

姜泰勒扭曲和轨道序诱导的二维铁磁性*

张俊廷^{1)†} 吴宗铄²⁾ 沈小凡²⁾

1) (中国矿业大学材料与物理学院, 徐州 221116)

2) (南京大学物理学院, 南京 210093)

(2023年8月1日收到; 2023年11月23日收到修改稿)

随着体系维度的降低, 材料内部的量子限制效应和电子关联作用会相应地增强, 往往可以衍生一些新奇的物理特性. 在钙钛矿材料中, 姜泰勒扭曲和轨道序通常会引发丰富的电子关联行为. 本文通过第一性原理计算、对称性分析和蒙特卡罗模拟等方法, 对比研究了钙钛矿氟化物 KCuF_3 及其单层结构, 揭示了钙钛矿二维化引起的晶格动力学、结构、电子及磁性等方面的变化. 结果表明, KCuF_3 块体中出现的协作姜泰勒扭曲和面内交错轨道序可以维持到单层极限, 导致单层为二维铁磁绝缘体. 与块体相不同的是, 在单层中姜泰勒扭曲模式作为原型相的软模出现, 且单层的绝缘性不依赖于姜泰勒扭曲的出现, 而是与电子关联效应的增强有关. 本文为研究二维钙钛矿材料以及设计基于钙钛矿的二维铁磁体提供了指导和借鉴.

关键词: 第一性原理, 姜泰勒扭曲, 轨道序, 二维铁磁性**PACS:** 71.15.Mb, 71.70.Ej, 61.50.Ah, 75.30.Et**DOI:** 10.7498/aps.73.20231252

1 引言

与块体材料相比, 二维材料更容易受外场调控, 其应用能够降低器件厚度及能耗, 提高存储密度等, 有助于实现小型化、集成化且低能耗的功能器件^[1-4]. 此外, 二维材料也可能表现出不同于其块体的新奇物性^[5,6]. 随着二维材料研究的发展, 二维铁磁体因其在自旋电子学领域的潜在应用而受到广泛关注^[7-10]. 然而, 二维铁磁性能否稳定存在曾是一个长期悬而未决的问题^[11]. 直到2017年, 实验上首次在范德瓦耳斯材料 CrI_3 和 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 单层中实现了二维铁磁性^[12,13]. 随后, 一些二维磁性材料的发现使得二维铁磁性居里温度突破至室温以上, 如在 VSe_2 单层中首次实现了室温以上二维铁磁性^[14,15]. 后续的研究实现了对二维铁磁性的电学调控^[16], 如在少数层 CrI_3 中通过门电压调控得

到反铁磁-铁磁相变, 实现巨大隧穿磁电阻效应^[17-19]; 在 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 中利用门电压调控实现了电荷与自旋的双重双极全电操纵^[20].

目前发现的二维铁磁体大多属于范德瓦耳斯材料^[10]. 相比于范德瓦耳斯材料, 钙钛矿材料由于其晶格、电荷、轨道及自旋等多种自由度的竞争与协作而表现出更加丰富的关联电子及磁性^[21,22]. 然而, 与范德瓦耳斯材料不同, 钙钛矿材料在降至二维时会伴随着化学键的断裂及离子配位数的变化, 可能出现结构及电子性质的重构. 因此, 钙钛矿块体中出现的一些有趣现象能否维持到二维极限及二维下是否出现新颖的衍生现象, 仍是需要研究的关键问题. 最近, 实验上已成功制备无应力束缚的钙钛矿单层, 并且可转移到任何所需衬底上, 从而为探究以上关键问题提供了良好的契机^[23-25]. 这些实验进展也为开发二维钙钛矿功能材料铺平了道路^[26-31], 如可以研究基于二维钙钛矿的摩尔异

* 国家自然科学基金 (批准号: 11974418, 12374097) 和中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: 2019QNA30) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: juntingzhang@cumt.edu.cn

质结和旋转扭曲双层等。

钙钛矿氟化物 KCuF_3 作为姜泰勒 (Jahn-Teller, JT) 扭曲和轨道有序体系的代表性材料之一, 由于表现出关联电子性质及自旋 1/2 的准一维反铁磁链特性而受到了广泛关注^[32-36]. 本文以 KCuF_3 为例, 利用第一性原理计算、对称性分析和蒙特卡罗模拟方法对比研究了其块体和二维单层的晶格动力学、结构、电子及磁性质等, 揭示了 KCuF_3 二维化导致的电子与磁性质的改变, 证实协作的 JT 扭曲可以保留至钙钛矿单层极限, KCuF_3 导致的面内交错的轨道序是铁磁性出现的原因。

2 计算方法

本文所有基于密度泛函理论的第一性原理计算都是在 VASP 软件包下执行的^[37,38], 使用了投影缀加平面波 (PAW) 方法^[39]. 交换关联泛函采用包含 Hubbard 模型参量 U 的广义梯度近似 (GGA+ U), 选取了适合计算固体材料晶格性质的 PBEsol 泛函作为交换关联函数^[40]. 在 Hubbard- U 方法中使用旋转不变形式处理 Cu 3d 轨道的电子关联^[41,42]. 采用约束随机相近似 (cRPA) 方法^[43] 测定了块体及单层中 Cu 3d 电子库仑排斥作用参数 U 和交换作用参数 J . 对于块体, 计算值为 $U = 7.9$ eV, $J = 0.8$ eV, 与先前文献理论计算采用的值非常接近^[35]. 单层相则为 $U = 9.7$ eV 和 $J = 0.8$ eV. 对于钙钛矿块体和单层, 分别采用 $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 2$ 和 $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 1$ 钙钛矿超胞构建不同八面体扭曲模式产生的结构相. 为了避免周期性边界条件引入的层间相互作用, 在钙钛矿单层中设置了 20 Å 的真空层. 平面波展开采用了 600 eV 的平面波截断能, 电子自洽循环采用 10^{-6} eV 的收敛阈值. 使用以 Γ 点为中心的 k 点网格进行布里渊区积分, 块体和单层的计算分别使用 $9 \times 9 \times 9$ 和 $9 \times 9 \times 1$ k 点网格. 对每个结构相的晶格常数和原子坐标进行了优化, 直到各原子上的 Hellman-Feynman 力小于 0.01 eV/Å. 利用密度泛函微扰理论 (DFPT) 方法^[44] 计算了块体和单层的原型相和基态相的声子谱. 利用 PHONOPY 软件^[45] 提取了力常数矩阵, 并计算了声子频率和相应的本征模. 使用对称性分析软件 ISOTROPY 来辅助进行群论分析^[46].

使用基于格林函数方法的 TB2J 软件包^[47] 计算了块体和单层基态相的磁交换作用参量. 该方法

利用磁力理论并把局域刚性自旋旋转作为微扰, 采用基于 Wannier 函数构造的紧束缚模型计算能量变化. 基于海森伯模型和提取的磁交换作用参量, 利用蒙特卡罗模拟证实了块体和单层基态结构的磁相, 并推测了磁转变温度. 对于块体和单层, 分别采用了 $16 \times 16 \times 16$ 和 $32 \times 32 \times 1$ 的自旋格子. 计算使用周期性边界条件和模拟退火算法, 每个温度下模拟采用 10^6 步来达到平衡条件, 并利用 Metropolis 算法进行抽样.

