

# 应变诱导单层 NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 材料磁转变的第一性原理研究\*

姜楠<sup>1)</sup> 李奥林<sup>2)3)</sup> 蘧水仙<sup>1)</sup> 勾思<sup>1)</sup> 欧阳方平<sup>1)2)3)†</sup>

1) (中南大学物理与电子学院, 长沙 410012)

2) (新疆大学物理科学与技术学院, 乌鲁木齐 830046)

3) (中南大学粉末冶金研究院, 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

(2022 年 5 月 12 日收到; 2022 年 6 月 17 日收到修改稿)

二维材料磁性的有效调控属于国内外的前沿研究领域. 本文运用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 研究了双轴拉伸应变对单层 NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 磁性的影响. 声子谱和分子动力学的计算结果表明, 单层 NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 结构具有良好的动力学与热力学稳定性. 研究发现单层 NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 为无磁金属, 1.5% 的双轴拉伸应变可使其转变为铁磁金属. 对单层 NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 材料电子结构的分析表明, 拉伸应变诱导的铁磁性具有巡游电子起源: 当不考虑自旋极化时, 单层 NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 在费米能级处存在一条半满的能带, 其主要由 Nb 原子的 dz<sup>2</sup> 轨道贡献, 拉伸应变可使其更局域化, 进而引起斯通纳不稳定性, 导致铁磁性的产生. 此外, 对磁各向异性性能的计算表明, 应变可使单层 NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 的易磁化轴方向发生垂直-面内-垂直方向的翻转. 基于海森伯模型的蒙特卡罗模拟结果表明, 拉伸应变可显著提高单层 NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 的居里温度. 单层 NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 的居里温度在 2% 应变时为 18 K, 在 6% 应变时提高到 87.5 K, 比 2% 应变时提高了 386%. 本研究为应变调控二维层状材料的磁性提供了理论参考, 在力学传感器设计和低温磁制冷领域有着潜在的应用前景.

**关键词:** 二维材料, 第一性原理, 磁性, 应变

**PACS:** 63.20.dk, 73.22.-f, 75.75.-c, 75.70.Tj

**DOI:** 10.7498/aps.71.20220939

## 1 引言

以硅为主导的传统晶体材料已经无法满足电子器件的发展需求. 二维磁性材料因独特的电子特性, 在高速、高集成密度、低功耗逻辑运算与信息存储等方面具有强大的优势, 是纳米级自旋电子的理论研究与实际应用的新平台<sup>[1-4]</sup>. 二维材料主要通过磁性掺杂<sup>[5]</sup>、近邻效应<sup>[6]</sup>或缺陷调控<sup>[7,8]</sup>等方法来引入磁性, 由这些传统手段产生的磁性微弱且难以控制. 近年来, 具有本征磁性的二维材料如

CrI<sub>3</sub><sup>[9]</sup>, Cr<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>Te<sub>6</sub><sup>[10]</sup> 等陆续在实验中成功合成, 引起了研究者广泛研究兴趣.

探索新的二维材料可以创造新的性能和进一步的潜在应用. MA<sub>2</sub>Z<sub>4</sub> (M 表示过渡金属元素, A 表示 Si 或 Ge, Z 表示 VA 族元素) 是一种新的人造二维材料, 没有任何已知的三维层状近亲, 通过过渡金属和层终端基团的适当组合可以实现任何期望的电子、磁性或催化性能, MA<sub>2</sub>Z<sub>4</sub> 中元素的多样性使得它们的间隙和磁性能具有宽的可调性, 这对于电子学、光电子学和自旋电子学的应用是必不可少的<sup>[11-16]</sup>. 随着 Hong 等<sup>[12]</sup> 首次利用化学气

\* 国家自然科学基金 (批准号: 52073308, 12164046)、湖南省杰出青年学者基金 (批准号: 2015JJ1020) 和中南大学升华学者研究基金 (批准号: 502033019) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: oyfp@csu.edu.cn

相淀积 (chemical vapor deposition, CVD) 成功生长  $\text{MoSi}_2\text{N}_4$  和  $\text{WSi}_2\text{N}_4$ , 掀起了对一系列具有独特七原子层  $Z-A-Z-M-Z-A-Z$  结构的二维  $\text{MA}_2\text{Z}_4$  家族的研究热潮. Chen 等<sup>[16]</sup> 通过第一性原理计算预测  $\text{NbSi}_2\text{N}_4$  为铁磁性 (ferromagnetic, FM) 金属, 但该结论仅基于 FM 和反铁磁 (antiferromagnetic, AFM) 两种磁序间的能量差, 对单层  $\text{NbSi}_2\text{N}_4$  的磁基态有待进一步验证.  $\text{NbSi}_2\text{N}_4$  作为最近备受关注的  $\text{MA}_2\text{Z}_4$  体系成员之一, 确定其正确的磁基态对后续的理论 and 实验研究均具有重要的参考意义.

应变可以有效调控二维材料的电子结构和磁性<sup>[17–25]</sup>. 例如, 单层  $\text{CrI}_3$  在 6% 压缩应变下发生从 FM 构型向 AFM 构型的转变, 在拉伸应变下磁取向由平面外翻转到平面内<sup>[19,20]</sup>; 当含单空位缺陷  $V_{\text{Se}}$  和多空位缺陷  $V_{\text{GaInSeTe}}$  的  $\text{GaInSeTe}$  单层膜分别在拉伸应变超过 8% 和 4% 时, 其从无磁性 (nonmagnetic, NM) 材料变为固有磁矩大于  $1.25\mu_{\text{B}}$  和  $0.27\mu_{\text{B}}$  的磁性材料<sup>[21]</sup>;  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/\text{CrI}_3$  异质结的磁各向异性 (magnetocrystalline anisotropy energy, MAE) 在 -5%—5% 的应变范围内有约 10 倍的幅度提升<sup>[22]</sup>. 此外,  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/\text{CrI}_3$  异质结在应变为 5% 时, 居里温度 (Curie temperature,  $T_{\text{C}}$ ) 达到 91 K, 比无应变时高 13.8%<sup>[22]</sup>; 实验测得单层  $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$  的  $T_{\text{C}}$  为 22 K, 在 10% 应变下,  $T_{\text{C}}$  提高了 191%<sup>[10,24]</sup>; 当施加应变达到 10% 时, 二维过渡金属二硫化合物  $\text{MnSe}_2$  的  $T_{\text{C}}$  从 300 K 提高到 530 K<sup>[25]</sup>, 这些结果表明应变也是提高材料  $T_{\text{C}}$  的一种可行方法.

