

多狄拉克锥的二维CrPSe₃的半金属铁磁性与电子结构

杨俊涛 熊永臣 黄海铭 罗时军

Half-metallic magnetism and electronic structures of CrPSe₃ monolayers with multiple Dirac cones

Yang Jun-Tao Xiong Yong-Chen Huang Hai-Ming Luo Shi-Jun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 247101 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200960

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200960>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

碱金属和碱土金属掺杂二维GaN材料电磁特性的第一性原理计算

First-principles study of magnetic properties of alkali metals and alkaline earth metals doped two-dimensional GaN materials

物理学报. 2019, 68(23): 237303 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191246>

第一性原理研究half-Heusler合金VLiBi和CrLiBi的半金属铁磁性

First-principles study on half-metallic ferromagnetism of half-Heusler alloys VLiBi and CrLiBi

物理学报. 2018, 67(21): 217501 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181129>

空位及氮掺杂二维ZnO单层材料性质:第一性原理计算与分子轨道分析

Properties of vacancies and N-doping in monolayer g-ZnO: First-principles calculation and molecular orbital theory analysis

物理学报. 2019, 68(24): 246301 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191258>

应力调控下二维硒化锗五种同分异构体的第一性原理研究

First-principles study of five isomers of two-dimensional GeSe under in-plane strain

物理学报. 2019, 68(11): 113103 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182266>

二维Nb₂SiTe₄基化合物稳定性、电子结构和光学性质的第一性原理研究

First-principles study of stability, electronic and optical properties of two-dimensional Nb₂SiTe₄-based materials

物理学报. 2020, 69(19): 197102 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200848>

Cr二维单层薄片Jahn-Teller效应的第一性原理研究

First-principles study on Jahn-Teller effect in Cr monolayer film

物理学报. 2018, 67(23): 237301 <https://doi.org/10.7498/aps.67.201811669>

已撤稿

多狄拉克锥的二维 CrPSe₃ 的半金属铁磁性与电子结构*

杨俊涛[†] 熊永臣 黄海铭 罗时军

(湖北汽车工业学院理学院, 十堰 442002)

(2020年6月22日收到; 2020年7月27日收到修改稿)

采用第一性原理方法和紧束缚模型研究了二维层状结构过渡金属硫族磷化物 CrPSe₃ 的磁学特性和电子结构. 二维 CrPSe₃ 晶格呈现六角蜂窝状结构, 声子谱证明其具备较好的动力学稳定性. 二维 CrPSe₃ 的电子结构呈现出自旋无能隙磁性半金属特性. 蒙特卡罗方法模拟出二维 CrPSe₃ 的居里温度为 224 K, 分子动力学表明其具有良好的热力学稳定性. 晶体和电子结构研究揭示二维 CrPSe₃ 的磁性来源于反铁磁性的 d-d 直接交换作用和铁磁性的 p-d 超交换作用间的相互竞争. 二维 CrPSe₃ 的自旋向上的能带展现出奇异特性: 除了高对称点 *K* 处出现的一类狄拉克锥之外, 在高对称路径 Γ -*K* 的中点附近也出现了一类狄拉克锥结构, 二者均有较高的费米速度. 电子结构表明狄拉克电子主要源于 Cr *d_{xz}* 和 *d_{yz}* 轨道的贡献. 在电子结构分析的基础上, 采用紧束缚模型对二维 CrPSe₃ 费米能级附近的能带进行模拟, 结果证明二维 CrPSe₃ 的多狄拉克锥结构受过渡金属 Cr 的六角几何排列对称性保护. 该研究为揭示二维材料的磁性机理和研制高温高速自旋器件提供了一良好的模型平台.

关键词: 二维铁磁材料, 狄拉克锥, 第一性原理, 紧束缚近似

PACS: 75.70.Ak, 71.22.+i, 71.15.Mb, 31.15.aq

DOI: 10.7498/aps.69.20200960

1 引言

自从 2004 年石墨烯被成功制备出^[1], 厚度仅为原子尺寸的二维材料因为其奇异的电子结构和输运性质获得了越来越多的关注, 相关领域的实验和理论研究都得到了巨大的发展, 众多二维材料被预测或制备出^[2], 比如单元素黑磷 BP^[3]、二元素的 h-BN^[4]、过渡金属硫化物 (TMD) MoS₂ 和 WTe₂^[5] 等. 虽然这些热门二维材料得到大量的研究, 但是它们往往缺少本征磁性, 寻找二维本征磁性材料也成为研究热点^[6,7]. 近年来, 实验上成功地在 CrI₃, Fe₃GeTe₂, Cr₂Ge₂Te₆ 等二维层状体系中发现了本

征磁性^[8-10], 再次掀起了探索二维本征磁性材料的热潮.

过渡金属硫族磷化物 TMPX₃ (TM = transition metal, X = S, Se) 晶体类似于 TMD, 为范德华瓦耳斯力结合的准二维层状排列结构, 其中过渡金属组成平行于 *ab* 面的蜂窝状结构. TMPX₃ 的特殊层状结构以及多样性的过渡金属选择, 为探索和研究二维磁性材料提供了重要的平台. 近年来引起越来越多的关注^[11,12]. 理论研究发现 TMPX₃ (TM 为 Mn, Ni, Fe) 晶具有本征磁性, 其中 MnPS₃ 和 FePS₃ 的磁矩垂直于 *ab* 面, NiPS₃ 的磁矩位于 *ab* 面内^[13]. 理论研究表明大多数二维 TMPX₃ 展示反铁磁特性. 具有 *d¹⁰* 电子构型的 ZnPX₃ 等

* 湖北省自然科学基金 (批准号: 2018CFB724, 2019CFB788)、湖北省教育厅科学研究项目 (批准号: D20171803)、湖北汽车工业学院学科创新团队项目和国家自然科学基金 (批准号: 11674003) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: jtyang@huat.edu.cn

具有顺磁性^[14-16]. 同时, 理论研究发现二维 TMPX_3 表现出许多新奇的特性, 比如反铁磁性 MnPX_3 的能带具有显著的谷极化特征, 引入其他过渡金属杂质可保留谷极化特性的同时产生铁磁性相变^[17,18]; 顺磁状态的 NiPX_3 , PdPX_3 和 PtPX_3 能带在费米面附近具有多狄拉克锥结构^[19,20]. 最近, 反铁磁态的 CrPSe_3 块体被成功制备, 并具有 137 K 的奈尔相变温度^[21], 理论计算预测其二维结构呈铁磁特性^[15], 值得引起大家的关注.

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理方法结合紧束缚近似模型对二维 CrPSe_3 的磁学特性和电子结构进行研究, 并通过蒙特卡罗模拟计算其相变温度. 研究发现, 二维 CrPSe_3 是具有较高居里相变温度的自旋无能隙半导体磁性材料. 声子谱和分子动力学模拟表明二维 CrPSe_3 具备良好的动力学稳定性和热力学稳定性. 由于其过渡金属六角排列晶格, 二维 CrPSe_3 电子结构呈现多狄拉克锥特征, 并具有较高的费米速度. 该研究为寻找新型二维铁磁材料, 揭示其磁性机理以及研制高温高速自旋器件提供了良好的参考.

