

МАГНИТНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ В ЛЕГИРОВАННЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ ИЗ ДВУМЕРНЫХ КРИСТАЛЛОВ ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА И ФОСФОРЕНА

А. В. Кривошеева, В. Л. Шапошников

Белорусский государственный университет информатики
и радиоэлектроники, г. Минск

Двумерные полупроводниковые дихалькогениды тугоплавких металлов (ДТМ) являются перспективными материалами для создания нового класса приборов и структур. Возможность создания гетероструктур с контролируемым числом атомных слоев требует всестороннего изучения изменения свойств составляющих материалов в зависимости от толщины слоев, их взаимного расположения и наличия примесей. Вопросы о том, как взаимодействие между слоями влияет на свойства материала, представляют обширное поле для исследований [1].

Хотя в объеме двумерные ДТМ являются, как правило, непрямозонными полупроводниками, их отдельные слои характеризуются прямым переходом. Было обнаружено, что путем чередования отдельных определенным образом ориентированных слоев MoS_2 , WS_2 , WSe_2 и MoSe_2 можно сформировать двойные слои с прямым переходом в диапазоне от 0,79 до 1,16 эВ [2]. Легирование ДТМ различными примесями может приводить к появлению магнитного момента, в частности, сильный магнетизм был обнаружен в структуре однослойного MoS_2 , легированного атомами Cu [3]. Таким образом, существует необходимость как в экспериментальных, так и в теоретических исследованиях взаимодействий между слоями ДТМ, легированными

элементами, которые могут привести к появлению в системе магнитного момента, что даст возможность использовать такие материалы в спинтронике.

В последние несколько лет возник интерес к такому материалу, как фосфорен (Ph), который представляет собой двумерные слои черного фосфора. К настоящему времени уже появились сведения о магнитных свойствах фосфорена, легированного 3d элементами [4, 5]. Однако исследования легированных гетероструктур из слоев халькогенидов и фосфорена пока отсутствуют.

В данной работе моделирование электронных и магнитных свойств легированных гетероструктур из двумерных кристаллов дисульфида молибдена и фосфорена проводили с помощью метода псевдопотенциала с базисом на плоских волнах (программный код VASP [6]). Рассматривались варианты замещения одного из атомов молибдена атомами переходных металлов (Cr, Fe, Mn), одного из атомов серы в слое MoS_2 – атомами C, N, P, а также одного из атомов фосфора в слое фосфорена – атомами C, N, S. Подобная методика моделирования была опробована на гетероструктурах из ДТМ и показала хорошее согласие с имеющимися данными [7].

Сначала был проведен расчет магнитных свойств отдельных слоев фосфорена и дисульфида молибдена, затем была разработана модель гетероструктуры Ph/ MoS_2 (рис. 1). Она представляет собой слой MoS_2 , расположенный над слоем фосфорена. Оптимизированное расстояние между слоями составило порядка $3,52 \text{ \AA}$.

Зонная диаграмма гетероструктуры Ph/ MoS_2 показана на рис. 2. Очевидно, что исследуемая система является непрямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны $0,5 \text{ эВ}$. В результате моделирования электронных и спиновых свойств было установлено, что слои как фосфорена, так и дисульфида молибдена являются

немагнитными материалами; в системе Ph/MoS₂ также наблюдается отсутствие магнитного порядка. Таким образом, без введения примесей или дефектов структура является немагнитным полупроводником.

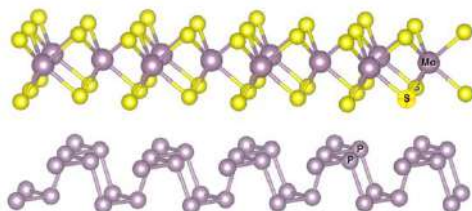


Рис. 1. Модель гетероструктуры Ph/MoS₂: символы S, P, Mo обозначают атомы, которые замещались в процессе исследования

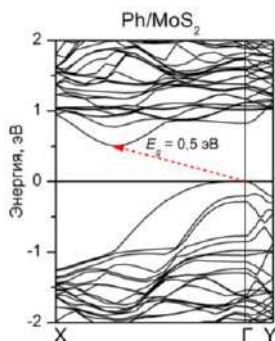


Рис. 2. Зонная диаграмма гетероструктуры Ph/MoS₂

Спин-поляризованные расчеты легированных гетероструктур позволили установить, что наличие магнитного момента наблюдалось лишь в случаях замещения в слое MoS₂ атомов серы атомами углерода, либо атомов молибдена атомами марганца. Магнитный момент составил при этом 0,8–0,9 μ_B в случае замещения углеродом и 1,0 μ_B в случае замещения марганцем. Все остальные из рассмотренных примесей не приводят к появлению магнитного

упорядочения в легированных гетероструктурах из двумерных кристаллов дисульфида молибдена и фосфорена.

Спектры плотностей электронных состояний (ПЭС) гетероструктуры Ph/MoS₂ с разными вариантами легирования как слоя MoS₂, так и слоя фосфорена представлены на рис. 3–5.

