

第一性原理研究MoS₂/VS₂横向异质结的磁性及其调控

赵子豪, 黄敏*

湖北大学物理学院, 湖北 武汉

收稿日期: 2025年4月27日; 录用日期: 2025年8月6日; 发布日期: 2025年8月18日

摘要

过渡金属硫化物具有多样化的物理化学性质, 是十分具有应用潜力的二维材料, 尤其是MoS₂备受关注, 但单层MoS₂无本征磁性很大程度上限制了其应用, 构建异质结是调控MoS₂磁性的可行方法之一。本文采用基于密度泛函理论的第一性原理计算研究了横向MoS₂/VS₂异质结的原子结构和磁性以及其本征空位(Mo、V和S空位)对其磁性的影响规律。我们的DFT+U计算表明MoS₂/VS₂横向异质结界面处的原子有较大的驰豫, 且MoS₂/VS₂异质结为磁性半金属。本征空位能一定程度上改变MoS₂/VS₂异质结的磁性, 其中Mo空位和V空位的存在使得MoS₂/VS₂异质结变为磁性金属, S空位使MoS₂/VS₂异质结超胞的总磁矩增加了2.0 μ_B , Mo空位和V空位分别使MoS₂/VS₂异质结超胞的总磁矩降低了3.79 μ_B 和2.96 μ_B 。

关键词

过渡金属硫化物异质结, 磁性, 本征空位, 第一性原理计算

First-Principles Study of the Modulation of Magnetism of MoS₂/VS₂ Lateral Heterostructures

Zihao Zhao, Min Huang*

School of Physics, Hubei University, Wuhan Hubei

Received: Apr. 27th, 2025; accepted: Aug. 6th, 2025; published: Aug. 18th, 2025

Abstract

Transition metal dichalcogenides (TMDs) exhibit diverse physical and chemical properties, making

*通讯作者。

文章引用: 赵子豪, 黄敏. 第一性原理研究 MoS₂/VS₂ 横向异质结的磁性及其调控[J]. 物理化学进展, 2025, 14(3): 512-522. DOI: 10.12677/japc.2025.143048

them highly promising two-dimensional materials for various applications. In particular, MoS₂ has attracted significant attention, but its lack of intrinsic magnetism largely limits its utility. Heterostructures may serve as a potential method to modulate the magnetic properties of MoS₂. The atomic structures and magnetic properties of MoS₂/VS₂ lateral heterostructure, together with the modulation effects of intrinsic vacancies (Mo, V, and S vacancies) on the magnetism of MoS₂/VS₂ lateral heterostructure have been investigated by means of first-principles calculations based on density functional theory (DFT) in this study. Our calculations reveal that the atoms located at the interfacial sites possess more significant relaxation compared with those far from interface and MoS₂/VS₂ heterostructure was predicted to be a half metal based on our DFT + U calculation. The magnetism of MoS₂/VS₂ heterostructure can be modulated by intrinsic vacancies. Both Mo vacancy and V vacancy can induce the transform of MoS₂/VS₂ heterostructure from half metal to metal, and reduce the total magnetic moments of the supercell by $3.79\mu_B$ and $2.96\mu_B$, respectively. S vacancies increase the total magnetic moment of the supercell by $2.0\mu_B$.

Keywords

Transition Metal Dichalcogenides, Magnetism, Intrinsic Vacancy, First-Principles Calculation

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

自从 2004 年石墨烯首次被机械剥离法制成[1],证实了二维材料可以独立且稳定的存在。随后科研人员相继发现了六方氮化硼(h-BN)、过渡金属硫化物(Transition metal dichalcogenides, 以下简称 TMDs)、过渡金属氮化物和碳化物、黑磷、硼烯等二维材料,其中以过渡金属硫化物为典型代表。TMDs 通常涉及过渡金属元素(Mo、W、V 等)与硫族元素(S、Se、Te)之间的键合,形成各种晶体结构和电子性质。MoS₂ 作为 TMDs 中的典型代表已被广泛研究[2] [3], 二维 MoS₂ 是典型的三明治层状结构, S-Mo-S 分层交替呈现[2], 在纳米电子学、柔性透明材料、太阳能电池、储存器和晶体管等领域具有广泛的应用。

但原始单层 MoS₂ 本质上没有磁性,需要开发有效诱导和操纵磁性的方法,以促进磁性单层 MoS₂ 在低维自旋电子器件中的使用。众所周知,由于生长过程的不完美性,空位缺陷在化学生长的二维材料中特别明显[4]-[7],且空位对石墨烯和氮化硼的磁性有着显著影响,这提供了调节二维材料磁性的有效方法。但 MoS₂ 与石墨烯的空位诱导自旋极化不同,含 Mo 空位和 S 空位的单层 MoS₂ 也是非磁性的,如在化学气相沉积法(chemical vapor deposition, CVD)中生长的单层 MoS₂ 中通常观察到单硫空位和二硫空位等,均不能在单层 MoS₂ 中引入磁性[7]。

异质结结构已成为现代半导体工业的不可或缺的关键要素,在高速电子器件和光电子器件领域中发挥着至关重要的作用[8] [9]。二维单层材料可以以垂直堆叠方式构建范德华异质,也可在平面内无缝连接形成横向异质结。研究表明,范德华异质结展现出诸多新颖的物理特性,且已发展出多种有效的性能调控方法,横向异质结也可能产生令人兴奋的独特物理性质和应用前景[10] [11],尤其是 TMDs 异质结得到了很好的发展,如光探测器[12]、高迁移率晶体管[13]等。

目前,利用溶剂过程和化学气相沉积技术[14]已制备出了 20 多种二维异质结。Chen 等人通过硫磺气体驱动和高温退火成功通过一步生长成功制造了 MoS₂/MoSe₂ 外延异质结[15]。Gong 等人通过两步 CVD 方法生长出了 WSe₂/MoSe₂ 异质结,其结构大小可达到 169 μm ,且具有相对较高的量子效率[16]。Zhang

