

На правах рукописи



Бегунович Людмила Витальевна

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ VTe_2 /ГРАФЕН,
 VTe_2 /ГРАФЕН/ VTe_2 , $FeSe/Se/SrTiO_3$ И ДОПИРОВАННЫХ АТОМАМИ
МЕТАЛЛОВ ТЕТРАОКСО[8]ЦИРКУЛЕНОВ**

1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Автореферат

диссертации на соискание учёной степени

кандидата физико-математических наук

Красноярск – 2021

Работа выполнена в Институте физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук – обособленном подразделении Федерального исследовательского центра «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (ИФ СО РАН)

Научный руководитель: **Коршунов Максим Михайлович**
доктор физико-математических наук, доцент, ведущий научный сотрудник ИФ СО РАН

Официальные оппоненты: **Некрасов Игорь Александрович**
Доктор физико-математических наук,
член-корреспондент РАН
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук, ведущий научный сотрудник

Пономарев Александр Николаевич
Кандидат физико-математических наук
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, заведующий лабораторией молекулярного имиджинга и фотоакустики

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС"

Защита состоится «04» февраля 2022 в 14 часов 30 минут на заседании диссертационного совета 24.1.228.01 при ИФ СО РАН по адресу: 660036, г. Красноярск, Академгородок 50, строение 38.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФ СО РАН и на сайте, <http://kirensky.ru>.

Автореферат разослан «___» _____ 2021 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета
24.1.228.01,
д-р. физ.-мат. наук



Втюрин Александр Николаевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Создание новых материалов с улучшенными техническими характеристиками давно является одной из ключевых задач развития современной электроники, спинтроники и техники. Такие материалы находят своё применение во всех отраслях промышленности и науки, обеспечивают реализацию самых смелых замыслов конструкторов, повышают производительность устройств. Методы теории функционала плотности, широко используемые в физике и квантовой химии, позволяют моделировать новые перспективные материалы, изучать их структуру и свойства без применения дорогостоящих методов синтеза и исследования. Важно и то, что методами теории функционала плотности можно изучать контактные взаимодействия, изучение которых экспериментальными методами в значительной степени затруднено.

В настоящее время особое внимание привлекают слоистые соединения, которые являются уникальным источником новых двумерных материалов. Слабая связь смежных слоёв в таких материалах позволяет легко смещать слои друг относительно друга, отделять один слой от остального кристалла, создавать на базе полученных монослоёв новые интерфейсные материалы с уникальными свойствами. Одним из важных направлений для реализации потенциала слоистых материалов является разработка новых интерфейсных материалов для магниторезистивной оперативной памяти. Ключевые преимущества данного типа памяти, такие как энергонезависимость, высокая скорость обработки и надёжность хранения данных, совместимость с полупроводниковыми технологиями, открывают широкие перспективы для её применения в самых разных областях, требующих быстрого и гарантированного сохранения информации. В первую очередь это аэрокосмическая и автомобильная отрасли, финансовый и промышленный сектор, сегмент корпоративных систем хранения данных. Последние исследования в данном направлении постепенно раскрыли проблемы, связанные с уменьшением размеров ячеек, с термостойкостью, контролем толщины оксидных барьеров, допустимостью отжига, надёжностью устройств. Использование двумерных материалов, в частности, слоистых гетероструктур,

может решить некоторые из этих проблем и даже добавить преимущества новым устройствам, например такие как, гибкость и лёгкость масштабирования.

Другое перспективное направление исследования новых слоистых материалов – это область высокотемпературных сверхпроводников. Среди них особое внимание привлекают соединения железа с высокими значениями критической температуры перехода в сверхпроводящее состояние T_c . На данный момент рекорсменом по значению T_c при атмосферном давлении является гетероструктура FeSe/SrTiO₃. До настоящего времени причины высокого значения T_c неизвестны, поэтому одним из актуальных направлений является исследование структуры интерфейса и возможных реконструкций поверхности SrTiO₃, что напрямую связано с влиянием атомной структуры на электронную. Подобные исследования позволят продвинуться в понимании природы высокотемпературной сверхпроводимости в соединениях железа.

Не менее привлекательным является создание новых металлоорганических слоистых материалов на основе пористых конъюгированных органических полимеров с гетероциклами. Такие материалы перспективны для применения в полупроводниковой промышленности, оптоэлектронике, катализе, спинтронике, устройствах для хранения газов и магнитных запоминающих устройствах. Подбирая подходящие мономеры для полимеризации и внедряя разные атомы металлов, можно гибко регулировать свойства таких материалов. Поскольку органические полимеры являются изоляторами или полупроводниками с низкой электропроводностью, особый интерес представляет разработка органических полимеров с высокой проводимостью. Ключевыми преимуществами таких материалов является сочетание высокой электропроводности со свойствами, присущими полимерам, такими как гибкость, прочность, эластичность. Окислительно-восстановительное легирование конъюгированных органических полимеров позволяет увеличивать их проводимость, создавая полупроводники *n*- или *p*-типа с высокой подвижностью носителей. Одним из способов электронного допирования является внедрение атомов металлов в поры полимеров. Таким образом большой интерес представляет разработка новых металлоорганических

полимеров со свойствами, которые будут удовлетворять требованиям современных устройств.

Цель и задачи работы. Целью диссертационного исследования является моделирование структуры и описание физических свойств металлических и металлорганических монослоёв и гетероструктур на основе дителлурида ванадия, селенида железа и тетраоксо[8]циркулена методами теории функционала плотности.

В рамках поставленной цели решались следующие **задачи:**

1. Моделирование наноразмерных вертикальных гетероструктур на основе монослоёв дителлурида ванадия и графена. Исследование взаимодействия графена с разными конфигурациями монослоя VTe_2 . Определение атомной и электронной структуры, магнитных свойств и энергетических характеристик вертикальных гетероструктур VTe_2 /графен и VTe_2 /графен/ VTe_2 . Расчёт значений спиновой поляризации монослоёв VTe_2 и величины туннельного магнитного сопротивления.

2. Исследование влияния дополнительного слоя селена на электронную структуру $FeSe/SrTiO_3$ и расчёт заряда, перенесённого с подложки $SrTiO_3$ на монослой $FeSe$.

3. Моделирование двумерных металлоорганических полимеров на основе тетраоксо[8]циркулена и атомов Li, Na и Ca, определение их атомной и электронной структуры. Расчёт спектральной функции Элиашберга и константы электрон-фононного взаимодействия для полимера с кальцием.

Научная новизна. Смоделированы новые наноразмерные вертикальные гетероструктуры VTe_2 /графен и VTe_2 /графен/ VTe_2 , найдены энергетически предпочтительные конфигурации для данных гетероструктур, получены их геометрические параметры (параметры ячейки, длины связей, углы, межслоевые расстояния, толщины гетероструктур), значения магнитных моментов на атомах, энергии магнитной анизотропии, энергии связи слоёв, спиновая поляризация, значение туннельного магнитного сопротивления.

Впервые изучено контактное взаимодействие между графеном и монослоями VTe_2 в *H*- и *T*- конфигурациях, которое способствует появлению спиновой

полуметалличности и оси лёгкого намагничивания в $T\text{-VTe}_2$, увеличению ширины запрещённой зоны в $H\text{-VTe}_2$, появлению дырочного допирования и расщеплению конуса Дирака в графене.

Теоретически исследовано влияние дополнительного слоя селена, расположенного между монослоем FeSe и подложкой на электронную структуру $\text{FeSe}/\text{SrTiO}_3$. Определены энергетически выгодные положения дополнительного Se на поверхности подложки, как в бездефектной структуре, так и в структуре с вакансиями по кислороду в верхнем слое TiO_x подложки, изучен перенос заряда в системе.

