

CrO₂ 单层: 一种兼具高居里温度和半金属特性的二维铁磁体*

刘冰心 李宗良†

(山东师范大学物理与电子科学学院, 济南 250358)

(2024 年 2 月 4 日收到; 2024 年 3 月 7 日收到修改稿)

半金属铁磁体在费米能级附近具有特殊的能带结构, 电子极化率可高达 100%, 在自旋电子学领域备受关注. 但是大部分铁磁半金属材料的居里温度远低于室温, 这大大限制了二维铁磁半金属材料的实际应用. 因此寻找具有高居里温度的半金属铁磁体是一项具有挑战性的工作. 本文基于密度泛函理论框架下的第一性原理方法, 研究了过渡金属氧化物 CrO₂ 单层的晶体结构、电子特性、基态磁性和铁磁相变. 形成能计算、声子谱计算和分子动力学模拟表明 CrO₂ 具有动力学稳定性和热稳定性, 弹性常数计算表明 CrO₂ 具有力学稳定性. 基于 GGA + *U* 和 SCAN 方法的自旋极化计算表明 CrO₂ 单层的磁基态是铁磁态. 采用 GGA + *U* 方法计算了 CrO₂ 的电子态密度和能带结构, CrO₂ 被确认作为一种宽带隙的二维铁磁半金属. 运用蒙特卡罗模拟方法求解 Heisenberg 模型, 得到 CrO₂ 单层是一种居里温度超过 400 K 的二维本征半金属铁磁体. CrO₂ 单层的高居里温度在二维铁磁材料中并不多见, 在半金属材料中更为稀少, 这将使它成为制备自旋电子器件和研究自旋量子效应的理想材料.

关键词: 过渡金属氧化物, 二维铁磁半金属, 居里温度, 第一性原理

PACS: 61.46.-w, 75.70.Ak, 71.15.Mb, 77.80.B-

DOI: 10.7498/aps.73.20240246

1 引言

自 2004 年人们发现石墨烯^[1]以来, 探索新型二维材料一直是物理和材料领域的前沿课题. 与三维材料相比, 二维材料表面原子几乎完全裸露, 原子利用率高且易于调控, 因此备受学术界和产业界的关注^[2]. 然而很长一段时间内, 二维材料大家族都缺少具有本征长程磁序的成员. 2017 年, Zhang 等^[3]和 Huang 等^[4]分别借助磁光克尔测试技术, 观察到了在低于 60 K 温度下少层 Cr₂Ge₂Te₆^[3]和 45 K 温度下单层 CrI₃^[4]中的本征铁磁性, 第一次从实验上证实了二维材料中本征铁磁性的存在, 这掀起了二维磁性材料的研究热潮^[5-9]. 理论

上预测了大量二维磁性材料, 如 MnSn, CrN₄C₂, Mn₂N₆C₆, CoN₄C₂ 等^[10-14]. 最近, 在实验上二维氮化碳薄片实现了高于室温的铁磁性^[15,16], 在实验和理论上实现了二维 MnB 纳米片高达 585.9 K, 显著高于室温的铁磁性^[17]. 在 Fe₃GeTe₂ 中用 Ga 原子替换 Ge 原子, 加强了 Fe 原子之间的交换相互作用, 提高了 Fe₃GaTe₂ 的居里温度^[18]. 虽然在实验和理论上已经获得了一些高居里温度的二维铁磁材料, 但是大部分材料的居里温度仍然比较低, 难以在室温下应用于生产, 因此室温二维铁磁材料的设计和制备一直是当前材料领域的一个重要的研究课题^[19,20].

通常情况下, 二维磁性材料的磁矩主要来源于过渡金属元素被部分占据的 d 轨道, 同时大部分铬

* 国家自然科学基金 (批准号: 11974217) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: lizongliang@sdmu.edu.cn

化物都是磁性化合物, 因此本文选择 Cr 这种典型的过渡金属元素来进行研究. 此外, 还发现由二维原子层组成的方形网格氧化物, 如排列成正方晶格的铜氧化物, 在高温超导领域具有许多令人新奇的性质^[21]. 最近讨论的氧化镍^[22,23]也是由 Ni 原子组成的方形网格氧化物, 且相比于其他过渡金属化合物, 二维过渡金属氧化物相对容易制造, 在大规模生产和应用方面更具前景^[24-27]. 因此, 将 Cr 原子和 O 原子交替排列, 且给予过渡金属原子和氧原子微小的高度差形成褶皱, 增强结构的稳定性, 从而设计了二维方形网格氧化物 CrO₂.

计算结果表明, CrO₂ 是具有宽带隙, 高居里温度的铁磁半金属. 铁磁半金属的电子极化率高达 100%, 其电子在一个自旋方向上呈现金属性, 在费米能级处有电子态的存在; 另一个自旋方向上却呈现半导体性, 在费米能级处存在禁带^[28]. 铁磁半金属这种独特的物理性质使其在自旋电子学领域备受关注^[29], 因此寻找具有高居里温度的铁磁半金属也成为了研究的热点. 到目前为止, 只有三维半金属材料体系被很好地建立起来, 其中包括过渡金属氧化物^[30-32]、过渡金属磷族和硫族化物^[33,34]、双钙钛矿^[35]和 Heusler 合金^[36-38]. 而在已经制备的二维材料中, 很少表现出本征半金属性和高居里温度, 因此本文着重对二维 CrO₂ 单层的这两种性质进行了系统研究.

本文基于密度泛函理论框架下的第一性原理方法, 研究了 CrO₂ 的动力学稳定性、热稳定性和力学稳定性, 在能量角度分析 CrO₂ 合成的可能性. 运用 GGA+*U* 方法考虑电子关联修正, 计算 CrO₂ 的电子态密度和能带结构, 分析 CrO₂ 的半金属性和大局域磁矩的来源. 自旋极化计算表明 CrO₂ 是一种二维铁磁半金属. 运用蒙特卡罗模拟求解 Heisenberg 模型, 确定了 CrO₂ 的居里温度高达 461 K, 表明 CrO₂ 具有高温铁磁性. 这些发现为预测新的具有高居里温度的二维本征半金属铁磁材料提供了新的思路.