3 结果与讨论

3.1 晶格动力学

图 1(a) 和图 1(b) 分别给出了钙钛矿块体 ABX_3 和单层原型相的晶体结构. 所考虑的钙钛矿单层具有完整的八面体结构, 可以看作层状钙钛矿块体 A_2BX_4 的基本结构单元. 首先对比研究了钙钛矿氟化物块体 KCuF_3 及其单层 K_2CuF_4 原型相的晶格动力学性质. 根据晶格振动理论, 描述晶格振动的联立方程组的矩阵形式可表示为

$$\omega^2(\mathbf{q})\mathbf{U}(\mathbf{q}) = \mathbf{D}(\mathbf{q})\mathbf{U}(\mathbf{q}), \quad (1)$$

其中 \mathbf{q} 为振动波矢, $\omega(\mathbf{q})$ 为振动频率, $\mathbf{D}(\mathbf{q})$ 为动力学矩阵, $\mathbf{U}(\mathbf{q})$ 表示振动状态的本征矢量. 当 $\mathbf{D}(\mathbf{q})$ 为正定矩阵时, 所有的本征振动频率均为正值, 此时结构具有动力学稳定性. 否则, 体系可能出现虚频的振动模式, 即软模.

图 1(c) 给出了块体原型相的声子谱. 虽然该原型相并非 KCuF_3 块体的基态结构, 但其所有的振动模式都是动力学稳定的. 与块体相不同, K_2CuF_4 单层原型相 (空间群 $P4/mmm$) 的声子谱在布里渊区边界高对称点 M 处出现了一个显著的不稳定振动模式, 如图 1(d) 所示, 其属于协作 JT 扭曲, 表明了单层原型相的不稳定性.

然后研究了块体及单层结构可能出现的结构扭曲模式, 涉及钙钛矿材料最常见的两种晶格畸变类型: 八面体旋转和 JT 扭曲. 八面体旋转扭曲源于钙钛矿材料离子半径失配, 属于结构几何效应, 在钙钛矿材料中非常普遍. 而 JT 扭曲则与钙钛矿 B 位过渡金属离子简并 d 轨道的破缺有关, 常见于含有 JT 活性离子 (如 Mn^{3+} 和 Cu^{2+}) 的钙钛矿材料^[48]. 对于八面体旋转扭曲, 垂直于旋转轴的平面内相邻八面体的旋转是联动的, 即八面体旋转的

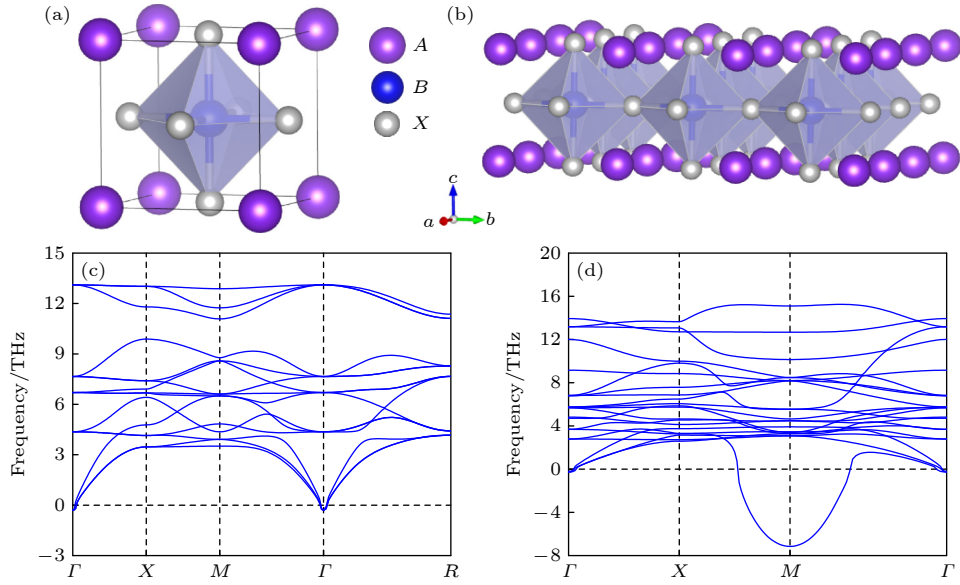

 图 1 (a) 钙钛矿块体和 (b) 单层原型相的晶体结构; (c) KCuF_3 块体和 (d) 其单层原型相的声子谱

Fig. 1. Crystal structures of the prototype phases of (a) perovskite bulk and (b) monolayer; phonon spectra of the prototype phases of (c) KCuF_3 bulk and (d) its monolayer.

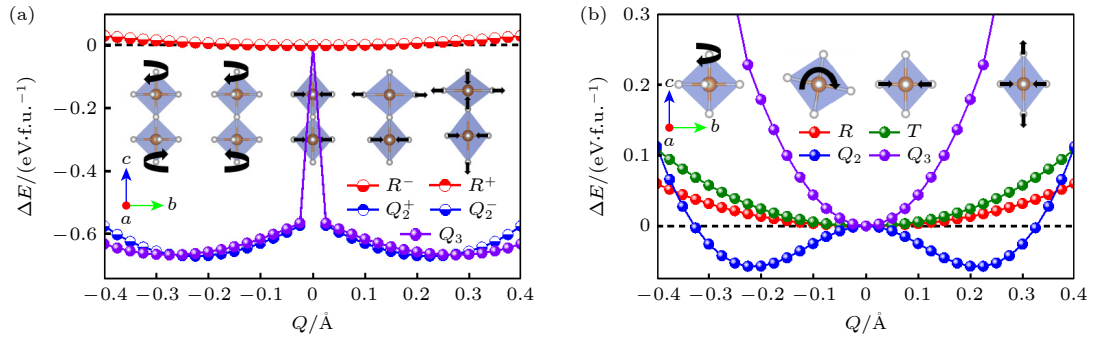


图 2 KCuF_3 块体 (a) 及其单层 (b) 中每种八面体中扭曲模式产生的结构相的能量随模式振幅的变化. 能量曲线零点对应原型相. 块体中具有相反符号的同种扭曲模式 (如 R^+ 和 R^- , Q_2^+ 和 Q_2^-) 的能量曲线基本重叠, 因而未能全部显示出来. 插图分别为各种八面体旋转和 JT 扭曲模式的示意图. 八面体旋转和 JT 扭曲模式的振幅分别用阴离子沿着垂直和平行于八面体键的位移来表示

Fig. 2. Change in energy of the structural phase caused by each octahedral distortion mode with the mode amplitude for the KCuF_3 bulk (a) and its monolayer (b). The zero point of the energy curves represents the prototype phase. The energy curves of the same distortion modes with opposite signs, such as R^+ and R^- , as well as Q_2^+ and Q_2^- , basically overlap, resulting in not all being shown. The insets illustrate various octahedral rotation and JT distortion modes. The mode amplitudes of octahedral rotation and JT distortion are represented by the displacement of anions perpendicular and parallel to their octahedral bonds, respectively.

协作性, 而沿着旋转轴的相邻八面体的转动可能同相 (记为 R^+) 或反相 (R^-), 分别属于不可约表示 M_2^+ 和 R_5^- , 如图 2(a) 所示. JT 扭曲同样是协作的, 可分为 Q_2 和 Q_3 模式, 前者表示八面体的键长沿着面内一个方向伸长而另一个方向收缩 (即两长两短), 而后者对应面内键伸长而面外键收缩 (即四长两短). 同样, 相邻两层的 Q_2 模式符号可能相同 (记为 Q_2^+) 也可能相反 (记为 Q_2^-), 分别属于不可约表示 M_3^+ 和 $R_3^-(0; a)$. Q_3 模式的不可约表示为 $R_3^-(a; 0)$. 在钙钛矿单层中, 根据八面体绕面外还

是面内轴转动, 八面体旋转可分为旋转 (记为 R) 和倾斜模式 (记为 T), 分别属于不可约表示 M_2^+ 和 M_5^+ , 如图 2(b) 所示. JT 扭曲仍可分为 Q_2 和 Q_3 模式, 分别属于不可约表示 M_3^+ 和 M_4^+ .

