

## 二维 $\text{VOBr}_2$ 单层的结构畸变及其磁性和铁电性

宋蕊 王必利 冯凯 王黎 梁丹丹

### Structural, magnetic and ferroelectric properties of $\text{VOBr}_2$ monolayer: A first-principles study

Song Rui Wang Bi-Li Feng Kai Wang Li Liang Dan-Dan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 037101 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20211516

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211516>

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

空位及氮掺杂二维 $\text{ZnO}$ 单层材料性质:第一性原理计算与分子轨道分析

Properties of vacancies and N-doping in monolayer g-ZnO: First-principles calculation and molecular orbital theory analysis

物理学报. 2019, 68(24): 246301 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191258>

原子尺度构建二维材料的第一性原理计算研究

First principles calculation of two-dimensional materials at an atomic scale

物理学报. 2021, 70(2): 027301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201636>

Cr二维单层薄片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>

二维材料 $\text{XTe}_2$  ( $X = \text{Pd}, \text{Pt}$ )热电性能的第一性原理计算

Thermoelectric transport properties of two-dimensional materials  $\text{XTe}_2$  ( $X = \text{Pd}, \text{Pt}$ ) via first-principles calculations

物理学报. 2021, 70(11): 116301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201939>

二维材料中贝里曲率诱导的磁性响应

Berry curvature-induced emerging magnetic response in two-dimensional materials

物理学报. 2021, 70(12): 127303 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202132>

V掺杂二维 $\text{MoS}_2$ 体系气体吸附性能的第一性原理研究

First-principles investigations on gas adsorption properties of V-doped monolayer  $\text{MoS}_2$

物理学报. 2021, 70(8): 080701 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202043>

# 二维 $\text{VOBr}_2$ 单层的结构畸变及其磁性和铁电性

宋蕊<sup>†</sup> 王必利 冯凯 王黎 梁丹丹

(陆军工程大学基础部, 南京 211101)

(2021 年 8 月 17 日收到; 2021 年 10 月 8 日收到修改稿)

借助第一性原理计算, 对  $\text{VOBr}_2$  单层的结构、磁性以及铁电性进行了系统研究. 计算结果表明低温下  $\text{VOBr}_2$  会产生自发铁电极化, 从高对称顺电相转变为铁电相结构. 与同族姊妹材料  $\text{VOI}_2$  不同的是, V 的二聚化现象不仅无法在  $\text{VOBr}_2$  中稳定存在, 还会导致局域磁矩淬灭. 此外,  $\text{VOBr}_2$  易磁化轴在面内  $a$  轴方向, 面内  $a, b$  轴上近邻磁矩均为反铁磁耦合.  $\text{VOBr}_2$  中的铁电极化主要由 V 在  $a$  轴方向 V—O—V 链上的铁电位移产生, 大小约为  $40 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . 与铁电同步翻转相比, 通过分步翻转不同链上的铁电极化, 可以有效降低铁电翻转能垒, 从而有望通过低能外场实现部分或个别链上的铁电翻转, 为低能耗高密度铁电存储器件设计提供新的思路 and 方向.

**关键词:** 第一性原理计算, 二维材料, 卤氧化物, 磁电性质

**PACS:** 71.15.Mb, 63.22.Np, 75.70.Ak, 77.80.-e

**DOI:** 10.7498/aps.71.20211516

## 1 引言

随着 21 世纪初单原子层石墨烯的成功制备<sup>[1]</sup>, 二维层状材料受到了广泛关注, 相关研究热潮很快席卷全球. 二维范德瓦耳斯材料的层内具有较强的键合作用, 层间则通过较弱的范德瓦耳斯力相互耦合, 因而具有易于分层解离的特点. 随着相关研究的不断深入, 二维范德瓦耳斯材料展现出诸多不同于块材的优异物理性能, 加之材料易于制备、比表面积高等特点, 为后续二维磁性、铁电性以及量子反常霍尔效应等领域研究起到了推波助澜的作用, 掀起了研究的热潮<sup>[2-7]</sup>. 随后, 在单层  $\text{SnTe}$  中发现的铁电性<sup>[8]</sup> 和在单层  $\text{CrI}_3$ , 以及多层  $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$  中发现的本征磁性<sup>[9,10]</sup> 又为二维材料、功能材料的研究和磁电器件设计注入了新的活力.

