

## 过渡金属原子X(X=Mn、Fe、Co)掺杂单层 Janus WSSe的第一性原理研究

安梦雅 谢泉\* 钱国林 梁前 陈蓉 张和森 王远帆

(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)

**摘要:** 二维Janus WSSe作为一种新兴的过渡金属硫族化合物(TMDs)材料,由于其打破了面外镜像对称性,且具有内在垂直压电和强Rashba自旋轨道耦合效应等丰富的物理特性,在自旋电子器件中具有巨大的应用潜力。本文基于密度泛函理论的第一性原理平面波赝势方法计算了过渡金属原子X(X=Mn、Fe、Co)掺杂单层Janus WSSe的电子结构、磁性和光学性质。结果表明:在Chalcogen-rich(硫族元素为多数元素)条件下的掺杂比在W-rich(钨元素为多数元素)条件下的掺杂展现出更高的稳定性,且掺杂后所有体系均表现出磁性。值得一提的是,对该体系进行Mn掺杂后,自旋向上通道出现杂质能级,WSSe由原来的非磁性半导体转变成磁矩为 $1.043\mu_B$ 的铁磁性半金属。而Fe、Co的掺杂使得自旋向上通道和自旋向下通道均出现杂质能级,呈现出磁矩分别为 $1.584\mu_B$ 、 $2.739\mu_B$ 的金属性。此外,掺杂体系的静态介电常数都显著增加,极化程度增强,且介电函数虚部和光吸收峰都发生了红移,说明掺杂有利于对可见光的吸收。

**关键词:** 第一性原理; Janus WSSe; 电子结构; 磁性; 光学性质

中图分类号: O483; O614.81\*2; O614.61\*1 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2023)02-0272-09

DOI: 10.11862/CJIC.2023.004

### First-principles study on the transition metal atoms X (X=Mn, Fe, Co) doped Janus WSSe monolayer

AN Meng-Ya XIE Quan\* QIAN Guo-Lin LIANG Qian

CHEN Rong ZHANG He-Sen WANG Yuan-Fan

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

**Abstract:** Two-dimensional (2D) Janus WSSe, as an emerging transition metal dichalcogenides (TMDs) material, breaks the out-of-plane mirror symmetry and possesses abundant physical properties such as intrinsic vertical piezoelectricity and strong Rashba spin-orbit coupling effect, which has great application potential in spintronic devices. In this paper, the electronic structures, magnetic and optical properties of the Janus WSSe monolayer doped with transition metal atoms X (X=Mn, Fe, Co) were calculated using the first-principles plane wave method based on density functional theory. The results show that doping under Chalcogen-rich (chalcogen element is the majority element) condition exhibits higher stability than under W-rich (tungsten element is the majority element) condition, and all systems exhibit magnetic properties after doping. After Mn doping, the impurity levels appear in the spin-up channel, which changes the WSSe system from a non-magnetic semiconductor to a ferromagnetic semi-metal with a magnetic moment of  $1.043\mu_B$ . After Fe and Co doping, the impurity levels appear in both the spin-up and spin-down channels, making the Fe and Co-doped systems exhibit a metallic nature with magnetic moments of  $1.584\mu_B$  and

收稿日期:2022-07-25。收修改稿日期:2022-12-05。

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(No.2020-520000-83-01-324061)、国家自然科学基金项目(No.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。

\*通信联系人。E-mail:qxie@gzu.edu.cn

$2.739\mu_B$ , respectively. In addition, the static dielectric constant of the doped system is significantly increased, the polarization degree is enhanced, and both the imaginary part of the dielectric function and the optical absorption peak are red-shifted, indicating that doping is beneficial to the absorption of visible light.

**Keywords:** first principles; Janus WSSe monolayer; electronic structure; magnetic properties; optical properties

## 0 引言

自旋电子学是一种利用电子的电荷自由度和自旋自由度的新兴技术,在高速、低功耗的下一代器件中应用前景广阔<sup>[1-4]</sup>。自2004年Novoselov等发现石墨烯<sup>[5]</sup>以来,掀起了一股基于二维材料自旋电子器件研究的热潮,但石墨烯零带隙的特性限制了其在光电子器件中的发展。近年来,为了克服石墨烯固有的零带隙问题,研究学者将目光投向了不同类别的二维材料。这些材料因具有带隙可调特性和高载流子迁移率在场效应管、光电器件、热电器件等领域得到了广泛应用<sup>[6-7]</sup>。

二维过渡金属硫族化合物(transition metal dichalcogenides, TMDs)通常写成 $MX_2$ ,其中M表示过渡金属元素,如Mo、W等元素,X表示硫属元素,如S、Se、Te等元素。它可以通过机械剥离、化学气相沉积(chemical vapor deposition, CVD)、外延生长<sup>[8-12]</sup>等方法获得,由于其具有与石墨烯相似的层状结构和突出的化学特性,目前已经成为电子学、光学等领域中研究最为广泛的材料之一。例如 $MoS_2$ 被发现适用于气体吸附<sup>[13-18]</sup>、气体探测<sup>[19-23]</sup>和催化<sup>[24-26]</sup>领域。2017年,Lu等<sup>[27]</sup>和Zhang等<sup>[28]</sup>成功合成了一种非镜像对称的新型二维TMDs,其中 $MoS_2/MoSe_2$ 中的顶部S/Se层完全被Se/S原子取代(使用CVD方法)。由于S和Se原子层具有非镜像对称性,如同“双面神”(Janus)有2个不对称的面,因此,这种新材料被称为Janus MoSSe。Janus MoSSe的成功制备激发了人们对Janus MXY(M=Mo、W; X、Y=S、Se、Te, X≠Y)材料的兴趣。Janus MXY材料保留了 $MX_2$ 的出色性能,与传统二维材料相比,Janus MXY材料所具有的合适带边位置、强Rashba自旋劈裂、二次谐波产生(second harmonic generation, SHG)响应、固有内建电场引起的强气敏性以及强压电效应等特性,使它们在光催化分解水、电子学、谷电子器件、光电子器件和气体传感器等领域的研究中具有较大潜力<sup>[29-32]</sup>。尽管Janus MXY具有上述优异的性能,但非磁性的特性阻碍了其在自旋电子器件中的进一步应用。