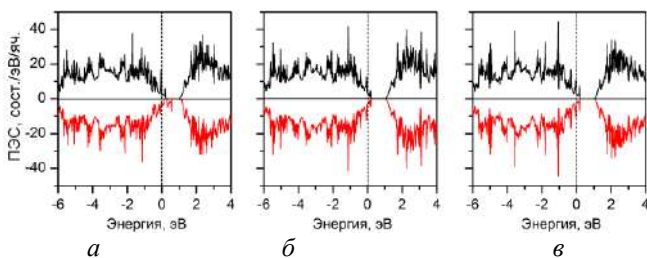


Рис. 3. ПЭС гетероструктуры Ph/MoS₂ с замещением в слое MoS₂ атома S атомами C (а), N (б) и P (в)

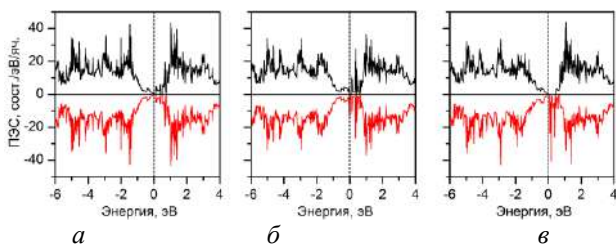


Рис. 4. ПЭС гетероструктуры Ph/MoS₂ с замещением в слое MoS₂ атома Mo атомами Cr (а), Fe (б) и Mn (в)

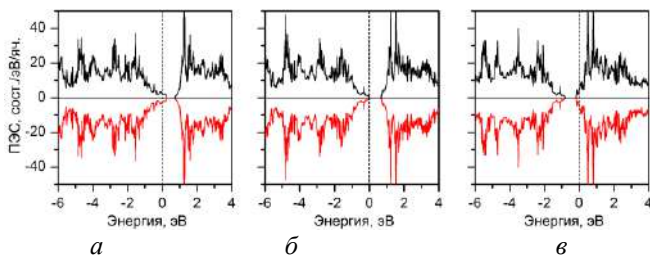


Рис. 5. ПЭС гетероструктуры Ph/MoS₂ с замещением в слое фосфорена атома P атомами C (а), N (б) и S (в)

Анализ представленных спектров позволяет установить следующее: 1) при замещении в слое MoS_2 атома S атомами S, N или P уровень Ферми пересекает валентную зону; 2) при замещении в слое MoS_2 атома Mo атомами Cr или Fe соединение становится металлом, а в случае замещения атомом Mn – полуметаллом, при этом ширина запрещенной зоны составляет порядка 0,4 эВ в одном спиновом канале и отсутствует в другом; 3) замещение в слое фосфорена атома P атомами N сохраняет полупроводниковый характер соединения, в то время как в случае замещение атома P атомами S или S уровень Ферми пересекает либо валентную зону, либо зону проводимости.

Анализ парциальных ПЭС показал, что основной вклад в состояния вблизи уровня Ферми вносят *d*-электроны атомов Mo, а также *p*-электроны атомов P и S. В случае легирования атомами переходных металлов (например, Mn) добавляется вклад *d*-электронов замещающих атомов. При этом вклад *p*-электронов атомов P из слоя фосфорена в «спин-вверх» и «спин-вниз» каналах оказывается практически одинаков, т. е. слой фосфорена в формировании магнитного упорядочения не участвует.

Таким образом, в результате проведенного исследования разработана модель гетероструктуры из дисульфида молибдена и фосфорена и показаны способы получения магнитного упорядочения в ней путем легирования ее различными элементами, что свидетельствует о возможности использования таких гетероструктур для создания новых спинтронных приборов.

Литература

1. Two-dimensional atomic crystals / K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin [et al.] // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 102, 10451 (2005).

2. Terrones H., López-Urías F., Terrones M. Novel hetero-layered materials with tunable direct band gaps by sandwiching different metal disulfides and diselenides / *Scientific Reports*. – 2013. – Vol. 3. – P. 1549–1–7.
3. Yunab W. S., Lee J. D. Unexpected strong magnetism of Cu doped single-layer MoS₂ and its origin / *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2014. – Vol. 16. – P. 8990–8996.
4. High efficiency spin filtering in magnetic phosphorene / P. Kumari, S. Majumder, S. Rani [et al.] // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2020. – Vol. 22. – P. 5893–5901.
5. Srivastava P., Hembram K. P. S. S., Mizuseki H., Lee K.-R., Han S. S., Kim S. Tuning the electronic and magnetic properties of phosphorene by vacancies and adatoms / *J. Phys. Chem. C*. – 2015. – Vol. 119. – P. 6530–6538.
6. Kresse, G. Efficient interactive schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set / G. Kresse, J. Furthmüller / *Phys. Rev. B*. – 1996. – Vol. 54, № 16. – P. 11169–11186.
7. Krivosheeva, A. V. Heterostructures of two-dimensional transition metal dichalcogenides: formation, ab initio modelling and possible applications / A. V. Krivosheeva, V. L. Shaposhnikov, V. E. Borisenko, J.-L. Lazzari / *Materials Today: Proceedings*. – 2022. – Vol. 54. – P. 73–79.