等人采用常压化学气相沉积法, 以芳香族分子作为晶种促进剂, 直接合成了单层横向异质结 MoS_2/WS_2 和 $\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2$ [17]。Lee 等人在 SiO_2 衬底上直接合成了界面清晰的大尺寸横向 MoS_2/WS_2 异质结单分子膜, 尺寸可达 $160\ \mu\text{m}$, 且具有良好的整流特性[18]。CVD 生长技术的不断发展使各种二维异质结的尺寸、层数、堆叠或合并模式、扭曲角度和空间分布等具有高可控性, 为未来应用提供奇妙的属性。虽然目前对二维材料异质结的研究已经取得了重要进展, 但是该领域仍然有许多挑战, 人们对于二维材料异质结的特性有许多期待。本文选取了晶格常数接近的半导体 MoS_2 单层和磁性半导体 VS_2 单层构筑异质结, 采用第一性原理计算方法系统地研究了 MoS_2/VS_2 横向异质结的结构和电子性质, 并且在此基础上研究了本征空位对异质结磁性性质的影响。

2. 计算方法

我们的计算使用基于密度泛函理论的第一性原理计算包 VASP [19] [20], 赝势的选取为投影缀加平面波(简称 PAW)。计算参数中 K 点网格等效于对 MoS_2 和 VS_2 单层原胞为 $15 \times 15 \times 1$, 平面波截断能为 $500\ \text{eV}$, 力的收敛标准为 $0.01\ \text{eV}/\text{\AA}$, 能量收敛标准为 $1 \times 10^{-5}\ \text{eV}$ 。针对过渡金属原子 V, Hubbard 模型用于描述其电子间的强相互作用[21]。DFT + U 计算中 V 原子的 U 值根据 Cococcioni and Gironcoli 提出的线性响应方法[22]获得有效 U_{eff} 值为 $3.4\ \text{eV}$, 所有的计算都是自旋极化的。在 z 方向(垂直于异质结平面的方向)使用 $15\ \text{\AA}$ 的真空层, 以避免在非周期方向的相互作用。

3. 结果和分析

3.1. MoS_2/VS_2 横向异质结的原子结构及磁性

由于 VS_2 单层在室温下稳定于其 2H 结构[23], 我们选取 MoS_2 和 VS_2 的 2H 结构构筑平面异质结。我们的计算结果表明单层 MoS_2 的晶格常数为 $3.183\ \text{\AA}$, 单层 VS_2 的晶格常数 $3.175\ \text{\AA}$, 与已有的研究结果相吻合[24]。虽然他们两个的晶格常数比较相近, 但是 S-Mo-S 和 S-V-S 的原子层高不同, S-Mo-S 原子层高 $3.126\ \text{\AA}$, S-V-S 原子层高是 $3.023\ \text{\AA}$ 。为了与后期 MoS_2/VS_2 横向异质结的性质作比较, 我们计算了单层 MoS_2 和 VS_2 的电子结构。计算结果表明单层 MoS_2 是带隙大约为 $1.58\ \text{eV}$ 的半导体。而单层 VS_2 是带隙约为 $0.40\ \text{eV}$ 的磁性半导体, 每个 V 原子的磁矩为 $1.38\mu_B$, 每个 S 原子的磁矩为 $-0.17\mu_B$, VS_2 原胞的总磁矩为 $1.00\mu_B$, 这个计算结果是与早期清华大学 Duan 教授课题组的计算结果相吻合[24]。

由于两晶胞的晶格适配小于 0.3% , 为了方便计算, 我们以 $a = 3.183\ \text{\AA}$, $b = \sqrt{3}a$ 为基础构建了矩形的新的原胞模型, 如图 1 所示。以此矩形原胞为基础, 构建了 MoS_2 单元数目和 VS_2 单元数目的化学计量比为一比一的 $(\text{VS}_2)_n/(\text{MoS}_2)_n (n = 1 - 7)$ 横向异质结结构, 并对这些超胞进行了结构优化。为了找到最稳定的异质结的原子结构, 我们计算了 $(\text{VS}_2)_n/(\text{MoS}_2)_n (n = 1 - 7)$ 异质结超胞的形成能(E_f), 计算公式为:

$$E_f = \frac{E_{\text{总}} - n(E_{\text{MoS}_2} + E_{\text{VS}_2})}{n} \quad (1)$$

其中 $E_{\text{总}}$ 为优化后异质结超胞的总能量, n 为超胞中 MoS_2 单元或 VS_2 单元的数目, E_{MoS_2} 和 E_{VS_2} 分别为单个 MoS_2 和 VS_2 晶胞的能量。图 2 给出了计算得到的形成能随 n 的变化趋势, 可见随着超胞的不断增多, MoS_2/VS_2 异质结的形成能在不断地降低, 由于超胞尺寸会影响计算的效率, 考虑到 $n = 5$ 的形成能与 $n = 6$ 和 $n = 7$ 的形成能相差已经小于 $0.01\ \text{eV}$, 因此我们选择了 $(\text{VS}_2)_5/(\text{MoS}_2)_5$ 横向异质结超胞(标注为 MoS_2/VS_2)作为后面的研究结构, 如图 1 所示。

在单层 MoS_2 或 VS_2 中 Mo-S 的键长为 $2.412\ \text{\AA}$, V-S 的键长为 $2.360\ \text{\AA}$, 而在优化后的 MoS_2/VS_2 异质结结构中, 界面处 Mo-S 的键长变为了 $2.409\ \text{\AA}$ 或 $2.417\ \text{\AA}$, V-S 的键长变为了 $2.350\ \text{\AA}$ 。除了键长的改

变之外, 我们还发现 S-Mo-S 和 S-V-S 层间距也有变化, 如图 1 中下图所示, 相对单层 MoS_2 和 VS_2 , S-Mo-S 层间距有微小的增大 $0.004 \text{ \AA}$, 而 S-V-S 层间距减小了 $0.012 \text{ \AA}$, 这是由于纯净单层 MoS_2 和 VS_2 的原子层间距不同引起的。这些结构的改变势必会引起 MoS_2/VS_2 横向异质结不同于单层 MoS_2 或 VS_2 的电子性质。

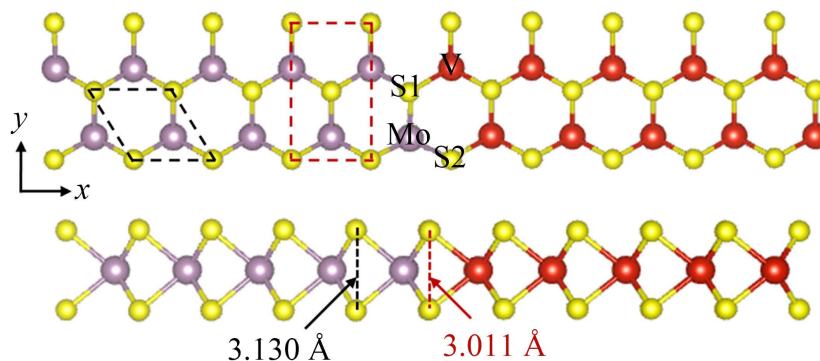


Figure 1. Top view (upper panel) and side view (lower panel) of atomic structure of relaxed $(\text{MoS}_2)_5/(\text{VS}_2)_5$ lateral heterostructure. The rescaled unit cell of MoS_2 monolayer is indicted by rectangle in dashed line

