

# Fe 原子吸附的锑烯/WS<sub>2</sub> 异质结的磁电子性质及调控效应\*

何鑫 李鑫焱 李景辉 张振华†

(长沙理工大学, 柔性电子材料基因工程湖南省重点实验室, 长沙 410114)

(2022 年 5 月 13 日收到; 2022 年 7 月 5 日收到修改稿)

为研究非磁性二维范德瓦耳斯异质结吸附磁性原子的诱发磁性机理及磁电子特性, 构建了锑烯 (Sb)/WS<sub>2</sub> 异质结, 并考虑 Fe 原子的多种吸附. 计算的吸附能表明: T<sub>W</sub>, T<sub>S\_m</sub> 及 V<sub>Sb</sub> 吸附方式是 Fe 原子分别吸附于异质结下方、层间以及上方的最可能吸附位置, 产生的磁性与 Fe 原子被吸附后其电子构型 (VEC) 扩展以及电荷转移使得电子自旋重排有关. T<sub>W</sub>, T<sub>S\_m</sub> 吸附使无磁半导体性的异质结成为半-半导体 (HSC), 而 V<sub>Sb</sub> 吸附对应双极化磁性半导体 (BMS). 特别是, 计算的磁化能表明: 层间 T<sub>S\_m</sub> 吸附使异质结具有最高的磁稳定性, 足以抵抗常温热起伏对磁性的影响. 量子调控能使异质结产生丰富的磁性, 特别是磁相的灵活改变, 如施加外加电场可使异质结实现 HSC, HM(半金属) 及 BMS 等磁相转换, 而垂直应变则可使异质结发生 HSC, HM 及 MM(磁金属) 等磁相的转换. 这一研究表明利用异质结能增加过渡金属原子的吸附区域 (下方、层间以及上方), 从而产生丰富的磁性, 特别是层间吸附过渡金属, 其磁性的温度稳定性能显著提高.

**关键词:** 二维范德瓦耳斯异质结, 磁电子特性, 磁稳定性, 量子调控, 磁相转换

**PACS:** 85.75.-d, 71.15.-m, 72.25.-b, 73.63.-b

**DOI:** 10.7498/aps.71.20220949

## 1 引言

范德瓦耳斯异质结<sup>[1-5]</sup>, 即通过范德瓦耳斯相互作用将两种或多种不同的二维层状材料堆叠在一起而得到的新的层状材料, 因具有两种单层材料单独存在时不具备的优异物理性质, 而引起研究者的广泛研究兴趣. 按照两单层能带对齐方式不同, 异质结可分为三类<sup>[6]</sup>: I-型、II-型及III-型. 其中 I-型异质结的导带底 (CBM) 和价带顶 (VBM) 均来自于同种单层材料, 因此能使电子和空穴高效复合, 该类异质结可广泛应用于光电纳米器件, 例如: WSe<sub>2</sub>, 石墨烯与 hBN 三者构成的 I-型异质结能通过纳米腔使其电致发光强度提高 4 倍, 电致发光

速度可达 1 MHz, 这对于制备发光二极管具有明显地潜在优势<sup>[7,8]</sup>. II-型异质结的 CBM 与 VBM 分别由两种不同单层材料所贡献, 由于能带偏移, 导致两材料的 CBM 与 VBM 分别错开, 这有利于在场效应晶体管、光催化和能量转化、压电效应等方面的应用, 如锑烯/WS<sub>2</sub> 异质结<sup>[9]</sup> 具有较高的开关比和 BP/MoS<sub>2</sub> p-n 异质结<sup>[10]</sup> 具有较强的整流效应, 使得他们在逻辑电路中具有重要应用. H-TiO<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub>(WS<sub>2</sub>) 异质结<sup>[11]</sup> 具有较高的光吸收强度, 可用于光催化分解水和太阳能转换器件<sup>[12]</sup>. III-型异质结由于一种材料的 CBM 与 VBM 与另一种材料的 CBM 与 VBM 完全错开, 故在隧穿场效应晶体管和光波探测器方面具有重要的应用前景, 例如: WTe<sub>2</sub>/HfS<sub>2</sub><sup>[13]</sup>, BP/ SnSe<sub>2</sub><sup>[14]</sup> 及 BP/ReS<sub>2</sub><sup>[15]</sup>

\* 国家自然科学基金 (批准号: 61771076)、湖南省自然科学基金 (批准号: 2020JJ4625) 和湖南省教育厅科研项目 (批准号: 19A029) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhzhang@csust.edu.cn

异质结, 外加正向电场作用能使其隧穿窗口变大, 有望研发高性能隧穿二极管. 负电场可以实现磷烯/SnS<sub>2</sub> (SnSe<sub>2</sub>) 异质结<sup>[16]</sup>能带对齐方式之间的转化, 有利于实现多功能纳米电子及光电子器件.

然而, 目前研究的异质结大都为无磁结构, 限制它们在自旋电子器件方面的应用, 因此, 在异质结的基础上如何诱导磁性, 最近也有一些研究, 例如: 过渡金属原子 (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) 吸附于 MoS<sub>2</sub>/h-BN 异质结, 能诱导磁金属 (Cr)、半-半导体 (V, Mn, Fe) 及半金属 (Co) 性质<sup>[17]</sup>. 而 Sc, Ti, V, Cr, Mn 吸附于 Blue P/MoS<sub>2</sub> 异质结导致无磁半导体转变成磁金属<sup>[18]</sup>. 研究表明, 缺陷也能诱发磁性, 如: 缺陷能使双层磷烯出现磁性<sup>[19]</sup>. 过渡金属掺杂也构成诱发异质结磁性的重要方法, 如: Mn 掺杂 MoS<sub>2</sub>/SiC 异质结能导致层间出现反铁磁 (AFM) 耦合, 计算的磁各向异性能表明其磁性与  $a$  轴方向平行, 在拉应变下始终保持 AFM 耦合, 而在外加压力下能使 AFM 耦合变为铁磁 (FM) 耦合<sup>[20]</sup>. 虽然 Sc, Ti, V, Cr 和 Mn 掺杂 InSe/磷烯异质结导致体系是 AFM 基态, 但是 Fe 掺杂为 FM 耦合, Co 掺杂为弱的顺磁耦合<sup>[21]</sup>. 总之, 对二维异质结诱发磁性已构成二维材料研究的重要课题.

构建 Sb/WS<sub>2</sub> 异质结, 细节研究了 Fe 原子吸附于 Sb/WS<sub>2</sub> 异质结诱发磁性的机理及磁电子特性. 计算表明: 如此吸附能产生半-半导体 (HSC) 及双极化磁性半导体 (BMS). 特别是, 层间 T<sub>S\_m</sub> 吸附使异质结具有最高的磁稳定性, 足以抵抗常温热起伏的影响. 量子调控能使异质结产生丰富的磁性, 特别是磁相的灵活改变, 如施加外加电场可使异质结实现 HSC, HM(半金属) 及 BMS 等磁相转换, 垂直应变则可使异质结发生 HSC, HM 及 MM (磁金属) 等磁相的转换. 这些发现对于异质结诱发磁性的研究基础及实际应用都有一定的意义.

## 2 计算方法

模型的几何优化、结构稳定性的评估和磁电子学特性的计算采用基于密度泛函理论 (DFT) 的第一性原理方法. 所有这些计算都是在 Atomistix ToolKit (ATK) 软件包中实现, 该软件已被广泛应用于低维材料电子及磁电子性质的研究<sup>[9,22–30]</sup>. 为了求解 Kohn-Sham 方程, 交换关联势采用广义梯度近似 (GGA) 中的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)

近似计算无磁结构, 而对有磁结构, 交换关联势采用自旋依赖性的广义梯度近似 (SGGA). 用 Troullier-Martin 模守恒赝势代表原子核, 并用原子轨道的线性组合展开价电子波函数, 基函数组选为 DZP (Double  $\zeta$ +Polarization), 截断能设置为 400 eV. 对于模型优化和磁电子性质的计算, 其布里渊区的  $k$  点采样分别采用  $7 \times 7 \times 1$  和  $9 \times 9 \times 1$ . 在垂直二维平面的  $z$  轴方向上设置一个大于 20 Å 的真空层以消除模型与“像”之间的相互作用. 并采用 Grimme DFT-D2 函数来修正层间的范德瓦耳斯相互作用<sup>[31]</sup>. 其几何优化的收敛标准为作用在每个原子上的残余应力小于  $10^{-2}$  eV/Å, 能量收敛标准为  $10^{-5}$  eV. 另外, 之前的研究发现在不考虑自旋-轨道耦合 (SOC) 作用的情况下也能对 Sb/WS<sub>2</sub><sup>[9]</sup> 异质结的电子光学性质进行很好的描述, 因此在本文中为了节约计算成本, 不考虑 SOC 作用. 所有的计算都在几何结构优化之后进行, 为了简单起见, 系统的费米能级设置为零.