2 计算方法

基于密度泛函理论的自旋极化计算在 Vienna *ab initio* Simulation Package (VASP) 软件中完成^[22,23], 电子间的相互作用采用 Perdew-Burk-Ernzerhof (PBE) 交换关联势进行模拟^[24]. 各原子的投影缀加波 (PAW) 赝势的电子构型分别为 Cr: $3p^63d^54s^1$, P: $3s^23p^3$ 和 S: $3s^23p^3$ ^[23]. 其中对于过渡金属元素 Cr 的 d 轨道电子采用了 + U ($U = 4.0$ eV) 处理^[25]. 计算中采用 DFT-D2 方法对范德瓦耳斯力进行了修正^[26], 同时设置较厚的空间层 (20 Å) 以隔绝层状结构周期性排列的影响. 布里渊区的 k 点网格采样是以 Γ 点为中心的 $24 \times 24 \times 1$ Monkhorst-Pack 网格, 且在电子结构计算中加入了四面体方法的 Blöchl 修正^[27]. 能量和力常数收敛精度分别设为 10^{-6} eV 和 0.005 eV·Å⁻¹, 平面波截断能选取为 500 eV. 声子谱的计算在含有 160 个原子的 $4 \times 4 \times 1$ 超胞中采用有限位移法在 Phonopy 程序中执行^[28,29], 其收敛判据的精度较高, 能量为 10^{-8} eV, 力常数为 10^7 eV·Å⁻¹. 居里相变温度采用周期性条件下 Metropolis 算法的蒙特卡罗模拟进行计算^[30]. 从头算分子动力学模

拟是采用 Nosé 算法的正则系综. 紧束缚近似哈密顿量中的跃迁参数用 Wannier90 程序模拟生成^[31], 部分数据采用 VASPKIT 工具箱进行处理^[32].

3 结果与讨论

3.1 二维 CrPSe_3 的磁性

二维 CrPSe_3 具备一般 TMPX_3 的典型 D_{3d} 点群对称性的三明治结构, 如图 1(a) 所示, 晶体中间层是一套由过渡金属 Cr 原子构建的六角蜂窝状结

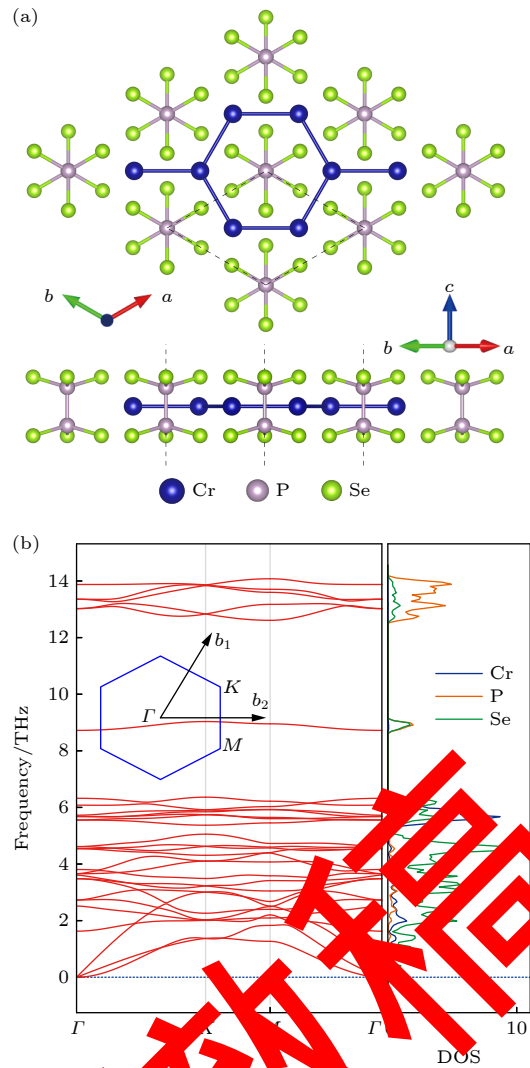


图 1 二维 CrPSe_3 的 (a) 晶体结构俯视图和侧视图 (灰色虚线表示晶体单胞); (b) 声子谱, 以及为布里渊区及高对称点和声子态密度.

Fig. 1. (a) Top and side views of two-dimensional (2D) CrPSe_3 monolayer with the hexagonal unit cell denoted by grey broken lines; (b) the phonon spectrum and the corresponding density of states (DOS) for Cr, P and Se atoms, respectively, the inset shows the Brillouin zone of 2D CrPSe_3 monolayer.

构,同时,每个 Cr 原子被 6 个 Se 原子构成的八面体包围.一副 P-P 原子对垂直穿越六角 Cr 蜂窝结构的中心,上下两个 P 原子各连接 3 个 Se 原子并形成金字塔状结构,相互平行的两套 Se 原子层之间存在一 60° 的扭角.固定 Cr 原子的坐标,对 P 和 Se 原子的坐标以及晶格常数进行优化后的晶格常数为 $a = b = 6.364 \text{ \AA}$; Se 原子层的层间距,即二维 CrPSe₃ 的层厚为 $h = 3.394 \text{ \AA}$;其他参数优化结果详见表 1,这些优化结果和先前理论结果接近^[15].二维 CrPSe₃ 的声子谱在晶格优化基础上进行了计算,如图 1(b) 所示.沿布里渊区的高对称路径 $\Gamma-K-M-\Gamma$ 绘制的声子谱没有显示虚频,表明二维 CrPSe₃ 具有动力学稳定性.从声子谱态密度

表 1 二维 CrPSe₃ 的优化结果 (晶格常数 a (Å)、晶体厚度 h (Å)、部分键长 d (Å) 和原子间的夹角 θ (°))

Table 1. Optimized lattice constants a (Å), monolayer thickness h (Å), some bond lengths d (Å) and angle θ (°) between some atoms of 2D CrPSe₃ monolayer.

