

具有磁弹耦合的本征多铁半导体: 单分子层 MoTeX ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)^{*}

高金玮 陈璐 李旭洪 史俊勤 曹腾飞 范晓丽[†]

(西北工业大学材料学院, 先进润滑与密封材料中心, 西安 710072)

(2024年6月13日收到; 2024年8月4日收到修改稿)

同时具有铁磁性与铁弹性的二维材料为磁性控制提供了全新机制, 即通过切换材料的铁弹态控制磁化方向. 源自半填充 3d 轨道的大磁矩和自发结构极化, 使单分子层 MoTeX ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 成为潜在的磁弹性多铁材料. 本文基于第一性原理计算, 系统地研究了单分子层 MoTeX ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 的铁磁性、铁弹性以及磁弹耦合性质. 计算结果表明单分子层 MoTeX 为本征半导体, 同时具有铁磁性和铁弹性. 单分子层 MoTeX 的面内磁晶各向异性能显著, 较高的磁晶各向异性能表明其具有抵抗热扰动的能力, 能在有限温度下维持长程磁有序. 另外, 单分子层 MoTeX 的易磁化轴均沿着平面内方向. 单分子层 MoTeX 在铁弹性转变过程中表现出相同幅度但符号相反的平面内磁各向异性能, 意味着面内易磁化轴随铁弹态的转换旋转了 90°. 另外, 其铁弹转换势垒 (0.180—0.226 eV/atom) 适中, 表明单分子层 MoTeX 在室温下的可逆铁弹性转换和平面内易磁化轴的可逆转换. 本文提出了一种二维本征多铁半导体材料, 为多功能自旋电子器件提供了新候选材料.

关键词: 二维材料, 密度泛函理论, 铁磁性, 铁弹性, 磁弹耦合

PACS: 75.50.Cc, 71.15.Mb, 75.50.Pp

DOI: 10.7498/aps.73.20240829

CSTR: 32037.14.aps.73.20240829

1 引言

自旋电子学同时利用了电子的电荷和自旋, 在过去的几十年中, 由于其低能耗、高运算速度和高存储密度引起了人们的广泛关注^[1-3]. 二维多铁材料由于其低功耗、高集成、高信息密度、可调控磁弹性等特性, 对下一代自旋电子器件的微型化与功能化具有重要意义^[4-7]. 然而, Mermin-Wagner 定律表明在有限温度下热扰动将导致低维材料磁有序退化^[8], 即二维材料中不可能存在长程磁有序. 2017年 Huang 等^[9]首次使用机械剥离法在实验上成功制备了范德瓦耳斯铁磁单层 CrI₃, 并且证明了磁晶各向异性能可以抵消热扰动带来的无序性, 在

二维材料中实现了长程磁有序^[10]. 这一发现激发了人们预测及合成更多二维磁体的研究热情. 需要注意的是, 大多数二维铁磁材料的居里温度极低, 单层 CrI₃ 为 45 K^[9], 双层 Cr₂Ge₂Te 为 30 K^[11], 这严重限制了二维铁磁材料在实际器件中的应用. 另外, 二维铁磁材料自旋方向的调控同样重要, 研究者们通常通过外部条件实现调控, 如引入外部电场与应力场、界面耦合、介电屏蔽等^[12-15], 这些操作都不利于降低能耗.

多铁性集成了两种或多种主要铁性^[16], 包括铁电性^[17]、铁磁性/反铁磁性^[18-20]和铁弹性^[14], 提供了通过改变一种类型铁性来操纵另一种类型铁性的独特机会, 为调控二维铁磁材料的自旋方向提供了新机制. 根据 d0 规则, 铁磁性/反铁磁性经常

* 陕西省自然科学基金重点项目 (批准号: 2021JZ-07)、陕西省科技创新计划领军人才和陕西省创新能力支持项目 (批准号: 2024RS-CXTD-30) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xlfan@nwpu.edu.cn

与部分填充的 d/f 轨道相关, 而铁电性需要空的 d/f 轨道. 因此, 结合铁磁性/反铁磁性和铁电性的多铁性材料很少被报道. 幸运的是, 铁弹性不需要空的 d 轨道, 其与铁磁性/反铁磁性完全兼容. 整合铁弹性与铁磁性会导致磁弹耦合, 应力诱导平面内晶格结构 90° 旋转, 即铁弹性切换, 可用于操纵平面内易磁化轴的方向^[21]. 同时具有铁磁性、铁电性与铁弹性的多铁单分子层 MnOF^[5], 可以实现铁磁、铁弹、铁电的相互耦合控制. 多铁耦合机制使得材料在机械开关、形状记忆与非易失性存储器件中具有重要的应用价值.

层状三元过渡金属卤化物具有丰富的物理性质, NiOX ($X = \text{Cl}, \text{Br}$)^[22] 具有铁磁性与铁弹性; CrOCl^[23] 被成功制备, 且具有显著光学各向异性的反铁磁体; VSeF 是双极铁磁半导体^[24]; VSCl^[25] 同时具有铁磁性与谷极化特性^[25]; VOF 是具有铁磁性和铁电性的多铁半导体材料^[26]; MnOX ($X = \text{Cl}, \text{Br}$)^[27], MnNX ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)^[28], CrSCl^[29] 被证明同时表现出铁磁性和铁弹性, 并且具有磁弹耦合效应; MnOF^[5] 和 CrNCl^[30] 是结合三种铁性的多铁材料, 包括铁磁性、铁电性和铁弹性; Zeng 等^[31] 通过化学气相沉积方法成功制备的 FeOCl 是具有显著面内磁晶各向异性的二维反铁磁半导体; Gu 等^[32] 证明了剥离的少层 CrOCl 能保持反铁磁性且拥有磁弹耦合效应. 以上研究证实了层状三元过渡金属卤化物作为多铁材料的潜力. 同时, 二维四方结构的 CrOCl 的成功制备^[23] 也使得其他同结构材料具有成功制备的可能. 由此激发了在二维四方结构中寻找本征磁弹耦合材料的兴趣, 我们对 MnOF 母体进行了元素替换, 得到的单分子层 MoTeX ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 具有自发结构极化, 且 Mo 元素半填充的 3d 轨道使其具有大磁矩, 是潜在的具有磁弹耦合性质的二维材料.

本文通过第一性原理计算深入地研究了单分子层 MoTeX ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 的稳定性、电子结构、铁磁性以及铁弹性. 计算结果表明单分子层 MoTeX 是同时具有铁磁性和铁弹性的多铁半导体. MoTeF, MoTeCl, MoTeBr, MoTeI 的磁各向异性能分别为 0.782 meV, 0.613 meV, 0.430 meV, 0.447 meV, 面内磁晶各向异性显著. 较高的磁晶各向异性能表明 MoTeX 能抵抗一定温度下热扰动引起的磁无序性, 保持长程磁有序. MoTeX 较

高的居里温度有利于之后实验研究的开展. 此外, 证明了铁弹性转换将反转 MoTeX 的平面内易磁化轴方向. 我们的发现不仅为应变可控磁性纳米器件的应用提供了新的候选材料, 并且为寻找二维多铁性材料提供了新途径.

2 计算方法

本工作中所有的第一性原理计算均使用基于密度泛函理论和投影增强波 (projected augmented wave, PAW)^[33] 方法的 VASP^[34] 软件进行. 使用 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)^[35] 版的广义梯度近似方法描述电子交换关联相互作用. 为了减少自交互误差, 本工作采用了有效的 Hubbard U 修正值 ($U_{\text{eff}} = 4 \text{ eV}$). 使用 $13 \times 9 \times 1$ Monkhorst-Pack^[36] 对第一布里渊区进行采样. 截断能设置为 500 eV, 能量和力的收敛标准分别设置为 10^{-7} eV 和 0.01 eV/\AA . 另外, 增加厚度为 20 Å 的真空层以消除层与层之间的相互作用. 利用密度泛函微扰理论 (density-functional perturbation theory, DFPT) 计算声子色散以研究晶体结构的动力学稳定性, 该理论使用 Phonopy 程序包中实现^[37,38]. 从头算分子动力学模拟 (*ab initio* molecular dynamics, AIMD) 采用正则系综, 使用 Nosé-Hoover 温控机制, 在 300 K 温度下模拟退火 5 ps 来研究热力学稳定性. 基于 Mcsolve 软件对 $32 \times 32 \times 1$ 的超胞进行了蒙特卡罗 (Monte Carlo, MC) 模拟, 以获得基于海森伯模型的居里温度.