## 3 计算结果与分析

### 3.1 Sb/WS<sub>2</sub> 异质结的几何结构与电子性质

首先, 分别构建并优化两个单层的单胞, 在此基础上组合成 Sb/WS<sub>2</sub> 异质结, 为了减少两个单层之间的失配率, 采取  $3 \times 3 \times 1$  的锑烯矩形胞 ( $a = 12.319$  Å,  $b = 21.336$  Å, 包含 36 个原子) 和  $4 \times 4 \times 1$  的 WS<sub>2</sub> 矩形超胞 ( $a = 12.613$  Å,  $b = 21.846$  Å, 包含 96 个原子) 来构建 Sb/WS<sub>2</sub> 异质结单胞, 计算得到在  $a$  和  $b$  方向的晶格适配率分别低至 2.361% 与 2.362%. 考虑了 4 种堆垛方式, 如图 1(a)–(d) 所示, A<sub>1</sub>: 考虑最右上边的 Sb 原子与 W 原子对齐; A<sub>2</sub>: 考虑最右上边的 Sb 原子位于 W-S 原子之间向左下 1/4 处; A<sub>3</sub>: 考虑最右上边的 Sb 原子位于 W-S 原子之间向左下 1/2 处; A<sub>4</sub> 考虑: 考虑最右上边的 Sb 原子与 S 原子对齐. 总之, 把 WS<sub>2</sub> 当作是固定不动的衬底, 可以通过沿水平方向滑动 Sb 层实现各种堆垛模型之间的相互转换. 构成异质结并优化之后, 4 种堆垛模型都很好地保留了各自单层时结构的完整性, 无任何显著形变发生. 理论上可以通过计算结合能<sup>[32]</sup>、内聚能<sup>[33]</sup> 等来评估异质结的能量稳定性, 这里我们利用面结合能加以说明, 其定义为<sup>[32,34]</sup>

$$E_b = (E_{\text{Sb/WS}_2} - E_{\text{Sb}} - E_{\text{WS}_2})/A, \quad (1)$$

其中,  $E_{\text{Sb/WS}_2}$ ,  $E_{\text{Sb}}$ ,  $E_{\text{WS}_2}$  分别代表异质结、Sb 单层以及  $\text{WS}_2$  单层的总能量,  $A$  表示异质结的面积, 计算结果如图 1(e) 所示. 显然, 它们介于  $-16.7 \text{ meV}/\text{\AA}^2$  至  $-17 \text{ meV}/\text{\AA}^2$  之间. 由于优化前后锑烯和  $\text{WS}_2$  的晶格基本没有变化, 则 (1) 式可以表示异质结形成的难易程度, 即负值越大, 异质结越容易实现 [35]. 而负的  $E_b$ , 对应一个能量稳定的结构, 所以这 4 种异质结在能量上都是稳定的. 其中,  $A_2$  是结合能是最低的情况, 对应最稳定的堆垛方式, 是实验上最可能实现的异质结. 所以, 下文中我们只对  $A_2$  堆垛方式的异质结进行研究. 在图 1(e) 中, 也可看出不同堆垛的层间距  $d$  有一定的差别, 对于这 4 种异质结, 层间距分布在  $3.413$ — $3.512 \text{ \AA}$  范围内.

图 2 所示为异质结相关单层及  $\text{Sb/WS}_2$  异质结 ( $A_2$ ) 的电子结构. PBE 计算 (见图 2(a)—(c)) 表明: Sb 单层为间接带隙半导体, 其带隙为  $1.219 \text{ eV}$ , CBM 位于  $\Gamma$  点, VBM 位于  $Z$  点, 虽然在数值上多体微扰  $GW$  方法比 GGA 方法得到的带隙值更准确一些, 但计算成本也比 GGA 方法高出很多, 并且 GGA 方法得到的能带结构总体上与  $GW$  方法得到的是一致的, 且结果都为间接带隙半导体, 因此, 采用 GGA 方法来对锑烯的电子性质进行研究也是可行的 [9,36,37]. 而  $\text{WS}_2$  单层则为直接带隙半导体, 其带隙值为  $1.949 \text{ eV}$ , CBM 和 VBM 都位于

$\Gamma$ - $X$  之间. 形成异质结之后, 虽然得到的是一个与 Sb 单层一样的间接带隙半导体, 但是其 CBM 位于  $X$ - $Z$ , VBM 位于  $Z$  点, 且带隙相对于两单层减少, 变为  $1.043 \text{ eV}$ . 这是由于锑烯与  $\text{WS}_2$  构成的异质结为 II-型能带对齐, 即两个单层的 CBM 与 VBM 互相错式, 且异质结的 CBM 来自  $\text{WS}_2$ , 而 VBM 来自锑烯, 因此带隙变小. 这些结果与之前的研究结果相一致 [9,11,37]. 小带隙半导体有利于电子从价带跃迁导带, 从而提高对光的吸收. 另外, 之前的研究已经证明 PBE 计算会低估带隙值 [9,31], 所以作为比较, 利用 HSE06 也计算了 Sb 单层、 $\text{WS}_2$  单层以及  $\text{Sb/WS}_2$  异质结的能带结构 (见图 2(d)—(f)), 发现 PBE 计算相对 HSE06 计算, 的确低估带隙的大小, 但整个带结构非常相似, 特别是费米能级附近的能带结构与带隙类型 (直接或间接) 几乎完全一样. 众所周知, HSE06 计算的机时成本较大. 所以为了在计算精度与计算效率之间取得平衡, 在接下来的研究中, 仅采用 PBE 计算预测异质结的电子及磁性质.

### 3.2 Fe 原子吸附的 $\text{Sb/WS}_2$ 异质结的几何结构与磁电子性质

如图 3 所示, 考虑在异质结上吸附 Fe 原子来诱发磁性, 且一个异质结单胞吸附一个 Fe 原子. 为了系统研究吸附情况, 将吸附模型大致分为三类, 第一类如图 3(a) 所示, Fe 原子仅吸附于  $\text{WS}_2$

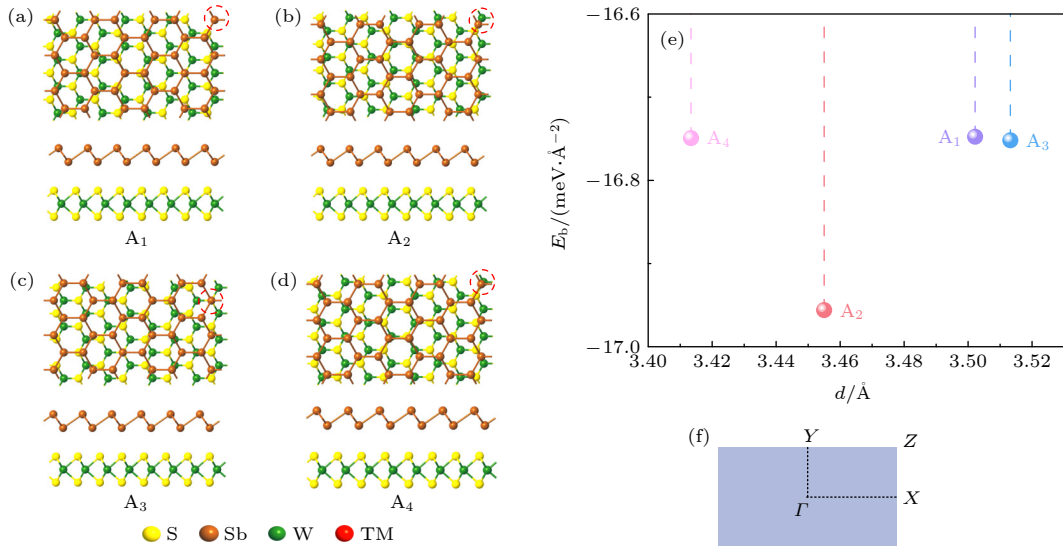


图 1 (a)—(d) 优化之后  $\text{Sb/WS}_2$  异质结的四种堆垛方式的主视图和侧视图; (e) 优化后不同异质结的层间距与结合能; (f) 异质结单胞对应的布里渊区

Fig. 1. (a)—(d) Top and side views of the four stacking patterns of optimized  $\text{Sb/WS}_2$  heterostructures; (e) the binding energy and interlayer distance of the optimized heterostructures; (f) Brillouin zone corresponding to heterostructure unit-cell.



