

中国科学技术大学

学士学位论文



二维范德华磁电多铁材料的设计

作者姓名： 范玥瑶

学科专业： 少年班学院

导师姓名： 朱文光教授

完成时间： 二〇二二年五月二十四日

University of Science and Technology of China
A dissertation for bachelor's degree



Theoretical Design of Two-dimensional van der Waals Magnetoelectric Multiferroics

Author: Fan Yueyao

Speciality: School of the Gifted Young

Supervisor: Prof. Wenguang Zhu

Finished time: May 24, 2022

摘要

二维范德华材料和磁电多铁材料是近年来材料科学的研究热点，具有广阔的应用前景和丰富的物理内涵。二维材料具有原子级别的厚度，能够很好地缩减电子器件的体积；而 II 型磁电多铁材料体系中可以实现电场对材料磁学性质的调控，能够大幅度降低改变存储单元磁性的能耗、提高写入速度。因此，具有强磁电耦合的二维磁电多铁材料在制造高速低能耗小体积的存储元件上具有巨大潜力。但是，基于二维范德华材料的器件的实验制备较为困难，由于热涨落的存在，二维体系中较少存在较为稳定的长程磁有序。此外，由于铁电性和磁性的形成机制存在竞争，自然界中磁电多铁材料也较为罕见。出于上述限制，二维磁电多铁材料的实验研究往往难以开展。近年来，计算机技术的高速发展使得通过高通量计算进行量子材料设计成为可能。基于此，我们利用密度泛函理论和蒙特卡洛模拟，对实验发现的二维螺旋磁性-铁电多铁材料 NiI_2 的单层中的磁结构和铁电极化进行了研究。本文先通过自旋波理论生成了一个具有螺旋磁性的 NiI_2 超胞，利用密度泛函理论计算了反铁磁态、螺旋磁性态与铁磁态的能量差，验证螺旋磁态存在的合理性，并通过弛豫后的原子位置判断了超胞中存在铁电极化。随后通过四态法计算了体系哈密顿量中的交换相互作用矩阵和单离子各向异性矩阵，再在海森堡模型下通过蒙特卡洛模拟计算了 Ni 原子磁矩和体系能量的系综平均值。

关键词：二维材料、多铁性材料、密度泛函理论、蒙特卡洛模拟、二氧化镍

ABSTRACT

Two-dimensional van der Waals materials and magnetoelectric multiferroics have attracted much research interest in recent years, owing to their broad application prospects as well as their novel physics contents. 2D materials are atomically thin, which makes them ideal candidates in the miniaturization of electronic devices, while the magnetism manipulation by electric field are allowed in type II magnetoelectric multiferroic systems, which might significantly reduce the energy consumption and increase the speed in data writing. Therefore, 2D magnetoelectric multiferroic materials with a strong magnetoelectric coupling have great potential for the fabrication of high-speed, low energy cost, micro-size memory devices. However, experimental preparation of devices based on two-dimensional van der Waals materials is rather difficult, and robust long-range magnetic orders are scarce in two-dimensional solid systems because of the thermal fluctuations. Additionally, because of the competition between the underlying mechanism of magnetism and ferroelectricity, magnetoelectric multiferroics materials are quite rare. Due to the limitations above, it would be hard to experimentally study two-dimensional electromagnetic multiferroics. Recent improvements in computer science make it possible to design quantum materials with high-throughput computing. Here, we perform density functional theory calculations and Monte Carlo simulations to investigate the magnetic structure and electronic polarization of NiI_2 monolayer, an experimentally reported helimagnetic-ferroelectric vdW multiferroics. In this paper, a NiI_2 supercell with helimagnetic state is generated under spin-wave theory, then the total energy of antiferromagnetic, helimagnetic and ferromagnetic state are calculated by density functional theory to prove the stability of helimagnetic state and the positions of Ni^{2+} ions reflects the polarization in the supercell. Then we calculate the exchange interaction matrix and single-ion anisotropy matrix with four-state energy mapping, respectively. Finally we perform Metropolis Monte Carlo simulations under Heisenberg model and the matrix we obtained in the former step to get the average magnetic moment and total energy of the NiI_2 monolayer system.

Key Words: two dimensional materials、 multiferroics、 density functional theory
(DFT)、 Monte Carlo Simulations、 Nickle Diiodide (NiI_2)

目 录

| | |
|---|----|
| 第一章 绪论 | 3 |
| 第一节 二维材料介绍 | 3 |
| 一、范德华 (van der Waals) 二维材料 | 3 |
| 二、二维磁性材料 | 3 |
| 三、二维铁电性材料 | 4 |
| 第二节 多铁性材料介绍 | 5 |
| 一、磁电多铁性材料 | 5 |
| 二、II 型磁电多铁的起源 | 7 |
| 第三节 二碘化镍 (NiI_2) 介绍 | 8 |
| 第四节 选题目的和意义 | 9 |
| 第二章 理论方法 | 11 |
| 第一节 密度泛函理论 (DFT) | 11 |
| 一、基本概念 | 11 |
| 二、Hohenberg-Kohn 定理 | 12 |
| 三、Kohn-Sham 密度泛函理论 | 12 |
| 四、密度泛函理论的作用和局限性 | 13 |
| 第二节 蒙特卡洛 (Monte Carlo) 模拟 | 13 |
| 一、蒙特卡洛模拟简介 | 13 |
| 二、Metropolis Monte Carlo 方法 | 14 |
| 第三节 计算细节和参数设置 | 14 |
| 一、通用参数设置 | 14 |
| 二、利用自旋波产生螺旋磁性结构 | 15 |
| 三、四态法加蒙特卡洛模拟方法 | 15 |
| 第三章 单层 NiI_2 各态能量及单层螺旋磁性 NiI_2 的电极化 | 19 |
| 第一节 测试 K 点收敛性 | 19 |
| 第二节 计算结果分析 | 19 |
| 一、不同磁结构下单层 NiI_2 的能量计算 | 19 |
| 二、螺旋磁性单层 NiI_2 的铁电化 | 21 |
| 第四章 单层 NiI_2 磁结构的四态法计算和 MC 模拟 | 22 |
| 第一节 计算参数设置 | 22 |
| 一、四态法参数计算 | 22 |
| 二、MC 模拟参数的设置 | 22 |
| 第二节 计算结果分析 | 23 |
| 第五章 论文总结与展望 | 25 |
| 第一节 论文总结 | 25 |
| 第二节 工作展望 | 25 |

| | |
|------------|----|
| 参考文献 | 26 |
| 附录 | 30 |
| 致谢 | 40 |

第一章 绪论

本章介绍了关于本文背景的文献调研成果，包括二维材料、磁电多铁材料和二维磁电多铁材料 NiI_2 ，进而引出本文的研究内容及意义。

第一节 二维材料介绍

一、范德华（van der Waals）二维材料

二维材料是近年来材料科学理论与实验研究的热点，其在两个方向上是宏观尺度，可以被视作具有周期性结构的无穷大晶格，沿第三个方向则尺度较小，往往仅有一个或数个原子的厚度。范德华材料由二维的层状晶体堆垛而成，层内以较强的键相结合，层间以较弱的相互作用范德华相互作用相结合^[1]，层间距离较大。因此，块体和少层、单层体系存在一些相似的性质，其不受层数的变化而发生明显的改变。除此之外，较弱的层间相互作用力也使得通过机械解离等手段制造二维范德华材料成为可能。2004 年，Andre Geim 等人^[2]通过用透明胶带机械解离的手段，第一次制备了单层范德华材料石墨烯。对于性质未知的范德华材料，可以通过计算其解离能（exfoliation energy），并与被实验证实可以通过机械解离制备单层样品的其他范德华材料的解离能进行对比，再通过考察其面内稳定性判断大面积 2D 样品是否能独立存在^[3]，进而推断是否可能通过解离制造该物质的单层或少层样品。

二、二维磁性材料

由于二维材料的体积小，有利于制备小尺寸的电子学器件，2D 磁性材料逐渐吸引了研究者的注意力。基于统计物理的基本原理，Mermin 和 Wagner 于 1966 年指出由于热涨落的存在，在各向同性一维与二维体系中有限（大于 0 K）的温度下不存在长程磁有序性^[4]，随后 Mermin 在 1968 年又指出在各向同性二维晶格中不存在长程磁有序^[5]。因此，如果希望寻找具有内禀铁磁性或反铁磁性的二维材料，则需要体系具有磁各向异性。尽管在 20 世纪 60 年代人们已经成功制备了一整块的磁性的层状范德华材料^{[6][7]}，具有内禀磁性的单层 2D 范德华材料很长时间内都没有被发现。在

2017 年, Xiaodong Xu 等人成功制备了单层范德华二维材料 CrI_3 , 并通过磁光克尔效应显微镜 (magneto-optical Kerr effect microscopy) 证实了单层 CrI_3 是具有铁磁性的, 其磁各向异性性质可以用 Ising 模型描述, 即磁矩垂直于 CrI_3 的二维晶格平面^[8]。随后更多具有长程磁有序的 2D 材料被陆续发现, 如 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ ^[9], $\text{Fe}_3\text{Ge}_2\text{Te}_6$ ^[10]和 VSe_2 ^[11], 其单层或少层样品具有铁磁性。

在内禀磁性材料之外, 还可以通过其它手段使 2D 非磁性材料具有自发磁极化。如图 1.1^[12], 可以通过掺杂、缺陷工程和吸附气体分子等方法引入自发磁化。

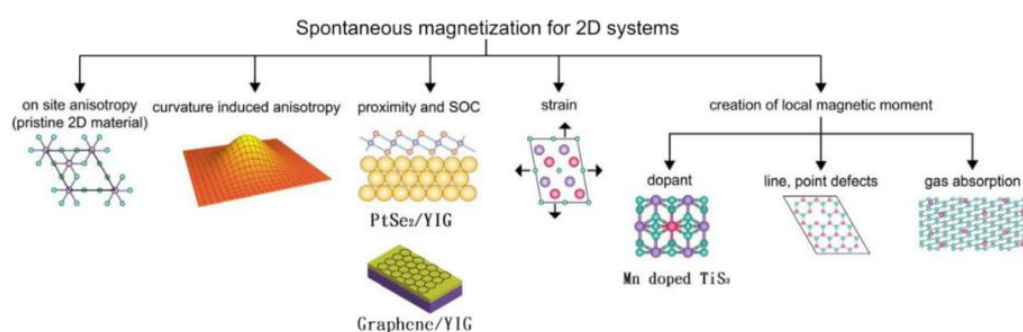


图 1.1 二维材料自发磁化的来源。

三、二维铁电性材料

铁电性材料指一类在临界温度 T_c 以下有自发电极化的介电材料。在没有外电场作用时, 铁电材料可以保持非零的电极化强度。类似于铁磁材料磁化强度 \mathbf{M} -外磁场 \mathbf{H} 图上的磁滞回线, 在铁电性材料的极化强度 \mathbf{P} -外电场 \mathbf{E} 图上也存在电滞回线。铁电性材料一般有非中心对称结构^[13], 极化的产生与其对晶胞对称中心的偏移有关。通过外电场对铁电极化方向的调节使得铁电材料的应用成为可能。铁电材料在制造非易失的随机存储器 (RAMs)^[14], 场效应管 (FETs)^[15]等方面均有广阔的应用前景。