2 计算方法

本文的计算在 VASP 软件包 (Vienna *ab-initio* simulation package) 中进行^[39,40], 采用了投影缀加平面波方法^[41] 赝势来描述离子实和电子的相互作用, 交换关联泛函采用广义梯度近似 (generalized

gradient approximation, GGA) 下的 PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) 泛函^[42]. 采用强约束和适当规范 (nonempirical strongly constrained and appropriately normed, SCAN) 的半局域密度泛函和 GGA+*U* 方法考虑电子关联修正^[43,44]. 结构优化和电子自洽的平面波基组展开的截断能设置为 600 eV, 结构优化的总能量和力的收敛阈值分别为 10⁻⁵ eV 和 0.01 eV/Å. 在 *z* 方向上取 16 Å 的真空层模拟 CrO₂ 单层结构, 采用 32×32×1 的 *k* 点网格进行布里渊区积分. 使用 PHONOPY 程序中的超晶胞方法进行声子谱计算, 结合 VASP 运用密度泛函微扰理论 (density functional perturbation theory, DFPT) 计算了超晶胞的实空间力常数^[45]. 在从头算分子动力学模拟 (*ab-initio* molecular dynamics, AIMD) 中, 使用了 5×5×1 的超晶胞来检验结构的热稳定性, 采用保持粒子数-体积-温度不变的正则系综 (NVT), 温度保持在 1000 K, 持续 5 ps, 时间步长为 1 fs^[46]. 通过蒙特卡罗方法求解 Heisenberg 模型来评估 CrO₂ 的相变温度, 在蒙特卡罗模拟中使用了 100×100×1 的格子.

3 结果与讨论

3.1 原子结构

CrO₂ 的原子结构如图 1(a)–(c) 所示, 黑色虚线框表示原胞. CrO₂ 的原胞由一个 Cr 原子和两个 O 原子组成, 所有的 Cr 原子在同一平面上, Cr 原子和 O 原子以 0.89 Å (1 Å = 10⁻¹⁰ m) 的高度差形成褶皱结构. Cr 原子和 O 原子分别用深蓝色球和红色球表示. 每个 Cr 原子与 4 个 O 原子之间通过 Cr—O 键相互连接, 所有的 Cr 原子形成平面方形网格. CrO₂ 的对称性属于 *P*-4*m*2 空间群 (编号为 115), 隶属于 *D*_{2d} 点群, 晶格参数为 *a* = *b* = 3.08 Å, Cr—O 键的长度为 1.78 Å.

3.2 结构稳定性

3.2.1 声子谱和分子动力学模拟

下面进行声子谱、分子动力学模拟、弹性常数和形成能的计算, 研究 CrO₂ 的结构稳定性. 图 1(d) 是 CrO₂ 的声子谱, 倒空间中的高对称点是 Γ (0, 0, 0), *X* (0.5, 0, 0), *M* (0.5, 0.5, 0), Γ (0, 0, 0). 声子谱中没有虚频, 表明 CrO₂ 单层结构具有动力学

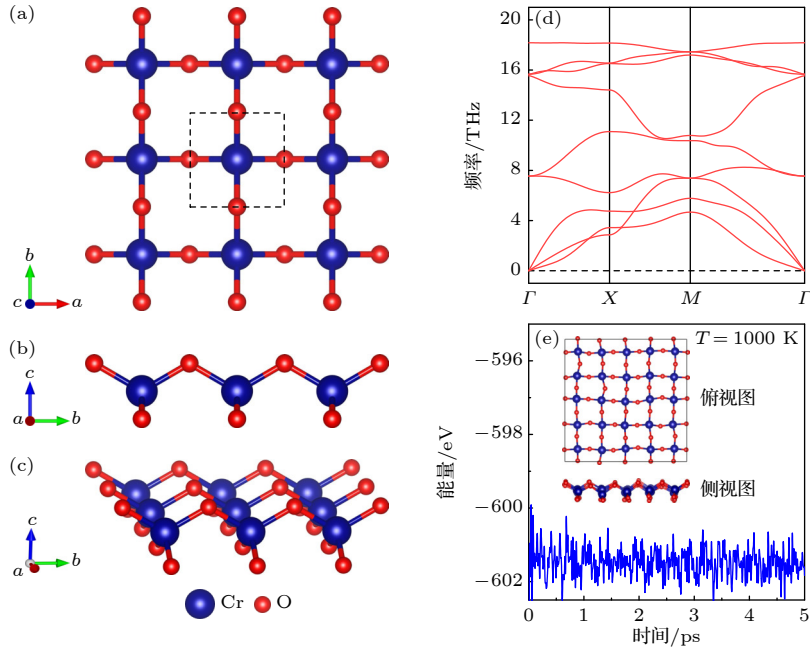


图 1 CrO_2 单层的原子结构图 (a) 俯视图; (b) 侧视图; (c) 立体图, 黑色虚线框表示原胞; (d) CrO_2 单层的声子谱; (e) CrO_2 单层在 1000 K 下总势能随时间的演化曲线, 时间范围为 5 ps, 插图为经过 5 ps 分子动力学模拟后 CrO_2 最终构型的俯视图和侧视图

Fig. 1. Atomic structure of CrO_2 monolayer: (a) Top view; (b) side view; (c) oblique view, the unit cell is marked by the black dashed line square; (d) phonon spectra of CrO_2 monolayer; (e) total energy evolution with time at 1000 K. The illustration shows a top and side view of the final configuration of CrO_2 after 5 ps molecular dynamics simulation.

稳定性. 图 1(e) 为在 1000 K 温度下模拟 5 ps 后 CrO_2 能量随时间的演化曲线. 研究发现 CrO_2 的总势能在一定值附近波动, 但是没有出现明显的能量下降, 且最终结构能够保持原始骨架, 没有键的断裂, 表明 CrO_2 具有热稳定性.

