

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный
исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения
Российской академии наук» (ФИЦ КНЦ СО РАН)

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской
академии наук – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН (ИФ СО РАН)

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

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук, доцент
Коршунов Максим Михайлович

Красноярск – 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|----|
| ВВЕДЕНИЕ | 4 |
| ГЛАВА 1. НОВЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ И МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ СЛОИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ РАСЧЁТА | 11 |
| 1.1 Магнитные туннельные структуры | 12 |
| 1.2 Интерфейсные сверхпроводники | 16 |
| 1.3 Металлоорганические наноллисты | 20 |
| 1.4 Методы расчёта | 23 |
| 1.4.1 Метод функционала плотности..... | 23 |
| 1.4.2 Обменно-корреляционные функционалы | 28 |
| 1.4.3 Эмпирическая поправка Гримма для учёта сил Ван-дер-Ваальса | 31 |
| 1.4.4 Базисные наборы | 32 |
| 1.4.5 Метод псевдопотенциала..... | 35 |
| ГЛАВА 2. ВЕРТИКАЛЬНЫЕ СПИН-ПОЛЯРИЗОВАННЫЕ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ МОНОСЛОЁВ ДИТЕЛЛУРИДА ВАНАДИЯ И ГРАФЕНА | 37 |
| 2.1 Методы и объекты моделирования | 37 |
| 2.2 Атомная и электронная структура монослоёв $T-VTe_2$ и $H-VTe_2$ | 40 |
| 2.3 Двухслойные гетероструктуры T /графен и H /графен | 45 |
| 2.4 Структура и свойства трёхслойных гетероструктур | 61 |
| $H-VTe_2$ /графен/ $H-VTe_2$, $T-VTe_2$ /графен/ $T-VTe_2$ и $T-VTe_2$ /графен/ $H-VTe_2$ | 61 |

| | |
|--|-----|
| ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ ДВОЙНОГО Ti-O СЛОЯ, ДОПОЛНИТЕЛЬНОГО СЛОЯ Se И ВАКАНСИЙ КИСЛОРОДА НА ЭЛЕКТРОННУЮ СТРУКТУРУ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩЕГО СВЕРХПРОВОДНИКА FeSe/SrTiO ₃ | 74 |
| 3.1 Методы и объекты моделирования | 74 |
| 3.2 Атомная и электронная структура FeSe/SrTiO ₃ с реконструированной поверхностью подложки..... | 75 |
| ГЛАВА 4. ДВУМЕРНЫЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ТАТРАОКСО[8]ЦИРКУЛЕНА И АТОМОВ S-МЕТАЛЛОВ..... | 84 |
| 4.1 Методы и объекты моделирования | 84 |
| 4.2 Атомная и электронная структура металлоорганических полимеров..... | 87 |
| ВЫВОДЫ | 101 |
| БЛАГОДАРНОСТИ | 103 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ..... | 104 |

ВВЕДЕНИЕ

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 металлоорганических 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 $T-VTe_2$, увеличению ширины запрещённой зоны в $H-VTe_2$, появлению дырочного допирования и расщеплению конуса Дирака в графене.

Теоретически исследовано влияние дополнительного слоя селена, расположенного между монослоем $FeSe$ и подложкой на электронную структуру $FeSe/SrTiO_3$. 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 $T-VTe_2$ и графена в элементах спинтроники. Предложенная трёхслойная гетероструктура $T-VTe_2$ /графен/ $T-VTe_2$ может использоваться в качестве магнитной туннельной структуры в новых наноустройствах спинтроники, управляемых туннельным магнитным

сопротивлением или 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 перемангничивания 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 $FeSe / SrTiO_3$ 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 VTe_2 и графена, проводились в программном пакете VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) с использованием базиса плоских волн и PAW формализма. Расчёты для гетероструктуры $FeSe/SrTiO_3$ 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 D2 или D3. 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 VTe_2 /графен и трёхслойных VTe_2 /графен/ VTe_2 вертикальных гетероструктур.

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

3. Влияние слоя селена на электронную структуру и перенос заряда в $FeSe/SrTiO_3$.

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 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.

ГЛАВА 1. НОВЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ И МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ СЛОИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ РАСЧЁТА

В эпоху миниатюризации устройств создание низкоразмерных многофункциональных материалов становится одной из основных задач как научных, так и промышленных сообществ. Особое внимание привлекает создание двумерных (2D) материалов, а также гетероструктур на их основе. Такие материалы обладают новыми свойствами и функциональными возможностями, позволяют осуществлять послойный контроль толщины элементов, дают возможность лёгкого масштабирования компонентов устройств. Ценным источником разнообразных 2D структур являются слоистые материалы. Смежные слои в таких структурах связаны слабыми силами Ван-дер-ваальса, что позволяет легко разделять их или сдвигать друг относительно друга. Использование слоистых материалов в качестве источника 2D структур позволяет создавать новые материалы для разных практических приложений. К перспективным применениям 2D структур относится создание на их основе магнитных туннельных структур и интерфейсных сверхпроводников. Не меньшее внимание привлекает создание двумерных слоёв полимеров на основе органических молекул с сопряжёнными связями. Такие полимеры являются полупроводниками или изоляторами и, следовательно, имеют низкую электропроводность. Однако при легировании происходит добавление электронов в ещё не заполненные зоны, что приводит к увеличению количества делокализованных электронов, которые обладают высокой мобильностью, и, как следствие, существенно улучшает проводимость таких структур. Проводящие полимеры быстро находят новые области применения благодаря сочетанию высокой электропроводности с гибкостью, прочностью, эластичностью и другими свойствами, присущими полимерам.

Среди возможных способов разработки и изучения новых материалов важное место занимает моделирование методами теории функционала плотности.

Последние годы вычислительные методы компьютерного моделирования переживают революционное развитие. Этот прогресс напрямую влияет на развитие науки и промышленности. В настоящее время возможно рассчитать как макроскопические свойства материалов, так и контактные взаимодействия, изучение которых экспериментальными методами в значительной степени затруднено.

1.1 Магнитные туннельные структуры

Одним из перспективных направлений применения слоистых материалов является спинтроника. Спинтроника привлекает всё больший научный интерес благодаря возможности дальнейшего совершенствования современных электронных устройств [10,11], что, в свою очередь, может быть достигнуто дополнением или заменой степени свободы с зарядовой на спиновую при передаче, обработке и хранении данных. Первые спиновые устройства, нашедшие своё применение в электронике в качестве считывающих головок жёстких дисков, – это магнитные структуры, работающие на эффекте гигантского магнитного сопротивления [12]. Дальнейшим развитием магниторезистивных устройств и технологии их изготовления была демонстрация туннельного магнитного сопротивления (ТМС) при комнатной температуре в эпитаксиальных магнитных туннельных структурах с разделяющим слоем из MgO [13–15]. ТМС – это квантовомеханический эффект, который проявляется при протекании тока за счёт туннельного эффекта между двумя электродами из проводящего ферромагнитного материала, разделённых тонким слоем диэлектрика (рисунок 1.1). Сопротивление в таких структурах зависит от взаимной ориентации намагниченности смежных ферромагнитных слоёв. Сопротивление выше при антипараллельной намагниченности слоёв. Значение ТМС более 100% позволяет

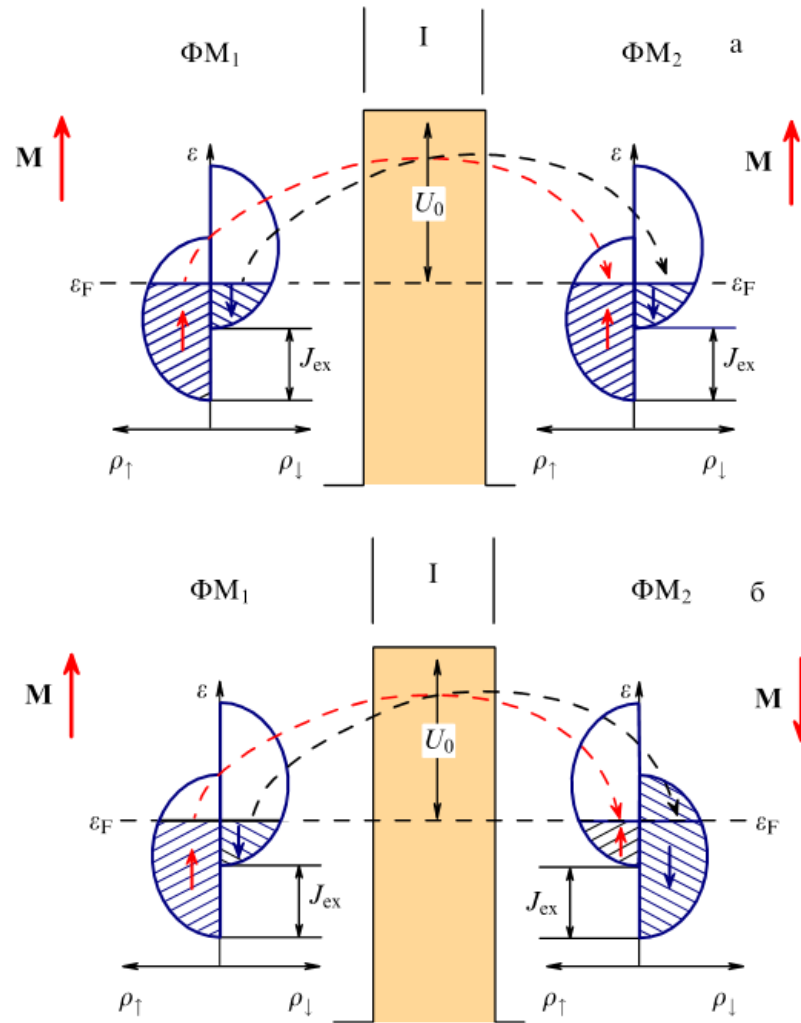


Рисунок 1.1 – Схематическое изображение магнитной туннельной структуры с параллельной (а) и антипараллельной (б) ориентацией смежных магнитных слоёв ΦM_1 и ΦM_2 [16].

использовать такие магнитные туннельные структуры как для создания датчиков магнитного поля и считывающих головок жёстких дисков, так и для создания магниторезистивной оперативной памяти (MRAM) [17]. Запись информации заключается в изменении намагниченности верхнего (перезаписываемого) слоя. По величине протекающего тока определяется сопротивление ячейки и, как следствие, направление намагниченности перезаписываемого слоя. Обычно одинаковая ориентация намагниченности в слоях интерпретируется как «0», в то время как противоположное направление, характеризующееся более высоким сопротивлением, — как «1». Открытие эффекта переноса спинового момента [18],

который позволяет менять ориентацию магнитного слоя в магнитной туннельной структуре с использованием спин-поляризованного тока, сделало магнитные туннельные структуры более привлекательным для производства различных спинтронных устройств, в том числе MRAM [19], радиочастотных датчиков [20], сверхвысокочастотных генераторов и даже искусственных нейронных сетей [21].

Ключевыми преимуществами устройств, основанных на магнитных туннельных структурах, являются энергонезависимость, низкое энергопотребление, высокая скорость обработки данных, высокая плотность размещения элементов устройства и совместимость с полупроводниковыми технологиями КМОП (комплементарная структура металл-оксид-полупроводник). В настоящее время наиболее часто используемыми материалами для изготовления туннельных магнитных структур являются ферромагнитные металлы и сплавы, такие как Fe и CoFeB, различные сплавы Гейслера и диэлектрики, такие как AlO_x и MgO [22]. В то же время достигнут большой прогресс в синтезе двумерных материалов и создании устройств спинтроники на основе монослоёв [23,24]. Применение 2D материалов даёт некоторые преимущества новым электронным устройствам, например такие как, гибкость, прозрачность, лёгкость масштабирования [25].

Распространёнными методами изготовления монослоёв являются химическое осаждение из газовой фазы и механическое расслоение [26]. В то же время недавний прогресс в синтезе позволяет извлекать монослой непосредственно из раствора [27]. Слоистые структуры, такие как дихалькогениды переходных металлов (transition metal dichalcogenides (TMD), рисунок 1.2), являются наиболее привлекательными материалами для синтеза монослоёв. В таких структурах смежные слои связаны слабыми силами Ван-дер-Ваальса, вследствие чего можно легко отделить один слой от остальной части кристалла. Все эти методы позволяют получать образцы монослоёв высокого качества [27–33]. Такие образцы могут успешно использоваться для конструирования высокотехнологичных устройств.

Среди большого семейства дихалькогенидов переходных металлов только дихалькогениды ванадия VX_2 ($X = S, Se, \text{ и } Te$) являются магнитными материалами [34–41]. Разные первопринципные подходы показывают стабильность обеих фаз 2D VX_2 : как тригональной призматической H , так и октаэдрической T . Энергетически предпочтительными конфигурациями являются $T-VTe_2$ и, возможно, $H-VSe_2$ и $H-VS_2$ [33,34,42–44]. Из разных литературных источников [33–38,41,45–47] [48,49] следует, что 2D VX_2 могут быть проводниками, полуметаллами или полупроводниками, ферромагнитными или немагнитными материалами в зависимости от состава, фазы и метода расчёта. VSe_2 и VTe_2 представляют особый интерес из-за возможного существования в них ферромагнетизма при комнатной температуре [38,40].

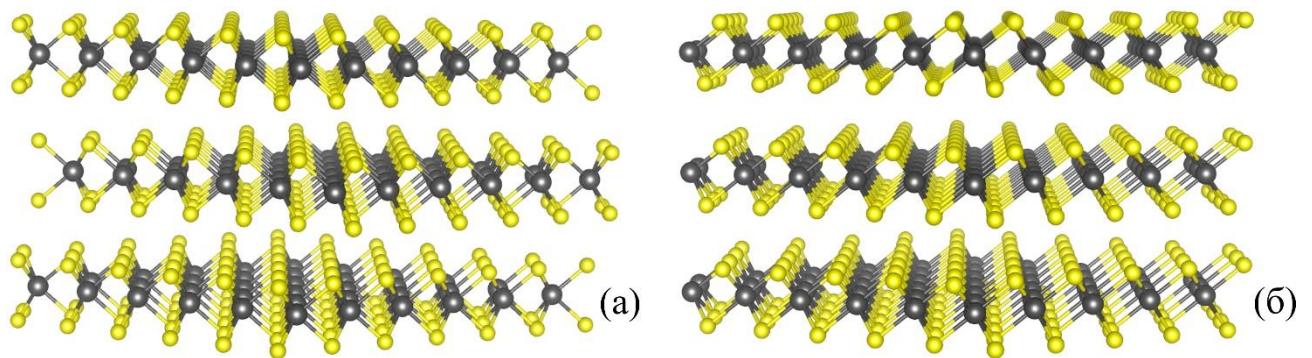


Рисунок 1.2 – Кристаллическая структура дихалькогенидов переходных металлов с тригональной призматической (а) и октаэдрической (б) координациями атомов металлов. Серым цветом обозначены атомы металла, жёлтым – атомы халькогена.

Наряду с дихалькогенидами ванадия графен также является перспективным материалом для спинтроники [50]. Кобас и др. [51] продемонстрировали, что графен может быть изолятором в направлении перпендикулярном его плоскости и эффективным туннельным барьером между двумя ферромагнитными металлическими электродами NiFe и Co. Некоторые TMD/графен гетероструктуры были успешно синтезированы [52,53], что говорит о возможности конструирования новых перспективных магнитных туннельных структур на основе дихалькогенидов ванадия и графена.

1.2 Интерфейсные сверхпроводники

Другое перспективное направление для применения слоистых материалов и гетероструктур – это интерфейсные сверхпроводники (рисунок 1.3). В таких системах сверхпроводимость возникает на границе раздела двух разнородных материалов. Перенос заряда между составляющими гетероструктур приводит к двумерному ограничению носителей заряда, что способствует возникновению сверхпроводимости на границе раздела. Экспериментальные работы показали, что создание интерфейсных сверхпроводников может существенно увеличить критическую температуру перехода в сверхпроводящее состояние (T_c) по сравнению с объёмными аналогами [54]. Поразительный прорыв в интерфейсной сверхпроводимости произошёл в 2012 году, когда было обнаружено неожиданно высокое значение T_c в монослое FeSe на подложке SrTiO₃ (001) [55,56].

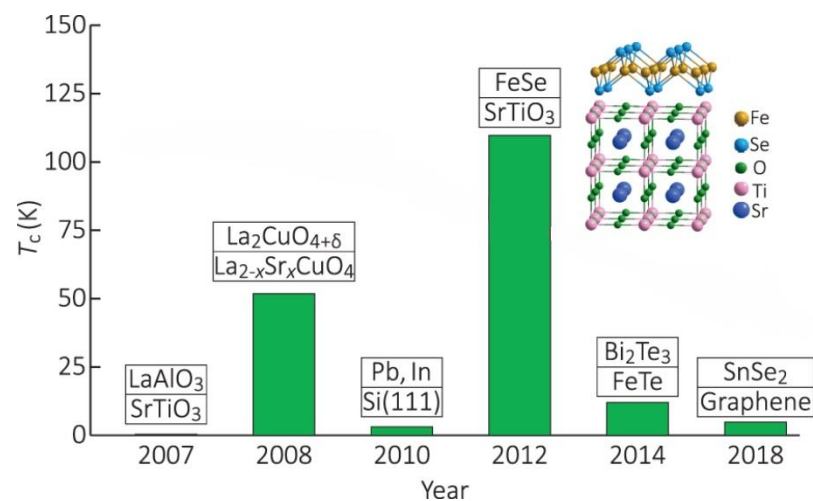


Рисунок 1.3 – Хронология развития интерфейсных сверхпроводников и их критическая температура (T_c). На вставке показана структура сверхпроводника, состоящего из монослоя FeSe, выращенного на подложке SrTiO₃ [54].

Интерфейсный сверхпроводник FeSe/SrTiO₃ относится к сверхпроводникам на основе железа. Такие материалы представляют собой особый класс высокотемпературных сверхпроводников, в которых проводящей плоскостью

является квадратная решётка атомов железа. Из этих соединений, обладающих сверхпроводимостью, можно выделить два класса: пниктиды и халькогениды. В первом случае атомы железа находятся в тетраэдрическом окружении атомов As, во втором – атомов Se. Каждый из компонентов может быть заменён каким-либо другим элементом, что приводит к допированию и искажению кристаллической решётки. В результате наблюдается богатая фазовая диаграмма, которая включает, помимо прочего, антиферромагнитную и сверхпроводящую фазы. Близость магнитной фазы предполагает влияние спиновых флуктуаций на образование куперовских пар [57]. Исходя из идей Берка и Шриффера [58], теория спин-флуктуационного сверхпроводящего спаривания обеспечивает последовательное объяснение некоторых важных особенностей сверхпроводимости в материалах на основе Fe [57,59,60]. Наблюдение пика спинового резонанса в неупругом рассеянии нейтронов [61–65] и интерференционной картины квазичастиц [66–69] в сканирующей туннельной спектроскопии подтверждает наличие параметра порядка с противоположными знаками на дырочных и электронных карманах, предсказанного в теории спин-флуктуационного сверхпроводящего спаривания [70–74]. Другие подходы к теории включают спаривание вследствие орбитальных флуктуаций, поддерживаемых фононами [75] или вершинными поправками [76].

Открытие сверхпроводимости в монослоях FeSe с T_c вплоть до 100 К представляет собой ещё одну загадку физики соединений железа [55,56,77,78]. К настоящему времени предложены различные механизмы сверхпроводящего спаривания в монослое FeSe, в том числе специфическая реализация электрон-фононного взаимодействия [79,80], нематические флуктуации [81,82], орбитальные флуктуации [83], спиновые флуктуации [84] и спиновые флуктуации с участием зарождающихся зон [85]. Последние достижения в области сканирующей туннельной спектроскопии халькогенидов железа подтверждают наличие параметра порядка с противоположными знаками [86,87].

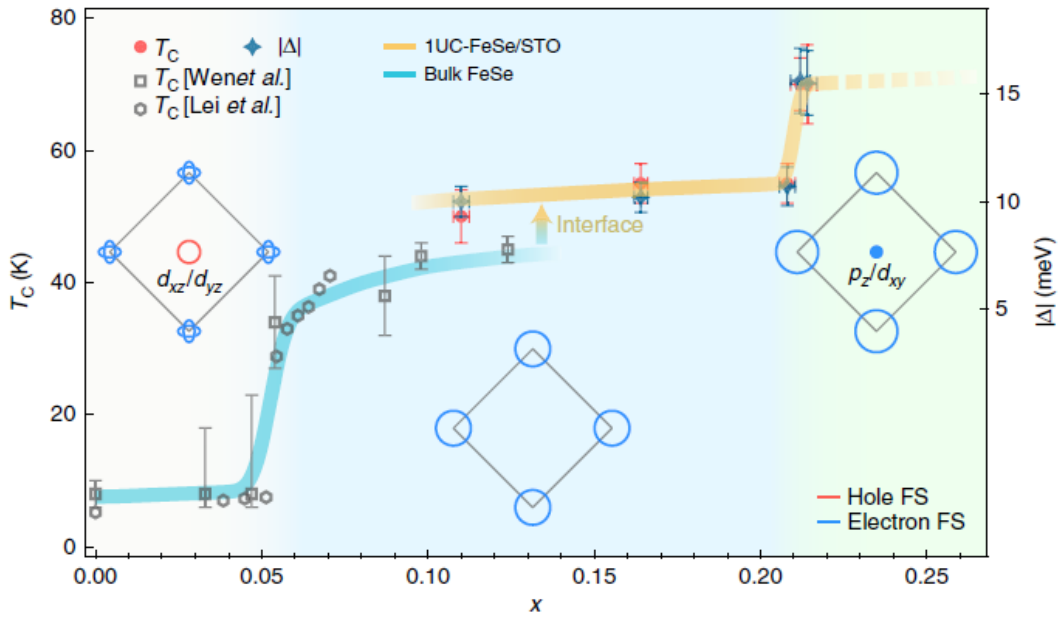


Рисунок 1.4 – Зависимость критической температуры T_c и поверхности Ферми интерфейсного сверхпроводника FeSe/SrTiO₃ от величины электронного допирования (x) [88].

В основе любой теории спаривания лежит зонная структура и поверхность Ферми. Таким образом, знание особенностей зонной структуры является чрезвычайно важным. Фотоэмиссионная спектроскопия с угловым разрешением (ARPES) показывает, что имеет место лишь один вид поверхности Ферми – электронные карманы в углах зоны Бриллюэна (точки M) [89], в то время как в центре зоны Бриллюэна дырочных карманов не наблюдается (точка Γ) (рисунок 1.4). С увеличением числа слоёв FeSe дырочные карманы в точке Γ становятся видимыми в ARPES, и в то же время сверхпроводимость исчезает [90]. Удивительно, что, несмотря на успешное качественное и даже полуколичественное описание электронной структуры кристаллов железосодержащих пниктидов и халькогенидов в рамках современных методов расчёта зонной структуры, они не могут воспроизвести такую топологию поверхности Ферми. Например, существующие исследования в рамках теории функционала плотности не выявили существенных различий между монослоем и бислоем FeSe [91].

Есть как минимум две причины, по которым это может произойти. Первая связана с глобальной проблемой теории функционала плотности (DFT) при описании систем с сильными электронными корреляциями. Если это так, то есть монослой FeSe представляет класс систем с сильными электронными корреляциями, то для описания его электронной структуры требуется какой-то особый подход, и, кроме того, теория сверхпроводимости должна быть сформулирована с учётом сильных электронных корреляций. Существует, однако, ещё одна причина того, почему существует расхождение между результатами DFT с экспериментально наблюдаемой поверхностью Ферми. Это связано с атомной структурой интерфейса FeSe/SrTiO₃. Интерфейс кажется более сложным, чем можно ожидать, потому что подготовка монослоя довольно громоздка. Если FeSe нанести на графен или SrTiO₃, он не станет ни металлом, ни сверхпроводником. Однако если его осадить на обогащённый селеном SrTiO₃ и затем отжечь – появляется сверхпроводимость с высоким значением T_c [55,77]. Процессы отжига и бомбардировки селеном естественным образом модифицируют поверхность SrTiO₃.

Есть несколько экспериментальных исследований интерфейса, которые выявили присутствие двух слоёв TiO_x поверх SrTiO₃ [92,93]. Присутствие двух слоёв TiO_x, а также возможные вакансии кислорода, которые могут появиться в процессе отжига, были учтены в расчётах из первых принципов в работах, что привело к некоторому успеху в объяснении исчезновения дырочного кармана в точке Γ [94,95]. В недавних экспериментальных исследованиях на изображениях, полученных с помощью сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (STEM) был обнаружен дополнительный слой Se, расположенный между монослоем FeSe и SrTiO₃, завершённым слоем TiO_x (рисунок 1.5) [96]. Этот новый факт может оказаться важным для зонной структуры FeSe и должен быть принят во внимание.

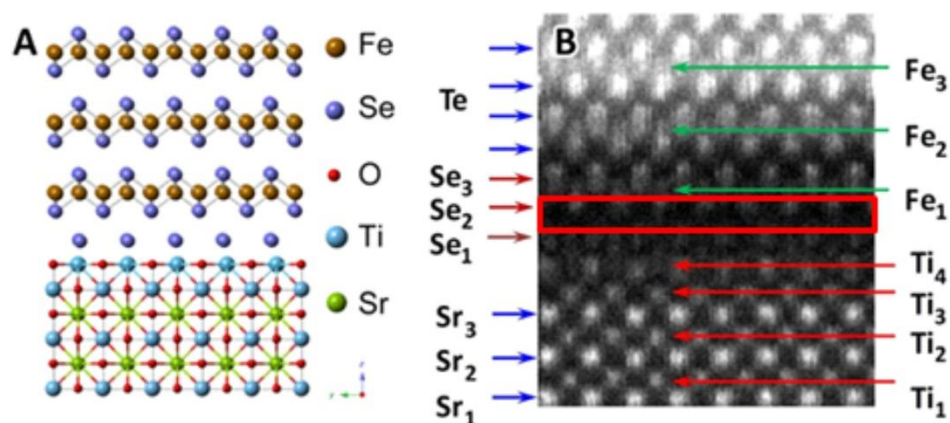


Рисунок 1.5 – Изображение HAADF-STEM интерфейсного сверхпроводника FeSe/SrTiO₃, полученное в работе [96]. Дополнительный слой селена выделен красным прямоугольником.

