层状 $3d^2$ 体系 VI_3 的晶体结构和电子态

李树宗^{1,2}, 贺彬广^{1,2}, 李洪星^{1,2}, 杨志雄^{1,2}, 张卫兵^{1,2*}

1. 柔性电子材料基因工程湖南省重点实验室, 长沙 410114;

2. 长沙理工大学物理与电子科学学院, 长沙 410114

*联系人, E-mail: zhangwb@csust.edu.cn

收稿日期: 2021-11-30; 接受日期: 2022-02-16; 网络出版日期: 2022-06-09

国家自然科学基金(编号: 11874092)、霍英东教育基金会第十六届高等院校青年教师基金(编号: 161005)、湖南省杰出青年基金(编号: 2021JJ10039)、湖南省自然科学基金(编号: 2019JJ50636)和湖南省教育厅科研基金(编号: 18C0227)资助项目

摘要 作为一种层状 $3d^2$ 磁性材料, VI_3 具有竞争的晶体结构和复杂的电子态, 受到了人们的广泛关注. 本文基于第一性原理对 $C2/m$, $C2/c$, $R\bar{3}$ 和 $P\bar{3}1c$ 四种晶相 VI_3 的块体和单层进行系统研究, 并结合最大局域化Wannier函数分析了局域坐标系下的单层电子结构. 结果表明块体 VI_3 基态是 $C2/c$ 结构的半导体, 但在高对称结构中容易出现亚稳的半金属态. 分析显示, 半金属态中费米能级穿过 $V-t_{2g}$ 轨道, 而在半导体态中 $I-p_{\pi}$ 和 $V-t_{2g}$ 相互作用形成了占据的成键和空的反键轨道, 导致体系能量降低和能隙出现. 进一步的on-site能量分析发现 t_{2g} 轨道在半金属态中近似三重简并, 而在半导体态中则分成近似双重简并态及单态二组轨道, 同时低对称性结构中轨道简并性减弱, 导致更易出现半导体态. 本文工作力图澄清 VI_3 晶体结构和电子态的争议, 为下一步研究提供参考.

关键词 晶体结构, 密度泛函计算, 强电子关联体系, 磁性半导体

PACS: 61.50.Ah, 71.15.Mb, 71.27.+a, 75.50.Pp

1 引言

随着双层 $Cr_2Ge_2Te_6$ 和单层 CrI_3 本征铁磁性的实验发现^[1,2], 二维磁性领域近些年得到了飞速发展. 作为最早被发现的铁磁半导体, 过渡金属三卤化物仍是当前凝聚态物理的研究热点^[3-14]. 早期的计算发现单层 CrX_3 ($X = Cl, Br$ 和 I) 可以通过机械剥离方法得到, 且具有较强的磁各向异性, 能克服二维条件下的量子涨落, 是一种潜在的二维本征铁磁半导体^[6]. 随后的实验证实了单层 CrI_3 的二维伊辛铁磁序, 还发现少数层 CrI_3 存在与块体不同的层间磁耦合, 导致有趣的巨

隧穿磁阻效应, 表现出丰富的量子限域效应^[2,9].

作为层状过渡金属三卤化物家族中的一员, VI_3 也是一种潜在的层状铁磁半导体. 大量的实验发现 VI_3 存在结构和磁性相变, 但建议的低温和高温结构却截然不同. Kong等人^[15]发现 VI_3 的室温晶体结构为 $R\bar{3}$ 菱形结构. Tian等人^[16]的研究却表明 VI_3 的高温结构是单斜 $C2/m$ 结构, 低温结构才是菱形结构. 此外, Son等人^[17]通过X射线衍射(XRD)发现其低温结构为 $C2/c$, 高温结构为 $P\bar{3}1c$.