本文研究了这些扭曲模式的出现引起的能量收益. 结果表明, 对于 KCuF_3 块体, 八面体旋转模式 R^+ 和 R^- 的结构相能量基本相同, 呈现出抛物线型能量曲线, 即没有能量收益. 与此不同, 所有的 JT 扭曲模式则显示出典型的双势阱型能量曲线, 其出现能够降低体系的能量, 而且轻微的 JT

扭曲即可导致大幅的能量降低 (约 0.66 eV), 预示其可能引起电子性质的转变. 类似于旋转模式, Q_2 型 JT 扭曲的同相和反相模式 (Q_2^+ 和 Q_2^-) 具有几乎简并的能量. 对于 K_2CuF_4 单层, 八面体旋转和倾斜模式表现出抛物线型能量曲线, 与块体相的结果类似. 不同的是, Q_3 型 JT 扭曲模式的能量曲线转变为抛物线型. 只有 Q_2 模式表现出双势阱型能量曲线, 且其能量收益相对于块体显著降低, 预示其在单层基态结构中的出现.

3.2 基态结构

首先计算 $KCuF_3$ 块体的基态结构以验证计算方法的准确性. 考虑了每种结构扭曲模式及其各种组合引起的结构相, 并通过结构优化计算了不同结构相的能量. 所有结构相中扭曲模式的初始振幅采用不同值, 并不影响优化后的结构相的能量. 结果表明, 所有包含八面体旋转扭曲模式的结构相在经过结构优化后, 体系中的八面体旋转扭曲模式会消失, 导致结构对称性变化到原型相或仅具有 JT 扭

表 1 $KCuF_3$ 块体单个八面体扭曲模式及其组合产生的结构相的空间群及相对能量 (相对于基态相 $I4/mcm$). 每个扭曲模式的不可约表示的序参量固定为沿着 z 轴方向. 符号“—”表示对应的结构相中八面体旋转模式在结构优化后消失, 导致其结构对称性发生改变

Table 1. Space group and relative energy (relative to the ground-state phase $I4/mcm$) of structural phases resulting from the single octahedral distortion mode and their various combinations for the $KCuF_3$ bulk. The symbol “—” represents that the octahedral rotation mode in the corresponding structural phase disappears after structure optimization, resulting in a change in structural symmetry.

扭曲模式	空间群	$\Delta E / (\text{meV} \cdot \text{f.u.}^{-1})$
0	$Pm\bar{3}m$ (No. 221)	695.5
R^+	$P4/mbm$ (No. 127)	—
R^-	$I4/mcm$ (No. 140)	—
Q_2^+	$P4/mbm$ (No. 127)	0.1
Q_2^-	$I4/mcm$ (No. 140)	0
Q_3	$I4/mmm$ (No. 139)	3.6
$R^+ \oplus Q_2^+$	$Pbam$ (No. 55)	—
$R^- \oplus Q_2^+$	$P4_2/mbc$ (No. 135)	—
$R^+ \oplus Q_2^-$	$P4_2/mbc$ (No. 135)	—
$R^- \oplus Q_2^-$	$Ibam$ (No. 72)	—
$R^+ \oplus Q_3$	$P4/mnc$ (No. 128)	—
$R^- \oplus Q_3$	$I4/m$ (No. 87)	—

曲的结构相, 如表 1 所列. 只有原型相和三种 JT 扭曲模式各自生成的结构相在结构优化后稳定存在, 其中 Q_2^- 模式产生的结构相 (空间群 $I4/mcm$) 具有最低的能量, 与实验测定的结构一致^[34]. 然而, Q_2^+ 模式产生的结构相 (空间群 $P4/mbm$) 与基态相具有非常接近的能量, 这能够解释实验上在 $KCuF_3$ 块体样品中观察到 Q_2^- 和 Q_2^+ 模式产生的两种结构畴共存的现象^[36]. 三种 JT 扭曲模式生成的结构相的能量比较接近. 这些结果与前面能量收益计算的结果一致, 即只有 JT 扭曲模式的出现能够降低体系的能量, 且它们具有相近的能量收益.

然后, 通过计算单层中每个结构扭曲模式及其组合产生的结构相的能量测定了单层的基态结构. 和块体相的结果类似, 所有的八面体旋转扭曲模式在结构优化后会消失, 导致体系对称性发生变化, 如表 2 所列. 只有原型相和 JT 扭曲模式 (Q_2 和 Q_3) 的结构相的对称性能够在结构优化后保持不变. Q_2 模式产生的结构相具有最低的能量, 而 Q_3 模式的结构相的能量要高于原型相. 这一结果也与单层能量收益计算的结果一致, 即只有 Q_2 模式的出现能够降低体系的能量.

表 2 K_2CuF_4 单层单个八面体扭曲模式及其组合产生的结构相的空间群及相对能量 (相对于基态相 $P4/mbm$)

Table 2. Space group and relative energy (relative to the ground-state phase $P4/mbm$) of structural phases resulting from the single octahedral distortion mode and their various combinations for the K_2CuF_4 monolayer.

扭曲模式	空间群	$\Delta E / (\text{meV} \cdot \text{f.u.}^{-1})$
0	$P4/mmm$ (No. 123)	31.3
R	$P4/mbm$ (No. 127)	—
$T(a, 0)$	$Pmna$ (No. 53)	—
$T(a, a)$	$Cmme$ (No. 67)	—
Q_2	$P4/mbm$ (No. 127)	0
Q_3	$P4/mmm$ (No. 123)	77.8
$R \oplus T(a, 0)$	$P2_1/c$ (No. 14)	—
$R \oplus T(a, a)$	$C2/m$ (No. 12)	—
$R \oplus Q_2$	$Pbam$ (No. 55)	—
$R \oplus Q_3$	$P4/m$ (No. 83)	—
$Q_2 \oplus T(a, 0)$	$P2_1/c$ (No. 14)	—
$Q_3 \oplus T(a, 0)$	$P2/m$ (No. 10)	—
$Q_2 \oplus T(a, a)$	$C2/m$ (No. 12)	—
$Q_3 \oplus T(a, a)$	$C2/m$ (No. 12)	—

