

非金属原子边缘修饰 InSe 纳米带的磁电子学特性及应变调控*

李野华 范志强 张振华†

(柔性电子材料基因工程湖南省重点实验室, 长沙理工大学物理与电子科学学院, 长沙 410114)

(2019 年 4 月 16 日收到; 2019 年 7 月 3 日收到修改稿)

利用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 研究了 Se 边用 H 饱和、In 边用各种非金属元素 $X(X = \text{H, B, N, P, F}$ 和 $\text{Cl})$ 端接的锯齿型 InSe 纳米带 (H-ZN(7)- X) 的几何结构、磁电子特性及应变效应. 计算的形成能和 Forcite 退火模拟表明 H-ZN(7)- X 具有稳定的几何结构. F 和 Cl 端接时, 纳米带具有和 H 端接时类似的磁金属性质. N 端接时, 纳米带磁性最强. 但 B 和 P 端接使得纳米带边缘的磁性完全消失. 特别是, 我们发现外加的机械应变可以增强 H-ZN(7)-N 磁稳定性, 并且有效地调节费米能级处的自旋极化率 (SP), 能在 0—92% 之间变化, 这意味着可设计机械开关来控制低偏压下的自旋输运. 应变调制机制与应变诱导的键长变化导致不成对的电子的重新分布或消失有关. N-ZN(7)-N 的磁性主要来源于 In, Se 及 N 原子的 p 轨道, 这对于研发非过渡金属磁性材料有重要意义.

关键词: InSe 纳米带, 非金属原子, 磁电子学特性, 应变效应**PACS:** 85.75.-d, 71.15.-m, 72.25.-b, 73.63.-b**DOI:** 10.7498/aps.68.20190547

1 引言

自从石墨烯被发现以来, 低维纳米材料的电子及磁性问题的广泛研究^[1-8]. 一般说来, 本征 2 维 (2D) 材料很少具有磁性, 而相应的纳米带由于存在边缘态, 可能具有磁性, 如石墨烯纳米带^[9], 硅烯纳米带^[10] 及 MoS₂ 纳米带^[11] 等. 但这些边磁往往不稳定, 特别在较高温度下, 其磁性可能消失. 所以, 为了进一步调整纳米带的磁性, 研究者们提出了诸多有效的方法^[9-15]. 其中, 边缘修饰法被认为是一种重要的方法. 例如 Zhang 等^[16] 报道, 当锯齿型石墨烯纳米带 (ZGNRs) 边缘用 -OH 进行边缘端接时, 由于纳米两边的自旋相互影响, ZGNRs 表现出自旋半导体性质, 但把 ZGNRs 的上下边缘分别用羟基和 -SO₂ (或 -NO₂) 基团进行端接时, 形

成一种非对称的纳米带结构, 使得 ZGNRs 由最初的自旋半导体转变为半金属性^[17]. 锯齿型 MoS₂ 纳米带是铁磁金属, 但通过边缘 H 端接后, 它的磁性态被大幅度地增强, 可以比 ZGNRs 的磁性强很远. 边缘 O 原子端接使得 P 原子和 O 原子的 p_z 轨道发生成键作用, 导致锯齿型磷烯纳米带 (ZPNRs) 表现为磁性基态^[18]. 因此, 寻找合适的边缘修饰以改善纳米结构的磁性是非常必要的.

作为 2D 材料家族的新成员, 单层 InSe 最近已被成功制备^[19]. 多层 InSe 的载流子迁移率在室温和液氮温度下分别超过 10³ 和 10⁴ cm²·V⁻¹·s⁻¹^[20]. 有趣的是, 多层 InSe 的有效质量周期性地决于其层厚度^[21]. 二维 InSe 表现出比磷烯更高的环境稳定性, 并且在室温下拥有比过渡金属二硫化物更高的载流子迁移率^[22]. 此外, 原子层厚度的 InSe 具有极强的光敏反应和较快响应时间^[19], 这使其成

* 国家自然科学基金 (批准号: 61771076, 11674039) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhzhang@csust.edu.cn

为光电应用的重要候选者. 最近, 密度泛函 (DFT) 计算表明锯齿型 InSe 纳米带具有本征较强 (约 $0.5\text{--}0.7 \mu_B/\text{单胞}$) 的 FM 基态磁性, 并且磁性仅分布在纳米带的其中一个边缘 [23]. 同时, Yao 等 [24] 研究表明, 锯齿边缘 InSe 纳米带的 $I\text{-}V$ 特性曲线表现了较强的负微分电阻效应和自旋极化现象. 此外, 通过掺杂可以有效地调节锯齿型 InSe 纳米带的磁性, 其中 p 型掺杂可以使它变成“富含”In 原子边缘出现自旋极化的半金属 [25].

本文研究了 Se 边用 H 饱和、In 边用各种非金属元素 $X(X = \text{H, B, N, P, F}$ 和 $\text{Cl})$ 端接的锯齿型 InSe 纳米带 (H-ZN(7)-X) 的几何结构、磁电子特性及应变效应. 结果表明, H, F 和 Cl 原子端接后, 纳米带具有类似的磁金属性质. N 原子边缘饱和可以增强纳米带的磁矩、自旋极化率以及磁稳定性, 而 B 和 P 原子端接则使纳米带的磁性消失. 同时还发现, 外部施加的机械应变可以增强磁稳定性并且有效地调节纳米带在费米能级处的自旋极化率 (SP), 最小几乎为零, 最高可达 92%. 这意味着可设计一致机械开关来控制低偏压下的自旋输运.

2 计算方法

对于我们设计的所有结构, 在 Atomistix ToolKit (ATK) [26,27] 中实现基于 DFT 的第一性原理方法的几何优化和电子、磁性质计算, 这种方

法得到广泛应用 [28–32]. 为求解 Kohn-Sham 方程, 选择 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 泛函或自旋广义梯度近似 (SGGA) 作为计算非磁性态或磁性态的交换相关泛函. 采用 Troullier-Martins 模守恒势表示原子核和原子轨道的线性组合, 来扩展电子的价态. 考虑到原子的电极化效应, 所有原子均采用双 ζ 加极化 (DZP) 基组. k 点采样在 x, y 和 z 方向上分别为 $1 \times 1 \times 100$, 其中 z 是周期方向, 截断能设置为 150 Ry ($1 \text{ Ry} = 13.606 \text{ eV}$). 对于所研究的模型, 沿着一维长度方向施加周期性边界条件, 在另外两个方向使用 20\AA 的真空层来消除模型与其“像”之间的相互作用, 所有的计算都在几何模型被优化直到每个原子的残余力在 0.01 eV/\AA 以下后进行. 为了简单起见, 在电子结构的所有计算中将费米能级 E_F 设置为零.

