

Тема работы

Квантово-химическое моделирование формирования и свойств наноструктур и интерфейсов на основе переходных металлов и их соединений

Состав коллектива

- Ковалева Евгения Андреевна, Томский государственный университет, к.ф.-м.н., PhD SibFU
- Мельчакова Юлия Антоновна, Томский государственный университет
- Высотин Максим Александрович, ФИЦ «Красноярский научный центр» СО РАН
- Федоров Александр Семенович, ФИЦ «Красноярский научный центр» СО РАН, д.ф.-м.н.
- Томилин Феликс Николаевич, ФИЦ «Красноярский научный центр» СО РАН, к.х.н.

Аннотация

При помощи квантово-химических расчетов изучена атомная и электронная структура монослоев галогенидов переходных металлов первого ряда в различных конфигурациях взаимной ориентации лигандов. Смоделирована гетероструктура на основе монослоев иодидов кобальта и никеля, исследовано влияние внешнего электрического поля на ее электронные и магнитные свойства.

Исследовано взаимодействие двойной вакансии в биграфене с атомами переходных металлов, рассчитаны потенциальные барьеры миграции атомов металлов в таких системах. Показана ключевая роль второго графенового слоя в формировании стабильной гибридной структуры.

Исследованы варианты допирования $g\text{-C}_3\text{N}_4$ атомами Fe и Mn в зависимости от изомера $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Продемонстрирована возможность образования металлических кластеров.

Источники финансирования

- РФФИ № 18-43-243011 p_мол_a Квантово-химическое моделирование формирования интерфейсов Бычкова-Рашбы в гетероструктурах на основе соединений переходных металлов и наноразмерных органических фрагментов, руководитель Ковалева Евгения Андреевна, 2018-2019 гг.
- РФФИ № 19-52-52002 МНТ_a Многофункциональные материалы на основе магнитных наночастиц ядро-оболочка и нанокompозитов магнитные наночастицы/полимерная матрица, руководитель Овчинников Сергей Геннадьевич, 2019-2021 гг.

Научное содержание работы:

Постановка задачи.

Хемосорбция органических носителей электрического и спинового токов на FM металлах приводит к гибридизации углеродных пи-систем с d-орбиталями подложки и часто приводит к формированию спин-поляризованных интерфейсов. Эти интерфейсы могут использоваться как спиновые фильтры для повышения эффективности спиновой инжекции. Вертикальные органические гетероструктуры, состоящие из одного FM электрода приобретают свои уникальные свойства благодаря свойствам магнитосопротивления на интерфейсах [1]. Физисорбция органической фазы на полуметаллах, таких как LSMO и силициды переходных металлов, вызванная слабыми ван-дер-ваальсовыми силами приводит к модификациям энергетики и электронной структуры интерфейсов за счет эффектов электронного переноса между фрагментами.

Гибридизация молекулярных пи-орбиталей с d-состояниями металлов формирует электронные состояния, локализованные на интерфейсах, которые характеризуются достаточно высокими энергиями адсорбции и короткими расстояниями металл-органическая фаза [2-4], и кардинально меняют свойства составляющих их фрагментов. Это позволяет эффективно решить проблему несовместимости проводимостей фрагментов [5]. Снятие спинового вырождения при образовании интерфейсов за счет

релятивистского спин-орбитального взаимодействия и асимметрии обращения времени может быть достигнута как за счет инверсионной асимметрии самих кристаллов [6], так и за счет формирования поверхностей и интерфейсов [7]. Для немагнитных поверхностей поле Рашбы снимает спиновое вырождение поверхностных состояний [8], а для магнитных поверхностей оно приводит к асимметричным сдвигам невырожденных зон [9].

1. Raman, Nature, 493, 509
2. Sanvito, Nat. Phys. 6, 562
3. Barraud, Nat. Phys. 6, 615
4. Atodiresei, Phys. Rev. Lett. 105, 066601
5. Schmidt, J. Phys. D: Appl. Phys. 38, R107
6. Santos, Phys. Rev. Lett. 98, 016601
7. Bychkov, Sov. Phys. JETP Lett. 39, 78
8. Zutic, Rev. Mod. Phys. 76, 323
9. Krupin, Phys. Rev. B, 71, 2014034.

