



二维双金属铁磁半导体 $\text{CrMoI}_6$ 的电子结构与稳定性

黄玉昊 张贵涛 王如倩 陈乾 王金兰

**Electronic structure and stability of two-dimensional bimetallic ferromagnetic semiconductor  $\text{CrMoI}_6$**

Huang Yu-Hao Zhang Gui-Tao Wang Ru-Qian Chen Qian Wang Jin-Lan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 207301 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20210949

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210949>

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

大面积二维磁性材料的制备及居里温度调控

Research progress of preparation of large-scale two-dimensional magnetic materials and manipulation of Curie temperature

物理学报. 2021, 70(12): 127301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210223>

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/铁电异质结构的研究进展

Research progress and device applications of multifunctional materials based on two-dimensional film/ferroelectrics heterostructures

物理学报. 2020, 69(1): 017301 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191486>

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>

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>

双二次交换作用和各向异性对反铁磁体相变温度的影响

Effect of biquadratic exchange and anisotropy on the critical temperature of antiferromagnet

物理学报. 2020, 69(10): 107501 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200077>

# 二维双金属铁磁半导体 $\text{CrMoI}_6$ 的电子结构与稳定性\*

黄玉昊 张贵涛 王如倩 陈乾<sup>†</sup> 王金兰<sup>‡</sup>

(东南大学物理学院, 南京 211189)

(2021年5月19日收到; 2021年6月16日收到修改稿)

二维磁性半导体由于兼具磁性、半导体性和特殊的二维结构而受到人们的广泛关注, 为纳米级自旋电子和光电子器件的研发应用和相关的基礎理论研究提供了新的思路 and 平台. 基于第一性原理计算, 在对一系列二维双金属碘化物  $\text{CrTMI}_6$  的交换能进行初步筛选的基础上, 选出了具有铁磁性的  $\text{CrMoI}_6$  单层结构. 进一步计算表明,  $\text{CrMoI}_6$  单层的电子能带结构展示出理想的半导体特性, 计算得到的带隙约为 1.7 eV, 而且还具有很大的磁各向异性 (741.3  $\mu\text{eV}/\text{TM}$ ). 通过基于海森伯模型的蒙特卡罗模拟预测这一材料的居里温度达到 92 K, 约为  $\text{CrI}_3$  单层的 2 倍. 此外, 分子动力学和声子谱的计算还证明了其良好的热稳定性和动力学稳定性. 这类可以通过合金化方法合成的磁性过渡金属卤化物将进一步拓展二维磁性材料家族及其在自旋电子学器件领域的应用.

**关键词:** 二维材料, 磁性半导体, 居里温度, 磁各向异性

**PACS:** 73.22.-f, 73.40.Mr, 73.43.Cd, 75.75.-c

**DOI:** 10.7498/aps.70.20210949

## 1 引言

二维材料在电子、光电子、催化、电池、生物学、传感器、磁性等领域展现出了越来越广泛的应用潜力<sup>[1-6]</sup>. 2017年, 具有本征铁磁性的二维  $\text{CrI}_3$  和  $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$  在实验上被成功剥离<sup>[7,8]</sup>, 这是人们首次通过实验确认的具有长程铁磁序的二维半导体材料. 这一突破不仅为探索二维磁体的各种物理机制提供了平台, 也预示着二维材料将进一步拓展到数据存储、磁电传感器、逻辑器件等基于磁性材料的器件领域<sup>[9-11]</sup>. 但是, 二维磁性半导体材料除了面临产量化制备和环境稳定性等二维材料的共同难题以外, 还存在着特有的居里温度普遍较低的困难. 这导致二维铁磁耦合很难在较高温度下得以

维持. 例如, 已有的  $\text{CrI}_3$  单层的居里温度低于 45 K,  $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$  双层的居里温度仅为 20 K, 均远远低于室温甚至是液氮温度, 这极大地限制了它们的实际应用. 因此, 如何通过各种途径来提高二维磁性半导体材料的居里温度是当前该研究领域需要解决的重要问题之一.

通过对已有的铁磁材料进行合金化掺杂是提高材料居里温度的一个有效方法. Xue 等<sup>[12]</sup> 在单层  $\text{CrCl}_3$  中利用同价 W 原子取代 50% 的 Cr 原子, 发现单层  $\text{CrWCl}_6$  具有很强的面外磁各向异性以及强的自旋轨道耦合, 居里温度达到了 76 K; Guan 等<sup>[13]</sup> 通过在二维  $\text{MnS}_2$  铁磁半导体中引入 Re 原子, 构建等价合金化合物  $\text{Mn}_x\text{Re}_{1-x}\text{S}_2$ , 将居里温度提高到室温以上. 引入 Mn-Re 相互作用后, 也看到了自旋耦合的显著增强. 因此, 基于现有磁

\* 国家自然科学基金 (批准号: 21973011) 和国家重点研发计划 (批准号: 2017YFA0403600) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: qc119@seu.edu.cn

<sup>‡</sup> 通信作者. E-mail: jlwang@seu.edu.cn

性二维半导体材料构建合金化合物很有可能实现提高居里温度的目的. 本文基于实验报道的单层  $\text{CrI}_3$  构建了合金化合物  $\text{CrTMl}_6$ , 其中的过渡金属 TM 遍历了元素周期表中第四、第五周期的过渡金属元素. 通过基于第一性原理的高通量计算, 选定了一个具有较大铁磁交换能的二维本征铁磁半导体  $\text{CrMoI}_6$  作为进一步研究的对象. 通过声子谱计算和从头算分子动力学 (AIMD) 模拟证实了其动力学和热力学稳定性. 考虑了自旋轨道耦合后的理论计算表明,  $\text{CrMoI}_6$  单层具有相当大的磁各向异性, 易磁轴垂直于材料所在的二维平面. 蒙特卡罗模拟预测得到单层  $\text{CrMoI}_6$  的居里温度约为 92 K, 达到  $\text{CrI}_3$  单层的 2 倍以上.