目前,人们为了获得更好的物理化学性能,通过施加电场、吸附、掺杂、缺陷以及构建异质结构等方法对单层Janus MXY进行调控,使其具有更广泛的应用前景。

2020年,Lin等<sup>[33]</sup>用原位控制 $WS_2$ 单层原子的方法在300℃下注入低能Se等离子体,从而实现Se原子对 $WS_2$ 中S原子的可控替代,产生Janus WSSe单层。它具有与Janus MoSSe单层相似的结构,唯一的区别在于中间层的Mo原子层被W原子层所替代。Chaurasiy等<sup>[34]</sup>发现有缺陷的单层Janus WSSe对 $H_2S$ 、NO、 $NO_2$ 和 $NH_3$ 等有毒气体分子敏感,特别是对NO和 $NO_2$ 具有高吸附能力,这使得单层Janus WSSe成为具有超高灵敏度的纳米级气体传感器材料。Lin等<sup>[35]</sup>发现Janus WSSe表现出优于其母材( $WS_2$ 和 $WSe_2$ )的光催化分解水性能,还发现外部拉伸应变可以有效地提高其光催化分解水的性能。Zhao等<sup>[36]</sup>利用第一性原理计算研究了过渡金属掺杂和吸附引起的WSSe谷极化特性,发现过渡金属掺杂或吸附会引入不同的杂质能级,这些杂质能级与WSSe的最高价带之间的杂化会影响谷极化特性,在WSSe中,V掺杂或Cr在Se表面吸附可以获得较大谷极化,从而产生异常谷霍尔效应。Chaurasiya等<sup>[37]</sup>利用密度泛函理论(density functional theory, DFT)研究了双轴应变对单层 $WS_2$ 、Janus WSSe和 $WSe_2$ 稳定性和电子性能的影响。结果发现未拉伸的单层是动态稳定的,在拉伸应变高达8%的情况下,仍然保持稳定。然而,施加小的压缩应变(-2%),则会导致结构不稳定。Ju等<sup>[38]</sup>分别用硒和碲取代双层Janus WSSe一侧的硫原子,构建了WSSe/ $WSe_2$ 和WSSe/ $WSeTe$ 异质结构,第一性原理计算结果表明,取代均增强了2种异质结构的光吸收能力,促进了光生载流子的分离,此外,WSSe/ $WSeTe$ 异质结构提高了光诱导载流子的太阳-氢转换效率和驱动力,其太阳能制氢率高达10.71%,是一种理想的光催化分解水催化剂。Zhang等<sup>[39]</sup>运用第一性原理计算方法,系统地研究了AA和AB堆叠模式下的4种 $MoS_2/WSSe$ 范德瓦耳斯异质结构,发现S面与S面更接近的范德瓦耳

斯异质结构是间接带隙半导体,而S面与Se面更接近的范德瓦耳斯异质结构是直接带隙半导体,并且这4种范德瓦耳斯异质结构在不同的电子转移机制下,在可见光区均表现出良好的光吸收特性。

过去的研究表明过渡金属原子掺杂单层 Janus WSSe 在其物理性质和光催化领域有显著的效果和丰富的应用前景,鉴于过渡金属原子 X(X=Mn、Fe、Co)掺杂单层 Janus WSSe 的研究还尚未报道,我们对单层 Janus WSSe 进行替位式掺杂,研究过渡金属原子 X(X=Mn、Fe、Co)掺杂单层 Janus WSSe 的磁性、电子结构、光学性质。

## 1 计算方法

基于 DFT 的 VASP(Vienna ab initio simulation package)<sup>[40]</sup>软件包进行第一性原理计算。采用广义梯度近似(generalized gradient approximation, GGA)下的 PBE(Perdew Burke Ernzerhof)<sup>[41]</sup>泛函描述电子交换和关联作用,通过投影缀加平面波(projected augmented wave, PAW)<sup>[42]</sup>方法描述离子实和价电子的相互作用。为了达到所需的精度,平面波截断能设置为 500 eV, Monkhorst-pack K 点网格设置为 9×9×1。在晶格弛豫过程中,对所有原子进行完全弛豫,能量收敛标准为 1×10<sup>-6</sup> eV,原子受力小于 0.1 eV·nm<sup>-1</sup>。为了防止周期性计算时人为引入的相互作用力,在 Z 方向设置了 2 nm 的真空层。

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构与稳定性

计算体系选取单层 3×3×1 的 Janus WSSe 超胞。图 1a 为本征 Janus WSSe 晶胞结构的俯视和侧视图。从图中可以看出,单层 Janus WSSe 由 S-W-Se 三原子薄层堆叠而成,具有类似于其母材(WSe<sub>2</sub>或 WS<sub>2</sub>)的三明治结构。图 1b 为分别用过过渡金属原子 X(X=Mn、Fe、Co)对 W 位点进行替换式掺杂的俯视与侧

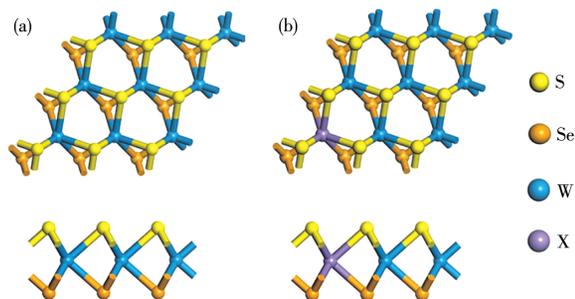


图 1 (a) 本征 Janus WSSe 晶胞的俯视与侧视图;  
(b) 掺杂后 Janus WSSe 晶胞的俯视与侧视图  
Fig.1 (a) Top and side views of intrinsic Janus WSSe cell; (b) Top and side views of Janus WSSe cell after doping

视图。

表 1 给出了掺杂前后 Janus WSSe 的结构参数和形成能,优化后本征 Janus WSSe 的晶格常数为 0.324 7 nm,位于其母材 WS<sub>2</sub>(0.318 nm)和 WSe<sub>2</sub>(0.332 nm)之间<sup>[43]</sup>,W—S 和 W—Se 的共价键长分别为 0.242 3、0.254 0 nm,S—W—Se 键角为 81.708°,这与之前的文献<sup>[44]</sup>基本吻合,证明了计算方法的可靠性。Mn、Fe、Co 原子的引入,会导致晶格常数发生变化。从离子半径的角度分析,由于杂质原子与被替换的原子存在离子半径差异,Mn(0.046 nm)的离子半径较 W(0.062 nm)的离子半径小,Fe(0.065 nm)的离子半径和 Co(0.075 nm)的离子半径相对 W(0.062 nm)的离子半径较大,使得 Mn 掺杂体系的晶格常数减小,Fe 和 Co 掺杂体系的晶格常数增大。

形成能  $E_{\text{form}}$  是表征原子掺杂难易程度和掺杂体系稳定性的物理量,掺杂形成能越低,说明结构稳定性越好。为了进一步观察掺杂后体系的稳定性,计算了体系形成能,掺杂体系形成能定义如下<sup>[45-46]</sup>:

$$E_{\text{form}} = E_{\text{total}} - E_{\text{WSSe}} - \mu_{\text{X}} - \mu_{\text{W}} \quad (1)$$