多铁材料同时具有铁电性和磁性, 其背后的物理机制和巨大的应用潜力始终吸引着众多研究者的关注. 然而经过多年的研究, 发现受制于磁性和

铁电性的不同机制起源, 多铁性材料在自然界非常稀少<sup>[11]</sup>. 随着二维材料的兴起, 二维多铁的探索之旅也随之开启<sup>[12,13]</sup>. 近期的理论报道预测  $\text{VOX}_2$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) 系列材料中存在着多铁性<sup>[14]</sup>, 随后又对  $\text{VOI}_2$  单层材料中的磁性和铁电性展开研究<sup>[15,16]</sup>. 然而, 关于同一系列材料中的其他成员的研究报道却十分有限<sup>[17]</sup>. 本文通过第一性原理计算研究了单层  $\text{VOBr}_2$  材料的结构、磁性和铁电性, 结果表明单层  $\text{VOBr}_2$  是具有反铁磁序的离子位移型铁电材料, 近邻  $\text{V}^{4+}$  离子上的局域磁矩在  $\text{VOBr}_2$  面内  $a, b$  轴方向均为反铁磁耦合. 材料的铁电极化主要源于 V 在  $a$  轴 V—O—V 链方向上的铁电位移, 该面内铁电极化大小为  $39.6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ .

## 2 计算方法

采用基于密度泛函理论的第一性原理计算软件 (Vienna *ab initio* simulation package, VASP) 完成计算<sup>[18,19]</sup>. 具体采用广义梯度近似 (GGA) 的 Perdew-Burke-Ernzerhof 函数对电子与电子之间

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: [snoopysr@163.com](mailto:snoopysr@163.com)

的交换关联作用进行处理<sup>[20]</sup>. 在单层  $\text{VOBr}_2$  单胞和  $2 \times 2 \times 1$  超胞的计算过程中, 分别在布里渊区内以 Gamma 点为中心采用 Monkhorst-Park 法<sup>[21]</sup> 取  $11 \times 11 \times 1$  和  $5 \times 5 \times 1$  的  $K$  点网格进行积分求和, 平面波截断能设为 500 eV. 晶体结构几何优化迭代的能量收敛判据为  $1.0 \times 10^{-5}$  eV, 原子力收敛判据为 0.01 eV/Å ( $1 \text{ Å} = 0.1 \text{ nm}$ ). 计算所用单层模型均采用厚度为 15 Å 的真空层, 以避免层间耦合作用影响. 材料的声子谱计算采用 DFPT 方法<sup>[22]</sup>, 分析处理借助 Phonopy 完成<sup>[23]</sup>, 铁电极化计算采用 Berry Phase 方法<sup>[24,25]</sup>.

### 3 结果及讨论

#### 3.1 结构分析

首先从具有高对称性的顺电相展开研究. 单层  $\text{VOBr}_2$  顺电相结构如图 1(a) 所示, 其中 V—O—V 键角为  $180^\circ$ , V—Br—V 键角为  $90^\circ$ , 且 V—O, V—Br 键长均各自相等, 结构具有中心反演对称性 (属于  $Pmmm$  空间群). 由于 Br/O 阴离子半径存在显著差异, 导致 V—Br 的键长 (2.54 Å) 明显长于 V—O 键 (1.81 Å), 因此在  $\text{VO}_2\text{Br}_4$  八面体中,  $\text{VBr}_4$  面内与  $\text{VO}_2$  面外不等价的晶体场作用会导致三重简并的  $t_{2g}$  轨道进一步劈裂成具有更低占据能的  $d_{xy}$  轨道和能量略高且双重简并的  $d_{xz}$  和  $d_{yz}$  轨道. 如图 1(b) 内插图所示,  $d_{xy}$  轨道躺在  $xy$  ( $\text{VBr}_4$ ) 面内, 与  $z$  轴 (V—O 键) 垂直, 很难与 O 的 p 轨道形成交叠, 由此不难推断 V 的  $d_{xy}$  轨道与 O 的 p 轨道之间耦合作用非常微弱. 此判断可从  $\text{VOBr}_2$  单层的轨道投影能带图 (图 1(b)) 中得到印证. 此外, 从态密度 (DOS) 分布 (图 1(c)) 不难看出, 费米

面附近态密度主要源自 V 和 Br 的贡献, 而由于 O 的氧化性强于 Br, 其 2p 轨道态密度主要局域于 -1 eV 以下的内层能级区域, 与 V 的 d 轨道没有交叠. 因此虽然  $\text{VOBr}_2$  不符合  $d^0$  规则<sup>[11]</sup>, 但当 V 在  $z$  方向发生铁电位移时并不会受到该 d 电子的阻碍<sup>[14]</sup>.

为研究材料的铁电畸变模式, 对顺电相  $\text{VOBr}_2$  的  $2 \times 2 \times 1$  超胞进行了声子谱计算, 结果见图 2. 高对称性下材料声子谱存在多个虚频, 表明该顺电相结构在零温下并不稳定. 借助 AMPLIMODES 软件<sup>[26,27]</sup> 分析获知这些虚频分别对应  $S^3$ ,  $Y^{1+}$ ,  $Y^{2+}$ ,  $\Gamma^3$  振动模式, 即两种 V—V 二聚化 (Dim1, Dim2) 畸变模式和铁电 (FE)、反铁电 (AFE) 畸变模式. 其中二聚化结构畸变主要体现在 V 离子沿  $b$  轴方向的反向位移, 两种二聚化模式主要区别在于同一条 V—O—V 链上近邻 V 之间位移是否同向. 如图 2(b) 和图 2(c) 所示, 同向位移对应 Dim1 模式, 反向位移对应 Dim2 模式. FE 和 AFE 畸变模式中 V—O—V 链上 V 的位移始终都是同向的, 两者区别体现在 V—Br—V 链上的近邻 V 之间沿  $a$  轴的位移方向是否相同, 相同则为 FE 模式, 相反则是 AFE 模式, 具体如图 2(d) 和图 2(e) 所示. 显然, 4 种畸变结构中, 只有 FE 相结构存在宏观铁电极化.

