

## 原子吸附的二维 $\text{CrI}_3$ 铁磁半导体电学和磁学性质的第一性原理研究

秦文静 徐波 孙宝珍 刘刚

## First principles study of electrical and magnetic properties of two-dimensional ferromagnetic semiconductors $\text{CrI}_3$ adsorbed by atoms

Qin Wen-Jing Xu Bo Sun Bao-Zhen Liu Gang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 117101 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20210090

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210090>

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

#### 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>

#### 二维 $\text{Nb}_2\text{SiTe}_4$ 基化合物稳定性、电子结构和光学性质的第一性原理研究

First-principles study of stability, electronic and optical properties of two-dimensional  $\text{Nb}_2\text{SiTe}_4$ -based materials

物理学报. 2020, 69(19): 197102 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200848>

#### 三氧化钨表面氢吸附机理的第一性原理研究

First-principles study on adsorption mechanism of hydrogen on tungsten trioxide surface

物理学报. 2017, 66(8): 086801 <https://doi.org/10.7498/aps.66.086801>

#### 一种新型二维 $\text{TiO}_2$ 的电子结构与光催化性质

Study on the electronic structure and photocatalytic properties of a novel monolayer  $\text{TiO}_2$

物理学报. 2020, 69(16): 166301 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200631>

#### $\text{Ti}_3\text{O}_5$ 弹性、电子和光学性质的第一性原理研究

First-principles investigation on elastic, electronic, and optical properties of  $\text{Ti}_3\text{O}_5$

物理学报. 2019, 68(20): 207301 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190664>

#### 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>

# 原子吸附的二维 $\text{CrI}_3$ 铁磁半导体电学和磁学性质的第一性原理研究\*

秦文静<sup>1)2)</sup> 徐波<sup>1)2)†</sup> 孙宝珍<sup>1)2)</sup> 刘刚<sup>1)2)</sup>

1) (江西师范大学物理与通信电子学院, 计算材料物理实验室, 南昌 330022)

2) (江西师范大学物理与通信电子学院, 凝聚态研究所, 南昌 330022)

(2021 年 1 月 14 日收到; 2021 年 2 月 14 日收到修改稿)

采用第一性原理的方法系统研究了碱(土)金属原子、过渡金属原子和非金属原子吸附的二维  $\text{CrI}_3$  单层的电学和磁学性质. 结果表明, 金属原子倾向于吸附在 6 个 I 原子形成的环中心并且与 Cr 原子处于同一高度, 非金属原子吸附在 I 原子形成的环内, 但位置则依赖于原子种类. 除 Ti 和 Mn 原子之外的其他原子的吸附并未改变  $\text{CrI}_3$  单层的本征铁磁半导体属性, 而 Ti 和 Mn 原子的吸附则使  $\text{CrI}_3$  单层转变为反铁磁构型. 金属原子的吸附导致 Cr 原子局域磁矩增加, 但不超过  $4\mu_B$ ; 而非金属原子的吸附则使 Cr 原子的局域磁矩呈现多样化. 结合分波态密度我们对 Cr 局域磁矩的变化机制进行了细致分析, 发现 Cr 磁矩的增加与电荷转移直接相关. 我们的研究结果为铁磁半导体  $\text{CrI}_3$  的性能调控提供了新的思路, 在未来自旋电子学中有着潜在的应用前景.

**关键词:** 原子吸附, 第一性原理, 二维  $\text{CrI}_3$  单层, 电子结构和磁性质

**PACS:** 68.43.-h, 71.15.Mb, 75.70.-i, 73.20.At

**DOI:** 10.7498/aps.70.20210090

## 1 引言

自石墨烯<sup>[1-4]</sup>被发现以来, 原子层厚度的二维材料一直备受人们关注. 近年来, 过渡金属硫族化合物及其衍生物<sup>[5-10]</sup>, 六方氮化硼<sup>[11]</sup>和黑磷<sup>[12,13]</sup>等也加入了二维材料家族, 在光电子器件<sup>[14]</sup>, 自旋电子器件<sup>[13,15-17]</sup>, 储能器件<sup>[18-20]</sup>和生物传感器等领域有着广泛的应用. 由于难以寻找具有本征铁磁性的二维材料, 因此二维材料在自旋电子学中的应用受到了限制. 最近, 单层三碘化铬 ( $\text{CrI}_3$ )<sup>[21]</sup>在实验上的成功合成引起了人们的关注.  $\text{CrI}_3$  是一种具有本征铁磁性的半导体材料, 其居里温度为 45 K<sup>[21]</sup>, 且有合适的带隙 (带隙约为 1.53 eV)<sup>[22]</sup>, 因此是二维铁磁性半导体研究领域的重要突破. 通常情况

下, 铁磁性的材料具有金属性, 而反铁磁性的材料具有半导体特性. 因此, 获得铁磁绝缘体或反铁磁金属更能引起人们的关注.

自二维  $\text{CrI}_3$  单层问世以来, 研究者们对其电、磁学性质<sup>[22-26]</sup>, 光学性质<sup>[27,28]</sup>, 拓扑绝缘性质<sup>[29,30]</sup>等方面进行了相关研究, 其中涉及  $\text{CrI}_3$  本征铁磁性的研究居多. 不仅如此, 人们还通过应变<sup>[31-33]</sup>, 载流子掺杂<sup>[34,35]</sup>, 缺陷引入<sup>[36-38]</sup>, 施加电场<sup>[39,40]</sup>和表面吸附<sup>[41-44]</sup>等方法对  $\text{CrI}_3$  单层的性质予以调控. 在已有的研究中, Zheng 等<sup>[45]</sup>对  $\text{CrI}_3$  单层施以应变, 发现压缩应变可以导致  $\text{CrI}_3$  从铁磁半导体到反铁磁半导体的转变, 而拉伸应变则能将磁序从平面外翻转到平面内. Gao 等<sup>[46]</sup>通过引入 Cr 缺陷使  $\text{CrI}_3$  半导体半金属化, 且半金属化的状态与 Cr 缺陷的浓度无关. 我们之前的工作<sup>[47]</sup>也证

\* 国家自然科学基金 (批准号: 12064015) 和中国福建能源器件科学与技术创新实验室开放基金 (批准号: 21C-OP-202005) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: bxu4@mail.ustc.edu.cn

实了 I 缺陷能够增强  $\text{CrI}_3$  单层的磁性, 同时载流子掺杂可以进一步调控磁性. 施加电场<sup>[48]</sup>对  $\text{CrI}_3$  单层的结构和磁性质会产生巨大影响, 可以实现铁磁构型到反铁磁构型的转变. Guo 等<sup>[49]</sup>在  $\text{CrI}_3$  单层表面吸附 Li 原子, 使  $\text{CrI}_3$  单层半金属化, 同时提高磁矩和居里温度.