其中,  $E_{\text{total}}$  为掺杂后的 Janus WSSe 晶胞的总能量,  $E_{\text{WSSe}}$  为本征 Janus WSSe 晶胞的总能量,  $\mu_{\text{X}}$  和  $\mu_{\text{W}}$  分别

表 1 掺杂前后 Janus WSSe 晶胞优化后的晶格常数、键长、键角以及形成能

Table 1 Optimized lattice constants, bond lengths, bond angles, and formation energies of Janus WSSe cell before and after doping

| Model    | $a=b$ / nm | $d_{\text{X-S}}$ / nm | $d_{\text{X-Se}}$ / nm | $\theta_{\text{S-X-Se}}$ / (°) | $E_{\text{form}}$ / eV |        |
|----------|------------|-----------------------|------------------------|--------------------------------|------------------------|--------|
|          |            |                       |                        |                                | Chalcogen-rich         | W-rich |
| Undoped  | 0.324 7    | 0.242 3               | 0.254 0                | 81.708                         | —                      | —      |
| Mn-doped | 0.324 1    | 0.232 3               | 0.244 7                | 81.384                         | -0.657                 | 1.529  |
| Fe-doped | 0.324 8    | 0.229 8               | 0.247 0                | 80.610                         | 0.385                  | 2.571  |
| Co-doped | 0.325 4    | 0.235 3               | 0.248 8                | 79.883                         | 1.187                  | 3.373  |

表示掺杂原子X和所替换原子W的化学势,其值为所对应块体结构在充分弛豫后的平均原子能量,并且 $\mu_w$ 依赖于Chalcogen-rich(硫族元素为多数元素)和W-rich(钨元素为多数元素)两种不同的条件。由于不同的材料生长条件,硫族元素和钨元素会彼此约束,所以讨论了不同材料生长条件下的W原子化学势,定义如下<sup>[47]</sup>:

Chalcogen-rich:

$$\begin{cases} \mu_s = \mu_s^0 \\ \mu_{\text{Se}} = \mu_{\text{Se}}^0 \\ \mu_w = \mu_w^0 + E_{\text{form, WSSe}} \end{cases} \quad (2)$$

W-rich:

$$\begin{cases} \mu_s = \mu_s^0 + E_{\text{form, WSSe}}/2 \\ \mu_{\text{Se}} = \mu_{\text{Se}}^0 + E_{\text{form, WSSe}}/2 \\ \mu_w = \mu_w^0 \end{cases} \quad (3)$$

其中 $\mu_s^0$ 、 $\mu_{\text{Se}}^0$ 和 $\mu_w^0$ 分别表示每个S、Se原子在稳定单质和每个W原子在体心立方结构中的能量。此外, $E_{\text{form, WSSe}}$ 是单层Janus WSSe的形成能,其定义如下<sup>[45-46]</sup>:

$$E_{\text{form, WSSe}} = \mu_{\text{WSSe}} - \mu_s^0 - \mu_{\text{Se}}^0 - \mu_w^0 \quad (4)$$

如表1所示,在Chalcogen-rich条件下,Mn掺杂体系的形成能最小且为负值,表明该体系放出能量,增强了结构的稳定性,而其他5种掺杂体系的形成能均为正值,表明掺杂使得该体系吸收能量,降低了结构的稳定性。无论在哪种生长条件下,Mn掺杂Janus WSSe体系的形成能都是最低的。同时,3种掺杂体系明显在Chalcogen-rich条件下比在W-rich条件下的形成能要低,表明在此条件下更容易构成稳定的掺杂体系。

## 2.2 磁性质与电子结构

### 2.2.1 磁性质

表2列出了掺杂前后Janus WSSe晶胞的总磁矩 $M_{\text{tot}}$ 、过渡金属原子X的局部磁矩 $M_X$ 、与过渡金属原子X最邻近S和Se原子的局部磁矩 $M_S$ 和 $M_{\text{Se}}$ 以及过渡金属原子最邻近W原子的局部磁矩 $M_W$ 。从表

2中可以看出,本征Janus WSSe没有磁性。由于Mn原子具有反铁磁性,采用自旋极化计算得出的Mn掺杂体系总磁矩为 $1.043\mu_B$ ,掺杂体系的总磁矩主要由Mn原子贡献,且Mn原子局部磁矩为 $1.25\mu_B$ 。Fe原子具有铁磁性,Fe掺杂体系总磁矩为 $1.584\mu_B$ ,掺杂体系的总磁矩主要由Fe原子贡献,且Fe原子局部磁矩为 $1.270\mu_B$ 。与Fe原子相同,Co原子具有铁磁性,Co掺杂体系总磁矩为 $2.739\mu_B$ ,掺杂体系的总磁矩主要由Co原子贡献,且Co原子局部磁矩为 $1.325\mu_B$ ,这与接下来要讨论的能带结构和态密度相对应。

### 2.2.2 能带结构

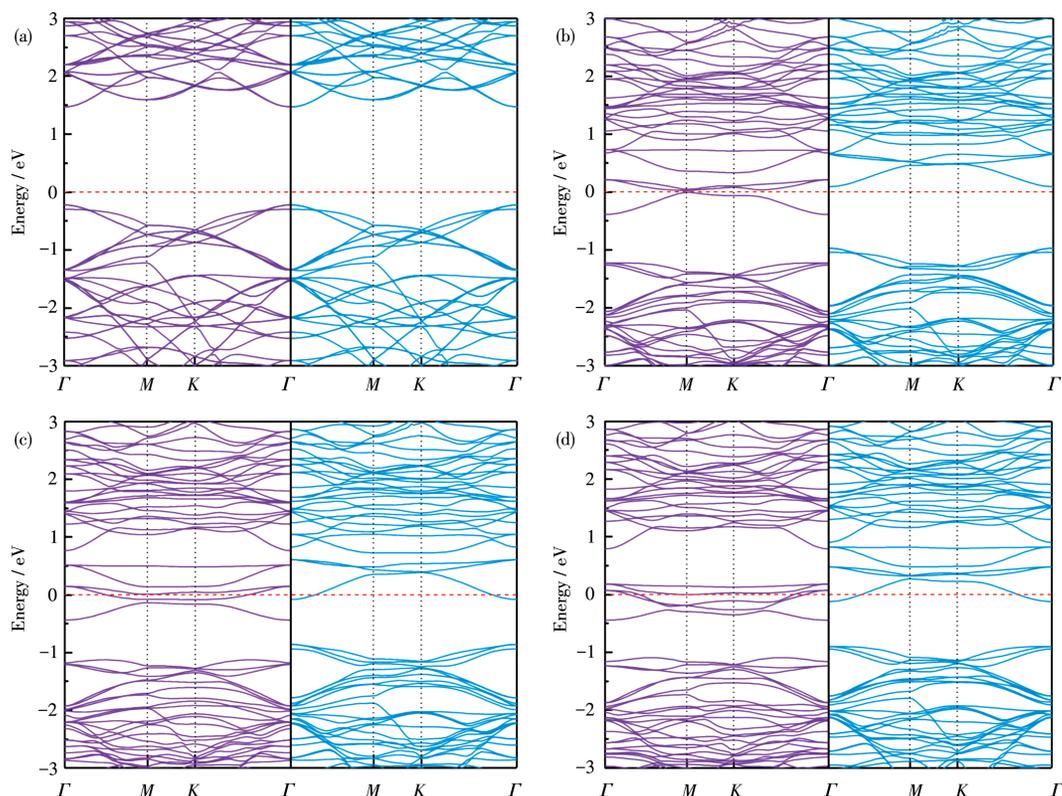
图2为本征Janus WSSe以及各掺杂体系的能带结构图,本次计算是在考虑自旋极化条件下进行的,因此能带分为自旋向上和自旋向下2个部分,为便于对比分析,能带结构图中的能量选取 $-3\sim 3$  eV,费米能级设置为0。