3.2.2 弹性常数和凸包图

为了进一步研究 CrO_2 的力学稳定性, 通过计算弹性常数得到了 $C_{11} = C_{22} = 79.55 \text{ N/m}$, $C_{12} = C_{21} = 10.77 \text{ N/m}$ 和 $C_{66} = 9.62 \text{ N/m}$. 这些弹性常数满足两个不等式 $C_{11}C_{22} - C_{12}C_{21} > 0$ 和 $C_{66} > 0$, 即满足力学稳定性 Born 判据 [47]. 这表明 CrO_2 具有良好的力学稳定性.

此外, 还计算了 CrO_2 的形成能. 形成能根据公式 $E_{\text{form}} = (E_{\text{tot}} - E_{\text{metal}} - E_{\text{O}_2})/N$ 计算, 其中 E_{tot} , E_{metal} 和 E_{O_2} 分别为总能量、单位原子的体相金属的能量和 O_2 的能量, N 是原胞内的原子数目. CrO_2 的形成能为 -2.82 eV/atom , 形成能为负值表明合成该化合物时能量降低, 在能量上是有利于稳定的. 图 2(a) 绘制了 Cr-O 系统的凸包图, 其中金属 Cr [48], CrO [49], Cr_2O_3 [50], CrO_2 [51] 和 O_2 [52] 组成凸包. CrO_2 单层的相对能量仅为 0.18 eV , 表明在实验上制备 CrO_2 结构是非常可行的.

3.3 GGA+ U 方法中的 U 值

在 3d 过渡金属化合物中, 由于复杂的 d 电子相互作用, 电子与电子的相关性很难描述. 为了提高 CrO_2 电子结构模拟的准确性, 在计算中通过 GGA+ U 方法来考虑电子相关性校正. 相比于纯 PBE 泛函方法, GGA+ U 方法能更精确地描述过渡金属化合物的电子关联性, 其中引入 Hubbard U 参数来解释在位库仑相互作用的相关性. GGA+ U 方法的优点是 Hubbard U 具有明确的物理意义, 而难点在于 Hubbard U 值难以确定, 因为对于不同的化合物 Hubbard U 值是不相同的. Cococcioni 和 de Gironcoli [53] 开发了一种估计 U 参数的自洽方法, 该方法包含在 Vaspwiki 网站的示例中. 通过这种方法, 得到了 CrO_2 单层的 Hubbard U 值为 5.35 eV . 如图 2(b) 所示, 红线和蓝线分别为自洽和非自洽计算下 d 轨道电子数对微小的 Hubbard U 值的线性响应, 斜率分别为 χ 和 χ_0 , 代入下式中可求得 Hubbard U 值,

$$U = \chi^{-1} - \chi_0^{-1} \approx \left(\frac{\partial N_{\text{d}}^{\text{SCF}}}{\partial V_{\text{d}}} \right)^{-1} - \left(\frac{\partial N_{\text{d}}^{\text{NSCF}}}{\partial V_{\text{d}}} \right)^{-1} \\ = \frac{1}{0.15333} - \frac{1}{0.85367} = 5.35 \text{ eV}.$$

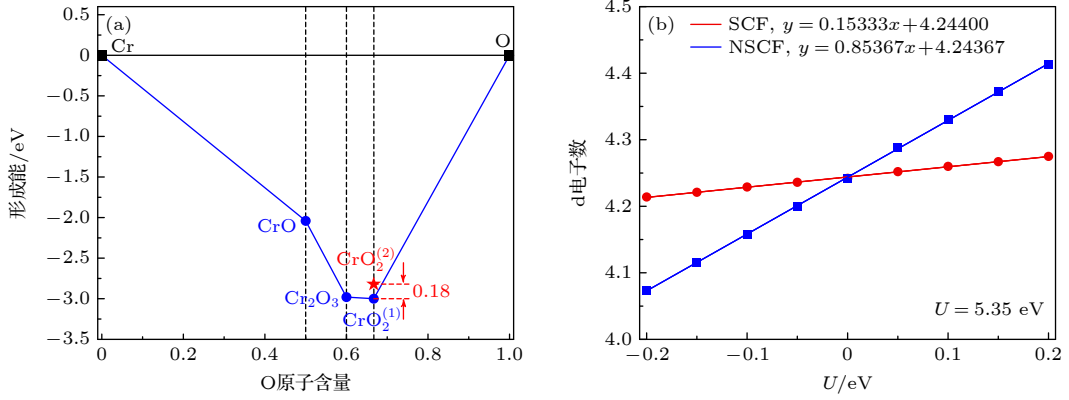


图 2 (a) Cr-O 系统的凸包图, 五角星表示本工作中的 CrO_2 单层结构; (b) Cr 原子的 d 轨道电子数对 Hubbard U 的响应关系, 红线和蓝线表示自洽计算和非自洽计算的结果

Fig. 2. (a) Convex hull of formation energy of the Cr-O systems, the star is the CrO_2 monolayer in this work; (b) the response of d electron number to the small U perturbation, red and blue symbols correspond to the results from the self-consistent and non-self-consistent calculations.

3.4 电子结构

以 CrO_2 的原胞为基础计算了电子态密度. CrO_2 在 Cr 原子和 O 原子上的投影态密度如图 3 所示. 从晶体结构看, Cr 原子处于 O 的四面体的中心. 按照四面体晶场下 d 轨道的劈裂, 5 个 d 轨道分为两组, d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} 轨道属于 T_{2g} 轨道, $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} 轨道属于 E_g 轨道. 在图 3(b) 中 d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} 三个轨道的态密度分布在相同的能量区域, 且 d_{xz} , d_{yz} 完全简并. 由于 Cr—O 四面体是沿着 z 轴方向稍微压缩的四面体, 导致 d_{xy} 与 d_{xz} , d_{yz} 轨道不完全简并. 同样由于四面体畸变, 图 3(c) 中的 d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道也不完全简并. E_g 轨道相对于 T_{2g} 轨道有更低的能量, 反映在图 3(c) 中曲线起点比图 3(b) 中的稍微更靠左一些.