除了晶体结构外, VI_3 的电子性质也挑战着广泛使用的第一原理计算. 早在2016年, He等人^[18]研

引用格式: 李树宗, 贺彬广, 李洪星, 等. 层状 $3d^2$ 体系 VI_3 的晶体结构和电子态. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2022, 52: 116811
Li S-Z, He B-G, Li H X, et al. Crystal structure and electronic state in layered $3d^2$ system VI_3 (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2022, 52: 116811, doi: 10.1360/SSPMA-2021-0338

究了具有 D_{3d} 结构的单层 VI_3 , 发现其具有半金属狄拉克特性. 近来关于双层的电子结构计算也预测其为半金属^[19]. Huang等人^[20]预测 C_{2h} 和 C_s 结构的 VI_3 单层为半导体. Yang等人^[21]考虑自旋轨道耦合得到了 VI_3 的铁磁半导体态, 并揭示铁磁交换耦合和单粒子各向异性导致了 VI_3 的二维伊辛铁磁态. Kong等人^[15]计算发现块体 $R\bar{3}$ 结构的 VI_3 具有金属性. 但Tian等人^[16]和Son等人^[17]在考虑了电子关联效应后预测四种晶体结构 VI_3 都具有1 eV左右带隙. 近来, Zhou等人^[22]运用动力学平均场理论研究电子关联效应对轨道磁化的影响, 证实了块体 VI_3 的半导体态.

针对 VI_3 晶体结构和电子态的争议, 本文采用不同方法研究比较了四种不同晶体结构的 VI_3 , 确定了其块体和单层的结构和电子结构. 结果发现 VI_3 基态是具有 $C2/c$ 结构的半导体, 但计算容易收敛到半金属态. 另外, 本文还结合Wannier函数进行坐标变换, 分析了八面体局域坐标系下四种单层 VI_3 的不同电子态, 探讨了结构和电子态的内在关联, 揭示了半金属和半导体态出现的微观机理.

2 计算方法

本文所有计算均通过平面波代码VASP^[23,24]完成, 采用了PAW方法^[25,26]和PBE形式的交换关联泛函^[27]. 经过严格的收敛测试, 计算采用的平面波截断能为650 eV, 块体 VI_3 的K点抽样密度为 $0.15 \text{ \AA}^{-1}$, 单层计算的K点网格选为 $7 \times 7 \times 1$. 单层计算时, 本文采用20 Å的真空层. 除了PBE泛函外, 本文还采用了PBE+U方法^[28]考虑电子关联效应. 基于测试计算和早期的计算研究^[20], 计算中有效的库仑作用参数U-J取为3 eV. 同时, 为更准确地描述 VI_3 的带隙, 本文还采用HSE06杂化泛函^[29,30]计算其能带结构. 此外, 因为 VI_3 是一种层状结构, 本文还使用optB88-vdW泛函^[31-33]和DFT+TS方法^[34]考虑其层间范德华力.

与早期的研究类似^[21,22,35], 通过调整初始条件和计算细节特别是电荷密度混合(Mixing)参数, 计算可以获得半金属和半导体态. 在VASP代码中, 混合参数主要包括AMIX, AMIX-MAG, BMIX和BMIX-MAG. 测试发现较小的混合参数趋向于获得半导体态. 后续讨论中, 半金属态是由 $AMIX = 0.4$, $AMIX-MAG =$

1.6, $BMIX = 1.0$, $BMIX-MAG = 1.0$ 计算得到, 而半导体态则采用 $AMIX = 0.1$, $AMIX-MAG = 0.8$, $BMIX = 0.0001$, $BMIX-MAG = 0.0001$.

为了方便讨论, 本文还运用Wannier90代码^[36], 选用八面体局域坐标系下V-d和I-p作为投影轨道, 把基组从平面波转换成了最大局域化Wannier函数, 同时进行坐标变换得到八面体局域坐标系下 VI_3 不同轨道的投影态密度.

3 结果与讨论

3.1 结构及能量

如前所述, VI_3 具有层状结构. 由图1可知, 所有结构中中层内V原子形成六角蜂窝状结构, 且与相邻6个I原子结合形成了一个有畸变的八面体, 但四种结构具有不同的层间堆垛序和层内结构. $C2/m$ 和 $R\bar{3}$ 结构具有ABC型堆垛序, $C2/m$ 结构中上层相对下层沿着a轴移动 $\frac{1}{3}a$, 而 $R\bar{3}$ 结构相邻层则沿着对角线移动, 每一层相对移动了 $\frac{1}{3}(a+b)$. $C2/c$ 和 $P\bar{3}1c$ 结构为AB型堆垛, 每一层沿着正六角形边长方向移动 $\frac{\sqrt{3}}{3}a$. 但是 $C2/c$ 结构对称性较低, 其不同层的原子不完全重合.