3 结果与讨论

3.1 单分子层 MoTeX ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 的晶体结构及稳定性

图 1(a) 展示了几何结构优化后单分子层 MoTeX ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 的原子结构. MoTeX 属于 $Pm\bar{m}n$ (No. 49) 空间群, 单胞内有 6 个原子. 其晶体结构与 MnOF, CrOCl, CrSBr, NiOBr 等二维材料的结构类似, MoTe 组成的网格状结构被夹在两层卤素原子 X 之间. MoTeX 的晶格常数与键长如表 1 所列, 沿 x 方向的晶格常数小于沿 y 方向的晶格常数, 表明 MoTeX 有自发结构极化的潜力.

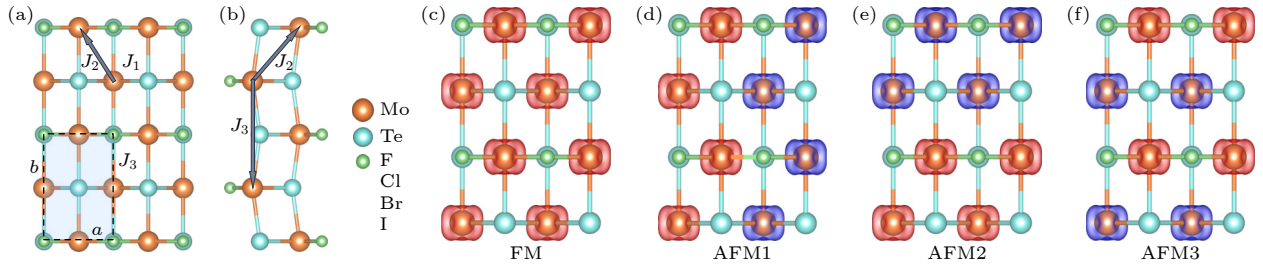


图 1 MoTeX ($X = \text{F, Cl, Br, I}$) 单层膜的顶视图 (a) 和侧视图 (b). J_1 , J_2 和 J_3 分别是最邻近的第一、第二和第三个 Mo 原子之间的层内磁交换参数; (c) 铁磁 (FM) 俯视图; (d)–(f) MoTeX 单层膜的三种反铁磁 (AFM) 构型. 橙色、蓝色和绿色的球分别代表 Mn, O 和 X 原子

Fig. 1. (a) Top and (b) side views of the MoTeX ($X = \text{F, Cl, Br, I}$) monolayers. J_1 , J_2 and J_3 are the intralayer magnetic exchange parameters between the first, second and third nearest neighboring Mo atoms, respectively; (c) top views of ferromagnetic (FM); (d)–(f) three antiferromagnetic (AFM) configurations of MoTeX monolayers. The orange, blue and green balls represent Mn, O and X atoms, respectively.

表 1 MoTeX ($X = \text{F, Cl, Br, I}$) 的晶格常数、可逆应变、反铁磁构型相对铁磁构型的能量

Table 1. Lattice constant, reversible strain and the relative energies of FM and possible AFM configurations of MoTeX monolayers. The energy of FM configuration is a reference.

ML	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$(b / a -1)\times 100\%$	$E_{\text{FM}}/(\text{meV}\cdot\text{Mo}^{-1})$	$E_{\text{AFM1}}/(\text{meV}\cdot\text{Mo}^{-1})$	$E_{\text{AFM2}}/(\text{meV}\cdot\text{Mo}^{-1})$	$E_{\text{AFM3}}/(\text{meV}\cdot\text{Mo}^{-1})$
MoTeF	3.704	5.726	54.58	0	283	270	552
MoTeCl	3.906	5.715	46.31	0	306	301	509
MoTeBr	3.992	5.710	43.04	0	361	334	453
MoTeI	4.124	5.696	38.11	0	390	378	397

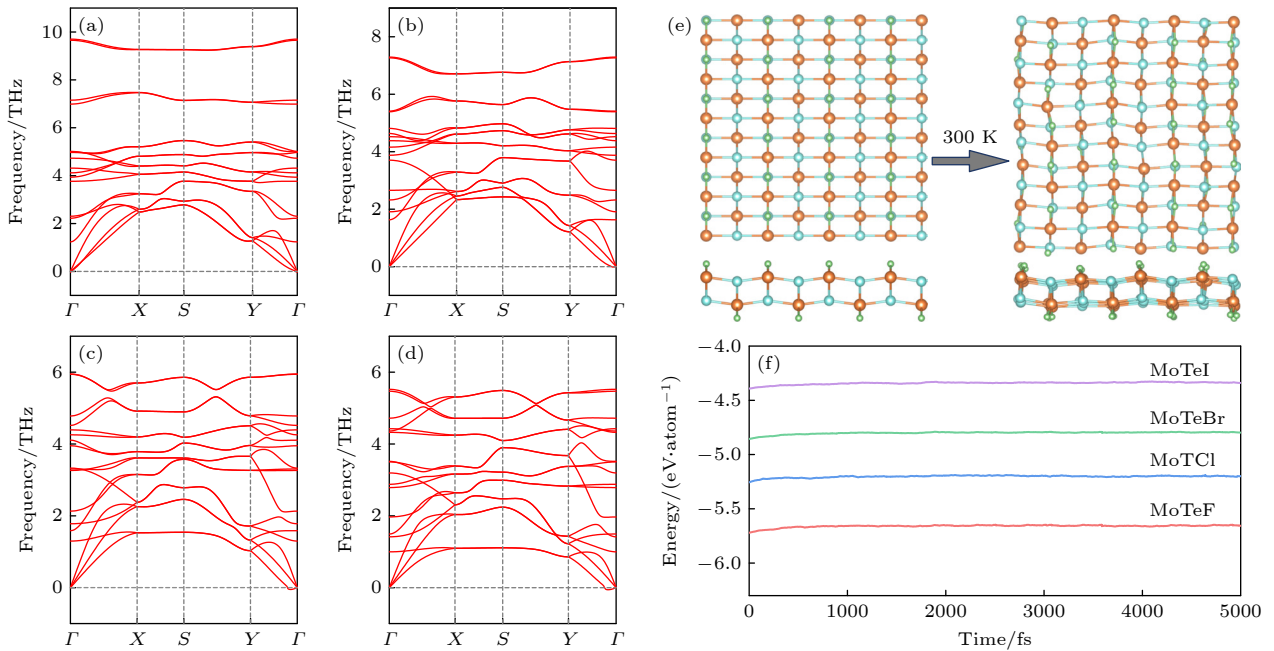


图 2 单层 MoTeX ($X = \text{F, Cl, Br, I}$) 的声子谱 (a) MoTeF; (b) MoTeCl; (c) MoTeBr; (d) MoTeI. (e) 分子动力学模拟开始和结束时原子结构的俯视图和侧视图. (f) MoTeF, MoTeCl, MoTeBr 和 MoTeI 单层膜在 300 K, 5 ps 下的 AIMD 模拟过程中总能量的波动

Fig. 2. Phonon spectra of MoTeX ($X = \text{F, Cl, Br, I}$) monolayers: (a) MoTeF; (b) MoTeCl; (c) MoTeBr; (d) MoTeI. (e) Top and side views of atomic structures at the start and end of molecular dynamics (MD) simulation. (f) Evolution of total energies of MoTeF, MoTeCl, MoTeBr and MoTeI monolayers during AIMD simulation at 300 K for 5 ps.