1.3 Металлоорганические наноллисты

Большое внимание привлекает создание двумерных металлоорганических слоёв, которые находят широкое применение в науке и технике. Использование органических мономеров в качестве исходных фрагментов для создания 2D материалов позволяет гибко регулировать свойства таких систем. Свойства зависят как от типа выбранных мономеров и способа их связывания, так и от размера полученных наноструктур [97,98]. Особое внимание привлекают конъюгированные полимеры на основе гетероциклических молекул с сопряжёнными связями. Благодаря наличию делокализованных электронов можно добиться хороших проводящих свойств в таких полимерах. Недавно было предсказано существование новых двумерных конъюгированных полимеров на основе тетраоксо[8]циркулена (ТОС) [97], которые представляют собой плоские пористые монослои с пространственной группой симметрии $P4/mmm$ (рисунок 1.6). В работе [97] говорится, что наноллисты ТОС термодинамически и

кинетически стабильны и являются немагнитными полупроводниками или полуметаллами с прямой запрещённой зоной, ширина которой зависит от количества фрагментов в структуре [99] и значительно уменьшается по мере их увеличения. Кроме того, эти соединения обладают значительной механической прочностью [100], могут сильно поглощать видимый свет [100–102], таким образом, они могут найти применение в солнечной и термоэлектрической энергетике.

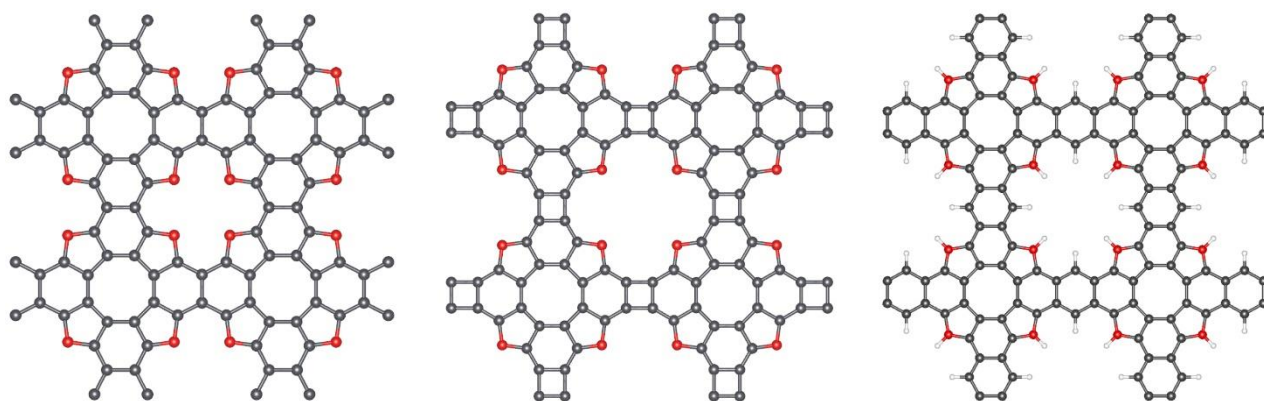


Рисунок 1.6 – Структура полимеров на основе тетраокса[8]циркулена. Серый, красный и белый цвета соответствуют атомам углерода, кислорода и водорода.

Уникальная структура полимеров на основе ТОС позволяет равномерно и равноудалённо встраивать атомы металлов, размещая их в поры полимеров, что расширяет возможности регулирования свойств. В настоящее время известен ряд перспективных металлоорганических полимеров, которые обладают широким спектром потенциальных применений, таких как полупроводниковая промышленность, спинтроника [103,104], оптоэлектроника, катализ [105], устройства для хранения газов [106,107] и магнитные запоминающие устройства [108]. На сегодняшний день М. Абель с соавторами [109]. синтезировали однослойный двумерный Fe-фталоцианин, в котором атомы железа регулярно встроены в решётку полимера. Авторы сообщают, что используемый для синтеза метод является гибким и может быть применён для синтеза других пористых двумерных металлоорганических наноллистов. Более того для создания Mn-

фталоцианинов был успешно применён механизм ступенчатой полимеризации [110]. Кроме того, недавно методом температурной полимеризации был синтезирован ряд металлоорганических полимеров на основе фталоцианинов и атомов переходных металлов таких, как Cr, Fe, Co, Ni и Cu [111]. Все вышеперечисленные данные позволяют надеяться, что в ближайшее время будут синтезированы и другие перспективные металлоорганические полимеры.

Хотя допирование *d*-металлами даёт много новых свойств материалам, допирование *s*-металлами также является широко используемой схемой изменения свойств двумерных материалов. Например, литирование приводит к электронному допированию MoS₂ и вызывает структурный фазовый переход между тригональной призматической фазой и октаэдрической фазой [112,113]. Допирование щелочными и щелочноземельными металлами приводит к усилению проводимости и возникновению сверхпроводящих состояний. Сверхпроводящие состояния были обнаружены в легированном кальцием графите с критической температурой перехода в сверхпроводящее состояние (T_c) 11,5 К [114–116], а также в плёнках графена с аналогичной T_c [117]. Интеркалирование волокон графена кальцием приводит к сверхпроводящему переходу при ~11 К [118]. Кроме того, сверхпроводимость была обнаружена в углеродных материалах, легированных щелочными металлами, такими как Li, Na, K [115,119–123]. Некоторые углеводороды, легированные щелочными металлами, продемонстрировали сверхпроводящие свойства с критическими температурами, подобными или выше тех, что у графита и графена [124–128]. В частности, сверхпроводимость до 33 К и до 123 К была обнаружена соответственно в дибензопентацене [129] и в пара-терфениле, легированных калием [130,131]. Исходя из вышесказанного, интересно рассмотреть влияние допирования новых полимеров ТОС атомами *s*-металлов.

1.4 Методы расчёта

1.4.1 Метод функционала плотности

Метод функционала плотности (DFT) в настоящее время является наиболее широко используемым методом для расчёта электронной структуры в физике конденсированных сред и квантовой химии. DFT основан на теореме Хоэнберга-Кона [132], из которой следует, что электронная энергия системы в основном состоянии является функционалом электронной плотности. Однако теорема не даёт конкретного способа построения функционала, который бы связывал электронную плотность $\rho(\vec{r})$ с электронной энергией. В адиабатическом приближении энергия состоит из кинетической энергии электронов, энергии взаимодействия электронов между собой и энергии взаимодействия электронов со всеми N ядрами:

$$E_0 = \langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle = \left\langle \varphi \left| -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla^2 + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{i,\alpha}^{N,\alpha} \left(-\frac{z_\alpha}{R_\alpha - r} \right) \right| \varphi \right\rangle, \quad (1.1)$$

где \hat{H} – электронный гамильтониан системы, φ – волновая функция системы, z_α – заряд ядра α , R_α – координаты ядер, r – координаты электронов. Поскольку все вклады в электронную энергию симметричны относительно перестановок электронов (функция φ – антисимметрична согласно постулату Паули, но под интегралом находится $\varphi \cdot \varphi$), можно рассчитать среднее значение оператора для конкретного электрона или выделенной пары электронов и умножить его на число электронов N в системе или их пар.

$$E_0 = N \left\langle \varphi \left| -\frac{1}{2} \nabla_1^2 \right| \varphi \right\rangle + \frac{N(N-1)}{2} \left\langle \varphi \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi \right\rangle + N \left\langle \varphi \left| -\sum_{\alpha=1}^K \frac{z_\alpha}{R_{1\alpha}} \right| \varphi \right\rangle, \quad (1.2)$$

где $\langle T_e \rangle = \left\langle \varphi \left| -\frac{1}{2} \nabla_1^2 \right| \varphi \right\rangle$ – среднее значение оператора кинетической энергии для электрона 1, $\langle V_{ee} \rangle = \left\langle \varphi \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi \right\rangle$ – среднее значение оператора Кулоновского

взаимодействия двух электронов с номерами 1 и 2, $\langle V_{ne} \rangle = \left\langle \varphi \left| -\sum_{\alpha=1}^K \frac{z_{\alpha}}{R_{1\alpha}} \right| \varphi \right\rangle$ – среднее значение оператора взаимодействия электрона 1 со всеми ядрами. В общем случае, когда про функцию φ ничего не известно, ни кинетическую энергию, ни энергию электрон-электронного взаимодействия не удаётся представить, как функционал электронной плотности. В данном уравнении явным образом выразить через электронную плотность можно только последнее слагаемое:

$$\hat{\vartheta}(\vec{r}_1) = \int \rho(\vec{r}_1) \left(-\sum_{\alpha=1}^K \frac{z_{\alpha}}{R_{\alpha-r}} \right) d\vec{r}_1. \quad (1.3)$$

$\hat{\vartheta}(\vec{r}_1)$ – потенциал взаимодействия 1-ого электрона со всеми ядрами. Поскольку электроны находятся во внешнем потенциале, который создают ядра, то распределение электронной плотности полностью определяется этим внешним потенциалом:

$$\hat{V}_{ne} = \sum_{i=1}^N \hat{\vartheta}(\vec{r}_i). \quad (1.4)$$

Эта идея лежит в основе всех последующих конструкций в методе функционала плотности. Изменения во внешнем потенциале приводят к изменениям в распределении электронной плотности и, как следствие, к изменению энергии.

Поскольку энергия в целом – это функционал электронной плотности и энергия электрон-ядерного взаимодействия – это функционал электронной плотности, то $\langle \hat{T}_e \rangle + \langle \hat{V}_{ee} \rangle$ тоже является функционалом электронной плотности $F[\rho(\vec{r}_1)]$ (функционал Хоэнберга-Кона). Явного аналитического выражения для $F[\rho(\vec{r}_1)]$ не существует. Если записать этот функционал для однодетерминантного случая, как в методе Хартри-Фока, то функция φ может быть представлена одним единственным определителем $\Phi \approx \Phi_0$ (одноэлектронное приближение). В одноэлектронном приближении для электрон-электронного взаимодействия получается следующее выражение:

$$\begin{aligned} \langle \hat{V}_{ee} \rangle &= \langle \Phi_0 \left| \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} \right| \Phi_0 \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N (J_{ij} - K_{ij}) = \\ &= \frac{1}{2} \int \sum_{i,j} \frac{\varphi_i^*(\vec{r}_i) \varphi_j^*(\vec{r}_j) \varphi_i(\vec{r}_i) \varphi_j(\vec{r}_j)}{r_{ij}} d\vec{r}_i d\vec{r}_j - \frac{1}{2} \int \sum_{i,j} \frac{\varphi_i^*(\vec{r}_i) \varphi_j^*(\vec{r}_i) \varphi_i(\vec{r}_j) \varphi_j(\vec{r}_j)}{r_{ij}} d\vec{r}_i d\vec{r}_j \delta_{\gamma_i \gamma_j}, \end{aligned} \quad (1.5)$$

где J_{ij} и K_{ij} – кулоновский и обменный интегралы. Определитель Φ_0 построен из функций $\psi_i = \varphi_i \gamma_i$, где φ_i – пространственная функция, γ_i – спиновая функция для спина «вверх» α или для спина «вниз» β . Функция распределения электронной плотности в однодетерминантном приближении имеет следующий вид:

$$\rho(\vec{r}) = N \int |\Phi_0|^2 d\sigma_1 d\sigma_2 \dots dN = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r}_1)|^2, \quad (1.6)$$

где φ_i – занятые орбитали, $|\varphi_i(\vec{r}_1)|^2$ – функция распределения заряда электрона в пространстве. Тогда кулоновский интеграл может быть представлен в следующем виде:

$$\frac{1}{2} \int \frac{\sum_i |\varphi_i(\vec{r}_i)|^2 \sum_j |\varphi_j(\vec{r}_j)|^2}{r_{ij}} d\vec{r}_i d\vec{r}_j + E_x^{HF} = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_i)\rho(r_j)}{r_{ij}} d\vec{r}_i d\vec{r}_j + E_x^{HF}, \quad (1.7)$$

где $\frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_i)\rho(r_j)}{r_{ij}} d\vec{r}_i d\vec{r}_j = V_c[\rho(\vec{r})]$, E_x^{HF} – вклад обменных интегралов во взаимодействие. Таким образом для межэлектронного взаимодействия удаётся представить кулоновское взаимодействие через электронную плотность. Но даже в однодетерминантном приближении остаются обменные вклады, которые через функцию $\rho(\vec{r})$ не выражаются.

Кинетическая энергия электронов в однодетерминантном приближении:

$$\langle T_e \rangle = \langle \varphi | -\sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 | \varphi \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 | \varphi_i \rangle = T_s, \quad (1.8)$$

где i нумеруют различные одноэлектронные состояния в системе, из которых построен определитель $|\Phi_0|$. Каждый из этих интегралов – это кинетическая энергия отдельного электрона, распределение заряда которого в пространстве определяется функцией φ_i . Это выражение соответствует случаю, когда электроны, не взаимодействуют между собой и являются независимыми. Оно не является функционалом электронной плотности и обозначается как T_s – кинетическая энергия Слэйтера. Для более корректного описания состояния необходимо аппроксимировать многоэлектронную функцию линейной комбинацией определителей:

$$\Phi = \sum_k C_k \Phi_k. \quad (1.9)$$

Дальнейшее развитие эта теория получила в работе Кона и Шэма [133,134], в результате чего стало возможным применение метода функционала плотности непосредственно в физике конденсированного состояния и вычислительной химии. Кон и Шэм предложили выделить кулоновскую составляющую межэлектронного взаимодействия, поскольку она явно будет доминирующей и выражается через $\rho(\vec{r})$:

$$\langle V_{ee} \rangle = V_c + \Delta V_{ee}. \quad (1.10)$$

В однодетерминантном случае $\Delta V_{ee} = E_x^{HF}$, во многодетерминантном случае ΔV_{ee} включает обмен и часть электронной корреляции:

$$\Delta V_{ee} = E_x + E_c. \quad (1.11)$$

Многодетерминантное приближение для кинетической энергии:

$$\langle T_e \rangle = T_s + \Delta T. \quad (1.12)$$

ΔT включает в себя составляющие электронной корреляции. В однодетерминантном приближении ΔT отсутствует.

Принимая во внимание предыдущие выкладки запишем полное выражение для энергии электронов:

$$E_{1e}(\rho) = \int \rho(r_1) \left(-\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{R_{\alpha 1}} \right) dr_1 + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + \sum_i \langle \varphi | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 | \varphi \rangle + \Delta V_{ee} + \Delta T, \quad (1.13)$$

где первое слагаемое – это энергия взаимодействия электронов с ядрами, второе слагаемое – это энергия кулоновского отталкивания электронов, третье – это кинетическая энергия электронов, как независимых частиц. Последние два слагаемых – это обменно-корреляционная энергия:

$$\Delta V_{ee} + \Delta T = E_{xc}. \quad (1.14)$$

Предполагается, что эта составляющая энергии является функционалом электронной плотности. Явного аналитического выражения для этого функционала нет. Разные методы расчёта отличаются формой обменно-корреляционного функционала.

Чтобы решить уравнение (1.13), нужно предположить, как связаны φ_i с распределением электронной плотности. Для этого предполагается, что сумма

плотностей распределения отдельных электронов есть распределение электронной плотности:

$$\rho(\vec{r}_1) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r}_1)|^2. \quad (1.15)$$

Получаем систему уравнений для определителей φ_i , а не для электронной плотности. В итоге электронная энергия вновь оказывается функционалом одноэлектронных функций φ_i ($E_e[\varphi_1 \dots \varphi_n]$). Ищем минимум энергии E_e , потому что рассматривается исключительно основное состояние. Необходимым условием минимума является равенство нулю первой вариации соответствующего функционала $\delta E_e = 0$. Дополнительно предполагается возможность представить обменно-корреляционный функционал в виде:

$$E_{XC}[\rho] = \int \varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r}_1)] \rho(\vec{r}_1) d\vec{r}_1, \quad (1.16)$$

где $\varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r}_1)]$ – обменно-корреляционная энергия в расчёте на один электрон. Подставляя в функционал (1.13) $\sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r}_1)|^2$ вместо $\rho(\vec{r})$ и учитывая выражение (1.16), получаем систему уравнений:

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha}{R_{\alpha 1}} + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + \varepsilon_{XC} \right) \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i, \quad (1.17)$$

где $\left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha}{R_{\alpha 1}} + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + \varepsilon_{XC} \right)$ – одноэлектронный оператор Кона-Шэма (\hat{F}_{KS}). Оператор Кона-Шэма включает оператор кинетической энергии, оператор взаимодействия электрона со всеми ядрами, оператор кулоновского взаимодействия выделенного электрона со всеми остальными, обменно-корреляционную энергию (потенциал обменно-корреляционной энергии). φ_i – канонические одноэлектронные орбитали. Строится условный функционал I :

$$I = E_e - \sum \varepsilon_{ij} (\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle - \delta_{ij}), \quad (1.18)$$

где ε_{ij} – неопределенный множители Лагранжа. Одноэлектронные функции раскладываются по выбранному базису. Уравнения решаются итерационным методом.

1.4.2 Обменно-корреляционные функционалы

Поскольку конкретный вид обменно-корреляционного функционала неизвестен, для практических расчётов приходится использовать некоторые приближения. О качестве приближений судят по тому, насколько хорошо функционал воспроизводит энергию атомизации и энергию ионизации, структурные параметры. Общим для всех приближений является предположение, что обменная $E_X[\rho]$ и корреляционная $E_C[\rho]$ части независимы:

$$E_{XC}[\rho] = E_X[\rho] + E_C[\rho]. \quad (1.19)$$

В простейшем приближении, каковым является приближение локальной плотности (LDA – Local Density Approximation) [133], предполагается, что электронная плотность системы может быть описана в отдельной области пространства (локально) как электронная плотность однородного электронного газа. В этом случае плотность обменной энергии на один электрон ε_X приобретает простую аналитическую форму:

$$\varepsilon_X = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi} \right)^{1/3}, \quad (1.20)$$

а полная обменная энергия выражается следующим образом:

$$E_X[\rho] = \int \varepsilon_X(\rho) \rho(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (1.21)$$

$$E_X[\rho] = \text{const} \int \rho^{4/3} d\vec{r}. \quad (1.22)$$

Данный функционал подходит для описания кристаллов из одинаковых ядер, например металлов, поскольку в них неплохо реализуется однородное распределение электронной плотности. Чем больше ядер разного типа в системе, тем хуже работает модель. Плотность оказывается завышена в области связи между ядрами. Среднее отклонение энергии атомизации составляет 36 ккал/моль [135]. С учётом спиновой составляющей E_X может быть записана как

$$E_X = \text{const} \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \int \rho_{\sigma}^{4/3} d\vec{r}. \quad (1.23)$$

Эта модель называется приближением локальной спиновой плотности (LSDA) и может применяться для систем, в которых плотности α и β не равны друг другу. Оценка корреляционного вклада впервые была сделана Е.П.Вигнером [136]:

$$\varepsilon_C = - \left(\frac{0,44}{r_s + 7.8} \right), \quad (1.24)$$

а позднее улучшена Д.М.Сиперли [137,138], который с помощью метода Монте-Карло вычислил ε_C с высокой точностью ($\sim 1\%$).

В случае неоднородного распределения электронной плотности значение обменно-корреляционного потенциала в точке, определяемой радиус-вектором \vec{r} , зависит не только от значения электронной плотности в этой точке, но и от её вариации по координате вблизи этой точки. Таким образом учёт эффектов неоднородности введением зависимости обменной и корреляционной энергий от градиента электронной плотности позволяет выйти за приближение LDA. Приближение, которое учитывает первую производную электронной плотности называется обобщённым градиентным приближением (GGA – Generalized Gradient Approximation):

$$E_{XC}^{GGA} = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta) d\vec{r}. \quad (1.25)$$

Для расчёта твёрдых тел наиболее широко используется приближение GGA в формулировке Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [139]. Корреляционная энергия записывается как

$$E_C^{GGA} = \int \rho(\vec{r}) [\varepsilon_C^{unif}(\vec{r}_s, \zeta) + H(\vec{r}_s, \zeta, t)] d\vec{r}. \quad (1.26)$$

где ε_C^{unif} – корреляционная энергия на одну частицу однородного электронного

газа, \vec{r}_s – локальный радиус Зейтца $\left(\rho = \frac{3}{4\pi r_s^3} = \frac{k_f^3}{3\pi^2} \right)$, $\zeta = \frac{\rho_\uparrow - \rho_\downarrow}{\rho}$ – относительная

спиновая поляризация, $t = \frac{\nabla\rho}{2\phi k_s \rho}$ – приведённый градиент электронной плотности,

$\phi(\zeta) = \frac{(1+\zeta)^{2/3} + (1-\zeta)^{2/3}}{2}$ – спин масштабирующий коэффициент, $k_s = \sqrt{4k_F/\pi a_0}$ –

волновая константа экранирования Томаса-Ферми, $k_f = (3\pi^2\rho)^{1/3}$, $a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}$ –

первый Боровский радиус. Градиентный вклад H имеет следующий вид:

$$H = \left(\frac{e^2}{a_0}\right) \gamma \phi^3 \ln \left\{ 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left[\frac{1+At^2}{1+At^2+A^2t^4} \right] \right\}. \quad (1.27)$$

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \left\{ \exp \left[\frac{-\varepsilon_c^{unif}}{\gamma \phi^3 (e^2/a_0)} \right] - 1 \right\}^{-1}. \quad (1.28)$$

Обменная энергия при $\zeta = 0$ имеет следующий вид:

$$E_X^{GGA} = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_X^{unif}(\rho) F_X(s) d\vec{r}, \quad (1.29)$$

где $\varepsilon_X^{unif} = -\frac{3e^2 k_f}{4\pi}$ – обменная энергия на одну частицу однородного электронного газа. Точная обменная энергия определяется спин-масштабированным соотношением:

$$E_X[\rho_\alpha, \rho_\beta] = (E_X[2\rho_\alpha] + E_X[2\rho_\beta])/2, \quad (1.30)$$

где $F_X(s)$ – функция линейного отклика, $s = \frac{|\nabla\rho|}{2k_f\rho}$ – градиент плотности.

Данный функционал хорошо описывает основное состояние многих твёрдых тел, поэтому широко используется для изучения структуры и свойств материалов. Однако и он имеет ряд недостатков: систематически недооценивает ширину запрещённой зоны [140], переоценивает эффекты делокализации электронов и поэтому некорректно описывает многие соединения d - и f -элементов. Частично решить эту проблему позволяют гибридные функционалы, которые включают в себя Хартри-Фоковский обмен. Одним из наиболее простых гибридных функционалов с высокой точностью расчёта, не требующий больших вычислительных ресурсов, является функционал Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE) [141]. В данном функционале вычисление пространственного разложения Хартри-Фоковского обменного взаимодействия ускоряется заменой полного Кулоновского потенциала $1/r$ экранированным. Кулоновский потенциал для обмена разбивается на две компоненты: компоненту ближнего (SR) и компоненту дальнего (LR) действия:

$$\frac{1}{r} = \frac{1-\text{erf}(\omega r)}{r} + \frac{\text{erf}(\omega r)}{r}. \quad (1.31)$$

Здесь для получения расщепления кулоновского потенциала используется функция ошибки (erf), поскольку она приводит к вычислительным преимуществам при оценке короткодействующих интегралов Хартри-Фоковского

обмена. Параметр экранирования ω определяет диапазон разделения кулоновского потенциала на SR и LR области. HSE функционал сохраняет только часть Хартри-Фоковского нелокального обмена в SR области ($E_X^{HF,SR}$). В результате обменно-корреляционная энергия имеет вид:

$$E_{XC}^{HSE} = \alpha E_X^{HF,SR}(\omega) + (1 - \alpha) E_X^{PBE,SR}(\omega) + E_X^{PBE,LR}(\omega) + E_C^{PBE}, \quad (1.32)$$

где α – параметр смешивания. Остальные компоненты ближнего ($E_X^{PBE,SR}$) и дальнего ($E_X^{PBE,LR}$) обменного взаимодействия вычисляются путём интегрирования в PBE функционале. E_C^{PBE} – это корреляционная энергия PBE. При $\omega \rightarrow \infty$ данный функционал приближается к функционалу PBE, а при $\omega = 0$ – к PBE0 функционалу. Было показано, что стандартные значения $\alpha = 0.25$ $\omega = 0,2$ дают хорошие результаты для большинства систем [141]. Функционал с такими параметрами обозначается как HSE06.

1.4.3 Эмпирическая поправка Гримма для учёта сил Ван-дер-Ваальса

Общий недостаток всех обычных функционалов GGA, включая гибридные функционалы, заключается в том, что они не описывают дальнедействующие электронные корреляции, которые ответственны за взаимодействия Ван-дер-Ваальса. С практической точки зрения, когда основное внимание уделяется надёжности и скорости вычислений метода, наиболее удобными являются эмпирические дальнедействующие поправки к стандартным функционалам. Одним из наиболее широко применяемых и хорошо оттестированных методов является DFT-D в котором используются эмпирические поправки Гримма. Основная идея заключается в ограничении описания корреляционных взаимодействий методом функционала плотности: ближние взаимодействия описываются обычным функционалом DFT, в то время как взаимодействия на средних и больших межатомных расстояниях описываются с помощью

затухающих членов $C_{6ij} \cdot R^{-6}$. Выражение для полной энергии в методе DFT-D имеет следующий вид:

$$E_{DFT-D} = E_{KS-DFT} + E_{disp}, \quad (1.33)$$

где E_{KS-DFT} – полная энергия, полученная обычным DFT методом, E_{disp} – дисперсионная поправка Гримма, которая в случае D2 [142] версии метода имеет вид:

$$E_{disp} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_L \frac{C_{6ij}}{r_{ij,L}^6} f_{d,6}(r_{ij,L}), \quad (1.34)$$

где $L = (l_1, l_2, l_3)$ – векторы трансляции ячейки, C_{6ij} – коэффициенты дисперсии для пары атомов i и j , N – количество атомов, $r_{ij,L}$ – расстояния между атомами, $f_{d,6}(r_{ij}) = \frac{s_6}{1+e^{-d(r_{ij}/(s_R R_{0ij}))^{-1}}}$ – функция затухания, используемая для минимизации вкладов от взаимодействий на расстояниях длин связей, s_6 – глобальный параметр масштабирования. Дисперсионная поправка в DFT-D3 [143] выражается следующим образом:

$$E_{disp} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_L \left(\frac{C_{6ij}}{r_{ij,L}^6} f_{d,6}(r_{ij,L}) + \frac{C_{8ij}}{r_{ij,L}^8} f_{d,8}(r_{ij,L}) \right), \quad (1.35)$$

$$f_{d,6}(r_{ij}) = \frac{s_n}{1+6(r_{ij}/(s_{R,n} R_{0ij}))^{-\alpha_n}}, \quad (1.36)$$

где $R_{0ij} = \sqrt{C_{8ij}/C_{6ij}}$. В отличие от DFT-D2 метода, в DFT-D3 коэффициенты дисперсии C_{6ij} зависят от геометрии и подбираются с учётом координационного числа атомов в структуре.

