

文章编号:2095-6134(2018)03-0297-05

二维过渡金属卤族化合物三氯化锆的半金属性^{*}

黄 强,黄易珍,郑庆荣[†],苏 刚[†]

(中国科学院大学物理科学学院,北京 100049)

(2017 年 3 月 27 日收稿;2017 年 4 月 13 日收修改稿)

Huang Q, Huang Y Z, Zheng Q R, et al. Half-metallicity of monolayer transition metal halide zirconium trichloride [J]. Journal of University of Chinese Academy of Sciences, 2018, 35(3):297-301.

摘 要 近年来,新的二维材料不断被发现和合成,探索新型二维材料成为研究热点。采用第一性原理计算对不同二维材料进行筛选,发现二维三氯化锆($ZrCl_3$)具有半金属性质。系统研究二维三氯化锆的几何结构、电子结构和磁结构等性质,通过声子谱计算,发现其结构是动力学稳定的;通过电子结构计算,发现费米能级附近只存在自旋向上的电子态密度,显示二维三氯化锆具有半金属特性。通过比较其铁磁态和反铁磁态的能量,发现铁磁基态能量更低,每个金属 Zr 原子具有 1 个玻尔磁子的磁矩。估算出磁交换常数 $J = 7.58$ meV。结合蒙特卡罗模拟,估计出该体系的居里温度约为 130 K。

关键词 二维材料;第一性原理计算;半金属;自旋电子学;居里温度

中图分类号:O469 文献标志码:A doi:10.7523/j.issn.2095-6134.2018.03.002

Half-metallicity of monolayer transition metal halide zirconium trichloride

HUANG Qiang, HUANG Yizhen, ZHENG Qingrong, SU Gang

(School of Physical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract Many new monolayer materials were synthesized in past years, and seeking new types of 2D materials is interesting. In this paper, by means of the first-principle calculations we find that monolayer zirconium trichloride ($ZrCl_3$) is a half-metal, which could be potentially applied in spintronics. We systematically study the geometric, electronic, and magnetic properties of $ZrCl_3$ monolayer. The phonon spectra indicate that it is kinetically stable. In the electronic structure, we observe that minority states of electrons are gapped at the Fermi level while the majority states are not, suggesting that $ZrCl_3$ monolayer is a half-metal. We uncover that the ferromagnetic state is energetically stable. The magnetic moment of Zr atom in $ZrCl_3$ monolayer is one Bohr magneton. The exchange constant is estimated to be 7.58 meV. By using Monte Carlo method, the Curie temperature is calculated to be about 130 K.

Keywords 2-D material; first-principle calculation; half-metal; spintronics; Curie temperature

^{*} 国家自然科学基金(11574309)资助

[†] 通信作者, E-mail: qrzheng@ucas.ac.cn; gsu@ucas.ac.cn

自从石墨烯从块体石墨中成功分离以来,二维材料引起众多研究人员的兴趣^[1]。由于制备技术的进步,二维层状材料家族也得到很大的拓展,诸如黑磷、硅烯、二硫化钼、锡烯和氧化锡等二维材料相继被成功制备^[2-6]。在一系列二维材料中发现许多新奇物性,极大地丰富了人们对二维材料的认识^[7-11]。研究发现,单层氧化锡是典型的 P 型半导体,其场效应迁移率在 $0.05 \sim 1.9 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 之间,对互补金属氧化物半导体场效应管(CMOS)的发展,具有重要推动作用;单层二硫化钼是具有 1.90 eV 直接带隙的半导体,特别适合应用于纳米电子学和谷电子学之中。最近发现,二维拓扑绝缘体可以极大地增加热电转换效率,促进了热电器件设计和发展。在二维过渡金属卤族化合物中,如一氯化锗、一溴化锗和一氯化铋等,研究发现其能带具有 $0.12 \sim 0.4 \text{ eV}$ 带隙,并具有量子自旋霍尔效应,这类材料在实现无能耗电子器件中可能有重要应用前景^[12-13]。有研究报道,二维三氯化钷、碘化钷、三氯化铋和二氯化铁是半金属材料^[14-16]。在对过渡金属卤族化合物块体研究中,也发现很多重要的物理性质。在二氯化铜和二溴化铜块体中,发现磁振荡效应,该效应可以通过外加电场调节磁化状态,反之亦然,因此可以用于探测技术中^[17-18]。由于二维材料和过渡金属卤族化合物的重要性,促使我们去发现更多具有新奇性质的二维过渡金属卤族化合物。