Смоделированы новые двумерные металлоорганические полимеры на основе тетраоксо[8]циркулена (ТОС) и атомов Li, Na и Ca, определены энергетически предпочтительные конфигурации. Получены геометрические параметры (параметры ячейки и длины связей), заряды на атомах, значения энергии связи атомов металлов с поверхностью ТОС, рассчитана электронная структура. Для полимера, допированного кальцием, определено основное спиновое состояние системы и её компонентов, рассчитана спектральная функция Элиашберга и константа электрон-фононного взаимодействия, которые показывают возможность появления сверхпроводящего состояния в полимерах с кальцием.

Теоретическая и практическая значимость. Полученные в ходе исследования результаты показывают перспективность использования вертикальных гетероструктур на основе монослоя $T\text{-VTe}_2$ и графена в элементах спинтроники. Предложенная трёхслойная гетероструктура $T\text{-VTe}_2/\text{графен}/T\text{-VTe}_2$ может использоваться в качестве магнитной туннельной структуры в новых наноразмерных устройствах спинтроники на туннельном магнитном сопротивлении, управляемых переносом спинового момента. Преимущества предложенной магнитной туннельной структуры: 1. Низкий размер, что позволит увеличить плотность размещения отдельных компонентов устройства, перевести устройство на наноразмер и снизить его стоимость. 2. Возможность лёгкого перемагничивания верхнего слоя VTe_2 , при неизменном магнитном упорядочении нижних слоёв. 3. Высокая спиновая поляризация магнитных слоёв. 4. Рассчитанное

значение туннельного магнитного сопротивления составляет 220 % и является достаточным для практического применения данной структуры.

В гетероструктуре FeSe/SrTiO₃ дополнительный слой селена в присутствии вакансий кислорода локализует на себе заряд. Полученные результаты обосновывают необходимость привлечения дополнительных механизмов, таких как сильные электронные корреляции или нематичность, для объяснения наблюдаемой топологии поверхности Ферми.

Все полимеры на основе тетраоксо[8]циркулена и атомов Li, Na и Ca являются проводниками и могут найти применение в электротехнике. Полимеры, допированные атомами Ca, перспективны для создания магнитных квантовых битов благодаря сочетанию сверхпроводимости и длительного времени жизни спина в дублете на атомах кальция.

Методология и методы исследования. Все исследования проводились в рамках теории функционала плотности (DFT). Расчёты для гетероструктур на основе монослоёв VTe₂ и графена, проводились в программном пакете VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) с использованием базиса плоских волн и PAW формализма. Расчёты для гетероструктуры FeSe/SrTiO₃ и металлоорганических полимеров на основе тетраоксо[8]циркулена и атомов s-металлов осуществлялись в программном пакете OpenMX (Open source package for Material eXplorer) с использованием сохраняющих норму псевдопотенциалов и локализованных псевдоатомных базисных функций. Для учёта обменно-корреляционных эффектов использовались обменно-корреляционный PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) и гибридный HSE06 (Heyd-Scuseria-Ernzerhof) функционалы. Учёт сил Ван-дер-Ваальса между монослоями осуществлялся с помощью эмпирической поправки Гримма. Программное обеспечение VESTA (Visualization for Electronic and Structural Analysis) использовалось для визуализации атомных структур.

Положения, выносимые на защиту.

1. Структура, электронные и магнитные свойства двухслойных VTe₂/графен и трёхслойных VTe₂/графен/VTe₂ вертикальных гетероструктур.

2. Наличие 100% спиновой поляризации слоя $T\text{-VTe}_2$ бислойной вертикальной гетероструктуры $T\text{-VTe}_2/\text{графен}$ и уменьшение спиновой поляризации при добавлении второго слоя $T\text{-VTe}_2$. Значение спиновой поляризации, энергии магнитной анизотропии в слоях VTe_2 , туннельного магнитного сопротивления в $\text{VTe}_2/\text{графен}/\text{VTe}_2$. Возможность лёгкого перемагничивания верхнего слоя VTe_2 без изменения магнитного упорядочения нижнего слоя VTe_2 .

3. Влияние слоя селена на электронную структуру и перенос заряда в $\text{FeSe}/\text{SrTiO}_3$.

4. Атомная и электронная структура металлоорганических наноллистов на основе тетраоксо[8]циркуленов и атомов Li, Na, Ca.

5. Изменение электронной структуры полимера тетраоксо[8]циркуленов с полупроводниковой на проводящую при взаимодействии с атомами Li, Na и Ca. Высокая плотность состояний вблизи уровня Ферми и синглетное основное состояние с открытой оболочкой в полимерах тетраоксо[8]циркулена с Ca, где атомы кальция находятся в дублетном спиновом состоянии.

6. Спектральная функция Элиашберга и константа электрон-фононного взаимодействия для полимеров тетраоксо[8]циркулена с Ca.

Достоверность полученных результатов определяются корректностью выбранных приближений и алгоритмов, а также согласованием полученных результатов с экспериментальными и теоретическими данными, имеющимися в литературе.

Апробация результатов работы. Основные положения диссертации были представлены на: XIII Сибирском семинаре по высокотемпературной сверхпроводимости и физике наноструктур ОКНО-2021, г. Новосибирск, 2021; Конкурсе-конференции молодых учёных, аспирантов и студентов ФИЦ КНЦ СО РАН 2021 года по секции "Физика", г. Красноярск, 2021; XII Международной конференции молодых учёных по химии «Mendeleev 2021», г. Санкт-Петербург, 2021; Международной конференции АММ-2019 "Ab-initio modeling of advanced materials", г. Екатеринбург, 2019; Международной научной конференции

«International Union of Materials Research Societies – International Conference on Electronic Materials 2018» (IUMRS-ICEM 2018), Daejeon, Korea, 2018; X Международной конференции молодых учёных по химии «МЕНДЕЛЕЕВ-2017», г. Санкт-Петербург, 2017.

Личный вклад автора состоял в проведении расчётов, обработке и интерпретации полученных результатов, а также их представлении в формате докладов и научных публикаций. Постановка цели и задач исследования, выбор методов расчёта проводились при непосредственном участии диссертанта.

Публикации. По теме диссертации опубликована 9 работ [1-9], из которых 3 работы опубликованы в журналах, индексируемых базами Scopus и Web of Science, а также журналах, входящих в перечень ВАК РФ.

Структура о объём работы. Диссертация изложена на 120 печатных страницах, содержит 36 рисунков, 10 таблиц. Библиография включает 199 наименований. Диссертация состоит из введения, четырёх глав, выводов и списка литературы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дано обоснование актуальности работы, сформулированы цели и задачи исследования, показаны научная новизна и практическая значимость полученных результатов, перечислены положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен литературный обзор по теме диссертационного исследования, описаны используемые в работе теоретические методы исследования.

Во второй главе представлены результаты моделирования вертикальных гетероструктур на основе монослоёв VTe_2 и графена, таких как H /графен, T /графен, $H_gr_H_ [AA]$, $H_gr_H_ [AB]$, $T_gr_T_ [AA]$, $T_gr_T_ [AA]$, $T_gr_H_ [AA]$ и $T_gr_H_ [AB]$. Здесь “ H ” и “ T ” обозначают конфигурацию VTe_2 , которая была использована для конструирования гетероструктуры, “gr” – это слой графена. Расположение верхнего слоя VTe_2 относительно нижнего слоя VTe_2 указано в квадратных скобках. [AA]: атомы V над атомами V , «внутренние» (расположенные

вблизи плоскости графена) атомы Te над «внешними» (расположенными на противоположной стороне слоя VTe_2) атомами Te , «внешние» атомы Te над «внутренними» атомами Te ; $[AB]$: атомы Te над атомами V ; $[AA']$: атомы V над атомами V , «внутренние» атомы Te над «внутренними» атомами Te , «внешние» атомы Te над «внешними» атомами Te ; $[AB']$: «внутренние» атомы Te над атомами V , «внешние» атомы Te над «внутренними» атомами Te . С целью обеспечения наилучшего совпадения параметров решётки VTe_2 и графена, при конструировании элементарных ячеек гетероструктур использовались суперячейки 2×2 VTe_2 и 3×3 графена. В § 2.1 изложены особенности расчётов и обоснование выбора монослоёв для создания гетероструктур. В § 2.2 дано обоснование выбора метода расчёта и обоснование выбора магнитных конфигураций монослоёв VTe_2 . Несмотря на то, что T конфигурация монослоя VTe_2 является энергетически предпочтительной, взаимодействие с графеном может изменить стабильность структуры, по этой причине обе конфигурации использовались для конструирования гетероструктур. § 2.3 посвящён изучению взаимодействия между слоями бислойных вертикальных гетероструктур T /графен и H /графен (рисунок 1) и изучению влияния данного взаимодействия на структуру и свойства слоёв. Основные структурные параметры представлены в таблице 1.