1.4.4 Базисные наборы

Как уже говорилось в параграфе 1.4.1, для решения уравнений Кона-Шэма необходимо разложить одноэлектронные функции φ_i по базисному набору известных функций. В качестве таких функций могут использоваться

экспоненциальные и полиномиальные функции, Гауссовы функции, объёмные и плоские волны и т.д. Подбирать базисный набор необходимо основываясь на типе выбранной системы (молекулярные системы, периодические материалы и т.д.), физике решаемой задачи и вычислительных требованиях. Базисные функции должны позволять легко вычислять все необходимые интегралы.

Для периодических систем удобно использовать базис плоских волн [144]. Основное преимущество базиса плоских волн состоит в том, что он гарантированно плавно и монотонно сходится к целевой волновой функции. В этом базисе происходит разложение волновой функции по базисному набору плоских волн с использованием теоремы Блоха. Согласно этой теореме, собственные состояния одноэлектронного гамильтониана с периодическим потенциалом, имеющим период решётки, могут быть выбраны таким образом, чтобы их волновые функции имели форму плоской волны, умноженной на функцию, обладающую той же периодичностью:

$$\varphi_{nk}(r) = u_{nk}(r)e^{ikr}, \quad (1.37)$$

где k – волновой вектор, $u_{nk}(r)$ – периодическая функция, которая имеет следующий вид:

$$u_{nk}(r) = \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_{Gnk} e^{iGr}, \quad (1.38)$$

при этом $u_{nk}(r + R) = u_{nk}(r)$. G – вектор обратной решётки, Ω – объём элементарной ячейки. Тогда выражение для $\varphi_{nk}(r)$ может быть записано как сумма плоских волн:

$$\varphi_{nk}(r) = \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_{Gnk} e^{i(G+k)r}. \quad (1.39)$$

Базисный набор включает все плоские волны, для которых выполняется неравенство:

$$\frac{1}{2} |G + k|^2 < E_{cutoff}. \quad (1.40)$$

Другой популярный базисный набор для периодических систем использует для описания волновой функции набор численно определяемых псевдо-атомных орбиталей (pseudo atomic orbitals, PAO) [145–148]. Функция PAO задаётся

произведением радиальной функции на действительную сферическую гармоническую функцию (угловую часть):

$$\chi_{i\alpha}(r) = R_{ipl}(r)Y_{lm}(\hat{r}). \quad (1.41)$$

где l – орбитальное квантовое число, m – магнитное квантовое число, p – мультиплетность. Радиальная функция определена численно и конечна в пределах радиуса обрезания в реальном пространстве, то есть обращается в ноль за пределами заранее заданного радиуса обрезания. Орбитали Кона-Шэма с таким базисным набором будут иметь следующий вид:

$$\varphi_{\mu}(r) = \sum_{i\alpha} c_{\mu,i\alpha} \chi_{i\alpha}(r - r_i), \quad (1.42)$$

где $c_{\mu,i\alpha}$ – коэффициенты линейного разложения. Точность и эффективность вычислений контролируются двумя простыми параметрами: радиусом обрезания и количеством орбиталей на атом. По мере увеличения радиуса обрезания и количества примитивных орбиталей полная энергия и физические величины систематически сходятся. Поскольку в щелочных и щелочноземельных элементах валентные орбитали имеют более длинный «хвост», то для расчётов материалов на основе этих элементов требуется большее количество PAO орбиталей, что затрудняет применение данного метода из-за увеличения вычислительных затрат. Преимуществом использования данного базиса является значительное сокращение вычислительных затрат с сохранением высокой точности расчёта за счёт небольшого набора PAO орбиталей. Кроме того, создание базы данных оптимизированных орбиталей для конкретной группы соединений позволяет реализовывать расчёты высокой степени точности и эффективности, а также позволяет решить проблемы неполноты базисного набора. PAO базисы хорошо подходят для вычислений больших систем методом DFT.

1.4.5 Метод псевдопотенциала

Поскольку волновая функция электрона вблизи ядра атома быстро осциллирует, то для её описания требуется большое количество базисных функций, что существенно усложняет расчёт. Использование в расчётах псевдопотенциалов позволяет избежать этих сложностей. Псевдопотенциалы эффективно «устраняют» ядерный потенциал и электроны «внутреннего остова», то есть те электронные состояния, которые прочно связаны с ядром, не участвуют в образовании химических связей, и остаются примерно неизменными в атомах, молекулах и твёрдых телах. Свойства псевдоиона таковы, что его потенциал вне радиуса обрезания r_c совпадает с потенциалом истинного иона, но внутри этой сферы он гораздо слабее. Псевдоволновые функции гладкие, не содержат узлов, непрерывные и дважды дифференцируемые. В данной работе использовались две наиболее распространённые формы псевдопотенциала, используемые в современных кодах электронной структуры: сохраняющие норму псевдопотенциалы Вандербиля [149–153] и псевдопотенциалы, построенные с использованием метода PAW [144].

Псевдопотенциалы Вандербиля имеют следующий вид:

$$V_V = V_L(r) + \sum_{i,j} |\beta_i\rangle B_{ij} \langle \beta_j|, \quad (1.43)$$

где набор локальных волновых функций определяется как $B_{ij} = \langle \varphi_i | \delta v_j | \varphi_j \rangle$, $|\beta_i\rangle = \sum_j (B^{-1})_{ji} |\delta v_j \varphi_j\rangle$, где δv_j – оператор перекрывания, δv_j равен нулю при $r > r_c$. Для сохраняющих норму псевдопотенциалов внутри радиуса обрезания r_c норма каждой псевдоволновой функции φ_i должна быть идентична соответствующей ей полноэлектронной волновой функции ψ_i :

$$\int_0^{r_c} \varphi_i^2 d^3r = \int_0^{r_c} \psi_i^2 d^3r. \quad (1.44)$$

Псевдопотенциалы с большим радиусом обрезания считаются более мягкими, более быстро сходящимися, но в то же время менее «переносимыми» на реальную волновую функцию системы.

PAW псевдопотенциалы объединяют идею ультрамягких псевдопотенциалов Вандербилта с методом линейризованных присоединённых плоских волн (LAPW). В методе PAW одноэлектронные волновые функции получаются из псевдоорбиталей посредством линейного преобразования:

$$|\psi_n\rangle = |\tilde{\psi}_n\rangle + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi}_n \rangle, \quad (1.45)$$

где ψ_n – полноэлектронная волновая функция, $\tilde{\psi}_n$ – псевдоволновая функция, \tilde{p}_i – функция проектирования, $\langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi}_n \rangle = \delta_{ij}$. Полноэлектронная плотность заряда имеет вид:

$$n(r) = \tilde{n}(r) + n^1(r) - \tilde{n}^1(r), \quad (1.46)$$

где \tilde{n} – это мягкая псевдозарядовая плотность, рассчитанная из псевдоволновых функций на сетке плоских волн:

$$\tilde{n}(r) = \sum_n f_n \langle \tilde{\psi}_n | r \rangle \langle r | \tilde{\psi}_n \rangle, \quad (1.47)$$

$$n^1(r) = \sum_{(i,j)} \rho_{ij} \langle \phi_i | r \rangle \langle r | \phi_j \rangle, \quad (1.48)$$

$$\tilde{n}^1(r) = \sum_{(i,j)} \rho_{ij} \langle \tilde{\phi}_i | r \rangle \langle r | \tilde{\phi}_j \rangle. \quad (1.49)$$

Величины с индексом 1 являются одноцентровыми величинами и оцениваются только на радиальных сетках. Заселённость ρ_{ij} рассчитывается по формуле

$$\rho_{ij} = \sum_n f_n \langle \tilde{\psi}_n | \tilde{p}_i \rangle \langle \tilde{p}_j | \tilde{\psi}_n \rangle, \quad (1.50)$$

Определение полной плотности заряда в методе PAW и в методе ультрамягких псевдопотенциалов эквивалентно в случае, когда функции проектирования \tilde{p}_i одинаковые. DFT метод с использованием псевдопотенциалов является наиболее успешным в вычислительных исследованиях компьютерного материаловедения.

ГЛАВА 2. ВЕРТИКАЛЬНЫЕ СПИН-ПОЛЯРИЗОВАННЫЕ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ МОНОСЛОЁВ ДИТЕЛЛУРИДА ВАНАДИЯ И ГРАФЕНА

Перспективным направлением для применения новых слоистых материалов и гетероструктур на основе монослоёв, полученных из этих материалов, является спинтроника. Применение монослоёв для конструирования элементов спинтроники позволит существенно снизить размеры устройств, увеличить плотность размещения элементов, снизить их себестоимость. В таких низкоразмерных системах могут проявляться новые уникальные свойства, которые откроют возможности для создания устройств с улучшенными характеристиками.

В данном разделе с целью определения перспективности применения монослоёв дителлурида ванадия и графена в спинтронике были численно сконструированы двухслойные и трёхслойные гетероструктуры на их основе. Изучена структура, электронные и магнитные свойства моделируемых гетероструктур, выявлены энергетически предпочтительные конфигурации, проведена оценка величины ТМС. Кроме того, тщательно изучено взаимодействие между графеном и двумя конфигурациями монослоя дителлурида ванадия ($T\text{-VTe}_2$ и $H\text{-VTe}_2$), а также влияние спин-орбитального взаимодействия на электронную структуру изучаемых систем.

2.1 Методы и объекты моделирования

В данном разделе исследования осуществлялись в рамках теории функционала плотности (DFT), реализованной в программном пакете VASP [154]. Обменно-корреляционные эффекты учитывались в обобщённом градиентном

приближении (GGA) с помощью обменно-корреляционного функционала PBE (Perdew–Burke–Ernzerhof) [139]. Для учёта сил Ван-дер-Ваальса в слоистых гетероструктурах использовалась эмпирическая D2 поправка Гримма [155]. Во всех расчётах использовался метод проектирования присоединённых плоских волн (PAW) [144], энергия обрезания плоской волны была равна 400 эВ. Критерий полной минимизации энергии был равен 10^{-4} эВ, максимальное значение сил, действующих на атомы в оптимизированных структурах, составляло 10^{-2} эВ Å⁻¹. Для моделирования 2D структур в периодических граничных условиях, задавался вакуумный промежуток 20 Å вдоль нормали к поверхности структуры, так что соседние образы поверхностей не взаимодействовали друг с другом. Первая зона Бриллюэна была разбита на $24 \times 24 \times 1$ ($12 \times 12 \times 1$) сетку для элементарных ячеек (суперячеек монослоёв и слоистых гетероструктур), выбранную по схеме Монхорста-Пака [156]. Для изучения спин-орбитального (СО) взаимодействия в ферромагнитных монослоях $T\text{-VTe}_2$ и $H\text{-VTe}_2$ и в двухслойных гетероструктурах $T\text{-VTe}_2/\text{графен}$ и $H\text{-VTe}_2/\text{графен}$ были проведены неколлинеарные спин-поляризованные расчёты. Расчёт зонной структуры проводился вдоль высокосимметричных направлений $\Gamma(0,0,0)\text{-}M(1/2,0,0)\text{-}K(1/3,1/3,0)\text{-}\Gamma(0,0,0)$ в первой зоне Бриллюэна. Вдоль каждого направления обратное пространство разбивалось на 50 промежуточных точек. Атомная и электронная структура монослоя $T\text{-VTe}_2$ и атомная структура монослоя $H\text{-VTe}_2$ были также рассчитаны с использованием HSE06 (screened-nonlocal-exchange Heyd-Scuseria-Ernzerhof) функционала [141]. Для визуализации результатов использовалось программное обеспечение VESTA (The Visualization for Electronic and Structural Analysis software) [157].

При определении оси лёгкого намагничивания и энергии магнитной анизотропии, полные энергии (E) структуры с намагниченностью атомов V в направлениях [100], [010] и [001] были рассчитаны с учётом спин-орбитального взаимодействия методом GGA-PBE. В данных расчётах критерий полной минимизации энергии был равен 10^{-7} эВ. Энергии магнитной анизотропии для намагниченностей перпендикулярно плоскости монослоя и в плоскости монослоя

были рассчитаны соответственно как $(E_{[1001]} - E_{[100]})/n$ и $(E_{[100]} - E_{[010]})/n$, где n это число атомов V в элементарной ячейке.

Полноэлектронный одноцентровый вклад спин-орбитального взаимодействия был описан с использованием гамильтониана:

$$H_{SOC}^{\alpha\beta} = \frac{\hbar^2}{(2m_e c)^2} \left(\frac{1}{r} - \frac{V(r)}{2m_e c^2 r} \right)^{-2} \frac{dV(r)}{dr} \vec{\sigma}^{\alpha\beta} \cdot \vec{L} \quad (2.1)$$

где m_e – масса электрона, c – скорость света в вакууме, \hbar – приведённая постоянная Планка, $\vec{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ – матрицы Паули, α и β – компоненты спин «вверх» и спин «вниз» двухкомпонентных спинорных волновых функций, r – радиус сферы, $V(r)$ – сферическая часть эффективного полноэлектронного потенциала в сфере PAW, $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$ – оператор углового момента, \vec{p} – импульс электрона [158–160].

Функция локализации электронной плотности (ELF) была рассчитана как

$$ELF = (1 + \chi_\sigma^2)^{-1}, \quad (2.2)$$

где $\chi_\sigma = \frac{D_\sigma}{D_\sigma^0}$ – безразмерный индекс локализации относительно однородного электронного газа, $D_\sigma^0 = \frac{3}{5} (6\pi^2)^{2/3} \rho_\sigma^{5/3}$ – однородный электронный газ со спиновой плотностью $\rho_\sigma(r)$, $D_\sigma = \tau_\sigma - \frac{1}{4} \frac{(\nabla \rho_\sigma)^2}{\rho_\sigma}$, $\tau_\sigma = \sum_i^\sigma |\nabla \varphi_i|^2$ – плотность кинетической энергии. [161].

Энергии взаимодействия слоёв (E_{bind}) были рассчитаны по уравнению:

$$E_{bind} = E_{tot} - E_{gr} - mE_{VTe}, \quad (2.3)$$

где E_{tot} – полная энергия гетероструктуры, E_{gr} и E_{VTe} – энергии изолированных слоёв графена и дителлурида ванадия в вакууме, m – число слоёв дителлурида ванадия в гетероструктуре.

Для расчёта спиновой поляризации на уровне Ферми для слоёв VTe_2 в гетероструктуре было использовано следующее уравнение:

$$P = \frac{\rho_{\uparrow(\varepsilon_F)} - \rho_{\downarrow(\varepsilon_F)}}{\rho_{\uparrow(\varepsilon_F)} + \rho_{\downarrow(\varepsilon_F)}}, \quad (2.4)$$

где $\rho_{\uparrow(\varepsilon_F)}$ и $\rho_{\downarrow(\varepsilon_F)}$ плотности состояний на уровне Ферми (ε_F) для электронов со спином «вверх» (\uparrow) и «вниз» (\downarrow). Соотношение ТМС было рассчитано в рамках модели Жюльера [16,162] при $T = 0$ К:

$$TMC = \frac{2P_{up}P_{down}}{1 - P_{up}P_{down}} \cdot 100\%, \quad (2.5)$$

где P – спиновая поляризация на уровне Ферми слоя VTe_2 , расположенного над (верхний) или под (нижний) слоем графена.

Для исследования были выбраны монослои дителлурида ванадия, которые позиционируются как ферромагнитные при комнатной температуре [38]. В качестве барьера для туннелирования электронов был выбран графен, ранее хорошо показавший себя как эффективный туннельный барьер между двумя ферромагнитными металлическими электродами [51]. С целью определения перспективности применения гетероструктур на основе графена и монослоёв VTe_2 в качестве элементов спинтроники, были смоделированы и изучены двухслойные и трёхслойные гетероструктуры. Валентные электроны $C s^2p^2$, $V s^2d^3$, $Te s^2p^4$ использовались соответственно для атомов C , V и Te .

2.2 Атомная и электронная структура монослоёв $T-VTe_2$ и $H-VTe_2$

На первом этапе исследования были смоделированы элементарные ячейки H и T конфигураций монослоя VTe_2 (рисунок 2.1). Проводилось тестирование адекватности описания структуры и свойств дителлуридов ванадия РВЕ методом, в ходе которого атомная и электронная структуры монослоя $T-VTe_2$ и атомная структура монослоя $H-VTe_2$ были рассчитаны как с использованием РВЕ, так и с использованием HSE06 функционалов. Электронная структура монослоя $H-VTe_2$ не рассчитывалась в рамках HSE06 метода, поскольку ранее была подробно изучена на разных уровнях теории функционала плотности [36].

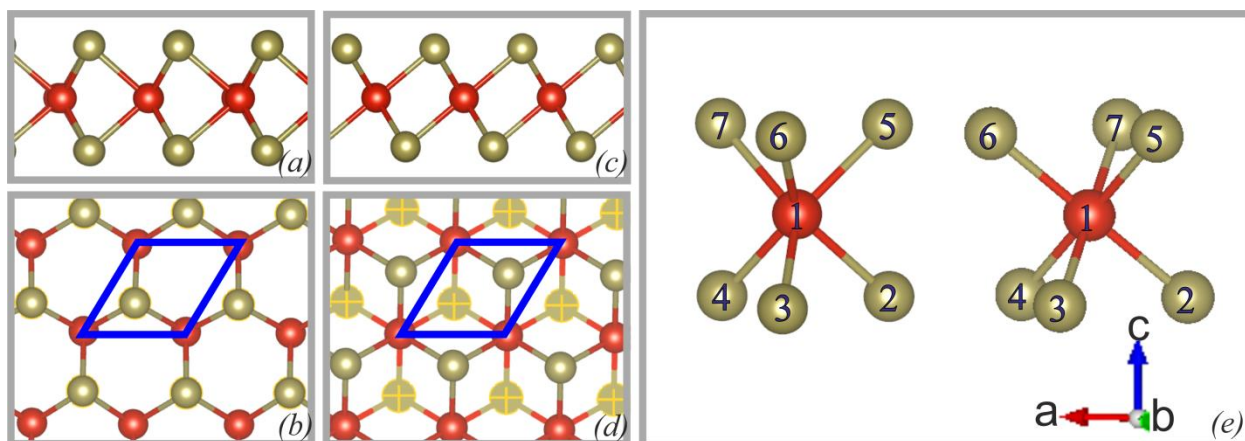


Рисунок 2.1 – Конфигурации монослоёв VTe_2 : вид сбоку и сверху для монослоя $H-VTe_2$ (a, b) и для монослоя $T-VTe_2$ (c, d), (e) – тригональная призматическая (слева) и октаэдрическая (справа) координации атома V в монослоях дителлурида ванадия и схема нумерации атомов. Синими параллелограммами выделены элементарные ячейки. Красным цветом обозначены атомы V , оливковым – атомы Te . Нижний слой атомов Te выделен жёлтыми крестиками [2].

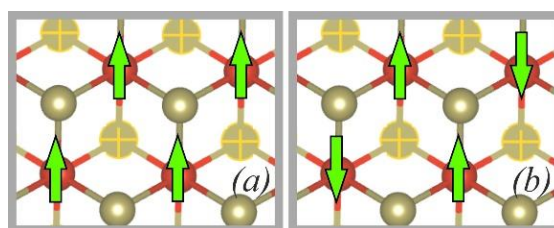


Рисунок 2.2 – Схематическое изображение ферромагнитного (a) и антиферромагнитного (b) упорядочения магнитных моментов на атомах V в монослое $T-VTe_2$. Атомы V и Te обозначены соответственно красным и оливковым цветами. Зелёными стрелками обозначены направления магнитных моментов на атомах. Нижний слой атомов Te выделен жёлтыми крестиками [2].

Следует отметить, что из анализа литературных данных выявлены разногласия в описании магнитных свойств монослоя $T-VTe_2$: материал позиционируется как ферромагнитный и немагнитный [34,38,42]. По этой причине, а также в связи с требованием ферромагнитного упорядочения магнитных слоёв в магнитных туннельных структурах, немагнитное, ферромагнитное и антиферромагнитное состояния были изучены для определения

основного состояния монослоя $T\text{-VTe}_2$. Магнитные конфигурации схематически изображены на рисунке 2.2. В случае $H\text{-VTe}_2$ предыдущие теоретические исследования показали, что данная конфигурация ферромагнитна по своей природе [34–36,42], поэтому дополнительных исследований не требуется.

Результаты PBE расчётов показали, что энергетически предпочтительной конфигурацией монослоя $T\text{-VTe}_2$ является ферромагнитная конфигурация. Разница по энергии между ферромагнитным и немагнитным состояниями составляет $-0,024$ эВ на элементарную ячейку. По результатам HSE06 расчётов эта разница больше и составляет $-0,623$ эВ на элементарную ячейку. Ферромагнитное упорядочение энергетически выгоднее антиферромагнитного на $-0,013$ эВ или на $-0,036$ эВ на элементарную ячейку соответственно по результатам PBE и HSE06 расчётов. Магнитный момент на атоме V в монослое $T\text{-VTe}_2$, полученный в ходе PBE расчётов, составляет $0,979 \mu_B$. Данное значение хорошо согласуется с имеющимися литературными данными [34]. На атомах Te присутствуют небольшие магнитные моменты ($-0,065 \mu_B$) с противоположным направлением по отношению к магнитным моментам на атомах V . Рассчитанное значение энергии магнитной анизотропии для намагниченности перпендикулярно плоскости монослоя $T\text{-VTe}_2$ составило $0,763$ мэВ, в то время как энергия магнитной анизотропии для намагниченности в плоскости равна 0. Из этого следует, что монослой $T\text{-VTe}_2$ относится к категории XY магнитов (легко намагничивается по всем направлениям в плоскости xy), что хорошо согласуется с ранее полученными результатами для монослоя $H\text{-VTe}_2$ [36]. Энергии магнитной анизотропии для монослоёв H - и $T\text{-VTe}_2$ больше, чем энергии магнитной анизотропии для кристаллов Fe ($1,4 \mu\text{эВ}$ на атом) и Ni ($2,8 \mu\text{эВ}$ на атом) [163]. Структурные параметры H - и $T\text{-VTe}_2$ монослоёв, рассчитанные методами PBE и HSE06, представлены в таблице 2.1. Данные согласуются с предыдущими теоретическими и экспериментальными работами [34–36,164,165].

Далее методами HSE06 и PBE были проведены расчёты зонной структуры и полных плотностей состояний (TDOS) для T конфигурации монослоя $V\text{Te}_2$

Таблица 2.1 – Равновесные структурные параметры ферромагнитных монослоёв H - и T - VTe_2 .

| Функционал | Параметр ячейки ($\vec{a} = \vec{b}$), Å | Длина $V-Te$ связи, Å | Толщина монослоя, Å |
|------------------------|---|--------------------------|------------------------|
| Монослой H - VTe_2 | | | |
| PBE | 3,58 | 2,71 | 3,51 |
| HSE06 | 3,58 | 2,71 | 3,51 |
| Монослой T - VTe_2 | | | |
| PBE | 3,58 | 2,70 | 3,42 |
| HSE06 | 3,60 | 2,72 | 3,46 |

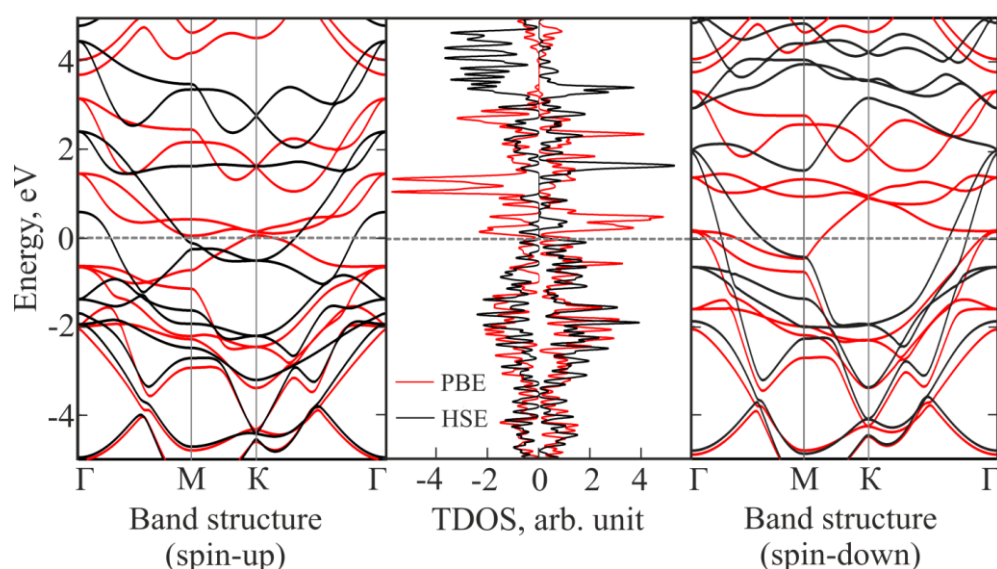


Рисунок 2.3 – Зонная структура и полные плотности состояний (TDOS) для монослоя T - VTe_2 , рассчитанные с использованием PBE (красные линии) и HSE06 (черные линии) функционалов. Уровень Ферми принят за ноль. Левый рисунок демонстрирует зонную структуру для состояний со спином «вверх», правый – для состояний со спином «вниз». TDOS со спином «вверх» и со спином «вниз» соответствуют положительные и отрицательные значения [2].