Современное состояние проблемы (на момент начала работы).

В последние годы продолжался быстрый прогресс в развитии квантовых технологий, основанных на манипулировании спинами, в частности, было показано, что спин электронов в органических носителях, в отличие от традиционных ферромагнетиков, может контролироваться на атомном уровне [1-3] при помощи молекулярной инженерии [4], модификации интерфейсов [5], а также при помощи электрических и магнитных полей или света [6-9]. Для дальнейшего развития этой области требуются новые нанокompозитные материалы и гетероструктуры с максимальными значениями спинового расщепления и максимальной длиной спиновой диффузии.

Несмотря на то, что в последние годы в результате интенсивных теоретических исследований структуры интерфейсов органической фазы на ферромагнитных металлах [10-14] достигнуто понимание атомного строения

интерфейсов ферромагнитных металлов различной природы с органической фазой, наиболее intriguing механизмы снятия спинового вырождения на интерфейсах Бычкова-Рашбы за счет комбинации эффектов гибридизации электронных подсистем, различного типа обменных взаимодействий, спин-орбитального расщепления, снятия структурной инверсионной симметрии (SIA) и корреляционных эффектов различной природы были изучены только для самых простейших случаев, таких, как интерфейс графен/Ni(111), интеркалированный монослоем золота [15].

В последние годы появилось несколько перспективных способов усиления индуцированной спиновой поляризации в низкоразмерных гетероструктурах на основе органической фазы. Прежде всего, это интеркалирование интерфейсов Бычкова-Рашбы атомами тяжелых элементов, таких, как золото [16]. Позже было показано [17], что комбинированное влияние атомного номера (и, соответственно, большой константы спин-орбитального взаимодействия в тяжелых металлах) и степени π - d гибридизации определяют аномальные эффекты снятия спинового вырождения в гетероструктурах. Так интеркалирование атомами Au, Cu и Bi привело к тому, что только для интеркалирования с золотом (атомный номер 79) наблюдается гигантское (до 100 meV) спин-орбитальное расщепление графена, не смотря на то, что интеркалирование медью (атомный номер 29) вызывает такую же степень π - d гибридизации. Интеркалирование висмутом (81), который является sp -металлом, также не приводит к гигантскому спин-орбитальному расщеплению в графене.

Новые планарные структуры, такие, как дихалькогениды [18], иодиды [19, 20], нитриды [21, 22] переходных металлов также могут рассматриваться как кандидаты для создания интерфейсов новых типов. Полиацены или олигоацены, ароматические молекулы, состоящие из нескольких бензольных колец и графеновые чешуйки с краями типа зигзаг также будут рассматриваться в качестве перспективных полупроводящих фрагментов в связи с их уникальными электронными и спиновыми

состояниями [23-25]. Данные молекулы и нанокластеры характеризуются открытыми электронными оболочками в синглетных спиновых состояниях за счет многоэлектронных корреляционных эффектов. Наряду с полиаценами, графеновые ленты типа зигзаг, которые характеризуются антиферромагнитным упорядочением спиновых подрешеток [26] также будут рассматриваться как перспективные низкоразмерные объекты для формирования интерфейсов.

1. Dediu, *Nat. Mater.*, 8, 707
2. Naber, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 40, R205
3. Sanvito, *Chem. Soc. Rev.* 40, 3336
4. Ghosh, *J. Phys. Chem. C* 120, 3625
5. Majumdar, *Appl. Phys. Lett.*, 89, pp. 122114
6. Zhang, *J. Phys. Chem. C* 119, 21681
7. Narita, *Chem. Phys. Lett.* 614, 10
8. Gütlich, *Beilstein J. Org. Chem.* 9, 342
9. Bernien, *ACS Nano* 9, 8960
10. Bertoni, *Phys. Rev. B* 71, 075402
11. Kalibaeva, *J. Phys. Chem. B* 110, 3638
12. Kuzubov, *J. Appl. Phys.* 116, 084309
13. Kuzubov, *J. Magn. Magn. Mater.* 410, 41
14. Sakai, *ACS Nano* 10, 7532
15. Marchenko, *Nature Communications* 3, 1232
16. Sánchez-Barriga, *Diamond & Related Materials* 19, 734
17. Shikin, *New J. Phys.* 15, 013016
18. Kuc, *MRS Bulletin* 40(7), 577
19. Miro, *Chem. Soc. Rev.* 43, 6537
20. Lin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16, 20763
21. Zhang, *Sci Rep.* 4, 5241
22. Kuklin, *Nanoscale* 9, 621
23. Bendikov, *JACS* 26, 7416

24. Bettinger, Pure Appl. Chem. 82, 905

25. Rivero, J. Phys.Chem. B117, 12750

26. Son, PRL 98, 0899014.

Полученные результаты.

