

01,13

Теоретическое исследование структуры и свойств монослоя VN(111) на поверхности MgO(111)

© А.В. Куклин¹, А.А. Кузубов^{1,2,3}, Н.С. Елисеева^{1,2}, Ф.Н. Томилин², А.С. Федоров², П.О. Краснов^{2,3}

¹ Сибирский федеральный университет,
Красноярск, Россия

² Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,
Красноярск, Россия

³ Сибирский государственный технологический университет,
Красноярск, Россия

E-mail: alex_xx@rambler.ru

(Поступила в Редакцию 29 мая 2013 г.)

В окончательной редакции 26 июня 2013 г.)

В рамках DFT-расчетов проведено моделирование и оптимизация монослоя VN(111) на поверхности MgO(111). Было найдено наиболее выгодное расположение нитрида ванадия на поверхности пластинки оксида магния. Рассчитаны зонная структура и плотности состояний для монослоя VN(111). На основе DOS монослоя VN на поверхности MgO сделан вывод, что данная структура обладает свойством разбавленного магнитного полупроводника.

Исследования выполнены при поддержке РФФИ, грант 12-02-31417 мол_а_2012.

1. Введение

Увеличение объемов и скорости передачи информации приближается к пределу, связанному с принципиальными физическими ограничениями на дальнейшее уменьшение размеров активных элементов. Спинтроника является одним из наиболее перспективных путей выхода из создавшейся ситуации. Она открывает возможность принципиально новых решений в электронике, позволяя использовать не только заряд, но и спин электрона для хранения и передачи информации. При поиске новых материалов для спинтроники существует необходимость их создания на основе полупроводников, так как только в этом случае возможно осуществить одновременное управление спиновым и зарядовым транспортом в системе. В связи с этим растет интерес к разбавленным магнитным полупроводникам и магнитным наноккомпозитам, в которых наблюдается раздельная спиновая проводимость. Подобные наноразмерные композиционные материалы могут быть основаны на соединениях переходных металлов, в частности их нитридах.

Переходные металлы образуют нитриды с преимущественной металлической связью. Эти вещества обладают значительной твердостью, высокой электропроводностью, высокими температурами плавления, большой энтальпией образования [1,2,3]. Одним из них является нитрид ванадия. До температуры 2620 К он имеет кубическую модификацию (структурный тип NaCl) [4]. В работах [5,6,7] показано, что VN обладает металлической проводимостью. Нанокристаллический нитрид ванадия может быть использован в суперконденсаторах в качестве носителя заряда [8]. Нитрид ванадия получают действием аммиака на VOCl_3 при нагревании, пропуском газовой смеси, состоящей из азота и паров

оксогалогенида ванадия, над нагретой до 1200–1400°C нитью из вольфрама, молибдена или рения в атмосфере азота [9]. Другие способы получения VN описаны в работах [10,11,12].

С точки зрения магнитных свойств интересны тонкие пленки нитрида ванадия, в электронной структуре которых существенную роль будут играть несвязанные *d*-электроны атомов ванадия, расположенных на поверхности пленки. Предельным случаем тонкой пленки является монослой, структура и свойства которого могут существенно отличаться как от объемного кристалла, так и от пленки. Получение отдельного монослоя VN достаточно затруднительно, однако использование подходящей подложки может существенно упростить данную задачу.

Экспериментально получают пленки VN, используя в качестве подложки MgO или Pt, на поверхности (111) для обоих случаев [13,14]. Постоянная решетки оксида магния близка к значению аналогичной величины нитрида ванадия (на 2% больше), что позволяет вырастить пленку без существенных дефектов. К тому же обе кристаллические решетки поверхности (111) представляют ячейку с гексагональной укладкой. Однако при выращивании тонкой пленки происходят небольшие структурные релаксации, которые зависят напрямую от размера пленки и обусловлены влиянием подложки. Взаимодействие пластин MgO и VN описано в работе [14], где авторами был смоделирован интерфейс пластин из *n* слоев MgO(111) и *n* слоев VN(111), где *n* принимало значение от 1 до 15. Результаты DFT моделирования показали, что при различных конфигурациях двух пластин MgO и VN друг относительно друга образуется стабильный наноккомпозит, в котором выгодной конфигурацией является система с расположением атомов ванадия над атомами кислорода [14].

