

## So sánh tính chất điện-từ của đơn lớp vật liệu CrPSe<sub>3</sub> và CrPSe<sub>3</sub> pha tạp Fe bằng phương pháp phiếm hàm mật độ

Comparison of the electro-magnetic properties of monolayers CrPSe<sub>3</sub> and Fe-doped CrPSe<sub>3</sub> by density functional theory

Trần Tuấn Anh\*  
Tran Tuan Anh\*

Khoa Khoa học Ứng dụng, Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật Thành phố Hồ Chí Minh, Tp. Hồ Chí Minh, Việt Nam  
Faculty of Applied Sciences, Hochiminh City University of Technology and Education, Hochiminh City, Vietnam

(Ngày nhận bài: 06/4/2023, ngày phản biện xong: 20/4/2023, ngày chấp nhận đăng: 07/5/2023)

### Tóm tắt

Trong những năm gần đây, nghiên cứu tính chất điện và từ của vật liệu hai chiều nói chung và vật liệu chalcogenide photpho kim loại MPX<sub>3</sub> nói riêng được quan tâm bởi các tiềm năng ứng dụng trong công nghệ điện tử và năng lượng. Để tối ưu hóa tính chất điện từ của vật liệu, một trong những phương pháp là thay đổi nồng độ của hợp kim. Trong bài báo này, chúng tôi khảo sát sự thay đổi của tính chất điện – từ của vật liệu CrPSe<sub>3</sub> đơn lớp khi pha tạp 25% Fe vào vị trí của Cr bằng cách tiếp cận lý thuyết sử dụng phương pháp phiếm hàm mật độ. Kết quả cho thấy khi chưa tính đến tương tác từ, việc pha tạp Fe làm cho vật liệu CrPSe<sub>3</sub> là bán dẫn thẳng chuyển thành vật liệu bán dẫn gián với độ rộng vùng cấm tăng lên. Còn khi tính đến tương tác từ, việc pha tạp làm trạng thái nền chuyển từ nAFM sang FM và tính chất điện của vật liệu chuyển từ bán dẫn sang bán kim loại.

*Từ khóa:* Chalcogenophosphate; vật liệu đơn lớp nguyên tử; lý thuyết phiếm hàm mật độ; tính chất điện-từ.

### Abstract

Recently, the electric and magnetic properties of two-dimensional materials, such as metal phosphorus chalcogenides MPX<sub>3</sub> have been intensively investigated since their potential application in electronic and energetic technology. In order to optimize the electro-magnetic properties of materials, one effective way is varying doping concentrations. In this work, by the density functional theory, we entirely investigate the changing of electromagnetic properties of monolayer CrPSe<sub>3</sub> when doping 25% Fe to the Cr position. We find out that when omitting the magnetic interaction, the Fe doping turns the semiconductor CrPSe<sub>3</sub> with direct bandgap into the one with indirect bandgap whose width is larger. When calculating the magnetic interaction, Fe doping changes the ground state from Neel-AFM to FM, and the electric properties change from semiconductor to half-metallic material.

*Keywords:* Chalcogenophosphate; monolayer; density functional theory (DFT); electro-magnetic properties.

\*Tác giả liên hệ: Trần Tuấn Anh; Khoa Khoa học Ứng dụng, Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật Thành phố Hồ Chí Minh, Tp. Hồ Chí Minh, Việt Nam  
Email: anhtt@hcmute.edu.vn

## 1. Giới thiệu

Trong những năm gần đây, số lượng nghiên cứu về các vật liệu có thể phân lớp đang ngày càng tăng lên, từ các loại vật liệu đơn nguyên tố đến đa nguyên tố được thử nghiệm, nghiên cứu và ứng dụng mới liên tục. Nhờ việc khám phá về các đặc tính vận chuyển hấp dẫn của graphene [1-3] đã kích thích sự quan tâm to lớn đến họ vật liệu hai chiều (2D), dẫn đến thành công trong việc tổng hợp các vật liệu 2D khác nhau, như phốt pho đen [4], silicene [5,6], dichalcogenides kim loại chuyển tiếp [7,8] và nhiều loại khác. Mặc dù một số lượng lớn các vật liệu 2D đã được khám phá nhưng hầu hết chúng đều thiếu trật tự từ tính nội tại. Lấy cảm hứng từ việc khám phá ra tính chất từ phụ thuộc vào số lớp trong vật liệu 2D CrI<sub>3</sub> cách điện với nhiệt độ Curie ( $T_C$ ) là 45 K [9], nhiều vật liệu từ tính 2D gần đây đã được tổng hợp, chẳng hạn như bán dẫn Cr<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>Te<sub>6</sub> [10], kim loại tương tự của nó là Fe<sub>3</sub>GeTe<sub>2</sub> [11], và bán dẫn MnSe<sub>2</sub> [12] đã tạo ra được sự chú ý lớn đến nhóm các vật liệu 2D từ tính [13,14].

Chalcogenophosphite, còn được gọi là chalcogenide phốt pho kim loại MPX<sub>3</sub>, đã thu hút được sự quan tâm lớn không chỉ vì đặc tính từ tính mà còn có khả năng đầy hứa hẹn trong các ứng dụng năng lượng. Hiện tại, các nghiên cứu ngày càng tăng và đang tập trung vào trichalcogenides phốt pho kim loại chuyển tiếp mà các tinh thể của chúng có thể dễ dàng tách thành đơn lớp [15].

Nhìn chung, do sự đa dạng của việc chiếm đóng hoàn toàn hoặc một phần đối với lớp  $d$  các orbital của các ion kim loại chuyển tiếp, người ta có thể mong đợi một loạt các tính chất từ tính khác nhau cho các lớp đơn lớp MPX<sub>3</sub>. Về vấn đề này, các đơn lớp 2D được nghiên cứu hầu hết bằng các phương pháp lý thuyết, ngoại trừ trường hợp kim loại chuyển tiếp là Fe đã có sẵn các kết quả thực nghiệm [16]. Theo các nghiên cứu lý thuyết gần đây, hầu hết các

đơn lớp 2D MPX<sub>3</sub> có sự sắp xếp phản sắt từ (AFM) của mômen từ của các ion kim loại chuyển tiếp ở trạng thái nền của chúng [17-20].

