, Re 掺杂二维 WS<sub>2</sub> 体系的形成能分别为 -0.662 eV, -1.292 eV 和 -0.668 eV, 而在 W-rich 条件下, 各体系形成能分别为 1.810 eV, 1.180 eV 和 1.804 eV. 在这两种条件下, Tc 掺杂二维 WS<sub>2</sub> 体系的形成能都是最低的. 同时可以看出, 这 3 种掺杂体系的形成能在 S-rich 条件下与 W-rich 条件下相比, S-rich 条件下的形成能更低且在此条件下掺杂体系结构更容易形成.

## 3.2 磁性质与电子结构

### 3.2.1 磁性质

表 2 列出了未掺杂 WS<sub>2</sub> 与掺杂 WS<sub>2</sub> 体系的总磁矩  $M_{\text{tot}}$ , TM 原子 X 的局部磁矩  $M_X$ , 与 TM 原子 X 最近邻 S 原子的局部磁矩  $M_S$ , 与 TM 原子 X 最邻近 W 原子的局部磁矩  $M_W$ . 从表 2 可以看出, 未掺杂的 WS<sub>2</sub> 没有磁矩, 因此可说明此体系为非磁性. 由于 Mn 原子具有反铁磁性, 采用自旋极化计算得出的 Mn 掺杂体系总磁矩  $M_{\text{tot}}$  为 1.001  $\mu_B$ , 掺杂体系的总磁矩主要由 TM 原子 Mn 所贡献, 磁矩主要集中在掺杂 Mn 原子上, 且 Mn 原子局部

 表 2 未掺杂与掺杂二维 WS<sub>2</sub> 体系的总磁矩  $M_{\text{tot}}$ 、TM 原子 X 的局部磁矩  $M_X$ 、与 TM 原子 X 最近邻 S 原子的局部磁矩  $M_S$  以及与 TM 原子 X 最邻近 W 原子的局部磁矩  $M_W$ 

 Table 2. Total magnetic moments  $M_{\text{tot}}$ , the local magnetic moments  $M_X$  of TM atom X, the local magnetic moments  $M_S$  of nearest S atom to TM atom X and the local magnetic moments  $M_W$  of nearest W atom to TM atom X for undoped and doped two-dimensional WS<sub>2</sub> systems.

体系类型	$M_{\text{tot}}/\mu_B$	$M_X/\mu_B$	$M_S/\mu_B$	$M_W/\mu_B$
未掺杂	—	—	—	—
Mn掺杂	1.001	1.087	0.006	0.010
Tc掺杂	—	—	—	—
Re掺杂	—	—	—	—



磁矩  $M_X$  为  $1.087 \mu_B$ . 又由于 Tc 与 Re 原子具有顺磁性, 经过计算所得的 Tc 与 Re 掺杂体系没有磁矩, 表明这两个掺杂体系没有磁性, 这也与接下来要讨论的能带结构和态密度所对应.

### 3.2.2 能带结构

为了分析 TM 原子  $X$  ( $X=\text{Mn}, \text{Tc}, \text{Re}$ ) 掺杂二维  $\text{WS}_2$  体系能带结构的变化情况, 本文将  $\text{WS}_2$  超胞结构和掺杂体系的能带结构进行了对比, 能量范围为  $-3.0$ — $2.5$  eV, 如图 2 所示. 表 3 列出了自旋向上通道的带隙  $E_g^\uparrow$  和自旋向下通道的带隙  $E_g^\downarrow$  以及体系的磁特性与导电特性. 图 2(a) 是未掺杂二维  $\text{WS}_2$  体系, 具有  $1.813$  eV 的直接带隙, 自旋向上通道和自旋向下通道完全一致, 表明该体系是典型的非磁性半导体, 这与 Zhu 和 Zhang<sup>[38]</sup> 的计算结果一样. 图 2(b) 是 Mn 掺杂体系, 与未掺杂  $\text{WS}_2$  体系相比带隙中出现杂质能级, 费米能级 ( $E_F$ ) 穿过自旋向上通道中的杂质能级, 但自旋向下通道仍然表现出带隙为  $1.125$  eV 的半导体特性, 两个自