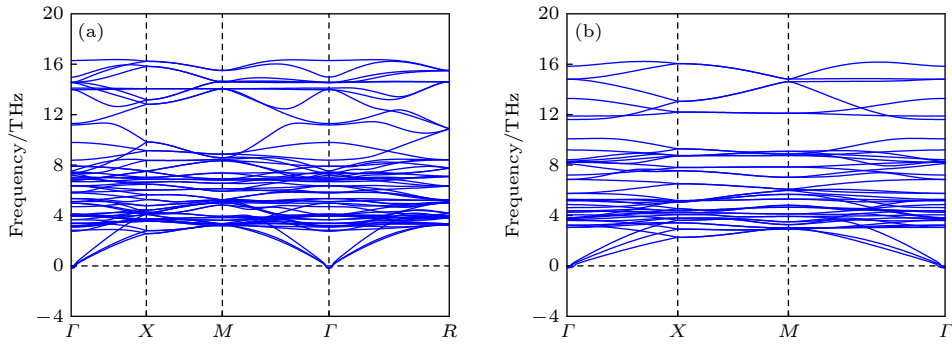

 图 3 (a) KCuF_3 块体和 (b) 其单层基态相的声子谱

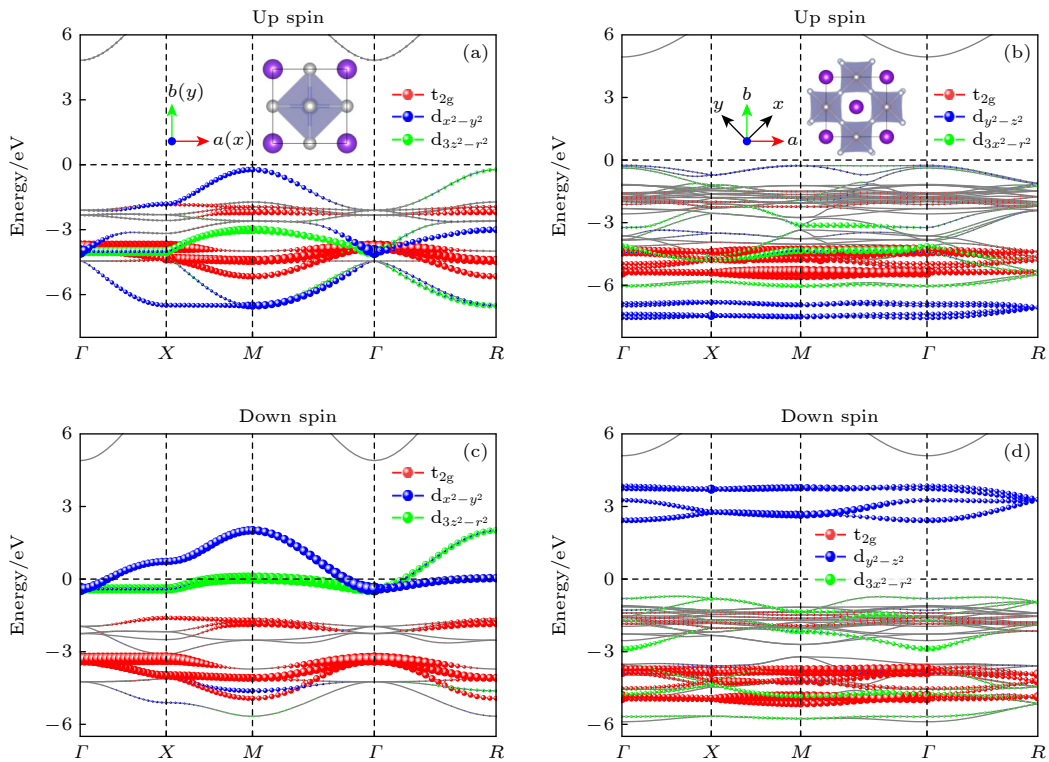
 Fig. 3. Phonon spectra of the ground-state phases of (a) KCuF_3 bulk and (b) its monolayer.

 图 4 KCuF_3 块体原型 (a) 和基态相 (b) 上、下自旋的投影能带结构. 插图为对应的晶体结构示意图. 价带中未显示彩色投影的能带 (灰色曲线) 主要源于 F 离子的 2p 轨道. 计算中原型和基态相均采用铁磁序以进行对比. 对于基态相, 整体笛卡尔坐标系 z 轴旋转 45° 以与局域晶体场坐标系重合, 其中 x 轴沿选择的八面体的最长键方向

 Fig. 4. Up-spin and down-spin projected band structures of the prototype (a) and ground-state phases (b) of the KCuF_3 bulk. The insets show the corresponding crystal structures. The energy bands (gray curves) in the valence bands that do not show color projection are mainly derived from the 2p orbital of the F ions. In the calculation, the ferromagnetic phase was used for both prototype and ground-state phases for comparison. For the ground-state phase, the global Cartesian coordinate system is rotated by 45° around the z axis to coincide with the local crystal-field coordinate system, where the x axis is along the longest bond of the selected octahedron.

以上结果表明, 在 KCuF_3 块体中出现的 JT 扭曲模式可以维持到其单层极限, 即 K_2CuF_4 单层相对于其块体相未发生结构重构. 进一步计算了块体和单层基态相的声子谱以证实其结构动力学稳定性. 如图 3(a) 和图 3(b) 所示, 块体和单层基态结构的声子谱在整个布里渊区范围内不存在虚频的振动模式, 证实了它们结构的动力学稳定性.

3.3 电子性质

接下来对比研究 KCuF_3 块体和其单层的电子性质. 同时计算了原型相和基态相的投影能带结构以阐明结构扭曲对电子性质的影响. 如图 4(a)—(d) 所示, 费米能级附近的能带主要源于 Cu^{2+} 离子的 3d 轨道和 F 离子的 2p 轨道, 而 K^+ 离子和 Cu^{2+}

离子的 s 轨道的能带远高于费米能级. 在八面体晶体场的作用下, 磁性离子的 3d 轨道会劈裂成三重简并的 t_{2g} 轨道和双重简并的 e_g 轨道. Cu^{2+} 离子 3d 轨道的电子构型为 $t_{2g}^6 e_g^3$, 即 t_{2g} 轨道被电子占满, 上自旋的 e_g 轨道被完全占据, 而下自旋的 e_g 轨道被部分占据. 在 KCuF_3 块体的原型相中, 费米能级穿过 e_g 轨道形成的下自旋能带, 导致原型相表现出金属性, 如图 4(a) 所示. 而在块体基态相中, JT 扭曲的出现进一步劈裂 e_g 轨道为能量较低的 $d_{3x^2-r^2}$ 轨道 (x 轴沿着八面体最长键方向) 和能量较高的 $d_{y^2-z^2}$ 轨道. 这导致 $d_{3x^2-r^2}$ 轨道形成的能带被完全占据, 而 $d_{y^2-z^2}$ 轨道的下自旋能带完全位于费米能级之上, 即 JT 扭曲打开了一个相当大的带隙 (约 2.7 eV), 如图 4(b) 所示. 有趣的是, 上自旋的 $d_{3x^2-r^2}$ 轨道的能带能量显著降低, 甚至低于 t_{2g} 轨道的能带, 这可能与轨道序和局域化导致电子关联效应增强有关. 该能带接近于平带, 表明其轨道的局域化显著增强. 由于协作的 JT 扭曲导致八面体长键在面内交替分布, 从而形成 $d_{x^2-z^2}/d_{y^2-z^2}$ 型

d 轨道空穴在面内交替分布的轨道序, 与文献的结果一致 [34-36].

进一步研究了 JT 扭曲模式的振幅对电子性质的影响, 以解释能量收益计算中 JT 扭曲的出现

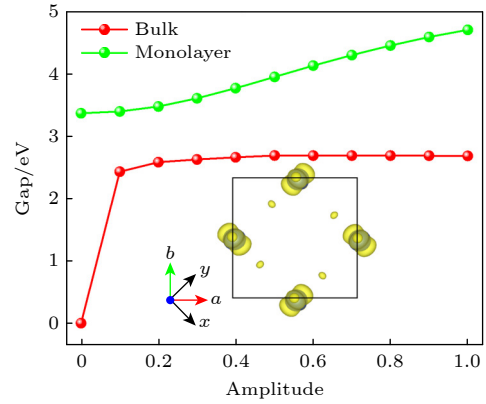


图 5 KCuF_3 块体和其单层的带隙随 JT 扭曲的相对幅度的变化. 插图显示了单层基态相中 d 轨道空穴形成的交错轨道序

Fig. 5. Change in band gap with the relative amplitude of the JT distortion for the KCuF_3 bulk and its monolayer. The inset shows the staggered orbital order formed by the d orbital holes in the ground-state phase of the monolayer.