晶格常数/Å	键长 d /Å	原子夹角 θ /(°)
a	6.364 Cr—Cr 3.674 Cr—Se—Cr 85.3	
b	6.364 Cr—Se 2.711 Se—P—Se 113.5	
h	3.394 P—Se 2.211	

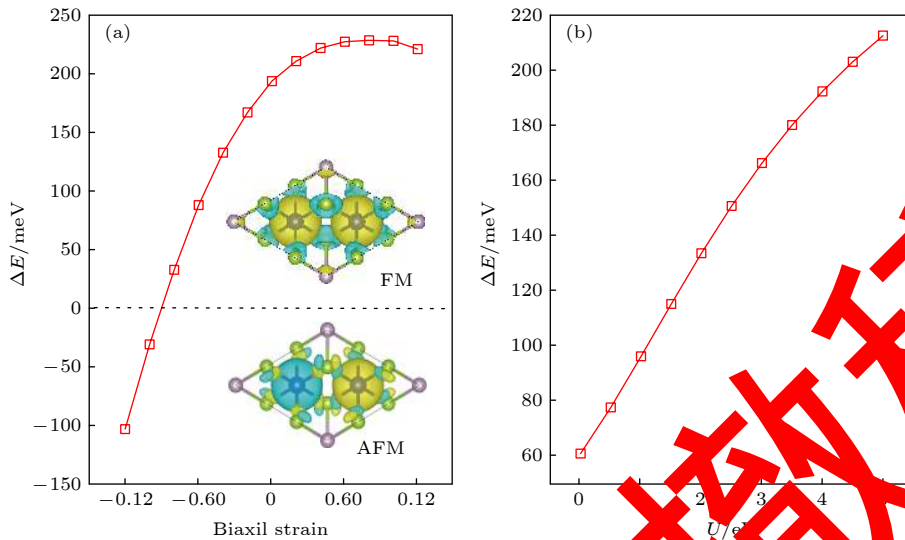


图 2 二维 CrPSe₃ 的交换作用能 ΔE (meV) 随 (a) 面内双轴压力 (负值表示压缩, 正值表示膨胀) 和 (b) U 值的变化曲线, 图 (a) 内插图是铁磁态和反铁磁态的自旋电荷密度图, 等值面密度为 $3 \times 10^{-3} \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$, 淡黄和浅蓝分别代表自旋向上和自旋向下的电荷密度分布

Fig. 2. Exchange parameters $\Delta E = E(\text{AFM}) - E(\text{FM})$ (meV) with respect to (a) in-plane biaxial strain (negative value denotes compressive and positive means tensile) and (b) U value of 2D CrPSe₃. The insets of part (a) is the spin electron density of 2D CrPSe₃ in FM and AFM states with isovalue of $3 \times 10^{-3} \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$. The yellow and cyan colors represent spin-up and spin-down electrons, respectively.

(PDOS) 图 (图 1(b)) 可知, 5 THz 以下的声子激发主要源于 Se 原子层的贡献, 高频区 12 THz 以上则主要源于 P-P 对的振动. 值得注意的是, Cr 原子的振动模式主要集中在 6 THz 左右, 显示 Cr 六角蜂窝结构具有良好的动力学稳定性.

考虑铁磁 (FM) 和反铁磁 (AFM) 两种不同的自旋排列结构, 如图 2(a) 中插图所示, 计算了两种磁构型下二维 CrPSe₃ 的总能. 结果分别为 $E_{\text{FM}} = -50.772 \text{ eV}$ 和 $E_{\text{AFM}} = -50.486 \text{ eV}$. 这里定义交换能为 $\Delta E = E_{\text{AFM}} - E_{\text{FM}}$, 可得 $\Delta E = 0.286 \text{ eV}$, 显然铁磁构型的体系能量要比反铁磁构型的低, 表明二维 CrPSe₃ 的基态具有铁磁特性. 二维体系的磁性状态会受到外界压力的影响, 这也是调控二维材料铁磁相变的一种重要手段^[6]. 在此对晶格常数 a, b 同时等比例缩放来模拟二维 CrPSe₃ 双轴均匀加压作用. 交换能随压强变化的结果如图 2 所示, 横坐标中负值表示压缩比例, 正值表示膨胀比例. 从交换能变化关系可见, 在压缩外力作用下, $|\Delta E|$ 和晶格常数几乎呈线性关系, 而在膨胀状态下, ΔE 变化幅度较小. 可以发现, 二维 CrPSe₃ 在大约 -10% 的外力压缩作用下存在铁磁到反铁磁的相变, 但在较小的压缩形变和膨胀形变中稳定为铁磁态. 为了进一步证明二维 CrPSe₃ 的铁磁相的稳定性, 我们考虑了不同 U 值时的交换能, 结果显示采

用不同 U 值下 ΔE 一直保持正值状态; 而且 ΔE 对 U 值几乎呈线性关系, U 值越大, ΔE 越大. 根据以上的讨论, 可以认为二维 CrPSe_3 具备较为稳定的铁磁相, 该结果和文献 [15] 中预测的情况一致. 在铁磁状态下, 二维 CrPSe_3 的总磁矩为 $8.00 \mu_B$, 对应于晶胞中两个磁矩为 $3.98 \mu_B$ 的 Cr^{2+} 离子, 其他离子的磁矩较小. 为了直观地观察二维 CrPSe_3 自旋分布情况, 我们计算了自旋电荷密度 $\rho_{\text{spin}} = \rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow}$ 分布, 如图 2(a) 内插图所示. 自旋电荷密度图清晰地展示了二维 CrPSe_3 的磁矩主要局域在过渡金属元素 Cr 原子周围; 值得注意的是, 与 Cr 相连的 Se 的磁矩表现为较小的负值. 反铁磁态的自旋电荷密度也在图 2(a) 中给出, 相应地, 自旋分布也集中在 Cr 原子周围, 而 P 和 Se 原子的磁矩基本为零.

相变温度是铁磁材料的一个重要性能参数, 为了精确地预测铁磁性的二维 CrPSe_3 的居里温度, 我们采用蒙特卡罗方法进行了模拟. 考虑到二维 CrPSe_3 中均匀分布的自旋磁矩, 其 Cr 离子间的相互作用可以用交换常数 J 表示, 系统的哈密顿量可由 Ising 模型表示:

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

这里 S 表示在 Cr 格点位的净磁矩, i 和 j 表示近邻的 Cr 离子. 结合二维 CrPSe_3 的蜂窝状结构, 从 Ising 模型中可以得到交换常数的计算表达式为

$$J = \frac{\Delta E}{6S^2}. \quad (2)$$

代入交换能 ΔE 可得到交换常数值 $J = 3.14 \text{ meV}$. 蒙特卡罗模拟在 32×32 二维自旋超晶格中进行, 温度每变化一次执行 10^9 步的迭代, 每步迭代时, 超晶格中的磁构型由磁矩的随机翻转而改变. 图 3 给出了随温度 T 变化的格点相对磁矩和比热容 $C_v(T) = (\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2) / (k_B T^2)$ 变化曲线 (k_B 为玻尔兹曼常数). 从比热容曲线的峰值位置可以得到二维 CrPSe_3 的居里温度为 $T_C = 224 \text{ K}$, 该值远高于液氮温度, 并接近于室温. 相对磁矩曲线表现出典型的铁磁性材料磁矩随温度变化特征, 在低于 150 K 的温度以内, 格点磁矩保持在 $1.00 \mu_B$ 的饱和值, 表明体系处于铁磁态. 温度高于 150 K 时, 格点磁矩开始下降, 在 220 K 附近磁矩下降到饱和值的一半, 约 $0.50 \mu_B$; 随后在 350 K 附近降至 $0 \mu_B$, 二维 CrPSe_3 转变为顺磁相.

