

过渡金属原子掺杂对二维 CrBr_3 电磁学性能的调控*

陈旭凡¹⁾ 杨强¹⁾ 胡小会^{1)2)†}

1) (南京工业大学材料科学与工程学院, 南京 211816)

2) (南京工业大学江苏省先进无机功能复合材料协同创新中心, 南京 211816)

摘 要

近年来, 二维铁磁材料由于其在自旋电子学领域中十分广阔的应用前景受到广泛关注. 单层 CrBr_3 是具有本征铁磁性的半导体, 是自旋电子器件的潜在候选材料. 然而, 单层 CrBr_3 的居里温度较低, 限制了其在自旋电子器件领域的应用. 本文基于密度泛函理论 (DFT), 研究了 $3d$ 过渡金属 (TM) 原子 (Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu 和 Zn) 掺杂单层 CrBr_3 的磁学和电学性能. 计算结果表明, TM 原子掺杂后, 体系总磁矩呈现先增加再减小的趋势. 并且 TM 原子掺杂能够显著提高单层 CrBr_3 的居里温度 (T_C), 实现了铁磁稳定性的增强. 其中, Sc 掺杂 CrBr_3 体系的 T_C 与本征 CrBr_3 相比提高了 159%. 铁磁稳定性的增强归因于掺杂体系 (TM- CrBr_3) 中直接交换和超交换相互作用之间的竞争. 此外, 依赖于不同的 TM 原子掺杂, TM- CrBr_3 体系表现出半金属性和自旋零带隙半导体 (SGS) 性质. 本文的研究结果为单层 CrBr_3 在纳米电子和自旋电子器件中的应用开辟了新的前景.

关键词: 二维材料, 过渡金属掺杂, 电学性能, 磁学性能

PACS: 74.78.-w, 68.55.Ln, 73.61.-r, 75.75.-c

基金: 国家自然科学基金 (批准号: 11604047)、江苏省自然科学基金 (批准号: BK20160694)、江苏省博士后科研资助计划项目 (批准号: 2019K010A) 和江苏高校优势学科建设工程 (PAPD) 资助的课题.

† 通讯作者 E-mail: xiaohui.hu@njtech.edu.cn

1 引 言

近年来, 二维材料因其独特的性质, 在电子器件等领域具有巨大的应用潜力^[1-12]. 然而, 诸如石墨烯、氮化硼和过渡金属硫族化合物等二维材料大多是非磁性的, 阻碍了其在自旋电子器件中的应用. 因此, 大量的工作致力于在非磁性的

二维材料中引入磁性，其中常见的方法有掺杂^[13,14,15]，缺陷工程^[16,17]，应变工程^[18,19]和构建异质结^[20]。尽管可以通过各种调控手段在非磁性的二维材料中引入磁性，但这种磁性通常是局部磁矩，很难引入长程的铁磁有序。因此，开发具有固有铁磁有序的二维材料是十分必要的。2017 年，华盛顿大学 Xiaodong Xu 课题组和加州大学伯克利分校张翔课题组各自独立地发现 CrI_3 ^[21]和 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ ^[22]是具有长程铁磁序的二维材料，这不仅为低维系统中磁性的基础研究开辟了新的途径，而且为二维自旋电子学提供了新的机遇。

单层 CrBr_3 作为二维铁磁材料 CrX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) 中的一员，已经在实验上被成功制备^[23,24]。单层 CrBr_3 具有本征铁磁性和半导体性质，是自旋电子器件的潜在候选者。研究发现，石墨烯/ CrBr_3 范德华异质结由于其界面处磁场交换的可调控性，有利于存储器件的应用^[25]。此外，单层 MoSe_2 与 CrBr_3 接触后，层间的电荷转移导致了磁光响应，可用于新型光学探针的研发^[26]。但是，单层 CrBr_3 的居里温度 T_C 仅有 41 K^[27]，远低于室温，这极大地限制了其在自旋电子学领域的应用。因此，如何提高 CrBr_3 的居里温度，增强其铁磁稳定性是至关重要的问题。

掺杂是调控二维材料电学和磁学性能的最常用方法之一。例如，Cheng 等人^[28]基于第一性原理方法预测了 Mn、Fe、Co 和 Zn 原子掺杂可以使单层 MoS_2 产生磁性。Li 等人^[29]采用化学气相输运法成功制备了铁掺杂的 SnS_2 单晶，利用振动样品磁强计 (VSM) 观察到了铁磁性，测得居里温度为 31 K。同样地，第一性原理方法预测铜掺杂可以将单层 ZnO 转变为半金属铁磁体^[30]。碱金属掺杂显著增加了单层 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 的磁各向异性和居里温度，实现了铁磁稳定性的增强^[31]。锂原子的掺杂可以提升 CrI_3 体系的磁矩和居里温度，从而实现 CrI_3 铁磁稳定性的

增强^[32].

本文基于密度泛函理论，研究了 3d 过渡金属掺杂对单层 CrBr₃ 电学和磁学性能的影响。研究发现，过渡金属掺杂可以显著增强单层 CrBr₃ 的铁磁稳定性，这主要归因于直接交换和超交换相互作用之间的竞争。此外，依赖于不同的 TM 原子掺杂，TM-CrBr₃ 体系表现出半金属性和自旋零带隙半导体 (SGS) 性质。这些结果表明，过渡金属掺杂是调控单层 CrBr₃ 电学和磁学性能的有效方法，有助于推动单层 CrBr₃ 在纳米电子和自旋电子器件方面的应用。