Расчеты выполнялись с использованием квантово-химических пакетов VASP, OpenMX в рамках обобщенно-градиентного приближения. В качестве обменно-корреляционного функционала был выбран PBE, для расчета систем с сильными электронными корреляциями использована коррекция Хаббарда (метод GGA+U). В зависимости от применяемого программного обеспечения, использован либо базис плоских волн в комбинации с методом проектирования присоединенных волн (PAW), либо сохраняющие норму псевдопотенциалы Вандербиля и базис псевдоатомных орбиталей. Расчеты проводились в периодических граничных условиях, количество к-точек в первой зоне Бриллюэна определялось исходя из параметров систем.

При помощи методов GGA-PBE и GGA-PBE+U была изучена атомная и электронная структура монослоев бромидов и иодидов переходных металлов первого ряда в различных конфигурациях взаимной ориентации лигандов (Рисунок 1). Согласно результатам, полученным без использования поправки Хаббарда, за исключением полуметаллических галогенидов хрома и бромида кобальта, а также иодида кобальта, являющегося проводником, изученные монослои являются спин-поляризованными полупроводниками. Введение поправки Хаббарда приводит к увеличению ширины запрещенной зоны, преимущественно для одного из спиновых каналов (Таблица 1). Этот эффект наиболее выражен для соединений кобальта. Смоделирована гетероструктура $\text{CoI}_2/\text{NiI}_2$ (Рисунок 2), исследовано влияние внешнего электрического поля на ее свойства, исследованы варианты различного магнитного упорядочения: ферро- и ферримагнитное. В отсутствие внешнего поля более энергетически выгодной является ферримагнитная конфигурация интерфейса, однако с увеличением напряженности электрического поля до

значения 1,15 эВ/А энергетически выгодным становится ферромагнитное упорядочение. Также при увеличении напряженности поля наблюдается уменьшение запрещенной зоны в нанокompозите, что приводит к смене его электронных свойств с полупроводниковых на полуметаллические (Таблица 2). Рассчитана электронная структура графеновых нанолент с краем типа «кресло» и «зигзаг», допированных атомами золота с учетом спин-орбитального взаимодействия и без него, исследованы закономерности распределения зарядов и спиновой плотности. При включении спин-орбитального взаимодействия наблюдается смещение уровней в зонной структуре нанокompозита. Смоделированы интерфейсы на основе ВN нанолент на поверхности Pt(111) с атомами кобальта. Исследовано взаимодействие двойной вакансии в биграфене с атомами переходных металлов, рассчитаны потенциальные барьеры миграции атомов металлов в таких системах. Установлено, что в исследованных структурах наблюдаются более низкие по сравнению с моновакансией в биграфене потенциальные барьеры миграции атомов металла через двойную вакансию в межслоевое пространство и обратно (Таблица 3), а также более низкие потенциальные барьеры выхода из вакансии. Наиболее энергетически выгодным является расположение атомов-допантов в межслоевом пространстве биграфена. Показана ключевая роль второго графенового слоя в формировании стабильной гибридной структуры (Таблица 4). Также были исследованы варианты допирования $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (Рисунок 3) атомами Fe и Mn, установлено, что в зависимости от изомера $g\text{-C}_3\text{N}_4$ атомы переходных металлов либо остаются на поверхности ($g\text{-CN}_1$, структура на основе триазина), либо располагаются в полости структуры ($g\text{-CN}_2$, структура на основе гептазина) (Рисунок 4). Продемонстрирована возможность образования металлических кластеров.