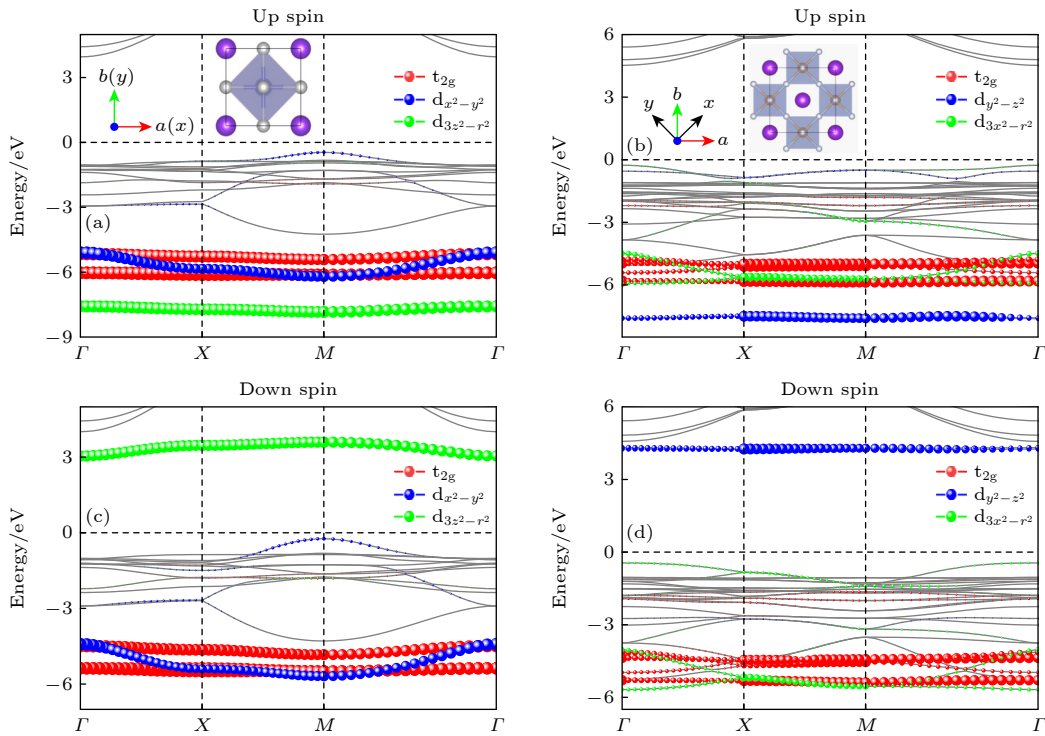


图 6 K_2CuF_4 单层原型 (a) 和基态相 (b) 上、下自旋的投影能带结构. 插图为对应的晶体结构示意图. 价带中未显示彩色投影的能带 (灰色曲线) 主要源于 F^- 离子的 2p 轨道. 能带计算中原型和基态相均采用铁磁序以进行比较

Fig. 6. Up-spin and down-spin projected band structures of the prototype (a) and ground-state phases (b) of the K_2CuF_4 monolayer. The insets show the corresponding crystal structures. The energy bands (gray curves) in the valence bands that do not show color projection are mainly derived from the 2p orbital of the F^- ions. In the calculation, the ferromagnetic phase was used for both prototype and ground-state phases for comparison.

导致块体相能量骤降的原因. 如图 5 所示, 块体相中轻微的 JT 扭曲即可产生一个较大的带隙, 引起金属-绝缘体转变. 上自旋的 e_g 轨道能量降低, 同时, 原来占据在费米能级附近的下自旋电子转移到了能量较低的 e_g 轨道, 导致体系能量相对于原型金属相显著降低. 在体系从金属转变为绝缘体相后, 随着 JT 扭曲模式振幅的进一步增加, 带隙大小基本保持不变.

不同于块体相, 单层的原型相表现出绝缘体性质, 如图 6(a) 所示. 在钙钛矿单层中, 磁性离子的八面体晶体场转变为四方晶体场 (D_{4h} 对称性), 导致其原型相出现 e_g 轨道的劈裂. 下自旋能带中能量低的 $d_{x^2-y^2}$ 轨道被完全占据, 而能量高的 $d_{3z^2-r^2}$ 轨道是空的, 从而打开一个较大的带隙. 然而, 四方晶体场不足以在两个 e_g 轨道之间产生如此大的劈裂 (约 7.5 eV), 其可能与 $d_{3z^2-r^2}$ 轨道的局域化导致的电子关联效应增强有关. 图 6(a) 中, $d_{3z^2-r^2}$ 轨道的能带近乎平带, 表明其轨道局域化效应显著.

在单层基态相中, 协同 JT 扭曲的出现导致 d 轨道空穴转变为 $d_{x^2-z^2}$ 或 $d_{y^2-z^2}$ 态. 该轨道形成的能带近乎呈现为平带, 反映了显著的轨道局域化特征, 如图 6(b) 所示. 最长的 Cu-F 键在 ab 面内交错排列, 导致形成 $d_{x^2-z^2}/d_{y^2-z^2}$ 型交错分布的轨道序, 如图 5 插图所示. 本文也研究了单层基态相电子性质随 JT 扭曲模式的振幅的变化. 尽管基态相的带隙并非由 JT 扭曲产生, 但其会随着 JT 扭曲的增强而显著增加, 表现出与块体显著不同的依赖性, 如图 5 所示.

3.4 磁性质

为了确定块体基态结构的磁相, 考虑钙钛矿中常见的磁序并计算每种磁序的能量. 对于块体基态相, 自旋面内平行而面间反平行排列的 A 型反铁磁序具有最低的能量, 与实验测定的磁结构一致^[34]. 为了研究 JT 扭曲模式对磁结构的影响, 计算了所有磁序的能量随扭曲模式振幅的变化. 如图 7(a) 所示, 在 JT 扭曲缺失的原型相中, G 型反铁磁序具有最低的能量. JT 扭曲的出现会引起 G 型反铁磁序的能量升高, 从而导致 A 型反铁磁序具有最低的能量. 这种磁结构的转变很可能与前面提到的 JT 扭曲引起的金属到绝缘体的转变有关.

为了提取块体相的磁交换作用, 采用海森伯自旋模型

$$H = \sum_{ij} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + \sum_i K(S_i^z)^2, \quad (2)$$

其中, \mathbf{S}_i 和 \mathbf{S}_j 为格点自旋, J_{ij} 为磁交换作用, K 为磁各向异性常数. 考虑的所有磁序的磁交换作用能量表达式可表示为

$$\begin{aligned} E_{\text{FM}} &= (2J_1 + J_2 + 4J_3) \mathbf{S}^2 + E_0, \\ E_A &= (2J_1 - J_2 - 4J_3) \mathbf{S}^2 + E_0, \\ E_C &= (-2J_1 + J_2 - 4J_3) \mathbf{S}^2 + E_0, \\ E_G &= (-2J_1 - J_2 + 4J_3) \mathbf{S}^2 + E_0, \end{aligned} \quad (3)$$

其中, \mathbf{S} 表示 Cu^{2+} 离子的自旋矩, J_1 和 J_2 分别为面内和面外最近邻磁交换作用, J_3 为面外次近邻磁交换作用 (面内次近邻磁交换作用非常微弱), E_0 为与磁交换作用无关的能量项. 结果表明, 面内最近邻为非常弱的铁磁耦合 $J_1 = -0.05$ meV, 面外最近邻为强的反铁磁耦合 $J_2 = 10.0$ meV, 面外次近邻为弱的反铁磁耦合 $J_3 = 0.43$ meV. 与之前的实验和理论结果一致^[34-36], 即 KCuF_3 块体相具有强的面外反铁磁耦合和弱的面内铁磁耦合, 呈现出一维反铁磁链的特征.

