

УДК 538.9

А. В. КРИВОШЕЕВА, В. Л. ШАПОШНИКОВ

МАГНИТНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ В ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ НА ОСНОВЕ ДВУМЕРНЫХ КРИСТАЛЛОВ ДИХАЛЬКОГЕНИДОВ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ МАРГАНЦЕМ

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники**(Поступила в редакцию 04.05.2017)*

Исследованы свойства гетероструктур на основе двумерных дихалькогенидов молибдена и вольфрама при введении в эти материалы примеси замещения – атомов марганца – для двух вариантов взаимного расположения слоев дихалькогенидов. Расчеты проведены для ферромагнитного и антиферромагнитного состояний и установлено, что замещение атомов металла атомами марганца приводит к магнитному упорядочиванию в исследованных гетероструктурах и появлению у них полуметаллических свойств во всех рассмотренных случаях, за исключением структуры WSe_2/WS_2 , которая при зеркальном расположении слоев проявляет металлические свойства.

Введение. В настоящее время наблюдается повышенный интерес к изучению дихалькогенидов тугоплавких металлов (ДТМ) с целью разработки устройств нового поколения на их основе, поскольку такие материалы могут быть получены в виде отдельных слоев атомарной толщины [1–4]. Помимо чистых материалов, особый интерес представляют различные дефекты и примеси в них, которые позволяют модифицировать структурные, электронные и оптические характеристики таких структур [5–8].

Авторы работы [9] исследовали первопринципными методами электронные спектры гетероструктур, состоящих из двух монослоев MoS_2 и WS_2 , и пришли к выводу, что на их основе возможно создание приборов, свойствами которых можно управлять за счет количества контактирующих слоев, позволяя создавать материалы с регулируемой шириной запрещенной зоны. Было показано, что структуры, состоящие из двух монослоев MoS_2 , равно как и из двух монослоев WS_2 , имеют электронные свойства, характерные для непрямозонных полупроводников, тогда как моделирование гибридной двухслойной структуры, состоящей из монослоя MoS_2 и монослоя WS_2 , продемонстрировало доминирование в ней прямого перехода в запрещенной зоне.

В работе [10] была исследована энергия адсорбции, стабильная геометрия, а также магнитные и электронные свойства атомов переходных металлов (от Sc до Zn),

адсорбированных на монослой MoS_2 , и было установлено, что такие структуры являются превосходными кандидатами для спинтроники. В [11] был обнаружен сильный магнетизм в структуре однослойного MoS_2 , легированного атомами Си. Таким образом, необходимы дальнейшие теоретические исследования взаимодействия слоев ДТМ, легированных элементами, которые могут привести к появлению в системе магнитного момента, что даст возможность использовать такие материалы в спинтронике.

В проведенном нами исследовании в качестве наиболее перспективных, исходя из анализа опубликованных данных, были выбраны гетероструктуры из дихалькогенидов (сульфидов и селенидов) молибдена и вольфрама, легированных атомами марганца. В данной статье представлены результаты расчетов их электронных и магнитных свойств и показаны условия для возникновения магнитного упорядочения в указанных гетероструктурах.

Материалы и методы исследования. В настоящей работе рассмотрены несколько вариантов двухслойных гетероструктур с различным расположением слоев халькогенидов: с зеркальным расположением, когда атомы металла и атомы халькогена расположены симметрично друг относительно друга (рис. 1, а), а также с расположением слоев со смещением, аналогичным расположению слоев в реальной гомогенной структуре (рис. 1, б). На основе соединений MoS_2 , MoSe_2 , WS_2 и WSe_2 были промоделированы следующие комбинации слоев: $\text{MoS}_2/\text{MoSe}_2$, MoS_2/WS_2 , WS_2/WSe_2 и $\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2$.

Для моделирования замещения атомов металла атомами марганца с различной концентрацией были сгенерированы сверхъединицы путем трансляции элементарной ячейки системы в плоскости слоя и добавления слоя вакуума между ними. Суперъединица в плоскости структуры имела размерность 2×2 .