(рисунок 2.3). В ходе расчётов было показано, что монослой T - VTe_2 является проводником. Полученный результат качественно согласуется с работой [166]. Также выявлено слабое спин-орбитальное взаимодействие (рисунок 2.4) в атомах V с энергией $-0,007$ эВ и более сильное спин-орбитальное взаимодействие в атомах Te ($-0,209$ эВ). В связи с тем, что на уровне Ферми зоны преимущественно

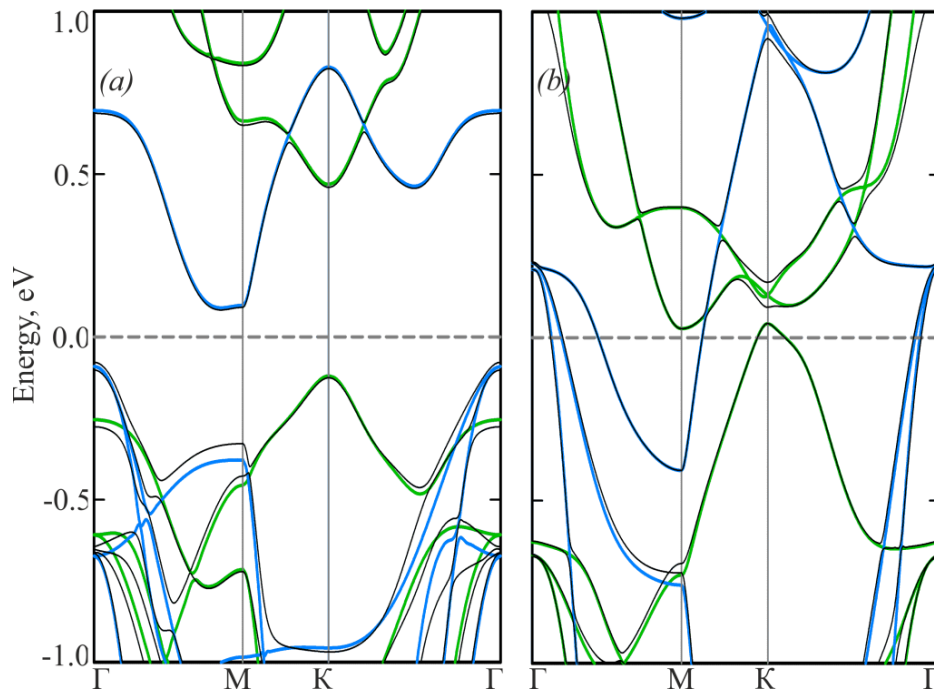


Рисунок 2.4 – PBE зонная структура монослоёв $H\text{-VTe}_2$ и $T\text{-VTe}_2$ с учётом (чёрные линии) и без учёта (зелёные и синие линии) спин-орбитального взаимодействия.

Уровень Ферми принят за ноль. Зелёные и синие линии соответствуют зонной структуре для состояний со спином «вверх» и со спином «вниз» [2].

сформированы электронами V , спин-орбитальное взаимодействие не будет оказывать существенного влияния на электронные и магнитные свойства монослоя, по этой причине спин-орбитальное взаимодействие не учитывается в большинстве дальнейших расчётов. Данный результат хорошо согласуется с результатами для монослоя $H\text{-VX}_2$ ($X = S, Se$ и Te) [36]. Также следует отметить, что T конфигурация энергетически предпочтительней H конфигурации, что хорошо согласуется с известными литературными данными [34,42]. Энергетическая разница $H\text{-VTe}_2$ относительно $T\text{-VTe}_2$, рассчитанная PBE, PBE+SOC и HSE06 методами, составляет соответственно 0,055, 0,049 и 0,213 эВ. Принимая во внимание большой размер ячеек моделируемых гетероструктур и хорошее качественное согласование PBE и HSE06 результатов, дальнейшие расчёты проводились только с использованием функционала PBE. Несмотря на то, что T конфигурация является энергетически предпочтительной,

взаимодействие с графеном, может изменить стабильность структуры, поэтому, обе конфигурации были использованы для конструирования нанокompозитов.

2.3 Двухслойные гетероструктуры *T*/графен и *H*/графен

Для изучения взаимодействия между монослоями были сконструированы двухслойные гетероструктуры, состоящие из монослоя VTe_2 с *T* или *H* конфигурацией, расположенного над слоем графена (обозначим их для простоты как *T*/графен и *H*/графен) (рисунки 2.5 (a), 2.5 (b)). Поскольку постоянная решётки изолированного графена ($a = 2.46 \text{ \AA}$) на 31 % меньше постоянной решётки изолированных монослоёв VTe_2 ($a = 3.58 \text{ \AA}$), для конструирования гетероструктур использовались суперячейки: 2×2 суперячейка VTe_2 (параметр решётки суперячейки равен 7.16 \AA) и 3×3 суперячейка графена (параметр решётки суперячейки равен 7.39 \AA) – с целью обеспечения наилучшего совпадения параметров решётки VTe_2 и графена. Таким образом, оставшееся несоответствие параметров кристаллической решётки является относительно небольшим и составляет 3,21%. Поскольку в расчётах используются периодические граничные условия, в исходных структурах параметр решётки слоя VTe_2 был увеличен до значения, соответствующего параметру решётки слоя графена.

Слои были уложены так, что в случае *H*/графен, один неэквивалентный атом *C* с координатами в долях параметров ячейки a и b равными 0 располагался непосредственно над атомом *V* ($a = b = 0$) (на рисунке 2.5 четыре атома *C* расположены над атомами *V*, три из которых являются трансляцией первого). Другой неэквивалентный атом *C* располагался над «внутренним» атомом *Te* ($a = 0,6(6)$, $b = 0,3(3)$). В гетероструктуре *T*/графен три неэквивалентных атома *C* были расположены над *V* ($a = b = 0$), «внутренним» *Te* ($a = 0,6(6)$, $b = 0,3(3)$) и «внешним» *Te* ($a = 0,3(3)$, $b = 0,6(6)$). В данной работе, атомы *Te*, расположенные вблизи плоскости графена, называются «внутренними» атомами *Te*, в то время как

атомы Te , расположенные на противоположной стороне слоя VTe_2 , называются «внешними» атомами Te . Неэквивалентные атомы – это атомы, которые лежат в элементарной ячейке гетероструктуры. Равновесные структурные параметры T /графен и H /графен представлены в таблицах 2.2 и 2.3.

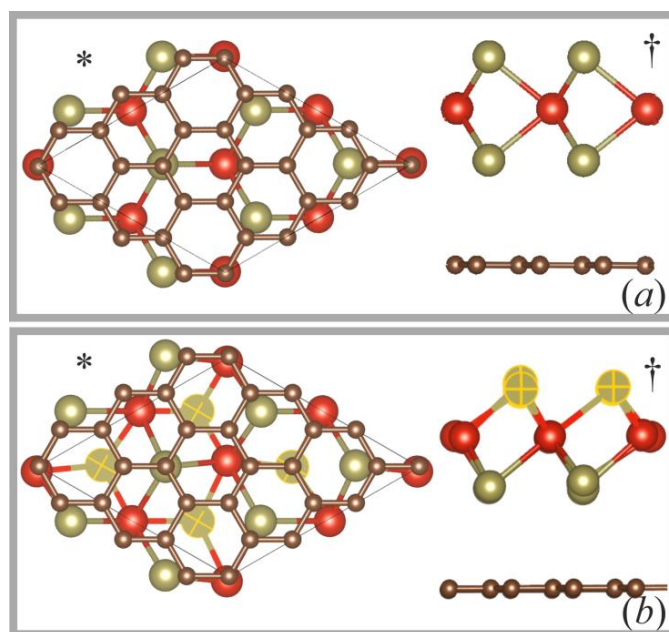


Рисунок 2.5 – Равновесные двухслойные гетероструктуры H /графен и T /графен, полученные в ходе расчётов с использованием РВЕ функционала. (a) – вид сверху (*) и сбоку (†) для H /графен, (b) – вид сверху (*) и сбоку (†) для T /графен. В случае T /графен, «внешние» атомы Te отмечены жёлтыми крестиками. Атомы V , Te и C обозначены красным, оливковым и коричневым цветами [2].

Равновесное значение параметра ячейки для структуры T /графен равно $7,36 \text{ \AA}$ (таблица 2.3). В результате несовпадения структурных параметров, слои гетероструктуры немного деформированы по сравнению с изолированными монослоями. Величина растяжения слоя T - VTe_2 вдоль векторов a и b составила $2,79 \%$, величина сжатия слоя графена – $0,41 \%$. Атомы V и Te , расположенные непосредственно над атомами C , сдвинуты в направлениях к ближайшим атомам C , что привело к деформации структуры слоя T - VTe_2 . Ближайшие

Таблица 2.2 – Равновесные длины связей $V-Te$ и значения $Te-V-Te$ углов для двухслойных гетероструктур, полученные в ходе РВЕ расчётов. Нумерация атомов соответствует рисунку 2.1 (е). Индексом (*) обозначены значения для атома V с координатами $a = 0$ и $b = 0$. Все расстояния приведены в Å, все углы в градусах.

| Структура | Структурные параметры | | | |
|-----------|-----------------------|----------------|-------|---------------|
| | Связь | Длина связи, Å | Угол | Значение угла |
| H/графен | 2-1 | 2,73 | 2-1-5 | 78° |
| | 1-6 | | 3-1-6 | |
| | 3-1 | | 4-1-7 | |
| | 1-7 | | 2-1-3 | 84° |
| | 4-1 | | 2-1-4 | |
| | 1-5 | | 3-1-4 | |
| | | | 5-1-6 | |
| | | | 5-1-7 | |
| | | | 6-1-7 | |
| T/графен | 2-1 | 2,76 / 2,76* | 2-1-6 | 171° / 177°* |
| | 1-6 | 2,69 / 2,68* | 3-1-7 | 169° / 177°* |
| | 3-1 | 2,76 / 2,76* | 4-1-5 | 171° / 177°* |
| | 1-7 | 2,69 / 2,68* | 2-1-3 | 83° / 88°* |
| | 4-1 | 2,67 / 2,76* | 2-1-4 | 86° / 88°* |
| | 1-5 | 2,77 / 2,68* | 2-1-5 | 86° / 95°* |
| | | | 2-1-7 | 94° / 95°* |
| | | | 6-1-3 | 94° / 94°* |
| | | | 6-1-4 | 102° / 94°* |
| | | | 6-1-5 | 85° / 83°* |
| | | | 6-1-7 | 87° / 83°* |

«внешний» и «внутренний» атомы Te расположены соответственно на 0,22 и 0,19 Å ближе к плоскости графена по сравнению с другими «внешними» и «внутренними» атомами Te . Атом V , расположенный непосредственно над атомом C , на 0,07 Å ближе к плоскости графена по сравнению с остальными атомами V . Описанные смещения атомов приводят к изменению длин связей и углов, делая их неэквивалентными (таблица 2.2). В результате у каждого атома V три связи $V-Te$ длиннее по сравнению с другими тремя.

Таблица 2.3 – Структурные и энергетические характеристики двухслойных гетероструктур, полученные в ходе РВЕ расчётов: параметр ячейки a , межслоевое расстояние d , толщина гетероструктуры h , относительная энергия ΔE , энергия связи монослоёв на ячейку E_{bind} . Межслоевое расстояние (d) – это минимальное расстояние между графеном и «внутренними» атомами Te слоя VTe_2 . Относительная энергия – это разность между полной энергией гетероструктуры и полной энергией энергетически предпочтительной гетероструктуры.

| Гетероструктура | a , Å | d , Å | h , Å | ΔE , эВ | E_{bind} , эВ |
|-----------------|---------|---------|---------|-----------------|-----------------|
| H /графен | 7,35 | 3,55 | 7,00 | 0,386 | -0,660 |
| T /графен | 7,36 | 3,42 | 6,71 | 0,000 | -0,991 |

Деформация структуры привела к увеличению по абсолютной величине магнитных моментов на атомах V и Te в T /графен по сравнению с таковыми в изолированном монослое $T-VTe_2$. Следует также отметить, что магнитные моменты на атомах Te зависят от длин связей с атомами V : атом с большей длиной связи имеет меньший магнитный момент. Магнитный момент на «внешнем» атоме Te , расположенном над атомом C , равен $-0,083 \mu_B$ (длины связей $V-Te$ равны $2,77 \text{ Å}$), на других «внешних» атомах Te магнитные моменты равны $-0,102 \mu_B$ (длины связей $V-Te$ равны $2,67$ и $2,76 \text{ Å}$). «Внутренние» атомы Te имеют магнитный момент $-0,094 \mu_B$. (длины связей $V-Te$ равны $2,69$ и $2,77 \text{ Å}$), Атом V , расположенный над атомом C имеет самый низкий магнитный момент ($1,195 \mu_B$) по сравнению с другими атомами ванадия ($1,480 \mu_B$). Полный магнитный момент гетероструктуры T /графен увеличился в 1,5 раза по сравнению с полным магнитным моментом изолированного монослоя $T-VTe_2$ и равен $4,799 \mu_B$.

Параметр ячейки H /графен равен $7,35 \text{ Å}$ (таблица 2.3). Величина растяжения слоя $H-VTe_2$ по сравнению с изолированным монослоем составила $2,65 \%$, величина сжатия слоя графена – $0,54 \%$. Связи $V-Te$ в слое $H-VTe_2$ немного длиннее, чем в монослое (таблица 2.2). Полный магнитный момент $H-VTe_2$ увеличен на $\sim 6\%$ и составляет $4,130 \mu_B$. Магнитные моменты на атомах V ,

«внутренних» и «внешних» атомах Te составляют соответственно 1,156, $-0,092$ и $-0,094$ μ_B .

Межслоевое расстояние в обеих гетероструктурах равно 3,42 Å (таблица 2.3), что указывает на то, что все слои гетероструктуры связаны между собой силами Ван-дер-Ваальса. Слой графена в обеих гетероструктурах немного волнистый. Максимальное расстояние между положениями атомов углерода вдоль оси c составляет 0,04 Å для H /графен и 0,06 Å для T /графен. Длины связей $C-C$ для H /графен и T /графен равны соответственно 1,41 Å и 1,42 Å.

Для сравнения энергетической стабильности двухслойных гетероструктур, были рассчитаны энергии связи (E_{bind}) слоёв VTe_2 и графена. Полученные значения E_{bind} равны $-0,660$ и $-0,991$ эВ соответственно для H /графен и T /графен (таблица 2.3). Отрицательные значения энергий связей говорят о том, что образование исследуемых гетероструктур энергетически выгодно. Гетероструктура T /графен энергетически предпочтительна. Разница по энергии между H /графен и T /графен равна 0,386 эВ.

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 $T-VTe_2$, слой $T-VTe_2$ гетероструктуры T /графен имеет лёгкую ось намагничивания вдоль направления x («зигзаг» направление), что вызвано деформацией структуры. Соответствующие значения энергии магнитной анизотропии для намагниченности в плоскости и перпендикулярно плоскости слоя $T-VTe_2$ равны соответственно $-0,013$ и 0,520 мэВ.

Описанные выше структурные изменения сопровождаются изменениями в электронной структуре. Согласно анализу плотностей состояний (DOS) наблюдается существенное изменение электронной структуры слоя $T-VTe_2$ в гетероструктуре T /графен (рисунок 2.6). Рисунок 2.6 (а) хорошо демонстрирует существенное перераспределение электронной плотности $T-VTe_2$ вблизи уровня Ферми. Такое перераспределение приводит к отсутствию состояний со спином «вверх» в энергетическом диапазоне от $-0,095$ до 0,226 эВ и увеличению

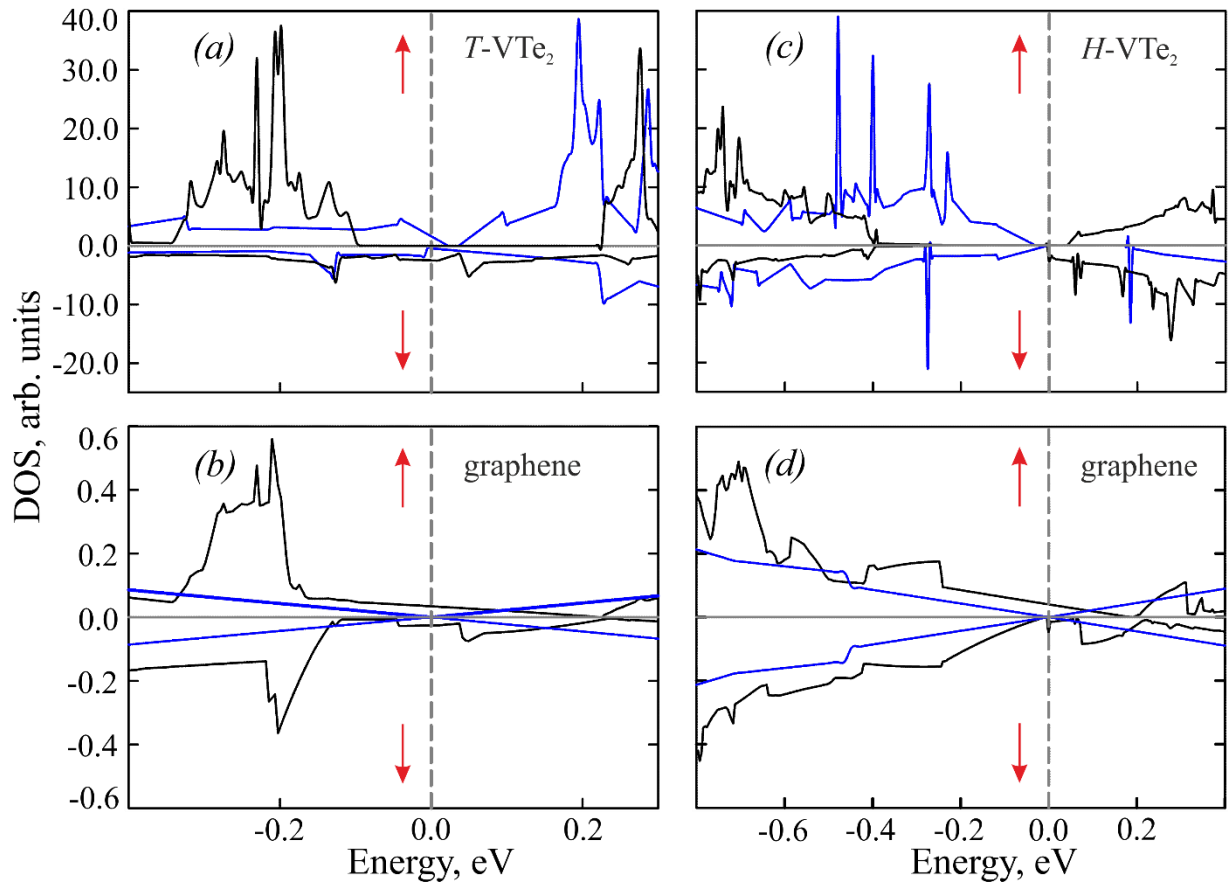


Рисунок 2.6 – Плотности состояний (DOS) изолированных монослоёв $T\text{-VTe}_2$ (a), $H\text{-VTe}_2$ (b) и графена (c, d) (синие линии), слоёв $T\text{-VTe}_2$ (a) и графена (c) из гетероструктуры T /графен (черные линии) и слоёв $H\text{-VTe}_2$ (b) и графена (d) из гетероструктуры H /графен (черные линии), рассчитанные с использованием PBE функционала. Уровень Ферми принят за ноль. Плотностям состояний со спином «вверх» и со спином «вниз» соответствуют положительные и отрицательные значения [2].

интенсивности этих состояний в диапазоне от $-0,324$ до $-0,095$ эВ. Наблюдается увеличение интенсивности состояний со спином «вниз» вблизи уровня Ферми. Таким образом, слой $T\text{-VTe}_2$ обладает 100% спиновой поляризацией и характеризуется как спиновый полуметалл. В случае слоя $H\text{-VTe}_2$ гетероструктуры H /графен, наблюдается смещение электронной плотности в область меньших энергий (рисунок 2.6 (b)). Вакантные состояния для спина «вверх» и спина «вниз» сдвигаются ближе к уровню Ферми соответственно на $0,135$ и $0,180$ эВ, занятые состояния для спина «вверх» и спина «вниз» сдвигаются

на 0,290 и 0,320 эВ. В сравнении с плотностями состояний изолированного графена парциальные плотности состояний слоя графена в гетероструктурах перераспределены (рисунок 2.6 (c, d)) подобно ранее описанному перераспределению для гетероструктур на основе графена [167]. В результате такого распределения наблюдается небольшое количество состояний как со спином «вверх», так и со спином «вниз» на уровне Ферми (рисунок 2.6 (c, d)).

С целью оценки влияния растяжения монослоёв VTe_2 при образовании гетероструктур на их электронную структуру, были изучены изолированные монослои $T-VTe_2$ и $H-VTe_2$, параметры ячеек которых были увеличены соответственно на 2,79% и 2,65%. Данные значения соответствуют величинам растяжения VTe_2 в двухслойных гетероструктурах. Результаты расчётов показывают, что деформированный монослой $T-VTe_2$ обладает проводящими свойствами (рисунок 2.7 (a)), в то время как слой $T-VTe_2$ гетероструктуры T /графен – спиновый полуметалл (рисунок 2.8 (a)). В данном случае растяжение приводит к некоторому увеличению плотности состояний на уровне Ферми, усиливая проводящий характер монослоя $T-VTe_2$. В случае деформированного монослоя $H-VTe_2$ (рисунок 2.7 (b)), наблюдается сдвиг вакантных состояний в область более высоких энергий, в то время как в слое $H-VTe_2$ гетероструктуры H /графен наблюдается сдвиг валентных и вакантных состояний в область более низких энергий (рисунок 2.8 (b)). Таким образом, можно сделать вывод, что взаимодействие с π -системой графена (электронным облаком, образующимся при боковом перекрытии p_z орбиталей углерода) играет ведущую роль в формировании электронных свойств слоёв VTe_2 по сравнению с приложенным растяжением. Такой же анализ был проведён и для слоя графена. Плотности состояний графена, сжатого на 0,41 и 0,54%, что соответствует деформации графена в двухслойных гетероструктурах, совпадают с плотностями состояний изолированного графена. Следовательно, изменения в электронной структуре графена вызваны добавлением слоя VTe_2 .

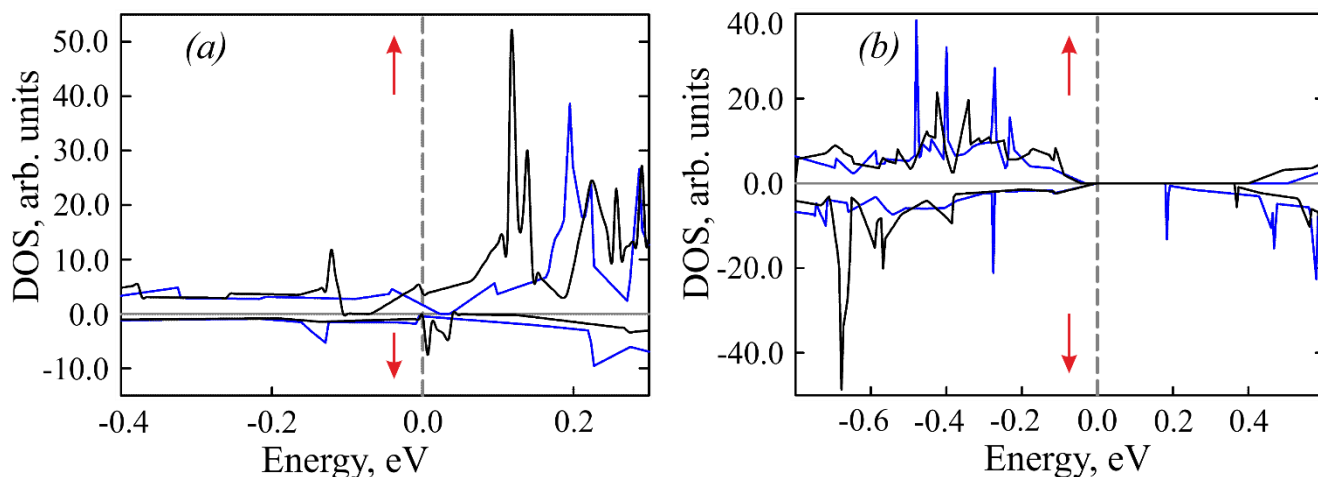


Рисунок 2.7 – РВЕ плотности состояний $2 \times 2 \times 1$ суперячеек изолированных монослоёв T - и H - VTe_2 (синие линии на рисунках (a) и (b) соответственно) и $2 \times 2 \times 1$ суперячеек изолированных монослоёв T - VTe_2 при растяжении 2,65% (чёрные линии на рисунке (a)) и H - VTe_2 при растяжении 2,79% (чёрные линии (b)). Уровень Ферми принят за ноль. Плотностям состояний со спином «вверх» и со спином «вниз» соответствуют положительные и отрицательные значения [2].

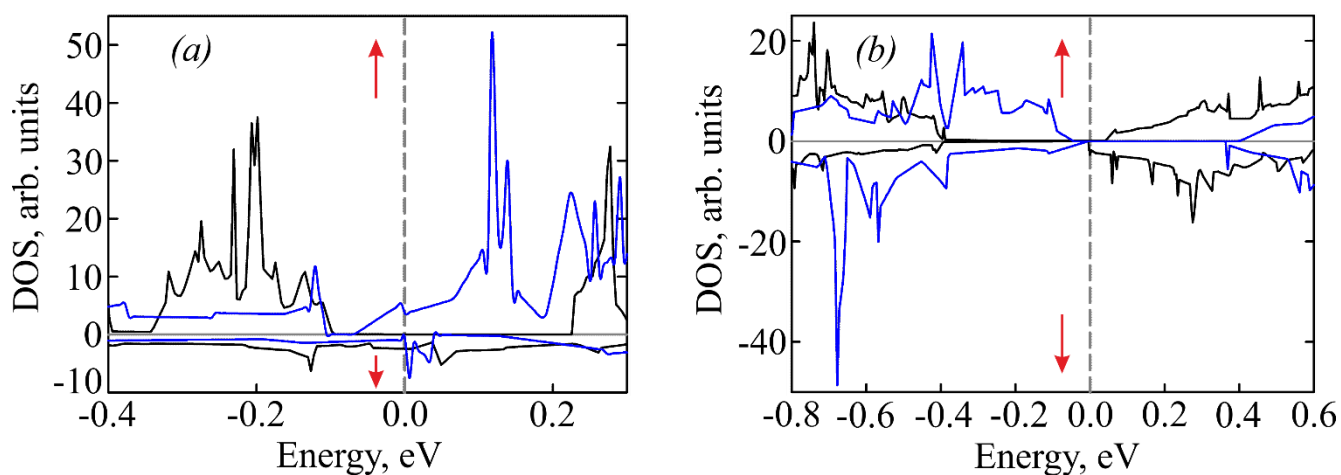


Рисунок 2.8 – РВЕ плотности состояний слоёв H - и T - VTe_2 из гетероструктур (чёрные линии на рисунках (a) и (b) соответственно) и $2 \times 2 \times 1$ суперячеек изолированных монослоёв VTe_2 при растяжении 2,65% для H конфигурации (синие линии на рисунке (a)) и 2,79% для T конфигурации (синие линии на рисунке (b)). Уровень Ферми принят за ноль. Плотностям состояний со спином «вверх» и со спином «вниз» соответствуют положительные и отрицательные значения [2].