尽管铁磁性和反铁磁在 2D 范德华材料中广泛地存在, 关于 2D 铁电范德华材料的报导却较为罕见。2D 铁电材料依照极化原理分为内禀铁电与通过官能团修饰诱导的铁电, 前者的代表材料包括 In_2Se_3 ^[16]和 MoTe_2 ^[17], 后者的代表材料则有羟基修饰的石墨烯^[18]。在 2017 年, Wenguang Zhu 等人通过第一性原理计算预言 In_2Se_3 在室温下有方向可以被切换的铁电极化,

且在面内和面外都有电极化的存在^[16]。随后同年 9 月，Yu Zhou 等人首次通过实验观测到 In_2Se_3 的纳米片少层样品（nanoflake）中面外铁电极化的存在^[19]。在 2019 年，Shuoguo Yuan 等人通过第一性原理计算和实验发现 1T-MoTe_2 单层中存在的稳定的室温面外铁电性，但在 2H-MoTe_2 中并无类似性质^[17]。2013 年，Menghao Wu 等人通过第一性原理计算预言了羟基修饰的石墨烯体系具有铁电性，且末端有氢空位缺陷的羟基化的石墨烯纳米带有更大的偶极矩^[18]。

第二节 多铁性材料介绍

一、磁电多铁性材料

多铁性指不止一种初级铁性（primary）在材料的同一个相中出现，磁电多铁性则一般指同时具有铁磁和铁电两种初级铁性，也可以泛指磁性和铁电性在材料的同一个相中共存。这一描述看似是矛盾的，因为：（1）从能量上判断位移铁电性（displacive ferroelectricity）往往由具有空 3d 壳层的原子产生，此时相邻离子的电子云发生杂化，导致原本中心对称的键的强度发生改变，进而使得离子倾向于偏移中心，发生铁电极化；而铁磁性一般在 3d 轨道部分填充的体系中存在。^[20]（2）巡游铁磁性被认为需要传导电子，但是铁电材料的定义使得它需要是绝缘材料，不应当存在巡游铁磁性^[21]。

尽管上述矛盾使得磁电多铁材料相对少见，但是磁电多铁材料仍可能存在，其可能的机制如图 1.2^[22]所示。当磁性不是巡游铁磁，或者磁性和铁电性不同时来自于同一离子的 3d 轨道时，仍允许磁电多铁性的存在。传统的位移铁电性的来源包括：（1） d^0 铁电性，指 d 轨道全空离子的发生位移导致的铁电性，例子包括：钙钛矿 BaTiO_3 的 Ti^{4+} 离子，其对 TiO_6 八面体中心的偏移引入了铁电极化^{[23][24]}，以及 YMnO_3 中的 Y^{3+} 离子^[25]。（2）孤对电子的立体化学活动（the stereochemical activity of lone pairs, SCALP），如 BiFeO_3 中的 Bi^{3+} 通过 6s 电子产生铁电性^[20]，以及 GeTe 里的 Ge^{2+} ^[22]。新奇铁电性（novel ferroelectricity）的来源则包括：（1）几何效应（geometric effects），（2）电荷有序（charge ordering），（3）磁有序（magnetic ordering）^[22]等机制。磁性的两个常见来源是：（1）部分填充的 f 壳层，稀土元素的

磁性一般来自于此；(2) 部分填充的 d 壳层，过渡金属的磁性往往是这个来源，如 Fe 的磁性来自部分填充的 $3d$ 壳层。通过将上述性质组合可以得到数种本征多铁材料 (intrinsic multiferroics)。如 BiFeO_3 多铁材料中由 Bi^{3+} 的孤对电子的立体化学行为产生铁电性，由 Fe^{3+} 部分填充的 d 壳层提供反铁磁性和弱铁磁性^[22]。向 BaTiO_3 中掺杂 Eu 得到的 $(\text{Eu},\text{Ba})\text{TiO}_3$ 合金中，铁电性来自于 Ti^{4+} 的空的 d 壳层，而磁性来自 Eu^{2+} 部分填充的 f 壳层^[26]。新奇铁电性也可以和部分填充 d 壳层的铁磁性进行组合得到多铁材料^[22]。

除此之外还可以通过将非铁电的磁性物质和非磁的铁电物质组合成异质材料体系，再对两种成分的铁电有序和磁有序进行人工耦合，得到复合多铁材料 (composite multiferroics)^[27]。也可以通过将反铁磁多铁物质和铁磁体组合，界面上，反铁磁物质没有被配对的自旋和铁磁物质的自旋会发生耦合发生交换偏置效应，从而让铁磁性和反铁磁性耦合^{[28][29]}。2004 年，H. Zheng 等人报导了如图 1.3 所示的 $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ 纳米结构，其中出现了磁和铁电的序参量的耦合，体系具有磁电多铁性^[30]。在 $\text{SrTiO}_3(001)$ 单晶衬底上，自组装的 CoFe_2O_4 纳米六棱柱排列在 BaTiO_3 基底中。2016 年，Julia A. Mundy 等人通过逐层生长 (layer-by-layer growth) 的手段，在反铁磁铁电材料 LuFeO_3 的生长中引入 FeO 单层，得到具有亚铁磁性的 LuFe_2O_4 结构，进而获得 $(\text{LuFe}_2\text{O}_4)_m/(\text{LuFeO}_3)_1$ 超晶格，由于 LuFeO_3 单层有极大的皱褶 (rumpling)， LuFe_2O_4 中的自旋阻挫态 (spin frustration) 会被抑制，且会自发地发生铁电极化^[31]。

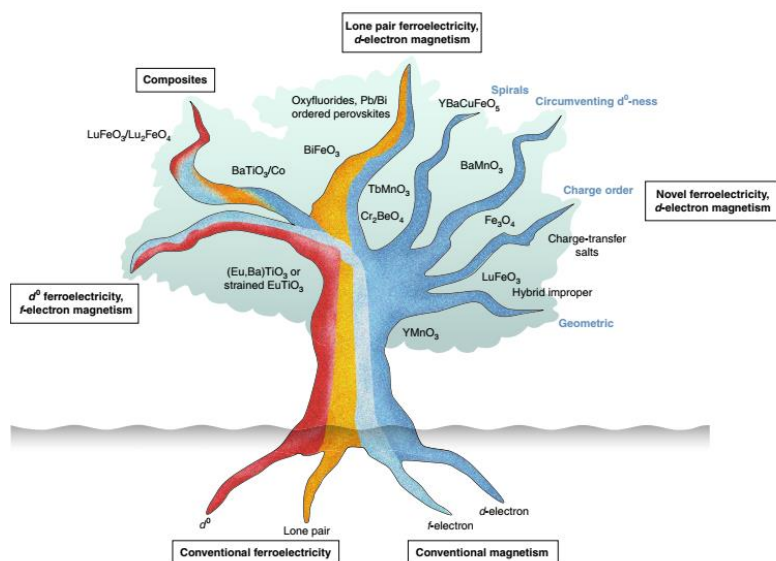


图 1.2 磁电多铁起源示意图^[22]。

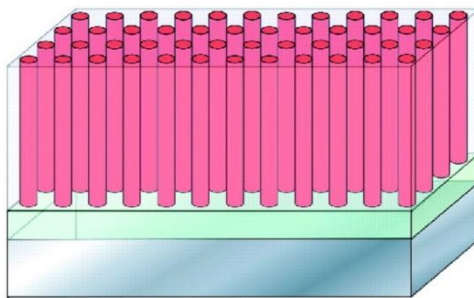


图 1.3 BaTiO₃-CoFe₂O₄ 多铁纳米结构^[29]。

尽管磁电多铁可以依照其磁性与铁电性的来源被精细地分类，2009 年，Khomsikii 提出多铁性物质可以依照两种初等磁性的关系被划分成两类^[32]：I 型多铁，铁电性和磁性的来源不同，往往有较弱的磁电耦合；II 型多铁，其中一种基础铁性来自于另一种铁性有序，在 II 型磁电多铁中往往是铁电性来自于反铁磁序，此类体系中一般有着较强的磁电耦合。

二、II 型磁电多铁的起源

磁性材料已经被广泛地运用于数据存储中，但是目前进行数据写入的手段还是通过电流产生磁场，和直接产生脉冲电场相比，其转化成热量耗散的能量更多，读写速度也更慢，因此人们希望找到能用电场控制其磁性质的体系来制造高速、低能耗的数据存储单元，其中有强磁电耦合的 II 型磁电多铁材料就是一个理想的候选项^[33]。第 II 型磁电多铁性的机制是自旋诱导铁电性。自旋和电荷的相互作用使得磁晶格中中心对称性被破坏的结构，电晶格的中心对称性也被破坏，从而产生极化态。如图 1.4^[33]，II 型磁电多铁中自旋诱导铁电有三种主要机制：（1）自旋电流模型（spin-current model）/反 DM 相互作用（inverse Dzyaloshinskii-Moriya interaction）：非中心对称的自旋结构通过自旋-轨道耦合作用使电荷发生非中心对称的偏移，或者说是相邻自旋反对称积（外积）导致的自旋结构修正，极化矢量正比于相邻原子连线方向的单位矢量 \mathbf{e}_{ij} 与相邻自旋 $\mathbf{S}_i, \mathbf{S}_j$ 的叉乘的外积，即 $\mathbf{P} \propto \mathbf{e}_{ij} \times (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j)$ ，它偏好于产生自旋螺旋有序（spiral spin ordering），Cr₂BeO₄^[34]，CaMn₇O₁₂^[33]，以及图 1.4(a)所示的斜方晶系 RMnO₃^[35]，都是反 DM 相互作用导致磁性诱导铁电极化。（2）类海森堡交换约束作用（Heisenberg-like exchange striction）：由相邻自旋的对称积（内积） $\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$ 导致的结构变化，进而产生的铁电性，极化矢量正比于 $\mathbf{R}_{ij} (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j)$ ，其中