为了揭示层内结构区别, 本文进一步分析了通过剥离块体 VI_3 得到的单层结构. $C2/m$, $C2/c$, $R\bar{3}$ 和 $P\bar{3}1c$ 块体结构产生的单层具有不同的对称性, 点群分别为 C_{2h} , C_2 , S_6 和 D_3 . 从图2中还可以看出 $C2/m$ 和 $C2/c$ 结构对称性较低, 每个八面体中有3种不同键长的V-I键, 而面内分别共有3和6个不同的V-I键. 高对称的 $R\bar{3}$ 和 $P\bar{3}1c$ 单层内只有两种V-I原子键长. 值得注意的是, D_3 单层结构中同一八面体结构内V-I键长相等, 相邻八面体的键长不同.

首先使用了PBE, PBE+U, PBE+U+TS和vdW-DF等方法对 VI_3 的块体结构进行优化. 附表A1给出了计算得到的晶格常数, 并与已有实验进行对比. 从附表A1中可以看出, PBE和PBE+U方法高估了晶格常数, 偏差值达到12.7%. 在PBE+U的基础上进一步考虑范德华修正后, PBE+U+TS方法预测的晶格常数更接近实验. 而引入电荷密度依赖的非局域相互作用后, optB88-vdW泛函结果与实验最接近, 其偏差在1.3%以内. 附表A1还给出PBE+U方法得到的不同电子态的晶格参数. 尽管这两种电子态完全不同, 但晶格参数差

图 1 (网络版彩图)块体 VI_3 的四种结构. 其中(a), (c), (e)和(g)为 $C2/m$, $C2/c$, $R\bar{3}$ 和 $P\bar{3}1c$ 的侧视图; (b), (d), (f)和(h)为对应的俯视图. 图中紫色球代表着I原子, 其他颜色球为V原子. (b), (d), (f)和(h)只保留V原子

Figure 1 (Color online) The four crystal structures of bulk VI_3 . (a), (c), (e) and (g) represent the side view of the VI_3 in $C2/m$, $C2/c$, $R\bar{3}$ and $P\bar{3}1c$ structure. The corresponding top views are shown in (b), (d), (f) and (h). The purple balls represent the I atoms while the balls in other colors represent V atoms. To clearly illustrate the stacking order of VI_3 structures, only the V atoms are kept in (b), (d), (f) and (h).

图 2 (网络版彩图)四种不同单层 VI_3 的原子结构. (a)–(d)分别代表 $C2/m$, $C2/c$, $R\bar{3}$ 和 $P\bar{3}1c$, 对应的点群为 C_{2h} , C_2 , S_6 和 D_3 . 不同的颜色代表不同长度的V–I键, 而红色和紫色球代表V和I原子

Figure 2 (Color online) The atomic structures of monolayer VI_3 obtained from four different bulk structures. (a)–(d) represent $C2/m$, $C2/c$, $R\bar{3}$ and $P\bar{3}1c$, respectively. The corresponding point groups are C_{2h} , C_2 , S_6 and D_3 , respectively. The colors represent the V–I bonds in different lengths, and the red and purple balls represent V and I atoms, respectively.

别很小. 本文还计算了四种结构 VI_3 块体的声子谱(附图A1), 发现四种结构的块体声子谱都没有出现虚频. 这表明它们均具有动力学稳定性, 能稳定存在. 近来的实验也发现了四种不同结构的 VI_3 [15–17], 与本文的计算结果符合得极好.

表1给出不同泛函下四种结构 VI_3 的相对能量差. 可以发现不同结构的能量非常接近, 但不同泛函均预测 $C2/c$ 结构能量最低, 半导体态比半金属态低0.2 eV左右, 表明块体 VI_3 基态是 $C2/c$ 结构的半导体. An等人 [37]也预测了 VI_3 是一种 $C2/c$ 结构的半导体;

Son等人^[17]通过X射线衍射证实了 VI_3 在低温下具有 $C2/c$ 结构, 光学带隙约为0.67 eV.