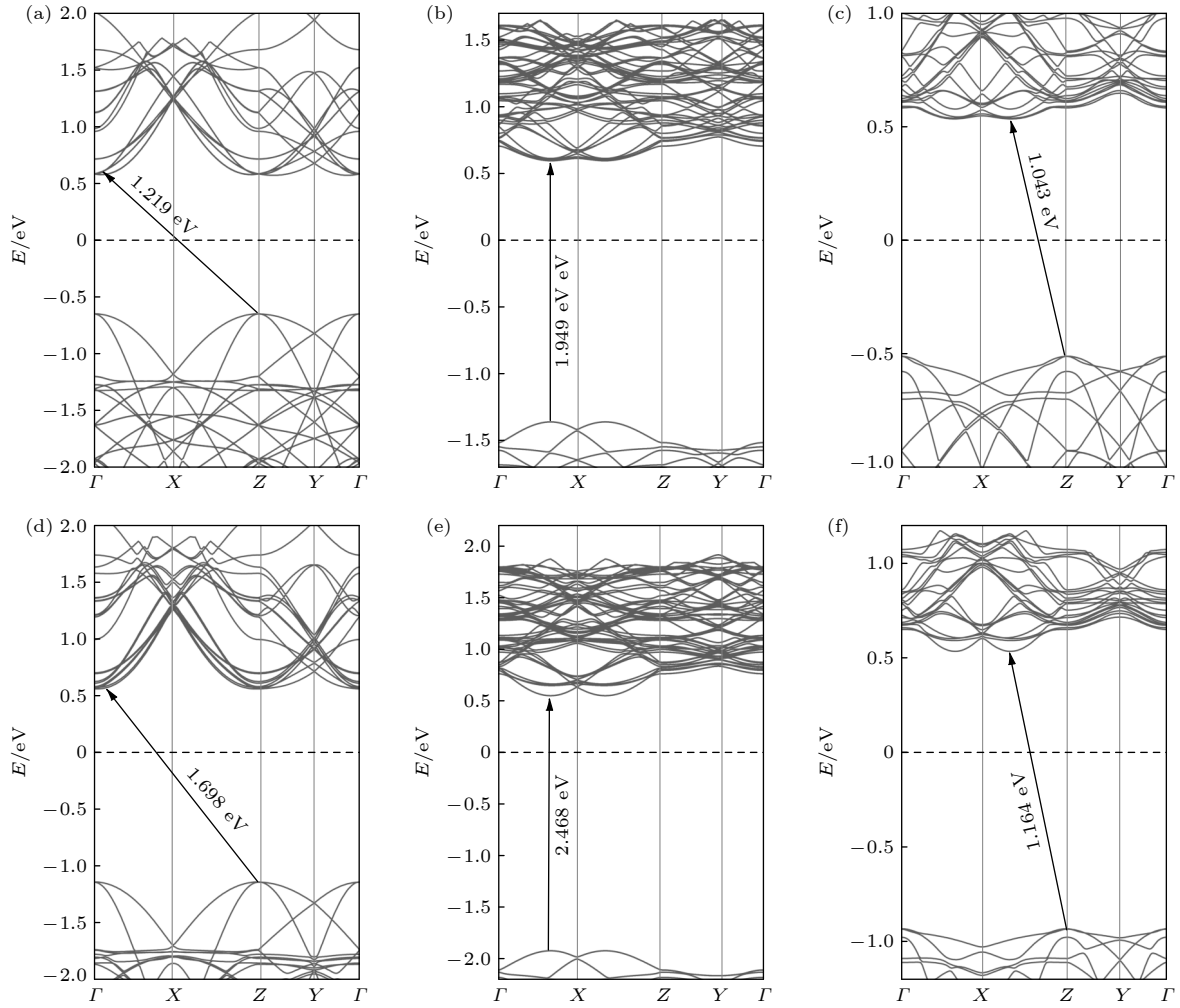


图2 PBE计算的(a) Sb单层、(b)  $\text{WS}_2$ 单层和(c) Sb/ $\text{WS}_2$ 异质结的能带结构; HSE06计算的(d) Sb单层、(e)  $\text{WS}_2$ 单层和(f) Sb/ $\text{WS}_2$ 异质结的能带结构

Fig. 2. Band structures by PBE calculation: (a) Sb monolayer; (b)  $\text{WS}_2$  monolayer; (c) Sb/ $\text{WS}_2$  heterostructure. The band structures by HSE06 calculation: (d) Sb monolayer; (e)  $\text{WS}_2$  monolayer; (f) Sb/ $\text{WS}_2$  heterostructure.

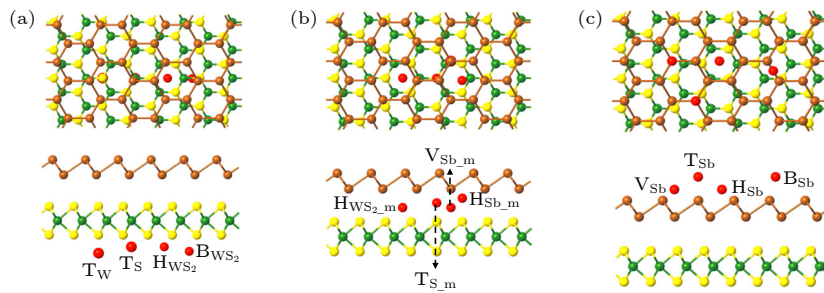


图3 过渡金属原子Fe吸附于Sb/ $\text{WS}_2$ 异质结的四个高对称位置 (a) 底层 $\text{WS}_2$ 下方; (b) 两单层层间; (c) 上层Sb上方

Fig. 3. Four highly symmetrical adsorbed sites of Fe atom for Sb/ $\text{WS}_2$  heterostructure: (a) Bellow the bottom  $\text{WS}_2$  monolayer; (b) between two monolayers; (c) above the top Sb monolayer.

单层, 其中  $T_W$ : Fe 原子吸附于 W 原子正下方;  $T_S$ : Fe 原子吸附于 S 原子正下方,  $H_{\text{WS}_2}$ : Fe 原子吸附于  $\text{WS}_2$  中 W-S 的六连环正下方;  $B_{\text{WS}_2}$ : Fe 原子吸附于 W—S 键中点正下方. 第二类如图 3(b) 所示, Fe 原子吸附于异质结的层间, 其中  $H_{\text{WS}_2_m}$ : Fe 原

子吸附于  $\text{WS}_2$  中 W-S 的六连环正上方,  $T_{S_m}$ : Fe 原子吸附于 S 原子正上方,  $V_{\text{Sb}_m}$ : Fe 原子吸附于 Sb 层底层 Sb 原子的正下方,  $H_{\text{Sb}_m}$ : Fe 原子吸附于 Sb 六连环的正下方. 第三类如图 3(c) 所示, Fe 原子仅吸附于 Sb 单层上方, 其中  $V_{\text{Sb}}$ : Fe 原子

吸附于 Sb 层的底层 Sb 原子的正上方;  $T_{Sb}$ : Fe 原子吸附于 Sb 层的顶层 Sb 原子的正上方;  $H_{Sb}$ : Fe 原子吸附于 Sb 层中 Sb-Sb 的六连环正上方;  $B_{Sb}$ : Fe 原子吸附于 Sb—Sb 键中点的正上方.

对于三类吸附模型的不同吸附位置分别计算吸附能, 其定义为

$$E_a = E_{total} - E_{Sb/WS_2} - E_{Fe}, \quad (2)$$

其中  $E_{total}$ ,  $E_{Sb/WS_2}$ ,  $E_{Fe}$  分别代表吸附之后系统的总能量, 吸附之前 Sb/WS<sub>2</sub> 异质结的总能量, 自由状态下 Fe 原子的能量, 根据定义可知, 负的  $E_a$  对应一个放热反应, 正的  $E_a$  对应一个吸热反应, 计算结果发现所有的吸附模型都为放热反应, 即 Fe 原子吸附有利于提高结构的稳定性. 三类吸附中, 吸附能最低的模型是  $T_W$ ,  $T_{S\_m}$  及  $V_{Sb}$ , 其吸附能分别为  $-7.087$  eV( $T_W$ ),  $-7.754$  eV( $T_{S\_m}$ ), 及  $-7.668$  eV( $V_{Sb}$ ), 分别对应三类吸附中的最稳结构. 所以下面仅对这三种最稳吸附结构的磁电子特性进行研究.

利用自旋极化的交换关联函数分别计算三种最稳吸附体系的铁磁态 (FM) 和反铁磁态 (AFM) 能量, 以发现体系的磁耦合特性及磁基态. 首先将单个的 Fe 吸附异质结之后的体系扩胞两倍, 再将该超胞中所有 Fe 原子的自旋方向设置为同一方向, 这即为 FM 态, 而将体系中两两相邻 Fe 原子的自旋方向设为相反方向, 这即为 AFM 态. 通过计算发现, FM 态与 AFM 态的能量基本一致, 这是由于我们采用的是一个极低的吸附浓度 (0.76%), 即两个相邻 Fe 原子之间的吸附距离较远, 导致他们之间的磁耦合很弱, 其反铁磁耦合可以忽略不计<sup>[32]</sup>. 换言之, 在如此理论模型下, 我们的研究可以看作是异质结与磁矩指向同一方向的完全分离的磁性 Fe 原子的作用.

为了发现磁性分布, 计算了体系在 FM 态下的自旋极化密度, 其定义如下:  $\nabla\rho = \rho_\alpha - \rho_\beta$ , 其中  $\rho_\alpha$

和  $\rho_\beta$  分别代表  $\alpha$ -自旋 (品红色) 和  $\beta$ -自旋 (黑色) 的电荷密度, 计算结果如图 4 所示. 不难看出, 对于异质结下方的  $T_W$  吸附 (图 4(a)), 磁性主要分布在 Fe 原子, 与之共价结合的 W 原子与 S 原子也有少量贡献, 而 Sb 原子基本无磁性. 对于异质结层间的  $T_{S\_m}$  吸附 (图 4(b)), 磁性也主要分布在 Fe 原子上, 与之共价结合的 Sb 和 S 原子、以及与该 S 原子共价结合的两个 W 原子也有少量磁性分布. 而对于异质结上方的  $V_{Sb}$  吸附 (图 4(c)), 与前 2 种情况基本类似, 即磁性主要分布在 Fe 原子上. 与之共价结合的 3 个 Sb 原子也有少量磁性, WS<sub>2</sub> 基本没有磁性. 总的来说, 吸附之后系统的磁性主要是由 Fe 原子所贡献, 与之共价结合的原子也会诱发少量磁性, 这说明磁性原子在二维异质结中诱发的磁性具有高度局域化特性.

