

目 录

中文摘要.....	I
Abstract	III
第一章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 二维铁磁半导体材料	2
1.3 铁磁半导体中的交换相互作用	6
1.4 本论文的研究内容	9
第二章 理论和计算方法	11
2.1 多粒子体系中的近似方法	11
2.1.1 多体系统的薛定谔方程	11
2.1.2 Born-Oppenheimer 近似	12
2.1.3 Hartree-Fock 近似	13
2.2 密度泛函理论	14
2.2.1 Hohenberg-Kohn 定理	14
2.2.2 Kohn-Sham 方程	15
2.3 交换关联泛函	16
2.4 DFT+U 方法	16
第三章 理论预测具有高居里温度的铁磁半导体 $\text{MoXY}(\text{X}=\text{S},\text{Se};\text{Y}=\text{Br},\text{I})$	19
3.1 研究背景	19
3.2 计算方法	20
3.3 结果与讨论	20
3.4 本章小结	27
第四章 调控二维铁磁半导体 $\text{MoXY}(\text{X}=\text{S},\text{Se};\text{Y}=\text{Br},\text{I})$ 中的超交换相互作用	29
4.1 研究背景	29
4.2 计算方法	30

4.3 结果与讨论.....	30
4.4 本章小结.....	36
第五章 总结与展望.....	37
5.1 总结.....	37
5.2 展望.....	38
攻读硕士学位期间发表的学术论文.....	53
致谢.....	55
参考文献.....	41

二维铁磁半导体 MoXY ($\text{X}=\text{S,Se}$; $\text{Y}=\text{Br,I}$) 超交换作用的第一性原理研究

中文摘要

二维材料的厚度为原子级别，具有独特的物理与化学性质。二维材料有望应用于微型电子器件中，从而延续摩尔定律。例如，单层石墨烯在光电器件等领域都展现出应用价值。近年来，二维材料获得了科学界越来越多的关注，在理论和实验方面进行了深入的研究，包括 h 相氮化硼，过渡金属硫族化合物，金属氧化物，有机半导体等。二维磁性半导体可结合原子级别厚度、可控自旋自由度与半导体相关性质，因此成为二维自旋电子器件应用的基础材料。

设计和制备室温条件下具有长程铁磁序的新型二维半导体材料，并且通过应变等调控手段提升其居里温度，一直是研究的焦点。依据 Goodenough-Kanamori-Anderson (GKA) 规则，提升居里温度的本质在于增强超交换作用，交换相互作用可以分为直接交换相互作用和超交换作用等。合理的设计具有室温长程铁磁序的低维铁磁材料与提高其居里温度的关键在于解释外部调控手段如何调节超交换相互作用。一般来说，对于不同的交换路径，超交换作用的强度会有较大的不同，并且在外部调控手段下的变化方式也不一样。因此一个适用于所有交换路径的，可以表征超交换相互作用强度的描述符，对于帮助我们理解调控手段对于超交换作用的影响十分关键。在半导体材料磁性的相关研究中，磁交换相互作用对于揭示磁性半导体磁结构的微观机理、优化其性能、预测新型磁性半导体等方面都具有重要的作用。通过对磁性半导体中交换相互作用的研究，深入理解半导体磁有序形成的背后物理机制，设计具有高居里温度的二维铁磁半导体材料，有望拓展磁性半导体在信息存储、传输、处理等领域的应用。

本论文的具体研究内容如下：

1. 通过理论预测具有高居里温度的一类铁磁半导体 MoXY ($X=\text{S,Se}; Y=\text{Br,I}$)

本文预测了一类新的二维铁磁半导体 MoXY ，通过密度泛函微扰理论(DFPT)和分子动力学模拟(AIMD)计算确定了其动力学和热力学稳定性。同时通过第一性原理计算证明了他们的一系列优良磁学与电学性质，这类材料具有高于室温的居里温度，较大的磁各向异性能与准一维的输运特性，居里温度变化的范围是从 290 K (MoSBr)到 322 K (MoSeI)。此外还通过 GKA 规则对自旋间交换作用做了进一步分析。该项研究为磁性半导体材料的未来应用提供了新的可能性。

2. 调控二维铁磁半导体 MoXY ($X=\text{S,Se}; Y=\text{Br,I}$)中的超交换相互作用

本文基于 Kanamori 机制提出了一个普适的适用于所有交换路径的可以表征超交换相互作用强度的描述符，同时探究了应变与配体替换这两种常用的外部调控手段对材料居里温度的影响，并且使用这个描述符解释了配体替换和应变对 MoXY 的超交换相互作用强度产生影响的原因。本文为寻找能够增强二维铁磁半导体的超交换作用强度，并进一步提高其居里温度的研究提供了新的思路，可以进一步推动磁性半导体在自旋电子学领域的未来发展。

关键字：二维材料；磁性半导体材料；交换相互作用；第一性原理计算

分类号：O469

First-Principles Study of the Superexchange Interactions of Two-Dimensional Ferromagnetic Semiconductors MoXY(X=S,Se;Y=Br,I)

Abstract

Two-dimensional (2D) materials possess unique physical and chemical properties. Their thickness reaches atomic level. It's believed that they can be integrated into microelectronic devices, and potentially extend the Moore's Law. For instance, monolayer graphene has proven its value in many fields, such as the field of optoelectronic devices. In recent years, 2D materials, including hexagonal boron nitride (h-BN), transition metal dichalcogenides (TMD), metal oxides, and organic semiconductors, have gained increasing attention in the scientific community. Researchers have conducted extensive theoretical and experimental researches on 2D materials. 2D magnetic semiconductors, combining spin degree of freedom with semiconductor properties in few atomic layers, have become the fundamental ingredients in the application of 2D spintronic devices.

The search and preparation of novel 2D semiconductors with long-range and room temperature ferromagnetism, and the quest for external modulation strategies such as strain engineering to enhance their Curie temperature have always been the hot spots of future research. According to the Goodenough-Kanamori-Anderson (GKA) rules, the nature of enhancing Curie temperature lies in the modulation of superexchange mechanisms. Exchange interaction can be categorized into direct exchange and superexchange interactions, along with others. Unraveling the physics of how these external modulation strategies modulate the underlying superexchange mechanisms is the key to the rational design and the performance improvement of high Curie temperature low-dimensional ferromagnets. Generally speaking, for different exchange path, the interaction strength is also different, and behaves differently under applied modulation strategies. Therefore, a general path-resolved indicator of superexchange interaction strength is crucial for understanding the external modulation mechanisms of superexchange interaction. In the study of

magnetic semiconductors, magnetic exchange interaction plays critical roles in optimizing their performance, revealing the microscopic mechanisms of how their magnetic phases are stabilized, and enriching their variety. In order to deepen our understanding of the physical mechanisms behind different magnetic orders in semiconductors, the study of exchange interaction is indispensable. Designing 2D ferromagnetic semiconductors (FMSs) with high Curie temperatures could potentially expand the application of magnetic semiconductors in areas such as the storage, transmission, and processing of information.

The specific research contents of this paper are as follows:

1. Theoretical prediction of a new family of ferromagnetic semiconductors MoXY ($X = \text{S, Se}$; $Y = \text{Br, I}$).

This paper predicts a novel family of 2D FMSs, MoXY . Their dynamic and thermodynamic stability have been confirmed via Density Functional Perturbation Theory (DFPT) calculations and Ab Initio Molecular Dynamics (AIMD) simulations. Moreover, a series of excellent magnetic and electrical properties of the materials have been demonstrated through first-principles calculations. The Curie temperatures of the materials are above the room temperature, and they possess high magnetic anisotropy energy (MAE) and quasi-1D transport behaviors. Their Curie temperatures range from 290 K (MoSBr) to 322 K (MoSeI). Additionally, further analysis of the superexchange interactions has been conducted according to the Goodenough-Kanamori-Anderson (GKA) rules. This research opens new possibilities for the future application of magnetic semiconductors.

2. Modulation of superexchange interactions in MoXY ($X = \text{S, Se}$; $Y = \text{Br, I}$)

This paper proposes a path-resolved indicator of superexchange interaction strength based on the Kanamori's mechanism. It also explores the impacts of two heavily used external modulation strategies, i.e. the strain modulation and ligand substitution, on the Curie temperatures of materials and provides further explanations of the related underlying mechanisms by employing the proposed path-resolved indicator of superexchange interaction strength. This paper provides new insights for the further research of enhancing the superexchange interaction strength and increasing

the Curie temperatures of 2D FMSs. It potentially advances the future development of magnetic semiconductors in the field of spintronics.