分别计算上述 4 种结构的声子谱, 结果如图 3 所示. 其中 FE 和 AFE 结构相声子谱均是在各自磁基态下进行的, 关于体系磁性的分析将在下文展开详细讨论. 结果表明, 除 FE, AFE 结构外, Dim1 和 Dim2 结构的声子谱均存在虚频. 为进一步确定  $\text{VOBr}_2$  的低温基态构型, 对 Dim1 和 Dim2 结构的声子谱虚频进行模式分析, 得到了 4 种新的畸变结构: FE1, FE2, AFE1 和 AFE2, 分析结果及相应结构如图 4(a) 所示. 不难发现, 其中 FE1 结

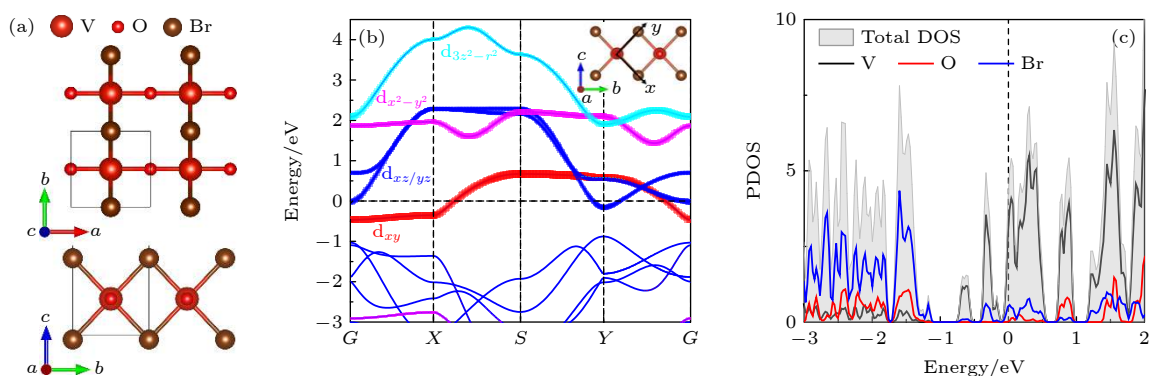


图 1  $\text{Br}_2$  单层高对称结构示意图 (a)、轨道投影能带图 (b)、态密度分布 (c)

Fig. 1. (a) Structure diagram, (b) orbital-projected band, and (c) projected DOS of  $\text{VOBr}_2$  monolayer with high symmetry.

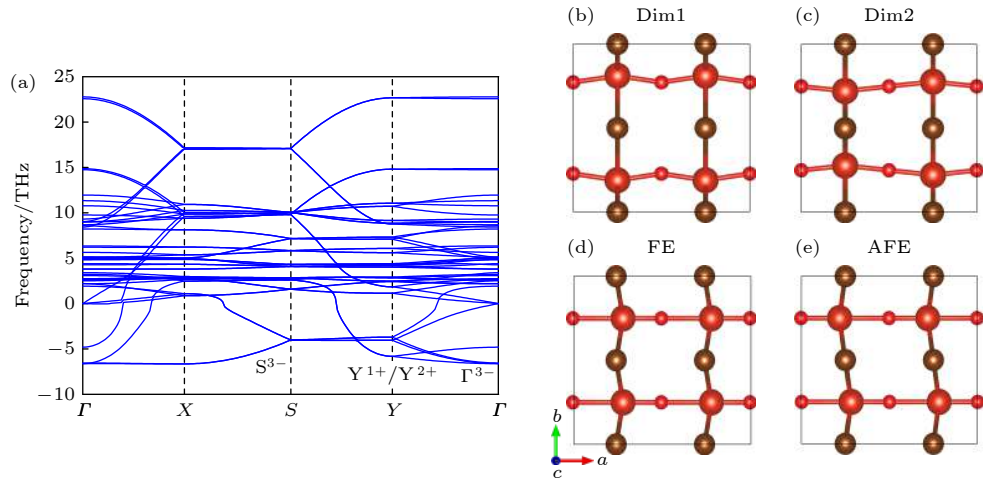


图 2 (a) 单层  $\text{VOBr}_2$  高对称相下  $2 \times 2 \times 1$  超胞的声子谱; (b), (c) 声子谱虚频对应的两种二聚化畸变模式 Dim1 和 Dim2; (d), (e) 声子谱虚频对应的两种铁电畸变模式 FE 和 AFE

Fig. 2. (a) Calculated phonon spectrum of high symmetry  $\text{VOBr}_2$   $2 \times 2 \times 1$  supercell; (b), (c) two dimerization distortion modes Dim1 and Dim2; (d), (e) FE and AFE distortion modes, corresponding to the imaginary frequencies in the phonon spectrum.