为了探究磁性根源及磁机理, 计算吸附的 Fe 原子和体系的总磁矩, 其结果如表 1 所列. 显然, 对于  $T_W$ ,  $T_{S\_m}$  及  $V_{Sb}$  三种吸附方式, Fe 原子磁矩分别为  $2.002 \mu_B$ ,  $2.002 \mu_B$  及  $2.004 \mu_B$ , 体系的总磁矩分别为  $2.313 \mu_B$ ,  $2.290 \mu_B$ ,  $2.023 \mu_B$ , 这说明 Fe 原子是系统磁矩的主要贡献者, 与上文看到的磁分布 (图 4) 完全一致. 然而, 相对孤立状态的 Fe 原子磁矩 ( $4 \mu_B$ ), Fe 原子被吸附之后其磁矩都减少了  $2 \mu_B$  左右. 如何理解这种现象? 这是由于 Fe 原子被吸附后其电子构型 (VEC) 扩展以及电荷转移发生使得电子自旋重排所致<sup>[32–34]</sup>. Fe 原子电子构型 (VEC) 发生扩展是因为 Fe 原子受到异质结作用所致, 包括 Fe 原子与异质结的轨道杂化及耦合效应. 计算的吸附前后 Fe 原子的 VEC 以及利用 Bader 电荷分析计算的电荷转移  $\Delta Q$  如表 1 所列. 孤立 Fe 原子的电子态为  $3d^6 4s^2$ , 而吸附之后, 对于  $T_W$ ,  $T_{S\_m}$  及  $V_{Sb}$  三种吸附方式,  $3d$  轨道都得到了电子,  $4s$  轨道失去电子, 孤立状态本来无电子占据的  $4p$  轨道吸附后却出现了电子占据, 这说明吸附后 Fe 原子的  $4s$  电子转移到了  $3d$  轨道

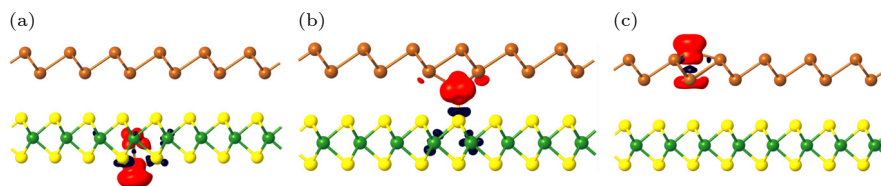


图 4 FM 态自旋极化密度分布, 对应的吸附方式分别为 (a)  $T_W$ , (b)  $T_{S\_m}$ , (c)  $V_{Sb}$ . 等值面取为  $0.002 \text{ e}/\text{\AA}^3$

Fig. 4. Spin-polarized density (magnetic distribution) in the FM state, and corresponding adsorbed manners are: (a)  $T_W$ ; (b)  $T_{S\_m}$ ; (c)  $V_{Sb}$ . The isosurface is set as  $0.002 \text{ e}/\text{\AA}^3$ .

表 1 磁矩、TM 原子电子构型、电荷转移和磁化能.  $\mu_0$  为孤立 Fe 原子的磁矩,  $\mu$  为 Fe 原子吸附后磁矩, 括号中  $M$  为超元胞磁矩. VEC 为孤立 Fe 原子价电子构型 (valence electron configuration), VEC\* 为 Fe 原子吸附后价电子构型.  $\Delta Q$  为吸附之后 Fe 原子所转移的电荷, “-”代表 Fe 原子失去电荷.  $E_M$  为磁化能

Table 1. Magnetic moment, electron configuration of TM atom, charge transfer and magnetization energy.  $\mu_0$  is the magnetic moment of isolated Fe atoms,  $\mu$  is the magnetic moment after adsorption of Fe atoms,  $M$  in parentheses is the magnetic moment of the supercell. VEC is the valence electron configuration of isolated Fe atoms, and VEC\* is the valence electron configuration of Fe atoms after adsorption.  $\Delta Q$  is the charge transferred by Fe atom after adsorption, where “-” means that the Fe atom loses its charge.  $E_M$  is the magnetization energy.

Adsorbed site	$\mu_0/\mu_B$	$\mu/\mu_B$ ( $M/\mu_B$ )	VEC	VEC*	$\Delta Q/ e $	$E_M/\text{meV}$
$T_W$	4	2.002 (2.023)	3d/4s 6/2	3d/4s/4p 6.923/0.354/0.304	-0.423	75.3
$T_{S\_m}$	4	2.002 (2.290)	3d/4s 6/2	3d/4s/4p 7.011/0.568/0.304	-0.119	146.46
$V_{Sb}$	4	2.004 (2.313)	3d/4s 6/2	3d/4s/4p 7.030/0.577/0.330	-0.065	10.02

及 4p 轨道, 还有部分电荷转移至 Sb/WS<sub>2</sub> 异质结的其他原子上, 分别为 0.423|e|, 0.119|e|, 0.065|e|. 为什么不同吸附方式 ( $T_W$ ,  $T_{S\_m}$  及  $V_{Sb}$ ) 中电荷转移不同呢? 这是由于 Fe 原子与成键原子 (Sb, W, S) 的电负性存在差异所致. 对于  $V_{Sb}$  吸附, 由于 Fe 原子仅与 Sb 层发生直接相互作用, 且 Fe 原子的电负性 (1.83) 小于 Sb 原子的电负性 (2.05), 所以导致电荷从 Fe 原子转移到 Sb 层, 而 Fe 原子与底层的 WS<sub>2</sub> 层相距较远, 二者之间不发生电荷转移. 而对于  $T_W$  吸附方式, 与  $V_{Sb}$  相似, 只是 Fe 原子仅与 WS<sub>2</sub> 层发生直接相互作用, W 原子 (2.36) 与 S 原子 (2.58) 的电负性都比 Fe 原子的电负性大得多, 因此, W 原子、S 原子都从 Fe 原子得到电子, 特别是, 相对于 Fe 原子与 Sb 原子的电负性差值而言, Fe 原子与 W, S 原子的电负性差值更大, 导致  $T_W$  吸附位置时的电荷转移是最多. 而对于  $T_{S\_m}$  吸附, Fe 原子位于两单层层间, Fe 与 S, W, Sb 原子之间存在电负性差异, 这导致 Fe 原子的电荷不仅会转移到 Sb 层上, 也会转移到 WS<sub>2</sub> 层. 假定 Fe 原子首先转移电荷到 Sb 层后, Fe 离子与 S, W 原子间的电负性差值会相应减小, 导致转移到 WS<sub>2</sub> 层的电荷减少, 即 Fe 原子失去电子后, 使得原子核对电子的束缚作用增强, 导致 Fe 离子失去电子 (转移到 WS<sub>2</sub> 层) 难度增大, 反之亦然, 或者说 Fe 原子转移出去的电子取决于 Sb, S 及 W 原子的平均电负性. 因此  $T_{S\_m}$  方式吸附时, Fe 原子失去的电子介于  $T_W$  与  $V_{Sb}$  吸附方式之间.

为了比较不同吸附方式的磁稳定性, 计算体系的磁化能, 定义为

$$E_M = (E_{NM} - E_{FM})/n, \quad (3)$$

其中  $E_{NM}$  和  $E_{FM}$  分别表示 Fe 吸附之后体系在无

磁 (NM) 态和铁磁 (FM) 态时的总能量, 而  $n$  代表该体系中磁性原子数目, 计算结果如表 1 所列. 显然, 对于三个吸附位置而言, FM 态均为体系的基态.  $E_M$  越大意味着磁基态越稳定. 显然,  $T_{S\_m}$  具有最高的  $E_M$  (146.46 meV/磁性原子), 如此大的  $E_M$  足以抵抗室温下的热起伏 ( $T = 300$  K,  $k_B T = 26$  meV), 即在远高于室温条件下, 磁性体系也具有磁稳定性, 在这种情况下, Fe 原子与上下单层成键, 从而增加了异质结的磁稳定性是不难理解地. 对于  $V_{Sb}$  吸附, 磁化能只有 10.02 meV/磁性原子, 即在室温条件下, 体系不能保持磁稳定性, 材料受热起伏的影响发生磁基态转变, 变为无磁态. 而  $T_W$  吸附, 系统磁化能为 75.3 meV/磁性原子, 这说明在室温下系统的磁性仍是稳定地, 但比  $T_{S\_m}$  吸附情况低很多.

图 5(a)—(c) 所示为  $T_W$ ,  $T_{S\_m}$ ,  $V_{Sb}$  三个吸附位置时异质结自旋极化的能带结构. 据此, 能确定磁性异质结的吸附位置依赖性的不同磁相. 显然,  $T_W$  与  $T_{S\_m}$  吸附方式使异质结从无磁半导体转变为磁性半-半导体 (HSC), 即一种自旋的带隙落在另一种自旋的带隙内. 对于本文情况, 异质结  $\alpha$ -自旋的 CBM 与 VBM 构成的带隙落在  $\beta$ -自旋的 CBM 与 VBM 构成的带隙内, 但  $T_W$  吸附时  $\alpha$ -自旋的 CBM 与 VBM 都出现在  $\Gamma$  点, 带隙值为 0.454 eV, 而  $T_{S\_m}$  吸附时  $\alpha$ -自旋的 CBM 与 VBM 皆位于  $Z$  点, 带隙值为 0.209 eV. 然而,  $V_{Sb}$  吸附的情况是不同的, 它诱导双极化磁性半导体 (BMS) 性质, 其  $\beta$ -自旋的 CBM 位于  $\Gamma$  点,  $\alpha$ -自旋的 VBM 位于  $Y$  点, 对应的自旋翻转带隙 (spin-flip gap) 为 0.249 eV. 众所周知, 不同磁相的材料对于制备不同功能的纳米磁器件都有重要应用.