旋子能带分别具有不同的导电特性, 因此它呈现半金属铁磁性. 图 2(c) 是 Tc 掺杂体系, 自旋向上通道和自旋向下通道完全一致, 表明体系没有磁性. Tc 杂质在 W 中电离时, 能够释放电子而产生导电电子并形成正电中心, 说明 Tc 为施主杂质. 杂质电离以后, 导带中的导电电子增多, 增强了半导体的导电能力.  $E_F$  穿过导带底的杂质能级, 整个体系为具有直接带隙  $1.416$  eV 的 N 型半导体. 图 2(d)

表 3 自旋向上通道的带隙  $E_g^\uparrow$ 、自旋向下通道的带隙  $E_g^\downarrow$ 、体系的磁特性以及导电特性

Table 3. Band gaps in the spin-up channel  $E_g^\uparrow$ , spin-down channel  $E_g^\downarrow$ , the magnetic and electronic properties.

体系类型	$E_g^\uparrow$ /eV	$E_g^\downarrow$ /eV	磁特性	导电特性
未掺杂	1.813	1.813	非磁性	半导体
Mn掺杂	0.018	1.125	磁性	半金属
Tc掺杂	1.416	1.416	非磁性	N型半导体
Re掺杂	1.516	1.516	非磁性	N型半导体

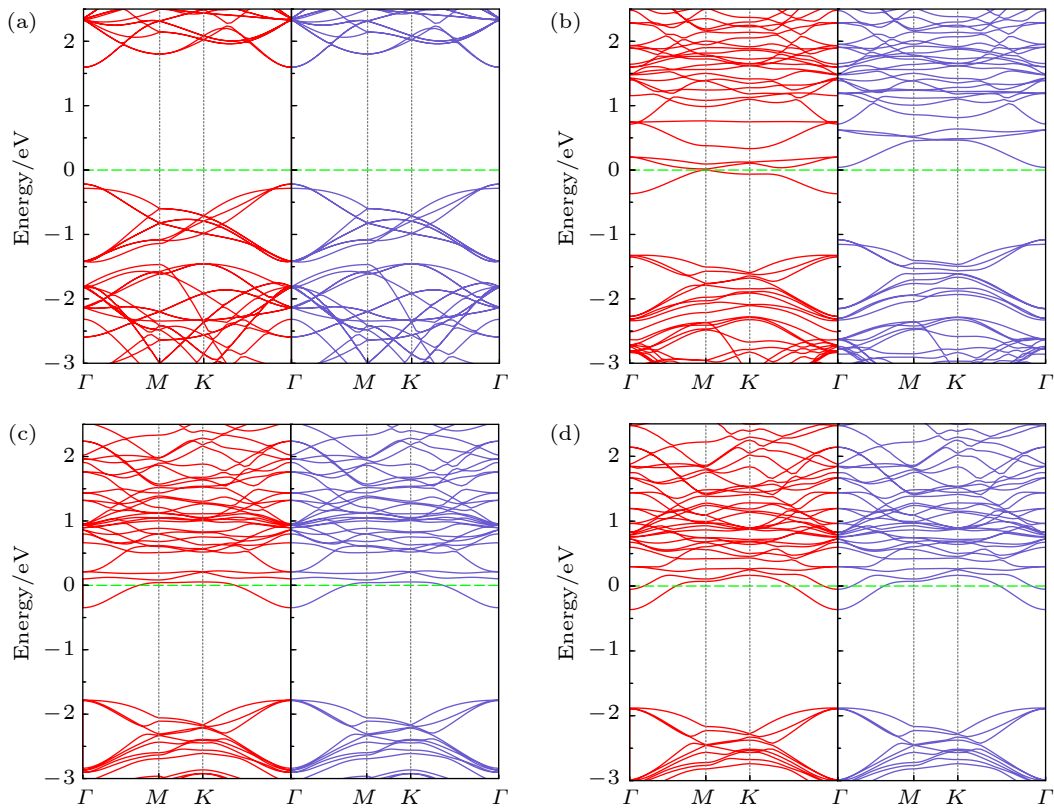


图 2 能带结构 (红色表示上自旋电子能带, 蓝色表示下自旋电子能带, 绿色水平虚线代表  $E_F$  为零值) (a) 二维  $\text{WS}_2$ ; (b) Mn 掺杂; (c) Tc 掺杂; (d) Re 掺杂

Fig. 2. Energy band structures (The red lines indicate spin-up electron energy band, the blue lines indicate spin-down electron energy band, the green horizontal dashed lines represent zero value of Fermi energy level  $E_F$ ): (a) Two-dimensional  $\text{WS}_2$ ; (b) Mn doped; (c) Tc doped; (d) Re doped.