Зонная структура для T /графен, рассчитанная без учёта спин-орбитального взаимодействия, представлена на рисунке 2.9 (а). Верхняя валентная зона и нижняя зона проводимости для состояний со спином «вниз» электронной подсистемы T - VTe_2 пересекают уровень Ферми соответственно в интервалах Γ - M и M - K (рисунок 2.9 (а)). В состояниях для спина «вверх» наблюдается непрямая запрещённая зона $\sim 0,3$ эВ (рисунок 2.9 (а)), при этом потолок валентной зоны имеет максимум в точке M , а дно зоны проводимости имеет минимум в точке K . Описанные результаты подтверждают ферромагнитный полуметаллический характер электронной структуры слоя T - VTe_2 в гетероструктуре T /графен. Электронная подсистема H - VTe_2 гетероструктуры H /графен – полупроводник (рисунок 2.9 (а)). Запрещённая зона электронной подсистемы H - VTe_2 увеличена до 0,33 эВ по сравнению с изолированным монослоем H - VTe_2 (0,18 эВ).

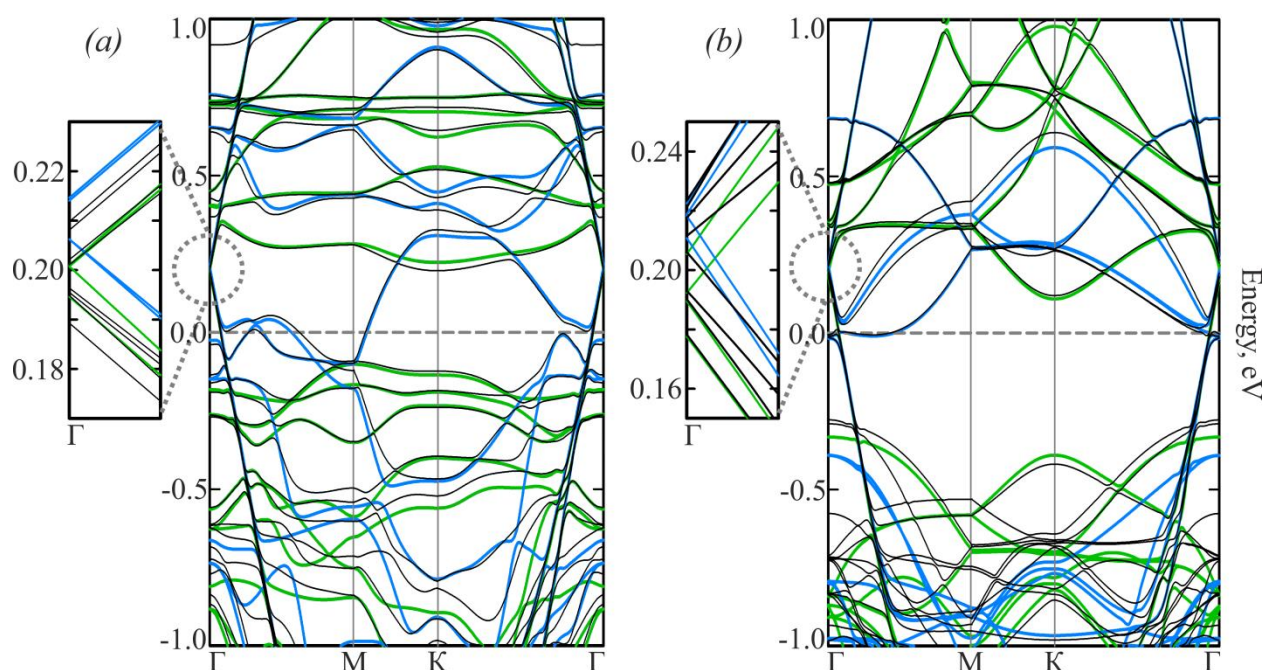


Рисунок 2.9 – РВЕ зонные структуры гетероструктур T /графен (а) и H /графен (б), рассчитанные с учётом (черные линии) и без учёта (зелёные и синие линии) спин-орбитального взаимодействия. Зелёные и синие линии соответствуют зонной структуре для состояний со спином «вверх» и спином «вниз». Уровень Ферми принят за ноль. На вставках изображено снятие вырождения в точке Дирака для слоя графена [2].

Учёт спин-орбитального взаимодействия в расчёте приводит к расщеплению по энергии зон ванадия в диапазоне Γ - M в зонной структуре гетероструктуры H /графен. Величина максимального расщепления для зон в валентной зоне равна 0,052 эВ, для зон в зоне проводимости – 0,089 эВ. Величина расщепления уменьшается по мере движения от точки M в точку Γ . Для выявления причин данного расщепления и причин отсутствия такового в зонной структуре T /графен, было подробно изучено влияние репродуцирования зон, спин-орбитального взаимодействия и магнитной симметрии на зонные структуры монослоёв обеих конфигураций. Как было показано выше, в зонных структурах для элементарных ячеек (рисунок 2.4), рассчитанных с учётом спин-орбитального взаимодействия, расщепление не наблюдается, поэтому сразу перейдём к рассмотрению зонных структур, рассчитанных для суперячеек изолированных монослоёв VTe_2 с учётом и без учёта спин-орбитального взаимодействия (рисунок 2.10). Как видно из рисунка 2.10, в расчёте для суперячейки H - VTe_2 с учётом спин-орбитального взаимодействия наблюдается аналогичное расщепление зон, как и в расчёте для H /графен. В случае T конфигурации расщепления нет. Рассмотрим подробнее, что происходит с зонами при расчёте суперячейки 2×2 VTe_2 . Из-за увеличения ячейки в реальном пространстве в случае суперячейки 2×2 , соответствующая зона Бриллюэна ($2BZ$) уменьшается в четыре раза, по сравнению с зоной Бриллюэна ($1BZ$), соответствующей ячейке 1×1 . Это приводит к так называемой свёртке (folding) или репродуцированию зон в $2BZ$ по сравнению с $1BZ$. На рисунке 2.10 (с) красным цветом выделены эквивалентные участки, зоны в которых при свёртке дают вклад в направление Γ - M . Примем во внимание магнитную симметрию. Симметрия обращения времени отсутствует в слое VTe_2 вследствие присутствия намагниченности вдоль направления X . Когда спин-орбитальное взаимодействие не включено в расчёт, выделенные участки эквивалентны по энергии и зоны вырождены, потому что в обеих структурах T - VTe_2 и H - VTe_2 содержится симметрия отражения в зеркальной плоскости (перпендикулярно направлению Y). При учёте спин-орбитального взаимодействия

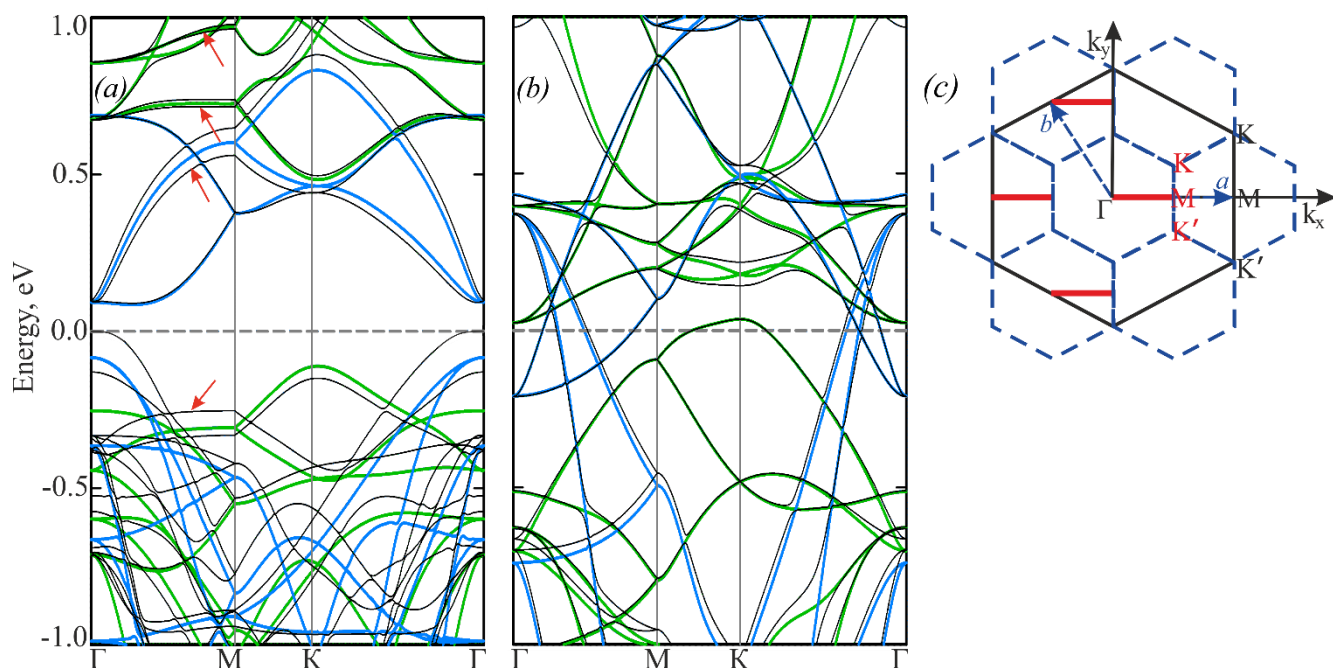


Рисунок 2.10 – РВЕ зонные структуры изолированных суперячеек 2×2 монослоёв $N\text{-VTe}_2$ (a) и $T\text{-VTe}_2$ (b), рассчитанных с учётом (черные линии) и без учёта (зелёные и синие линии) спин-орбитального взаимодействия. Зелёные и синие линии соответствуют зонной структуре для состояний со спином «вверх» и спином «вниз». Уровень Ферми принят за ноль. (c) Схематическое изображение репродуцирования зон в первой зоне Бриллюэна при расчёте суперячейки 2×2 монослоёв VTe_2 для интервала $\Gamma\text{-M}$. Пунктирными синими и сплошными чёрными линиями изображена соответственно зона Бриллюэна в расчёте 2×2 суперячейки и в расчёте элементарной ячейки VTe_2 . Чёрные (красные) K, K', Γ и M – высокосимметричные точки в зоне Бриллюэна в расчёте элементарной ячейки (суперячейки). a и b – векторы трансляции суперячейки в обратном пространстве. Красными линиями обозначены участки в первой зоне Бриллюэна в расчёте элементарной ячейки, которые транслируются в интервал $\Gamma\text{-M}$ первой зоны Бриллюэна при расчёте суперячейки [2].

гамильтониан перестаёт быть инвариантным относительно преобразования данной зеркальной плоскостью. Однако магнитная группа симметрии структуры $T\text{-VTe}_2$ (OG 12.1.66) содержит операцию симметрии C_{2y}' (вращение + обращение по времени), которая переводит k -точку $(x \ y \ z)$ в k -точку $(x \ -y \ z)$ и сохраняет

спиновые компоненты вдоль направления оси намагниченности. Как следствие, расщепление зон в зонной структуре 2×2 суперячейки $T\text{-VTe}_2$, рассчитанной с учётом спин-орбитального взаимодействия, не появляется. С другой стороны, магнитная группа симметрии структуры $H\text{-VTe}_2$ (OG 38.3.267) не содержит аналогичных операций симметрии, и расщепление зон по энергии наблюдается. Таким образом, наблюдаемое энергетическое расщепление зон в H /графен вызвано эффектом репродуцирования зон и понижением симметрии при учёте спин-орбитального взаимодействия. В целом включение в расчёт спин-орбитального взаимодействия уменьшает ширину запрещённой зоны в монослое $H\text{-VTe}_2$ более, чем в два раза (с 0,180 до 0,072 эВ).

В двухслойных гетероструктурах конус Дирака электронной подсистемы графена располагается в точке Γ (рисунок 2.9) вследствие эффекта репродуцирования зон. Разберём подробнее данный эффект. Элементарные ячейки гетероструктур состоят из девяти примитивных ячеек графена, таким образом, зона Бриллюэна в расчёте суперячейки ($1BZ'$) составляет одну девятую часть от зоны Бриллюэна в расчёте для элементарной ячейки графена ($1BZ$), и k -точки $1BZ$ транслируются в $1BZ'$. В результате трансляции точки K и K' проектируются в точку Γ , и, как следствие, конус Дирака отображается в точке Γ (рисунок 2.11).

Наблюдается снятие вырождения по спину в точке Дирака как в расчёте без учёта спин-орбитального взаимодействия, так и в расчёте с его учётом (см. вставки на рисунке 2.9). Значения спинового расщепления находятся в диапазоне от 0,006 до 0,015 эВ для структуры T /графен и в диапазоне от 0,016 до 0,030 эВ для структуры H /графен. На первом этапе была рассмотрена возможность наличия эффекта Бычкова-Рашбы, который может проявляться в структурах без инверсионной симметрии и приводить к спиновому расщеплению конуса Дирака [168–171]. Данный эффект описывается гамильтонианом Бычкова-Рашбы

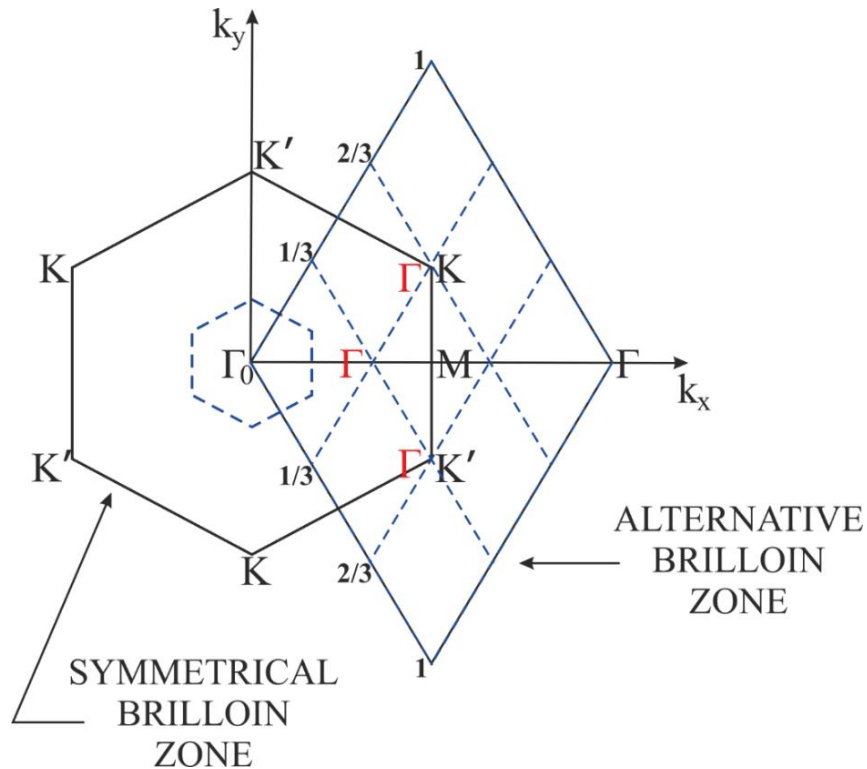


Рисунок 2.11 – Схематическое представление репродуцирования (folding) K и K' точек первой зоны Бриллюэна для расчёта элементарной ячейки (1BZ) в точку Γ первой зоны Бриллюэна для расчёта суперячейки 3×3 (1BZ') графена. Синими и чёрными линиями обозначены соответственно 1BZ' и 1BZ. Черные K , K' , Γ и M – высокосимметричные точки в 1BZ. Красные буквы Γ отражают транслирование точки Γ 1BZ' в 1BZ [2].

$$H_R = \alpha(\vec{\sigma} \times \vec{k}) \cdot \vec{v}, \quad (2.6)$$

где $\vec{\sigma}$ – это матрицы Паули, \vec{v} – единичный вектор, перпендикулярный поверхности, α – параметр Бычкова-Рашбы, \vec{k} – волновой вектор.

$$\vec{p} = \hbar\vec{k}, \quad (2.7)$$

где \vec{p} – квазиимпульс, \hbar – приведенная постоянная Планка. Из гамильтониана следует, что направление спина должно быть перпендикулярно направлению волнового вектора, а результирующий вектор векторного произведения сонаправлен \vec{v} . Таким образом, направление спина в $-\vec{k}$ должно быть противоположно направлению спина в \vec{k} . Изучим направление спинов в интервалах $-M(-1/2, 0, 0) - \Gamma(0, 0, 0) - M(1/2, 0, 0)$. Расчёт проводился с учётом спин-

орбитального взаимодействия. В случае наличия эффекта Бычкова-Рашбы направление спинов в конусе Дирака в направлении $(-M) - \Gamma$ должно быть противоположно направлению оси y , а в направлении $\Gamma - M$ – вдоль направления оси y . Выявлено, что в слоях графена исследуемых двухслойных гетероструктур спины половины зон направлены вдоль оси z , спины второй половины зон противоположны направлению оси z как в точке $(-M)$ так и в точке (M) . Полученный результат свидетельствует об отсутствии эффекта Бычкова-Рашбы в данных гетероструктурах. Данный результат согласуется с работой [172], в которой авторы не смогли найти эффект Бычкова-Рашбы в гетероструктурах с ферромагнитной подложкой графен/Ni(111) и графен/Co(0001).

Наличие расщепления в точке Дирака в зонных структурах без учёта спин-орбитального взаимодействия свидетельствует в пользу того, что спин-орбитальное взаимодействие не играет ключевую роль при расщеплении. Для выявления причин исследуемого расщепления было изучено влияние деформации графена, влияние магнитного поля подложки и влияние перекрывания волновых функций $S-p_z$ состояний графена со спин-поляризованными состояниями атомов теллура. Для этого были проведены расчёты зонных структур без учёта спин-орбитального взаимодействия для слоёв графена со структурой из гетероструктур, для гетероструктур с немагнитным слоем VTe_2 и для гетероструктур с ферромагнитным слоем VTe_2 , отдалённым на расстояние 1 \AA от слоя графена по сравнению с равновесной конфигурацией. Результаты расчётов показали, что структурные изменения графена, которые он приобретает в результате взаимодействия с 2D VTe_2 , не приводят к изменению электронной структуры графена вблизи уровня Ферми. Расщепления конуса Дирака по спину не наблюдается. В немагнитных гетероструктурах конус Дирака так же не расщеплен и располагается на ~ 0.1 эВ выше уровня Ферми. Таким образом, можно сделать вывод о важности наличия магнитной подложки для расщепления. В случае с отдалённой на 1 \AA магнитной подложкой расщепление наблюдается, но другого характера, (рисунок 2.12) из чего следует, что в двухслойных гетероструктурах расщепление вызвано не только наличием магнитного поля

подложки, но и перекрыванием (хоть и небольшим) волновых функций $C-p_z$ состояний графена $\Psi_i(i)$ со спин-поляризованными состояниями атомов теллура $\Psi_j(j)$. Данное перекрывание приводит к обменному взаимодействию в соответствии с принципом Паули. Электроны i и j с одинаковым направлением спинов не могут располагаться в области перекрывания, в то время как электроны i и j с противоположным направлением спинов могут находиться в обоих состояниях Ψ_i и Ψ_j (обменное взаимодействие). В результате конусы с разными направлениями спинов становятся неэквивалентными по энергии. Спин-орбитальное взаимодействие не меняет характер расщепления, а только корректирует энергию расположения зон. Таким образом, наблюдаемое в гетероструктурах T /графен и H /графен спиновое расщепление конусов Дирака вызвано обменным взаимодействием. Результаты согласуются с работой [171], в которой авторы выявили обменное расщепление конуса Дирака в графене с адатомами Ni на поверхности.

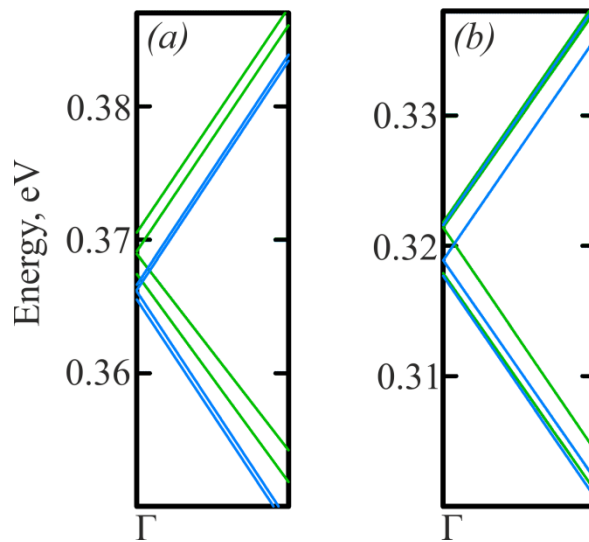


Рисунок 2.12 – Спиновое расщепление конуса Дирака на уровне теории РВЕ для гетероструктур H /графен (а) и T /графен (b) с ферромагнитным слоем VTe_2 , отдалённым на расстояние 1 \AA от слоя графена по сравнению с равновесной конфигурацией. Зелёные и синие линии соответствуют зонам для состояний со спином «вверх» и спином «вниз». Уровень Ферми принят за ноль [2].

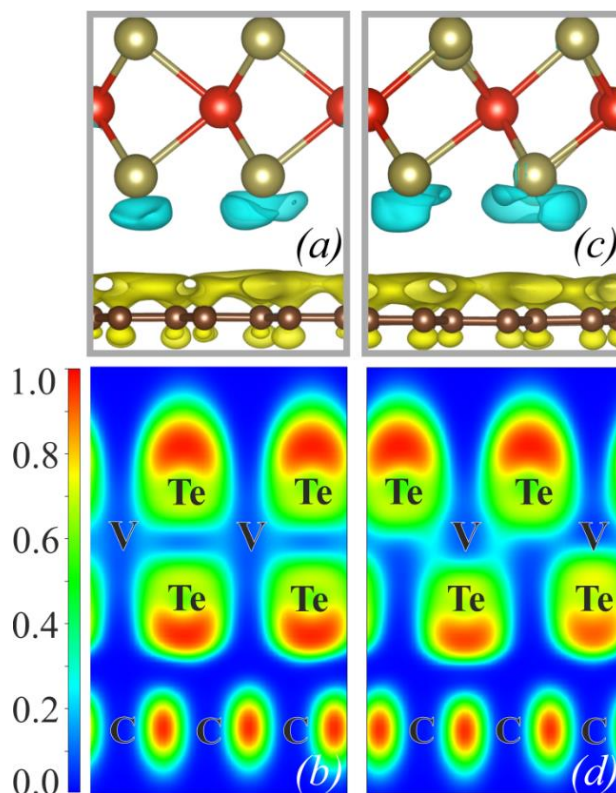


Рисунок 2.13 – Электронные свойства H /графен (a - b) и T /графен (c - d), рассчитанные с использованием РВЕ функционала. (a , c) Визуализация перераспределения заряда в гетероструктурах. Уровни изоповерхностей составляют $1,3 \cdot 10^{-3}$ (a) и $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ e} \text{ \AA}^{-3}$ (c). Голубые и жёлтые области указывают на избыток и недостаток электронов. Атомы V , Te и C обозначены соответственно красным, оливковым и коричневым цветами. (b , d) Функция локализации электронов относительно однородного электронного газа, перенормированная на значения от 0 до 1. Значение 1 соответствует полностью локализованным электронам, значение 0 соответствует областям, в которых отсутствует локализация электронов [2].

В обеих гетероструктурах перенос заряда с графена на VTe_2 (рисунок 2.13 (a) и (b)) смещает уровень Ферми ниже точки Дирака на ~ 0.2 эВ (рисунок 2.9), вызывая дырочное допирование графена. Перенос заряда определялся как разница между плотностью заряда гетероструктуры и суперпозицией плотностей заряда изолированных слоёв гетероструктуры с геометрическими параметрами как в гетероструктуре. Голубые и жёлтые области на рисунках 2.13 (a) и (b) указывают

на избыток и недостаток электронов. Видно, что отрицательный заряд локализован вблизи «внутренних» атомов теллура (голубые области на рисунках 2.13 (a) и (b)), в то время как положительный заряд локализован в слое графена (жёлтые области). Рассчитанные функции локализации электронов относительно однородного электронного газа [161] (рисунки 2.13 (c) и (d)) выявили локализацию электронной плотности на атомах *Te* и в пространстве между атомами углерода без локализации электронов в области между монослоями. Следовательно, перераспределение заряда не является результатом образования ковалентных связей между атомами *C* и *Te*.

2.4 Структура и свойства трёхслойных гетероструктур

H-VTe₂/графен/H-VTe₂, T-VTe₂/графен/T-VTe₂ и T-VTe₂/графен/H-VTe₂

Трёхслойные гетероструктуры конструировались добавлением слоя *T*- или *H-VTe₂* на слой графена двухслойной гетероструктуры. Во всех трёхслойных гетероструктурах слой графена имел фиксированное положение в ячейке, сдвигался только слой *VTe₂*, в результате чего получались новые конфигурации. В работе было рассмотрено шесть разных конфигураций: *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]* (рисунок 2.14). Обозначения “*H*” и “*T*” указывают на конфигурацию монослоя *VTe₂*, которая использовалась при конструировании трёхслойной гетероструктуры. Слой графена обозначен как “gr”. Положение верхнего слоя *VTe₂* относительно нижнего слоя *VTe₂* указано в квадратных скобках. Обозначение [AA] соответствует слоистой конфигурации, в которой атомы *V* верхнего слоя *VTe₂* располагаются над атомами *V* нижнего слоя *VTe₂*, а «внутренние» атомы *Te* – над «внешними» атомами *Te*. Следующая конфигурация, в которой атомы *Te* верхнего слоя *VTe₂* располагаются над атомами *V* нижнего слоя *VTe₂*, обозначена как [AB].