图 1. $(\text{MoS}_2)_5/(\text{VS}_2)_5$ 横向异质结的原子结构, 上图为俯视图, 下图为侧视图。计算用的 MoS_2 单层原胞由矩形框所示

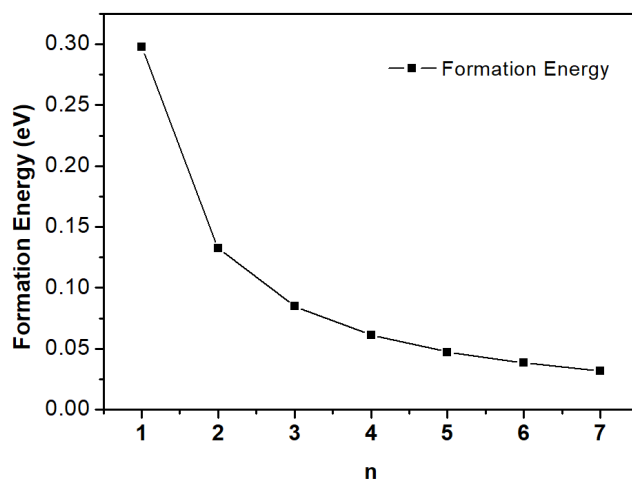


Figure 2. Formation energy of $(\text{MoS}_2)_n/(\text{VS}_2)_n$ lateral heterostructure as a function of n

图 2. $(\text{MoS}_2)_n/(\text{VS}_2)_n$ 横向异质结的形成能随 n 的演化

我们计算了图 1 所示的 MoS_2/VS_2 横向异质结总的自旋能态密度以及界面处的 Mo、V 以及 S 原子(图 1 中分别标记为 Mo、V、S1、S2)的局域自旋能态密度, 计算结果如图 3 所示。我们发现总的能态密度(图 3(a))自旋向上通道和自旋向下通道明显不对称, 说明 MoS_2/VS_2 横向异质结具有磁性, 其自旋向上态密度在费米能级处没有分布, 带隙大约为 0.20 eV , 而自旋向下通道在费米能级处有较小的分布, 表明 MoS_2/VS_2 横向异质结具有半金属性。为了找出 MoS_2/VS_2 异质结的磁基态, 我们计算了异质结的磁能(ΔE_m): $\Delta E_m = E_{FM} - E_{AFM}$ 。其中 E_{FM} 为铁磁态的能量, E_{AFM} 为反铁磁态的能量。计算结果为 $\Delta E_m = -0.242 \text{ eV}$, 这说明 FM 的能量比 AFM 能量低 0.242 eV , 也就是说 MoS_2/VS_2 异质结具有铁磁性。为了找出异质结磁性的起源, 我们画出了图 1 中所标注的界面处的 Mo、V、S 原子的局域自旋能态密度(图 3(b))。由图可以看出 V 原子、Mo 原子、S 原子的度自旋向上和向下的自旋能态密度均不对称, 说明了 V、Mo 和 S 原子都具有磁性, 这种不对称的程度是与他们的原子磁矩相匹配的(由表 1 所示 V 原子的磁矩比较大, Mo 和 S 原子

磁矩比较小)。我们的计算还表明, MoS_2/VS_2 异质结超胞的总磁矩为 $10.00\mu_B$, 异质结界面处的 V 原子的磁矩为 $1.52\mu_B$, 比 VS_2 单层中 V 原子的磁矩要大 $0.14\mu_B$, 远离界面的 V 原子的磁矩为 $1.34\mu_B$, 与 VS_2 单层中 V 原子的磁矩相差不大, 这是由于界面处 V 原子的局域原子结构与单层结构不同引起的, 而界面处的 Mo 原子具有微小的磁矩为大约为 $0.10\mu_B$ 。

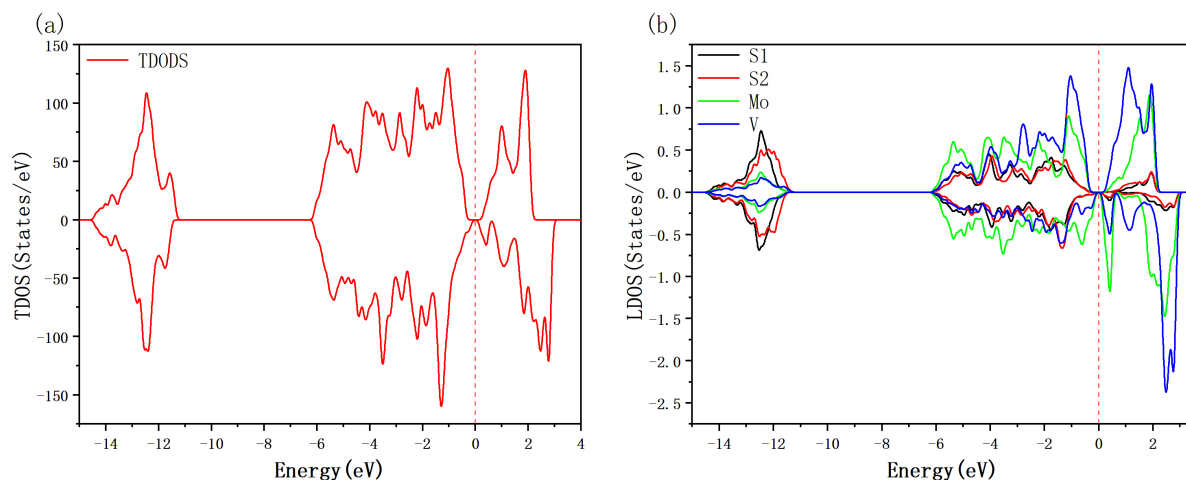


Figure 3. Total (a) and local (b) spin-polarized density of states (DOS) of MoS_2/VS_2 heterostructure
图 3. MoS_2/VS_2 异质结结构的(a) 总自旋能态密度和(b) 局域自旋能态密度