Анализ атомной структуры выявил деформацию слоя $T-VTe_2$, которая заключается в неэквивалентности длин связей и углов. В результате у каждого атома V три связи $V-Te$ длиннее по сравнению с другими тремя. Связи $V-Te$ в слое $H-VTe_2$ эквивалентны и немного длиннее по сравнению с изолированным монослоем. Полный магнитный момент $T-VTe_2$ слоя увеличился в 1,5 раза по сравнению с полным магнитным моментом изолированного монослоя $T-VTe_2$ и равен $4,799 \mu_B$. Полный магнитный момент $H-VTe_2$ слоя увеличен на $\sim 6\%$ и составляет $4,130 \mu_B$. Слои связаны между собой силами Ван-дер-Ваальса. Отрицательные значения энергии связи говорят о том, что образование исследуемых гетероструктур энергетически выгодно. Гетероструктура T /графен энергетически предпочтительна. Слой $H-VTe_2$ гетероструктуры H /графен так же, как изолированный монослой $H-VTe_2$, будет легко намагничиваться в плоскости xy .

В отличие от монослоя $T\text{-VTe}_2$, слой $T\text{-VTe}_2$ гетероструктуры $T/\text{графен}$ имеет ось лёгкого намагничивания вдоль направления x (зигзаг направление), что вызвано деформацией структуры.

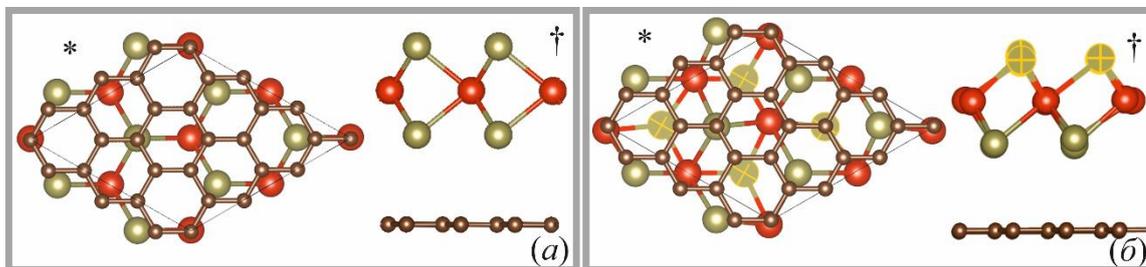


Рисунок 1 – Гетероструктуры $H/\text{графен}$ (а) и $T/\text{графен}$ (б). (*) вид сверху, (†) вид сбоку. «Внешние» атомы Te слоя $T\text{-VTe}_2$ отмечены жёлтыми крестиками. Атомы V , Te и C обозначены красным, оливковым и коричневым цветами.

Таблица 1 – Структурные и энергетические характеристики гетероструктур: параметр ячейки a , межслоевое расстояние d , толщина h , относительная энергия ΔE (энергия относительно энергетически предпочтительной гетероструктуры), энергия связи монослоёв на ячейку E_{bind} . P и AP обозначают параллельную и антипараллельную взаимную ориентацию спинового упорядочения ферромагнитных слоёв VTe_2 . (*) обозначены расстояния между графеном и вторым слоем VTe_2 в случае, если они отличаются от расстояний до первого слоя VTe_2 .

Гетероструктура	Спиновое упорядочение	$a, \text{Å}$	$d, \text{Å}$	$h, \text{Å}$	$\Delta E, \text{эВ}$	$E_{bind}, \text{эВ}$	$\Delta E (P-AP), \text{эВ}$
$H/\text{графен}$	-	7,35	3,55	7,00	0,386	-0,660	-
$T/\text{графен}$	-	7,36	3,42	6,71	0,000	-0,991	-
$H_{gr}H_{[AA]}$	P	7,33	3,51	13,93	0,743	-1,471	0,001
	AP	7,33	3,51	13,93	0,742	-1,472	
$H_{gr}H_{[AB]}$	P	7,33	3,51/3,54*	13,95	0,733	-1,482	0,000
	AP	7,33	3,51/3,54*	13,95	0,733	-1,482	
$T_{gr}T_{[AA]}$	P	7,36	3,49	13,73	0,000	-2,104	0,000
	AP	7,36	3,49	13,73	0,000	-2,104	
$T_{gr}T_{[AA]}$	P	7,35	3,39/3,42*	13,67	0,002	-2,103	-0,001
	AP	7,35	3,39/3,42*	13,67	0,003	-2,101	
$T_{gr}H_{[AA]}$	P	7,34	3,46/3,52*	14,00	0,377	-1,782	0,002
	AP	7,34	3,46/3,52*	14,00	0,379	-1,780	
$T_{gr}H_{[AB]}$	P	7,34	3,46/3,51*	14,00	0,372	-1,787	-0,001
	AP	7,34	3,46/3,51*	14,00	0,373	-1,786	