Key words: Two-dimensional materials; Magnetic Semiconductors; Exchange Interaction; First-principles calculations

CLC number: O469

第一章 绪论

1.1 引言

在近几十年里，半导体的成功制备对人类社会有着巨大意义，相较于电子管，半导体晶体管具有体积小计算速度快的特点，可以被集成于微芯片中，并且随着制程工艺的发展，芯片的体积还在逐年缩小，计算速度不断提高，带动着人类社会以前所未有的速度飞快发展。半导体作为一种可以通过人为调控，在特定情况下导电的材料，推动着通讯，计算，军用，清洁能源等领域的持续发展，其作为现代电子器件重要基石的位置不容撼动，并且在可预见的未来也将继续作为制备集成电路的基础原件。但是主流半导体集成度的指数化增长正在接近其物理极限，发展新型纳米材料可以帮助人们解决这个问题。二维半导体材料作为新兴纳米材料的一员，相较于传统硅基半导体，具有尺寸更小便于集成，种类丰富性质多样化等优势。自从石墨烯被成功制备以来^[1]，二维材料的制备方式主要可分为自上而下和自下而上两种。机械剥离、化学剥离等属于自上而下的制备方式^[2-6]，这种方式几乎可以制备所有化合物的二维结构。物理与化学气相沉积法^[7,8]、溶剂热法^[9]与分子束外延^[10]等则属于自下而上的制备方式，这些丰富的实验制备方式证明了二维材料具有巨大的科研潜力与实际应用价值。

自20世纪以来，磁学以及磁性材料相关研究取得了长足的发展，电子自旋作为电子的一个本征属性，其在信息存贮与传递中的重要性开始越来越多的获得人们的重视。随着二维材料的不断发展，单层 CrI_3 与 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 于2017年的成功实验合成标志着磁性材料与二维材料的历史性结合^[11,12]。原本根据莫敏-魏格纳定理，二维周期性晶格中的长程磁序是被禁止出现的，实验人员们认为磁各向异性会在低能激发态处打开一个带隙，从而解释了这一违背常规理论现象出现的原因。二维磁性材料是一类厚度减小至二维极限后仍保持其磁有序性的材料，随着对于二维磁性的研究，人们发现其中同样存在着很多新奇现象，例如隧道磁阻效应，反常谷霍尔效应和量子反常霍尔效应等^[13-15]。因为磁性材料可以在电荷自由度的基础上充分利用电子的自旋自由度，所以随着由二维磁性材料制成的自旋电子器件的不断发展，其性能正在逐渐超越传统二维电子器件，在存贮信息与节能等诸多领域具有重要

的应用潜力^[16-21]。正如半导体在现代电子器件应用中的重要地位，二维磁性半导体也是制备二维自旋电子器件的基础材料之一，因为其同时结合了可控的自旋自由度与半导体相关性质。二维铁磁半导体的外磁场进一步拓宽了二维磁性半导体的应用场景，其外磁场可以通过其他外部场(如外电场、磁场等)进行调控，同时二维铁磁半导体的层状结构还使其能够作为一种可以提供背景磁场的半导体材料与其他材料搭建成异质结，为材料科学和纳米技术的发展带来新的可能性^[22]。

然而二维铁磁半导体的诸多优点与其上所展现的新奇现象却不能在实际中得到应用，因为不论对于体相还是二维的金属或者半导体，如果要利用材料的自旋自由度，通常需要实现自旋间的有序排列^[23]。这种自旋间有序排列方式都源于交换相互作用，这种作用的强度通常很弱，我们可以将这一作用看作微扰，那么占据态与未占据态之间的能量差就会影响其强度。由于半导体中带隙的阻隔，其基态与激发态之间一般具有较大能量差，因此不利于交换作用。所以尤其是对于磁性半导体而言，其交换强度难以抵抗外界的热扰动，随着温度升高自旋的有序排列方式极易被打破，从而失去磁有序性。同时维度的降低也会在一定程度上影响磁有序度，对于低维自由电子气，其所具有的低能激发态密度较大，体系因热运动而产生的涨落较强，因此即使在低温下也很难出现有序相。并且基于自旋海森堡模型，半导体中的交换相互作用相比于经典的库仑强相互作用属于弱相互作用力，更加难以在室温下保持^[24,25]。因此很多磁性半导体的性质只能在低温实验室环境，或者第一性原理计算中被观察到，而为了实现二维铁磁半导体的实际应用，必须保证其铁磁相变温度即居里温度高于室温，人们为此考虑了很多提高居里温度的方法，包括掺杂^[26-32]，应变调控^[33-36]和配体替换^[37-39]等，然而无论哪种方法，其根本都是想要加强材料铁磁交换相互作用强度，这自然要求我们对于半导体中的交换相互作用有更深层次的理解。

1.2 二维铁磁半导体材料

当原子间相互靠近构成晶体时，在洪特定理与在位格点排斥能的主要作用下，具有不同自旋的能级发生劈裂，于是在磁性原子周围出现了净磁矩，这种现象多见于外层 d 与 f 电子，因其电子间相互作用更强，自旋劈裂更明显。同时近邻两磁性原子间波函数产生交叠，在经典库仑作用外还另外产生了交换相互作用。无论在金属还是半导体中，自旋指向

间都通过交换相互作用耦合在一起，因此交换作用被认为是磁性的主要起源。交换作用还可以借由中间非磁性原子的轨道向外延伸，使自旋间的耦合不只局限于近邻磁性原子之间，不同位点处的自旋也可以耦合。如果费米能级附近价电子因为库伦排斥作用较强，波函数交叠较弱或者晶格散射较强等原因，较难被激发到导带。且此时被孤立在不同格点处电子的自旋间的交换相互作用倾向于使自旋平行排列，材料就表现出铁磁半导体性质。铁磁材料的磁化方向可以通过施加外部调控手段而改变，从而实现磁存储与自旋阀等应用，半导体例如传统金属氧化物半导体场效应管可以通过施加门电压的方式实现开关效应，二维材料具有良好的电学，热学，光学与机械性质。二维铁磁半导体结合了三者的优势于一身，由于其自旋极化的性质使得人们可以对电流与自旋进行耦合调控，从而表现出新奇性质并在自旋电子器件应用领域大有前景。早在上世纪 60 年代，人们就合成了第一个集铁磁性与半导体性质于一身的块体材料 CrBr_3 [40]，但其居里温度仅有 30 K。之后为了使二维体系获得各向异性的磁性人们又尝试了一系列办法，例如掺杂，缺陷，应变等。但由这些方法获得的磁性并不是本征的，且非常微弱难以调控。在这之后的很长时间二维磁性只存在于理论预测中，例如 $\text{Cr}_2\text{Ge}(\text{Si})_2\text{Te}_6$ [41,42]，和过渡金属硫族化合物[43]。经过几十年的努力，二维磁性材料相关实验研究只有在成功合成二维磁性半导体 CrI_3 与 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 后才取得了突破，但是 CrI_3 的居里温度仅有 46 K [11]，而 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 的居里温度只有 28 K [12]。之后人们通过实验成功合成了具有高居里温度的二维铁磁材料，例如同属于过渡金属硫族化合物的单层铁磁金属 1T-VSe_2 与二维铁磁半导体 2H-VSe_2 ，二者居里温度均高达 400 K 左右[44-47]。这些实验成功验证了二维室温铁磁半导体的可行性，但是关于二维室温铁磁起源的现行理论解释是否成熟还有待进一步讨论[45,48]。

有关于二维铁磁半导体的计算与理论研究主要聚焦于预测新的具有良好的电学与磁学性能与较高的居里温度的二维铁磁半导体材料，通过能带计算发现具有不同自旋极化的导带底与价带顶的材料称为二维铁磁双极半导体，首次提出的双极磁性半导体为一种理论预测的单壁碳纳米管[49]，因其可以通过电子或者空穴掺杂达成不同自旋极化的自旋流而受到关注。人们也在寻找具有较高的载流子迁移率的二维铁磁半导体，其可以实现自旋极化载流子的高速运动[50]，提高铁磁半导体器件的工作速度。拓扑非平庸且具有量子反常霍尔效应的二维铁磁半导体称为二维陈绝缘体[51-55]，其可以实现无损耗传输的手性边缘态，在