Подобрав необходимые условия, можно было бы синтезировать монослой VN на подходящей подложке MgO. При этом свойства монослоя и его нанокompозита с подложкой из оксида магния представляют интерес в связи с возможностью проявления в них свойств разбавленного магнитного полупроводника. Таким образом, целью данной работы являлось теоретическое исследование структуры и свойств монослоя нитрида ванадия и возможности его выращивания на поверхности MgO(111).

2. Детали и методы расчета

Моделирование геометрии и электронной структуры монослоя VN и нанокompозита монослой VN(111) || MgO(111) были выполнены в рамках теории функционала плотности [15,16] с помощью обменно-корреляционного потенциала Perdew-Burke-Ernzerhof [17]. Расчеты осуществлялись в программном пакете VASP [18–20] с использованием PAW потенциала [21]. Для всех структур число k -точек в первой зоне Бриллюэна при оптимизации геометрии и построении плотностей состояний было выбрано в виде сетки $12 \times 12 \times 1$, полученной с помощью схемы Монхорста-Пака [22]. При построении зонной структуры соединений обратное пространство разбивалось на 20 промежуточных k -точек вдоль каждого из симметричных направлений. Энергия обрезания плоских волн во всех расчетах составляла 400 eV. Процесс оптимизации осуществлялся до тех пор, пока величина сил, действующих на атомы, не составляла 0.01 eV/Å. Во всех системах для предотвращения взаимодействия образов ячеек пластин был задан вакуумный промежуток, величина которого составила ~ 16.5 Å.

На первом этапе на основе рассчитанной равновесной геометрии элементарной ячейки периодического нитрида ванадия была смоделирована элементарная ячейка монослоя VN(111), которая имеет гексагональную форму с вектором трансляции 3.215 Å и содержит в себе по одному атому ванадия и азота.

Затем, в работе, путем трансляции элементарной кубической ячейки оксида магния вдоль кристаллографического направления поверхности (111) была смоделирована элементарная гексагональная ячейка пластины MgO(111), вектор трансляции которой составлял 2.947 Å. Пластина во всех случаях оканчивалась с одной стороны атомами магния, а с другой — кислорода. При подборе оптимальной толщины пластины в качестве сравнительного критерия была выбрана поверхностная энергия. При изменении числа слоев от 9 к 10 разница в энергии поверхности составила менее 0.01 eV/Å², что говорит о достаточном количестве атомных слоев в пластине, необходимых для адекватного описания подложки (при этом энергия поверхности составляет 0.356 eV/Å²). Дальнейшее моделирование монослоя VN осуществлялось на пластине из девяти слоев оксида магния (111).

Далее в работе исследовалось поведение монослоя VN на поверхности MgO. Для этого на поверхность пластины оксида магния помещался по-разному ориентированный монослой VN. При этом, монослой в одних случаях размещался над поверхностью, оканчивающейся атомами магния, в других — кислорода. Энергия связи между монослоем и поверхностью рассчитывалась по формуле

$$E = E_{VN/MgO} - (E_{MgO} + E_{VN}), \quad (1)$$

где $E_{VN/MgO}$ — полная энергия структуры, E_{MgO} — энергия пластины MgO, E_{VN} — энергия монослоя VN.

3. Результаты и обсуждение

Получившийся в ходе оптимизации геометрии монослой VN(111) имеет плоское строение. Это можно объяснить стремлением материала минимизировать энергию путем уменьшения до нулевого значения дипольного момента системы, который, очевидно, появился бы в случае гофрированной поверхности. Расправление гофрированной поверхности VN(111) привело к увеличению вектора трансляции со значения 2.918 Å для случая монослоя, полученного из элементарной периодической ячейки VN, до 3.215 Å для плоской структуры.