2 计算方法

本文使用 VASP^[33,34] (vienna ab initio simulation package) 软件包中的投影缀加波 (projector augmented-wave potentials, PAW)^[35] 进行 DFT 计算。采用 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)^[36] 的广义梯度近似泛函 (generalized gradient approximation, GGA) 来描述电子交换关联能。平面波的截断能设置为 400 eV，总能和力的收敛分别小于 10⁻⁶ eV 和 0.01 eV/Å。采用 7×7×1 的 K 点网格进行几何优化和自洽计算。引入至少 18 Å 的真空层来避免周期性边界结构中层与层之间的相互作用。采用基于 Ising 模型的蒙特卡罗模拟^[37,38]来估算本征 CrBr₃ 和掺杂体系的居里温度。海森堡自旋哈密顿量可表示为：

$$H = -\sum_{i,j} J S_i \cdot S_j \quad (1)$$

其中，J 为最近邻的交换耦合参数，S_{i/j} 表示与 z 方向平行或反平行的自旋。J 值可由以下公式获得：

$$J = E_{\text{ex}}/24S^2 \quad (2)$$

其中，E_{ex} 是单层 CrBr₃ 的 Néel-AFM 和 FM 之间的能量差：

$$E_{\text{ex}} = E(\text{Néel-AFM}) - E(\text{FM}) \quad (3)$$

$S=3/2$ 为每个 Cr 原子的净磁矩^[39].

3 结果与讨论

单层 CrBr_3 属于 $R\bar{3}$ 空间群的 BiI_3 结构, 以 Br 原子为中心与 Cr 原子形成了 $[\text{CrBr}_6]$ 共边八面体, Cr-Br-Cr 的层状结构沿 c 轴堆叠, 如图 1a 所示. 单层 CrBr_3 优化后的晶格常数为 6.44 \AA , Cr-Br 键的键长为 2.52 \AA , 与以前的报道一致^[27,40]. 由单层 CrBr_3 的能带结构和态密度图 (图 1b) 可知, 单层 CrBr_3 是间接带隙半导体, 禁带宽度为 1.31 eV . 其导带底和价带顶主要由 Cr 原子的 $3d$ 和 Br 原子的 $5p$ 轨道贡献. 我们考虑了四种不同的磁构型用于确定单层 CrBr_3 的磁基态, 分别为铁磁 (FM) 和三个反铁磁 (Néel-AFM, Zigzag-AFM, Stripy-AFM), 并计算了它们的能量. 计算结果表明, 单层 CrBr_3 在铁磁构型下的能量最低, 每个 Cr 原子具有 $3.00 \mu_B$ 的磁矩.

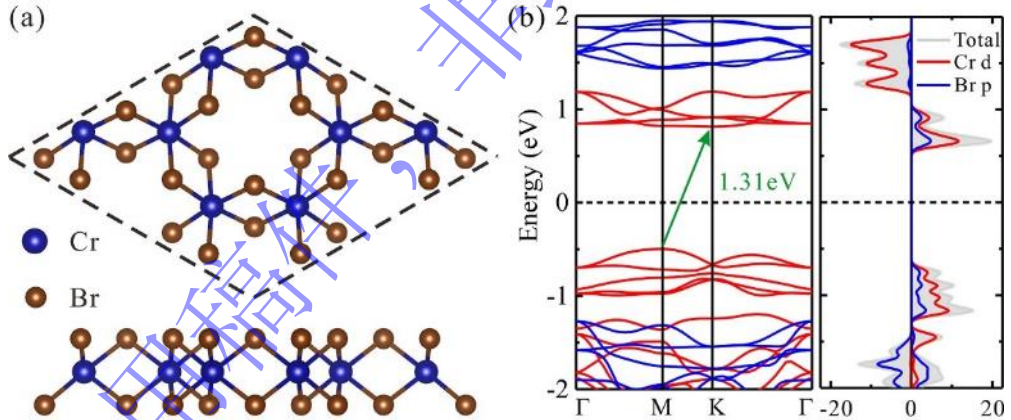


图 1 (a) 单层 CrBr_3 的结构示意图. (b) 单层 CrBr_3 的能带结构和态密度. 能带结构中自旋向上和自旋向下分别用红色实线和蓝色实线表示.

Fig. 1. (a) Structural diagram of CrBr_3 monolayer. (b) Band structure and density of states of CrBr_3 monolayer. The red and blue solid lines indicate spin-up and spin-down channels in the band structures, respectively.

首先, 我们选取了 $2 \times 2 \times 1$ 的 CrBr_3 超胞来构建 $3d$ 过渡金属 (TM = Sc、Ti、

V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu 和 Zn) 掺杂单层 CrBr₃ 的模型结构。根据 CrBr₃ 的结构特点，考虑了三种可能的过渡金属原子掺杂位点：Br 原子构成的六元环中心 (H)、Cr 原子的上方 (Cr-Top) 和 Br 原子的上方 (Br-Top)，如图 2a-c 所示。我们通过比较不同掺杂位点对应的 TM-CrBr₃ 结构的形成能，确定最稳定的模型结构。形成能定义为：

$$E_{\text{form}} = E_{\text{CrBr}_3+\text{TM}} - (E_{\text{CrBr}_3} + \mu_{\text{TM}}) \quad (4)$$

其中， $E_{\text{CrBr}_3+\text{TM}}$ 是 TM 原子掺杂 CrBr₃ 结构优化后的总能量， E_{CrBr_3} 是本征 CrBr₃ 的总能量， μ_{TM} 是孤立 TM 二聚体中 TM 原子的化学势。

