

具有室温铁磁性的二维 Janus 钛硫属化物^{*}

张凯^{a,b} 武晓君^{*,a,b}

(^a 中国科学技术大学 化学与材料科学学院 合肥 230026)

(^b 中国科学技术大学 合肥微尺度物质科学国家研究中心 合肥 230026)

摘要 设计具有室温磁性的二维铁磁材料是发展纳米尺度自旋电子学器件的重要基础,但目前实验合成的二维室温铁磁体种类有限且鲜有报道如何从非磁材料设计室温铁磁体。受近期实验合成 Janus MoSSe 单层结构的启发,基于第一性原理计算理论预测了一类具有新奇电子结构的二维室温铁磁体 Janus TiXY (X=S, Se 和 Te; Y=H 和 F)。声子谱计算和分子动力学模拟表明这些 Janus 单层材料具有晶格动力学和热力学稳定性。基于 HSE06 杂化泛函计算能带结构给出单层 TiTeH 和 TiTeF 是带隙为 0.18 和 0.48 eV 的双极磁性半导体,其中 TiTeH 由于存在巨磁能带结构效应可以通过将自旋取向由面外翻转至面内实现能带交错-打开转变和自旋分裂调控,即达到自旋取向调控能带结构。单层 TiSH、TiSeH、TiSF 和 TiSeF 分别是自旋带隙为 2.67、1.73、3.11 和 2.27 eV 的铁磁半金属材料。蒙特卡罗模拟给出 TiXH 和 TiXF 的居里温度范围分别为 339~401 K 和 341~497 K,表明这些 Janus 单层材料均具有室温铁磁性。我们还发现在双层 TiSF 中存在与双层 CrI₃ 类似的堆积取向依附的层间磁耦合基态。此外当选用石墨烯作为保护层与 TiXY 形成异质结后单层 Janus 结构的本征电子结构特征可以保留。室温铁磁性以及丰富且可调控的电子结构使 Janus TiXY 材料成为一类理想的自旋电子学候选材料,同时基于非磁材料构建 Janus 结构为设计新型二维铁磁体开辟了一条崭新途径。

关键词 Janus 单层材料; 第一性原理; 室温铁磁性; 电子结构; 异质结

Room-Temperature Ferromagnetism in Two-Dimensional Janus Titanium Chalcogenides^{*}

Zhang, Kai^{a,b} Wu, Xiaojun^{*,a,b}

(^a School of Chemistry and Materials Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

(^b Hefei National Research Center for Physical Sciences at the Microscale, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract Design of two-dimensional (2D) ferromagnetic materials with room-temperature magnetism is basic cornerstone for developing nanoscale spintronics. However, the experimental realized room-temperature ferromagnets are very limited and the design of room-temperature ferromagnets based on non-magnetic materials is rarely reported. Motivated by recently synthesized Janus MoSSe monolayer, we have predicted that Janus TiXY (X=S, Se and Te; Y=H and F) monolayers are intrinsic 2D ferromagnetic materials with above room-temperature long-range spin ordering and diverse electronic structures based on systematically first-principles calculations. The six Janus TiXY monolayers tend to adopt T-phase symmetry. The dynamically and thermally stability of lattice are confirmed by phonon spectrum calculations and molecular dynamics simulations. Band structure calculations at HSE06 functional level demonstrate that the monolayer TiTeH and TiTeF are bipolar ferromagnetic semiconductors (BMS) with bandgap of 0.18 and 0.48 eV, respectively. Further, the spin direction-controlled band crossing to band gaped transition and tunable spin splitting at Γ -point are observed in TiTeH monolayer after flipping the spin orientation along from out-of-plane to in-plane direction owing to giant magneto band-structure effect. The TiSH, TiSeH, TeSF, and TiSeF monolayers are half-metallic ferromagnets (HMF) with a large spin gap of 2.67, 1.73, 3.11, and 2.27 eV, respectively. Especially, the estimated Curie temperature (T_c) of TiXH and TiXF based on Monte Carlo simulations are range from 339~401 K and 341~497 K, respectively, which are higher than room-temperature. Similar to bilayer CrI₃, we also find a stacking configuration dependent interlayer magnetic coupling ground state in bilayer TiSF. Moreover, taking TiSH and TiSF as prototypes, the intrinsic electronic properties can be maintained after the formation of heterojunctions by applying a protective coating graphene layer. The intrinsic room-temperature ferromagnetism together with diverse electronic structures, making the Janus TiXY monolayer a promising candidate for realistic spintronic applications. Further, constructing Janus monolayers based on nonmagnetic materials opens up new pathway for designing novel 2D ferromagnets.

^{*} Dedicated to the 90th anniversary of *Acta Chimica Sinica*.

^{*} E-mail: xjwu@ustc.edu.cn

Received May 1, 2023; published June 27, 2023.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 22073087, 12147105, 22225301).