Quá trình chuyển pha từ tính của vật liệu MPX<sub>3</sub> từ trạng thái AFM sang trạng thái FM có thể được thực hiện thông qua việc áp vào một ứng suất [17] hoặc thay đổi nồng độ hạt tải [21]. Ví dụ, về mặt lý thuyết đã chỉ ra rằng khi áp một điện áp bên ngoài vào 2D MnPX<sub>3</sub> (X = S, Se) có thể được chuyển đổi từ trạng thái bán dẫn AFM sang trạng thái sắt từ bán kim (HMF) [17]. Một cách tiếp cận khác để thay đổi tính chất từ là hợp kim hóa. Tính chất từ có thể được điều chỉnh với sự thay đổi nồng độ của một mức độ hợp kim [21, 22].

Rõ ràng, trong các nghiên cứu trước đó, việc pha tạp giữa các kim loại chuyển tiếp trong vật liệu MPX<sub>3</sub> chưa được khảo sát thỏa đáng, và khi pha tạp sẽ ảnh hưởng thế nào đến tính chất điện-từ cũng chưa được đề cập. Vì vậy, trong báo cáo này, chúng tôi khảo sát tính chất điện-từ của vật liệu đơn lớp CrPSe<sub>3</sub> và so sánh với tính chất của vật liệu CrPSe<sub>3</sub> khi tạp 25% Fe vào vị trí của Cr để xem xét sự thay đổi cấu trúc tinh thể cũng như tính chất điện-từ khi pha tạp thêm nguyên tố có từ tính mạnh là Fe vào vật liệu đơn lớp CrPSe<sub>3</sub>. Tỷ lệ 25% Fe để dễ dàng trong các tính toán khi ô mạng (unit cell) có 4 nguyên tử Cr, sẽ được thay bằng 1 nguyên tử Fe.

## 2. Phương pháp nghiên cứu

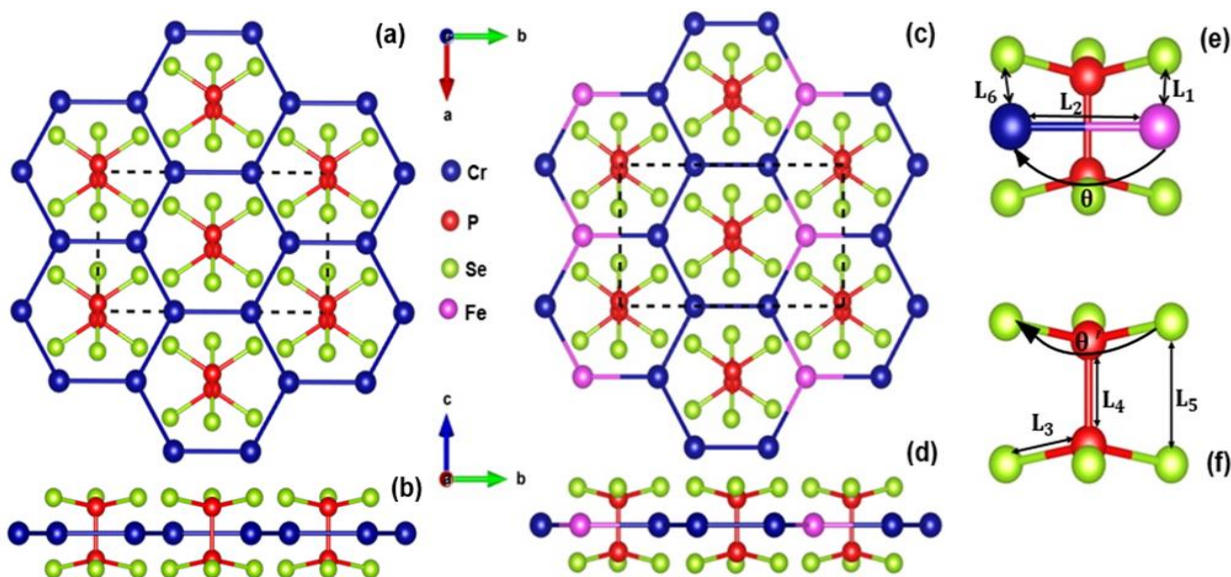
Trong báo cáo này, chúng tôi tiến hành khảo sát cấu trúc tinh thể, tính chất điện, tính chất từ của vật liệu hai chiều CrPSe<sub>3</sub> pha tạp Fe bằng phương pháp mô phỏng sử dụng lý thuyết phiếm hàm mật độ (DFT). Các tính toán được thực hiện theo lý thuyết DFT được triển khai trong phần mềm mô phỏng Quantum Espresso (QE) sử dụng phiếm hàm GGA và hàm giả thế PAW [23, 24]. Để xử lý tương tác Coulomb tại chỗ mạnh của các điện tử địa phương, không được mô tả chính xác bởi phiếm hàm GGA, lý

thuyết Hubbard [25, 26] được sử dụng kết hợp với giá trị  $U = 4$  eV cho lớp  $d$  của nguyên tử Cr để tính toán đối với các môi trường tương quan điện tử mạnh. Giá trị  $U$  được tham khảo từ các công trình nghiên cứu trước đây [27 - 29]. Các tính toán cho tối ưu cấu trúc của các vật liệu khảo sát được thực hiện với điều kiện hội tụ  $10^{-6}$ Ry, xác định giá trị số sóng  $k$  trong tính toán sử dụng lưới Monkhorst-Park [30] với giá trị  $6 \times 6 \times 1$  và năng lượng cắt sóng phẳng (còn gọi là năng lượng cut-off) với giá trị được sử dụng là 50 Ry. Cấu trúc vùng năng lượng được tính tại các điểm đối xứng đặc biệt trên mạng đảo Brillouin  $\Gamma$ -X-K. Để bỏ qua các tương tác do điều kiện biên tuần hoàn gây ra, chúng tôi đưa vào một vùng chân không có khoảng cách 22 Å dọc theo trục  $c$  của mạng tinh thể.

