

分类号：
学号：20212018002

密级：公开
单位代码：10759

石河子大学

硕士学位论文



缺陷电荷对二维 CrI_3 和 CrSeI 磁各向异性调控 的第一性原理研究

学位申请人 姬广田

指导教师 葛桂贤教授

申请学位门类级别 理学硕士

学科、专业名称 物理学

研究方向 理论物理

所在学院 理学院

中国·新疆·石河子

2024年05月

分类号：
学号：20212018002

密级：公开
单位代码：10759

石河子大学

硕士学位论文



缺陷电荷对二维 CrI_3 和 CrSeI 磁各向异性调控 的第一性原理研究

学位申请人 姬广田

指导教师 葛桂贤教授

申请学位门类级别 理学硕士

学科、专业名称 物理学

研究方向 理论物理

所在学院 理学院

中国·新疆·石河子

2024年05月

First-principles study on the control of magnetic anisotropy in two-dimensional CrI₃ and CrSeI by defect charge

A Dissertation Submitted to
Shihezi University
In Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of
Master of Natural Science

By

Ji guangtian
(Theoretical Physics)

Dissertation Supervisor: Prof. Ge Guixian

May, 2024

石河子大学学位论文独创性声明及使用授权声明

学位论文独创性声明

本人所提交的学位论文是在我导师的指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含其他个人已经发表或撰写过的研究成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中作了明确的说明并表示谢意。

研究生签名：

时间： 2024 年 05 月 03 日

使用授权声明

本人完全了解石河子大学有关保留、使用学位论文的规定，学校有权保留学位论文并向国家主管部门或指定机构送交论文的电子版和纸质版。有权将学位论文在学校图书馆保存并允许被查阅。有权自行或许可他人将学位论文编入有关数据库提供检索服务。有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

研究生签名：

时间： 2024 年 05 月 03 日

导师签名：

时间： 2024 年 05 月 03 日

摘要

近些年,人工智能、云计算等技术的迅速发展,人们不断追求容量更大、体积更小的存储技术。磁性随机存储器是当前最有前景的存储器件之一,其核心元件由电极层与势垒层组成。寻找合适的二维磁性电极层材料是当前研究的热点之一。通过机械剥离范德瓦尔斯层状材料制备的二维铁磁材料,如单层 CrI_3 等,是电极层的候选材料之一。但由于制备工艺的不完善,点缺陷难以避免,这些缺陷会导致体系的电荷态不平衡,进而实现对磁性的调控。因此,探究电荷态对存在点缺陷的二维磁性材料体系的调控具有重要意义。本文采用第一性原理计算研究了电荷态调控二维磁性点缺陷体系的磁各向异性,为今后磁性材料的调控提供一些思路。

首先,采用第一性原理研究了缺陷电荷对 CrI_3 磁性的调控,结果发现在富 Cr 环境下,0 和+1 价的 I 空位 CrI_3 ($v_{\text{I}}\text{-CrI}_3$) 体系是稳定的。与 CrI_3 单层相比,I 空位的出现,使其在费米能级附近产生杂质带,提高了 Cr 原子与 Cr 原子之间的超交换相互作用,铁磁性得到增强,居里温度提高到 80 K。与中性态相比,体系处于+1 价电荷态时,磁各向异性能 (MAE) 增大到 26.36 meV,这是由于体系处于正电荷态时,其 MAE 主要由 Cr 原子与 I 原子之间的共价各向异性贡献,这与中性态是单离子各向异性 (SIA) 做主要贡献不同。过渡金属原子间隙掺杂 I 空位 CrI_3 体系 ($\text{TM}_i@v_{\text{I}}\text{-CrI}_3$, $\text{TM}=\text{V}$, Mn , Cu , Zn , Pd , Ag , Cd 和 Au) 比较稳定,尤其是 $\text{V}_i@v_{\text{I}}\text{-CrI}_3$ 体系处于+2 价时,MAE 达到了 35.61 meV,这归因于 V 原子的掺杂提高了 Cr 原子与 I 原子之间的共价相互作用。

然后,本文采用密度泛函理论研究了缺陷电荷对 CrSeI 磁性的影响,结果表明-1, 0 和+1 价的 Se 空位 CrSeI 体系 ($v_{\text{Se}}\text{-CrSeI}$) 都是稳定存在的。与 CrI_3 不同的是,Se 空位的出现,其电子结构在费米能级附近并未出现明显杂质带,因此,铁磁性和居里温度基本保持不变。但是, $v_{\text{Se}}\text{-CrSeI}$ 体系在中性态和正电荷态时,MAE 分别增加到 47.77 meV 和 34.85 meV,这是因为 I 原子的 SIA 和 Cr 原子的 d 轨道与 I 原子的 p 轨道共价各向异性同时增加所导致的。其中,TM 原子替 Cr 位掺杂 $v_{\text{Se}}\text{-CrSeI}$ 体系 ($\text{TM}_{\text{Cr}}@v_{\text{Se}}\text{-CrSeI}$) 的 MAE 并未发生明显变化。