由图2a可知,本征Janus WSSe自旋向上和自旋向下的能带结构完全对称,说明本征Janus WSSe不具有磁性,导带底和价带顶均位于布里渊区的 $\Gamma$ 点,因此本征Janus WSSe为直接带隙半导体,禁带宽度约为1.693 eV,这之前文献<sup>[44]</sup>计算结果一致。图2b为Mn掺杂体系的能带图,可以看出,自旋向上的轨道带隙宽度减小,同时在导带底附近出现杂质能级,表现出金属特性,这使得电子跃迁的几率增大,而自旋向下的轨道并未产生杂质能级,仍然呈现半导体性质,带隙宽度为1.066 eV,2个自旋子能带分别具有不同的导电特性,使得Mn掺杂体系呈现出半金属铁磁性。半金属铁磁材料因为具有较高的自旋极化率,已经成为研究的热点<sup>[48]</sup>。图2c为Fe掺杂体系的能带图,可以看出自旋向上和自旋向下能带结构不对称,表现为磁性,且费米能级穿过了自旋向上和自旋向下的导带,体系呈现金属性。图2d为Co掺杂体系的能带图,与Fe掺杂体系相同,自旋向上和自旋向下能带结构不对称,表现为磁性,且2个图自旋向上和自旋向下通道的导带均有穿过费

表2 掺杂前后Janus WSSe晶胞的 $M_{\text{tot}}$ 、 $M_X$ 、 $M_S$ 、 $M_{\text{Se}}$ 和 $M_W$

Table 2  $M_{\text{tot}}$ ,  $M_X$ ,  $M_S$ ,  $M_{\text{Se}}$ , and  $M_W$  of Janus WSSe cell before and after doping

| Model    | $M_{\text{tot}} / \mu_B$ | $M_X / \mu_B$ | $M_S / \mu_B$ | $M_{\text{Se}} / \mu_B$ | $M_W / \mu_B$ |
|----------|--------------------------|---------------|---------------|-------------------------|---------------|
| Undoped  | —                        | —             | —             | —                       | —             |
| Mn-doped | 1.043                    | 1.250         | -0.022        | -0.024                  | -0.006        |
| Fe-doped | 1.584                    | 1.270         | -0.021        | 0.017                   | 0.044         |
| Co-doped | 2.739                    | 1.325         | 0.022         | 0.034                   | 0.111         |



The purple lines indicate spin-up band structure, the blue lines indicate spin-down band structure, and the red dashed lines represent Fermi level

图2 体系的能带结构: (a) 本征 Janus WSSe; (b) Mn 掺杂; (c) Fe 掺杂; (d) Co 掺杂

Fig.2 Band structures of systems: (a) intrinsic Janus WSSe; (b) Mn-doped; (c) Fe-doped; (d) Co-doped

米能级,体系呈现出金属性。

### 2.2.3 态密度

为了进一步研究掺杂对 Janus WSSe 电子结构的影响,计算了 Janus WSSe 掺杂前后的态密度分布情况。图 3 为本征 Janus WSSe 和 Mn、Fe、Co 掺杂体系的总态密度图(total density of states, TDOSs)及分波态密度(partial density of states, PDOSs)图。能量选取范围为 $-3\sim 3$  eV,与能带结构中选择的范围一致。

如图 3a 所示,在本征 Janus WSSe 体系中,自旋向上和自旋向下的 TDOSs 完全对称,说明本征 Janus WSSe 不具有磁性。从图 3b 中 Mn 掺杂体系的态密度图可看出,在费米能级附近,自旋向上和自旋向下轨道能级发生自旋劈裂,在 3d 能带中形成未被抵消的自发磁矩,因而发生自发磁化,导致体系产生了净磁矩,同时费米能级穿过自旋向上的导带,位于自旋向下的带隙中,使得 Mn 掺杂体系呈现半金属铁磁性。其中费米能级附近的态密度主要由 W5d 和 Mn3d 轨道贡献。图 3c 和 3d 分别为 Fe 掺杂体系和 Co 掺杂体系态密度图,从图中可以看出,自旋向上和自旋向下通道的电子数目不等,这说明

2 个掺杂体系具有磁性,且费米能级均穿过自旋向上和自旋向下的导带,体系呈现金属性,TDOSs 分别由 W5d、S3p、Se4p、Fe3d 和 W5d、S3p、Se4p、Co3d 轨道电子贡献。其中,Fe 掺杂体系费米能级附近出现的杂质能级主要由 W5d 和 Fe3d 态贡献,Co 掺杂体系费米能级附近出现的杂质能级主要由 W5d 和 Co3d 态贡献。

### 2.3 光学性质

为研究 Mn、Fe、Co 掺杂 Janus WSSe 的光学性质,计算了掺杂前后 Janus WSSe 的复介电函数、折射率以及吸收系数,并分析不同掺杂原子对 Janus WSSe 所造成的影响。