对于层状磁性材料而言, 在众多的性质调控手段当中, 表面原子吸附是一种非常有效的性能调控方式.  $\text{CrI}_3$  单层作为一种铁磁半导体材料, 其半导体和铁磁性特征是我们重点关注的. 原子的吸附是否能够对其半导体特性和铁磁特性产生影响将直接关系到该类材料的应用. 通常情况下, 我们既希望保持铁磁半导体的铁磁性和半导体特性, 同时又希望调控其磁性大小. 为此, 研究  $\text{CrI}_3$  单层的原子吸附性质将有助于拓宽其应用领域. 尽管已有文献报道了关于二维  $\text{CrI}_3$  单层上 Li 原子吸附的结果, 但未见关于其他原子吸附情况的报道. 特别是, 不同类型的原子对磁性材料的影响有可能不同, 如何获得吸附原子对  $\text{CrI}_3$  单层的影响规律值得我们深入研究. 因此, 在本工作中, 我们研究了不同类型的原子吸附对  $\text{CrI}_3$  单层电子结构和磁学性质的影响. 研究的原子种类包括碱 (土) 金属原子 Li, Mg, K; 过渡金属原子 Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni 和非金属原子 N, P, O, S. 结果表明, 除 Ti 和 Mn 原子外的其他原子吸附不改变  $\text{CrI}_3$  单层的本征铁磁性. 更重要的是, 金属原子吸附使 Cr 原子的局域磁矩增大, 但不超过  $4\mu_B$ , 而非金属原子则使 Cr 磁矩变化呈现出多样化. 我们的研究结果有助于人们对二维本征铁磁材料的磁性进行调控, 在自旋电子学中有着重要的应用前景.

## 2 计算方法

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理平面波赝势方法进行研究, 所有的计算在 VASP 软件包<sup>[50–52]</sup>中进行. 原子实和价电子之间的相互作用通过投影缀加平面波方法<sup>[53,54]</sup>描述. 电子与电子间相互作用的交换关联函数采用广义梯度近似 (GGA)<sup>[55]</sup>下的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)<sup>[56]</sup>泛函形式. 平面波基组的截断能设置为 600 eV. 由于广义梯度近似不能准确地描述强关联体系的电子作用, 因此本文采用 GGA +  $U$ <sup>[57]</sup>的方法弛豫离子和晶胞. Cr 的有效  $U$  值取为 3.0 eV. 该  $U$  值用

于处理 Cr 的强局域化的 d 轨道电子, 与之前报道中给出的  $U$  值一致<sup>[26]</sup>. 布里渊区积分采用 Monkhorst-Pack 型网格<sup>[58]</sup>,  $K$  点取值为  $5 \times 5 \times 1$ . 为了消除周期性结构中相邻  $\text{CrI}_3$  单层之间的相互作用, 我们选取 20 Å 的真空层. 弛豫计算中总能的收敛标准为  $10^{-4}$  eV, 每个原子的受力小于 0.01 eV/Å. 整个计算过程考虑了自旋极化.

## 3 结果与讨论

### 3.1 原子吸附构型

优化后的二维  $\text{CrI}_3$  单层的原子结构如图 1(a), (b) 所示.  $\text{CrI}_3$  单层由 I-Cr-I 三层原子构成, Cr 原子层居中, 上下各有 1 个 I 原子层, 同时每个 Cr 原子在 6 个 I 原子所构成的八面体晶体场中.  $\text{CrI}_3$  单层的原胞包含 2 个 Cr 原子和 6 个 I 原子. 原胞优化后的晶格常数  $a$  为 7.08 Å, 与其他报道<sup>[22]</sup>中的结果一致.

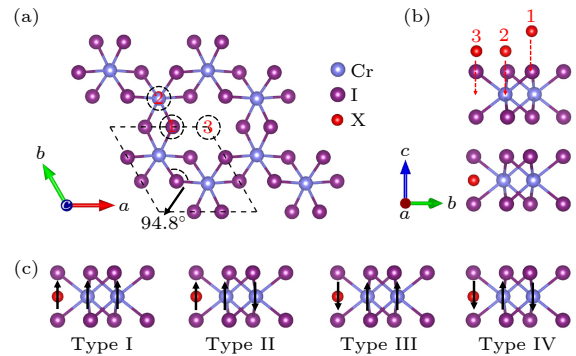


图 1 (a)  $\text{CrI}_3$  单层的原子结构俯视图 (3 个不同的吸附位用黑色的虚线圆圈表示); (b)  $\text{CrI}_3$  单层的原子结构侧视图 (上图中红色球为 3 个不同的吸附位, 下图中红色球为原子在吸附位 3 处吸附后的原子优化位置); (c) 四种不同的磁构型结构

Fig. 1. (a) Top view of atomic structure diagram of  $\text{CrI}_3$  monolayer (three different adsorption sites are represented by black dashed circle); (b) side view of atomic structure diagram of  $\text{CrI}_3$  monolayer (three different adsorption sites are shown with red balls in the top picture, and the optimized site of adsorption atom is shown with red ball in the bottom picture); (c) four different magnetic configurations.

完美  $\text{CrI}_3$  单层是铁磁性半导体, 其能态密度和能带结构如图 2(a) 和图 2(b) 所示. 在八面体晶场的作用下, Cr 的 5 个 d 轨道劈裂成能级较低的  $t_{2g}$  和能级较高的  $e_g$  轨道. 从图 2(a) 中的分波态密度可以看出, Cr 自旋向上的  $t_{2g}$  轨道为占据态,  $e_g$  轨道为非占据态, 而 Cr 自旋向下的 d 轨道均为非

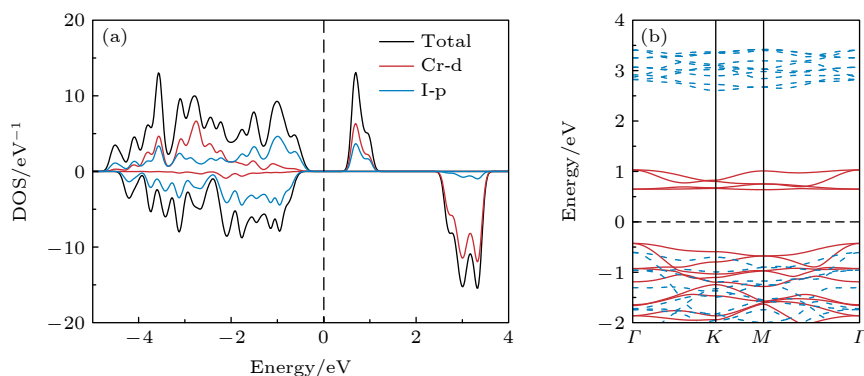


图 2 完美  $\text{CrI}_3$  单层的 (a) 能态密度 (红色实线表示 Cr-d 轨道的分波态密度, 蓝色实线表示 I-p 轨道的分波态密度) 和 (b) 能带结构 (红色实线表示上自旋电子的能带, 蓝色虚线表示下自旋电子的能带)

Fig. 2. (a) Energy density of states (red solid line for Cr-d projected density of states, blue solid line for I-p projected density of states) and (b) band structure (red solid line for spin up, blue dashed line for spin down) of perfect  $\text{CrI}_3$  monolayer.