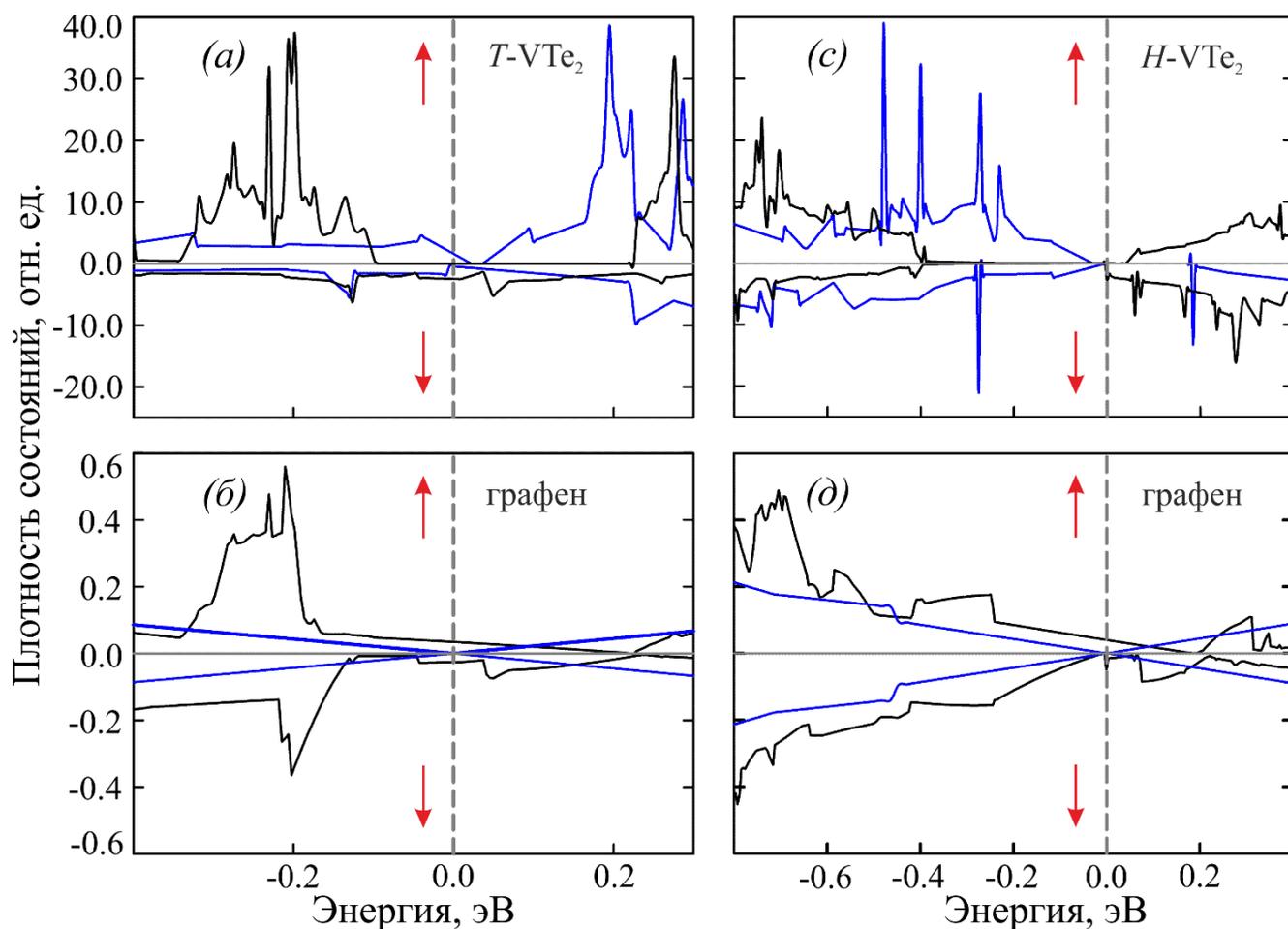


Рисунок 2 – Сравнение плотностей состояний (DOS) слоёв из двухслойных гетероструктур (чёрные линии) с DOS изолированных монослоёв (синие линии): (а) слой $T\text{-VTe}_2$ из $T/\text{графен}$ и $T\text{-VTe}_2$, (б) слой графена из $T/\text{графен}$ и графен (с) слой $H\text{-VTe}_2$ из $H/\text{графен}$ и $H\text{-VTe}_2$, (д) слой графена из $H/\text{графен}$ и графен. Плотностям состояний со спином «вверх» и со спином «вниз» соответствуют положительные и отрицательные значения

Анализ электронной структуры выявил (рисунки 2, 3. Здесь и далее на рисунках уровень Ферми принят за ноль), что слой $T\text{-VTe}_2$ обладает 100% спиновой поляризацией и характеризуется как спиновый полуметалл. В состояниях для спина «вверх» электронной подсистемы $T\text{-VTe}_2$ наблюдается непрямая запрещённая зона $\sim 0,3$ эВ, при этом потолок валентной зоны имеет максимум в точке M , а дно зоны проводимости имеет минимум в точке K . В случае слоя $H\text{-VTe}_2$, наблюдается смещение плотности электронных состояний в область меньших энергий. Электронная подсистема $H\text{-VTe}_2$ – полупроводник с шириной

запрещённой зоны 0,33 эВ, что на 0,15 больше по сравнению с изолированным монослоем $H\text{-VTe}_2$. Учёт спин-орбитального взаимодействия уменьшает ширину запрещённой зоны в слое $H\text{-VTe}_2$ с 0,33 до 0,28 эВ. Кроме того, проводилась оценка влияния деформации растяжения-сжатия на электронную структуру монослоёв, которая появляется при образовании гетероструктур. Результаты расчётов показывают, что взаимодействие с соседним слоем играет ведущую роль в формировании электронных свойств слоёв гетероструктур по сравнению с приложенным растяжением/сжатием.

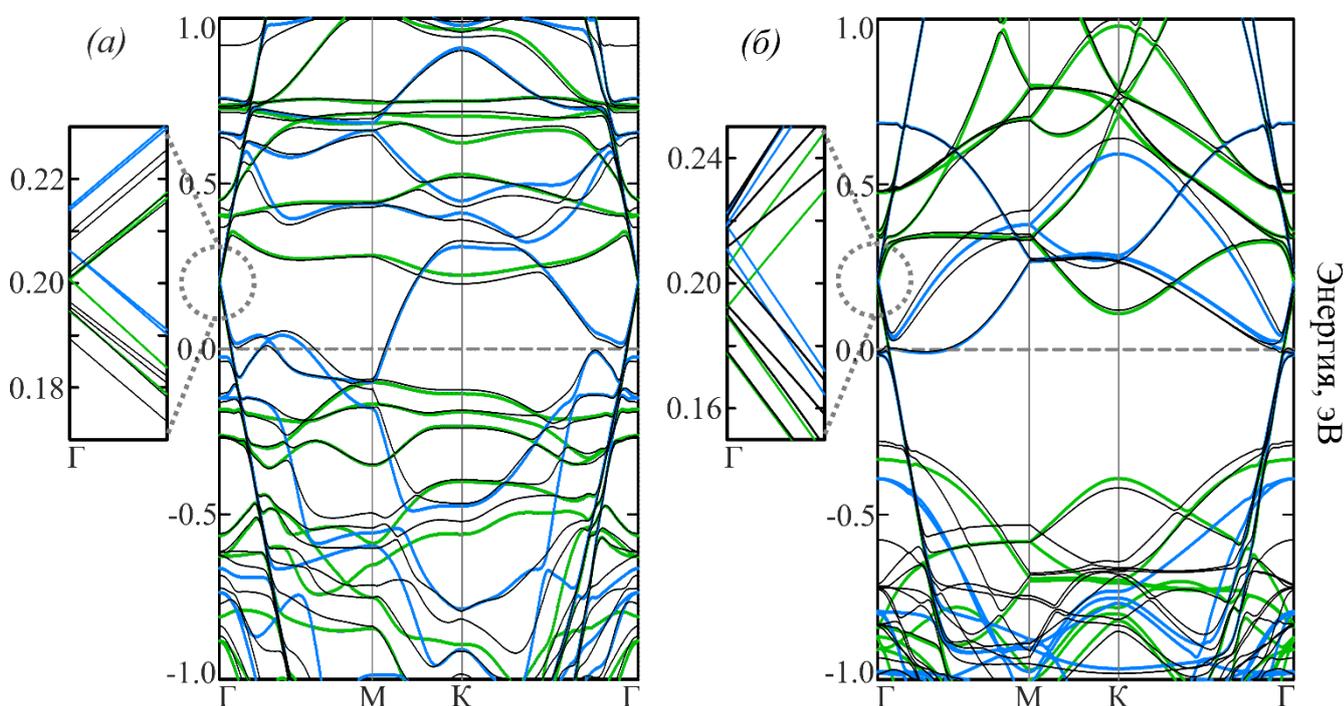


Рисунок 3 – Зонные структуры гетероструктур T /графен (а) и H /графен (б), рассчитанные с учётом (чёрные линии) и без учёта (зелёные и синие линии) спин-орбитального взаимодействия. Зелёные и синие линии соответствуют зонам для состояний со спином «вверх» и спином «вниз», соответственно.