#### 2.3.1 复介电函数

复介电函数作为连接带间跃迁微观物理过程与固体电子结构的纽带,反映了固体能带结构及各种光谱信息,也能用来描述材料的电磁辐射响应。因此我们研究了本征 Janus WSSe 与 Mn、Fe、Co 掺杂 Janus WSSe 体系在 0~6 eV 能量范围的复介电函数。复介电函数由以下公式定义: $\varepsilon(\omega)=\varepsilon_1(\omega)+i\varepsilon_2(\omega)$ ,其中复介电函数实部 $\varepsilon_1(\omega)=n^2-k^2$ ,虚部 $\varepsilon_2(\omega)=2nk$ ,式中

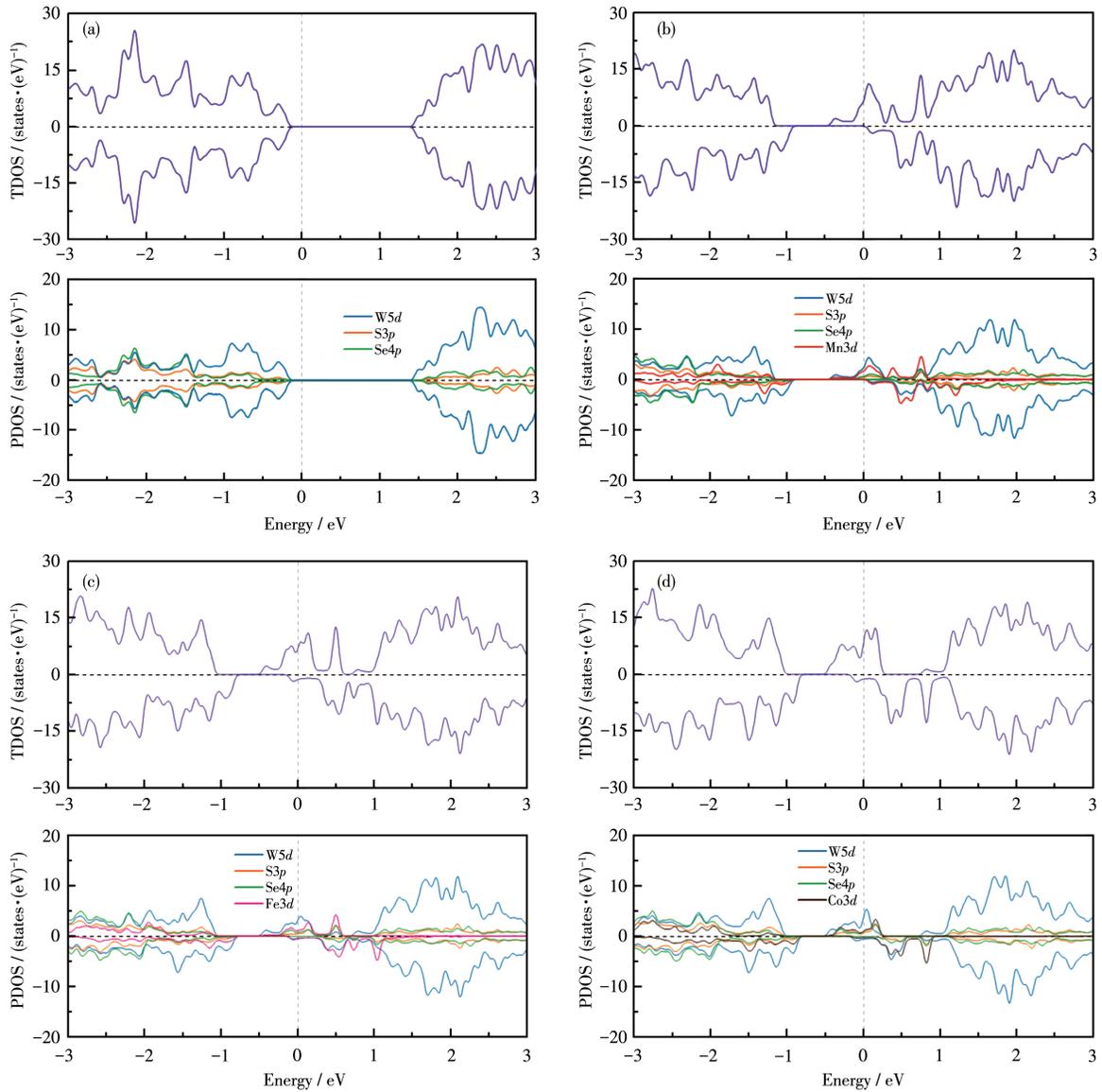


图3 体系的TDOSs与PDOSs: (a) 本征Janus WSSe; (b) Mn掺杂; (c) Fe掺杂; (d) Co掺杂

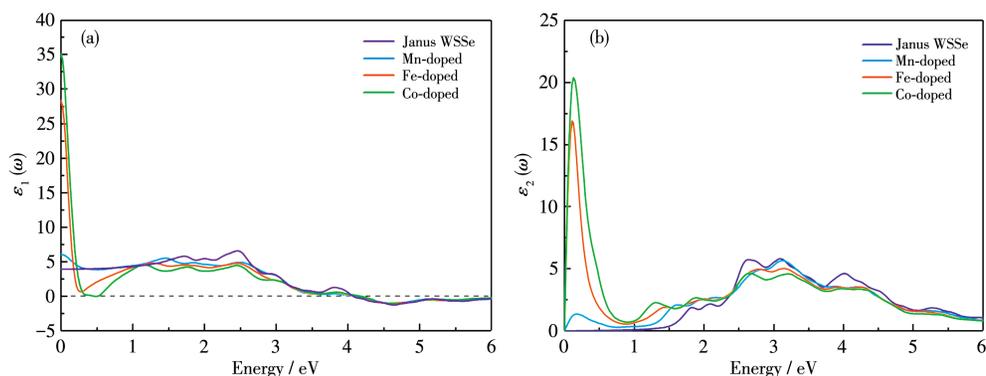
Fig.3 TDOSs and PDOSs of systems: (a) intrinsic Janus WSSe; (b) Mn-doped; (c) Fe-doped; (d) Co-doped

$n$ 为折射率, $k$ 为消光系数<sup>[49]</sup>。

图4a表示各体系的复介电函数的实部 $\epsilon_1(\omega)$ ,实部越大,对电子的束缚能力越强,表明材料的极化程度越高。当没有入射光(光子能量为零)时的 $\epsilon_1(\omega)$ 值对应静态介电常数。从图中可看出,本征Janus WSSe与Mn、Fe、Co掺杂Janus WSSe体系的静态介电常数分别为3.917、6.077、28.325和35.106。与本征Janus WSSe相比,掺杂体系的静介电常数均得到提升,并且随着原子序数的增大,静态介电常数上升趋势更为明显,表明掺杂体系极化能力增强,提高了对光的利用率。当 $\epsilon_1(\omega)>0$ 时,光子通过材料传播, $\epsilon_1(\omega)<0$ 时,电磁波衰减, $\epsilon_1(\omega)=0$ 时,产生纵向极