^{*} 庆祝《化学学报》创刊 90 周年。

项目受国家自然科学基金(Nos. 22073087, 12147105, 22225301)资助。

Keywords Janus monolayer; first-principles; room-temperature ferromagnetism; electronic structures; heterojunction

1 引言

自旋电子器件利用电子自旋这一自由度进行信息存储、传输和处理,具有低能耗、高处理速率和集成密度等优势,为下一代信息技术领域发展提供良好机遇^[1-4]. 为了在纳米尺度发展具有实用价值的自旋电子器件,寻找具有高居里转变温度的本征二维铁磁体是实现这一目标的重要基础^[5-6]. 近期,实验在单层 CrI_3 和双层 $\text{Ce}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 范德华晶体中观测到长程铁磁序证明了二维铁磁性的存在,但两者的居里转变温度低于 45 K 严重限制其实际应用^[7-8]. 目前,实验报道具有本征铁磁性的二维材料种类有限且大多缺少室温磁性^[9-12]. 所以,探索如何设计具有长程磁序和高居里转变温度的二维铁磁体是亟需突破的挑战.

近期,实验通过两种不同策略合成一类命名为“Janus 过渡金属二硫属化物”的新型材料^[13-14]. 第一种是先利用氢气等离子体剥离并替换一侧硫原子再通过热处理硒化实现两侧表面分别占据硫原子和硒原子,另一种方法是控制硫化二硒化钼的一侧硒原子层. 受这一独特结构形式的启发,研究人员深入探究了不同种类的 Janus 过渡金属二硫属化物的力学、电学、化学性质和稳定性. Janus 结构面外对称性的破缺会在垂直于面内方向引入本征电极化,展现出增强的析氢反应催化活性、压电系数、谷极化、Rashba 分裂、磁耦合和促进结构相变等特征^[15-24]. 然而,通过置换本征非磁过渡金属二硫化物一侧原子层在 Janus 结构中诱导室温磁性鲜有报道^[25]. 从结构上看,二维过渡金属二硫化物上下暴露两个原子层为通过形成 Janus 非对称结构调节电子结构提供可能. 从中心金属原子配位环境看,通过非同族元素替换可同时改变中心金属的氧化态和晶体场对称性,可能引入非零净磁矩和长程磁序. 因此,是否能从非磁过渡金属二硫化物出发构建 Janus 二维材料来引入室温铁磁性还有待理论或实验验证.

本工作对一类新型的 Janus TiXY ($\text{X}=\text{S}$, Se 和 Te ; $\text{Y}=\text{H}$ 和 F) 单层材料进行系统的第一性原理计算研究. 值得注意的是实验上已经可以合成 MoSH 结构^[24]. 计算结果表明这些 Janus 单层材料都是稳定的室温铁磁体. 其中 TiTeH 和 TiTeF 是双极磁性半导体^[26], 而 TiSH 、 TiSF 、 TiSeH 和 TiSeF 是铁磁半金属^[6]. 蒙特卡洛模拟评估 H 和 F 取代的 Janus 单层的居里温度范围分别为 339~401 K 和 341~497 K. 有趣的是,通过将 TiTeH 中自旋的取向由面外翻转至面内可诱发带隙交错-打开转变和自旋分裂调控,即实现自旋取向调控能带结构. 此外,以单层 TiSH 和 TiSF 为例,计算结果指出当覆盖石墨烯作为保护层后其本征电子结构特征保持不变,同时双层 TiSF 展现了堆积取向依附的层间磁耦合基态. 上述结果不仅表明 Janus TiXY 二维材料在自旋电子器件

应用上具有潜在价值,同时为设计二维室温铁磁体提供新思路.

2 结果与讨论

2.1 晶体结构和稳定性

如图 1(a)和(b)所示,首先分别通过将 1T 和 2H 相钼硫属化物的一侧硫族原子替换为 H 或 F 原子来构造 1T 和 2H 相 Janus TiXY 单层结构,然后计算比较其 1T 相是否类似于 TiX_2 母体材料在能量上更低. 如表 1 所展示,这六种 Janus 单层都更倾向于形成 1T 相. 对于 H 和 F 取代的 Janus TiXY 结构其 1T 和 2H 相能量差范围分别为 $-0.319\sim-0.223$ eV/Ti 和 $-0.147\sim-0.107$ eV/Ti. 对于 TiXH 和 TiXF , 优化后晶格常数分别为 $0.322\sim0.336$ nm 和 $0.329\sim0.349$ nm. 随着 X 原子从 S 变化到 Te , 虽然 Ti 和 Y 原子层垂直间距依次缩小,但 Ti 和 X 原子层垂直间距逐渐增大,从而导致整体上 Janus 单层的厚度逐渐增大(见支持信息,表 S1). 二维 TiXY 的稳定性可以通过差分电荷密度分析获得定性理解. 如图 1(c)、(d)和 S1(见支持信息)所示,形成 Janus 结构后 H 或 F 原子会从 TiS 基底中获得电子,整体结构可以通过强电荷转移得以稳定. 同时由于非平衡的电荷转移会在垂直面内方向形成电偶极,例如 Bader 电荷分析给出每个 Ti 原子会分别向 H 和 S 原子供给 0.72 和 0.98 个电子从而上下原子面间产生电极化(见支持信息,表 S1)^[13,25].