搭建低能耗电子器件和量子计算领域中具有潜在的应用价值。具有铁电性质的铁磁半导体称为多铁材料，例如具有 I 空位的 CrI_3 [56]，其内建的面外电场可以通过施加外电场的方式实现反转，从而达成对于材料其他性质的调控，或者通过搭建二维铁磁半导体与其他铁电材料的异质结实现二维多铁材料，借由近邻效应达成对于铁磁半导体层的调控[57-60]。除了利用电荷和自旋作为承载信息的载体[61]，光子在信息存储与读写方面也扮演着重要作用，二维铁谷材料在 K 或者 K' 点处具有特定自旋的能谷[62]，可以选择性地激发左旋或者右旋偏振光，因此能够利用电子自旋与能谷的锁定关系，将铁磁半导体性质与的谷极化结合制成能谷电子器件，是未来谷电子学的一大发展方向[33,63,64]。某些情况下二维铁磁半导体中的磁性原子如果具有足够多半占据轨道，其在晶场与自旋劈裂的共同作用下可能会具有较大净磁矩，例如由 Fe、Mn 及其同族过渡金属构成的铁磁半导体。较大磁矩对于外磁场的相应更加灵敏，更有利于材料的实际应用[17]。同时铁磁材料沿着不同方向被磁化时，旋转其磁化轴所需能量可能会不同，在某一方向被磁化的难易程度可以通过磁晶各向异性能表征，其中最容易被磁化的方向称为易磁化方向或易磁化轴。不具有磁晶各向异性的磁性材料称为各向同性海森堡磁体，如果材料在面外具有磁晶各向异性，而在面内各向同性，其中易磁化方向在面外的称为艾辛磁体，易磁化方向在面内的称为 XY 磁体。磁各向异性对于实现自旋的有序排列，进而实现对于自旋自由度的充分利用具有巨大价值，较大的磁晶各向异性能有利于在有限温度下维持二维磁性。磁晶各向异性可分为交换各向异性和单离子各向异性，公认的微观机制为晶场、自旋轨道耦合与交换相互作用的共同作用，但同时基于经典力学的偶极相互作用也会对磁性晶体的各向异性有所贡献，因此磁各向异性的起源仍有待进一步讨论[65-67]。综上所述，通过理论预测更多具有优良性质的二维铁磁半导体，能进一步推进二维铁磁半导体的应用，促进纳米材料产业的发展。

上述讨论了很多二维铁磁半导体的优秀性质，在实际应用中，具有一定带隙的铁磁半导体的价电子很难受到室温的影响被激发到导带，但是自旋间的有序排列方式却很容易被室温破坏从而失去磁性，发生从铁磁相到顺磁相的相变，其相变的临界温度称为居里温度。因此往往需要二维铁磁半导体的自旋间具有较强的耦合强度与较大的磁各向异性能使其可以抵抗环境温度的热扰动，从而在高温下也不会发生相变，即具有较高的居里温度。二维铁磁半导体中的自旋指向通过交换相互作用耦合在一起，交换作用的强度直接决定了材

料居里温度的大小，但是半导体的特殊电子结构又可能会对其强度产生负面影响，因此目前发现的单层或者多层铁磁半导体的居里温度普遍低于室温，所以寻找更多具有较强交换相互作用的二维铁磁半导体是亟待解决的关键问题。这需要人们对于交换相互作用的机理有深刻的理解，如果能认识到哪些因素可以影响交换相互作用的强度，就可以根据这些因素合理的设计具有高居里温度的二维铁磁半导体。

因此围绕着二维磁性半导体的理论与计算研究还聚焦于提出各种创新的调控手段，分析其对材料性质造成的影响背后的机理，借此获得对于材料性质的更深层次的理解并提出优化材料性能的方案，这些理论计算对后续研究具有很大的指导价值。通过载流子掺杂改变费米面高度，可以实现二维铁磁半导体向半金属的相变，掺杂后不仅有可能实现完全自旋极化的电流，不满半占据态的出现还有可能加强巡游电子的交换相互作用从而加强自旋间的铁磁或反铁磁耦合强度，实现对材料磁性的调控^[68-70]。此外可以通过施加电场，磁场或光场等外场借由二维铁磁半导体材料的磁电耦合与自旋轨道耦合等效应实现对材料性质的调控，施加外磁场可以改变二维铁磁半导体的磁化方向，受到晶体中磁性原子的轨道角动量猝灭与电子轨道运动和自旋取向间的耦合关系的作用，二维铁磁半导体的电子结构也会随磁化方向的变化而变化，因此外磁场可用于实现二维陈绝缘体的拓扑相变，提高材料居里温度，改变铁谷材料的谷极化方向，调节隧穿磁阻效应实现磁性隧道结等^[71-73]。在实验中施加外电场相比于外磁场更容易一些，因此使用电场调控也有诸多独特优势^[74-76]。外电场同样可以影响材料的电子结构，改变材料的带隙与自旋轨道耦合强度，同样可以使二维陈绝缘体发生拓扑相变，调控磁各向异性大小并提升居里温度，还可以调节二维铁磁半导体薄膜的隧穿磁阻与磁性异质结的层间耦合方式，反转二维多铁材料中的内建电场的极化方向并借由磁电耦合调控其性质^[77-79]。其他的外部调控手段如配体替换，原子掺杂，吸附，缺陷，搭建异质结等也在二维铁磁半导体相关研究中取得了丰硕的成果。

相比之下施加应变作为一种更为简单直接的调控方式，在理论计算与试验研究中被广泛应用。当孤立的原子相互靠近形成晶体时，由于原子轨道在实空间发生交叠后受到不同晶系对称性的限制从而根据一系列相位关系形成能带，使孤立原子的平直能级发生弯曲，并且能带弯曲的程度深受原子轨道间的相互作用的影响，因此通过施加外力可以直接调控具体轨道间的交叠程度并改变能带形状。应变可以定量的描述晶体结构在外力下的变化，

一般通过晶格常数的变化率来描述应变的程度，在计算物理中应变可以通过直接改变晶体的结构参数实现。虽然对晶体结构施加应变的操作相对简单，但由于应变一定会造成原子的相对位移从而改变原子轨道间的交叠方式并影响原子间的相互作用，因此晶体中所有与原子间相互作用有关的性质都会受到应变的调控，例如施加应变可以提高磁性材料的磁各向异性与居里温度，诱发二维磁性材料的金属绝缘体相变，改变铁谷材料谷极化方向等，具有广泛的应用前景。

综上二维铁磁半导体的性能可以通过外部手段得到提升，但除了配体替换等少部分方法外，大部分外部调控带来的提升都是易失的，因此人们也在积极寻找具有本征优良性质的二维铁磁半导体，例如前文所说的具有高居里温度的二维铁磁半导体。同样为了使探究过程不盲目，需要人们对于铁磁半导体不同性质的物理起源有不断深化的理解，在此基础上才可以让其在不借助任何外部手段的情况下就具有我们想要的本征性质。但这并不意味着这些外部手段在探究性质背后物理机制的研究中不能发挥作用，相反不同的调控方式可以作为我们观察已知物理量与二维铁磁半导体性质之间联系的纽带，在建立二者关系的过程中起着重要作用。例如与二维铁磁半导体的实际应用息息相关的居里温度，其大小与交换相互作用的强度直接相关，而交换作用的强度又与交叠积分，跃迁积分，晶场劈裂，自旋劈裂与 $d-p$ 能级间距等一系列基础物理量相关，同时由于应变可以直观的调控轨道的交叠积分，跃迁积分，与晶场劈裂，而配体替换与施加外磁场又可以实现对 $d-p$ 能级间距与磁性原子自旋劈裂的调节，因此如果能合理利用这些外部调控手段，观察材料的交换强度在不同调控下的变化，就可以加深对于交换作用机制的理解，从而指导今后的研究工作。由此可以看出，外部调控发挥着不可替代的作用，所以除了通过理论方法预测更多具有优良性质的二维铁磁半导体材料，在理论研究中应用各种各样的调控手段，探究基础物量与材料电磁学性质之间的联系也是至关重要的一环。

1.3 铁磁半导体中的交换相互作用

物质的磁性是重要的量子力学现象，海森堡 1928 年根据量子力学原理，基于孤立 d 电子的物理图像建立了自旋海森堡模型^[80]：

$$H = -2JS_i \cdot S_j$$

式中的 J 代表交换相互作用强度， \mathbf{S}_i 与 \mathbf{S}_j 代表了整数或者半整数的自旋。交换相互作用是由泡利不相容原理导致的纯量子力学效应，当两个孤立 d 电子的波函数正交，交换相互作用倾向于铁磁序；当两个 d 电子的波函数非正交，交换相互作用倾向于反铁磁序。基于孤立 d 电子体系的自旋海森堡模型，可以较好的用于描述磁性半导体自旋间的耦合方式。