为了验证单分子层 MoTeX 的动力学稳定性以及力学稳定性, 计算了 MoTeX 的声子谱和弹性

常数. 如图 2(a)–(d) 所示, MoTeF 与 MoTeCl 的声子谱在整个布里渊区内没有虚频, MoTeBr 与

表 2 MoTeX ($X = \text{F, Cl, Br, I}$) 单层膜的弹性模量和力学性能
 Table 2. Elastic modulus and mechanical properties of MoTeX ($X = \text{F, Cl, Br, I}$) monolayers.

ML	$C_{11}/(\text{N}\cdot\text{m}^{-1})$	$C_{12}/(\text{N}\cdot\text{m}^{-1})$	$C_{22}/(\text{N}\cdot\text{m}^{-1})$	$C_{66}/(\text{N}\cdot\text{m}^{-1})$	$Y_{\text{max}}/(\text{N}\cdot\text{m}^{-1})$	$Y_{\text{min}}/(\text{N}\cdot\text{m}^{-1})$	μ_{max}	μ_{min}
MoTeF	63.412	8.814	89.320	13.750	88.095	41.059	0.504	0.099
MoTeCl	54.424	5.000	86.926	13.809	86.467	39.404	0.448	0.058
MoTeBr	50.724	5.294	84.128	13.564	83.576	38.237	0.436	0.063
MoTeI	49.090	5.157	81.298	13.273	80.756	37.283	0.432	0.063

MoTeI 的声子谱仅在 Γ 点附近出现极小虚频, 以上计算结果证实了 MoTeX 的动力学稳定性. 为了进一步验证其热稳定性, 构建了 $32 \times 32 \times 1$ 的超胞, 对其进行 AIMD 模拟. 从图 2(e) 可以看出, 模拟过程中 MoTeX 的化学键没有断裂, 也没有发生几何重构现象. 另外, MoTeX 的能量在模拟过程中稳定波动. 以上结果表明单分子层 MoTeX 具有优异的热力学稳定性.

此外, 通过计算单分子层 MoTeX 的弹性常数以考察其机械稳定性, 计算结果如表 2 所列. 所有 MoTeX 的弹性常数均满足 Born-Houng 力学稳定性判据^[39], 即 $C_{11} > 0$, $C_{22} > 0$, $C_{66} > 0$, $C_{11}C_{22} - C_{12}^2 > 0$, 表明 MoTeX 具有力学稳定性. 二维弹性模量可描述单分子层 MoTeX 力学性质的各向异性. 面内杨氏模量与泊松比作为面内角度 θ (相对于 x 正方向的角度) 的函数可以描述为

$$Y(\theta) = \frac{\Delta}{C_{11}s^4 + C_{22}c^4 + \left(\frac{\Delta}{C_{66}} - 2C_{12}\right) + c^2s^2}, \quad (1)$$

$$\nu(\theta) = \frac{\left(C_{11} + C_{22} - \frac{\Delta}{C_{66}}\right)c^2s^2 - C_{12}(c^4 + s^4)}{C_{11}s^4 + C_{22}c^4 + \left(\frac{\Delta}{C_{66}} - 2C_{12}\right) + c^2s^2}, \quad (2)$$

其中, $\Delta = C_{11}C_{22} - C_{12}^2$, $c = \cos \theta$, $s = \sin \theta$ ^[39].

图 3 展示了 MoTeX 的杨氏模量与泊松比随 θ 的变化. 从图 3 可以看出, MoTeX 的杨氏模量和泊松比在整个平面内均具有显著的各向异性, 且 [010] 方向的杨氏模量明显大于 [100] 方向. 另外, 依据泊松比, MoTeX 最脆性的方向为 [100] 方向, 而最韧性的方向为 [110] 方向. 杨氏模量与泊松比的极值可参考表 2. 根据以上计算, 单分子层 MoTeX 具有高动力学稳定性、热稳定性和机械稳定性, 且力学性能优异.

3.2 单分子层 MoTeX ($X = \text{F, Cl, Br, I}$) 的电子结构

为了探究单分子层 MoTeX 的电子性质, 计算

了其自旋极化能带结构. 图 4(a)—(d) 展示了基于 PBE+ U ($U = 3.0$ eV) 方法计算得到的 MoTeX 的电子能带结构. 除了 MoTeF 表现出金属特征外, MoTeCl, MoTeBr, MoTeI 均为半导体. 另外, MoTeCl, MoTeBr, MoTeI 自旋向上通道的带隙为 0.823 eV (直接带隙), 0.752 eV (直接带隙), 0.679 eV (间接带隙), 自旋向下通道的带隙则为 1.622 eV, 0.702 eV, 1.685 eV. 自旋向上与自旋向下通道带隙之间存在显著差别, 可以提供长距离的自旋极化电流且可以有效地防止自旋翻转, 是自旋注入的理想材料.

图 4(e)—(g) 中展示了单分子层 MoTeX 的态密度图, 以 MoTeF 为例, 左侧为自旋向下态密度, 右侧为自旋向上态密度. 费米能级之上存在明显局域化现象, 该部分态密度主要来自于 Mo 原子的 4d 轨道, Te 原子的 p 轨道对这部分态密度同样有贡献, 且二者存在明显的耦合现象, 以上结果表明 Te 原子参与了 Mo 原子之间的磁交换作用. 同时自旋向上与自旋向下的态密度明显不对称, 再次说明 MoTeX 拥有铁磁性. 图 5(a)—(d) 展示了 MoTeX 的投影态密度图, 同样可以看出 Mo 原子与 Te 原子的态密度局域在在费米能级附近. 研究结果表明, 单分子层 MoTeX 是自旋电子器件的理想候选材料, 如自旋过滤器和自旋阀.

3.3 单分子层 MoTeX ($X = \text{F, Cl, Br, I}$) 的磁基态以及磁性质

首先计算 MoTeX 的磁基态. 如图 1(c)—(f) 所示, 采用 $2 \times 2 \times 1$ 超胞构建了四种不同的磁构型, 包括铁磁构型和三种反铁磁构型. 计算结果表明, 相比于反铁磁构型, 铁磁构型的总能量最低, 因此 MoTeX 的磁基态为铁磁态. 另外, MoTeX 的磁矩主要由 Mo($4d^55s^1$) 原子提供, 每个 Mo 原子可提供 $3\mu_B$ 的磁矩. 当 Mo 原子与 Te 原子成键时, Mo 原子失去三个电子变成具有 $4d^3$ 电子的 Mo^{3+} , 三个电子占据不同的 d 轨道, 使得 Mo 原子的磁矩为 $3\mu_B$.