### 3. Kết quả và thảo luận

Từ mạng tinh thể của vật liệu khối CrPSe<sub>3</sub> có dạng cấu trúc đơn tà (monoclinic) [27, 28],

cấu trúc tinh thể được sử dụng trong mô phỏng DFT được thể hiện trên Hình 1. Hình 1 a,c thể hiện hình chiếu trên mặt phẳng  $ab$ , và Hình 1 b,d thể hiện hình chiếu trên mặt phẳng  $bc$  lần lượt của cấu trúc đơn lớp CrPSe<sub>3</sub> và đơn lớp CrPSe<sub>3</sub> pha tạp 25% Fe. Cấu trúc tinh thể của các lớp CrPSe<sub>3</sub> được cố định bởi (P<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>)<sup>4-</sup> hai hình chóp (bipyramids) được sắp xếp trong một mạng tinh thể tam giác bao quanh bởi các nguyên tử Cr. Ô hình chữ nhật bằng đường đứt nét màu đen trên Hình 1 a,c biểu diễn ô đơn vị (unit cell) khi tính toán mô phỏng. Mỗi ô đơn vị hình chữ nhật chứa bốn nguyên tử kim loại chuyển tiếp (M) của mạng con tổ ong. Nguyên tử photpho (P) vuông góc với mặt phẳng ở tâm của mỗi lục giác mạng tổ ong và ba nguyên tử Se được liên kết với mỗi nguyên tử P. Liên kết chalcogen trên và dưới có độ xoắn trong mặt phẳng tương đối là 60 độ [17, 27].



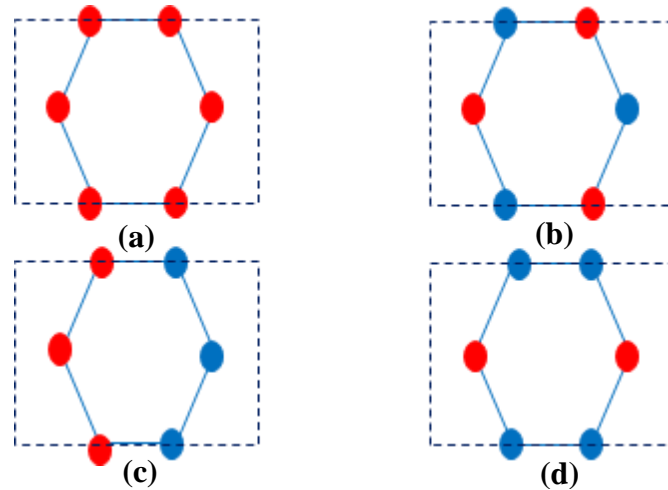
**Hình 1.** (a),(b) Cấu trúc tinh thể của đơn lớp CrPSe<sub>3</sub>; (c),(d) Cấu trúc tinh thể của đơn lớp CrPSe<sub>3</sub> pha tạp 25% Fe; (e),(f) độ dài liên kết, khoảng cách, góc liên kết giữa các nguyên tử.

Các nghiên cứu thực nghiệm về tính chất từ của các thiophosphat Mn, Fe, Co, Ni đã tìm thấy trạng thái nền phản sắt từ với nhiệt độ Neel nằm trong khoảng 82 K đến 155 K [19,20]. Các nghiên cứu thấy rằng từ tính vẫn

tồn tại trong các hợp chất MPX<sub>3</sub> đơn lớp. Mômen từ phát triển chủ yếu ở các vị trí nguyên tử kim loại cục bộ. Tại nhiệt độ thấp, trong vật liệu MPX<sub>3</sub>, mômen từ chủ yếu nằm trên các nguyên tử kim loại có cấu trúc tổ ong

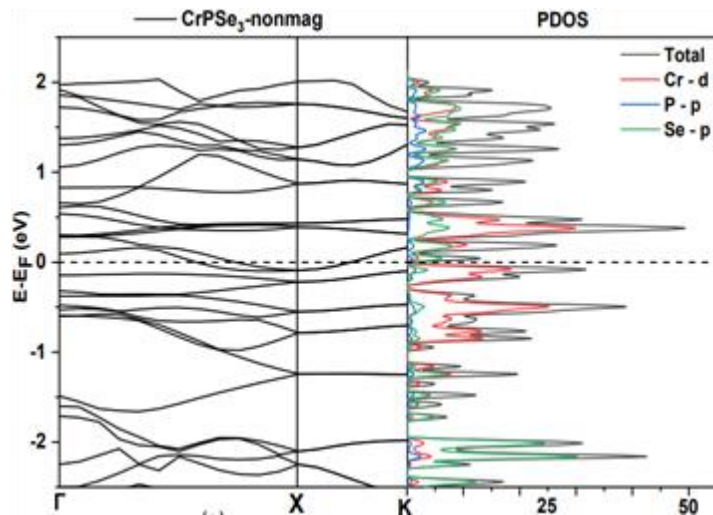
trong mỗi lớp, cấu trúc từ của vật liệu đơn lớp  $MPX_3$  chỉ có các dạng: sắt từ (FM), phản sắt từ Néel (nAFM), phản sắt từ Zigzag (zAFM) và phản sắt từ Stripy (sAFM) [17-20]. Trên Hình 2 biểu diễn 4 loại cấu trúc từ trên trong ô đơn vị sẽ được sử dụng trong mô phỏng khi có tính

toán đến tương tác từ tính. Hình chữ nhật biểu diễn bằng đường đứt nét là ô cơ sở được vẽ ở Hình 1. Mô men từ nguyên tử của các kim loại chuyển tiếp sẽ nằm dọc trục c của trục tinh thể với các trạng thái spin up và spin down được biểu diễn trên Hình 2.