## 2 计算方法

本文主要采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 通过应用软件 VASP(Vienna *ab-initio* simulation package)<sup>[14]</sup> 来研究材料的电子结构和磁性. 计算过程中广义梯度近似 (GGA) 下 PBE(Perdew-Burke-Ernzerhof) 泛函用于优化结构<sup>[15]</sup>, 同时考虑了体系中的自旋极化作用. 投影缀加平面波 (projected augmented wave, PAW) 方法用于描述离子实和价电子间的相互作用<sup>[16]</sup>. 平

面波截断能设置为 500 eV, 并采用  $\Gamma$  中心的 Monkhorst-Pack 方法<sup>[17]</sup> 进行第一布里渊区采样. 对于  $2 \times 2$  超胞结构的优化,  $k$  点网格的选取为  $3 \times 3 \times 1$ , 能量收敛精度为  $10^{-6}$  eV, 力收敛精度为 0.01 eV; 在对能带等电子结构计算时则采用了  $25 \times 25 \times 1$  的网格来获得更高的精度. 离子弛豫总能量收敛的标准是  $10^{-6}$  eV, 原子之间相互作用力的收敛标准为 0.01 eV/Å. 为了防止周期性边界条件可能带来的平面重叠干扰, 在垂直于平面方向设置了 18 Å 的真空层. 本文采用基于海森伯模型的蒙特卡罗模拟方法预估了材料的居里温度<sup>[18]</sup>. 在稳定性计算中, 采用了密度泛函微扰理论计算声子谱来判断材料的动力学稳定性<sup>[19]</sup>, 并在正则系统中使用 AIMD 方法测试了材料的热稳定性.

## 3 结果与讨论

### 3.1 高通量筛选二维合金化合物 $\text{CrTMl}_6$

基于单层  $\text{CrI}_3$  的晶体结构搭建二维合金化合物  $\text{CrTMl}_6$ , 其中 TM 代表的是元素周期表中第四、第五周期的过渡金属元素, 如图 1(a) 所示. 具体来说, 从单层  $\text{CrI}_3$  的  $2 \times 2$  超胞结构入手, 使过渡金属元素替换超胞中 50% 的 Cr 原子, 形成  $\text{CrTMl}_6$  双金属碘化物. 针对这些结构, 计算了每一种材料

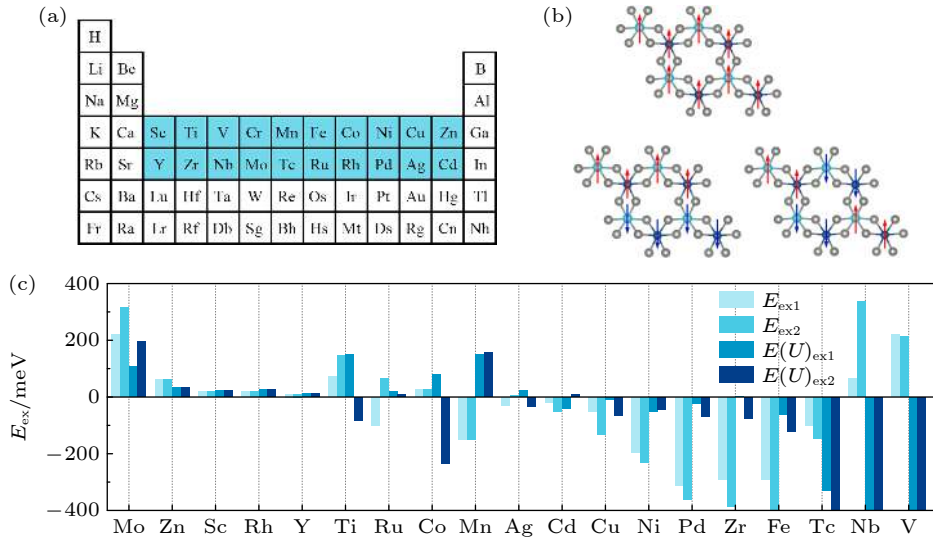


图 1 (a) 二维等价合金化合物  $\text{CrTMl}_6$  中 TM 元素的选取示意图; (b) 高通量计算中考虑的单层  $\text{CrTMl}_6$  的铁磁构型和两种反铁磁构型; (c) 使用 GGA+U 方法前后单层  $\text{CrTMl}_6$  材料的交换能. 其中  $E_{\text{ex1}} = E_{\text{AFM1}} - E_{\text{FM}}$ ,  $E_{\text{ex2}} = E_{\text{AFM2}} - E_{\text{FM}}$ ;  $E(U)_{\text{ex1}}$  和  $E(U)_{\text{ex2}}$  为使用 GGA+U 后的相应值

Fig. 1. (a) Schematic diagram of the selection of TM element in the two-dimensional equivalent alloy compound  $\text{CrTMl}_6$ ; (b) ferro-magnetic configuration and two antiferromagnetic configurations of monolayer  $\text{CrTMl}_6$  considered in high-throughput calculations; (c) exchange energy of  $\text{CrTMl}_6$  monolayer before and after GGA+U method applied, where  $E_{\text{ex1}} = E_{\text{AFM1}} - E_{\text{FM}}$ ,  $E_{\text{ex2}} = E_{\text{AFM2}} - E_{\text{FM}}$ ;  $E(U)_{\text{ex1}}$  and  $E(U)_{\text{ex2}}$  are the corresponding values using GGA+U.

的铁磁和反铁磁结构的能量. 筛选准则为总交换能  $E_{\text{ex}}$  的正负号和大小, 这里交换能为反铁磁耦合的超胞能量减去铁磁耦合的能量, 即  $E_{\text{ex}} = E_{\text{AFM}} - E_{\text{FM}}$ . 若结果为正值, 表示铁磁耦合更稳定; 若为负值则表示反铁磁耦合更稳定.  $E_{\text{ex}}$  绝对值越大一般情况下说明耦合就越强. 考虑到计算量的问题, 这里只计算了如图 1(b) 所示的合金原子分布结构和基于该结构的两种反铁磁态和铁磁态的能量对比作为粗筛的依据.