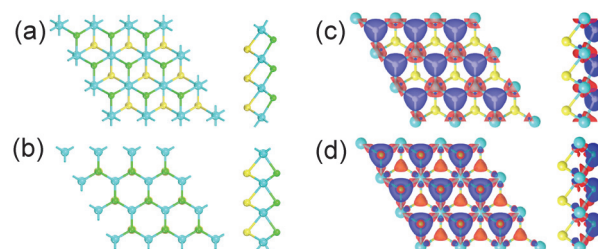


图 1 (a)和(b)分别为 T 和 H 相 Janus TiXY 单层结构. (c)和(d)分别为 TiSH 和 TiSF 的差分电荷密度图,等值面分别为 0.03 和 0.05 e/Bohr^3 ,其中电子消耗和集聚区域分别用红色和蓝色显示. 俯视和侧视图分别展示在左侧和右侧

Figure 1 Structures of the (a) T-phase and (b) H-phase Janus TiXY monolayers. Isosurface plots of deformation electronic density of (c) TiSH and (d) TiSF monolayers with charge depletion and accumulation regions colored red and blue, respectively. The isovalue are equal to 0.03 and 0.05 e/Bohr^3 for TiSH and TiSF , respectively. The top and side views are displayed in left and right panels

形成能 E_f 定义为 $E_f = E(\text{TiXY}) - E(\text{TiX}_2) - 1/2 E(\text{Y}_2) + \mu_X$, 其中 $E(\text{TiXY})$ 是 Janus 单层结构的总能量, $E(\text{TiX}_2)$ 和 $E(\text{Y}_2)$ 分别代表 TiX_2 和 H_2 或 F_2 的能量而 μ_X 是体相硫族单质平均原子能量. 如表 1 所陈列,这六种 Janus 结构的形成能都为负值具有热力学稳定性,表明通过 H_2 或

F₂ 替换 TiX₂ 一侧硫族原子层来合成 TiXY 在实验上是可行的。

表 1 T 相和 H 相 TiXY 单层结构每单胞的能量差 $\Delta E = E_T - E_H$, 优化后的晶格常数 a , 基态电子结构特征 G.S., 每单胞磁矩 M 和形成能 E_f
Table 1 The calculated energy difference ($\Delta E = E_T - E_H$) between T-phase and H-phase monolayer TiXY per Ti atom, optimized lattice constant a , ground state electronic configuration (G.S.), magnetic moment M , and formation energy per Ti atom E_f

TiXY	$\Delta E/\text{eV}$	a/nm	G.S.	M/μ_B	E_f/eV
TiSH	-0.319	0.322	HMF ^a	0.84	-0.233
TiSeH	-0.351	0.329	HMF ^a	0.87	-0.244
TiTeH	-0.223	0.336	BMS ^b	0.88	-0.487
TiSF	-0.147	0.328	HMF ^a	0.92	-2.138
TiSeF	-0.117	0.335	HMF ^a	1.00	-2.126
TiTeF	-0.107	0.349	BMS ^b	1.11	-2.258

^a HMF represents half-metallic ferromagnet. ^b BMS represents bipolar magnetic semiconductor.

二维 TiXY 的晶格稳定性可进一步依据声子谱和分子动力学模拟进行确认。如图 2(a)、(b)和 S2 (见支持信息)所展示, 声子谱沿布里渊区高对称路径无虚频表明其具有晶格动力学稳定性。进一步在 300 K 下执行 5 皮秒 *ab initio* 分子动力学模拟来检验其晶格热稳定性, 模拟结束后晶体结构展示在图 2(c)、(d)和 S3 (见支持信息)中。由图可知这些 Janus 结构在模拟结束后未发生结构崩塌和明显化学键断裂且在模拟时间内体系能量在一定范围内振荡, 反映出这些 Janus 结构具有晶格热稳定性, 可抵抗室温条件下外界热扰动对晶格的破坏。