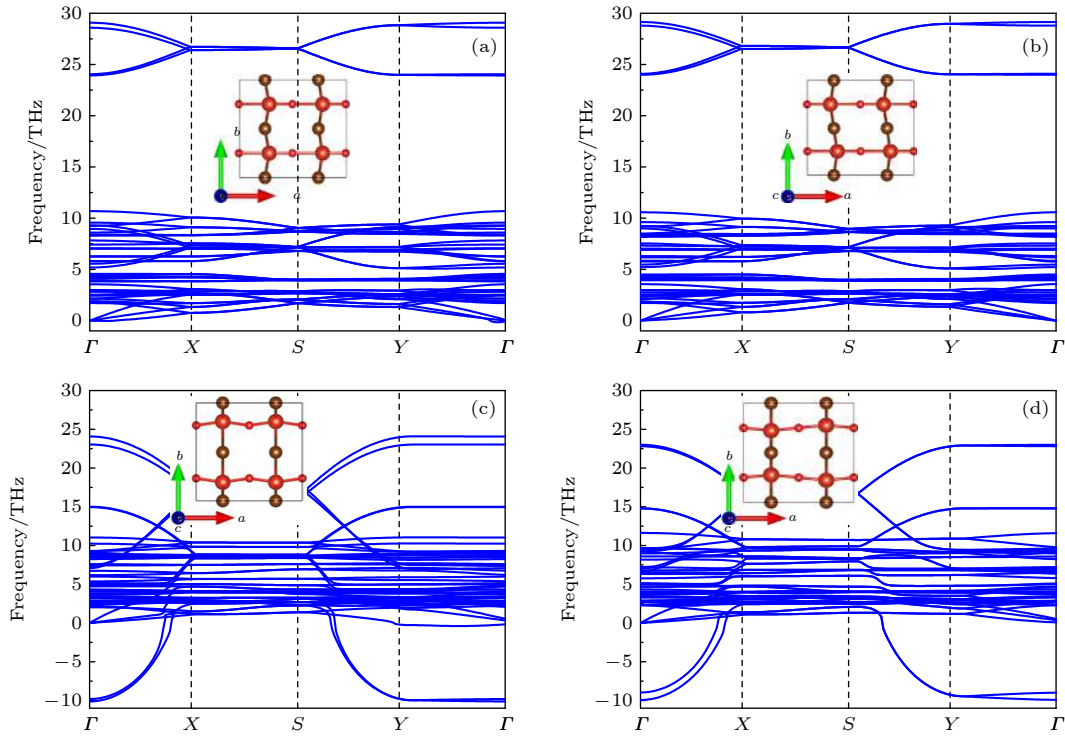


图 3 4 种畸变结构的声子谱 (a) FE 相; (b) AFE 相; (c) Dim1 相; (d) Dim2 相

Fig. 3. Calculated phonon spectrum of the four structural phases: (a) FE; (b) AFE; (c) Dim1; (d) Dim2.

构是 FE 畸变与 Dim1 畸变模式叠加的结果, FE2 是 FE 与 Dim2 畸变叠加的结果. 类似地, AFE1 和 AFE2 结构是 AFE 分别与 Dim1 和 Dim2 畸变累加的结果.

有趣的是, 继续对上述 4 种畸变结构进行优化时, FE2 和 AFE2 中的 Dim2 型二聚化模式退化消失, 结构又分别回到 FE 和 AFE 相, 而 FE1 和

AFE1 结构的畸变特征在优化后依然存在. 后续的声子谱计算 (图 4(b)) 表明, FE1 和 AFE1 结构均没有虚频, 说明这两种结构与 FE 和 AFE 相一样都是  $\text{VOBr}_2$  的可能构型. 但是通过能量对比发现, FE 相能量是 4 种结构中最低的 (见表 1), 由此可见, FE 相才是  $\text{VOBr}_2$  的低温基态结构, 而另外 3 种结构都是  $\text{VOBr}_2$  的亚稳态构型.