关键词: 点缺陷; 磁各向异性; 第一性原理; 二维材料

Abstract

In recent years, with the rapid development of technologies such as artificial intelligence and cloud computing, people continually strive for storage technologies with larger capacities and smaller sizes. Magnetic random-access memory (MRAM) is one of the most promising storage devices currently available, principally comprising electrode and barrier layers. Identifying appropriate two-dimensional (2D) magnetic electrode materials is a prominent research focus in the field. Two-dimensional ferromagnetic materials fabricated by mechanical exfoliation of van der Waals layered materials, such as monolayer CrI_3 , are promising candidate materials for electrode layers. However, due to imperfections in the fabrication process, point defects are inevitable. These defects lead to imbalances in the charge states of the system, which in turn facilitate the manipulation of magnetism. Therefore, exploring the regulation of charge states in two-dimensional magnetic materials systems with point defects is crucial. This study utilizes first-principles calculations to investigate the magnetic anisotropy in two-dimensional magnetic systems with point defects, which are controlled by charge states, providing insights for future manipulations of magnetic materials.

Firstly, the influence of defect charge on the magnetism of CrI_3 was studied using first-principles. Results indicate that in a Cr-rich condition, the 0 and +1 charge states of CrI_3 with iodine vacancy ($v_{\text{I}}\text{-CrI}_3$) are stable. Compared to the CrI_3 monolayer, the presence of I vacancy leads to the formation of an impurity band near the Fermi level, enhancing the superexchange interactions between Cr atoms. Consequently, the ferromagnetism (FM) is strengthened and the Curie temperature (T_{C}) increases to 80 K. Compared to the neutral state, the magnetic anisotropy energy (MAE) increases to 26.36 meV when the system is under the +1 charge state. This increase is attributed to the mainly contribution of covalent anisotropy between Cr and I atoms in the positively charged state, as opposed to the single-ion anisotropy (SIA) that primarily contributes in the neutral state. The transition metal atoms (TMs) interstitial doping of CrI_3 monolayer with I vacancy ($\text{TM}_i@v_{\text{I}}\text{-CrI}_3$, $\text{TM} = \text{V, Mn, Cu, Zn, Pd, Ag, Cd and Au}$) is stable, particularly for the $\text{V}_i@v_{\text{I}}\text{-CrI}_3$ system under the +2 charge state, where the MAE reaches 35.61 meV. This enhancement is attributed to the doping of V atoms, which increases the covalent interactions between Cr and I atoms.

Next, this study uses DFT to investigate the impact of defect charge on the magnetism of CrSeI . The results indicate that the Se vacancy systems of CrSeI ($v_{\text{Se}}\text{-CrSeI}$) are stable under -1, 0 and +1 charge states. In contrast to CrI_3 , the presence of Se vacancies in CrSeI does not lead to a significant impurity band near the Fermi level, thus the FM and T_{C} remain essentially unchanged. However, under the neutral and positive charge states, the MAE of the $v_{\text{Se}}\text{-CrSeI}$ systems increases to 47.77 meV and 34.85 meV, respectively. This

is due to the simultaneous increase in SIA of I atoms and the covalent anisotropy between the d orbitals of Cr atoms and the p orbitals of I atoms. In the system where TMs substitute for Cr positions in $v_{\text{Se}}\text{-CrSeI}$ ($\text{TM}_{\text{Cr}}@v_{\text{Se}}\text{-CrSeI}$), the MAE shows no significant changes.

Key words: Point defects; Magnetic anisotropy; First principles; Two-dimensional materials

目录

摘要.....	I
Abstract	II
第 1 章 绪论.....	1
1.1 磁存储和磁各向异性.....	1
1.1.1 磁存储简介.....	1
1.1.2 磁各向异性.....	2
1.2 二维材料的磁各向异性.....	2
1.2.1 CrI ₃ 的磁各向异性.....	4
1.2.2 CrSeI 的磁各向异性.....	7
1.3 论文选题及研究意义.....	9
第 2 章 理论计算方法.....	10
2.1 密度泛函理论：从波函数到电荷密度.....	10
2.2 Hohenberg-Kohn 定理.....	10
2.3 密度泛函理论核心思想：Kohn-Sham 方程.....	12
2.4 线性响应方法计算 U_{eff}	13
2.5 化学势.....	14
2.6 均匀缩放超胞法计算缺陷形成能.....	14
2.7 本论文所用计算软件.....	15
第 3 章 缺陷电荷调控 CrI ₃ 磁各向异性的理论研究.....	16
3.1 前言.....	16
3.2 计算方法.....	17
3.3 结果与讨论.....	21
3.3.1 点缺陷 CrI ₃ 的形成能.....	21
3.3.2 点缺陷 CrI ₃ 磁各向异性能.....	24
3.3.3 居里温度.....	34
3.4 本章小结.....	35
第 4 章 缺陷电荷态调控 CrSeI 磁各向异性的理论研究.....	37
4.1 前言.....	37
4.2 计算方法.....	37

