

# Khảo sát sự phụ thuộc tính chất điện từ vào cấu trúc xếp chồng của vật liệu hai lớp Chromium trihalides - $\text{CrX}_3$ ( $X = \text{I}, \text{Cl}, \text{Br}$ ) bằng lý thuyết phiếm hàm mật độ

Investigation on stacking-dependent electro-magnetic properties of bilayer Chromium trihalides –  $\text{CrX}_3$  ( $X = \text{I}, \text{Cl}, \text{Br}$ ) by the density functional theory

Trần Tuấn Anh\*  
Tran Tuan Anh\*

Khoa Khoa học Ứng dụng, Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật Thành phố Hồ Chí Minh, Tp. Hồ Chí Minh, Việt Nam  
Faculty of Applied Sciences, Hochiminh City University of Technology and Education, Hochiminh City, Vietnam

(Ngày nhận bài: 16/3/2023, ngày phản biện xong: 18/3/2023, ngày chấp nhận đăng: 02/4/2023)

## Tóm tắt

Chúng tôi báo cáo mối liên hệ giữa thứ tự xếp chồng và tính chất từ tính của hai lớp  $\text{CrX}_3$  bằng cách sử dụng lý thuyết phiếm hàm mật độ. Chúng tôi chỉ ra rằng trật tự xếp chồng có thể làm thay đổi trạng thái nền từ tính. Bằng cách thay đổi trật tự sắp xếp giữa các lớp, người ta có thể điều chỉnh tương tác trao đổi giữa các lớp giữa phản sắt từ và sắt từ. Kết quả của chúng tôi không chỉ đưa ra một lời giải thích khả dĩ cho sự thay đổi tính chất từ trong lớp kép  $\text{CrX}_3$  mà còn có ý nghĩa trong các cấu trúc dị thể làm vật liệu từ hai chiều.

*Từ khóa:* Chromium trihalide; vật liệu hai lớp nguyên tử; lý thuyết phiếm hàm mật độ; cấu trúc xếp chồng; tính chất từ.

## Abstract

We report the relation between the stacking order and the magnetic properties of the bilayer  $\text{CrX}_3$  using the density functional theory. We show that the stacking order can modify the magnetic ground state. By varying the arrangement order between the layers, one can modulate the interlayer exchange interaction between antiferromagnetic and ferromagnetic. Our results not only offer a possible explanation for the change in magnetic properties in the bilayer  $\text{CrX}_3$  with stacking-dependence, but also have applications in heterostructures such as two-dimensional magnetic materials.

*Keywords:* Chromium trihalide; bilayer; density functional theory (DFT); stacking-dependence; magnetic properties.

## 1. Giới thiệu

Gần đây, nhiều công trình thực nghiệm và tính toán lý thuyết đã khám phá ra một số vật liệu sắt từ hai chiều (2D) mới, cụ thể họ chất từ tính cách điện  $\text{CrX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) là đại diện

nổi bật cho loại vật liệu sắt từ mới này. Qua đó ngày càng mở rộng phạm vi nghiên cứu đối với việc chế tạo các thiết bị spintronic và quang điện tử thấp chiều dựa trên cấu trúc nhiều lớp của vật liệu 2D [1]. Kể từ khi chứng minh tính

\* Tác giả liên hệ: Trần Tuấn Anh, Khoa Khoa học Ứng dụng, Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật Thành phố Hồ Chí Minh, Tp. Hồ Chí Minh, Việt Nam

Email: anhtt@hcmute.edu.vn

sắt từ nội tại trong các màng mỏng tinh thể nguyên tử, đã có rất nhiều sự quan tâm đến vật liệu sắt từ hai chiều (2D). Ngay sau lần đầu tiên phát hiện đơn lớp  $\text{CrI}_3$ , vật liệu 2D từ tính  $\text{CrX}_3$  ( $X = \text{I, Br, Cl}$ ) đã tạo ra sự quan tâm nghiên cứu lớn. Trong khi  $\text{CrI}_3$  dạng khối là sắt từ (FM), nó trở thành phản sắt từ (AFM) khi có độ dày một vài lớp nguyên tử [2]. Một số hiện tượng thú vị liên quan đến các lớp phản sắt từ đã được quan sát, bao gồm cả hiện tượng từ trở xuyên hầm khổng lồ khi  $\text{CrI}_3$  được sử dụng làm rào thế và hiệu ứng quang từ Kerr [1, 2]. Một số tính chất của đơn lớp sắt từ này đã được tính toán lý thuyết và thực nghiệm, tuy nhiên, sự hiểu biết về hệ đa lớp vẫn còn khó nắm bắt. Sự tương tác giữa hai lớp hoặc đa lớp, hay đặc biệt là các thay đổi của tính chất điện-từ đối với các hình dạng xếp chồng khác nhau của vật liệu  $\text{CrX}_3$  phần lớn chưa được khám phá và khảo sát. Được thúc đẩy bởi động lực trên, trong báo cáo này, chúng tôi khám phá mối liên hệ giữa cấu trúc tinh thể và tính chất điện - từ của vật liệu hai lớp  $\text{CrX}_3$  bằng cách sử dụng các tính toán bằng lý thuyết phiếm hàm mật độ (DFT).