是 Re 掺杂体系, 与 Tc 掺杂体系相同, Re 掺杂体系没有磁性, 且 Re 为施主杂质,  $E_F$  穿过导带底的杂质能级, 整个体系为具有直接带隙 1.516 eV 的 N 型半导体. 此外, TM 原子 Mn, Tc, Re 掺杂  $WS_2$  体系的两个通道的电子能带结构整体移向低能区, 这是由于掺杂原子的质子数逐渐增加, 相应对价电子吸引力也逐渐增强.

### 3.2.3 态密度

图 3 给出了未掺杂二维  $WS_2$  以及 TM 原子  $X$  ( $X = Mn, Tc, Re$ ) 掺杂二维  $WS_2$  体系的总态密度 (total density of states, TDOSs) 和分波态密度 (partial density of states, PDOSs). 能量范围为  $-3.0-2.5$  eV, 与能带结构中所选择的范围一致. 如图 3(a) 所示, 在未掺杂  $WS_2$  体系中, TDOSs 的贡献主要来自 W-5d 轨道电子和 S-3p 轨道电子, 自旋向上和自旋向下的态密度是完全对称的, 因此

呈现出非磁性半导体特征. 图 3(b) 为 Mn 掺杂体系由于电子之间的交换作用, 在费米能级  $E_F$  附近传导电子属于同一种自旋的子能带, 传导电子都具有相同的自旋方向, 自旋向上和自旋向下的态密度发生了自旋劈裂<sup>[39]</sup>, 部分占据的杂质态仅在自旋向上通道中出现, 说明在该费米能级具有完全自旋极化的半金属铁磁特性, 且自旋向上与自旋向下的电子数目不等, 在 Mn-3d 轨道中形成未被抵消的自发磁矩, 因而发生自发磁化. 在靠近导带底的位置出现了明显的杂质能级, 其 TDOSs 主要由 W-5d, S-3p 和 Mn-3d 轨道电子贡献. 图 3(c) 为 Tc 掺杂体系, 自旋向上与向下的态密度相互对称, 其 TDOSs 主要由 W-5d, S-3p 和 Tc-4d 轨道电子贡献, 部分占据与非占据的杂质态分别出现在自旋向上和自旋向下的通道中,  $E_F$  穿过导带底的杂质带, 整体呈现非磁性 N 型半导体特性. 图 3(d) 为 Re 掺杂体系, 自旋向上与向下的态密度相互对称,