Первопринципные расчеты электронных и связанных с ними магнитных свойств были выполнены с помощью пакета VASP (Vienna *ab initio* simulation package) [12] с использованием PAW (Projector-augmented wave) потенциала [13] в рамках приближения локальной плотности (LDA) [14]. $4p$ - ($5p$ -) электроны Mo (W) рассматривались как валентные. Параметр ENCUT был выбран равным 380 эВ. Интегрирование по зоне Бриллюэна в обратном пространстве осуществляли по сетке $9 \times 9 \times 2$ точек с центром в Γ -точке, для исключения влияния взаимодействия между гетероструктурами был добавлен слой вакуума толщиной порядка 15 Å. Атомные позиции подвергали релаксации до достижения значения сил

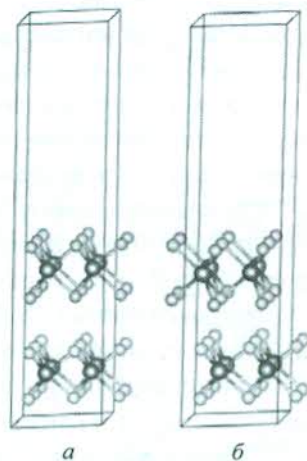


Рис. 1. Расположение различных слоев в гетероструктурах из двумерных кристаллов дихалькогенидов тугоплавких металлов на примере $\text{MoS}_2/\text{MoSe}_2$: а – зеркальное расположение слоев; б – расположение слоев со смещением. Меньшие атомы – атомы халькогена (нижний слой – атомы серы, верхний слой – атомы селена), большие атомы – атомы молибдена

Геллмана–Фейнмана менее $1 \text{ мЭВ}/\text{\AA}$ на каждый атом. Для вычисления магнитного момента и моделирования ферромагнитного (ФМ) и антиферромагнитного (АФМ) состояний два атома замещающей примеси марганца располагали в верхнем и нижнем слоях структуры.

Результаты и их обсуждение. В результате проведенного моделирования были проанализированы локальные и полные магнитные моменты при нахождении двух атомов примеси (марганца) в нижнем слое; верхнем слое; либо когда один из атомов примеси находится в нижнем, а второй – в верхнем слоях гетероструктуры. Проведенное сравнение полной энергии системы в ферромагнитном (ФМ) и антиферромагнитном (АФМ) состояниях позволило выявить энергетически стабильные конфигурации.

Установлено, что магнитный момент на атоме марганца максимален, когда примесь находится в двух различных слоях, при этом взаимное расположение слоев относительно друг друга оказывает существенное влияние на величину магнитного момента преимущественно при положении атомов примеси либо в верхнем, либо в нижнем слое гетероструктуры. Так, когда атомы примеси находятся в верхнем слое, магнитный момент при зеркальном расположении слоев имеет большее значение в АФМ конфигурации, тогда как при смещенном расположении слоев магнитный момент существенно выше в ФМ состоянии. Нахождение атомов примеси в нижнем слое приводит к изменению величины его магнитного момента в зависимости от взаимного расположения слоев, однако в целом тенденция изменения значения магнитного момента при разном взаимном расположении слоев сохраняется.

Сравнение магнитных моментов на атоме марганца на примере случая нахождения примеси в двух различных слоях гетероструктур при зеркальном расположении слоев и расположении слоев со смещением представлено на рис. 2.

Анализ величин полной энергии в гетероструктурах при моделировании ФМ и АФМ состояний для двух вариантов расположения слоев показал, что разница в их значениях для вариантов $\text{MoS}_2/\text{MoSe}_2$, MoS_2/WS_2 и $\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2$ практически незначительна и свидетельствует о преобладании в структурах ФМ упорядочения, тогда как при расположении слоя WSe_2 над слоем WS_2 структура оказывается стабильна в АФМ конфигурации.