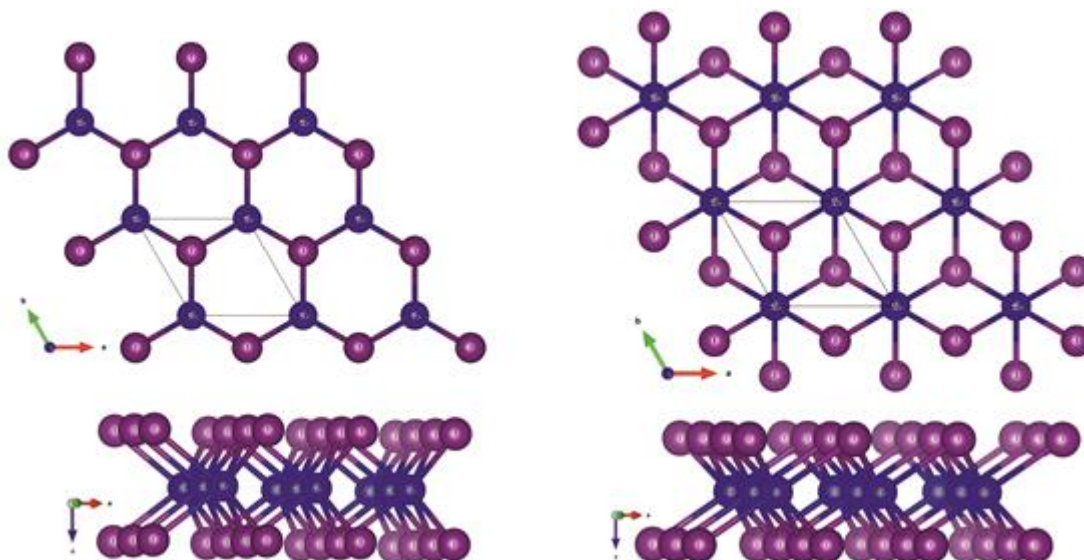


Рисунок 1 – Структура (a) H и (b) T конфигураций монослоев галогенидов переходных металлов

Таблица 1 – Ширина и характер запрещенной зоны (ΔE , эВ) энергетически выгодных конфигураций монослоев галогенидов переходных металлов. Прямой либо не прямой характер запрещенной зоны обозначен символами (d) и (i), соответственно

Структура	ΔE (PBE+U)	ΔE (PBE)
VBr ₂ T	3,10 (i)	1,10 (i)
CrBr ₂ T	полуметалл	полуметалл
MnBr ₂ T	3,70 (i)	1,50 (i)
FeBr ₂ T	2,00 (i)	-
FeBr ₂ H	-	полуметалл
CoBr ₂ T	2,30 (d)	полуметалл
NiBr ₂ T	2,50 (i)	0,70 (i)
VI ₂ T	3,00 (i)	1,00 (i)
CrI ₂ T	полуметалл	полуметалл
MnI ₂ T	2,50 (i)	1,00 (i)
FeI ₂ T	1,15 (i)	-
FeBr ₂ H	-	полуметалл
CoI ₂ T	1,50 (d)	-