半金属是金属材料中的一种特殊类型。在半金属材料中,在费米面只存在一种自旋极化方向的导电电子,另一种自旋方向的电子表现出半导体或绝缘体性质^[19]。半金属性质在自旋电子学中有重要应用^[20]。之前关于半金属块体材料的研究主要集中于 Heusler 合金和 CrO_2 等材料,在二维材料中,主要通过磁性掺杂、制造缺陷、化学修饰和电场调控等方式实现半金属性质^[21-23],在已经被制备的二维材料中,内禀半金属性的报道尚不多见。在本文中,设计提出的单层三氯化锗具有内禀半金属性质,丰富了自旋电子学器件的材料体系。

1 计算方法

本文中所有的第一性原理计算均基于 VASP 程序包来实现^[24-25]。基于密度泛函(DFT)理论的 VASP 程序被认为是目前最可靠的计算程序之

一^[26]。在计算过程中,采用投影缀加平面波(PAW)方法构造的赝势^[27]。在自旋极化计算中,采用具有广义梯度近似(GGA)的 PBE 作为交换关联泛函^[28]。为避免层与层之间的相互作用,选取大于 15 \AA 的真空层。为尽量提高计算精度,采用 Monkhorst-Pack 方法^[29]以 $19 \times 19 \times 1$ 的密度在第一布里渊区进行采样,选取 700 eV 的平面波动能截断。对三氯化锗原胞进行充分的结构优化,赫尔曼-费曼力(H-F force)收敛标准设定为 0.001 eV/\AA ,能量收敛标准设为 10^{-5} eV 。声子谱的计算是结合 VASP 和 PHONOPY 程序实现的。首先用 VASP 程序计算出二阶力常数,然后将力常数作为 PHONOPY 程序的输入参数,最后得到声子谱。由于二阶力常数需要使用比较大的超胞,经过反复测试,计算二阶力常数时采用 $5 \times 5 \times 1$ 的超级原胞,每个超级原胞中包含 200 个原子。考虑到过渡金属的强关联效应对电子结构的影响,使用 LDA + U 方法进行计算,U 值取为 5 eV 。另外使用 Bader 程序计算离子之间的电荷转移^[30]。

2 三氯化锗的几何结构和电子结构

三氯化锗每个原胞中有 8 个原子,中间一层金属锗原子被上下两层氯原子包裹起来,形成类似三明治的几何结构,两层氯原子之间的距离计算结果为 3.62 \AA 。每个金属锗原子周围有 6 个氯原子,氯原子与锗原子之间的距离为 2.55 \AA ,这些氯原子与锗原子之间有两类键角(α, β), α 为 92.13° , β 为 90.25° 。所有金属锗原子构成六角格子,几何结构如图 1(a)所示。充分优化结构,得到的晶格常数为 6.25 \AA 。计算出的所有结构参数列在表 1 中。声子谱是晶格振动频率和波矢的色散关系,若声子谱中没有虚频,说明晶格在平衡位置附近做简谐振动,不会偏离平衡位置很远,因此,声子谱中没有虚频被认为结构是动力学稳定的重要判据。图 1(b)展示单层三氯化锗的声子谱,可以看出声子谱没有虚频,说明该结构是动力学稳定的。

用 Z_c^* 和 Z_a^* 分别表示阳离子和阴离子的有效电荷,定义 $\Delta\rho = Z_a^* - Z_c$ 为从阳离子转移到一个阴离子的电荷量, $\Delta\rho = Z_c^* - Z_c$ 为从一个阳离子转移到阴离子的电荷量,其中 Z_c 表示对应原子的化合价。从表 1 可以看出,每个锗原子转移 1.99 电荷给 3 个氯原子,这说明三氯化锗是靠