3 计算结果与分析

3.1 结构及稳定性

图 1(a) 给出单层 InSe 的原子结构, 它有四个原子层, 层内通过 Se-In-In-Se 方式成键结合. 它的晶格常数约为 1\AA . 当沿着 x 轴的晶格方向裁剪 2D InSe 单层时, 可以得到一种锯齿型边缘类型纳米带, 并由图 1(a) 中的淡绿色填充区域表示. 按照以前的惯例, 锯齿型纳米带的宽度定义为宽带方向锯齿形 In-Se 原子链的数量 n . 这里, 以 $n = 7$ 为代

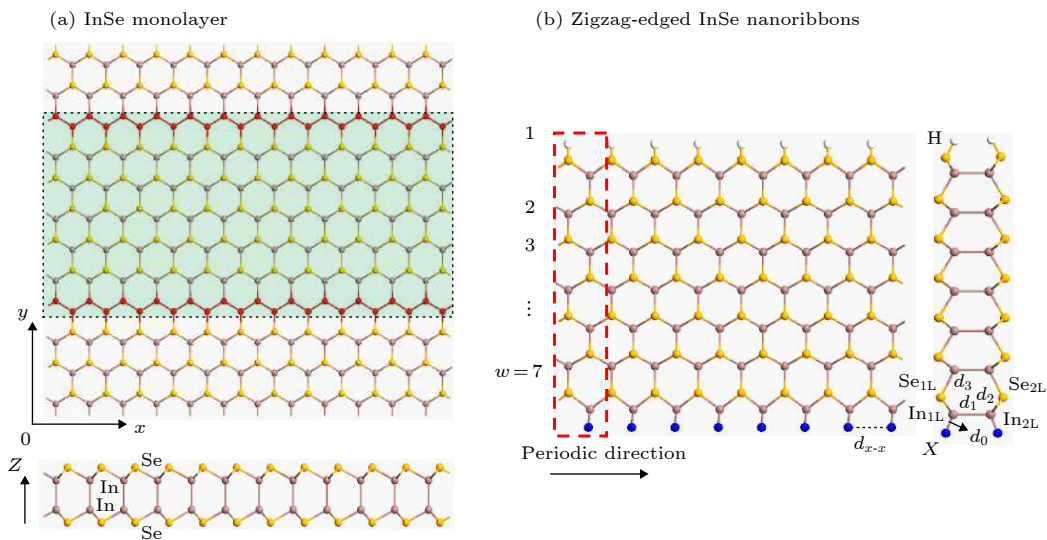


图 1 (a) InSe 单层的顶视图 (上图) 和侧视图 (下图). 沿着 X 方向裁剪 InSe 单层可以得到锯齿型 InSe 纳米带, 图中淡绿色填充区域表示; (b) H-ZN(7)-X 的顶视图 (左图) 和侧视图 (右图). 红色的虚线框表示计算的单胞

Fig. 1. (a) Top and side views of monolayer InSe. Tailoring monolayer InSe along X -axis direction to achieve zigzag InSe nanoribbons, denoted by a pale green filled area; (b) top and side views of H-ZN(7)-X. The red dotted box represents a unit cell.

表, 锯齿型纳米带如图 1(b) 所示, 红色虚线框表示锯齿型纳米带的一个单胞. 我们的研究表明, H 饱和的锯齿型 InSe 纳米带的磁性只出现在 In 边缘(下边缘), 所以, 在本文中仅仅考虑把下边缘用其他不同的非金属原子 X ($X = \text{B}, \text{N}, \text{P}, \text{S}, \text{F}, \text{Cl}$) 替换 H 原子而进行化学修饰, 上边缘保持用 H 饱和, 以考察不同的非金属原子对磁性的调控, 相对应的纳米带记为 H-ZN(7)- X . 另外, 把下边缘 Se(In) 和相邻的 In(Se) 原子分别表示为 $\text{Se}_{iL}(\text{In}_{iL})$ ($i = 1, 2$), 相应的键长分别为 d_1, d_2, d_3 , 其中 In_{1L} 与 X 原子以及 X 原子之间的键长表示为 d_0 和 d_{X-X} , 如图 1(b) 所示.

为了检验几何结构优化后在能量上相对本征纳米带的稳定性, 计算其形成能, 定义为^[33]: $E_{\text{FE}} = (E_{\text{TR}} - E_{\text{BR}} - n_{\text{H}}E_{\text{H}} - n_{\text{X}}E_{\text{X}})/L_0$, 式中 E_{TR} 和 E_{BR} 分别是纳米带 H-ZN(7)- X 和裸边纳米带一个单胞的总能量, E_{X} (E_{H}) 和 n_{X} (n_{H}) 分别是一个孤立的 X (H) 原子的能量和一个单胞中端接的 X (H) 原子数量, L_0 是单胞在纳米带方向上的晶格常数. 根据

定义, 具有负的形成能表明相应的结构在能量上是稳定地, 并且在实验中也许可以存在. 形成能越低, 结构越稳定. 可以清楚地看到, 所有边缘端接的 H-ZN(7)- X 的形成能 E_{FE} 都是较低的负值, 这表明这些边缘功能化的结构在能量上是稳定的, 因为它们在形成 H-ZN(7)- X 时是一个放热过程. 我们知道, H 原子边缘端接是维持纳米带结构稳定的常用方法, 而我们发现纳米带用其他原子 ($X = \text{B}, \text{N}, \text{P}, \text{F}, \text{Cl}$) 端接的情况有着明显比 H 原子端接更低的形成能, 尤其明显的是 N 原子端接的情况.

为了检测所研究模型的热力学稳定性, 我们进行了 Forcite 退火的模拟计算. 在整个过程中, 使用 4 个退火循环过程. 每个退火循环的中点处的初始温度设定为 300 K, 温度最大值则设定为 500 或 600 K. 以 1 ps 的动态时间步长运行 8 ps 后, 作为代表的几条纳米带的几何结构如图 2 所示, 在纳米带模拟 8 ps 后, 可以看到 H-ZN(7)-B 在 500 K 时出现小变形, 而其他纳米带则在 600 K 时才出现较小的变形, 但都没有观察到边缘重建现象, 这