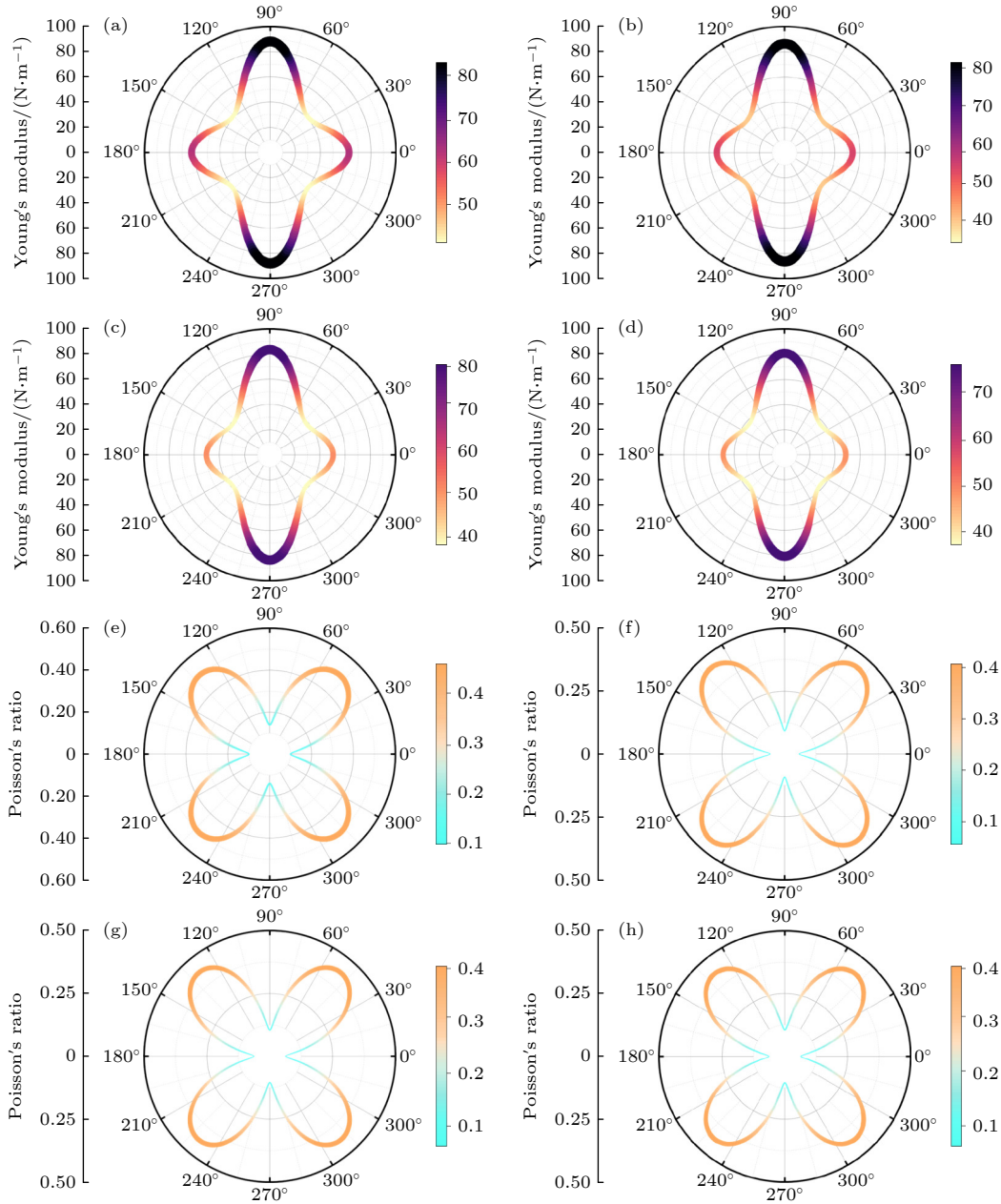


图3 (a) MoTeF, (b) MoTeCl, (c) MoTeBr, (d) MoTeI 单层膜杨氏模量随面内角的变化; (e) MoTeF, (f) MoTeCl, (g) MoTeBr, (h) MoTeI 单层膜泊松比随面内角的变化

Fig. 3. Variations of Young's modulus of (a) MoTeF, (b) MoTeCl, (c) MoTeBr, and (d) MoTeI monolayers with respect to the in-plane angle. Variations of Poisson's ratio of (e) MoTeF, (f) MoTeCl, (g) MoTeBr and (h) MoTeI monolayers with respect to the in-plane angle.

根据 Goodenough-Kanamori-Anderson 规则^[40,41], 利用超交换相互作用来分析单分子层 MoTeX 的磁交换机理, 解释其磁性起源. 最近邻 Mo 原子的距离为 3.70—4.12 Å, 因此直接交换作用不能被忽略. 从表 3 中可以看出, MoTeX 中 Mo—Te—Mo 的夹角均接近于 90°, 有利于 MoTeX 中的铁磁超交换耦合. 直接交换作用使得两个磁性原子的磁矩反平行, 超交换作用则使它们倾向于平行排列. 随着磁性原子之间距离的增加, 直接交换

作用的衰减速度要快于超交换作用, 因此 $J_2 > J_1$. 第三近邻的 Mo 与 Te 原子间存在 180° 的夹角, 交换作用结果使得两个 Mo 原子的磁矩反平行排列.

采用基于 Heisenberg 模型的 MC 模拟来获取单分子层 MoTeX 的 T_c . 自旋哈密顿量可以表示为

$$\hat{H} = -J_1 \sum_{i,j} S_i \cdot S_j - J_2 \sum_{i,j} S_i \cdot S_j - J_3 \sum_{i,j} S_i \cdot S_j - D \sum_i |S_i^z|^2, \quad (3)$$

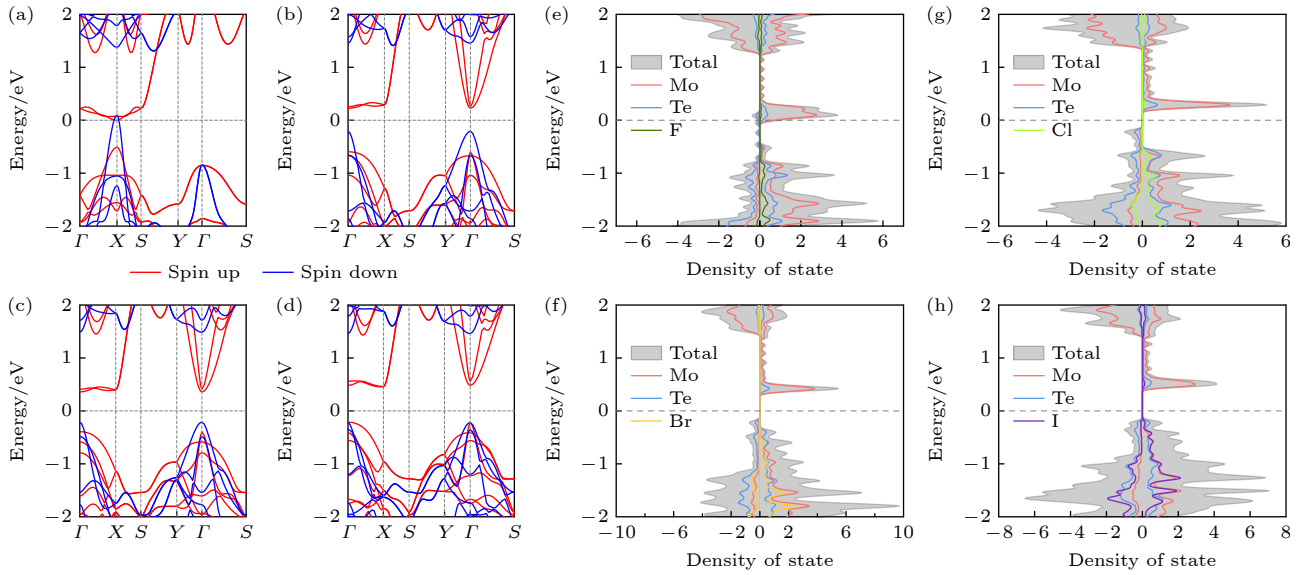


图4 单层 MoTeX ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 的能带结构与态密度图 (a) MoTeF ; (b) MoTeCl ; (c) MoTeBr ; (d) MoTeI . 费米能级用 0 eV 的虚线表示. 红色和蓝色曲线分别表示自旋向上和自旋向下通道. 单层 MoTeX ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 的总态密度 (TDOS) 和投影态密度 (e) MoTeF ; (f) MoTeCl ; (g) MoTeBr ; (h) MoTeI

Fig. 4. Electronic band structures of MoTeX ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) monolayers: (a) MoTeF ; (b) MoTeCl ; (c) MoTeBr ; (d) MoTeI . Fermi level is denoted by the dashed line at 0 eV . Red and blue curves represent the spin up and spin down channels, respectively. Total density of states (TDOS) and project density of states of MoTeX ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) monolayers: (e) MoTeF ; (f) MoTeCl ; (g) MoTeBr ; (h) MoTeI monolayers.