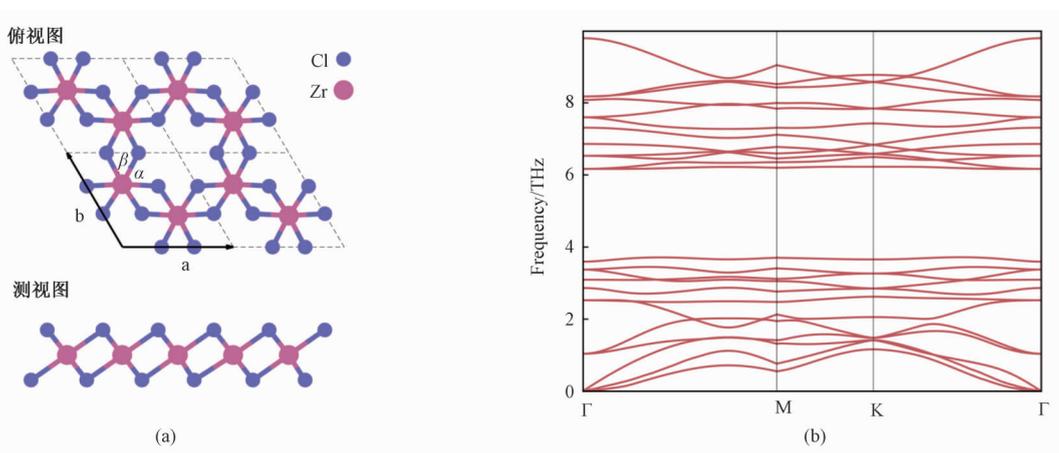


图 1 单层三氯化锆几何结构和声子谱

Fig. 1 Structure and phonon spectra of zirconium trichloride monolayer

表 1 单层三氯化锆物理参数

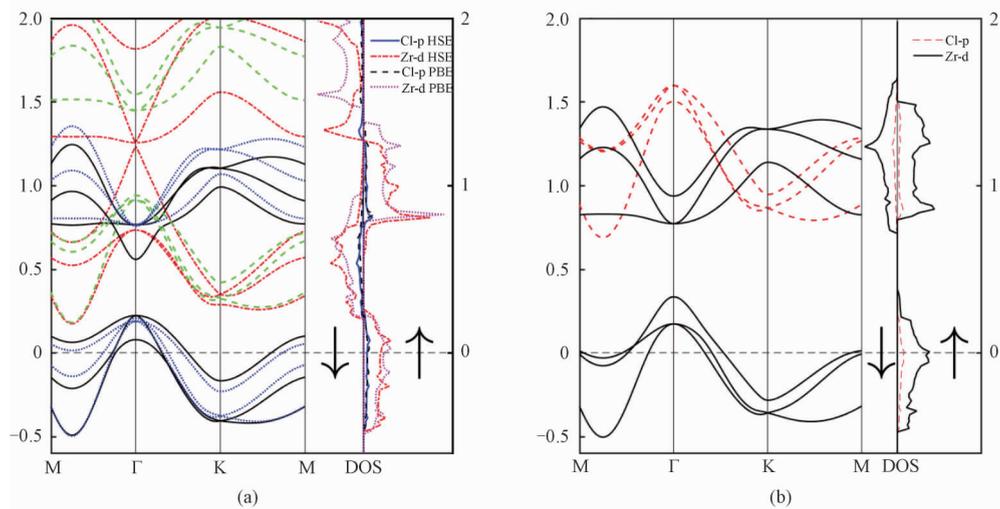
Table 1 Physical parameters of zirconium trichloride monolayer

ZrCl ₃	$a/\text{\AA}$	$d_{\text{Cl-Cl}}/\text{\AA}$	$d_{\text{Zr-Cl}}/\text{\AA}$	$\alpha/(\text{^\circ})$	$\beta/(\text{^\circ})$	μ/μ_B	$\Delta\rho_{\text{Zr}}/e$	$\Delta\rho_{\text{Cl}}/e$	AFM/eV	FM/eV	E_{ex}/meV
ZrCl ₃	6.25	3.62	2.55	92.13	90.25	2	1.99	0.66	-41.321	-41.685	364