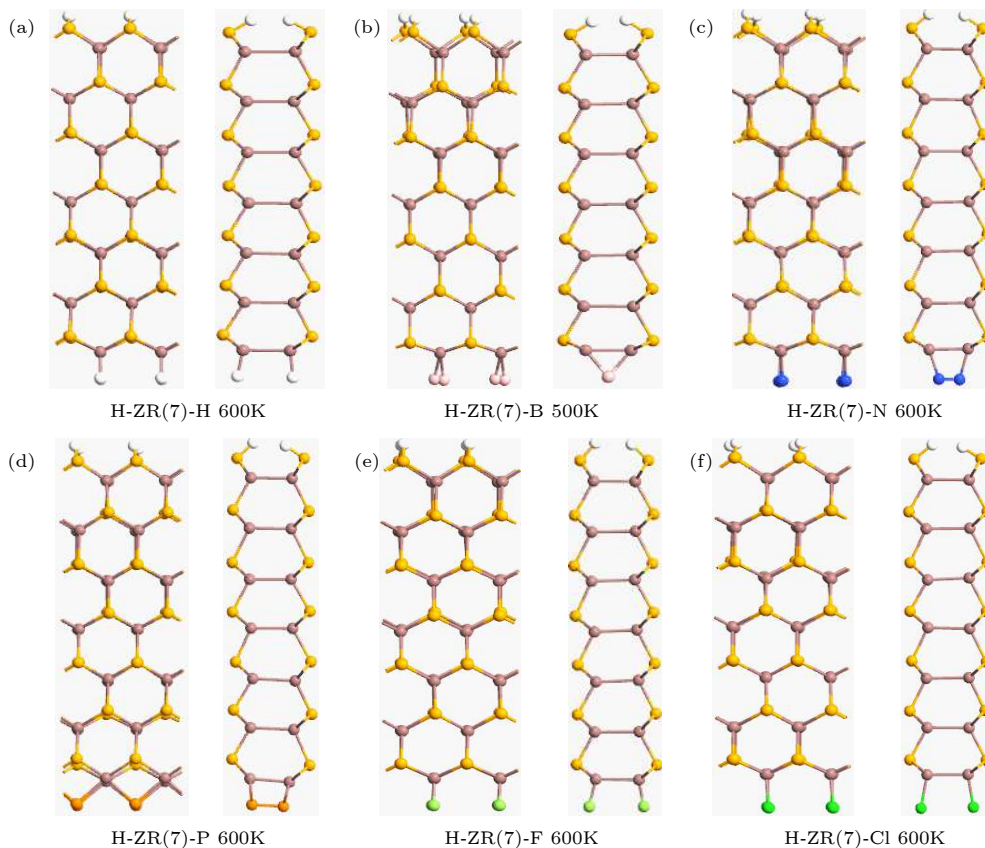


图 2 使用 BOMD 模拟检测 H-ZN(7)- X 的热稳定性. 在 8 ps 模拟后, 对于 H-ZN(7)-H, H-ZN(7)-N, H-ZN(7)-F, H-ZN(7)-P 和 H-ZN(7)-Cl, 在 600 K 时出现小变形, 对于 H-ZN(7)-B 在 500 K 处出现小变形, 但是没有观察到边缘重构

Fig. 2. BOMD simulations for examining thermal stability of the H-ZN(7)- X . The small deformations occur at 500 K for H-ZN(7)-B and 600 K for other ribbons after 8 ps of simulation, but no edge reconstruction is observed.

表明非金属原子边缘端接的 H-ZN(7)-*X* 热稳定性较高. 同时, 可以见到 N 原子和 P 原子各自形成强劲的非极性共价键 (见图 2(b) 和图 2(e)).

3.2 无磁态电子结构

图 3(a)—图 3(f) 给出了 H-ZN(7)-*X* 在自旋非极化条件下即无磁 (NM) 态时能带结构 (BS)、态密度 (DOS) 及投影态密度 (PDOS). 这里的 PDOS 为分别投影在纳米带最外边缘的 Se(与 H 原子成键) 和 In(与 *X* 原子成键) 原子以及 *X* 原子上的 DOS. 以表明它们各自对整体电子结构的贡献. 很显然, H-ZN(7)-*X* 在不同原子端接情况下始终保持金属特征, 只是穿过费米能级的两条能带 a_1 及

a_2 的形状发生了变化. 从 PDOS 来看, 对于 H-ZN(7)-F 和 H-ZN(7)-Cl, 边缘 In 对其强金属性有重要贡献. 而对于 H-ZN(7)-N, 端接原子 N 对强金属性有重要贡献, 这说明边缘 *X* 原子的端接对其电子性质有明显的贡献. 另外, 从图 3(g) 来看, 子能带 a_2 均是由纳米带的下边缘原子所贡献, 但对于子能带 a_1 , 除了 H-ZN(7)-B 之外, 都是由纳米带的上边缘原子所贡献, 类似于 H-ZN(7)-H 的情况. 在 H-ZN(7)-B 纳米带中, 上下边缘都对子能带 a_1 有部分贡献, 尤其是其下边缘 B 原子. 另外, 与纳米带 H-ZN(7)-H 相比, H-ZN(7)-B 的费米能级上方出现许多新能带, 甚至还有除子能带 a_1 和 a_2 之外的第三条子能带穿过费米能级 (见图 3(d)).

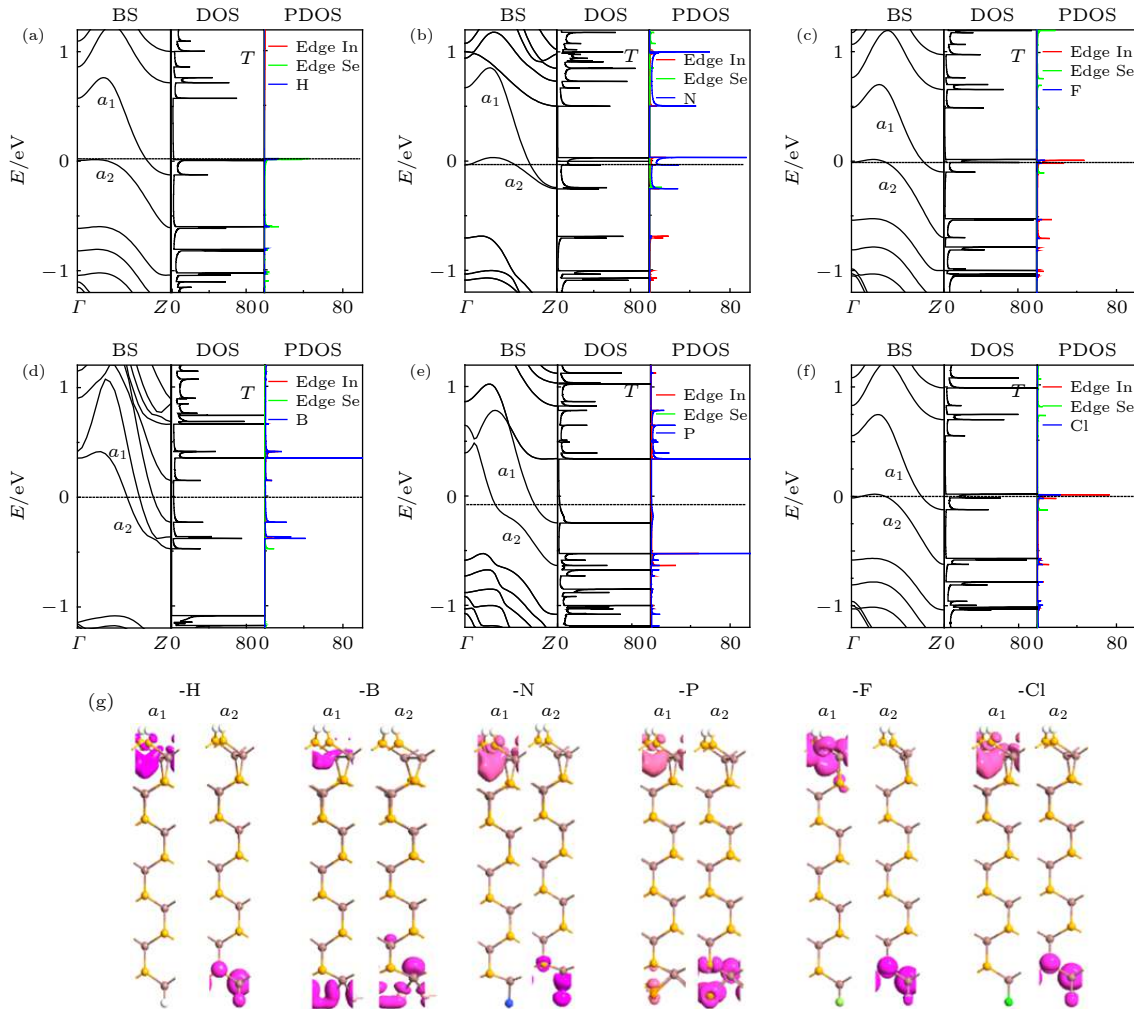


图 3 (a)—(f) 分别为 H-ZN(7)-H, H-ZN(7)-B, H-ZN(7)-N, H-ZN(7)-P, H-ZN(7)-F, 和 H-ZN(7)-Cl 在 NM (无磁) 态下的能带结构 (BS)、态密度 (DOS) 和最外边缘 Se (In) 原子的投影态密度 (PDOS); (g) 费米能级附近能带 a_1 (a_2) 相对应的部分电荷密度分布. 等值面设置为 $0.05|e|\text{\AA}^{-3}$.