占据态. 因此, 根据 Hund 规则, 占据态自旋向上的  $t_{2g}$  轨道中的 3 个 d 电子倾向于自旋平行排列, 每个 Cr 原子具有  $3\mu_B$  的磁矩. 相邻的 2 个 Cr 原子之间通过 I 离子形成 Cr-I-Cr 超交换作用, 根据 Goodenough-Kanamori-Anderson (GKA) 超交换定则<sup>[59,60]</sup>, 在这个体系中 Cr-I-Cr 的键角为  $94.8^\circ$ , 接近于  $90^\circ$ , 因此 Cr-I-Cr 超交换作用为铁磁交换作用, 从而导致了  $\text{CrI}_3$  体系的基态结构是铁磁性的.

为了研究吸附原子对  $\text{CrI}_3$  单层性质的影响, 首先要分析原子的最稳定吸附位. 根据对称性要求, 我们在原胞中选取了如图 1(a), (b) 所示的三种吸附位进行测试. 吸附位 1 对应于 I 原子的上方, 吸附位 2 对应于 Cr 原子的上方, 而吸附位 3 位于 6 个 I 原子形成的环中心位置. 各种原子在不同吸附位的  $\text{CrI}_3$  单层优化后的体系总能列于表 1 中, 测试结果表明, 对于每一种原子, 在位置 3 处吸附所形成的体系总能最低, 优化后的结构如图 1(b) 所示, 因此我们把位置 3 作为最稳定吸附位. 值得注意的是, 对于金属原子吸附, 原子经过优化后嵌入到层内, 与 Cr 原子处于同一高度, 并且吸附原子位于 I 原子所形成圆环的中心位置. 表 1 中 Ti 原子在吸附位 1 优化后与在吸附位 3 优化后的结构相同, 因此我们未给出在吸附位 1 处的体系的总能. 对于非金属原子而言, P 原子的情况与金属原子相似, S 和 N 原子则会向 Cr 原子靠近, 偏离 I 形成的环中心位置, 而 O 则会向 I 层靠近. 由于吸附原子的引入,  $\text{CrI}_3$  单层的物理性质有可能受到影响, 而产生的影响也会随着吸附原子种类的不同而不同. 因此, 我们将从电子结构和磁学性质两方面对不同原子吸附后的  $\text{CrI}_3$  单层进行详细研究.

表 1 各种原子位于不同吸附位的  $\text{CrI}_3$  单层优化后的体系能量 ( $E$ )

Table 1. Energies ( $E$ ) of the optimized  $\text{CrI}_3$  monolayer with various atoms adsorbed at different sites.

原子	$E_{\text{位置1}}/\text{eV}$	$E_{\text{位置2}}/\text{eV}$	$E_{\text{位置3}}/\text{eV}$
Li	-32.147	-31.308	-32.152
K	-31.411	-30.634	-31.430
Mg	-32.156	-31.267	-32.173
Ti	—	-35.245	-35.472
V	-35.293	-34.067	-36.513
Mn	-36.923	-35.369	-36.937
Fe	-31.450	-33.560	-34.959
Co	-30.225	-31.895	-33.242
Ni	-29.182	-30.606	-31.603
N	-31.274	-32.801	-33.337
P	-31.362	-31.664	-31.798
O	-32.233	-33.183	-33.240
S	-30.657	-30.155	-30.887

### 3.2 碱(土)金属原子吸附的 $\text{CrI}_3$ 单层电子结构和磁性质

基于原子吸附的  $\text{CrI}_3$  单层的最优结构, 我们需要进一步确定其磁构型. 依据吸附原子和原胞中 2 个 Cr 原子的磁矩方向, 我们考虑了 4 种磁构型, 如图 1(c) 所示. 其中 Type I 和 Type III 对应于铁磁性的  $\text{CrI}_3$  单层, 而 Type II 和 Type IV 对应于反铁磁性的  $\text{CrI}_3$  单层. 由于碱(土)金属原子 (Li, K, Mg) 不易被极化, 产生的原子磁矩可以忽略, 因此我们只考虑了  $\text{CrI}_3$  单层为铁磁性和反铁磁性的两种磁构型. 表 2 列出了计算的能量和 Cr 原子的磁矩. 为了便于比较, 我们将基态磁构型



的总能作为参考, 设定为 0 eV, 而表中的数值是其他磁构型与基态磁构型的总能差值. 从表 2 中可以明显看出, 无论是哪种碱 (土) 金属原子吸附后, 反铁磁性的  $\text{CrI}_3$  单层能量均高于铁磁构型, 意味着碱 (土) 金属原子吸附并未改变  $\text{CrI}_3$  单层的本征铁磁性. 尽管如此, Cr 原子的局域磁矩却增大了. 具体来说, Li 和 K 原子吸附后, 原胞中的 2 个 Cr 原子其中的 1 个增大了  $1\mu_B$ , 另 1 个维持不变; 而 Mg 原子吸附后 2 个 Cr 原子的磁矩分别增大了  $1\mu_B$ , 如表 2 所列. 原子局域磁矩的增大意味着体系的磁性增强了.

表 2 碱 (土) 金属原子吸附后的  $\text{CrI}_3$  单层的能量 ( $E$ ) 和 Cr 原子的局域磁矩 ( $M_{\text{Cr}}$ )

Table 2. Energy ( $E$ ) and local magnetic moments ( $M_{\text{Cr}}$ ) of  $\text{CrI}_3$  monolayer adsorbed by alkali (alkaline earth) metal atoms.

原子	$E/\text{meV}$		$M_{\text{Cr}}/\mu_B$
	铁磁	反铁磁	
Li	0	59	(4, 3)
K	0	52	(4, 3)
Mg	0	6	(4, 4)

$\text{CrI}_3$  作为铁磁半导体材料, 不仅磁性质很重要, 半导体的特性依然是关注的焦点. 为此, 我们研究了碱 (土) 金属原子吸附对  $\text{CrI}_3$  单层电子结构性质的影响, 计算的能带结构如图 3 所示. 从图中可以看出, 三种原子吸附后  $\text{CrI}_3$  单层依然显示出半导体特性, 且带隙源自同一自旋方向. 特别值得注意的是, 我们的结果与之前 Guo 等 [49] 的报道有所不同. 他们发现在  $\text{CrI}_3$  单层上吸附单个 Li 原子使体系呈现半金属化. 我们仔细分析了其中的原因, 认为结果产生差异的原因主要在于他们的计算

采用了 GGA 方法, 而对于过渡金属 Cr 未采用  $\text{GGA} + U$  的方法来处理局域的 d 轨道电子.