В обеих гетероструктурах перенос заряда с графена на $V\text{Te}_2$ смещает уровень Ферми ниже точки Дирака на ~ 0.2 эВ (рисунок 3), вызывая дырочное допирование графена. Наблюдается снятие вырождения по спину в точке Дирака как в расчёте без учёта спин-орбитального взаимодействия, так и в расчёте с его учётом. Полноэлектронный одноцентровый вклад спин-орбитального взаимодействия был

описан с использованием гамильтониана представленного в работах [1]. Были рассмотрены следующие возможные причины спинового расщепления: наличие эффекта Бычкова-Рашбы, влияние деформации графена, влияние магнитного поля подложки и обменное расщепление. Результаты расчётов показали, что в двухслойных гетероструктурах расщепление вызвано не только наличием магнитного поля подложки, но и перекрыванием волновых функций $C-p_z$ состояний со спин-поляризованными состояниями атомов теллура. Данное перекрывание приводит к обменному взаимодействию в соответствии с принципом Паули, вследствие чего конусы разных спинов становятся неэквивалентными по энергии. Спин-орбитальное взаимодействие не меняет характер расщепления, а только корректирует энергию расположения зон.

В параграфе § 2.4 изучены трёхслойные гетероструктуры, которые конструировались добавлением слоя T - или H - VTe_2 на слой графена двухслойной гетероструктуры. При этом рассматривались разные варианты расположения слоёв VTe_2 (рисунок 4). Кроме того, для всех шести конфигураций трёхслойных гетероструктур рассматривалось два спиновых упорядочения между ферромагнитными слоями VTe_2 : параллельное (P) и антипараллельное (AP). Геометрия и структурные параметры оптимизированных трёхслойных гетероструктур представлены на рисунке 4 и в таблице 1.

Образование всех гетероструктур энергетически выгодно (таблица 1). Разница между энергиями связи для конфигураций $T_gr_T_[AA']$ и $T_gr_T_[AA]$ не больше 0,003 эВ, для конфигураций $T_gr_H_[AA]$ и $T_gr_H_[AB']$ не больше 0,007 эВ, для конфигураций $H_gr_H_[AA]$ и $H_gr_H_[AB]$ не больше 0,011эВ. Полученные значения свидетельствуют о том, что гетероструктуры не чувствительны к способам укладки монослоёв. Маленькая энергетическая разница между параллельным и антипараллельным спиновыми упорядочениями (меньше 0,002 эВ) указывает на возможность лёгкого перемагничивания верхнего слоя без изменения магнитного упорядочения нижнего слоя. Слоистые структуры, сформированные из двух монослоёв T - VTe_2 и графена энергетически предпочтительны, при этом конфигурация $T_gr_T_[AA']$ является самой низкой по

энергии. Ось лёгкого намагничивания в слоях $T\text{-VTe}_2$ гетероструктур $T\text{-gr}_T[\text{AA}]$ и $T\text{-gr}_T[\text{AA}]$ направлена вдоль оси x («зигзаг» направление) так же, как и в двухслойной гетероструктуре $T/\text{графен}$, что вызвано деформацией структуры $T\text{-VTe}_2$.

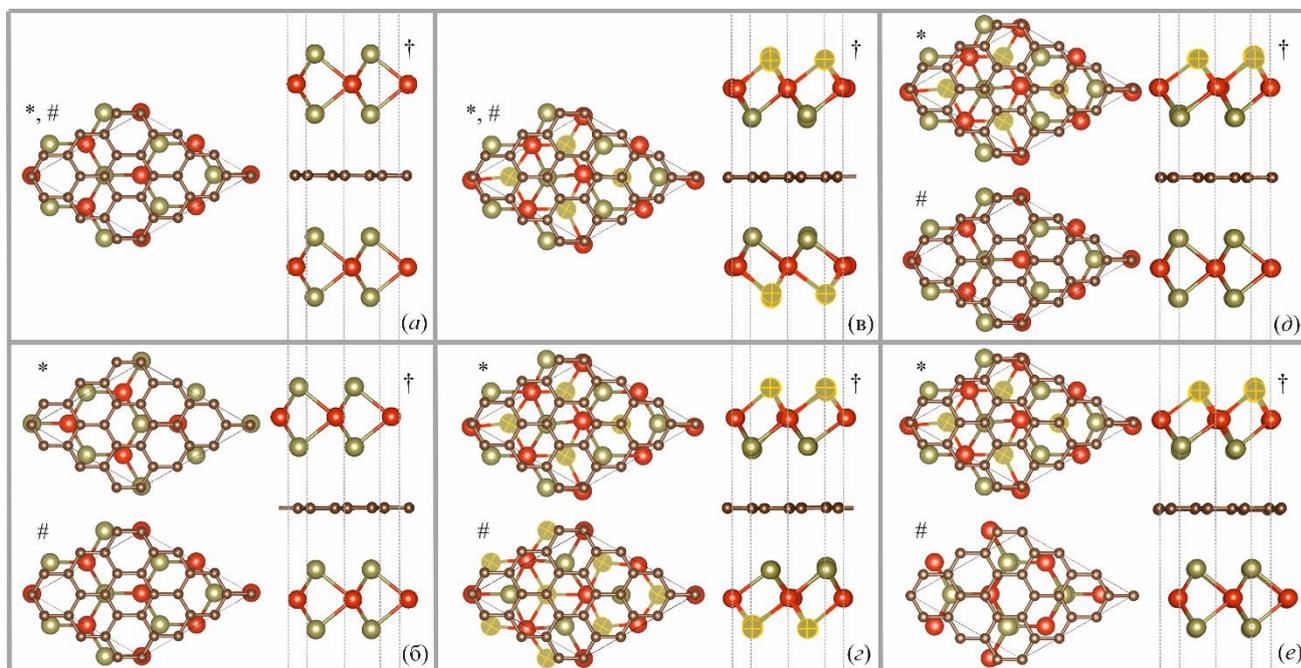


Рисунок 4 – Равновесные конфигурации трёхслойных гетероструктур $H\text{-VTe}_2/\text{графен}/H\text{-VTe}_2$, $T\text{-VTe}_2/\text{графен}/T\text{-VTe}_2$ и $T\text{-VTe}_2/\text{графен}/H\text{-VTe}_2$ с различными вариантами расположения слоёв VTe_2 : $H\text{-gr}_H[\text{AA}]$ (а), $H\text{-gr}_H[\text{AB}]$ (б), $T\text{-gr}_T[\text{AA}]$ (в), $T\text{-gr}_T[\text{AA}]$ (г), $T\text{-gr}_H[\text{AA}]$ (д) и $T\text{-gr}_H[\text{AB}]$ (е). * и # – расположение графена относительно верхнего и нижнего слоёв VTe_2 в плоскости a - b . † – Вид сбоку. Атомы V , Te и C обозначены соответственно красным, оливковым и коричневым цветами. Атомы Te слоя $T\text{-VTe}_2$, расположенные дальше от плоскости графена, отмечены жёлтыми крестиками.

В энергетически предпочтительной трёхслойной гетероструктуре $T\text{-gr}_T[\text{AA}]$ с AP упорядочением ферромагнитных слоёв в каждом из слоёв наблюдается существенное преобладание состояний на уровне Ферми с одним направлением спина и небольшое количество состояний с противоположным направлением спина. Таким образом, 100% спиновой поляризации на уровне

Ферми не наблюдается в обоих слоях $T\text{-VTe}_2$ трёхслойной гетероструктуры $T\text{-gr}_T[\text{AA}]$ в отличие от слоя $T\text{-VTe}_2$ двухслойной гетероструктуры $T/\text{графен}$. Рассчитанные значения спиновой поляризации на уровне Ферми составляют 76 % и 69 % соответственно для верхнего и нижнего слоёв $T\text{-VTe}_2$. Разные поляризации слоёв $T\text{-VTe}_2$ являются результатом более сильного взаимодействия одного слоя VTe_2 с графеном по сравнению с другим. Рассчитанное в рамках модели Жюльера [2,3] значение туннельного магнитного сопротивления для гетероструктуры $T\text{-gr}_T[\text{AA}]$ равно 220%, что свидетельствует о возможности использования таких трёхслойных гетероструктур в качестве туннельных магнитных структур для новых устройств спинтроники, управляемых эффектом переноса спинового момента.