## 2. Phương pháp nghiên cứu

Chúng tôi báo cáo kết quả về các tính chất điện - từ của đơn lớp  $\text{CrX}_3$  ( $X = \text{Cl, Br, I}$ ), đồng thời làm sáng tỏ mối liên hệ giữa hình dạng sắp xếp các đơn lớp và các thuộc tính điện - từ của vật liệu dạng hai lớp  $\text{CrX}_3$  bằng cách sử dụng lý thuyết phiếm hàm mật độ (DFT). Chúng tôi chỉ ra rằng hình dạng xếp chồng xác định trạng thái, tính chất điện - từ của  $\text{CrX}_3$ . Hình dạng xếp chồng giữa các lớp ảnh hưởng đến tương tác trao đổi đa lớp (tính chất phản sắt từ và sắt từ), đồng thời ảnh hưởng đến cấu trúc dải năng lượng (band structure), vùng cấm (band gap), cũng như tính chất điện của chất bán dẫn hai lớp  $\text{CrX}_3$ . Các tính toán được thực hiện theo lý thuyết DFT được triển khai trong phần mềm mô phỏng Quantum espresso (QE) kết hợp với hàm thế được sử dụng có dạng GGA với hàm

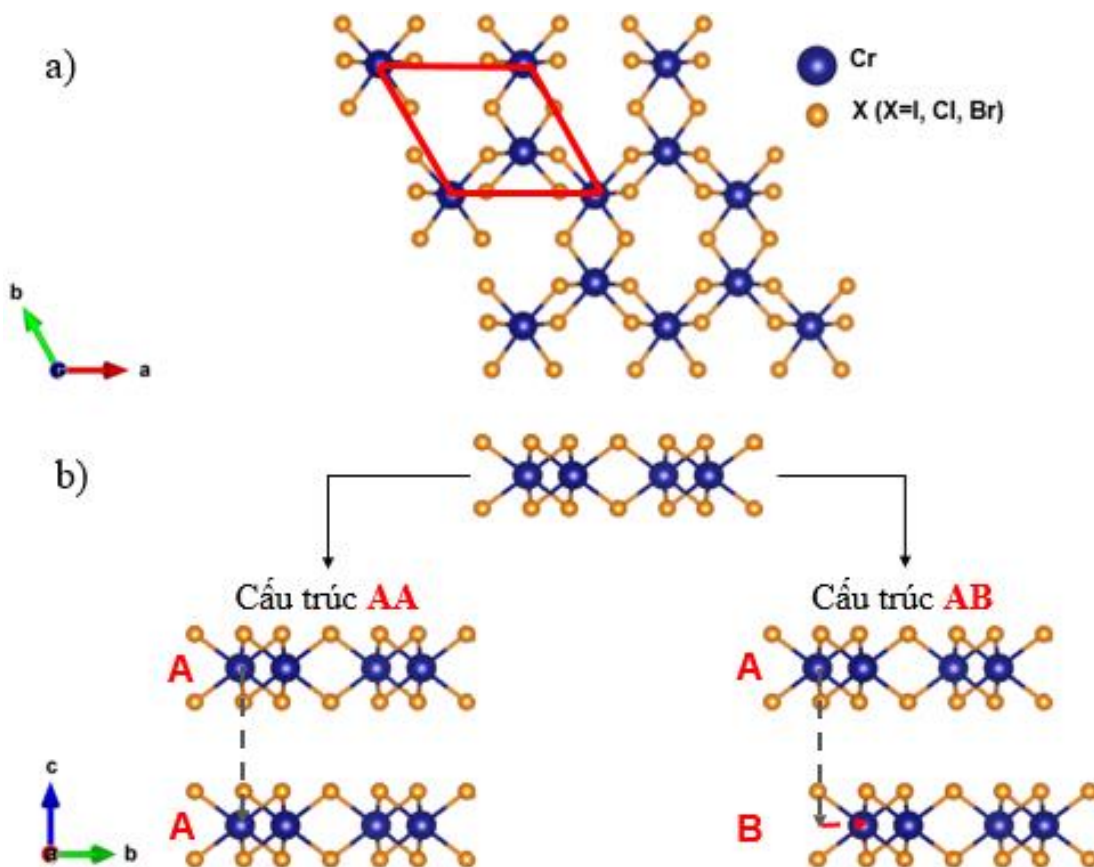
thế PBEsol được chọn để tính toán [3]. Để xử lý tương tác Coulomb tại chỗ mạnh của các điện tử địa phương, không được mô tả chính xác bởi phiếm hàm GGA, lý thuyết Hubbard (U) [4] được vận dụng có giá trị  $U = 3 \text{ eV}$  cho lớp d của nguyên tử Cr để tính toán đối với các mối tương quan điện tử mạnh, theo đề xuất của Liechtenstein và cộng sự [4]. Để tính toán cho đơn lớp và hai lớp vật liệu  $\text{CrX}_3$  được chính xác, một vùng chân không 20 Å cách đều hai bên của lớp màng đã được sử dụng. Các tính toán cho tối ưu cấu trúc của các vật liệu khảo sát được thực hiện với điều kiện hội tụ  $10^{-5} \text{ Ry}$ , xác định giá trị hằng số sóng k trong tính toán sử dụng lưới Monkhorst-Park với giá trị  $8 \times 8 \times 1$  và năng lượng cắt sóng phẳng [1] là  $500 \text{ Ry}$ .

## 3. Kết quả và thảo luận

Trong phần này chúng tôi trình bày kết quả theo trình tự từ đơn lớp đến đa lớp. Mục tiêu của chúng tôi là tìm hiểu sự ảnh hưởng của cách xếp chồng giữa 2 lớp đơn nguyên tử của vật liệu  $\text{CrX}_3$  đến trật tự từ tính trong của các cấu trúc này, do đó, đầu tiên chúng tôi bắt đầu thảo luận với cấu trúc tinh thể. **Hình 1a** biểu diễn đơn lớp  $\text{CrX}_3$  bao gồm các ion  $\text{Cr}^{3+}$  từ tính tạo thành mạng tinh thể tổ ong, với mỗi nguyên tử Cr liên kết với sáu nguyên tử X tạo thành một khối tám mặt chia sẻ cạnh. Có thể thu được dạng khối của  $\text{CrX}_3$  bằng cách xếp chồng các đơn lớp này. Dạng khối  $\text{CrX}_3$  có hai pha tồn tại phụ thuộc nhiệt độ, pha nhiệt độ thấp (dưới 210 K) với nhóm không gian  $R\bar{3}$  và pha nhiệt độ phòng với nhóm không gian  $C2/m$  [5,6]. Trong báo cáo này, chúng tôi thực hiện các tính toán đối với pha nhiệt độ phòng. **Hình 1b** cho thấy cấu trúc AA được tạo thành bằng cách xếp chồng hai đơn lớp và giữ nguyên tọa độ  $(x, y)$  của các nguyên tử. Trong khi đó, để thu được cấu trúc AB, chúng tôi cố định đơn lớp phía trên và dịch chuyển đơn lớp phía dưới đi một đoạn  $(x', y') = (x-1/3, y+1/3)$ .

