

单层 1T-CoI₂ 中 Kitaev 作用的第一性原理研究

朱凯¹⁾²⁾ 黄灿¹⁾²⁾ 曹邦杰¹⁾²⁾ 潘燕飞¹⁾²⁾
樊济宇¹⁾²⁾ 马春兰^{3)†} 朱岩^{1)2)‡}

1) (南京航空航天大学物理学院, 南京 210006)

2) (南京航空航天大学, 空天信息材料与物理工信部重点实验室, 南京 210006)

3) (苏州科技大学物理科学与技术学院, 江苏省微纳热流技术与能源应用重点实验室, 苏州 215009)

(2023 年 5 月 31 日收到; 2023 年 8 月 8 日收到修改稿)

基于密度泛函理论的第一性原理计算, 本文对单层 1T-CoI₂ 的原子、电子结构和磁性进行了理论研究. 使用广义布洛赫条件结合自旋螺旋方法计算了单层 1T-CoI₂ 自旋螺旋的能量色散关系 $E(\mathbf{q})$, 计算结果表明单层 1T-CoI₂ 的基态呈现螺旋反铁磁, 体系中含有键相关的各向异性作用, 即 Kitaev 作用. 计算了含有自旋-轨道耦合作用 (spin orbital coupling, SOC) 和不含有 SOC 的色散关系, 分别将色散关系映射到 Heisenberg-Kitaev 模型, 成功分解了多近邻海森伯作用参数 J 、Kitaev 作用的 K 和非对角项 Γ . 单层 1T-CoI₂ 以 Heisenberg 作用为主导, 同时存在着较强的 Kitaev 相互作用, 其中 Γ_1 达到了 1.09 meV. 可预测 Kitaev 作用在具有 1T 结构过渡金属三角格子中具有普遍适用性, 表明单层 1T-CoI₂ 是 Kitaev 的备选材料, 并且为探索其他二维磁性材料的 Kitaev 作用奠定了理论基础.

关键词: 单层 1T-CoI₂, 第一性原理, 二维磁性体系, Kitaev 相互作用

PACS: 71.15.Nc, 73.20.At, 73.61.Ey

DOI: 10.7498/aps.72.20230909

1 引言

二维磁性材料具有独特的二维结构, 优异的物理和化学性质, 展现出了广泛的应用潜力, 已经成为目前国际材料科学研究的前沿焦点^[1-4]. 自从石墨烯被剥离以来, 二维材料由于其多样化和有趣的特性而在纳米电子学中具有潜在的应用前景. 其中, 过渡金属化合物从二维材料家族中脱颖而出, 由于一些材料具有内禀磁性表现出了更令人兴奋的特性. 单层磁性材料作为二维材料家族中的一个重要成员, 在自旋电子学方面的应用具有很大的潜力^[5-9]. 对于范德瓦耳斯结合的大部分过渡金属的卤化物已经有了非常丰富的研究, 如 CrI₃, CrCl₃,

NiI₂, CoI₂, CrTe₂, VSe₂, CrSe₂ 等^[10-16] 都具有内禀磁性. 目前, 对于二维磁性材料的研究方兴未艾, 其中对于磁性作用机制的探讨占据了很大一部分.

二维磁性材料中磁性原子间的作用机制, 除了传统的海森伯相互作用 (Heisenberg interaction, HBI), 更丰富的磁性作用机制也可以得到充分展现. Kitaev^[17] 在 2006 年提出一个建立在六角晶格上严格可解的量子自旋液体模型——Kitaev 模型. Kitaev 模型很快就应用到真实材料中^[18], α -RuCl₃ 是其中的明星材料^[19,14]. 事实上, 已经有一部分 Co 基材料被研究, 以此来寻找其中是否含有 Kitaev 作用, 比如 Na₂Co₂TeO₆^[20,21] 和 Na₃Co₂SbO₆^[22]. 最近, Xu 等^[23,24] 通过第一性原理计算发现, 二维单层材料含有重配位元素的正八面体结

† 通信作者. E-mail: wxmcl@usts.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: yzhu@nuaa.edu.cn

构, 如 CrI_3 , CrGeTe_3 , CrSiTe_3 等会存在 Kitaev 作用. CrI_3 和 CrGeTe_3 是六角格子的晶格, 其中的 Kitaev 作用来源于八面体重配位元素 I 和 Te 的自旋-轨道耦合 (spin-orbit coupling, SOC)^[23]. 由于单层 $1T\text{-CoI}_2$ 中的 I 和 Te 一样同属于重配位元素, 也形成了包围 Co 原子的正八面体 I 笼子, 所以有理由认为单层 $1T\text{-CoI}_2$ 里面也应该存在 Kitaev 作用. 目前研究涉及到二维单层 $1T$ 结构中的 Kitaev 作用非常稀少, 因此表征单层 $1T\text{-CoI}_2$ 结构中的 Kitaev 作用是一个值得深入探讨的问题.

Kitaev 作用具有自身的作用规律, 这些规律在自旋螺旋条件下, 也可以呈现出来, 为我们计算 Kitaev 作用奠定了基础. 本文计算了单层 $1T\text{-CoI}_2$ 的能量 E 与波矢 \mathbf{q} 的色散关系 $E(\mathbf{q})$. 结果表明, 体系基态呈现为反铁磁. 进一步计算了考虑和不考虑 SOC 的色散关系, 成功分离出了 Kitaev 作用和非对角项相互作用. 有趣的是, Kitaev 相互作用 K 项与非对角相互作用 Γ 的第一近邻作用参数分别为 $K_1 = 0.64$ meV, $\Gamma_1 = 1.09$ meV, 与海森伯相互作用的 J' 几乎处于同一数量级. 因此, 单层 $1T\text{-CoI}_2$ 可以作为 Kitaev 的备选材料, 并且体系中的 Kitaev 作用占据了重要地位.

2 计算方法与理论模型

本文采用基于密度泛函理论第一性原理赝势平面波方法^[25]的 VASP 软件^[26]进行计算. VASP 是一种基于密度泛函理论, 利用平面波赝势来进行量子力学微观计算的软件, 该软件通过平面波基向量自洽迭代法求解密度泛函方程, 并用波函数计算力和张量. 由于 VASP 涵盖了元素周期表中大部分的赝势且赝势库较为成熟, 同时又具有效率高、稳定性好以及准确性高等优点所以被广泛应用. 到目前为止, VASP 已经可以很好地应用于二维磁性材料的第一性原理计算^[27,28]. 赝势采用 VASP 自带的 Perdew-Burke-Ernzerhof 势^[29]. VASP 可以通过受力分析, 根据牛顿第二定律, 设置弛豫时间, 逐渐让原子弛豫到基态上, 力的收敛条件是 0.01 eV. 平面波截断能选取为 368 eV, 电子步自洽计算的总能量收敛标准为 1×10^{-6} eV. CoI_2 的晶格常数为 3.92 Å^[30]. 倒格空间的 k 点分布设置为 $15 \times 15 \times 1$, 运用半展宽为 0.02 eV 的高斯展宽进行

弛豫和静态计算, 并考虑体系的 SOC 作用. 对于单层结构, 增加了 20 Å 的真空区. 为了解释过渡金属化合物中通常显著的相关效应, 采用 Hubbard U 修正^[31,32]的简化形式, Co 原子的有效 U 参数为 3.3 eV^[33], U 为库仑排斥力.