图 3(a), (b) 显示 O- p_x , p_y 轨道和 Cr- d_{xz} , d_{yz} 轨道的态密度有着相同的形状和分布区间, 存在着强的轨道杂化, 对 Cr—O 键起主要贡献, 这与 Cr 和 O 原子的相对位置是吻合的. 此外, 我们还通过 Bader 电荷法 [54] 定量计算了 Cr 原子和 O 原子之间的电荷转移, 每个 Cr 原子有 1.93 个电荷转移到周围的 4 个 O 原子, 每个 O 原子从周围的两个 Cr 原子上得到 0.93 个电荷. 投影态密度和 Bader 电荷相结合, 表明 Cr 原子和 O 原子之间形成了很强的键. 此外, 自旋极化计算表明 Cr 原子具有 $2.4\mu_B$ 的磁矩. 图 3(c) 为 Cr 原子 $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{z^2} 轨道的分轨道态密度, 相比于其他轨道, $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{z^2} 轨道具有更强的自旋极化, 对 Cr 原子的磁矩做出主要贡献.

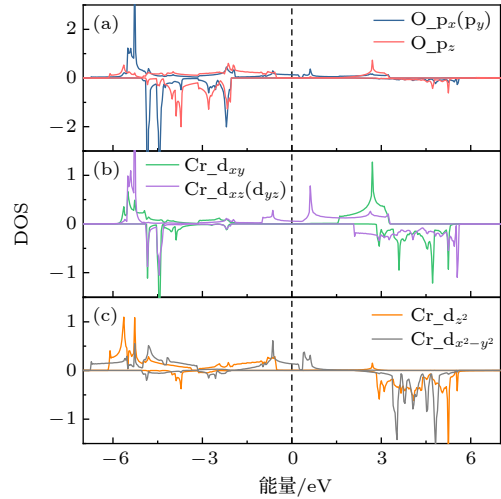


图 3 CrO_2 投影到 Cr 原子 3d 轨道和 O 原子 2p 轨道上的分轨道态密度, 费米能级用垂直虚线表示, 费米能级设置为 0 eV

Fig. 3. Projected density of states on the Cr 3d and O 2p suborbitals, the Fermi energy represented by vertical dashed lines, the Fermi energy is set to zero.

如图 3 所示, 自旋向上的态密度部分, Cr 原子的 d_{xz} , d_{yz} , d_{xy} 分轨道和 O 原子的 p_x , p_y 分轨道在费米能级处存在电子态占据; 自旋向下的态密度部分, -2.04 — 2.10 eV 内均不存在电子态. 因此, CrO_2 单层整体表现出半金属性. 该材料作为导线时, 只允许自旋向上的电子通过而禁止自旋向下的电子通过, 是一种宽带隙的半金属材料 [28].

图 4(a) 显示了 GGA+ U 方法计算出的 CrO_2 的能带结构, 同时由于 SCAN 方法在模拟 3d 过渡金属化合物的电子结构时表现出优异的性能 [43], 因此也采用 SCAN 方法进行了计算, SCAN 方法

计算出的 CrO_2 的能带结构如图 4(b) 所示. 倒空间中 k 路径上高对称点的坐标分别为 Γ (0, 0, 0), X (0.5, 0, 0), M (0.5, 0.5, 0) 和 Γ (0, 0, 0). 图 4 中自旋向上和自旋向下的能带存在明显的自旋劈裂, 其中自旋向上的能带越过费米能级, 呈现出金属性, 而自旋向下的能带其导带底和价带顶之间形成带隙, 费米能级处于带隙内, 呈现出半导体或绝缘体的性质^[55]. GGA+ U 计算表明 CrO_2 的半金属带隙高达 4.14 eV, 将有效防止热扰动引起的自旋翻转.

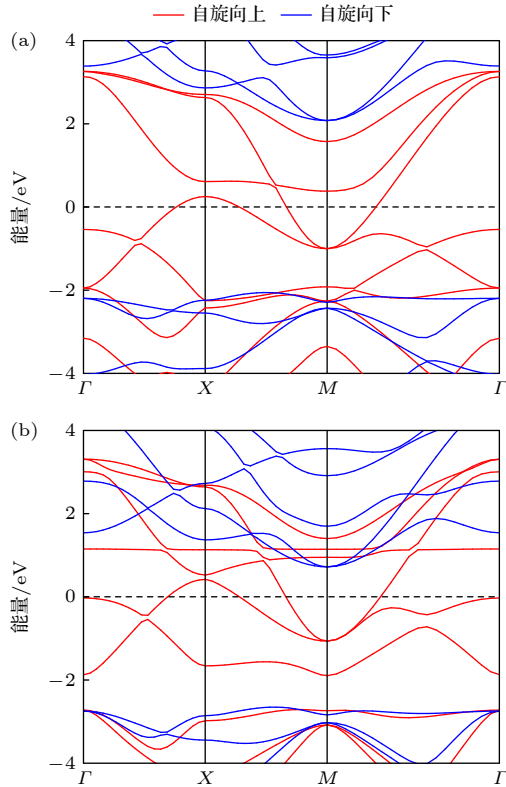


图 4 不同方法计算 CrO_2 的能带结构, 费米能级设置为 0 eV (a) GGA + U ; (b) SCAN

Fig. 4. Band structure of CrO_2 monolayer by different calculations, and Fermi energy is zero: (a) GGA + U ; (b) SCAN.

3.5 铁磁基态

为了确定 CrO_2 的磁基态, 对 3 种磁序的能量进行计算, 包括铁磁序 (FM)、反铁磁序 I (AFM-I)

和反铁磁序 II (AFM-II). 原子结构和 3 种磁序图如图 5 所示, J_1 和 J_2 是最近邻和次近邻交换耦合系数, 为了清晰起见, 原子结构用黑色虚线框表示, 红色和蓝色箭头表示两种相反的磁矩指向. 使用 GGA+ U 方法计算 CrO_2 不同磁序的能量, 同时采用 SCAN 方法来进行验证. 为了比较, 将 FM 能量设置为零, 相对于 FM 能量的 AFM-I 和 AFM-II 的能量在表 1 列出. 结果表明, CrO_2 是二维铁磁材料, 且单个 Cr 原子具有超过 $2\mu_B$ 的磁矩.