На рис. 1 представлены зонная структура и спиновые плотности состояний монослоя VN(111). Как видно из рисунка, монослой обладает свойствами разбавленного магнитного полупроводника, так как в плотности состояний для электронов со спином α наблюдается ненулевая плотность, а для электронов со спином β наблюдается запрещенная зона (2.88 eV). Однако на практике синтез тонких пленок осуществляется на подложке, которая в свою очередь оказывает существенное влияние на геометрию и как следствие на электронную структуру

Энергия связи монослоя VN(111) с поверхностью MgO(111) и средняя величина выхода атомов V и N из плоскости монослоя

Конфигурация	E , eV	Δ , Å
Поверхность, заканчивающаяся атомами магния		
$N_{top} - V_{hcp}$	-0.8979	0.339
$N_{top} - V_{fcc}$	0.0419	0.103
$V_{top} - N_{hcp}$	0.5801	0.119
$V_{top} - N_{fcc}$	0.6304	0.109
$N_{hcp} - V_{fcc}$	0.1075	0.104
$N_{fcc} - V_{hcp}$	0.5157	0.108
Поверхность, заканчивающаяся атомами кислорода		
$N_{top} - V_{hcp}$	0.7383	0.157
$N_{top} - V_{fcc}$	0.1016	0.157
$V_{top} - N_{hcp}$	-3.4329	0.358
$V_{top} - N_{fcc}$	-4.1295	0.360
$N_{hcp} - V_{fcc}$	-4.0746	0.380
$N_{fcc} - V_{hcp}$	-3.6547	0.379

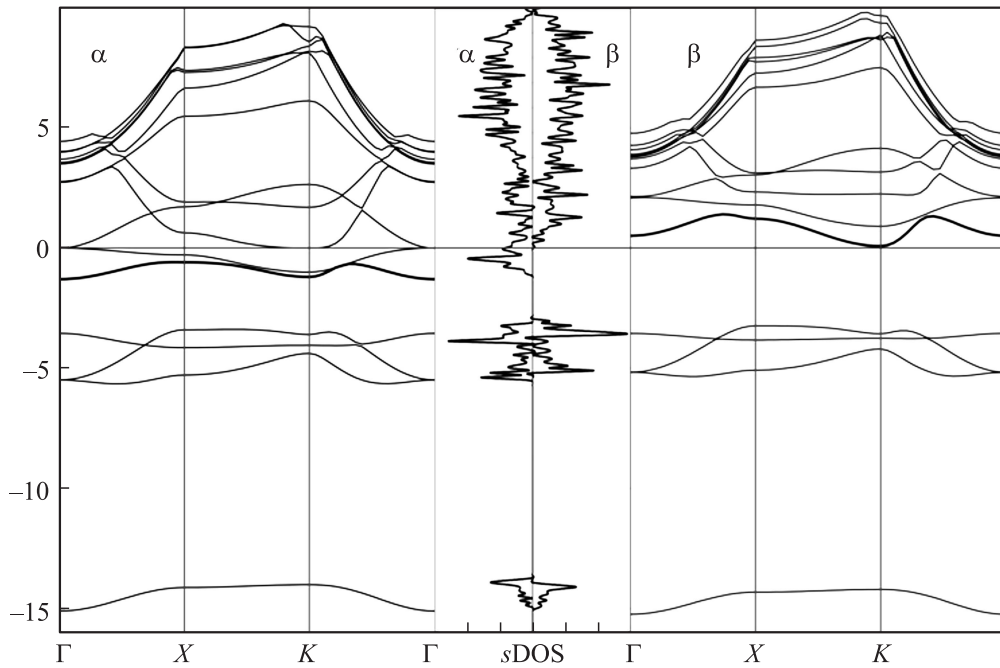


Рис. 1. Зонная структура для подсистем α и β электронов и спиновые плотности состояний монослоя VN(111).