3.2 能带结构

附图A2(a)–(d)给出PBE+U方法得到不同结构 VI_3 半导体态的能带结构. 从图中可以看出 VI_3 的带隙保持在1 eV以内, 且价带顶和导带底都属于同一自旋方向, 表现出独特的半-半导体(Half-Semiconductor)特性. 相似的能带结构也在 CrX_3 ($X=\text{Cl}, \text{Br}$ 和 I)体系中发现^[6]. 如附图A2(e)–(h)所示, 通过控制初始条件和收敛参数,

PBE+U方法也在 $C2/m$, $R\bar{3}$ 和 $P\bar{3}1c$ 等结构中预测了半金属态. 对于 $C2/c$ 结构, 计算发现了一种新的亚稳半导体态, 带隙约为0.68 eV, 能量比附图A2(b)高. 跟块体电子结构计算类似, $R\bar{3}$ 和 $P\bar{3}1c$ 结构单层的能带也依赖于计算参数(图3), 计算可以得到半导体和半金属态. 但低对称的单层 $C2/c$ 和 $C2/m$ 的电子结构对计算参数不敏感, 均为半导体. 本文还以 $R\bar{3}$ 结构为例, 测试了 U 对计算结果的影响. 计算发现, 当 U 取不同的值时, 收敛的电子态依赖于计算细节, 金属和半导体态同样存在, 但是金属和半导体态能量差随着 U 增加而增加.

实验^[15, 17]发现的 VI_3 带隙为0.6 eV左右. 附表A2

表 1 不同晶体结构和电子态的 VI_3 的相对能量差, 单位为 meV^{a}

Table 1 Relative energy difference in unit of meV of VI_3 in different crystal phases^{a)}

Structure	PBE	PBE+U(HM)	PBE+U(SC)	PBE+U+TS	vdW	vdW+U	ΔE
$C2/m$	2.125	2.532	43.978	18.928	10.041	22.379	204.609
$C2/c$	0	0	0	0	0	0	246.055
$R\bar{3}$	12.054	7.792	31.041	8.037	0.121	92.162	222.806
$P\bar{3}1c$	10.450	10.338	30.794	7.571	0.548	12.735	225.599

a) HM代表半金属态, SC代表半导体态. ΔE 被定义为 $E_{\text{PBE+U(HM)}}$ 与 $E_{\text{PBE+U(SC)}}$ 之差

图 3 (网络版彩图) PBE+U计算得到的单层 VI_3 的能带结构. (a)–(d)代表 $C2/m$, $C2/c$, $R\bar{3}$ 和 $P\bar{3}1c$ 四种半导体态能带结构; (e)–(h)代表 $C2/m$, $C2/c$, $R\bar{3}$ 和 $P\bar{3}1c$ 四种半金属态能带结构. 红色和蓝色线分别代表自旋向上和自旋向下的能带

Figure 3 (Color online) The band structures of VI_3 monolayers calculated using PBE+U function. (a)–(d) represent the semiconducting states of $C2/m$, $C2/c$, $R\bar{3}$ and $P\bar{3}1c$, respectively; (e)–(h) represent the corresponding half-metallic states. The red and blue lines represent the spin-up and spin-down for the band structures, respectively.

总结了不同泛函计算的 VI_3 的带隙. 可以看到杂化泛函HSE06方法比PBE+U, PBE+U+TS和vdW+U计算的带隙高出0.3 eV以上, PBE+U泛函计算的带隙大于实验值, 而考虑了范德华作用后, PBE+U+TS和vdW+U计算的带隙约为0.7 eV, 与实验更接近.

如前所述, VI_3 中 V^{3+} 的核外电子排布为 $3d^2$, 存在两个未配对的电子, 体系总的自旋量子数 $S=1$, 自旋磁矩为 $2\mu_B$. 考虑到I-V之间的杂化, V原子磁矩偏离理想值, 同时I原子也会拥有较小的反方向磁矩. 如附表A2所示, 半导体态中V和I原子的平均磁矩小于半金属态, 表明半导体态中的V-I之间杂化较弱, 而半金属态的杂化较强.

3.3 局域坐标系下态密度

如前所述, VI_6 形成一个略带畸变的八面体. 根据晶体场理论, 理想八面体场d轨道会分裂成三重简并的 t_{2g} 轨道以及二重简并的 e_g 轨道. 如图4所示, 全局笛卡尔坐标系与八面体局域坐标系不一致, 不能反映V-3d与I-p轨道的成键. 为此, 我们采用Wannier90代码进行基组和坐标交换. 如附图A3所示, 最大局域化Wannier

函数拟合与直接计算的能带结果基本吻合, 表明Wannier函数计算的合理性. 其对应的V-d电子和I-p最大局域化Wannier轨道如图4所示, 根据其轨道对称性特点, 我们可以判定 p_x 和 p_z 为 p_π 轨道, 而 p_y 具备 p_σ 轨道特点.