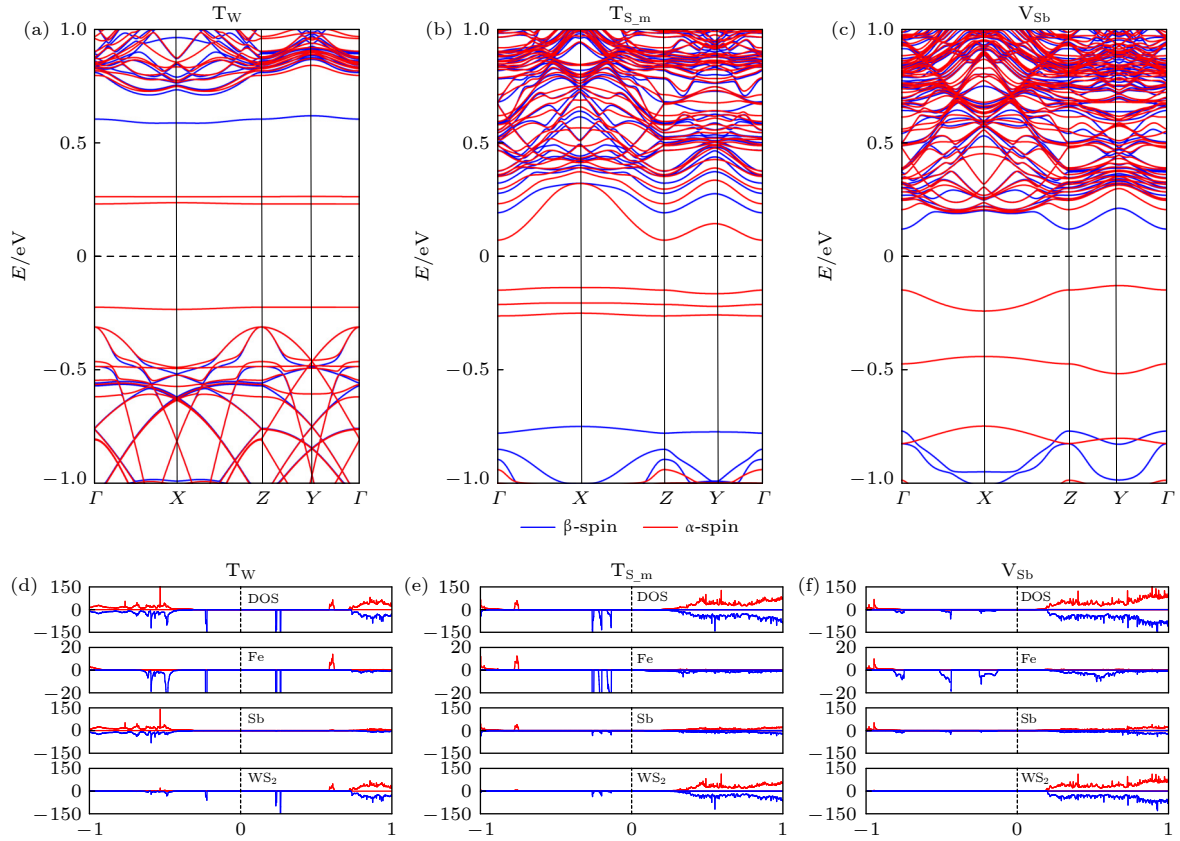


图 5 对应最稳三种吸附位置的异质结能带结构、态密度以及投影态密度 (a)–(c) 能带结构; (d)–(f) 态密度和投影态密度  
Fig. 5. Band structure, density of states and projected density of states of the heterostructures corresponding to three most stable adsorption sites: (a)–(c) Band structure; (d)–(f) density of states and projected density of states.

为更细节讨论磁性分布及来源, 计算系统的总态密度 (DOS) 以及投影态密度 (PDOS), 如图 5(d)–(f) 所示, 其中 PDOS 为将 DOS 分别投影到 Fe 原子、Sb 单层及  $WS_2$  单层的态密度. 明显地, 它们的  $\alpha$ -自旋与  $\beta$ -自旋态密度是非对称的, 对应自旋极化即磁性, 特别是, Fe 原子的 PDOS 具有高度非对称性, 所以磁性主要是来源于 Fe 原子. 同时, 能看到 Fe 吸附使 Sb 单层和/或  $WS_2$  单层的 PDOS 也出现非对称性, 即本征无磁的单层也诱发出磁性. 但不同的吸附位置, DOS 及 PDOS 也有明显差异, 例如, 对于  $T_W$  吸附 (图 5(d)), 费米能级附近的  $\alpha$ -自旋 DOS 由 Fe 原子及  $WS_2$  层所贡献, Sb 层基本没有贡献, 同时我们发现在费米能级附近 Fe 原子与  $WS_2$  层  $\alpha$ -自旋的 PDOS 峰能很好对齐, 这意味着两者有强的轨道耦合及自旋转移. 对于  $T_{S_m}$  吸附 (图 5(c)), 费米能级附近  $\alpha$ -自旋 DOS 由 Fe 原子、Sb 层及  $WS_2$  层共同所贡献, 这三者  $\alpha$ -自旋的 PDOS 峰的对齐意味着它们之间均有强的轨道耦合及自旋转移. 而对于  $V_{Sb}$  吸附 (图 5(f)), 靠近且在费米能级以下的  $\alpha$ -自旋 DOS 由 Fe 原子

及 Sb 层所贡献, 靠近且在费米能级以上的  $\beta$ -自旋 DOS 由  $WS_2$  层所贡献. 从图 5(d)–(f) 还可以看出, 吸附 Fe 原子后在本征异质结能带 (见图 2(c)) 带隙内产生的子能带 (gap-state, 见图 5(a)–(c)), 来源于 Fe 原子以及 Fe 原子与单层的相互作用 (轨道杂化与耦合).

### 3.3 量子调控效应

下面, 简单讨论 Fe 原子吸附的异质结磁性的量子调控效应, 本工作仅考虑两种情况: 施加垂直电场及垂直应变. 众所周知, 外加垂直电场 ( $E_{\text{ext}}$ ) 是一种有效调节纳米材料电子特性及磁性的重要手段, 这里, 以磁稳定最高的  $T_{S_m}$  方式吸附的异质结为例, 说明外加电场对体系磁电特性的调控效应. 将相关体系置于相距 10 Å 的两极板之间, Sb 层靠近上极板 (正极), 而  $WS_2$  层靠近下极板 (负极), 由此产生一个从 Sb 层指向  $WS_2$  层的外加正电场, 如图 6(a) 所示, 若外电场反向则称为负电场. 为了检验外电场对结构稳定性的影响, 计算体系的电场能, 定义为:  $\Delta E = E_V - E_0$ , 其中  $E_V(E_0)$