在一些第一性原理计算中, 磁性原子之间的交换耦合参数只考虑了最近邻原子之间的作用 J_1 , 并没有得到其他更远近邻间 HBI 磁交换能 J_i ^[34-37]. 本文尝试计算到第 8 近邻耦合, 同时考虑 Kitaev 相互作用的影响, 并且尝试通过广义布洛赫条件, 利用非线性计算方法计算了单层 $1T\text{-CoI}_2$ 的色散关系 $E(\mathbf{q})$. 通过拟合 $E(\mathbf{q})$ 得到 HBI 的各个近邻 J_i 参数和 Kitaev 作用参数. 为了描述相邻 Co 原子之间的相互作用, 将其哈密顿量表示为

$$H = \sum_{i,j} [J_{ij}(1 - \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j)] + \sum_{i,j;\alpha,\beta} \frac{1}{2} [K_{ij}(\mathbf{S}_i^\alpha \mathbf{S}_j^\beta - c_{K_{ij}}) + \Gamma_{ij}(\mathbf{S}_i^\alpha \mathbf{S}_j^\beta + (\mathbf{S}_i^\beta \mathbf{S}_j^\alpha - c_{\Gamma_{ij}}))], \quad (1)$$

式中, 第 1 项是 Heisenberg 线性作用 (Heisenberg linear interaction, HLI); 第 2 项是 Kitaev 相互作用 K (Kitaev interaction K , KKI) 与非对角相互作用 Γ (Kitaev interaction Γ , KGI). 其中, \mathbf{S}_i , \mathbf{S}_j 是磁性原子归一化的磁矩; α , β , γ 是磁性原子间键相关的磁矩方向. 与之前的 Heisenberg 模型相比, 本工作为了讨论方便, 把铁磁基态能量作为参考点设置成 0, 磁矩旋转导致的自旋螺旋能量变化是与铁磁态相比较的绝对值. J_{ij} , K_{ij} 和 Γ_{ij} 是各相互作用的常数, $c_{K_{ij}}$ 与 $c_{\Gamma_{ij}}$ 分别是 KKI 与 KGI 铁磁态时各作用项的值.

3 结果与讨论

3.1 原子结构与电子结构性质

单层 $1T\text{-CoI}_2$ 的经典晶体结构如图 1(a), (b) 所示. 单层 $1T\text{-CoI}_2$ 的原子结构属于单层二卤化合物. 一般情况下, 该化合物是 $1T$ 或 $2H$ 的二维结构, 它们分别对应于六角晶格和三角晶格的对称性. 通过计算, 单层 CoI_2 的 $1T$ 相能量为 -8.7 eV, $2H$ 相的能量为 -7.7 eV, 单层 CoI_2 的 $1T$ 相的能量低于 $2H$ 相, 那么其基态结构就是 $1T$ 相, 符合 Kulish 和 Huang^[38] 的计算. 从图 1(a) 可以看出, 每个 CoI_2 由 3 个原子平面组成: 一层 Co 原子夹在两层卤素 I 原子之间, 上下 I 原子所处的环境

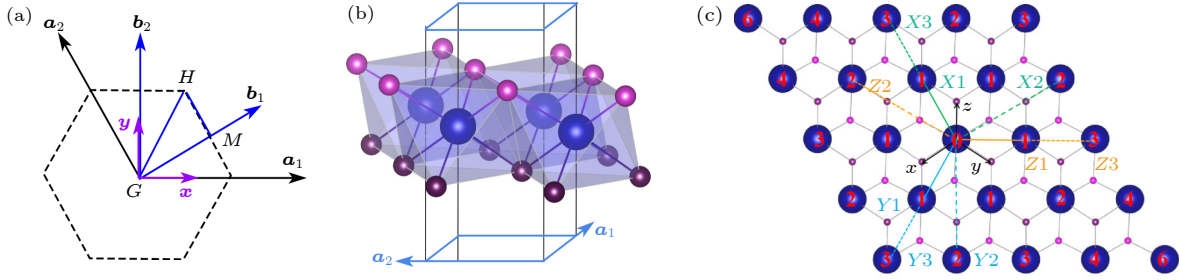


图 1 (a) 单层 $1T\text{-CoI}_2$ 的基矢图, 其中 \mathbf{a}_1 和 \mathbf{a}_2 为基矢, \mathbf{b}_1 和 \mathbf{b}_2 为倒格矢, G , M 和 H 为第一布里渊区的高对称 k 点; (b) 是单层 $1T\text{-CoI}_2$ 加上真空层后的原子结构侧视图, 蓝色球、紫色球分别表示 Co 和 I 原子; (c) 是扩展后 5×5 超胞俯视图, 用来描述 Co 原子间 HBI 和 Kitaev 相互作用, 以中间的 Co 原子为中心, 红色数字表示 Co 原子的近邻位置. 设置两个坐标系, $[XYZ]$ 表示的是 Co—Co 键, 三角晶格上的第 1 近邻, 第 2 近邻和第 3 近邻 Co—Co 键都标记在图中, 绿色、蓝色和黄色分别表示 X , Y 和 Z 键. $[xyz]$ 表示相互垂直的 3 个 Co—I 键坐标系, 其中 x , y 和 z 所表示的 Co—I 键分别垂直于 X , Y 和 Z 的 Co—Co 键所在平面

Fig. 1. (a) Base vector diagram of $1T\text{-CoI}_2$, where \mathbf{a}_1 and \mathbf{a}_2 are the base vectors, \mathbf{b}_1 and \mathbf{b}_2 are the reciprocal lattice vectors, G , M and H are highly symmetric k -points of the first Brillouin zone; (b) a side view of the atomic structure of $1T\text{-CoI}_2$ with a vacuum layer. The blue and purple balls represent Co and I atoms, respectively; (c) the top view of the expanded 5×5 supercell, which is used to describe the HBI and Kitaev interactions between Co atoms, centered on the Co atom in the middle, and the red numbers indicate the neighboring positions of the Co atoms. Two coordinate systems are set: $[XYZ]$ represents the Co—Co bond, the first, second and third neighbor Co—Co bond on the triangular lattice are marked in the figure. Green, blue and yellow bonds indicate the X , Y and Z bond, respectively. $[xyz]$ represents three Co—I bond coordinate systems perpendicular to each other, where the Co—I bonds represented by x , y and z are perpendicular to the plane where the Co—Co bonds of X , Y and Z are located, respectively.

相同, 可以用 I_1 和 I_2 表示. 每个 Co 原子被 6 个相邻的 I 原子包围, 形成一个八面体笼子. 所以 Co 原子之间的相互作用可以看作正八面体笼子之间通过笼子边缘的传递的相互作用.