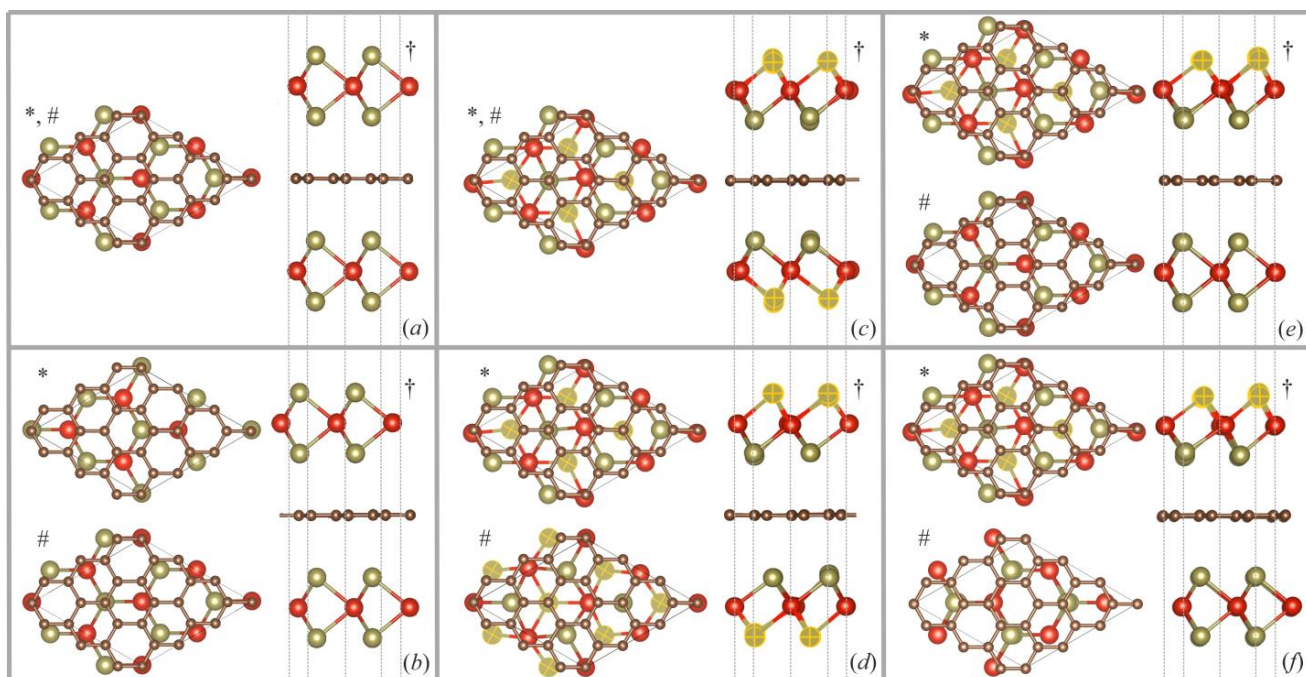


Рисунок 2.14 – Равновесные конфигурации трёхслойных гетероструктур H - VTe_2 /графен/ H - VTe_2 , T - VTe_2 /графен/ T - VTe_2 и T - VTe_2 /графен/ H - VTe_2 с различными вариантами расположения слоёв VTe_2 , полученные в ходе РВЕ расчётов: H _gr_ H _[AA] (a), H _gr_ H _[AB] (b), T _gr_ T _[AA'] (c), T _gr_ T _[AA] (d), T _gr_ H _[AA] (e) и T _gr_ H _[AB'] (f). * и # – расположение графена относительно верхнего и нижнего слоёв VTe_2 в плоскости a - b . Одинаковые укладки монослоёв графена и VTe_2 в одной конкретной гетероструктуре представлены одним изображением и обозначены *,#. † – Вид сбоку. Атомы V , Te и C обозначены соответственно красным, оливковым и коричневым цветами. Атомы Te слоя T - VTe_2 , расположенные дальше от плоскости графена отмечены жёлтыми крестиками. Серые пунктирные линии – это направляющие для удобного сравнения положения слоёв VTe_2 относительно друг друга [2].

[AA'] указывает на положение атомов V , «внутренних» и «внешних» атомов Te верхнего слоя VTe_2 соответственно над атомами V , «внутренними» и «верхними» атомами Te нижнего слоя VTe_2 . В конфигурации [AB'] «внутренние» и «внешние» атомы Te верхнего слоя VTe_2 расположены соответственно над атомами V и «внутренними» атомами Te нижнего слоя VTe_2 . Гетероструктура H _gr_ H _[AA] рисунок 2.14 (a) была сконструирована добавлением слоя H - VTe_2 в гетероструктуру H /графен так, что конфигурация обладает зеркальной симметрией относительно слоя графена. Два атома C слоя графена располагаются

над атомами V ($a = 0, b = 0$) и Te ($a = 0.6(6), b = 0.3(3)$) слоя $H-VTe_2$. Гетероструктура $H_gr_H_ [AB]$ (b) была получена сдвигом верхнего слоя $H-VTe_2$ вдоль диагонали плоскости $a-b$ на $a = 0.3(3), b = 0.6(6)$. В данной гетероструктуре атомы Te верхнего слоя $H-VTe_2$ расположены непосредственно над атомами V нижнего слоя $H-VTe_2$. Здесь два атома C слоя графена находятся над «внешним» и «внутренним» атомами Te ($a = 0, b = 0$) и атомом V ($a = 0.3(3), b = 0.6(6)$). Гетероструктура $T_gr_T_ [AA]$ (c) была сконструирована добавлением монослоя $T-VTe_2$ на поверхность графена гетероструктуры T /графен. Данная гетероструктура также обладает зеркальной симметрией относительно слоя графена. Три атома C слоя графена располагаются над атомом V ($a = 0, b = 0$), «внешним» ($a = 0.3(3), b = 0.6(6)$) и «внутренним» ($a = 0.6(6), b = 0.3(3)$) атомами Te слоя $T-VTe_2$. Поворот одного слоя $T-VTe_2$ в предыдущей трёхслойной гетероструктуре в плоскости (110) на 180° приводит к конфигурации $T_gr_T_ [AA]$, показанной на рисунке (d). При таком повороте образуется новая укладка между слоем $T-VTe_2$ и слоем графена: три атома C графена находятся соответственно над атомом V ($a = 0.3(3), b = 0.6(6)$), «внутренним» ($a = 0.3(3), b = 0.6(6)$) и «внешним» ($a = 0.6(6), b = 0.3(3)$) атомами Te . Данная гетероструктура обладает инверсионной симметрией. Гетероструктура $T_gr_H_ [AA]$ (e) состоит из H и T монослоёв дителлурида ванадия, при этом укладка монослоёв VTe_2 относительно слоя графена такая же, как в двухслойных гетероструктурах. $T_gr_H_ [AB]$ слоистая гетероструктура (f) получена из предыдущей гетероструктуры смещением слоя $H-VTe_2$ на $a = 0.1(6), b = 0.8(8)$, так что «внутренние» атомы Te слоя $T-VTe_2$ расположились над атомами V слоя $H-VTe_2$. В новой укладке атом C ($a = 0, b = 0$) располагается над центром шестиугольника из атомов Te и V .

Два спиновых упорядочения ферромагнитных слоёв дителлурида ванадия: параллельное (P) и антипараллельное (AP) – были изучены для всех шести конфигураций трёхслойных гетероструктур. P означает параллельную ориентацию всех магнитных моментов атомов ванадия в системе, AP – направления магнитных моментов на атомах ванадия в каждом отдельном слое VTe_2 параллельны, при этом направление этих моментов между слоями VTe_2

антипараллельны. Полный магнитный момент трёхслойной гетероструктуры с AP упорядочением равен нулю.

Геометрия и структурные параметры оптимизированных трёхслойных гетероструктур представлены на рисунке 2.14 и в таблицах 2.4 и 2.5. Толщина трёхслойных гетероструктур практически одинаковая и варьируется в диапазоне от 13,67 Å для $T_gr_T_ [AA]$ до 14,00 Å для смешанных слоистых структур. Межслоевые расстояния очень близки по значениям к таковым для двухслойных гетероструктур VTe_2 /графен. Межслоевые расстояния и параметры ячеек для гетероструктур, сформированных из монослоёв $H-VTe_2$ и графена немного меньше по сравнению с аналогичными параметрами для двухслойной гетероструктуры H /графен, в то время как данные параметры для гетероструктур со слоями $T-VTe_2$ зависят от укладки слоёв. По причине того, что слой графена уже релаксирован с одним слоем VTe_2 , атомные позиции второго слоя VTe_2 изменяются в соответствии с новыми позициями C , и новым распределением электронной плотности. По этой причине расстояния между графеном и первым слоем VTe_2 в некоторых гетероструктурах отличается от расстояния между графеном и вторым слоем VTe_2 . Также магнитные моменты на атомах в первом и во втором слоях VTe_2 немного отличаются. Структуры с P и AP спиновым упорядочением имеют одинаковые структурные параметры (параметр ячейки, толщина структуры, межслоевые расстояния, длины связей и величины валентных углов) и одинаковые по абсолютной величине магнитные моменты на атомах. По этой причине структурные параметры и магнитные моменты даны только для гетероструктур с параллельным спиновым упорядочением ферромагнитных слоёв.

Расчёты показали, что значения длин связей $C-C$ и $V-Te$, значения валентных углов $Te-V-Te$ для всех трёхслойных гетероструктур $H-VTe_2$ /графен/ $H-VTe_2$ близки к соответствующим значениям для двухслойной гетероструктуры H /графен. Слой графена в $H_gr_H_ [AA]$ плоский, в то время как в $H_gr_H_ [AB]$ слегка волнистый ($\Delta c = 0.07$ Å). В обеих конфигурациях магнитные моменты на атомах V , «внутренних» и «внешних» атомах Te равны соответственно 1,133,

$-0,086$ и $-0,088 \mu_B$, что немного меньше по сравнению с таковыми в двухслойной гетероструктуре. Полный магнитный момент на элементарную ячейку слоистой гетероструктуры составляет $7,876 \mu_B$ для обеих конфигураций.

Таблица 2.4 – Структурные, магнитные и энергетические характеристики трёхслойных гетероструктур, полученные в ходе РВЕ расчётов: параметр ячейки a , межслоевое расстояние d , толщина гетероструктуры h , относительная энергия ΔE , энергия связи монослоёв на ячейку E_{bind} . P и AP обозначают параллельную и антипараллельную взаимную ориентацию спинового упорядочения ферромагнитных слоёв VTe_2 в трёхслойных гетероструктурах. Межслоевое расстояние – это минимальное расстояние между графеном и «внутренними» атомами Te слоя VTe_2 . Индексами (*) обозначены расстояния между графеном и вторым слоем VTe_2 в случае, если они отличаются от расстояний до первого слоя VTe_2 . ΔE – это разность между полной энергией трёхслойной гетероструктуры и полной энергией энергетически предпочтительной трёхслойной гетероструктуры. $\Delta E (P-AP)$ – это разность между полными энергиями для трёхслойной гетероструктуры с параллельной и антипараллельной взаимными ориентациями спинового упорядочения ферромагнитных слоёв VTe_2 .

| Гетероструктура | P или AP | $a, \text{Å}$ | $d, \text{Å}$ | $h, \text{Å}$ | $\Delta E, \text{эВ}$ | $E_{bind}, \text{эВ}$ | $\Delta E (P-AP), \text{эВ}$ |
|--------------------|--------------|---------------|---------------|---------------|-----------------------|-----------------------|------------------------------|
| $H_gr_H_ [AA]$ | 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 | |

Таблица 2.5 – Равновесные длины связей $V-Te$ и углов $Te-V-Te$ слоёв $T-VTe_2$ трёхслойных гетероструктур. Нумерация атомов соответствует рисунку 2.1 (е). Индексом (*) обозначены значения для атома V с координатами $a = 0$ и $b = 0$.

| Структура | Слой VTe_2 | Структурные параметры | | | | | | | | | |
|-----------------|------------------|-----------------------|---------------------------|------|-------|------------|-------|---------------------------|------|------|------|
| | | Связь | Длина связи, Å | | | | Угол | Значение угла | | | |
| $T_gr_T_AA]$ | верхний и нижний | 2-1 | 2.77 / 2.76* | | | | 2-1-6 | 171° / 177°* | | | |
| | | 1-6 | 2.67 / 2.68* | | | | 3-1-7 | 170° / 177°* | | | |
| | | 3-1 | 2.77 / 2.76* | | | | 4-1-5 | 171° / 177°* | | | |
| | | 1-7 | 2.67 / 2.68* | | | | 2-1-3 | 83° / 88°* | | | |
| | | 4-1 | 2.68 / 2.76* | | | | 2-1-4 | 85° / 88°* | | | |
| | | 1-5 | 2.76 / 2.68* | | | | 2-1-5 | 87° / 95°* | | | |
| | | | | | | | 2-1-7 | 95° / 95°* | | | |
| | | | | | | | 6-1-3 | 95° / 95°* | | | |
| | | | | | | | 6-1-4 | 102° / 95°* | | | |
| | | | | | | | 6-1-5 | 85° / 83°* | | | |
| | | | | | 6-1-7 | 88° / 83°* | | | | | |
| $T_gr_T_AA]$ | верхний | | $V(a = -0.02, b = -0.03)$ | | | | | $V(a = -0.02, b = -0.03)$ | | | |
| | | | $V(a = -0.01, b = -0.52)$ | | | | | $V(a = -0.01, b = -0.52)$ | | | |
| | | | $V(a = 0.51, b = 0.00)$ | | | | | $V(a = 0.51, b = 0.00)$ | | | |
| | | | $V(a = 0.53, b = 0.52)$ | | | | | $V(a = 0.53, b = 0.52)$ | | | |
| | | 2-1 | 2.68 | 2.67 | 2.76 | 2.78 | 2-1-6 | 171° | 172° | 177° | 170° |
| 1-6 | 2.76 | 2.77 | 2.67 | 2.68 | 3-1-7 | 169° | 172° | 177° | 171° | | |
| 3-1 | 2.69 | 2.77 | 2.72 | 2.69 | 4-1-5 | 171° | 170° | 174° | 171° | | |
| 1-7 | 2.75 | 2.68 | 2.71 | 2.75 | 2-1-3 | 85° | 88° | 82° | 85° | | |

Продолжение таблицы 2.5

| | | | | | | | | | | | |
|-----------------|---------|-----------------------------------|---------|------|------|------|-------|------|-------|------|------|
| $T_{gr_T_AA}$ | верхний | 4-1 | 2.78 | 2.67 | 2.77 | 2.67 | 2-1-4 | 88° | 85° | 83° | 85° |
| | | 1-5 | 2.68 | 2.77 | 2.67 | 2.76 | 2-1-5 | 96° | 102° | 92° | 87° |
| | | | | | | | 2-1-7 | 103° | 94° | 95° | 86° |
| | | | | | | | 6-1-3 | 86° | 95° | 94° | 103° |
| | | | | | | | 6-1-4 | 93° | 87° | 97° | 101° |
| | | | | | | | 6-1-5 | 82° | 85° | 88° | 86° |
| | | | | | | | 6-1-7 | 85° | 82° | 89° | 86° |
| | нижний | 2-1 | 2.69 | 2.77 | 2.71 | 2.69 | 2-1-6 | 171° | 170° | 173° | 171° |
| | | 1-6 | 2.74 | 2.68 | 2.72 | 2.74 | 3-1-7 | 170° | 172° | 176° | 171° |
| | | 3-1 | 2.78 | 2.67 | 2.77 | 2.67 | 4-1-5 | 171° | 172° | 176° | 170° |
| | | 1-7 | 2.68 | 2.77 | 2.67 | 2.76 | 2-1-3 | 85° | 85° | 84° | 87° |
| | | 4-1 | 2.67 | 2.68 | 2.77 | 2.78 | 2-1-4 | 88° | 86° | 83° | 84° |
| | | 1-5 | 2.77 | 2.77 | 2.67 | 2.67 | 2-1-5 | 92° | 87° | 98° | 101° |
| | | | | | | | 2-1-7 | 101° | 87° | 98° | 92° |
| | | | | | | | 6-1-3 | 88° | 102° | 91° | 97° |
| | | | | | | | 6-1-4 | 97° | 102° | 91° | 88° |
| | | | | | | | 6-1-5 | 83° | 85° | 87° | 86° |
| | | | | | | | 6-1-7 | 86° | 85° | 87° | 83° |
| | | $T_{gr_H_AA}$ и $T_{gr_H_AB}$ | верхний | 2-1 | 2.68 | 2.67 | 2.75 | 2.77 | 2-1-6 | 171° | 171° |
| 1-6 | 2.76 | | | 2.76 | 2.68 | 2.67 | 3-1-7 | 169° | 171° | 177° | 171° |
| 3-1 | 2.77 | | | 2.67 | 2.75 | 2.67 | 4-1-5 | 171° | 170° | 176° | 171° |
| 1-7 | 2.68 | | | 2.76 | 2.68 | 2.75 | 2-1-3 | 85° | 88° | 83° | 85° |
| 4-1 | 2.68 | | | 2.77 | 2.74 | 2.68 | 2-1-4 | 88° | 85° | 83° | 85° |
| 1-5 | 2.76 | | | 2.67 | 2.69 | 2.75 | 2-1-5 | 95° | 102° | 94° | 87° |
| | | | | | | | 2-1-7 | 103° | 94° | 95° | 87° |
| | | | | | | | 6-1-3 | 87° | 95° | 94° | 103° |

Продолжение таблицы 2.5

| | | | | | | | | | | | |
|--|--|--|--|--|--|--|-------|-----|-----|-----|------|
| | | | | | | | 6-1-4 | 94° | 87° | 95° | 102° |
| | | | | | | | 6-1-5 | 82° | 85° | 88° | 85° |
| | | | | | | | 6-1-7 | 85° | 82° | 88° | 85° |

Искажение структуры слоёв $T\text{-VTe}_2$ в гетероструктурах $T\text{-VTe}_2/\text{графен}/T\text{-VTe}_2$ немного отличается от искажения $T\text{-VTe}_2$ в гетероструктуре $T/\text{графен}$. В $T\text{-gr}_T[\text{AA}]$ «внутренние» атомы Te , расположенные непосредственно над атомами C , смещены на 0,16 и 0,13 Å ближе к этим атомам углерода по сравнению с другими «внутренними» атомами Te . В результате, соседние атомы V сдвинуты в направлении к выше упомянутым атомам Te , в то время как в двухслойной гетероструктуре атомы V удалены от таких же атомов Te к ближайшим атомам C . Атомы V ($a = 0, b = 0$) также смещены к плоскости графена и расположены на 0,02 Å ближе к ней по сравнению с другими атомами V . Два «внешних» атома Te расположены на 0,23 и 0,28 Å ближе к графену. Значения длин связей находятся в том же диапазоне, как и у двухслойных гетероструктур (таблица 2.5). Максимальная разница между позициями атомов углерода вдоль оси c составляет 0,09 Å, длина связи $C\text{-C}$ равна 1,42 Å. Искажение структуры нарушает симметрию инверсии. Магнитные моменты на смещённых атомах V ($a = 0, b = 0$) и других атомах V равны 1,195 и 1,466 μ_B для верхнего слоя и 1,220 и 1,460 μ_B для нижнего. Магнитные моменты на смещённых «внутренних» и «внешних» атомах Te обоих слоёв $T\text{-VTe}_2$ составляют $-0,084$ и $-0,075$ μ_B . На других «внутренних» и «внешних» атомах Te равны $-0,090$ и $-0,098$ μ_B . Данные значения немного отличаются по сравнению с таковыми в гетероструктуре $T/\text{графен}$. Полный магнитный момент элементарной ячейки $T\text{-gr}_T[\text{AA}]$ составляет 9,910 μ_B .

В конфигурации $T\text{-gr}_T[\text{AA}]$ (рисунок 2.14 (с)) атомы V с координатами $a = 0,5, b = 0,0$ смещены на 0,04 Å дальше от плоскости графена, и их магнитные моменты равны 1,220 и 1,240 μ_B . Наблюдаемые магнитные моменты на других атомах V немного отличаются и равны 1,490, 1,443, 1,478 μ_B в верхнем слое

$T-VTe_2$ и 1,497, 1,426, 1,487 μ_B в нижнем слое $T-VTe_2$. «Внутренние» атомы Te ($a = 0,17$, $b = 0,34$) сдвинуты по направлению к смещённым атомам V и располагаются на 0,22 и 0,24 Å дальше от плоскости графена по сравнению с другими «внутренними» атомами Te . Разница в положениях других «внутренних» атомов Te незначительная ($\Delta c = 0,06$ Å). «Внешние» атомы Te ($a = 0,84$, $b = 0,67$) удалены от атомов V , что приводит к увеличению длин связей $V-Te$. Значения длин связей $V-Te$ находятся в диапазоне от 2,67 до 2,78 Å. (таблица 2.5). Значения магнитных моментов на атомах Te в диапазоне от $-0,097$ до $-0,076$ μ_B . Полный магнитный момент элементарной ячейки $T_gr_T_AA$ равен 9,988 μ_B . В данной конфигурации слой графена плоский, длины связей $C-C$ равны 1,42 Å.

Слоистые гетероструктуры $T_gr_H_AA$ и $T_gr_H_AB$ представлены соответственно на рисунках 2.14 (e) и (f). Структурные параметры слоёв $H-VTe_2$ обеих конфигураций такие же, как у гетероструктур $H/графен$ и $H-VTe_2/графен/H-VTe_2$. Магнитные моменты на атомах V , «внутренних» и «внешних» атомах Te слоёв $H-VTe_2$ равны соответственно 1,133, $-0,087$ и $-0,089$ μ_B , и близки по значениям к магнитным моментам на таких же атомах в $H/графен$ и $H-VTe_2/графен/H-VTe_2$. В обеих конфигурациях структурные искажения слоёв $T-VTe_2$ практически такие же, как в $T_gr_T_AA$. Атом V с координатами $a = 0,5$, $b = 0,0$ и магнитным моментом 1,170 μ_B расположен на 0,05 Å дальше от плоскости графена. Магнитные моменты на атомах V равны 1,454 μ_B . «Внутренние» ($a = 0,17$, $b = 0,34$) и «внешние» ($a = 0,84$, $b = 0,67$) атомы Te расположены на 0,18 и 0,21 Å дальше от плоскости графена в обеих конфигурациях. Магнитные моменты на данных атомах составляют соответственно $-0,073$ и $-0,087$ μ_B . Магнитные моменты на других «внутренних» и «внешних» атомах Te равны $-0,093$ и $-0,090$ μ_B . Значения длин связей $V-Te$ находятся в диапазоне от 2,67 до 2,77 Å (таблица 2.5). Максимальная разница между позициями атомов углерода вдоль оси c равна 0,02 Å, длины связей $C-C$ равны 1,41 Å. Полный магнитный момент на элементарную ячейку в обеих гетероструктурах $T_gr_H_AA$ и $T_gr_H_AB$ равен 8,840 μ_B .

Слоистые структуры, сформированные из двух монослоёв $T\text{-VTe}_2$ и графена энергетически предпочтительны, при этом конфигурация $T_gr_T_T[AA']$ является самой низкой по энергии. Разница по энергии между $T\text{-VTe}_2/\text{графен}/T\text{-VTe}_2$, $T\text{-VTe}_2/\text{графен}/H\text{-VTe}_2$ и $H\text{-VTe}_2/\text{графен}/H\text{-VTe}_2$ находится в диапазоне $\sim -0,4 \div -0,7$ эВ (таблица 2.4). Энергии связи для всех гетероструктур отрицательные. Разница между энергиями связи для конфигураций $T_gr_T_T[AA']$ и $T_gr_T_T[AA]$ не больше 0,003 эВ, для конфигураций $T_gr_H_H[AA]$ и $T_gr_H_H[AB']$ не больше 0,007 эВ, для конфигураций $H_gr_H_H[AA]$ и $H_gr_H_H[AA]$ не больше 0,011 эВ. Полученные значения свидетельствуют о том, что гетероструктуры нечувствительны 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. Рассчитанные энергии магнитной анизотропии для слоёв $T\text{-VTe}_2$ в гетероструктурах $T_gr_T_T[AA']$ и $T_gr_T_T[AA]$ указывают на то, что ось лёгкого намагничивания направлена вдоль оси x («зигзаг» направление) в обеих гетероструктурах так же, как и в двухслойной гетероструктуре $T/\text{графен}$. Значения энергий магнитной анизотропии для намагниченности в плоскости и перпендикулярно плоскости равны $-0,070$ и $-0,968$ мэВ для $T_gr_T_T[AA']$ и $-0,015$ и $-1,044$ мэВ для $T_gr_T_T[AA]$. Данные значения немного больше по абсолютной величине по сравнению со значениями для двухслойной гетероструктуры.

С целью подтверждения направления намагниченности слоёв $T\text{-VTe}_2$ в энергетически предпочтительной гетероструктуре $T_gr_T_T[AA']$ с AP спиновым упорядочением были выписаны спиновая плотность и профиль разности спиновых плотностей вдоль оси c (рисунок 2.15). На рисунке наблюдается существенное преобладание электронной плотности со спином «вверх» в одном слое $T\text{-VTe}_2$ и электронной плотности со спином «вниз» в другом. Эти электроны локализованы на атомах ванадия. Также отмечается небольшое преобладание электронов с противоположными направлениями спинов в обоих монослоях. Эти электроны находятся на атомах теллура.

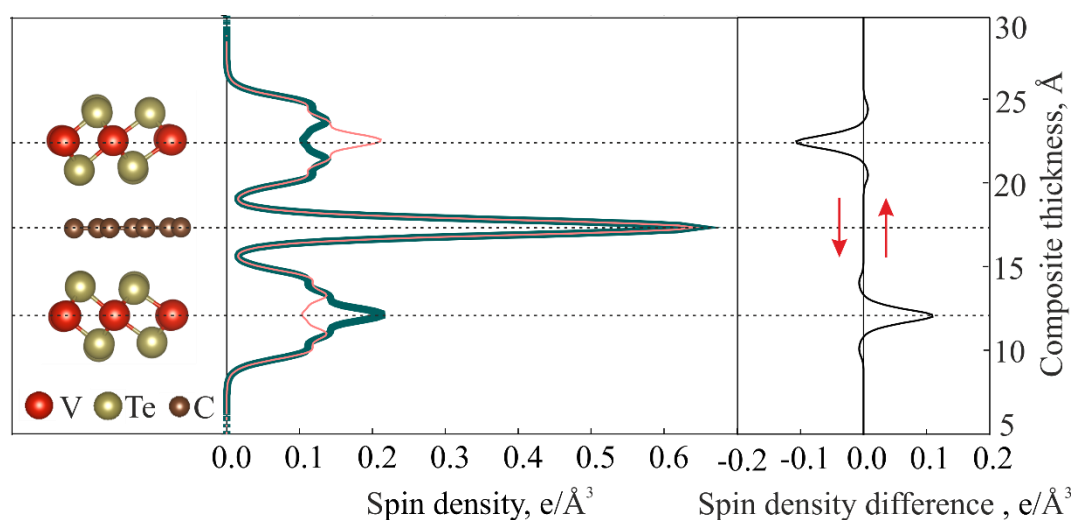


Рисунок 2.15 – Структура (слева), спиновая плотность (по центру) и профиль разности спиновых плотностей ($\rho_{\uparrow}(r) - \rho_{\downarrow}(r)$) (справа) вдоль оси c для энергетически предпочтительной трёхслойной гетероструктуры $T_gr_T_AA$ с антипараллельным спиновым упорядочением ферромагнитных слоёв $T-VTe_2$, рассчитанные на уровне теории РВЕ. $\rho_{\uparrow}(r)$ и $\rho_{\downarrow}(r)$ – спиновые плотности для электронов со спином «вверх» (\uparrow) и со спином «вниз» (\downarrow). Бирюзовая жирная и розовая тонкая линии демонстрируют соответственно спиновую плотность с направлением спина «вверх» и «вниз». В профиле разности спиновых плотностей спин «вверх» и спин «вниз» приведены соответственно в положительной и отрицательной областях. Серые пунктирные линии – это направляющие для более удобного определения места локализации спиновой плотности в структуре [2].