4.3 结果与讨论	40
4.3.1 点缺陷 CrSeI 的形成能.....	40
4.3.2 点缺陷 CrSeI 的磁各向异性.....	43
4.3.3 居里温度.....	47
4.4 本章小结	48
第 5 章 结论与展望.....	50
5.1 结论	50
5.2 展望.....	50
参考文献.....	52
致谢.....	60
作者简介.....	61

第 1 章 绪论

1.1 磁存储和磁各向异性

1.1.1 磁存储简介

随着大数据、人工智能 (AI) [1]、云计算[2]等现代技术的兴起,数据存储的需求不仅在规模上达到了空前的水平,而且在复杂性也呈现出新的挑战,这对存储技术的发展提出了更高的要求。众人皆知,在半导体行业,摩尔定律预测了信息存储密度每 18 个月到 24 个月会增加一倍,而在过去的 50 年里,这一密度已经增加了超过八个数量级。如今,人们似乎已经接近摩尔定律所能达到的极限,这促使我们必须寻求提升数据存储密度的方法。当前,常见的信息存储技术包括半导体存储、磁性存储和光存储等。其中,磁性存储作为主流的信息存储手段之一,因其高存储密度、低能耗和环境友好等特点而受到重视,此外,该技术在研究和实际应用方面均展现出巨大的潜力和价值。磁性随机存储器 (Magnetic random access memory, MRAM) 作为新一代磁性存储器,为内存计算带来了巨大的前景[3-5]。磁隧道结 (Magnetic tunnel junctions, TMJ) 是 MRAM 的核心器件,由电极层和势垒层组成,如图 1-1 (a) 所示。随着器件尺寸的缩小,寻找合适的二维磁性电极层材料对于 MRAM 磁性存储至关重要。

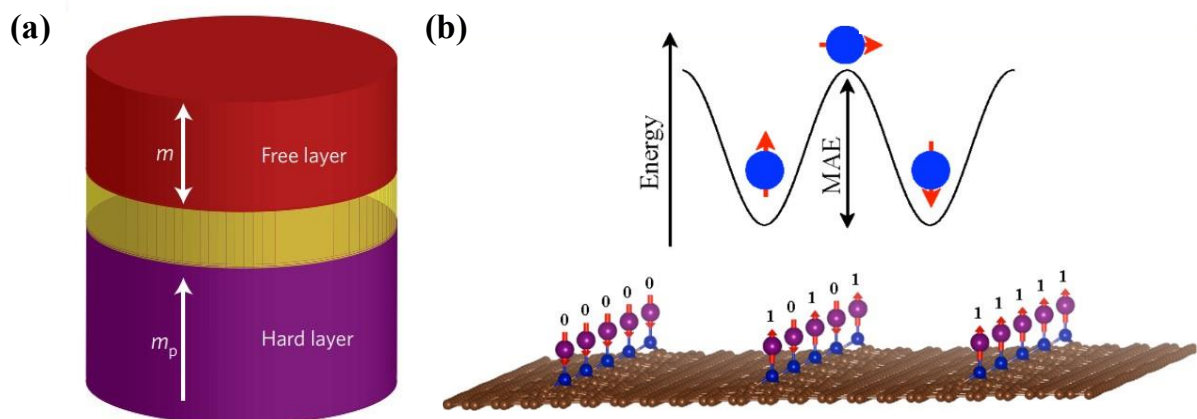


图 1-1 (a) 磁隧道结和 (b) 磁各向异性能示意图^[6]

Figure 1-1 Schematic diagram of (a) magnetic tunnel junction structure and (b) magnetic anisotropy energy