В третьей главе представлены результаты моделирования атомной и электронной структуры $\text{FeSe}/\text{SrTiO}_3$. В § 3.1 изложены особенности расчётов и обоснование выбора структуры интерфейса. В § 3.2 рассмотрено влияние дополнительного слоя селена, существование которого наблюдалось в работе [4], на электронную структуру композита. Дополнительный слой селена располагается между монослоем FeSe и двойным Ti-O слоем подложки. При этом рассматривались два структурных варианта поверхностного слоя Ti-O : бездефектный и с отсутствием одного атома кислорода в Ti-O слое на элементарную ячейку для моделирования предельного случая максимального числа вакансий кислорода на поверхности подложки. Поскольку из экспериментального исследования точное положение атомов Se неизвестно, рассматривается несколько случаев расположения дополнительного селена в элементарной ячейке: над атомами Ti , над верхними и нижними атомами O двойного Ti-O слоя, над вакансией кислорода. В ходе оптимизации дополнительный Se сместился в положения над верхними атомами O двойного Ti-O слоя или над вакансиями кислорода. Равновесные конфигурации гетероструктур $\text{FeSe}/\text{Se}/(2\text{Ti-O}_x)\text{SrTiO}_3$ с вакансиями и без вакансий кислорода представлены на рисунке 5.

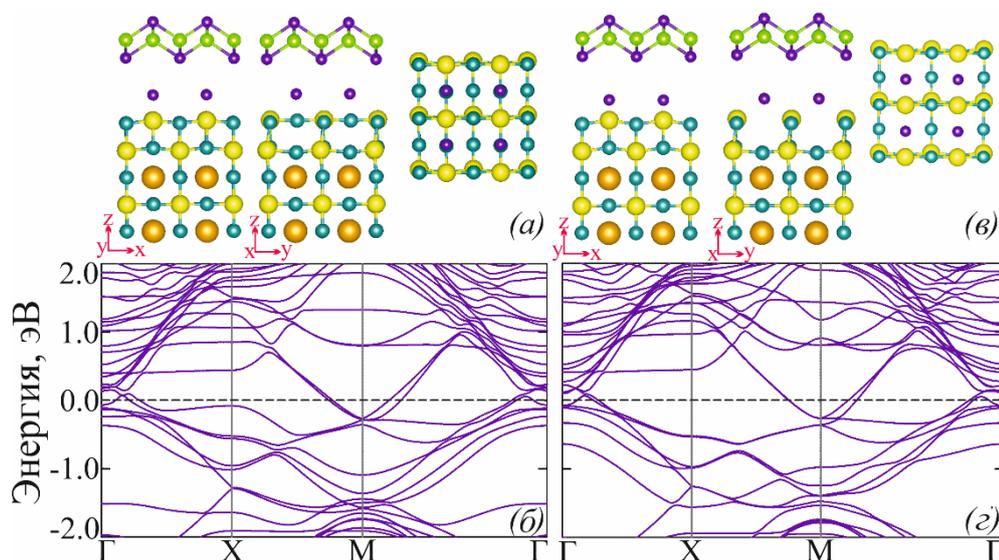


Рисунок 5 – Атомная и зонная структура энергетически выгодных конфигураций гетероструктуры FeSe/Se/(2Ti-O_x)SrTiO₃. Жёлтым, голубым, оранжевым, зелёным и фиолетовым цветами обозначены атомы Ti, O, Sr, Fe, Se. Для наглядности на рисунках подложка вдоль оси z показана не полностью, вдоль осей x и y показано по две элементарные ячейки.

В структуре без кислородных вакансий перенесённый заряда на монослой FeSe составляет $-0,032 \bar{e}/\text{FeSe}$. Заряд на дополнительном атоме Se положительный ($+0,058 \bar{e}/\text{Se}$). Как видно из рассчитанной зонной структуры (рисунок 5 (a)), на уровне Ферми в Γ точке появились зоны, которые формируют электронные карманы. Зоны, формирующие дырочные карманы, по-прежнему присутствуют на уровне Ферми, и максимум соответствующих им зон расположен на $0,23$ эВ выше уровня Ферми. Полученное положение зон не согласуется с экспериментом и на $0,03$ эВ выше, чем в системе без дополнительного Se и без вакансий кислорода. Наличие вакансий в верхнем слое Ti-O способствует расположению дополнительного селена на $0,22 \text{ \AA}$ ближе к подложке. Перенос заряда на монослой FeSe равен $-0,045 \bar{e}/\text{FeSe}$, что всего лишь на $0,013 \bar{e}$ больше, чем в бездефектной системе. Заряд на дополнительном селене равен $-0,265 \bar{e}/\text{Se}$. Таким образом, большая часть заряда локализована на дополнительном слое селена. Вышесказанное свидетельствует о том, что атомы селена компенсируют отсутствующие атомы кислорода и препятствуют переносу заряда с подложки на

монослой FeSe. Как видно из рисунка 5 (б), такое небольшое увеличение перенесённого на монослой FeSe заряда не привело к исчезновению листов поверхности Ферми вблизи центра зоны Бриллюэна. Вклад от состояний дополнительного селена в зоны располагается ниже $-0,5$ эВ, поэтому дополнительный слой селена не может повлиять на положение зон на уровне Ферми. Полученные результаты обосновывают необходимость привлечения дополнительных механизмов, таких как сильные электронные корреляции или нематичность, для объяснения наблюдаемой в эксперименте топологии поверхности Ферми.

Глава четыре посвящена моделированию новых металлоорганических полимеров на основе тетраоксо[8]циркулена (ТОС) с двумя типами связывания соседних фрагментов и атомов s-металлов (Me), таких как Li, Na и Ca. В § 4.1 изложены особенности расчёта структуры и свойств ТОС-Me, обоснован выбор атомов металлов. Результаты данных расчётов представлены в § 4.2. Расчёты выявили, что для систем ТОС#1–Me предпочтительной является конфигурация с расположением атомов металла над плоскостью поры. Поры в полимере ТОС#2 больше по сравнению с порами в полимере ТОС#1, что позволяет атомам металла встраиваться в полости пор (рисунок 6). Отрицательные значения энергии связи для всех ТОС–Me показывают, что их образование энергетически выгодно.

Анализ зарядов по Вороному [5] выявил перенос заряда с атомов металлов на плоскость полимеров. В полимере, допированном атомами Ca один 4s электрон переходит с атома Ca на ТОС, при этом полный магнитный момент системы равен нулю. Связано это с тем, что направление спина оставшегося электрона на атоме Ca противоположно направлению спина электрона, перенесённого на ТОС. Как следствие, в целом система ТОС–Ca находится в синглетном спиновом состоянии, в то время как атом Ca и лиганд ТОС находятся в дублетных состояниях. Дублетное спиновое состояние характеризуется большим временем жизни [6,7] и поэтому полимеры ТОС–Ca перспективны для создания магнитных квантовых битов.