Fig. 3. (a)–(f) Correspond to the band structure (BS), density of the state (DOS), and projected density of the state (PDOS) of H-ZN(7)-H, H-ZN(7)-B, H-ZN(7)-N, H-ZN(7)-P, H-ZN(7)-F, and H-ZN(7)-Cl, respectively; (g) the partial charge density distribution corresponds to subbands a_1 (a_2) labeled in figures (a)–(f), respectively. The isosurface value is set as $0.05|e|\text{\AA}^{-3}$.

从其 PDOS 来分析可以发现, 这些较为集中出现的能带主要是下边缘的 B 原子所贡献. 这充分说明, 由于 B 原子的端接作用, H-ZN(7)-B 的电子结构发生较大的变化. 另外还发现, 对于子能带 a_2 , H-ZN(7)-H, H-ZN(7)-N, H-ZN(7)-F 及 H-ZN(7)-Cl 在 Γ 点的带首都在费米能级上, 而 H-ZN(7)-B 和 H-ZN(7)-P 在 Γ 点的带首相对于 E_F 明显上移了许多. 特别是, H-ZN(7)-N 子能带 a_2 在 Z 点的带尾发生了明显移动, 并与子能带 a_1 在 Z 点重叠.

3.3 磁结构和磁电特性

接下来, 计算纳米带在自旋极化下的磁性, 分别考虑铁磁 (FM) 和反铁磁 (AFM) 两种磁耦合, 以发现能量上优化的磁耦合态. 初始的 FM 状态被设置为所有原子的自旋指向相同的方向, 而初始 AFM 状态则被设置为三个不同的磁构型, 即把两个相对边缘、在相同的边缘两个相邻原子或两个相邻的单元边缘原子的自旋设置为反平行的. 然而, 计算结果表明, 对各种初始自旋设置, 最终磁序总是收敛到 FM 态, 这表明非金属原子边缘端接

的锯齿形纳米带具有本征的 FM 态磁序. 为了确定纳米带的磁基态, 下面计算磁化能, 其定义为 $E_M = (E_{NM} - E_{FM})$ (以 meV/单元为单位), 其中 E_{NM} 和 E_{FM} 分别是自旋非极化无磁性态下和 FM 状态下的能量, 结果如表 1 和表 2 所示. 可以看到, H-ZN(7)-B 和 H-ZN(7)-P 的 E_M 为 0, 这说明它们没有磁性. 其他纳米带的 E_M 都是正值, 尤其是 H-ZN(7)-N, 高达 78.32 meV/单元, 表明它有很好的磁性稳定性.

为了呈现磁性的空间分布, 计算了自旋极化电荷密度: 即 α -自旋 (红色) 和 β -自旋 (蓝色) 态的电荷密度差 ($\nabla\rho = \rho_\alpha - \rho_\beta$), 如图 4(a)—图 4(f) 所示. 很明显 H-ZN(7)-B 和 H-ZN(7)-P 是无磁的, 进一步验证了上文中它们的磁化能 E_M 为 0 的结果. 而 H-ZN(7)-F, H-ZN(7)-Cl 及 H-ZN(7)-N 的上边缘没有磁性, 磁性集中在下边缘, 与 H-ZN(7)-H 情况相同. 同时, 我们也计算了各种纳米带的磁矩, 发现 H-ZN(7)-N 的磁矩是最大的, 约 $0.632 \mu_B$ /单元, 其他磁性纳米带的磁矩约为 $0.44\text{--}0.47 \mu_B$ /单元. 此外, 它们的磁分布是不同的, H-ZN(7)-H,

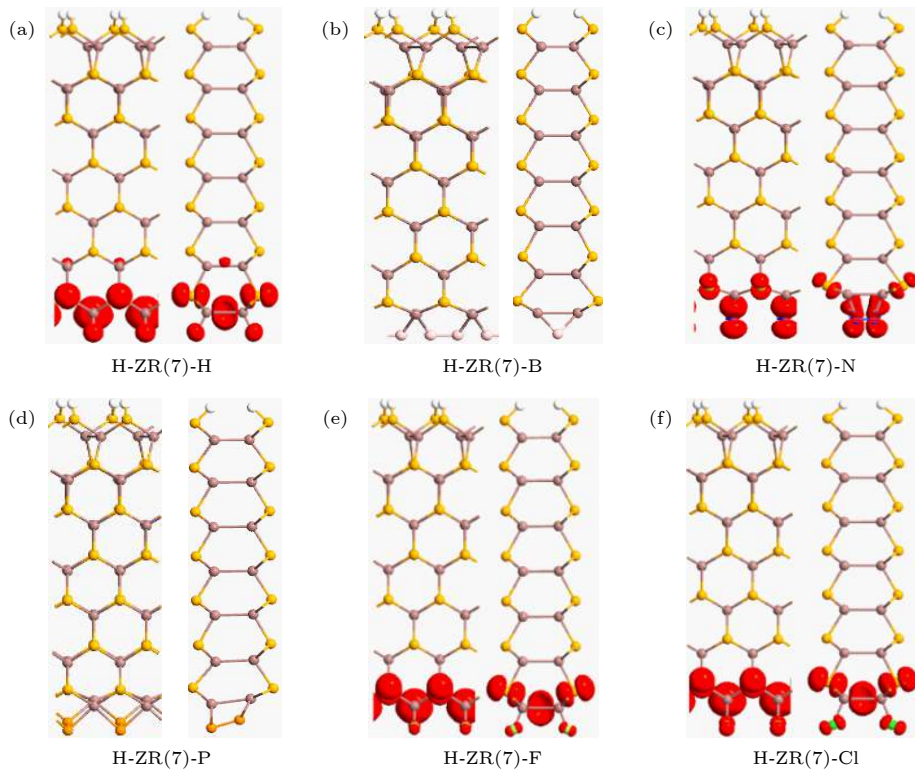


图 4 自旋极化电荷密度等值面图, 等值面取为 $\pm 0.005|e|/\text{\AA}^3$ (a) H-ZN(7)-H; (b) H-ZN(7)-B; (c) H-ZN(7)-N; (d) H-ZN(7)-P; (e) H-ZN(7)-F; (f) H-ZN(7)-Cl

Fig. 4. The isosurface plots for the spin polarized density. The isosurface value is $0.005|e|/\text{\AA}^3$: (a) H-ZN(7)-H; (b) H-ZN(7)-B; (c) H-ZN(7)-N; (d) H-ZN(7)-P; (e) H-ZN(7)-F; (f) H-ZN(7)-Cl.