基于 GGA+PBE 计算结果, 得到了 9 种铁磁材料 ( $E_{\text{ex1}}$  和  $E_{\text{ex2}}$  均为正) 和 10 种反铁磁材料 ( $E_{\text{ex1}}$  和  $E_{\text{ex2}}$  均为负或任一为负), 如图 1(c) 和表 1 所示. 为了考虑 d 电子之间较强的库仑相互作用, 使用 GGA +  $U$ <sup>[20,21]</sup> 方法再次计算交换能. 在不同的过渡金属元素  $U$  值的选取上, 使用文献提供的每种过渡金属元素相应价态的参数来描述它们的 d 轨道电子, 具体数值见表 2. 计算后发现部分材料的磁性耦合基态发生了变化: 有 4 种材料由铁磁性转变为反铁磁性, 分别为 CrTiI<sub>6</sub>, CrCoI<sub>6</sub>, CrNbI<sub>6</sub>, CrVI<sub>6</sub>; 有两种材料由反铁磁性转变为铁磁性, 分

表 1 单层 CrTMI<sub>6</sub> 的 2×2 超胞的交换能  
Table 1. Exchange energy of 2×2 supercells of CrTMI<sub>6</sub> monolayer.

材料	交换能/eV			
	$E_{\text{ex1}}$	$E_{\text{ex2}}$	$E(U)_{\text{ex1}}$	$E(U)_{\text{ex2}}$
CrMoI <sub>6</sub>	219.40	315.84	108.58	196.34
CrZnI <sub>6</sub>	62.14	62.06	33.52	34.48
CrScI <sub>6</sub>	19.53	19.49	23.13	23.00
CrRhI <sub>6</sub>	17.97	17.94	25.99	25.91
CrYI <sub>6</sub>	10.65	10.66	13.90	13.88
CrTiI <sub>6</sub>	72.12	146.71	150.49	-82.80
CrRuI <sub>6</sub>	-101.15	66.06	14.58	-8.83
CrCoI <sub>6</sub>	25.84	25.88	80.72	-235.76
CrMnI <sub>6</sub>	-150.41	-150.73	150.10	157.28
CrAgI <sub>6</sub>	-29.97	4.74	21.69	-32.62
CrCdI <sub>6</sub>	-20.45	-52.78	-39.27	9.51
CrCuI <sub>6</sub>	-52.43	-132.37	-7.68	-65.38
CrNiI <sub>6</sub>	-194.93	-231.25	-51.18	-45.46
CrPdI <sub>6</sub>	-313.25	-359.92	-24.18	-67.84
CrZrI <sub>6</sub>	-290.64	-385.45	2.73	-77.70
CrFeI <sub>6</sub>	-292.42	-399.20	-62.40	-121.16
CrTcI <sub>6</sub>	-98.88	-146.83	-301.14	-1104.20
CrNbI <sub>6</sub>	65.53	337.29	-698.92	-681.61
CrVI <sub>6</sub>	219.46	211.92	-776.31	-718.52

别为 CrRuI<sub>6</sub>, CrMnI<sub>6</sub>. 因此, 若按照 GGA +  $U$  的结果来看, 得到了 6 种铁磁材料和 13 种反铁磁材料 (图 1(c) 及表 1). 值得注意的是, 在整个过程中, CrMoI<sub>6</sub> 单层的磁性耦合情况没有发生变化. 而且, 在铁磁材料中, CrMoI<sub>6</sub> 的总交换能最大, 即铁磁耦合最强. 因此, 在后面的内容中, 将围绕 CrMoI<sub>6</sub> 单层材料进行更为深入的研究. 为了结果的准确性, 上述所有不同结构加  $U$  后的能量都在对应磁性耦合状态下重新进行结构优化后得到.

表 2 过渡金属元素 TM 所使用的  $U$  值  
Table 2. Value of  $U$  used for the transition metal element TM.

材料	$U/\text{eV}$
V	3.1 <sup>[22]</sup>
Cr	3.5 <sup>[22]</sup>
Mn	3.9 <sup>[22]</sup>
Fe	4.0 <sup>[22]</sup>
Co	3.4 <sup>[22]</sup>
Ni	6.0 <sup>[22]</sup>
Cu	4.0 <sup>[22]</sup>
Zn	5.0 <sup>[23]</sup>
Nb	2.0 <sup>[24]</sup>
Mo	3.5 <sup>[22]</sup>
Tc	2.3 <sup>[24]</sup>
Ru	2.4 <sup>[24]</sup>
Rh	2.8 <sup>[24]</sup>
Pd	3.3 <sup>[24]</sup>
Ag	5.1 <sup>[25]</sup>
Cd	6.0 <sup>[25]</sup>

### 3.2 单层 CrMoI<sub>6</sub> 的结构特性及稳定性

针对单层 CrMoI<sub>6</sub>, 在上述的基本构型之外, 进一步设计了 6 种可能的合金原子排列结构 (图 2(a)). 对于 Cr 原子和 Mo 原子, 使用表 2 中所列的对应值来适当地考虑强关联电子. 计算结果表明, C2 构型的能量最低, 这一结构中存在 Mo(Cr) 原子的二聚体, 这可能是使该结构相对稳定的原因. 如图 2(b) 所示, C2 构型中的 Mo 原子间的平均距离约为 6.5 Å, Mo 和 Cr 原子相互间隔或过于聚集都会造成能量的略微上升.

结构稳定性是二维材料在实验制备和应用中的首要条件. 因此, 对单层 CrMoI<sub>6</sub> 的动力学稳定性和热稳定性进行了计算评估. 首先, 计算了单层 CrMoI<sub>6</sub> 的声子谱结构, 如图 2(c) 所示, 在整个布



