

# 单层 $\text{CrI}_3$ 电荷输运性质和光学性质 应变调控的第一性原理研究\*

王娜<sup>1)†</sup> 许会芳<sup>1)</sup> 杨秋云<sup>1)</sup> 章毛连<sup>1)</sup> 林子敬<sup>2)</sup>

1) (安徽科技学院电气与电子工程学院, 蚌埠 233000)

2) (中国科学技术大学物理系, 合肥 230000)

(2022年5月22日收到; 2022年6月15日收到修改稿)

通过应变调控二维材料的电学性质和光学性质是设计新型二维电子和光电子器件的重要环节, 也是后摩尔时代薄膜器件设计中的关键技术. 薄膜  $\text{CrI}_3$  具有铁磁和层间反铁磁的独特性质, 但是关于应变调制其电学性质和光学性质的研究未见报道. 本文采用高精度杂化密度泛函理论研究了面内单双轴应变对单层  $\text{CrI}_3$  载流子迁移率和介电函数的调控规律, 研究结果与已有的实验和理论值符合较好. 计算发现: 单层  $\text{CrI}_3$  载流子迁移率非常小, 均在  $10 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  以内; 与拉伸应变相比, 双轴压缩应变可以显著提升迁移率; 当双轴压缩应变变量增至 8% 时, 沿锯齿方向电子迁移率增至  $174 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , 达到了  $\text{MoS}_2$  水平. 可见光区介电函数虚部  $x(y)$  方向 I 号吸收峰强度随双轴拉伸应变变量增加明显增强, 而  $z$  方向几乎没有变化; 可见光区  $x(y)$  和  $z$  方向的介电函数虚部曲线开始攀升的起点对应的光子能量均随双轴压缩应变变量增加明显减小, 且所有吸收峰呈现明显的红移. 结果表明, 应变可以明显提升单层  $\text{CrI}_3$  的电荷输运性能和可见光区的光学性能.

**关键词:** 应变, 第一性原理, 载流子迁移率, 光学性质

**PACS:** 71.15.Mb, 73.50.-h, 78.20.-e

**DOI:** 10.7498/aps.71.20221019

## 1 引言

2017年, 关于单层  $\text{CrI}_3$  和双层  $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$  铁磁性的实验报道<sup>[1,2]</sup>, 既打破了 50 年前 Mermin 等<sup>[3]</sup> 提出的二维各向同性海森伯模型在非零温度下不会存在自发长程磁序的定理, 又大大激发了人们对薄膜  $\text{CrI}_3$  的磁学、电学和光学等性质的应变调控的研究热情. Sivadas 等<sup>[4]</sup> 研究发现双层  $\text{CrI}_3$  层间堆积结构的改变可以实现其在铁磁性 (ferromagnetic, FM) 与反铁磁性 (antiferromagnetic, AFM) 间的反复转换, 使低维  $\text{CrI}_3$  磁性的机械调制成为可能. Guo 等<sup>[5]</sup> 研究发现应变工程可以调节单层  $\text{CrI}_3$  的磁光克尔效应, 磁光克尔谱随垂直薄膜方向

的压缩应变发生红移, 而随拉伸应变发生蓝移. Webster 和 Yan<sup>[6]</sup> 研究了单层  $\text{CrI}_3$  基于自旋轨道耦合 (spin-orbit coupling, SOC) 的磁性各向异性, 计算发现磁性各向异性能 (magnetic anisotropy energy, MAE) 随双轴拉伸应变变量增加而减小. Bacaksiz 等<sup>[7]</sup> 计算了双轴应变下单层  $\text{CrI}_3$  的德拜温度、磁滞回线和 MAE 的变化规律, 研究发现德拜温度随拉伸应变变量增加而增大.

薄膜  $\text{CrI}_3$  的电荷输运性质和光学性质的变化取决于其电子能带结构的改变. 关于电子能带结构的实验测量存在很多不确定性, 而基于密度泛函理论<sup>[8]</sup> (density functional theory, DFT) 的第一性原理计算展现出无可比拟的优势. 但是, 采用一般的交换关联泛函<sup>[9]</sup> 计算单层  $\text{CrI}_3$  的电子结构出现

\* 安徽省自然科学基金 (批准号: 2008085QF328)、安徽省高校自然科学基金 (批准号: KJ2020A0075)、国家自然科学基金 (批准号: 12074362) 和安徽省高校优秀青年骨干人才国内访学研修项目 (批准号: gxgnfx2021142) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wangn@ahstu.edu.cn

了很多矛盾的地方. 例如, Wu 等<sup>[10]</sup>利用含强关联修正的广义梯度近似方法 (generalized gradient approximation add on-site repulsion  $U$ , GGA+ $U$ ) 计算了面内应变下  $\text{CrI}_3$  的电子结构, 研究发现  $-10\%$ — $1.8\%$  双轴应变范围内  $\text{CrI}_3$  为铁磁材料; Mukherjee 等<sup>[11]</sup>通过含强关联修正的局域密度近似方法 (local density approximation add on-site repulsion  $U$ , LDA+ $U$ ) 理论研究了面内应变下单层  $\text{CrI}_3$  的电子结构和磁学性质, 计算发现  $-12\%$ — $12\%$  双轴应变范围内  $\text{CrI}_3$  为铁磁材料; Pizzochero 和 Yazyev<sup>[12]</sup>运用 GGA+ $U$  密度泛函理论计算了单层  $\text{CrI}_3$  在不同应变下的磁相图, 研究发现  $0$  到  $-5\%$  双轴应变范围内  $\text{CrI}_3$  为铁磁材料, 而在  $-5\%$  到  $-8\%$  双轴应变范围内  $\text{CrI}_3$  为反铁磁材料.

杂化泛函 HSE06 (Heyd-Scuseria-Ernzerhof, HSE) 被公认为是计算半导体材料电子能带结构和光学性质最精准的方法, 近几年来被广泛应用<sup>[13–15]</sup>. Zhang 等<sup>[16]</sup>利用 HSE06 研究了块体及单层三卤化铬的电子能带结构、磁学和光学等性质. 晶体  $\text{CrI}_3$  和  $\text{CrBr}_3$  带隙的计算值 ( $1.28$  eV 和  $2.40$  eV) 与实验值 ( $1.2$  eV<sup>[17]</sup> 和  $2.1$  eV<sup>[18]</sup>) 非常接近; 晶体  $\text{CrBr}_3$  和  $\text{CrCl}_3$  介电函数虚部在低频区的计算结果与实验值<sup>[19]</sup>十分符合. 文献<sup>[16]</sup>还发现单层  $\text{CrI}_3$  可以吸收可见光, 但是对应变调控单层  $\text{CrI}_3$  的电荷输运性质和光学性质没有做进一步研究, 其他文献也未见报道. 为此, 本文利用高精度杂化泛

函 HSE06 对单层  $\text{CrI}_3$  进行了系统计算, 特别是研究应变对其电子能带结构、电荷输运性质和可见光区的光学性质的调控规律, 以期对  $\text{CrI}_3$  异质结及其界面的量子调控的实验研究提供理论基础.