Các nghiên cứu lý thuyết cho thấy các trục dễ từ hóa của tất cả các đơn lớp  $CrX_3$  nằm ngoài mặt phẳng giống như dạng khối của chúng. Tuy nhiên, các thí nghiệm gần đây chỉ xác nhận lý thuyết này đúng cho đơn lớp  $CrBr_3$  và  $CrI_3$ , trong khi đơn lớp  $CrCl_3$  được phát hiện là có trục dễ từ hóa trong mặt phẳng. Điều này có thể gây ra tính chất từ khác biệt so với  $CrBr_3$  và  $CrI_3$  khi ở dạng hai lớp. Các nghiên cứu lý

thuyết cho thấy các trục dễ từ hóa của tất cả các đơn lớp  $CrX_3$  nằm ngoài mặt phẳng giống như dạng khối của chúng. Tuy nhiên, các thí nghiệm gần đây chỉ xác nhận lý thuyết này đúng cho đơn lớp  $CrBr_3$  và  $CrI_3$ , trong khi đơn lớp  $CrCl_3$  được phát hiện là có trục dễ từ hóa trong mặt phẳng. Điều này có thể gây ra tính chất từ khác biệt so với  $CrBr_3$  và  $CrI_3$  khi ở dạng hai lớp [7-10].



**Hình 1.** a) Mạng nguyên tử phẳng của vật liệu đơn lớp  $CrX_3$  ( $X=I, Cl, Br$ ), theo hướng từ trên xuống, dọc trục c. Hình bình hành màu đỏ biểu diễn cho một ô đơn vị. b) Cấu trúc hai lớp (AA và AB) được tạo thành từ đơn lớp của vật liệu  $CrX_3$  ( $X=I, Cl, Br$ ), theo hướng từ phải sang trái, dọc trục c.

Đối với cấu trúc AA và AB, chúng tôi đều tính toán năng lượng cho hai trạng thái từ tính là sắt từ (FM) và phản sắt từ (AFM). Từ đó, chúng tôi tính toán sự chênh lệch năng lượng giữa trạng thái sắt từ và phản sắt từ, nếu trạng

thái nào có năng lượng thấp hơn thì vật liệu sẽ thể hiện tính chất đó là trạng thái nền. Các kết luận về tính chất từ được rút ra từ kết quả tính toán tổng năng lượng (total energy), được thể hiện trong **Bảng 1**.

**Bảng 1.** Kết quả tính toán hiệu năng lượng tương tác từ ( $\Delta E$ ) của các cấu trúc của vật liệu hai lớp

Cấu trúc	$\Delta E = E_{AFM} - E_{FM}$ (Ry)	Tính chất
$CrI_3$ - AA	$3,08565 \times 10^{-3}$	Sắt từ
$CrI_3$ - AB	$-4,81217 \times 10^{-3}$	Phản sắt từ

CrCl <sub>3</sub> - AA	$-2,85513 \times 10^{-3}$	Phản sắt từ
CrCl <sub>3</sub> - AB	$3,59687 \times 10^{-3}$	Sắt từ
CrBr <sub>3</sub> - AA	$8,926 \times 10^{-5}$	Sắt từ
CrBr <sub>3</sub> - AB	$5,712 \times 10^{-5}$	Sắt từ

Rõ ràng, hai lớp CrI<sub>3</sub> cấu trúc AA - FM có tổng năng lượng nhỏ hơn so với cấu trúc AA - AFM. Điều này hoàn toàn đúng với các kết quả đã được khảo sát trước đây [1], trong khi đó cấu trúc hai lớp CrI<sub>3</sub> - AB thể hiện tính phản sắt từ (AFM) khi có năng lượng thấp hơn. Các tính toán đối với CrBr<sub>3</sub> (AA, AB) và CrCl<sub>3</sub> (AB) cũng cho kết quả là chúng đều thể hiện tương tác sắt từ. Tuy nhiên, kết quả đối với CrCl<sub>3</sub> -