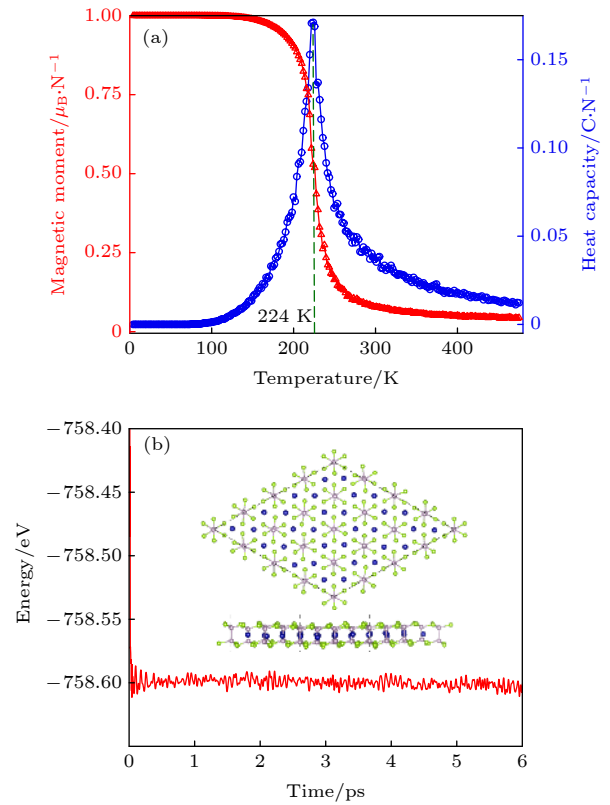


图 3 二维 CrPSe_3 (a) 相对磁矩和比热容相对于温度的蒙特卡罗模拟变化曲线, 以及 (b) 300 K 温度下 $4 \times 4 \times 1$ 超胞总能随时间的变化, 插图是弛豫 6 ps 后的晶体结构图

Fig. 3. (a) The Monte Carlo simulated magnetic moment and specific heat capacity as a function of temperature and (b) total energy fluctuations with respect to the simulation time at 300 K of CrPSe_3 monolayer. The inset shows the corresponding structure at 300 K after the simulation for 6 ps.

在居里相变温度预测的基础上, 我们建立 $4 \times 4 \times 1$ 的二维 CrPSe_3 超胞, 在 300 K 的温度下进行了从头算分子动力学模拟, 来验证其热力学稳定性. 分子动力学模拟弛豫了 3000 步, 每步时长为 2 fs . 图 3(b) 为弛豫 6 ps 总时长后的二维 CrPSe_3 晶体结构图, 可见二维 CrPSe_3 系统很好地维持了其金属六角蜂窝结构和二维平面特性. 在弛豫过程中, 系统总能保持在一个较小的能量窗口内波动. 这些证明了二维 CrPSe_3 具有较好的热力学稳定性.

3.2 二维 CrPSe_3 的电子结构

为了进一步研究二维 CrPSe_3 的磁性特征, 并探寻其铁磁特性的产生机理, 我们计算了二维 CrPSe_3 的自旋极化电子结构, 其能带和态密度分别如图 4 和图 5 所示. 二维 CrPSe_3 自旋向下的能

带的导带底接近于费米面, 显示出典型的 n 型半导体特性, 其价带顶和导带底均位于 Γ 点, 直接带隙值为 1.99 eV; 相对地, 自旋向上的能带展现出无能隙特性, 可见二维 CrPSe₃ 是自旋无能隙铁磁性半导体. 注意到自旋向上的能带中, 费米面附近的能带有类似于石墨烯的线性关系, 即在高对称点 K 处出现了一个狄拉克锥结构, 同时在高对称路径 Γ - K 的中点附近 $K'/2$ 处也出现狄拉克锥结构, 见图 4(a) 插图. 费米面附近的三维能带图清晰地展现了布里渊区能带的多狄拉克锥结构特征, 如图 4(b) 所示. 可以看出, 由于六角蜂窝结构晶体的对称性, 布里渊区内有 6 个狄拉克锥, 在布里渊区的边角 K 有两个狄拉克锥. 由晶体对称性可知, 这两类狄拉克锥应源于 Cr 原子组成的不同尺寸的六角蜂窝结构作用, 一个是最近邻 (NN) Cr-Cr 组成的六角形结构, 形成了位于布里渊区顶角 K 处的

两个狄拉克锥, 一个是由实空间第三近邻 (3NN) Cr-Cr 组成的六角格子, 所对应的倒空间布里渊区的尺寸减半, 形成了位于 $K'/2$ 处的 6 个狄拉克锥结构. 三维能带图显示 K 点的狄拉克锥比 $K'/2$ 处的尖锐许多, 可预见两类狄拉克锥处电子的费米速度具有较大的差异. 费米面附近的线性色散关系可表示为

$$E = \hbar v_F(k), \quad (3)$$

其中 k 是波矢, $v_F(k)$ 是费米速度. 在 Γ - K 方向对费米面处的能带进行拟合, 通过其斜率 $\frac{\partial E}{\partial k}$ 计算可得到二维 CrPSe₃ 的两类狄拉克锥的费米速度分别为 $v_F(K) = 15.8 \times 10^5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $v_F(K'/2) = 10.1 \times 10^5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 分别接近于石墨烯费米速度 $8.2 \times 10^5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 的两倍和一倍大小. 结合 $T_C = 224 \text{ K}$ 和可观的费米速度, 二维 CrPSe₃ 有望用于高温高速自旋器件之中.

二维 CrPSe₃ 的总态密度 (TDOS) 和原子轨道分波态密度 (PDOS) 如图 5 所示. 总态密度和能带结构一样, 展现了二维 CrPSe₃ 自旋无能隙半导体特性. 由于 Cr 原子处于由 Se 原子构成的八面体中心, Cr 的 5 个 d 电子可分解为非简并的 $a(d_z^2)$ 轨道, 双重简并的 $e_1(d_{xz}, d_{yz})$ 和 $e_2(d_{xy}, d_{x^2-y^2})$ 轨道. 从 PDOS 可以看出, 费米面附近主要是由 $e_1(d_{xz}, d_{yz})$ 轨道贡献; 另外, Se p 电子有一定的贡献, 而 P p 电子的贡献则相对较少, 这表明狄拉克锥结构主要是由 p-d 杂化引起的. 同时, p-d 杂化在整个能量区间都存在, 该强烈的 p-d 杂化作用对二维 CrPSe₃ 的铁磁性质会产生重要的影响. 结合电子结构和晶体结构, 二维 CrPSe₃ 的铁磁性状态应该源于两种不同的作用机理间的竞争作用: (1) 过渡金属 Cr 离子间的 d-d 直接交换作用; (2) Cr 离子作为 Cr_d-Se_p-Cr_d 媒介的 p-d 超交换作用. d-d 直接交换作用往往是反铁磁作用, p-d 超交换作用的属性取决于晶体局部结构, 即夹角 $\theta_{\text{Cr-Se-Cr}}$, 以及 Cr d 轨道构型. 如图 7 可知, 夹角 $\theta_{\text{Cr-Se-Cr}}$ 的大小为 85.3° , 十分接近于直角. 这种情况下, 两个 Cr 离子的 d 轨道电子和中间的 Se 离子两个相正交的 p 轨道电子分别作用. 依据 Goodenough-Kanamori-Anderson 定则^[33-35], Cr_d-Se_p-Cr_d 传递的 p-d 超交换作用为铁磁性. 由于 Cr 离子磁矩约为 $4 \mu_B$, 处于 d^4 的自旋态, d 轨道部分占据存在空态, 其 d-d 直接交换作用弱于 p-d 超交换作用,