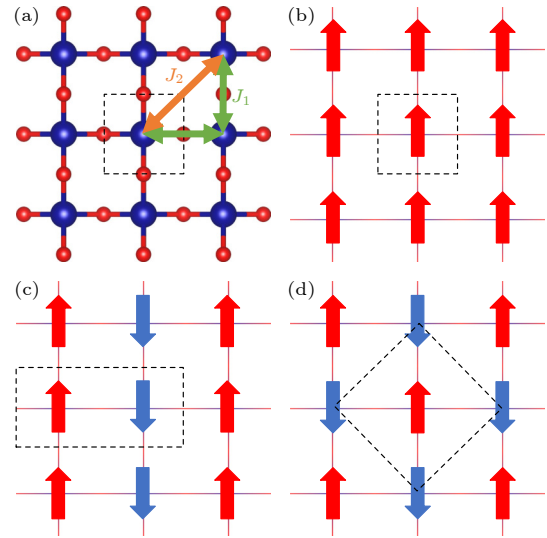


图 5 (a) CrO_2 单层结构的俯视图, J_1 和 J_2 分别表示最近邻和次近邻 Cr 原子间的交换耦合系数; (b) FM 序; (c) AFM-I 序; (d) AFM-II 序, 不同磁序下的原胞用黑色虚线框表示, 红色箭头和蓝色箭头表示相反的磁矩指向

Fig. 5. (a) Nearest and next-nearest neighbor exchange couplings, J_1 and J_2 , represented by the double arrows; (b) ferromagnetic order; (c) antiferromagnetic order I (AFM-I); (d) antiferromagnetic order II (AFM-II), the magnetic unit cells are marked with the dashed line, red and blue arrows indicate the opposite directions of Cr magnetic moments.

在 CrO_2 中, 相邻 Cr 原子间的铁磁作用机制, 符合超交换作用的物理图像. 与 $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$ 的反铁磁耦合的解释类似, 在 $\text{Cr}-\text{O}-\text{Cr}$ 链中, 取一个四电子体系, 左侧 Cr 上 d 电子, O 上两个 p 电子 A 和 B, 右侧 Cr 上 d 电子. p 电子 A 可以跃

表 1 CrO_2 在 FM, AFM-I 和 AFM-II 磁序的能量, 单个 Cr 原子的局域磁矩, 交换耦合系数 J_1 和 J_2 , 单离子磁各向异性 A 和居里温度 T_C . FM 能量设置为零

Table 1. Energies in the FM, AFM-I, and AFM-II orders, the nearest and next-nearest neighbor exchange couplings J_1 and J_2 , the anisotropic energy, the Curie temperature. The FM energy is set to zero.

Method	E_{FM}/meV	$E_{\text{AFM-I}}/\text{meV}$	$E_{\text{AFM-II}}/\text{meV}$	Moment/ μ_B	$J_1/(\text{meV}\cdot\text{S}^{-2})$	$J_2/(\text{meV}\cdot\text{S}^{-2})$	$A/(\text{meV}\cdot\text{S}^{-2})$	T_C/K
GGA + U	0	120.23	167.96	2.4	-41.99	-9.06	-0.195	461
SCAN	0	109.71	191.43	2.2	-47.86	-3.50	-0.103	422

迁到左侧 Cr 的 d 轨道上, 由于 Cr 3d 轨道上电子数不到半满, p 电子 A 与左侧 Cr 的 d 电子自旋同向. O 上 p 电子 B 与右侧 Cr 上 d 电子是直接交换相互作用, 导致 p 电子 B 与右侧 Cr 上 d 电子自旋反向. 又因为 p 电子 A 和 B 是自旋反向, 所以左右两侧 Cr 原子上自旋方向相同, 导致铁磁耦合. 对于 CrO₂ 来说, 图 3(a) 中简并的 p_x, p_y 轨道与图 3(b) 中简并的 d_{xz}, d_{yz} 轨道有较强的相互杂化, 能起到超交换的媒介作用.

3.6 居里温度

居里温度是材料从铁磁态转变为顺磁态的临界温度, 是材料实际应用中的重要参数之一. 使用 Heisenberg 模型来描述 CrO₂ 中的磁相互作用, Heisenberg 模型的表达式为 [56]

$$H = J_1 \sum_{\langle ij \rangle} S_i \cdot S_j + J_2 \sum_{\langle ij' \rangle} S_i \cdot S_{j'} + A \sum_i (S_{iz})^2, \quad (1)$$

式中 j 和 j' 表示 i 格点的最近邻格点和次近邻格点, J_1 和 J_2 分别表示最近邻交换耦合系数和次近邻交换耦合系数, A 为单离子磁各向异性能, 易磁化轴垂直于 CrO₂ 平面, 相关数据在表 1 列出.

交换耦合系数 J_1 和 J_2 的数值通过 FM 序、AFM-I 序和 AFM-II 序之间的能量差导出 [57]:

$$J_1 = (E_{\text{FM}} - E_{\text{AFM-II}})/4, \quad (2)$$

$$J_2 = (E_{\text{FM}} - 2E_{\text{AFM-I}} + E_{\text{AFM-II}})/8. \quad (3)$$

之后用蒙特卡罗方法求解哈密顿量, 确定 CrO₂ 的居里温度. 通过蒙特卡罗方法求解哈密顿量得出的磁化强度 (M) 和磁化率 ($\chi = \frac{\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2}{k_B T}$) 随温度的变化如图 6 所示. 图 6(a), (b) 为运用 GGA+ U 和 SCAN 计算得到的 CrO₂ 的居里温度, 分别为 461 K 和 422 K. GGA+ U 方法和 SCAN 方法得到相近的结果, 表明 CrO₂ 不仅是具有宽带隙的本征半金属铁磁体, 还具有较高的居里温度, 这使它在自旋电子学方面具有潜在应用.