在没有 JT 扭曲的原型相中, 面内最近邻交换作用 J_1 为弱的反铁磁耦合, 而 JT 扭曲的出现导致其转变为弱的铁磁耦合, 且其随着模式振幅的进一步增加逐渐减弱, 如图 7(b) 所示. 这解释了 JT 扭曲引起的从 G 型到 A 型反铁磁的转变. 此外, 面外最近邻磁交换作用 J_2 始终为强的反铁磁耦合, 能够解释 FM 和 C 型反铁磁序具有相对较大能量的原因. J_2 随 JT 扭曲模式振幅的增加呈现先减小后增大的趋势. 随着 JT 模式振幅的增加, 面外次近邻磁交换作用 J_3 先增大后保持不变, 其弱的反铁磁耦合表明层间磁交换作用由最近邻占主导.

为了确定单层基态磁结构, 考虑铁磁、交错反铁磁 (记为 S 型) 和 $\uparrow\downarrow\downarrow$ 型反铁磁 (记为 E 型) 序. 结果表明, 铁磁相具有最低的能量, 即 K_2CuF_4 单层为二维铁磁体. 如图 7(c) 所示, 在没有 JT 扭曲出现时, 交错反铁磁具有最低的能量. 然而, 随着 JT 模式振幅的增加, 两类反铁磁序能量迅速增加, 逐渐高于铁磁序的能量, 引起了从交错反铁磁到铁磁相的转变. 因此, JT 扭曲模式在 K_2CuF_4 单层铁磁性起源中扮演关键角色.

为了理解铁磁性的机制和磁相转变的原因, 提取了单层的最近邻和次近邻磁交换作用. 在没有

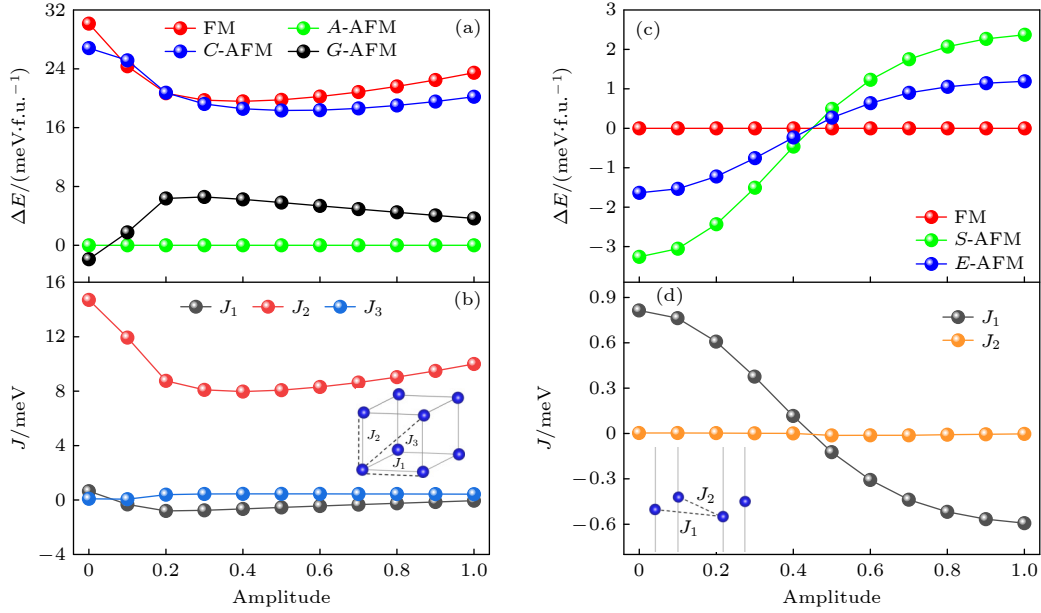


图7 KCuF_3 块体 (a) 不同磁相的能量 (相对于 A 型反铁磁) 和 (b) 磁交换作用随 JT 模式相对振幅的变化. 基态结构的 JT 扭曲模式的相对振幅设置为 1. 考虑的磁序包括铁磁 (FM) 和 A, C, G 型反铁磁 (AFM). 插图为 KCuF_3 块体中考虑的磁交换作用, 包括面内最近邻 J_1 , 面外最近邻 J_2 和面外次近邻 J_3 . K_2CuF_4 单层 (c) 不同磁相的能量 (相对于 FM) 和 (d) 磁交换作用随 JT 模式相对振幅的变化. 考虑的磁序包括 FM, 交错反铁磁 (S-AFM) 和 $\uparrow\downarrow\downarrow$ 型反铁磁 (E-AFM). 插图为 K_2CuF_4 单层中考虑的磁交换作用, 包括最近邻 J_1 和次近邻 J_2

Fig. 7. Change in (a) energy of various magnetic phases (relative to A-AFM) and (b) magnetic exchange interactions with the relative amplitude of the JT distortion in the KCuF_3 bulk. Relative amplitude of JT distortion of the ground-state structure is set to 1. Magnetic orders considered include FM, and A, C, G type AFM. The inset shows the magnetic exchange interactions considered in the KCuF_3 bulk, including the in-plane nearest-neighbor J_1 , the out-of-plane nearest-neighbor J_2 and the next-nearest-neighbor J_3 . Change in (c) energy of various magnetic phases (relative to FM) and (d) magnetic exchange interactions with the relative amplitude of JT distortion in the K_2CuF_4 monolayer. Magnetic orders considered include FM, staggered (S), and $\uparrow\downarrow\downarrow$ (E) type AFM. The inset shows the magnetic exchange interactions considered in the K_2CuF_4 monolayer, including the nearest-neighbor J_1 and next-nearest-neighbor J_2 .

JT 扭曲的原型相中, 面内最近邻磁交换作用 J_1 为反铁磁耦合. 然而, 随着 JT 模式振幅的增加, 其逐渐减弱并转变为铁磁耦合, 其符号的转变点与磁相变点一致, 如图 7(d) 所示. 面内次近邻磁交换作用 J_2 非常微弱可以忽略, 表明磁交换作用由最近邻占主导. 最近邻交换作用的变化可以由交换作用的经验规则所解释. 在原型相中, d 轨道空穴均为 $d_{3z^2-r^2}$ 态, 根据 Goodenough-Kanamori-Anderson (GKA) 规则, 这种均匀的轨道序会导致反铁磁交换耦合. 随着 JT 扭曲模式振幅的增加, d 轨道空穴逐渐转变为 $d_{x^2-z^2}/d_{y^2-z^2}$ 型. 根据 GKA 规则, 这种面内交错的轨道序会导致铁磁耦合. 由于八面体长短键交替分布减弱了相邻 d 轨道空穴的重叠程度, 导致最近邻铁磁耦合相对较弱.

进一步利用格林函数方法计算块体和单层基态相的磁交换作用, 并与能量匹配方法得到的结果进行对比. 对于块体基态相, 该方法计算出的面内

最近邻 $J_1 = 1.31$ meV, 面外最近邻 $J_2 = 8.30$ meV, 前者与能量匹配方法的结果存在较大差异, 而后者比较接近. 由于形成面内交错轨道序, 面外次近邻的两个 d 轨道空穴可能位于相同或不同的平面, 因而计算出的面外次近邻交换作用可分为两类 $J_3 = 0.91$ meV 或 0.05 meV, 其平均值与能量匹配方法的结果接近. 面内次近邻交换作用非常微弱, 计算值为 0.03 meV. 而对于单层基态相, 该方法计算出的最近邻和次近邻交换作用分别为 $J_1 = -0.81$ meV 和 $J_2 = -0.06$ meV, 与能量匹配方法的计算结果 $J_1 = -0.59$ meV, $J_2 = -0.003$ meV 比较接近.