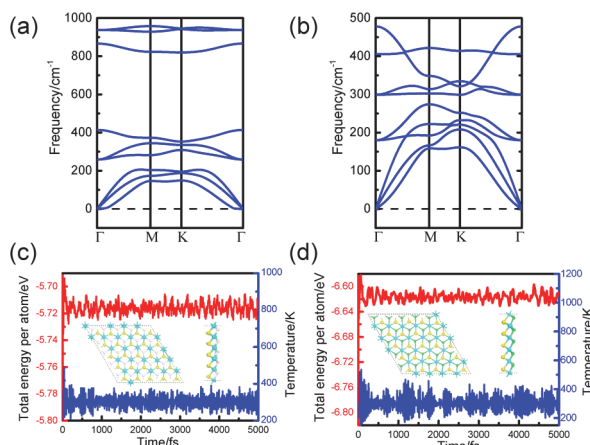


图 2 (a)和(b)分别为 TiSH 和 TiSF 单层结构的声子谱。(c)和(d)分别为模拟过程中 TiSH 和 TiSF 的能量和温度随模拟时间的变化以及在 300 K 下模拟 5 ps 后的瞬态结构, 其中模拟结束后结构的俯视图和侧视图分别展现在左侧和右侧

Figure 2 The phonon spectra of (a) TiSH and (b) TiSF monolayers. The evolution of total energy and temperature during the simulations and the structure snapshot at 300 K after 5 ps simulation are shown in (c) and (d), the top and side views are displayed in left and right panels, respectively

2.2 磁基态

如图 S4(见支持信息)所示, 这里考虑了铁磁和三种反铁磁构像来判定这些 Janus 结构的磁耦合基态, 不同磁序间的相对能量总结在表 S2 (见支持信息)中, 计算结果明确了六种 Janus 结构都具有铁磁基态。此外, 我们还选用不同理论方法和泛函计算 TiXY 的磁耦合基态构像, 结果给出与杂化泛函一致的铁磁基态(见支持信息, 表 S3)。超交换理论可以定性解释铁磁基态的产生, 因为在 TiXY 中 Ti—X—Ti 键角接近 90°, 根据 GKA 规则电子通过 p-d-p 轨道虚拟跃迁可诱导铁磁耦合^[27-29]。TiXH 和 TiXF 中每单胞内净磁矩大小分别为 0.84~0.88 μ_B 和 0.92~1.11 μ_B (见表 1)。理论上在形成 Janus TiXY 后中心 Ti 离子的价态为 +3 形成 3d¹ 价电子排布, 从而每个 Ti 上产生 1 μ_B 磁矩与计算结果基本一致。

2.3 电子结构

下面基于 Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06)杂化泛函表征 Janus TiXY 电子结构。从图 3 和 S5 (见支持信息)可知, TiTeH 以及 TiTeF 的价带顶和导带底分别产生于自旋取向相反的电子, 分别是带隙为 0.18 和 0.48 eV 的双极磁性半导体。其余 Janus 结构的费米能级附近仅由同一自旋电子贡献, 属于铁磁半金属。计算给出 TiSH、TiSeH、TiSF 和 TiSeF 这些半金属的自旋带隙分别为 2.67、1.73、3.10 和 2.27 eV。在实际应用中, 大自旋带隙可以有效抑制在远低于居里温度就可能出现的热扰动诱发的自旋翻转, 从而实现稳健的半金属性^[30]。

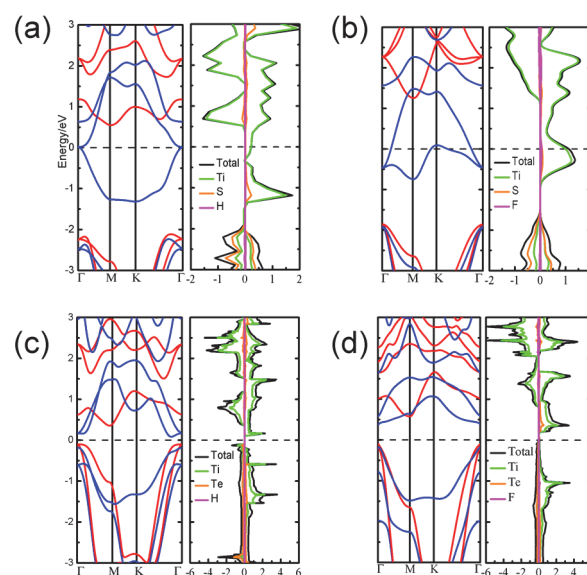


图 3 (a~d)分别为 TiSH, TiSF, TiTeH 和 TiTeF 单层的能带结构和态密度图, 其中能带图中自旋向上和向下分别用红色和蓝色显示

Figure 3 (a~d) The spin resolved band structures and projected density of states of TiSH, TiSF, TiTeH, and TiTeF monolayers, the majority and minority spin are displayed in red and blue colors.