H-ZN(7)-F 与 H-ZN(7)-Cl 的磁矩主要是由下边缘的 In 原子所贡献. 而对于 H-ZN(7)-N, 它的边缘 N 原子磁矩为 $0.52 \mu_B$, 是其边缘磁性的主要来源. 怎样理解不同边修饰时, 磁性的产生或消失? 当用 H 端接 ZN(7) 两边时, 在几何优化后它的上边缘的悬挂键被完全饱和但下边缘的悬挂键尚未完全消除, 所以仅仅它的下边缘存在磁性. 众所周知, 边磁对边缘结构非常敏感, 在 H-ZN(7)-F, H-ZN(7)-Cl 及 H-ZN(7)-N 模型中, F, Cl, N 端接时, 下边缘结构基本与 H 端接类似 (见图 4), 所以下边缘保持磁性. 而在 H-ZN(7)-B 和 H-ZN(7)-P 模型中, B 及 P 端接时, 下边缘结构与 H 端接相比, 变形较大, 键长及键角有明显的不一样, 使得边缘原子的磁耦合改变, 原子内非成对电子 (unpaired electrons) 不复存在, 从而导致下边缘磁性消失. 这充分反映“结构-特性”的依赖关系.

图 5(a)—图 5(d) 所示为自旋极化的能带结构 (BS)、态密度 (DOS) 和原子投影态密度 (atom-PDOS), 其中 atom-PDOS 是指 DOS 分别投影到在纳米带下边缘的 In/Se 原子以及 X 原子上的

DOS, 可以表明它们各自对整体电子结构的贡献. 可以看出, H, F 和 Cl 原子端接时, 纳米带磁性能带具有类似的结构, 由下边缘原子所贡献的子能带 a_2 发生了自旋分裂, 这是因为下边缘引入了磁性, 多子及少子占据的能带不同, 而子能带 a_1 是自旋简并的, 由于上边缘没有磁性. 这些与图 3(g) 和图 4(a)、图 4(c)、图 4(e)、图 4(f) 的情况相符合. 另外, 从 PDOS 来看, 它们的 Se_L 和 In_L 所贡献的态密度都是高度自旋分裂的, 这与表 1 所得出的结论相对应, 即 H-ZN(7)-H, H-ZN(7)-F 与 H-ZN(7)-Cl 的总磁矩主要是由下边缘的 In 原子, 尤其是 Se 原子所贡献. 有趣的是, 对于 H-ZN(7)-N, 与无磁态相比, 其子能带 a_2 发生了高度自旋分裂, 即它的 α -自旋能带 ($a_2(\alpha)$) 大幅度地向下移动, 而 β -自旋能带 ($a_2(\beta)$) 带则向上升. H-ZN(7)-N 这种巨大的自旋分裂 (能量偏移) 现象与它具有较强的磁性 (大磁矩) 有关, 如表 2 所列. 另外, 从 H-ZN(7)-N 的 atom-PDOS 来看, 边缘的 N 原子在费米能级附近是自旋极化总态密度的主要贡献者. 这说明 N 原子在很大程度上影响了它的磁电子学性质.

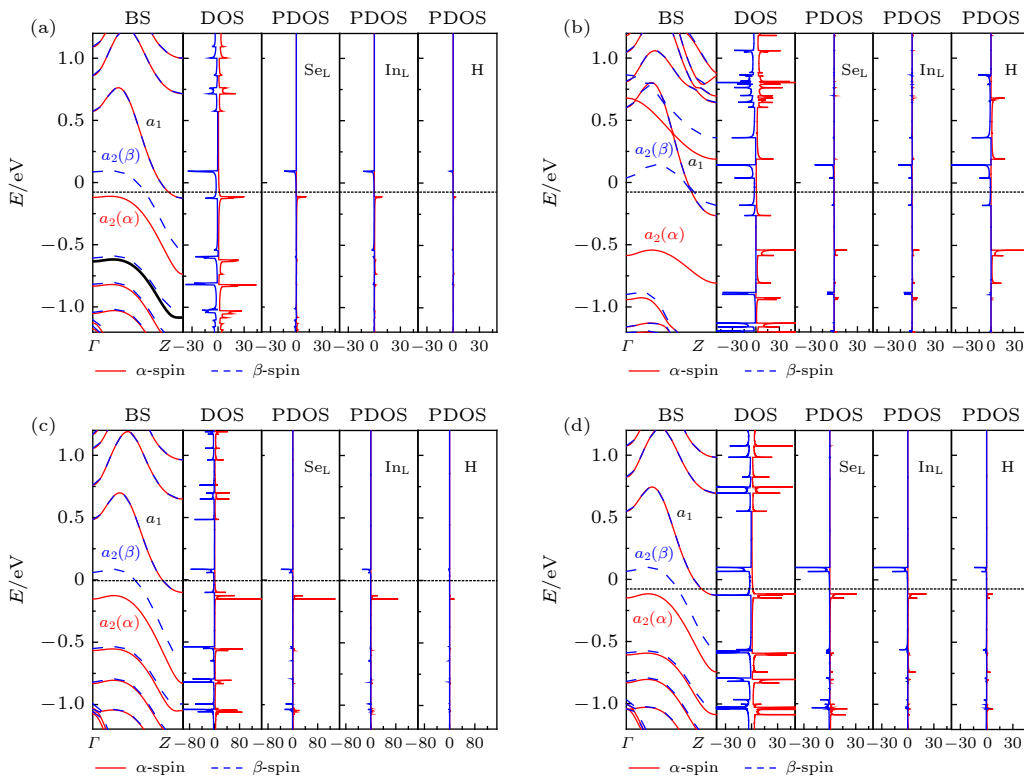


图 5 (a)—(d) 分别为 H-ZN(7)-H, H-ZN(7)-N, H-ZN(7)-F 和 H-ZN(7)-Cl 在 FM 态下的能带结构 (BS) 态密度 (DOS) 和投影态密度 (PDOS)

Fig. 5. (a)–(d) Correspond to the band structure (BS), density of the state (DOS), and projected density of the state (PDOS) of H-ZN(7)-H, H-ZN(7)-N, H-ZN(7)-F and H-ZN(7)-Cl in the FM state.

表 1 H-ZN(7)-X 的形成能 (E_{FE}) (单位: eV/原子) 和键长或两相关原子间的空间位置 (单位: Å)
Table 1. The formation energy (E_{FE}) (unit: eV/atom) of H-ZN (7)-X and the bond length or space position between the two related atoms (unit: Å).