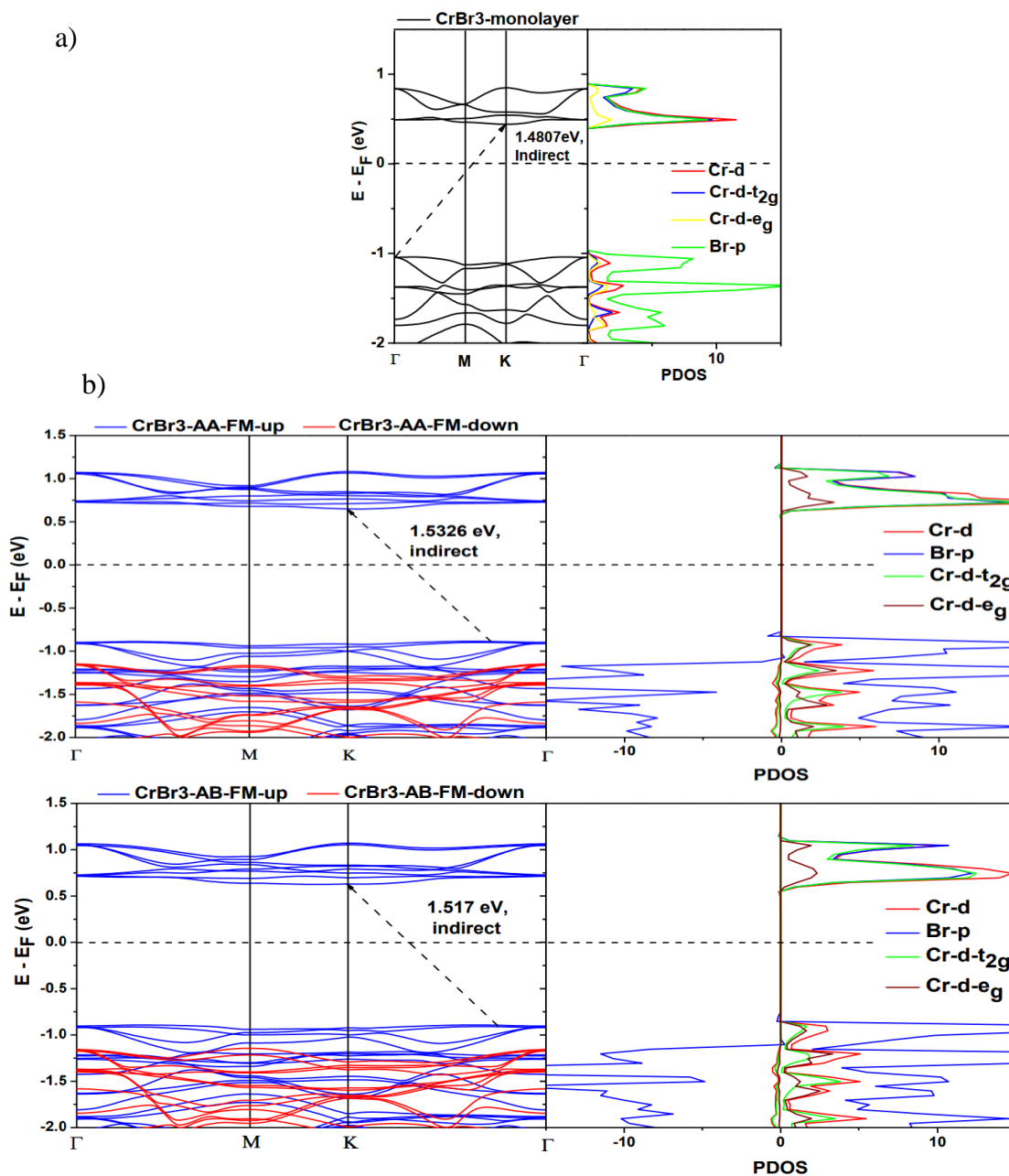
AA cho thấy cấu trúc này có tổng năng lượng là nhỏ hơn với cấu trúc phản sắt từ (AFM), điều này ngược với kết quả của vật liệu hai lớp CrI<sub>3</sub> (cấu trúc AA và AB). Để làm rõ hơn nữa các tính chất của vật liệu CrX<sub>3</sub>, các kết quả về năng lượng, các thông số liên kết và góc liên kết cũng có sự phụ thuộc tương tự, được chúng tôi tổng hợp trong **Bảng 2**.

**Bảng 2.** Tổng hợp các thông số mạng của các vật liệu CrX<sub>3</sub> (X = I, Br, Cl) sau khi tối ưu cấu trúc.

Thông số	Đơn lớp CrI <sub>3</sub>	CrI <sub>3</sub> AA-FM	CrI <sub>3</sub> AB-AFM	Đơn lớp CrBr <sub>3</sub>	CrBr <sub>3</sub> AA-FM	CrBr <sub>3</sub> AB-FM	Đơn lớp CrCl <sub>3</sub>	CrCl <sub>3</sub> AA-AFM	CrCl <sub>3</sub> AB-FM
E <sub>g</sub> (eV)	0,8554	0,6649	0,9020	1,4807	1,5326	1,517	2,0859	2,032	1,9823
Cr-X (Å)	2,7907	2,79	2,7940	2,5597	2,5528	2,5574	2,3891	2,3884	2,390
Cr-Cr (Å)	4,1034	4,1194	4,0908	3,4560	3,7618	3,7655	3,2105	3,5373	3,5381
X-X (Å)	3,7809	3,768	3,8047	3,4560	3,4621	3,4598	3,2105	3,2101	3,211
θ <sub>Cr-X-Cr</sub> (°)	94,781	95,108	94,236	95,070	94,681	94,875	95,579	95,568	95,594
a (Å)	7,1081	7,125	7,0934	6,5435	6,5194	6,522	6,1306	6,126	6,131
d <sub>2-layers</sub> (Å)	-----	6,988	7,0033	-----	6,8805	6,8071	-----	6,398	6,426

Để tìm hiểu được các cơ chế bên trong, đồng thời so sánh tính chất của các cấu trúc đơn lớp và hai lớp AA và AB của ba chất với nhau, chúng tôi lần lượt tính toán cấu trúc vùng năng lượng và mật độ trạng thái (PDOS) của vật liệu đơn lớp CrX<sub>3</sub> và vật liệu hai lớp CrI<sub>3</sub> (AA, AB), CrCl<sub>3</sub> (AA, AB) và CrBr<sub>3</sub> (AA, AB) đối với những trạng thái từ tính có năng lượng thấp hơn (trạng thái nền từ tính). Các kết quả được trình bày trên các hình 2-5. Theo đó, mật độ trạng thái của điện tử có trạng thái mật độ thấp (spin-down) được gán giá trị âm để dễ dàng quan sát. Các thông số mạng cũng được liệt kê nhằm so