2.4 居里温度

为了满足在自旋器件中的实际应用,需要评估二维 Janus TiXY 是否具备室温铁磁性. 图 S6 (见支持信息)展示了 Janus 单层的自旋电荷密度,可以看出自旋极化主要分布在中心 Ti 原子上. 这里使用海森堡模型描述这些体系中的磁学行为. 自旋哈密顿量表达式为:

$$H=H_0-J_1\sum_{\langle ij\rangle}S_iS_j$$

其中 J_1 是最近邻交换作用, S_i 代表每个磁性位点的自旋矢量. 根据计算给出的原子磁矩大小接近 $1\mu_B$, 这里我们选用 $|S|=1/2$ 用于模拟. 表 S2 (见支持信息)总结了根据不同磁基态间能量差推导出 Janus 结构的 J_1 值. 如图 4 和 S7 (见支持信息)所示,采用上述数值进行蒙特卡洛模拟给出 H 和 F 取代的 Janus 结构的居里转变温度范围分别为 339~401 K 和 341~497 K,表明可以通过构建 Janus 过渡金属硫属化合物实现二维室温铁磁体. 此外,我们采用同样的方法评估实验合成的 CrI_3 居里温度为 54 K 与实验观测值 45 K 接近^[7],表明模拟方法和结果的可靠性.

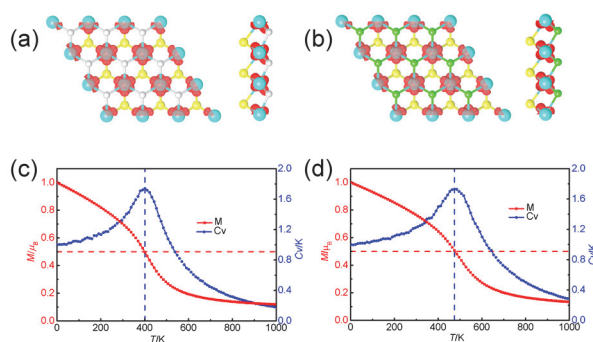


图 4 (a)和(b)分别为 TiSH 和 TiSF 单层的自旋电荷密度分布,相应等值面为 0.01 e/Bohr^3 . 蒙特卡洛模拟(c) TiSH 和(d) TiSF 磁矩 M 和比热 C_v 随温度的变化

Figure 4 The spin charge density distribution for (a) TiSH and (b) TiSF monolayers, the isovalue is 0.01 e/Bohr^3 . The simulated magnetic moment (M) and specific heat (C_v) with respect to temperature for (c) TiSH and (d) TiSF monolayers

2.5 自旋取向调控能带结构

考虑到自旋轨道耦合哈密顿量中 $\zeta L \cdot S$ 项与自旋的取向相关,通过改变自旋取向可能引发电子能带结构的变化. 先前理论工作指出在单层 CrI_3 中存在巨磁能带结构效应,即转变自旋取向可调控带隙类型、费米面和拓扑态等性质,并进一步提出具有磁耦合的电子、强自旋轨道耦合以及低对称性是产生巨磁能带结构效应的三个标准^[31]. 尽管 3d 元素自旋轨道耦合较弱,5p 元素 Te 可以引入强自旋轨道耦合,与此同时 TiTeH 具有长程铁磁耦合以及由于缺乏镜面导致比 CrI_3 更低的晶体对称性,所以我们试图通过理论计算明确 TiTeH 是否具有巨磁能带结构效应以及会引发电子结构的如何变化.

为了验证我们的猜想,首先计算考虑自旋轨道耦合效应下 TiTeH 的磁各向异性性能. 如表 S4 (见支持信息)

所示,易磁化轴沿面外 c 轴方向,自旋取向沿面内和面外产生的磁各向异性性能大小为 1.12 meV ,这一数值与单层 CrI_3 处于相同数量级^[31]. 实验上可以通过改变外加磁场方向来克服磁各向异性性能垒实现自旋取向翻转. 这里我们使用 HSE06 杂化泛函考虑自旋轨道耦合效应下电子自旋取向分别沿材料面内和面外方向时的能带结构. 如图 5 所示,当磁化方向由面外转变为面内时, TiTeH 能带结构中部分区域发生能带交错-打开的转变,可能产生拓扑态转变. 此外,由于 TiTeH 价带能级部分由 Te 原子的 5p 轨道所贡献,自旋轨道耦合效应会促使能级劈裂. 如图 5 所示,当自旋取向由面内翻转至面外后价带在 Γ 点能带自旋分裂值显著增大,上述现象表明可在 TiTeH 单层中实现自旋取向调控能带结构.