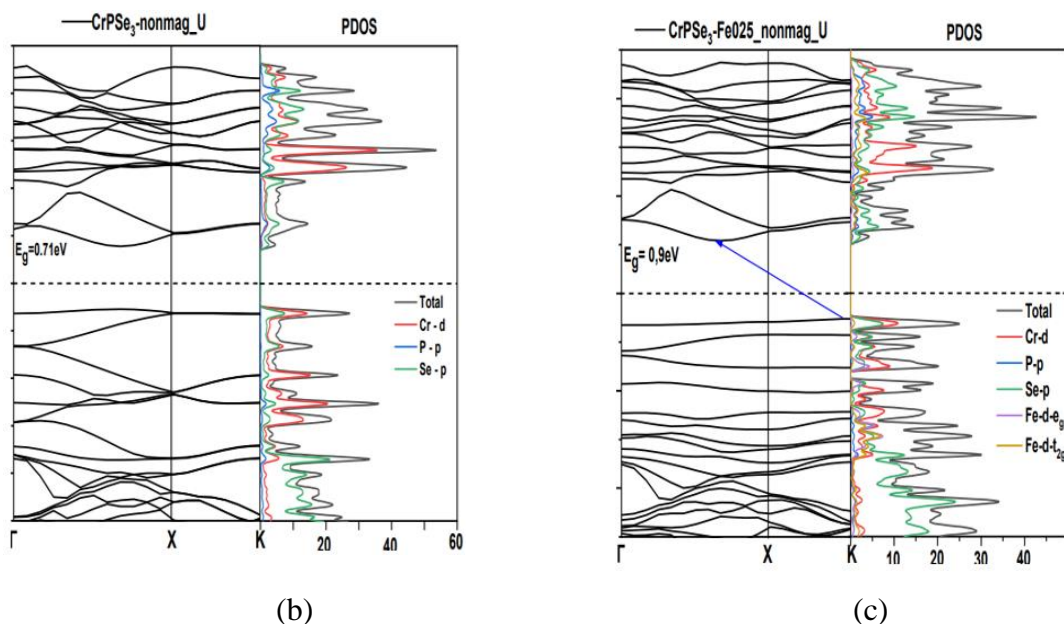


**Hình 2.** Cấu trúc từ tính của một ô mạng trong mô phỏng, hình tròn là nguyên tử kim loại chuyển tiếp (Cr hoặc Fe) với màu đỏ là trạng thái spin up và màu xanh là trạng thái spin down với các cấu trúc từ tính lần lượt là (a) FM (b) nAFM (c) zAFM (d) sAFM.

### 3.1 Tính chất của vật liệu $CrPSe_3$ và $CrPSe_3$ pha tạp Fe khi chưa tính đến tương tác từ tính



(a)



Hình 3. Cấu trúc vùng năng lượng và PDOS khi không tính đến tương tác từ tính của đơn lớp (a) CrPSe<sub>3</sub>; (b) CrPSe<sub>3</sub> có tính đến lý thuyết Hubbard (c) CrPSe<sub>3</sub> pha tạp Fe có tính đến lý thuyết Hubbard.

Hình 3 thể hiện tính chất điện qua các tính toán cấu trúc vùng năng lượng (Band structure) và mật độ trạng thái riêng (Partial density of states - PDOS) được biểu diễn đi qua các điểm đối xứng cao  $\Gamma$ , X, K trong vùng không gian đảo Brillouin thứ nhất. Có thể thấy rõ, trong Hình 3a khi không xét đến từ tính (nonmag) thì vật liệu đơn lớp CrPSe<sub>3</sub> không có vùng cấm (band gap) thể hiện tính chất của kim loại. Ngược lại thì Hình 3b không xét từ tính có bổ sung lý thuyết Hubbard (nonmag\_U) với  $U = 4$  eV cho thấy một vùng cấm 0,71 eV ở trạng thái cơ bản, kết quả này phù hợp với kết quả mô phỏng [24, 27] và có giá trị thấp hơn so với các giá trị được tính toán ở các công trình [18, 28]. Và độ rộng vùng cấm chúng tôi tính toán được cũng cho thấy lý thuyết Hubbard đóng vai trò quan trọng trong việc tính toán chính xác độ rộng vùng cấm [31, 32] trong vật liệu đơn lớp CrPSe<sub>3</sub>, và lý thuyết này cho phép xử lý các orbital 3d của Cr cũng như Fe được chứng minh trong công trình nghiên cứu trước đây [33]. Do đó, từ phần sau, các tính toán của chúng tôi sẽ sử dụng lý thuyết Hubbard khi tính toán cho

các nguyên tố nhóm 3d là Cr và Fe với giá trị  $U = 4$  eV.

Các cấu trúc tối ưu đã được tính toán cho vật liệu đơn lớp CrPSe<sub>3</sub> với các điều kiện khác nhau: không xét từ tính (nonmag) và không xét từ tính có bổ sung lý thuyết Hubbard (nonmag\_U) với  $U = 4$  eV được liệt kê trong Bảng 1. Các tham số sau khi tối ưu hóa được thể hiện trong bảng. Các kết quả tối ưu hóa này tương thích với các kết quả lý thuyết trước đó [26, 28]. Các thông số ở các trạng thái tương đối ổn định với các giá trị không chênh lệch nhau nhiều, tuy nhiên ở trạng thái khi không tính đến tương tác từ tính thì vật liệu pha tạp Fe có khoảng cách Cr-Cr giảm đáng kể so với khi chưa pha tạp nhưng khoảng cách Cr-Se lại tăng lên, chính điều này làm cho góc liên kết Cr-Se-Cr giảm nhiều nhưng góc liên kết giữa Se-P-Se lại không đổi. Và chính sự thay đổi khoảng cách giữa các nguyên tử Cr trong tinh thể làm cho cấu trúc vùng năng lượng bị thay đổi. Khi chưa pha tạp CrPSe<sub>3</sub> thể hiện là một bán dẫn thẳng với  $E_g = 0,71$  eV và sau khi pha tạp Fe thì chuyển thành bán dẫn xiên có độ rộng vùng cấm tăng lên  $E_g = 0,9$  eV (Hình 3).



**Bảng 1.** Các thông số cấu trúc của đơn lớp CrPSe<sub>3</sub> và CrPSe<sub>3</sub> pha tạp 25% Fe khi không tính đến tương tác từ tính.