较强的离子键结合而成的。

通过计算单层三氯化锆的能带和分波态密度,发现它是半金属材料,如图 2 所示,黑色实线和红色点画线表示 HSE 修正后的能带,蓝色点线和绿色虚线表示 PBE 计算结果。把自旋方向和原子磁矩方向一致的电子所处的状态定义为多数态,而自旋方向相反的电子所处的态定义为少数态,在能带图中,黑色实线和蓝色点线表示多数态,红色点画线和绿色虚线表示少数态。由于三氯化锆的少数态能级处于费米能量以下,而多数态能级和费米面相交,说明三氯化锆具有半金属

性质。能带计算表明,处于少数态的电子有一个 3.8 eV 的带隙,处于少数态的电子具有良好的热稳定性。通过 HSE 计算,发现三氯化锆仍然是半金属,少数态能隙变为 3.6 eV,如图 2 (a) 所示。从分波态密度可以看出,锆原子的 d 电子对半金属态贡献最大。从态密度中可以观察到,当给三氯化锆加门电压时,可以得到以另一自旋极化方向的电子作为传导电子的导体。因此,不加门电压时自旋向上的电子导通,而加门电压时自旋向下的电子导通。该性质在自旋阀器件中会有重要应用。



费米能量位于零处。

图 2 单层三氯化锆能带和态密度

Fig. 2 Band structure and density of states of zirconium trichloride monolayer (Fermi energy equals zero)

我们注意到有文献报道了具有类似结构的多层 α - RuCl_3 在实验室中被剥离出来^[31]. 作为对比, 计算单层 α - RuCl_3 能带结构和态密度, 显示该材料具有半金属性. 在块体 α - RuCl_3 材料中, 文献[32]采用 $U = 1.5 \text{ eV}$ 进行能带结构计算, 因为单层材料强关联效应比块体更强, 采用 LDA + U 重新计算其能带和态密度, 发现当 $U = 5 \text{ eV}$ 时, 该材料由半金属变为一个绝缘体, 在单层 FeCl_2 中^[16], 也发现 $U = 5 \text{ eV}$ 时, 该体系从半金属转变为绝缘体. 类似地, 使用 LDA + U 的方法重新计算三氯化锆的能带和态密度, 其中取 $U = 5 \text{ eV}$, 发现三氯化锆依然保持半金属性不变, 如图 2(b) 所示, 由此认为单层三氯化锆是一个稳定的半金属材料, 这对自旋电子学将有重要意义.

3 三氯化锆的磁性

为探究三氯化锆铁磁态的稳定性, 计算铁磁态和反铁磁态的能量, 其结果列于表 1, 可以看出反铁磁态能量比铁磁态能量高 364 meV. 因此, 从能量角度看, 三氯化锆的铁磁态比反铁磁态更稳定.

借助基于二维伊辛模型的蒙特卡洛模拟估算单层三氯化锆的居里温度^[15,33]. 在经典海森堡模型中, 二维格子的哈密顿量可以表示为 $H = -J \sum_j \mu_j \mu_j$, 其中 J 代表海森堡交换常数, 可以由 $J = \frac{1}{6} \frac{E_{\text{ex}}}{2\mu^2}$ 计算, 其中 E_{ex} 表示铁磁态和反铁磁态的能量差, $1/6$ 表示重复计算锆原子和最近邻 3 个锆原子的相互作用, μ 表示每个原胞的磁矩. 将 $E_{\text{ex}} = 364 \text{ meV}$ 和 $\mu = 2\mu_B$ 代入 J 的公式, 可以计算出 $J = 7.58 \text{ meV}$. 在蒙特卡洛模拟中, 把每个锆原子看作一个格点, 每个格点可以有自旋向上和自旋向下两种状态, 所有锆原子所在的格点组成一个六角格子. 模拟中使用 Wolff 方法^[34], 使用 70×70 的超胞以减小周期的影响. 在每个温度下, 循环步数设定为 1×10^9 . 从图 3 可以看出单位元胞的磁矩在温度大约为 130 K 时急剧下降到接近零, 显示出三氯化锆的居里温度大约是 130 K.