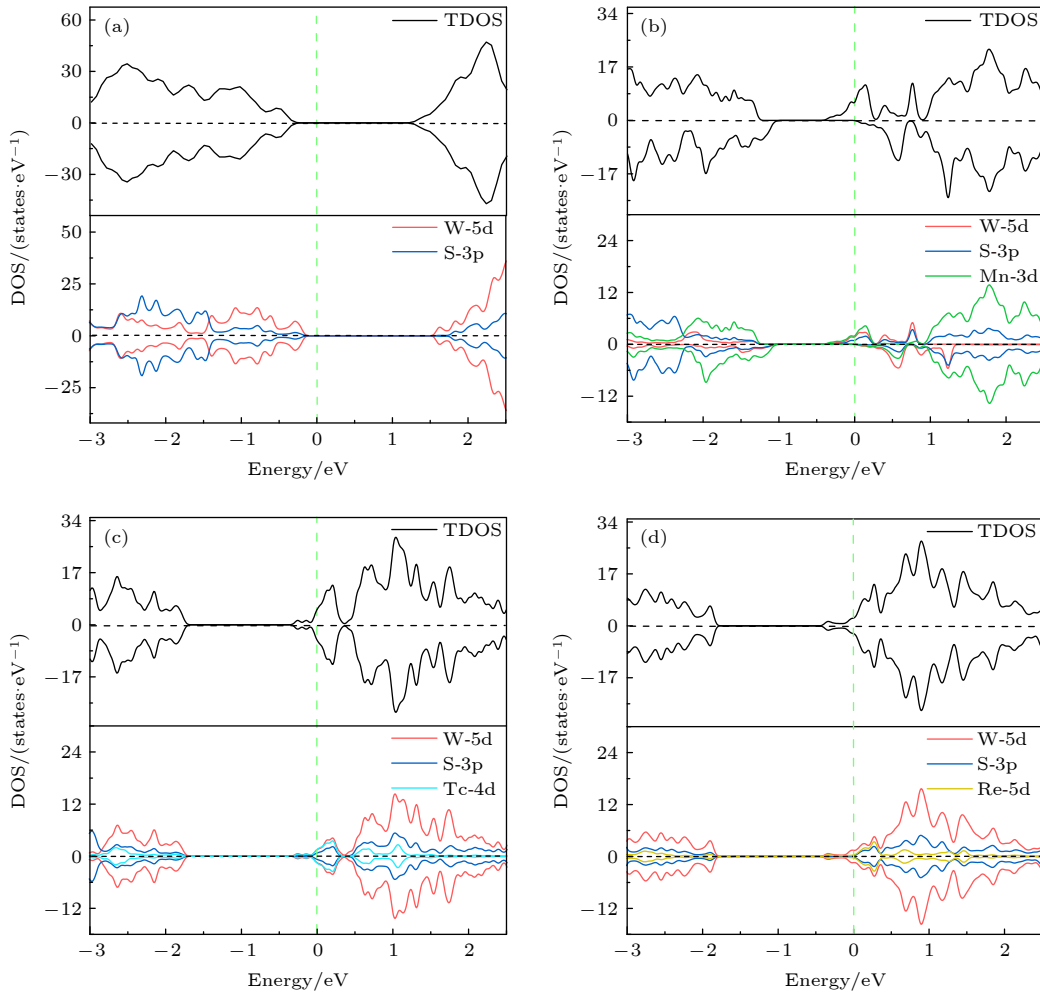


图 3 TDOSs 与 PDOSs (a) 二维  $WS_2$ ; (b) Mn 掺杂; (c) Tc 掺杂; (d) Re 掺杂

Fig. 3. The TDOSs and PDOSs: (a) Two-dimensional  $WS_2$ ; (b) Mn doped; (c) Tc doped; (d) Re doped.

其 TDOSs 主要由 W-5d, S-3p 和 Re-5d 轨道电子贡献,  $E_F$  穿过导带底的杂质带, 整体呈现非磁性 N 型半导体特性.

### 3.3 光学性质

对于未掺杂二维  $WS_2$  体系, 在掺入 VIII B 族过渡金属原子以后, 由于 Mn, Tc, Re 磁性的差异, 导致体系从非磁性半导体特性过渡到非磁性 N 型半导体, 这明显增大了材料的光学响应度. 另外需要注意的是, 本文计算光学性质采用的是基于密度泛函理论中求解 Kohn-Sham 方程和波函数的计算, 忽略了电子-空穴对相互作用, 并且计算得出的介电函数和光学性质包含了二维材料和真空层的综合作用, 计算结果仅作定性的趋势讨论. Yang 和 Gao<sup>[40]</sup> 提出了一种通过恢复二维材料固有介电函数使其不受额外真空层影响的方法, 能够准确预测二维材料的介电函数和光学性质. 经过计算发现  $c$  轴方向掺杂的引入对光学性质的影响并不明显. 因此, 本文研究了未掺杂  $WS_2$  和 Mn, Tc, Re

掺杂  $WS_2$  体系在 0—11 eV 能量范围内垂直于  $c$  轴方向的复介电函数  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$  (其中  $\varepsilon_1(\omega)$  为实部,  $\varepsilon_2(\omega)$  为虚部), 折射系数  $n(\omega)$  以及吸收系数  $\alpha(\omega)$ , 表达式如下<sup>[41]</sup>:

$$n(\omega) = \left( \frac{1}{\sqrt{2} \{ [\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)]^{1/2} + \varepsilon_1(\omega) \}} \right)^{1/2}, \quad (5)$$

$$\alpha(\omega) = \frac{\sqrt{2}\omega}{c} \{ [\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)]^{1/2} - \varepsilon_1(\omega) \}, \quad (6)$$

图 4(a) 表示各体系介电常数实部  $\varepsilon_1(\omega)$ , 实部越大, 对电荷的束缚能力越强, 表明材料的极性越强. 从图 4(a) 可看出, 未掺杂和各掺杂体系的静态介电常数  $\varepsilon_1(0)$  分别为 7.106, 23.330, 9.483 和 6.001. 当  $\varepsilon_1(\omega) > 0$  时, 光子通过材料传播, 当  $\varepsilon_1(\omega) < 0$  时, 电磁波衰减, 当  $\varepsilon_1(\omega) = 0$  时, 产生纵向极化波. 所有体系在 4—8.5 eV 范围内都存在负值, 表明在此处存在能量间隔, 会使得电磁波的传播过程衰弱<sup>[42]</sup>. 图 4(b) 表示各体系介电常数虚部  $\varepsilon_2(\omega)$ , 虚部越大,