sánh giữa cấu trúc đơn lớp và hai lớp. Các kết quả cho thấy, rõ ràng tất cả đơn lớp CrX<sub>3</sub> đều thể hiện là bán dẫn xiên, trong đó, độ rộng vùng cấm (E<sub>g</sub>) tăng từ CrI<sub>3</sub> (0,8554 eV) đến CrBr<sub>3</sub> (1,4807 eV) và CrCl<sub>3</sub> (2,0859 eV). Tuy nhiên, cấu trúc vùng năng lượng của CrCl<sub>3</sub> có sự khác biệt so với CrI<sub>3</sub> và CrBr<sub>3</sub> khi đỉnh vùng hóa trị nằm ở điểm M (Hình 3a). Chúng tôi thấy rằng có sự lai hóa mạnh giữa các trạng thái Cr-3d và trạng thái halide-3p/4p/5p ở gần mức Fermi, điều này chứng tỏ rằng tương tác trao đổi p-d gián tiếp đóng vai trò quan trọng trong tương tác sắt từ của đơn lớp CrX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I) [5].

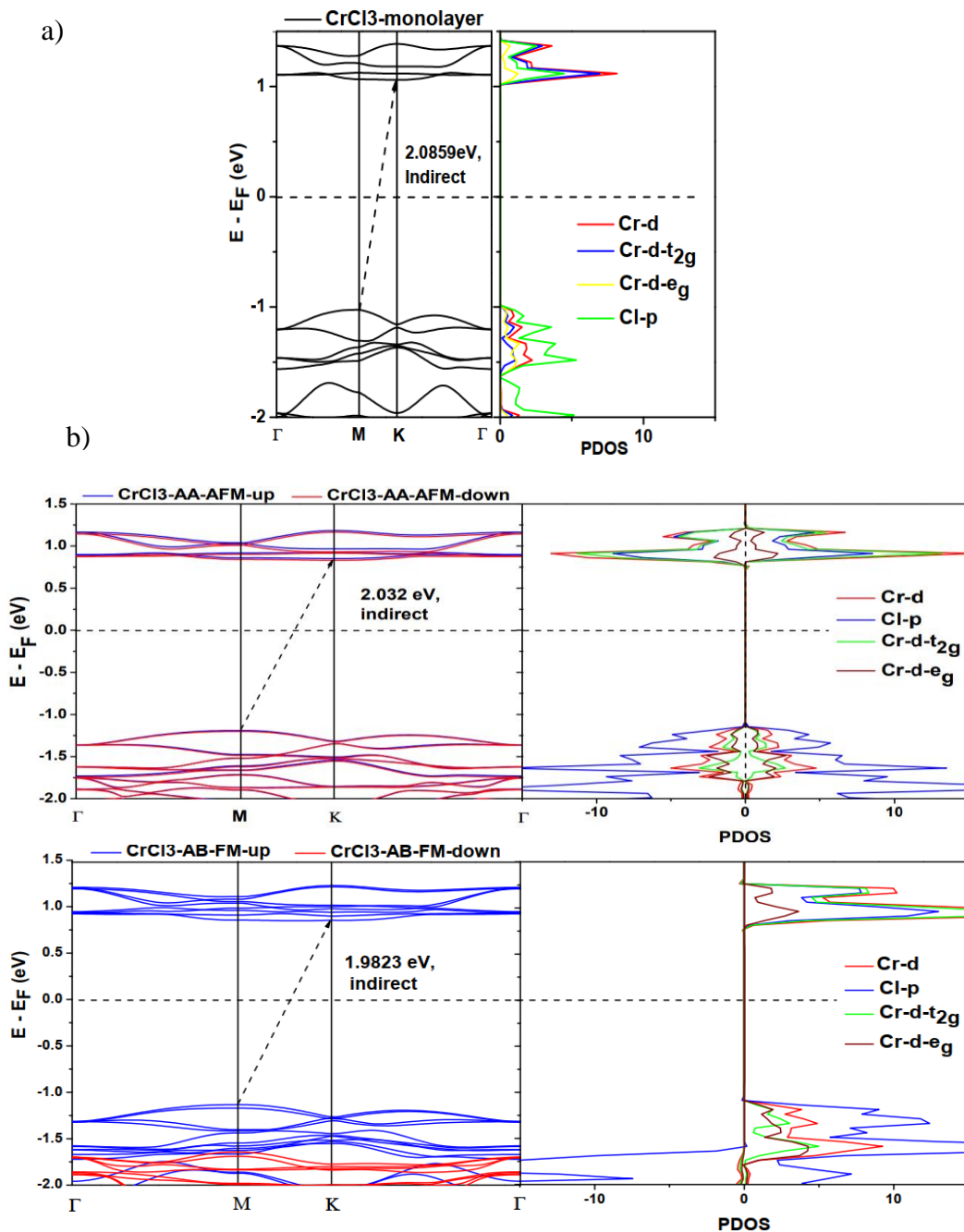


**Hình 2.** Cấu trúc vùng năng lượng và mật độ trạng thái riêng (PDOS) tính toán cho: a) Vật liệu đơn lớp và b) Vật liệu hai lớp CrBr<sub>3</sub> (cấu trúc AA và AB) với các giá trị spin up và spin down.

### 3.1. Đối với vật liệu CrBr<sub>3</sub>

Đồ thị cấu trúc vùng năng lượng cũng như mật độ trạng thái (PDOS) của đơn lớp và đa lớp CrBr<sub>3</sub> được thể hiện trên **Hình 2**. Tính toán năng lượng của các cấu trúc tối ưu cho thấy, vật liệu hai lớp CrBr<sub>3</sub> đều thể hiện tính sắt từ (FM) ở cả hai cấu trúc xếp chồng AA và AB. Độ

rộng vùng cấm ( $E_g$ ) của vật liệu hai lớp lớn hơn so với đơn lớp, hơn nữa tương tác sắt từ của cấu trúc AA có  $E_g$  nhỏ hơn so với tương tác sắt từ của cấu trúc AB. Một kết quả khá thú vị và gần như trái ngược với CrI<sub>3</sub>, đó là các độ dài liên kết và hằng số mạng  $a$  giảm khi CrBr<sub>3</sub> chuyển từ dạng đơn lớp sang hai lớp (**Bảng 2**).