在海森堡模型提出前，交换相互作用的重要性就引起了人们的重视^[81]。最早被导出的交换相互作用可以追溯到用于描述氢分子结合能的伦敦-海特勒模型。在求解氢分子模型的本征能量时，人们不仅得到了代表两团电子云之间与电子云和原子核之间库仑相互作用的经典相互作用项，还得到了没有经典物理对应的，代表两团交换电子云之间与交换电子云和原子核之间交换相互作用的非经典项。这种交换电子云来源于以电子作为全同粒子的体系中电子之间的相互交换，并且只能存在于两团电子云产生交叠的区域，因为只有在这些区域来自不同原子的波函数才不同时为零，这也表明了交换作用只有在原子间相互靠近时才会产生。这之后海森堡利用交换相互作用作为出发点，建立了海森堡交换模型，通过计算自旋单态与三重态之间的能量差，发现在海森堡模型中自旋间耦合强度仅与交换积分的大小有关。这意味着交换积分与材料磁性密不可分，其中各项的正负性会导致自旋间不同的耦合方式，具体来说交换积分项中代表交换电子云间排斥作用的项倾向于使电子平行排列，而表示交换电子云与原子核间相互作用的项倾向于使电子反平行排列，后一项前有表示来自不同原子的两个波函数交叠积分的系数，因此波函数是否正交也影响了两电子云之间的自旋耦合方式。对于半导体中的直接交换而言，经典的电子间库仑相互作用会排斥 d 电子的转移，即电子如果跃迁到临近 d 轨道上体系的总能量会增加一个值，这种经典库仑排斥能一般定义为 Hubbard U ，可以分为同一轨道上的与不同轨道上的电子间的排斥能。当 U 值较大时，电子局域在格点处无法跃迁，形成莫特绝缘体相。

通过之后的研究发现，很多晶体中的磁性原子即使被中间的非磁配体隔开，其上自旋间仍具有较强的磁性耦合，为了解释这一现象，Anderson 在 Kramers 的基础上进一步完善了超交换相互作用^[82]，而之前相对“普通的”交换相互作用则被命名为直接交换相互作用，这套理论在一定程度上可以解释上述现象。Anderson 首先基于两个磁性离子间隔一个非磁离子的简单模型，其具有铁磁与反铁磁两种基态，与两个基态对应有两个激发态。激发态中非磁配体的 p 电子通过 d - p 轨道间的交叠跃迁到 d 轨道中，这种激发态是真实存在的，

例如通过核磁共振实验可以发现 MnF_2 中 F 的 2p 电子有 2.5% 的几率跃迁到 Mn 的 3d 轨道中。跃迁发生后激发态的剩余 p 电子与处于跃迁对象另一端的 d 电子之间发生直接交换，所以此时仅仅是 p-d 之间的耦合关系，Anderson 基于 Kramers 提出的超交换相互作用的微扰矩阵元表达式与自旋海森堡模型，将激发态中 p-d 之间的自旋耦合关系延伸到基态中的 d-d 之间，并通过矩阵变换给出了超交换相互作用强度的初步表达式。之后的研究对超交换理论做了进一步改进^[83]，为了能更接近实际情况 Anderson 考虑了主要由 p 轨道构成的成键与主要由 d 轨道构成的反键轨道，使得原本局限于阳离子周围的 d 电子波函数借由 d-p 杂化延伸到临近阴离子处，形成类似直接交换的情况，即某一个阳离子反键轨道上的 d 电子有几率跃迁到临近阳离子 d 轨道上。此时不只 Hubbard U，费米能级附近占据态与未占据态之间的能量差也可能会抑制电子的跃迁。

由于交换相互作用的复杂性，根据 Anderson 提出的相关理论，Goodenough 与 Kanamori 在几年后又提出了一套相对更加令人满意的半经验规则^[84,85]，这些规则中考虑到了由晶场环境决定的 d 轨道占据情况，根据不同轨道占据情况与由晶体几何结构导致的不同 d-p 轨道交叠情况，将 Anderson 提出的一系列超交换作用理论延伸到实际应用中，被广泛应用于现如今对磁性半导体交换作用的分析中。这套可以用于解释超交换作用主要特点的半经验规则称为 GKA 规则，其能较好的根据不同情况给出磁性半导体中交换作用的正负性，即自旋倾向于铁磁还是反铁磁排列。总体上来说 GKA 规则将两个磁性原子与中间配体所成夹角分为 90 度与 180 度两种情况，根据不同 d 轨道占据超交换作用在这两种情况下既可能倾向于铁磁也可能倾向于反铁磁，但是一般来说 180 度情况耦合强度要强于 90 度情况。

GKA 规则可以分析交换的正负，但是如果想在不同实际情况中得到交换作用强度的具体数值，或者进一步了解哪些因素会影响交换强度以方便调控，需要进一步加深对交换作用的理解。根据 Anderson 对于微扰矩阵的进一步推导与他后续基于成键反键态的分析，超交换作用的强度与 d-p 之间的跃迁积分，d、p 能级之间的能量差(即反键态与成键态之间的能量差)，p-d 轨道间的交叠积分，磁性原子与非磁配体间的间距，库伦排斥能即 U 值大小等一系列物理量有关。在实际情况中相关分析只会更加困难，但是因为超交换作用的强度与铁磁居里温度的大小密切相关，而居里温度又会影响到铁磁半导体的实际应用，所以非常有必要找到一种可以像 GKA 规则分析超交换的正负性一样，能够针对不同铁磁半导体

分析其超交换强度大小的方法，而最直接的方式就是得到一个普适的超交换作用的表达式，或者能表征其强度的近似表达式。

1.4 本论文的研究内容

综上所述，铁磁半导体集成了铁磁体和半导体的物理性质，基于二维平台搭建的铁磁半导体材料在光学、自旋电子学和能源转换等领域具有重要应用。为了实现更高的集成度并继续摩尔定律，寻找具有优良性能与高居里温度的二维铁磁半导体是非常必要的。但由于半导体电子结构可能会导致较弱交换强度，实现能够在室温下工作的二维铁磁半导体又是非常困难的，大多数二维铁磁半导体的居里温度都较低，严重阻碍了它们的实际应用。因此寻找能同时具有室温居里温度与优秀性能的二维铁磁半导体对于纳米技术应用的进步具有重大意义。诚然二维铁磁性半导体的居里温度和一些其他性质可以通过外部调控手段显著提升，但是我们还是想要获得具有本征高居里温度与巨大应用潜力的新型二维磁性半导体材料，这要求我们要做到两点，即通过理论预测或实验合成的方式找到更多本征高居里温度的优秀二维磁性半导体，与加深对于交换作用背后机制的理解，方便我们主动合理的设计具有高居里温度的二维磁性半导体。因此本论文的主要研究内容如下：

第一章介绍了二维铁磁半导体的背景、发展、应用，与能提高其性能的相关调控手段及其意义，还简单讨论了半导体中的超交换相互作用。

第二章介绍了本论文所用到的计算物理基础和第一性原理方法。

第三章研究了具有高居里温度的二维铁磁半导体材料 MoXY ($X=\text{S,Se}$; $Y=\text{Br,I}$)的电学与磁学性质。

第四章对二维铁磁半导体 MoXY ($X=\text{S,Se}$; $Y=\text{Br,I}$)中的超交换相互作用进行调控。

第五章给出了总结与展望。

第二章 理论和计算方法

本章节将概述本文所用的主要计算软件背后的理论基础。材料的宏观物理特性，即力热光电磁等，均源于其微观电子结构。掌握这些微观结构是理解这些宏观性质的关键。量子力学为我们提供了研究微观电子结构的工具，薛定谔方程的解揭示了粒子的运动情况，包括波函数和其本征能量，而这些量子态的总和构成了材料的电子结构。当代计算凝聚态物理的核心之一便是利用量子力学相关知识获取晶体的电子结构，进而洞察其宏观物性。理论计算中所用到的重要工具便是第一性原理计算，其核心是密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)。虽然计算物理的研究宗旨是：描绘和预测不同晶体材料的性质。但是鉴于固体中的原子和电子数量极其庞大，且它们之间的相互作用极为复杂，要精确求解是极其困难的。因此，我们需要合理的近似方法来减少计算量，密度泛函理论因此而生。DFT 是一种研究多电子体系电子结构的从头算方法(Ab-initio Method)，它以电子密度取代波函数作为研究体系的基本量，被广泛应用于物理和化学领域。

2.1 多粒子体系中的近似方法

2.1.1 多体系统的薛定谔方程

量子力学揭示了经典力学无法解释的微观粒子的波粒二象性，为微观世界中电子的运动方式提供了描述。我们可以通过求解薛定谔方程得到粒子体系的本征能量和本征波函数。多粒子系统的哈密顿算符 \hat{H} 可以近似的表达为：

$$\hat{H} = \hat{T}_N(\mathbf{R}) + \hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{H}_N(\mathbf{R}) + \hat{H}_e(\mathbf{r}) + \hat{H}_{N-e}(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (2.1.1)$$