化波。在光子能量大于4 eV时,所有 $\epsilon_1(\omega)$ 均存在负值,这将会减弱电磁波的传播过程。

图4b表示各体系的复介电函数虚部 $\epsilon_2(\omega)$ ,虚部越大,激发态的电子数目越多,产生能级跃迁的几率越大。与本征Janus WSSe相比,Fe、Co掺杂Janus WSSe体系的 $\epsilon_2(\omega)$ 均在0.15 eV左右出现尖峰。在分析能带与态密度时我们知道,掺杂引入的杂质离子使得导带下移,所以可以认为,该强峰是由杂质原子的3d轨道电子之间的跃迁造成的。本征Janus WSSe的峰值出现在1.84 eV,Mn、Fe和Co掺杂后的Janus WSSe峰值分别出现在0.173、0.108和0.130 eV,即掺杂体系均发生了红移,且峰值均上升。并

图4 掺杂前后Janus WSSe晶胞的光学性质: (a)  $\varepsilon_1(\omega)$ ; (b)  $\varepsilon_2(\omega)$ Fig.4 Optical properties of Janus WSSe cell before and after doping: (a)  $\varepsilon_1(\omega)$ ; (b)  $\varepsilon_2(\omega)$ 

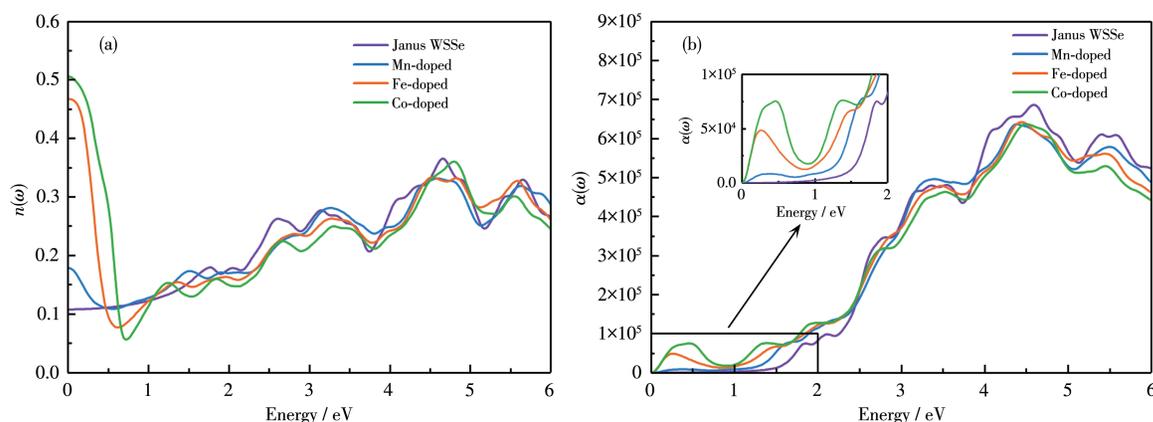
且Co掺杂体系拥有最大峰值,说明在费米能级附近能够发生跃迁的电子数目多于其他掺杂体系,导致Co掺杂体系跃迁的几率更大。

### 2.3.2 折射系数和吸收系数

吸收系数反映了光波在半导体介质中单位传播距离随光强度衰减的百分比,一定程度上反映了半导体对光的利用率,是衡量半导体材料光催化性能的重要参数。由 $\varepsilon_1(\omega)$ 和 $\varepsilon_2(\omega)$ 可以推导出折射率 $n(\omega)$ 以及吸收系数 $\alpha(\omega)$ ,具体关系式如下<sup>[49]</sup>:

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

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

图5 掺杂前后Janus WSSe晶胞的光学性质: (a)  $n(\omega)$ ; (b)  $\alpha(\omega)$ Fig.5 Optical properties of Janus WSSe cell before and after doping: (a)  $n(\omega)$ ; (b)  $\alpha(\omega)$ 

## 3 结论

采用基于密度泛函理论的第一性原理平面波赝势方法,分别计算和研究了本征Janus WSSe和过渡金属原子X(X=Mn、Fe、Co)掺杂Janus WSSe的磁

性、电子结构和光学性质,主要结论如下:  
本征Janus WSSe是一种直接带隙为1.693 eV的非磁性半导体,掺杂体系在Chalcogen-rich条件下比在W-rich条件下更稳定,且Mn掺杂在Chalcogen-rich条件下具有最小的形成能-0.657 eV。相较于本

性、电子结构和光学性质,主要结论如下:

本征Janus WSSe是一种直接带隙为1.693 eV的非磁性半导体,掺杂体系在Chalcogen-rich条件下比在W-rich条件下更稳定,且Mn掺杂在Chalcogen-rich条件下具有最小的形成能-0.657 eV。相较于本

征Janus WSSe,各掺杂体系的磁矩有所增加,且随着原子序数的增大,磁矩增幅更为明显。Mn掺杂后,呈现出磁矩为 $1.043\mu_B$ 的半金属铁磁性,其特殊的电子结构可以使其成为高效自旋滤波器的理想材料。Fe和Co掺杂后,掺杂体系均呈现出金属性,其中掺杂Co元素体系具有最大磁矩,为 $2.739\mu_B$ 。与本征Janus WSSe相比,掺杂体系的静态介电常数都有显著增加,提高了对光的利用率;在低能区,出现了新的介电峰和吸收峰;掺杂体系的介电函数虚部和光吸收峰都发生了红移,可见掺杂有利于对可见光的吸收。