## 2 计算方法

采用基于密度泛函理论的 Vienna *ab initio* simulation package 5.4.4 (VASP 5.4.4) 软件包<sup>[20]</sup>系统计算了应变下单层  $\text{CrI}_3$  的晶体结构、电子结构、电学性质、光学性质和磁学性质. 首先, 采用基于 Perdew-Bueke-Ernzerhof (PBE) 的广义梯度近似 GGA 作为交换关联泛函<sup>[21]</sup>进行结构优化和力学性质研究, 所有计算均考虑了自旋极化. 然后, 采用由  $25\%$  的 Hartree-Fock 交换关联泛函和  $75\%$  的 PBE 交换关联泛函组成的杂化泛函 HSE06 计算晶体的电子态密度 (density of states, DOS)、能带结构和介电函数. 最后, 运用形变势理论<sup>[22–24]</sup>给出本征载流子的迁移率  $\mu$ , 考虑自旋轨道耦合作用分析了 MAE. 平面波<sup>[25]</sup>截断能取值为  $390$  eV, 真空层厚度取值为  $15$  Å ( $1$  Å =  $10^{-10}$  m). 采用以  $\Gamma$  为中心的网格<sup>[26]</sup>积分布里渊区, 其中原胞 (图 1 红色实线区域 (a)), 有  $2$  个 Cr 原子 (紫色球) 和  $6$  个 I 原子 (蓝色球)) 取值为  $8 \times 8 \times 1$ , 晶胞 (图 1 灰色虚线区域 (b)—(d), 均包含  $4$  个 Cr 原子和  $12$  个 I 原子) 取值为  $8 \times 4 \times 1$ . 原子位置优化和电子自洽场迭代的收敛标准分别为  $0.01$  eV/Å 和  $10^{-7}$  eV.

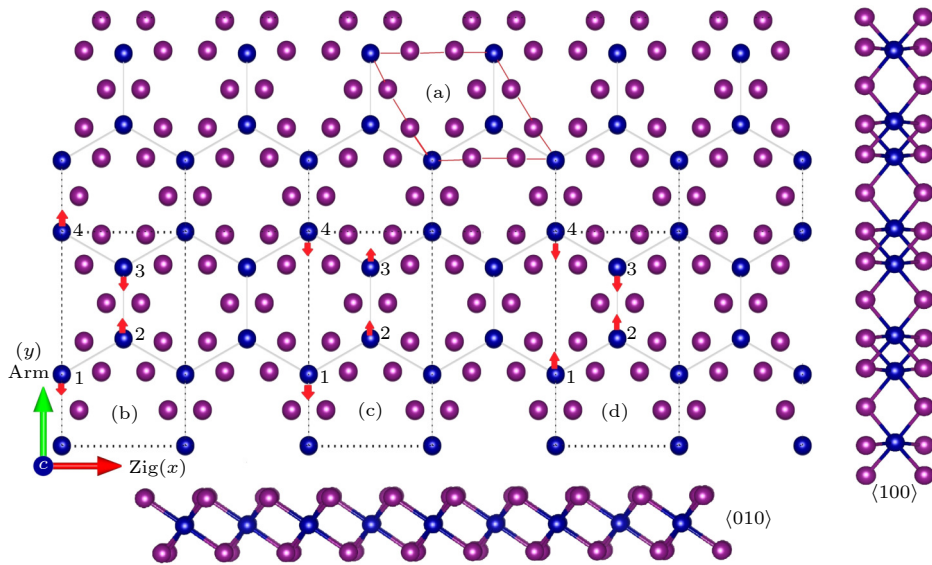


图 1 单层  $\text{CrI}_3$  的结构图及原胞 (a), AF-Néel 晶胞 (b), AF-stripy 晶胞 (c) 和 AF-zigzag 晶胞 (d)

Fig. 1. Atomic structure of  $\text{CrI}_3$  monolayer together with unit cell (a), AF-Néel crystal cell (b), AF-stripy crystal cell (c) and AF-zigzag crystal cell (d).

### 3 结果与分析

#### 3.1 晶体结构

单层  $\text{CrI}_3$  的结构如图 1 所示, 沿  $\langle 100 \rangle$  和  $\langle 010 \rangle$  晶向的侧视图说明单层  $\text{CrI}_3$  为层状结构, I 原子 (紫色小球) 位于上下两层, Cr 原子 (蓝色小球) 位于中间层. 每个 Cr 原子与最近邻的 6 个 I 原子构成八面体结构, 其中 Cr 原子位于体心处, I 原子位于八面体的 6 个顶点处. 从单层  $\text{CrI}_3$  的俯视图中可见,  $x$  方向 Cr 原子的排布呈锯齿状 (zigzag, zig), 而  $y$  方向 Cr 原子分布呈扶手椅状 (armchair, arm). 图 1(a) 为铁磁态原胞结构示意图, 等价的 2 个 Cr 原子具有相同的自旋方向; 图 1(b)—(d) 分别为 AF-Néel, AF-stripy 和 AF-zigzag 三种反铁磁态<sup>[27]</sup> 晶胞结构示意图, 晶胞中等价的 4 个 Cr 原子分别用序号 1, 2, 3, 4 标注, 红色箭头表示 Cr 原子的自旋方向. 相对于  $y$  方向, AF-Néel 型晶胞中 1 号和 3 号 Cr 原子自旋反向 (见图 1(b)), AF-stripy 型晶胞中 1 号和 4 号 Cr 原子自旋反向 (见图 1(c)), AF-zigzag 型晶胞中 3 号和 4 号 Cr 原子自旋反向 (见图 1(d)).