为了更直观地展示 MoS_2/VS_2 异质结中的磁矩分布情况, 我们画出了异质结的自旋密度图(图 4(a))。自旋密度定义为自旋向上和自旋向下的电子密度之差: $\Delta\rho = \rho_{up} - \rho_{down}$ 。由图 4(a)看出异质结的磁性主要来源于 V 原子, 界面处 Mo 原子和 S 原子仅仅有微小的贡献, 还可以看出界面处的 V 原子自旋电子密度分布比远离界面处的 V 原子的小, 这是与我们计算得到的 V 原子的磁矩相吻合的(表 1), 这种差异主要是因为两者的局域原子结构不同引起的。

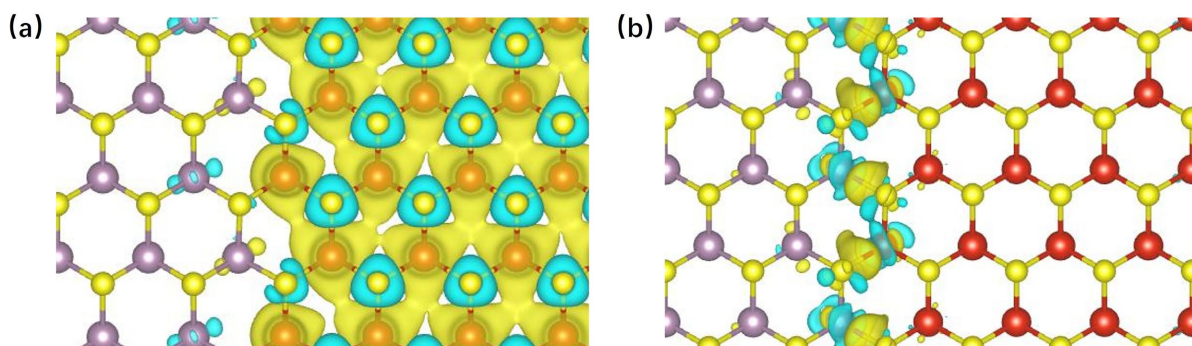


Figure 4. (a) Spin density and (b) charge density difference of MoS_2/VS_2 heterostructure, Isosurface level is $0.005 \text{ e}/\text{\AA}^3$
图 4. MoS_2/VS_2 横向异质结的(a) 自旋电子密度, (b) 电荷差分密度 Isosurface level 为 $0.005 \text{ e}/\text{\AA}^3$

为了更好地表征出 MoS_2/VS_2 异质结中 MoS_2 和 VS_2 的结合作用, 我们计算了异质结的差分电荷密度, 差分电荷密度计算公式为:

$$\rho_{dif} = \rho_{\text{总}} - \rho_{\text{MoS}_2} - \rho_{\text{VS}_2} \quad (2)$$

其中 $\rho_{\text{总}}$ 为 MoS_2/VS_2 异质结超胞的总电荷密度, ρ_{MoS_2} 为同一超胞中 MoS_2 的电荷密度, ρ_{VS_2} 为同一超胞中 VS_2 的电荷密度。图 4(b)表示了异质结的差分电荷密度, 由图可以看出由于异质结的形成电荷密度重

新分布主要集中于界面处的 Mo、V 和 S 原子，正是由于这种电荷密度的重新分布导致了界面处原子的能态密度、自旋磁矩与远离界面处的原子不同。

Table 1. Total magnetic moment (M_{tot}) and atomic magnetic moments of atoms located at the interface/vacancy sites (M_V , M_{Mo} , M_S) in MoS_2/VS_2 lateral heterostructure

表 1. MoS_2/VS_2 横向异质结的总磁矩 M_{tot} 和界面处或者空位附近原子的磁矩

	Clean	Mo 空位	V 空位	S 空位
总磁矩 M_{tot} (μ_B/cell)	30.00	26.21	27.04	32.00
V 原子 M_V (μ_B/atom)	1.52, 1.39, 1.42	1.17, 0.56	1.59, 0.76, 1.51, -0.90	1.93, 1.84
Mo 原子 M_{Mo} (μ_B/atom)	0.03	0.10	-0.06, 0.18	0.06
S 原子 M_S (μ_B/atom)	-0.18, -0.17	-0.17, -0.11	-0.20, 0.04, -0.09	-0.17, -0.20

3.2. MoS_2/VS_2 横向异质结的稳定性

实验上主要依赖于外延生长技术制备二维平面过渡金属硫化物异质结，其中两步及多步化学气相沉积法能制备出高质量、大尺寸的 WS_2/MoS_2 、 $\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2$ 、 $\text{WS}_2/\text{MoSe}_2$ 等平面异质结。在制备的过程中，样品常被加热至一定的温度，因此我们利用第一性原理分子动力学(AIMD)模拟了 600 K 温度下， MoS_2/VS_2 平面异质结的结构变化。我们利用前期 0 K 下优化出的 MoS_2/VS_2 平面异质结结构(图 1 所示)扩胞后的超胞作为初始结构(图 5 所示)进行分子动力学模拟。