根据形成能的定义，掺杂体系的形成能越低，稳定性越高。图 2d 是不同掺杂位点对应的 TM-CrBr₃ 的形成能，发现相比 Cr-Top 和 Br-Top 位点，H 位点对应的 TM-CrBr₃ 的形成能最低，这意味着 3d TM 原子掺杂在 CrBr₃ 的 H 位点时体系更稳定。因此，在后续的讨论中，我们将研究重点放在 H 构型的 TM-CrBr₃ 体系。从图 2d 看出 TM-CrBr₃ (Zn 除外) 的形成能较低 (-1.19 eV ~ -5.32 eV)，表明 TM-CrBr₃ 的稳定性较强，其中，Sc-CrBr₃ 具有最低的形成能 (-5.32 eV)，表明 Sc-CrBr₃ 的结构最稳定。而对于满壳层的 Zn 原子而言，最外层的 12 个电子完全填满了 3d 和 4s 轨道，因此，Zn 与单层 CrBr₃ 的结合较弱，形成能最高 (-0.47 eV)，体系结构的稳定性较差。进一步，基于 DFT 的分子动力学模拟，研究了 TM-CrBr₃ 掺杂体系 H 构型在 300 K 的热稳定性。结果表明，H 构型在 5 ps 后晶体结构保持稳定 (图 3)。此外，在 H 构型中，TM 原子与最邻近的六个 Br 原子以共价键的形式连接，TM-Br 的键长为 2.59 Å ~ 2.68 Å，TM 原子到 CrBr₃ 表面的高度 h 在 1.45 Å ~ 1.54 Å 的范围内 (如图 2e 所示)。

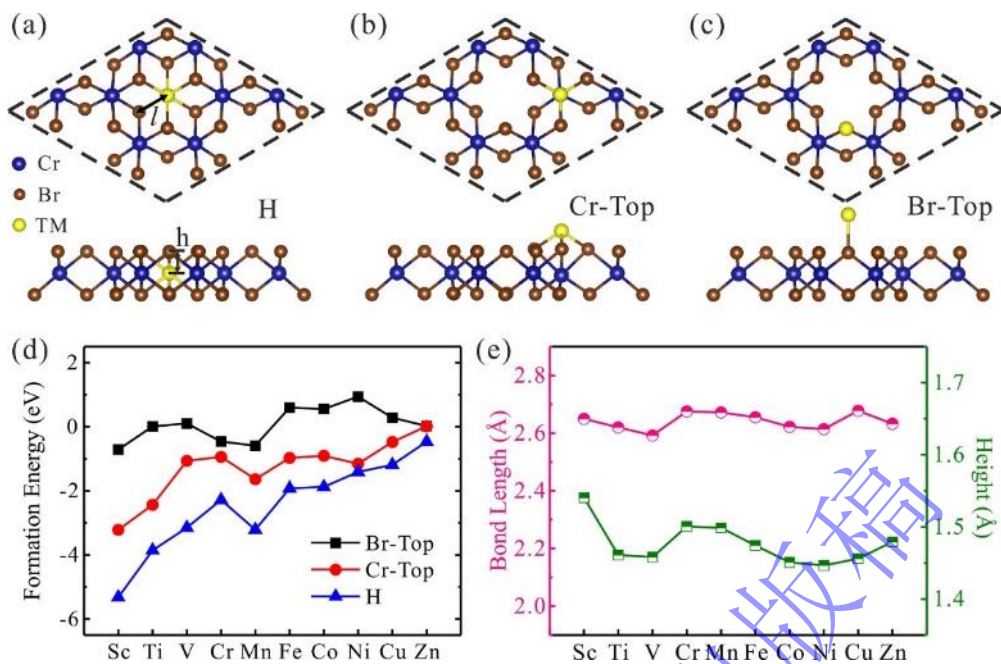


图 2 (a-c) TM 原子分别掺杂在 H、Cr-Top 和 Br-Top 位点时 TM-CrBr₃ 晶体结构的俯视图和侧视图. (d) TM-CrBr₃ 的形成能. (e) 在 H 构型中, TM 原子到 CrBr₃ 表层 Br 原子的高度以及 TM 原子与最邻近 Br 原子共价键的键长.

Fig. 2. The top and side views of the crystalline structure of three different doped positions of TM atoms labeled as (a) Hole, (b) Cr-Top and (c) I-Top. (d) The formation energy of TM-CrBr₃. (e) The height of the TM to Br on the surface of CrBr₃ and the length of covalent bond between TM and nearest Br atom.

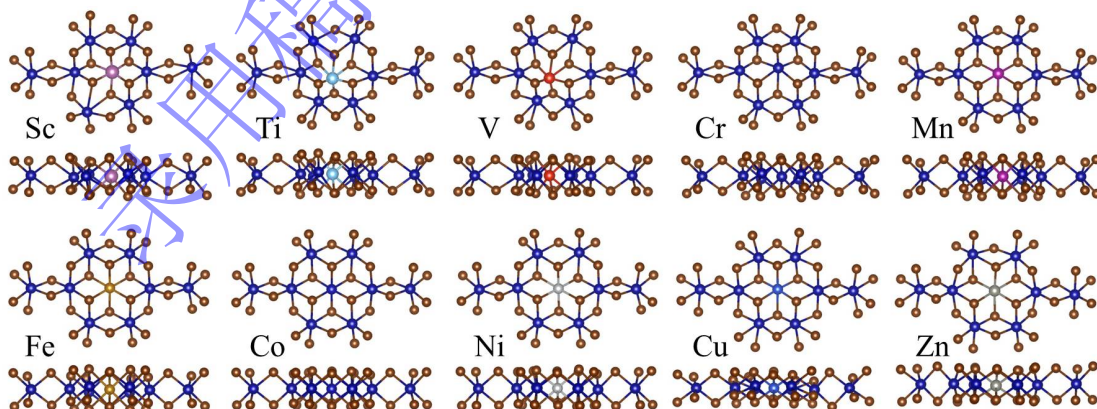


图 3 在 300 K 下, TM-CrBr₃ 掺杂体系的 H 构型在 5 ps 后分子动力学模拟的结构示意图.

Fig. 3. The snapshots of TM-CrBr₃ on the H site taken after 5 ps of DFT-MD simulations at 300 K.