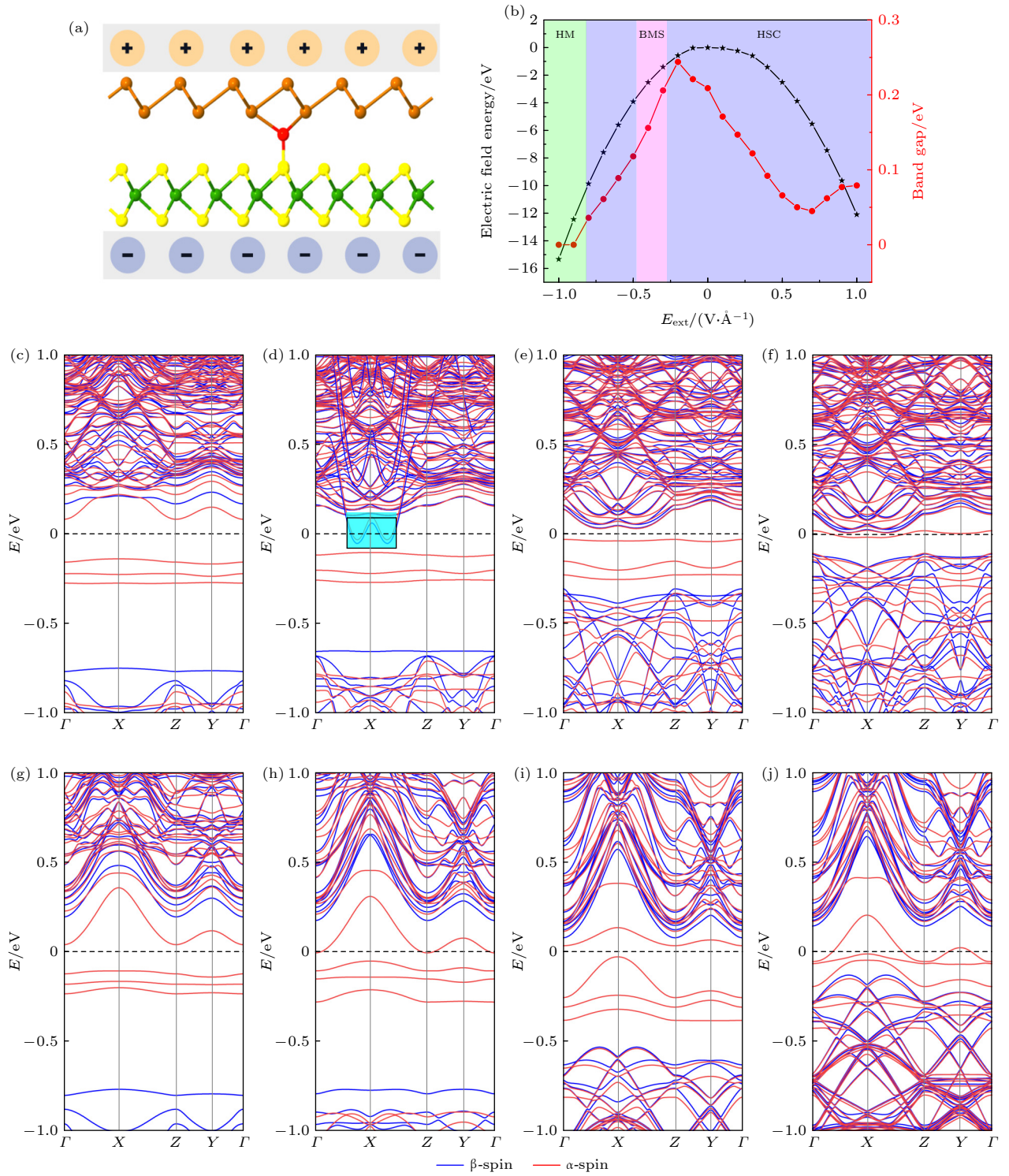


图 6 (a) 外加电场示意图; (b) 电场能、带隙值及磁性随外加电场变化; (c)–(j)  $E_{\text{ext}} = -0.1, -0.3, -0.7, -1, 0.2, 0.5, 0.8$  和  $1.0 \text{ V/\AA}$  时的能带结构, 其中图 (d) 中绿色区域代表该阴影部分的能带放大图

Fig. 6. (a) Schematic diagram of applied external electric field on heterostructure. (b) Electric field energy, band gap, and magnetic phase versus the external electric field. (c)–(j) The band structures for  $E_{\text{ext}} = -0.1, -0.3, -0.7, -1, 0.2, 0.5, 0.8$ , and  $1.0 \text{ V/\AA}$ , where the green region in panel (d) represents the enlarged partial band structure.

代表施加 (未施加) 外电场时体系在 FM 态的总能量, 计算表明: 不管  $E_{\text{ext}}$  为正或为负,  $\Delta E$  总为负值, 且为开口向下的抛物线, 如图 6(b) 所示, 说明

外加电场能使系统的稳定性提高. 特别是, 外加电场能有效地调节体系的带隙, 如图 6(b) 所示. 在正电场范围内, 带隙首先减小 ( $0 \text{ V/\AA} < E_{\text{ext}} < 0.5 \text{ V/\AA}$ ),



在  $E_{\text{ext}} = 0.5 \text{ V/\AA}$  时, 带隙减小为 0, 且保持至  $0.6 \text{ V/\AA}$ , 之后带隙上升直至  $E_{\text{ext}} = 0.9 \text{ V/\AA}$ , 再继续增加电场强度, 其带隙急剧减小为 0. 而在负电场范围内, 带隙首先增大, 当  $E_{\text{ext}} = -0.2 \text{ V/\AA}$  时带隙达到最大值, 之后带隙缓慢下降, 直至  $E_{\text{ext}} = -0.9 \text{ V/\AA}$  时, 带隙又变为 0. 伴随带隙的非规则性变化, 磁相也做相应变化, 如图 6(b) 所示, 在  $-0.3 \text{ V/\AA} < E_{\text{ext}} \leq 0.4 \text{ V/\AA}$  时, 体系保持原有的 HSC 性质. 在其他正电场范围内, 当满足  $0.4 \text{ V/\AA} < E_{\text{ext}} \leq 0.6 \text{ V/\AA}$  时, 体系变为半金属 (HM), 若满足  $0.6 \text{ V/\AA} < E_{\text{ext}} \leq 0.9 \text{ V/\AA}$  时, 体系又变为 HSC, 在  $E_{\text{ext}} \geq 0.9 \text{ V/\AA}$  时, 体系又变回 HM. 而在其他负电场范围内, 当满足  $-0.5 \text{ V/\AA} < E_{\text{ext}} \leq -0.3 \text{ V/\AA}$  时, 体系变为 BMS, 当满足  $-0.8 \text{ V/\AA} \leq E_{\text{ext}} \leq -0.5 \text{ V/\AA}$  时, 体系为 HSC, 在  $E_{\text{ext}} < -0.8 \text{ V/\AA}$  时, 体系变为 HM.

为了更清楚地呈现  $E_{\text{ext}}$  对体系磁电子特性调控效应, 特别是磁相过渡的细节, 画出  $E_{\text{ext}} = -0.1, -0.3, -0.7, -1, 0.2, 0.5, 0.8$  和  $1.0 \text{ V/\AA}$  时能带结构, 如图 6(c)—(j) 所示. 在负电场范围内,  $E_{\text{ext}} = -0.1 \text{ V/\AA}$ , 这个小的外电场仅导致能带发生微小改变, 所以带隙略有增加, 但体系仍为 HSC; 当  $E_{\text{ext}} = -0.3 \text{ V/\AA}$  时, 体系的 CBM 及 VBM 来源于两种不同的自旋, 所以体系变为 BMS; 在  $E_{\text{ext}} = -0.7 \text{ V/\AA}$  时, 体系能带的 CBM 与 VBM 都来源于  $\alpha$ -自旋, 体系又变成 HSC; 当  $E_{\text{ext}} = -1.0 \text{ V/\AA}$  时, 体系有  $\alpha$ -自旋子能带穿过费米能级, 此时体系变为 HM. 而在正电场范围内, 当  $E_{\text{ext}} = 0.2 \text{ V/\AA}$ , 由于 CBM 与 VBM 向费米能级靠近, 体系带隙会变小, 但体系能带的 CBM 与 VBM 都来源于  $\alpha$ -自旋, 所以体系仍为 HSC; 在  $E_{\text{ext}} = 0.5 \text{ V/\AA}$  时, 体系有  $\alpha$ -自旋子能带穿过费米能级, 使得体系转变为 HM; 而之后, 在  $E_{\text{ext}} = 0.8 \text{ V/\AA}$  时, 原穿过费米能级的  $\alpha$ -自旋子能带向上移动, 体系重回 HSC; 增加电场到  $E_{\text{ext}} = 1.0 \text{ V/\AA}$  时, 体系又转变为 HM.

最后, 研究垂直应变对异质结的磁电子特性的调控效应. 仍以  $T_{\text{S\_m}}$  方式吸附的异质结为例, 施加的应力如图 7(a) 所示, 其应变定义为:  $\varepsilon = d - d_0$ , 其中  $d$  和  $d_0$  分别代表施加应变前后 Sb 单层与  $\text{WS}_2$  单层的层间距. 为评估应力对异质结能量稳定性的影响, 计算系统的应变能, 其定义为:  $\Delta E_{\text{S}} = E_{\text{S}} - E_0$ , 其中  $E_{\text{S}}$  ( $E_0$ ) 为应变发生后 (前) 体系在 FM 态的总能量, 计算结果如图 7(b) 所示. 不难看出, 施加

应力后, 系统能量上升, 即结构的能量稳定性降低, 但  $\Delta E_{\text{S}}$  随  $\varepsilon$  变化为一光滑的抛物线型, 这说明在我们计算的应变范围内 ( $-0.5 \text{ \AA} \leq \varepsilon \leq 0.5 \text{ \AA}$ ), 体系处于弹性形变, 即 Fe 原子与两单层所成的化学键没有断开或重构的情况. 我们计算的带隙随应变的变化也呈现在图 7(b), 可以看出, 在拉伸范围内 ( $\varepsilon > 0$ ), 带隙下降, 在  $\varepsilon = 0.3 \text{ \AA}$  后, 带隙为 0 (HM 或 MM). 而在压缩范围内 ( $\varepsilon < 0$ ), 体系的带隙上升. 这说明应变能对体系的带隙实施有效的调节. 此外, 图 7(b) 也画出不同应变下系统的磁相, 即当应变满足  $-0.5 \text{ \AA} \leq \varepsilon \leq 0.3 \text{ \AA}$  时, 体系保持 HSC 性质不变, 而当应变满足  $0.3 \text{ \AA} < \varepsilon \leq 0.4 \text{ \AA}$  时, 体系从 HSC 转变为 HM, 而取  $0.4 \text{ \AA} < \varepsilon \leq 0.5 \text{ \AA}$  时, 体系又变成 MM. 这说明应变能明显调节磁性且获得不同的磁相.