монослоя. Поэтому далее проводилось исследование влияния предполагаемой подложки оксида магния на пленку монослоя VN.

Система монослой VN(111) || MgO(111) была смоделирована с шестью различными положениями монослоя VN (top, hcp и fcc) относительно подложки MgO (рис. 2). Кроме того, монослой поочередно располагался с обеих сторон пластины-подложки. Так, для поверхности, заканчивающейся атомами кислорода (рис. 2): положение top означает расположение ванадия или азота над первым слоем кислорода, hcp — над вторым слоем с атомами магния, fcc — над третьим слоем с атомами кислорода. Для поверхности, заканчивающейся атомами магния: top — над магнием, hcp — над кислородом, fcc — над третьим слоем, состоящим из атомов магния соответственно. В таблице приведены энергии связи монослоя VN с поверхностью MgO, а также средняя величина выхода атомов азота и ванадия из плоскости монослоя.

Исходя из данных таблицы, можно сделать вывод, что наиболее стабильным является расположение над поверхностью, заканчивающейся атомами кислорода. При этом наиболее выгодна конфигурация, когда атом V расположен непосредственно над O (конфигурация $V_{top}-N_{fcc}$). В результате образуется химическая связь V-O (1.8 Å). Характерным для всех структур является то, что в наиболее энергетически выгодных расположениях атом азота должен быть достаточно далеко удален от кислорода из-за частичного отрицательного заряда на обоих атомах.

Стоит отметить, что при выращивании тонких пленок VN их структура будет стремиться принять форму поверхности подложки, об этом свидетельствует средняя

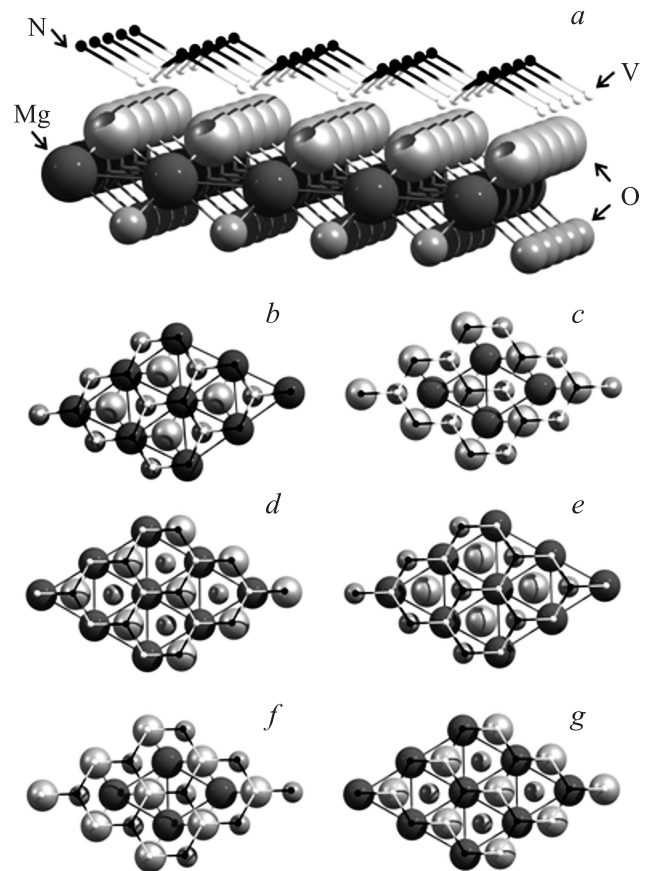


Рис. 2. Расположение монослоя VN относительно подложки MgO с O-завершенной поверхностью: а) общий вид структуры; б) положение $N_{hcp}-V_{fcc}$; в) положение $N_{top}-V_{fcc}$; д) положение $N_{top}-V_{hcp}$; е) положение $N_{fcc}-V_{hcp}$; ф) положение $N_{top}-V_{fcc}$; г) положение $N_{top}-V_{hcp}$.