磁各向异性计算表明, 在 KCuF_3 块体和其单层中, 自旋位于 ab 面内具有最低的能量, 即易磁化轴沿面内方向, 如图 8 所示. 块体相的面内自旋取向已被实验证实^[34]. 与块体相比, 单层的磁各向异性显著增强.

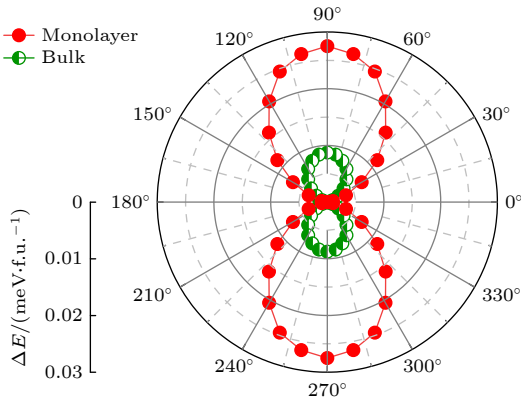


图 8 KCuF_3 块体和其单层基态相的磁各向异性, 其中能量显示为自旋角度 (相对于 ab 面) 的函数

Fig. 8. Magnetic anisotropy of the ground-state phases in the KCuF_3 bulk and its monolayer, where the energy is shown as a function of spin angle (relative to ab plane).

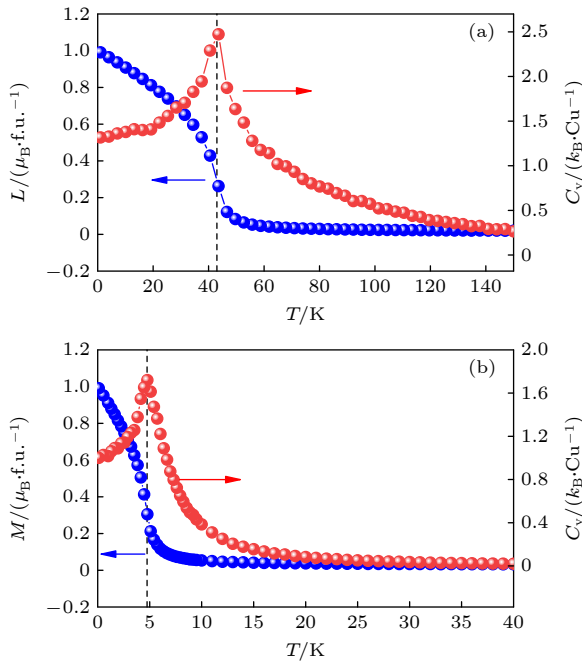


图 9 KCuF_3 (a) 块体和 (b) 单层基态相的蒙特卡罗模拟. 对于块体相, 根据其 A 型反铁磁基态定义的 antiferromagnetic 序参量 ($L = (\mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_2)/2$, 其中 \mathbf{S}_1 和 \mathbf{S}_2 为两个反铁磁子格的自旋) 和比热 (C_V) 显示为温度的函数, 而对于单层, 磁化 (M) 和比热显示为温度的函数

Fig. 9. Monte Carlo simulations of the ground-state phases in the (a) KCuF_3 bulk and (b) monolayer. For the bulk phase, the AFM order parameter ($L = (\mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_2)/2$, where \mathbf{S}_1 and \mathbf{S}_2 are the spins of two antiferromagnetic sublattices) defined in terms of the A -AFM order and specific heat (C_V) are shown as functions of temperature, while for the monolayer, the magnetization (M) and specific heat are shown as functions of temperature.

进一步利用蒙特卡罗模拟来证实块体和单层的基态磁相, 并推测其奈尔或居里温度. 对于块体

相, 蒙特卡罗模拟得出的磁基态为 A 型反铁磁, 与第一性原理计算结果一致. 模拟的磁相变温度约为 43 K, 如图 9(a) 所示, 与实验测定的奈尔温度 $T_N = 39$ K 非常接近^[32,34]. 而对于单层, 模拟出的磁基态为铁磁, 如图 9(b) 所示, 证实了第一性原理计算结果. 单层基态相的居里温度约为 5 K, 表明层间耦合的消失导致磁相变温度显著低于块体相.

4 结 论

本文对比研究了 KCuF_3 块体及其单层的晶格动力学、结构、电子及磁性. 在块体结构中出现的协作 JT 扭曲可以存在于其钙钛矿单层极限. 不同的是, 在块体原型相中, JT 扭曲是动力学稳定的振动模式, 而降至单层时则作为原型相的软模出现. JT 扭曲在块体相的带隙产生中扮演关键角色, 但单层的绝缘性不依赖于 JT 扭曲. 对于单层基态相, 协作的 JT 扭曲产生了面内交错的轨道序. 这种交错轨道序引起了最近邻铁磁交换作用, 导致了铁磁性的出现.

参考文献

- [1] Geim A K, Novoselov K S 2007 *Nat. Mater.* **6** 183
- [2] Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, Giacometti V, Kis A 2011 *Nat. Nanotechnol.* **6** 147
- [3] Novoselov K S, Mishchenko A, Carvalho A, Neto A H C 2016 *Science* **353** aac9439
- [4] Hu T, Kan E J 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 157701 (in Chinese) [胡婷, 阚二军 2018 物理学报 **67** 157701]
- [5] Zhong T T, Wu M H 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 217707 (in Chinese) [钟婷婷, 吴梦昊 2020 物理学报 **69** 217707]
- [6] Zhang R H, Ren H Y, He L 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 127302 (in Chinese) [张若寒, 任慧莹, 何林 2022 物理学报 **71** 127302]
- [7] Huang C, Feng J, Wu F, Ahmed D, Huang B, Xiang H, Deng K, Kan E 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 11519
- [8] Gibertini M, Koperski M, Morpurgo A F, Novoselov K S 2019 *Nat. Nanotechnol.* **14** 408
- [9] Xiao H, Mi M J, Wang Y L 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 127503 (in Chinese) [肖寒, 弭孟娟, 王以林 2021 物理学报 **70** 127503]
- [10] Jiang X, Liu Q X, Xing J P, Liu N S, Guo Y, Liu Z F, Zhao J J 2021 *Appl. Phys. Rev.* **8** 031305
- [11] Mermin N D, Wagner H 1966 *Phys. Rev. Lett.* **17** 1133
- [12] 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
- [13] 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
- [14] Bonilla M, Kolekar S, Ma Y, Diaz H C, Kalappattil V, Das R, Eggers T, Gutierrez H R, Phan M H, Batzill M 2018 *Nat. Nanotechnol.* **13** 289