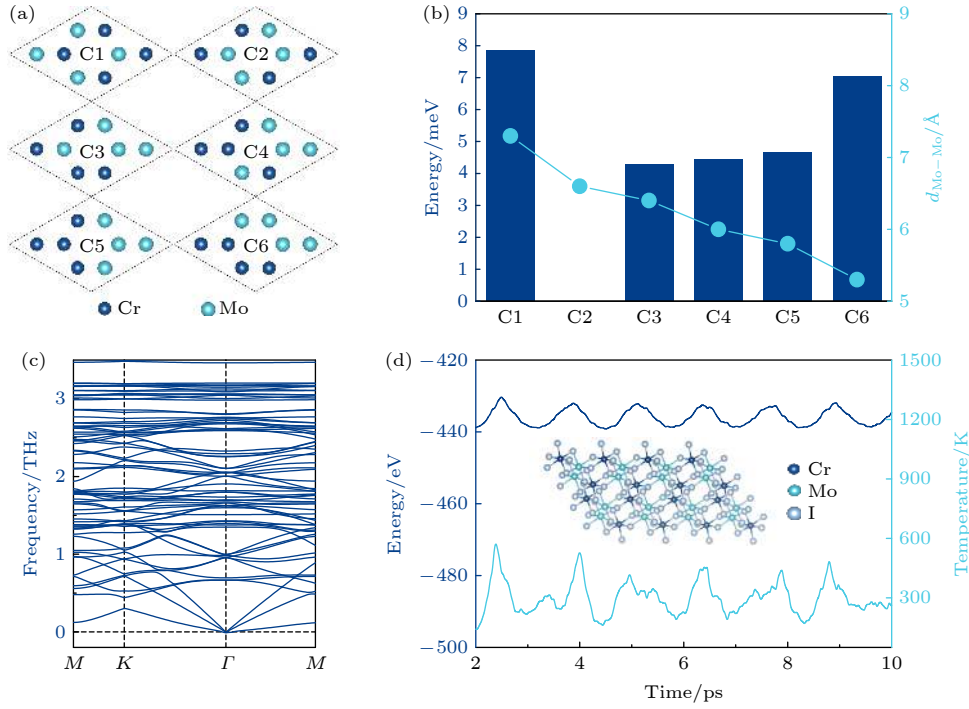


图 2 (a) 单层  $\text{CrMoI}_6$  可能存在的 6 种不同构型; (b) C1—C6 各构型相对 C2 构型平均到每个化学式的能量差和 Mo-Mo 间的平均距离; (c) 单层  $\text{CrMoI}_6$  的声子谱; (d) 时长 10 ps, 温度 300 K 的分子动力学模拟下, 系统温度和总能量的变化以及模拟结束时的结构

Fig. 2. (a) Six possible configurations of  $\text{CrMoI}_6$  monolayer that may exist; (b) energy difference of C1–C6 configuration relative to C per chemical formula and the average bond distance between Mo-Mo; (c) phonon spectrum of  $\text{CrMoI}_6$  monolayer; (d) molecular dynamics simulation with duration of 10 ps, 300 K and the variation curves of system temperature and total energy, as well as the structure at the end of simulation.

里渊区内, 声子谱没有虚频, 说明它具有良好的动力学稳定性. 图 2(d) 给出了 300 K 温度下单层  $\text{CrMoI}_6$  在 AIMD 模拟过程中总能量的波动以及模拟 10 ps 后的晶体结构. 计算中使用了 Nosé-Hoover 方法<sup>[26]</sup> 进行控温, 在正则系统中每个温度的步长为 1 fs. 从图 2(d) 可以看出, 整个模拟过程中, 能量和系统温度波动都较小, 且所有原子都在平衡位置附近振动, 二维周期性结构始终能够得以保持. 以上计算结果表明, 单层  $\text{CrMoI}_6$  具有良好的热稳定性, 预测可以在室温范围内稳定存在.

### 3.3 单层 $\text{CrMoI}_6$ 的磁性耦合与能带

为了进一步验证单层  $\text{CrMoI}_6$  更倾向于铁磁耦合, 考虑图 3(a) 所示的 6 种可能的反铁磁耦合结构. 计算结果表明, 铁磁态的能量最低, 相比反铁磁构型中能量最低的 AFM1, 铁磁态平均到每个化学式的能量低约 25 meV, 如图 3(b) 所示. 基于优化后的结构可以发现, Cr-I-Mo, Cr-I-Cr 和 Mo-I-Mo 的键角均位于  $94^\circ$ — $95^\circ$  区间内, 根据 Goodenough-Kanamori-Anderson (GKA) 规则<sup>[27–29]</sup>, 这类键角

在  $90^\circ$  左右的磁性离子间的超相互作用 (superexchange interaction) 一般会带来材料的铁磁序, 这可以解释上述计算得到的铁磁耦合下单层  $\text{CrMoI}_6$  能量最低的结果.

针对单层  $\text{CrMoI}_6$  的铁磁耦合结构, 首先使用 DFT+ $U$  的方法计算其电子能带结构, 如图 3(c) 所示. 单层  $\text{CrMoI}_6$  的能带结构在自旋向上和自旋向下通道都表现出了半导体特性, 自旋向上通道的带隙为 0.97 eV, 自旋向下通道的带隙为 2.9 eV. 从整体来看, 价带顶和导带底均由自旋向上的电子提供, 和单层  $\text{CrI}_3$  的能带结构类似<sup>[30]</sup>. 进一步分析发现,  $\text{CrMoI}_6$  的结构可划分为多个  $\text{CrI}_6$  和  $\text{MoI}_6$  八面体, 八面体晶体场会使 d 轨道能级分裂为能量较低的  $t_{2g}$  态 (包含  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  和  $d_{xz}$  轨道) 和能量较高的  $e_g$  态 (包含  $d_{z^2}$  和  $d_{x^2-y^2}$  轨道). 理想状态下, 体系中  $\text{Cr}^{3+}$  和  $\text{Mo}^{3+}$  都具有 3 个 d 轨道电子, 按照洪特规则, 它们应该在各自  $t_{2g}$  态的三个轨道上填充 3 个相同自旋的电子, 而能量较高的  $e_g$  态则无电子占据, 如图 3(d) 所示. 计算得到的 Cr 和 Mo 离子的局域磁矩为  $2.95\mu_B$ , 符合上述预测. 图 3(e) 是计