Xu 等^[23] 指出单层 CrI_3 和 CrGeTe_3 磁性的起源, 是 Kitaev 作用与单离子各向异性作用共同引起的. 两个系统中的各向异性交换能都是以 Kitaev 型为主, 以单离子各向异性为辅. 在后续的工作中, 单层 CrSiTe_3 经过压缩形变, 可能存在量子自旋液体^[24]. 如前所述, 来源于自旋空间中各向异性的 Kitaev 相互作用造成单格点上的自旋阻挫^[17], 可以使系统进入到量子自旋液体态. 这就大大扩展了可以产生量子自旋液体的材料选择范围. 与 $\alpha\text{-RuCl}_3$ 的 SOC 来自 Ru 离子 4d 轨道不同^[39], CrI_3 和 CrGeTe_3 的 SOC 都是通过配体重元素 (CrI₃ 的 I 或 CrGeTe_3 的 Te)_p 轨道的 SOC 而诱导的. 在这两个结构中重元素配体都形成了包围磁性原子的八面体. 这也指出了通过正八面体笼子传递磁相互作用的 CoI_2 也会包含 Kitaev 作用. 该 Kitaev 作用有多大? 是对角相互作用还是非对角相互作用? 都还需要进一步研究.

图 1(c) 是单层 $1T\text{-CoI}_2$ 原子结构的俯视图. 为了标记出 Co 原子的不同近邻, 将原胞扩展成 5×5 超胞. 在俯视 1(c) 中, 中间的 Co 原子标记

为 Co_0 , 距离 Co_0 的第 i 个最近邻的 Co 原子用 Co_i 表示, 第 1—第 3 近邻的原子个数各有 6 个, 第 4 近邻原子个数是 12 个. Co 原子间的 Kitaev 作用也标记在图中. 其中, Co—Co 键用 XYZ 表示, 其中实线和虚线分别代表六角上的第 1 近邻、第 2 近邻和第 3 近邻. 从原子结构来看, Co 原子相互之间的主要包括 HBI 和 Kitaev 作用.

计算了 $U = 3.3$ eV, 有无 SOC 条件下的单层 $1T\text{-CoI}_2$ 的电子结构. 图 2(a), (b) 分别给出了铁磁状态下无 SOC 和有 SOC 的自旋相关电子能带结构. 不考虑 SOC 时, 费米能级稍微穿越价带顶, 但考虑 SOC 后, 费米能级则处于带隙中, 该体系变成了半导体材料. 这表明 SOC 在单层 $1T\text{-CoI}_2$ 中起到了重要的作用, 可以导致由 SOC 引起的各种磁交换作用. 这是考虑该体系的 Kitaev 相互作用的另一个切入点. 单层 $1T\text{-CoI}_2$ 单层结构的各原子的态密度如图 2(c), (d) 所示. Co 原子的上自旋和下自旋态密度分布有着明显的差异. 并且原本没有磁性的 I 原子的上下自旋态密度在费米能级附近不再对称, 而在 -13 eV 至 -10 eV 和 $4\text{--}8$ eV 处的上下自旋基本上下对称. 因此 I 原子受到了磁性原子 Co 的影响, 诱导出了部分磁矩, 其大小为 $-0.05 \mu_B$, 计算得到 Co 原子的磁矩为 $2.07 \mu_B$, 所以磁矩的主要贡献是来自于 Co. 在费米能级附近, Co 原子

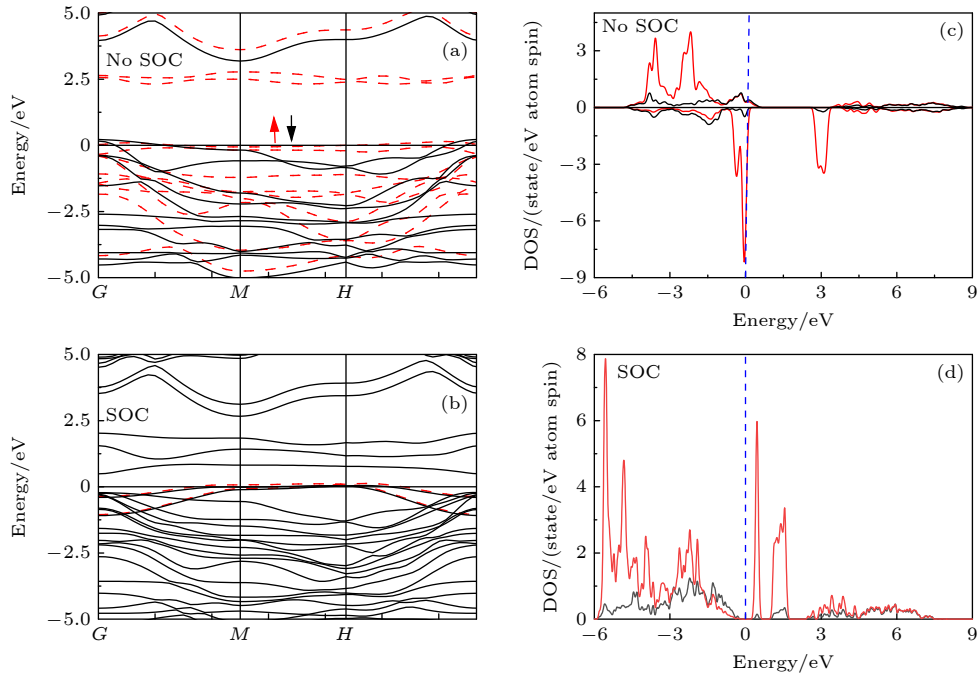


图 2 (a), (b) 单层 $1T\text{-CoI}_2$ 的能带结构, (a) 中红色和黑色分别表示自旋向上和自旋向下的能带, (b) 考虑 SOC 计算的能带图; (c), (d) 单层 $1T\text{-CoI}_2$ 的态密度图, 其中红色曲线表示 Co 原子, 黑色曲线表示 I 原子, (c) 为单层 $1T\text{-CoI}_2$ 的 I 原子和 Co 原子的分态态密度, 纵坐标正值表示上自旋的态密度, 负值表示下自旋态密度, 能量为 0 处的蓝色虚线是费米面, (d) 加 SOC 计算得到 Co 和 I 的总态密度图

Fig. 2. (a), (b) Band structure of the monolayer $1T\text{-CoI}_2$. The red and black lines in panel (a) indicate the spin-up and spin-down bands, respectively. (c), (d) Density of states (DOS) maps of monolayer $1T\text{-CoI}_2$, where the red and black curves show the DOS of Co and I atoms, respectively. In panel (c), positive and negative values indicate the DOS of the up and down spin, respectively; the blue dashed line at energy 0 is the Fermi level; panel (d) is the DOS of Co and I calculated with SOC.