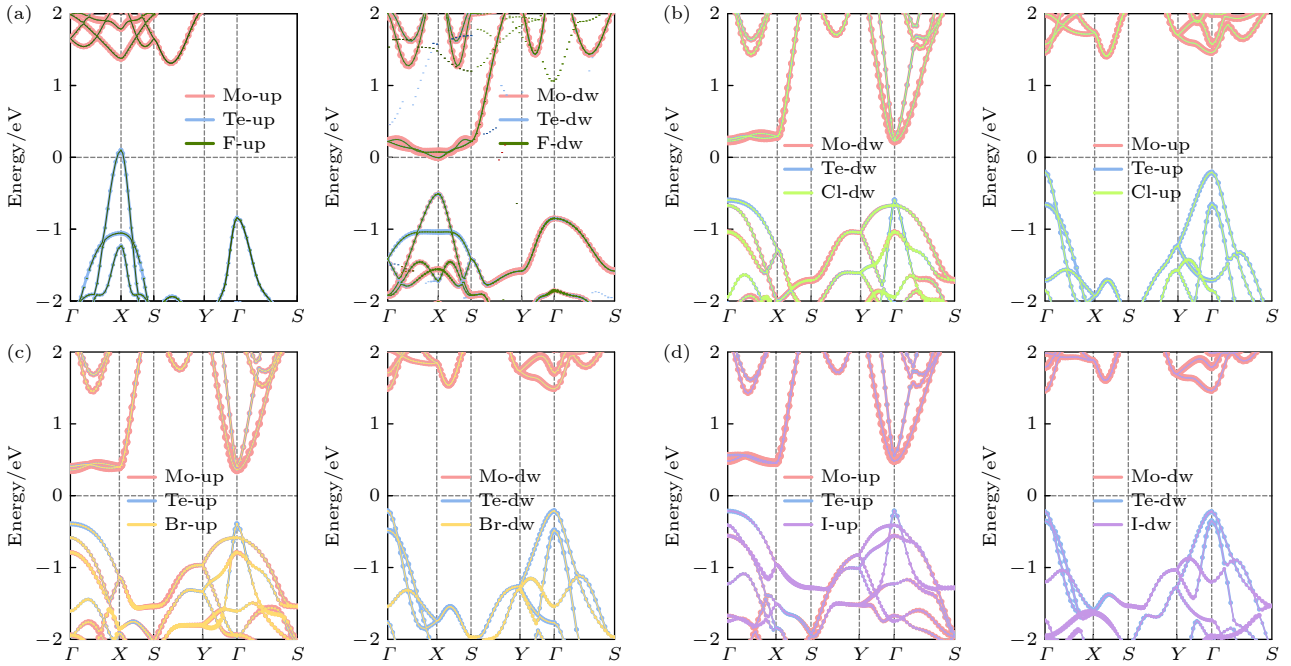


图5 MoTeX ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 单层膜的投影态密度图 (a) MoTeF ; (b) MoTeCl ; (c) MoTeBr ; (d) MoTeI

Fig. 5. Projected electronic band structures of MoTeX ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) monolayers: (a) MoTeF ; (b) MoTeCl ; (c) MoTeBr ; (d) MoTeI .

其中 J_1 , J_2 和 J_3 分别表示第一、第二和第三近邻 Mo 原子的磁交换常数; S_i 和 S_j 分别表示 i 和 j 位置处 Mo 原子的自旋磁矩; D 为单个 Mo 离子的磁各向异性能; S_i^z 为沿易磁轴的自旋力矩. 为了

确定磁交换常数, 将上述四种磁构型的总能量表示为

$$E_{\text{FM}} = E_0 - (2J_1 + 4J_4 + 2J_3) \frac{M^2}{2}, \quad (4)$$

表 3 MoTeX ($X = \text{F, Cl, Br, I}$) 单层膜交换作用路径参数. d_1 , d_2 和 d_3 是第一, 第二和第三近邻 Mo 原子之间的距离, θ_1 , θ_2 和 θ_3 是第一, 第二和第三近邻 Mo 原子与 Te 原子之间的夹角

Table 3. Parameters along the exchange interaction path of MoTeX ($X = \text{F, Cl, Br, I}$) monolayers. d_1 , d_2 and d_3 are the distances between the first, second and third nearest neighboring Mo atoms, and θ_1 , θ_2 and θ_3 are the angles formed between the first, second and third nearest neighboring Mo atoms and Te atoms.

ML	$d_{1(\text{Mo-Mo})}/\text{\AA}$	$d_{2(\text{Mo-Mo})}/\text{\AA}$	$d_{3(\text{Mo-Mo})}/\text{\AA}$	$\theta_{1(\text{Mo-Te-Mo})}$	$\theta_{2(\text{Mo-Te-Mo})}$	$\theta_{3(\text{Mo-Te-Mo})}$
MoTeF	3.70	4.24	5.72	81.94	95.85	164.47
MoTeCl	3.90	4.29	5.71	87.06	96.79	161.32
MoTeBr	3.99	4.29	5.71	89.18	96.83	160.74
MoTeI	4.12	4.28	5.69	92.40	97.05	159.54

表 4 MoTeX ($X = \text{F, Cl, Br, I}$) 单层的磁交换常数与磁晶各向异性能

Table 4. Magnetic exchange constant and magnetocrystalline anisotropy energy of MoTeX ($X = \text{F, Cl, Br, I}$) monolayer.

ML	J_1/eV	J_2/eV	J_3/eV	$E[100]/(\mu\text{eV}\cdot\text{atom}^{-1})$	$E[010]/(\mu\text{eV}\cdot\text{atom}^{-1})$	$E[001]/(\mu\text{eV}\cdot\text{atom}^{-1})$	T_c/K
MoTeF	0.14	7.72	-0.22	0	487	782	114
MoTeCl	1.85	6.65	-1.70	0	613	518	195
MoTeBr	3.79	6.25	-5.31	0	91	430	111
MoTeI	4.76	6.08	-3.93	0	-282	165	92

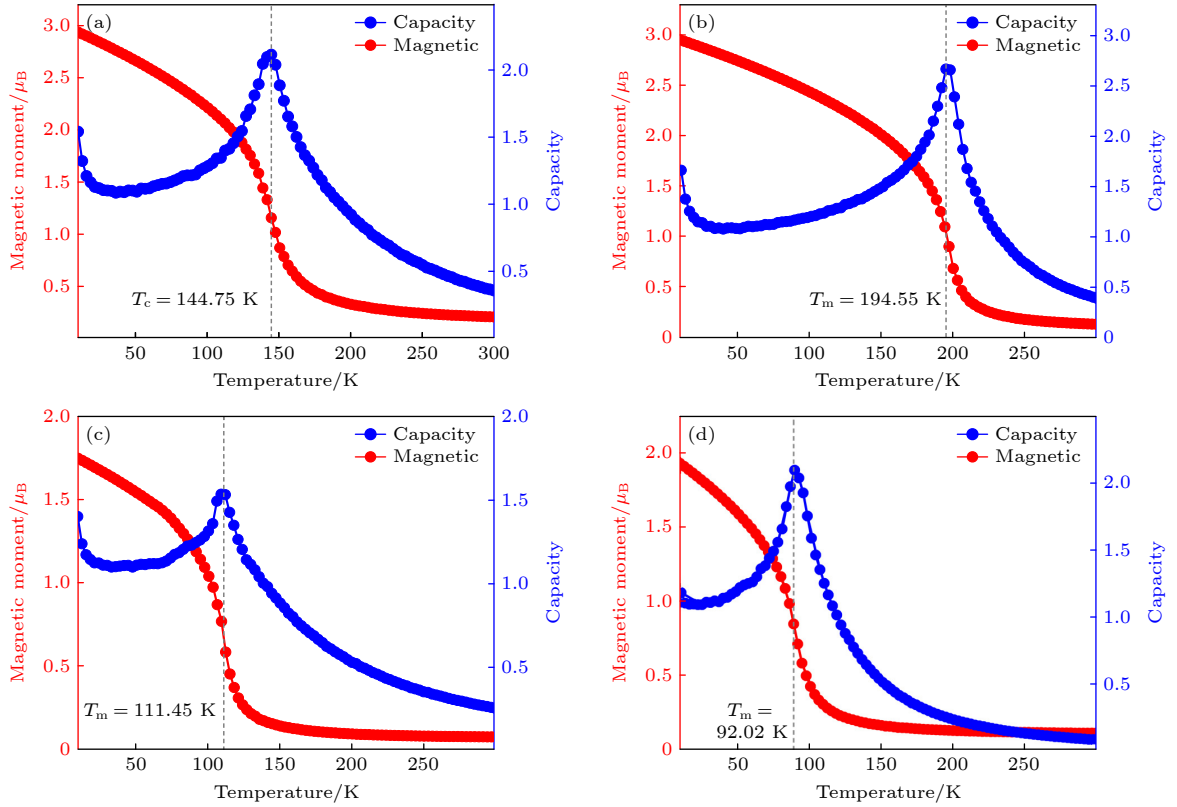


图 6 MoTeX ($X = \text{F, Cl, Br, I}$) 单层的磁矩和比热随温度的变化 (a) MoTeF; (b) MoTeCl; (c) MoTeBr; (d) MoTeI