Парциальные плотности состояний, представленные на рисунке 2.16, показывают распределение плотностей состояний со спином «вверх» и спином «вниз» в верхнем и нижнем слоях $T-VTe_2$. 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 $T-VTe_2$ трёхслойной гетероструктуры $T_gr_T_AA$ в отличие от слоя $T-VTe_2$ двухслойной гетероструктуры T /графен. Спиновые поляризации на уровне Ферми слоёв $T-VTe_2$ в гетероструктуре $T_gr_T_AA$ также

меньше 100% (рисунок 2.16). Вставка на рисунке 2.16 показывает количество состояний на уровне Ферми в верхнем и нижнем слоях со спином «вверх» 1,029 и 6,917 (отн. единицы) и со спином «вниз» 7,516 и 1,267 (таблица 2.6).

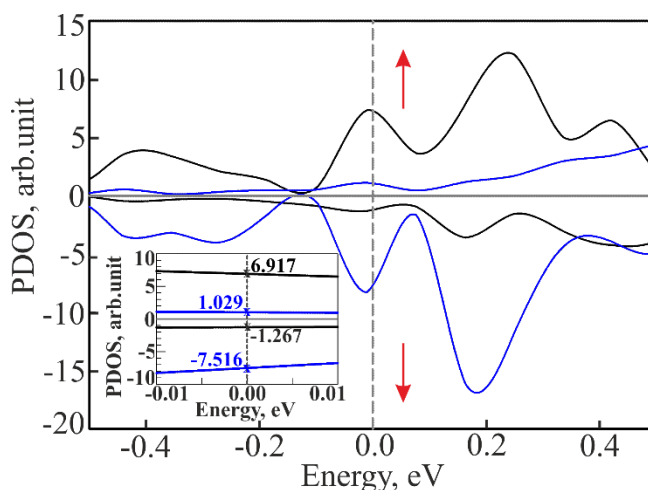


Рисунок 2.16 – Парциальные плотности состояний (PDOSs) для энергетически предпочтительной трёхслойной гетероструктуры $T_gr_T_ [AA]$ с антипараллельным спиновым упорядочением ферромагнитных слоёв на уровне теории РВЕ. Синие и черные линии обозначают парциальные плотности состояний слоёв $T-VTe_2$, расположенных соответственно выше и ниже плоскости графена. Уровень Ферми принят за ноль. Плотностям состояний со спином «вверх» и со спином «вниз» соответствуют положительные и отрицательные значения. Вставка показывает PDOSs на уровне Ферми [2].

Рассчитанные значения спиновой поляризации на уровне Ферми составляют 76 и 69 % соответственно для верхнего и нижнего слоёв $T-VTe_2$. Разные поляризации слоёв $T-VTe_2$ являются результатом более сильного взаимодействия одного слоя VTe_2 с графеном по сравнению с другим. Рассчитанное в рамках модели Жюльера (формула 2.5) значение ТМС для гетероструктуры $T_gr_T_ [AA]$ равно 220%, что свидетельствует о возможности использования исследуемых трёхслойных гетероструктур в качестве туннельных магнитных структур для новых устройств спинтроники, управляемых туннельным магнитным сопротивлением или эффектом переноса спинового момента.

Таблица 2.6 – Плотности состояний на уровне Ферми со спином «вверх» ($\rho_{\uparrow(\varepsilon F)}$) и со спином «вниз» ($\rho_{\downarrow(\varepsilon F)}$), спиновые поляризации (P) на уровне Ферми для слоёв $T\text{-VTe}_2$ гетероструктуры $T\text{-gr-}T\text{[AA]}$ с антипараллельным спиновым упорядочением ферромагнитных слоёв на уровне теории РВЕ.

| Слой | $\rho_{\uparrow(\varepsilon F)}$ отн. единицы | $\rho_{\downarrow(\varepsilon F)}$ отн. единицы | P |
|--------------------------|---|---|-------------|
| Верхний $T\text{-VTe}_2$ | 1.029 | 7.516 | 0.759 (76%) |
| Нижний $T\text{-VTe}_2$ | 6.917 | 1.267 | 0.690 (69%) |

ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ ДВОЙНОГО Ti-O СЛОЯ, ДОПОЛНИТЕЛЬНОГО СЛОЯ Se И ВАКАНСИЙ КИСЛОРОДА НА ЭЛЕКТРОННУЮ СТРУКТУРУ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩЕГО СВЕРХПРОВОДНИКА FeSe/SrTiO₃

3.1 Методы и объекты моделирования

Все исследования проводились в программном пакете OpenMX (Open source package for Material eXplorer software package) [173] в рамках метода теории функционала плотности (DFT) с использованием сохраняющих норму псевдопотенциалов [149–152,174] и линейной комбинации псевдоатомных базисных орбиталей [145–148]. Обменно-корреляционные эффекты учитывались в обобщённом градиентном приближении (GGA) с помощью обменно-корреляционного функционала PBE (Perdew–Burke–Ernzerhof) [139]. Энергия обрезания плоской волны E_{cutoff} была равна 150 Ry. Базисные наборы псевдоатомных орбиталей s2p2d2f1 для Fe и Ti, s2p2d2 для Se и O, s2p1 для Sr с радиусами обрезания 5,0 для O, 6,0 для Fe, 7,0 для Se и Ti, 10,0 для Sr были определены как оптимальные для описания структуры и свойств изучаемых материалов. Максимальное значение сил, действующих на атомы в оптимизированных структурах, составляло $1 \cdot 10^{-6}$ Hartree/Borh. Критерий полной минимизации энергии был равен $1 \cdot 10^{-8}$ Hartree. В процессе моделирования монослоя FeSe на подложке задавался вакуумный промежуток 20 Å вдоль нормали к поверхности, так что соседние образы не взаимодействовали друг с другом. Первая зона Бриллюэна была разбита на $12 \times 12 \times 1$ сетку, выбранную по схеме Монхорста-Пака [156]. Расчёт зонной структуры проводился вдоль высокосимметричных направлений $\Gamma(0,0,0)$ - $X(1/2,0,0)$ - $M(1/2,1/2,0)$ - $\Gamma(0,0,0)$ в первой зоне Бриллюэна. Вдоль каждого направления обратное пространство разбивалось на 20 промежуточных точек.

Исследуемая гетероструктура состоит из подложки SrTiO_3 , заканчивающейся Ti-O слоем, и монослоя FeSe. Для того чтобы избежать влияния краевых эффектов на атомную и электронную структуры композита в расчётах используется суперячейка $1 \times 1 \times 4$ SrTiO_3 . Для визуализации результатов использовалось программное обеспечение VESTA (The Visualization for Electronic and Structural Analysis software) [157].

3.2 Атомная и электронная структура FeSe/SrTiO₃ с реконструированной поверхностью подложки

Зонная структура для монослоя FeSe на подложке SrTiO_3 (001), заканчивающейся Ti-O слоем (FeSe/SrTiO_3) (рисунок 3.1), отличается от экспериментальной наличием зон в точке Γ на уровне Ферми и, как следствие, наличием дырочных карманов вблизи точки Γ , т.е. центра зоны Бриллюэна, на поверхности Ферми. Предполагается, что наличие вакансий кислорода в верхнем Ti-O слое будет способствовать переносу заряда с поверхности SrTiO_3 на монослой FeSe, в результате чего максимум зоны, формирующей дырочный карман в точке Γ , опустится ниже уровня Ферми (E_F), как это и наблюдается в эксперименте. В структуре без вакансий наоборот выявляется небольшой перенос заряда с монослоя FeSe на подложку. В результате чего монослой приобретает небольшой положительный заряд, который составляет +0,018 на формульную единицу FeSe (\bar{e}/FeSe). В связи с вышесказанным на первом этапе исследования были рассмотрены структуры FeSe/SrTiO_3 с низкой концентрацией вакансий в верхнем Ti-O слое (12,5 % – 1 вакансия на 4 элементарные ячейки) (рисунок 3.2 (a)) и с высокой концентрацией вакансий в верхнем Ti-O слое (50% – 1 вакансия на элементарную ячейку) (рисунок 3.2 (b)) для моделирования предельного случая максимального числа вакансий кислорода на поверхности подложки.

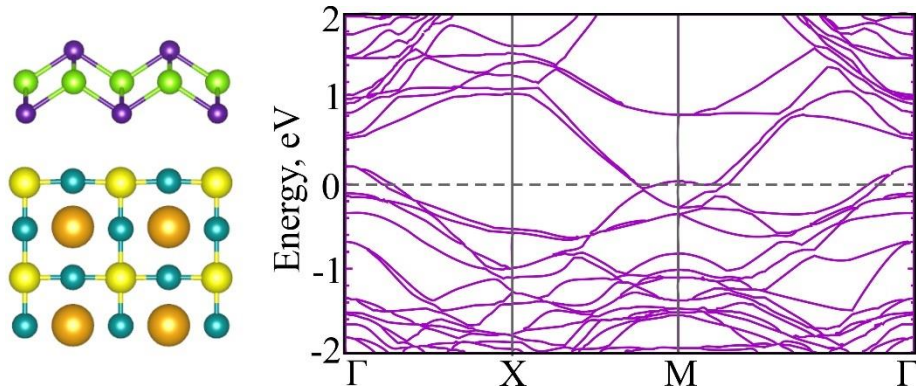


Рисунок 3.1 – Атомная и электронная структура интерфейсного сверхпроводника FeSe/SrTiO₃. Уровень Ферми принят за ноль. Атомы *Ti*, *O*, *Sr*, *Fe* и *Se* обозначены соответственно жёлтым, синим, оранжевым, зелёным и фиолетовым цветами. Для наглядности на рисунках подложка вдоль оси *z* показана не полностью, вдоль осей *x* и *y* показано две элементарные ячейки.

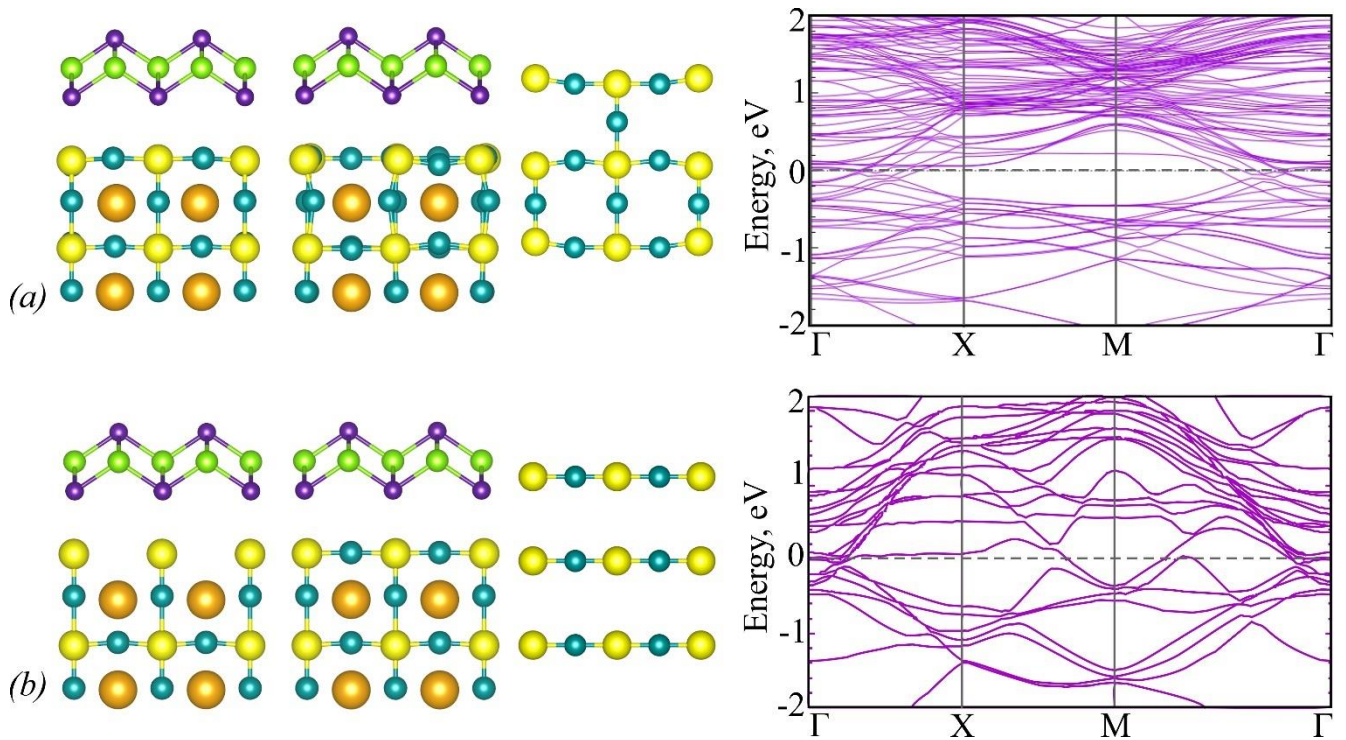


Рисунок 3.2 – Атомная и зонная структура для FeSe/SrTiO₃ с вакансиями по кислороду. Дополнительно к виду сбоку показан вид сверху на верхний Ti-O слой, которым заканчивается подложка. Атомы *Ti*, *O*, *Sr*, *Fe* и *Se* обозначены соответственно жёлтым, синим, оранжевым, зелёным и фиолетовым цветами. Для наглядности на рисунках подложка вдоль оси *z* показана не полностью, вдоль осей *x* и *y* показано две элементарные ячейки. Уровень ферми принят за ноль.

Результаты расчётов показали, что в системе с концентрацией вакансий 12,5% наблюдается релаксация поверхности, в результате которой ионы O смещаются в направлении вакансии, а ионы Ti удаляются от неё. В системе с концентрацией вакансий 50% ионы остаются на своих местах. Расстояние между монослоем и подложкой составляет 2,84 и 2,78 Å соответственно для первого и второго случая. Перенос заряда на монослой селенида железа составляет $-0,016$ и $-0,03$ $\bar{e}/FeSe$ соответственно для низкой и высокой концентрации вакансий (таблица 3.1). В зонных структурах (рисунок 3.2) в точке Γ на уровне Ферми появляются электронные карманы, при этом дырочные карманы по-прежнему пересекают уровень Ферми и максимум образующей их зоны расположен на 0,1 эВ выше E_F , что по-прежнему не согласуется с экспериментом, но лучше, чем в системе без вакансий (0,2 эВ) (таблица 3.2). Несмотря на то, что происходит некоторое улучшение расположения зон, формирующих дырочные карманы в точке Γ , появление электронных карманов говорит о необходимости рассмотрения других видов реконструкции поверхности $SrTiO_3$.

Таблица 3.1 – Перенос заряда с подложки $SrTiO_3$ на монослой $FeSe$ и дополнительный слой селена в $FeSe/SrTiO_3$ с реконструкцией поверхности. I – $FeSe/Se/(2TiO_x)SrTiO_3$, II – $FeSe/(2TiO_x)SrTiO_3$, III – $FeSe/SrTiO_3$

| Структура | I | | II | | | III | | |
|---|----------|----------|---------|----------|----------|----------|----------|---------|
| | – | V_o | – | V_o | | – | V_o | |
| Наличие вакансий по кислороду в Ti-O слое | – | V_o | – | V_o | | – | V_o | |
| Концентрация вакансий (%) | – | 50% | – | 12,5 | 50 | – | 12,5 | 50 |
| Перенесённый заряд на $FeSe$, $\bar{e}/FeSe$ | $-0,032$ | $-0,045$ | $+0,01$ | $-0,018$ | $-0,046$ | $+0,018$ | $-0,016$ | $-0,03$ |
| Заряд на дополнительном атоме Se , \bar{e}/Se | $+0,058$ | $-0,265$ | – | – | – | – | – | – |

Таблица 3.2 – Положение максимума зон, формирующих дырочные карманы в точке Γ , в интерфейсном сверхпроводнике $\text{FeSe}/\text{SrTiO}_3$ с реконструкцией поверхности. I – $\text{FeSe}/\text{Se}/(2\text{TiO}_x)\text{SrTiO}_3$, II – $\text{FeSe}/(2\text{TiO}_x)\text{SrTiO}_3$, III – $\text{FeSe}/\text{SrTiO}_3$

| Структура | I | | II | | | III | | |
|---|---|------|-------|------|-------|-----|------|-------|
| | Наличие вакансий по кислороду в верхнем Ti-O слое | – | V_o | – | V_o | | – | V_o |
| Концентрация вакансий (%) | – | 50% | – | 12,5 | 50 | – | 12,5 | 50 |
| Максимум зоны, которая формирует дырочный карман на поверхности Ферми в точке Γ (эВ) | 0,23 | 0,23 | 0,18 | 0,08 | 0,08 | 0,2 | 0,1 | 0,1 |

Ф. Ли и др. в своей работе [1] сообщают о наличии двойного Ti-O слоя на поверхности SrTiO_3 , при этом не исключается наличие вакансий в нём. Таким образом, следующим шагом было рассмотрение атомной и электронной структуры FeSe на подложке SrTiO_3 , которая заканчивается двумя Ti-O слоями, без вакансий и с вакансиями по кислороду в верхнем Ti-O слое (рисунок 3.3). Обозначим эти структуры как $\text{FeSe}/(2\text{TiO}_x)\text{SrTiO}_3$. В системе без вакансий (рисунок 3.3 (a)) максимум зоны, формирующей дырочные карманы в точке Γ , расположен практически на том же уровне (0,18 эВ), что и в случае без двойного Ti-O слоя в отсутствии вакансий. Наличие вакансий снова опускает эти зоны до уровня примерно 0,08 эВ, а зоны, формирующие электронные карманы вблизи точки Γ , опускаются не так низко и в меньшем количестве по сравнению с предыдущей структурой с вакансиями, но по-прежнему пересекают E_F . В структурах с вакансиями наблюдается релаксация поверхности. Перенос заряда составляет $-0,018$ и $-0,046 \bar{e}/\text{FeSe}$ для низкой и высокой концентрации вакансий.

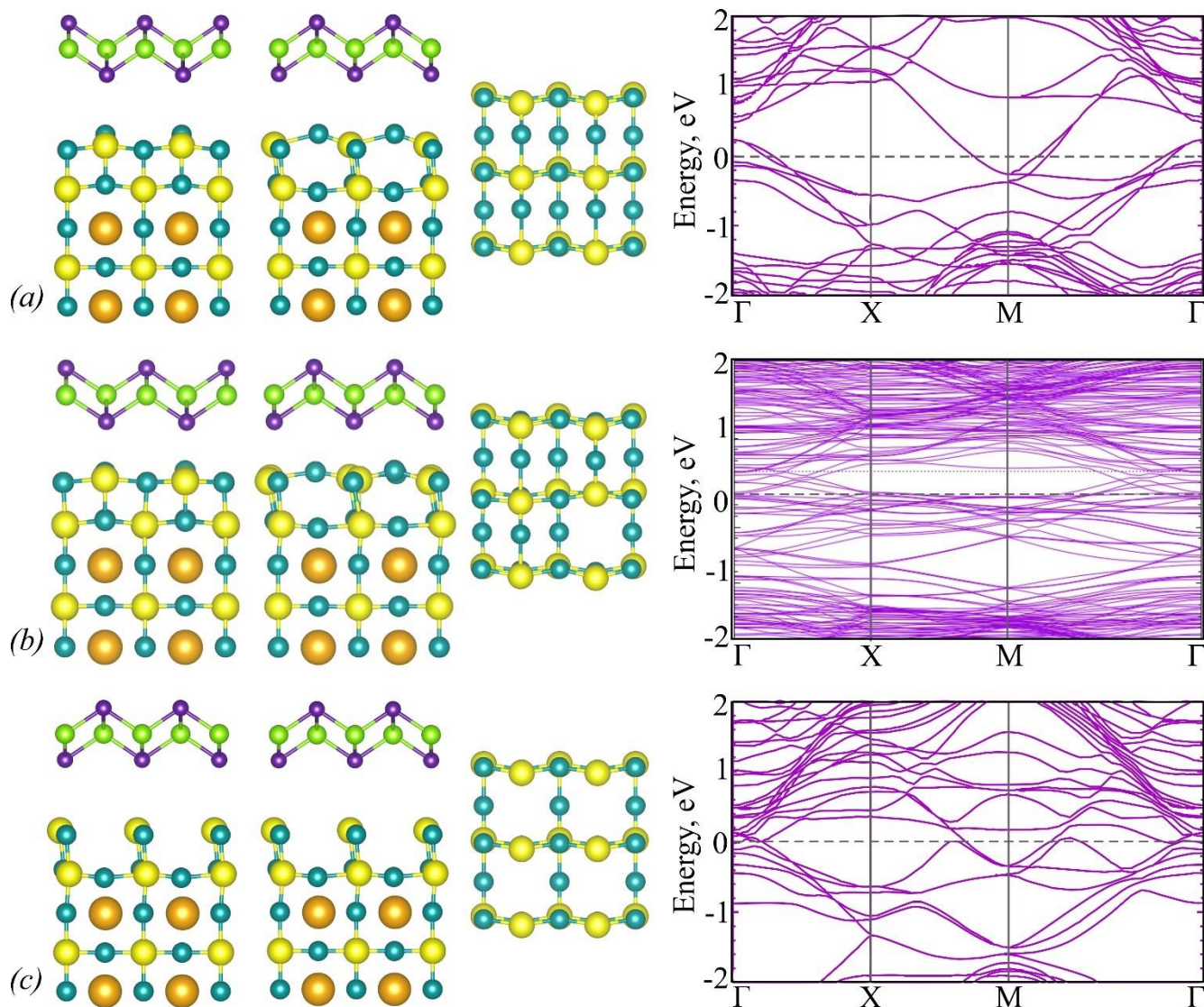


Рисунок 3.3 – Зонная структура для $\text{FeSe}/(2\text{TiO}_x)\text{SrTiO}_3$ без вакансий и с вакансиями по кислороду. Уровень ферми принят за ноль. Уровень Ферми принят за ноль. Атомы Ti , O , Sr , Fe и Se обозначены соответственно жёлтым, синим, оранжевым, зелёным и фиолетовым цветами. Для наглядности на рисунках (a, c) подложка вдоль оси z показана не полностью, на всех рисунках вдоль осей x и y показано две элементарные ячейки.

Недавно В. Чжао и др. в своей работе [10] с помощью просвечивающей электронной микроскопии показали наличие дополнительного слоя селена между монослоем селенида железа и двойным Ti-O слоем подложки. Этот новый факт может оказаться важным для зонной структуры $\text{FeSe}/\text{SrTiO}_3$ и должен быть принят во внимание. Далее нами было рассмотрено влияние дополнительного

слоя селена на электронную структуру композита. Обозначим данную структуру как $\text{FeSe}/\text{Se}/(2\text{TiO}_x)\text{SrTiO}_3$. Как было показано ранее, кислородные вакансии способствуют переносу заряда на монослой FeSe , что приводит к смещению зон, формирующих дырочные карманы в точке Γ , поэтому мы изучаем зонную структуру системы $\text{FeSe}/\text{Se}/(2\text{TiO}_x)\text{SrTiO}_3$ с вакансиями по кислороду и без них в верхнем Ti-O слое. Для простоты расчёта и с целью демонстрации общего эффекта от присутствия вакансий кислорода в расчётах рассматривалась только одна концентрация вакансий (50% – 1 вакансия на элементарную ячейку). Поскольку из экспериментального исследования точное положение атомов Se не известно, мы рассмотрели несколько случаев расположения дополнительного селена в элементарной ячейке (рисунок 3.4): над атомами Ti , над верхними и нижними атомами O двойного Ti-O слоя, над вакансией кислорода. В случае если дополнительный селен располагался под нижним слоем атомов селена монослоя FeSe , рассматривалась также дополнительная конфигурация, в которой монослой FeSe был сдвинут в плоскости xy так, что дополнительный Se оказывался под атомами Fe .

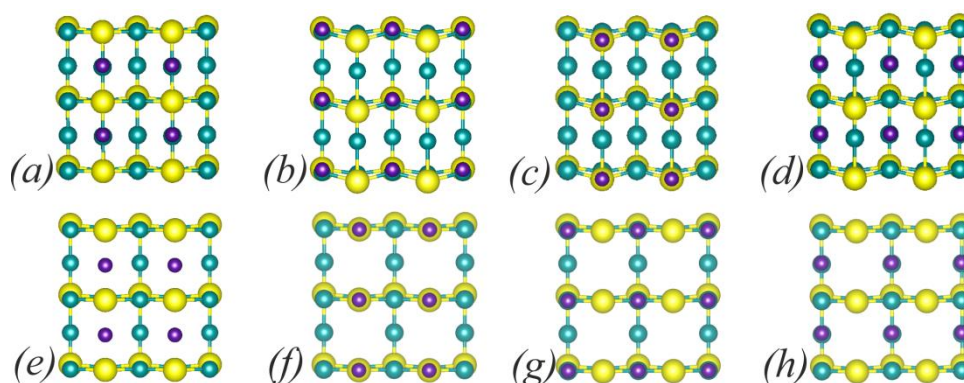


Рисунок 3.4 – Положение атомов Se на поверхности 2TiO_x подложки SrTiO_3 .

Атомы Ti , O и Se обозначены соответственно жёлтым, синим и фиолетовым цветами. Верхний ряд для бездефектной структуры, нижний ряд для структуры с вакансиями по кислороду в верхнем Ti-O слое [3].