接下来，我们研究了 TM-CrBr₃ 的磁学性能。为了便于描述，将 Cr 原子的磁矩，TM 原子的磁矩和 TM-CrBr₃ 的总磁矩分别命名为 M_{Cr} ， M_{TM} 和 M_{total} 。与本征 CrBr₃ 的 M_{Cr} ($3.00 \mu_B$) 相比，TM-CrBr₃ 中与 TM 原子最邻近 Cr 原子的 M_{Cr} 有所增加 ($3.08 \mu_B \sim 3.31 \mu_B$)，如图 4a 所示。产生这种现象的原因是 Cr 原子获得了来自于 TM 原子的部分电荷 (图 4b)。不同的 TM 原子之间存在电负性的差异，即 TM 原子在化合物中吸引电子的能力不同，导致了 TM-CrBr₃ 中电荷转移的差异。在所有 TM-CrBr₃ 中，Sc-CrBr₃ 中 Cr 原子获得的电荷最多，约为 0.06 e，因而对应的 M_{Cr} 最大 ($3.31 \mu_B$)。与 Sc-CrBr₃ 相反，Cu-CrBr₃ 中 Cr 原子获得的电荷最少，约为 0.02 e，所以 M_{Cr} 最小 ($3.08 \mu_B$)。

在 TM-CrBr₃ 体系中，磁性原子为 Cr 原子和 TM 原子，总磁矩 (M_{total}) 主要由 Cr 原子贡献，部分来源于 TM 原子。根据 M_{total} 的变化趋势 (图 4c)，掺杂体系可以分为三类。(I) Sc, Ti, V, Cr, Mn 掺杂的 CrBr₃ 体系，其 M_{total} 大于本征 CrBr₃ 的 M_{total} ($24 \mu_B$)，随着掺杂元素原子序数的增加 (从 Sc 到 Mn)，其 M_{total} 是线性增加的。进一步的观察发现，掺杂体系中增加的磁矩与掺杂 TM 原子的最外层电子数有关，如图 4(c)所示。例如，Sc 最外层的 4s 和 3d 轨道的电子共有 3 个，因此，Sc-CrBr₃ 体系的 M_{total} ($27 \mu_B$) 比本征 CrBr₃ 的总磁矩 ($24 \mu_B$) 增加了 $3 \mu_B$ 。随着 TM 原子序数的增加，到 Mn 原子时，最外层的 4s 和 3d 轨道的电子数线性增加到 7，此时掺杂体系的 M_{total} 从 $27 \mu_B$ 线性增加到 $31 \mu_B$ (从 Sc 到 Mn)。(II) Fe-CrBr₃，Co-CrBr₃ 和 Ni-CrBr₃ 体系的 M_{total} 为分数，整体大致呈现为线性下降趋势， M_{total} 分别为 $29.08 \mu_B$ 、 $27.43 \mu_B$ 和 $26.69 \mu_B$ 。(III) Cu-CrBr₃ 和 Zn-CrBr₃ 体系， M_{total} 分别为 $25 \mu_B$ 和 $26 \mu_B$ 。在 Cu-CrBr₃ 体系中，Cu 原子最外层共有 11 个电子，其中

10 个电子填满了所有的 $3d$ 轨道^[41]，剩下的一个未配对的游离电子贡献了磁矩，使 M_{total} 比本征 CrBr_3 的总磁矩增加了 $1 \mu_B$ 。对于 Zn-CrBr_3 体系，Zn 原子最外层 $3d$ 和 $4s$ 轨道被 12 个电子完全填充，导致 Zn 原子的净磁矩为零，因此 Zn-CrBr_3 体系的 M_{total} 几乎完全来自于 Cr 原子。总的来说，随着 TM 原子序数的增加，掺杂体系的 M_{total} 大致呈现先增加，再减小的趋势。在 $3d$ 过渡金属掺杂单层 CrI_3 ， MoSe_2 和磷烯的研究中，也发现了类似的变化趋势^[15,42,43]。