在此基础上, 我们还得到了局域坐标系下 $R\bar{3}$ 结构 VI_3 单层的半金属态和半导体态的态密度. 从图5和6, 可以看出V原子的d轨道分裂成了近似两重简并的 e_g 和三重简并的 t_{2g} , 电子只占据自旋向上的电子态. I原子的p轨道可以分成 p_π 和两重简并的 p_σ 态. 半金属态(图5(d)-(f)和6(f)-(j))中, 费米能级附近主要是由自旋向上的V- t_{2g} 及与之杂化的I- p_π 轨道贡献, 且费米能级穿过电子态, 低能导带主要由自旋向上的 e_g 和 p_σ 轨道贡献. 在半导体态中(图5(a)-(c)和6(f)-(j)), 价带顶和导带底均由V- t_{2g} 轨道和少量的I- p_π 轨道贡献为主. 对比半金属态, 半导体态中费米能级附近的 t_{2g} 和 p_π 轨道杂化形成了占据的低能成键轨道和空的高能反键轨道, 导致了单层体系能量降低和能隙的出现. 这也解释了为什么同一结构 VI_3 的半导体态比其对应的半金属态总能更低. $P\bar{3}1c$ 单层结构的态密度和 $R\bar{3}$ 结构类似.

附图A4和A5分别给出单层 $C2/m$ 和 $C2/c$ 半导体态在局域坐标系下的投影态密度. 可以发现, 低对称性

图4 (网络版彩图) $R\bar{3}$ 结构单层 VI_3 中的最大局域化Wannier轨道. (a)–(c)代表p轨道; (d)–(h)对应d轨道

Figure 4 (Color online) The maximally-localised Wannier functions of VI_3 monolayer in $R\bar{3}$ structure. The p orbitals are shown in (a)–(c); (d)–(h) correspond to the d orbitals.

图 5 (网络版彩图) $R\bar{3}$ 结构单层 VI_3 不同电子态的八面体局域坐标系下 I 原子 p 轨道的投影态密度. 不同的电子态通过 PBE+U 方法获得. (a)–(c) 对应半导体态; (d)–(f) 为半金属态. 局域坐标系下态密度由最大局域化 Wannier 函数方法产生

Figure 5 (Color online) The projected density of states of I-p orbital of monolayer VI_3 obtained from $R\bar{3}$ structure in local octahedral coordinate system. The different electronic states are obtained by using PBE+U function. (a)–(c) represent the semiconducting state; (d)–(f) correspond to the half-metallic states. The projected densities of states in local octahedral coordinate system are obtained by maximally-localised Wannier functions methods.

结构中价带顶和导带底的轨道成分与 $R\bar{3}$ 基本相似, 但是 3 个 t_{2g} 轨道简并性减弱, 可近似分成二组轨道. $C2/c$ 中的 d_{yz} 轨道在导带底附近贡献几乎消失, d_{xy} 和 d_{xz} 支配导带底的电子态. 单层 $C2/m$ 中, d_{xz} 轨道在导带底附近的贡献略大于 d_{xy} 和 d_{yz} 轨道.

3.4 不同轨道 on-site 能量分析

为进一步分析不同电子态出现的微观机理, 本文还通过 Wannier90 得到了不同轨道的 on-site 能量, 附图 A6 也给出了其对应的轨道劈裂示意图. 由于占据的电子态主要分布在自旋向上方向, 本文只讨论分析自旋向上方向的结果. 如表 2 所示, 在高对称 $R\bar{3}$ 结构的半金属态中, 两个 e_g 轨道能量分别为 -2.217 和 -2.213 eV, 而三个 t_{2g} 轨道的能量分别为 -4.295 , -4.341 和 -4.327 eV, 近似简并. 在半导体态中, e_g 轨道的能量分别为 -3.168 和 -3.241 eV, 比半金属态低 1 eV

左右. 3 个 t_{2g} 轨道则分成了一个单态及近似的三重简并态二组轨道, 其中单态 d_{xz} 轨道的能量为 -4.718 eV, 而近似三重简并态 d_{yz} 和 d_{xy} 轨道的能量分别为 -4.556 和 -4.524 eV. 此外, 单层 $P\bar{3}1c$ 结构的半金属态的 t_{2g} 轨道接近简并, 能量在 -4.6 eV 左右, 而半导体态 t_{2g} 轨道的最高和最低的能量差达到了 0.3 eV.