为了进一步分析 Cr 原子局域磁矩增大的原因, 我们计算了碱 (土) 金属原子吸附后的  $\text{CrI}_3$  单层中 Cr 的分波态密度, 如图 4 所示. 从图 4 中可以发现, 碱 (土) 金属原子吸附之后, Cr 的态密度与吸附之前完美  $\text{CrI}_3$  的情况非常相似, 不同之处在于费米能级附近的电子态发生了变化. 具体来说, Li 原子和 K 原子吸附后,  $\text{CrI}_3$  单层中 Cr 原子在费米能级上方有 2 个自旋向上的非占据态, 而在费米能级下方出现 1 个新的自旋向上的占据态. Mg 原子吸附后, Cr 原子在费米能级上方有 1 个自旋向上的非占据态, 同时在费米能级下方也出现 1 个新的自旋向下的占据态. 根据前面图 2(a) 的结果, 完美的  $\text{CrI}_3$  单层中 Cr 原子自旋向上的  $e_g$  态近似于简并, 而原胞中的两个 Cr 原子的态密度重合. 当碱 (土) 金属原子吸附后, 金属原子作为电子给体, 其上的电子转移到  $\text{CrI}_3$  单层上, 而 Cr 原子作为电子受体, 原来简并的自旋向上的  $e_g$  态发生劈裂, 接受电子之后, 其中 1 个态成为占据态. 由于碱金属原子 Li 和 K 只能提供 1 个电子, 从而使得其中的 1 个 Cr 原子的  $e_g$  态部分成为占据态, 在这种情况下, 费米能级上方的占据态由 1 个 Cr 原子的全部  $e_g$  态和另 1 个 Cr 原子的部分  $e_g$  态组成. 因为自旋向下的态密度在吸附前后未发生改变, 所以自旋向上的占据态增加直接导致了原子局域磁矩增加了  $1\mu_B$ . 相对于 Li 和 K 原子, Mg 原子能够提供 2 个电子, 可以使得 2 个 Cr 原子劈裂后的  $e_g$  态都成为部分占据态. 在这种情况下, 2 个 Cr 原子完全等价, 能态处于简并的状态, 故分波态密度中费米能级上方只显示 1 个非占据态. 同样, 因为

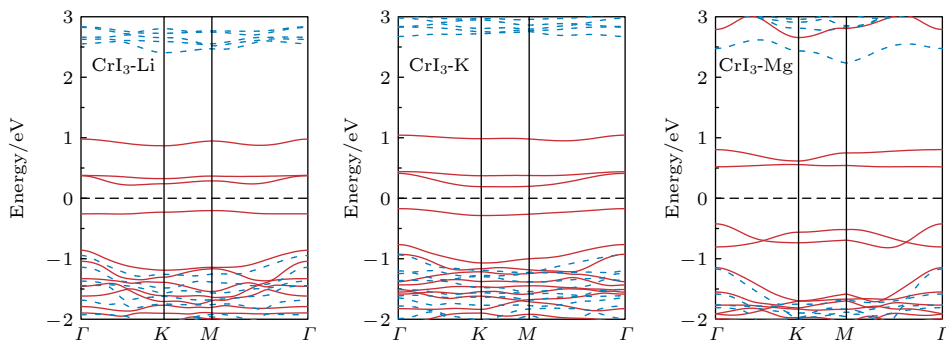


图 3 碱 (土) 金属原子吸附的  $\text{CrI}_3$  单层的能带结构 (红色实线表示上自旋电子的能带, 蓝色虚线表示下自旋电子的能带)

Fig. 3. Band structure of the  $\text{CrI}_3$  monolayer adsorbed by alkali (alkali earth) metal atoms (red solid line for spin up, blue dashed line for spin down).

仅有自旋向上的占据态增加, 所以原子局域磁矩依然增加, 每个 Cr 原子分别增加  $1\mu_B$ , 则原胞总磁矩增加了  $2\mu_B$ . 通过上面的分析可以发现, 吸附的碱(土)金属原子价电子不同,  $\text{CrI}_3$  单层中磁矩增加的 Cr 原子数目也会不同, 因而我们可以设想通过吸附原子的种类和浓度改变  $\text{CrI}_3$  单层的原子局域磁矩, 从而达到对其磁性质进行调控.

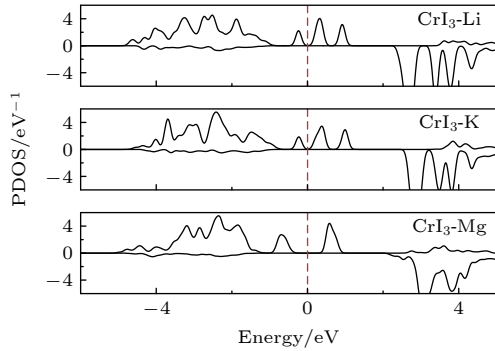


图 4 碱(土)金属原子吸附的  $\text{CrI}_3$  单层中 Cr 原子的分波态密度

Fig. 4. Projected density of states (PDOS) of Cr atoms in  $\text{CrI}_3$  monolayer adsorbed by alkali (alkali earth) metal atoms.

### 3.3 过渡金属原子吸附的 $\text{CrI}_3$ 单层的电子结构和磁性质

碱(土)金属原子吸附的结果相对简单, 而接下来我们将研究更为复杂的过渡金属原子 (Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni) 吸附对  $\text{CrI}_3$  单层性质的影响. 考虑到过渡金属原子局域 d 轨道的强关联效应, 我们同样采用了  $\text{GGA} + U$  的方法处理过渡金属原子的 3d 电子, 所选用的有效  $U$  值均为 3.0 eV. 为了排除  $U$  值选取对结论造成的影响, 我们分别比较了  $U = 3.0, 4.0, 5.0, 6.0$  eV 时  $\text{CrI}_3$  单层在吸附各种过渡金属原子后的能态密度, 发现不同  $U$  值时的计算结果极为相似, 因此我们在后续的计算中对所有的过渡金属原子都采用 3.0 eV 的有效  $U$  值. 按图 1(c) 所示的 4 种磁构型, 我们计算了每种过渡金属原子吸附下的  $\text{CrI}_3$  单层的能量, 结果列于表 3. 我们的结果表明, Ti 和 Mn 原子吸附后  $\text{CrI}_3$  单层的 Type II 和 Type IV 磁构型能量相同, 均低于 Type I 和 Type III 磁构型. V 原子吸附后的  $\text{CrI}_3$  单层的基态磁构型为 Type I, 而 Fe, Co, Ni 原子吸附后  $\text{CrI}_3$  单层的基态磁构型为 Type III. 由此可以看出, Ti 和 Mn 原子吸附使  $\text{CrI}_3$  单层从

本征 Cr-Cr 铁磁序转变为反铁磁序, V, Fe, Co, Ni 原子吸附不改变原有的 Cr-Cr 铁磁序. 通过比较优化后的晶格常数, 我们发现 Ti 和 Mn 吸附之后  $\text{CrI}_3$  的晶格常数分别为 7.32 Å 和 7.25 Å, 远远大于完美  $\text{CrI}_3$  的晶格常数 7.08 Å, 同时也大于 V, Fe, Co, Ni 原子吸附后  $\text{CrI}_3$  的晶格常数 (V: 7.21 Å, Fe: 7.19 Å, Co: 7.16 Å, Ni: 7.12 Å). 晶格常数的增大进一步导致了 Cr—I—Cr 键角偏离  $90^\circ$ , 特别是 Ti 和 Mn 原子, 因此 Ti 和 Mn 原子吸附使  $\text{CrI}_3$  单层发生了从铁磁向反铁磁的转变.