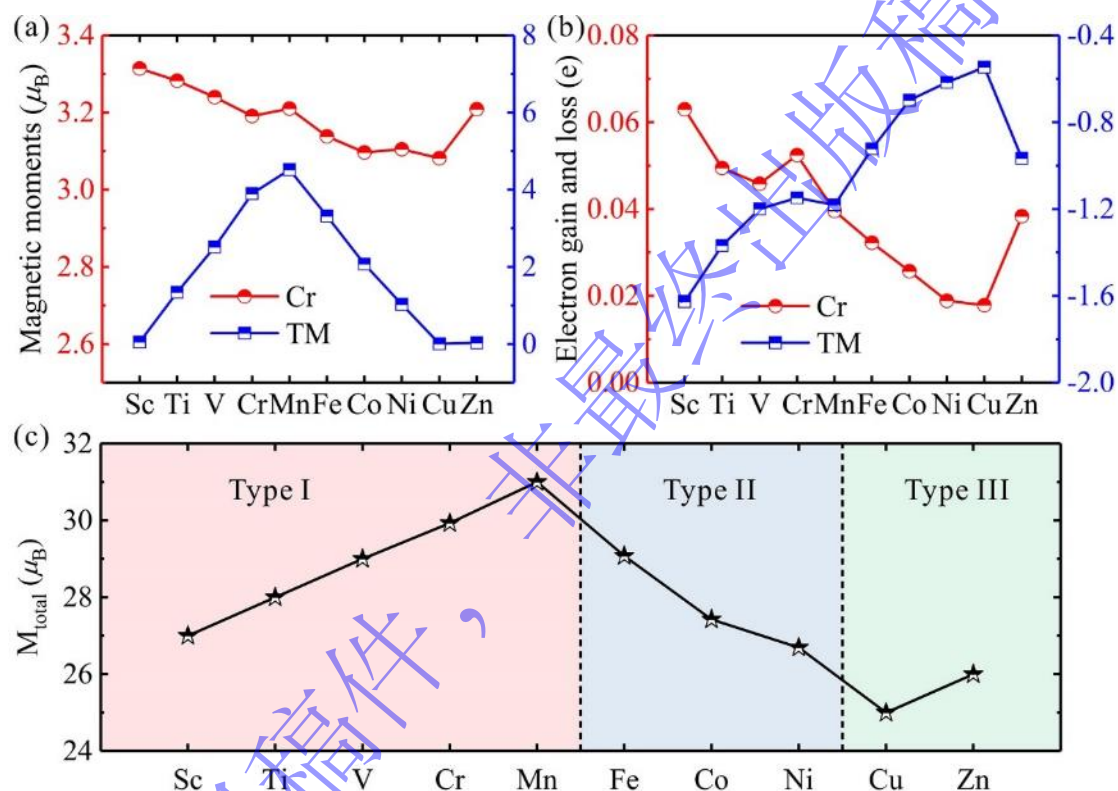


图 4 (a) H 构型的 TM-CrBr_3 中 TM 原子的磁矩以及与 TM 原子最近邻的 Cr 原子的磁矩。 (b) TM-CrBr_3 中 Cr 和 TM 原子的电荷转移。 (c) TM-CrBr_3 体系的总磁矩 (M_{total})。

Fig. 4. (a) Magnetic moments of TM atom and Cr atom nearest to TM atom in TM-CrBr_3 of H configuration. (b) Charge transfer between Cr and TM atoms in TM-CrBr_3 . (c) The total magnetic moments (M_{total}) of TM-CrBr_3 .

接下来，我们进一步研究了 TM-CrBr_3 体系的铁磁稳定性。我们采用了基于

Ising 模型的蒙特卡罗模拟方法，对 TM-CrBr₃ 的居里温度 (T_C) 进行了计算，以此来反映 TM-CrBr₃ 体系铁磁耦合的稳定性. 本征 CrBr₃ 和 TM-CrBr₃ 中的交换耦合参数 (J) 的具体数值如表 1 所示. 计算得到本征 CrBr₃ 的 J 值为 2.39 meV，与之前的研究结果一致^[27]. 通过计算得到的 J 值，我们计算了单层本征 CrBr₃ 的居里温度，计算结果表明，单层 CrBr₃ 的 T_C 为 41 K，与之前的计算结果一致^[27,44]. TM-CrBr₃ 体系的铁磁 (FM) 构型与反铁磁 (AFM) 构型的能量差 ($E_{AFM}-E_{FM}$)，以及 TM-CrBr₃ 的 T_C ，如图 5a 所示. 可以看出除 Co-CrBr₃ 以外，其他掺杂体系的能量差为 144 meV ~ 322 meV， T_C 为 46 K ~ 106 K，与本征 CrBr₃ 的 T_C 相比，均有所增加. 其中，Sc、V 和 Zn 掺杂 CrBr₃ 的 T_C 显著增加. 特别地，Sc-CrBr₃ 的 T_C 增加了 159%. 这些结果表明，3d 过渡金属 (Co 除外) 掺杂能够增强单层 CrBr₃ 的铁磁稳定性.

表 1 本征 CrBr₃ 和 TM-CrBr₃ 体系中的交换耦合参数 (J).

Table 1. The exchange coupling parameter (J) of pristine CrBr₃ and TM-CrBr₃.

	CrBr ₃	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
J (meV)	2.39	5.95	3.95	5.10	2.66	3.96	2.80	1.25	2.97	3.27	4.73

单层 CrBr₃ 的铁磁耦合可以根据 Goodenough-Kanamori-Anderson (GKA) 规则^[45-47]来解释. 直接交换相互作用会受到相邻 Cr 原子之间的直接电子跃迁的影响，与 Cr 原子之间距离 d 相关，反铁磁耦合通常随着距离 d 的减小而增强. 超交换相互作用主要源于 Cr 的 d 轨道和 Br 的 p 轨道重叠，由 Cr-Br-Cr 键角 θ 决定，键角 θ 越接近 90°，则铁磁耦合越强. 体系的磁基态由直接交换和超交换相互作用之间的竞争决定. 图 5b 给出了 TM-CrBr₃ 体系中的 Cr-Cr 距离和 Cr-Br-Cr 键角

的变化. 相比于本征 CrBr_3 , TM 原子 (除 Co 以外) 掺杂后, TM- CrBr_3 体系的 Cr-Br-Cr 键角更接近 90° , Cr 原子之间的距离 d 增大, 导致影响铁磁耦合的超交换相互作用增强, 影响反铁磁耦合的直接交换相互作用减弱. 因此, TM 原子 (除 Co 以外) 掺杂 CrBr_3 的铁磁稳定性显著增强. 对于 Co- CrBr_3 , 相较于本征 CrBr_3 , Cr 原子之间距离 d 几乎不变, 然而 Cr-Br-Cr 键角增大了 1° , 导致 Co- CrBr_3 中影响铁磁耦合的超交换相互作用减弱. 因此, 与本征 CrBr_3 相比, Co- CrBr_3 的铁磁稳定性减弱.