与之前的态密度分析一致, 低对称性的单层 $C2/m$ 和 $C2/c$ 结构中 t_{2g} 和 e_g 轨道的简并度被破坏. 由表 2 可知, t_{2g} 分成两组, 有两个轨道的能量比较接近, 与另外一个单态相差 1 eV 左右, 远大于高对称 $R\bar{3}$ 和 $P\bar{3}1c$ 结构单层中两者能量差. 虽然 $C2/m$ 和 $C2/c$ 结构中 t_{2g} 都分成了两组, 但这两种单层表现出不同的轨道序, $C2/m$ 结构中 t_{2g} 轨道分成了一个高能的单态及低能的近似三重简并态, 而在单层 $C2/c$ 中单态的能量更低.

如前所述, VI_3 中的 V^{3+} 具有 $3d^2$ 电子构型. 在高对称 $R\bar{3}$ 和 $P\bar{3}1c$ 结构中, 两个 d 电子占据近似简并三个 t_{2g} 轨道, 容易形成半金属态. 在半导体态中, t_{2g} 轨道分成

图 6 (网络版彩图) $R\bar{3}$ 结构单层 VI_3 不同电子态的八面体局域坐标系下 V 原子 d 轨道的投影态密度. 不同的电子态通过 PBE+U 方法获得. (a)–(e) 对应半导体态; (f)–(j) 对应半金属态. 局域坐标系下态密度由最大局域化 Wannier 函数方法产生

Figure 6 (Color online) The projected density of states of V-d orbital of monolayer VI_3 obtained from $R\bar{3}$ structure in local octahedral coordinate system. The different electronic states are obtained by using PBE+U function. (a)–(e) represent the semiconducting state; (f)–(j) corresponds to the half-metallic state. The projected densities of states in local octahedral coordinate system are obtained by maximally-localised Wannier functions methods.

表 2 不同 VI_3 单层中, V 原子的自旋向上的 on-site 能量

Table 2 The on-site energy in spin-up direction of V atom in different VI_3 monolayers

	e_g (eV)		t_{2g} (eV)		
	d_{z^2}	$d_{x^2-y^2}$	d_{xz}	d_{yz}	d_{xy}
$C2/m$	-3.378	-3.093	-3.912	-5.080	-5.082
$C2/c$	-2.811	-3.108	-4.121	-5.154	-4.033
$R\bar{3}\text{-SC}$	-3.168	-3.241	-4.718	-4.556	-4.524
$P\bar{3}1c\text{-SC}$	-3.240	-3.367	-4.803	-4.671	-4.520
$R\bar{3}\text{-HM}$	-2.217	-2.213	-4.295	-4.341	-4.327
$P\bar{3}1c\text{-HM}$	-2.605	-2.525	-4.595	-4.570	-4.679

了一个低能的单态及能量略高的近似双重简并态, 但轨道分裂能量差很小, 电子占据态仍然不稳定, 最终导致计算预测了不同的半金属和半导体态. 在低对称的单层 $C2/m$ 中, $3d^2$ 电子占据了低能的双重简并态, 形成稳定的半导体态^[20,21], 而在单层 $C2/c$ 中, 两组轨道能量相差较大, 电子首先将占据低能单态, 而相邻 V 原

子的高能近似双重简并态形成成键和反键态, 电子将占据成键轨道, 从而形成半导体态. 近来, Huang 等人^[20]也发现了 VI_3 具有两种不同轨道序的半导体相. 本文的研究进一步发现不同轨道序的单层相可以通过剥离块体直接得到, 显示 VI_3 具有复杂的电子态.

4 总结

本文采用不同交换关联泛函研究了 VI_3 的块体和单层的结构和电子结构, 并与实验进行了对比. 结果发现 VI_3 的基态是半导体, 并且 $C2/c$ 在四种结构中能量最低. 这表明 VI_3 是一种 $C2/c$ 结构的半导体. 本文还发现 VI_3 有半导体和半金属两种不同的电子态; 并通过最大局域化 Wannier 函数方法, 研究了八面体局域坐标系下四种单层 VI_3 的电子结构. 结果表明半金属态的费米能级穿过 t_{2g} 轨道, 在半导体态中, I-p_π 和 V-t_{2g} 轨道杂化

形成了成键和空的反键轨道, 导致体系能隙出现. 进一步的on-site能量分析揭示了 t_{2g} 轨道呈现出近似三重简并态, 容易出现半金属态和半导体态, 而低对称性单层

结构的 t_{2g} 轨道分裂程度较大, 依据其轨道序的不同分成两种不同的半导体态. 当前工作探索了 VI_3 中复杂的电子态, 为后续研究奠定了基础.