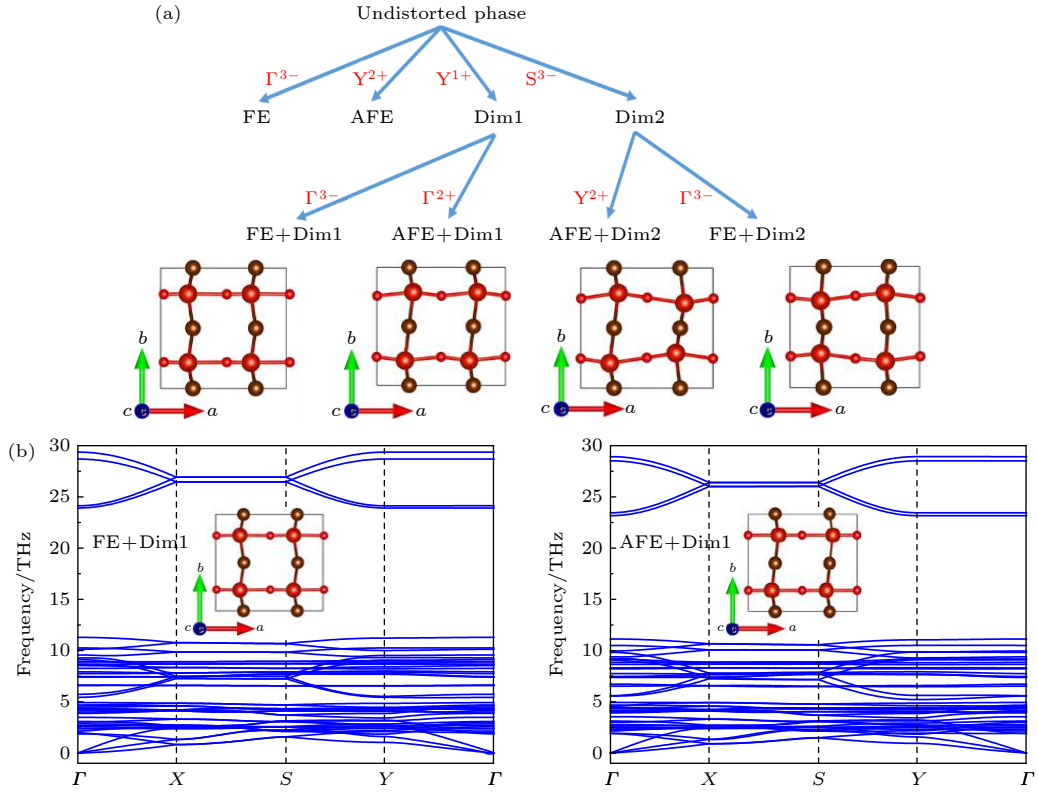


图 4 (a) 单层  $\text{VOBr}_2$   $2 \times 2 \times 1$  超胞的畸变模式分析; (b) FE1 和 AFE1 畸变结构的声子谱

Fig. 4. (a) Distortion mode analysis of  $2 \times 2 \times 1$  super cell of  $\text{VOBr}_2$  monolayer; (b) calculated phonon spectra of  $\text{VOBr}_2$  monolayer in FE1 and AFE1 distortion modes.

表 1 含磁优化结果对比汇总表

Table 1. Summary of the main results of structural and magnetic optimization.

	$a, b/\text{\AA}$	Ground state	Local moment/ $\mu_B$	Gap/eV	Energy difference/(eV·f.u. <sup>-1</sup> )
FE	7.59, 7.15	GAFM	0.96	0.87	0.0
AFE	7.59, 7.16	aFbA	0.98	0.74	5.9
FE1	7.54, 6.83	—	0.00	0.46	71.7
AFE1	7.57, 6.82	—	0.00	0.44	84.8

### 3.2 磁性研究

考虑到  $\text{VOBr}_2$  中  $\text{V}^{4+}$  离子外层有一个未配对的 3d 电子, 对 FE, AFE, FE1, AFE1 四种结构相进行了含磁优化计算, 其中考虑了 4 种常见磁序 (图 5(a)). 具体计算结果如表 1 所列.

结果显示, 含磁优化后 FE 结构的磁基态能量最低, AFE 相的基态能量次之, 两种结构相在各自磁基态下的局域磁矩分别为  $0.96 \mu_B$  和  $0.98 \mu_B$ , 与  $\text{V}^{4+}$  离子外层 3d<sup>1</sup> 的电子配置 ( $S = 1/2$ ) 相吻合, 并且与  $\text{VOI}_2$  中的结果一致 [14,15]. 不同的是, FE 结构相下  $\text{VOBr}_2$  的磁基态为 GAFM, 即  $a$  轴和  $b$  轴上近邻 V 离子间自旋均为反平行排列 (如图 5(a) 所示). 其中  $b$  轴上近邻 V 离子间存在 V-V 直接磁

交换作用和以 Br 为媒介的超交换作用, 前者倾向于反铁磁耦合, 而根据 Goodenough-Kanamori 规则后者倾向于铁磁耦合, 显然直接交换作用在竞争中占据主导地位 [28,29]. 此外, 亚稳态的 aFbA 磁序仅比基态 GAFM 高了 1 meV/f.u., 预示着  $a$  轴方向上的磁耦合相对较弱.