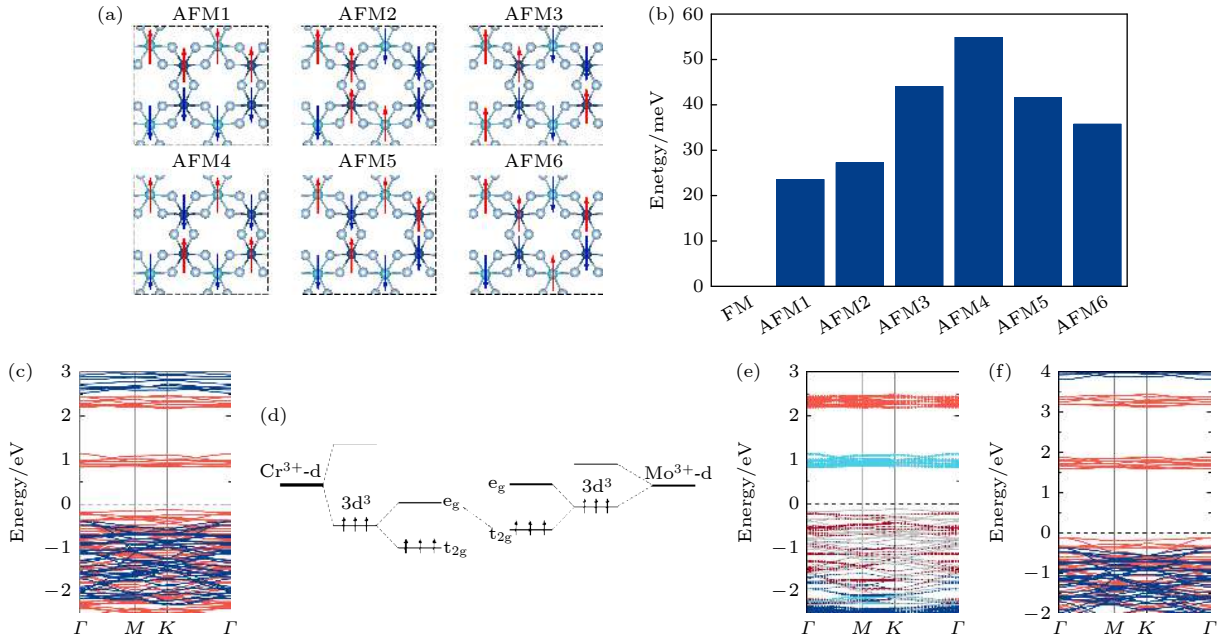


图 3 (a) 单层  $\text{CrMoI}_6$  的 6 种反铁磁构型示意图; (b) 不同反铁磁构型相对于铁磁构型平均到每个化学式的能量差; (c) 单层  $\text{CrMoI}_6$  的能带结构示意图, 红色实线表示自旋向上通道, 蓝色实线表示自旋向下通道; (d) Cr, Mo 合金体系的轨道演化及能级差示意图; (e) 单层  $\text{CrMoI}_6$  的自旋向上状态的分轨道能带结构, Cr 的  $e_g$  和  $t_{2g}$  轨道分别用浅蓝色和深蓝色表示, Mo 的  $e_g$  和  $t_{2g}$  轨道分别用浅红色和深红色表示, 灰色表示 Cr, Mo 和 I 原子的 s 轨道以及 p 轨道; (f) 使用 HSE06 杂化泛函计算得到的单层  $\text{CrMoI}_6$  的能带结构图

Fig. 3. (a) Schematic diagram of six antiferromagnetic configurations of  $\text{CrMoI}_6$  monolayer and (b) energy difference per formula of different antiferromagnetic configurations. (c) Band structure of  $\text{CrMoI}_6$  monolayer. The solid red and blue lines represent the spin-up and spin-down channels, respectively. (d) schematic diagram of orbital evolution and energy level difference of Cr and Mo alloy systems. (e) Band structure of  $\text{CrMoI}_6$  monolayer in the spin-up state. The  $e_g$  and  $t_{2g}$  orbitals of Cr and Mo atoms are shown in light blue, dark blue, light red and dark red, respectively. The s and p orbitals of Cr, Mo, and I atoms are shown in gray. (f) Band structure of  $\text{CrMoI}_6$  monolayer calculated with HSE06 functional.

算得到的多数占据自旋通道 (即自旋向上通道) 的各轨道投影能带图, 其中 Cr 原子的  $e_g$  和  $t_{2g}$  轨道分别用浅蓝色和深蓝色实心圆表示, Mo 原子  $e_g$  和  $t_{2g}$  轨道分别用浅红色和深红色实心圆表示, 灰色实线表示 Cr, Mo 和 I 原子的 s 轨道以及 p 轨道. 可以看到, Mo 原子的  $e_g$  态轨道能量最高, 其次是 Cr 原子的  $e_g$  态轨道, 这两组轨道主要分布在费米面以上, 没有电子占据. 而在费米面以下, Mo 原子的  $t_{2g}$  态轨道也在 Cr 原子的  $t_{2g}$  态之上, 证实了图 3(d) 中的分析结果. 为了更准确地描述单层  $\text{CrMoI}_6$  的电子能带结构, 使用 HSE06 泛函计算了它的能带 (图 3(f)). 计算结果表明, 在 HSE06 泛函下单层  $\text{CrMoI}_6$  自旋向上和自旋向下的带隙分别提高到 1.7 和 4.2 eV, 但能带的基本结构和带边位置都没有变化, 因此对上述的结论没有影响.

### 3.4 磁各向异性与居里温度

磁各向异性是二维长程磁有序存在的必要条件, 通过加入自旋轨道耦合修正计算了单层  $\text{CrMoI}_6$

自旋取向沿不同方向的磁各向异性能 (MAE). MAE 沿  $x(100)$ ,  $y(010)$  和  $z(001)$  方向的角度依赖的计算公式如下:

$$MAE(\theta, \varphi) = E(\theta, \varphi) - E(\theta = 0, \varphi = 0), \quad (1)$$

其中  $\theta$  和  $\varphi$  对应的方向角如图 4(a) 所示. 从计算结果可以看出, 单层  $\text{CrMoI}_6$  的易磁轴 (MAE 能量为 0 的方向) 垂直于  $xy$  平面, 即易磁轴的方向始终都指向二维材料平面外. 计算得到每个磁性原子沿  $z$  方向的能量比  $x$  方向和  $y$  方向分别低 997.4 和 741.3  $\mu\text{eV}$  (见图 4(b) 和图 4(c)). 这样大的磁各向异性能在二维磁性材料中并不多见, 预测对材料抵抗热扰动来稳定长程磁性耦合有重要作用.