在当前对二维材料的研究中, 关于应变诱导 FM-AFM 转变的报道很多, 但呈现出 NM-FM 转变性质的材料则较少, 单层  $\text{NbSi}_2\text{N}_4$  为研究磁性转变现象提供了一个新的平台, 具有一定的科学意义. 虽然单层  $\text{NbSi}_2\text{N}_4$  金属性使其在自旋电子学中的应用受到了一定的限制, 但其固有磁矩和  $T_{\text{C}}$  可受应变调控, 理解应变对单层  $\text{NbSi}_2\text{N}_4$  电子结构与磁性以及  $T_{\text{C}}$  的影响为其在力学传感器设计和低温磁制冷等领域的应用具有重要意义. 本文采用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 研究面内双轴拉伸应变对单层  $\text{NbSi}_2\text{N}_4$  磁性的影响, 通过计算确定 NM-FM 转变的临界应变, 并对磁性转变的可行性和内在物理机制进行探究, 进一步通过蒙特卡罗 (Monte Carlo, MC) 模拟预测了拉伸应变下单层  $\text{NbSi}_2\text{N}_4$  的  $T_{\text{C}}$ .

## 2 计算模型与方法

本文基于密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 的第一性原理计算均通过 VASP (Vienna *ab-initio* simulation package)<sup>[26,27]</sup> 软件实现. 交换关联势采用广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 下的 PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) 泛函<sup>[28]</sup>, 平面波基组采用投影缀加平面波 (projected augmented wave, PAW) 方法<sup>[29]</sup>, 平面波截断能设置为 600 eV. 结构优化采用共轭梯度算法, 对晶格常数和原子位置均进行优化, 优化总能收敛标准设置为  $1 \times 10^{-7}$  eV/cell, 力收敛标准设置为  $-0.01$  eV/Å ( $1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$ ). 金属材料的总能计算需要稠密的  $k$  点网络, 经测试发现只有当原胞的  $k$  点网络不低于  $12 \times 12 \times 1$  时, 对单层  $\text{NbSi}_2\text{N}_4$  总能的计算结果才能给出正确的磁基态, 因此, 在计算中第一布里渊区采样使用以  $\Gamma$  为中心的 Monkhorst-Pack 方法<sup>[30]</sup> 生成  $20 \times 20 \times 1$  的网格. 测试发现自旋轨道耦合 (spin-orbit coupling, SOC) 作用对单层  $\text{NbSi}_2\text{N}_4$  电子结构的影响很小, 因此本文的计算均不考虑 SOC 的作用. 声子谱通过密度泛函微扰理论 (density functional perturbation theory, DFPT), 利用开源软件包 PHONOPY 实现<sup>[31]</sup>, 使用  $3 \times 3 \times 1$  的超胞; 在第一性原理分子动力学 (*ab initio* molecular dynamics, AIMD) 方法模拟中, 使用正则系综 (canonical ensemble, NVT) 条件, 模拟温度为 300 K, 电子步的能量收敛标准为  $1 \times 10^{-4}$  eV/cell, 原子运动的时间步长为 10 ps. 对单层  $\text{NbSi}_2\text{N}_4$  居里温度的计算, 采用基于海森伯模型和 Metropolis 算法的蒙特卡罗方法, 通过开源软件 *Mc\_solver* 实现<sup>[32,33]</sup>.

## 3 计算结果与讨论

### 3.1 单层 $\text{NbSi}_2\text{N}_4$ 的电子结构及稳定性

结构稳定是二维材料可实验制备的前提条件之一, 本文首先通过声子谱和 AIMD 计算验证了单层  $\text{NbSi}_2\text{N}_4$  的动力学和热力学稳定性. 由图 1(c) 可知, 单层  $\text{NbSi}_2\text{N}_4$  的声子谱仅 ZA 支在  $\Gamma$  点存在可忽略的虚频, 这主要由计算精度的限制引起, 证明了其动力学稳定性. 图 1(d) 给出了单层  $\text{NbSi}_2\text{N}_4$  总能量随时间的波动, 能量涨落均在 20 meV/atom