计算的晶格常数  $a = 7.004 \text{ \AA}$ , 与实验值<sup>[28]</sup>  $6.95 \text{ \AA}$  非常接近. 单层  $\text{CrI}_3$  是磁性材料<sup>[1]</sup>, 如图 2 所示, 通过计算不同应变 (包括沿  $x$  方向的锯齿型单轴应变, 沿  $y$  方向的扶手椅型单轴应变, 同时沿  $x$  和  $y$  方向的双轴应变) 下单层铁磁结构和反铁磁结构的能量差  $\Delta E_{\text{FM-AFM}}$  发现, 施加  $-8\%$ — $8\%$  的单双轴应变后, 仅当双轴压缩应变超过  $6\%$  时, 单层

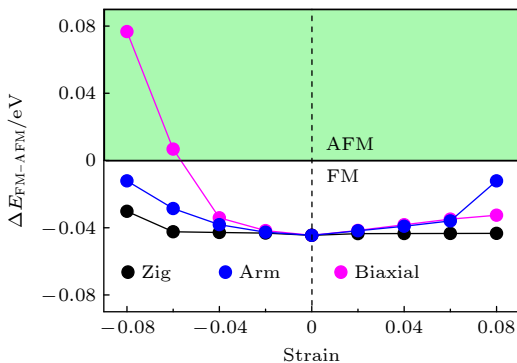


图 2 单层  $\text{CrI}_3$  铁磁结构与反铁磁结构的能量差  $\Delta E_{\text{FM-AFM}}$  随应变的变化规律

Fig. 2. Variation of energy difference  $\Delta E_{\text{FM-AFM}}$  between single-layer  $\text{CrI}_3$  ferromagnetic and antiferromagnetic structures with strain.

$\text{CrI}_3$  由铁磁态转变为 AF-Néel 构型的反铁磁态, 其他应变时均保持铁磁态, 这与文献 [12, 29] 的报道相符合.

#### 3.2 电子结构及电学性质

基于 3.1 节, 利用高精度杂化密度泛函理论 HSE06 进一步计算了单层  $\text{CrI}_3$  的电子结构及其电学性质. 计算的禁带宽度为  $2.024 \text{ eV}$ , 极化向上与极化向下价带顶 (valence band maximum, VBM) 能级差值  $\Delta\text{VBM} = 0.238 \text{ eV}$ , 极化向下与极化向上导带底 (conduction band minimum, CBM) 能级差值  $\Delta\text{CBM} = 1.592 \text{ eV}$ , 与文献 [16] 报道的  $1.525, 0.243, 1.609 \text{ eV}$  一致, 说明我们后面的计算工作是可信的. 与极化向下 DOS 相比, 极化向上 VBM 和 CBM 更靠近费米能级 ( $\Delta\text{CBM} > 0, \Delta\text{VBM} > 0$ ), 体现了  $\text{CrI}_3$  的半半导体属性<sup>[16]</sup>. 一方面, 如图 3(a) 所示, 施加  $-8\%$ — $8\%$  的双轴应变后, 仅当压缩应变超过  $6\%$  时, 有  $\Delta\text{CBM} = 0, \Delta\text{VBM} = 0$ , 其他情况  $\Delta\text{CBM}, \Delta\text{VBM}$  均大于 0, 即极化向上与极化向下 DOS 不对称,  $\text{CrI}_3$  呈现铁磁性, 与 3.1 节结论一致; 另一方面, 如图 3(b) 所示, 这种半导体属性随着单轴拉伸应变变量增加而加强, 随着压缩应变变量增加而

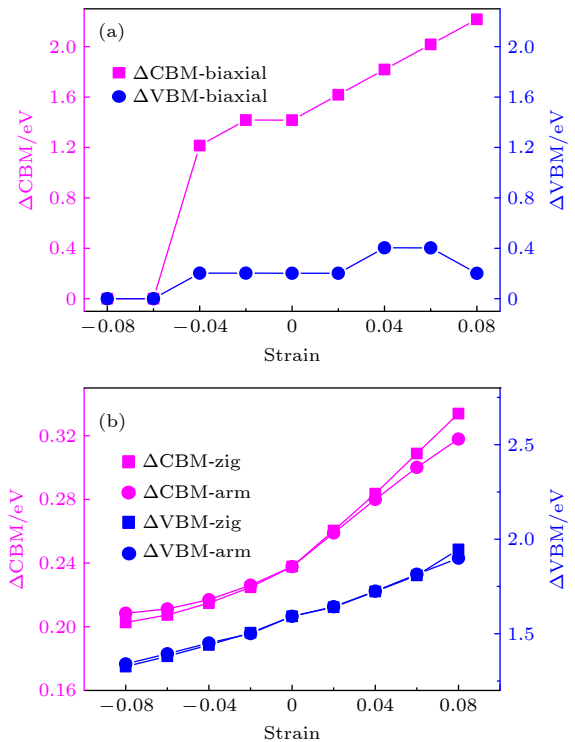


图 3 不同应变下的  $\Delta\text{CBM}, \Delta\text{VBM}$

Fig. 3. The strain dependence of  $\Delta\text{CBM}, \Delta\text{VBM}$ .

减弱,说明单轴应变可以调节单层 CrI<sub>3</sub> 的半导体属性. 与之同时,通过计算不同应变下的 VBM, CBM 和 DOS, 分析了晶体带隙的变化规律及原因. 如图 4 所示, 三种应变下带隙变化规律一样, 均随应变变量增大而减小, 且压缩应变下较为明显, 这是因为 CBM 随压缩应变变量增大显著下移.

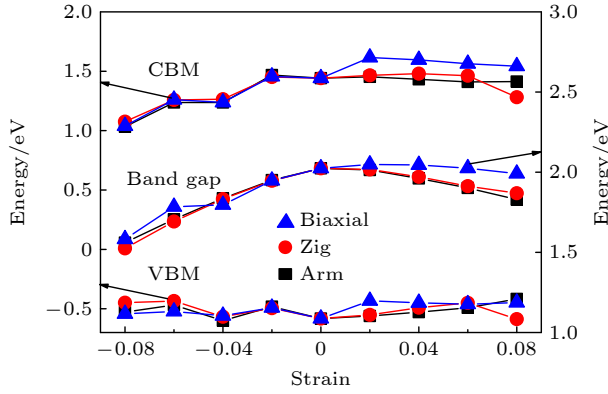


图 4 CBM, VBM 和禁带宽度随应变的变化规律  
Fig. 4. Effect of strain on the CBM, VBM and band gap of CrI<sub>3</sub> monolayer.