对于 CrO₂ 单层的居里温度, 由于不同方向的交换耦合参数差别较小, 因此在计算中采用了各向同性的 Heisenberg 模型. 如果从一般性的 Heisenberg 模型来研究, 交换耦合作用写成 \mathbf{J} 矩阵. 实际上由于 CrO₂ 结构具有 $P4m2$ 群对称性, CrO₂ 结构包含两个镜面对称操作, 其镜面为 xz 和 yz 面. 根据 xz 镜面和 yz 镜面对称性, \mathbf{J} 矩阵部分矩阵元

为零 [58–60].

$$\mathbf{J} = \begin{pmatrix} J_{xx} & 0 & J_{xz} \\ 0 & J_{yy} & 0 \\ -J_{xz} & 0 & J_{zz} \end{pmatrix}. \quad (4)$$

两个磁性离子间的交换能量为

$$H_{\text{ex}} = \begin{pmatrix} S_x^i & S_y^i & S_z^i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_{xx} & 0 & J_{xz} \\ 0 & J_{yy} & 0 \\ -J_{xz} & 0 & J_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_x^j \\ S_y^j \\ S_z^j \end{pmatrix} = J_{xx} S_x^i S_x^j + J_{yy} S_y^i S_y^j + J_{zz} S_z^i S_z^j, \quad (5)$$

因此, 对于我们所研究的体系 CrO₂ 结构, \mathbf{J} 矩阵的非对角项对总能量没有贡献.

$$H_{\text{ex}} = J_{xx} S_x^i S_x^j + J_{yy} S_y^i S_y^j + J_{zz} S_z^i S_z^j = J(S_x^i S_x^j + S_y^i S_y^j + S_z^i S_z^j) = J \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j. \quad (6)$$

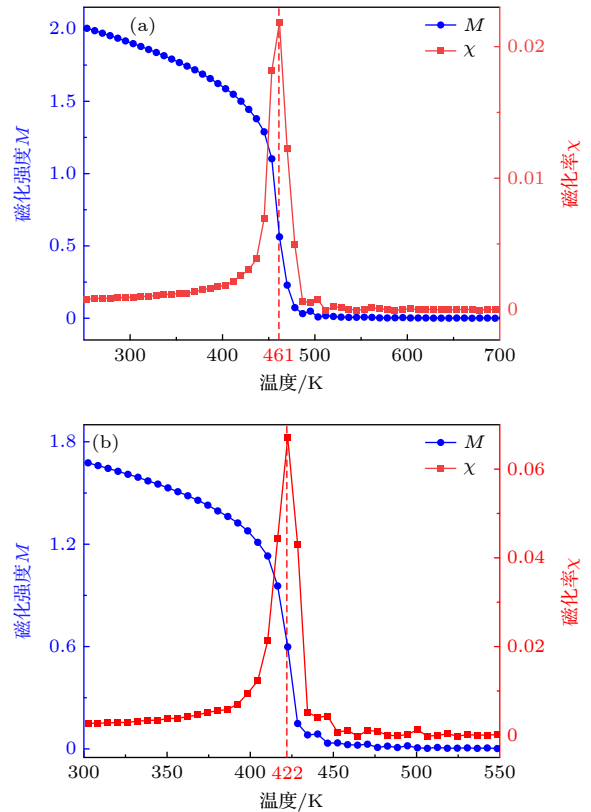


图 6 CrO₂ 单层的磁化强度 M 和磁化率 χ 随温度的变化关系, 其中所用的磁耦合参数和磁各向异性能的计算采用了不同的方法 (a) GGA+ U ; (b) SCAN

Fig. 6. Variation of average moment and susceptibility with temperature, the exchange couplings and anisotropic energy are derived from different calculations: (a) GGA+ U ; (b) SCAN.

对文中研究的 CrO_2 , $J_{zz} = -42.225 \text{ meV/S}^2$, $J_{xx} = J_{yy} = -42.175 \text{ meV/S}^2$, 数值基本相等, 故用各向同性近似是可行的. 其次, 在居里温度数值的确定上, 交换耦合作用和磁各向异性哪个因素起主导作用呢? 一方面磁各向异性是磁相变存在的关键, 因为根据 Mermin-Wagner 定理, 没有磁各向异性, 不存在磁的长程序, 就不会发生磁相变. 另一方面, 在 CrO_2 中, 居里温度的数值主要取决于交换耦合作用的大小. 依据如下: 保持 J_1 和 J_2 数值不变, 当单离子磁各向异性 A 的数值取 0.1A 和 10A 时, 居里温度 T_C 的数值为 461 K 和 471 K, 相对于原 T_C 值 461 K 变化很小.

4 总 结

基于密度泛函理论预测了一种含有 3d 过渡金属的二维方形网格氧化物 CrO_2 . 声子谱计算、分子动力学模拟和弹性常数计算表明 CrO_2 具有动力学稳定性、热稳定性和力学稳定性, 而形成能和凸包图的计算进一步表明, 在实验中合成二维 CrO_2 单层的可能性较大. 电子态密度和能带计算结果表明 CrO_2 是具有宽带隙的二维磁性半金属, 同时 Cr 的 d_{z^2} 轨道有较大的自旋劈裂, Cr 原子的磁矩为 $2.4\mu_B$. 比较不同磁序下的能量, 发现 CrO_2 在铁磁态下能量最低, 基态是铁磁态. 运用蒙特卡罗模拟求解 Heisenberg 模型, 得到 CrO_2 居里温度在 GGA+ U 方法下是 461 K, 在 SCAN 方法下是 422 K. CrO_2 远高于 300 K 的居里温度在以前很少被报道. 本文不仅预测了一种新的具有高居里温度的二维本征半金属铁磁体, 而且为二维磁性材料的进一步探索提供了新的思路.