表 3 过渡金属原子吸附后的  $\text{CrI}_3$  单层的能量 ( $E$ ) 和 Cr 原子的局域磁矩 ( $M_{\text{Cr}}$ )

Table 3. Energy ( $E$ ) and local magnetic moments ( $M_{\text{Cr}}$ ) of  $\text{CrI}_3$  monolayer adsorbed by transition metal atoms.

原子	$E/\text{meV}$				$M_{\text{Cr}}/\mu_B$
	Type I	Type II	Type III	Type IV	
Ti	570	0	12	0	(4, -4)
V	0	22	30	22	(4, 4)
Mn	37	0	38	0	(4, -4)
Fe	40	14	0	14	(4, 4)
Co	41	40	0	35	(4, 4)
Ni	67	38	0	38	(4, 4)

同样地, 我们计算了 6 种过渡金属原子吸附的  $\text{CrI}_3$  单层的能带结构, 如图 5 所示. 图 5 中的能带结构清晰表明, 所有考虑的过渡金属原子吸附均保持了  $\text{CrI}_3$  单层原有的半导体属性.  $\text{CrI}_3$  单层中简并的能带在吸附金属原子后变得比较平坦. 除了 Ti 原子吸附后的  $\text{CrI}_3$  单层的带隙源于不同自旋方向, 其他 5 种金属原子吸附后的  $\text{CrI}_3$  单层的带隙均源于同一自旋方向. 与完美  $\text{CrI}_3$  单层和碱(土)金属原子吸附的  $\text{CrI}_3$  能带结构相比, 过渡金属原子吸附的  $\text{CrI}_3$  单层的能带结构在费米能级附近变得更为复杂, 其原因是吸附原子在费米能级附近提供了更多的能态密度.

6 种过渡金属原子吸附后的  $\text{CrI}_3$  单层中 Cr 原子的分波态密度如图 6 所示. 从图 6 可以看出, V, Fe, Co, Ni 原子吸附的  $\text{CrI}_3$  单层中 Cr 的分波态密度与碱土金属 Mg 原子吸附情况类似. 2 个等价的 Cr 原子劈裂后的  $e_g$  态都成为部分占据态, 因此在表 3 中显示的 V, Fe, Co, Ni 原子吸附的  $\text{CrI}_3$  单层中 Cr 原子磁矩也与 Mg 原子吸附体系中 Cr

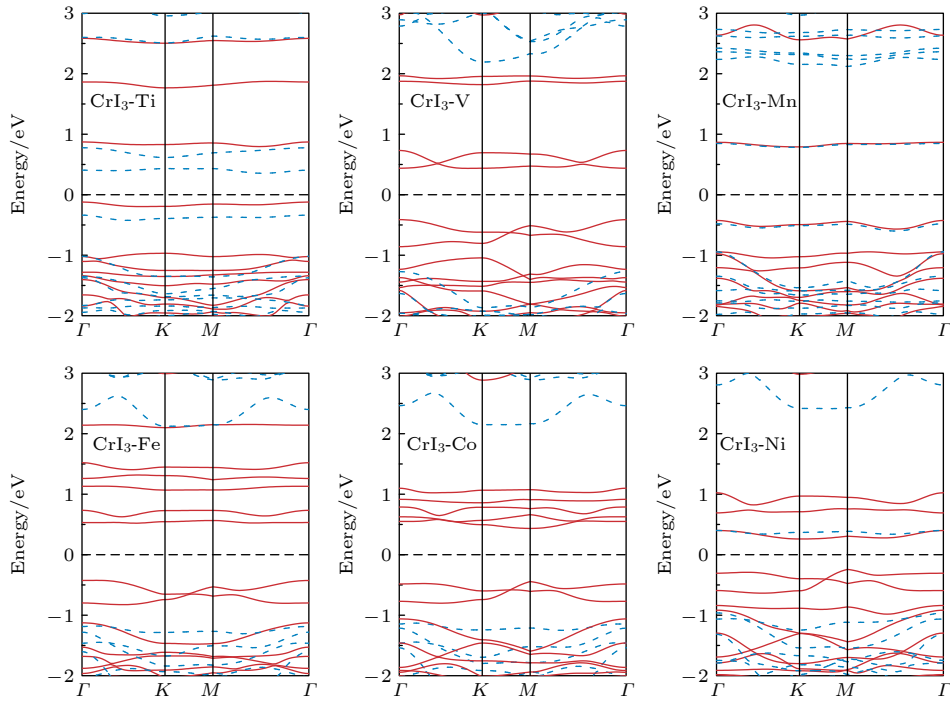


图 5 过渡金属原子吸附的  $\text{CrI}_3$  单层的能带结构 (红色实线表示上自旋电子的能带, 蓝色虚线表示下自旋电子的能带)

Fig. 5. Band structure of the  $\text{CrI}_3$  monolayer adsorbed by alkali (alkali earth) metal atoms (red solid line for spin up, blue dashed line for spin down).

原子磁矩相同. 每个 Cr 原子的局域磁矩均为  $4\mu_B$ , 原胞的总磁矩增加  $2\mu_B$ . Ti 和 Mn 原子吸附后体系转变为反铁磁性, 如图 6 所示的 Ti 和 Mn 原子吸附的情况下, 除了有自旋向上的能态密度, 还有近似对称的自旋向下的能态密度, 并且 Cr 原子的磁矩变为  $4\mu_B$  和  $-4\mu_B$ , 如表 3 所列. 值得注意的是, 不同过渡金属原子的价电子数不同, 而吸附不同过渡金属原子的  $\text{CrI}_3$  单层中 Cr 原子的局域磁矩最大值均为  $4\mu_B$ . 为了探究过渡金属原子吸附导致的 Cr 磁矩增加最大值为  $4\mu_B$  的原因, 我们分析了各种过渡金属原子吸附后的磁矩值. Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni 的原子磁矩分别为  $2\mu_B$ ,  $3\mu_B$ ,  $5\mu_B$ ,  $4\mu_B$ ,  $3\mu_B$ ,  $2\mu_B$ . 结合过渡金属原子的电子排布 (Ti:  $3d^24s^2$ , V:  $3d^34s^2$ , Mn:  $3d^54s^2$ , Fe:  $3d^64s^2$ , Co:  $3d^74s^2$ , Ni:  $3d^84s^2$ ) 我们可以得出结论, 过渡金属原子在  $\text{CrI}_3$  单层中的磁矩与孤立原子的磁矩一致, 因此过渡金属原子上只有 4s 电子转移到  $\text{CrI}_3$  单层中, 即每个过渡金属原子只转移了 2 个电子, 从而导致了  $\text{CrI}_3$  单层原胞中的 2 个 Cr 原子各获得 1 个电子, 磁矩从  $3\mu_B$  增大为  $4\mu_B$ . 由于无进一步的电荷转移, 故 Cr 原子的局域磁矩最大值为  $4\mu_B$ . 结合碱 (土) 金属原子吸附的结果, 我们发现可以通过金属原子吸附来调控  $\text{CrI}_3$  单层中 Cr 原子的局域磁矩.