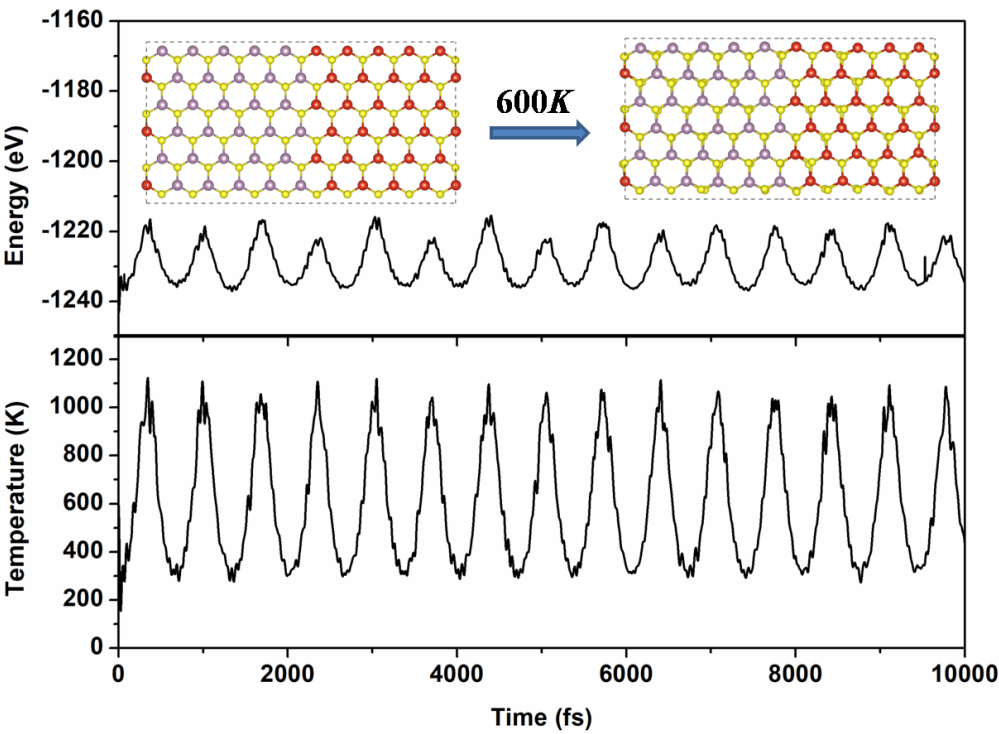


Figure 5. Energy and temperature evolution of MoS_2/VS_2 lateral heterostructure as a function of simulation time

图 5. MoS_2/VS_2 横向异质结的能量和温度随模拟时间的演化曲线图

在 Nosé-Hoover 恒温器下对该结构进行加热，模拟过程中利用标准 Verlet 算法积分牛顿方程。模拟时间间隔为 1 飞秒(fs)，共模拟了 10000 步，总的时间为 10 皮秒。图 5 给出了温度和总能量随时间的演

化，系统能量并未出现过大的振荡，且从模拟的始末结构(图 5 中嵌入的结构图)可以看出，MoS₂/VS₂ 横向异质结的原子结构没有很明显的扭曲和断键情况，说明该异质结在 600 K 显示出了较高的稳定性。

3.3. 本征空位对 MoS₂/VS₂ 横向异质结磁性的影响

为研究空位对 MoS₂/VS₂ 异质结结构的影响，在包含 180 个原子的超胞的基础上删除一个 Mo 原子、S 原子或 V 原子，得到含空位的 MoS₂/VS₂ 异质结的初始结构。我们研究了界面处、靠近界面和远离界面的各种空位位置，优化出了包含一个 Mo、V 和 S 空位的能量最低、最稳定的异质结构型(图 6 所示)。其中界面处的 Mo 空位是在所考虑的所有 Mo 空位结构中最稳定的(图 6(a))，V 空位在靠近界面处时结构最稳定(图 6(b))，S 空位最稳定的结构则位于界面处 V 与其临近的 V 原子之间的位置(图 6(c)方框处)，这是因为 VS₂ 中 S 空位的形成能比 MoS₂ 中的形成能要低(如表 2 所示)。

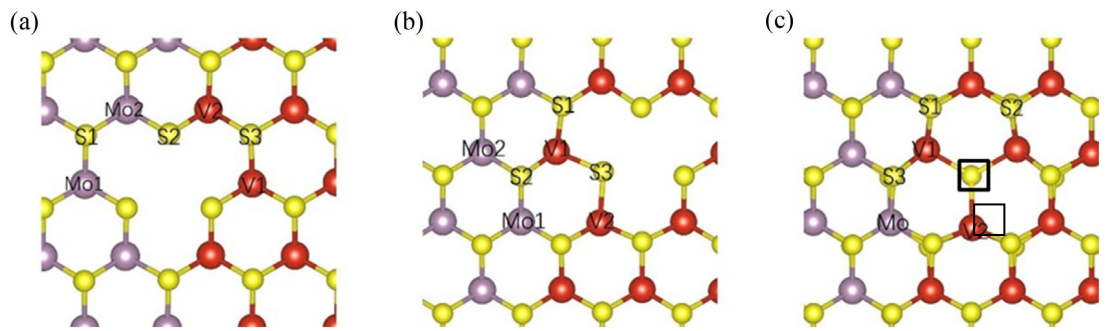


Figure 6. Relaxed structure of MoS₂/VS₂ heterostructure with a (a) Mo, (b) V, and (c) S vacancy
图 6. 计算得到的含(a) Mo 空位、(b) V 空位、(c) S 空位的 MoS₂/VS₂ 横向异质结结构

为了研究异质结中形成不同本征空位的可能性，我们计算了三种空位的形成能 E_{f_vac} ，其计算公式为： $E_{f_vac} = E_0 - E_{vac} - E_{atom}$ 。其中 E_0 为 MoS₂/VS₂ 异质结超胞、MoS₂ 单层或者 VS₂ 单层超胞的能量， E_{vac} 是包含 Mo 空位、V 空位或者 S 空位的 MoS₂/VS₂ 异质结、MoS₂ 单层或者 VS₂ 单层超胞的能量， E_{atom} 则为单个 S 原子、Mo 原子或者 V 原子在 15 Å × 15 Å × 15 Å 大超胞中的能量，计算结果列在表 2 中。

Table 2. Vacancy formation energy (E_{f_vac}) of MoS₂/VS₂ heterostructure, MoS₂ and VS₂ monolayer

表 2. MoS₂/VS₂ 横向异质结、MoS₂ 和 VS₂ 单层的空位形成能

	S 空位	Mo 空位	V 空位
MoS ₂ /VS ₂ 异质结(eV)	-5.07	-19.15	-8.22
MoS ₂ 单层(eV)	-6.66	-17.76	
VS ₂ 单层(eV)	-4.82		-11.23

从表 2 中可见，在三种本征空位中 S 空位最容易形成(形成能绝对值最小)，Mo 空位最难形成(形成能绝对值最大)，并且异质结中 S 空位的形成能比单层 MoS₂ 中的形成能要小 1.59 eV，但是比 VS₂ 单层中 S 空位的形成能要略大 0.25 eV，说明实验上在 MoS₂/VS₂ 横向异质结中比单层 MoS₂ 更容易形成 S 空位。MoS₂/VS₂ 异质结中 Mo 空位的形成能比单层的 MoS₂ 中的形成能要大，说明 Mo 空位在异质结中更难形成。MoS₂/VS₂ 异质结中 V 空位的形成能要比单层 VS₂ 中形成能要小 3.01 eV，且比异质结中 Mo 空位的形成能要小 10.93 eV，这说明异质结中 V 空位更容易形成。针对以上得到的最稳定含空位的 MoS₂/VS₂ 异质结，我们计算了这些构型的电子结构，包括总的能态密度以及空位附近的 Mo、V 和 S 原子的(图 6 标出)局域自旋能态密度。