Thông số	Khi không tính đến tương tác từ tính (non-mag)			
	CrPSe <sub>3</sub> _nonmag	CrPSe <sub>3</sub> _nonmag_U=4eV	CrPSe <sub>3</sub> _nonmag_U=4eV tham khảo	CrPSe <sub>3</sub> pha tạp Fe_nonmag_U=4eV
Độ rộng vùng cấm (eV)	-----	0,71	0,70 [24]; 1,11 [18]	0,9
a (Å)	5,879	6,220	6,364 [17]	6,138
L <sub>1</sub> : Cr-Cr (Å)	4,041	3,591	3,674 [17]	3,553
L <sub>2</sub> : Cr-Se (Å)	2,392	2,530	-----	2,528
L <sub>3</sub> : P-Se (Å)	2,306	2,245	-----	2,250
L <sub>4</sub> : P-P (Å)	2,195	2,169	-----	2,157
L <sub>5</sub> : Se-Se (Å)	3,825	3,773	-----	3,814
Góc $\theta_{Cr-Se-Cr}$ (°)	103,377	90,425	85,300 [17]	86,813
Góc $\theta'_{Se-P-Se}$ (°)	118,071	118,071	113,500 [17]	114,745

### 3.2. Tính chất của vật liệu CrPSe<sub>3</sub> và CrPSe<sub>3</sub> pha tạp Fe khi tính đến tương tác từ tính

Các vật liệu đơn lớp CrPSe<sub>3</sub> và CrPSe<sub>3</sub> pha tạp Fe được tối ưu hóa cho 4 loại cấu trúc từ tính khác nhau được thể hiện ở Hình 2 bao gồm: cấu trúc sắt từ (FM), phản sắt từ loại zigzag (zAFM), phản sắt từ loại Neel (nAFM)

và phản sắt từ loại Stripy (sAFM). Chúng tôi xét đến tổng năng lượng (total energy) của các cấu trúc đó để dự đoán cấu trúc từ tính ở trạng thái nền. Bảng 2 thể hiện các cấu trúc và hiệu năng lượng giữa các cấu trúc từ tính, cũng như tính chất điện được dự đoán từ đồ thị cấu trúc vùng năng lượng.

**Bảng 2.** Tổng năng lượng và trạng thái từ tính của vật liệu CrPSe<sub>3</sub> và CrPSe<sub>3</sub> pha tạp Fe

Trạng thái từ tính	CrPSe <sub>3</sub>		CrPSe <sub>3</sub> pha tạp Fe	
	$E - E_{nAFM}$ (Ry)	Tính chất điện	$E - E_{FM}$ (Ry)	Tính chất điện
FM	0,0868	Kim loại	<b>0</b>	<b>Bán kim loại</b>
nAFM	<b>0</b>	<b>Bán dẫn</b>	0,0469	Bán kim loại
zAFM	0,1107	Kim loại	0,0504	Kim loại
sAFM	0,0941	Kim loại	0,1374	Kim loại

Từ các giá trị năng lượng từ Bảng 2, có thể nhận thấy rằng, cấu trúc từ tính nền của vật liệu đơn lớp CrPSe<sub>3</sub> sẽ là dạng Neel-AFM và ở trạng thái từ tính này, vật liệu sẽ thể hiện đặc tính là vật liệu bán dẫn (Hình 4a), các kết quả này phù hợp với các tính toán của các nhóm tác giả trước đó [27, 28]. Nhưng đối với vật liệu đơn lớp nguyên tử CrPSe<sub>3</sub> pha tạp 25% Fe, chúng tôi nhận được kết quả là năng lượng ở trạng thái sắt từ (FM) mới là trạng thái nền của loại vật liệu này và khi ở trạng thái FM thì vật

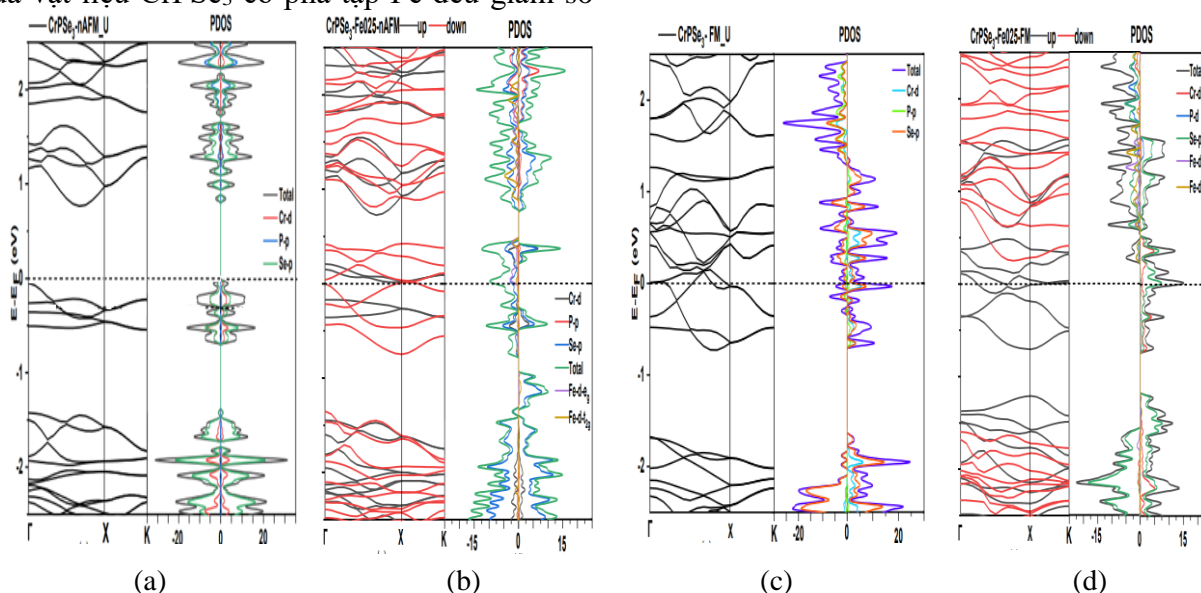
liệu lại thể hiện tính chất bán kim loại (half-metal) (Hình 4d). Việc chuyển trạng thái từ nAFM sang FM của nhóm vật liệu 2D MPX<sub>3</sub> cũng đã được ghi nhận khi thay đổi các điều kiện bên ngoài như tạo ứng suất hay thay đổi nồng độ hạt tải [17, 21], trong báo cáo này, chúng tôi đã chỉ ra thêm một cách để vật liệu chuyển pha từ trạng thái bán dẫn nAFM sang bán kim loại FM đó là pha tạp thêm 25% Fe vào vật liệu đơn lớp CrPSe<sub>3</sub>.

**Bảng 3.** Các thông số cấu trúc của các đơn lớp CrPSe<sub>3</sub> và CrPSe<sub>3</sub> pha tạp 25% Fe ở các trạng thái từ tính FM và nAFM.