\mathbf{R}_{ij} 指示交换约束作用出现的方向；如图 1.4(b)所示的 $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$ ^[36]即为交换约束作用导致磁性诱导铁电极化。(3) 自旋依赖的 p-d 杂化：如图 1.4(c)，在铜铁矿（delafossite） CuMO_2 ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Cr}$) 中，由于金属的磁性 3d 轨道和配体 2p 轨道间的杂化受自旋-轨道耦合的调控，将产生一种螺旋状的（screw-like）自旋结构，其中 $\mathbf{S}_i, \mathbf{S}_j$ 相正交，诱导出的极化强度 $\mathbf{P} \propto (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{e}_{ij})^2 \mathbf{e}_{ij}$ 且小于等于 $0.03 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

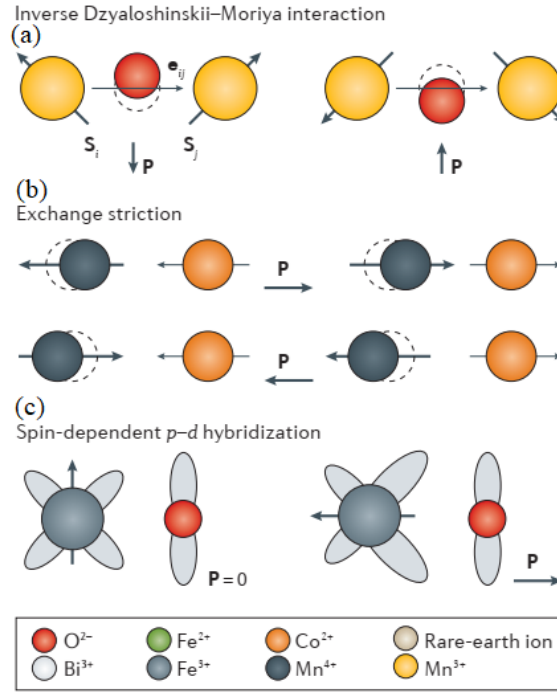


图 1.4 II 型多铁自旋诱导铁电性的机制^[33]。

第三节 二碘化镍 (NiI_2) 介绍

过渡金属二卤化物 (MX_2) 的结构大多三方 (trigonal) CdI_2 型结构或六方菱形 (rhombohedral) CdCl_2 型结构^[37]。如图 1.5，室温下 NiI_2 是一种 $R\bar{3}m$ 菱形结构的范德华二维材料，层内 Ni^{2+} 组成三角格子 (triangular lattice)^[38]，相邻的 NiI_6 八面体共用同一条棱边，层间呈 ABC 堆叠，I 原子呈立方密堆积^[37]。2018 年，Nicola Marzari 等人通过高通量计算判断 NiI_2 是容易被从衬底上解离得到 2D 样品的^[39]，但是目前制备 NiI_2 薄层或少层样品的实验手段均是气相沉积法^{[38][40]}。

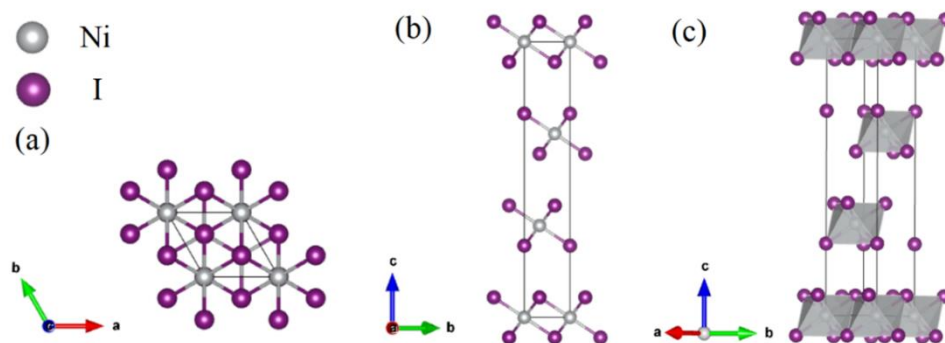


图 1.5 常温下 NiI_2 结构的 (a) 俯视图; (b) 侧视图; (c) 多面体图。

NiI_2 的磁性来自 Ni^{2+} 离子, 其价电子是 $3d^8$, 离子自旋 $S=1$. 高温下 NiI_2 单层是有着较大能隙的铁磁半导体。 NiI_2 单层内的三角格子结构使得层内交换相互作用发生几何阻挫, 进而导致块体 NiI_2 在温度降到 $T_{N1} \approx 75 \text{ K}$ 时发生反铁磁相变, 又在 $T_{N2} \approx 59.5 \text{ K}$ 以下出现层内的螺旋磁性 (helimagnetic, HM) [38]。如图 1.6, $75 \sim 59.5 \text{ K}$ 下反铁磁相的 NiI_2 层内磁矩在与 c 轴呈 55° 的平面上, 层间反铁磁耦合[40]。HM 相以倒格子矢量为单位的传播矢量 (propagation vector) $\mathbf{q} = (0.138, 0, 1.457)$ [41]。HM 相的 NiI_2 和常温相除磁性不同外, 晶体结构与电极化性质也不同: 其晶体结构呈单斜结构, 面内对称性也从绕 c 轴的三重对称性下降至关于面内轴的二重对称性, 且出现了沿图 1.5 所示格矢 \mathbf{a} 及其另外两等价方向 \mathbf{b} , $-(\mathbf{a}+\mathbf{b})$ 的极化 \mathbf{P} , 是一种铁电-反铁磁耦合的、由自旋电流诱导的多铁性物质[38]。

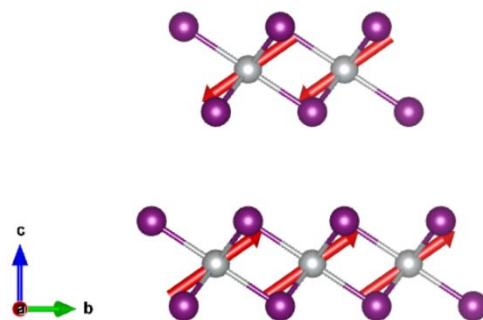


图 1.6 反铁磁相 NiI_2 磁结构。

第四节 选题目的和意义

综上所述, 自从二维材料与磁电多铁性材料被发现以来, 就体现出广阔的应用前景和丰富的物理内涵, 引起了众多研究者的兴趣。但是二维磁

电多铁性材料由于其稀少、耦合弱、相变温度低，依旧无法广泛地投入生产和应用。

本论文从量子力学基本原理出发，利用第一性原理计算，辅以蒙特卡罗模拟，对实验发现的二维范德华磁电多铁材料 NiI_2 单层中的磁结构和电极化进行了研究，并对模拟结果进行了分析与实验进行对比。

第二章 理论方法

第一节 密度泛函理论 (DFT)

一、基本概念

密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 是基于量子力学原理, 对原子、分子和固体等能够用原子核加电子云描述的系统的基态性质进行数值计算的方法。上述系统的哈密顿量一般可以书写如下:

$$\hat{H}(\vec{R}, \vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_I \frac{\nabla_I^2}{M_I} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|}, \quad (1)$$

其中 I, J 是原子核的编号, M_I 是原子核的质量, Z_I, Z_J 是原子核的带电量 (以元电荷 e 为单位), \vec{R}_I, \vec{R}_J 是原子核的位矢, i, j 是电子的编号, m_e 是电子质量, \vec{r}_i, \vec{r}_j 是电子的位矢。上述哈密顿量的五个项里第一项描述原子核的动能, 第二项描述原子核间的库仑相互作用能, 第三项描述电子动能, 第四项描述电子间的库仑相互作用能, 第五项描述原子核和电子之间的库仑相互作用能。

由于原子核质量远大于电子质量, 往往认为原子核比电子运动速度慢许多, 可以忽略原子核的位置变化, 即采用玻恩-奥本海默近似 (Born-Oppenheimer Approximation), 哈密顿量简化为:

$$\hat{H}(\vec{R}, \vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|}. \quad (2)$$

此时原子核的动能被忽略不计, 原子核间的库仑相互作用能被视作常数, 不妨取 0, 原子核与电子间的库仑相互作用能可以当作电子在原子核提供的恒定外场中运动处理。此时描述电子间相互作用能的一项仍然是难以处理的, 如果要严格描述一个相互关联的 N 电子系统则需要求解如下有 $3N$ 个自由度 (若考虑电子自旋矢量则是 $6N$) 的薛定谔方程:

$$\begin{cases} \hat{H}\Psi = E\Psi \\ \Psi = \Psi(\vec{r}_1, \vec{s}_1; \vec{r}_2, \vec{s}_2 \dots; \vec{r}_N, \vec{s}_N) \end{cases} \quad (3)$$

精确地求解这样的多体问题将是复杂的, 因此需要对考虑的问题进行进一步的转化。

二、Hohenberg-Kohn 定理

1964 年, Hohenberg 和 Kohn 基于非均匀自由电子气提出了两条 Hohenberg-Kohn 定理^[42], 进一步简化了上述多体问题。Hohenberg-Kohn 分别是:

(1) 相互作用的多体系统中所有的基态性质有基态电子密度 $n_0(\vec{r})$ 决定;

(2) 所有基态性质都可以用电子密度 $n_0(\vec{r})$ 的泛函 $f[n_0(\vec{r})]$ 描述。

因此我们可以通过计算基态电子密度 $n_0(\vec{r})$ 来获得一个系统基态的全部性质, 特别是总能量。但是 Hohenberg-Kohn 定理仍未给出具体的电子数密度函数 $n_0(\vec{r})$ 的具体形式以及电子间相互作用的处理方法。