居里温度是铁磁材料实际应用的一个关键参数, 使用基于海森伯模型的蒙特卡罗方法计算单层  $\text{CrMoI}_6$  的居里温度. 考虑到 Cr 原子和 Mo 原子的磁矩及交换相互作用的不同, 将二者区分开来考虑, 取最近邻 Cr-Cr ( $J_1$ ), Cr-Mo ( $J_2$ ), Mo-Mo ( $J_3$ ), 次近邻 Cr-Cr ( $J_4$ ), Cr-Mo ( $J_5$ ), Mo-Mo ( $J_6$ ) 6 种交换相互作用 (见图 4(d)), 则系统的自旋哈密

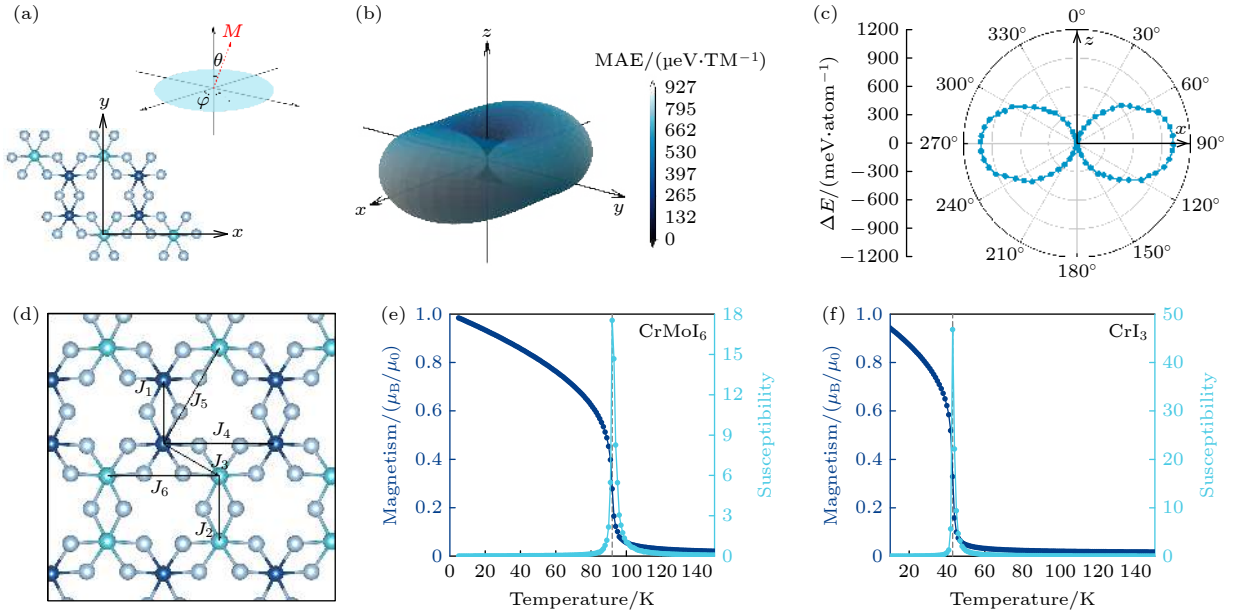


图 4 (a)  $\theta$  和  $\varphi$  的示意角度及  $xy$  轴在结构平面上的方向; (b) 全空间内的磁各向异性能分布; (c) 垂直于  $y$  轴方向的  $xz$  平面内的磁各向异性能分布极坐标图; (d) 交换相互作用  $J_1$ — $J_6$  的示意图; (e) 单层  $\text{CrMoI}_6$  的磁矩及磁化率随温度的变化曲线; (f) 单层  $\text{CrI}_3$  的磁矩及磁化率随温度的变化曲线

Fig. 4. (a) Schematic angles of  $\theta$  and  $\varphi$  and the direction of the  $xy$  axis on the structure plane; (b) distribution of magnetic anisotropy energy in the whole space; (c) polar coordinate diagram of magnetic anisotropy energy distribution in the  $xz$  plane perpendicular to the  $y$  axis; (d) schematic diagram of exchange interaction  $J_1$ — $J_6$ ; The magnetic moment and susceptibility of (e)  $\text{CrMoI}_6$  monolayer and (f)  $\text{CrI}_3$  monolayer as a function of temperature.

顿量可写为

$$H = - \sum_m \sum_{ij} J_m \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - \sum_i A (S_i^Z)^2, \quad (2)$$

其中,  $\mathbf{S}_i$  和  $\mathbf{S}_j$  为每个局域磁矩的自旋向量,  $J_m$  ( $m = 1, 2, \dots, 6$ ) 代表上述 6 种交换相互作用参数,  $A$  是各项异性能参数, 表示为

$$A = MAE/|S|^2. \quad (3)$$

结合之前获得的铁磁和反铁磁耦合状态的能量差, 可以得到各交换作用参数为:  $J_1 = 5.00 \times 10^{-3}$ ,  $J_2 = 4.16 \times 10^{-3}$ ,  $J_3 = 2.47 \times 10^{-3}$ ,  $J_4 = 0.616 \times 10^{-3}$ ,  $J_5 = 0.375 \times 10^{-3}$ ,  $J_6 = 0.538 \times 10^{-3}$ . 在蒙特卡罗模拟中, 使用  $100 \times 100$  的超胞, 在每个温度下模拟  $10^7$  步, 同时所有磁位的自旋都是随机翻转的. 从图 4(e) 可以看出,  $\text{CrMoI}_6$  的磁化率在 92 K 时达到峰值, 同时磁矩的变化率也达到最大值, 说明此温度即为单层  $\text{CrMoI}_6$  的居里温度. 同时也计算了单层  $\text{CrI}_3$  的居里温度, 结果为 43 K (图 4(f)), 与实验值 45 K 符合较好, 说明了本文计算方法的可靠性.