Thông số	FM			nAFM		
	CrPSe <sub>3</sub>	CrPSe <sub>3</sub> [27]	CrPSe <sub>3</sub> pha tạp Fe	CrPSe <sub>3</sub>	CrPSe <sub>3</sub> [27]	CrPSe <sub>3</sub> pha tạp Fe
<b>a</b> (Å)	6,331	6,320	6,245	6,331	6,325	6,308
<b>L<sub>1</sub></b> (Å)	3,655	3,100	3,586	3,592	3,235	3,544
<b>L<sub>2</sub></b> (Å)	2,699	-----	2,529	2,654	-----	2,545
<b>L<sub>3</sub></b> (Å)	2,203	-----	2,216	2,210	-----	2,202
<b>L<sub>4</sub></b> (Å)	2,229	-----	2,222	2,228	-----	2,221
<b>L<sub>5</sub></b> (Å)	3,997	-----	3,974	4,033	-----	4,015
<b>θ<sub>Cr-Se-Cr</sub></b> (°)	85,220	-----	84,004	82,633	-----	83,704
<b>θ'<sub>Se-P-Se</sub></b> (°)	113,384	-----	112,688	113,153	-----	111,508

Bảng 3 liệt kê các thông số cấu trúc như khoảng cách, góc liên kết của các cấu trúc tối ưu đã được tính toán cho vật liệu đơn lớp CrPSe<sub>3</sub> và vật liệu đơn lớp CrPSe<sub>3</sub> pha tạp 25% Fe đối với các trạng thái từ tính FM, nAFM để so sánh, trong các tính toán này có bổ sung lý thuyết Hubbard đối với nguyên tử Cr và Fe với  $U = 4$  eV. Các giá trị của tham số  $a$  và khoảng cách trung bình  $L_1$  giữa 2 nguyên tử kim loại của vật liệu CrPSe<sub>3</sub> có pha tạp Fe đều giảm so

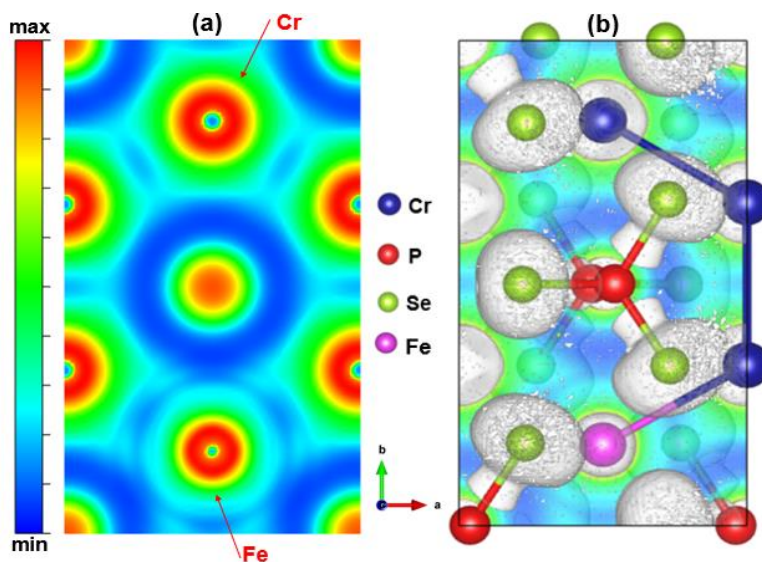
với vật liệu không pha tạp, sự giảm này giải thích do bán kính của ion nguyên tử Cr lớn hơn so với bán kính ion nguyên tử Fe [34]. Tuy nhiên, khoảng cách  $L_1$  theo tính toán lý thuyết của báo cáo này có nhỏ hơn giá trị của báo cáo [27] như đã thấy trong Bảng 3, do kết quả của báo cáo trên là tính cho hệ CrPSe<sub>3</sub> dạng khối. Đối với cấu trúc dạng khối, các tương tác giữa các lớp phân tử làm cho liên kết này giảm đi so với dạng màng đơn lớp.



**Hình 4.** Kết quả tính toán cấu trúc vùng năng lượng và PDOS của đơn lớp có cấu trúc từ dạng nAFM và FM của vật liệu đơn lớp nguyên tử (a, b) CrPSe<sub>3</sub>; (c, d) CrPSe<sub>3</sub> pha tạp 25% Fe.

Để so sánh tính chất điện của vật liệu đơn lớp CrPSe<sub>3</sub> và đơn lớp CrPSe<sub>3</sub> pha tạp 25% Fe, Hình 4 biểu diễn cấu trúc vùng năng lượng và PDOS của 2 vật liệu khi tính đến hai loại cấu trúc từ khác nhau là FM và nAFM. Ta nhận thấy vật liệu đơn lớp CrPSe<sub>3</sub> sẽ là vật liệu bán dẫn nếu cấu trúc từ dạng FM và là vật liệu kim loại nếu có cấu trúc nAFM. Còn vật liệu đơn lớp CrPSe<sub>3</sub> pha tạp 25% Fe có tính chất điện khác hẳn cấu trúc chưa pha tạp, nó thể hiện tính chất bán kim loại (half-metal) ở cả 2 dạng cấu trúc từ FM và nAFM. Tuy nhiên, dạng bán kim loại cũng hoàn toàn khác nhau, tại cấu trúc từ

dạng nAFM, vật liệu này sẽ dẫn điện ở trạng thái spin-down, còn bán dẫn với vùng cấm nhỏ (~0,5eV) đối với trạng thái spin-up. Khi cấu trúc từ có dạng FM thì vật liệu sẽ thể hiện bản chất kim loại ở trạng thái spin-up còn trạng thái spin-down lại là bán dẫn với vùng cấm lớn hơn nhiều (~1,7eV). Từ các giá trị năng lượng ở Bảng 2, trạng thái từ tính nền của vật liệu đơn lớp CrPSe<sub>3</sub> là nAFM còn trạng thái nền của vật liệu CrPSe<sub>3</sub> pha tạp Fe là FM, kết quả mô phỏng đã chỉ ra rằng, đã có sự thay đổi không chỉ tính chất từ mà còn có sự thay đổi tính chất điện của vật liệu khi pha tạp thêm Fe.