Для сравнения зонных спектров гетероструктур с примесью и без вначале были проанализированы нелегированные структуры. Электронные зонные спектры гетероструктур $\text{MoS}_2/\text{MoSe}_2$, MoS_2/WS_2 , WS_2/WSe_2 , $\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2$ для двух вариантов взаимного расположения слоев представлены на рис. 3. При зеркальном расположении слоев в структуре $\text{MoS}_2/\text{MoSe}_2$ прямой переход имеет величину $0,96 \text{ эВ}$ и расположен в точке К. В структуре MoS_2/WS_2 переход не прямой, имеет величину $1,51 \text{ эВ}$ и расположен между точками Г и К. В структуре WS_2/WSe_2 прямой переход величиной $1,05 \text{ эВ}$ находится в точке К, в структуре $\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2$ переход становится непрямым с величиной $1,38 \text{ эВ}$, поскольку минимум зоны проводимости сдвигается из точки К в направлении точки М.

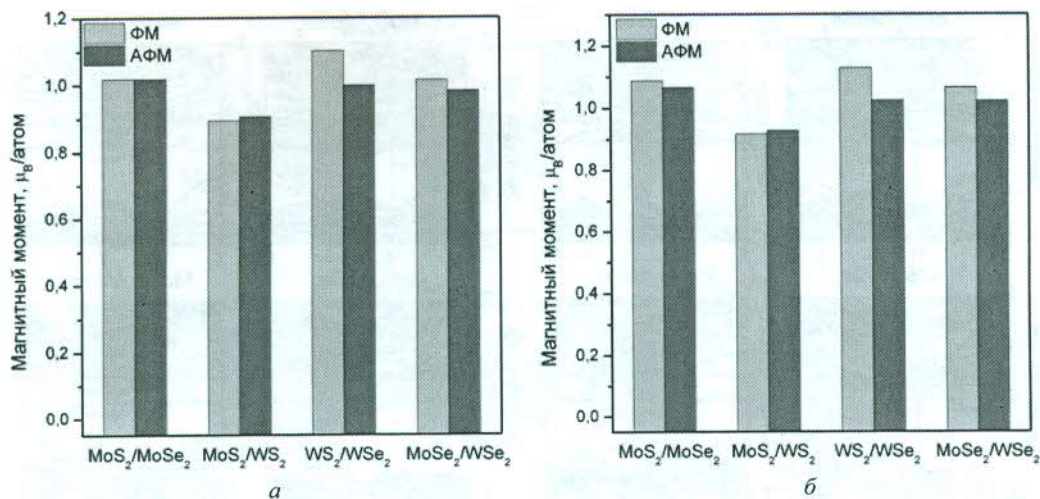


Рис. 2. Значения магнитного момента на атоме примеси: *a* – при зеркальном расположении слоев; *б* – при расположении слоев со смещением. Один атом примеси находится в нижнем слое, второй – в верхнем слое гетероструктуры

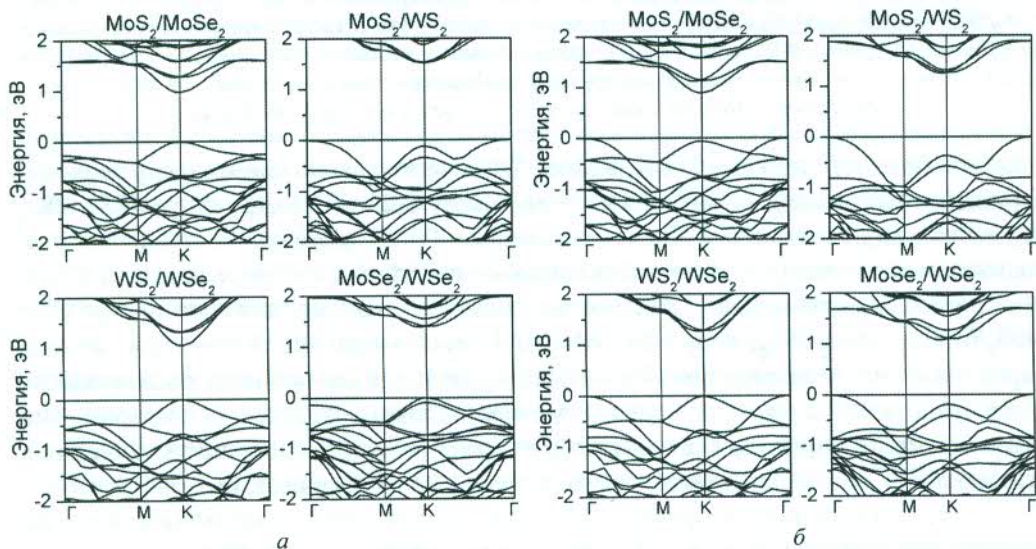


Рис. 3. Электронные энергетические зоны в структурах $\text{MoS}_2/\text{MoSe}_2$, MoS_2/WS_2 , WS_2/WSe_2 , $\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2$: *a* – для зеркального расположения слоев; *б* – для расположения слоев со смещением. Ноль на шкале энергий соответствует уровню Ферми