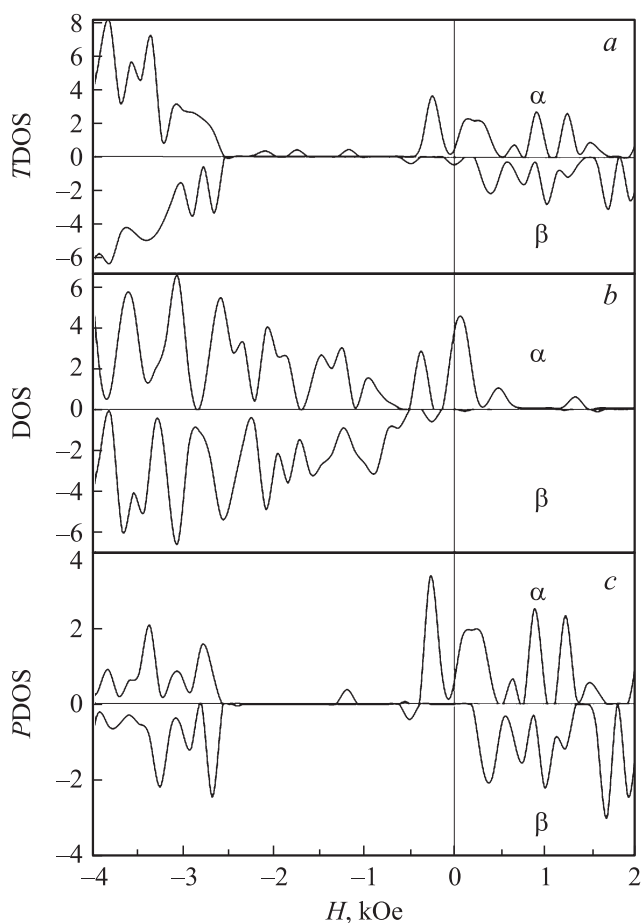


Рис. 3. Плотности состояний: *a*) полной структуры; *b*) пластины MgO; *c*) четырех верхних слоев пластины с монослоем VN.

величина выхода атомов из плоскости (Δ) монослоя после DFT оптимизации, приведенная в таблице. Для всех наиболее выгодных расположений монослоя наблюдается его существенное искажение — он получается гофрированным, что должно отразиться на его свойствах.

Для исследования электронной структуры нанокompозита были рассчитаны полные плотности состояний наиболее выгодной конфигурации ($N_{\text{hcp}} - V_{\text{fcc}}$) системы монослой VN(111) || MgO(111) (рис. 3, *a*), а также пластины оксида магния в отдельности (рис. 3, *b*).

Ненулевое значение плотности состояний на уровне Ферми указывает на то, что электронная структура нанокompозита монослой VN(111) || MgO(111) обладает свойством проводника для обеих электронных подсистем с различным направлением проекции спина. Однако при расчете плотностей состояний нанокompозита существенный вклад, который располагается вблизи уровня Ферми, могут вносить атомы свободной поверхности MgO, не связанные с VN. Это утверждение можно подтвердить, проанализировав плотность состояний пластинки MgO (рис. 3, *b*). Несмотря на то что периодический оксид магния является диэлектриком, в картине

плотностей состояний пластины из девяти слоев MgO на уровне Ферми присутствуют пики, что свидетельствует о наличии в ней поверхностной проводимости.

Однако при синтезе монослоя будет располагаться на достаточно толстой подложке, которая исключает влияние нижнего слоя пластины. Чтобы исключить вклад атомов свободной поверхности MgO, была построена парциальная плотность состояний четырех верхних слоев пластины MgO(111) с нанесенным монослоем VN(111) (рис. 3, *c*).