**Hình 5.** Hàm electron cục bộ (ELF) của vật liệu CrPSe<sub>3</sub> pha tạp 25% Fe ở trạng thái sắt từ (FM): (a) Hình 2D; (b) Hình 3D.

Lý do khi pha tạp Fe, ta lại thu được vật liệu bán kim loại khi ở trạng thái FM, khác với khi không pha tạp, ta thu được trạng thái của vật liệu là kim loại, có thể giải thích như sau. Thứ nhất, khi nhìn vào Hình 4 c và d, ta nhận thấy gần mức năng lượng Fermi của cả 2 hợp chất đều chủ yếu là do liên kết giữa nguyên tử Cr orbital loại *d* và Se orbital loại *p* chiếm giữ, và chính liên kết giữa 2 nguyên tử này đóng vai trò chủ đạo trong tính dẫn điện của vật liệu và trạng thái spin-up ở cả 2 vật liệu giữ nguyên tính dẫn điện do tồn tại liên kết Cr-Se này. Khi pha tạp Fe vào vật liệu, thì các electron của

nguyên tử Fe không chiếm nhiều trong mức năng lượng gần kề mức Fermi và các electron của Fe cũng chủ yếu chiếm trạng thái spin-up. Vì vậy, khi pha tạp thêm Fe vào, thiếu khuyết liên kết Cr-Se ở trạng thái spin-down làm cho trạng thái spin-down có tồn tại một vùng cấm. Thứ hai, từ Hình 5, biểu diễn mật độ electron cục bộ (ELF) cũng chỉ ra điều trên, có thể thấy rằng liên kết Cr-Se được tạo rất tốt với nhiều vùng electron xen phủ giữa các nguyên tử Cr và Se này, còn Fe lại không tạo được vùng xen phủ tốt đối với nguyên tử Se.



#### 4. Kết luận

Bằng phương pháp phiếm hàm mật độ với hàm thế GGA kết hợp với lý thuyết Hubbard, chúng tôi đã so sánh được tính chất của vật liệu đơn lớp nguyên tử CrPSe<sub>3</sub> và vật liệu đơn lớp nguyên tử CrPSe<sub>3</sub> pha tạp 25% Fe. Khi chưa tính đến tương tác từ tính, hai loại vật liệu đều có tính chất bán dẫn, với CrPSe<sub>3</sub> là bán dẫn thẳng với vùng cấm là 0,71 eV, còn vật liệu CrPSe<sub>3</sub> pha tạp Fe là bán dẫn xiên với độ rộng vùng cấm là 0,9eV. Khi tính đến tương tác từ, các tính toán về năng lượng đã chỉ ra được vật liệu không pha tạp cho trạng thái nền của từ tính là nAFM, còn trạng thái nền của vật liệu pha tạp là FM. Từ đó cho thấy, ở trạng thái nền, vật liệu không pha tạp sẽ thể hiện tính chất điện là vật liệu bán dẫn, còn đối với vật liệu pha tạp trạng thái nền của vật liệu sẽ là bán kim loại.

#### Tài liệu tham khảo

- [1] Novoselov, K., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Katsnelson, M. I., Grigorieva, I. V., & Firsov, A. A. (2005). Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*, *438*(7065), 197. DOI:10.1038/nature04233
- [2] Zhang, Y., Tan, Y.-W., Stormer, H. L., & Kim, P. (2005). Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. *Nature*, *438*(7065), 201. DOI:10.1038/nature04235
- [3] Geim, A. K., & Novoselov, K. S. (2007). The rise of graphene. *Nature Materials*, *6*(3), 183. DOI:10.1038/nmat1849
- [4] Carvalho, A., Wang, M., Zhu, X., Rodin, A. S., & Su, H. (2016). Phosphorene: from theory to applications. *Nature Reviews Materials*, *1*(11), 16061. DOI:10.1038/natrevmats.2016.61
- [5] Houssa, M., Dimoulas, A., & Molle, A. (2015). Silicene: a review of recent experimental and theoretical investigations. *Journal of Physics Condensed Matter*, *27*(25), 253002. DOI:10.1088/0953-8984/27/25/253002
- [6] Kim, K. K., Lee, H. S., & Lee, Y. H. (2018). Synthesis of hexagonal boron nitride heterostructures for 2D van der Waals electronics. *Chemical Society Reviews*, *47*(16), 6370. DOI:10.1039/C8CS00450A
- [7] Hung, Y. J., Chang, H. J., Chang, P. C., & Lin, J. J. (2017). Employing refractive beam shaping in a Lloyd's interference lithography system for uniform periodic nanostructure formation. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, *35*(3), 030803. DOI:10.1116/1.4980134
- [8] Manzeli, S., Ovchinnikov, D., Pasquier, D., Yazyev, O. V., & Kis, A. (2017). 2D transition metal dichalcogenides. *Nature Reviews Materials*, *2*(8), 17033. DOI:10.1038/natrevmats.2017.33
- [9] Huang, B., Clark, G., Navarro-Moratalla, E., Klein, D. R., Cheng, R., Seyler, K. L., & Xu, X. (2017). Layer-dependent ferromagnetism in a van der Waals crystal down to the monolayer limit. *Nature*, *546*(7657), 270. DOI:10.1038/nature22391
- [10] Gong, C., Li, L., Li, Z., Ji, H., Stern, A., & Xia, Y. (2017). Discovery of intrinsic ferromagnetism in two-dimensional van der Waals crystals. *Nature*, *546*(7657), 265. DOI:10.1038/nature22060
- [11] Deng, Y., Yu, Y., Song, Y., Zhang, J., Wang, N. Z., Sun, Z., & Zhang, Y. (2018). Gate-tunable room-temperature ferromagnetism in two-dimensional Fe<sub>3</sub>GeTe<sub>2</sub>. *Nature*, *563*(7729), 94. DOI:10.1038/s41586-018-0626-9
- [12] O'Hara, D. J., Zhu, T., Trout, A. H., Ahmed, A. S., Luo, Y., Lee, C. H., & Kawakami, R. K. (2018). Room Temperature Intrinsic Ferromagnetism in Epitaxial Manganese Selenide Films in the Monolayer Limit. *Nano Letters*, *18*(5), 3125. DOI:10.1021/acs.nanolett.8b00683
- [13] Burch, K. S., Mandrus, D., & Park, J.-G. (2018). Magnetism in two-dimensional van der Waals materials. *Nature*, *563*(7729), 47. DOI:10.1038/s41586-018-0631-z
- [14] Gibertini, M., Koperski, M., Morpurgo, A. F., & Novoselov, K. S. (2019). Magnetic 2D materials and heterostructures. *Nature Nanotechnology*, *14*(5), 408. DOI:10.1038/s41565-019-0438-6
- [15] Du, K., Wang, X., Liu, Y., Hu, P., Utama, M. B., Gan, C. K., & Kloc, C. (2015). Weak Van der Waals stacking, wide-range band gap, and Raman study on ultrathin layers of metal phosphorus trichalcogenides. *ACS Nano*, *10*(2), 1738-1743. DOI:10.1021/acs.nano.5b05927
- [16] Lee, J. U., Lee, S., Ryoo, J. H., Kang, S., Kim, T. Y., Kim, P., & Cheong, H. (2016). Ising-Type Magnetic Ordering in Atomically Thin FePS<sub>3</sub>. *Nano Letters*, *16*(12), 7433. DOI:10.1021/acs.nanolett.6b03052
- [17] Chittari, B. L., Park, Y., Lee, D., Han, M., MacDonald, A. H., Hwang, E., & Jung, J. (2016). Electronic and magnetic properties of single-layer MPX<sub>3</sub> metal phosphorous trichalcogenides. *Physical Review B*, *94*(18), 184428. DOI:10.1103/PhysRevB.94.184428
- [18] Sivadas, N., Daniels, M. W., Swendsen, R. H., Okamoto, S., & Xiao, D. (2015). Magnetic ground state of semiconducting transition-metal trichalcogenide monolayers. *Physical Review B*, *91*(23), 235425. DOI:10.1103/PhysRevB.91.235425