自旋向下的态密度更为明显, 在 -4 eV 至 -2 eV 间的态密度主要是由上自旋产生, 在费米能级处, Co 原子产生了较大的态。

3.2 自旋螺旋 $E(\mathbf{q})$ 与 Kitaev 的计算

首先根据 HBI 和 Kitaev 的模型, 推导出三角晶格中波矢为 \mathbf{q} 的自旋螺旋能量与波矢的色散关

系. 如图 1(b) 所示, 在三角晶格中, 选择一个磁矩作为零点 (命名为 $S(0)$), 位置 j 处的磁矩位置用 $\mathbf{R}_j = m\mathbf{a}_1 + n\mathbf{a}_2$ 表示. 自旋螺旋的方向用 $\mathbf{q} = q_1\mathbf{b}_1 + q_2\mathbf{b}_2$ 来描述. 其中, \mathbf{a}_1 和 \mathbf{a}_2 是基矢, \mathbf{b}_1 和 \mathbf{b}_2 是倒格矢. 在本文 VASP 计算中, 所有的磁矩都设置在 xy 平面上, 在广义布洛赫条件下, 波矢为 \mathbf{q} 的自旋波中, 第 j 近邻的 Co 原子的磁矩 $S(\mathbf{R}_j)$ 为

$$\begin{aligned} S(\mathbf{R}_j) &= S(0) \sin\left(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j + \frac{\pi}{4}\right) \mathbf{i} + S(0) \cos\left(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j + \frac{\pi}{4}\right) \mathbf{j} \\ &= S(0) \sin\left[2\pi(mq_1 + nq_2) + \frac{\pi}{4}\right] \mathbf{i} + S(0) \cos\left[2\pi\left(mq_1 + nq_2 + \frac{\pi}{4}\right)\right] \mathbf{j}, \end{aligned} \quad (2)$$

其中 \mathbf{i} 和 \mathbf{j} 是直角坐标系的单位矢量. 将 (2) 式代入 (1) 式且在仅考虑第 1—第 8 近邻的情况下, 那么 $S(0)$ 与第 j 近邻磁矩 $E_S(\mathbf{q})$ 之间的 HBI 各分量 $E_{J_i}(\mathbf{q})$ 分别为

$$\begin{aligned} E_{J_1}(\mathbf{q}) &= \frac{1}{2}J_1[6 - 2\cos 2\pi q_1 - 2\cos 2\pi(q_1 + q_2) - 2\cos 2\pi q_2], \\ E_{J_2}(\mathbf{q}) &= \frac{1}{2}J_2[6 - 2\cos 2\pi(q_1 + 2q_2) - 2\cos 2\pi(2q_1 + q_2) - 2\cos 2\pi(q_1 - q_2)], \\ E_{J_3}(\mathbf{q}) &= \frac{1}{2}J_3[6 - 2\cos 4\pi q_1 - 2\cos 4\pi(q_1 + q_2) - 2\cos 4\pi q_2], \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 E_{J_4}(\mathbf{q}) &= \frac{1}{2} J_4 [12 - 2\cos 2\pi(2q_1 + 3q_2) - 2\cos 2\pi(q_1 + 3q_2) - 2\cos 2\pi(3q_1 + 2q_2) \\
 &\quad - 2\cos 2\pi(q_1 - 2q_2) - 2\cos 2\pi(3q_1 + q_2) - 2\cos 2\pi(2q_1 - q_2)], \\
 E_{J_5}(\mathbf{q}) &= \frac{1}{2} J_5 [6 - 2\cos 6\pi q_1 - 2\cos 6\pi q_2 - 2\cos 6\pi(q_1 + q_2)], \\
 E_{J_6}(\mathbf{q}) &= \frac{1}{2} J_6 [6 - 2\cos 4\pi(q_1 + 2q_2) - 2\cos 4\pi(2q_1 + q_2) - 2\cos 4\pi(q_1 - q_2)], \\
 E_{J_7}(\mathbf{q}) &= \frac{1}{2} J_7 [12 - 2\cos 2\pi(3q_1 + 4q_2) - 2\cos 2\pi(q_1 + 4q_2) - 2\cos 2\pi(4q_1 + 3q_2) \\
 &\quad - 2\cos 2\pi(q_1 - 3q_2) - 2\cos 2\pi(4q_1 + q_2) - 2\cos 2\pi(3q_1 - q_2)], \\
 E_{J_8}(\mathbf{q}) &= \frac{1}{2} J_8 [6 - 2\cos 8\pi q_1 - 2\cos 8\pi q_2 - 2\cos 8\pi(q_1 + q_2)].
 \end{aligned}$$

在不考虑 SOC 的时候, 磁性原子间的磁交换作用为 HBI, 其色散关系以 $E_N(\mathbf{q})$ 表示:

$$E_N(\mathbf{q}) = E_{J_1}(\mathbf{q}) + E_{J_2}(\mathbf{q}) + \cdots + E_{J_8}(\mathbf{q}), \quad (3)$$

其中 J_1 — J_8 为 HBI 参数并且包含 $S(0)^2$.

考虑 SOC 后, $S(0)$ 和 $S(\mathbf{R}_j)$ 之间会存在 Kitaev 作用, 其各近邻的线性项 (作用参数为 K , K 项来源于垂直于 Co-I-Co-I 平面的 Co 电子之间的相互作用) 和非线性项 (作用参数为 Γ , Γ 项来源于平面内的电子间的交叉相互作用) 分别如下:

$$\begin{aligned}
 E_{K_1}(\mathbf{q}) &= K_1 \left\{ \frac{1}{3} \left[2\cos^2 \left(\frac{7}{12}\pi \right) \cos(2\pi(q_1 + q_2)) + 2\cos^2 \left(\frac{1}{12}\pi \right) \cos(2\pi q_2) + 2\cos^2 \left(\frac{3}{4}\pi \right) \cos(2\pi q_1) \right] - 1 \right\}, \\
 E_{K_2}(\mathbf{q}) &= K_2 \left\{ \frac{1}{3} \left[2\cos^2 \left(\frac{7}{12}\pi \right) \cos(2\pi(q_1 - q_2)) + 2\cos^2 \left(\frac{1}{12}\pi \right) \cos(2\pi(2q_1 + q_2)) \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. + 2\cos^2 \left(\frac{3}{4}\pi \right) \cos(2\pi(q_1 + 2q_2)) \right] - 1 \right\}, \\
 E_{K_3}(\mathbf{q}) &= K_3 \left\{ \frac{1}{3} \left[2\cos^2 \left(\frac{7}{12}\pi \right) \cos(4\pi(q_1 + q_2)) + 2\cos^2 \left(\frac{1}{12}\pi \right) \cos(4\pi q_2) + 2\cos^2 \left(\frac{3}{4}\pi \right) \cos(4\pi q_1) \right] - 1 \right\}, \\
 E_{\Gamma_1}(\mathbf{q}) &= \Gamma_1 \left\{ \frac{1}{3} \left[4\cos \left(\frac{3}{4}\pi \right) \cos \left(\frac{\pi}{12} \right) \cos(2\pi(q_1 + q_2)) + 4\cos \left(\frac{7}{12}\pi \right) \cos \left(\frac{3}{4}\pi \right) \cos(2\pi q_2) \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. + 4\cos \left(\frac{\pi}{12} \right) \cos \left(\frac{7}{12}\pi \right) \cos(2\pi q_1) \right] + 1 \right\}, \\
 E_{\Gamma_2}(\mathbf{q}) &= \Gamma_2 \left\{ \frac{1}{3} \left[4\cos \left(\frac{3}{4}\pi \right) \cos \left(\frac{\pi}{12} \right) \cos(2\pi(q_1 - q_2)) + 4\cos \left(\frac{7}{12}\pi \right) \cos \left(\frac{3}{4}\pi \right) \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. \times \cos(2\pi(2q_1 + q_2)) + 4\cos \left(\frac{\pi}{12} \right) \cos \left(\frac{7}{12}\pi \right) \cos(2\pi(q_1 + 2q_2)) \right] + 1 \right\}, \\
 E_{\Gamma_3}(\mathbf{q}) &= \Gamma_3 \left\{ \frac{1}{3} \left[4\cos \left(\frac{3}{4}\pi \right) \cos \left(\frac{\pi}{12} \right) \cos(4\pi(q_1 + q_2)) + 4\cos \left(\frac{7}{12}\pi \right) \cos \left(\frac{3}{4}\pi \right) \cos(4\pi q_1) \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. + 4\cos \left(\frac{\pi}{12} \right) \cos \left(\frac{7}{12}\pi \right) \cos(4\pi q_1) \right] + 1 \right\}.
 \end{aligned}$$