其中， \hat{H} 为哈密顿量算符， \mathbf{r} 和 \mathbf{R} 代表体系中电子和原子位置坐标，下标 N 和 e 分别代表离子实和价电子，原子核和核外电子总称为离子实。将上式各项对应展开得：

在此表达式中， \hat{H} 表示哈密顿算符，而 \mathbf{r} 和 \mathbf{R} 分别指代多粒子体系内的电子和原子的坐标。 \hat{T} 和 \hat{V} 代表动能与势能成分， N 下标指原子核与核外电子， e 下标代表价电子。对于上述方程的各个分量进行展开，我们可以得到：

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_{R_i}^2 - \sum_{j=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_j} \nabla_{r_j}^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{2} \frac{Z_i Z_j e^2}{|R_i - R_j|} \\ & + \sum_{j=1}^n \sum_{i \neq j}^n \frac{1}{2} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^n \frac{Z_i e^2}{|R_i - r_j|}, \end{aligned} \quad (2.1.2)$$

这些项依次代表原子核和核外电子的动能、价电子的动能、不同的原子核与核外电子集合之间的相互作用势能、价电子间的相互作用势能等。这里的 M 和 Z 分别指原子核和核外电子的质量和核电荷数，而 m 和 e 则指价电子的质量和电荷数。在没有其他外部微扰的情况下，多电子体系能量本征态的薛定谔方程可以表达为：

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (2.1.3)$$

Ψ 是电子的波函数， E 是能量本征值。通过方程 (2.1.1)-(2.1.3) 可以明显看出，对于多粒子体系哈密顿量，要得到薛定谔方程的精确解是很困难的。因此，我们需要简化求解过程，这也是科学家们长期努力的方向。接下来将概述在求解多电子体系薛定谔方程时常采用的几种近似方法。

2.1.2 Born-Oppenheimer 近似

为了能够近似求解多电子体系薛定谔方程，在1927年，波恩和奥本海默提出了著名的 Born-Oppenheimer 绝热近似^[86]。其核心理念是：即使质子是核中最轻的，其质量也比电子大得多，所以核的质量均显著高于电子。这一不同使电子移动的速度远超过原子核，在这种情况下，与轻质量的电子相比，原子核可视为静止的。这意味着我们甚至可以忽略离子的运动，只需关注电子的行为。于是上述(2.1.1)式中多粒子体系哈密顿量可简化为：

$$\hat{H} = -\sum_{j=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_j} \nabla_{r_j}^2 + \sum_{j=1}^n \sum_{i \neq j}^n \frac{1}{2} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^n \frac{Z_i e^2}{|R_i - r_j|}, \quad (2.1.4)$$

这时的哈密顿量中不再包含与原子核位置有关的项，即处于一种绝热近似中，从而 (2.1.1) 式可以进一步简化为：

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}), \quad (2.1.5)$$

在这样一个近似下电子仍然具有多达 $3n$ 个自由度，使得求解过程依然十分艰巨。为了克服这一难题，科学家们引入了单粒子近似法。

2.1.3 Hartree-Fock 近似

在这之后，Hartree提出了一种近似计算多电子体系薛定谔方程的方法，称为Hartree方法。这是首个用于解决多电子薛定谔方程的通用技术。然而该方法的波函数并未遵循量子力学中对于全同费米子所要求的交换反对称性质。因此Hartree方法后来演变成了Hartree-Fock方法，并逐渐取代了原有的Hartree方法。Hartree方法的核心概念是将多电子系统的波函数视为多个单电子波函数的乘积，此时的电子波函数可写成^[87]：

$$\Psi(\mathbf{r}) = \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = \varphi_1(\mathbf{r}_1) \cdot \varphi_2(\mathbf{r}_2) \cdots \varphi_n(\mathbf{r}_n), \quad (2.1.6)$$

此时单电子的哈密顿量写为：

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}_j) + \sum_{j \neq i}^n \int d\mathbf{r}' \frac{|\varphi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}, \quad (2.1.7)$$

在方程的左边，首先是代表电子动能的项，其次是描述单电子受到的离子势能项，最后是代表其他电子对特定某个电子施加的平均库仑势能，即Hartree 势能项。此时其他电子对某一特定位置处的电子所形成的势场可以看作为一个平均势场，上述单电子的薛定谔方程可以进一步简化为 n 个以下形式的方程：

$$\hat{H}\varphi_j(\mathbf{r}) = \varepsilon_j\varphi_j(\mathbf{r}), \quad (2.1.8)$$

ε_i 为一个电子的本征能量，总能的表达式为：

$$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \cdots + \varepsilon_n, \quad (2.1.9)$$

Hartree 方法考虑了电荷自由度，但它没有涉及电子自旋自由度。考虑到电子必须服从泡利不相容原则，波函数的空间或者自旋部分中有一个要保持交换反对称性，Hartree-Fock理论进一步将电子系统的波函数转述为斯莱特行列式。这样的表述更准确地反映了电子间的相互作用和自旋状态的影响^[88]：

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{r}_1) & \varphi_1(\mathbf{r}_2) & \cdots & \varphi_1(\mathbf{r}_n) \\ \varphi_2(\mathbf{r}_1) & \varphi_2(\mathbf{r}_2) & \cdots & \varphi_2(\mathbf{r}_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_n(\mathbf{r}_1) & \varphi_n(\mathbf{r}_2) & \cdots & \varphi_n(\mathbf{r}_n) \end{vmatrix}, \quad (2.1.10)$$

这些内容概述了 Hartree-Fock 方法的核心，它忽略了原子核的运动，采用了单电子与平均场近似，减少了计算难度。尽管如此，该方法只适用于获取单个原子或小分子系统的

基态属性。Born-Oppenheimer 绝热近似和 Hartree-Fock 平均场近似做出了一定的贡献，但仍存在相当的问题，为后续DFT的发展提供了动力。

2.2 密度泛函理论

DFT 与 Hartree-Fock 平均场近似方法在某些方面有着根本的不同。电子的位置在三维空间中有三个自由度，如果电子数为 n ，空间位置变量有 $3n$ 个。相比之下，电子密度仅与三个变量有关，减少计算资源的同时，更加直观易于理解^[89,90]。Hartree-Fock 平均场近似偏向传统思路，即求解体系的波函数与本征能量，而 DFT 则创新的将体系电子密度与本征能量联系起来，所需的资源则相对较少。因此，DFT 已经成为计算材料电子结构的首选方法。

2.2.1 Hohenberg-Kohn 定理

作为一种避开直接求解的近似计算，DFT 的理论基础是 Hohenberg 和 Kohn 提出的两个具有一定假设性质的定理^[91]：

- ① 不计自旋的全同费米子系统的基态物理性质是粒子数密度函数的唯一泛函。
- ② 在粒子数不变条件下，能量泛函对正确的粒子数密度函数取极小值为体系的基态能量。

因此，Hohenberg-Kohn 定理以电子密度 $\rho(\mathbf{r})$ 作为研究的基本变量，没有经过任何近似，从而可以精确求解多电子体系，奠定了现代 DFT 的基础。由此定理的①可知电子密度泛函 $\rho(\mathbf{r})$ 将决定系统的基本物理性质，由②可知求解体系基态能量的方法，因此系统的总能量可表示为^[92]：

$$E_{TF}[\rho(\mathbf{r})] = C_F \int \rho^{\frac{5}{3}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - Z \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{r} d\mathbf{r} + \int \rho^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}', \quad (2.2.1)$$

Hohenberg-Kohn 定理的伟大之处在于建立了以电子密度 $\rho(\mathbf{r})$ 为变量的泛函，当以 $\rho(\mathbf{r})$ 为变量时我们可以做精确求解，这一操作相当于将之前采取的绝热、单电子近似中的不确定因素转移到电子密度中，当 $\rho(\mathbf{r})$ 较为精确时可以精确处理多电子系统的问题，这一理论为现代DFT理论提供了坚实的基础。由于泛函的本质， $\rho(\mathbf{r})$ 自然成为决定系统性质的关键因素，此时系统的总能量的泛函可以用以下表达式表示：

$$E = E[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + V_{HK}[\rho(\mathbf{r})], \quad (2.2.2)$$

其中：

$$V_{HK}[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + E_{coul}[\rho(\mathbf{r})] + E_{exc}[\rho(\mathbf{r})], \quad (2.2.3)$$