Structure	$E_{FE(ribbon)}$	d_{X-X}	d_0	d_1	d_2	d_3
H-ZN(7)-H	-3.12	3.93	1.72	2.83	2.60	2.57
H-ZN(7)-B	-4.25	1.85	2.37	3.02	2.57	2.62
H-ZN(7)-N	-5.47	3.90	2.12	2.75	2.60	2.66
H-ZN(7)-P	-4.69	3.83	2.66	2.86	2.66	2.59
H-ZN(7)-F	-4.86	3.93	1.72	2.82	2.60	2.57
H-ZN(7)-Cl	-3.82	3.94	2.16	2.82	2.61	2.57

表 2 H-ZN(7)-X 在铁磁态 (FM) 的结构参数. M , $\mu(In_L)$, $\mu(Se_L)$, $\mu(X)$ 分别为总磁矩和下边缘 In, Se 和 X 的磁矩 (单位: μ_B /单胞). E_M 和 SP 分别是磁化能 (单位: meV/单胞) 与费米能级处的自旋极化率

Table 2. The structural parameters of H-ZN(7)-X in the FM state. M represents the net magnetic moment of unit cell, $\mu(In_L)$, $\mu(Se_L)$ and $\mu(X)$ represent the net magnetic moment of lower (L) edge In, Se and X atoms, respectively (unit: μ_B /unit cell). E_M represent the magnetized energy (unit: meV/unit cell) and SP is the spin polarization efficiency at the Fermi level.

Structure	E_M	$\mu(In_L)$	$\mu(Se_L)$	$\mu(X)$	M	SP
H-ZN(7)-H	7.95	0.15	0.21	0.07	0.47	43.0%
B-ZN(7)-B	0	0	0	0	0	0%
H-ZN(7)-N	78.32	0.02	0.10	0.52	0.632	55.6%
H-ZN(7)-P	0	0	0	0	0	0%
H-ZN(7)-F	8.82	0.14	0.25	0.03	0.44	38.8%
H-ZN(7)-Cl	8.70	0.15	0.25	0.05	0.47	39.5%

另外, 自旋极化率是研究磁金属材料磁输运性能的一个重要物理量. 所以, 我们也计算了费米能级处的自旋极化效率, 定义为 $SP = \frac{D_\beta - D_\alpha}{D_\beta + D_\alpha} \times 100\%$, 其中 D_β 和 D_α 分别是 β -自旋和 α -自旋状态的费米能级处的 DOS. 零值表示不发生自旋极化, 负值表示反向自旋极化发生. 可以发现, 不同非金属原子 X 对纳米带在费米能级附近的自旋极化率 SP 具有明显的调节作用, 使得其值从 39.5% 变化到 55.6%, 其中 H-ZN(7)-N 的 SP 最高 (55.6%), 如表 2 所列.

3.4 应变效应

通过应变效应来调节材料的电磁特性是纳米电子学研究中常用方式之一. 这里以 N 原子端接的 H-ZN(7)-N 为例, 探索磁电子特性的机械应变调控效应. 考虑沿其锯齿方向施加的单轴应变 ϵ , 其定义为 $\epsilon = (L - L_0)/L_0$, 其中 L_0 和 L 分别是平衡态和应变下纳米带方向上的晶格常数. 为了说明在不同应变下磁性的变化, 计算了费米能级处的自旋极化率 SP, 其定义如上文所述. 这里只计算拉伸应变的影响, 因为它易于在实验上实现. 计算结果

如图 6(a) 所示. 可以看到, SP 的变化对应变较为敏感. 当应变 $\epsilon \leq 12\%$ 时, SP 值维持在大约 52%—60% 的范围内, 变化曲线较为平缓, 无明显突变. 然而当 $\epsilon = 14\%$, SP 急剧上升至最大值约 92%, 然后在 $\epsilon = 16\%$ 时又几乎直线下降到仅约 3%, 接着在 $\epsilon = 18\%$ 时下降到几乎为 0 (约 0.4%). 这意味着可设计机械开关来控制低偏压下的自旋输运. 值得指出的是, 自旋极化率 SP 在拉伸应变 ϵ 超过 20% 以后开始转为小的负值, 这说明反向自旋极化发生.

为了检验所施加的拉伸应变是否引起了塑性形变, 计算纳米带的应变能, 其定义为 $E_M = (E_s - E_{us})$, 其中 E_s 和 E_{us} 分别是一个单胞在有应变和无应变时的能量, 计算结果如图 6(a) 红色曲线所示. 很明显, 应变能随应变增加而平滑增加, 基本上是二次抛物线的形式, 即满足 $\Delta E = k\epsilon^2$, 这表明施加的应变仅发生在弹性范围内, 因此是完全可逆的过程. 另外, H-ZN(7)-N 一个单胞中的磁矩 (M) 和磁化能 (E_M) 与应变的关系如图 6(b) 所示. 很显然, 在 $\epsilon = 14\%$ 之前, 总磁矩随着应变的增加而略微减小, 但在 $\epsilon > 14\%$ 以后, 总磁矩呈现上升趋势, 磁性增强. N 原子的磁矩与总磁矩几乎同步变化,

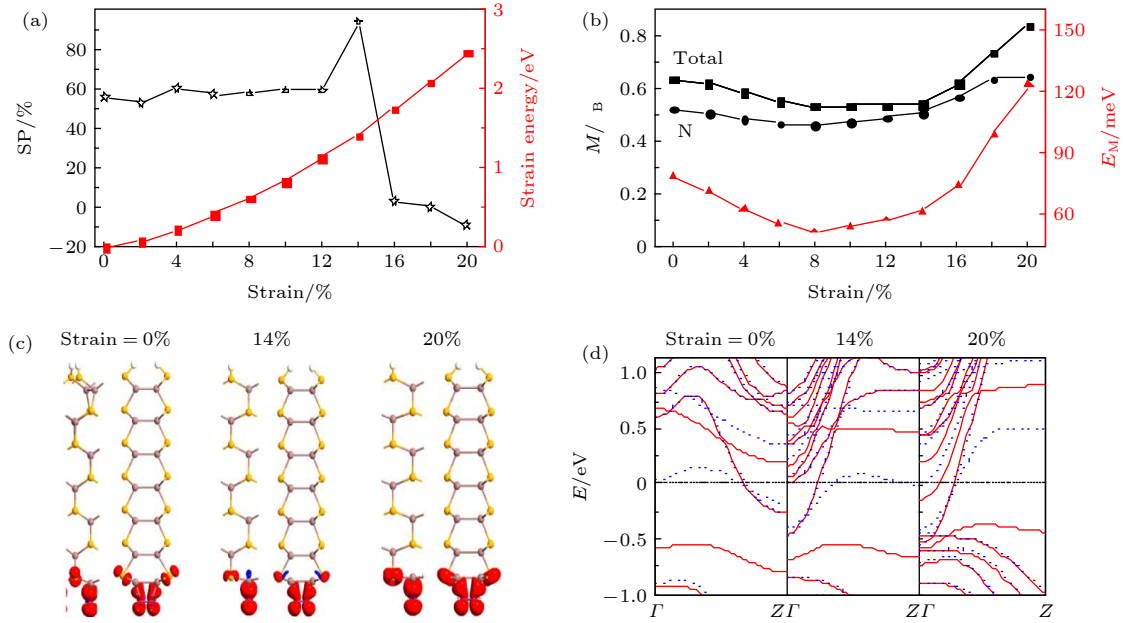


图 6 (a) 拉伸总能和费米能级处自旋极化率随拉伸形变的变化; (b) 磁矩及磁化能随拉伸形变的变化; (c), (d) 几个典型形变 0%, 14%, 20% 下的自旋极化电荷密度和能带变化. 等值面被设为 $\pm 0.005|e|/\text{\AA}^3$

Fig. 6. (a) The evolution of spin polarization efficiency (SP) at the Fermi level and the strain energy versus strain; (b) the magnetic moment (M) and magnetized energy (E_M) in one unit cell versus strain; (c) the spin polarized density and (d) the band structure at several typical strains. The isosurface value is set as $0.005|e|/\text{\AA}^3$.