各项的作用如图 3 所示, 各个参量都设置为 1, 各参量在色散曲线中的作用如下: 在图 3(a)—(c) 中, Γ 各项取 1 时, G 点的能量值最低, 正的 Γ 值会促进体系呈铁磁排布; 在图 3(d)—(f) 中, K 各项取 1 时, G 点的能量最高, 正值 K 的各项作用对反铁磁态有利.

总的 Kitaev 作用 $E_{\text{Kitaev}}(\mathbf{q})$ 为

$$E_{\text{Kitaev}}(\mathbf{q}) = E_{K_1}(\mathbf{q}) + E_{K_2}(\mathbf{q}) + E_{K_3}(\mathbf{q}) + E_{\Gamma_1}(\mathbf{q}) + E_{\Gamma_2}(\mathbf{q}) + E_{\Gamma_3}(\mathbf{q}). \quad (4)$$

SOC 引起的磁交换作用还应该包含短程的 HBI, 考虑到第 3 近邻, $E_{\text{Kitaev}}(\mathbf{q})$ 之和与 SOC 下的 HBI 共同形成 $E_S(\mathbf{q})$:

$$E_S(\mathbf{q}) = E_{\text{Kitaev}}(\mathbf{q}) + E_{J_1}(\mathbf{q}) + E_{J_2}(\mathbf{q}) + E_{J_3}(\mathbf{q}), \quad (5)$$

体系总体的能量波矢色散关系是考虑 SOC 的和不考虑 SOC 色散关系之和 $E_{N+S}(\mathbf{q})$:

$$E_{N+S}(\mathbf{q}) = E_N(\mathbf{q}) + E_S(\mathbf{q}). \quad (6)$$

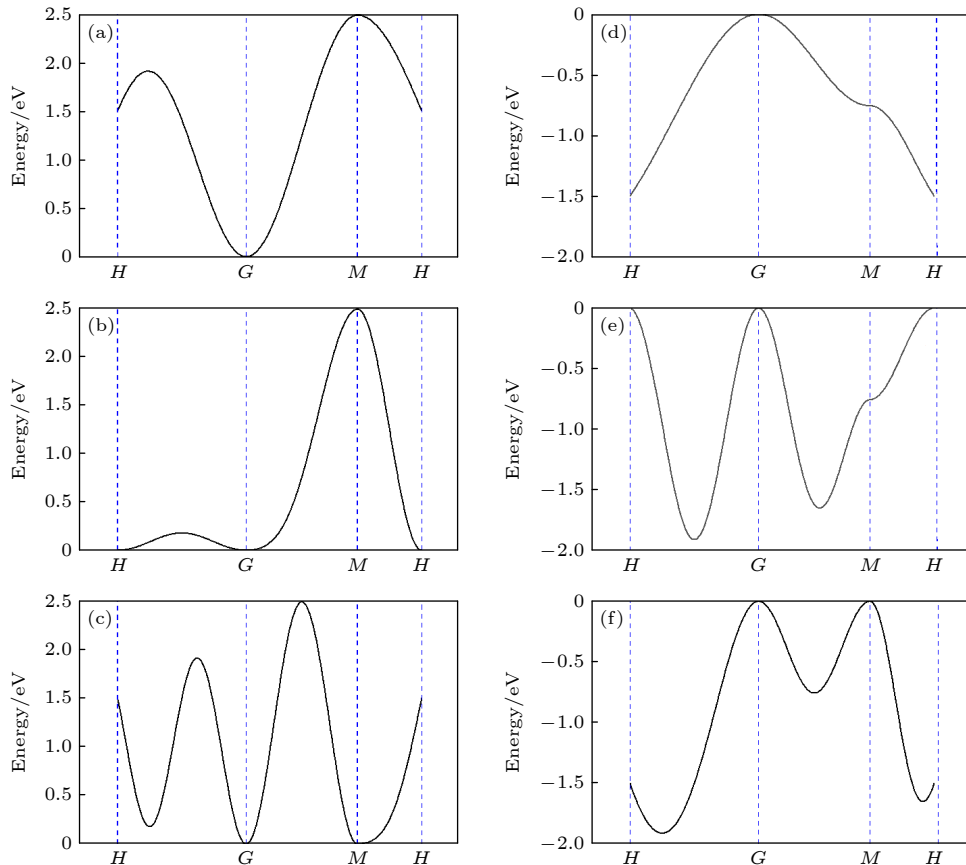


图 3 (a) 只考虑 $\Gamma_1 = 1$ 时, $E_{\Gamma_1}(\mathbf{q})$ 对应的色散关系图; (b), (c) 分别是只考虑 $\Gamma_2 = 1$ 和 $\Gamma_3 = 1$ 时对应的 $E_{\Gamma_2}(\mathbf{q})$, $E_{\Gamma_3}(\mathbf{q})$ 色散关系图; (d)—(f) 分别是 K_1, K_2, K_3 取 1 时对应的 $E_{K_1}(\mathbf{q})$, $E_{K_2}(\mathbf{q})$, $E_{K_3}(\mathbf{q})$ 色散关系图

Fig. 3. (a) Dispersion relation corresponding to $E_{\Gamma_1}(\mathbf{q})$ when only $\Gamma_1 = 1$ is considered; (b), (c) the corresponding $E_{\Gamma_2}(\mathbf{q})$, $E_{\Gamma_3}(\mathbf{q})$ dispersion relations when only $\Gamma_2 = 1$ and $\Gamma_3 = 1$ are considered, respectively; (d)—(f) plots of $E_{K_1}(\mathbf{q})$, $E_{K_2}(\mathbf{q})$, $E_{K_3}(\mathbf{q})$ dispersion relations corresponding to K_1, K_2 , and K_3 taken as 1, respectively.