三、Kohn-Sham 密度泛函理论

1965 年 Kohn 和 Sham 提出了 Kohn-Sham 密度泛函理论 (KS-DFT) 方法^[43], 将相互作用电子的多体问题进一步转化为非相互作用电子体系中的问题。此时可以将 N 电子体系的总的波函数分解成 N 个电子各自波函数的积。

Kohn-Sham 哈密顿量如下:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{ext}(\vec{r}) + V_{xc}[n(\vec{r})], \quad (4)$$

其中第一项是电子动能, 第二项是描述电子-电子库伦相互作用的 Hatree 势, 第三项是电子在外场中的势能, 最后一项是交换关联泛函, 其严格形式是未知的, 往往根据研究实际问题的需要采用近似形式, 如局域密度近似 (local density approximation, LDA), 广义密度近似 (general gradient approximation, GGA), DFT+U, 杂化泛函理论 (hybrid functionals) 等。

使用 KS-DFT 求解问题时往往通过选择适合的极化电荷密度 ($n_\uparrow(\vec{r}), n_\downarrow(\vec{r})$) (下标表自旋方向), 不考虑极化时则仅为电荷密度初值 $n(\vec{r})$, 在如下 KS 方程中进行迭代, 得到自洽的电荷密度解, 进而计算其它基态性质。

$$\begin{cases} V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_{Hartree}(\vec{r}) + V_{xc}[n_\uparrow(\vec{r}), n_\downarrow(\vec{r})] \\ \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \psi_i^\sigma(\vec{r}) = \epsilon_i^\sigma \psi_i^\sigma(\vec{r}) \\ n^\sigma(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \end{cases} \quad (5)$$

四、密度泛函理论的作用和局限性

密度泛函理论能够数值求解大部分基态性质，但是仍然存在如下局限性：

1. KS-DFT 方法中没有完全排除电子的自相互作用，而这被认为在实际中是不存在的；
2. 不能很好地处理激发态问题。LDA 和 GGA 泛函在求带隙的时候并不准确，往往会低估带隙，这需要依靠含时密度泛函理论(time-dependent DFT, TDDFT)等办法解决。
3. 将电子关联效应用交换关联泛函描述的方法不合适，处理强关联体系（如磁性体系）的能力有限，需要引入 Hubbard U 来描述电子间相互作用。

此外还有密度泛函理论所需计算量较大，在预测带隙上成本远高于机器学习等其它方法等问题存在。^[44]

第二节 蒙特卡洛（Monte Carlo）模拟

一、蒙特卡洛模拟

蒙特卡洛（Monte Carlo, MC）方法是一种利用随机数进行数值计算，从而对随机事件的可能结果进行估计的数学方法，由 John von Neumann 和 Stanislaw Ulam 发明。MC 方法通过生成一系列符合特定概率分布(如均匀或正态分布)的随机数来模拟一系列随机事件，并通过统计模拟实验中研究者所关心的量的特征来解决相应的物理问题。尽管单次试验的结果具有一定随机性，但是当模拟的次数足够多时，产生的结果不随实验次数的变化而发生明显的改变，而是在某个值附近进行小幅度的波动，且服从基本物理规律和统计规律。MC 模拟适用于解决难以采用解析的方法进行分析和计算的复杂物理问题，如基于统计力学和量子力学等领域中的复杂问题。

二、Metropolis Monte Carlo 方法

对于用哈密顿量 \hat{H} 描述的体系，利用 Metropolis Monte Carlo 方法对其磁构型进行研究的算法如下：

1. 建立自旋构型/磁构型与总能的关系，即哈密顿量表达式；
2. 选取初始构型(S_1, S_2, \dots, S_N)并计算其总能 E_0 ；
3. 随机选取一个原子（格点） i ，设其原本的自旋是 S_i ，并随机生成一个自旋矢量 S_i' ；
4. 计算将 S_i 换成 S_i' 时体系新构型的能量 E' ，接受该步构型变化的概率是：

$$P = \begin{cases} 1 & \text{if } E' < E_0 \\ \exp\left[-\frac{E'-E_0}{kT}\right] & \text{if } E' \geq E_0 \end{cases} \quad (6)$$

代码实现上，当 $E' < E_0$ 时接受此步，当 $E' > E_0$ 时，生成 $[0,1]$ 上均匀分布的随机数 r ，如果 $r < P$ ，接受此步，否则拒绝此步，保持原自旋构型不变；

5. 随机选取另一个格点 j ，将上一步的末态构型当作初始构型，重复 2-4 步。

在此过程中，可以假设一段步数对应于一段特定长度的时间（如 1050 步对应 0.01 s），同一个时段内可以先放弃一些步数，作为热化步骤，以减小抽样的关联性，在热化结束后再统计历经的每一个态的能量、磁矩等性质的平均值，作为该性质的系综平均。

第三节 计算细节和参数设置

一、通用参数设置

本文中的密度泛函理论计算，如无特别标注，皆采用参数设置如下。

DFT 计算使用 Hafner 等人在维也纳大学研发的 VASP(Vienna Ab-initio Simulation Package)软件包^{[45][46][47][48]}来完成。计算时考虑价电子的波函数使用 PAW（projector augmented wave，投影缀加平面波）赝势处理，Ni 的价电子考虑 3p, 4s, 3d，I 的价电子考虑 5s, 5p，截断能取 500 eV。计算中采用 PBE 泛函（Perdew–Burke–Erzenhof functional）^[49]加 $U=5$ eV^[50]。Slab 模型中真空层厚度是 19.55 Å。弛豫结构的自洽计算中 Monkhorst-Pack 方法产生的、 Γ 点在中心的 k 格点。原子结构优化时的收敛标准是每个原子受力

的模小于 $0.01 \text{ eV}/\text{\AA}$ ，电子结构弛豫停止的标准是两步之间的总(自由)能量变化和能带结构能量变化(特征值变化)都小于 10^{-4} eV 。晶格常数 a 取块体中的实验值 3.91 \AA 。测试 k 点收敛性时采用 $a=3.91 \text{ \AA}$ 的 $2 \times 1 \times 1$ 晶格进行测试，当取 $9 \times 18 \times 1$ 的 k 点网格时总能的差能够达到 10^{-4} eV 以下。

二、利用自旋波产生螺旋磁性结构

仿照 G.C. Loh 等人的工作^[51]，本文采用自旋波近似生成表达式如下的螺旋磁性结构初态：

$$\vec{m}(\vec{q}, \vec{r}) = M(\sin\theta \cos(\varphi_0 + \vec{q} \cdot \vec{r}), \sin\theta \sin(\varphi_0 + \vec{q} \cdot \vec{r}), \cos\theta), \quad (7)$$

其中 θ 和 $\varphi = \varphi_0 + \vec{q} \cdot \vec{r}$ 分别是某处 Ni 原子磁矩的极角和方位角， M 是磁矩的模长，以 μ_B 为单位。 \vec{q} 是传播矢量，以倒格子矢量为单位的实验值 $\mathbf{q} = (0.138, 0, 1.457)^{[41]}$ 。 \vec{r} 是原子位置矢量，以格矢为单位。

我们编写了 python 代码（见附录）来在 $4 \times 2 \times 1$ 晶格中产生一个螺旋磁性的磁矩。计算中取 $\theta = 55^\circ$ ，取 $\varphi_0 = 0$ ，根据 DFT 计算的结果取 $M=2$ 。

三、四态法加蒙特卡洛模拟方法

本文根据 D. Šabani 等人提出的使用从头计算普适地求取磁交换参数的理论方法^[52]，只考虑最近邻交换相互作用，在 $2 \times 1 \times 1$ 超胞中利用四态法求交换相互作用矩阵 J 和单离子各向异性能(single-ion anisotropy, SIA)矩阵 A 。

已知 $2 \times 1 \times 1$ 超胞中单层 NiI_2 体系的哈密顿量如下：

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1,2} \vec{S}_i \cdot \vec{J}_{ij} \cdot \vec{S}_j + \sum_{i=1,2} \vec{S}_i \cdot \vec{A}_i \cdot \vec{S}_i = \sum_{i,j=1,2} \vec{S}_i \cdot \vec{J}_{ij} \cdot \vec{S}_j + \sum_{i=1,2} \vec{S}_i \cdot \vec{A}_i \cdot \vec{S}_i, \quad (8)$$

其中 \vec{S}_i , \vec{S}_j 是自旋，非共线自旋问题中自旋是 3 维矢量。 \vec{J}_{ij} , \vec{A}_i 是 3×3 的矩阵。

1. 交换相互作用矩阵 J

对选定的一对 (i,j) ($i \neq j$)，可假设矩阵 J_{ij} 有如下形式：

$$J_{ij} = \begin{pmatrix} J_{ij}^{xx} & J_{ij}^{xy} & J_{ij}^{xz} \\ J_{ij}^{yx} & J_{ij}^{yy} & J_{ij}^{yz} \\ J_{ij}^{zx} & J_{ij}^{zy} & J_{ij}^{zz} \end{pmatrix}. \quad (9)$$

不失一般性，以 J_{ij}^{xy} 为例，计算该元素时选取 \vec{S}_i , \vec{S}_j 如表 1，对于 $k \neq i, j$ 的 Ni 原子 ($2 \times 1 \times 1$ 超胞中不存在)，在计算 J_{ij} 时将其设置为与 \vec{S}_i , \vec{S}_j 均正

交的矢量。在表 1 所示的 4 个态下计算系统总能 E_1 到 E_4 。其中 S 是自旋的模。

表 1 四态法计算交换相互作用矩阵参数设置

| S_i | S_j | Energy |
|------------|------------|--------|
| (+S, 0, 0) | (0, +S, 0) | E_1 |
| (+S, 0, 0) | (0, -S, 0) | E_2 |
| (-S, 0, 0) | (0, +S, 0) | E_3 |
| (-S, 0, 0) | (0, -S, 0) | E_4 |

则

$$J_{ij}^{xy} = \frac{E_1 - E_2 - E_3 + E_4}{4S^2}. \quad (10)$$

其余 8 个元素的计算同理。由于需要计算的态较多，编写了 shell 脚本来自动生成 VASP 输入文件并提交任务。磁矩非共线的 DFT 计算耗时较多，因此另外编写了用于收集计算结果的 shell 脚本，以及用于计算矩阵元的 python 程序。