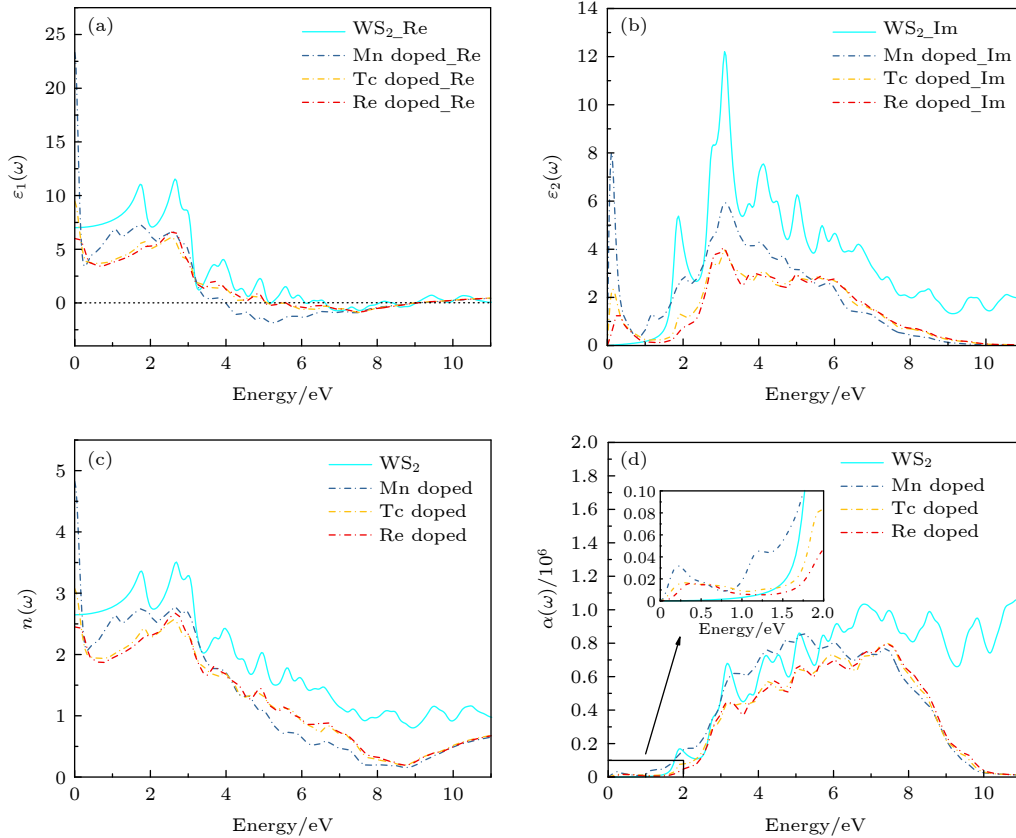


图 4 未掺杂与掺杂二维  $WS_2$  的光学性质 (a) 介电函数实部  $\varepsilon_1(\omega)$ ; (b) 介电函数虚部  $\varepsilon_2(\omega)$ ; (c) 折射系数  $n(\omega)$ ; (d) 吸收系数  $\alpha(\omega)$

Fig. 4. Optical properties of undoped and doped two-dimensional  $WS_2$ : (a) The real part of the dielectric constant  $\varepsilon_1(\omega)$ ; (b) the imaginary part of the dielectric constant  $\varepsilon_2(\omega)$ ; (c) the refractive index  $n(\omega)$ ; (d) absorption coefficient  $\alpha(\omega)$ .