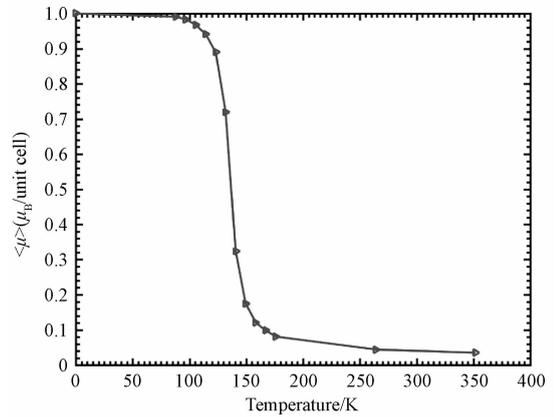


图 3 伊辛模型近似下的二维单层三氯化锆的相变曲线

Fig. 3 Phase transition of zirconium trichloride monolayer

4 小结

通过第一性原理计算, 系统研究单层三氯化锆的几何结构、电子结构和磁性质, 发现该材料是动力学稳定的, 并且是一个理想的半金属材料, 其单位原胞磁矩为 $2\mu_B$, 铁磁态比反铁磁态更稳定. 从能带结构可以看出, 该材料的少数态能隙为 3.8 eV, 说明它受温度干扰较小. 通过蒙特卡洛模拟, 计算出该材料的居里温度约为 130 K. 通过 LDA + U 计算, 验证了该材料中强关联效应不显著, 半金属性质仍然得以保留. 本研究将在自旋电子学器件的发展中具有潜在的应用价值.

感谢方武章和张礼川在第一性原理计算上给予的帮助. 研究过程中, 与王正川、朱振刚和闫清波教授进行了大量讨论, 从中受益匪浅, 在此表示感谢.

参考文献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. Science, 2004, 306 (5 696): 666-669.
- [2] Andriotis A N, Richter E, Menon M. Prediction of a new graphenelike Si2BN solid[J]. Physical Review B, 2016, 93 (8): 081 413.
- [3] Zhang S, Zhou J, Wang Q, et al. Penta-graphene: a new carbon allotrope[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2015, 112(8): 2 372-2 377.
- [4] Saji, K J, Tian K, Snure M, et al. 2D Tin Monoxide: an unexplored p-Type van der Waals semiconductor: material characteristics and field effect transistors [J]. Advanced Electronic Materials, 2016, 2(4): 1 500 453.