Из анализа электронных свойств структур с конфигурацией со смещением слоев следует, что исследуемые слоистые двумерные кристаллы сохраняют полупроводниковые свойства, однако во всех случаях доминирующим становится непрямой переход с тенденцией к уменьшению по сравнению со структурой без смещения. В гетероструктуре $\text{MoS}_2/\text{MoSe}_2$ непрямой переход величиной 0,88 эВ

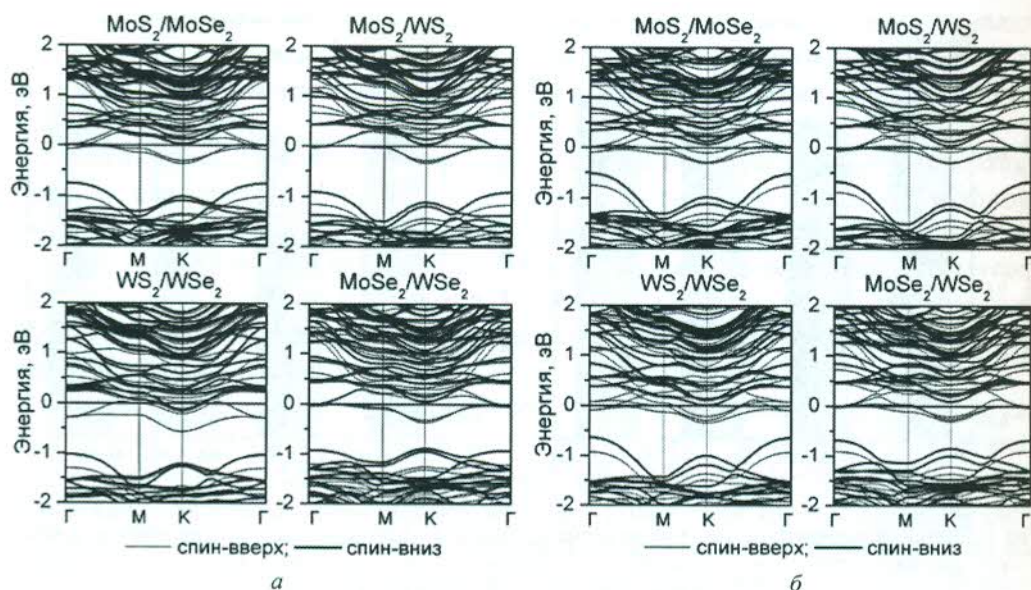


Рис. 4. Спин-поляризованные электронные зонные структуры для конфигураций $\text{MoS}_2/\text{MoSe}_2$, MoS_2/WS_2 , WS_2/WSe_2 , $\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2$ с замещающей примесью атомов марганца на месте атомов молибдена и вольфрама в ФМ состоянии: *а* – для зеркального расположения слоев; *б* – для расположения слоев со смещением. Один атом примеси находится в нижнем, второй – в верхнем слое структуры. Ноль на шкале энергий соответствует уровню Ферми

расположен между точками Γ и K , в MoS_2/WS_2 переход расположен между точкой Γ и точкой в направлении $M-K$ и имеет величину 1,25 эВ. В структуре WS_2/WSe_2 переход между точками Γ и K имеет значение 1,06 эВ, в $\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2$ переход расположен между точкой Γ и точкой в направлении $M-K$ и имеет величину 1,07 эВ.