进一步分析电子 DOS 发现, 如图 5(a1) 所示, 单层 CrI<sub>3</sub> 的 VBM 部分主要有 I 的 3p 态和少量 Cr 的 3d 态组成, 其距离费米能级最近的 2 个 DOS 分布峰分别位于 -0.62 eV (极化向上分布峰, 1 号峰) 和 -1.02 eV (极化向下分布峰, 2 号峰), 距离费

米能级最近的导带宽约 1.2 eV (由 Cr 原子 3d 态和 I 原子 3p 态组成), 包含 1 个分布峰, 位于 1.61 eV. 显然, 电子从价带顶 1 号和 2 号分布峰跃迁至导带所需要的最低能量均在可见光波段, 说明单层 CrI<sub>3</sub> 对可见光有较强的吸收本领. 当双轴压缩应变变量超过 6%, 如图 5(b4), (b5) 所示, 碘原子间的相互作用增强, VBM 附近出现了新的分布峰 (-6% 时位于 -0.59 eV, -8% 时位于 -0.51 eV, 3 号峰), 处于可见光波段的跃迁能量由原来的 2 个变成现在的 3 个, 电子跃迁变得更容易.

与双轴应变相比, 单轴应变下落在可见光波段的跃迁仍然来自于 1 号峰和 2 号峰, 见补充材料图 S1 和图 S2. 与锯齿型单轴应变不同, 扶手椅型单轴压缩应变变量增至 8% 时, 价带顶附近 -0.43 eV 位置出现了 3 号分布峰, 也是因为碘原子 3d 态间的杂化程度变强而产生的.

有效质量和迁移率是表征半导体材料载流子输运性质的物理量, 也是衡量优秀半导体器件材料的重要参数<sup>[30,31]</sup>. 在上文电子结构的基础上, 运用形变势理论<sup>[22-24]</sup> 计算了单层 CrI<sub>3</sub> 本征载流子的迁移率  $\mu$ ,  $\mu = \frac{e\hbar^3 C_{2D}}{k_B T m^* m_d E_d^2}$ , 其中  $e$  为电子电量,  $\hbar$  为约化普朗克常数,  $k_B$  为玻尔兹曼常数,  $T = 300$  K,  $m^*$  为载流子在  $x$  ( $y$ ) 方向上的有效质量,

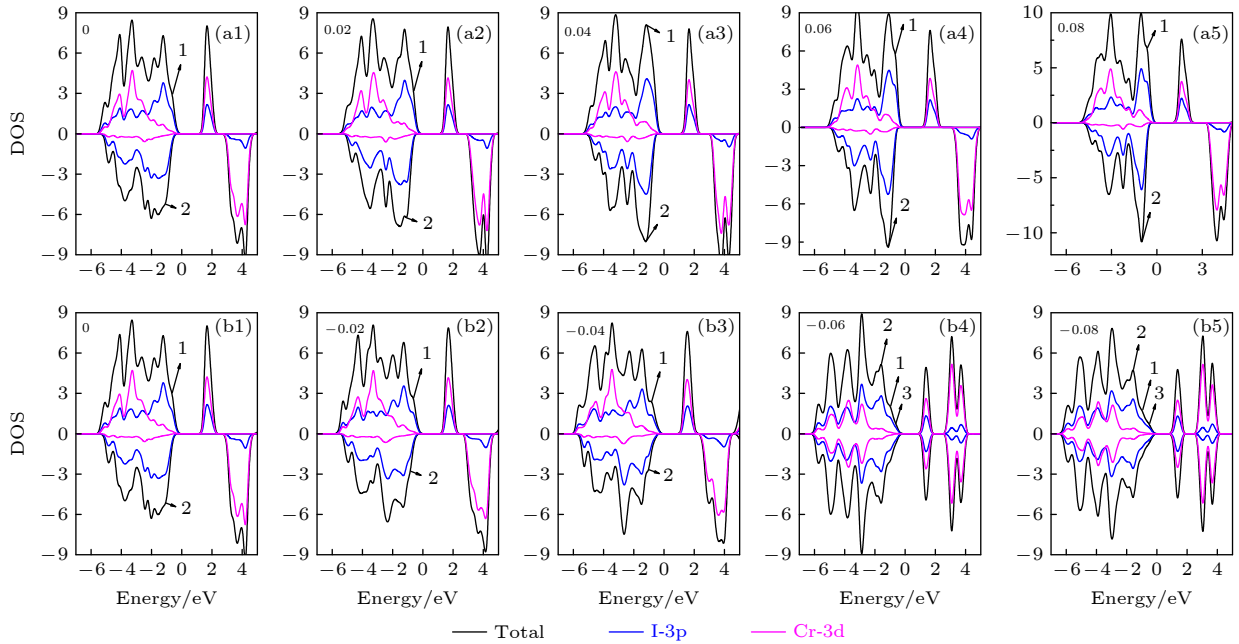


图 5 双轴应变下单层 CrI<sub>3</sub> 的电子 DOS 分布 (a1)–(a5) 拉伸应变变量  $\epsilon$  取 0 到 0.08; (b1)–(b5) 压缩应变变量  $\epsilon$  取 0 到 -0.08  
Fig. 5. Biaxial strain dependence of DOS of CrI<sub>3</sub> monolayer: (a1)–(a5) with ranging from 0 to 0.08 for tensile (compressive) strain; (b1)–(b5) with  $\epsilon$  ranging from 0 to -0.08 for compressive strain.

$m_d$  为平均有效质量 ( $m_d = \sqrt{m_x^* m_y^*}$ ). 弹性常数<sup>[32]</sup>  $C_{2D}$  满足  $E(\varepsilon) = E(\varepsilon = 0) + \frac{1}{2} C_{2D} S_0 \varepsilon^2$ , 其中  $E(\varepsilon)$  为沿运输方向施加应变时晶胞能量,  $S_0$  为  $xy$  面内晶胞面积. 形变势常数  $E_d = \partial(E - E_L)/\partial\varepsilon$ , 其中  $E$  为沿  $x$  ( $y$ ) 方向施加应变  $\varepsilon$  时 CBM (或 VBM) 能级值,  $E_L$  为对应真空能级值. 计算结果如表 1 所列, 单层  $\text{CrI}_3$  沿锯齿方向的弹性常数  $C_{11} = 25.5 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ , 沿扶手椅方向的弹性常数  $C_{22} = 24.5 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ , 力学性质呈现各向同性, 这与文献 [16, 33] 报道一致. 和单层  $\text{MoS}_2$ <sup>[34]</sup> 类似, 单层  $\text{CrI}_3$  空穴迁移率高于电子迁移率. 但是, 由于弹性常数偏小而有效质量过大导致单层  $\text{CrI}_3$  本征载流子迁移率非常小, 均在  $10 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  之内.

有效质量和迁移率随双轴应变的变化规律见表 2 和图 6. 拉伸应变下, 空穴迁移率大于电子迁移率, 且随应变增加而增大, 应变增至 8% 时空穴迁移率增至原来的 2 倍, 是因为空穴有效质量随应变增加而减小, 应变增至 8% 时空穴有效

质量平均减小了 28%; 电子迁移率和有效质量的变化趋势则刚好相反, 应变增至 8% 时电子迁移率平均减小了 62%, 这是因为电子有效质量增至原来的 1.6 倍. 尽管如此, 结果仍不理想, 拉伸应变下产生的最大迁移率仅为  $12.8 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ .

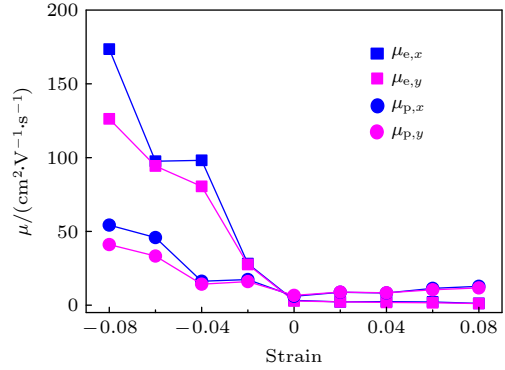


图 6 双轴应变下单层  $\text{CrI}_3$  本征载流子沿  $x$  ( $y$ ) 方向的迁移率 (e 代表电子, p 代表空穴)  
Fig. 6. Biaxial strain dependence of the intrinsic carrier mobility of  $\text{CrI}_3$  monolayer in  $x$  ( $y$ ) direction (e represents for electron, p represents for hole).

表 1 单层  $\text{CrI}_3$  电子和空穴沿  $x$  ( $y$ ) 方向的物理参数  
Table 1. Physical parameters of electron and hole of  $\text{CrI}_3$  monolayer in  $x$  ( $y$ ) direction, respectively.

Carrier	Direction	$m^*/m_0$	$m_d/m_0$	$E_d/\text{eV}$	$C_{2D}/(\text{N}\cdot\text{m}^{-1})$	$\mu/(\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$
Electron	$x$	5.45	5.79	2.29	25.5	3.26
	$y$	6.15		2.25	24.5	2.84
Hole	$x$	-2.57	2.32	3.87	25.5	6.05
	$y$	-2.10		4.01	24.5	6.63

表 2 双轴应变下单层  $\text{CrI}_3$  电子和空穴沿  $x$  ( $y$ ) 方向的有效质量  $m^*$  和迁移率  $\mu$   
Table 2. The biaxial strain dependence of the effective mass  $m^*$  and carrier mobility  $\mu$  of electron and hole of  $\text{CrI}_3$  monolayer in  $x$  ( $y$ ) direction, respectively.

Strain	$m^*/(m_0\mu)/(\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$							
	Electron		Hole		Electron		Hole	
	$m_x^*$	$m_y^*$	$m_x^*$	$m_y^*$	$\mu_x$	$\mu_y$	$\mu_x$	$\mu_y$
0.08	8.82	10.122	-1.682	-1.652	1.21	1.11	12.80	11.68
0.06	6.42	8.540	-1.79	-1.740	2.18	1.66	11.37	10.46
0.04	6.15	7.640	-2.15	-1.900	2.42	1.89	8.28	8.37
0.02	6.78	6.780	-2.098	-1.858	2.24	2.21	8.74	8.84
0	5.45	6.150	-2.57	-2.100	3.26	2.84	6.05	6.63
-0.02	1.90	1.940	-1.45	-1.410	28.17	27.54	17.37	16.00
-0.04	0.98	1.180	-1.48	-1.510	98.16	80.48	16.25	14.24
-0.06	1.02	1.050	-0.84	-1.040	97.56	94.28	45.84	33.31
-0.08	0.71	0.970	-0.78	-0.920	173.53	126.24	54.29	41.06

与拉伸应变相比, 压缩应变下空穴和电子迁移率均随应变增加而显著增大, 其中电子迁移率的增幅大于空穴, 是因为应变改变了 VBM 和 CBM 的弥散程度 (见补充材料图 S3), 电子和空穴的有效质量均随应变增加明显减小, 其中电子的减幅大于空穴的, 应变量增至 8% 时, 电子和空穴的有效质量分别平均减小到原来的 15% 和 37%, 这时沿锯齿方向的电子迁移率增至  $174 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , 已达到  $\text{MoS}_2$  [34–36] 的水平, 说明应变可显著调控单层  $\text{CrI}_3$  的电荷输运性质.

### 3.3 光学性质

介电函数是表征材料光吸收能力的重要参数 [23,36,37]. 利用高精度杂化密度泛函理论对单层  $\text{CrI}_3$  在可见光范围内的介电函数虚部进行了分析, 计算结果如图 7 所示, 可见光区  $x(y)$  方向上有 2 个吸收峰, 对应光子能量分别为 2.51 eV (蓝色光波段, I 号峰) 和 2.87 eV (紫色光波段, II 号峰),  $z$  方向上仅在 2.55 eV 处出现 1 个吸收峰. 一方面, 介电函数虚部在不同方向的差异说明单层  $\text{CrI}_3$  具有各向异性的光学性质; 另一方面, I 号峰和 II 号峰的强度较大说明单层  $\text{CrI}_3$  对可见光有较强的吸收能力, 这些与文献 [16] 报道都一致. 材料的电子结构与其光学性质密切相关 [38], 由 3.2 节的 DOS 结果可知, 可见光区介电函数虚部  $x(y)$  方向的 2 个吸收峰分别来自价带顶附近的 2 个分布峰上的电子跃迁.

如图 8(a), (c) 所示, 双轴拉伸应变下, 可见光区介电函数虚部  $x(y)$  方向上的 I 号吸收峰强度随

着应变增加明显增强, 当拉伸应变增至 8% 时, I 号吸收峰红移至绿色光波段 (2.42 eV) 且峰值增大了 44%. 相比之下,  $z$  方向变化不明显. 双轴压缩应变下, 如图 8(b), (d) 所示,  $x(y)$  和  $z$  方向的介电函数虚部曲线开始攀升的起点对应的光子能量随应变增加明显减小, 且可见光区所有吸收峰在应变加大后均往低能量方向移动, 这与带隙随应变的变化规律一致, 说明压缩应变下电子更容易发生跃迁且材料对可见光的响应得到了明显提升. 另外, 如图 8(b) 所示, 压缩应变下  $x(y)$  方向介电函数虚部的 I 号峰强度有所降低, 但 II 号峰显著增强, 当应变量增至 6% 时, 介电函数虚部开始出现能量更低的 III 号吸收峰 (2.13 eV, 黄色光波段), DOS 计算结果表明, 新的吸收峰是因为 I 原子 3p 态杂化增强而在价带顶附近出现 3 号分布峰上电子跃迁的结果. 总之, 双轴应变使单层  $\text{CrI}_3$  对可见光的吸收能力变得更强也更容易.