补充材料

本文的补充材料见网络版<http://physcn.scichina.com>. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

参考文献

- Gong C, Li L, Li Z, et al. Discovery of intrinsic ferromagnetism in two-dimensional van der Waals crystals. *Nature*, 2017, 546: 265–269
- Huang B, Clark G, Navarro-Moratalla E, et al. Layer-dependent ferromagnetism in a van der Waals crystal down to the monolayer limit. *Nature*, 2017, 546: 270–273
- Liu Y, Petrovic C. Three-dimensional magnetic critical behavior in CrI_3 . *Phys Rev B*, 2018, 97: 014420
- Kashin I V, Mazurenko V V, Katsnelson M I, et al. Orbital-resolved ferromagnetism of monolayer CrI_3 . *2D Mater*, 2020, 7: 025036
- McGuire M A, Dixit H, Cooper V R, et al. Coupling of crystal structure and magnetism in the layered, ferromagnetic insulator CrI_3 . *Chem Mater*, 2015, 27: 612–620
- Zhang W B, Qu Q, Zhu P, et al. Robust intrinsic ferromagnetism and half semiconductivity in stable two-dimensional single-layer chromium trihalides. *J Mater Chem C*, 2015, 3: 12457–12468
- Wang H, Fan F, Zhu S, et al. Doping enhanced ferromagnetism and induced half-metallicity in CrI_3 monolayer. *Europhys Lett*, 2016, 114: 47001
- Huang B, Clark G, Klein D R, et al. Electrical control of 2D magnetism in bilayer CrI_3 . *Nat Nanotech*, 2018, 13: 544–548
- Li T, Jiang S, Sivadas N, et al. Pressure-controlled interlayer magnetism in atomically thin CrI_3 . *Nat Mater*, 2019, 18: 1303–1308
- Lin G T, Luo X, Chen F C, et al. Critical behavior of two-dimensional intrinsically ferromagnetic semiconductor CrI_3 . *Appl Phys Lett*, 2018, 112: 072405
- Larson D T, Kaxiras E. Raman spectrum of CrI_3 : An *ab initio* study. *Phys Rev B*, 2018, 98: 085406
- Wang H, Eyert V, Schwingenschlögl U. Electronic structure and magnetic ordering of the semiconducting chromium trihalides $CrCl_3$, $CrBr_3$, and CrI_3 . *J Phys-Condens Matter*, 2011, 23: 116003
- Cheng Z P, He B G, Li H, et al. Effect of thickness and stacking order on Raman spectrum of layered $CrCl_3$. *J Phys-Condens Matter*, 2021, 33: 355401
- Si J S, Li H, He B G, et al. Revealing the underlying mechanisms of the stacking order and interlayer magnetism of bilayer $CrBr_3$. *J Phys Chem C*, 2021, 125: 7314–7320
- Kong T, Stolze K, Timmons E I, et al. Ferromagnetic semiconductors: VI_3 —A new layered ferromagnetic semiconductor (Adv. Mater. 17/2019). *Adv Mater*, 2019, 31: 1970126
- Tian S, Zhang J F, Li C, et al. Ferromagnetic van der Waals crystal VI_3 . *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 5326–5333
- Son S, Coak M J, Lee N, et al. Bulk properties of the van der Waals hard ferromagnet VI_3 . *Phys Rev B*, 2019, 99: 041402
- He J, Ma S, Lyu P, et al. Unusual Dirac half-metallicity with intrinsic ferromagnetism in vanadium trihalide monolayers. *J Mater Chem C*, 2016, 4: 2518–2526
- Sivadas N, Okamoto S, Xu X, et al. Stacking-dependent magnetism in bilayer CrI_3 . *Nano Lett*, 2018, 18: 7658–7664
- Huang C, Wu F, Yu S, et al. Discovery of twin orbital-order phases in ferromagnetic semiconducting VI_3 monolayer. *Phys Chem Chem Phys*, 2020, 22: 512–517
- Yang K, Fan F, Wang H, et al. VI_3 : A two-dimensional Ising ferromagnet. *Phys Rev B*, 2020, 101: 100402
- Zhou Z, Pandey S K, Feng J. Dynamical correlation enhanced orbital magnetization in VI_3 . *Phys Rev B*, 2021, 103: 035137
- Kresse G, Furthmüller J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys Rev B*, 1996, 54: 11169–11186
- Kresse G, Furthmüller J. Efficiency of *ab-initio* total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comput Mater Sci*, 1996, 6: 15–50
- Blöchl P E. Projector augmented-wave method. *Phys Rev B*, 1994, 50: 17953–17979
- Kresse G, Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys Rev B*, 1999, 59: 1758–1775