参考文献

- [1] 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
- [2] Zhang H 2015 *ACS Nano* **9** 9451
- [3] 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
- [4] 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
- [5] Gong C, Zhang X 2019 *Science* **363** eaav4450
- [6] Balan A P, Radhakrishnan S, Woellner C F, Sinha S K, Deng L, de los Reyes C, Rao B M, Paulose M, Neupane R, Apte A, Kochat V, Vajtai R, Harutyunyan A R, Chu C W, Costin G, Galvao D S, Martí A A, van Aken P A, Varghese O K, Tiwary C S, Iyer A M M R, Ajayan P M 2018 *Nat. Nanotechnol.* **13** 602
- [7] Balan A P, Radhakrishnan S, Kumar R, Neupane R, Sinha S K, Deng L Z, de los Reyes C A, Apte A, Rao B M, Paulose M, Vajtai R, Chu C W, Costin G, Martí A A, Varghese O K, Singh A K, Tiwary C S, Anantharaman M R, Ajayan P M 2018 *Chem. Mater.* **30** 5923
- [8] Zhang Y, Chu J W, Yin L, Shifa T A, Cheng Z Z, Cheng R Q, Wang F, Wen Y, Zhan X Y, Wang Z X, He J 2019 *Adv. Mater.* **31** 1900056
- [9] Wang H D, Lei P H, Mao X Y, Kong X, Ye X Y, Wang P F, Wang Y, Qin X, Meijer J, Zeng H L, Shi F Z, Du J F 2022 *Chin. Phys. Lett.* **39** 047601
- [10] Feng P J, Zhang X H, Zhang S, Liu D P, Gao M, Ma F J, Yan X W, Xie Z Y 2022 *ACS Omega* **7** 43316
- [11] Liu D P, Zhang S, Gao M, Yan X W, Xie Z Y 2021 *Appl. Phys. Lett.* **118** 223104
- [12] Feng P J, Zhang S, Liu D P, Gao M, Ma F J, Yan X W, Xie Z Y 2022 *J. Phys. Chem. C* **126** 10139
- [13] Liu D P, Feng P J, Gao M, Yan X W 2021 *Phys. Rev. B* **103** 155411
- [14] Zhang S, Feng P J, Liu D P, Wu H F, Gao M, Xu T S, Xie Z Y, Yan X W 2022 *Phys. Rev. B* **106** 235402
- [15] Wang Y, Guo Y, Wang Z K, Fu L, Zhang Y, Xu Y J, Yuan S J, Pan H Z, Du Y W, Wang J L, Tang N J 2021 *ACS Nano* **15** 12069
- [16] Wang Y, Xu W, Fu L, Zhang Y, Wu Y Z, Wu L T, Yang D Y, Peng S Z, Ning J, Zhang C, Cui X, Zhong W, Liu Y, Xiong Q H, Han G Q, Hao Y 2023 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **15** 54797
- [17] Wang Y, Xu W, Yang D Y, Zhang Y, Xu Y J, Cheng Z X, Mi X K, Wu Y Z, Liu Y, Hao Y, Han G Q 2023 *ACS Nano* **17** 24320
- [18] Zha H M, Li W, Zhang G J, Liu W J, Deng L W, Jiang Q, Ye M, Wu H, Chang H X, Qiao S 2023 *Chin. Phys. Lett.* **40** 087501
- [19] Huang P, Zhang P, Xu S G, Wang H D, Zhang X W, Zhang H 2020 *Nanoscale* **12** 2309
- [20] Lin Z C, Peng Y X, Wu B C, Wang C S, Luo Z C, Yang J B 2022 *Chin. Phys. B* **31** 087506
- [21] Cava R J 2000 *J. Am. Ceram. Soc.* **83** 5
- [22] Wilson R M 2019 *Phys. Today* **72** 19
- [23] Chen H H, Yang Y F, Zhang G M, Liu H Q 2023 *Nat. Commun.* **14** 5477
- [24] Rasmussen F A, Thygesen K S 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 13169
- [25] Topsakal M, Cahangirov S, Bekaroglu E, Ciraci S 2009 *Phys. Rev. B* **80** 235119
- [26] Yang J, Jiang Y L, Li L J, Muhire E, Gao M Z 2016 *Nanoscale* **8** 8170
- [27] Zhang F, Zhu J J, Zhang D L, Schwingenschlögl U, Alshareef H N 2017 *Nano Lett.* **17** 1302
- [28] de Groot R A, Mueller F M, van Engen P G, Buschow K H J 1983 *Phys. Rev. Lett.* **50** 2024
- [29] Wolf S A, Awschalom D D, Buhrman R A, Daughton J M, von Molnár S, Roukes M L, Chtchelkanova A Y, Treger D M 2001 *Science* **294** 1488
- [30] Schwarz K 1986 *J. Phys. F: Met. Phys.* **16** L211
- [31] Dedkov Yu S, Rüdiger U, Güntherodt G 2002 *Phys. Rev. B* **65** 064417
- [32] Ji Y, Strijkers G J, Yang F Y, Chien C L, Byers J M,