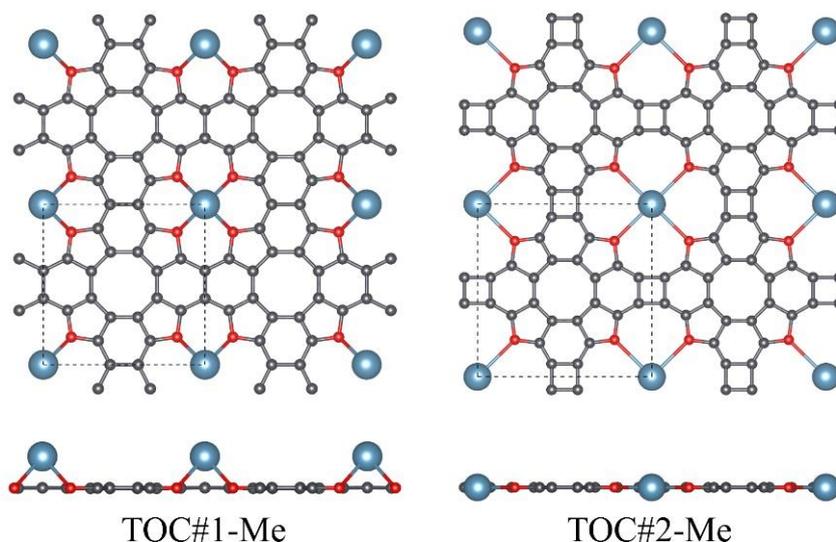


Рисунок 6 – Вид сверху и сбоку для двух типов металлоорганических полимеров тетраоксо[8]циркулена ТОС–Ме (Ме = Li, Na и Ca). Серый, красный и синий цвета соответствуют атомам *C*, *O* и *Me*.

Немодифицированные полимеры ТОС#1 и ТОС#2 являются соответственно полупроводниками и полуметаллами. Взаимодействие полимеров с атомами Li и Na приводит к появлению металлического характера зон, вызванного переносом заряда от атомов металла к листу циркулена (рисунок 7). В данных системах отсутствует прямой вклад состояний металла вблизи уровня Ферми. Состояния на уровне Ферми в полимерах первого типа сформированы $C-p_z$ и $O-p_z$ орбиталями, в полимерах второго типа – только $C-p_z$ орбиталями. ТОС#1–Ca – полупроводник с запрещённой зоной 22 мэВ, ТОС#2–Ca – проводник. В металлоорганических полимерах с кальцием наблюдается значительное увеличение электронной плотности вблизи уровня Ферми, которая представлена не только состояниями $C-p_z$ и (или) $O-p_z$, но также состояниями Ca.

Дополнительные зоны, сформированные состояниями Ca в полимере ТОС#1–Ca, локализуются вблизи уровня Ферми и демонстрируют слабую дисперсию. Поскольку в полимере наблюдается узкая запрещённая зона, то дырочное или электронное допирование может привести к сдвигу уровня Ферми и, как следствие, плоские зоны могут разместиться на уровне Ферми, что может

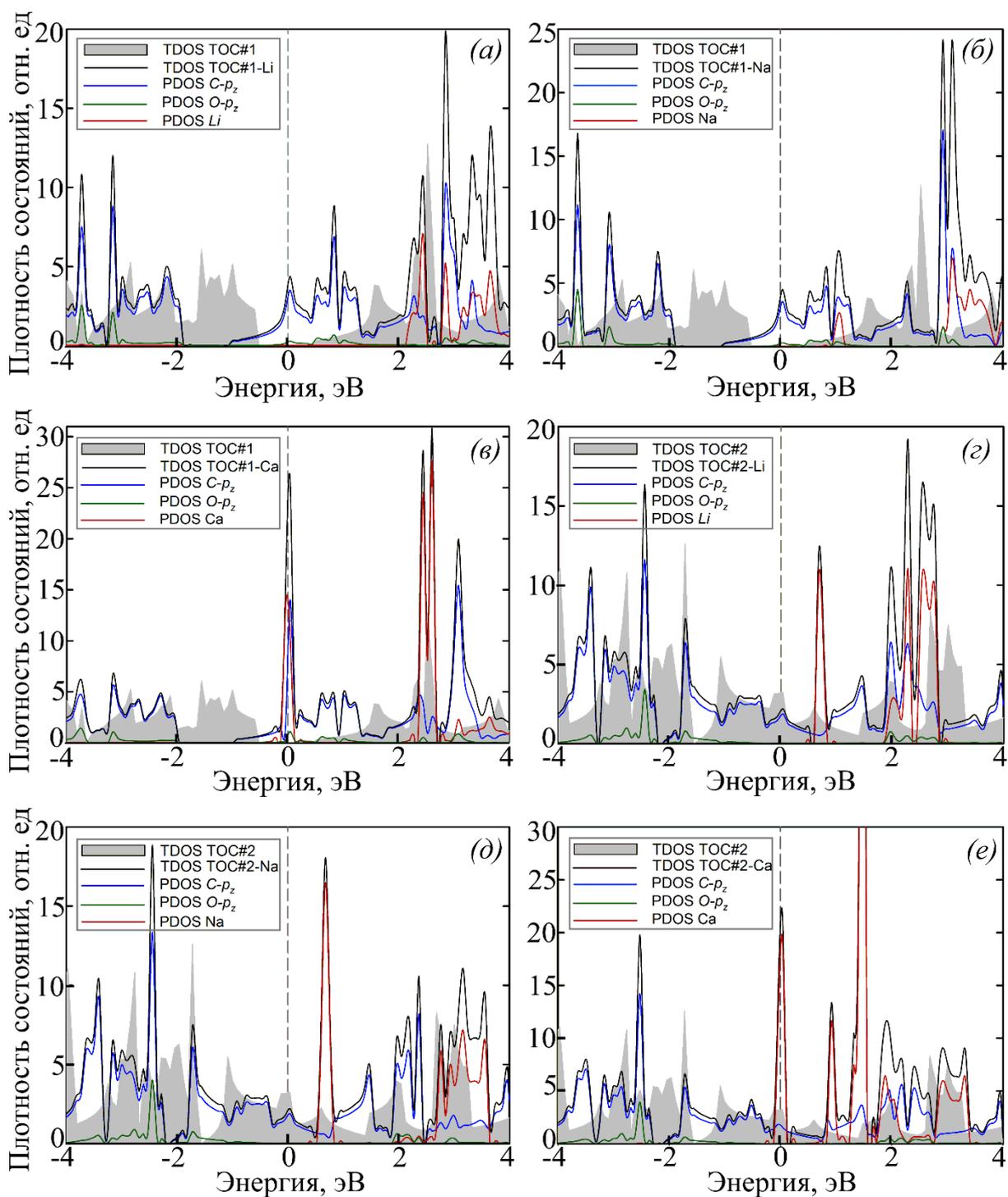


Рисунок 7 – Полная и парциальная плотности состояний (TDOS и PDOS) полимеров Ме-тетраоксо[8]циркулена ТОС-Ме, где Ме = Li, Na и Ca и DOS немодифицированных полимеров тетраоксо[8]циркулена (ТОС).

привести к возникновению сверхпроводящего состояния в полимере. Расчёты спектральной функции Элиашберга и константы электрон-фононного взаимодействия (ЭФВ) $\lambda(\omega)$ показали, что основной вклад в ЭФВ дают

низкоэнергетические моды (до 30 мэВ), где $\lambda(\omega)$ достигает примерно 75% от полной силы ЭФВ. Другой значительный вклад, примерно 10% ЭФВ, находится в диапазоне 170–190 мэВ. Рассчитанное значение полного $\lambda(\omega)$ равно 1,1, а критической температуры перехода в сверхпроводящее состояние T_C – 14,5 К. Это значение находится в пределах диапазона для типичных сверхпроводящих материалов на основе углерода [8,9]. Сочетание сверхпроводимости и длительного времени жизни спина в дублете на атомах кальция делает ТОС–Са перспективным материалом для создания магнитных квантовых битов.

ВЫВОДЫ

1. Смоделированы новые наноразмерные вертикальные двух- и трёхслойные гетероструктуры на основе графена и ферромагнитных монослоёв дителлурида ванадия, изучены атомная и электронная структура, магнитные свойства. Показано, что энергия взаимодействия слоёв графена и VTe_2 не зависит от способа взаимной укладки. Формирование гетероструктур графена с T -конфигурацией VTe_2 энергетически предпочтительнее, чем с H -конфигурацией. Добавление слоя графена приводит к перестройке электронной структуры $T-VTe_2$ с формированием полуметаллического состояния с непрямой запрещённой зоной в состояниях со спином «вверх» $\sim 0,3$ эВ, что делает данный монослой перспективным материалом для спинтроники.