根据 Mermin-Wagner 理论, 长程磁有序无法在各向同性的二维体系中稳定存在. 为确认  $\text{VOBr}_2$  单层中存在长程磁序, 对材料的磁晶各向异性进行计算, 与  $\text{VOI}_2$  中情况相同,  $\text{VOBr}_2$  单层的易磁化轴也在面内沿  $a$  轴方向 [15], 面内外的磁晶各向异性能为  $60 \mu\text{eV/f.u.}$ .

此外, 在 FE 相的磁基态中, 磁有序导致体系打开大小为 0.8 eV 的能隙. 如图 5(b) 所示, V 和 Br

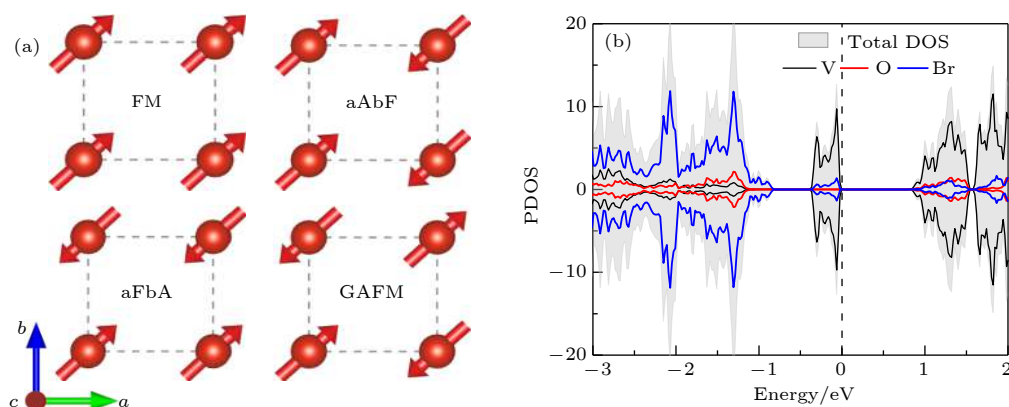


图 5 (a) 含磁优化计算考虑的 4 种常见磁序: FM 表示近邻 V 离子自旋平行排列, 即铁磁序; aAbF 表示近邻 V 离子自旋沿  $a$  轴反平行排列, 沿  $b$  轴平行排列; aFbA 表示 V 离子自旋沿  $a$  轴平行排列, 沿  $b$  轴反平行排列; GAFM 表示近邻 V 离子间自旋均反平行排列; (b) FE 相 GAFM 磁基态下的投影态密度分布

Fig. 5. (a) Four magnetic orders considered in the magnetic ground state calculations. FM denotes the spin parallel arrangement, aAbF denotes the antiferromagnetic (ferromagnetic) coupling between neighbouring V ions along  $a$  ( $b$ )-axis, aFbA represents the ferromagnetic (antiferromagnetic) coupling along  $a$  ( $b$ )-axis, and GAFM denotes the antiferromagnetic coupling between neighbouring V ions along both directions. (b) Projected DOS of the GAFM ground state within the FE structural phase.

在费米面附近存在较强的轨道杂化, O 的  $p$  轨道依然分布在  $-1$  eV 以下能量区域. 借助 metaGGA 算法针对 FE 相的 GAFM 磁基态做了进一步验算, 所获得的能隙为  $0.7$  eV 与密度泛函理论结果吻合.

与 FE, AFE 结构不同, 沿  $b$  轴方向的 V-V 二聚化导致 FE1 和 AFE1 结构的  $b$  轴明显收缩, 能隙也有所减小. 而且两者的含磁优化输出磁矩均为零, 不同初始磁序的最终收敛能量都完全相同. 该现象可以理解为, V-V 二聚体内两个  $3d$  电子归二聚体共有并形成配对, 从而导致局域磁矩为零, 体系呈现出非磁性. 事实上,  $\text{TiCl}_3$ ,  $\text{MoCl}_3$  以及  $\text{TcCl}_3$  体系中均存在由于金属离子二聚化导致局域磁矩淬灭的实验现象和理论报道<sup>[30–32]</sup>.

### 3.3 铁电性研究

为研究材料的铁电性, 采用 Berry Phase 方法对 FE 相  $\text{VOBr}_2$  的极化大小进行了计算, 结果表明  $\text{VOBr}_2$  铁电极化沿  $a$  轴即 V—O—V 链方向, 主要源于 V 离子在该方向上的铁电极化位移. 如图 6(a) 所示,  $\text{VOBr}_2$  铁电极化大小为  $277.5$  pC/m, 若按照单层  $\text{VOBr}_2$  厚度为  $7.0$  Å 来换算, 可折算为  $39.6$   $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 与点电荷模型估算值  $33.6$   $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  较为吻合. 该数值与本征钙钛矿铁电  $\text{BaTiO}_3$  的极化大小相近<sup>[33]</sup>, 同时也与文献<sup>[14]</sup>报道的  $\text{VOX}_2$  系列材料中的相关数据相符.