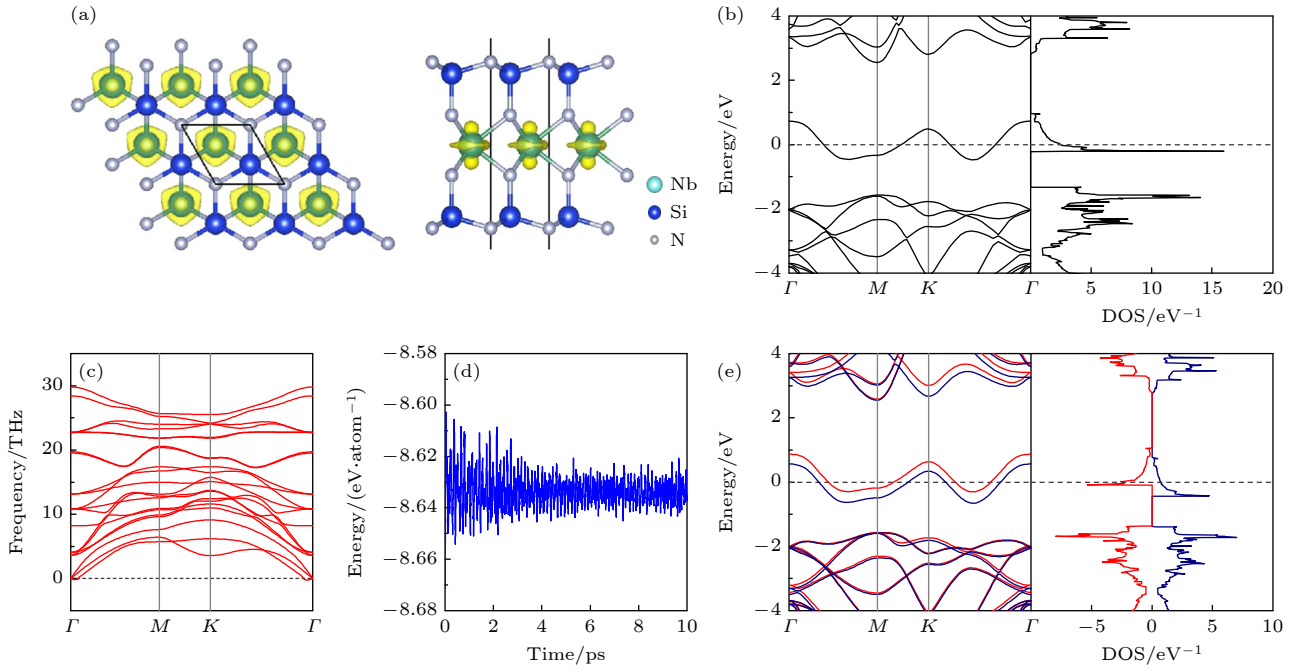


图 1 (a) 单层 NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 的俯视图 (左) 和侧视图 (右), 自旋密度分布用黄色表示; (b) 不考虑自旋极化时单层 NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 的能带结构和态密度图; (c) 单层 NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 的声子谱图; (d) 温度 300 K, 时长 10 ps 的分子动力学模拟下, 系统总能量的变化; (e) 考虑自旋极化时单层 NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 的能带结构和态密度图

Fig. 1. (a) Top view (left) and side view (right) of monolayer NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, and the spin density distribution is represented in yellow; (b) energy band structure and density of states of monolayer NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> without considering spin polarization; (c) phonon spectra of monolayer NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub>; (d) the change of total energy of the system under the molecular dynamics simulation of temperature 300 K and duration 10 ps; (e) energy band structure and density of states of monolayer NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> considering spin polarization.

左右, 表明其具有良好的热力学稳定性, 能够在室温下稳定存在。

如图 1(a) 所示, 单层 NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 由 N-Si-N-Nb-N-Si-N 7 个原子层组成, 该结构关于 Nb 原子呈镜面对称. 对于 NM 和 FM 两种磁结构, 优化后单层 NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 的晶格常数  $a_0$  均为 2.97 Å, 与文献结果相近<sup>[16]</sup>. 图 1(b), (e) 分别给出单层 NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 在 NM 态和 FM 态下的电子结构. 当不考虑自旋极化时, 一条半满的能带穿过费米能级, 使单层 NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 表现出 NM 金属性; 考虑自旋极化后, 这条半满能带的自旋简并解除, 每个原胞具有  $0.40\mu_B$  的净磁矩, 从自旋密度分布图 1(a) 可知, 其主要由 Nb 原子贡献. 为确定单层 NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 正确的磁基态, 分别考虑 NM, FM 与 AFM 三种自旋结构. 单层 NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 单位原胞内 FM 态与 NM 态间的能量差记为  $\Delta E_{\text{FM-NM}}$ , Zigzag 型 AFM 结构平均到每个原胞的总能与 NM 态间的能量差记为  $\Delta E_{\text{AFM-NM}}$ . 根据总能计算结果显示,  $\Delta E_{\text{FM-NM}} = 2.012 \text{ meV/cell}$ ,  $\Delta E_{\text{AFM-NM}} = 1.8745 \text{ meV/cell}$ , 这表明单层 NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 的基态为 NM 态, 而非文献报道的 FM 态<sup>[16]</sup>, 这限制了其在自旋电子学中的应用。

由于  $\Delta E_{\text{FM-NM}}$  非常小, 磁基态或受到温度的影响. 在有限温度下, 电子能级占据满足费米-狄拉克函数:

$$f\left(\frac{\varepsilon_e - E_F}{\sigma}\right) = 1 / \left[ \exp\left(\frac{\varepsilon_e - E_F}{\sigma}\right) + 1 \right], \quad (1)$$

其中,  $\sigma = k_B T$  表示能级展宽,  $k_B$  为玻尔兹曼常数,  $T$  为电子温度. 在 DFT 计算中, 通过改变展宽  $\sigma$  可定性评估温度对材料体系电子性质的影响. 已有文献表明, 利用该方法估算的电荷密度波相的转变温度与实验观测值定性一致<sup>[34]</sup>, 证明了该方案的有效性. 图 2(a) 模拟了无应变时单层 NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 中  $\Delta E_{\text{FM-NM}}$  与电子温度  $T$  间的函数关系, 结果显示温度不超过 500 K 时,  $\Delta E_{\text{FM-NM}}$  恒为正值, 表明在室温或低温下单层 NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 的基态始终为 NM 态.

为使单层 NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 转变为 FM 态, 最简单的方法是施加外磁场. 外磁场可在 FM 态和 NM 态间引入额外的能量差:

$$\Delta E_B = \mathbf{M} \cdot \mathbf{B}, \quad (2)$$

其中,  $\mathbf{B}$  为磁感应强度,  $\mathbf{M}$  为每个 Nb 原子的固有磁矩. 为使  $E_{\text{FM}} < E_{\text{NM}}$ , 应有  $\Delta E_B > \Delta E_{\text{FM-NM}}$ . 当

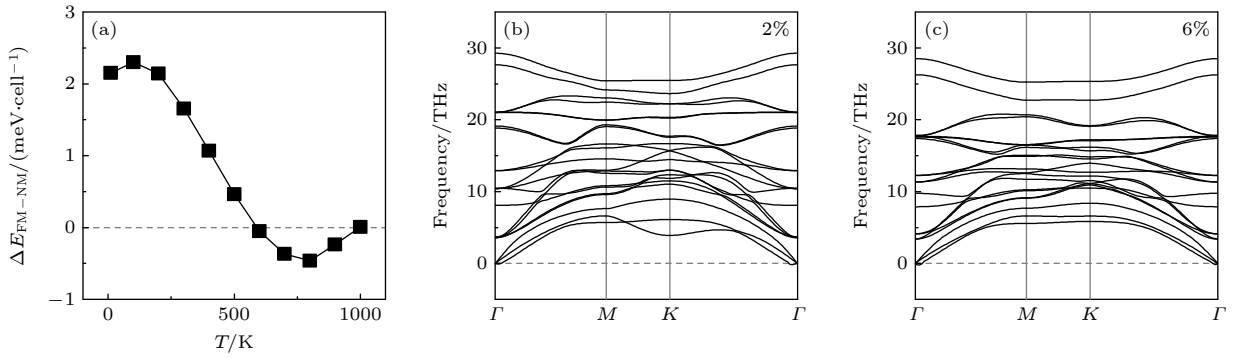


图 2 (a) 单层 NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 铁磁态与无磁态间的能量差随电子温度的变化关系; (b) 单层 NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 在 2% 应变下的声子谱; (c) 单层 NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 6% 应变下的声子谱

Fig. 2. (a) Variation of energy difference between ferromagnetic and nonmagnetic states of monolayer NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> with electron temperature; (b) the phonon spectrum of monolayer NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> at 2% strain; (c) the phonon spectrum of monolayer NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> at 6% strain.