После исключения вклада свободной поверхности в электронной структуре данной системы для электронов со спином α будет наблюдаться ненулевая плотность состояний. В то время как для электронов со спином β в плотностях состояний присутствует запрещенная зона (0.85 eV). Таким образом, в нанокompозите монослой VN(111) || MgO(111), электронная подсистема со спином α будет проявлять свойства проводника, а со спином β — полупроводника. То есть подобная система будет вести себя как разбавленный магнитный полупроводник. При этом спиновая плотность системы располагается на атомах ванадия (рис. 4).

Монослой VN обладает свойством разбавленного магнитного полупроводника только в том случае, если он представляет собой срез поверхности (111). В рамках исследования нами также были рассмотрены монослои VN(100) и VN(110). Результаты наших расчетов показали, что в электронной структуре монослоев отсутствует запрещенная зона. Для сравнения в статье [23] квантово-

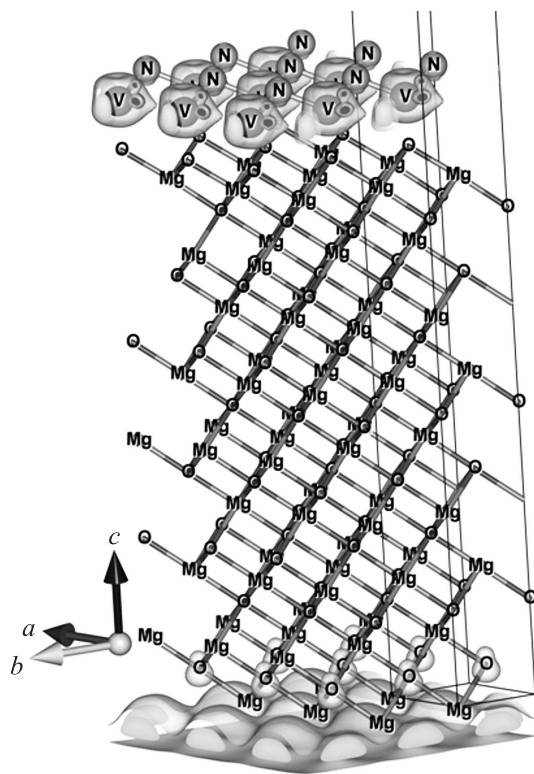


Рис. 4. Пространственное распределение спиновой плотности в системе монослой VN(111) || MgO(111).

химическими методами изучали ультратонкие пленки и монослой TiN (100) на подложке MgO (100). Результат расчетов показал, что получившийся интерфейс имеет металлический характер с отсутствием раздельной спиновой проводимости. Несмотря на это, в качестве примера для сравнения можно привести работы [24–26], в которых показаны монослой VN с абсорбированными атомами переходного металла, графен на подложке из MnO и монослой MoS₂, модифицированный марганцем. Получившиеся структуры монослоев имеют спинзависимые свойства. Кроме того, в работе [27] рассматриваются нитриды алюминия, галлия и индия, допированные ванадием. Авторами показано, что добавление ванадия в вышеуказанные соединения наделяет их свойствами разбавленного магнитного полупроводника. Сопоставив приведенные примеры, можно судить об адекватности полученных нами результатов.

Нами также было проверено влияние увеличения количества слоев VN на магнитные свойства интерфейса. Расчеты показали, что при последующем увеличении числа слоев VN в пленке свойство разбавленного магнитного полупроводника будет теряться. Так, пленка нитрида ванадия, состоящая уже из двух слоев, согласно расчетам будет являться проводником.

4. Заключение

В работе впервые выполнены расчеты электронной структуры системы монослой VN(111) || MgO(111). Показано, что структура тонких пленок VN стремится принять форму поверхности подложки. Распределение плотности состояний при нанесении монослоя VN(111) на поверхность MgO(111) характеризует данную структуру как разбавленный магнитный полупроводник. Это позволяет считать данный материал перспективным для использования в спинтронике.