Fig. 6. Magnetic moment and specific heat as a function of temperature for MoTeX ($X = \text{F, Cl, Br, I}$) monolayers: (a) MoTeF; (b) MoTeCl; (c) MoTeBr; (d) MoTeI.

$$E_{\text{AFM1}} = E_0 - (-2J_1 + 2J_3) \frac{M^2}{2}, \quad (5)$$

$$E_{\text{AFM2}} = E_0 - (-2J_1 - 2J_2) \frac{M^2}{2}, \quad (6)$$

$$E_{\text{AFM3}} = E_0 - (-2J_1 - 4J_2) \frac{M^2}{2}, \quad (7)$$

式中, E_0 是基态能量, 不依赖于磁构型. 通过求解 (4) 式—(7) 式, 得到了 MoTeX 的三个磁交换耦合参数 J_1 , J_2 和 J_3 , 如表 4 所列. 其中 J_1 , J_2 均为正值, 且各自的绝对值明显大于 J_3 , 表明 MoTeX 的铁磁性.

图 6(a)–(d) 展示了 MoTeX 的磁矩和比热容随温度的变化. 当磁矩和比热容接近峰值位置时, 此时的温度为居里温度 (T_c). 我们的计算表明, MoTeX ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 的居里温度分别为 144.75 K, 194.55 K, 111.45 K, 92.02 K, 远远高于 CrI₃ 单层 (45 K)^[9], Cr₂Ge₂Te₆ 双层 (30 K)^[11], Fe₃GeTe₂ 单层 (130 K)^[42], CrOCl 单层 (160 K)^[43]. 较高的 T_c 证明了 MoTeX 的铁磁基态能在有限温度下保持稳定, 放宽了实验验证及实际应用的条件.

磁晶各向异性能 (magnetic anisotropy energy, MAE) 是影响二维磁性材料长程磁序稳定性的重要参数. MAE 由自旋轨道耦合 (spin-orbit coupling, SOC) 效应导致, 具有强 SOC 效应的材料通常具有较高的 MAE, 例如含有重金属元素的二维磁性材料 EuGe₂^[44], 其 MAE 为 3.62 meV/f.u. 我们考虑了自旋-轨道耦合效应, 计算了 MoTeX 单层的 MAE. 图 7 展示了 MoTeX 单层的 MAE 相对于沿着 xoy 平面的极角 φ 以及沿着 yoz 和 zox 平面的方位角 θ 的变化. MoTeF, MoTeCl 以及 MoTeBr 的易磁化轴沿 [100] 方向, 而 MoTeI 的易磁化轴沿 [010] 方向. 另外, 如表 4 所列, MoTeX ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 的 MAE 分别为 0.782, 0.613, 0.430 与

0.282 meV/atom, 这远高于 MnOF (0.118 meV/atom)^[5] 和 CrSCl (0.097 meV/atom)^[29]. MoTeX 较大的 MAE 有助于抵抗热波动, 保持铁磁有序性. 另外, 较大的面内 MAE 也为通过控制铁弹相切换来旋转面内易磁化轴提供了可能性.

3.4 单分子层 MoTeX ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 的铁弹性

由于四重旋转对称的破缺, 单分子层 MoTeX ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 在 xy 平面上表现出各向异性以及二维铁弹性. 为了研究 MoTeX 的铁弹相变, 采用 CI-NEB 方法^[45,37] 计算了相变路径和能垒. 如图 8(a) 所示, 初始态 (initial state, IS) 在 xy 平面上旋转 90° 转变为终态 (final state, FS), 其晶格常数同时旋转 90°. 在整个铁弹相变过程中, 我们首先对 IS 施加沿 y 轴的压缩应变和沿 x 轴的拉伸应变, 使其转变为中间态, 即具有四重旋转对称性的方形过渡态 (transition state, TS). 对 TS 继续沿 y 轴施加压缩应变和沿 x 轴施加拉伸应变, TS 转换为 FS, 相当于使 IS 结构旋转 90°. 如图 8(b) 所示, MoTeX ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 的铁弹相变能垒分别为 0.180, 0.200, 0.209 与 0.226 eV/atom. MoTeX

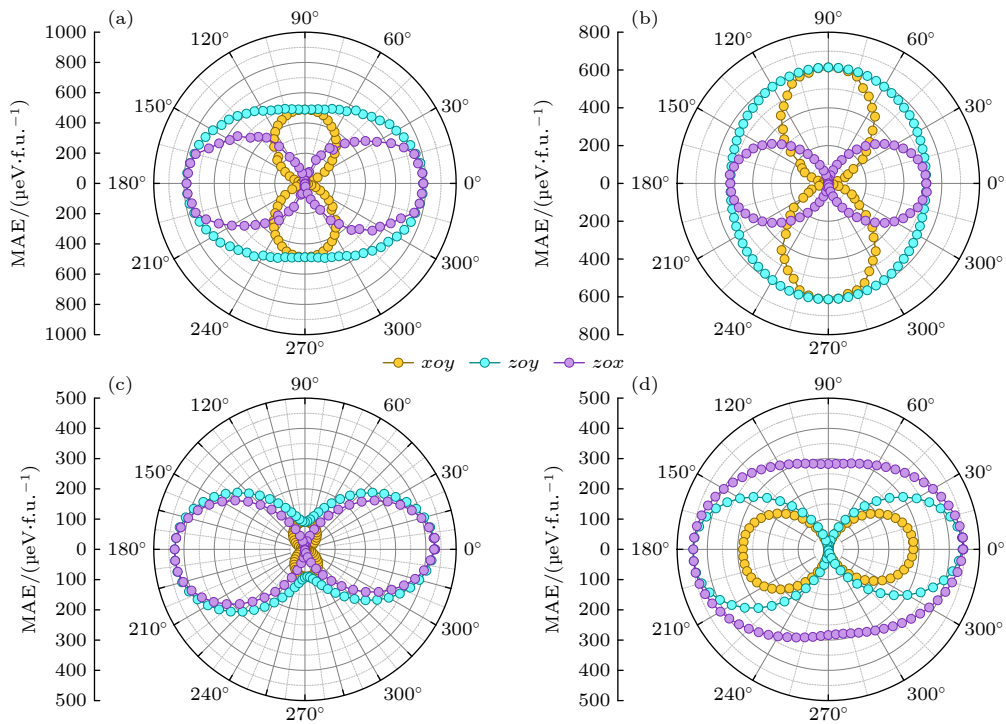


图 7 MoTeX ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 单层磁各向异性能 (a) MoTeF; (b) MoTeCl; (c) MoTeBr; (d) MoTeI

Fig. 7. Angular dependence of the magnetic anisotropy energy for the MoTeX ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) monolayers along the xoy , yoz , and zox planes: (a) MoTeF; (b) MoTeCl; (c) MoTeBr; (d) MoTeI.