NiI ₂ T	1,80 (i)	1,15 (i)
--------------------	----------	----------

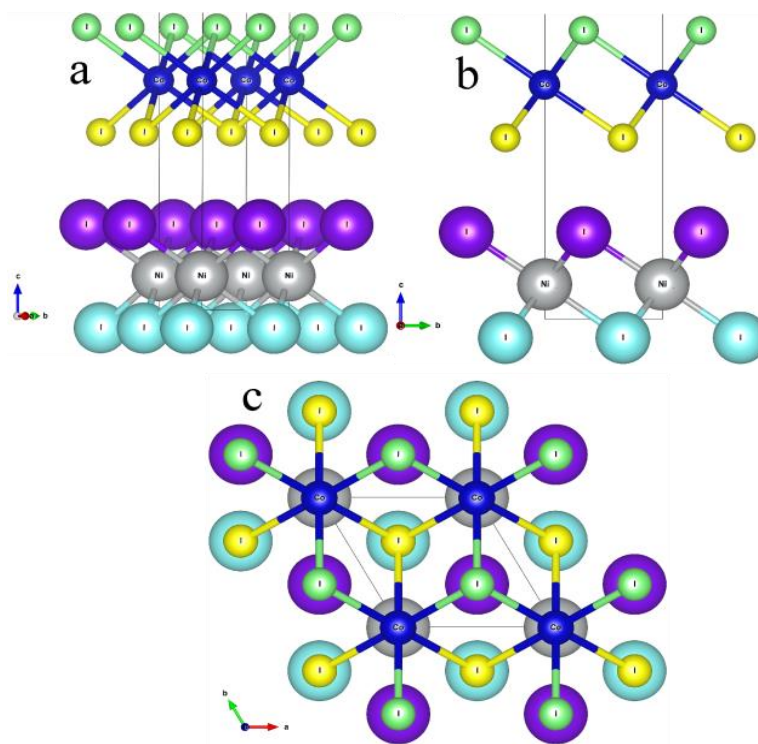


Рисунок 2 – Гетероструктура CoI₂/NiI₂. Атомы Co и Ni обозначены синим и серым цветом, в зависимости от расположения атомы иода обознчены голубым, фиолетовым, желтым и зеленым цветом

Таблица 2 – Анализ ширины запрещенной зоны (ΔE , эВ) нанокompозита CoI₂/NiI₂ в зависимости от величины приложенного электрического поля

Напряженность поля, эВ/Å	ΔE (ферромагнитное упорядочение)	ΔE (ферримагнитное упорядочение)
0,00	0,76	0,84
0,50	0,58	0,53
1,00	0,31	0,30
1,15	0,18	0,23
1,25	0,15	0,19
1,50	0,06	0,19
2,00	0,00	0,00

Таблица 3 – Потенциальные барьеры миграции атомов-допантов (ТМ) с поверхности биграфена в межслоевое пространство

ТМ	Потенциальный барьер миграции, эВ			
	Двойная вакансия		Моновакансия	
	в межслоевое пространство	на поверхность	в межслоевое пространство	на поверхность
Ti	2,15	2,97	5,82	6,60
Mn	0,38	0,74	2,94	3,78

Таблица 4 – Потенциальные барьеры миграции атомов-допантов (ТМ) сквозь одиночную вакансию в монослое графена

Размер суперячейки	ТМ	Потенциальный барьер миграции, эВ		
		Монослой графена	Биграфен	
			в межслоевое пространство	на поверхность
5×5×1	Mn	3,14	2,94	3,78
10×10×1		2,47	-	-
5×5×1	Ti	6,20	5,82	6,60
10×10×1		5,40	-	-

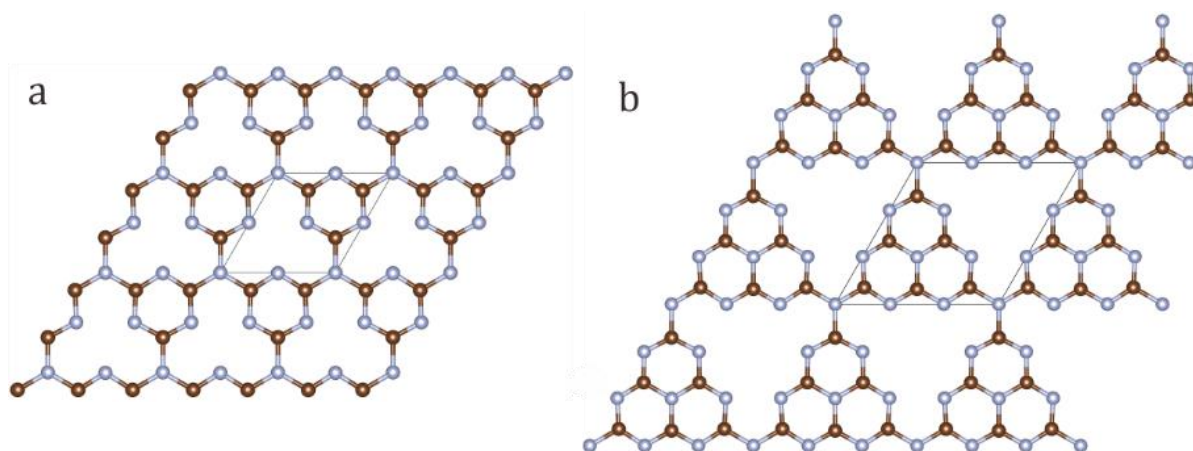


Рисунок 3 – Структура (a) g-CN₁ и (b) g-CN₂. Элементарная ячейка выделена параллелограммом. Атомы углерода и азота обозначены коричневым и серым цветом, соответственно