2. 单离子各向异性矩阵 A

A_{ii} 描述了格点 i 上 Ni^{2+} 的单离子各向异性性能，可以用下面的矩阵形式描述。

$$A_{ii} = \begin{pmatrix} A_{ii}^{xx} & A_{ii}^{xy} & A_{ii}^{xz} \\ A_{ii}^{yx} & A_{ii}^{yy} & A_{ii}^{yz} \\ A_{ii}^{zx} & A_{ii}^{zy} & A_{ii}^{zz} \end{pmatrix}. \quad (11)$$

无论物质结构具有何种对称性， A_{ii} 都是对称矩阵，其原因是同一个离子，其自旋的两不同分量对彼此的相互作用在物理上是一样的，如 x 分量对 y 分量的作用和 y 分量对 x 分量的作用是一致的。

此外，由于自旋的模长 S_i 是固定的，三个对角元的取值也并非完全独立。以格点 $i=1$ 为例，体系哈密顿量中来自 A_{11} 对角元的部分

$$\begin{aligned} H_{SIA}^{dia} &= S_1^x A_{11}^{xx} S_1^x + S_1^y A_{11}^{yy} S_1^y + S_1^z A_{11}^{zz} S_1^z \\ &= A_{11}^{xx} S_1^2 + (A_{11}^{yy} - A_{11}^{xx})(S_1^y)^2 + (A_{11}^{zz} - A_{11}^{xx})(S_1^z)^2. \end{aligned} \quad (12)$$

而哈密顿量中加上的常数项的值缺少物理意义，故可将 $A_{11}^{xx} S_1^2$ 及 A_{11}^{xx} 视作常数，只需要求 $(A_{11}^{yy} - A_{11}^{xx})$ 及 $(A_{11}^{zz} - A_{11}^{xx})$ 的值即可。

根据以上分析，求出 A_{ii} 矩阵只要求其中 5 个分量即可，即 A_{ii}^{xy} , A_{ii}^{xz} , A_{ii}^{yz} , $A_{ii}^{yy} - A_{ii}^{xx}$, $A_{ii}^{zz} - A_{ii}^{xx}$. 下面描述求这 5 个分量的方法。

(1) 非对角元

以 A_{ii}^{xy} 为例，当计算 A_{ii}^{xy} 时设置离子自旋方向如表 2。

表 2 四态法计算 SIA 矩阵非对角元参数设置

| S_i | S_j | Energy |
|---------------------------------|--------------|--------|
| $(+S/\sqrt{2}, +S/\sqrt{2}, 0)$ | $(0, 0, +S)$ | E_1 |
| $(+S/\sqrt{2}, -S/\sqrt{2}, 0)$ | | E_2 |
| $(-S/\sqrt{2}, +S/\sqrt{2}, 0)$ | | E_3 |
| $(-S/\sqrt{2}, -S/\sqrt{2}, 0)$ | | E_4 |

则

$$A_{ii}^{xy} = \frac{E_1 - E_2 - E_3 + E_4}{4S^2}. \quad (13)$$

(2) 对角元

以 $(A_{ii}^{yy} - A_{ii}^{xx})$ 为例，计算参数如表 3 所示。

表 3 四态法计算 SIA 矩阵对角元参数设置

| S_i | S_j | Energy |
|--------------|--------------|--------|
| $(0, +S, 0)$ | $(0, 0, +S)$ | E_1 |
| $(0, -S, 0)$ | | E_2 |
| $(+S, 0, 0)$ | | E_3 |
| $(-S, 0, 0)$ | | E_4 |

则

$$A_{ii}^{yy} - A_{ii}^{xx} = \frac{E_1 + E_2 - E_3 - E_4}{2S^2}. \quad (14)$$

此外，对于关于 z 轴有 3, 4, 6 重对称性的体系而言， A_{ii} 矩阵中唯一一个非零分量是 $A_{ii}^{zz} - A_{ii}^{xx}$ ，而 NiI_2 单层的结构关于 z 轴具有三重对称性。所以仅需要求 $A_{ii}^{zz} - A_{ii}^{xx}$ 。

在利用四态法求出各 J , A 矩阵后可以得到哈密顿量的具体形式，即系统能量与自旋位型 (S_1, S_2, \dots, S_N) 的关系，进而用本文第二节所述 Metropolis Monte Carlo 方法对系统进行研究，python 程序在附录。四态法研究的体系的尺度取决于有相互作用原子之间的距离（如考虑到最近邻相互作用，次

近邻等), 蒙特卡洛模拟研究的体系尺度一般大于四态法中需要研究的系统。

第三章 单层 NiI_2 各态能量及单层螺旋磁性 NiI_2 的电极化

通过 DFT 计算单层 NiI_2 各磁构型下的能量并作比较，可以判断实验上观察到的，在能量上被偏好的磁态，即基态。物质中的铁电极化则可通过晶胞中离子的位置中心对称性是否被破坏进行定性判断，如果被破坏则发生铁电极化。本章通过 DFT 计算，得出 NiI_2 中的磁态和铁电极化情况，验证其多铁性质。

第一节 测试 K 点收敛性

选取晶格常数 $a=3.91 \text{ \AA}$ ，粗略估计 $2 \times 1 \times 1$ 二维超胞大约需要 $5 \times 10 \times 1$ 的 k 点网络，在此条件下弛豫晶格得到超胞结构，在此结构下计算 $n \times 2n \times 1$ 的 k 点网络得到的体系能量， $n=4, \dots, 15$ ，作能量关于 n 变化的散点图如图 3.1 所示，可以发现在 $n=9$ 时体系能量波动可以控制在 10^{-4} eV 以内。因此可以取 $9 \times 18 \times 1$ 的 k 点网络进行能量计算。

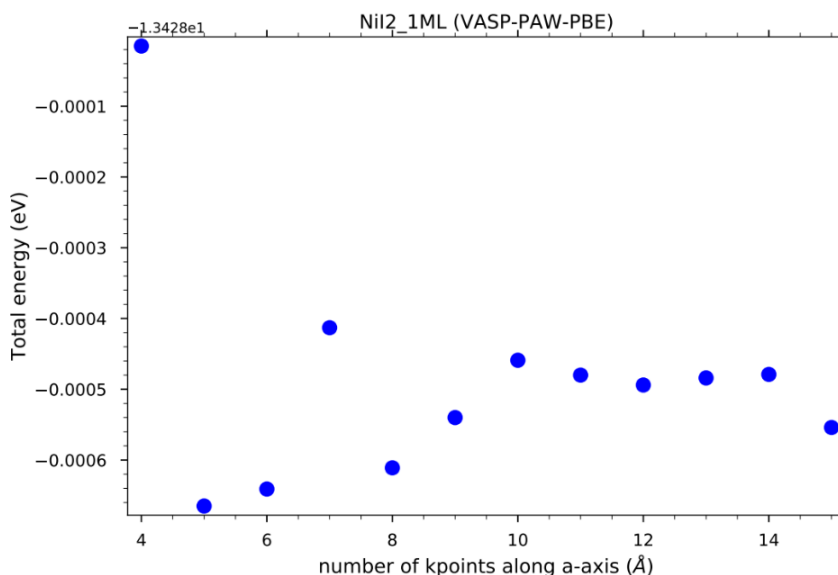


图 3.1 系统总能 E 相对 a 方向 k 点个数变化图.

第二节 计算结果分析

一、不同磁结构下单层 NiI_2 的能量计算

此前利用 $3 \times 3 \times 1$ k 点网格在 $4 \times 2 \times 1$ 超胞中计算了如图 3.2 所示的铁磁 (ferromagnetic, FM)，条纹反铁磁 (stripe antiferromagnetic, sAFM)，之

字形反铁磁（zigzag antiferromagnetic, zAFM）三种磁构型的能量和磁矩。此外计算结果说明了 NiI_2 原胞中每个 Ni^{2+} 的磁矩是 $2\mu_B$, 是一种半导体材料, 计算所得的带隙及能带图见附录。由于 k 点密度需与格式长度成反比, 在进行 k 点收敛性测试后在 $2 \times 1 \times 1$ 超胞中利用 $9 \times 18 \times 1$ k 点网络计算了 FM 和 AFM（实际上是 sAFM）两种磁构型的能量和磁矩。又在 $4 \times 2 \times 1$ 超胞中利用 $5 \times 10 \times 1$ k 点网格, 对自旋波理论生成的螺旋磁性构型的能量和磁矩进行了计算。计算 AFM 和 HM 态下平均每个 NiI_2 原胞（含 1 个 Ni^{2+} 离子）相对于 FM 态的能量值, 计算结果及部分文献调研值整理于表 4 中。