1.1.2 磁各向异性

随着 ChatGPT 等新型技术的兴起，人类仿佛进入了“第四次工业革命”，数据量也随之指数增长，与之而来的是存储器件逐渐趋于微观化。此时，热扰动对于信息存储的准确性提出了新的挑战。作为最有前景的磁性存储技术而言，磁性性质的稳定性对于信息存储的安全性至关重要。磁各向异性 (Magnetic anisotropy, MA) 能够有效抵抗热扰动的影响，保持磁性的稳定。因此，电极层材料对于 MA 就有较高的要求，我们需要寻找具有足够大 MA 的二维磁性材料才能克服高温热扰动对于信息安全造成的干扰。磁各向异性能 (Magnetic anisotropy energy, MAE) 是用来描述物质 MA 的参数，简单来说自旋磁矩方向从易磁化轴翻转到难磁化轴的能量差 (如图 1-1 (b) 所示, $MAE = E_{\parallel} - E_{\perp}$)。两种自旋态在 MTJ 两层电极层材料中，可以通过平行排列与反平行排列分别代表“0”和“1”，采用二进制存储信息^[7,8]。MAE 值大于 0 代表了磁化方向更倾向于面外的方向，也就是垂直于二维材料平面的方向，即易磁化轴的方向沿着 z 轴。负 MAE 值代表了磁化方向更倾向于面内的方向，也就是平行与二维材料的方向，即易磁化轴的方向沿着 xy 轴所在平面。MAE 值越大，就代表信息存储的越稳定^[9]。

1.2 二维材料的磁各向异性

1966 年，Mermin 和 Wanger 利用 Bogoliubov 不等式严格证明，在有限温度下，二维各向同性海森堡模型中长程铁磁 (Ferromagnetism, FM) 和反铁磁 (Antiferromagnetism, AFM) 构型不可能存在^[10]。但是 2017 年，Huang 等人^[11]和 Gong 等人^[12]分别利用磁光克尔显微镜发现了二维范德瓦尔斯 (van Der Waals, vdW) 晶体 CrI_3 和 CrGeTe_3 中的存在长程铁磁有序。 CrI_3 单层是伊辛铁磁体，居里温度 (Curie temperature, T_C) 为 45 K， CrGeTe_3 双层是海森堡铁磁体， T_C 为 30 K。其中，MA 被认为是消除 Merin-Wanger 规则限制的主要原因。具体来说，MA 打开了自旋波激发间隙，这对于在有限温度下出现长程 FM 有序是必要的。在 CrI_3 和 CrGeTe_3 被发现之后，越来越多具有更高 T_C 的二维磁体被发现，例如 VSe_2 ^[13]， MnSe_2 ^[14] 和 Fe_3GeTe_2 ^[15] 单层铁磁体。除了 FM 构型之外，在 FePS_3 ^[16] 和 MnPS_3 ^[17] 的原子级薄晶体中也观察到了长程 AFM 构型。最近，在 graphene/6H-SiC(001) 上生长的 CrCl_3 单层中实现了具有面内旋转对称性的 2D-XY 磁体，这表明长程磁性可以在二维中存在而不易产生轴向各向异性^[18]。

二维磁性材料的优点，例如小型化、灵活性、栅极可调性和高接口质量等，基于二维磁性材料制备的电子器件具有相同的优点。二维本征磁性材料为研究原子厚度中自旋电子学的新物理现象的应用提供了大量机会。例如，由 CrI_3 多层膜构建的 vdW 磁隧道结实现了记录的 19000% 的隧道磁阻^[19]；二维 Fe_3GeTe_2 的磁化强度可以通过相邻重金属

层中定向移动的载流子产生的自旋轨道扭矩有效地切换^[20]；通过制造 vdW 异质结，二维磁体可以对二维非磁性材料产生邻近效应，从而导致出现特殊的、自旋相关的电子输运行为，例如量子反常霍尔效应、反常谷霍尔效应和非线性螺旋边缘态^[21-23]；各种拓扑自旋构型，包括斯格明子/反斯格明子、双子、涡旋/反涡旋，可能源于不同磁构型的配合并出现在二维磁体中^[24, 25]。所有上述物理性质都与磁各向异性、交换各向异性和 Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用 (DMI) 有关，如图 1-2 所示。这些项描述了各种自旋相互作用并共同确定了所研究系统的自旋哈密顿量，分别描述了优先磁化方向、对称交换耦合和反对称交换耦合。在本文中，我们重点关注二维磁体的垂直磁各向异性 (Perpendicular magnetic anisotropy, PMA) 的物理起源。

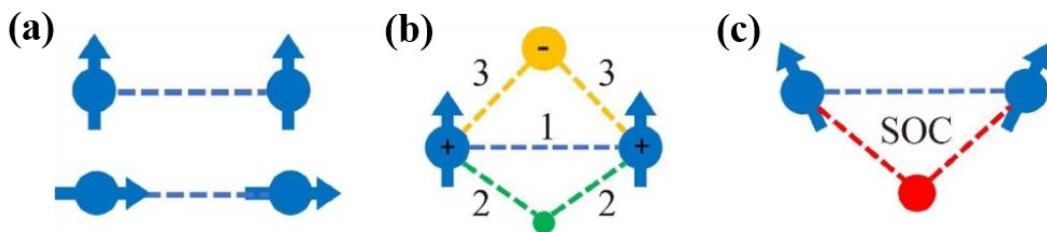


图 1-2 (a) 磁各向异性, (b) 交换各向异性和 (c) Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用示意简图^[26]