图 7(a1~a3)是含 Mo 空位的 MoS_2/VS_2 异质结总的自旋能态密度和局域自旋能态密度, 由图可以看出总能态密度、Mo 空位附近的 Mo、V 和 S 原子局域自旋能态密度自旋向上和自旋向下显然不对称, Mo 空位并没有破坏异质结的磁性, Mo 空位处的 Mo、V 和 S 原子都具有磁性。总能态密度(图 7(a1))可以得知, Mo 空位的存在导致 MoS_2/VS_2 异质结由半金属转变为金属。由 Mo 空位 MoS_2/VS_2 异质结结构的自旋密度(图 8(a))可以看出异质结的磁性主要来源于 V 原子和空位处的 S 原子, 界面处的 Mo 原子仅有微小的贡献, 并且 Mo 原子的原子磁矩相对纯净 MoS_2/VS_2 异质结的磁矩有较明显的增大, 与我们计算得到的界面处的原子磁矩相吻合的(表 1 所示由 $0.03\mu_B$ 增大为 $0.10\mu_B$), 而界面处的 S 原子的磁矩相对于纯净 MoS_2/VS_2 异质结是减小, Mo 空位临近的一个 V 原子磁矩显著减小, 减小为 $0.56\mu_B$, 导致超胞的总磁矩从纯净异质结的 $30.00\mu_B$ 减小为 $26.2\mu_B$ 。

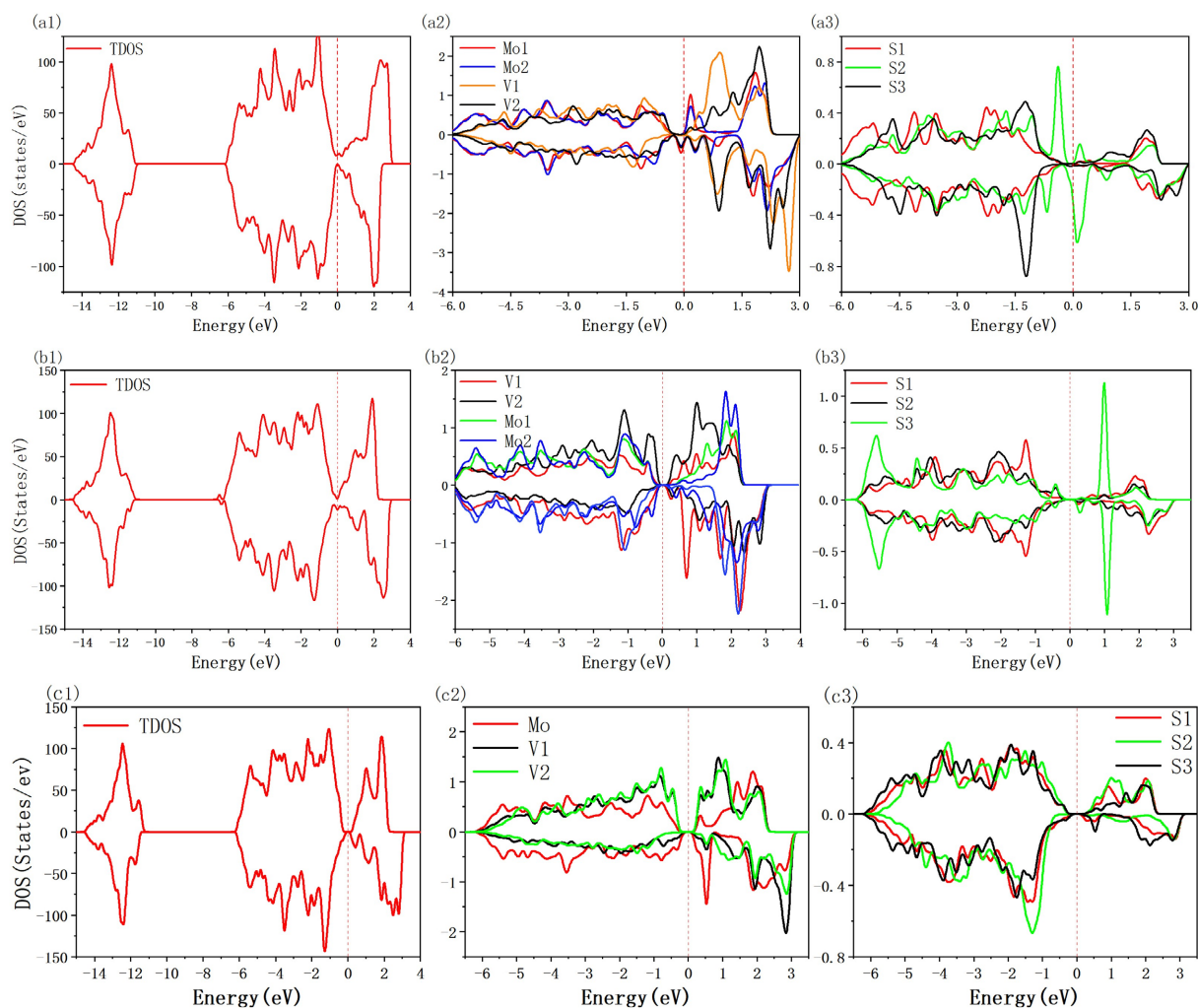


Figure 7. Total and local spin-polarized density of states (DOS) of the MoS_2/VS_2 lateral hetero structure with a (a1~a3) Mo vacancy, (b1~b3) V vacancy and (c1~c3) S vacancy

图 7. 含(a1~a3)Mo 空位、(b1~b3) V 空位、(c1~c3) S 空位的 MoS_2/VS_2 横向异质结的总能态密度和局域能态密度

图 7(b1~b3)是含 V 空位的 MoS_2/VS_2 异质结总的自旋能态密度和局域自旋能态密度, 可以明显看出, 与 Mo 空位相似, 含 V 空位的 MoS_2/VS_2 异质结转变为磁性金属。由含有 V 空位的 MoS_2/VS_2 异质结的自旋密度(图 8(b))可以看出异质结的磁性主要来源于 V 原子和 S 原子, 需要注意的是在空位附近靠近 MoS_2