Авторы выражают благодарность Институту компьютерного моделирования СО РАН (Красноярск), Межведомственному суперкомпьютерному центру РАН (Москва), компьютерному центру СФУ, а также НИВЦ МГУ Лаборатории параллельных информационных технологий (система СКИФ МГУ „Чебышев“) за предоставление возможности использования вычислительных кластеров, на которых были проведены все расчеты.

Список литературы

- [1] N. Pessall, R.E. Gold, H.A. Johansen. *J. Phys. Chem. Solids* **29**, 19(1968).
- [2] P.H. Mayrhofer, C. Mitterer, L. Hultman, H. Clemens. *Prog. Mater. Sci.* **51**, 1032 (2006).
- [3] S. Veprek, M.J.G. Veprek-Heijman. *Surf. Coat. Technol.* **202**, 5063 (2008).
- [4] Е.З. Винтайкин, В.Б. Дмитриев, И.А. Томилин, А.Г. Шурик. *Докл. АН СССР* **193**, 1022 (1970).
- [5] X. Zhou, H. Chen, D. Shu, C. He, J. Nan. *J. Phys. Chem. Solids* **70**, 495 (2009).
- [6] D.J. Siegel, L.G. Hector Jr., J.B. Adams. *Acta Mater.* **50**, 619 (2002).
- [7] L.E. Toth. *Transition Metal Carbides and Nitrides*. Academic Press, N.Y. (1971). 296 p.
- [8] D. Choi, G.E. Blomgren, P.N. Kumta. *Adv. Mater.* **18**, 1178 (2006).
- [9] Y.C. Hong, D.H. Shin, H.S. Uhm. *Mater. Chem. Phys.* **101**, 35 (2007).
- [10] S. Yo, N. Fu, F. Gao, Z. Sui. *J. Mater. Sci. Technol.* **23**, 43 (2007).
- [11] L. Chen, Y. Gu, L. Shi, Z. Yang, J. Ma, Y. Qian. *Solid State Commun.* **132**, 343 (2004).
- [12] Z. Zhao, Y. Liu, H. Cao, J. Ye, S. Gao, M. Tu. *J. Alloys Comp.* **464**, 75 (2008).
- [13] A. Glaser, S. Surnev, M.G. Ramsey, P. Lazar, J. Redinger, R. Podloucky, F.P. Netzer. *Surf. Sci.* **601**, 4817 (2007).
- [14] P. Lazar, B. Rashkova, J. Redinger, R. Podloucky, C. Mitterer, C. Scheu, G. Dehm. *Thin Solid Films* **517**, 1177 (2008).
- [15] P. Hohenberg, W. Kohn. *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [16] W. Kohn, L.J. Sham. *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [17] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev.* **77**, 3865 (1996).
- [18] G. Kresse, J.Hafner. *Phys. Rev. B* **47**, 558 (1993).
- [19] G. Kresse, J. Hafner. *Phys. Rev. B* **49**, 14 251 (1994).
- [20] G. Kresse, J. Furthmüller. *Phys. Rev. B* **54**, 11 169 (1996).
- [21] P.E. Blochl. *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
- [22] H.J. Monkhorst, J.D. Pack. *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [23] R.-Q. Zhang, C.-E. Kim, B. Delley, C. Stampf, A. Soon. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 2462 (2012).
- [24] D. Ma, Z. Lu, W. Ju, Y. Tang. *J. Phys.: Cond. Matter* **24**, 145 501 (2012).
- [25] A. Ramasubramaniam, D. Naveh. *Phys. Rev. B* **87**, 195 201 (2013).
- [26] V. Ilyasov, B. Meshi, A. Ryzhkon, I. Ershov, I. Nikiforov, A. Ilyasov. *J. Modern Phys.* **2**, 1120 (2011).
- [27] V.A. Dinh, H. Katayama-Yoshida. *J. Electron Microscopy* **54**, i61 (2005).