这说明不管是否施加应变, N 原子始终是总磁矩的主要贡献者. 同时还可以看到, 磁化能 E_M 的变化与总磁矩也几乎同步, 即在较高的机械应变下, 磁稳定性增加, 这是因为一般说来体系较高的总磁矩对应较高的磁稳定性.

为了直观地呈现不同应变下磁性的变化 (未成对的电子再分布), 我们计算了几个典型应变时的自旋极化电荷密度, 如图 6(c) 所示. 显然, 在不同应变下, 自旋极化电荷密度主要分布在 N 原子上, 并与图 6(b) 中 N 原子的磁矩以及总磁矩计算情况一致, 如在 $\varepsilon = 20\%$ 时, 纳米带下边缘有最强的磁性. 相应的能带结构与应变的关系如图 6(d) 所示. 明显地, 纳米带在不同应变下一直保持磁金属性质, 但费米能级附近的 β -自旋子带及其他邻近的子带随应变发生明显的移动, 以致改变费米能级上的 DOS, 最终导致 SP 的变化. 特别是, 对于 $\varepsilon = 20\%$, 费米能级上的 α -自旋态具有比 β -自旋态稍微较高的 DOS, 导致此处出现小的负 SP, 即小的反向自旋极化.

一般来说, 应变效应调节电子特性和磁性的机制非常复杂. 它包含了键长和键角的不规则变化, 进而改变了轨道重叠、成键强弱和电荷分布等情况. 其中键长的改变对磁性起着至关重要的作用,

因为它可以通过成键类型的竞争来导致未配对电子重新分布. 当键长增长时, 将减少 (增加) 共价键 (离子键) 成分, 但键长缩短时恰恰相反. 前者增加未配对电子而提高磁性. 如图 7(a) 所示, 可以看到, 键长 d_0 , d_1 及 d_2 变化非常缓慢. 有趣的是, d_{N-N} 随着应变的增加几乎是直线上升的, 在 $\varepsilon = 20\%$ 时, 大幅增加到 4.69\AA . 所以, N—N 键长明显变长将导致离子键成分增加, 即未配对电子数目增加, 磁性增强. 这一点可从 $\varepsilon = 20\%$ 时的自旋极化电荷密度图清楚看出 (图 6(c)). 图 7(c) 和图 7(d) 所示为在应变效应下, 所有原子 (T) 和 N 原子的 p 轨道的 PDOS 的变化情况. 作为比较, 没有应变的情况也图示于 7(b). 可以看到 p 轨道的 PDOS 对应变十分敏感, 特别是在费米能级附近. 例如, 在 $\varepsilon = 14\%$ 时, 所有原子 (T) 和 N 原子的 p 轨道在费米能级处的 β -自旋态密度非常高 (见图 7(c))、且相对权重显著增大, 导致高度不对称的 DOS, 即费米能级处有较高的 SP (见图 6(a)). 当 $\varepsilon = 20\%$ 时, 所有原子 (T) 和 N 原子的 p 轨道在费米能级处出现的两种自旋的态密度都较小 (见图 7(d)), 并导致小的 SP (见图 6(a)). 所以, 锯齿型 InSe 纳米带的磁性主要来源于原子的 p 轨道且具有应变的灵活可调性.

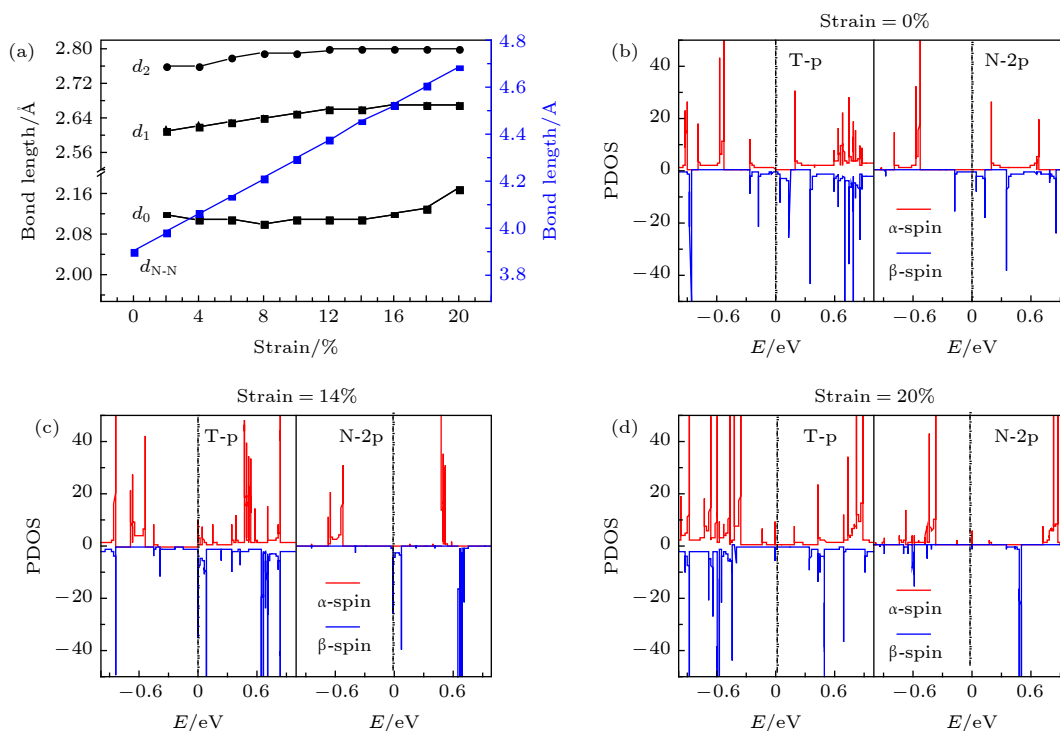


图 7 (a) 边缘键长随拉伸形变的变化; (b)—(d) 几个典型形变 0%, 14%, 20% 下的 p 轨道的态密度 (DOS) T-p 和投影态密度 (PDOS)

Fig. 7. (a) the bond length versus strain; (b)–(d) the p-orbital PDOS of In atoms at the lower edge (In_L) and adjacent Se atoms (Se_L) upon the effect changes with strain at $\varepsilon = 0\%$, 5%, and 16%, respectively.