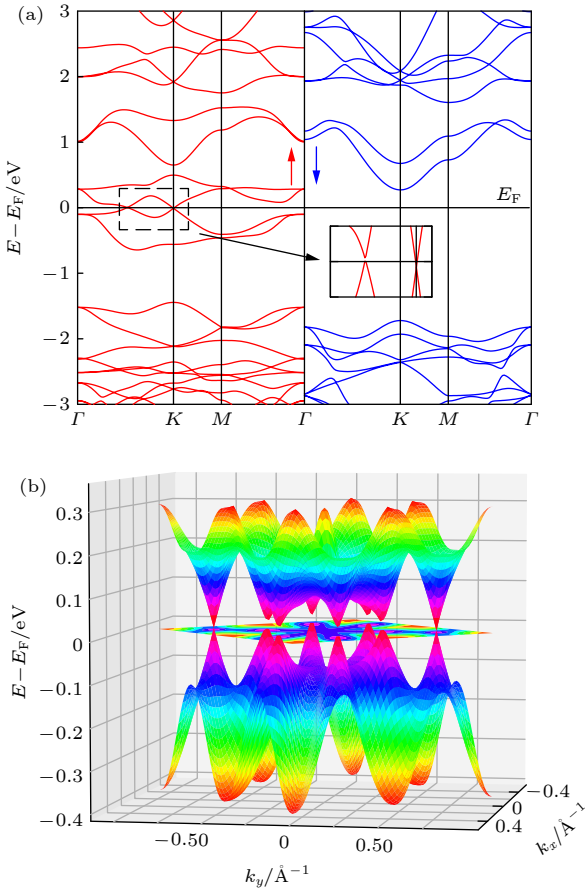


图 4 二维 CrPSe₃ 的 (a) 自旋向上和自旋向下的能带图, 以及 (b) 费米面附近的三维能带图 (费米能级设置为 0 eV)
Fig. 4. (a) Spin up and spin down band structures along high symmetry k -points and (b) three-dimensional band structures near Fermi level of 2D CrPSe₃. Fermi level is set to 0 eV.

导致二维 CrPSe₃ 单层具有铁磁性基态. 该两类交换作用的竞争关系也可由图 2(a) 所示的 ΔE 随双轴压力变化关系佐证, 在外界压力下键长 $d_{\text{Cr-Cr}}$ 发生改变, 导致 Cr 离子间的 d-d 直接交换作用随之增强或降低; 当外界收缩压达到 10% 时, d-d 直接交换作用超过 p-d 超交换作用, 引发二维 CrPSe₃

出现铁磁态到反铁态的相变; 而在较小的压缩作用和拉伸双轴作用下, p-d 超交换作用总是大于 d-d 直接交换作用, 二维 CrPSe₃ 表现出较为稳定的铁磁态.

同时, 我们采用 HSE06^[36] 杂化泛函对二维 CrPSe₃ 的电子结构进行了验证; 并且对几个典型的 U 值和压力作用下的能带进行了绘制, 详见附录 A 的图 A1, 相应的能带结构都证明了二维 CrPSe₃ 的半金属磁性和多狄拉克锥的电子结构特性.

3.3 紧束缚近似

为了进一步研究二维 CrPSe₃ 奇特的多狄拉克锥电子结构, 我们采用紧束缚近似模型来拟合费米面附近的能带. 紧束缚近似模型的几何结构为 Cr 原子六角蜂窝状排列, 哈密顿量以 $e_1(d_{xz}, d_{yz})$ 为基础轨道构建^[19]. 这里考虑了最近邻 (NN), 次近邻 (2NN) 和 第三近邻 (3NN) 的 Cr-Cr 间的跃迁, 如图 6(a) 所示, 相对应的跃迁系数分别为 t_1, t_2 和 t_3 . 紧束缚近似模型的有效哈密顿量可表示为

$$H_0 = \sum_{\kappa} \psi_{\kappa}^{\dagger} h_{\kappa} \psi_{\kappa} = \sum_{\kappa\alpha\beta} \sum_{\mu\nu} h_{\mu\nu}^{\alpha\beta}(\kappa) c_{\alpha\mu}^{\dagger} c_{\beta\nu}, \quad (4)$$

这里, (μ, ν) 分别表示 (d_{xy}, d_{yz}) 两条不同的 Cr d 电子轨道, α, β 表示两套不同跃迁方向的子晶格 (A, B), $c^{\dagger}(c)$ 是产生湮灭算符. 基矢 $\psi_{\kappa}^{\dagger} = (c_{\kappa,A,xz}^{\dagger}, c_{\kappa,A,yz}^{\dagger}, c_{\kappa,B,xz}^{\dagger}, c_{\kappa,B,yz}^{\dagger})$ 中产生算符 $c_{\alpha\mu}^{\dagger}$ 表示在 α 子晶格中产生动量为 \mathbf{k} 的 μ 轨道电子. 这里, 子晶格中 4×4 的哈密顿量 $\mathbf{h}(\kappa)$ 可表示为

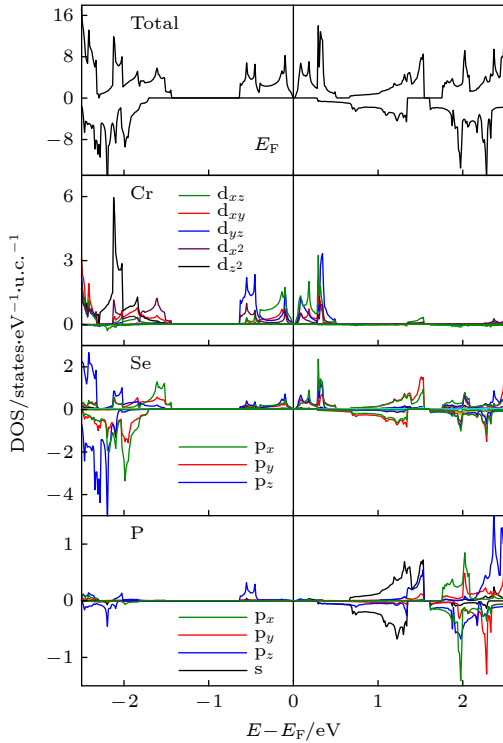


图 5 二维 CrPSe₃ 的总态密度和各元素的分波态密度图 (费米能级设置为 0 eV)

Fig. 5. Total and partial density of states of 2D CrPSe₃. Fermi level is set to 0 eV.