为了更清晰地展现应变对异质结磁电子性质的调控细节, 图 7(c)—(f) 给出  $\varepsilon = -0.3, 0.2, 0.35, 0.4 \text{ \AA}$  时的能带结构. 与未施加应变时的能带 (见图 5(b) 所示) 相比较, 我们发现  $\varepsilon = -0.3 \text{ \AA}$  时, 能带分布并未发生显著变化 (其他压缩情况基本类似, 未呈现), 而  $\varepsilon = 0.2, 0.35, 0.4 \text{ \AA}$  时, 能带分布发生了较为明显的变化, 因此, 大致得出一个结论, 即压缩对整个能带分布的影响较小, 它只改变体系的带隙; 而拉伸应变, 不仅能调节带隙, 而且对费米能级附近的能带分布有较显著的影响. 这是由于, 在施加应变之前, Fe 吸附在 Sb/ $\text{WS}_2$  层间, 与 Sb 原子和 S 原子之间形成共价键结合在一起, 而当施加压力时, 三者依然保持共价结合特性, 因此体系的能带结构不会发生显著改变, 而当施加拉力时, 随着层间距的增大, 原共价结合的 Fe, Sb 及 S 原子不断增加离子键成分, 导致晶体场较大的改变, 使能带结构发生明显改变, 尤其是费米能级附近的能带. 此外, 从图 7(b)—(f) 可以清楚地看到, 应变从  $\varepsilon = -0.5 \text{ \AA}$  到  $0.5 \text{ \AA}$  过程中, 异质结的层间距单调增大, 导致带隙单调减小, 成一反变关系, 怎样解释这种现象? 如前所说, 对于 Fe 原子按  $T_{\text{S\_m}}$  方式吸附的异质结,  $\alpha$ -自旋的最低导带主要来源于  $\text{WS}_2$  层的贡献, 而  $\alpha$ -自旋的最高价带主要来源于 Fe 原子的贡献 (见图 5(e)), 且 Fe 原子失去电子,  $\text{WS}_2$  层得到电子, 所以存在一个从 Fe 原子指向  $\text{WS}_2$  层的内电场  $E_{\text{in}}$ . 当异质结的层间距单调增大时, 从 Fe 原子到  $\text{WS}_2$  层的电子转移减少, 导致  $E_{\text{in}}$  减弱, 且  $E_{\text{in}}$  是 Fe 原子到  $\text{WS}_2$  层静电势

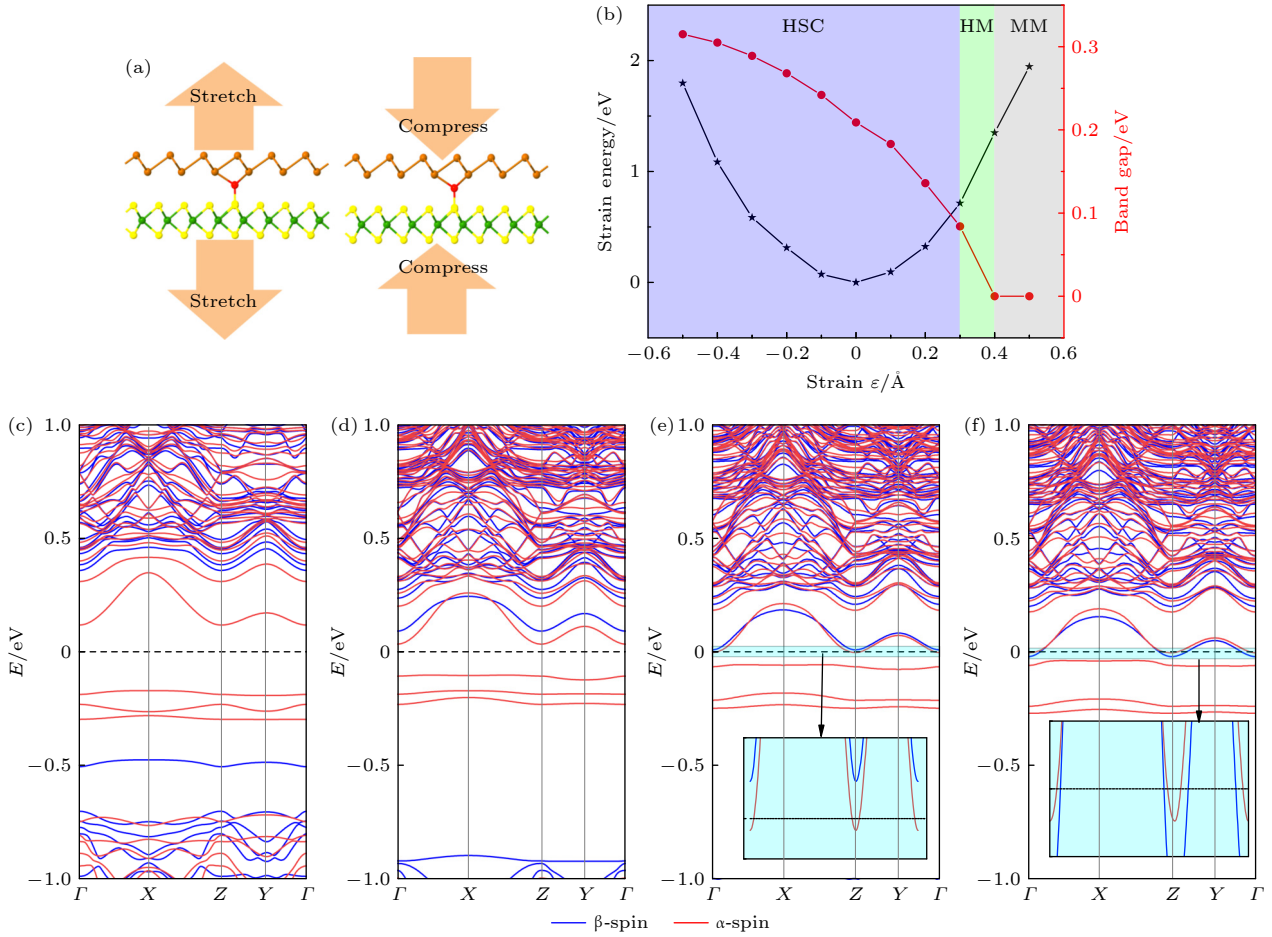


图 7 (a) 施加的拉力与压力示意图; (b) 应变能、带隙及磁相随应变变化; (c)–(f)  $\epsilon = -0.3, 0.2, 0.35$  和  $0.4 \text{ \AA}$  时的能带结构, 其中图 (e) 与图 (f) 中绿色区域代表该部分的能带放大图

Fig. 7. (a) Schematic diagram of stretching and compressing heterostructure; (b) the strain energy, band gap and magnetic phase as versus strain; (c)–(f) band structure at  $\epsilon = -0.3, 0.2, 0.35$  and  $0.4 \text{ \AA}$ , where the green region in panel (e) and (f) represent the enlarged partial band structure.

能差的决定因素, 所以这个静电势能差随层间距增大单调变小, 使最高价带与最低导带不断靠近, 即带隙单调减小.

## 4 结 论

我们构建 Sb/WS<sub>2</sub> 异质结, 通过计算和比较结合能, 确定最稳堆垛方式 (S<sub>2</sub>), 并进行系统研究. PBE 和 HSE06 计算均表明: As 单层、WS<sub>2</sub> 单层以及 Sb/WS<sub>2</sub> 异质结 (S<sub>2</sub>) 三者都为半导体, 且构成 Sb/WS<sub>2</sub> 异质结后, 其带隙明显变小. PBE 计算虽然低估带隙, 但对系统的电子特性给出与 HSE06 计算基本类似的结果. 考虑计算成本, 仅利用 PBE 计算对 Fe 原子吸附异质结诱发的磁特性进行了细节研究. 计算的吸附能表明: T<sub>W</sub>, T<sub>S\_m</sub> 及 V<sub>Sb</sub> 吸附是 Fe 原子分别吸附于异质结下方、层间以及上

方的最可能吸附位置, 都能使异质结产生磁性, 这是由于 Fe 原子被吸附后其电子构型 (VEC) 扩展以及电荷转移使得电子自旋重排所致, 而电荷转移的数量与 Fe 原子相对附近原子的电负性密切相关. T<sub>W</sub>, T<sub>S\_m</sub> 吸附使异质结为磁性半-半导体 (HSC), 而 V<sub>Sb</sub> 吸附使异质结为双极化磁性半导体 (BMS). 特别是, 计算的磁化能表明: T<sub>S\_m</sub> 具有最高的磁稳定性, 在常温下足以保持磁稳定性, 而 V<sub>Sb</sub> 的磁性在常温下容易受到热起伏的影响而转为无磁状态. 量子调控使异质结产生丰富的磁性, 特别是磁相的灵活改变, 如施加外加电场可使异质结实现 HSC, HM 及 BMS 等磁相的转换, 应变则可使异质结发生 HSC, HM 及 MM 等磁相的转换, 同时使得异质结的带隙随层间距增大而单调减小. 这些结果表明 Fe 吸附的 Sb /WS<sub>2</sub> 异质结对于研发纳米磁器件有潜在应用.