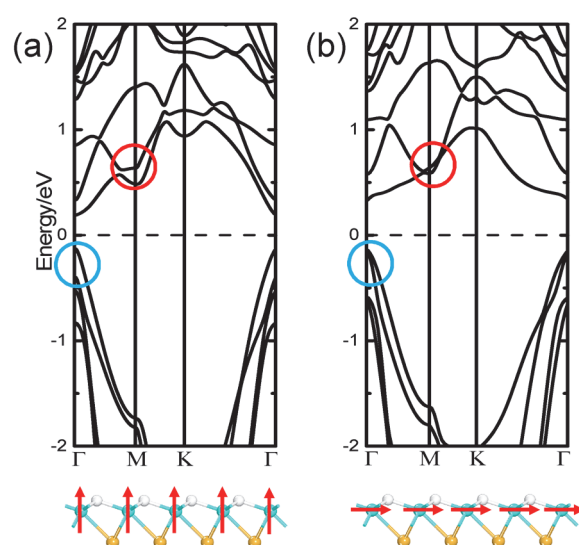


图 5 自旋取向分别沿(a)面外和(b)面内方向时单层 TiTeH 的能带结构,红色和蓝色圈分别标记出能带交错-打开转变和能带自旋分裂,红色箭头表示自旋取向

Figure 5 The band structures of Janus TiTeH monolayer with spin direction along (a) out-of-plane and (b) in-plane. The red and blue circles highlight the band crossing become band gaped and spin splitting when spin direction changed, the red arrows represent the spin direction

2.6 双层 TiXF 及异质结

Janus TiXY 上下表面由不同种类原子构成,在堆叠后能否产生类似于双层 CrI_3 的层间堆积构像依附的磁耦合基态还有待探究^[32]. 这里我们以双层 TiSF 为例,在形成双层后可产生 STiF/STiF , STiF/FTiS 和 FTiS/STiF 三种面-面结合模式,同时在每种模式下可形成 AA-, AB-, AC-和 AD-四种堆积方式(见支持信息,图 S8). 十二种双层结构都考虑了层间铁磁和反铁磁耦合来判定能量基态. 如表 S5 (见支持信息)所示,不同堆积和结合方式下可展现不同的磁基态构像,例如 STiF/STiF 和 FTiS/STiF 层间为反铁磁耦合, STiF/FTiS 在 AB-堆积下展现层间铁磁耦合但在 AC-和 AD-模式下呈现出层间反铁磁耦合,验证了在 Janus 体系中依然可以展现与双层 CrI_3 类

似的堆积取向依附的层间磁耦合基态。

为了实际应用,环境稳定性是至关重要的,这里我们考虑了 TiXY 在 O₂ 暴露环境下晶格的化学稳定性。如图 S9(a)和(b) (见支持信息)所示,我们选用 3×3×1 超胞考虑 O₂ 分子在 Y 原子层表面吸附行为,这里分别考虑 O₂ 分子在 Y 原子顶位和 Ti 原子顶位吸附的情况。如表 S6 (见支持信息)所示,对于六种 TiXY 材料 O₂ 分子均倾向吸附在 Ti 原子顶位。吸附后 O 原子与 TiXH 和 TiXF 上 Ti 原子间距范围分别为 0.178~0.180 nm 和 0.173~0.178 nm,均展现了从 X=S 到 Te 原子间距减小的趋势,反映了 O 与 Ti 原子成键变强。如图 S9(c~h) (见支持信息)所示, O₂ 分子均与 TiXY 中 Ti 原子成键相连, O₂ 分子的吸附能从 X=S 到 Te 依次增加,这与 O 和 Ti 原子间距逐渐减小的趋势相对应。O₂ 分子在 TiXH 和 TiXF 上吸附能数值范围分别为 -1.56~-1.95 eV 和 -1.92~-5.48 eV, 其中在 TiTeF 表面产生较大的吸附能是因为 O₂ 分子吸附后诱发 TiTeF 晶格畸变原子位置重新排布。综上结果表明, TiXY 单层材料暴露在环境条件下容易与 O₂ 分子发生反应,需要在惰性气氛下或覆盖保护层封装条件下构建器件进行利用。

我们注意到先前理论工作指出 Janus MoSSe 单层结构上下表面的非对称性可能引发结构不稳定性导致二维面发生弯曲^[33]。但考虑到二维材料通常在衬底上合成,与衬底通过非化学键的范德华作用形成吸附作用可以抑制 Janus 结构的弯曲,例如在石墨烯衬底上支撑的 Janus MoSSe 和 NbSeH₂ 不会发生弯曲^[25,33]。

由于在服役环境下二维材料经常遭遇氧化分解所以实验在制备过程中通常覆盖保护层,但与保护层可能产生的强耦合作用会破坏材料的本征性质,这里我们以 TiSH 和 TiSF 为例选用具有强抗氧化和气密性的石墨烯作为保护层探究 TiXY 材料的电子结构特征能否得以保留。为研究石墨烯与 Janus TiSH 和 TiSF 形成的异质结,如图 S10 (见支持信息)所示我们采用 4×4×1 石墨烯超胞与 3×3×1 Janus 超胞构建异质结,其中 Gr/TiSH 和 Gr/TiSF 的晶格失配率分别为 0.26%和 2.29%。这里我们考虑不同堆积构像,结构优化后发现两者均在 AA 堆积模式下能量最低(见支持信息,表 S7)。此时,石墨烯与 TiSH 和 TiSF 的垂直间距分别为 0.263 nm 和 0.304 nm。如图 S11 (见支持信息)所示,磁矩仍主要分布在中心金属原子上且呈现铁磁耦合,投影态密度表明形成异质结后 TiSH 和 TiSF 仍保持铁磁半金属性不变。