- [15] Deng Y J, Yu Y J, Song Y C, Zhang J Z, Wang N Z, Sun Z Y, Yi Y F, Wu Y Z, Wu S W, Zhu J Y, Wang J, Chen X H, Zhang Y B 2018 *Nature* **563** 94
- [16] Gong C, Zhang X 2019 *Science* **363** eaav4450
- [17] Song T C, Cai X H, Tu M W Y, Zhang X, Huang B, Wilson N P, Seyler K L, Zhu L, Taniguchi T, Watanabe K, McGuire M A, Cobden D H, Xiao D, Yao W, Xu X D 2018 *Science* **360** 1214
- [18] Klein D R, MacNeill D, Lado J L, Soriano D, Navarro-Moratalla E, Watanabe K, Taniguchi T, Manni S, Canfield P, Fernández-Rossier J, Jarillo-Herrero P 2018 *Science* **360** 1218
- [19] Kim H H, Yang B, Patel T, Sfigakis F, Li C, Tian S, Lei H, Tsen A W 2018 *Nano Lett.* **18** 4885
- [20] Wang Z, Zhang T Y, Ding M, et al. 2018 *Nat. Nanotechnol.* **13** 554
- [21] Dagotto E 2005 *Science* **309** 257
- [22] Eerenstein W, Mathur N D, Scott J F 2006 *Nature* **442** 759
- [23] Lu D, Baek D J, Hong S S, Kourkoutis L F, Hikita Y, Hwang H Y 2016 *Nat. Mater.* **15** 1255
- [24] Hong S S, Yu J H, Lu D, Marshall A F, Hikita Y, Cui Y, Hwang H Y 2017 *Sci. Adv.* **3** eaao5173
- [25] Ji D X, Cai S H, Paudel T R, Sun H Y, Zhang C C, Han L, Wei Y F, Zang Y P, Gu M, Zhang Y, Gao W P, Huyan H X, Guo W, Wu D, Gu Z B, Tsymbal E Y, Wang P, Nie Y F, Pan X Q 2019 *Nature* **570** 87
- [26] Lu J L, Luo W, Feng J S, Xiang H J 2018 *Nano Lett.* **18** 595
- [27] Zhang J T, Shen X F, Wang Y C, Ji C, Zhou Y, Wang J L, Huang F Z, Lu X M 2020 *Phys. Rev. Lett.* **125** 017601
- [28] Ricciardulli A G, Yang S, Smet J H, Saliba M 2021 *Nat. Mater.* **20** 1325
- [29] Zhou Y, Dong S, Shan C, Ji K, Zhang J 2022 *Phys. Rev. B* **105** 075408
- [30] Zhang J T, Zhou Y, Wang F, Shen X F, Wang J L, Lu X M 2022 *Phys. Rev. Lett.* **129** 117603
- [31] Shen X F, Wang F, Lu X M, Zhang J T 2023 *Nano Lett.* **23** 735
- [32] Tennant D A, Nagler S E, Welz D, Shirane G, Yamada K 1995 *Phys. Rev. B* **52** 13381
- [33] Binggeli N, Altarelli M 2004 *Phys. Rev. B* **70** 085117
- [34] Paolasini L, Caciuffo R, Sollier A, Ghigna P, Altarelli M 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 106403
- [35] Pavarini E, Koch E, Lichtenstein A I 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 266405
- [36] Leonov I, Binggeli N, Korotin D, Anisimov V I, Stojic N, Vollhardt D 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 096405
- [37] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [38] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 558
- [39] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [40] Perdew J P, Ruzsinszky A, Csonka G I, Vydrov O A, Scuseria G E, Constantin L A, Zhou X, Burke K 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 039902
- [41] Dudarev S L, Botton G A, Savrasov S Y, Humphreys C J, Sutton A P 1998 *Phys. Rev. B* **57** 1505
- [42] Kulik H J, Cococcioni M, Scherlis D A, Marzari N 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 103001
- [43] Şaşıoğlu E, Friedrich C, Blügel S 2011 *Phys. Rev. B* **83** 121101
- [44] Gonze X, Lee C 1997 *Phys. Rev. B* **55** 10355
- [45] Togo A, Tanaka I 2015 *Scr. Mater.* **108** 1
- [46] Campbell B J, Stokes H T, Tanner D E, Hatch D M 2006 *J. Appl. Crystallogr.* **39** 607
- [47] He X, Helbig N, Verstraete M J, Bousquet E 2021 *Comput. Phys. Commun.* **264** 107938
- [48] Carpenter M A, Howard C J 2009 *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **65** 134

Two-dimensional ferromagnetism induced by Jahn-Teller distortion and orbital order^{*}

Zhang Jun-Ting^{1)†} Wu Zong-Shuo²⁾ Shen Xiao-Fan²⁾

1) (*School of Materials Science and Physics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China*)

2) (*School of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China*)

(Received 1 August 2023; revised manuscript received 23 November 2023)

Abstract

With the decrease of system dimension, the quantum confinement effect and electronic correlation interaction inside the material will be enhanced correspondingly, often resulting in some novel physical properties. Recently, the freestanding perovskite oxide films as low as the monolayer limit have been successfully prepared and can be transferred to any desired substrate, which provides a great opportunity for exploring the functional properties of two-dimensional perovskite. In perovskite materials, Jahn-Teller distortion and orbital order often cause a variety of correlated electronic behaviors. However, unlike van der Waals materials that retain their structural and chemical bonding characteristics when they are reduced to the monolayer limit, perovskite materials may undergo structural reconstruction when they are reduced to two dimensional structures. Therefore, what are the issues to be solved urgently are whether Jahn-Teller distortion and related effects exist in the perovskite monolayer limit, and whether two-dimensional perovskite can exhibit some new properties different from its bulk phase. In this work, perovskite fluoride KCuF_3 and its monolayer have been comparatively studied by the first-principles calculation, symmetry analysis, and Monte Carlo simulation methods, revealing the change in lattice dynamics, structural, electronic, and magnetic properties caused by dimensionality reduction in perovskites. The results show that the cooperative Jahn-Teller distortion and the in-plane staggered orbital order occurring in the KCuF_3 bulk can be retained to the monolayer limit. However, unlike the bulk phase, the Jahn-Teller distortion mode appears as a soft mode of the prototype phase in the monolayer, and the insulating property of the monolayer does not rely on the emergence of the Jahn-Teller distortion, but it is related to the enhancement of the electronic correlation effect. The staggered orbital order causes the nearest-neighbor exchange interaction to be ferromagnetic, resulting in the monolayer being a two-dimensional ferromagnetic insulator, different from the antiferromagnetic phase in the bulk. Monte Carlo simulations predict that the Curie temperature of the monolayer is about 5 K, which is much lower than the Néel temperature of the bulk phase, indicating that the disappearance of interlayer coupling leads to a significant reduction in the magnetic phase transition temperature. This work provides guidance and reference for studying the two-dimensional perovskite materials and designing the perovskite-based two-dimensional ferromagnets.

Keywords: first principles, Jahn-Teller distortion, orbital order, two-dimensional ferromagnetism

PACS: 71.15.Mb, 71.70.Ej, 61.50.Ah, 75.30.Et

DOI: [10.7498/aps.73.20231252](https://doi.org/10.7498/aps.73.20231252)

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11974418, 12374097) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities of China (Grant No. 2019QNA30).

[†] Corresponding author. E-mail: juntingzhang@cumt.edu.cn

姜泰勒扭曲和轨道序诱导的二维铁磁性

张俊廷 吴宗铄 沈小凡

Two-dimensional ferromagnetism induced by Jahn–Teller distortion and orbital order

Zhang Jun-Ting Wu Zong-Shuo Shen Xiao-Fan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 017101 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20231252

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231252>

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

多狄拉克锥的二维CrPSe₃的半金属铁磁性与电子结构 (已撤稿)

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

物理学报. 2020, 69(24): 247101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200960>

原子吸附的二维CrI₃铁磁半导体电学和磁学性质的第一性原理研究

First principles study of electrical and magnetic properties of two-dimensional ferromagnetic semiconductors CrI₃ adsorbed by atoms

物理学报. 2021, 70(11): 117101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210090>

二维SiP₂同素异构体结构预测及其电子性质的第一性原理研究

First-principles study of structure prediction and electronic properties of two-dimensional SiP₂ allotropes

物理学报. 2022, 71(23): 236101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220853>

Cr二维单层薄片中的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.67.20181669>

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>

广义布洛赫条件下二维晶格的磁交换作用

Magnetic exchange interaction in two-dimensional lattice under generalized Bloch condition

物理学报. 2022, 71(1): 017105 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211317>