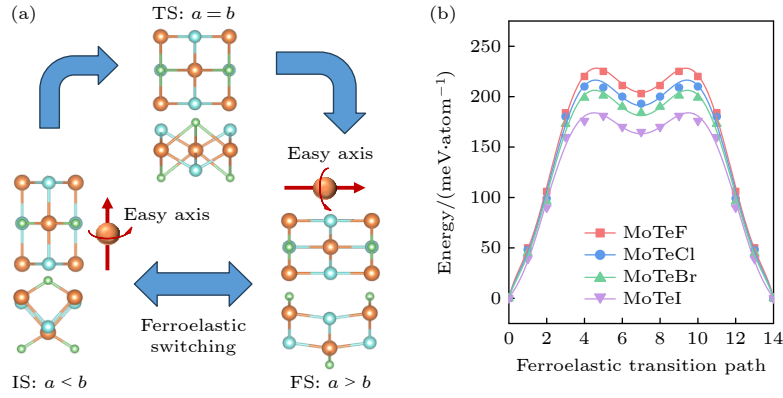


图 8 (a) MoTeX ($X = \text{F, Cl, Br, I}$) 单层的铁弹性转换和磁弹性耦合示意图, 铁弹性开关将使易磁化轴旋转 90° , 如红色箭头所示; (b) MoTeX 单层膜沿铁弹性过渡路径的相对能量

Fig. 8. (a) Schematic diagram showing the ferroelastic switching and coupling between magnetism and ferroelasticity for the MoTeX ($X = \text{F, Cl, Br, I}$) monolayers, the ferroelastic switching will rotate the easy magnetization axis by 90° , as illustrated by the red arrows; (b) relative energy of the MoTeX monolayers along the ferroelastic transition path.

的铁弹势垒低于二维铁弹体 BP_5 (0.32 eV/atom)^[46], 同时又高于 FeO_2H (54 meV/atom)^[16], TcOBr (77 meV/atom)^[47], 与 GaTeCl (159 meV/atom)^[48]. 该中等铁弹能垒为室温下可逆铁弹转变提供了可能性. 此外, 还计算了 MoTeX 的可逆铁弹应变, 定义为 $|a|/|b| - 1 \times 100\%$. 计算结果表明, MoTeX 的可逆铁弹性应变分别为 54.58% , 46.32% , 43.06% 与 38.12% , 与 BP_5 (41.1%)^[46] 和磷烯 (37.9%) 相近.

在 Green-Lagrange 应变张量^[49]的基础上, 铁弹相变的变换应变矩阵可表示为

$$\eta = 1/2[(\mathbf{H}_T^{-1})^T \mathbf{H}_I^T \mathbf{H}_I \mathbf{H}_T^{-1} - \mathbf{I}], \quad (8)$$

其中 \mathbf{I} 为 2×2 的单位矩阵, \mathbf{H}_I 和 \mathbf{H}_T 分别为始态 IS 和中间态 TS 的弹性状态矩阵. 以 MoTeI 为例, MoTeI 单层的 \mathbf{H}_I 和 \mathbf{H}_T 分别为 $\begin{pmatrix} 4.62 & 0 \\ 0 & 4.62 \end{pmatrix}$ 和 $\begin{pmatrix} 4.12 & 0 \\ 0 & 5.69 \end{pmatrix}$.

计算得到 MoTeI 的 η 为 $\begin{pmatrix} -0.10 & 0 \\ 0 & 0.25 \end{pmatrix}$, 表明始态 IS 相比于中间态 TS 在 a 方向产生了 10% 的压缩应变, b 方向产生了 25% 的拉伸应变. MoTeF, MoTeCl, MoTeBr 的弹性转换矩阵分别为 $\begin{pmatrix} -0.11 & 0 \\ 0 & 0.42 \end{pmatrix}$, $\begin{pmatrix} -0.08 & 0 \\ 0 & 0.38 \end{pmatrix}$, $\begin{pmatrix} -0.11 & 0 \\ 0 & 0.28 \end{pmatrix}$, 在外加应变作用下, MoTeX 可以在两种磁弹态之间发生可逆转换. MoTeX 体系具有本征铁磁性与铁弹性, 且两个铁弹态的易磁化轴在 xy 面内相互垂直, 外力作用下两个铁弹态之间发生转换时, 易磁化轴也会相应旋转. 意味着可以通过外部应变来调制 MoTeX 的易磁化轴方向. 这一特性可被用于

设计新型磁性存储器, 可通过施加应变而非传统的电流或磁场来实现数据的写入和读取, 从而降低功耗, 提升存储密度.

4 结论

本文基于第一性原理计算研究了二维本征多铁性半导体 MoTeX ($X = \text{Cl, Br, I}$) 的稳定性、电子结构、铁磁性及铁弹性. MoTeX ($X = \text{F, Cl, Br, I}$) 的居里温度分别为 144.75 , 194.55 , 111.45 K , 其磁晶各向异性性能表明 MoTeX 能在有限温度下维持长程磁有序. MoTeX 适中的铁弹能垒为室温下的可逆铁弹转换提供了可能性. 另外, MoTeX 在铁弹转变过程中表现出具有相同幅度但符号相反的平面内磁各向异性性能, 意味着面内易磁化轴随铁弹态的转换旋转了 90° , 表现出磁弹耦合性质. 该工作为研究二维多铁材料提供了新途径, 并为下一代应变可控磁性纳米器件提供了新候选材料.

参考文献

- [1] Fert A 2008 *Rev. Mod. Phys.* **80** 1517
- [2] Felser C, Fecher G H, Balke B 2007 *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** 668
- [3] Wolf S A, Awschalom D D, Buhrman R A, Daughton J M, Molnar S V, Roukes M L, Chtchelkanova A Y, Treger D M 2001 *Science* **294** 1488
- [4] Song Q, Occhialini C A, Ergecen E, Ilyas B, Amoroso D, Barone P, Kapeghian J, Watanabe K, Taniguchi T, Botana A S, Picozzi S, Gedik N, Comin R 2022 *Nature* **602** 601
- [5] Xu S, Jia F, Yu X, Hu S, Gao H, Ren W 2022 *Mater. Today Phys.* **27** 100775
- [6] Spaldin N A, Fiebig M 2005 *Science* **09** 391