Figure 1-2 The schematics of (a) magnetic anisotropy, (b) exchange interaction and (c) Dzyaloshinskii-Moriya interaction in two-dimensional magnets^[26]

对于没有 MA 的二维材料单层，不存在自旋波激发间隙。基于自旋波理论，无间隙磁振子将导致一维和二维系统中的磁序崩溃。然而，MA 产生了非零激发间隙，这导致了有限温度下长程磁序的稳定性。对于多层体系，磁振子态密度 (Density of states, DOS) 表现出能量的阶跃函数，而对于块体体系，磁振子 DOS 与能量的根成正比。因此，当材料的厚度不断增加时，需要更高的温度来保证足够的激发以破坏磁序。上述理论已成功用于解释一些具有 PMA 的二维磁体 (例如 CrGeTe_3 ^[12], V_5Se_8 ^[27], CrI_3 ^[11] 和 FePS_3 ^[16]) 中长程磁序的起源。

CrGeTe_3 中的铁磁性通过扫描磁光克尔显微镜观察，并通过垂直磁各向异性的各向同性海森堡模型很好地描述。在该模型中，自旋矢量允许在三维空间中旋转，因此可以写为 s_x , s_y 和 s_z 。 V_5Se_8 薄膜还具有海森堡型二维铁磁性特征。值得注意的是，反常霍尔效应和 X 射线磁圆二色性被应用于测量 V_5Se_8 的磁信号。与 CrGeTe_3 相比， CrI_3 中的铁磁性也可以通过磁光克尔显微镜观察到，但由伊辛模型描述。对于伊辛系统，自旋只有两种可能的状态，自旋“向上”和自旋“向下”。 CrI_3 单层在外场垂直和平行于样品的情况下的磁滞回线证明了强 PMA 的存在。除了铁磁性外，拉曼光谱还在原子级薄的 FePS_3 中观察到了伊辛型反铁磁性。

尽管众所周知，PMA 可以通过解除热扰动的限制来稳定二维磁性，但最近的实验表明，它并不是长程磁序出现的必要条件。磁体具有简单的平面，而不是磁各向异性，可以用 XY 模型来描述。对于二维 XY 磁体，磁序可以稳定在有限尺寸限制下，并且 Berezinsky-Kosterlitz-Thouless (BKT) 转变发生在临界温度下^[28,29]。Pinto 等人^[18]利用 X 射线磁二色性观察到在 graphene/6H-SiC(0001)上生长的 CrCl₃ 单层的面内磁性表现出 2D-XY 系统的关键缩放行为特征。

为了精确获得磁各向异性的大小，采用基于密度泛函理论 (Density Functional Theory, DFT) 的第一原理计算。MAE 可以通过比较面内和面外磁化系统之间的能量差来获得。值得注意的是，CrI₃ 和 Fe₃GeTe₂ 单层中分别报道了 1.60 和 1.56 meV/unit 的强 PMA^[30,31]。对于自旋哈密顿量，例如： $H = -\sum_{(i,j)} J_{ij}(S_i \cdot S_j) - \sum_i A(S_i^z)^2$ ，其中 J 和 A 代表磁交换耦合和 PMA 的大小，可以通过对自旋算子进行 Holstein-Primakoff 变换来获得磁振子的能量色散^[32]。第一性原理计算表明，与 CrCl₃ 单层相比，CrWCl₆ 单层的磁各向异性显著增强，从面内的 -0.08 meV/unit 到面外的 2.14 meV/unit^[33]。因此，带隙 ($E_{\text{gap}} = -2AS$ ， A 和 S 代表磁各向异性和总自旋量子数) 出现在 Γ 点，光学支转移到解析磁振子谱中更高的能级，这增强了 T_C 。值得注意的是，在 MnBi₂Te₄ 单层中也报道了 PMA 引起的磁振子光谱能隙^[34]。

为了增强 PMA，人们通过第一性原理计算开发了多种方法进行调控，例如用重金属生长外延膜^[35,36]，表面电荷^[37,38]，表面吸附分子^[39,40]，界面工程^[41,42]，施加电场^[43]，应变调控^[44]等。其中，TM 原子掺杂是最为常见的调控方式之一。本文，在研究点缺陷的基础上也尝试了对缺陷体系进行掺杂 TM 原子进行调控。