电子吸收光子的可能性越大, 激发态的电子数越多, 跃迁的概率就越大. 从图 4(b) 可以看出, 所有掺杂体系的攀升点相对于未掺杂  $\text{WS}_2$  体系移向低能区, 表明电子更容易跃迁. 此外, 在光子能量约 2.5 eV 处存在一组由带间跃迁形成的尖锐峰. 对于未掺杂  $\text{WS}_2$  体系, 此峰主要由 S 原子 p 价带向 W 原子 d 导带跃迁形成的<sup>[42,43]</sup>. 图 4(c) 显示了与  $\epsilon_1(\omega)$  有类似趋势的折射系数  $n(\omega)$ , 可以看出, 低能区域中 Mn 掺杂体系的峰值高于 Tc, Re 掺杂体系, 而在高能区域逐渐倾向于重合, 这表明 Mn 掺杂体系对长波光具有较强的折射, 而未掺杂  $\text{WS}_2$  体系对长波光具有最强的折射, 并且在短波区域中所有体系的差异逐渐消失. 图 4(d) 表示各体系的吸收系数  $\alpha(\omega)$ , 吸收系数的损耗和增益与  $\epsilon_2(\omega)$  密切相关,  $\text{WS}_2$  掺杂后以很小的能量激发光电子从而产生吸收. 从图 4(d) 可以看出, Mn, Tc, Re 掺杂  $\text{WS}_2$  的体系均发生了红移, 并且 Mn 掺杂体系最为明显, 还可看出在低能区域 Mn 掺杂体系的  $\alpha(\omega)$  最大, 这表明引入掺杂以后对  $\text{WS}_2$  体系的吸收系数有显著的影响.

## 4 结 论

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理投影缀加平面波方法研究 VII B 族过渡金属原子  $X$  ( $X = \text{Mn}, \text{Tc}, \text{Re}$ ) 掺杂二维  $\text{WS}_2$  体系的电子结构、磁性和光学性质. 结果表明: 掺杂体系在 S-rich 条件下比在 W-rich 条件下更稳定, 且 Tc 掺杂的  $\text{WS}_2$  体系在 S-rich 条件下具有最小的形成能 -1.292 eV. Mn 掺杂体系中两个自旋子能带分别具有不同的导电特性, 整体呈现磁矩为  $1.001 \mu_B$  的半金属铁磁性, 其独特的电子结构是设计高效自旋电子器件的理想材料, 具有重要的学术意义和潜在的应用价值. 在 Tc 与 Re 掺杂体系中, 费米能级  $E_F$  同时穿过完全一致的自旋向上和自旋向下通道中导带底的杂质带, 体系为非磁性 N 型半导体, 可用于设计场效应晶体管、发光二极管和光电探测器等光电器件. 在 Mn 掺杂体系中, 自旋向上与自旋向下态密度不对称, 证明体系存在磁性, 而在 Tc 与 Re 掺杂体系中, 自旋向上与自旋向下态密度相互对称, 证明体系没有磁性. 从 Mn 到 Re 掺杂的  $\text{WS}_2$  系统, 由于 Mn, Tc, Re 磁性的差异,  $E_F$  附近杂质态的自旋分裂程度依次减小, 这导致体系从半金属铁磁特

性过渡到非磁性 N 型半导体特性. 掺杂前后  $\text{WS}_2$  体系均有着优良的光学性质, 在低能量区域介电常数和折射系数与未掺杂  $\text{WS}_2$  的体系相比明显增强, 掺杂体系在远红外范围内的吸收系数增强且发生红移, 峰值增大, 在远红外探测器中具有潜在的应用价值.