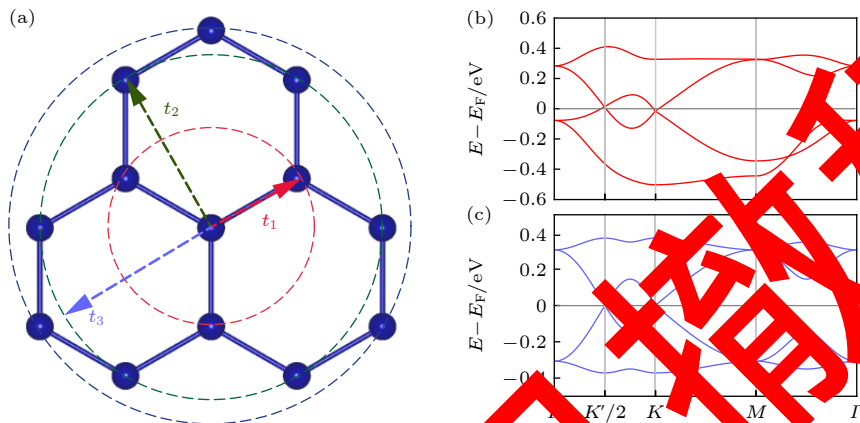


图 6 紧束缚近似模型 (a) 二维 CrPSe₃ 轨道跃迁示意图; (b) 考虑 t_1, t_2 和 t_3 跃迁系数时二维 CrPSe₃ 的紧束缚近似能带图; (c) 仅考虑 t_3 跃迁系数时二维 CrPSe₃ 的紧束缚近似能带图

Fig. 6. Tight binding model: (a) Hopping parameters illustration and (b) band structures considered (b) all t_1, t_2 and t_3 hopping parameters and (c) only t_3 hopping parameters of 2D CrPSe₃ monolayer.

$$\mathbf{h}(k) = \begin{pmatrix} \omega - \epsilon & \\ \gamma^\dagger & \omega \mathbf{T}^\gamma - \epsilon \end{pmatrix}, \quad (5)$$

式中 ϵ 表示占位能; 2×2 的矩阵 $\mathbf{T} = C_j \mathbf{T}^i C_j^{-1}$ 表示对简并 d 轨道跃迁系数 t_{ij} 相对于跃迁方向 ij 进行三重旋转对称操作 C_j ; $\omega_k = \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_{2j}} T_j^{2\text{NN}}$ 是对 2NN t_{2j} 跃迁矩阵的傅里叶变换积分, 其中, \mathbf{a}_i ($i = 1, 2, 3$) 代表 NN, 2NN 和 3NN 跃迁距离; γ 表示对 NN t_{1j} 和 3NN t_{3j} 跃迁矩阵的傅里叶变换积分求和. 哈密顿矩阵元 $h_{\mu\nu}^{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ 的具体表达式参见附录 A.

采用 Wannier90 拟合得到的跃迁参数为: $t_{11} = -0.062107$, $t_{12} = -0.033029$, $t_{21} = 0.023373$, $t_{22} = 0.006726$, $t_{23} = 0.011809$, $t_{31} = -0.021507$, $t_{32} = 0.226084$; 由于晶体对称性, $t_{13} = t_{33} = 0$. 包含所有跃迁参数的紧束缚近似能带如图 6(b) 所示, 可以看出, 紧束缚近似计算的能带与第一性原理计算的自旋向上的能带 (图 4(a)) 符合较好, 尤其是在费米面附近, 也出现了分别位于 K 和 $K'/2$ 高对称点的两类狄拉克锥结构; 值得注意的是, 和第一性原理结果类似, K 处的狄拉克锥位于费米面下方, $K'/2$ 处的狄拉克锥相对于费米面有向上的能量位移. 我们也考虑了一种特殊情况, 即只保留第三紧邻的跃迁 t_{3j} , 最近邻和次紧邻的跃迁系数设为零 $t_1 = t_2 = 0$, 此时紧束缚近似能带如图 6(c) 所示. 此时, 费米面上下的能带对称, K 和 $K'/2$ 也复现出狄拉克锥结构, 而且狄拉克点正好位于费米能级处. 比较这两套考虑不同跃迁模式的紧束缚近似能带结构可以发现, 最近邻 t_{1j} 和次近邻 t_{2j} 的轨道跃迁导致 $K'/2$ 处产生了空穴口袋, 而在 K 处产生电子口袋. 紧束缚近似模型证明了铁磁性的二维 CrPSe₃ 奇特的多狄拉克锥结构源于晶格中两种不同尺寸的 Cr-Cr 六角蜂窝结构内部的 d 轨道电子跃迁作用, 并受到晶格对称性的保护.

4 结 论

采用基于密度泛函理论的第一性原理方法研究了过渡金属磷硫化物——二维 CrPSe₃ 的磁学特性和电子结构. 二维 CrPSe₃ 具有一套过渡金属组成的蜂窝状的六角结构, 声子谱征表明该结构具备良好的动力学稳定性. 第一性原理计算表明单层 CrPSe₃ 的基态为铁磁相, 交换作用能为 $\Delta E = 0.286$ eV; 在 Ising 模型基础上, 考虑周期性边界条

件的蒙特卡罗方法计算出二维 CrPSe₃ 居里相变温度为 $T_C = 224$ K. 加压应变对磁性相变的影响和电子结构研究发现, 二维 CrPSe₃ 的磁性来源于反铁磁 d-d 直接交换作用和 Se 元素作为媒介的 p-d 超交换作用间的竞争. 二维 CrPSe₃ 的电子结构表现自旋无能隙半导体特征, 自旋向上的能带无带隙, 而自旋向下的能带具有位于 Γ 点 1.99 eV 大小的直接带隙. 自旋向上的能带展现出奇异特性: 除了在第一布里渊区的高对称 K 点处出现的一类狄拉克锥之外, 在高对称路径 Γ - K 的中点附近也出现另一类狄拉克锥结构, 其费米速度分别为 $v_F(K) = 15.8 \times 10^5$ m·s⁻¹ 和 $v_F(K'/2) = 10.1 \times 10^5$ m·s⁻¹. 电子结构计算表明该狄拉克电子均来源于 Cr 和 Se 原子的 p-d 杂化作用. 在电子结构分析的基础上, 采用紧束缚模型对费米面附近的能带进行模拟, 证明狄拉克锥与二维 CrPSe₃ 中过渡金属的六角蜂窝状排列有关. 该研究结果为研究二维材料的磁性机理和高温高速自旋器件的研制提供了一个良好的材料选项.