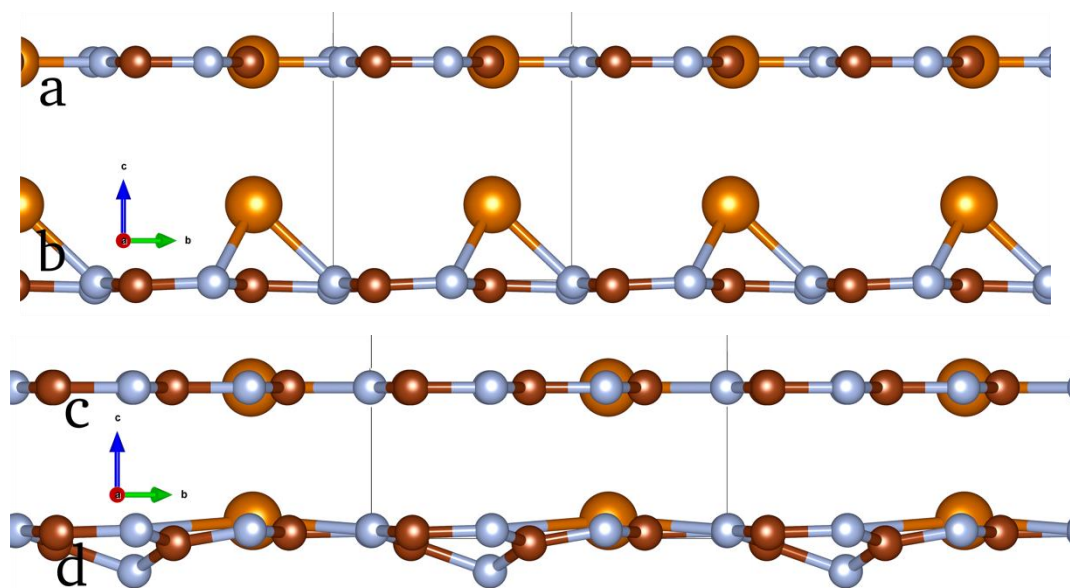


Рисунок 4 – Структура нанокompозита Fe/g-CN_x для g-CN₁ (a,c) и g-CN₂ (b,d) изомеров. Элементарная ячейка выделена линиями. Атомы углерода, азота и железа обозначены коричневым, серым и оранжевым цветом, соответственно

Эффект от использования кластера в достижении целей работы

Вычислительные ресурсы кластера были использованы при выполнении квантово-химических расчетов молекул и интерфейсов в пакетах VASP, OpenMX.

Перечень публикаций, содержащих результаты работы

1. Kovaleva, E.A., Melchakova, Iu., Mikhaleva, N.S., Tomilin, F.N., Ovchinnikov, S.G., Baek, W., Pomogaev, V.A., Avramov, P.V., Kuzubov, A.A. The role of strong electron correlations in determination of band structure and charge distribution of transition metal dihalide monolayers (2019) Journal of Physics and Chemistry of Solids, 134, pp. 324-332. Impact Factor: 3.442
2. Melchakova, Iu., Kovaleva, E.A., Mikhaleva, N.S., Tomilin, F.N., Ovchinnikov, S.G., Kuzubov, A.A., Avramov, P. External electric field effect on electronic properties and charge transfer in CoI₂/NiI₂ spinterface (2019) International Journal of Quantum Chemistry, e26092. Impact Factor: 1.747

3. Melchakova, Iu., Nikolaeva, K.M., Kovaleva, E.A., Tomilin, F.N., Ovchinnikov, S.G., Tchaikovskaya, O.N., Avramov, P.V., Kuzubov, A.A. Potential energy surfaces of adsorption and migration of transition metal atoms on nanoporous materials: The case of nanoporous bigraphene and G-C₃N₄ (2021) Applied Surface Science, 540, 148223. Impact Factor: 6.182