- 27 Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys Rev Lett*, 1996, 77: 3865–3868
- 28 Dudarev S L, Botton G A, Savrasov S Y, et al. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study. *Phys Rev B*, 1998, 57: 1505–1509
- 29 Heyd J, Scuseria G E, Ernzerhof M. Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. *J Chem Phys*, 2003, 118: 8207–8215
- 30 Krukau A V, Vydrov O A, Izmaylov A F, et al. Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals. *J Chem Phys*, 2006, 125: 224106
- 31 Klimeš J, Bowler D R, Michaelides A. Van der Waals density functionals applied to solids. *Phys Rev B*, 2011, 83: 195131
- 32 Thonhauser T, Cooper V R, Li S, et al. Van der Waals density functional: Self-consistent potential and the nature of the van der Waals bond. *Phys Rev B*, 2007, 76: 125112
- 33 Klimeš J, Bowler D R, Michaelides A. Chemical accuracy for the van der Waals density functional. *J Phys-Condens Matter*, 2009, 22: 022201
- 34 Tkatchenko A, Scheffler M. Accurate molecular van der Waals interactions from ground-state electron density and free-atom reference data. *Phys Rev Lett*, 2009, 102: 073005
- 35 Wang Y P, Long M Q. Electronic and magnetic properties of van der Waals ferromagnetic semiconductor VI_3 . *Phys Rev B*, 2020, 101: 024411
- 36 Pizzi G, Vitale V, Arita R, et al. Wannier90 as a community code: New features and applications. *J Phys-Condens Matter*, 2020, 32: 165902
- 37 An M, Zhang Y, Chen J, et al. Tuning magnetism in layered magnet VI_3 : A theoretical study. *J Phys Chem C*, 2019, 123: 30545–30550

Crystal structure and electronic state in layered $3d^2$ system VI_3

LI Shu-Zong^{1,2}, HE Bin-Guang^{1,2}, LI HongXing^{1,2}, YANG ZhiXiong^{1,2} & ZHANG Wei-Bing^{1,2*}

¹Hunan Provincial Key Laboratory of Flexible Electronic Materials Genome Engineering, Changsha 410114, China;

²School of Physics and Electronic Sciences, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410114, China

As a layered $3d^2$ magnetic material, VI_3 possesses competing crystal structures and complex electronic states, which has recently sparked considerable interest. The bulk and monolayer VI_3 in the $C2/m$, $C2/c$, $R\bar{3}$ and $P\bar{3}1c$ crystal structures were examined systemically in this article, as were the electronic states in the octahedral local coordinate system using the maximally localized Wannier functions. The results indicate that the ground state of VI_3 is a semiconductor in the $C2/c$ structure, and meta-stable half-metallic states can be found in the high-symmetry crystal structure. Further analysis indicates that the Fermi level crosses the t_{2g} band in half-metallic states, while a low-energy occupied bonding state and a high-energy empty anti-bonding state appear in semiconducting states because of I- p_π and V- t_{2g} hybridization, resulting in a decrease in total energy and the formation of an energy gap. According to the on-site energy, V- t_{2g} is practically three-fold degenerate in the half-metallic state but splits into two groups in the semiconducting state, including two-fold and singlet states. Moreover, it was found that the degeneracy of the low-symmetry structure would be destroyed, allowing the semiconducting state to be easily achieved. Considering the ongoing debate about the structure and electronic state of VI_3 , it also serves as a starting point for the further study.

crystal structure, density functional theory, strongly electronic correlated system, magnetic semiconductor

PACS: 61.50.Ah, 71.15.Mb, 71.27.+a, 75.50.Pp

doi: [10.1360/SSPMA-2021-0338](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2021-0338)