3 结论

综上,通过系统的第一性原理计算,我们预测了一类具有新奇电子结构的二维室温铁磁体 Janus TiXY。声子谱计算和分子动力学模拟表明这些 Janus 单层材料具有晶格动力学和热力学稳定性。不同层级泛函下理论计算均给出 Janus TiXY 是铁磁材料。基于 HSE06 杂化泛

函计算能带结构给出单层 TiTeH 和 TiTeF 是带隙大小为 0.18 eV 和 0.45 eV 的双极磁性半导体,而单层 TiSH, TiSeH, TiSF 和 TiSeF 分别是自旋带隙为 2.67, 1.73, 3.11 和 2.27 eV 的半金属材料。蒙特卡洛模拟表明这些 Janus TiXY 均展现室温铁磁性。进一步我们发现在单层 TiTeH 中存在巨磁能带结构效应,通过自旋取向由面外向面内翻转可以诱发能带部分区域交错一打开转变以及 Γ 点处自旋分裂减小,实现自旋取向调控能带结构。此外,在双层 TiXY 中发现堆积取向依附的层间磁耦合基态,当选用石墨烯作为保护层与 TiXY 形成异质结后单层 Janus 结构的本征电子结构特征可以保留。上述结果表明室温铁磁性和丰富的电子结构特征不仅赋予二维 Janus TiXY 良好的自旋电子器件应用前景同时为设计新型二维铁磁体提供新思路。

4 实验部分

本工作使用基于自旋极化密度泛函理论的 VASP 软件包执行第一性原理计算^[34-35],使用投影缀加波描述电子与原子核芯相互作用^[36],选用广义梯度近似和 PBE 泛函处理交换关联作用^[37]。电子结构和磁基态计算采用 HSE06 杂化泛函^[38],此外 GGA+U 方法同样能获得铁磁基态^[39]。D2-Grimme 方案用来考虑双层和异质结中的范德华作用^[40-41]。截断能采用 500 eV,原子上受力收敛标准为 1×10^{-3} eV/Å,电子迭代能量收敛标准为 1×10^{-6} eV。垂直材料表面施加 1.5 nm 以上真空层来避免周期性波函数重叠的影响,布里渊区 k 点采样选用以 Γ 为中心的 $16\times 16\times 1$ 网格。对于 TiTeH 单层材料,自旋轨道耦合仅在电子结构计算中考虑而不包含在结构优化过程中。声子谱计算使用 PHONOPY 软件包,采用 $3\times 3\times 1$ 超胞和有限位移法^[42]。第一性分子动力学模拟使用 NVT 系综和 Nosé-Hoover 热浴法^[43],模拟温度为 300 K,模拟时长为 5 ps,模拟步长为 1 fs。

致谢

感谢中国科学技术大学超算中心提供计算机时。

References

- [1] Wolf, S.; Awschalom, D.; Buhrman, R.; Daughton, J.; Von Molnar, S.; Roukes, M.; Chtchelkanova, A. Y.; Treger, D. *Science* **2001**, *294*, 1488.
- [2] Fert, A. *Rev. Mod. Phys.* **2008**, *80*, 1517.
- [3] Zhang, Q.; Jiang, M. Y.; Liu, T. Y.; Zeng, Y. X.; Shi, S. W. *Acta Chim. Sinica* **2022**, *80*, 1351 (in Chinese). (张琪, 江梦云, 刘天一, 曾意迅, 石胜伟, 化学学报, **2022**, *80*, 1351.)
- [4] Li, X.; Yang, J. *Chin. J. Chem.* **2019**, *37*, 1021.
- [5] Ando, K. *Science* **2006**, *312*, 1883.
- [6] De Groot, R.; Mueller, F.; Van Engen, P.; Buschow, K. *Phys. Rev. Lett.* **1983**, *50*, 2024.
- [7] 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. *Nature* **2017**, *546*, 270.
- [8] Gong, C.; Li, L.; Li, Z.; Ji, H.; Stern, A.; Xia, Y.; Cao, T.; Bao, W.; Wang, C.; Wang, Y.; Qiu, Z. Q.; Cava, R. J.; Louie, S. G.; Xia, J.;