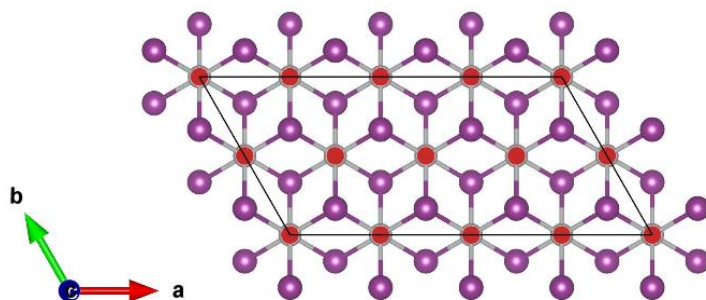


图 3.2(a) FM 构型俯视图。

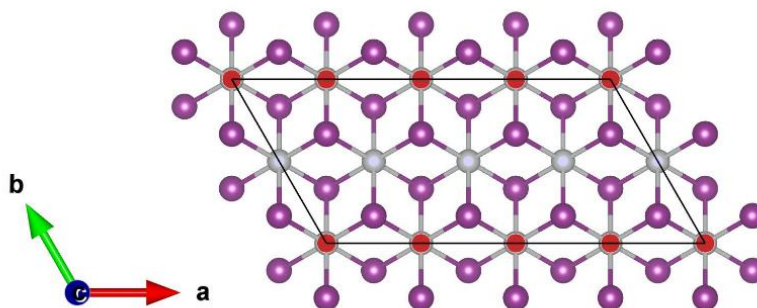


图 3.2(b) sAFM 构型俯视图。

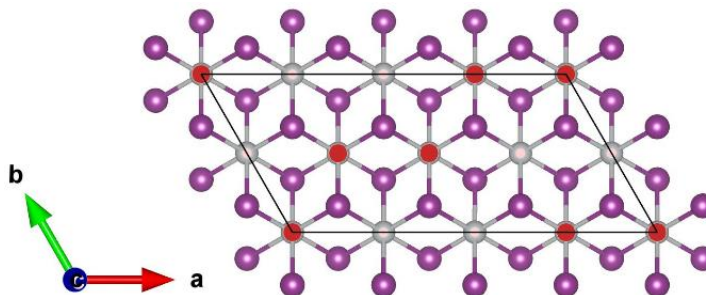


图 3.2(c) zAFM 构型俯视图。

表 4 不同磁态能量值

| 系统磁结构 | 计算条件 | 相对能量/ (meV/ u.c.) | 出处 |
|---------------------|---|----------------------|---------|
| FM | 3×3×1 k 点网格 4×2×1 超胞 | / | 本文计算 |
| sAFM | | 13.3 | |
| zAFM | | 0.216 | |
| FM | 9×18×1 k 点网格 2×1×1 超胞 | / | |
| sAFM | | 13.7 | |
| HM | 5×10×1 k 点网格 4×2×1 超胞 | 5.27 | |
| sAFM | a=3.983 Å 2×1×1 超胞 PBE+U, U = 4 eV | 15.4 | Ref[41] |
| sAFM | a=3.983 Å 2×1×1 超胞 HSE06 | 19.5 | |
| AFM (未提及具体反铁磁构型) | a=3.944 Å 超胞内有 12 个 Ni 原子 QE+U (U 值未提及) | 38.8 | Ref[53] |
| sAFM | a=4.01 Å 2×2×1 超胞 PBE+U, U=7.33 eV | 7.32 | Ref[54] |

由表 4 可以得出以下结论：

(1) 尽管 AFM 态与 FM 态能差受到交换关联泛函和 Hubbard U 选择的影响，大部分情况下 FM 都是系统基态，与文献描述的计算结果相符；

(2) AFM 态与 FM 态之间没有巨大能差，HM 总能较一般研究的 sAFM 更低，较接近 FM，符合低温下基态是 HM 态的实验结果，但 HM 态能量仍高于 FM 态，若需要更准确地反映 HM 态本质需要对选取的计算条件进一步优化；

(3) 没有被文献提及的 zAFM 态能量显著小于 sAFM 态，HM 态的出现可能是 sAFM 态之外的复杂低能量磁态与 FM 态发生竞争的结果。

二、螺旋磁性单层 NiI₂ 的铁电极化

分析输出文件 CONTCAR（见附录）中的原子位置，可以发现弛豫原子后 HM 态单层 NiI₂ 的原子位置发生了变化，中心对称性被破坏，说明发生了铁电极化。

第四章 单层 NiI_2 磁结构的四态法计算和 MC 模拟

蒙特卡洛模拟是凝聚态物理中的一种常用手段，但需要先知道参数和哈密顿量。在本章中我们选用 Heisenberg 模型，通过普适的四态法计算了相关参数，进而进行蒙特卡洛模拟，对磁结构计算进行了进一步的计算。

第一节 计算参数设置

一、四态法参数计算

根据第二章第三节所描述的方法在 $2 \times 1 \times 1$ 超胞中计算得到 $J_{12} = J$ 。由于两个 Ni 原子是相同的，此处只计算了 $A_{11} = A$ ，并在 MC 模拟中取 $A_{ii} = A$ ，计算过程中不失一般性地取 $A_{ii}^{xx} = 0$ 。J, A 的计算结果如下。

$$J = \begin{pmatrix} -3.56 & 1.06 & 1.18 \\ -0.0229 & -3.56 & 0.817 \\ -1.26 & 0.520 & -3.56 \end{pmatrix} meV$$

$$A = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1.75 \end{pmatrix} meV$$

二、MC 模拟参数的设置

采用周期性边界条件和仅考虑最近邻相互作用和单离子各向异性的哈密顿量，采用本节第一部分计算所得 J, A，在 $4 \times 2 \times 1$ 超胞中取 $T = 50 \text{ K}$, 70 K , 80 K 对自旋的演化进行模拟。这三个温度在实验上分别处于 HM, AFM, PM（顺磁，paramagnetic）相。

计算中假设初始时间是 0.20 s ，此后每 1050 步对应 0.01 s ，每 0.01 s 统计一次以约化普朗克常量为单位的自旋（或以玻尔磁子为单位的磁矩）和能量的平均值，其中前 50 步是热化，生成后即丢弃，后 1000 步参与系统平均值的计算。实验中进行 10 次统计，即 10500 步模拟。

第二节 计算结果分析

T=50, 70, 80 K 下 MC 模拟的结果如表 5(a)-(c).

表 5(a) T=50 K 下 MC 模拟结果

| Time (0.01 \Leftrightarrow 1050 steps) | \bar{E}/eV | \bar{M}/μ_B |
|---|--------------|--------------------------|
| 0.20 | 0.627 | (0.463, 0.463, 0.463) |
| 0.21 | 0.104 | (0.142, 0.142, 0.142) |
| 0.22 | 0.0772 | (0.0929, 0.0929, 0.0929) |
| 0.23 | 0.0729 | (0.0834, 0.0834, 0.0834) |
| 0.24 | 0.0702 | (0.0816, 0.0816, 0.0816) |
| ≥ 0.25 | 0.0701 | (0.0816, 0.0816, 0.0816) |

表 5(b) T=70 K 下 MC 模拟结果

| Time (0.01 \Leftrightarrow 1050 steps) | \bar{E}/eV | \bar{M}/μ_B |
|---|--------------|--------------------------|
| 0.20 | 0.629 | (0.460, 0.460, 0.460) |
| 0.21 | 0.0922 | (0.135, 0.135, 0.135) |
| 0.22 | 0.0723 | (0.906, 0.906, 0.906) |
| 0.23 | 0.0701 | (0.0824, 0.0824, 0.0824) |
| ≥ 0.24 | 0.0701 | (0.0816, 0.0816, 0.0816) |

表 5(c) T=80 K 下 MC 模拟结果

| Time (0.01 \Leftrightarrow 1050 steps) | \bar{E}/eV | \bar{M}/μ_B |
|---|--------------|--------------------------|
| 0.20 | 0.611 | (0.448, 0.448, 0.448) |
| 0.21 | 0.0958 | (0.120, 0.120, 0.120) |
| 0.22 | 0.0708 | (0.840, 0.840, 0.840) |
| ≥ 0.23 | 0.0701 | (0.0816, 0.0816, 0.0816) |

从表 5(a)-(c)可以得出以下结论：

- (1) 观察能量变化，低温下需要花更长时间才能抵达基态；
- (2) 平均磁矩没有显示明显的磁各向异性，70 K 下其沿(111)方向与文献^[40]中自旋位于与 c 轴呈 55°的平面上的说法相符；

(3) 不同温度下, 末态能量和磁矩系综平均值没有明显差别, 没有反映发生相变的实验规律。

此外通过广义自旋电流模型 (generalized spin current model, gKNB model) 可以对单层 NiI_2 中的计划情况进行 MC 模拟, 公式如下, 张量 M 需要通过 DFT 求出^[56]。

$$\vec{P} = \frac{1}{2N} \sum_{ij} \overrightarrow{M}_{ij} \cdot \vec{S}_i \times \vec{S}_j, \quad (15)$$

其中 N 是磁性离子的数目, (i, j) 是面内最近邻节点。由于 MC 模拟结果不理想, 没有进一步利用该模型计算极化。

第五章 论文总结与展望

第一节 论文总结

本文使用密度泛函理论，辅以 Metropolis 蒙特卡洛模拟，对单层 NiI_2 中的磁结构和铁电极化进行了计算，主要结果如下：

(1) 单层 NiI_2 中的磁基态基本是铁磁态，每个 Ni 原子自旋磁矩 $\mu_S = 2\mu_B$ ，在自旋波理论下生成的螺旋磁性态具有微弱的铁电极化。

(2) 单层 NiI_2 的蒙特卡洛模拟结果显示足够多步数的弛豫后所得基态的平均磁矩没有特定的取向偏好，低温下需要更长的时间抵达基态。

第二节 工作展望

在本文中完成了一些对磁电多铁材料 NiI_2 的理论计算，但仍有如下可以改进之处：

(1) 可以通过线性响应法等方法对 Hubbard U 的值进行更严谨的选取；

(2) 在构造体系哈密顿算符时，可以将更多的物理效应，如 Dzyaloshinskii - Moriya 相互作用 (DMI)，自旋轨道耦合 (SOC)，次近邻相互作用等加入考虑，对其数量级进行分析后再作取舍；

(3) 在用四态法计算磁性参数时可以选取更大的超胞进行计算。

参 考 文 献

- [1] Han X. 2020. Ductile van der Waals materials[J]. *Science*, 369(6503): 509-509.
- [2] Novoselov KS et al. 2004. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 306(5696): 666-669.
- [3] Lu M et al. 2019. Mechanical, electronic, and magnetic properties of NiX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) Layers[J]. *ACS Omega*, 4(3): 5714-5721.
- [4] Mermin ND and Wagner H. 1966. Absence of ferromagnetism or antiferromagnetism in one- or two-dimensional isotropic Heisenberg models[J]. *Physical Review Letters*, 17(22): 1133-1136.
- [5] Mermin ND. 1968. Crystalline order in two dimensions[J]. *Physical Review*, 176(1): 250-254.
- [6] Dillon JF et al. 1966. Magneto-optical properties of ferromagnetic chromium trihalides[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 27(9): 1531-1549.
- [7] Suits J. 1972. Faraday and Kerr effects in magnetic compounds[J]. *IEEE Transactions on Magnetics*, 8(1): 95-105.
- [8] Huang B. et al. 2017. Layer-dependent ferromagnetism in a van der Waals crystal down to the monolayer limit[J]. *Nature*, 546(7657): 270-273.
- [9] Gong C et al. 2017. Discovery of intrinsic ferromagnetism in two-dimensional van der Waals crystals[J]. *Nature*, 546(7657): 265-269.
- [10] Deng Y et al. 2018. Gate-tunable room-temperature ferromagnetism in two-dimensional Fe_3GeTe_2 [J]. *Nature*, 563(7729): 94-99.
- [11] Bonilla M et al. 2018. Strong room-temperature ferromagnetism in VSe_2 monolayers on van der Waals substrates[J]. *Nature Nanotechnology*, 13(4): 289-293.
- [12] Kumari S. et al. 2021. Recent developments on 2D magnetic materials: challenges and opportunities[J]. *Emergent Materials*, 4(4): 827-846.
- [13] Liu Z et al. 2021. Ferromagnetic and ferroelectric two-dimensional materials for memory application[J]. *Nano Research*, 14(6): 1802-1813.
- [14] Bondurant DW and Gnadinger FP. 1989. Ferroelectrics for nonvolatile RAMs[J]. *IEEE Spectrum*, 26(7): 30-33.
- [15] Naber RCG et al. 2005. High-performance solution-processed polymer ferroelectric field-effect transistors[J]. *Nature Materials*, 4(3): 243-248.
- [16] Ding W et al. 2017. Prediction of intrinsic two-dimensional ferroelectrics in In_2Se_3 and other $\text{III}_2\text{-VI}_3$ van der Waals materials[J]. *Nature Communications*, 8(1): 14956.