温度为 600 K 时,  $\Delta E_{\text{FM-NM}} < 0$ , 此时单层 NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 由 NM 转变为 FM 基态, 取其所对应的能量差值  $-0.054$  meV/cell 来预测将单层 NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 磁性转变所需的最小临界磁场强度  $B$ , 可得  $B = 2.3$  T, 这接近于大型粒子加速器中所需磁场. 因此, 通过外磁场控制单层 NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 由 NM 转变为 FM, 虽理论上具有可行性, 但并不适用于低功耗、高集成度的自旋电子器件应用. 在本工作的后续部分, 将演示通过应变可灵活调控单层 NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 的 NM-FM 相变.

### 3.2 应变对单层 NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 磁性的影响

面内双轴拉伸应变的定义为  $\varepsilon = (a - a_0)/a_0$ , 其中  $a$  为施加应变后单层 NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 的晶格常数. 对结构施加 0%—6% 的拉伸应变, 在拉伸范围内, 单层 NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 的结构未发生明显形变. 图 2(b), (c) 给出单层 NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 应变为 2% 和 6% 时的声子谱图, 结果表明, 在拉伸应变的作用下, 单层 NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 的声子谱也仅 ZA 支在  $\Gamma$  点存在可忽略的虚频, 因此施加应变不会影响体系的动力学稳定性.

如图 3(a) 所示, 无外加应变时,  $\Delta E_{\text{FM-NM}}$  和  $\Delta E_{\text{AFM-NM}}$  都大于 0, NM 态时体系的能量最低, 说明单层 NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 基态是 NM 态; 当应变增加到 1.5% 时,  $\Delta E_{\text{FM-NM}} < 0$ , 此时单层 NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 基态由 NM 转变为 FM; 在 1.5%—6% 的拉伸应变范围内,  $\Delta E_{\text{FM-NM}}$  始终小于  $\Delta E_{\text{AFM-NM}}$ , 表明单层 NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 在一定程度的应变下具有 FM 基态. 如图 3(b) 所示, 1.5% 应变下, Nb 原子的磁矩从 0 变为  $0.4473\mu_{\text{B}}$ , 并随着应变的增大而增大, 在 6% 应变时增至  $0.7548\mu_{\text{B}}$ . 由应变诱导 Nb 原子产生固有磁矩, 其大小不受热扰动影响, 因此在室温下单层 NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub>

顺磁态的磁化率也受应变调控, 使其在传感器方面具有一定的应用潜力.

为确定磁矩的空间取向, 定义  $\text{MAE} = E_{100} - E_{001}$ , 其中  $E_{100}$  和  $E_{001}$  分别为自旋空间取向沿面内及面外方向时 FM 的总能. MAE 为正表示材料具有垂直磁各向异性 (perpendicular magnetic anisotropy, PMA), 反之则具有面内磁各向异性 (in-plane magnetic anisotropy, IMA). 单层 NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 在无应变时具有 NM 基态, 因此这里只考虑应变大于 1.5% 的情况. 如图 3(c) 所示, 单层 NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 的 MAE 在应变下呈“M”型非单调变化: 当应变  $1.5\% \leq \varepsilon \leq 2.7\%$  时, 单层 NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 具有 PMA, 其中, 当  $\varepsilon = 1.5\%$  时 MAE 为  $0.081$  meV, 而当  $\varepsilon = 2.5\%$  时 MAE 增至  $0.439$  meV, 较 1.5% 应变时增大了 5 倍左右. 当应变  $\varepsilon$  继续增大到 3% 时, 单层 NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 由 PMA 转变为 IMA; 而当应变  $\varepsilon \geq 4\%$  时, 单层 NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 又从 IMA 变为 PMA, 这表明应变可作为调控单层 NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 磁各向异性的有效手段.

为理解应变下单层 NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 磁各向异性变化的原因, 考虑其 SOC 的哈密顿量 [35]:

$$H = \xi L \cdot S, \quad (3)$$

其中,  $\xi$  为 Nb 原子的自旋轨道耦合常数,  $L$  和  $S$  分别表示原子的轨道磁矩和自旋磁矩. 由于晶体场的作用使 Nb 原子 4d 轨道电子的轨道角动量冻结, 为此必须考虑 (3) 式的微扰项, 其对单层 NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 磁各向异性能的贡献为

$$\text{MAE} = \delta E^{(100)} - \delta E^{(001)} = -\frac{\xi}{4} (S_x \langle L \rangle_x - S_z \langle L \rangle_z), \quad (4)$$