1.2.1 CrI₃ 的磁各向异性

CrI₃ 是首个被发现的本征铁磁性二维材料^[45]，是 I-Cr-I 夹层结构，其中磁性 Cr 离子以八面体配位形成蜂窝网络，与六个 I 离子边缘共享。由于其本征的铁磁性、巨大的磁带结构效应、独特的自旋-晶格和自旋-声子耦合以及稳健的拓扑性质，它可以成为自旋电子器件的潜在候选材料。但它的居里温度约为 45 K，磁耦合相互作用可以由伊辛模型较好的描述^[46]，如图 1-3 所示。这表明它有一定的磁各向异性，随后有理论和实验工作对其磁各向异性的来源和调控进行了研究。Lado 等人^[31]通过理论计算得到 CrI₃ 的 MAE 为 0.65 meV/f.u.，保持 Cr 的 SOC 系数不变，改变 I 的 SOC 系数，计算出的 MAE 会显著变化，保持 I 的 SOC 系数不变，改变 Cr 的 SOC 系数，计算出的 MAE 几乎不变，如图 1-3 (b) 所示。这说明 I 原子的 SOC 效应导致 Cr-I-Cr 之间的超交换相互作用有一定的各向异性，使该体系有了磁各向异性和伊辛型的自旋耦合作用。

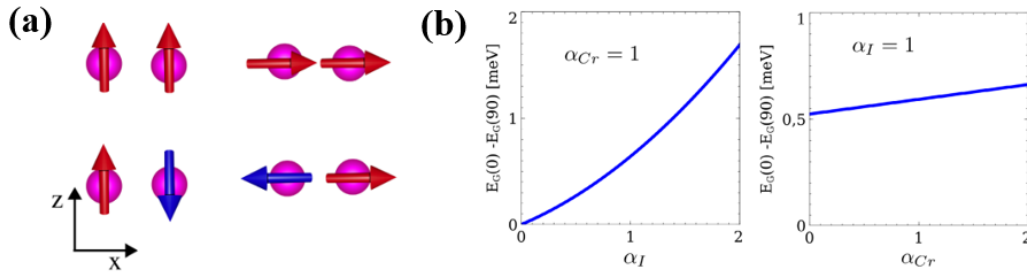


图 1-3 (a) 两个 Cr 原子的不同共线磁构型，显示了面内和面外的铁磁和反铁磁构型；(b) MAE 随 Cr 与 I 原子 SOC 强度的变化示意图^[31]

Figure 1-3 (a) Different collinear magnetic configurations of two Cr atoms, showing in-plane and out-of-plane ferromagnetic and antiferromagnetic configurations; (b) Schematic illustration of the variation in MAE with the strength of SOC between Cr and I atoms^[31]

Webster 等人^[47]研究了单层三卤化铬 (CrX_3 , $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 在施加双轴应变时 MAE 的变化。在未施加应力的基态下, CrCl_3 , CrBr_3 和 CrI_3 均表现为铁磁有序。当施加压缩应力时, 这些材料会发生从铁磁态到反铁磁态的相变。其中, CrI_3 在受到拉伸应力时其电子带隙增加。而这三种材料的 MAE 均表现出对应变调控的敏感性。值得注意的是, 当施加 5% 的压缩应变时, CrI_3 的 MAE 可增幅高达 47%, 如图 1-4 (a) 所示。Tafti 等人^[48]展示了如何通过混合卤素化学调控范德华晶体 $\text{CrCl}_{3-x}\text{Br}_x$ 的磁性和光学性质。通过结合较轻的卤素 (如 Cl) 和较重的卤素 (如 Br), 成功地调节了 SOC 强度, 实现了磁各向异性的精细控制, 导致了易磁化轴从面内向面外的连续变化, 如图 1-4 (b) 所示。

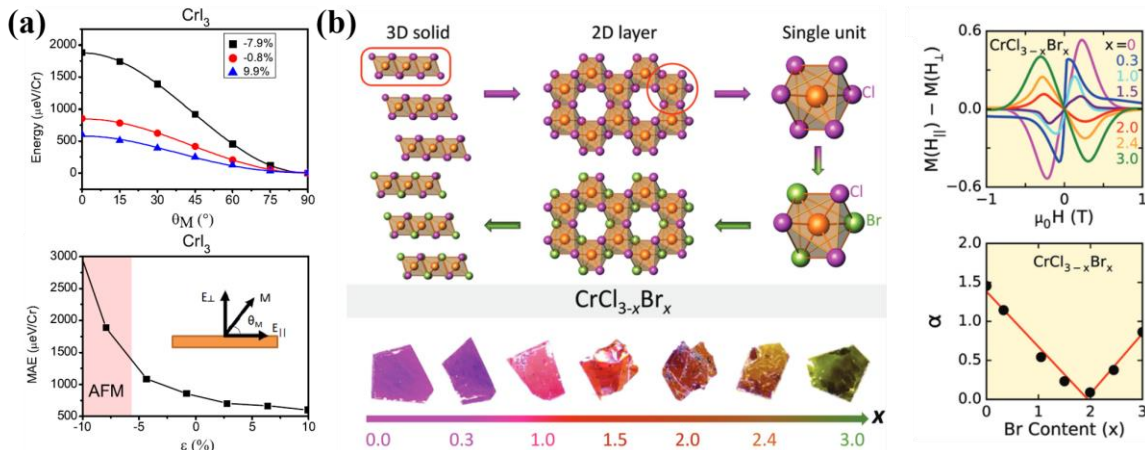


图 1-4 (a) CrI_3 中 MAE 和磁基态随应变的变化；(b) $\text{CrCl}_{3-x}\text{Br}_x$ 结构图和 MAE 随 Br 元素浓度的变化