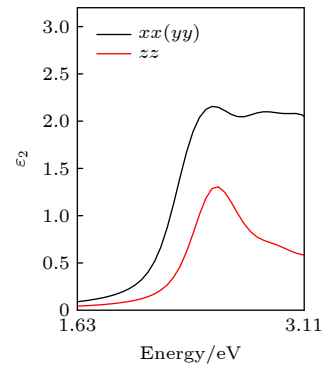


图 7 单层  $\text{CrI}_3$  在可见光区间内的介电函数虚部

Fig. 7. The imaginary component of dielectric function of  $\text{CrI}_3$  monolayer in the visible light range.

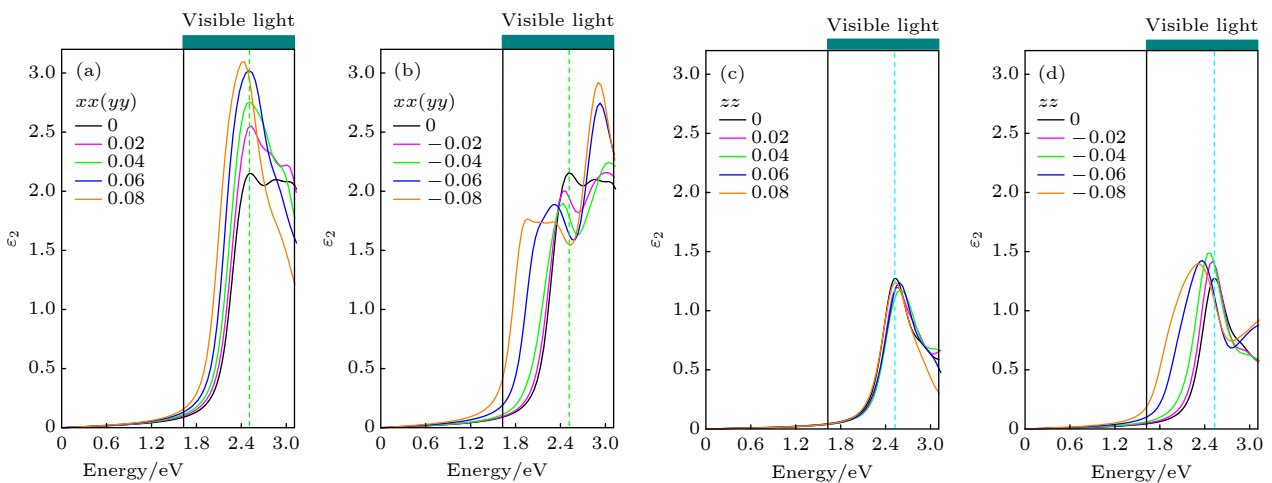


图 8 双轴应变下的介电函数虚部 (a), (c) 拉伸应变; (b), (d) 压缩应变

Fig. 8. Biaxial strain dependence of imaginary component of dielectric function: (a), (c) Tensile strain; (b), (d) compressive strain.

锯齿型和扶手椅型单轴应变下介电函数虚部的变化规律见补充材料图 S4 和图 S5, 与双轴应变相比, 单轴应变后单层  $\text{CrI}_3$  对可见光的吸收能力有增强但不明显.

### 3.4 磁性各向异性

MAE 是表征垂直磁晶各向异性材料的重要参数<sup>[39,40]</sup>. 二维六角结构的 MAE 满足<sup>[41]</sup>:  $\text{MAE} = \lambda_1 \sin^2 \theta + \lambda_2 \sin^4 \theta$ , 其中  $\lambda_1, \lambda_2$  为磁晶各向异性系

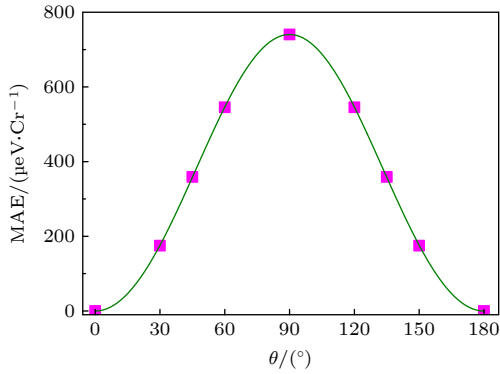


图 9 单层  $\text{CrI}_3$  的 MAE 在  $y$ - $z$  面内的拟合曲线图

Fig. 9. The curve fitting of MAE in the  $y$ - $z$  plane of  $\text{CrI}_3$  monolayer.

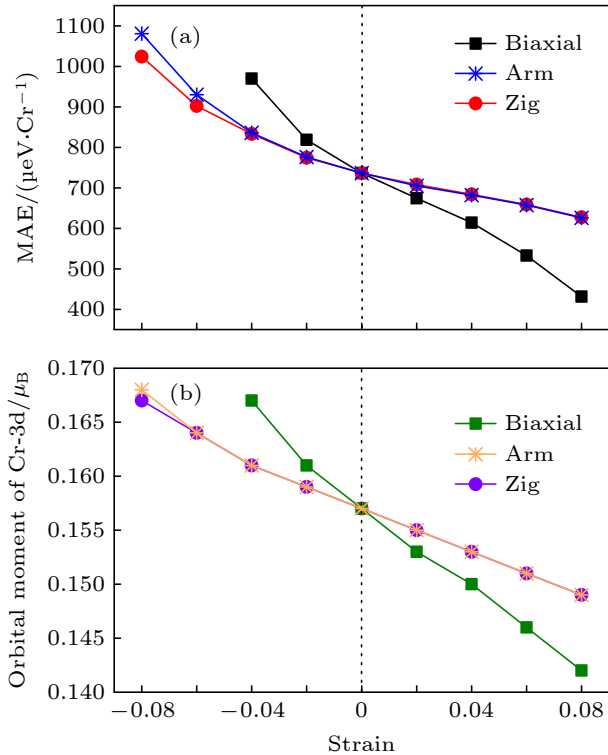


图 10 单层  $\text{CrI}_3$  在不同应变下的 MAE (a) 和 Cr-3d 的轨道磁矩 (b)

Fig. 10. The effect of different strains on the MAE (a) and orbital moments of Cr-3d (b) in  $\text{CrI}_3$  monolayer.