**Hình 3.** Cấu trúc vùng năng lượng và mật độ trạng thái riêng (PDOS) tính toán cho: a) Vật liệu đơn lớp và b) Vật liệu hai lớp CrCl<sub>3</sub> (cấu trúc AA và AB) với các trạng thái chiếm mật độ cao (spin up) và mật độ thấp (spin down).

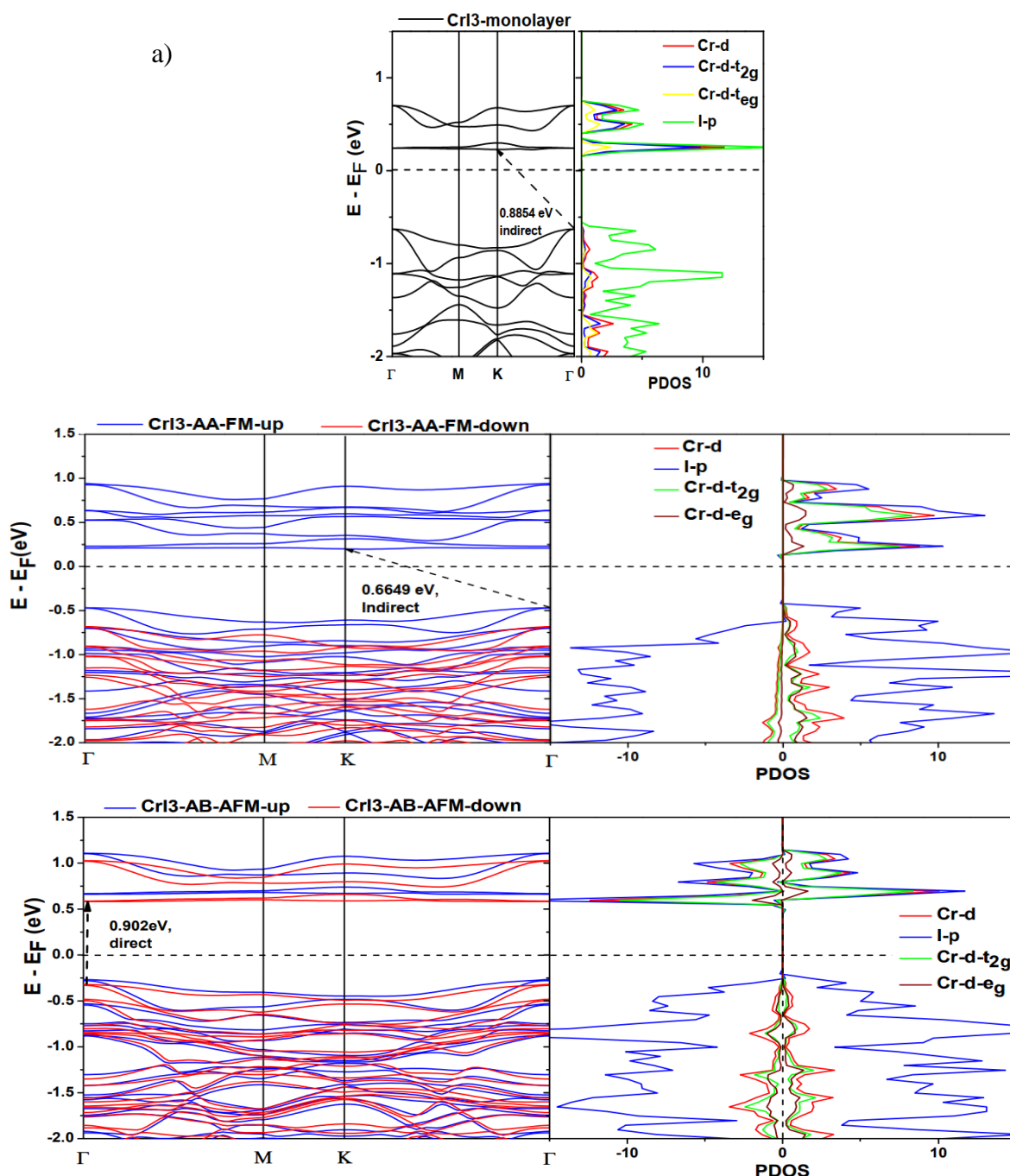
### 3.2. Đối với vật liệu CrCl<sub>3</sub>

Các kết quả tính toán cấu trúc tối ưu của vật liệu hai lớp CrCl<sub>3</sub> cho thấy năng lượng vùng cấm  $E_g$  giảm khi thay đổi cấu trúc từ đơn lớp sang hai lớp. Các thông số về góc và độ dài liên kết nhìn chung có sự tương đồng với CrI<sub>3</sub>. Tuy nhiên, chúng tôi nhận ra cấu trúc dạng hai lớp CrCl<sub>3</sub> - AA lại thể hiện tính chất phản sắt từ (AFM), khác biệt với cấu trúc hai lớp CrI<sub>3</sub> - AA

có tính chất sắt từ (FM). Cấu trúc vùng năng lượng và mật độ trạng thái của vật liệu đơn lớp và hai lớp CrCl<sub>3</sub> (cấu trúc AA và AB) được thể hiện trong **Hình 3**. Các tính toán của chúng tôi chứng minh vật liệu hai lớp CrCl<sub>3</sub> đều là các bán dẫn xiên và có sự khác nhau về trạng thái từ tính ở cấu trúc AA và AB. Trong đó, hình dạng xếp chồng AA ưu tiên tồn tại trạng thái phản sắt từ (AFM), còn hình dạng xếp chồng

AB lại thể hiện tính sắt từ (FM), điều này khác hẳn so với vật liệu hai lớp  $\text{CrBr}_3$  và  $\text{CrI}_3$  (**Bảng 1**). Bên cạnh đó, quan sát cấu trúc vùng năng

lượng cho thấy vật liệu  $\text{CrCl}_3$  có đỉnh vùng hóa trị nằm tại điểm M, do đó có sự khác nhau về tính chất điện so với  $\text{CrBr}_3$  và  $\text{CrI}_3$ .