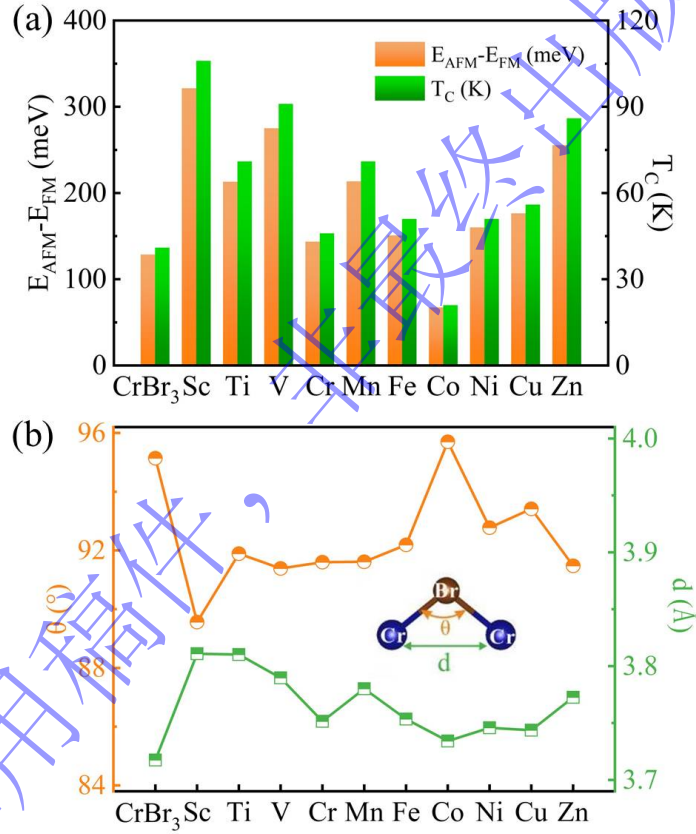


图 5 (a) 本征 CrBr_3 和 TM- CrBr_3 体系的 AFM 构型与 FM 构型的能量差 $E_{\text{AFM}}-E_{\text{FM}}$ 和居里温度 T_{C} . (b) 本征 CrBr_3 和 TM- CrBr_3 的 Cr-Cr 距离和 Cr-I-Cr 键角.

Fig. 5. (a) The $E_{\text{AFM}}-E_{\text{FM}}$ and Curie temperature of pristine CrBr_3 and TM- CrBr_3 . (b) The Cr-Cr distance and Cr-I-Cr bond angle in pristine CrBr_3 and TM- CrBr_3 .

最后, 我们研究了过渡金属原子掺杂对单层 CrBr_3 电学性质的影响,

TM-CrBr₃ 体系的能带结构, 如图 6 所示. 在 Cr-CrBr₃ 体系中, 自旋向上和自旋向下的通道分别表现出金属性和半导体性, 因此, Cr 原子掺杂使 CrBr₃ 从半导体转变为半金属, 能够实现 100% 自旋极化的电流. 在 Sc-CrBr₃ 掺杂体系中, 其自旋向上和自旋向下的带隙值分别为 0.06 eV 和 2.37 eV. 根据 Wang^[48] 的定义, “自旋零带隙半导体” (spin gapless semiconductor, SGS) 是指能带结构中的一个自旋方向表现为零带隙, 另一个自旋方向表现出半导体性质; 或者两个自旋方向的通道都有带隙, 但是其中一个自旋通道的导带与另一个自旋通道的价带之间是零带隙. 这里的“零带隙”是指能带间隙等于或小于 0.1 eV. 在 Sc-CrBr₃ 体系的能带结构中, 自旋向上通道的带隙值为 2.37 eV, 自旋向下通道的带隙值为 0.06 eV, 因此, Sc-CrBr₃ 可以称为 SGS. 在 SGS 材料中, 电子无需能量就可以从价带跃迁到导带, 从而在费米能级处产生 100% 的自旋极化, 因此, 这种材料可以作为理想的自旋电子器件候选材料. 同样地, 在除 Cr-CrBr₃ 以外的其他 TM-CrBr₃ (Sc-、Ti-、V-、Mn-、Fe-、Co-、Ni-、Cu-和 Zn-CrBr₃) 体系中, 发现其中一个自旋通道的带隙小于 0.1 eV, 表现为 SGS 性质. 上述结果表明, 依赖于不同的 TM 原子掺杂, TM-CrBr₃ 体系表现出半金属性或自旋零带隙半导体性质, 3d 过渡金属原子的掺杂可以使 CrBr₃ 在纳米电子器件中具有潜在的应用价值.