### 参考文献:

- [1]Das R, Kalappattil V, Phan M H, Srikanth H. Magnetic anomalies associated with domain wall freezing and coupled electron hopping in magnetite nanorods. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2021**,**522**:167564
- [2]Datta S, Das B. Electronic analog of the electro-optic modulator. *Appl. Phys. Lett.*, **1990**,**56**(7):665-667
- [3]Manzeli S, Ovchinnikov D, Pasquier D, Yazyev O V, Kis A. 2D transition metal dichalcogenides. *Nat. Rev. Mater.*, **2017**,**2**(8):1-15
- [4]Xu R Z, Zou X L, Liu B L, Cheng H M. Computational design and property predictions for two - dimensional nanostructures. *Mater. Today*, **2018**,**21**(4):391-418
- [5]Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D E, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, **2004**,**306**(5696):666-669
- [6]He Q Y, Zeng Z Y, Yin Z Y, Li H, Wu S X, Huang X, Zhang H. Fabrication of flexible MoS<sub>2</sub> thin-film transistor arrays for practical gas-sensing applications. *Small*, **2012**,**8**(19):2994-2999
- [7]Fang H, Chuang S, Chang T C, Takei K, Takahashi T, Javey A. High-performance single layered WSe<sub>2</sub> p-FETs with chemically doped contacts. *Nano Lett.*, **2012**,**12**(7):3788-3792
- [8]Li T T, Guo W, Ma L, Li W S, Yu Z H, Han Z, Gao S, Lin L, Fan D X, Wang Z X, Yang Y, Lin W Y, Luo Z Z, Chen X Q, Dai N X, Pan D F, Yao Y G, Wang P, Nie Y F, Wang J L, Shi Y, Wang X R. Epitaxial growth of wafer - scale molybdenum disulfide semiconductor single crystals on sapphire. *Nat. Nanotechnol.*, **2021**,**16**(11):1201-1207
- [9]Liu L, Li T T, Ma L, Li W S, Gao S, Sun W J, Dong R K, Zou X L, Fan D X, Shao L W, Gu Z Y, Dai N X, Yu Z H, Chen X Q, Tu X C, Nie Y F, Wang P, Wang J L, Shi Y, Wang X R. Uniform nucleation and epitaxy of bilayer molybdenum disulfide on sapphire. *Nature*, **2022**,**605**(7908):69-75
- [10]Dong R K, Gong X S, Yang J F, Sun Y M, Ma L, Wang J L. The intrinsic thermodynamic difficulty and a step-guided mechanism for the epitaxial growth of uniform multilayer MoS<sub>2</sub> with controllable thickness. *Adv. Mater.*, **2022**:2201402
- [11]Wang J H, Xu X Z, Cheng T, Gu L H, Qiao R X, Liang Z H, Ding D, Hong H, Zheng P M, Zhang Z B, Zhang Z H, Zhang S, Cui G L, Chang C, Huang C, Qi J J, Liang J, Liu C, Zuo Y G, Xue G D, Fang X J, Tian J P, Wu M H, Guo Y, Yao Z X, Jiao Q Z, Liu L, Gao P, Li Q Y, Yang R, Zhang G Y, Tang Z L, Yu D P, Wang E G, Lu J M, Jiao Q Z, Zhao Y, Wu S W, Ding F, Liu K H. Dual-coupling-guided epitaxial growth of wafer-scale single-crystal WS<sub>2</sub> monolayer on vicinal a-plane sapphire. *Nat. Nanotechnol.*, **2022**,**17**(1):33-38
- [12]Wang K, Zhang L Z, Nguyen G D, Sang X H, Liu C Z, Yu Y L, Ko W, Unocic R R, Puzos A A, Rouleau C M, Geohegan D B, Fu L, Duscher G, Li A P, Yoon M, Xiao K. Selective antisite defect formation in WS<sub>2</sub> monolayers via reactive growth on dilute W - Au alloy substrates. *Adv. Mater.*, **2022**,**34**(3):2106674
- [13]Wang Z H, Zhang Y N, Ren Y B, Wang M M, Zhang Z Y, Zhao W, Yan J F, Zhai C X, Yun J N. NO gas adsorption properties of MoS<sub>2</sub> from monolayer to trilayer: A first - principles study. *Mater. Res. Express*, **2021**,**8**(1):015024
- [14]Li B L, Zhou Q, Peng R C, Liao Y M, Zeng W. Adsorption of SF<sub>6</sub> decomposition gases (H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, SOF<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>) on Sc-doped MoS<sub>2</sub> surface: A DFT study. *Appl. Surf. Sci.*, **2021**,**549**:149271
- [15]Sahoo M P K, Wang J, Zhang Y J, Shimada T, Kitamura T. Modulation of gas adsorption and magnetic properties of monolayer-MoS<sub>2</sub> by antisite defect and strain. *J. Phys. Chem. C*, **2016**,**120**(26):14113-14121
- [16]Enejekwu F M, Zhang Y, Ezech C I, Zhao H T, Xu M X, Besley E, George M W, Besley N A, Do H, Wu T. N-doping enabled defect-engineering of MoS<sub>2</sub> for enhanced and selective adsorption of CO<sub>2</sub>: A DFT approach. *Appl. Surf. Sci.*, **2021**,**542**:148556
- [17]Abbasi A, Abdelrasoul A, Sardroodi J J. Adsorption of CO and NO molecules on Al, P and Si embedded MoS<sub>2</sub> nanosheets investigated by DFT calculations. *Adsorption*, **2019**,**25**(5):1001-1017
- [18]Abbasi A, Sardroodi J J. Adsorption of O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> and SO<sub>3</sub> gas molecules on MoS<sub>2</sub> monolayers: A computational investigation. *Appl. Surf. Sci.*, **2019**,**469**:781-791
- [19]Xu S Q, Zhang Y, Xu F, Chen C R, Shen Z H. Theoretical study of the adsorption behaviors of gas molecules on the Au-functionalized MoS<sub>2</sub> nanosheets: A search for highly efficient gas sensors. *Comput. Theor. Chem.*, **2020**,**1188**:112935
- [20]Wu Y C, Ringe S, Wu C L, Chen W, Yang A, Chen H, Tang M, Zhou G M, Hwang H Y, Chan K, Cui Y. A two-dimensional MoS<sub>2</sub> catalysis transistor by solid - state ion gating manipulation and adjustment (SIGMA). *Nano Lett.*, **2019**,**19**(10):7293-7300
- [21]Fan Y H, Zhang J Y, Qiu Y Z, Zhu J, Zhang Y F, Hu G L. A DFT study of transition metal (Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Au, Rh, Pd, Pt and Ir)-embedded monolayer MoS<sub>2</sub> for gas adsorption. *Comput. Mater. Sci.*, **2017**,**138**:255-266
- [22]Kumar R, Zheng W, Liu X H, Zhang J, Kumar M. MoS<sub>2</sub>-based nanomaterials for room - temperature gas sensors. *Adv. Mater. Technol.*, **2020**,**5**(5):1901062
- [23]Zheng W, Xu Y S, Zheng L L, Yang C, Pinna N, Liu X H, Zhang J. MoS<sub>2</sub> van der Waals p-n junctions enabling highly selective room-temperature NO<sub>2</sub> sensor. *Catal. Sci. Technol.*, **2020**,**30**(19):2000435