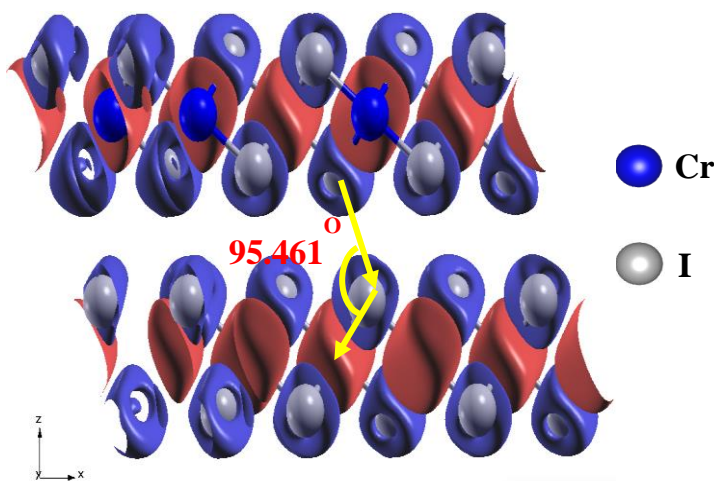
**Hình 4.** Cấu trúc vùng năng lượng và mật độ trạng thái riêng (PDOS) tính toán cho: a) Vật liệu đơn lớp và b) Vật liệu hai lớp  $\text{CrI}_3$  (cấu trúc AA và AB) với các giá trị spin up và spin down.

Cấu trúc vùng năng lượng và mật độ trạng thái (PDOS) khi phân cực spin, thu được từ các tính toán DFT của vật liệu đơn lớp  $\text{CrI}_3$  và vật liệu hai lớp cấu trúc  $\text{CrI}_3$  - AA - FM và  $\text{CrI}_3$  - AB - AFM được thể hiện trong **Hình 4**, các

vùng dưới mức Fermi có trạng thái đa số do các electron mức  $t_{2g}$  chiếm hoàn toàn trong khi ở vùng dẫn (trên mức Fermi) được tạo thành từ trạng thái đa số do các electron mức  $e_g$ . Từ **Hình 4**, có một số đặc điểm quan trọng như

sau: Thứ nhất, các cấu trúc vùng năng lượng đối với trạng thái chiếm đa số spin - up (đường màu xanh) và trạng thái chiếm thiểu số spin - down (đường màu đỏ) trong pha FM được tách ra gần các cạnh của vùng năng lượng, trong đó mật độ trạng thái của điện tử có giá trị spin-up chiếm ưu thế, dẫn đến một tổng mômen từ lớn ( $\sim 3,7 \mu\text{B}/\text{Cr}$ ). Ngược lại, các dải spin - up và spin - down trong pha AFM gần như bị chồng chập nhau, điều này dẫn đến mômen từ tổng cộng gần bằng 0 trong pha AFM. Kết quả này của chúng tôi phù hợp với công trình lý thuyết gần đây của Larson [11].

Thứ hai, đối với  $\text{CrI}_3$ , so sánh FM với AFM, chúng tôi thấy rằng đỉnh vùng dẫn (CBM) chuyển từ K trong FM sang  $\Gamma$  trong AFM, trong khi vị trí của đáy vùng hóa trị (VBM) vẫn giữ nguyên, dẫn đến một quá trình chuyển đổi từ bán dẫn gián tiếp sang trực tiếp, trong đó có sự nhảy bậc của các electron có giá trị spin down. Thứ ba, các cấu trúc liên kết vùng năng lượng (the band topologies) gần VBM và CBM cũng khác biệt giữa các pha AFM và FM. Những kết quả này chứng minh rằng thứ tự từ có ý nghĩa quan trọng đối với các cấu trúc vùng năng lượng, đặc biệt là ở gần các điểm đối xứng.



**Hình 5.** Mô phỏng mật độ spin của vật liệu hai lớp  $\text{CrI}_3$  - AA - FM (lớp vỏ màu xanh - spin down và màu đỏ - spin up).

Trong báo cáo này, chúng tôi đưa ra các mô phỏng về mật độ spin (**Hình 5**) của vật liệu hai lớp  $\text{CrI}_3$  - AA - FM, quan sát lớp vỏ màu xanh nhạt (thể hiện giá trị spin down) và màu đỏ (thể hiện giá trị spin up) bao quanh các nguyên tử.

**Hình 5** cho thấy, khi các nguyên tử Cr được gán giá trị spin up (màu đỏ) thì các nguyên tử halogen sẽ mang giá trị spin down (màu xanh nhạt). Do nguyên tử Cr ở mỗi lớp nằm cách xa nhau nên không thể hình thành trao đổi trực tiếp Cr-Cr, mà phải gián tiếp thông qua hai nguyên tử I-ốt, do đó hình thành tương tác siêu trao đổi (super-super-exchange) Cr-I-I-Cr giữa hai lớp. Mô phỏng này phù hợp với giải thích về cơ chế tương tác vi mô trong vật liệu hai lớp  $\text{CrI}_3$  được công bố trước đây [2].