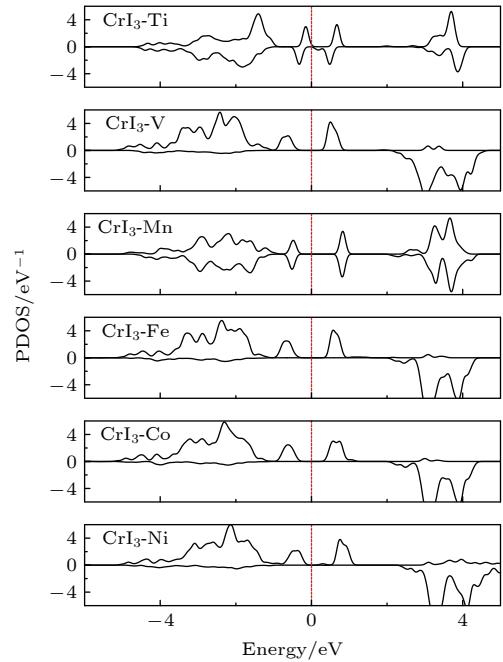


图 6 过渡金属原子吸附的  $\text{CrI}_3$  单层中 Cr 原子的分波态密度

Fig. 6. Projected density of states (PDOS) of Cr atoms in  $\text{CrI}_3$  monolayer adsorbed by transition metal atoms.

### 3.4 非金属原子吸附的 $\text{CrI}_3$ 单层的电子结构和磁性

除了金属原子之外, 我们还考虑了非金属原

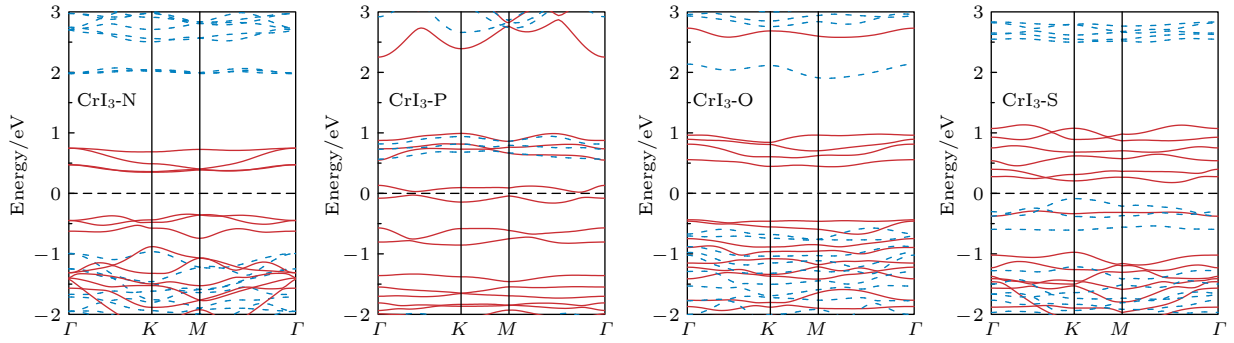

 图 7 非金属原子吸附的  $\text{CrI}_3$  单层的能带结构 (红色实线表示上自旋电子的能带, 蓝色虚线表示下自旋电子的能带)

Fig. 7. Band structure of the  $\text{CrI}_3$  monolayer adsorbed by non-metal atoms (red solid line for spin up, blue dashed line for spin down).

子 (N, P, O, S) 的吸附. 通过测试, 我们发现非金属原子可以分为两类, 一类是易被极化的原子, 如 N 和 S 原子; 另一类是无磁矩的 P 和 O 原子. 因此, 对于 P 和 O 原子, 我们只考虑了 Type I 和 Type II 两种类型. 4 种非金属原子吸附的  $\text{CrI}_3$  单层的磁构型的能量列于表 4. 从表 4 中发现, N, P 和 O 原子吸附后的基态磁构型均为 Type I. 而 S 原子吸附的  $\text{CrI}_3$  单层的基态磁构型为 Type III. 4 种非金属原子吸附后的  $\text{CrI}_3$  单层均显示铁磁构型的能量低于反铁磁构型.

表 4 非金属原子吸附后的  $\text{CrI}_3$  单层的能量 ( $E$ ) 和 Cr 原子的局域磁矩 ( $M_{\text{Cr}}$ )

Table 4. Energy ( $E$ ) and local magnetic moments ( $M_{\text{Cr}}$ ) of  $\text{CrI}_3$  monolayer adsorbed by non-metal atoms.

原子	$E/\text{meV}$				$M_{\text{Cr}}/\mu_{\text{B}}$
	Type I	Type II	Type III	Type IV	
N	0	63	37	63	(3, 3)
P	0	29	—	—	(4.5, 4.5)
O	0	89	—	—	(3, 3)
S	210	71	0	71	(4, 4)

4 种非金属原子吸附的  $\text{CrI}_3$  单层的能带结构如图 7 所示. 从图 7 中我们可以发现非金属原子的吸附并未改变  $\text{CrI}_3$  单层的半导体特性. P 原子吸附虽然保持了  $\text{CrI}_3$  单层铁磁半导体的特性, 但其带隙非常小. 值得注意的是, N 和 O 原子吸附时, 费米能级上方的能带结构与完美  $\text{CrI}_3$  单层的能带结构相似, 而 P 和 S 原子吸附时则变得较为复杂, 这与非金属原子与  $\text{CrI}_3$  单层耦合的程度有关.

为了分析原子吸附对 Cr 的局域磁矩的影响, 我们计算了非金属原子吸附的  $\text{CrI}_3$  单层中 Cr 原子的分波态密度, 如图 8 所示. N 和 O 吸附后 Cr

的分波态密度在 2 个自旋方向上都与完美  $\text{CrI}_3$  的相似, 因此表 4 中计算出的 N 和 O 原子吸附后  $\text{CrI}_3$  单层中 Cr 原子的局域磁矩也为  $3\mu_{\text{B}}$ . S 原子吸附后的 Cr 局域磁矩为  $4\mu_{\text{B}}$ , 其分波态密度与 Mg 原子吸附时的相似. P 原子吸附后 Cr 原子磁矩增大至  $4.5\mu_{\text{B}}$ , Cr 的分波态密度清晰地显示出的费米能级附近自旋向上的占据态增加. 根据前面金属原子吸附的结果, 我们可以知道原子吸附导致  $\text{CrI}_3$  单层中 Cr 的局域磁矩增加与吸附原子和 Cr 原子间的电荷转移有关. 如果原胞中 2 个 Cr 原子的磁矩都增加为  $4\mu_{\text{B}}$ , 则表明吸附原子有 2 个电子转移到了 Cr 原子上. 在 Mg 原子和过渡金属原子吸附时, 都只有 2 个 s 电子发生转移, 所以 Cr 的磁矩都只增大为  $4\mu_{\text{B}}$ . P 原子吸附导致的 Cr 原子地局域磁矩增大为  $4.5\mu_{\text{B}}$ , 表明有多于 2 个的电子转移到了 Cr 上, 这与图 8 中的 P 原子吸附的  $\text{CrI}_3$  单层中 Cr 的分波态密度是一致的. 由于 P 上发生转移的是 p 电子, 其局域程度低于过渡金属中的 d 电子, 因而可以发生超过 2 个电子的电荷转