- [17] Yuan S et al. 2019. Room-temperature ferroelectricity in MoTe₂ down to the atomic monolayer limit[J]. *Nature, Communications* 10(1): 1775.
- [18] Wu M. et al. 2013. Hydroxyl-decorated graphene systems as candidates for organic metal-free ferroelectrics, multiferroics, and high-performance proton battery cathode materials[J]. *Physical Review B*, 87(8): 081406.
- [19] Zhou Y et al. 2017. Out-of-plane piezoelectricity and ferroelectricity in layered α -In₂Se₃ nanoflakes[J]. *Nano Letters*, 17(9): 5508-5513.
- [20] Hill NA et al. 2000. Why are there so few magnetic ferroelectrics?[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(29): 6694-6709.
- [21] Gao Y et al. 2021. Two-dimensional multiferroics[J]. *Nanoscale*, 13(46): 19324-19340.
- [22] Spaldin NA and Ramesh R. 2019. Advances in magnetoelectric multiferroics[J]. *Nature Materials*, 18(3): 203-212.
- [23] Cohen RE. 1992. Origin of ferroelectricity in perovskite oxides[J]. *Nature*, 358(6382): 136-138.
- [24] Ghosez P et al. 1998. Dynamical atomic charges: The case of ABO₃ compounds[J]. *Physical Review B*, 58(10): 6224-6240.
- [25] Cho DY et al. 2007. Ferroelectricity driven by Y d⁰-ness with rehybridization in YMnO₃[J]. *Physical Review Letters*, 98(21): 217601.
- [26] Rushchanskii KZ et al. 2010. A multiferroic material to search for the permanent electric dipole moment of the electron[J]. *Nature Materials*, 9(8): 649-654.
- [27] Vaz CAF et al. 2010. Magnetoelectric coupling effects in multiferroic complex oxide composite structures[J]. *Advanced Materials*, 22(26-27): 2900-2918.
- [28] Meiklejohn WH and Bean CP. 1956. New magnetic anisotropy[J]. *Physical Review*, 102(5): 1413-1414.
- [29] Nogués J and Schuller IK. 1999. Exchange bias[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 192(2): 203-232.
- [30] Zheng H et al. 2004. Multiferroic BaTiO₃-CoFe₂O₄ nanostructures[J]. *Science*, 303(5658): 661-663.
- [31] Mundy JA et al. 2016. Atomically engineered ferroic layers yield a room-temperature magnetoelectric multiferroic[J]. *Nature*, 537(7621): 523-527.
- [32] Khomskii DI. 2009. Classifying multiferroics: Mechanisms and effects[J]. *Physics*, 2: 20.
- [33] Fiebig M et al. 2016. The evolution of multiferroics[J]. *Nature Reviews Materials*, 1(8): 16046.

- [34] Newnham RE et al. 1978. Magnetoferroelectricity in Cr_2BeO_4 [J]. *Journal of Applied Physics*, 49(12): 6088-6091.
- [35] Kimura T et al. 2003. Magnetic control of ferroelectric polarization. *Nature*, 426(6962): 55-58.
- [36] Choi YJ et al. 2008. Ferroelectricity in an Ising chain magnet[J]. *Physical Review Letters*, 100(4): 047601.
- [37] McGuire MA. 2017. Crystal and magnetic structures in layered, transition metal dihalides and trihalides[J]. *Crystals*, 7(5): 121.
- [38] Song Q et al. 2022. Evidence for a single-layer van der Waals multiferroic[J]. *Nature*, 602(7898): 601-605.
- [39] Mounet N et al. 2018. Two-dimensional materials from high-throughput computational exfoliation of experimentally known compounds[J]. *Nature Nanotechnology*, 13(3): 246-252.
- [40] Liu H et al. 2020. Vapor deposition of magnetic van der Waals NiI_2 crystals. *ACS Nano* 14(8): 10544-10551.
- [41] Kuindersma SR et al. 1981. Magnetic and structural investigations on NiI_2 and CoI_2 . *Physica B+C*, 111(2): 231-248.
- [42] Hohenberg P and Kohn W. 1964. Inhomogeneous electron gas[J]. *Physical Review*, 136(3B): B864-B871.
- [43] Kohn W and Sham LJ. 1965. Self-consistent equations including exchange and correlation effects[J]. *Physical Review*, 140(4A): A1133-A1138.
- [44] Zhuo Y et al. 2018. Predicting the band gaps of inorganic solids by machine learning[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 9(7): 1668-1673.
- [45] Kresse G and Furthmüller J. 1996. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set[J]. *Physical Review B*, 54(16): 11169-11186.
- [46] Kresse G and Furthmüller J. 1996. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set[J]. *Computational Materials Science*, 6(1): 15-50.
- [47] Kresse G and Hafner J. 1994. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal--amorphous-semiconductor transition in germanium[J]. *Physical Review B*, 49(20): 14251-14269.
- [48] Kresse G and Hafner J. 1993. Ab initio molecular dynamics for liquid metals[J]. *Physical Review B*, 47(1): 558-561.
- [49] Perdew JP, Burke K and Ernzerhof M. 1996. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Physical Review Letters*, 77(18): 3865-3868.
- [50] Rohrbach A et al. 2003. Electronic correlation effects in transition-metal sulfides[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15(6): 979-996.

- [51] Loh GC et al. 2017. Helimagnetic order in bulk MnSi and CoSi/MnSi superlattices. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 421: 31-38.
- [52] Šabani DC et al. 2020. Ab initio methodology for magnetic exchange parameters: Generic four-state energy mapping onto a Heisenberg spin Hamiltonian. *Physical Review B*, 102(1): 014457.
- [53] Duarte de Vargas D and Baierle RJ. 2020. Tunable spin-polarized band gap in Si₂/NiI₂ vdW heterostructure[J]. *RSC Advances*, 10(15): 8927-8935.
- [54] Han H et al. 2020. Enhanced magnetic anisotropy and Curie temperature of the NiI₂ monolayer by applying strain: a first-principles study[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22(46): 26917-26922.
- [55] Cui Q et al. 2020. Giant enhancement of perpendicular magnetic anisotropy and induced quantum anomalous Hall effect in graphene NiI₂ heterostructures via tuning the van der Waals interlayer distance[J]. *Physical Review B*, 101(21): 214439.
- [56] Xiang HJ et al. 2011. General theory for the ferroelectric polarization induced by spin-spiral order[J]. *Physical Review Letters*, 107(15): 157202.

附录

1. 用于由自旋波生成HM磁结构初态的python代码spin_wave_gen.py:

```
import numpy as np
import math
import io

def main():
    q=[0.138,0,1.457]
    theta=55/180*np.pi
    m=np.zeros((2,4,3))
    phi0=0
    S=2
    f=open("MAGMOM.txt","a")

    for j in range(2):
        for i in range(4):
            r=[i,j,0]
            #print(r)
            phi=phi0+np.dot(q,r)

    spin=[S*math.sin(theta)*math.cos(phi),S*math.sin(theta)*math.sin(phi),S*math.cos(theta)]

    m[j][i]=spin
    print(str(m[j][i][0])+" "+str(m[j][i][1])+" "+str(m[j][i][2])+" ")
    f.write(str(m[j][i][0])+" "+str(m[j][i][1])+" "+str(m[j][i][2])+" ")

    f.close()

if __name__=='__main__':
    main()
```

2. 利用四态法结果进行蒙卡模拟: 4sm_mc.py

```
import numpy as np
```

```
import math
import functools
import random

N=24 #lateral size of MC lattice
J=[[-3.56E-3,1.06E-3,1.18E-3],[-2.29E-5,-3.56E-3,0.817],[-1.26E-3,5.20E-4,-3.56E-3]]
A11=1.75E-3
#A22=-6.25E-6
kB=1.38*pow(10,-23)
#Hstep=500
#step=5000
Hstep=50
step=1000

#local energy at site i
def local(s,NN):
    ea=A11*pow(s[2],2)
    ej=0
    for i in range(6):
        ej = ej+np.dot(s,np.dot(J,np.array(NN[i]).T))*0.5
    return ej

#to calculate the Energy of a specific spin structure spin[N][N][4]
def Energy(spin):
    E=0
    for b in range(N):
        for a in range(N):
            # tri lattice nearest neighbours:(a+-1,b),(a,b+-1),(a+1,b+1),(a-1,b-1)
            bl = b-1
            if bl < 0:
                bl = N-1
            bh = b + 1
            if bh>N-1:
```

```

        bh = 0
        al = a - 1
        if al < 0:
            al = N - 1
        ah = a + 1
        if ah > N - 1:
            ah = 0

        NN = [spin[bl][a], spin[bh][a], spin[b][al], spin[b][ah], spin[bl][al], spin[bh][ah]]
        E = E + local(spin[b][a], NN)

    return E

#delta = E' - E, if this step is rejected then return 0, if accepted return 1

def MCacceptance(delta, beta):
    if delta < 0:
        return 1
    else:
        r = np.random.rand()
        if r <= math.exp(-1 * delta * beta):
            return 1
        else:
            return 0

def randomspin():
    theta = np.random.rand() * np.pi
    phi = np.random.rand() * 2 * np.pi

    s = [np.math.sin(theta) * np.math.cos(phi), np.math.sin(theta) * np.math.sin(phi), np.math.cos(theta)]

    return s

def main():
    T = 70 #temperature = 59.5K, transition temperature TN2
    beta = 1 / (kB * T)