#### 4. Kết luận

Trong các kết quả của cấu trúc sắt từ (FM), các quỹ đạo Cr-3d bị chiếm chỉ được tìm thấy theo hướng spin-up và trạng thái Cr-3d spin - down hoàn toàn không được lấp đầy. Những kết quả này có thể được hiểu bằng cách sử dụng lý thuyết trường tinh thể. Do các ion  $\text{Cr}^{3+}$  nằm trong môi trường bát diện được phối hợp bởi sáu ion X-, nên các quỹ đạo Cr-3d được chia thành ba quỹ đạo  $t_{2g}$  có mức năng lượng thấp và hai quỹ đạo  $e_g$  có mức năng lượng cao hơn. Theo quy tắc Hund và nguyên tắc loại trừ Pauli, các ion  $\text{Cr}^{3+}$  sẽ thể hiện cấu hình điện tử  $t^3_{2g}e^0_g$ , do đó tất cả các quỹ đạo 3d bị chiếm phải ở một trong các hướng của spin. Từ các nhận xét trên, có thể dễ dàng giải thích cho mật độ trạng thái



ở cấu trúc phản sắt từ (AFM). Với spin của nguyên tử Crom ở mỗi lớp ngược nhau, mật độ trạng thái sẽ gần như đối xứng, đây là kết quả khi kết hợp các quỹ đạo Cr-3d bị chiếm giữ ở mỗi lớp. Hơn nữa, vùng hóa trị bị chi phối bởi các trạng thái Cr-3d được lai hóa với trạng thái X-p theo cả hai hướng phân cực. Và mật độ trạng thái của vùng hóa trị theo hướng spin-down gần như hoàn toàn thể hiện bởi quỹ đạo X-p. Đối với phần trên của vùng hóa trị (gần mức Fermi), mật độ trạng thái được đóng góp bởi các điện tử X-p kết hợp với hỗn hợp các trạng thái Cr-3d ( $t_{2g}$  và  $e_g$ ) trong  $\text{CrX}_3$  và sự đóng góp của X-p tăng theo số hiệu nguyên tử X.

Qua tính toán mật độ trạng thái, chúng tôi nhận thấy có sự khác nhau về mật độ trạng thái của các điện tử quỹ đạo X-p và Cr-d khi phân bố ở vùng dẫn trong cấu trúc  $\text{CrX}_3$ . Cụ thể, đối với vật liệu hai lớp  $\text{CrI}_3$ , mật độ trạng thái của electron quỹ đạo I-5p lớn hơn so với quỹ đạo Cr-3d. Tuy nhiên, với vật liệu hai lớp  $\text{CrBr}_3$ , mật độ trạng thái của electron ở hai quỹ đạo này gần như bằng nhau. Và khi tính toán đối với vật liệu hai lớp  $\text{CrCl}_3$ , chúng tôi nhận thấy kết quả trái ngược với hai lớp  $\text{CrI}_3$  khi mật độ trạng thái của electron quỹ đạo Cr-3d lớn hơn so với quỹ đạo Cl-3p. Như vậy, tính chất điện và từ phụ thuộc vào nguyên tử halogen.

### Tài liệu tham khảo

- [1] Sivadas N., Okamoto S., Xu X., Fennie C. J., Xiao D. (2018). Stacking-dependent magnetism in bilayer  $\text{CrI}_3$ . *Nano letters*, 18(12), 7658-7664. DOI:10.1021/acs.nanolett.8b03321
- [2] Jang S.W., Jeong M.Y., Yoon H., Ryee S., Han M.J. (2019). Microscopic understanding of magnetic interactions in bilayer  $\text{CrI}_3$ . *Physical Review Materials*, 3(3), 031001. DOI:10.1103/PhysRevMaterials.3.031001
- [3] Chittari B.L., Park Y., Lee D., Han M., MacDonald A.H., Hwang E., Jung J. (2016). Electronic and magnetic properties of single-layer MPX<sub>3</sub> metal phosphorous trichalcogenides. *Physical Review B*, 94(18), 184428. DOI:10.1103/PhysRevB.94.184428
- [4] Liechtenstein A.I., Anisimov V.I., Zaanen J. (1995). Density functional theory and strong interactions: Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators. *Physical Review B*, 52, R5467. DOI:10.1103/PhysRevB.52.R5467
- [5] Li H., Ruan S., Zeng, Y.J. (2019). Intrinsic van der Waals magnetic materials from bulk to the 2D limit: New frontiers of spintronics. *Advanced Materials*, 31(27), 1900065. DOI:10.1002/adma.201900065
- [6] Morell E.S., León A., Miwa R. H., Vargas P. (2019). Control of magnetism in bilayer  $\text{CrI}_3$  by an external electric field. *2D Materials*, 6(2), 025020. DOI:10.1088/2053-1583/ab04fb
- [7] Anderson P.W. (1950). Antiferromagnetism. Theory of superexchange interaction. *Physical Review*, 79(2), 350. DOI:10.1103/PhysRev.79.350
- [8] Goodenough J. B. (1955). Theory of the role of covalence in the perovskite-type manganites [La, M (II)]  $\text{MnO}_3$ . *Physical Review*, 100(2), 564. DOI:10.1103/PhysRev.100.564
- [9] Kanamori J. (1959). Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 10(2-3), 87-98. DOI:10.1016/0022-3697(59)90061-7
- [10] Xue F., Hou Y., Wang Z., Wu, R. (2019). Two-dimensional ferromagnetic van der Waals  $\text{CrCl}_3$  monolayer with enhanced anisotropy and Curie temperature. *Physical Review B*, 100(22), 224429. DOI:10.1103/PhysRevB.100.224429
- [11] Larson D.T., Kaxiras E. (2018). Raman spectrum of  $\text{CrI}_3$ : An ab initio study. *Physical Review B*, 98(8), 085406. DOI:10.1103/PhysRevB.98.085406