## 参考文献

- [1] Žutić I, Fabian J, Sarma S D 2004 *Rev. Mod. Phys.* **76** 323
- [2] De Groot R, Mueller F, van Engen P, Buschow K 1983 *Phys. Rev. Lett.* **50** 2024
- [3] He C L, Xu H J, Tang J, Wang X, Wei J W, Shen S P, Chen Q Q, Shao Q M, Yu G Q, Zhang G Y Wang S G 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 127501 (in Chinese) [何聪丽, 许洪军, 汤建, 王潇, 魏晋武, 申世鹏, 陈庆强, 邵启明, 于国强, 张广宇, 王守国 2021 物理学报 **70** 127501]
- [4] Yu Y, Zhang W J, Zhao W Y, Lin X, Jin Z M, Liu W M, Ma G H 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 017201 (in Chinese) [俞洋, 张文杰, 赵婉莹, 林贤, 金钻明, 刘伟民, 马国宏 2019 物理学报 **68** 017201]
- [5] Tiwari S K, Sahoo S, Wang N, Huczko A 2020 *J. Sci.: Adv. Mater. Dev.* **5** 10
- [6] Shen C, Ying J, Liu L, Liu J, Li N, Wang S, Tang J, Zhao Y, Chu Y, Watanabe K 2021 *Chin. Phys. Lett.* **38** 047301
- [7] Du J, Lyu B, Shan W, Chen J, Zhou X, Xie J, Deng A, Hu C, Liang Q, Xie G 2021 *Chin. Phys. Lett.* **38** 056301
- [8] Zhang X, Pan G, Zhang Y, Kang J, Meng Z Y 2021 *Chin. Phys. Lett.* **38** 077305
- [9] Fu Q, Han J, Wang X, Xu P, Yao T, Zhong J, Zhong W, Liu S, Gao T, Zhang Z 2021 *Adv. Mater.* **33** 1907818
- [10] Liu Y, Gao Y, Zhang S, He J, Yu J, Liu Z 2019 *J. Nano Res.* **12** 2695
- [11] Hu Z, Wu Z, Han C, He J, Ni Z, Chen W 2018 *Chem. Soc. Rev.* **47** 3100
- [12] Luan Q, Yang C L, Wang M S, Ma X G 2017 *Chin. J. Phys.* **55** 1930
- [13] Chen Y, Chen Y, Ning J, Chen L, Zhuang W, He L, Zhang R, Xu Y, Wang X 2020 *Chin. Phys. Lett.* **37** 017104
- [14] Zhao Y, Liu B, Yang J, He J, Jiang J 2020 *Chin. Phys. Lett.* **37** 088501
- [15] Zhang M L, Zou X M, Liu X Q 2020 *Chin. Phys. Lett.* **37** 118501
- [16] Zhou S H, Zhou C W, Yang X D, Li Y, Zhong J Q, Mao H Y 2021 *Chin. Phys. Lett.* **38** 057305
- [17] Wang Z, Qiu J J, Wang X, Zhang Z, Chen Y, Huang X, Huang W 2018 *Chem. Soc. Rev.* **47** 6128
- [18] Zhou Q Y, Li X, Liu H, Dai S Y, Wang S F 2021 *Electr. Comp. Mater* **40** 10 (in Chinese) [周倩玉, 李鑫, 刘灏, 戴三瑜, 王世锋 2021 电子元件与材料 **40** 10]
- [19] Rapoport L, Leshchinsky V, Lapsker I, Volovik Y, Nepomnyashchy O, Lvovsky M, Popovitz-Biro R, Feldman Y, Tenne R 2003 *wear* **255** 785
- [20] Farkous M, Bikerouin M, Thuan D V, Benhouria Y, El-Yadri M, Feddi E, Erguig H, Dujardin F, Nguyen C V, Hieu N V 2020 *Physica E* **116** 113799
- [21] Lin W J, Xia T, Dong Z, Liu Q, Lu F P, Wang Y G 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 114207 (in Chinese) [令维军, 夏涛, 董忠, 刘勃, 路飞平, 王勇刚 2017 物理学报 **66** 114207]



- [22] Sun S, Dang J, Xie X, Yu Y, Yang L, Xiao S, Wu S, Peng K, Song F, Wang Y 2020 *Chin. Phys. Lett.* **37** 087801
- [23] Zhang D, Cao Y, Yang Z, Wu J 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 11979
- [24] Zhou Q, Duan J, Yang X, Duan Y, Tang Q 2020 *Angew. Chem.* **132** 22181
- [25] Kang K, Fu S, Shayan K, Anthony Y, Dadras S, Yuzan X, Kazunori F, Terrones M, Zhang W, Strauf S 2020 *Nanotechnol.* **32** 095708
- [26] Xiao S L, Yu W Z, Gao S P 2016 *Surf. Sci.* **653** 107
- [27] Xie L Y, Zhang J M 2017 *Superlattice Microst.* **112** 224
- [28] Wang M M, Zhang J M, Ali A, Wei X M, Huang Y H 2021 *Physica E Low Dimens. Syst. Nanostruct.* **134** 114917
- [29] Urbanová V, Lazar P, Antonatos N, Sofer Z k, Otyepka M, Pumera M 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 20383
- [30] Singh N, Schwingenschlög l U 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 23886
- [31] Hafner J 2008 *J. Comput. Chem* **29** 2044
- [32] Gross E K, Dreizler R M 2013 *Density Functional Theory* (Vol. 337) (Springer Science & Business Media)
- [33] Bishal G 2019 *Comput. Condens. Matter* **18** e00352
- [34] Zhu Y Y, Zhang J M 2018 *Superlattice Microst.* **117** 155
- [35] Gillan M 1989 *J. Phys. Condens. Matter* **1** 689
- [36] Dolui K, Rungger I, Pemmaraju C D, Sanvito S 2013 *Phys. Rev. B* **88** 075420
- [37] Yang Y, Feng Z Y, Zhang J M 2019 *J. Magn. Magn. Mater.* **486** 165255
- [38] Zhu Y Y, Zhang J M 2017 *Superlattice Microst.* **112** 619
- [39] Manchon A, Koo H C, Nitta J, Frolov S, Duine R 2015 *Nat. Mater.* **14** 871
- [40] Yang G, Gao S P 2021 *Nanoscale* **13** 17057
- [41] Qiu B, Zhao X, Hu G, Yue W, Yuan X, Ren J 2020 *Physica E Low Dimens. Syst. Nanostruct.* **116** 113729
- [42] Shu H 2020 *Mater. Sci. Eng. B* **261** 114672
- [43] Cong C, Shang J, Wang Y, Yu T 2018 *Adv. Opt. Mater.* **6** 1700767