## 参考文献

- [1] Geim A K, Grigorieva I V 2013 *Nature* **499** 419
- [2] Li X M, Tao L, Chen Z F, Fang H, Li X S, Wang X R, Xu J B, Zhu H W 2017 *Appl. Phys. Rev.* **4** 021306
- [3] Novoselov K S, Mishchenko A, Carvalho A, Neto A H C 2016 *Science* **353** aac9439
- [4] Shang J M, Pan L F, Wang X T, Li J B, Deng H X, Wei Z M 2018 *J. Mater. Chem. C* **6** 7201
- [5] Idrees M, Fawad M, Bilal M, Saeed Y, Nguyen C, Amin B 2020 *RSC Adv.* **10** 25801
- [6] Ozelik V O, Azadani J G, Yang C, Koester S J, Low T 2016 *Phys. Rev. B* **94** 035125
- [7] Liu C H, Clark G, Fryett T, Wu S F, Zheng J J, Hatami F, Xu X D, Majumdar A 2017 *Nano Lett.* **17** 200
- [8] Binder J, Withers F, Molas M R, Faugeras C, Nogajewski K, Watanabe K, Taniguchi T, Kozikov A, Geim A K, Novoselov K S, Potemski M 2017 *Nano Lett.* **17** 1425
- [9] He X, Deng X Q, Sun L, Zhang Z H, Fan Z Q 2022 *Appl. Surf. Sci.* **578** 151844
- [10] Huang L, Huo N J, Li Y, Chen H, Yang J H, Wei Z M, Li J B, Li S S 2015 *J. Phys. Chem. Lett.* **6** 2483
- [11] Xiao W Z, Xu L, Rong Q Y, Dai X Y, Cheng C P, Wang L L 2020 *Appl. Surf. Sci.* **504** 144425
- [12] Huang L, Li Y, Wei Z M, Li J B 2015 *Sci. Rep.* **5** 16448
- [13] Lei C G, Ma Y D, Xu X L, Zhang T, Huang B B, Dai Y 2019 *J. Phys. Chem. C* **123** 23089
- [14] Yan R S, Fathipour S, Han Y M, Song B, Xiao S D, Li M D, Ma N, Protasenko V, Muller D A, Jena D, Xing H G 2015 *Nano Lett.* **15** 5791
- [15] Shim J, Oh S, Kang D H, Jo S H, Ali M H, Choi W Y, Heo K, Jeon J, Lee S, Kim M, Song Y J, Park J H 2016 *Nat. Commun.* **7** 13413
- [16] Xia C X, Du J, Li M, Li X P, Zhao X, Wang T X, Li J B 2018 *Phys. Rev. A* **10** 054064
- [17] Wu Y B, Huang Z Y, Liu H T, He C Y, Xue L, Qi X, Zhong J X 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 17387
- [18] Bian H, Duan H, Li J, Chen F, Cao B, Long M 2019 *AIP Adv.* **9** 065207
- [19] Kundu S, Naik M H, Jain M 2020 *Phys. Rev. Mater.* **4** 054004
- [20] Luo M, Xu Y E, Song Y X 2018 *J. Supercond. Novel Magn.* **31** 449
- [21] Ding Y M, Shi J J, Zhang M, Zhu Y H, Wu M, Wang H, Cen Y L, Guo W H, Pan S H 2018 *Physica E* **101** 245
- [22] Chen HL, Han J N, Deng X Q, Fan Z Q, Sun L, Zhang Z H 2022 *Appl. Surf. Sci.* **598** 153756
- [23] Han J N, Zhang Z H, Fan Z Q, Zhou R L 2020 *Nanotechnology* **31** 315206
- [24] Hu R, Wang D, Fan Z Q, Zhang Z H 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 13574
- [25] Chen H L, Zhang L, Deng X Q, Sun L, Zhang Z H, Fan Z Q 2021 *J. Mater. Chem. C* **9** 12904
- [26] Zhao T, Fan Z Q, Zhang Z H, Zhou R L 2019 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **52** 475301
- [27] Hu R, Li Y H, Zhang Z H, Fan Z Q, Sun L 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 7745
- [28] Dong Q X, Hu R, Fan Z Q, Zhang Z H 2018 *Carbon* **130** 206
- [29] Hu J K, Zhang Z H, Fan Z Q, Zhou R L 2019 *Nanotechnology* **30** 485703
- [30] Han J N, He X, Fan Z Q, Zhang Z H 2019 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21** 1830
- [31] Grimme S 2006 *J. Comput. Chem.* **27** 1787
- [32] Yang Y Y, Gong P, Ma W D, Hao R, Fang X Y 2021 *Chin. Phys. B* **30** 067803
- [33] Jia Y H, Gong P, Li S L, Ma W D, Fang X Y, Yang Y Y 2020 *Phys. Lett. A* **384** 126106
- [34] Wu T, Yao M L, Long M Q 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 056301 (in Chinese) [吴甜, 姚梦丽, 龙孟秋 2021 物理学报 **70** 056301]
- [35] Gong P, Yang Y Y, Ma W D, Fang X Y, Jing X L, Jia Y H, Cao M S 2021 *Physica E* **128** 114578
- [36] Xie Z J, Zhang B, Ge Y Q, Zhu Y, Nie G H, Song Y F, Lim C K, Zhang H, Prasad P N 2021 *Chem. Rev.* **122** 1127
- [37] He X, Fan Z Q, Zhang Z H 2020 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22** 23665



# Magneto-electronic properties and manipulation effects of Fe-adsorbed Sb/WS<sub>2</sub> heterostructure\*

He Xin    Li Xin-Yan    Li Jing-Hui    Zhang Zhen-Hua<sup>†</sup>

(Hunan Provincial Key Laboratory of Flexible Electronic Materials Genome Engineering,

Changsha University of Science and Technology, Changsha 410114, China)

( Received 13 May 2022; revised manuscript received 5 July 2022 )

## Abstract

To study the induced magnetism mechanism and magneto-electronic properties of non-magnetic two-dimensional van der Waals heterostructure adsorbing magnetic atoms, we construct Sb/WS<sub>2</sub> heterostructure, and consider its adsorbed Fe atoms. The calculated adsorption energy shows that T<sub>W</sub>, V<sub>Sb</sub> adsorption are the most likely positions for Fe atom adsorbed below and above the heterostructure, respectively, and T<sub>S\_M</sub> adsorption is the most likely position for Fe atom adsorbed between two monolayers. The induced magnetism is due to the electron-spin rearrangement caused by the expansion of valence electronic configuration (VEC) and charge transfer after Fe atoms have been adsorbed. The T<sub>W</sub> adsorption and the T<sub>S\_M</sub> adsorption make the nonmagnetic semiconducting heterostructure become a half-semiconductor (HSC), while V<sub>Sb</sub> adsorption turns the heterostructure into a bipolar magnetic semiconductor (BMS). In particular, the calculated magnetized energy indicates that the interlayer T<sub>S\_M</sub> adsorption leads the heterostructure to holding the highest magnetic stability, which is enough to resist the influence of thermal fluctuation at room temperature. Quantum manipulation can cause the heterostructure to produce abundant magnetism, especially the flexible change of magnetic phase. For example, the application of external electric field can give rise to the magnetic phase transition among HSC, HM (half-metal) and BMS for the heterostructure, and the vertical strain can make the heterostructure realize the magnetic phase transition among HSC, HM and MM (magnetic metal). This study shows that the heterostructure can increase the adsorption region of transition metal atoms (below, interlayer and above), so as to produce rich magnetism, especially for the interlayer adsorption of transition metals, its magnetic stability against temperature is significantly enhanced.

**Keywords:** two-dimensional van der Waals heterostructure, magneto-electronic property, magnetic stability, quantum manipulation, magnetic phase transition

**PACS:** 85.75.-d, 71.15.-m, 72.25.-b, 73.63.-b

**DOI:** 10.7498/aps.71.20220949

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61771076), the Natural Science Foundation of Hunan Province, China (Grant No. 2020JJ4625), and the Scientific Research Fund of Education Department of Hunan Province, China (Grant No. 19A029).

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

## Fe原子吸附的锑烯/WS<sub>2</sub>异质结的磁电子性质及调控效应

何鑫 李鑫焱 李景辉 张振华

## Magneto-electronic properties and manipulation effects of Fe-adsorbed Sb/WS<sub>2</sub> heterostructure

He Xin Li Xin-Yan Li Jing-Hui Zhang Zhen-Hua

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 218503 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20220949

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220949>

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

#### As/HfS<sub>2</sub>范德瓦耳斯异质结电子光学特性及量子调控效应

Electronic and optical properties and quantum tuning effects of As/HfS<sub>2</sub> van der Waals heterostructure

物理学报. 2022, 71(17): 177304 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220371>

#### 二维范德瓦耳斯材料的超导物性研究及性能调控

Two-dimensional van der Waals: Characterization and manipulation of superconductivity

物理学报. 2022, 71(18): 187401 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220638>

#### 二维平面和范德瓦耳斯异质结的可控制备与光电应用

Controllable preparation and photoelectric applications of two-dimensional in-plane and van der Waals heterostructures

物理学报. 2021, 70(2): 027901 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201419>

#### CuPc/MoS<sub>2</sub>范德瓦耳斯异质结荧光特性

Photoluminescence properties of CuPc/MoS<sub>2</sub> van der Waals heterostructure

物理学报. 2022, 71(12): 128103 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220132>

#### 复杂氧化物中电子相分离的量子调控

Quantum manipulation of electronic phase separation in complex oxides

物理学报. 2018, 67(22): 227502 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20182007>

#### 过渡金属二硫化物/三卤化铬范德瓦耳斯异质结的反折叠能带

Study of transition metal dichalcogenides/chromium trihalides van der Waals heterostructure by band unfolding method

物理学报. 2022, 71(14): 147101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220326>