如何精确求解 $V_{HK}[\rho(\mathbf{r})]$ ，是计算多电子系统的关键，上述表达式包括动能泛函项、库仑相互作用泛函项以及交换关联泛函项。Hohenberg-Kohn定理的伟大之处在于通过不断转嫁计算中的不确定因素，将其移至一个可以通过实际手段近似求解的部分中，为DFT理论的实际应用奠定了基础。

2.2.2 Kohn-Sham 方程

Kohn-Sham方法的创新点在于，它在(2.2.3)式中，用无相互作用系统的动能泛函代替真实系统的动能，将误差项一股脑地扔到交换关联泛函项中，此时又相当于将电子密度带来的不确定因素转移到交换关联泛函中，如果能较为精确求解此项，就能得到准确结果。如果电子密度泛函写为^[93]：

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^n \int |\varphi_j(\mathbf{r})|^2, \quad (2.2.4)$$

那么整个体系的薛定谔方程可以写为：

$$\left| -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}[\rho(\mathbf{r})] \right| \varphi_j(\mathbf{r}) = \varepsilon_j \varphi_j(\mathbf{r}), \quad (2.2.5)$$

其中 $V_{eff}[\rho(\mathbf{r})]$ 可表示为：

$$V_{eff}[\rho(\mathbf{r})] = V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] + V_{Hart}[\rho(\mathbf{r})] + V_{exc}[\rho(\mathbf{r})], \quad (2.2.6)$$

其中：

$$V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^n \int \varphi_j^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \int \varphi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.2.7)$$

$$V_{Hart}[\rho(\mathbf{r})] = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}', \quad (2.2.8)$$

$$V_{exc}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{\delta E_{exc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (2.2.9)$$

此时，我们成功将计算中，关于精确性的矛盾转移到了最后一项关联泛函 $E_{exc}[\rho(\mathbf{r})]$ 中。我们似乎已经做到了一切能做的，但尽管理论框架是精确的，实际应用中由于缺乏交换关联泛函的确切形式，我们不得不依赖于一些经验泛函。

2.3 交换关联泛函

综上所述，交换关联泛函 $E_{exc}[\rho(\mathbf{r})]$ 与DFT精度直接相关。由于我们做的从本质上而言是矛盾的转移，并未解决多粒子系统的复杂性，目前很难得到精确、普适的关联泛函。这一点类似于在第一章中提到的，磁交换相互作用强度计算中所面临的窘境，同样是面临难以数值求解的波函数积分，人们只能通过不断提出物理图像近似求解这个问题。在实际计算中，要根据需要选择使用不同近似方式得到的交换关联泛函。按照近似方式的不同目前广泛使用的泛函包括局域密度近似(LDA)、广义梯度近似(GGA)等^[94]。

局域密度近似(Local density approximation, LDA)是最初被广泛采用的泛函形式。其认为即使在非均匀电子气中，任一位置周围电子分布仍是均匀的，不同位置的交换关联泛函间不具有相关性。此时交换关联能可以表达为：

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (2.3.1)$$

在处理磁性材料时，由于具有自旋的电子气分为两类，局域自旋密度近似(Local Spin density approximation, LSDA)被提出以处理不同自旋的电子密度。LDA方法的局限是：当电子密度分布相对均匀，能提供相对准确的结果；当电子密度分布不均或局域性强时，该近似的结果误差较大。为了处理电荷密度不均匀的情况，人们引入电荷密度梯度的概念，提出了广义梯度近似法 (Generalized gradient approximation, GGA) ，GGA的交换关联能表示为：

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (2.3.2)$$

目前计算中用的最广泛的就是GGA方法，包括我们经常在文章中见到的Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)等^[95]。但是与 LDA 泛函，GGA 也有自己的缺点，例如其会高估晶体的晶格常数，为此人们提出了PBEsol(PBE for solid)泛函，利用这个泛函可以在考虑梯度电荷密度的同时，可以获得与实验相近的晶格常数。

2.4 DFT+U 方法

DFT+U方法常用于处理含有d或f轨道电子的体系，是处理强关联体系的一种方法。所谓强关联体系体系，指的是电子间的相互作用，即库仑相互作用非常强烈。基于传统的DFT

理论的LDA, GGA或LSDA, 由于沿用了平均场近似, 均无法准确描述这种, 涉及到两个具体电子间的相互作用。因此, DFT+U方法通过在标准DFT的基础上引入一个额外的Hubbard U项来改进计算。这个U项代表了同一个原子上自旋相反的电子之间的库仑排斥力, 或者不同轨道原子间的库仑排斥力, 可以帮助更准确地描述强关联体系中的电子。在计算具有强关联轨道时, 加入修正参数U, 得到的总能形式为^[96]:

$$E^{DFT+U}[\rho(\mathbf{r}), n^\sigma] = E^{DFT}[\rho(\mathbf{r})] + E^{Hub}[\rho(\mathbf{r})] - E_{dc}[n^\sigma], \quad (2.3.4)$$

等号左侧式中的 n^σ 为占据态对应的自旋密度矩阵, 考虑 $E_{dc}[n^\sigma]$ 项则为了消除重复计算的影响。该方法经过实验验证, 尤其在针对磁性体系的计算中能够获得比较准确的结果。

第三章 理论预测具有高居里温度的铁磁半导体 MoXY(X=S,Se;Y=Br,I)

3.1 研究背景

二维石墨烯的发现极大的启发了二维材料相关研究，此后二维层状材料家族获得了长足的发展^[97]。例如二维过渡金属硫属化合物，其几乎囊括了所有可能的电子态，如绝缘体、半导体、金属、半金属等^[98]。一直到最近，在具有这一系列电子态的材料中，拥有室温本征磁性，且厚度只有几个原子层的材料还是十分稀少^[16,99-102]。根据莫敏-魏格纳定理，在各向同性的海森堡模型与在有限温度下，二维材料中不可能存在长程磁序^[103,104]。后人提出磁各向异性具有可以打破莫敏-魏格纳定理的条件，二维磁性可以存在^[101]。从此之后，更多的理论研究开始致力于预测稳定的二维磁性材料^[105-108]。2017年，通过实验成功合成了二维铁磁半导体CrI₃和Cr₂Ge₂Te₆后^[109,110]，人们便开始展开了对于二维磁性材料这一领域的深入研究。

在各种二维磁体中，二维铁磁半导体在基础应用领域和技术领域具有一定重要性，因此吸引了巨大的关注。一方面，二维铁磁半导体为研究新物理机制提供了平台，如磁近邻效应和量子反常霍尔效应^[111,112]。另一方面，其具有广大前景与推动自旋电子学未来发展的能力，这对下一代信息技术的进步至关重要。然而目前被发现的二维铁磁半导体的居里温度通常远低于室温，这阻碍了自旋电子学的发展^[113]。此外，较大的磁各向异性可以帮助长程磁序更好地抵抗热扰动。因此我们迫切需要通过实验或理论预测的方法发现更多具有高居里温度和较大磁各向异性的二维铁磁半导体^[114-117]。

在前一章节中，我们通过第一性原理计算的方法，预测了一种新的具有正交晶系结构的二维范德华铁磁半导体MoXY(X = S, Se; Y = Br, I)。其具有独特的准一维载流子输运行为，较高的居里温度，以及较大的磁各向异性。我们通过声子计算和分子动力学模拟(AIMD)确认了它们的稳定性，通过蒙特卡洛(MC)模拟估算了其居里温度，材料的居里温度的范围从290 K(MoSBr)到322 K(MoSeI)不等，此外我们还通过GKA规则对自旋间交换作用及其交换路径做了进一步分析。

3.2 计算方法

我们在DFT理论的框架内进行了电子结构和相应的投影态密度(PDOS)的计算^[91,92], 相关计算通过QUANTUM ESPRESSO软件包实现^[118]。我们采用Fritz-Haber-Institute(FHI)赝势来描述离子实与价电子之间的相互作用^[119], 计算中使用Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)交换关联泛函, PBE采用了广义梯度近似法Generalized-Gradient-Approximation (GGA)^[94]。为了考虑Mo的d电子之间的强关联效应, 我们采用了GGA+U方法, 并选择了3 eV的Hubbard U值^[120-123]。考虑到MoXY单层的长程范德华相互作用, 还采用了vdW-D2范德华修正^[124]。真空区域的厚度约为15 Å。平面波截断能为60 Ry, 采用24×16×1的k点网格对布里渊区进行采样。为了确定二维MoXY的稳定性, 我们使用密度泛函微扰理论(DFPT)进行了声子计算^[125], 并在300 K下使用Nosé-Hoover方法进行了长达5-ps的AIMD模拟^[126]。为了获得居里温度, 我们首先计算几个具有不同磁态的2×2×1超胞的总能量差来得到交换常数。然后使用VAMPIRE软件包通过MC模拟的方法估算磁化强度随温度的变化趋势^[127-129]。居里温度是通过将温度与磁化强度的关系拟合到居里-布洛赫函数来获得的。在估算磁各向异性性能时, 使用了考虑相对论效应的赝势来计算自旋轨道耦合和偶极-偶极相互作用对磁各向异性性能的贡献^[130]。