### 3.5 应力对磁性耦合的影响

在实验和应用过程中, 二维材料容易因衬底等外部因素的影响而受到应力作用, 并导致应变的产

生, 这种应变往往会影响到二维材料的物理性能. 因此, 本文进一步研究了应变对单层  $\text{CrMoI}_6$  的磁性影响. 首先施加等比例的双轴应变, 体系总能量和交换能  $E_{\text{ex}}$  的变化如图 5(a) 所示. 拉伸时反铁磁和铁磁的交换能会进一步增加, 而压缩时则会降低. 我们认为这是磁性离子间的直接相互作用和超相互作用竞争的结果. 磁性离子间的直接相互作用倾向于反铁磁耦合, 而前面提到的键角接近  $90^\circ$  的超相互作用则带来铁磁耦合. 当拉伸时, 如图 5(b) 和图 5(c) 所示, 磁性离子间距增加, 直接相互作用减弱, 所以铁磁耦合增强. 而压缩时, 磁性离子间距减小, 直接相互作用增强, 所以铁磁耦合强度减弱. 另外, 我们发现键角偏离平衡位置也会减弱超相互作用带来铁磁耦合效果, 从图 5(b) 和图 5(c) 可以看到, 无论拉伸还是压缩, TM—I—TM 的键角都会偏离原来的值, 造成图 5(a) 中铁磁耦合的减弱, 只是这种影响弱于离子间距改变对直接相互作用造成的影响. 图 5(d) 为在  $x, y$  单一方向施加应变的结果, 交换能的变化趋势和双轴应变的情况类似, 但变化幅度不同. 能量沿  $x$  方向变化较为平缓, 而  $y$  方向变化较为陡峭, 很显然这是由沿  $y$  方向的应变对磁性离子的间距影响更大造成的.



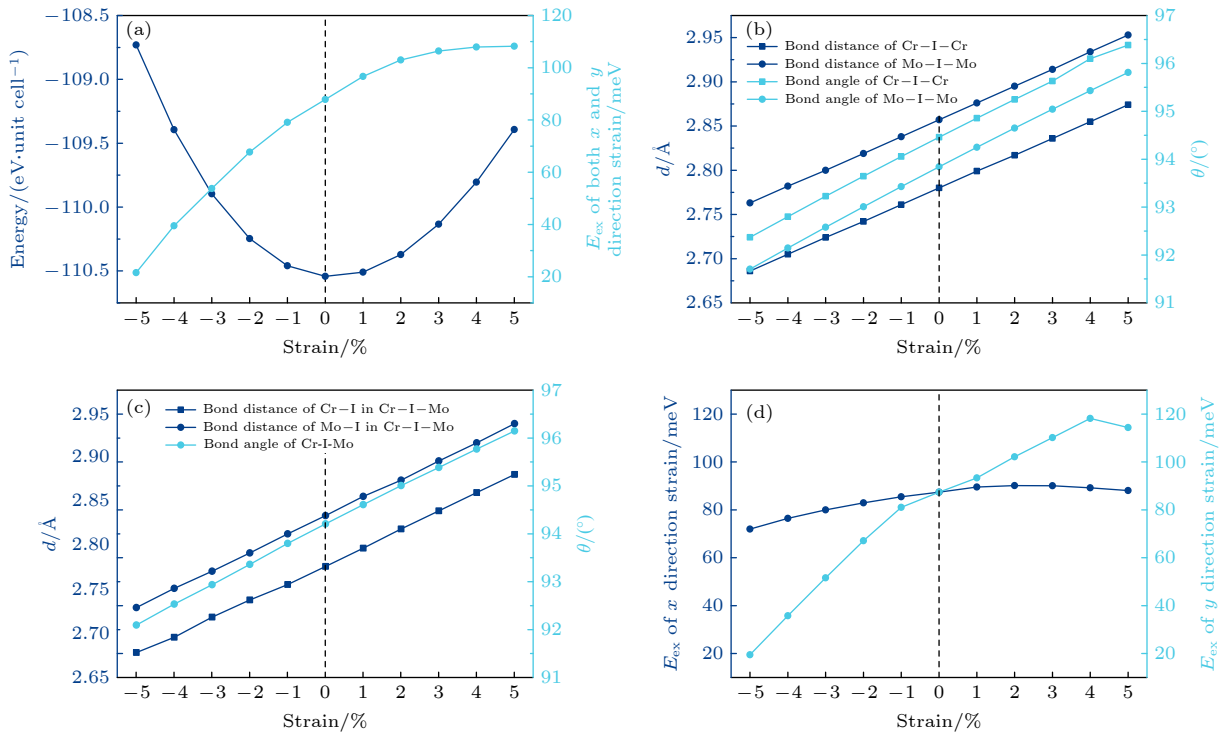


图5 (a) 双轴应变下 CrMoI<sub>6</sub> 单层的交换能以及总能量的变化; (b) 施加拉伸及压缩应变时 Cr—I—Cr 和 Mo—I—Mo 的键长与键角随应变大小的变化; (c) 施加拉伸及压缩应变时 Cr—I—Mo 的键角以及其中 Cr—I 和 Mo—I 的键长随应变大小的变化; (d) 单轴应变下的交换能随应变大小的变化

Fig. 5. (a) Variation of exchange energy and total energy of CrMoI<sub>6</sub> monolayer under biaxial strain; (b) variation of bond lengths and bond angles of Cr—I—Cr and Mo—I—Mo with strain under tensile and compressive strain; (c) variation of the bond angles of Cr—I—Mo and the bond lengths of Cr—I and Mo—I as a function of strain under tensile and compressive strain; (d) variation of exchange energy with strain under uniaxial strain.

## 4 结 论

通过第一性原理计算预测了一种稳定的 CrMoI<sub>6</sub> 二维本征铁磁性材料。CrMoI<sub>6</sub> 单层是一种半导体材料, 其自旋向上和自旋向下通道的带隙分别为 1.7 和 4.2 eV。同时, 它具有面外易磁轴和相当大的磁各向异性, 有作为高密度磁存储器件的优良性能。海森伯模型下的蒙特卡罗模拟预测单层 CrMoI<sub>6</sub> 的转变温度为 92 K, 是单层 CrI<sub>3</sub> 的两倍以上。另外, 在施加压缩和拉伸应变的情况下, 其铁磁耦合表现出了较强的稳定性。分子动力学模拟及声子谱计算也进一步表明这一材料有着良好的热力学稳定性和动力学稳定性。

## 参考文献

[1] Novoselov K S, Mishchenko A, Carvalho A, Castro Neto A H 2016 *Science* **353** aac9439  
 [2] Wang C, Xia K, Wang H, Liang X, Yin Z, Zhang Y 2019 *Adv. Mater.* **31** 1801072