- Anguelouch A, Xiao G, Gupta A 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 5585
- [33] Xie W H, Liu B G, Pettifor D G 2003 *Phys. Rev. B* **68** 134407
- [34] Cheng Z M, Wang X Q, Wang F, Lu L Y, Liu G B, Duan Z F, Nie Z X 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 096301 (in Chinese) [程志梅, 王新强, 王风, 鲁丽娅, 刘高斌, 段壮芬, 聂招秀 2011 物理学报 **60** 096301]
- [35] Kobayashi K I, Kimura T, Sawada H, Terakura K, Tokura Y 1998 *Nature* **395** 677
- [36] Alijani V, Winterlik J, Fecher G H, Naghavi S S, Felser C 2011 *Phys. Rev. B* **83** 184428
- [37] Xu J L, Jia L Y, Jin X Q, Hao X N, Ma L, Hou D L 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 157501 (in Chinese) [许佳玲, 贾利云, 靳晓庆, 郝兴楠, 马丽, 侯登录 2019 物理学报 **68** 157501]
- [38] Zhao J T, Zhao K, Wang J J, Yu X Q, Yu J, Wu S X 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 213102 (in Chinese) [赵建涛, 赵昆, 王家佳, 余新泉, 于金, 吴三械 2012 物理学报 **61** 213102]
- [39] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 558
- [40] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [41] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [42] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [43] Sun J, Ruzsinszky A, Perdew J P 2015 *Phys. Rev. Lett.* **115** 036402
- [44] Dudarev S L, Botton G A, Savrasov S Y, Humphreys C J, Sutton A P 1998 *Phys. Rev. B* **57** 1505
- [45] Togo A, Tanaka I 2015 *Scr. Mater.* **108** 1
- [46] Martyna G J, Klein M L, Tuckerman M 1992 *J. Chem. Phys.* **97** 2635
- [47] Born M, Huang K, Lax M 1955 *Am. J. Phys.* **23** 474
- [48] Wooster W A, Wooster N 1931 *Nature* **127** 782
- [49] Dufek V, Petrů F, Brožek V 1967 *Monatsh. Chem.* **98** 2424
- [50] Zhang Q, Xu M K, Shen Z R, Wei Q 2017 *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **28** 12056
- [51] Zhou S M, Zhu G Y, Wang Y Q, Lou S Y, Hao Y M 2011 *Chem. Eng. J.* **174** 432
- [52] Bärnighausen H, Brauer G, Schultz N 1965 *Z. Anorg. Allg. Chem.* **338** 250
- [53] Cococcioni M, de Gironcoli S 2005 *Phys. Rev. B* **71** 035105
- [54] Henkelman G, Arnaldsson A, Jónsson H 2006 *Comput. Mater. Sci.* **36** 354
- [55] Graf T, Felser C, Parkin S S P 2011 *Prog. Solid. State Ch.* **39** 1
- [56] Zhang Y H, Wang B, Guo Y, Li Q, Wang J L 2021 *Comput. Mater. Sci.* **197** 110638
- [57] Ma F J, Lu Z Y, Xiang T 2008 *Phys. Rev. B* **78** 224517
- [58] Xu C, Feng J, Xiang H, Bellaiche L 2018 *NPJ Comput. Mater.* **4** 57
- [59] Šabani D, Bacaksiz C, Milošević M V 2020 *Phys. Rev. B* **102** 014457
- [60] Zhang J 2023 *Ph. D. Dissertation* (Beijing: Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences) (in Chinese) [张杰 2023 博士学位论文 (北京: 中国科学院物理研究所)]

CrO₂ monolayer: a two-dimensional ferromagnet with high Curie temperature and half-metallicity*

Liu Bing-Xin Li Zong-Liang[†]

(School of Physics and Electronics, Shandong Normal University, Jinan 250358, China)

(Received 4 February 2024; revised manuscript received 7 March 2024)

Abstract

Owing to the complete spin-polarization of electronic states near Fermi energy, half-metallic ferromagnets, especially two-dimensional half-metallic ferromagnets, have garnered significant attention in the field of spintronics. However, the practical applications of these materials are greatly hindered by their low Curie temperatures. Therefore, the exploration of high Curie temperature half-metallic ferromagnets poses a necessary and challenging task. In this study, we predict a two-dimensional transition metal oxide, CrO₂ monolayer, and employ first-principles calculations to investigate the crystal structure, electronic properties, magnetic ground state, and ferromagnetic phase transition. The calculations of phonon spectrum, elastic constant, and molecular dynamics simulations indicate that CrO₂ monolayer is dynamically, mechanically, and thermally stable. The convex hull diagram of Cr-O systems shows that the hull energy of the predicted CrO₂ layer is only 0.18 eV, further confirming the structural stability and large possibility for experimental fabrication. More importantly, the electronic and magnetic properties of CrO₂ monolayer demonstrate that it is a two-dimensional ferromagnetic half-metal with wide band gap. Five d suborbitals are divided into E_g and T_{2g} orbitals because of the crystal field of Cr atom in the center of O tetrahedron, and the spin-polarizations of E_g orbitals make a major contribution to the moment around Cr atom. The ferromagnetic coupling along Cr-O-Cr chain is dominated by the superexchange interaction bridged by O 2p orbitals, similar to the typical Mn-O-Mn superexchange model. The magnetic behavior of the Cr spin lattice in a CrO₂ monolayer is described by a two-dimensional Heisenberg model, in which the exchange coupling anisotropy is ignored and the single ion anisotropy is the main consideration. By solving the Heisenberg model through using the Monte Carlo simulation method, the Curie temperature is determined to be over 400 K. The high Curie temperature ferromagnetism is rare in two-dimensional ferromagnetic materials and even rarer in semi-metallic materials, which makes it an ideal material for fabricating spintronic devices and studying spin quantum effects.

Keywords: transition metal oxide, two-dimensional ferromagnetic half-metal, Curie temperature, first-principles theory

PACS: 61.46.-w, 75.70.Ak, 71.15.Mb, 77.80.B-

DOI: [10.7498/aps.73.20240246](https://doi.org/10.7498/aps.73.20240246)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11974217).

[†] Corresponding author. E-mail: lizongliang@sdu.edu.cn

CrO₂单层：一种兼具高居里温度和半金属特性的二维铁磁体

刘冰心 李宗良

CrO₂ monolayer: a two-dimensional ferromagnet with high Curie temperature and half-metallicity

Liu Bing-Xin Li Zong-Liang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 106102 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20240246

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240246>

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>

氢化二维过渡金属硫化物的稳定性和电子特性: 第一性原理研究

Stability and electronic structure of hydrogenated two-dimensional transition metal dichalcogenides: First-principles study

物理学报. 2019, 68(3): 037102 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181597>

过渡金属原子X (X = Mn, Tc, Re) 掺杂二维WS₂第一性原理研究

First-principles study of transition metal atoms X (X = Mn, Tc, Re) doped two-dimensional WS₂ materials

物理学报. 2022, 71(12): 127301 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212439>

原子吸附的二维CrI₃铁磁半导体电学和磁学性质的第一性原理研究

First principles study of electrical and magnetic properties of two-dimensional ferromagnetic semiconductors CrI₃ adsorbed by atoms

物理学报. 2021, 70(11): 117101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210090>

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>

二维双金属铁磁半导体CrMoI₆的电子结构与稳定性

Electronic structure and stability of two-dimensional bimetallic ferromagnetic semiconductor CrMoI₆

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