数,  $\theta$  为磁化方向与  $z$  方向的夹角. 如图 9 所示, 计算发现  $\text{CrI}_3$  原子的磁晶各向异性系数  $\lambda_1$  和  $\lambda_2$  分别为 0.691, 0.049 meV/Cr (meV/Cr, 表示每个 Cr 原子的磁性各向异性), 即  $\lambda_1 > 0, \lambda_2 > 0$ , 说明单层  $\text{CrI}_3$  具有垂直磁晶各向异性; 当  $\theta = 90^\circ$  时, MAE 最大, 说明  $z$  轴为易轴. 除此之外, 计算得到  $\text{MAE} = 0.7365$  meV/Cr, 与文献<sup>[6, 7, 16]</sup>的结论都符合.

应变是调控低维材料磁性各向异性的重要手段<sup>[42,43]</sup>. 对单层  $\text{CrI}_3$  分别施加双轴应变、扶手椅型和锯齿型单轴应变, MAE 的变化规律如图 10(a) 所示. 双轴应变下, MAE 随压缩应变变量增加而增大, 在 -4% 应变时增大了 32%, 随拉伸应变变量增加而减小, 这与文献<sup>[9]</sup>结论一致. 相比之下, 单轴应变有着相似的变化规律, 只是变化更为平缓. 当扶手椅型或锯齿型压缩应变增大至 8% 时 MAE 分别增大了 47% 和 39%, 而拉伸应变 8% 下 MAE 仅仅减小了 15%. 进一步计算发现, Cr 原子 3d 态电子轨道磁矩一致沿着易轴方向, 且随着应变呈现与 MAE 完全一致的变化规律, 如图 10(b) 所示.

## 4 结论

本文采用高精度 HSE06 泛函, 系统地研究了面内单双轴应变对单层  $\text{CrI}_3$  的电子能带结构、电荷输运性质、可见光区的光吸收性能以及磁晶各向异性的调控规律. 计算发现, 双轴压缩应变可以明显提升电荷输运性能、可见光区的光吸收能力和磁晶各向异性: 1) 当双轴压缩应变变量从 0 增至 8% 时, 沿锯齿方向的电子迁移率由  $3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  增至  $174 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ; 2) 可见光区介电函数虚部  $x$  ( $y$ ) 方向 II 号吸收峰强度随双轴压缩应变变量增加明显增强, 说明单层  $\text{CrI}_3$  在可见光区光吸收能力增强; 3) 可见光区介电函数虚部曲线攀升的起点以及吸收峰所对应的能量均随双轴压缩应变变量增加发生明显的红移, 说明单层  $\text{CrI}_3$  对可见光的响应度增强; 4) MAE 随双轴压缩应变变量增加而增大, 其机理是 Cr 原子 3d 态电子轨道磁矩一致沿着易轴方向, 且随着应变呈现与 MAE 完全一致的变化规律. 这些研究结果表明, 应变调控的确是设计新型二维电子和光电子器件的重要途径. 设计一款采用底面晶格常数比单层  $\text{CrI}_3$  小的六方晶体作为衬底材料的应变调控器件, 将会大大提升单层  $\text{CrI}_3$  的磁电和磁光性能.

参考文献

- [1] 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 2017 *Nature* **546** 270
- [2] 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
- [3] Mermin N D, Wagner H 1966 *Phys. Rev. Lett.* **17** 1133
- [4] Sivadas N, Okamoto S, Xu X D, Fennie C J, Xiao D 2018 *Nano Lett.* **18** 7658
- [5] Guo G X, Bi G, Cai C F, Wu H Z 2018 *J. Phys.: Condens. Matter* **30** 285303
- [6] Webster L, Yan J A 2018 *Phys. Rev. B* **98** 144411
- [7] Bacaksiz C, Šabani D, Menezes R M, Milošević M V 2021 *Phys. Rev. B* **103** 125418
- [8] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [9] Baerends E J 1999 *Theor. Chem. Acc.* **103** 265
- [10] Wu Z W, Yu J, Yuan S J 2019 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21** 7750
- [11] Mukherjee T, Chowdhury S, Jana D, Lew Yan Voon L C 2019 *J. Phys.: Condens. Matter* **31** 335802
- [12] Pizzochero M, Yazyev O V 2020 *J. Phys. Chem. C* **124** 7585
- [13] Heyd J, Scuseria G E, Ernzerhof M 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 8207
- [14] Lou B B, Wen J, Cai J J, Yeung Y Y, Yin M, Duan C K 2021 *Phys. Rev. B* **103** 075109
- [15] Liu X F, Gao P F, Hu W, Yang J L 2020 *J. Phys. Chem. Lett.* **11** 4070
- [16] Zhang W B, Qu Q, Zhu P, Lam C H 2015 *J. Mater. Chem. C* **3** 12457
- [17] Dillon J F, Olson C E 1965 *J. Appl. Phys.* **36** 1259
- [18] Kanazawa K K, Street G B 1970 *Phys. Status Solidi B* **38** 445
- [19] Guizzetti G, Nosenzo L, Pollini I, Reguzzoni E, Samoggia G, Spinolo G 1976 *Phys. Rev. B* **14** 4622
- [20] Bučko T, Lebègue S, Hafner J, et al. 2013 *Phys. Rev. B* **87** 064110
- [21] Larsen A H, Vanin M, Mortensen J J R 2013 *Phys. Rev. B* **80** 2665
- [22] Bardeen J, Shockley W 1950 *Phys. Rev.* **80** 72
- [23] Vu T V, Nguyen C V, Phuc H V, Lavrentyev A A, Khyzhun O Y, Hieu N V, Obeid M M, Rai D P, Tong H D, Hieu N N 2021 *Phys. Rev. B* **103** 085422
- [24] Abboud M, Ozbey D H, Kilic M E, Durgun E 2022 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **55** 185302
- [25] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [26] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [27] Sivadas N, Daniels M W, Swendsen R H, Okamoto S, Xiao D 2015 *Phys. Rev. B* **91** 235425
- [28] Li P G, Wang C, Zhang J H, Chen S W, Guo D H, Ji W, Zhong D Y 2020 *Sci. Bull.* **65** 1064
- [29] Vishkayi S I, Torbatian Z, Qaiumzadeh A, Asgari R 2020 *Phys. Rev. Mater.* **4** 094004
- [30] Hou B W, Zhang Y M, Zhang H, Shao H Z, Ma C C, Zhang X T, Chen Y, Xu K, Ni G, Zhu H Y 2020 *J. Phys. Chem. Lett.* **11** 3116
- [31] Zhang D, Hu S, Liu X, Chen Y, Xia Y, Wang H, Wang H, Ni Y 2020 *ACS Appl. Energy Mater.* **4** 357
- [32] Cadelano E, Palla P L, Giordano S, Colombo L 2010 *Phys. Rev. B* **82** 235414
- [33] Liu J Y, Sun Q, Kawazoe Y, Jena P 2016 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 8777
- [34] Mak K F, Lee C, Hone J, Shan J, Heinz T F 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 136805
- [35] Cai Y Q, Zhang G, Zhang Y W 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 6269
- [36] Xu L, Yang M, Wang S J, Feng Y P 2017 *Phys. Rev. B* **95** 235434
- [37] Komsa H P, Krasheninnikov A V 2013 *Phys. Rev. B* **88** 085318
- [38] Lu R F, Li F, Salafranca J, Kan E J, Xiao C Y, Deng K M 2014 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 4299
- [39] Prokop J, Kukunin A, Elmers H J 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 187202
- [40] Nguyen T P T, Yamauchi K, Nakamura K, Oguchi T 2020 *J. Phys. Soc. Japan* **89** 114710
- [41] Zhuang H L L, Kent P R C, Hennig R G 2016 *Phys. Rev. B* **93** 134407
- [42] Zhang J M, Yang B S, Zheng H L, Han X F, Yan Y 2017 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 24341
- [43] Ma X F, Yin L, Zou J J, Mi W B, Wang X C 2019 *J. Phys. Chem. C* **123** 17440