Спин-поляризованные электронные зонные спектры для гетероструктур $\text{MoS}_2/\text{MoSe}_2$, MoS_2/WS_2 , WS_2/WSe_2 , $\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2$ с замещающей примесью атомов марганца на месте атомов молибдена и вольфрама для зеркального расположения слоев представлены рис. 4, *а*, а для слоев со смещением – на рис. 4, *б*, при этом один из атомов примеси находится в нижнем, второй – в верхнем слое представленных структур. Из рис. 4, *а* очевидно, что в одном из представленных вариантов – WS_2/WSe_2 – состояния на уровне Ферми свидетельствуют о металлическом характере его электронных свойств, тогда как для остальных трех вариантов – $\text{MoS}_2/\text{MoSe}_2$, MoS_2/WS_2 и $\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2$ – электронные состояния на уровне Ферми только для одного из спиновых каналов свидетельствуют о полуметаллическом характере электронных свойств этих гетероструктур. На рис. 4, *б* все представленные гетероструктуры являются полуметаллами.

Спин-поляризованные плотности электронных состояний (ПЭС) для гетероструктур $\text{MoS}_2/\text{MoSe}_2$, MoS_2/WS_2 , WS_2/WSe_2 , $\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2$ с замещающей примесью атомов марганца на месте атомов молибдена и вольфрама в ФМ состоянии, когда один атом примеси находится в верхнем, и один атом примеси – в нижнем слое,

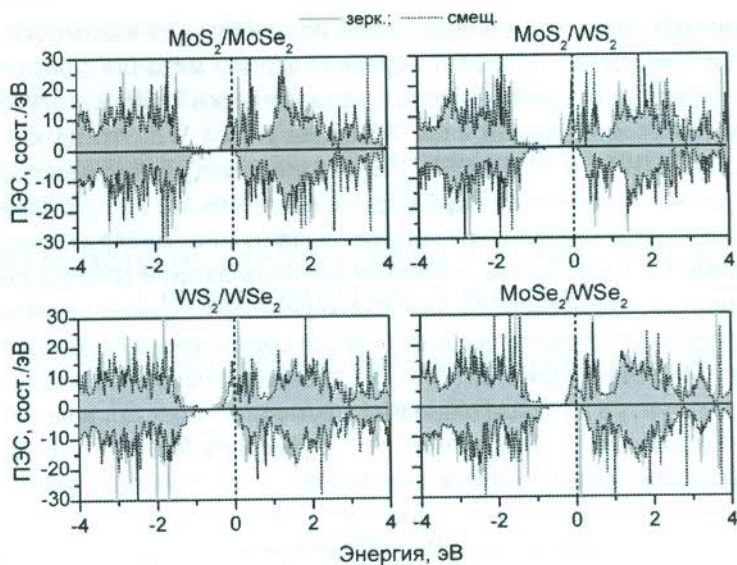


Рис. 5. Спин-поляризованные ПЭС в структурах $\text{MoS}_2/\text{MoSe}_2$, MoS_2/WS_2 , WS_2/WSe_2 , $\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2$ с замещающей примесью атомов марганца на месте атомов молибдена и вольфрама в ФМ состоянии для случая зеркального (серая область) и смещенного (штриховая линия) расположения слоев. Один атом примеси находится в нижнем, второй – в верхнем слое структуры. Ноль на шкале энергий соответствует уровню Ферми

представлены на рис. 5. Здесь серой областью показаны ПЭС структур с зеркальным расположением слоев, штриховой линией – со смещенным расположением слоев. Очевидно, что практически во всех случаях, за исключением зеркального расположения слоев WS_2/WSe_2 , имеет место 100 %-ная спиновая поляризация, т. е. 6 из 7 представленных комбинаций слоев являются полуметаллами в ФМ состоянии, которое, из анализа полной энергии систем, является для них энергетически выгодным. Анализ парциальных плотностей свидетельствует о том, что состояния на уровне Ферми для одного спинового канала обусловлены d -состояниями атомов металла и p -состояниями атомов халькогена.

Заключение. Рассмотрены гетероструктуры на основе двумерных дихалькогенидов молибдена и вольфрама и оценена возможность появления в них магнитного упорядочения при введении примеси марганца.

Показано, что все нелегированные гетероструктуры проявляют полупроводниковые свойства и имеют ширину запрещенной зоны в пределах 0,88–1,51 эВ. При этом в случае зеркального расположения слоев возникает прямой переход в запрещенной зоне, тогда как при расположении слоев со смещением, аналогичным расположению слоев в реальной гомогенной структуре, в структурах доминирует непрямой переход.