[47, 48]

Figure 1-4 (a) Changes of MAE and magnetic ground state with strain in CrI_3 ; (b) $\text{CrCl}_{3-x}\text{Br}_x$ structure diagram and MAE changes with Br element concentration^[47, 48]

Wang 等人^[49]分析了 CrI_3 单层二十种不同类型的点缺陷，包括空位、取代和键旋转缺陷等。研究表明，缺陷的形成能以及其对材料电子性质和磁性的影响极大依赖于碘化物的化学势，能够引导材料呈现本征的 n 型或 p 型掺杂特性。此外，发现大部分的点缺陷均能引发铁磁与反铁磁之间的相变，如图 1-5 (a-b) 所示。Zhao 等人^[50]通过第一性原理计算深入探讨了单层金属三卤化物，尤其是 CrI_3 中表面 I 空位对其性能的影响，揭示了 I 空位不仅显著增强了 CrI_3 的铁磁性，还能诱导出可逆转的面外电极化，这种电极化可以通过适度的能量势垒来实现切换，如图 1-5 (c) 所示。此外，这种可切换的电极化特性并不仅限于 CrI_3 ，而是可以在其他金属三卤化物中找到。Yang 等人^[51]探讨了通过在单层 CrI_3 上吸附 TM 原子以增强其铁磁性和调节电子性能的可能性。研究发现，不同的 TM 原子吸附可以显著改变 CrI_3 单层的电子结构，将其从半导体性质调整至金属、半金属或自旋无隙半导体。此外，TM 原子的吸附不仅能增加 CrI_3 单层的磁矩，还能显著提高其 T_C ，实现了对其铁磁稳定性的显著提升。特别是，当 Sc 和 V 原子被吸附时， CrI_3 的 T_C 可提高近三倍，如图 1-5 (d-f) 所示。这一发现对于实现室温下铁磁性的二维材料具有重要意义。

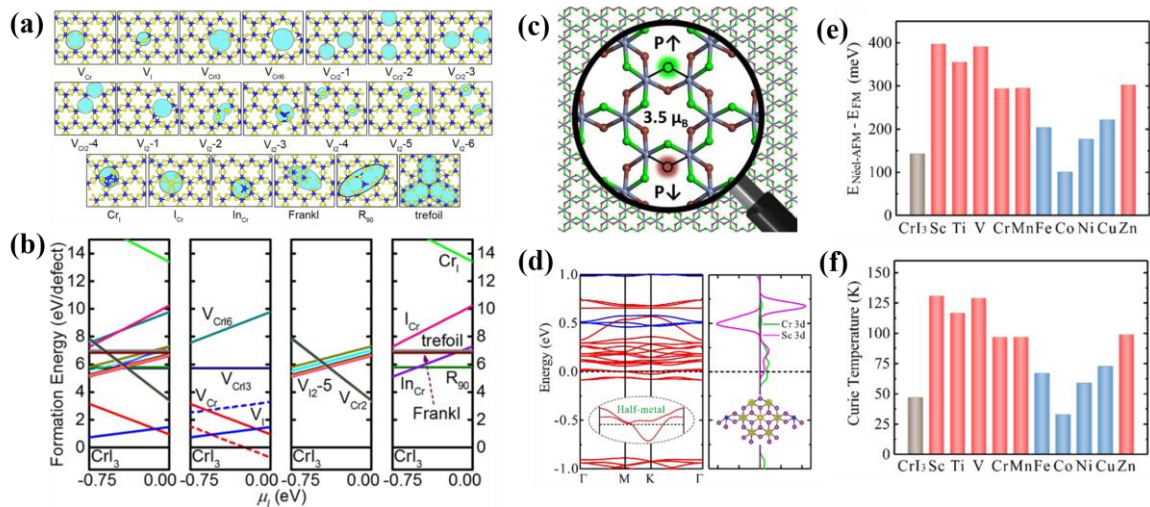


图 1-5 CrI_3 单层中 (a) 点缺陷的 20 个结构示意图；(b) 缺陷形成能作为 I 原子化学势的函数；(c) 具有可切换面外极化的 I 空位 CrI_3 结构示意图；(d) 吸附 Sc 原子的电子结构；吸附过渡金属原子的 (e) 磁基态和 (f) 居里温度示意图^[49-51]