3.3 结果与讨论

MoXY属于正交晶系, 空间群为Pmmn(图3-1(a)), 为了能够分辨其原子轨道, 在计算中我们旋转了其结构, 旋转后的结构与笛卡尔坐标系的关系如图3-1(b)显示。该结构是二维的, 原胞中包含两个Mo原子、两个硫族原子和两个卤素原子。原胞中的两个Mo层与硫族原子层被夹在两个卤素原子层之间。每个过渡金属Mo原子被四个硫族原子和两个卤素原子不对称的包围, 因此其位于一个结构略微扭曲的八面体晶场的中心。根据这些元素的电负性, 并且要满足最外层八电子稳定结构, 每个Mo原子倾向于向附近的硫族和卤素原子贡献三个电子, 从而形成Mo³⁺阳离子与S²⁻(或Se²⁻)和Br⁻(或I⁻)阴离子。由于洪特规则与在位格点排斥能, 每个Mo³⁺阳离子中剩余的三个d轨道价电子的自旋倾向于同向排列。此时基于晶体场理论, Mo³⁺周围的晶场将五个3d轨道分成两组能量不同的轨道: e_g(包含d_{z²}

和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道)和 t_{2g} (包含 d_{xy} , d_{yz} 和 d_{zx} 轨道)。因此, 每个 Mo^{3+} 阳离子中的三个同自旋的3d电子将占据三个能量较低的 t_{2g} 轨道。

表 3-1 完全优化后的二维 MoXY ($X = \text{S}, \text{Se}; Y = \text{Br}, \text{I}$)单层材料的晶格常数 a 和 b , 以及其直接和间

	接带隙 E_g 和 $E_{g,i}$ 。			
	$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$E_g(\text{eV})$	$E_{g,i}(\text{eV})$
MoSBr	3.793	96.06	0.91	0.91
MoSI	3.923	70.69	0.80	0.80
MoSeBr	3.885	5.287	0.46	
MoSeI	4.020	5.279	0.39	0.39

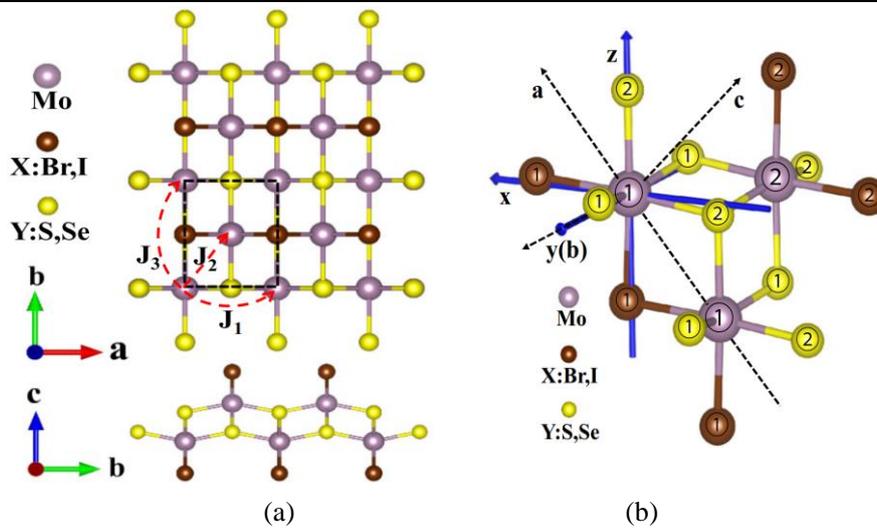


图 3-1 (a)MoXY单层的俯视图和侧视图; (b)材料旋转后直角坐标系与晶轴之间的关系。

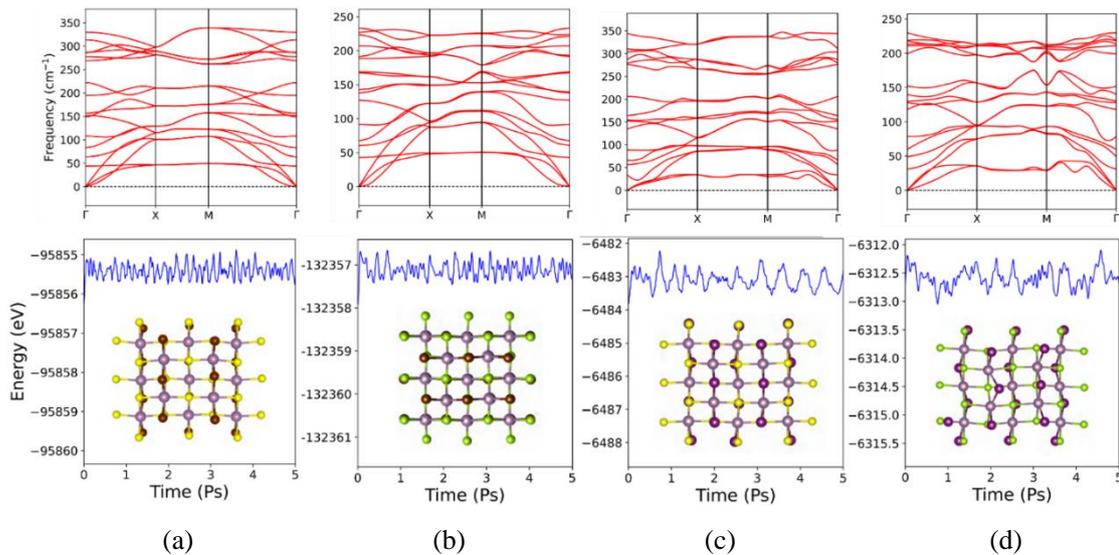


图 3-2 材料的声子谱与室温下AIMD模拟结果, 图片分别为(a)MoSBr; (b)MoSI; (c)MoSeBr;

(d)MoSeI, AIMD结果的下方为5 ps后的结构。

通过计算 $2 \times 2 \times 1$ 超胞中所有可能的铁磁和反铁磁序的总能量，我们确认了单层MoXY的基态都是铁磁的。优化后的晶格常数和材料带隙总结在表3-1中，可以看到从MoSBr到MoSeI晶格常数略有增加。之后我们通过DFPT方法进行的声子计算，还进行了AIMD模拟，确认了MoXY单层的稳定性，这些计算的结果在图3-2中给出。

通过GGA+U计算得到的MoXY的自旋极化能带图及其相应的PDOS图证明，MoSBr、MoSI和MoSeI三者都属于间接带隙半导体，其带隙值略小于 Γ 点处的直接带隙值。三者的价带最大值(VBM)位于 Γ 点，而导带最小值(CBM)位于 Γ 和X点之间。我们还发现MoSeBr是一个直接带隙半导体。MoXY的电子结构以及PDOS计算如下图3-3所示：