- [19] Kim, S. Y., Kim., T. Y., Sandilands, L. J., Sinn, S., Lee., M. C., Son, J., & Noh, T. W. (2018). Charge-Spin Correlation in van der Waals Antiferromagnet NiPS<sub>3</sub>. *Physical Review Letters*, 120(13), 136402. DOI:10.1103/PhysRevLett.120.136402
- [20] Yang, J., Zhou, Y., Guo, Q., Dedkov, Y., & Voloshina, E. (2020). Electronic, magnetic and optical properties of MnPX<sub>3</sub> (X = S, Se) monolayers with and without chalcogen defects: a first-principles study. *RSC Advances*, 10(2), 851. DOI:10.1039/C9RA09030D
- [21] Li, X., Wu, X., & Yang, J. J. (2014). Half-metallicity in MnPSe<sub>3</sub> exfoliated nanosheet with carrier doping. *Journal of the American Chemical Society*, 136(31), 11065-11069. DOI:10.1021/ja505097m
- [22] Masubuchi, T., Hoya, H., Watanabe, T., Takahashi, Y., Ban, S., Ohkubo, N., Takano, Y. (2008). Phase diagram, magnetic properties and specific heat of Mn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>PS<sub>3</sub>. *Journal Alloys and Compound*, 460, 668. DOI:10.1016/j.jallcom.2007.06.063
- [23] Schwerdtfeger, P. (2011). The pseudopotential approximation in electronic structure theory. *Chem. Phys. Chem.*, 12(17), 3143-3155. DOI:10.1002/cphc.201100387
- [24] Blöchl, P. E. (1994). Projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 50(24), 17953-17979. DOI:10.1103/PhysRevB.50.17953
- [25] Anisimov, V. I., Aryasetiawan, F., & Lichtenstein, A. I. (1997). First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA+ U method. *J. Phys.: Condens. Matter*, 9, 767-808. DOI:10.1088/0953-8984/9/4/002
- [26] Dudarev, S. L., Botton, G. A., Savrasov, S. Y., Humphrey, C. J., & Sutton, A. P. (1998). Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study. *Physical Review B*, 57(3), 1505-1509. DOI:10.1103/PhysRevB.57.1505
- [27] Yang, J., Zhou, Y., Dedkov, Y., & Voloshina, E. (2020). Dirac Fermions in half-metallic ferromagnetic mixed Cr<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>PSe<sub>3</sub> monolayers. *Advanced Theory and Simulations*, 12(3), 2000228. DOI:10.1002/adts.202000228
- [28] Xu, S., Wu, Z., Dedkov, Y., & Voloshina, E. (2021). Adsorption of water on the pristine and defective semiconducting 2D CrPX<sub>3</sub> monolayers (X: S, Se). *Journal of Physics: Condensed Matter*, 33, 354001. DOI:10.1088/1361-648X/ac0ab4
- [29] Dedkov, Y., Mouhui, Y., & Voloshina, E. (2020). To the synthesis and characterization of layered metal phosphorus triselenides proposed for electrochemical sensing and energy applications. *Chemical Physics Letters*, S0009-2614(20), 137627. DOI:10.1016/j.cplel
- [30] Monkhorst, H. J., & Pack, J. D. (1976). Special Points for Brillouin-Zone Integrations. *Physical Review B*, 13, 5188-5192. DOI:10.1103/PhysRevB.13.5188
- [31] Heyd, J., Scuseria, G. E., & Ernzerhof, M. (2003). Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. *The Journal of Chemical Physics*, 118(18), 8207. DOI:10.1063/1.1564060
- [32] Anisimov, V. I., Aryasetiawan, F., & Lichtenstein, A. I. (1997). First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA+ U method. *J. Phys.: Condens. Matter*, 9, 767-808. DOI:10.1088/0953-8984/9/4/002
- [33] Dudarev, S. L., Botton, G. A., Savrasov, S. Y., Humphreys, C. J., & Sutton, A. P. (1998). Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study. *Physical Review B*, 57(3), 1505-1509. DOI:10.1103/PhysRevB.57.1505
- [34] Ewald, J., Hiromasa, T., Sven, N., Roger, E. S., & Peter, L. (2004). Electron delocalization in AuNXM (X=Sc, Ti, Cr, Fe) clusters: A density functional theory and photofragmentation study. *Physical Review B*, 69, 085402. DOI:10.1103/PhysRevB.69.085402.