如图 4(a) 中黑色方框点所示, 利用 VASP 计算了单层 $1T\text{-CoI}_2$ 考虑 SOC 的自旋螺旋的能量与波矢 \mathbf{q} 之间的色散关系 $E_{N+S}(\mathbf{q})$, 其中, G 点、 M 点和 H 点为图 1(a) 所示的第一布里渊区的高对称 k 点, 它们的坐标分别是 $(0, 0, 0)$, $(0.5, 0, 0)$, $(1/3, 1/3, 0)$. 根据 (2) 式, 给定了波矢 \mathbf{q} , 就能表达出不同位置的 \mathbf{R} 上的磁矩, G 点、 M 点、 H 点所对应的自旋螺旋结构分别如图 4(d)—(f) 所示. 自旋螺旋 \mathbf{q} 选取了第一布里渊区的边界 $KG\text{-}GM\text{-}MK$. 可以发现, 单层 $1T\text{-CoI}_2$ 的 $E_{N+S}(\mathbf{q})$ 在最低点 L 时对应的 $q_1 = 0.133$; $q_2 = 0.133$, 所以体系的基态是图 4(g) 所示的自旋螺旋态, 而不是图 4(f) 所示的线性反铁磁态^[1]. 如图 4(a) 中的红色圆圈离散点所示, 我们也计算了不考虑 SOC 的 $E_N(\mathbf{q})$. $E_N(\mathbf{q})$ 几乎在各个 \mathbf{q} 点都偏离了 $E_{N+S}(\mathbf{q})$, 也就是说 SOC 在单层 $1T\text{-CoI}_2$ 体系中起到了非常大的作用. 根据 (6) 式两者之差 $E_S(\mathbf{q})$ 也显示在图 4(a) 的蓝色散点中. $E_S(\mathbf{q})$ 都大于 0, 这表明 SOC 会导致磁

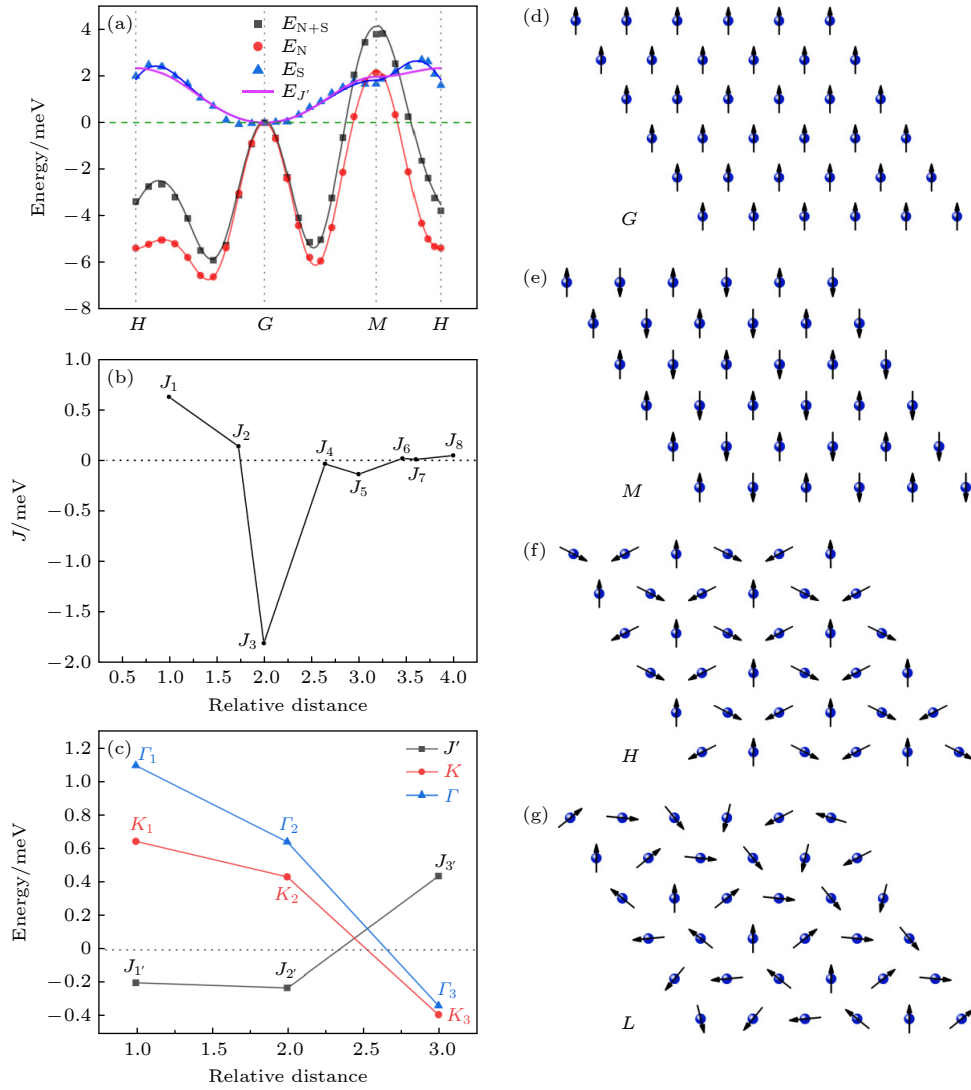


图 4 (a) 离散点分别代表的是计算的单层 $1T\text{-CoI}_2$ 体系的自旋螺旋能量与波矢 q 的色散关系 $E(q)$, 其中 N 表示不考虑 SOC, S 是只有 SOC; 黑色方框 E_{N+S} 与红色圆圈 E_N 是计算值, 蓝色三角 E_S 是两者之差. 黑色曲线、红色曲线和蓝色曲线是对应的拟合曲线; H, G, M 是图 1(a) 中第一布里渊区的特殊 k 点. (b) 单层 $1T\text{-CoI}_2$ 中海森伯相互作用第 1—第 8 近邻的 J 值变化趋势图. (c) SOC 作用下第 1 近邻-第 3 近邻 J, K, Γ 参数点的变化趋势图. (d)—(g) 表示第一布里渊区中 H, G, M 点和 $E(q)$ 中最低点 L 的磁矩分布图

Fig. 4. (a) Discrete points represent the calculated dispersion relation $E(q)$ between the spin spiral energy of the $1T\text{-CoI}_2$ system and the wave vector q . Among them, N means that SOC is not considered, and S means only SOC; the black box E_{N+S} and the red circle E_N are calculated values, and the blue triangle E_S is the difference between the two. The black, red and blue curves are the corresponding fitting ones; H, G, M are special k points in the first Brillouin zone in Fig. 1(a). (b) The J value of the first to eighth neighbors of the HBI in $1T\text{-CoI}_2$. (c) J, K, Γ parameter points from the first neighbor to the third neighbor with SOC. (d)–(g) Magnetic moment distribution diagrams of points H, G, M in the first Brillouin zone and the lowest point L in $E(q)$.

矩呈现铁磁排布, 但 $E_S(q)$ 在每个 q 的绝对值都远小于 $E_N(q)$, 最终 $E_{N+S}(q)$ 还是呈现螺旋反铁磁.