4 结 论

利用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 研究锯齿型 InSe 纳米带边缘修饰, 即在 Se 边用 H 饱和及在 In 边用各种非金属元素 $X(X = H, B, N, P, F$ 和 $Cl)$ 端接的几何结构、磁电子特性及应变效应. 计算的形变能和 Forcite 退火模拟表明功能化纳米带具有稳定的几何结构. 在自旋非极化条件下即 NM 态时, H-ZN(7)-H, H-ZN(7)-F, H-ZN(7)-Cl 和 H-ZN(7)-N 金属性强于 H-ZN(7)-B 及 H-ZN(7)-P. 自旋极化计算表明: F 和 Cl 端接时, 纳米带具有和 H 端接时类似的铁磁基态的磁金属性质. N 端接时, 纳米带磁性最强. 但 B 和 P 端接使得纳米带边缘的磁性完全消失. 特别是, 我们发现外加的机械应变可以增强 H-ZN(7)-N 磁稳定性, 并且有效地调节费米能级处的自旋极化率 (SP), 能在 0—92% 之间变化, 这意味着可设计机械开关来控制低偏压下的自旋输运. 应变调制机制与应变诱导的键长变化导致不成对的电子的重新分布或消失有关. 这些纳米带的磁性主要来源于原子的 p 轨道, 这对于开发非过渡金属磁性材料有

重要意义.

参考文献

- [1] Weiss N O, Zhou H L, Liao L, Liu Y, Jiang S, Huang Y, Duan X F 2012 *Adv. Mater.* **24** 5782
- [2] Lee C, Wei X D, Kysar J W, Hone J 2008 *Science* **321** 385
- [3] Yu W, Niu C, Zhu Z, Wang X, Zhang W B 2016 *J. Mater. Chem. C* **4** 6581
- [4] Kuang W, Hu R, Fan Z, Zhang Z 2019 *Nanotechnology* **30** 145201
- [5] Yu W W, Chen X A, Mei W, Chen C S, Tsang Y H 2017 *Appl. Surf. Sci.* **400** 129
- [6] Hu R, Li Y H, Zhang Z H, Fan Z Q, Sun L 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 7745
- [7] Sheng Y, You Y, Cao Z, Liu L, Wu H 2018 *Analyst* **143** 2411
- [8] Chen C S, Yu W W, Liu T G, Cao S Y, Tsang Y H 2017 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **160** 43
- [9] Magda G Z, Jin X, Hagy I, Vancsó P, Osváth Z, Nemes P, Hwang C P, Biró L, Tapasztó L 2014 *Nature* **514** 608
- [10] Ding Y, Ni J 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 083115
- [11] Pan H, Zhang Y W 2012 *J. Mater. Chem.* **22** 7280
- [12] Yuan P F, Hu R, Fan Z Q, Zhang Z H 2018 *J. Phys. Condens. Matter* **30** 445802
- [13] Liu W, Deng X, Cai S 2016 *AIP Adv.* **6** 075103
- [14] Chen Q, Tang L, Chen K, Zhao H 2013 *J. Appl. Phys.* **114** 084301
- [15] Zhu Z, Zhang Z H, Wang D, Deng X Q, Fan Z Q, Tang G P 2015 *J. Mater. Chem.* **3** 9657
- [16] Zhang H, Meng S, Yang H 2015 *J. Appl. Phys.* **117** 112108

- [17] Wu M, Wu X, Zeng X C 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 3937
- [18] Zhu Z L, Li C, Yu W, Chang D, Sun Q, Jia Y 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 113105
- [19] Lei S, Ge L, Najmaei S 2014 *ACS Nano* **8** 1263
- [20] Ho C H 2016 *2D Mater.* **3** 025019
- [21] Mudd G W, Molas M R, Chen X, Zólyomi V 2016 *Sci. Rep.* **6** 39619
- [22] Bandurin D A, Tyurnina A V, Yu G L 2016 *Nat. Nanotechnol.* **12** 223
- [23] Wu M, Shi J, Zhang M, Ding Y, Wang H, Cen Y, Guo W, Pan S, Zhu Y 2018 *Nanotechnology* **29** 205708
- [24] Yao A L, Wang X F, Liu Y S, Sun Y N 2018 *Nanoscale Res. Lett.* **13** 107
- [25] Zhou W, Yu G, Rudenko A N, Yuan S 2018 *Phys. Rev. Mater.* **2** 114001
- [26] Brandbyge M, Mozos J L, Ordejón P, Taylor J, Stokbro K. 2002 *Phys. Rev. B* **65** 165401
- [27] Taylor J, Guo H, Wang J 2001 *Phys. Rev. B* **63** 245407
- [28] Chen S, Zhou W, Yu J, Chen K Q 2018 *Carbon* **129** 809
- [29] Deng Y, Chen S, Zeng Y, Feng Y, Zhou W, Tang L, Chen K 2018 *Org. Electron.* **63** 310
- [30] Yuan J, Zhang L W, Liew K M 2016 *Curr. Nanosci.* **12** 636
- [31] Zhang H L, Sun L, Han J N 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 246101 (in Chinese) [张华林, 孙琳, 韩佳凝 2017 物理学报 **66** 246101]
- [32] Zuo B M, Yuan J M, Feng Z, Mao Y L 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 113103 (in Chinese) [左博敏, 健美, 冯志, 毛宇亮 2019 物理学报 **68** 113103]
- [33] Kang H S, Jeong S 2004 *Phys. Rev. B* **70** 233411

Magneto-electronic properties of InSe nanoribbons terminated with non-metallic atoms and its strain modulation*

Li Ye-Hua Fan Zhi-Qiang Zhang Zhen-Hua[†]

(Hunan Provincial Key Laboratory of Flexible Electronic Materials Genome Engineering, School of Physics and Electronic Science, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410114, China)

(Received 16 April 2019; revised manuscript received 3 July 2019)

Abstract

Employing the first-principles calculation based on the density functional theory, the geometries, magneto-electronic properties, and strain effects of the zigzag-edged InSe nanoribbons with the Se-edge saturated by H atoms and In-edge terminated by various non-metallic elements X ($X = \text{H}, \text{B}, \text{N}, \text{P}, \text{F}$ and Cl) are studied. The calculated formation energy and Forcite annealing simulations show that the H-ZN(7)-X has a stable geometry. For F- and Cl- terminated ribbons, they have a magnetic metallic property similar to that in the case of H termination, and for the N termination the nanoribbon has the strongest magnetic property. However, the B and P terminations cause the magnetic properties at the ribbon edge to completely disappear, particularly when the mechanical strain is applied. The magnetic stability of H-ZN(7)-N is enhanced, and the spin polarization efficiency (SP) at the Fermi level can be effectively modulated in a range from zero to 92%, which means that it is possible to design a mechanical switch for controlling the spin transport at low bias. The strain modulating mechanism is related to the fact that the variation of strain-induced bond length leads the unpaired electrons to be redistributed or disappear. The magnetic properties of N-ZN(7)-N are mainly derived from the p orbitals of In, Se and N atoms, thus it is very important to develop non-transition metal magnetic materials.

Keywords: InSe nanoribbon, non-metallic atom, magneto-electronic property, strain effect

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

DOI: 10.7498/aps.68.20190547

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61771076, 11674039).

[†] Corresponding author. E-mail: zhzhang@csust.edu.cn