感谢北京大学顾雨豪博士的讨论.

附录 A 二维 CrPSe₃ 的电子结构与紧束缚近似模型哈密顿量解析

图 A1 给出了二维 CrPSe₃ 的 HSE 杂化泛函能带结构, 以及几个典型 U 值和双轴压力下的能带结构. 紧束缚近似模型 4×4 哈密顿量的矩阵元具体表达式如下:

$$\begin{aligned} h_{11} &= 2t_{21} \cos^2 \frac{k_x}{2} + (t_{21} + 3t_{23}) \cos \frac{k_x}{2} \cos \frac{\sqrt{3}k_y}{2} \\ &\quad - 2t_{21} \sin^2 \frac{k_x}{2}, \\ h_{12} &= \sin \frac{k_x}{2} \left[4it_{22} \cos \frac{k_x}{2} - 4it_{23} \cos \frac{\sqrt{3}k_y}{2} \right. \\ &\quad \left. + \sqrt{3}(-t_{21} + t_{23}) \sin \frac{\sqrt{3}k_y}{2} \right], \\ h_{13} &= \frac{1}{2} \left(\cos \frac{k_x}{2} + i \sin \frac{k_x}{2} \frac{k_y}{\sqrt{3}} \right) (t_{11} + 3t_{12}) \cos \frac{k_x}{2} \\ &\quad + \frac{1}{2} \left(\cos \frac{k_x}{2} + i \sin \frac{k_x}{2} \frac{k_y}{\sqrt{3}} \right) \left[2i(t_{11} - t_{31}) \right. \\ &\quad \left. + (t_{31} + 3t_{32}) \cos k_x \right] \sin \frac{\sqrt{3}k_y}{2} \\ &\quad + \frac{1}{2} \left(\cos \frac{k_x}{2} - i \sin \frac{k_x}{2} \frac{k_y}{\sqrt{3}} \right) [2(t_{11} + t_{31}) \\ &\quad + (t_{31} + 3t_{32}) \cos k_x] \cos \frac{\sqrt{3}k_y}{2}, \end{aligned}$$

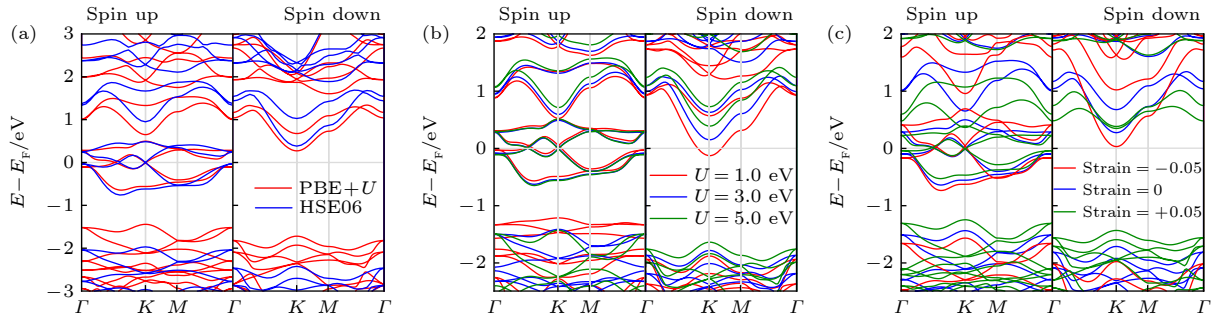


图 A1 (a) HSE06 杂化泛函与 PBE + U 计算结果比较; (b) 几个典型的 U 值的计算结果; (c) 几个典型的压力值下二维 CrPSe₃ 自旋向上和自旋向下的能带图; 费米能级设置为 0 eV

Fig. A1. Spin up and spin down band structures along high symmetry k -points: (a) Calculated by HSE06 functional results compared with that of PBE + U method; (b) calculated by some typical U value; (c) under typical strain effects of 2D CrPSe₃, Fermi level is set to 0 eV.

$$\begin{aligned}
 h_{14} &= \frac{\sqrt{3}}{2} \left[i(t_{11} - t_{12}) \cos \frac{k_y}{2\sqrt{3}} \sin \frac{k_x}{2} \right. \\
 &\quad - i(t_{31} - t_{32}) \cos^2 \frac{k_y}{2\sqrt{3}} \sin k_x \\
 &\quad + (t_{11} - t_{12}) \sin \frac{k_x}{2} \sin \frac{k_y}{2\sqrt{3}} \\
 &\quad \left. - \frac{1}{2} i(t_{31} - t_{32}) \left(\cos \frac{k_y}{\sqrt{3}} \sin k_x \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. + 2i \sin \frac{k_y}{\sqrt{3}} \sin k_x - \sin k_x \right) \right], \\
 h_{22} &= 2t_{23} \cos^2 \frac{k_x}{2} + (t_{23} + 3t_{21}) \cos \frac{k_x}{2} \cos \frac{\sqrt{3}k_y}{2} \\
 &\quad - 2t_{23} \sin^2 \frac{k_x}{2}, \\
 h_{24} &= \frac{1}{2} \left(\cos \frac{k_y}{2\sqrt{3}} - i \sin \frac{k_y}{2\sqrt{3}} \right) \left\{ (3t_{11} + t_{12}) \cos \frac{k_x}{2} \right. \\
 &\quad \left. + [2(t_{12} + t_{32}) + (3t_{31} + t_{32}) \cos k_x] \cos \frac{\sqrt{3}k_y}{2} \right\} \\
 &\quad + \frac{1}{2} \left(\cos \frac{k_y}{2\sqrt{3}} - i \sin \frac{k_y}{2\sqrt{3}} \right) [2i(t_{12} - t_{32}) \\
 &\quad + i(3t_{31} + t_{32}) \cos k_x \sin \frac{\sqrt{3}k_y}{2}],
 \end{aligned}$$

这里, $h_{33} = h_{11}$, $h_{44} = h_{22}$, $h_{23} = h_{14}$, $h_{34} = h_{12}^*$. 跃迁系数分别为: $t_{11} = -0.062107$, $t_{12} = -0.033029$, $t_{21} = 0.023373$, $t_{22} = -0.006726$, $t_{23} = 0.011809$, $t_{31} = -0.021507$ 和 $t_{32} = 0.226084$.