接下来估算了  $\text{VOBr}_2$  的铁电翻转势垒. 从 FE 极化相出发, 考虑 V—O—V 链上所有 V 离子沿  $a$  轴

同向位移, 经过顺电相实现铁电极化从  $-P$  到  $+P$  的翻转. 该过程对应的能量曲线如图 6(b) 中红色曲线所示, 对应的铁电翻转能垒为  $246$  meV/f.u., 该数值与传统钙钛矿铁电  $\text{PbTiO}_3$  材料的翻转能垒 (约  $220$  meV/f.u.) 相近<sup>[34]</sup>. 为有效降低该翻转势垒, 又模拟了途径 AFE 相的翻转路径, 即考虑近

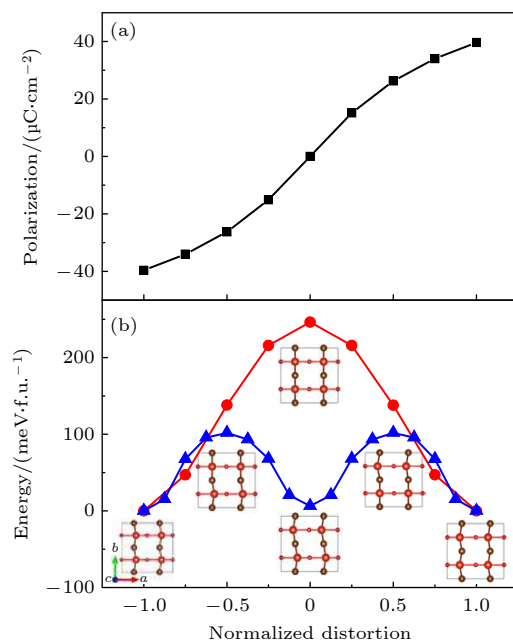


图 6 (a) 单层  $\text{VOBr}_2$  的铁电极化; (b) 两种铁电翻转路径下的能垒, 红色表示途径 PE 的路径, 蓝色对应途径 AFE 的翻转路径

Fig. 6. (a) Polarization of  $\text{VOBr}_2$  monolayer. (b) Energy barriers of two ferroelectric flipping paths: FE-PE-FE (red) and FE-AFE-FE (blue).

邻 V—O—V 链上 V 离子的极化翻转并非同步发生, 而是分步进行: 首先彼此相互间隔的半数 V—O—V 链上的 V 先发生铁电位移翻转, 导致近邻 V—O—V 链间极化相反, 此时材料从 FE 相转变为 AFE 相; 随后另半数 V 再发生相同的铁电翻转, 从而实现从 -P 态到 +P 态的转换 (具体过程如图 6(b) 中蓝色曲线及其附近插图所示). 不难看出, 该路径的能量显著降低至 100 meV/f.u.. 由此可推测, 实际应用中可以通过更低能的外场调控实现局部少数 V—O—V 链甚至是单链上的铁电翻转, 从而可以在提高铁电存储器数据密度的同时有效降低能耗.

## 4 结 论

通过密度泛函理论计算, 系统地研究了二维 VOBr<sub>2</sub> 单层的低温结构相、磁性以及铁电性. 结果表明, VOBr<sub>2</sub> 是一种同时具有反铁磁序和铁电性的多铁性材料. 材料磁性源自 V<sup>4+</sup> 离子外层未配对的 3d<sup>1</sup> 电子, 磁基态下近邻 V 位上局域磁矩呈反铁磁耦合. 此外, 受到 VO<sub>2</sub>Br<sub>4</sub> 八面体的晶体场劈裂作用影响, V<sup>4+</sup> 离子外层 d 电子主要占据 d<sub>xy</sub> 轨道, 使得 V, O 间的 d-p 轨道耦合十分微弱, 并不会阻碍 V 在 z 方向 (V—O—V 链上) 的铁电位移, 导致材料呈现出违背 d<sup>0</sup> 规则的本征铁电性. 更有趣的是, 由于二维 VOBr<sub>2</sub> 本征的低维特性, 有望通过较小能量的外场调控实现个别 V—O—V 链上的铁电翻转, 这无疑为铁电存储器件设计应用提供了更多思路, 其中的诸多物理性质有待后续更深入的探究.