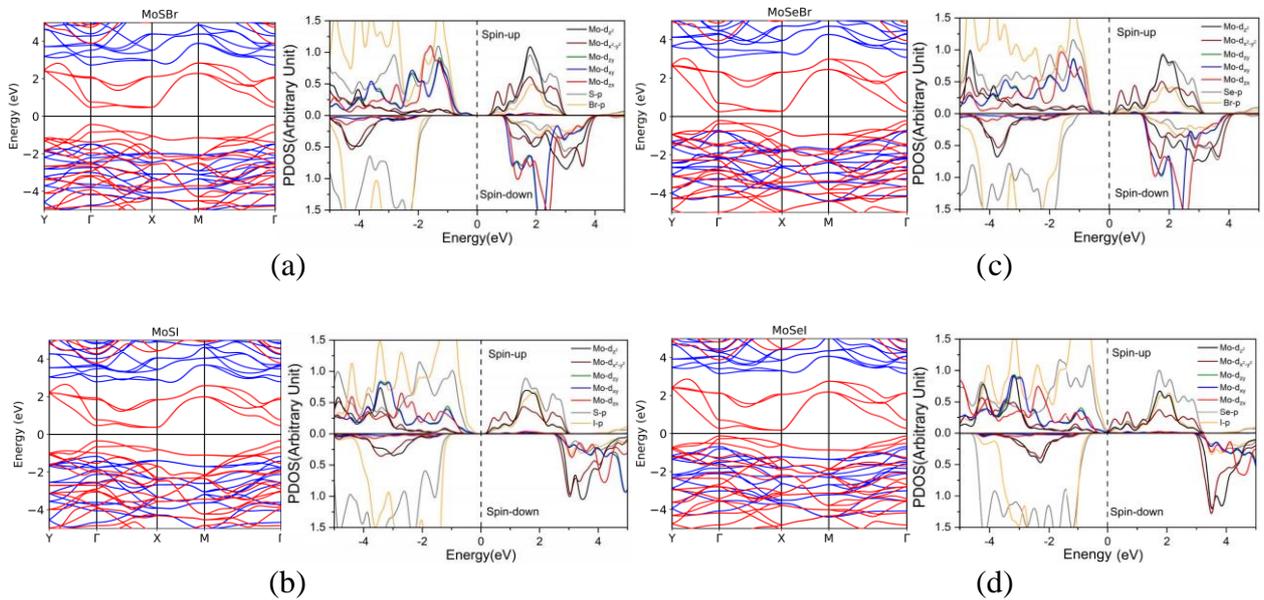


图 3-3 (a)MoSBr; (b)MoSI; (c)MoSeBr; (d)MoSeI的电子结构与PDOS图。

单层MoXY还表现出了独特的准一维载流子传输行为，在 Γ 点附近，MoXY的最低导带和最高价带沿着两个面内方向，即a和b方向具有高度各向异性。具体来说，从 Γ 到X的能带几乎完全平坦，表明这个方向上载流子迁移率相当低。相反从 Γ 到Y的能带更陡峭，表明了这个方向上具有更高的载流子迁移率。为了通过数据说明这一点，我们根据变形势理论计算了载流子迁移率，迁移率的计算使用以下方程^[50,131,132]：

$$\mu_{2D} = \frac{e\hbar^3 C_{2D}}{K_B T m^* \sqrt{m_a^* m_b^* (E^p)^2}}, \quad (3.3.1)$$

在(3.3.1)中， e 是电荷量， \hbar 是普朗克常数， C_{2D} 是弹性模量， K_B 是玻尔兹曼常数， T 是温度， m_a^* 和 m_b^* 分别是沿着面内a和b方向的有效质量，而 m^* 和 E^p 分别表示沿着传输方向的

有效质量和形变势。计算得出的室温下MoXY的载流子迁移率如表3-2所示：

表 3-2 通过(3.3.1)计算得出的室温下单层MoXY(X=S, Se; Y=Br, I)的有效质量 m^* (以电子质量为单位)、形变势(E_p)、弹性模量(C_{2D})和载流子迁移率(μ_{2D})。

	Carrier	Direction	m^*	E_p (eV)	C_{2D} (J/m ²)	μ_{2D} (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)
MoSBr	h	Γ -X	1.53	9.56	177.90	47
		Γ -Y	0.22	8.63	140.94	314
	e	Γ -X	2.93	9.36	177.90	18
		Γ -Y	0.23	13.64	140.94	87
MoSI	h	Γ -X	2.01	7.28	91.78	24
		Γ -Y	0.28	7.59	118.59	209
	e	Γ -X	1.53	8.34	91.78	30
		Γ -Y	0.24	14.09	118.59	87
MoSeBr	h	Γ -X	1.48	9.64	101.24	34
		Γ -Y	0.15	7.70	115.55	594
	e	Γ -X	2.62	9.00	101.24	15
		Γ -Y	0.18	12.86	115.55	119
MoSeI	h	Γ -X	1.87	7.17	85.41	26
		Γ -Y	0.28	6.45	94.31	238
	e	Γ -X	1.19	7.43	85.41	57
		Γ -Y	0.20	12.74	94.31	127

显然沿着b方向的载流子迁移率明显大于沿着a方向的载流子迁移率。因此可以认为载流子在a方向上高度局域化，而在b方向上具有较高迁移率，即沿着b方向的传输行为是准一维的。我们可以基于紧束缚模型和超交换作用来理解单层MoXY中的这种独特的准一维电子传输行为。根据图3-1(d)的PDOS，材料的VBM主要由硫族和卤素离子的p轨道贡献。在ab平面内，如果位于xz面中的阴离子p轨道指向金属阳离子，将有利于金属阳离子和阴离子配体之间的超交换作用(参见图3-1(b))。但是在a方向上，非金属阴离子p轨道的指向与a方向形成约45度角。基于紧束缚的物理图像，a方向上p轨道的重叠积分比b方向上p_y轨道的重叠积分小得多，导致能带更加平直，因此有效质量更大，空穴迁移率更小。对于 Γ 点附近的最低导带也可以进行类似的分析。材料的CBM主要由Mo的空d轨道组成，即e_g轨道。由于e_g轨道电子云指向与a方向成约45度角，导致e_g轨道沿着a方向的重叠积分小于沿着b方向的重叠积分。有趣的是在CrSBr和CrSeBr中也发现了类似的准一维输运行为^[133,134]，

其背后的物理机制同样可以通过上述分析解释。MoXY为研究电子在一维环境中的输运行为提供了平台，可以作为制造复杂的一维设备(如纳米线等)的替代品。

为了计算二维单层MoXY的居里温度，首先我们基于自旋海森堡模型，使用以下的哈密顿量来描述相邻Mo³⁺离子之间的磁交换相互作用：

$$H = -\sum_{\langle i,j \rangle} J_1 \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - \sum_{\langle k,l \rangle} J_2 \mathbf{S}_k \cdot \mathbf{S}_l - \sum_{\langle m,n \rangle} J_3 \mathbf{S}_m \cdot \mathbf{S}_n + D \sum_i (S_i^c)^2 + E \sum_i [(S_i^a)^2 - (S_i^b)^2], \quad (3.3.2)$$

其中： J_1 、 J_2 和 J_3 分别是第一、第二和第三近邻的Mo³⁺离子间的各向同性海森堡交换作用常数， \mathbf{S}_i 是每个磁性离子处的总自旋向量($|S| = 3/2$)，D和E是磁各向异性常数。以MoSeI为例，相邻Mo离子之间的距离分别为4.02、4.05和5.28 Å，这三个距离依次与第一、第二和第三近邻的交换作用常数J对应。然后我们通过计算FM基态和四个AFM亚稳态之间的能量差，得出交换作用常数。之后我们利用这些交换作用常数，在一个75×75×1的二维平面上进行了十万次的MC模拟，获得了每种晶体的归一化磁矩与温度之间的函数关系，然后利用居里-布洛赫函数，即 $(1 - T/T_C)^2$ 来拟合这些数据，获得居里温度。计算能量差时所用到的FM基态和四个AFM亚稳态和MC模拟的结果总结在图3-4中，计算得到的MoXY二维单层的交换作用常数J与居里温度总结在表3-3中：

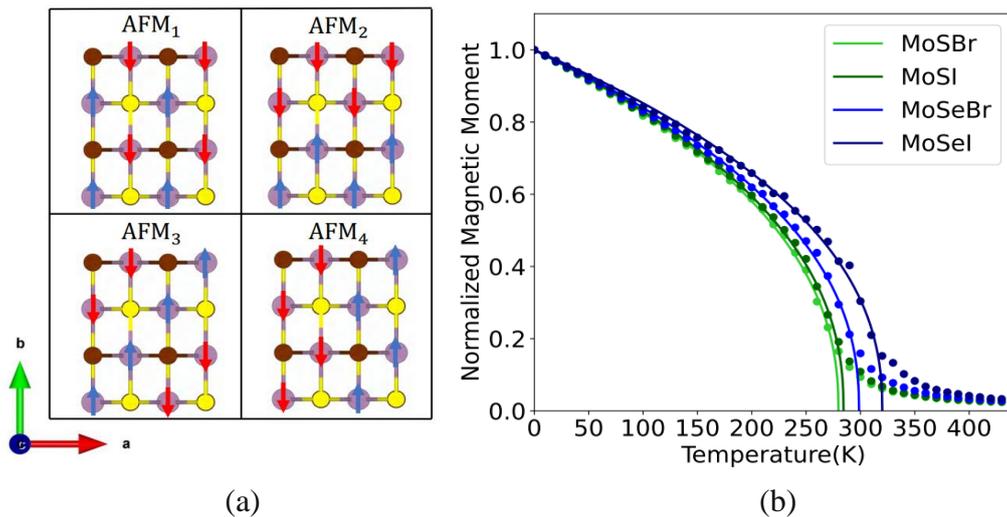


图 3-4 (a)用以获得交换作用常数的四个AFM亚稳态；(b)通过我们的MC模拟，得出的单层MoSBr、MoSeBr、MoSI和MoSeI的归一化磁矩与温度的关系，以及居里-布洛赫方程的拟合曲线。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/385112140312012020>