Figure 1-5 In CrI_3 monolayer (a) 20 structural diagrams of point defects; (b) Defect formation energy as a function of chemical potential of I atoms; (c) Schematic diagram of the structure of I-vacancy CrI_3 with switchable out-of-plane polarization; (d) Electronic structure of adsorbed Sc atoms; (e) magnetic ground state and (f) Curie temperature of adsorbed TM atoms^[49-51]

1.2.2 CrSeI 的磁各向异性

CrSeI 根据空间群可以分为两种类型：类型I和类型II，如图 1-6 (a-b) 所示，对应空间群分别为 $P\bar{6}M2$ 和 $PMMN$ ^[52, 53]。I型 CrSeI 单层由弯曲的 CrS 层夹在两个卤素层之间。每个晶胞包含两个 Cr 原子，两个 Se 原子和两个 I 原子，其中每个 Cr 原子与四个 Se 原子和两个 I 原子六配位。II型 CrSeI 单层属于类过渡金属硫族化合物（Transition metal dichalcogenides, TMDs）结构，具有一种独特的二维蜂窝状结构，由中间的 Cr 原子层夹在 Se 原子层和 I 原子层之间，形成 Se-Mo-I 的三明治结构。在这种结构中，每个 Cr 原子通过共价键与其周围的三个 Se 原子和三个 I 原子相连，形成一个八面体配位环境。

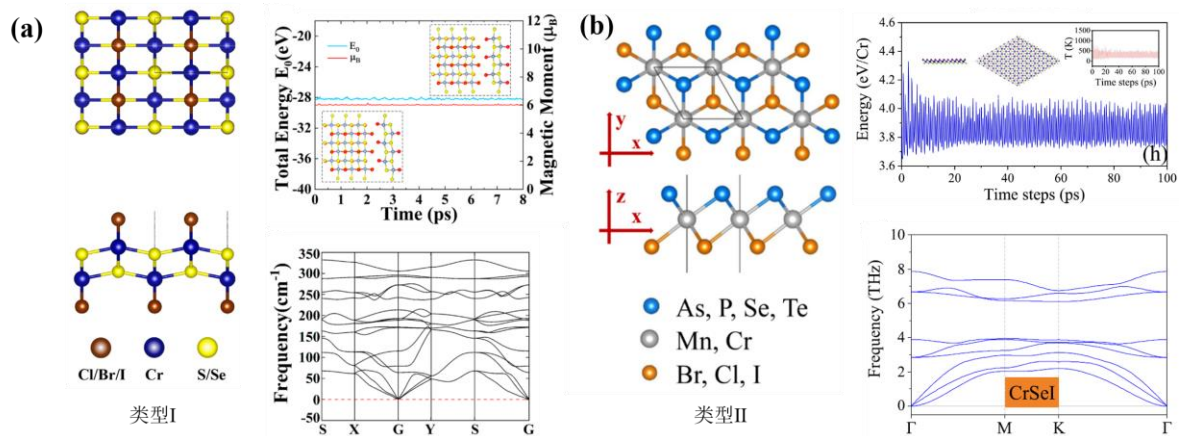


图 1-6 (a) I型 CrSeI 单层和 (b) II型 CrSeI 单层的结构示意图，分子动力学模拟和声子谱^[52, 53]

Figure 1-6 Structural diagrams, molecular dynamics simulations, and phonon spectra of (a) type I and (b) type II CrSeI monolayer^[52, 53]

Han 等人^[52]预测了I型单层 CrSeX (X = Cl, Br, I)，其中 CrSeI 单层具有高居里温度和显著的 PMA。这些特性主要得益于 I 原子强大的自旋轨道耦合作用。Gao 等人^[54]报道了一种利用基于 CrXh (X = S, Se; h = Cl, Br, I) 单层的二维铁磁半导体 (Ferromagnetic semiconductor, FMS) 构建范德华异质结构的方法。研究证实了这些单层及其异质结构展示出优秀的 FMS 特性，如巨大的磁矩、合适的带隙、高载流子迁移率以及高居里温度。尤其是这些异质结通过改变能带结构，实现了电荷传输行为的精确控制，并能在外部交变磁场作用下实现 II 型和 I 型能带排列之间的切换，导致自旋极化状态的可逆重排，如图 1-7 所示。这一特性为磁场调制光电器件提供了新的应用前景，尤其是在实现超快速、可逆的“写-读”过程方面具有潜在价值。Wang 等人^[55]通过蒙特卡罗模拟和各向异性海森堡模型的理论预测，探讨了一系列能够在高温下保持铁磁性的单层材料，尤其关注了 MnNX 和 CrCX (X = Cl, Br, I; C = S, Se, Te) 这些化合物。这些单层材料的 T_c 范围广泛，