为便于后续分析, 定义  $\Delta L$  和  $\Delta S$  分别为 Nb 原子

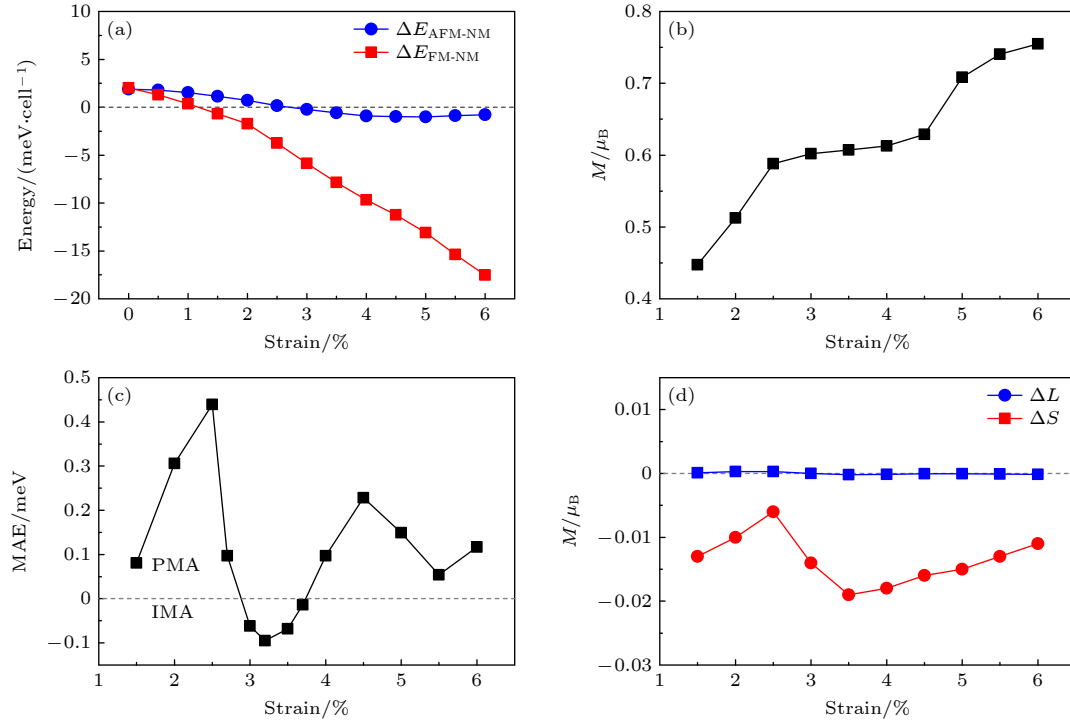


图 3 (a) 单层 NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 反铁磁态和铁磁态与无磁态间能量差随应变变化; (b) 单层 NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 磁矩随应变变化; (c) MAE 随应变变化; (d) 不同应变下, Nb 原子轨道磁矩与自旋磁矩对 MAE 的贡献

Fig. 3. (a) Energy difference between antiferromagnetic state, ferromagnetic state and non-magnetic state of monolayer NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> with strain; (b) magnetic moment of monolayer NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> with strain; (c) MAE with strain; (d) contribution of orbital magnetic moment and spin magnetic moment of Nb atom to MAE under different strains.

的磁矩沿 [100] 和 [001] 方向时轨道磁矩和自旋磁矩的变化量, 即:

$$\Delta L = M_L^{(100)} - M_L^{(001)}, \quad (5)$$

$$\Delta S = M_S^{(100)} - M_S^{(001)}. \quad (6)$$

图 3(d) 给出了  $\Delta L$  和  $\Delta S$  随应变的变化规律, 其中  $\Delta S$  的相对变化量小于 0.01%, 可将 (4) 式进一步改写为

$$\text{MAE} = -\frac{\xi}{4} S \cdot \Delta L, \quad (7)$$

随应变增大,  $\Delta L$  呈现“W”形变化, 与图 3(c) 中 MAE 的变化在总体上呈相反趋势, 这表明单层 NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 磁各向异性性能的改变主要由  $\Delta L$  的变化引起.

### 3.3 单层 NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 铁磁性的起源

为了理解单层 NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 在拉伸应变下 FM 产生的物理机制, 首先分析单层 NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 的态密度, 如图 4(a)–(e) 所示. 不考虑自旋极化时, 单层 NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 的费米能级处态密度的峰主要由 Nb 原子的 d<sub>22</sub> 轨道贡献. 在 0–6% 应变范围内, 费米能级处的态密

度随着拉伸应变增大呈增大的趋势, 说明拉伸应变使费米能级处的能带更加局域化, 局域化导致其态密度峰值升高. 根据斯托纳不稳定性, 当费米能级处的态密度达到一定程度时, 材料便转换成 FM 态, 即当过渡金属在费米能级处的态密度达到一定程度时, 巡游电子在同一格点上的库伦作用会导致 FM. 当考虑自旋极化时, Nb-d<sub>22</sub> 轨道的自旋简并解除, 使费米面附近的态密度减小, 并随着应变的增大而不断减小, 自旋极化导致费米能级处态密度减小, 这有利于降低系统能量, 从而增强体系的稳定性. 这表明单层 NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 在拉伸应变下 FM 的产生可通过斯托纳不稳定性来解释.

为进一步验证单层 NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 的 FM 是否具有巡游电子起源, 考虑不同应变下磁矩  $M$  与总能  $\Delta E$  间的关系, 如图 4(f) 所示, 并通过如下公式进行拟合<sup>[36]</sup>:

$$\Delta E = E_0 + a_2 M^2 + a_4 M^4, \quad (8)$$

其中,  $\Delta E$  为单层 NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 单位原胞内 FM 态与 NM 态间的能量差, 系数  $a_2$  与斯托纳系数  $I_S$  存在对应关系:

$$a_2 = 1/N(E_F) - I_S, \quad (9)$$

其中,  $N(E_F)$  为非自旋极化系统费米能级处的态密

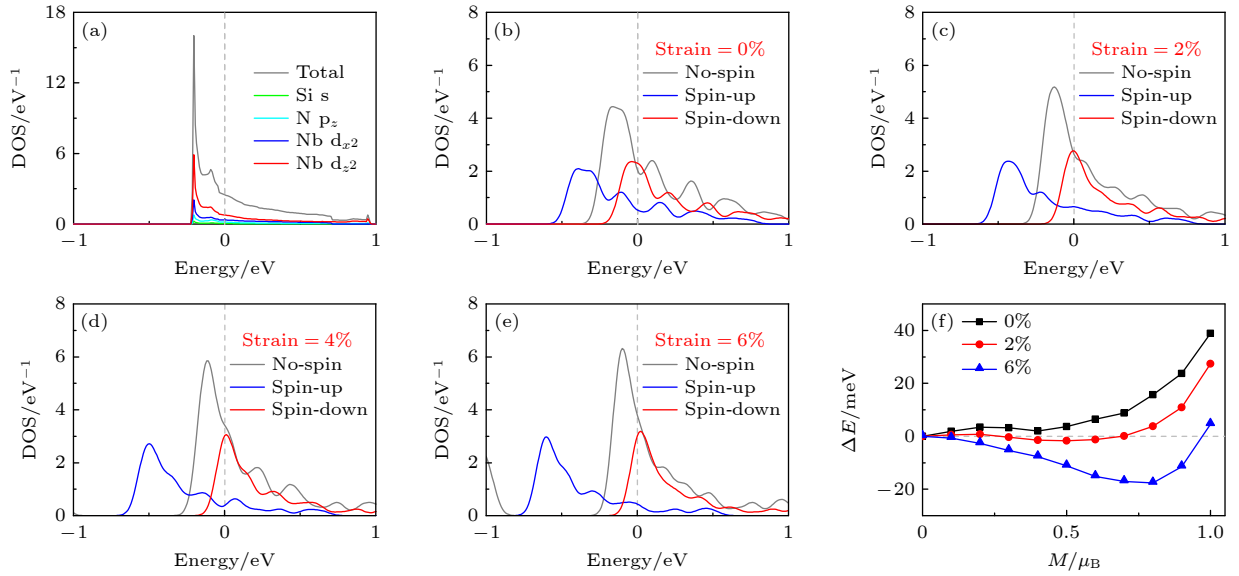


图 4 (a) 单层 NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 分波态密度; (b)–(e) 单层 NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 在不同应变下的态密度; (f) 铁磁态与无磁态间的能量差随磁矩变化的 DFT 计算曲线, 将无磁态的能量设为 0 meV

Fig. 4. (a) Fractional density of states of monolayer NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. (b)–(e) The density of state of monolayer NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> under different strains. (f) DFT calculation curve of the energy difference between the FM state and the NM state change with the magnetic moment, the energy of the NM state is set to 0 meV.

度. 根据斯托纳理论, 自发磁化的必要条件为<sup>[37]</sup>

$$N(E_F) \times I_S > 1, \quad (10)$$

由 (9) 式和 (10) 式可知, 若材料具有巡游 FM, 则有

$$a_2 < 0. \quad (11)$$

如图 4(f) 所示, 在 0% 应变下, ΔE 在  $M = 0$  时取得最小值, 表明单层 NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 的基态为 NM; 当  $M = 0.4\mu_B$  时, ΔE 达到局部极小值, 说明 FM 是作为体系的亚稳态而存在, 这与自旋极化计算的结果一致. 拉伸应变达到 2% 时, ΔE 在  $M = 0$  时转变为局部极小值; 而当  $M = 0.5\mu_B$  时, ΔE 转变为全局最小值, 表示单层 NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 在 2% 应变附近发生 NM 到 FM 转变. 当应变为 6% 时,  $M = 0$  不再是局部最小值, 仅 FM 在能量上是稳定的. 此外, 随着应变的增加总能的最小值持续降低, 说明增加一定程度的应变可以有效增强 FM 耦合的稳定性.

通过最小二乘法拟合式 (8) 式可得到在 0%, 2% 和 6% 应变时, 系数  $a_2$  分别为 4.029, -23.332 和 -70.923 meV, 对应的  $N(E_F) \times I_S$  分别为 0.99, 1.06 和 1.27. 这表明在 0% 应变时不足以诱导出巡游电子磁性; 在 2% 应变时,  $N(E_F) \times I_S$  略大于 1, 对应 FM-NM 转变的临界点; 在 6% 应变时,  $N(E_F) \times I_S$  达到 1.27, FM 变得更稳定. 上述拟合结果与图 3(a) 中第一性原理计算相一致, 证实了单层 NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub>

的 FM 具有巡游电子起源.

### 3.4 单层 NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 的居里温度

居里温度  $T_C$  是二维磁性材料的关键性质之一. 由于平均场理论容易高估  $T_C$ <sup>[38]</sup>, 本文使用基于海森伯模型的 MC 方法来计算不同应变下单层 NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 的  $T_C$ . MC 算法通过开源项目 Mc\_solver 实现, 该软件已成功应用于其他二维材料  $T_C$  的预测, 如单层 FeTe<sub>2</sub>、单层 FeSi<sub>2</sub>, Fe 与 Co 掺杂的 WS<sub>2</sub> 单层等<sup>[33,39,40]</sup>. 海森伯哈密顿量可表示为

$$H = \sum_{ij} JS_i S_j + \sum_i D(S_i^z)^2, \quad (12)$$

其中,  $S_i$  为格点  $i$  处 Nb 离子的自旋,  $J$  代表最近邻 Nb 离子间的磁交换作用常数,  $D$  是单离子磁各向异性参数. (10) 式中的计算参数均可通过第一性原理方法得到. 对于单层 NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, 取  $S = 1/2$ ,  $J = (E_{FM} - E_{AFM})/(4S^2)$ ,  $D = MAE/S^2$ . 不同应变下对应的  $J$  和  $D$  如表 1 所示, 不考虑没有磁性的情况.

表 1 在不同应变下的交换常数  $J$  和各向异性参数  $D$   
Table 1. Exchange constant  $J$  and anisotropy parameter  $D$  under different strains.

应变/%	2	3	4	5	6
$J/\text{meV}$	-2.430	-5.625	-8.767	-12.109	-16.753
$D/\text{meV}$	1.224	-0.248	0.388	0.596	0.468

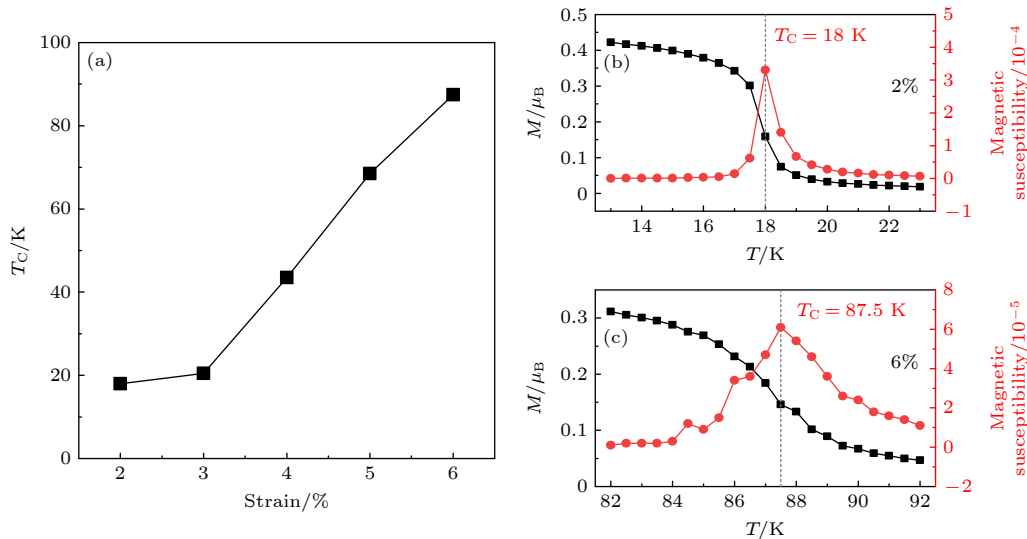


图 5 (a) 不同应变下居里温度的变化; (b), (c) 在 2% 和 6% 应变下磁矩与磁化率随居里温度的变化

Fig. 5. (a) Variation of Curie temperature under different strains; (b), (c) variation of magnetic moment and susceptibility with Curie temperature under 2% and 6% strain.