区域的一个 V 原子(图 8(b)中圈出)的磁矩由原来的自旋向上转化为自旋向下, 且磁矩减小为 $-0.90\mu_B$, 这是由于其临近的 Mo 原子(磁矩为 $0.18\mu_B$)和 S 原子(磁矩为 $0.04\mu_B$)具有自旋向上的磁矩。我们还发现 V 空位附近的靠近 VS_2 区域的 S 原子磁矩增大为 $-0.20\mu_B$, 这是由于与该 S 原子相关的一个 V-S 键长相比纯净异质时增大了 $0.01 \text{ \AA}$, 而另一个 V-S 键却减小 $0.013 \text{ \AA}$, 导致 V-S-V 键角相对于纯净异质结时增大了 11.23° , 结构的扭曲导致 S 原子磁矩有较大的改变。总的效果是含 V 空位的异质结的总磁矩为 $27.04\mu_B$, 相对纯净时减小了 $2.96\mu_B$ 。

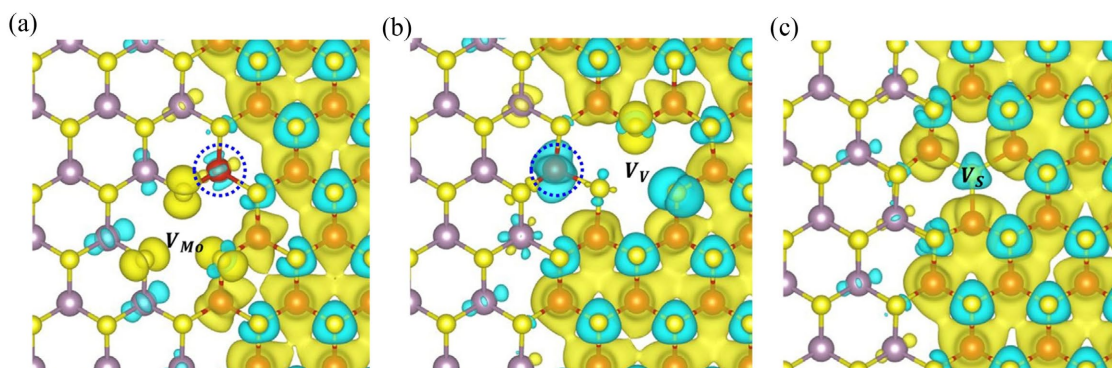


Figure 8. Spin density of MoS_2/VS_2 lateral heterostructure with a (a) Mo vacancy, (b) V vacancy and (c) S vacancy, Isosurface level is $0.005 \text{ e/\AA}^3$

图 8. 含(a) Mo 空位 (b) V 空位(c) S 空位的 MoS_2/VS_2 横向异质结的自旋电子密度, Isosurface level 为 $0.005 \text{ e/\AA}^3$

图 7 (c1~c3)为含 S 空位的 MoS_2/VS_2 异质结总的自旋能态密度和局域自旋能态密度, 由总的能态密度可以看出自旋向上和自旋向下的能态密度是不对称的, 且自旋向上的能态密度有较小的带隙, 大约为 0.21 eV , 但其自旋向下表现出金属性, 这表明与 Mo 空位和 V 空位不同, S 空位并未改变 MoS_2/VS_2 异质的半金属性, 含 S 空位的 MoS_2/VS_2 异质结在自旋过滤器领域有潜在的应用。由图还可以明显看出 S 空位处的 Mo、V 和 S 原子自旋向上和自旋向下的自旋态密度显然也是不对称的, S 空位处的 Mo、V 和 S 原子都具有磁性, 其原子磁矩列在表 1 中。图 8(c)显示了含 S 空位的 MoS_2/VS_2 异质结结构的自旋密度图, 可以看出磁性主要来源于 V 原子、S 原子, 界面处的 Mo 原子仅有微小的贡献, 并且 S 空位附近 V 原子的磁矩相对于纯净界面的有明显的增大(从 $1.52\mu_B$ 增大到 $1.93\mu_B$ 或 $1.84\mu_B$), Mo 原子的磁矩也有轻微的增大, 从而超胞总磁矩增大为 $32.0\mu_B$ 。

由以上的讨论结果可见, Mo、V 和 S 三种本征空位的存在均能一定程度上影响 MoS_2/VS_2 横向异质结的磁性, 其中 Mo 空位和 V 空位能使 MoS_2/VS_2 异质结超胞的总磁矩减小, 而 S 空位则使 MoS_2/VS_2 异质结超胞的总磁矩增大。磁性都主要来源于 V 原子和空位附近的 S 原子和 Mo 原子。Mo 空位和 V 空位使得 MoS_2/VS_2 异质结从其半金属性转变为金属性, 而含 S 空位的 MoS_2/VS_2 异质结则保持了半金属性(但是带隙减小了 0.20 eV), 说明了纯净异质结和含 S 空位的异质结在自旋过滤方向有潜在的应用。

4. 结论

本文利用基于密度泛函理论的第一性原理方法研究了 MoS_2/VS_2 横向异质结的原子结构和磁性性质, 并对 MoS_2/VS_2 横向异质结采用了本征空位(Mo、V、S 空位)来调控其磁性。研究结果表明 MoS_2/VS_2 横向异质结界面处的原子较远离界面处的原子又较大的原子驰豫, 且 MoS_2/VS_2 横向异质结为半金属。本征空位能一定程度上改变 MoS_2/VS_2 横向异质结的磁性, Mo 空位和 V 空位均能使 MoS_2/VS_2 横向异质结由半金属转变为磁性金属, 而且 Mo 空位和 V 空位分别使 MoS_2/VS_2 横向异质结超胞的总磁矩降低了 $3.79\mu_B$ 和 $2.96\mu_B$ 。S 空位不改变 MoS_2/VS_2 横向异质结的半金属性, 仅使超胞的总磁矩增加了 $2.0\mu_B$ 。这些变化