- Zhang, X. *Nature* **2017**, *546*, 265.
- [9] Bonilla, M.; Kolekar, S.; Ma, Y.; Diaz, H. C.; Kalappattil, V.; Das, R.; Eggers, T.; Gutierrez, H. R.; Phan, M.-H.; Batzill, M. *Nat. Nanotechnol.* **2018**, *13*, 289.
- [10] Fei, Z.; Huang, B.; Malinowski, P.; Wang, W.; Song, T.; Sanchez, J.; Yao, W.; Xiao, D.; Zhu, X.; May, A. F. *Nat. Mater.* **2018**, *17*, 778.
- [11] O'Hara, D. J.; Zhu, T.; Trout, A. H.; Ahmed, A. S.; Luo, Y. K.; Lee, C. H.; Brenner, M. R.; Rajan, S.; Gupta, J. A.; McComb, D. W. *Nano Lett.* **2018**, *18*, 3125.
- [12] Kong, T.; Stolze, K.; Timmons, E. I.; Tao, J.; Ni, D.; Guo, S.; Yang, Z.; Prozorov, R.; Cava, R. J. *Adv. Mater.* **2019**, 1808074.
- [13] Lu, A.-Y.; Zhu, H.; Xiao, J.; Chuu, C.-P.; Han, Y.; Chiu, M.-H.; Cheng, C.-C.; Yang, C.-W.; Wei, K.-H.; Yang, Y. *Nat. Nanotechnol.* **2017**, *12*, 744.
- [14] Zhang, J.; Jia, S.; Kholmanov, I.; Dong, L.; Er, D.; Chen, W.; Guo, H.; Jin, Z.; Shenoy, V. B.; Shi, L. *ACS Nano* **2017**, *11*, 8192.
- [15] Er, D.; Ye, H.; Frey, N. C.; Kumar, H.; Lou, J.; Shenoy, V. B. *Nano Lett.* **2018**, *18*, 3943.
- [16] Chen, W.; Qu, Y.; Yao, L.; Hou, X.; Shi, X.; Pan, H. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 8021.
- [17] Zhang, C.; Nie, Y.; Sanvito, S.; Du, A. *Nano Lett.* **2019**, *19*, 1366.
- [18] Peng, R.; Ma, Y.; Zhang, S.; Huang, B.; Dai, Y. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 3612.
- [19] Wang, Z. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 13000.
- [20] Jena, N.; Rawat, A.; Ahammed, R.; Mohanta, M. K.; De Sarkar, A. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 24885.
- [21] Dong, L.; Lou, J.; Shenoy, V. B. *ACS Nano* **2017**, *11*, 8242.
- [22] Sun, Y.; Shuai, Z.; Wang, D. *Nanoscale* **2018**, *10*, 21629.
- [23] Hu, T.; Jia, F.; Zhao, G.; Wu, J.; Stroppa, A.; Ren, W. *Phys. Rev. B* **2018**, *97*, 235404.
- [24] Wu, D.; Zhuo, Z.; Lv, H.; Wu, X. *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, *12*, 2905.
- [25] Zhou, X.; Sun, X.; Zhang, Z.; Guo, W. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 9675.
- [26] Li, X.; Wu, X.; Li, Z.; Yang, J.; Hou, J. *Nanoscale* **2012**, *4*, 5680.
- [27] Goodenough, J. B. *Phys. Rev.* **1955**, *100*, 564.
- [28] Anderson, P. W. *Phys. Rev.* **1950**, *79*, 350.
- [29] Kanamori, J. *J. Phys. Chem. Solids* **1959**, *10*, 87.
- [30] Fong, C. Y.; Qian, M. C.; Liu, K.; Yang, L. H.; Pask, J. E. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2008**, *8*, 3652.
- [31] Jiang, P.; Li, L.; Liao, Z.; Zhao, Y.; Zhong, Z. *Nano Lett.* **2018**, *18*, 3844.
- [32] Sivadas, N.; Okamoto, S.; Xu, X.; Fennie, C. J.; Xiao, D. *Nano Lett.* **2018**, *18*, 7658.
- [33] Xiong, Q.; Zhou, J.; Zhang, J.; Kitamura, T.; Li, Z. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 20988.
- [34] Kresse, G.; Furthmüller, J. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169.
- [35] Kresse, G.; Joubert, D. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1758.
- [36] Blöchl, P. E. *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 17953.
- [37] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- [38] Heyd, J.; Scuseria, G. E.; Ernzerhof, M. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 8207.
- [39] Dudarev, S.; Botton, G.; Savrasov, S.; Humphreys, C.; Sutton, A. *Phys. Rev. B* **1998**, *57*, 1505.
- [40] Klimeš, J.; Bowler, D. R.; Michaelides, A. *J. Phys.: Condens. Matter* **2009**, *22*, 022201.
- [41] Klimeš, J.; Bowler, D. R.; Michaelides, A. *Phys. Rev. B* **2011**, *83*, 195131.
- [42] Togo, A.; Tanaka, I. *Scr. Mater.* **2015**, *108*, 1.
- [43] Kresse, G.; Hafner, J. *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 558.

(Cheng, F.)