$E_S(q)$ 中是否像前文模型中分析的那样存在 Kitaev 作用, 需要通过计算值拟合各参量来确定. 首先, 只用 $E_{J_1}(q)$, $E_{J_2}(q)$ 和 $E_{J_3}(q)$ 来拟合计算 $E_S(q)$, 发现拟合的曲线与 $E_S(q)$ 不能符合, 如图 4(a) 中的紫色线所示. 其中 $J_1' = -0.53$ meV, $J_2' = -0.04$ meV, $J_3' = -0.01$ meV, J' 已经随着

距离收敛, 加上 J_1 的作用, J_2 与 J_3 本身的色散关系无法完全表达离散点的色散关系. 这表明, 各向同性的 HBI 已经不能用来表述 SOC 导致的磁矩间的相互作用, 必然有其他未知的磁性机制在起作用. 根据上文对 $1T$ 结构的分析, 这种作用可以认定为是 Kitaev 作用.

$E_N(q)$ 中可以完全用 HBI 的 (3) 式来拟合, 拟合出的 HBI 参数如图 4(b). 通过 J 值图的变化趋

势可以发现, 单层 $1T\text{-CoI}_2$ 的 $J_1=0.62$ meV, Co-Co 间为铁磁交换; 而第 3 近邻的 $J_3=-1.81$ meV, 为负值, 但绝对值最大, 之后呈现收敛趋势. 这是单层 $1T\text{-CoI}_2$ 整体呈现反铁磁的主要原因. $E_S(\mathbf{q})$ 中包含了由 SOC 引起的线性项和非线性项 Kitaev 作用. 加入 Kitaev 作用后, 图 4(a) 中根据 (5) 式拟合出的蓝色曲线与计算出的离散点 $E_S(\mathbf{q})$ 符合得非常好. 拟合出的 K, Γ 值显示在图 4(c) 中. 可以看出 $K_1=-0.64$ meV, $\Gamma_1=1.09$ meV, 都大于最大 $J_3=0.43$ meV, 说明 Kitaev 作用在 $E_S(\mathbf{q})$ 中占据主导地位. 也说明三角格子的 $1T$ 结构中同样含有 Kitaev 作用, 且这个作用具有普遍性^[23,24]. K, Γ 值随磁性原子间距离逐步减小.

4 结 论

利用广义布洛赫条件计算了单层 $1T\text{-CoI}_2$ 的自旋螺旋色散关系. 由于单层 $1T\text{-CoI}_2$ 的正八面体构型和重配位体在自旋螺旋耦合作用下会产生各向异性的键依赖作用, 选择海森伯-Kitaev 模型研究单层 $1T\text{-CoI}_2$ 的磁性相互作用. 通过拟合自旋螺旋色散关系 $E(\mathbf{q})$, 分别得到了 HBI 参数、Kitaev 参数和非对角作用参数. 单层 $1T\text{-CoI}_2$ 呈现出 \mathbf{q} 为 $(2/15, 2/15)$ 的自旋螺旋态, 主要贡献是 J_3 . 而在 SOC 作用下, 证明了体系中存在各向异性的 Kitaev 作用, 并且 Γ_1 值为 1.09 meV. 我们推测 Kitaev 作用在 $1T$ 结构三角格子中具有普遍性. 基于广义布洛赫条件计算单层 $1T\text{-CoI}_2$ 的磁性基态并且结合自旋螺旋方法分析磁作用, 为分析二维磁性材料的微观机制奠定了理论基础. 计算结果不仅扩大了 Kitaev 材料的范围还为探索其他二维磁性材料的 Kitaev 作用提供了方向.

参考文献

[1] Jin C H, Lin F, Suenaga K, Iijima S 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 195505
 [2] Liu H, Neal A T, Zhu Z, Luo Z, Xu X, Tománek D, Ye P D 2014 *ACS Nano* **8** 4033
 [3] Min Y, Moon G D, Kim B S, Lim B, Kim J S, Kang C Y, Jeong U 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 2872
 [4] Kim D, Sun D, Lu W, Cheng Z, Zhu Y, Le D, Rahman T S, Bartels L 2011 *Langmuir* **27** 11650
 [5] Jiang X H, Qin S C, Xing Z Y, Zou X Y, Deng Y F, Wang W, Wang L 2021 *Acta. Phys. Sin.* **70** 127801 (in Chinese) [蒋小红, 秦泗晨, 幸子越, 邹星宇, 邓一帆, 王伟, 王琳 2021 物理学报 **70** 127801]

[6] Dai C Y, He P, Luo L X, Zhan P X, Guan B, Deng J 2023 *Sci. China Mater.* **66** 859
 [7] Liu N S, Wang C, Ji W 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 127504 (in Chinese) [刘南舒, 王聪, 季威 2022 物理学报 **71** 127504]
 [8] Wu Y F, Zhu M Y, Zhao R J, Liu X J, Zhao Y C, Wei H X, Zhang J Y, Zheng X Q, Shen J X, Huang H, Wang S G 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 048502 (in Chinese) [吴燕飞, 朱梦媛, 赵瑞杰, 刘心洁, 赵云驰, 魏洪祥, 张静妍, 郑新奇, 申见昕, 黄河, 王守国 2022 物理学报 **71** 048502]
 [9] Magda G Z, Jin X, Hagymási I, Vancsó P, Osváth Z, Nemes-Incze P, Hwang C, Biró L P, Tapasztó L 2014 *Nature* **514** 608
 [10] Amoroso D, Barone P, Picozzi S 2020 *Nat. Commun.* **11** 5784
 [11] Zhang W B, Qu Q, Zhu P, Lam C H 2015 *J. Mater. Chem. C* **3** 12457
 [12] Han H, Zheng H, Wang Q, Yan, Y 2020 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22** 26917
 [13] Cui Q R, Zhu Y M, Ga Y L, Liang J H, Li P, Yu D X, Cui P, Yang H X 2022 *Nano Lett.* **22** 2334
 [14] Li S, Wang S S, Tai B, Wu W, Xiang B, Sheng X L, Yang S A 2021 *Phys. Rev. B* **103** 045114
 [15] Fuh H R, Yan B, Wu S C, Felser C, Chang C R 2016 *New J. Phys.* **18** 113038
 [16] Alsubaie M, Tang C, Wijethunge D, Qi D, Du A 2022 *ACS Appl. Electron. Ma.* **4** 3240
 [17] Kitaev A 2006 *Ann. Phys.* **321** 2
 [18] Jackeli G, Khaliullin G 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 017205
 [19] Ran K J, Wang J H, Wang W, Dong Z Y, Ren X, Bao S, Li S C, Ma Z, Gan Y, Zhang Y T, Park J Y, Deng G H, Danilkin S, Yu S L, Li J X, Wen J S 2017 *Phys. Rev. Lett.* **118** 107203
 [20] Sears J A, Chern L E, Kim S, Bereciartua P J, Francoual S, Kim Y B, Kim Y J 2020 *Nat. Phys.* **16** 837
 [21] Kim C, Jeong J, Lin G, Park P, Masuda T, Asai S, Itoh S, Kim H, Zhou H, Ma J 2021 *J. Phys. Condens. Mat.* **34** 045802
 [22] Songvilay M, Robert J, Petit S, Rodriguez-Rivera, J A, Ratchiff W D, Damay F, Balédent V, Jiménez-Ruiz M, Lejay P, Pachoud E, Hadj-Azzem A, Simonet V, Stock C 2020 *Phys. Rev. B.* **102** 224429
 [23] Xu C S, Feng J S, Xiang H J, Laurent B 2018 *npj Comput. Mater.* **4** 57
 [24] Xu C S, Feng J S, Kawamura M, Yamaji Y, Nahas Y, Prokhorenko S, Qi Y, Xiang H J, Bellaiche L 2020 *Phys. Rev. Lett.* **124** 087205
 [25] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
 [26] Kress G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
 [27] Jiang Y, Huang C, Zhu Y, Pan Y F, Fan J Y, Ma L C 2022 *Sci. China* **52** 226811
 [28] Li X Y, Huang C, Zhu Y, Li J B, Fan J Y, Pan Y F, Shi D N, Ma L C 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 137101 (in Chinese) [李小红, 黄灿, 朱岩, 李晋斌, 樊济宇, 潘燕飞, 施大宁, 马春兰 2018 物理学报 **67** 137101]
 [29] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
 [30] Botana A S, Norman M R 2019 *Phys. Rev. Mater.* **3** 044001
 [31] Anisimov V I, Zaanen J, Andersen O K 1991 *Phys. Rev. B* **44** 943
 [32] Dudarev S L, Botton G A, Savrasov S Y, Humphreys C J, Sutton A P 1998 *Phys. Rev. B* **57** 1505
 [33] Melchakova I, Kovaleva E A, Mikhaleva N S, Tomilin F N, Ovchinnikov S G, Kuzubov A A, Avramov P 2020 *Int. J. Quantum Chem.* **120** 26092
 [34] Yang H X, Boule O, Cros V, Fert A, Chshiev M 2018 *Sci.*