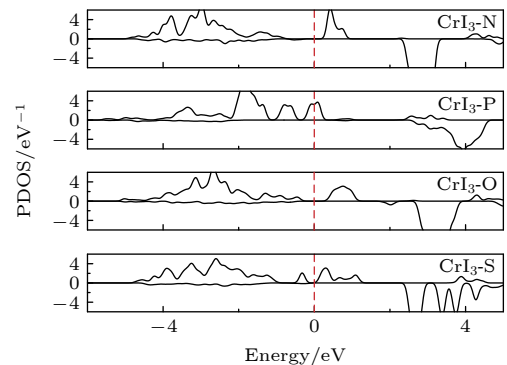

 图 8 非金属原子吸附的  $\text{CrI}_3$  单层中 Cr 原子的分波态密度

Fig. 8. Projected density of states (PDOS) of Cr atoms in  $\text{CrI}_3$  monolayer adsorbed by non-metal atoms.



移, 为此 Cr 的磁矩也超过了  $4\mu_B$ . 但在 N, P, O, S 4 种非金属原子中, P 的电负性是最小的, 因而作为电子给体转移的电荷最多, 而 N, O 的电负性相对较大, 很难作为电子给体发生电荷转移, 所以在这种情况下 Cr 的磁矩维持  $3\mu_B$  不变.

## 4 总 结

通过第一性原理计算, 我们将碱 (土) 金属原子 (Li, K, Mg), 过渡金属原子 (Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni) 和非金属原子 (N, P, O, S) 吸附在  $\text{CrI}_3$  单层上, 系统地研究了原子吸附后的  $\text{CrI}_3$  单层的电子结构和磁学性质. 结果显示, 金属原子倾向于吸附在 6 个 I 原子形成的环中心并且与 Cr 原子处在同一高度, 非金属原子吸附在 I 原子形成的环内, 但位置依赖于原子种类. 在我们所考虑的吸附原子中, 只有 Ti 和 Mn 的吸附改变了  $\text{CrI}_3$  单层的铁磁性, 使其成为反铁磁半导体, 而其他原子的吸附则保持了  $\text{CrI}_3$  单层的铁磁性和半导体特性. 不仅如此, 我们还发现吸附不同的原子能调控 Cr 原子的局域磁矩. 金属原子吸附使 Cr 原子的局域磁矩增加, 但最大不超过  $4\mu_B$ , 而非金属原子吸附则使得结果较为复杂. O 和 N 的吸附不改变 Cr 原子的局域磁矩, 而 P 和 S 原子吸附则使 Cr 原子局域磁矩增加, 其中 P 原子吸附使 Cr 原子的局域磁矩增大至  $4.5\mu_B$ . 我们的研究结果为铁磁半导体  $\text{CrI}_3$  单层的性能调控提供了新的思路.

## 参考文献

- [1] Geim A K, Novoselov K S 2007 *Nat. Mater.* **6** 183
- [2] Ferrari A C, Meyer J C, Scardaci V, Casiraghi C, Lazzeri M, Mauri F, Piscanec S, Jiang D, Novoselov K S, Roth S, Geim A K 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 187401
- [3] Castro Neto A H, Guinea F, Peres N M R, Novoselov K S, Geim A K 2009 *Rev. Mod. Phys.* **81** 109
- [4] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [5] Chen Q, Ouyang Y, Yuan S, Li R, Wang J 2014 *ACS Appl. Mater. Inter.* **6** 16835
- [6] Dong L, Kumar H, Anasori B, Gogotsi Y, Shenoy V B 2017 *J. Phys. Chem. Lett.* **8** 422
- [7] Ma X C, Wu X, Wang H D, Wang Y C 2018 *J. Mater. Chem. A* **6** 2295
- [8] Kadantsev E S, Hawrylak P 2012 *Solid State Commun.* **152** 909
- [9] Li F, Wei W, Zhao P, Huang B, Dai Y 2017 *J. Phys. Chem. Lett.* **8** 5959
- [10] Mak K F, Lee C, Hone J, Shan J, Heinz T F 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 136805
- [11] Dean C R, Young A F, Meric I, Lee C, Wang L, Sorgenfrei S, Watanabe K, Taniguchi T, Kim P, Shepard K L, Hone J 2010 *Nat. Nanotechnol.* **5** 722
- [12] Qiao J, Kong X, Hu Z X, Yang F, Ji W 2014 *Nat. Commun.* **5** 4475
- [13] Li L, Yu Y, Ye G J, Ge Q, Ou X, Wu H, Feng D, Chen X H, Zhang Y 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 372
- [14] Wang Q H, Kalantar-Zadeh K, Kis A, Coleman J N, Strano M S 2012 *Nat. Nanotechnol.* **7** 699
- [15] Ghorbani-Asl M, Kuc A, Miro P, Heine T 2016 *Adv. Mater.* **28** 853
- [16] Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, Giacometti V, Kis A 2011 *Nat. Nanotechnol.* **6** 147
- [17] Tao L, Cinquanta E, Chiappe D, Grazianetti C, Fanciulli M, Dubey M, Molle A, Akinwande D 2015 *Nat. Nanotechnol.* **10** 227
- [18] Ma L, Dai J, Zeng X C 2017 *Adv. Energy Mater.* **7**
- [19] Jing Y, Zhou Z, Cabrera C R, Chen Z 2014 *J. Mater. Chem. A* **2**
- [20] Bonaccorso F, Colombo L, Yu G, Stoller M, Tozzini V, Ferrari A C, Ruoff R S, Pellegrini V 2015 *Science* **347** 1246501
- [21] 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
- [22] Zhang W B, Qu Q, Zhu P, Lam C H 2015 *J. Mater. Chem. C* **3** 12457
- [23] Fu Y K, Sun Y, Luo X 2019 *J. Appl. Phys.* **125** 053901
- [24] Wang H B, Fan F R, Zhu S S, Wu H 2016 *Europhys. Lett.* **114** 47001
- [25] McGuire M A, Dixit H, Cooper V R, Sales B C 2015 *Chem. Mater.* **27** 612
- [26] Webster L, Liang L, Yan J A 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 23546
- [27] Larson D T, Kaxiras E 2018 *Phys. Rev. B* **98** 085406
- [28] Shcherbakov D, Stepanov P, Weber D, Wang Y, Hu J, Zhu Y, Watanabe K, Taniguchi T, Mao Z, Windl W, Goldberger J, Bockrath M, Lau C N 2018 *Nano Lett.* **18** 4214
- [29] Chen L B, Chung J H, Gao B, Chen T, Stone M B, Kolesnikov A I, Huang Q Z, Dai P C 2018 *Phys. Rev. X* **8** 041028
- [30] Zeng Y, Wang L, Li S, He C, Zhong D, Yao D X 2019 *J. Phys. Codens. Mat.* **31** 395502
- [31] Zhou Y G, Wang Z G, Yang P, Zu X T, Yang L, Sun X, Gao F 2012 *ACS Nano* **6** 9727
- [32] Zhu S Z, Li T 2016 *Phys. Rev. B* **93** 115401
- [33] Wu M S, Xu B, Liu G, Ouyang C Y 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 227102 (in Chinese) [吴木生, 徐波, 刘刚, 欧阳楚英 2012 物理学报 **61** 227102]
- [34] Rai H M, Saxena S K, Mishra V, Late R, Kumar R, Sagdeo P R, Jaiswal N K, Srivastava P 2016 *RSC Adv.* **6** 11014
- [35] Osada M, Yoguchi S, Itose M, Li B W, Ebina Y, Fukuda K, Kotani Y, Ono K, Ueda S, Sasaki T 2014 *Nanoscale* **6** 14227
- [36] Guan J, Yu G, Ding X, Chen W, Shi Z, Huang X, Sun C 2013 *Chemphyschem.* **14** 2841
- [37] Du A J, Chen Y, Zhu Z H, Amal R, Lu G Q, Smith S C 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 17354
- [38] Huang B Q, Zhou T G, Wu D X, Zhang Z F, Li B K 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 246301 (in Chinese) [黄炳铨, 周铁戈, 吴道雄, 张召富, 李百奎 2019 物理学报 **68** 246301]
- [39] Kan E, Li M, Hu S, Xiao C, Xiang H, Deng K 2013 *J. Phys.*