## 参考文献

- [1] Novoselov K S, Jiang D, Schedin F, Booth T J, Khotkevich V V, Morozov S V, Geim A K 2005 *P. Natl. Acad. Sci. USA* **102** 10451
- [2] Tang Q, Zhou Z 2013 *Progr. Mat. Sci.* **58** 1244
- [3] Gupta A, Saktivel T, Seal S 2015 *Progr. Mat. Sci.* **73** 44
- [4] Duong D L, Yun S J, Lee Y H 2017 *ACS Nano* **11** 11803
- [5] An M, Dong S 2020 *APL Mater.* **8** 110704
- [6] Li P, Cai T Y 2020 *J. Phys. Chem. C* **124** 12705
- [7] Li P, Cai T Y 2020 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22** 549
- [8] Chang K, Liu J W, Lin H C, Wang N, Zhao K, Zhang A M, Jin F, Zhong Y, Hu X P, Duan W H, Zhang Q M, Fu L, Xue Q K, Chen X, Ji S H 2016 *Science* **353** 274
- [9] 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
- [10] 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 D 2017 *Nature* **546** 270
- [11] Hill N A 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 6694
- [12] Liu X G, Pyatakov A P, Ren W 2020 *Phys. Rev. Lett.* **125** 247601
- [13] Ju H, Lee Y, Kim K T, Choi I H, Roh C J, Son S, Park P, Kim J H, Jung T S, Kim J H, Kim K H, Park J G, Lee J S 2021 *Nano Lett.* **21** 5126
- [14] Tan H X, Li M L, Liu H T, Liu Z R, Li Y C, Duan W H 2019 *Phys. Rev. B* **99** 195434
- [15] Ding N, Chen J, Dong S, Stroppa A 2020 *Phys. Rev. B* **102** 165129
- [16] Zhang Y, Lin L F, Moreo A, Alvarez G, Dagotto E 2021 *Phys. Rev. B* **103** L121114
- [17] You H P, Ding N, Chen J, Dong S 2020 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22** 24109
- [18] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 558
- [19] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [20] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [21] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [22] Gonze X, Lee C 1997 *Phys. Rev. B* **55** 10355
- [23] Togo A, Tanaka I 2015 *Scr. Mater.* **108** 1
- [24] King-Smith R D, Vanderbilt D 1993 *Phys. Rev. B* **47** 1651
- [25] Resta R 1994 *Rev. Mod. Phys.* **66** 899
- [26] Orobengoa D, Capillas C, Aroyo M I, Perez-Mato J M 2009 *J. Appl. Crystallogr.* **42** 820
- [27] Perez-Mato J M, Orobengoa D, Aroyo M I 2010 *Acta Crystallogr. A* **66** 558
- [28] Goodenough J B 1958 *J. Phys. Chem. Solids* **6** 287
- [29] Kanamori J 1959 *J. Phys. Chem. Solids* **10** 87
- [30] Ogawa S 1960 *J. Phys. Soc. Japan* **15** 1901
- [31] Poineau F, Johnstone E V, Czerwinski K R, Sattelberger A P 2014 *Acc. Chem. Res.* **47** 624
- [32] McGuire M 2017 *Crystals* **7** 121
- [33] Wieder H H 1955 *Phys. Rev.* **99** 1161
- [34] Lin L F, Zhang Y, Moreo A, Dagotto E, Dong S 2019 *Phys. Rev. Mater.* **3** 111401(R)

# Structural, magnetic and ferroelectric properties of $\text{VOBr}_2$ monolayer: A first-principles study

Song Rui<sup>†</sup> Wang Bi-Li Feng Kai Wang Li Liang Dan-Dan

(Department of General Education, Army Engineering University of People's Liberation Army, Nanjing 211101, China)

( Received 17 August 2021; revised manuscript received 8 October 2021 )

## Abstract

On the basis of first-principles calculations, the structure, magnetism and ferroelectricity of  $\text{VOBr}_2$  monolayer are studied systematically in the present work. The calculation results indicate that a spontaneous ferroelectric distortion takes place at low temperature, causing the structure of  $\text{VOBr}_2$  to transform from a centrosymmetric paraelectric phase to a ferroelectric one. In contrast with its sister compound  $\text{VOI}_2$ , the dimerization of V is unstable in  $\text{VOBr}_2$  and may quench the local magnetic moment on V ions. Additionally, the easy magnetization axis of  $\text{VOBr}_2$  monolayer is in-plane along the  $a$ -axis, and the magnetic coupling between adjacent local moments is antiferromagnetic both along the  $a$ -axis and along the  $b$ -axis. Moreover, the ferroelectric displacement of V ions occurs in the  $a$ -axis, along the V—O—V chains direction, resulting in a polarization of about  $40 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Comparing with the ferro-to-paraelectric reversal pathway, the energy barrier can be effectively reduced for ferroelectric switching on partial or individual V—O—V chains. It is reasonable to believe that the dipole moment flipping on specific chain can be achieved through a moderate external field, thereby providing new direction for designing the low-energy-consumption and high-density ferroelectric memory device.

**Keywords:** first-principles calculation, two-dimensional material, oxyhalide, magnetic and ferroelectric properties

**PACS:** 71.15.Mb, 63.22.Np, 75.70.Ak, 77.80.-e

**DOI:** 10.7498/aps.71.20211516

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [snoopysr@163.com](mailto:snoopysr@163.com)