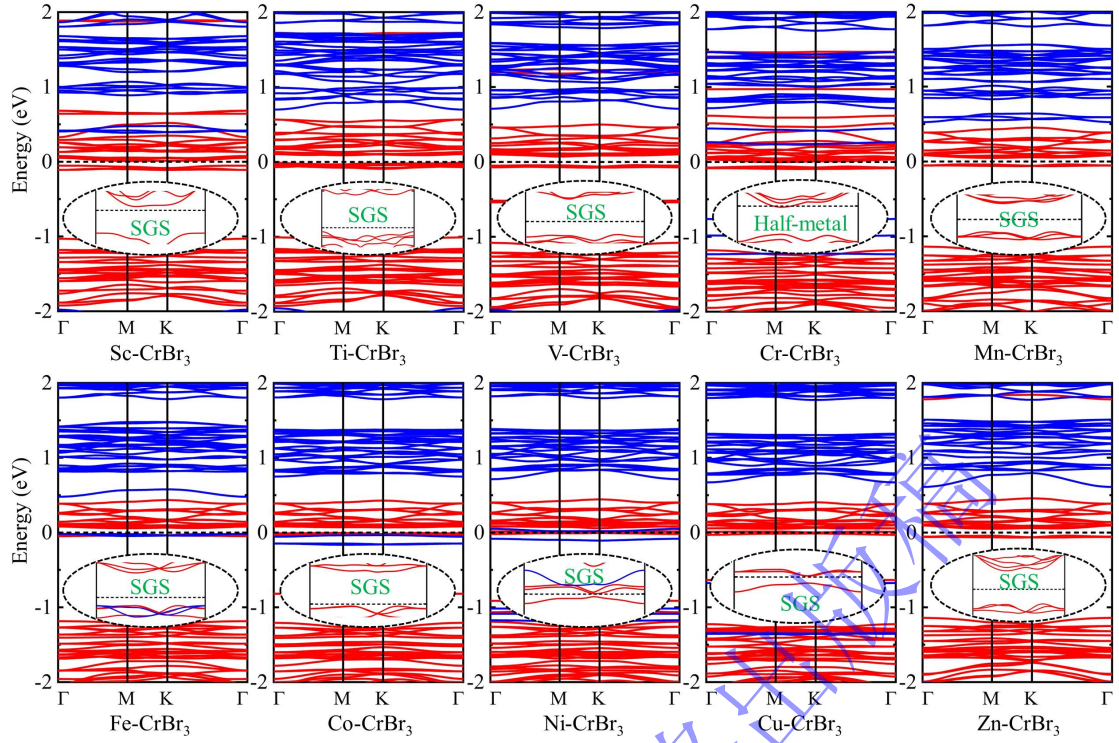


图 6 3d TM 原子掺杂单层 CrBr_3 的自旋极化能带结构，插图是费米能级附近能带结构的放大图。自旋向上和自旋向下分别用红色实线和蓝色实线表示。

Fig. 6. Spin-polarized band structures of 3d TM atoms doped CrBr_3 monolayer. The illustration is an enlarged picture of the band structures near the Fermi level. The red and blue solid lines indicate spin-up and spin-down channels in the band structures, respectively.

4 结论

我们进行了系统的 DFT 计算，研究了 3d 过渡金属掺杂对单层 CrBr_3 的稳定性，电学性能和磁学性能的影响。研究表明，相比 Cr-Top 和 Br-Top 位点，TM- CrBr_3 体系在 H 位点形成能更低，结构更稳定。在磁学性能方面，过渡金属原子掺杂后的电荷转移，导致了 TM- CrBr_3 体系磁矩发生变化， M_{total} 随着 TM 原子序数的增加，大致呈现先增加再减小的趋势。并且，过渡金属原子掺杂可以提高 CrBr_3 的居里温度。其中，Sc 原子掺杂使体系的居里温度提高了 159%，铁磁

稳定性显著增强。TM-CrBr₃ 掺杂体系铁磁稳定性的增强主要归因于直接交换和超交换相互作用之间的竞争。此外，依赖于不同的 TM 原子掺杂，TM-CrBr₃ 体系表现出半金属性和自旋零带隙半导体 (SGS) 性质：除 Cr 以外，其他 TM 掺杂 CrBr₃ 体系表现为 SGS 性质；Cr-CrBr₃ 体系具有半金属性。本文的研究结果表明，过渡金属掺杂是增强单层 CrBr₃ 铁磁稳定性并调控其电学性能的有效策略，为基于 CrBr₃ 自旋电子器件的实验研究提供了理论基础，并且极大地促进了 CrBr₃ 在纳米电子和自旋电子器件中的应用。

感谢南京工业大学高性能计算中心的计算支持。

参考文献

- [1] Hu X H, Björkman T, Lipsanen H, Sun L T, Krasheninnikov A V 2015 *J. Phys. Chem. Lett.* **6** 3263
- [2] Hu X H, Wang Y F, Shen X D, Krasheninnikov A V, Sun L T, Chen Z F 2018 *2D Mater.* **5** 031012
- [3] Duan X D, Wang C, Pan A L, Yu R Q, Duan X F 2015 *Chem. Soc. Rev.* **44** 8859
- [4] Kou L Z, Ma Y D, Sun Z Q, Heine T, Chen C F 2017 *J. Phys. Chem. Lett.* **8** 1905
- [5] Hu X H, Zhao Y H, Shen X D, Krasheninnikov A V, Chen Z F, Sun L T 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 26357
- [6] Ai W, Kou L Z, Hu X H, Wang Y F, Krasheninnikov A V, Sun L T, Shen X D 2019 *J. Phys.-Condes. Matter* **31** 445301
- [7] Hu X H, Wan N, Sun L T, Krasheninnikov A V 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 16133
- [8] Hu X H, Zhang W, Sun L T, Krasheninnikov A V 2012 *Phys. Rev. B* **86** 195418
- [9] Ai W, Hu X H, Pan L, Chen C C, Wang Y F, Shen X D 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 197101 (in Chinese) [艾雯, 胡小会, 潘林, 陈长春, 王一峰, 沈晓冬 2019 物

- [10]Hu X H, Sun L T, Krasheninnikov A V 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 263115
- [11]Zhang S L, Yan Z, Li Y F, Chen Z F, Zeng H B 2015 *Angew. Chem.-Int. Edit* **54** 3112
- [12]Chen X P, Yang Q, Meng R S, Jiang J K, Liang Q H, Tan C J, Sun X 2016 *J. Mater. Chem. C* **4** 5434
- [13]Yang Q, Kou L Z, Hu X H, Wang Y F, Lu C H, Krasheninnikov A V, Sun L T 2020 *J. Phys.-Condes. Matter* **32** 365302
- [14]Karthikeyan J, Komsa H P, Batzill M, Krasheninnikov A V 2019 *Nano Lett.* **19** 4581
- [15]Yang Q, Hu X H, Shen X D, Krasheninnikov A V, Chen Z F, Sun L T 2021 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13** 21593
- [16]Wang J X, Kou L Z, Ni Y R, Hu X H 2021 *J. Phys.-Condes. Matter* **33** 235502
- [17]Kou L, Tang C, Guo W, Chen C 2011 *ACS Nano* **5** 1012
- [18]Liu L F, Kou L Z, Wang Y F, Lu C H, Hu X H 2020 *Nanotechnology* **31** 455702
- [19]Tao P, Guo H H, Zhang Z D, Yang T 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 054305
- [20]Jiang C H, Zhou R Q, Peng Z H, Zhu J F, Chen Q 2016 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 32528
- [21]Huang B, Clark G, Navarro-Moratalla E, Klein D R, Cheng R, Seyler K L, Zhong D, Schmidgall E, McGuire M A, Cobden D H, Yao W, Xiao D, Jarillo-Herrero P, Xu X D 2017 *Nature* **546** 270
- [22]Gong C, Li L, Li Z L, Ji H W, Stern A, Xia Y, Cao T, Bao W, Wang C Z, Wang Y A, Qiu Z Q, Cava R J, Louie S G, Xia J, Zhang X 2017 *Nature* **546** 265
- [23]Zhang Z W, Shang J Z, Jiang C Y, Rasmita A, Gao W B, Yu T 2019 *Nano Lett.* **19** 3138