- Rep.* **8** 12356
- [35] Zhu Y, Ma C L, Shi D N, Zhang K C 2014 *Phys. Lett. A* **378** 2234
- [36] Yang H X, Thiaville A, Rohart S, Fert A, Chshiev M 2015 *Phys. Rev. Lett.* **115** 267210
- [37] Pan Y F, Zhu Y, Shi D N, Wei X Y, Ma C L, Zhang K C 2015 *J. Alloy. Compd.* **644** 341
- [38] Kulish V V, Huang W 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 8734
- [39] Kim H S, Catuneanu A, Kee H Y 2015 *Phys. Rev. B* **91** 241110

First-principles study of role of Kitaev interaction in monolayer 1T-CoI₂

Zhu Kai¹⁾²⁾ Huang Can¹⁾²⁾ Cao Bang-Jie¹⁾²⁾ Pan Yan-Fei¹⁾²⁾
 Fan Ji-Yu¹⁾²⁾ Ma Chun-Lan^{3)†} Zhu Yan^{1)2)‡}

1) (*College of Physics, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210006, China*)

2) (*Key Laboratory of Aerospace Information Materials and Physics, Ministry of Industry and Information Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210006, China*)

3) (*Jiangsu Key Laboratory of Micro and Nano Heat Fluid Flow Technology and Energy Application, School of Physical Science and Technology, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China*)

(Received 31 May 2023; revised manuscript received 8 August 2023)

Abstract

Kitaev interactions, which are bond-related anisotropic interactions induced by spin-orbit coupling (SOC), may produce quantum spin liquid states in two-dimensional (2D) magnetic hexagonal lattices such as RuCl₃. Generally, the strong SOC in these materials come from heavy metal elements such as Ru in RuCl₃. In recent years, some related studies have shown the presence of Kitaev effects in some 2D monolayers of ortho-octahedral structures containing heavy ligand elements, such as CrGeTe₃ and CrSiTe₃. However, there are relatively few reports on the Kitaev interactions in 2D monolayer 1T structures. In this paper, we calculate and analyse the atomic and electronic structures of 1T-CoI₂ and the Kitaev interactions contained therein by the first-principles calculation program VASP. The structure of 1T-CoI₂ is a triangular lattice with an emphasis on the coordinating element I. The energy dispersion relation $E_S(\mathbf{q}) = E_{N+S}(\mathbf{q}) - E_N(\mathbf{q})$ for the contained Kitaev action is isolated by calculating the energy dispersion relation $E_N(\mathbf{q})$ for the spin-spiral of monolayer CoI₂ without SOC and the energy dispersion relation $E_{N+S}(\mathbf{q})$ considering SOC by using the generalized Bloch condition combined with the spin-spiral method. The parameters of the Heisenberg exchange interaction induced by the SOC are obtained by fitting the dispersion law of the $E_S(\mathbf{q})$ to the Kitaev exchange interaction with the parameters of the Kitaev exchange interaction. The fitted curves obtained with the fitted parameters are in good agreement with the calculated values, indicating the accuracy of our calculations. Calculated fits show that the monolayer CoI₂ is dominated by Heisenberg action, with the third nearest neighbour having the largest absolute value of J at -1.81 meV. In addition to this, there are strong Kitaev interactions in the monolayer CoI₂, where F_1 reaches 1.09 meV. We predict that the Kitaev interactions are universally applicable to transition metal triangular lattices with 1T structure. It is shown that the CoI₂ can be used as an alternative material for Kitaev and lays a theoretical foundation for exploring Kitaev interactions in other 2D magnetic materials.

Keywords: monolayer 1T-CoI₂, first principle, two-dimensional magnetic materials, Kitaev interaction

PACS: 71.15.Nc, 73.20.At, 73.61.Ey

DOI: 10.7498/aps.72.20230909

† Corresponding author. E-mail: wxmcl@usts.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: yzhu@nuaa.edu.cn

单层1T-CoI₂中Kitaev作用的第一性原理研究

朱凯 黄灿 曹邦杰 潘燕飞 樊济宇 马春兰 朱岩

First-principles study of role of Kitaev interaction in monolayer 1T-CoI₂

Zhu Kai Huang Can Cao Bang-Jie Pan Yan-Fei Fan Ji-Yu Ma Chun-Lan Zhu Yan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 247101 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20230909

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230909>

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

基于第一性原理的二维材料黑磷砷气体传感器的机理研究

First-principle study on gas sensor mechanism of black-AsP monolayer

物理学报. 2021, 70(15): 157101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201952>

应变诱导单层NbSi₂N₄材料磁转变的第一性原理研究

First principles study of magnetic transition of strain induced monolayer NbSi₂N₄

物理学报. 2022, 71(20): 206303 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220939>

Sb,S共掺杂SnO₂电子结构的第一性原理分析

First principle study of electronic structure of Sb, S Co-doped SnO₂

物理学报. 2018, 67(21): 213102 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181228>

单层缺陷碲烯电子结构与光学性质的第一性原理研究

First-principles study of electronic structure and optical properties of monolayer defective tellurene

物理学报. 2021, 70(16): 166301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210271>

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Nb₂SiTe₄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 Nb₂SiTe₄-based materials

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