[3] Gao Q, Zhang W, Shi Z, Yang L, Tang Y 2019 *Adv. Mater.* **31** 1802880  
 [4] Wang B, Zhang X, Zhang Y, Yuan S, Guo Y, Dong S, Wang J 2020 *Mater. Horiz.* **7** 1623  
 [5] Chen Q, Wang R, Huang Z, Yuan S, Wang H, Ma L, Wang J 2021 *Nanoscale* **13** 6024  
 [6] Huang C, Feng J, Wu F, Ahmed D, Huang B, Xiang H, Deng K, Kan E 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 11519  
 [7] 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  
 [8] Gong C, Li L, Li Z, Ji H, Stern A, Xia Y, Cao T, Bao W, Wang C, Wang Y 2017 *Nature* **546** 265  
 [9] 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  
 [10] Feng Y P, Shen L, Yang M, Wang A, Zeng M, Wu Q, Chintalapati S, Chang C R 2017 *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **7** e1313  
 [11] Li X, Yang J 2016 *Natl. Sci. Rev.* **3** 365  
 [12] Xue F, Hou Y, Wang Z, Wu R 2019 *Phys. Rev. B* **100** 224429  
 [13] Guan J, Huang C, Deng K, Kan E 2019 *J. Phys. Chem. C* **123** 10114  
 [14] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169  
 [15] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865  
 [16] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953  
 [17] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188  
 [18] Joyce G 1967 *Phys. Rev.* **155** 478  
 [19] Baroni S, De Gironcoli S, Dal Corso A, Giannozzi P 2001



- Rev. Mod. Phys.* **73** 515
- [20] Ryee S, Han M J 2018 *J. Phys. Condens. Matter* **30** 275802
- [21] Wang L, Maxisch T, Ceder G 2006 *Phys. Rev. B* **73** 195107
- [22] Jain A, Hautier G, Ong S P, Moore C J, Fischer C C, Persson K A, Ceder G 2011 *Phys. Rev. B* **84** 045115
- [23] Kumagai Y, Harada K, Akamatsu H, Matsuzaki K, Oba F 2017 *Phys. Rev. Appl.* **8** 014015
- [24] Solovyev I, Dederichs P, Anisimov V 1994 *Phys. Rev. B* **50** 16861
- [25] Parry-Jones A, Weightman P, Andrews P 1979 *J. Phys. C:Solid State Phys.* **12** 1587
- [26] Martyna G J, Klein M L, Tuckerman M 1992 *J. Chem. Phys.* **97** 2635
- [27] Goodenough J B 1955 *Phys. Rev.* **100** 564
- [28] Kanamori J 1959 *J. Phys. Chem. Solids* **10** 87
- [29] Anderson P W 1959 *Phys. Rev.* **115** 2
- [30] Zhang W, Qu Q, Zhu P, Lam C 2015 *J. Mater. Chem. C* **3** 12457

## Electronic structure and stability of two-dimensional bimetallic ferromagnetic semiconductor CrMoI<sub>6</sub>\*

Huang Yu-Hao    Zhang Gui-Tao    Wang Ru-Qian

Chen Qian<sup>†</sup>    Wang Jin-Lan<sup>‡</sup>

(School of Physics, Southeast University, Nanjing 211189, China)

(Received 19 May 2021; revised manuscript received 16 June 2021)

### Abstract

Two-dimensional magnetic semiconductors have received extensive attention due to their combination of magnetism, semi-conductivity and special two-dimensional structures, which also provide a new idea and platform for developing the nanometer spintronic and optoelectronic devices and also for conducting the related basic theoretical research. However, in addition to the common problems of two-dimensional magnetic semiconductor materials, such as volume manufacturing and environmental stability, the two-dimensional magnetic semiconductor materials have the unique difficulty, i.e. low Curie temperature, which makes it difficult to maintain ferromagnetic coupling at higher temperature. For example, the Curie temperature of the existing CrI<sub>3</sub> monolayer is lower than 45 K, while that of the Cr<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>Te<sub>6</sub> double-layer is only 20 K, which is far lower than the room temperature. Therefore, how to improve the Curie temperature of two-dimensional magnetic semiconductor materials through various approaches is one of the important issues that need to be resolved in this field of research. Based on the first-principles calculations, the exchange energies of a series of two-dimensional bimetallic iodides CrTMI<sub>6</sub> (TM denotes transition metal elements in fourth and fifth rows) constructed from the lattice of CrI<sub>3</sub> monolayer are preliminarily calculated and screened. Structures are fully relaxed until the force and the energy are converged to 0.01 eV/Å and 10<sup>-6</sup> eV, respectively, and the ferromagnetic CrMoI<sub>6</sub> monolayer is selected. Further calculations show that the band structure of the CrMoI<sub>6</sub> monolayer exhibits ideal semiconductor characteristics with a band gap of about 1.7 eV. At the same time, theoretical calculations with considering the spin-orbit coupling show that the CrMoI<sub>6</sub> monolayer has a considerable magnetic anisotropy (741.3 μeV/TM), and its easy axis is perpendicular to the two-dimensional plane. Monte Carlo simulation based on the Heisenberg model predicts that the Curie temperature of CrMoI<sub>6</sub> monolayer reaches 92 K, which is about twice that of the CrI<sub>3</sub> monolayer. The molecular dynamics and phonon spectrum calculations also prove that it has both thermal and kinetic stability. In addition, under the condition of applying compressive and tensile strain, its ferromagnetic coupling shows strong stability. This kind of magnetic transition metal halide which can be synthesized by alloying will further expand the family of two-dimensional magnetic materials and their applications in the field of spintronic devices.

**Keywords:** two-dimensional materials, magnetic semiconductors, Curie temperature, magnetic anisotropy

**PACS:** 73.22.-f, 73.40.Mr, 73.43.Cd, 75.75.-c

**DOI:** 10.7498/aps.70.20210949

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 21973011) and the National Key R&D Program of China (Grant No. 2017YFA0403600).

† Corresponding author. E-mail: qc119@seu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: jlwang@seu.edu.cn