- [24]Chen W J, Sun Z Y, Wang Z J, Gu L H, Xu X D, Wu S W, Gao C L 2019 *Science* **366** 983
- [25]Tang C L, Zhang Z W, Lai S, Tan Q H, Gao W B 2020 *Adv. Mater.* **32** 1908498
- [26]Lyons T P, Gillard D, Molina-Sanchez A, Misra A, Withers F, Keatley P S, Kozikov A, Taniguchi T, Watanabe K, Novoselov K S, Fernandez-Rossier J, Tartakovskii A I 2020 *Nat. Commun.* **11** 6021
- [27]Webster L, Yan J A 2018 *Phys. Rev. B* **98** 144411
- [28]Cheng Y C, Zhu Z Y, Mi W B, Guo Z B, Schwingenschlogl U 2013 *Phys. Rev.* **87** 100401
- [29]Li B, Xing T, Zhong M Z, Huang L, Lei N, Zhang J, Li J B, Wei Z M 2017 *Nat. Commun.* **8** 1958
- [30]Peng Y T, Wei S Y, Xia C X, Jia Y 2013 *Mod. Phys. Lett. B* **27** 1350204
- [31]Song C S, Xiao W, Li L, Lu Y, Jiang P, Li C, Chen A X, Zhong Z C 2019 *Phys. Rev. B* **99** 214435
- [32]Guo Y L, Yuan S J, Wang B, Shi L, Wang J L 2018 *J. Mater. Chem. C* **6** 5716
- [33]Kresse G, Furthmuller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [34]Kresse G, Furthmuller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [35]Blochl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [36]Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [37]Chen S B, Huang C X, Sun H S, Ding J F, Jena P, Kan E 2019 *J. Phys. Chem. C* **123** 17987
- [38]Tang C, Zhang L, Du A J 2020 *J. Mater. Chem. C* **8** 14948
- [39]Bacaksiz C, Sabani D, Menezes R M, Milosevic M V 2021 *Phys. Rev. B* **103** 125418
- [40]Zhang H, Yang W, Ning Y, Xu X H 2020 *Nanoscale* **12** 13964

- [41]Sui X L 2017 *Ph. D. Dissertation* (Beijing: Tsinghua University) (in Chinese) [隋雪蕾 2017 博士学位论文 (北京: 清华大学)]
- [42]Krashennnikov A V, Lehtinen P O, Foster A S, Pyykko P, Nieminen R M 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 126807
- [43]Sui X L, Si C, Shao B, Zou X L, Wu J, Gu B L, Duan W H 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 10059
- [44]Tiwari S, Van-de-Put M L, Soree B, Vandenberghe W G 2021 *Phys. Rev. B* **10** 014432
- [45]Goodenough J B 1955 *Phys. Rev.* **100** 564
- [46]Kanamori J 1960 *J. Appl. Phys.* **31** S14
- [47]Anderson P W 1959 *Phys. Rev.* **115** 2
- [48]Wang X L 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 156404

Tunable electronic and magnetic properties of transition-metal atoms doped CrBr₃ monolayer*

Xufan Chen¹⁾ Qiang Yang¹⁾ Xiaohui Hu^{1)2)†}

1) (College of Materials Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816,

China)

2) (Jiangsu Collaborative Innovation Center for Advanced Inorganic Function Composites, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China)

The CrBr₃ monolayer is a two-dimensional semiconductor material with intrinsic ferromagnetism. However, the low Curie temperature of CrBr₃ monolayer limits its practical development in innovative spintronic devices. The electronic and magnetic properties of transition-metal atoms doped CrBr₃ monolayer have been systematically investigated by using density functional theory calculations. Formation energies elucidate that all 3d TM atoms prefer to be doped in the middle of a hexagon (H) site of CrBr₃ monolayer. And all the TM atoms, except the Zn atom, can bond strongly to the surrounding Cr atoms with sizable formation energies. The results also indicate that the magnetic moment of TM-CrBr₃ systems change as a result of the charge transfer between TM atom and adjacent Cr atom. In addition, compared with the intrinsic CrBr₃, the T_C of TM-CrBr₃ systems are significantly increased, which means that the ferromagnetic stability of CrBr₃ monolayer is enhanced. In particular, the T_C of CrBr₃ with Sc atom can be increased by 159%. The enhancement of ferromagnetism is mainly due to the competition between the direct exchange and the superexchange interaction. We also find that the electronic properties of the TM-CrBr₃ systems are diverse. For example, Sc-, Ti-, V-, Mn-, Fe-, Co-, Ni-, Cu- and Zn-CrBr₃ exhibit spin gapless semiconductor (SGS) properties with 100% spin polarization at Fermi level. TM-CrBr₃ systems can be adjusted from semiconductor to half-metal when Cr is doped the CrBr₃ monolayer. This work, together with recent achievements in the field of 2D ferromagnetic materials, provides an experimentally achievable guide for realizing preparation of TM-CrBr₃ system with high Curie temperature. Moreover, the possibility of application of these systems in nanoelectronics and spintronics is increased.

Keywords: two-dimensional materials, transition-metal doping, electrical properties, magnetic

properties

PACS: 74.78.-w, 68.55.Ln, 73.61.-r, 75.75.-c

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11604047), the Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China (Grant No. BK20160694), Jiangsu Planned Projects for Postdoctoral Research Funds (Grant No. 2019K010A), and the Priority Academic Program Development of Jiangsu Higher Education Institutions (PAPD), China.

† Corresponding author. E-mail: xiaohui.hu@njtech.edu.cn