# First-principles study of strain-tunable charge carrier transport properties and optical properties of CrI<sub>3</sub> monolayer\*

Wang Na<sup>1)†</sup> Xu Hui-Fang<sup>1)</sup> Yang Qiu-Yun<sup>1)</sup>Zhang Mao-Lian<sup>1)</sup> Lin Zi-Jing<sup>2)</sup>1) (*School of Electrical and Electronic Engineering, Anhui Science and Technology University, Bengbu 233000, China*)2) (*Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230000, China*)

(Received 22 May 2022; revised manuscript received 15 June 2022)

## Abstract

Because the single-layer CrI<sub>3</sub> is a half semiconductor with indirect band gap and magnetic anisotropy, it has received much attention in the spintronic, magneto-electronic and magnetic storage applications. However, the knowledge of the dependence of carrier mobility and optical property on strain is still rather limited. The uniaxial and biaxial strain dependence of electronic, transport, optical and magnetic properties of single-layer CrI<sub>3</sub> are systematically investigated by using first-principles calculations, and the results are compared with experimental results. The electronic structures under different strains are first calculated by using the accurate HSE06 functional, then the carrier mobility is estimated by the deformation potential theory and the dielectric function is obtained to estimate the optical absorption especially in the visible light range. Finally, the magnetic anisotropy energy used to estimate the magneto-electronic properties is studied by the Perdew-Bueke-Ernzerhof functional including the spin-orbit coupling. It is found that the ferromagnetic CrI<sub>3</sub> is an indirect and half semiconductor with band gap 2.024 eV,  $\Delta\text{CBM} = 1.592$  eV,  $\Delta\text{VBM} = 0.238$  eV and can be driven into AF-Néel antiferromagnetic phase by applying  $-6\%$  to  $-8\%$  (compressive) biaxial strain, exhibiting excellent agreement with the results from the literature. It is found that of single-layer CrI<sub>3</sub> has very low carrier mobility with a value within  $10 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  due to the large effective mass and small in-plane stiffness can be remarkably increased by increasing biaxial compression strain attributed to the reduced effective mass. A high electron mobility  $174 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  is obtained in the zigzag direction by applying a  $-8\%$  biaxial strain reaching the level of monolayer MoS<sub>2</sub>. The calculated imaginary component of dielectric function along the  $x$  ( $y$ ) direction having two peaks (I, II) in the visible light range is obviously different from that along the  $z$  direction, indicating that the single-layer CrI<sub>3</sub> has optical anisotropy, demonstrating the good agreement with results from the literature. It is found that the imaginary part of dielectric function shows that an obvious redshift and peak (I, II) values strongly increase with the increase of compressive strain (biaxial), showing good agreement with the calculated electronic structures and indicating that monolayer CrI<sub>3</sub> possesses high optical adsorption of visible light under a compressive biaxial strain. Furthermore, it is found that the magnetic anisotropy energy of monolayer CrI<sub>3</sub> mainly stemming from the orbital magnetic moment of Cr ions remarkably increases from 0.7365 to 1.08 meV/Cr with  $g$  compressive strain increasing. These results indicate that the optoelectronic property of single-layer CrI<sub>3</sub> can be greatly improved by applying biaxial compressive strain and the single-layer CrI<sub>3</sub> is a promising material for applications in microelectronic, optoelectronic and magnetic storage.

**Keywords:** strain, first-principles calculations, carrier mobility, optical properties

**PACS:** 71.15.Mb, 73.50.-h, 78.20.-e

**DOI:** 10.7498/aps.71.20221019

\* Project supported by the Natural Science Foundation of Anhui Province, China (Grant No. 2008085QF328), the Natural Science Foundation of the Higher Education Institutions of Anhui Province, China (Grant No. KJ2020A0075), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12074362), and the Young Core Talents Domestic Visitor Foundation of the Higher Education Institutions of Anhui Province, China (Grant No. gxgnfx2021142).

† Corresponding author. E-mail: wangn@ahstu.edu.cn

单层CrI<sub>3</sub>电荷输运性质和光学性质应变调控的第一性原理研究

王娜 许会芳 杨秋云 章毛连 林子敬

**First-principles study of strain-tunable charge carrier transport properties and optical properties of CrI<sub>3</sub> monolayer**

Wang Na Xu Hui-Fang Yang Qiu-Yun Zhang Mao-Lian Lin Zi-Jing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 207102 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20221019

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221019>

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

应变对(Ga, Mo)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 (Ga, Mo)Sb

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

单层缺陷碲烯电子结构与光学性质的第一性原理研究

First-principles study of electronic structure and optical properties of monolayer defective tellurene

物理学报. 2021, 70(16): 166301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210271>

Ga<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>Sb (x = 0.25, 0.50, 0.75) 磁学和光学性质的第一性原理研究

First-principles calculations of magnetic and optical properties of Ga<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>Sb (x = 0.25, 0.50, 0.75)

物理学报. 2019, 68(17): 176301 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182305>

一维carbyne链原子键性质应变调控的第一性原理研究

First-principles study of atomic bond nature of one-dimensional carbyne chain under different strains

物理学报. 2020, 69(24): 246802 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201231>

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>

磷、铋掺杂半导体锗光学性质的第一性原理研究

First-principles study of optical properties of germanium doped with phosphorus and bismuth

物理学报. 2018, 67(13): 136101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172680>