从图 5 可以看出, 在 2% 临界应变下,  $\text{NbSi}_2\text{N}_4$  的磁矩与磁化率在 18 K 处同时达到峰值, 所对应的温度即为单层  $\text{NbSi}_2\text{N}_4$  的  $T_C$ ;  $T_C$  随着应变的增大而增大, 当应变达到 6% 时,  $T_C$  增加到 87.5 K, 相对于 2% 应变时增大了 386%。这些结果表明, 单层  $\text{NbSi}_2\text{N}_4$  的  $T_C$  受应变显著调控, 这一特点可作为磁热工质应用于低温磁制冷领域中, 应变或可有效降低所需的磁场强度。

## 4 结论

本文通过基于密度泛函理论的第一性原理计算和海森伯模型下的 MC 模拟研究面内双轴拉伸应变对单层  $\text{NbSi}_2\text{N}_4$  电子结构、磁特性和  $T_C$  的影响。单层  $\text{NbSi}_2\text{N}_4$  动力学稳定性以及热力学稳定性通过声子谱分析与分子动力学模拟得到证实。无外加应变时, 理论预测单层  $\text{NbSi}_2\text{N}_4$  的基态为 NM, FM 作为其亚稳态存在。在施加 1.5% 应变时, 单层  $\text{NbSi}_2\text{N}_4$  由 NM 向 FM 转变, MAE 表现为 PMA。随着应变的增大, MAE 发生 PMA-IMA-PMA 翻转。当无外加应变时, 单层  $\text{NbSi}_2\text{N}_4$  费米能级处存在一条由 Nb 原子的  $d_{z^2}$  轨道贡献的自旋简并的半满能带, 拉伸应变可使该能带更加局域化, 引起斯通纳不稳定性, 导致单层  $\text{NbSi}_2\text{N}_4$  巡游电子呈现 FM 有序。增大一定程度的应变, 可以有效增强 FM 耦合的稳定性。同时, 在 2%—6% 应变范围内,  $T_C$  由 18 K 变至 87.5 K。应变工程可有效调控单层

$\text{NbSi}_2\text{N}_4$  的磁基态和  $T_C$ , 研究结果有望促进  $\text{MA}_2\text{Z}_4$  材料在力学传感器设计和低温磁制冷领域的发展。

感谢中南大学高性能计算中心。

## 参考文献

- [1] Jansen R 2012 *Nat. Mater.* **11** 400
- [2] Lin X Y, Yang W, Wang K L, Zhao W S 2019 *Nat. Electron.* **2** 274
- [3] Choudhuri I, Bhauriyal P, Pathak B 2019 *Chem. Mater.* **31** 8260
- [4] Sun Y J, Zhuo Z W, Wu X J, Yang J L 2017 *Nano Lett.* **17** 2771
- [5] Miao Y P, Huang Y H, Fang Q L, Yang Z, Xu K W, Ma F, Chu P K 2016 *J. Mater. Sci.* **51** 9514
- [6] Kaloni T P 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 25200
- [7] Mao Y L, Guo G, Yuan J M, Zhong J X 2019 *Appl. Surf. Sci.* **464** 236
- [8] Ean F, Arkin H, Aktürk E 2017 *RSC Adv.* **7** 37815
- [9] Huang B, Clark G, Navarro-Moratalla E, Klein D, Cheng R, Seyler K, Zhong D, Schmidgall E, McGuire M, Cobden D, Yao W, Xiao D, Jarillo-Herrero P, Xu X D 2017 *Nature* **546** 270
- [10] Gong C, Li L, Li Z L, Ji H W, Stern A, Xia Y, Cao T, Bao W, Wang C Z, Wang Y, Qiu Z Q, Cava R J, Louie S G, Xia J, Zhang X 2017 *Nature* **546** 265
- [11] Wang L, Shi Y P, Liu M F, et al. 2021 *Nat. Commun.* **12** 2361
- [12] Hong Y L, Liu Z, Wang L, Zhou T, Ma W, Xu C, Feng S, Chen L, Chen M L, Sun D M, Chen X Q, Cheng H M, Ren W 2020 *Science* **369** 670
- [13] Novoselov K S 2020 *Natl. Sci. Rev.* **7** 1842
- [14] Yang C, Song Z, Sun X, Lu J 2021 *Phys. Rev. B* **103** 035308
- [15] Yang J S, Zhao L N, Li S Q, Liu H S, Wang L, Chen M D,