- Chem. Lett.* **4** 1120
- [40] Barone V, Peralta J E 2008 *Nano Lett.* **8** 2210
- [41] Allen M J, Tung V C, Kaner R B 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **110** 132
- [42] Lee K W, Lee C E 2012 *Adv. Mater.* **24** 2019
- [43] Luan X W, Sun J P, Wang F S, Wei H L, Hu Y F 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 026802 (in Chinese) [栾晓玮, 孙建平, 王凡嵩, 韦慧兰, 胡艺凡 2019 物理学报 **68** 026802]
- [44] Yang G M, Liang Z C, Huang H H 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 057301 (in Chinese) [杨光敏, 梁志聪, 黄海华 2017 物理学报 **66** 057301]
- [45] Zheng F W, Zhao J Z, Liu Z, Li M L, Zhou M, Zhang S B, Zhang P 2018 *Nanoscale* **10** 14298
- [46] Gao Y, Wang J, Li Z P, Yang J J, Xia M R, Hao X F, Xu Y H, Gao F M 2019 *Phys. Status. Solidi-R.* **13** 1800410
- [47] Qin W J, Xu B, Liao S S, Liu G, Sun B Z, Wu M S 2020 *Solid State Commun.* **321** 114037
- [48] Liu J, Shi M C, Lu J W, Anantram M P 2018 *Phys. Rev. B* **97** 054416
- [49] Guo Y L, Yuan S J, Wang B, Shi L, Wang J L 2018 *J. Mater. Chem. C* **6** 5716
- [50] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [51] Kresse G, Hafner J 1994 *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **49** 14251
- [52] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Science* **6** 15
- [53] Blochl P E 1994 *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **50** 17953
- [54] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [55] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [56] Perdew J P, Ernzerhof M, Burke K 1996 *J. Chem. Phys.* **105** 9982
- [57] Liechtenstein A I, Anisimov V V, Zaanen J 1995 *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **52** R5467
- [58] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [59] Goodenough J B 1958 *J. Phys. Chem. Solids* **6** 287
- [60] Anderson P W 1959 *Phys. Rev.* **115** 2

# First principles study of electrical and magnetic properties of two-dimensional ferromagnetic semiconductors $\text{CrI}_3$ adsorbed by atoms\*

Qin Wen-Jing<sup>1)2)</sup> Xu Bo<sup>1)2)†</sup> Sun Bao-Zhen<sup>1)2)</sup> Liu Gang<sup>1)2)</sup>

1) (*College of Physics and Communication Electronics, Laboratory of Computational Materials*

*Physics, Jiangxi Normal University, Nanchang 330022, China*)

2) (*College of Physics and Communication Electronics, Institute of Condensed Matter,*

*Jiangxi Normal University, Nanchang 330022, China*)

( Received 14 January 2021; revised manuscript received 14 February 2021 )

## Abstract

Recent experimental discovery of intrinsic ferromagnetism (FM) in chromium triiodide ( $\text{CrI}_3$ ) monolayer opens a new way to low-dimensional spintronics. Two-dimensional (2D)  $\text{CrI}_3$  monolayer is of great significance for its magnetic and electronic properties. Generally, surface atomic adsorption is an effective way to modify the physical properties of layered magnetic materials. Here in this work, we use the first-principles method based on density functional theory (DFT) to systematically study the electronic structure and magnetic properties of 2D  $\text{CrI}_3$  monolayers that have adsorbed other metal atoms (specifically, alkali (alkaline earth) metal (Li, K and Mg), transition metal (Ti, V, Mn, Fe, Co and Ni) and non-metal (N, P, O and S) atoms). Our results show that the metal atoms tend to be adsorbed in the center of the ring formed by the six I atoms and stay at the same height as Cr atoms, while the positions of the optimized non-metal atoms are in the ring formed by the six I atoms and depend on the type of the atoms. The adsorption of atoms (except for Ti and Mn atoms) does not change the intrinsic ferromagnetic semiconducting properties of  $\text{CrI}_3$  monolayer. The  $\text{CrI}_3$  monolayers with Ti or Mn adsorption are antiferromagnetic semiconductors. Moreover, we find that the adsorption of different atoms regulates the local magnetic moments of Cr atoms. The adsorption of metal atoms increases the local magnetic moments of Cr atoms, but not exceeding  $4\mu_B$ . However, the adsorption of non-metallic atoms makes the local magnetic moments of Cr atoms diversified. The adsorption of O and N atoms retain the local magnetic moment of Cr atoms, while the adsorption of P and S atoms increase the local magnetic moment. By combining the projected density of states, we analyze in detail the local magnetic moments of Cr atoms. The increase of the local magnetic moments of Cr atoms is directly related to the charges transferring. Our results provide new ideas for regulating the performance of the magnetism of 2D intrinsic ferromagnetic semiconductor  $\text{CrI}_3$ , which will have potential applications in the spintronics in the future.

**Keywords:** atomic adsorption, first principles, two-dimensional  $\text{CrI}_3$  monolayer, electronic structures and magnetic properties

**PACS:** 68.43.-h, 71.15.Mb, 75.70.-i, 73.20.At

**DOI:** 10.7498/aps.70.20210090

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12064015) and the Open Foundation of 21C Innovation Laboratory, Contemporary Ampere Technology Ltd, China (Grant No. 21C-OP-202005).

† Corresponding author. E-mail: [bxu4@mail.ustc.edu.cn](mailto:bxu4@mail.ustc.edu.cn)