# First-principles study of transition metal atoms $X$ ( $X = \text{Mn}, \text{Tc}, \text{Re}$ ) doped two-dimensional $\text{WS}_2$ materials\*

Chen Rong    Wang Yuan-Fan    Wang Yi-Xin    Liang Qian    Xie Quan<sup>†</sup>

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

( Received 30 December 2021; revised manuscript received 4 February 2022 )

## Abstract

Spintronics is a particularly hot topic in recent years, which has aroused much attention. The spin freedom of electrons can be used to construct logic devices and memory devices. Generally, the most important spintronic properties are found in half-metal ferromagnets, which are considered as the ideal materials for building spintronic devices due to their ability to provide fully spin-polarised conduction electrons. Numerous experimental data and theoretical studies have confirmed that the intercalation, doping and adsorption of transition metal atoms can induce magnetic properties in two-dimensional  $\text{WS}_2$  material. Therefore, half-metal ferromagnets formed by doping  $\text{WS}_2$  play an important role in the field of spintronics. In this paper, we investigate the electronic structure, magnetic and optical properties of the  $\text{WS}_2$  doped with transition metal atoms  $X$  ( $X = \text{Mn}, \text{Tc}, \text{Re}$ ) by the first-principles plane wave method based on density functional theory. The results show that the  $\text{WS}_2$  system doped with transition metal atoms  $X$  is more stable under S-rich condition than under W-rich condition. Especially, the  $\text{WS}_2$  system doped with Tc has a minimum value of formation energy of  $-1.292$  eV under S-rich condition. After doping with Mn, impurity levels appear in the spin-up channels, resulting in the  $\text{WS}_2$  system changing from a non-magnetic semiconductor to half-metal ferromagnet with a magnetic moment of  $1.001 \mu_B$ . Moreover, in the Mn-doped system, the densities of states are asymmetric in the spin-up channel and the spin-down channel. After being doped with Tc and Re, the systems are transformed into non-magnetic N-type semiconductors, and the densities of states in spin-up and spin-down channels are symmetric in Tc doping system and Re doping system. Whereafter, the spin orbit splitting of the impurity states near the Fermi level  $E_F$  decreases successively from Mn to Re doped  $\text{WS}_2$  systems. Compared with the undoped two-dimensional  $\text{WS}_2$ , the transition metal atoms  $X$  doped  $\text{WS}_2$  systems show that all doped systems not only have a significant red shift of optical absorption edges but also enhance peak value in infrared and visible light region, implying that the transition metal atoms  $X$  doped  $\text{WS}_2$  systems have great application prospects in infrared and visible light detection. We hope that the present study of two-dimensional  $\text{WS}_2$  will provide useful theoretical guidance for future experiments to explore low-dimensional spintronic materials.

**Keywords:** two-dimensional  $\text{WS}_2$  materials, magnetic properties, electronic structure, optical properties

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

**DOI:** 10.7498/aps.71.20212439

\* Project supported by the Industry and Education Combination Innovation Platform of Intelligent Manufacturing and Graduate Joint Training Base at Guizhou University (Grant No. 2020-520000-83-01-324061), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61264004), and High-level Creative Talent Training Program in Guizhou Province of China (Grant No. [2015]4015).

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