- Gao J F, Zhao J J 2021 *Nanoscale* **13** 5479
- [16] Chen J, Tang Q 2021 *Chem. Eur. J.* **27** 9925
- [17] Guo S D, Mu W Q, Zhu Y T, Chen X Q 2020 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22** 28359
- [18] Li F, Ren Y L, Wan W H, Liu Y, Ge Y F 2021 *AIP Advances* **11** 115220
- [19] Zheng F W, Zhao J Z, Liu Z, Li M L, Zhou M, Zhang S B, Zhang P 2018 *Nanoscale* **10** 14298
- [20] Wu Z W, Yu J, Yuan S J 2019 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21** 7750
- [21] Chen T, Liu G G, Dong X S, Li H L, Zhou G H 2022 *J. Electron. Mater.* **51** 2212
- [22] Wu Z B, Shen Z, Xue Y F, Song C S 2022 *Phys. Rev. Mater.* **6** 014011
- [23] Qin H F, Chen J, Sun B, Tang Y L, Ni Y X, Chen Z F, Wang H Y, Chen Y Z 2021 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23** 22078
- [24] Liu L F, Hu X H, Wang Y F, Krasheninnikov A V, Chen Z F, Sun L T 2021 *Nanotechnology* **32** 485408
- [25] Xie W Q, Lu Z W, He C C, Yang X B, Zhao Y J 2021 *J. Phys. Condens. Matter* **33** 215803
- [26] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [27] Kresse G, Furthmüller J, Hafner J 1994 *Phys. Rev. B* **50** 13181
- [28] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [29] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [30] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [31] Togo A, Oba F, Tanaka I 2008 *Phys. Rev. B* **78** 134106
- [32] Joyce G 1967 *Phys. Rev.* **155** 478
- [33] Liu L, Chen S S, Lin Z Z, Zhang X 2020 *J. Phys. Chem. Lett.* **11** 7893
- [34] Duong D L, Burghard M, Schön J C 2015 *Phys. Rev. B* **92** 245131
- [35] Van Vleck J H 1937 *Phys. Rev.* **52** 1178
- [36] Sieberer M, Khmelevskiy S, Mohn P 2006 *Phys. Rev. B* **74** 014416
- [37] Zhuang H L L, Kent P R C, Hennig R G 2016 *Phys. Rev. B* **93** 134407
- [38] Kulish V V, Huang W 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 8734
- [39] Zhao Y, Liu Q X, Xing J P, Jiang X, Zhao J J 2022 *Nanoscale Adv.* **4** 600
- [40] Sun X Y, Yang K, Li Z Y 2022 *Phys. Status Solidi RRL* **16** 2100611

# First principles study of magnetic transition of strain induced monolayer NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub>\*

Jiang Nan<sup>1)</sup> Li Ao-Lin<sup>2)3)</sup> Qu Shui-Xian<sup>1)</sup> Gou Si<sup>1)</sup>  
Ouyang Fang-Ping<sup>1)2)3)†</sup>

1) (*School of Physics and Electronics, Central South University, Changsha 410012, China*)

2) (*School of Physics and Technology, Xinjiang University, Urumqi 830046, China*)

3) (*State Key Laboratory of Powder Metallurgy, and Powder Metallurgy Research Institute, Central South University, Changsha 410083, China*)

( Received 12 May 2022; revised manuscript received 17 June 2022 )

## Abstract

The effective control of two-dimensional material magnetism is a frontier research field. In this work, the influences of in-plane biaxial tension strain on the electronic structure, magnetic properties, and Curie temperature of monolayer NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> are investigated by first-principles calculations based on density functional theory and Monte Carlo simulations in the frame of the Heisenberg model. We demonstrate that the monolayer NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> has favorable dynamic and thermal stability through the phonon spectral calculations and ab initio molecular dynamics simulations. It is found that the intrinsic monolayer NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> is a non-magnetic metal, which can be transformed into a ferromagnetic metal by 1.5% tensile strain. The electronic structure analysis of monolayer NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> shows that the ferromagnetism induced by tensile strain is caused by traveling electrons. There is a half-full band at the monolayer NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> Fermi level, which is mainly contributed by the dz<sup>2</sup> orbital of the Nb atom. When there is no additional strain, the band is spin-degenerate. Tensile strain can make this band more localized, which leads to Stoner instability, resulting in the ferromagnetic ordering of monolayer NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> traveling electrons. The stability of the ferromagnetic coupling is enhanced with the increase of the strain degree. The calculation results of the magnetic anisotropy energy show that the strain can make the direction of the easy magnetization axis of the monolayer NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> reverse from the vertical direction to the in-plane, and then back to the vertical direction. Furthermore, the strain can significantly increase the Curie temperature of monolayer NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. The Curie temperature of monolayer NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> is 18 K at 2% strain and 87.5 K at 6% strain, which is 386% higher than that at 2% strain. Strain engineering can effectively control the magnetic ground state and Curie temperature of single-layer NbSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. The research results are expected to promote the development of MA<sub>2</sub>Z<sub>4</sub> materials in the field of mechanical sensing device design and low-temperature magnetic refrigeration.

**Keywords:** two dimensional material, first-principle, magnetism, strain

**PACS:** 63.20.dk, 73.22.-f, 75.75.-c, 75.70.Tj

**DOI:** 10.7498/aps.71.20220939

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 52073308, 12164046), the Distinguished Young Scholar Foundation of Hunan Province, China (Grant No. 2015JJ1020), and the Central South University Research Fund for Sheng-hua Scholars, China (Grant No. 502033019).

† Corresponding author. E-mail: [oyfp@csu.edu.cn](mailto:oyfp@csu.edu.cn)

应变诱导单层 $\text{NbSi}_2\text{N}_4$ 材料磁转变的第一性原理研究

姜楠 李奥林 蘧水仙 勾思 欧阳方平

First principles study of magnetic transition of strain induced monolayer  $\text{NbSi}_2\text{N}_4$

Jiang Nan Li Ao-Lin Qu Shui-Xian Gou Si Ouyang Fang-Ping

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 206303 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20220939

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220939>

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

二维应变作用下超导薄膜 $\text{LiFeAs}$ 的磁性和电子性质

Magnetism and electronic properties of  $\text{LiFeAs}$  superconducting thin film under two-dimensional strains effect

物理学报. 2019, 68(2): 027401 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20180957>

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  $\text{GeSe}$  under in-plane strain

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

新型二维拉胀材料 $\text{SiGeS}$ 的理论预测及其光电性质

Theoretical prediction of novel two-dimensional auxetic material  $\text{SiGeS}$  and its electronic and optical properties

物理学报. 2022, 71(15): 153101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220407>

应变对 $(\text{Ga}, \text{Mo})\text{Sb}$ 磁学和光学性质影响的理论研究

First-principles study of strain effect on magnetic and optical properties in  $(\text{Ga}, \text{Mo})\text{Sb}$

物理学报. 2022, 71(9): 096103 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212316>

过渡金属 $(\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co})$ 掺杂对 $\text{TiO}_2$ 磁性影响的第一性原理研究

First principle study of influence of transition metal  $(\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co})$  doping on magnetism of  $\text{TiO}_2$

物理学报. 2020, 69(19): 197101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200644>

原子尺度构建二维材料的第一性原理计算研究

First principles calculation of two-dimensional materials at an atomic scale

物理学报. 2021, 70(2): 027301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201636>