2. Перенос заряда с графена на слой VTe_2 приводит к дырочному допированию электронной структуры графена и смещает уровень Ферми ниже дираковской точки на $\sim 0,2$ эВ. Перекрытие волновых функций графена со спин-поляризованными состояниями теллура приводит к обменному расщеплению конусов Дирака.

3. Маленькая энергетическая разница между конфигурациями с параллельным и антипараллельным спиновым упорядочением магнитных слоёв в трёхслойной гетероструктуре VTe_2 /графен/ VTe_2 указывает на возможность лёгкого перемагничивания верхнего слоя без изменения магнитного упорядочения нижнего. Слои $T-VTe_2$ имеют ось лёгкого намагничивания, направленную вдоль

«зигзаг» направления, в то время как изолированный монослой $T\text{-VTe}_2$ будет намагничиваться в плоскости xy . Рассчитанная энергия магнитной анизотропии на два порядка больше по сравнению с таковой для кристаллов Fe и Ni.

4. Найдена конфигурация самой низкоэнергетической тройной слоистой гетероструктуры $\text{VTe}_2/\text{графен}/\text{VTe}_2$. Значения спиновой поляризации на уровне Ферми в слоях VTe_2 равны 76% и 69%. Рассчитанное в рамках модели Жюльера значение туннельного магнитного сопротивления равно 220%, что говорит о возможности использования данной гетероструктуры в качестве магнитной туннельной структуры для новых устройств спинтроники.

5. Рассмотрено влияние дополнительного слоя селена, расположенного между монослоем селенида железа и двойным Ti-O слоем подложки SrTiO_3 на электронную структуру $\text{FeSe}/\text{SrTiO}_3$. Показано, что дополнительный слой селена не приводит к исчезновению листов поверхности Ферми вблизи центра зоны Бриллюэна. В присутствии вакансий кислорода в двойном Ti-O слое, атом селена локализует на себе заряд, препятствуя его переносу с подложки на монослой FeSe.

6. Смоделированы новые двумерные металлоорганические полимеры на основе тетраоксо[8]циркулена (ТОС) и атомов Li, Na и Ca. Показано, что атомы металлов приводят к изменению электронной структуры полимеров с полупроводниковой на проводящую. В полимерах с кальцием формируются плоские зоны, приводящие к высокой плотности состояний вблизи уровня Ферми. Показано, что атомы кальция находятся в дублетном спиновом состоянии, что делает ТОС-Ca перспективными для создания магнитных квантовых битов. С помощью расчётов спектральной функции Элиашберга и константы электрон-фононного взаимодействия показана возможность появления сверхпроводящего состояния в ТОС-Ca.

Публикации автора по теме диссертации:

1. Begunovich, L.V. Single-layer polymeric tetraoxa[8]circulene modified by s-metals: toward stable spin qubits and novel superconductors / L.V. Begunovich, A. Kuklin, G. Baryshnikov, R.R. Valiev, H. Ågren // *Nanoscale*. – 2021. – Vol. 13. –

P. 4799-4811.

2. Tikhonova (Begunovich), L.V. Effect of the additional Se layer on the electronic structure of iron-based superconductor FeSe/SrTiO₃ / L.V. Tikhonova (Begunovich), M.M. Korshunov // Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. – 2020. – Vol. 33. – P. 171-176.

3. Begunovich, L.V. Triple VTe₂/graphene/VTe₂ heterostructures as perspective magnetic tunnel junctions / L.V. Begunovich, A.V. Kuklin, M.A. Visotin, A.A. Kuzubov, F.N. Tomilin, A.S. Tarasov, Y.G. Mikhalev, P.V. Avramov // Applied Surface Science. – 2020. – Vol. 510. – P. 145315.

4. Бегунович, Л.В. Влияние дополнительного слоя селена на электронную структуру FeSe/SrTiO₃ / Л.В. Бегунович, М.М. Коршунов // Сборник тезисов докладов XIII Сибирского семинара по высокотемпературной сверхпроводимости и физике наноструктур ОКНО-2021. – Новосибирск: ИНХ СО РАН. – 2021. – P. 46.

5. Бегунович, Л.В. Двумерные металлоорганические полимеры на основе тетраоксо[8]циркулена и атомов s-металлов / Л.В. Бегунович // Тезисы докладов Междисциплинарной конференции молодых учёных ФИЦ КНЦ СО РАН (КМУ-XXIV). – Красноярск: ИФ СО РАН. – 2021. – P. 14.

6. Begunovich, L.V. 2D organometallic polymers based on tetraoxa[8]circulene and s-metal atoms / L.V. Begunovich, A.V. Kuklin, G.V. Baryshnikov, R.R. Valiev, H. Ågren // Book of abstracts of Mendeleev 2021, XII International Conference on Chemistry for Young Scientists. – Saint Petersburg: St Petersburg University. – 2021. – P. 121.

7. Tikhonova (Begunovich), L.V. VTe₂/graphene and VTe₂/graphene/VTe₂ heterostructures for spintronic applications / L.V. Tikhonova (Begunovich), Y.G. Mikhalev // Ab initio modeling of advanced materials (AMM-2019). – Ekaterinburg. – 2019. – P. 32.

8. Tikhonova (Begunovich), L.V. Nanoscale magnetic tunnel junction / L.V. Tikhonova (Begunovich) // International Union of Materials Research Societies – International Conference on Electronic Materials 2018. – Daejeon. – 2018.

9. Tikhonova (Begunovich), L.V. New perspective magnetic tunnel junctions / L.V. Tikhonova (Begunovich), A.A. Kuzubov // Сборник тезисов докладов X Международной конференции молодых учёных по химии “Менделеев-2017”. – Санкт-Петербург. – 2017. – P. 392.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. van Lenthe E., Baerends E.J., Snijders J.G. Relativistic regular two-component hamiltonians // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 99. P. 4597–4610.
2. Julliere M. Tunneling between ferromagnetic films // Phys. Lett. A. 1975. Vol. 54. P. 225–226.
3. Volkov N. V. Spintronics: manganite-based magnetic tunnel structures // Uspekhi Fiz. Nauk. 2012. Vol. 55. P. 250–269.
4. Zhao W. et al. Direct imaging of electron transfer and its influence on superconducting pairing at FeSe/SrTiO₃ interface // Sci. Adv. 2017. Vol. 4. P. eaao2682.
5. Becke A.D., Dickson R.M. Numerical solution of Poisson’s equation in polyatomic molecules // J. Chem. Phys. 1988. Vol. 89. P. 2993–2997.
6. Albino A. et al. First-principles investigation of spin-phonon coupling in vanadium-based molecular spin quantum bits // Inorg. Chem. 2019. Vol. 58. P. 10260–10268.
7. Jenkins M.D. et al. A scalable architecture for quantum computation with molecular nanomagnets // Dalt. Trans. 2016. Vol. 45. P. 16682–16693.
8. Weller T.E. et al. Superconductivity in the intercalated graphite compounds C₆Yb and C₆Ca // Nat. Phys. 2005. Vol. 1. P. 39–41.
9. Csányi G. et al. The role of the interlayer state in the electronic structure of superconducting graphite intercalated compounds // Nat. Phys. 2005. Vol. 1. P. 42–45.

Отпечатано в типографии Института физики им. Л.В. Киренского

Сибирского отделения Российской академии наук —

обособленного подразделения ФИЦ КНЦ СО РАН.

Тираж 70 экз. Заказ № 12. Объём 1,4 усл. печ. л. Формат 60×84/16.

660036, Красноярский край, г. Красноярск, ул. Академгородок, 50, стр. 38