В ходе моделирования установлено, что использование рассматриваемых материалов в спинтронных приложениях возможно при их легировании атомами марганца. В таком случае возникает магнитное упорядочение, при этом материалы

обладают высокой спиновой поляризацией независимо от взаимного расположения слоев. При замещении атомами марганца атомов металла в различных слоях в случае их зеркального расположения металлический характер конфигурации имеет место при расположении слоя WSe_2 над слоем WS_2 , тогда как структуры $MoS_2/MoSe_2$, MoS_2/WS_2 и $MoSe_2/WSe_2$ проявляют полуметаллические свойства. Смещенное расположение слоев приводит к тому, что все из представленных легированных марганцем гетероструктур проявляют полуметаллические свойства.

Благодарности. Результаты, представленные в данной работе, были получены при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований в процессе выполнения совместного белорусско-французского проекта БРФФИ–НЦНИ Ф15Ф-003 «Атомно-слоевое осаждение и свойства гомо- и гетероструктур из гексагональных двумерных кристаллов» (2015–2017 гг.). Авторы работы выражают благодарность профессору В. Е. Борисенко за обсуждение результатов работы и ценные замечания.

Литература

1. *Ramasubramaniam A., Naveh D., Towe E.* // Phys. Rev. B. 2011. Vol. 84. P. 205325 (1–10).
2. *Popov I., Seifert G., Tománek D.* // Phys. Rev. Lett. 2012. Vol. 108. P. 156802 (1–5).
3. *Mak K. F., Lee C., Hone J. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2010. Vol. 105. P. 136805 (1–4).
4. *Komsa H.-P., Krasheninnikov A. V.* // Phys. Rev. B. 2012. Vol. 86. P. 241201(R).
5. *Кривошеева А. В., Шапошников В. Л., Борисенко В. Е.* // Доклады БГУИР. 2016. № 4 (98). С. 98–101.
6. *Кривошеева А. В., Шапошников В. Л., Борисенко В. Е.* // Вестн. Фонда фундаментальных исследований. 2016. № 3 (77). С. 41–48.
7. *Кривошеева А. В., Шапошников В. Л., Алексеев А. Ю.* // Докл. БГУИР. 2016. № 8 (102). С. 76–81.
8. *Кривошеева А. В., Шапошников В. Л., Борисенко В. Е.* // Докл. НАН Беларуси. 2016. Т. 60, № 6. С. 48–53.
9. *Kośmider K., Fernández-Rossier J.* // Phys. Rev. B. 2013. Vol. 87. P. 075451 (1–4).
10. *Wang Y., Wang B., Huang R. et al.* // Physica E. 2014. Vol. 63. P. 276–282.
11. *Yunab W. S., Lee J. D.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. Vol. 16. P. 8990–8996.
12. *Kresse G., Furthmüller J.* // Phys. Rev. B. 1996. Vol. 54, N 16. P. 11169–11186.
13. *Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Lett. 1996. Vol. 77, N 18. P. 3865–3868.
14. *Ceperley D. M., Alder B. J.* // Phys. Rev. Lett. 1980. Vol. 45, N 7. P. 566–569.

A. V. KRIVOSHEEVA, V. L. SHAPOSHNIKOV

MAGNETIC ORDERING IN HETEROSTRUCTURES ON THE BASE OF TWO-DIMENSIONAL CRYSTALS OF TRANSITION METAL DICHALCOGENIDES DOPED WITH MANGANESE

Summary

The properties of heterostructures based on two-dimensional dichalcogenides of molybdenum and tungsten upon introduction of a substitutional impurity (manganese atoms) into these materials are investigated for two variants of the mutual arrangement of the layers of dichalcogenides. Calculations were made for ferromagnetic and antiferromagnetic states and it was established that the replacement of metal atoms by manganese atoms leads to magnetic ordering in the considered heterostructures and to the appearance of half-metallic properties in all considered cases, with the exception of the WSe_2/WS_2 structure, which exhibits metallic properties upon mirror arrangement of the layers.