参考文献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [2] Wang X Y, Zhang H, Ruan Z L, Hao Z L, Yang X T, Cai J M, Lu J C 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 118101 (in Chinese) [王兴悦, 张辉, 阮子林, 郝振亮, 杨孝天, 蔡金明, 卢建臣 2020 物理学报 **69** 118101]
- [3] Li L, Yu Y, Ye G J, Ge Q, Ou X, Wu H, Feng D, Chen X H, Zhang Y 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 372
- [4] Watanabe K, Taniguchi T, Kanda H 2004 *Nat. Mater.* **3** 404
- [5] Han G H, Duong D L, Keum D H, Yun Se J, Lee Y H 2018 *Chem. Rev.* **118** 6297
- [6] Burch K S, Mandrus D, Park J 2018 *Nature* **563** 47
- [7] S Babar, Nadeem M, Dai Z, Fuhrer M S, Xue Q, Wang X, Bao Q 2018 *Appl. Phys. Rev.* **5** 041105
- [8] 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 2017 *Nature* **546** 270
- [9] Deng Y J, Yu Y J, Zhang Y B 2019 *Physics* **2** 88 (in Chinese) [邓雨君, 於逸骏, 张远波 2019 物理 **2** 88]
- [10] Gong C, Li L, Li Z, Ji H, Stern A, Xia Y, et al. 2017 *Nature* **546** 265
- [11] Wang F, Shifa T A, Yu P, He P, Liu Y, et al. 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1802151
- [12] Yu Q, Guo K, Zhang Y C, Chen J, Wang T, Wang J, Shi X Y, Wu J, Zhang K, Zhou P 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 184208 (in Chinese) [俞强, 郭琨, 张颖聪, 陈捷, 王涛, 汪进, 史鑫尧, 吴坚, 张凯, 周朴 2020 物理学报 **69** 184208]
- [13] Gong J X, Yan X, Yang J, Ge M, Pi L, Zhu W K, Zhang C J 2018 *Chin. J. Low Temp. Phys.* **40** 22 (in Chinese) [龚吉祥, 严秀, 杨军, 葛敏, 皮雳, 朱文卡, 张昌锦 2018 低温物理学报 **40** 22]
- [14] Sivadas N, Daniels M W, Swendsen R H, Okamoto S, Xiao D 2015 *Phys. Rev. B* **91** 235425
- [15] Chittari B L, Park Y, Lee, Han D, M, MacLennan J H, Hwang E, Jung J 2016 *Phys. Rev. B* **94** 114402
- [16] Kim S Y, Kim T Y, Sandilands L, Sun S, Lee M Z, et al. 2018 *Phys. Rev. Lett.* **120** 136402
- [17] Li X, Cao T, Niu Q, Shi J, Feng J 2018 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **110** 3738
- [18] Pei Q, Wang X, Zhou M, Yu Y, S. J. Mater. Chem. **6** 8092
- [19] Gu Y, Zhang Q, Li Z, Zhang T, Hu J 2018 *Phys. Rev. B* **100** 164405
- [20] Sugita Y, Nakake T, Motome Y 2018 *Phys. Rev. B* **197** 035125
- [21] Guimarães R, Sofer S, Sedláček M, Huber Š, Martin P 2017 *Comput. Mat. Sci.* **7** 815
- [22] Kresse G, Hafner J 1994 *Phys. Condens. Matter* **6** 8245
- [23] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [24] Payne M J, Burke S, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 1025
- [25] Dudarev S I, Botton G A, Savrasov S Y, Humphreys C J, Sutton A P 1998 *Phys. Rev. B* **57** 1505

- [26] Grimme S 2006 *J. Comput. Chem.* **27** 1787
- [27] Blöchl P E, Jepsen O, Andersen O 1994 *Phys. Rev. B* **49** 16223
- [28] Chaput L, Togo A, Tanaka I, Hug G 2011 *Phys. Rev. B* **84** 094302
- [29] Togo A, Tanaka I 2015 *Scr. Mater.* **108** 1
- [30] Metropolis N, Rosenbluth A W, Rosenbluth M N, Teller A H, Teller E 1953 *J. Chem. Phys.* **21** 1087
- [31] Pizzi G, Vitale V, Arita R, et al. 2019 *J. Phys. Condens. Matter* **32** 165902
- [32] Wang V, Xu N, Liu J C, Tang G, Geng W T 2019 arXiv: 1908.08269
- [33] Goodenough J B 1955 *Phys. Rev. B* **100** 564
- [34] Kanamori J 1960 *J. Appl. Phys.* **31** S14
- [35] Anderson P W 1959 *Phys. Rev. B* **115** 2
- [36] Heyd J, Scuseria G E, Ernzerhof M 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 8207

Half-metallic magnetism and electronic structures of CrPSe₃ monolayers with multiple Dirac cones*

Yang Jun-Tao[†] Xiong Yong-Chen Huang Hai-Ming Luo Shi-Jun

(School of Science, Hubei University of Automotive Technology, Shiyan 442002, China)

(Received 22 June 2020; revised manuscript received 27 July 2020)

Abstract

According to the first-principles calculation within PBE+*U* method and tight-binding model, the magnetic properties and electronic structures of two-dimensional (2D) CrPSe₃ monolayer were investigated. Constructed by a Cr-honeycomb hexagonal lattice, 2D CrPSe₃ was predicted to be in a half-metallic ferromagnetic state with dynamic stability, confirmed by the phonon spectrum with no imaginary dispersion. The Curie temperature was estimated as 224 K by Monte Carlo simulation within the Metropolis algorithm under the periodic boundary condition. The thermal stability of CrPSe₃ monolayer was estimated at 300 K by a first-principles molecular dynamics simulation. It is found that the magnetic ground state of CrPSe₃ monolayer is determined by a competition between the antiferromagnetic d-d direct exchange interactions and the Se-p orbitals mediated ferromagnetic p-d superexchange interactions. Most interestingly, in the half-metallic state the band structure exhibits multiple Dirac cones in the first Brillouin zone: two cones at *K* point showing a very high Fermi velocity $v_F(K) = 15.8 \times 10^5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ about twice larger than the v_F of graphene in the vicinity of Fermi level, and six cones at $K'/2$ points with $v_F(K'/2) = 10.1 \times 10^5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ close to the graphene's value. These spin-polarized Dirac cones are mostly composed of Cr d_{xz} and d_{yz} orbitals. The novel electronic structure of CrPSe₃ monolayer is also confirmed by the HSE06 functional. A tight-binding model was built based on the Cr-honeycomb structure with two Cr-d orbitals as the basic with the first, second and third nearest neighboring interactions, further demonstrating that the multiple Dirac cones are protected by the Cr-honeycomb lattice symmetry. Our findings indicate that 2D CrPSe₃ monolayer is a candidate with potential applications in the low-dimensional, high speed and temperature spintronics.

Keywords: two-dimensional ferromagnetism, Dirac cone, first-principles calculation, tight-binding method

PACS: 75.70.Ak, 71.22.+i, 71.15.Mb, 31.15.aq

DOI: 10.7498/aps.69.20200960

* Project supported by the Natural Science Foundation of Hubei Province, China (Grant Nos. 2018CFB724, 2019CFB788), the Research Program of Education Bureau of HuBei Province, China (Grant No. D20191803), the Foundation of Discipline Innovation Team of HUAT, China, and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11674113).

[†] Corresponding author. E-mail: jtyang@huat.edu.cn