```

```
spin=np.full((N,N,3),1) #FM initial state
#spin=np.random.uniform(0,1,(5,5))
f=open("mcsumS.txt","a")
for t in range(10):
    #time
    time=0.2+t*0.01
    #heating
    for i in range(Hstep):
        #new structure at site(b,a)
        b=np.random.randint(0,N-1)
        a=np.random.randint(0,N-1)

        s=randomspin()
        bl = b - 1
        if bl < 0:
            bl = N-1
        bh = b + 1
        if bh>N-1:
            bh = 0
        al = a - 1
        if al < 0:
            al = N-1
        ah= a + 1
        if ah > N-1:
            ah = 0

        NN=[spin[bl][a],spin[bh][a],spin[b][al],spin[b][ah],spin[bl][al],spin[bh][ah]]

        #check
        new=local(s,NN)
        old=local(spin[b][a],NN)

        if MCacceptance(new-old,beta):
```



```
spin[b][a]=s

#calculating
ave=0
avr_M=0
avr_Msquare=0

for i in range(step):
    #new structure at site(b,a)
    b=np.random.randint(0,N-1)
    a=np.random.randint(0,N-1)

    s=randomspin()
    bl = b - 1
    if bl < 0:
        bl = N-1
    bh = b + 1
    if bh>N-1:
        bh = 0
    al = a - 1
    if al < 0:
        al = N-1
    ah= a + 1
    if ah > N-1:
        ah = 0

    NN=[spin[bl][a],spin[bh][a],spin[b][al],spin[b][ah],spin[bl][al],spin[bh][ah]]

    #check
    new=local(s,NN)
    old=local(spin[b][a],NN)

    if MCacceptance(new-old,beta):
```

```

spin[b][a]=s

#per atom

E=Energy(spin)/(N*N)
ave=ave+E

M=[0,0,0]
Msquare=0
for j in range(N):
    for k in range(N):
        M=M+spin[j][k]

Msquare=Msquare+pow(spin[j][k][0],2)+pow(spin[j][k][1],2)+pow(spin[j][k][2],2)
M=M/(N*N)
Msquare=Msquare/(N*N)

avr_M=avr_M+M
avr_Msquare=avr_Msquare+Msquare

ave=ave/step
avr_M=avr_M/step
avr_Msquare=avr_Msquare/step
f.write(str(time)+" "+str(ave)+" "+str(avr_M)+" "+str(avr_Msquare)+"\n")

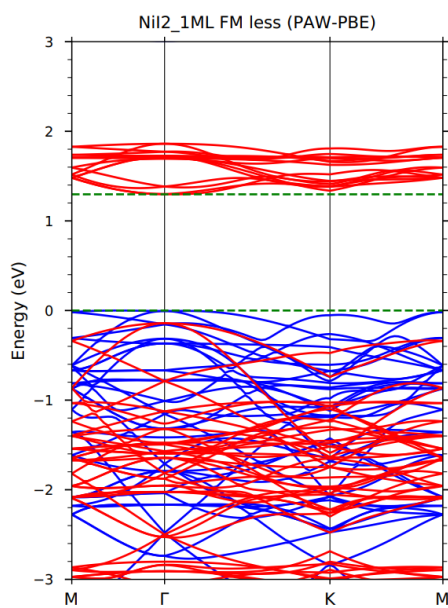
#print("time=",time,"average Energy per sit=",ave,"average magnetic
moment",avr_M,"average module of magnetic moment",np.sqrt(avr_Msquare))

f.close()

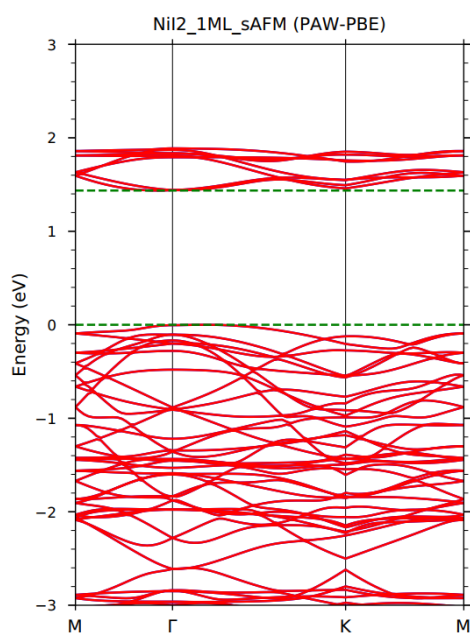
if __name__=='__main__':
    main()

```

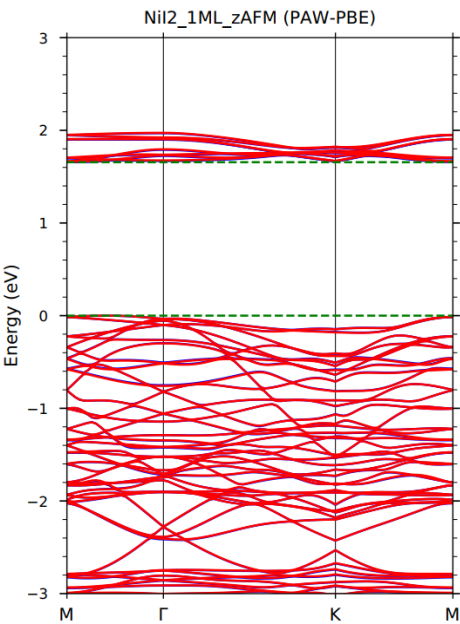
3. 三种磁构型沿高对称k路径的能带图



图S1(a) FM态NiI₂能带图



图S1(b) sAFM态NiI₂能带图



图S1(c) zAFM态NiI₂能带图

表S1 计算与调研所得带隙数值

| System | Gap/ eV | ref |
|-------------------------------------|------------------------------|------|
| FM | 1.30 | |
| sAFM | 1.44 | |
| zAFM | 1.66 | |
| sAFM | 1.24 (non SOC)/ 1.03(SOC) | [41] |
| AFM (structure not mentioned) | 3(major)/ 0.8(minor) | [53] |
| sAFM | 2.33 | [54] |
| FM | 1.22 (monolayer limit) | [40] |
| FM | 0.74-1.39, depends on U | [55] |

5. CONTCAR

NiI2_1ML
3.9100000000000000
4.0000000000000000 0.0000000000000000 0.0000000000000000
-1.0000000000000000 1.7320508075688772 0.0000000000000000
0.0000000000000000 0.0000000000000000 5.0000000000000000
Ni I
8 16
Selective dynamics

Direct

0.0000000000000000 0.0000000000000000 0.2999999999999972 F F F
 0.2500124667102517 -0.0000040489213833 0.3000620724621390 T T T
 0.5000203966498965 0.0000118204174695 0.3000424393295190 T T T
 0.7500097237219104 -0.0000060269717674 0.3000613068863239 T T T
 0.0000296592736885 0.5000232744047176 0.3000663205501278 T T T
 0.2500124667102517 0.4999959510786168 0.3000620724621390 T T T
 0.5000203966498965 0.5000118204174693 0.3000424393295190 T T T
 0.7500097237219104 0.4999939730282326 0.3000613068863239 T T T
 0.0833274397465210 0.3333402603436294 0.2185255158506314 T T T
 0.1666465791064745 0.1666532142483467 0.3814034393853976 T T T
 0.3333269043416686 0.3333243804954682 0.2185678480732612 T T T
 0.4166639822922879 0.1666710395166742 0.3813871815457978 T T T
 0.5833235393597624 0.3333347425751317 0.2185343009101123 T T T
 0.6666523077836076 0.1666587467272982 0.3814083765582736 T T T
 0.8333185709247822 0.3333160031525292 0.2185615644691396 T T T
 0.9166684300891487 0.1666765940118857 0.3813796339792703 T T T
 0.0833274397465210 0.8333402603436295 0.2185255158506314 T T T
 0.1666465791064745 0.6666532142483464 0.3814034393853976 T T T
 0.3333269043416686 0.8333243804954680 0.2185678480732612 T T T
 0.4166639822922879 0.6666710395166742 0.3813871815457978 T T T
 0.5833235393597624 0.8333347425751317 0.2185343009101123 T T T
 0.6666523077836076 0.6666587467272984 0.3814083765582736 T T T
 0.8333185709247822 0.8333160031525289 0.2185615644691396 T T T
 0.9166684300891487 0.6666765940118857 0.3813796339792703 T T T

0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00

0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00

0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00

0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00

0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00

0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00

0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00

0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00

致 谢

完成本论文时，四年的科大生活即将画上句号。这四年中，我经历了不少迷茫和坎坷，也收获了知识和欢乐，在此过程中我的导师和朋友们给予我许多关怀与帮助，我倍感荣幸。

首先要感谢我的导师朱文光教授。我在 2020 年秋季有幸加入朱老师的课题组，老师在科研和本科学习上给予了我许多耐心的指导和中肯的建议。老师治学态度严谨细致，教导学生认真负责，很为学生着想，是我心目中学者和导师的典范。在科研中，老师愿意耐心回答我的各种有点傻的问题，也时常在讨论中引导我进行思考。我深知在科研上我并不算是一个很好的学生，逻辑思维和知识储备都不算出色，也时常怯于与老师沟通交流，但是老师一直没有放弃我，从校内科研，到升学，再到毕业设计一直对我悉心指导。非常感激朱老师的栽培，在此对老师致以由衷的感谢！

感谢丁震宇师兄，在代码编译和集群使用上给予了我耐心的帮助。同时，也向张振宇教授、吴征威研究员、王中平老师和吴许芬副教授致以诚挚谢意，感谢你们在我的科研与学习中给予的帮助和鼓励。

此外也要感谢我的朋友郝一帆，在毕设期间每天陪我去图书馆写代码。也感谢我的朋友杨承熹，还有科大 2017 级的鄢浩明和刘毓杰两位同学，给了我许多建议。感谢我的朋友孙玮玉、谢心晴、武璇和与我一起担任热学助教的王卓群，还有我的室友雷星月，你们在生活与学习中给我带来了许多帮助，我们在欢声笑语中携手共进。

感谢所有帮助过我的老师和同学们，你们的善意点亮了我的科大生活。

最后感激我的家人，你们的理解与关怀给了我莫大的安慰。

2022 年 5 月