与空位处的键长、键角扭曲相关。因此 MoS₂/VS₂ 横向异质结、含 S 空位的 MoS₂/VS₂ 横向异质结在自旋过滤器领域有潜在应用。

参考文献

- [1] Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., *et al.* (2004) Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, **306**, 666-669. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>
- [2] Reidy, K., Varnavides, G., Thomsen, J.D., Kumar, A., Pham, T., Blackburn, A.M., *et al.* (2021) Direct Imaging and Electronic Structure Modulation of Moiré Superlattices at the 2D/3D Interface. *Nature Communications*, **12**, Article No. 1290. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-21363-5>
- [3] Yin, Z., Li, H., Li, H., Jiang, L., Shi, Y., Sun, Y., *et al.* (2011) Single-Layer MoS₂ Phototransistors. *ACS Nano*, **6**, 74-80. <https://doi.org/10.1021/nn2024557>
- [4] Ataca, C., Şahin, H. and Ciraci, S. (2012) Stable, Single-Layer MX₂ Transition-Metal Oxides and Dichalcogenides in a Honeycomb-Like Structure. *The Journal of Physical Chemistry C*, **116**, 8983-8999. <https://doi.org/10.1021/jp212558p>
- [5] Coleman, J.N., Lotya, M., O'Neill, A., *et al.* (2011) Two-Dimensional Nanosheets Produced by Liquid Exfoliation of Layered Materials. *Science*, **331**, 568-571.
- [6] Zhou, W., Zou, X., Najmaei, S., Liu, Z., Shi, Y., Kong, J., *et al.* (2013) Intrinsic Structural Defects in Monolayer Molybdenum Disulfide. *Nano Letters*, **13**, 2615-2622. <https://doi.org/10.1021/nl4007479>
- [7] Zheng, H., Yang, B., Wang, D., Han, R., Du, X. and Yan, Y. (2014) Tuning Magnetism of Monolayer MoS₂ by Doping Vacancy and Applying Strain. *Applied Physics Letters*, **104**, Article ID: 132403. <https://doi.org/10.1063/1.4870532>
- [8] Kroemer, H. (1982) Heterostructure Bipolar Transistors and Integrated Circuits. *Proceedings of the IEEE*, **70**, 13-25. <https://doi.org/10.1109/proc.1982.12226>
- [9] Ohno, Y., Young, D.K., Beschoten, B., Matsukura, F., Ohno, H. and Awschalom, D.D. (1999) Electrical Spin Injection in a Ferromagnetic Semiconductor Heterostructure. *Nature*, **402**, 790-792. <https://doi.org/10.1038/45509>
- [10] Pospischil, A., Furchi, M.M. and Mueller, T. (2014) Solar-Energy Conversion and Light Emission in an Atomic Monolayer p-n Diode. *Nature Nanotechnology*, **9**, 257-261. <https://doi.org/10.1038/nnano.2014.14>
- [11] Baugher, B.W.H., Churchill, H.O.H., Yang, Y. and Jarillo-Herrero, P. (2014) Optoelectronic Devices Based on Electrically Tunable p-n Diodes in a Monolayer Dichalcogenide. *Nature Nanotechnology*, **9**, 262-267. <https://doi.org/10.1038/nnano.2014.25>
- [12] Hong, X., Kim, J., Shi, S., Zhang, Y., Jin, C., Sun, Y., *et al.* (2014) Ultrafast Charge Transfer in Atomically Thin MoS₂/WS₂ Heterostructures. *Nature Nanotechnology*, **9**, 682-686. <https://doi.org/10.1038/nnano.2014.167>
- [13] Kappera, R., Voiry, D., Yalcin, S.E., Branch, B., Gupta, G., Mohite, A.D., *et al.* (2014) Phase-Engineered Low-Resistance Contacts for Ultrathin MoS₂ Transistors. *Nature Materials*, **13**, 1128-1134. <https://doi.org/10.1038/nmat4080>
- [14] Zhang, T. and Fu, L. (2018) Controllable Chemical Vapor Deposition Growth of Two-Dimensional Heterostructures. *Chem*, **4**, 671-689. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2017.12.006>
- [15] Chen, T., Ding, D., Shi, J., Wang, G., Kou, L., Zheng, X., *et al.* (2019) Lateral and Vertical MoSe₂-MoS₂ Heterostructures via Epitaxial Growth: Triggered by High-Temperature Annealing and Precursor Concentration. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **10**, 5027-5035. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.9b01961>
- [16] Gong, Y., Lei, S., Ye, G., Li, B., He, Y., Keyshar, K., *et al.* (2015) Two-Step Growth of Two-Dimensional WSe₂/MoSe₂ Heterostructures. *Nano Letters*, **15**, 6135-6141. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b02423>
- [17] Zhang, X., Lin, C., Tseng, Y., Huang, K. and Lee, Y. (2014) Synthesis of Lateral Heterostructures of Semiconducting Atomic Layers. *Nano Letters*, **15**, 410-415. <https://doi.org/10.1021/nl503744f>
- [18] Lee, J., Pak, S., Lee, Y., Park, Y., Jang, A., Hong, J., *et al.* (2019) Direct Epitaxial Synthesis of Selective Two-Dimensional Lateral Heterostructures. *ACS Nano*, **13**, 13047-13055. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b05722>
- [19] Kresse, G. and Furthmüller, J. (1996) Efficiency of *Ab-Initio* Total Energy Calculations for Metals and Semiconductors Using a Plane-Wave Basis Set. *Computational Materials Science*, **6**, 15-50. [https://doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0)
- [20] Kresse, G. and Furthmüller, J. (1996) Efficient Iterative Schemes for *ab Initio* Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set. *Physical Review B*, **54**, 11169-11186. <https://doi.org/10.1103/physrevb.54.11169>
- [21] Dudarev, S.L., Botton, G.A., Savrasov, S.Y., Humphreys, C.J. and Sutton, A.P. (1998) Electron-Energy-Loss Spectra and the Structural Stability of Nickel Oxide: An LSDA+U Study. *Physical Review B*, **57**, 1505-1509. <https://doi.org/10.1103/physrevb.57.1505>

- [22] Cococcioni, M. and de Gironcoli, S. (2005) Linear Response Approach to the Calculation of the Effective Interaction Parameters in the LDA+U method. *Physical Review B*, **71**, Article ID: 035105. <https://doi.org/10.1103/physrevb.71.035105>
- [23] Komsa, H., Kotakoski, J., Kurasch, S., Lehtinen, O., Kaiser, U. and Krashennnikov, A.V. (2012) Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides under Electron Irradiation: Defect Production and Doping. *Physical Review Letters*, **109**, Article ID: 035503. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.109.035503>
- [24] Luo, N., Si, C. and Duan, W. (2017) Structural and Electronic Phase Transitions in Ferromagnetic Monolayer VS₂ Induced by Charge Doping. *Physical Review B*, **95**, Article ID: 205432. <https://doi.org/10.1103/physrevb.95.205432>