- [24] Bian J J, Sun C W. Piezotronic-enhanced oxygen evolution reaction enabled by a Au/MoS<sub>2</sub> nanosheet catalyst. *Catal. Sci. Technol.*, **2020**, **10**(18):6180-6187
- [25] Zheng M, Zhao L, Cao L Y, Zhang C Y, Gao J S, Xu C M. Catalysis performance of nonpromoted and co-promoted MoS<sub>2</sub> catalysts on a hydrodesulfurization reaction: A DFT study. *Mol. Catal.*, **2019**, **467**: 38-51
- [26] Cao J, Li A, Zhang Y, Mu L C, Huang X, Li Y K, Yang T, Zhang C, Zhou C S. Highly efficient unsupported Co-doped nano-MoS<sub>2</sub> catalysts for *p*-cresol hydrodeoxygenation. *Mol. Catal.*, **2021**, **505**:111507
- [27] Lu A Y, Zhu H Y, Xiao J, Chuu C P, Han Y M, Chiu M H, Cheng C C, Yang C W, Wei K H, Yang Y M, Wang Y, Sokaras D, Nordlund D, Yang P D, Muller D A, Chou M Y, Zhang X, Li L J. Janus monolayers of transition metal dichalcogenides. *Nat. Nanotechnol.*, **2017**, **12**(8):744-749
- [28] Zhang J, Jia S, Kholmanov I, Dong L, Er D, Chen W B, Guo H, Jin Z H, Shenoy V B, Shi L, Lou J. Janus monolayer transition - metal dichalcogenides. *ACS Nano*, **2017**, **11**(8):8192-8198
- [29] Ng S W, Noor N, Zheng Z J. Graphene-based two-dimensional Janus materials. *NPG Asia Mater.*, **2018**, **10**(4):217-237
- [30] Sun W T, Han Y, Li Z H, Ge K, Zhang J C. Bone-targeted mesoporous silica nanocarrier anchored by zoledronate for cancer bone metastasis. *Langmuir*, **2016**, **32**(36):9237-9244
- [31] Xia C X, Xiong W Q, Du J, Wang T X, Peng Y T, Li J B. Universality of electronic characteristics and photocatalyst applications in the two-dimensional Janus transition metal dichalcogenides. *Phys. Rev. B*, **2018**, **98**(16):165424
- [32] Li R P, Cheng Y C, Huang W. Recent progress of Janus 2D transition metal chalcogenides: From theory to experiments. *Small*, **2018**, **14**(45):1802091
- [33] Lin Y C, Liu C Z, Yu Y L, Zarkadoula E, Yoon M, Puztzky A A, Liang L B, Kong X R, Gu Y Y, Strasser A, Meyer L L H M, Lorenz M, Chisholm M F, Lvanor L N, Rouleau C M, Duscher G, Xiao K, Geohagan D B. Low energy implantation into transition-metal dichalcogenide monolayers to form Janus structures. *ACS Nano*, **2020**, **14**(4):3896-3906
- [34] Chaurasiya R, Dixit A. Ultrahigh sensitivity with excellent recovery time for NH<sub>3</sub> and NO<sub>2</sub> in pristine and defect mediated Janus WSSe monolayers. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2020**, **22**(25):13903-13922
- [35] Ju L, Bie M, Tang X, Shang J, Kou L Z. Janus WSSe monolayer: An excellent photocatalyst for overall water splitting. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, **12**(26):29335-29343
- [36] Zhao X W, Qiu B, Hu G C, Yue W W, Ren J F, Yuan X B. Transition-metal doping/adsorption induced valley polarization in Janus WSSe: First-principles calculations. *Appl. Surf. Sci.*, **2019**, **490**:172-177
- [37] Chaurasiya R, Dixit A, Pandey R. Strain - mediated stability and electronic properties of WS<sub>2</sub>, Janus WSSe and WSe<sub>2</sub> monolayers. *Superlattices Microstruct.*, **2018**, **122**:268-279
- [38] Ju L, Tang X, Li J, Shi L R, Yuan D. Breaking the out-of-plane symmetry of Janus WSSe bilayer with chalcogen substitution for enhanced photocatalytic overall water-splitting. *Appl. Surf. Sci.*, **2022**, **574**:151692
- [39] Zhang Y F, Pan J B, Du S X. Geometric, electronic, and optical properties of MoS<sub>2</sub>/WSSe van der Waals heterojunctions: A first-principles study. *Nanotechnology*, **2021**, **32**(35):55705
- [40] Kresse G, Furthmüller J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B*, **1996**, **54**(16):11169
- [41] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, **77**(18):3865
- [42] Blöchl P E. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, **1994**, **50**(24):17953
- [43] Kang J, Tongay S, Zhou J, Li J B, Wu J Q. Band offsets and heterostructures of two - dimensional semiconductors. *Appl. Phys. Lett.*, **2013**, **102**(1):012111
- [44] Chen K, Tang W Q, Fu M M, Li X, Ke C M, Wu Y P, Wu Z M, Kang J Y. Manipulation of the magnetic properties of Janus WSSe monolayer by the adsorption of transition metal atoms. *Nanoscale Res. Lett.*, **2021**, **16**(1):1-8
- [45] Gillan M. Calculation of the vacancy formation energy in aluminium. *J. Phys.-Condes. Matter*, **1989**, **1**(4):689-711
- [46] Dolui K, Rungger I, Pemmaraju C D, Sanvito S. Possible doping strategies for MoS<sub>2</sub> monolayers: An *ab initio* study. *Phys. Rev. B*, **2013**, **88**(7):075420
- [47] Yang Y, Feng Z Y, Zhang J M. Systematic first-principles study on the Ni and X (X= C, N, O, F, P, S, Cl, Se, and Te) codoped monolayer WS<sub>2</sub> (W<sub>15</sub>Ni<sub>1</sub>S<sub>26</sub>X<sub>6</sub>). *J. Magn. Magn. Mater.*, **2019**, **486**:165255
- [48] Wu C T, Halterman K. Spin transport in half-metallic ferromagnet-superconductor junctions. *Phys. Rev. B*, **2018**, **98**(5):054518
- [49] 吴玉喜, 胡智向, 顾书林, 渠立成, 李腾, 张昊. 稀土元素(Y, La)掺杂 ZnO 的电子结构和光学性质. *物理学报*, **2011**, **60**(1):017101
- WU Y X, HU Z X, GU S L, QU L C, LI T, ZHANG H. Electronic structure and optical properties of rare earth element (Y, La) doped in ZnO. *Acta Phys. Sin.*, **2011**, **60**(1):017101
- [50] Peng Q, Wang Z Y, Sa B S, Wu B, Sun Z M. Electronic structures and enhanced optical properties of blue phosphorene/transition metal dichalcogenides van der Waals heterostructures. *Sci. Rep.*, **2016**, **6**(1): 31994