- [5] Ataca C, Sahin H, Ciraci S. Stable, single-layer MX₂ transition-metal oxides and dichalcogenides in a honeycomb-like structure [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(16) : 8 983-8 999.
- [6] Zhu F, Chen W, Xu Y, et al. Epitaxial growth of two-dimensional stanene [J]. *Nature Materials*, 2015, 14 (10) : 1 020-1 025.
- [7] Qin G Z, Yan Q B, Qin Z Z, et al. Anisotropic intrinsic lattice thermal conductivity of phosphorene from first principles [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(7) : 4 854-4 858.
- [8] Xu Y, Yan B, Zhang H J, et al. Large-gap quantum spin Hall insulators in tinfilms [J]. *Physical Review Letters*, 2013, 111(13) : 136 804.
- [9] Peng B, Zhang H, Shao H, et al. Low lattice thermal conductivity of stanene [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6 : 20225.
- [10] Ezawa M. Monolayer topological insulators: silicene, germanene, and stanene [J]. *Journal of the Physical Society of Japan*, 2015, 84(12) : 121 003.
- [11] 方武章, 张礼川, 闫清波, 等. 应变对硒化锡和硫化锡拉伸材料力学性质和能带结构的调控 [J]. *中国科学院大学学报*, 2017, 34(1) : 8-14.
- [12] Zhou L, Kou L, Sun Y, et al. New family of quantum spin hall insulators in two-dimensional transition-metal halide with large nontrivial band gaps [J]. *Nano Letters*, 2015, 15(12) : 7 867-7 872.
- [13] Zhou L, Shi W, Sun Y, et al. Two-dimensional rectangular tantalum carbide halides TaCX (X = Cl, Br, I): novel large-gap quantum spin Hall insulators [J]. *2D Materials*, 2016, 3 (3) : 035 018.
- [14] He J, Ma S, Lyu P, et al. Unusual Dirac half-metallicity with intrinsic ferromagnetism in vanadium trihalide monolayers [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4(13) : 2 518-2 526.
- [15] Zhou Y, Lu H, Zu X, et al. Evidencing the existence of exciting half-metallicity in two-dimensional TiCl₃ and VCl₃ sheets [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6(5) : 19 407.
- [16] Torun E, Sahin H, Singh S K, et al. Stable half-metallic monolayers of FeCl₂ [J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 106 (19) : 192 404.
- [17] Tolédano P, Ayala A P, Furtado Filho A F G, et al. Magnetoelectric effects in the spiral magnets CuCl₂ and CuBr₂ [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2016, 29(3) : 035 701.
- [18] Kimura T, Goto T, Shintani H, et al. Magnetic control of ferroelectric polarization [J]. *Nature*, 2003, 426 (6 962) : 55-58.
- [19] De Groot R A, Mueller F M, Van Engen P G, et al. New class of materials: half-metallic ferromagnets [J]. *Physical Review Letters*, 1983, 50(25) : 2 024-2 027.
- [20] Wolf S A, Awschalom D D, Buhrman R A, et al. Spintronics: a spin-based electronics vision for the future [J]. *Science*, 2001, 294 (5 546) : 1 488-1 495.
- [21] Lyu M, Liu Y, Zhi Y, et al. Electric-field-driven dual vacancies evolution in ultrathin nanosheets realizing reversible semiconductor to half-metal transition [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137 (47) : 15 043-15 048.
- [22] Wang H, Zhang J, Hang X, et al. Half-metallicity in single-layered manganese dioxide nanosheets by defect engineering [J]. *Angewandte Chemie*, 2015, 127(4) : 1 211-1 215.
- [23] Bona G L, Meier F, Taborelli M, et al. Spin polarized photoemission from NiMnSb [J]. *Solid State Communications*, 1985, 56(4) : 391-394.
- [24] Kresse G, Hafner J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals [J]. *Physical Review B*, 1993, 47(1) : 558-561.
- [25] Kresse G, Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set [J]. *Physical Review B*, 1996, 54(16) : 11 169-11 186.
- [26] Lejaeghere K, Bihlmayer G, Bjorkman T, et al. Reproducibility in density functional theory calculations of solids [J]. *Science*, 2016, 351(6 280) : 1 415-1 423.
- [27] Blochl P E. Projector augmented-wave method [J]. *Physical Review B*, 1994, 50(24) : 17 953.
- [28] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple [J]. *Physical Review Letters*, 1996, 77(18) : 3 865-3 868.
- [29] Monkhorst H J, Pack J D. Special points for Brillouin-zone integrations [J]. *Physical Review B*, 1976, 13(12) : 5 188-5 192.
- [30] Henkelman G, Arnaldsson A, Jónsson H. A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density [J]. *Computational Materials Science*, 2006, 36(3) : 354-360.
- [31] Weber D, Schoop L M, Duppl V, et al. Magnetic properties of restacked 2D spin 1/2 honeycomb RuCl₃ nanosheets [J]. *Nano Letters*, 2016, 16(6) : 3 578-3 584.
- [32] Plumb K W, Clancy J P, Sandilands L J, et al. α -RuCl₃: a spin-orbit assisted Mott insulator on a honeycomb lattice [J]. *Physical Review B*, 2014, 90(4) : 041 112.
- [33] Zhou J, Sun Q. Magnetism of phthalocyanine-based organometallic single porous sheet [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133 (38) : 15 113-15 119.
- [34] Wolff U. Collective Monte Carlo updating for spin systems [J]. *Physical Review Letters*, 1989, 62(4) : 361-364.