- [7] Hu T, Kan E 2019 *Wiley Interdiscip. Rev. - Comput. Mol. Sci.* **9** e1409
- [8] Mermin N D, Wagner H 1966 *Phys. Rev. Lett.* **17** 1133
- [9] Huang B, Clark G, Navarro-Moratalla E, Klein D R, Cheng Ran, 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
- [10] Mosendz O, Pisana S, Reiner J W, Stipe B, Weller D 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 07B729
- [11] Gong C, Li L, Li Z, Ji H, Stem A, Xia Y, Cao T, Bao W, Wang C, Wang Y, Qiu Z Q, Cava R J, Louie S G, Xia J, Zhang X 2017 *Nature* **546** 265
- [12] Xu S, Jia F, Cheng X, Ren W 2021 *J. Mater. Chem. C* **9** 17152
- [13] Wenisch J, Gould C, Ebel L, Storz J, Pappert K, Schmidt M J, Kumpf C, Schmidt G, Brunner K, Molenkamp L W 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 077201
- [14] Cenker J, Sivakumar S, Xie K, Miller A, Thijssen P, Liu Z, Dismukes A, Fonseca J, Anderson E, Zhu X, Roy X, Xiao D, Chu J, Cao T, Xu X 2022 *Nat. Nanotechnol.* **17** 256
- [15] Hu J M, Nan C W 2009 *Phys. Rev. B* **80** 224416
- [16] Shen S Y, Xu X L, Huang B BA, Kou L Z, Dai Y, Ma Y D 2021 *Phys. Rev. B* **103** 144101
- [17] Weston A, Castanon E G, Enaldiev V, Ferreira F, Bhattacharjee S, Xu S, Corte-Leon H, Wu Z, Clark N, Summerfield A, Hashimoto T, Gao Y, Wang W, Hamer M, Read H, Fumagalli L, Kretinin A V, Haigh S J, Kazakova O, Geim A K, Falko V, Gorbachev R 2022 *Nat. Nanotechnol.* **17** 390
- [18] Abdullahi Y Z, Vatansever Z D, Ersan F, Akinci U, Akturk O U, Akturk E 2021 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23** 6107
- [19] Akgenc B, Vatansever E, Ersan F 2021 *Phys. Rev. Mater.* **5** 83403
- [20] Abdullahi Y Z, Ersan F, Vatansever Z D, Akturk E, Akturk O U 2020 *J. Appl. Phys.* **128** 113903
- [21] Vaclavkova D, Delhomme A, Faugeras C, Potemski M, Bogucki A, Suffczynski J, Kossacki P, Wildes A R, Gremaud B, Saul A 2020 *2D Mater.* **7** 035030
- [22] Xiao G, Xiao W Z, Feng Y X, Rong Q Y, Chen Q 2023 *Nanoscale* **15** 17963
- [23] Guo Z, Liu Y, Jiang H, Zhang X, Jin L, Liu C, Liu G 2023 *Mater. Today Phys.* **36** 101153
- [24] Li Y H, Deng J, Zhang Y F, Jin X, Dong W H, Sun J T, Pan J B, Du S X 2023 *npj Comput. Mater.* **9** 50
- [25] Yang H, Song M, Li Y, Guo Y, Han K 2022 *Physica E* **143** 115341
- [26] Xu S, Jia F, Zhao G, Wu W, Ren W 2021 *J. Mater. Chem. C* **9** 9130
- [27] Feng Y, Wang Z, Liu N, Yang Q 2023 *Nanoscale* **15** 4546
- [28] Hu M, Xu S, Liu C, Zhao G, Yu J, Ren W 2020 *Nanoscale* **12** 24237
- [29] Xu B, Li S C, Jiang K, Yin J, Liu Z G, Cheng Y C, Zhong W Y 2020 *Appl. Phys. Lett.* **116** 052403
- [30] Sun H, Qu Z, Li A, Wan Y, Wu F, Huang C, Kan E 2023 *Appl. Phys. Lett.* **123** 042901
- [31] Zeng Y, Gu P, Zhao Z, Zhang B, Lin Z, Peng Y, Li W, Zhao W, Leng Y, Tan P, Yang T, Zhang Z, Song Y, Yang J, Ye Y, Tian K, Hou Y 2022 *Adv. Mater.* **34** 2108847
- [32] Gu P, Sun Y, Wang C, Peng Y, Zhu Y, Cheng X, Yuan K, Lyu C, Liu C, Tan Q, Zhang Q, Gu L, Wang Z, Han Z, Watanabe K, Taniguchi T, Yang J, Zhang J, Ji W, Tan P, Ye Y 2022 *Nano Lett.* **22** 1233
- [33] Blochl P 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [34] Kresse G, Furthumler J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [35] Blochl P E, Forst C J, Schimpl J 2003 *Bull. Mater. Sci.* **26** 33
- [36] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [37] Togo A, Oba F, Tanaka I 2008 *Phys. Rev. B* **8** 134106
- [38] Togo A, Tanaka I 2015 *Scr. Mater.* **108** 1
- [39] Cadelano E, Palla P L, Giordano S, Colombo L 2010 *Phys. Rev. B* **82** 235414
- [40] Kanamori J 1960 *J. Appl. Phys.* **31** S14
- [41] Goodenough J B 1955 *Phys. Rev.* **100** 564
- [42] Dang N T, Kozlenko D P, Lis O N, Kichanov S E, Lulin Y V, Golosova N O, Savenko B N, Duong D L, Phan T L, Tran T A, Phan M H 2023 *Adv. Sci.* **10** 2206842
- [43] Miao N, Xu B, Zhu L, Zhou J, Sun Z 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 2417
- [44] Gao Z, Wang Y, Gao J, Cui Z, Zhang X, Shi J, Fan X 2022 *Comput. Mater. Sci.* **213** 111611
- [45] Henkelman G, Uberuaga B P, Jonsson H 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 9901
- [46] Wang H, Li X, Sun J, Liu Z, Yang J 2017 *2D Mater.* **4** 045020
- [47] Pang Z, Ji W, Zhang C, Wang P, Li P 2021 *Chem. Phys. Lett.* **763** 138163
- [48] Zhang S, Liu B 2018 *Nanoscale*. **10** 5990
- [49] Li W, Li J 2016 *Nat. Commun.* **7** 10843

Intrinsic multiferroic semiconductors with magnetoelastic coupling: two-dimensional MoTe X ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) monolayers^{*}

Gao Jin-Wei Chen Lu Li Xu-Hong Shi Jun-Qin
Cao Teng-Fei Fan Xiao-Li[†]

(Center of Advanced Lubrication and Seal Materials, School of Material Science and Engineering,
Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

(Received 13 June 2024; revised manuscript received 4 August 2024)

Abstract

Two-dimensional materials with both ferromagnetism and ferroelasticity present new possibilities for developing spintronics and multifunctional devices. These materials provide a novel method for controlling the direction of the magnetization axis by switching the ferroelastic state, achieving efficient and low-power operation of magnetic devices. Such properties make them a promising candidate for the next generation of non-volatile memory, sensors, and logic devices. By performing the first-principles calculations, the ferromagnetism, ferroelasticity, and magnetoelastic coupling in MoTe X ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) monolayers are systematically investigated. The results indicate that the MoTe X monolayers are intrinsic semiconductors holding both ferromagnetism and ferroelasticity. The pronounced in-plane magnetic anisotropy suggests that the MoTe X monolayers can resist thermal disturbances and maintain long-range magnetic order. The Curie temperatures of MoTe X monolayers are 144.75 K, 194.55 K, 111.45 K, and 92.02 K, respectively. Our calculations show that the four MoTe X monolayers possess two stable ferroelastic states, with their easy magnetization axes perpendicular to each other. The ferroelastic transition barriers between the two ferroelastic states of MoTeF, MoTeCl, MoTeBr, MoTeI monolayers are 0.180 eV/atom, 0.200 eV/atom, 0.209 eV/atom, and 0.226 eV/atom, respectively, with their corresponding reversible strains of 54.58%, 46.32%, 43.06%, and 38.12%. These values indicate the potential for reversible magnetic control through reversible ferroelastic transition at room temperature. Owing to their unique magnetoelastic coupling properties, MoTe X monolayers exhibit the ability to control reversible magnetization axis at room temperature, laying the foundation for the development of highly controllable and stable spintronic devices.

Keywords: two-dimensional materials, density functional theory, ferromagnetism, ferroelasticity, magnetoelastic coupling

PACS: 75.50.Cc, 71.15.Mb, 75.50.Pp

DOI: [10.7498/aps.73.20240829](https://doi.org/10.7498/aps.73.20240829)

CSTR: [32037.14.aps.73.20240829](https://cstr.cn/32037.14.aps.73.20240829)

^{*} Project supported by the Key Program of the Natural Science Fund of Shaanxi Province, China (Grant No. 2021JZ-07), the Leading Talents in Scientific and Technological Innovation Program of Shaanxi Province, China, and the Innovation Capability Support Program of Shaanxi Province, China (Grant No. 2024RS-CXTD-30).

[†] Corresponding author. E-mail: xfan@nwpu.edu.cn



具有磁弹耦合的本征多铁半导体：单分子层 MoTeX ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

高金玮 陈璐 李旭洪 史俊勤 曹腾飞 范晓丽

Intrinsic multiferroic semiconductors with magnetoelastic coupling: two-dimensional MoTeX ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) monolayers

Gao Jin-Wei Chen Lu Li Xu-Hong Shi Jun-Qin Cao Teng-Fei Fan Xiao-Li

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 197501 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20240829

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240829>

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

二维磁性材料的物性研究及性能调控

Study on physical properties and magnetism controlling of two-dimensional magnetic materials

物理学报. 2021, 70(12): 127801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202146>

二维材料的转移方法

Methods of transferring two-dimensional materials

物理学报. 2021, 70(2): 028201 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201425>

基于拓扑/二维量子材料的自旋电子器件

Spintronic devices based on topological and two-dimensional materials

物理学报. 2024, 73(1): 017505 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231166>

MoSi_2N_4 的本征点缺陷以及掺杂特性的第一性原理计算

First-principles calculation of intrinsic point defects and doping performance of MoSi_2N_4

物理学报. 2024, 73(8): 086801 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231931>

二维双金属铁磁半导体 CrMoI_6 的电子结构与稳定性

Electronic structure and stability of two-dimensional bimetallic ferromagnetic semiconductor CrMoI_6

物理学报. 2021, 70(20): 207301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210949>

二维材料热传导研究进展

Recent progresses of thermal conduction in two-dimensional materials

物理学报. 2020, 69(19): 196602 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200709>