В ходе оптимизации дополнительный Se сместился в положения над верхними атомами O двойного Ti-O слоя (рисунок 3.4 (a)) или над вакансиями

кислорода (рисунок 3.4 (e)). Для обоих случаев расположение дополнительного селена под атомами *Fe* энергетически предпочтительно. Равновесные конфигурации $\text{FeSe}/\text{Se}/(2\text{TiO}_x)\text{SrTiO}_3$ с и без вакансий кислорода представлены на рисунке 3.5. В бездефектной структуре дополнительный *Se* расположился над верхними атомами кислорода двойного титанового слоя на расстоянии $1,70 \text{ \AA}$ от поверхности подложки $(2\text{TiO}_x)\text{SrTiO}_3$. Расстояние между монослоем *FeSe* и дополнительным селеном составляет $2,35 \text{ \AA}$. Перенос заряда на монослой селенида железа 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 3.5 (b)), на уровне Ферми в точке Γ появился электронный карман. Дырочные карманы по-прежнему присутствуют на уровне Ферми и максимум соответствующих им зон расположен на $0,23 \text{ эВ}$ выше E_F . Полученное положение

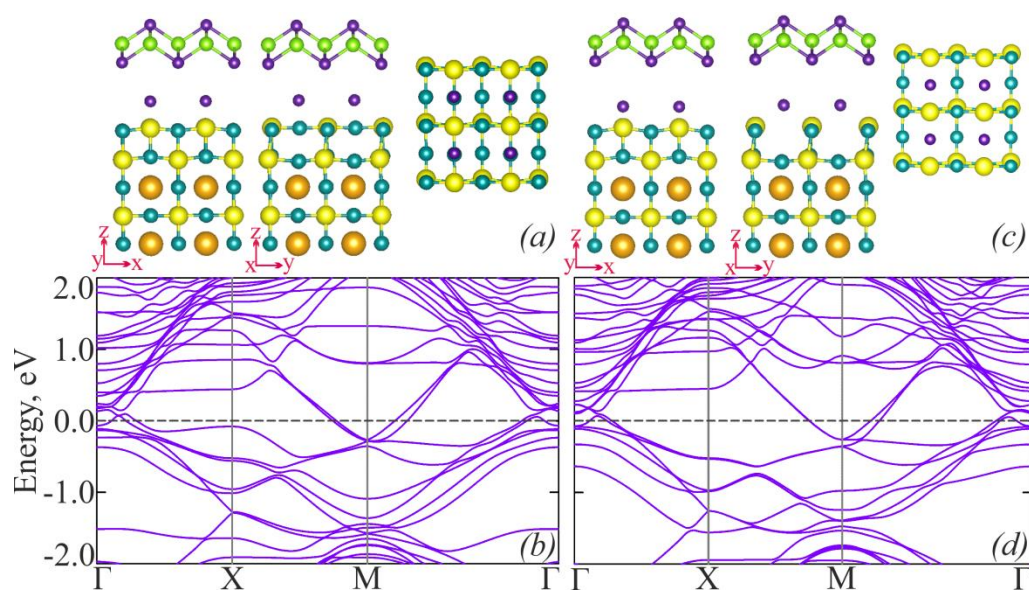


Рисунок 3.5 – Атомная и электронная структура энергетически предпочтительных конфигураций интерфейсного сверхпроводника $\text{FeSe}/\text{Se}/(2\text{TiO}_x)\text{SrTiO}_3$ без вакансий (a, b) и с вакансиями по кислороду (c, d) в верхнем *Ti*-*O* слое. Уровень Ферми принят за ноль. Атомы *Ti*, *O*, *Sr*, *Fe* и *Se* обозначены соответственно жёлтым, синим, оранжевым, зелёным и фиолетовым цветами. Для наглядности на рисунках подложка вдоль оси *z* показана не полностью, вдоль осей *x* и *y* показано две элементарные ячейки [3].

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 Ti-O слоев структуре FeSe/Se/(2TiO_x)SrTiO₃ способствует расположению дополнительного селена на 0,22 Å ближе к подложке. Расстояние от монослоя до дополнительного слоя селена составляет 3,15 Å. Перенос заряда на монослой FeSe равен $-0,045 \text{ e}^-/\text{FeSe}$, что всего лишь на 0,013 e⁻ больше, чем в бездефектной системе. Заряд на дополнительном селене равен $-0,265 \text{ e}^-/\text{Se}$. Таким образом, большая часть заряда локализована на дополнительном слое селена, из чего следует, что дополнительный слой селена препятствует переносу заряда с подложки на монослой FeSe. Как видно из рисунка 3.5 (d), такое небольшое увеличение перенесённого на монослой FeSe заряда не привело к исчезновению электронного и дырочных карманов в точке Γ . Рисунок 3.6 показывает, что дополнительные атомы селена не вносят вклад в формирование зон на уровне Ферми. Вклад от состояний дополнительного селена в зоны располагается ниже $-0,5 \text{ эВ}$. Это говорит о том, что дополнительный слой селена не может повлиять на положение зон, формирующих дырочные карманы в точке Γ на уровне Ферми.

Из вышесказанного следует, что наличие двойного Ti-O слоя практически не влияет на положение зон в точке Γ . Присутствие вакансий кислорода в верхнем Ti-O слое способствует переносу заряда с поверхности подложки на монослой FeSe, что в свою очередь приводит к небольшому сдвигу зон, формирующих дырочные карманы в точке Γ , улучшая результаты моделирования, однако при этом наблюдается сильное смещение зон, формирующих электронные карманы на поверхности Ферми. Дополнительный слой селена не способствует смещению зон, формирующих дырочные карманы в точке Γ , ниже уровня Ферми. Он локализует на себе заряд, препятствуя его переносу на монослой FeSe. Полученные результаты обосновывают необходимость привлечения дополнительных механизмов для объяснения наблюдаемой в ARPES топологии поверхности Ферми. Это могут быть сильные электронные корреляции [175] или

нематичность [176]. Всё это составляет большую задачу для дальнейшего отдельного исследования.

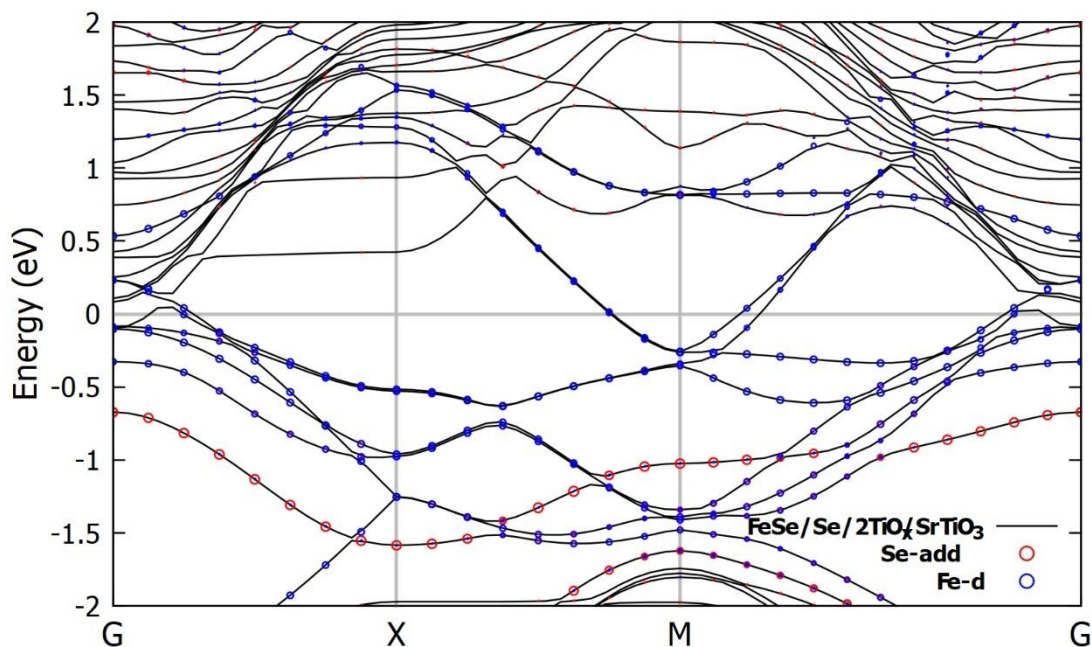


Рисунок 3.6 – Орбитально разрешённая зонная структура интерфейсного сверхпроводника $\text{FeSe/Se}/(2\text{TiO}_x)\text{SrTiO}_3$ с вакансиями по кислороду в верхнем Ti-O слое. Вклады от атомов Fe и атомов дополнительного слоя Se обозначены соответственно синими и красными маркерами. Радиус маркера пропорционален спектральному весу. Для лучшей визуализации радиусы синих и красных маркеров умножены соответственно на 0,005 и 0,01. Уровень Ферми принят за 0.

ГЛАВА 4. ДВУМЕРНЫЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ТАТРАОКСО[8]ЦИРКУЛЕНА И АТОМОВ S-МЕТАЛЛОВ

Двумерные пористые органические полимеры привлекают большой научный интерес благодаря возможности гибкого контролирования их свойств, которые зависят как от типа мономеров и способа их связывания, так и от размера полученных наноструктур. Кроме того, уникальная структура полимеров позволяет равномерно и равноудалённо встраивать атомы металлов, что расширяет возможности регулирования свойств. Допирование s-металлами является широко используемой схемой изменения свойств двумерных материалов.

В данном разделе методами теории функционала плотности изучена атомная и электронная структура новых металлоорганических полимеров на основе тетраоксо[8]циркулена (ТОС) и атомов щелочных и щелочноземельных металлов ТОС–Me (Me = Li, Na, Ca). Исследовано взаимодействие между полимерами ТОС и атомами металлов, найдены энергетически предпочтительные конфигурации. Проведены расчёты спектральной функции Элиашберга и константы электрон-фононного взаимодействия с целью рассмотрения возможности возникновения сверхпроводящего состояния в полимерах ТОС–Ca, проведена оценка температуры перехода в сверхпроводящее состояние.

4.1 Методы и объекты моделирования

Квантово-химические расчёты проводились в программном пакете OpenMX (Open source package for Material eXplorer software package) [173] в рамках метода теории функционала плотности (DFT) с использованием сохраняющих норму псевдопотенциалов [149–152,174] и линейной комбинации псевдоатомных

базисных орбиталей [145–148]. Обменно-корреляционные эффекты учитывались в обобщённом градиентном приближении (GGA) с помощью обменно-корреляционного функционала PBE (Perdew–Burke–Ernzerhof) [139]. Энергия обрезания плоской волны E_{cutoff} была равна 150 Ry. Базисные наборы псевдоатомных орбиталей s3p3d2 для Ca, s3p2 для Na и Li, s2p2d2 для C, s2p2d2f1 для O с радиусами обрезания 9.0 а.е. для Ca и Na, 8.0 а.е. для Li, и 5.0 а.е. для C и O были выявлены оптимальными для описания структуры и свойств изучаемых материалов. Эмпирическая D3 поправка Гримма использовалась для учёта сил Ван-дер-Ваальса [143,177]. Максимальное значение сил, действующих на атомы в оптимизированных структурах, составляло $1 \cdot 10^{-5}$ Hartree/Borh. Критерий полной минимизации энергии был равен $1 \cdot 10^{-7}$ Hartree. Для моделирования 2D структур в периодических граничных условиях, задавался вакуумный промежуток не менее 15 Å вдоль нормали к поверхности структуры, так что соседние образы не взаимодействовали друг с другом. Первая зона Бриллюэна была разбита на $20 \times 20 \times 1$ сетку, выбранную по схеме Монхорста-Пака [156]. Расчёт зонной структуры проводился вдоль высокосимметричных направлений $\Gamma(0,0,0)$ - $X(0,1/2,0)$ - $M(1/2,1/2,0)$ - $\Gamma(0,0,0)$ в первой зоне Бриллюэна. Заряды на атомах были получены интегрированием электронной плотности в ячейках Вороного [178]. Для визуализации результатов использовалось программное обеспечение VESTA (The Visualization for Electronic and Structural Analysis software) [157]. Для анализа колебательных свойств использовался Interactive phonon visualizer [179].

Энергия взаимодействия (E_{bind}) атомов металлов (Me) с поверхностью полимера тетраоксо[8]циркулена (ТОС) была рассчитана по формуле:

$$E_{\text{bind}} = E_{\text{tot}} - E_{\text{ТОС}} - E_{\text{Me}}, \quad (4.1)$$

где E_{tot} – полная энергия ТОС-Me, $E_{\text{ТОС}}$ и E_{Me} – полные энергии изолированных полимеров ТОС и атомов металлов в вакууме. Энергия образования по отношению к энергии атома металла в объёмной металлической фазе рассчитывалась по формуле:

$$E'_{bind} = E_{tot} - E_{ТОС} - E_{Me}^{bulk}, \quad (4.2)$$

где E_{tot} – полная энергия ТОС–Ме, $E_{ТОС}$ – полная энергия изолированного полимера ТОС, и E_{Me} – энергия атома металла в объёмной металлической фазе.

Для расчёта спектральной функции и критической температуры перехода в сверхпроводящее (T_c) состояние использовался код EPW, при этом волновая функция, необходимая для Ванье-Фурье интерполяции, была получена с помощью программного пакета Quantum-ESPRESSO. Энергия обрезания плоских волн и энергия обрезания зарядовой плотности были равны соответственно 40 и 160 Ry. В расчётах электрон-фононного взаимодействия первая зона Бриллюэна была разбита на сетку $4 \times 4 \times 4$ q-точек. Сетка из $20 \times 20 \times 1$ k и q точек использовалась в уравнении Мигдала – Элиашберга. В расчётах использовались стандартные псевдопотенциалы PBE–PAW. Температура перехода в сверхпроводящее состояние была оценена с использованием формулы Макмиллана [180], модифицированной Алленом и Дайнсом [181]:

$$T_c = \frac{\omega_{log}}{1,2} \exp\left(-\frac{1,04(1+\lambda)}{\lambda - \mu_c(1+0,62\lambda)}\right), \quad (4.3)$$

$$\lambda = 2 \int \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} d\omega, \quad (4.4)$$

$$\omega_{log} = \exp\left[\frac{2}{\lambda} \int \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} d\omega \ln(\omega)\right], \quad (4.5)$$

где μ_c – кулоновский псевдопотенциал, λ – константа электрон-фононного взаимодействия, ω_{log} – логарифмическая частота, $\alpha^2 F(\omega)$ – спектральная функция Элиашберга. Критерий применимости теории

$$\frac{\lambda \omega_D}{E_F} \ll 1, \quad (4.6)$$

где E_F – энергия Ферми, ω_D – характерная частота фононов. Наличие такого малого параметра позволяет пренебречь всеми вершинными поправками.

Для исследования были выбраны два типа полимеров тетраоксо[8]циркулена, отличающихся способами связывания мономеров между собой. В полимере первого типа ТОС#1 соседние фрагменты имеют общие атомы

углерода, которые входят в состав их шестичленных циклов. Второй тип ТОС#2 имеет две связи C-C между двумя соседними фрагментами. Для модификации структуры и свойств полимеров были выбраны атомы s-металлов, такие как Li, Na и Ca, поскольку допирование щелочными и щелочноземельными металлами может приводить к повышенной проводимости.

4.2 Атомная и электронная структура металлоорганических полимеров

Проводилось исследование взаимодействия атомов Li, Na и Ca с двумя типами двумерных полимеров тетраоксо[8]циркулена (ТОС), отличающихся способом связывания мономеров между собой. Были рассмотрены два положения атомов металлов: в плоскости поры и над порой. Расчёты выявили, что для системы ТОС#1–Me предпочтительной является конфигурация с расположением атомов металла над плоскостью поры (рисунок 4.1). Разница по энергии относительно конфигурации с атомом металла в плоскости поры составляет –0,06, –0,25 и –0,58 эВ соответственно для ТОС#1–Li, ТОС#1–Na и ТОС#1–Ca металлоорганических полимеров. Детали атомной структуры приведены в таблице 4.1. Параметры ячеек полимеров ТОС#1–Me немного больше по сравнению с таковыми для ТОС#1. Расстояние между атомами металлов и ближайшими атомами кислорода уменьшается в ряду ТОС#1–Ca, ТОС#1–Na, ТОС#1–Li с 2,648 Å до 2,059 Å и находятся в хорошем согласии с результатами для комплексов Ca²⁺ и Li⁺ с тетраоксо[8]циркуленами [182]. В полимерах ТОС#1–Me атомы кислорода немного сдвинуты к атомам металлов, что привело к увеличению длин связей C–O. Анализ зарядов по Вороному (таблица 4.2) выявил, что 0,51, 0,72 и 0,94 e перешло на полимер соответственно с атомов Li, Na и Ca. Поры в полимере ТОС#2 больше по сравнению с порами в полимере ТОС#1, что позволяет атомам металла встраиваться в центры пор. Изменение

Таблица 4.2 – Заряды по Вороному на неэквивалентных атомах в энергетически предпочтительных конфигурациях полимеров ТОС–Ме. Нумерация атомов соответствует рисунку 4.1.

| Атом | Заряды по Вороному, e | | | | | | | |
|------|-------------------------|----------|----------|----------|-------|----------|----------|----------|
| | ТОС#1 | ТОС#1–Li | ТОС#1–Na | ТОС#1–Ca | ТОС#2 | ТОС#2–Li | ТОС#2–Na | ТОС#2–Ca |
| C2 | –0,01 | –0,02 | –0,03 | –0,01 | –0,01 | –0,03 | –0,03 | –0,02 |
| C4 | 0,16 | 0,14 | 0,13 | 0,13 | 0,17 | 0,15 | 0,15 | 0,15 |
| C5 | 0,01 | –0,03 | –0,03 | –0,02 | –0,01 | –0,04 | –0,04 | –0,04 |
| O | –0,30 | –0,32 | –0,36 | –0,43 | 0,30 | –0,37 | –0,38 | –0,44 |
| Me | | 0,51 | 0,72 | 0,94 | | 0,85 | 0,87 | 1,13 |

структурных параметров относительно немодифицированного полимера ТОС#2 схожи с изменениями в ТОС#1 полимере: параметры ячеек немного увеличены, атомы кислорода смещены в сторону атомов металла. Расстояние между атомом Ме и соседними атомами кислорода практически одинаково для всех металлоорганических листов ТОС#2–Ме и составляет ~ 3 Å. В таких металлоорганических полимерах больше электронов переносится от атома Ме к полимеру ТОС#2. Анализ зарядов по Вороному показывает положительные заряды на атомах Li, Na и Ca, которые равны соответственно 0,85, 0,87 и 1,13 e .

Рассмотрим подробнее электронную конфигурацию полимеров с кальцием. Фактически, один 4s электрон переходит с атома Ca на мономер ТОС, при этом полный магнитный момент системы равен нулю. Связано это с тем, что направление спина оставшегося электрона на атоме кальция противоположно направлению спина электрона, перенесённого на ТОС. Таким образом, реализуется уникальная ситуация: взаимодействие ТОС, основным электронным состоянием которого является синглет с замкнутой оболочкой, с атомом Ca, который также является синглетом с замкнутой оболочкой, приводит к открытому синглетному состоянию полимера ТОС–Ca (рисунок 4.2). Как следствие, в целом система ТОС–Ca находится в синглетном спиновом состоянии, в то время как

атом Ca и мономер ТОС находятся в дублетном состоянии. Материалы с активными центрами в спиновом состоянии $S = 1/2$ были выделены как наиболее перспективные с точки зрения времени спиновой когерентности (спин-спиновой релаксации) [183,184], которое связано со временем жизни квантовой суперпозиции состояний. Дублетное спиновое состояние характеризуется большим временем жизни и поэтому может представлять интерес для приложений в квантовой обработке информации. Таким образом, основное состояние Ca ($S = 1/2$), реализованное в полимере ТОС–Ca, делает монослой ТОС–Ca привлекательными для создания магнитных квантовых битов. Следует также отметить, что перенесённый на ТОС спин делокализован на бесконечной органической части и какой-либо значительной спиновой поляризации ТОС не обнаружено, следовательно, бесконечная органическая часть может считаться только электронно-легированной.

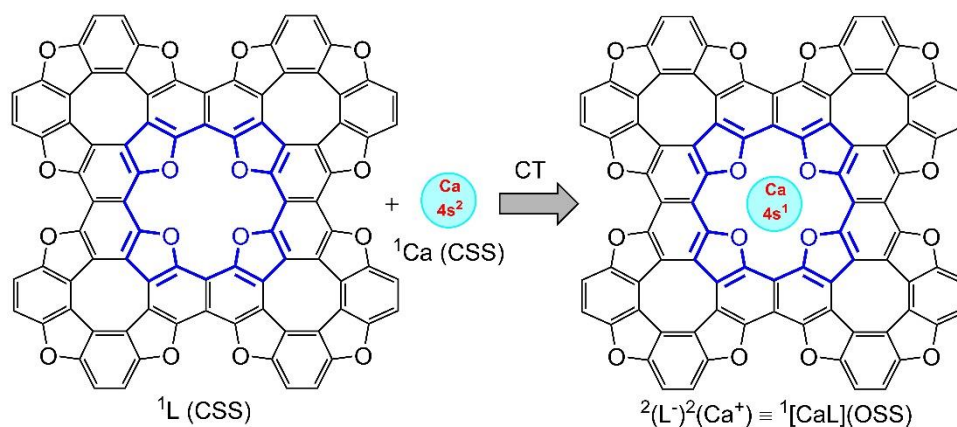


Рисунок 4.2 – Схематическое изображение образования синглетного состояния с открытой оболочкой в металлоорганических полимерах ТОС–Ca, в которых Ca и ТОС находятся в дублетном состоянии [1].

Чтобы сравнить энергетическую стабильность металлоорганических листов, была рассчитана энергии связи (E_{bind}), соответствующие значения для ТОС#1–Li, ТОС#1–Na, ТОС#1–Ca, ТОС#2–Li, ТОС#2–Na и ТОС#2–Ca равны –3,02, –1,71, –1,29, –2,14, –1,96 и –1,34 эВ (Таблица 4.1). Отрицательные значения энергии связи для всех исследованных металлоорганических полимеров показывают, что

их образование энергетически выгодно. Энергии связи полимеров ТОС с атомами Са, сравнимы с таковыми для Са с графеновыми нанолентами ($\sim 0,7-1,1$ эВ) [185]. Найденные энергии связи находятся в порядке энергий химической связи.

Поскольку химический потенциал примеси сильно зависит от материала-«хозяина», требуются дополнительные расчёты энергии образования ТОС-Ме по отношению к энергии атома металла в объёмной металлической фазе (E'_{bind}). Рассчитанная таким способом энергия связи для металлоорганического полимера ТОС#1 – Са по отношению к энергии атома Са в объёмной гранецентрированной кубической структуре оказалась положительной (1,01 эВ). Это связано с тем, что для удаления атома Са из объёмного материала требуется гораздо более высокая энергия по сравнению с энергетическим выигрышем при образовании ТОС#1–Са. Энергии образования, оценённые аналогичным образом для ТОС#1–Li и ТОС#1–Na, составляют соответственно $-0,06$ и $0,43$ эВ. Для сравнения была посчитана энергия связи кальция с графеном. Для расчёта энергии связи атома Са с графеном использовалась оптимизированная суперячейка, содержащая 72 атома углерода. Атом Са размещался над шестичленным циклом (такое положение является наиболее выгодным), а затем суперячейка была оптимизирована. Энергия связи Са с графеном относительно изолированного атома Са оказалась отрицательной ($-0,38$ эВ), при этом по отношению к энергии атома кальция в объёмной металлической фазе она положительная (1,93 эВ). Хотя значение энергии образования (E'_{bind}) Са с графеном почти в два раза больше по сравнению со значением для ТОС#1–Са, такие материалы могут быть получены экспериментально [119,186]. Стабильность углеродных наноструктур, декорированных кальцием, также была подтверждена теоретически с помощью высокоуровневых подходов [187], и найденные энергии связи близки к значениям, полученным в наших расчётах. Фактически, энергия атомизации объёмного материала Са положительна и намного больше по абсолютной величине, чем энергия связи атома Са с полимером ТОС. Это означает, что, если мы будем использовать металлическую фазу Са в качестве источника атомов Са, нам нужно

приложить некоторую энергию для извлечения атома Са из металлической решётки, после чего атом Са связывается с полимером ТОС с высвобождением энергии. Сам по себе комплекс не является метастабильным, в то время как некоторая энергия должна быть приложена во время реальной процедуры синтеза, чтобы получить изолированные атомы Са (это может быть испарение объёмного Са или электрохимическое восстановление ионов Са²⁺). Поэтому мы полагаем, что энергия образования по отношению к объёмным металлам не может быть верным показателем экспериментальной реализации предложенных наноматериалов.

В работах [187,188] было продемонстрировано, что барьеры диффузии атомов s-металлов между пяти-, шести- и восьмичленными углеродными циклами составляют до 0,8 эВ. Рассчитанные в данной работе энергии связи ТОС с атомами s-металлов (таблица 4.1), значительно ниже (~ от -1,3 до -3,0 эВ), что говорит о том, что поры являются положениями глобального минимума энергии. Таким образом, если изначально осаждённый атом s-металла попадает в пяти-, шести- и восьмичленное углеродное кольцо ТОС, можно ожидать, что он переместится в пору и будет удерживаться там ковалентными связями. Это будет приводить к заполнению положений в порах атомами s-металлов. Если атом изначально будет помещён в пору, его выход будет затруднён, что будет препятствовать сегрегации атомов s-металлов на поверхности ТОС. Более того, использование современных технологий, таких как метод осаждения атомных слоёв [189], позволяет точно контролировать концентрацию атомов до субмонослойного уровня и скорость осаждения, обеспечивая осаждение отдельных атомов на поверхность подложки и предотвращая их сегрегацию. В отличие от традиционных 2D-материалов, таких как графен, монослои ТОС могут сильно адсорбировать s-металлы в порах, что позволяет эффективно создавать стабильный композит.

Значения энергии связи металлоорганических полимеров с s-металлами зависят от размера пор и радиуса металла (таблица 4.1). Маленький радиус атома лития позволяет ему располагаться ближе к поверхности полимера ТОС#1, что

приводит к более сильному взаимодействию между атомом лития и ТОС#1 по сравнению со взаимодействием атомов Са и Na с этим же типом полимера. Большой размер пор в структуре полимера ТОС#2 способствует локализации атомов металла в плоскости поры, что ведёт к более сильному взаимодействию между атомами Na/Ca и полимером по сравнению со взаимодействием в системах ТОС#1–Na и ТОС#1–Са. В результате наноллисты ТОС#2–Na и ТОС#2–Са оказываются энергетически стабильнее наноллистов ТОС#1–Na и ТОС#1–Са. Что касается полимера ТОС#2–Li: большие расстояния между атомами Li и O и маленький радиус атома Li уменьшают взаимодействие между литием и полимером по сравнению с таковым в ТОС#1–Li.

Для того чтобы изучить влияние модификации поверхности полимеров атомами металлов на их электронную структуру, были рассчитаны плотности состояний и зонная структура для всех изучаемых ТОС–Me (рисунок 4.3, 4.4). Результаты расчётов показали, что полимер ТОС#1 без атомов металлов является немагнитным полупроводником с запрещённой зоной 0,96 эВ. Найденная ширина запрещённой зоны близка к недавно опубликованному значению, рассчитанному в базисе плоских волн в аналогичном подходе (0,87 эВ) [97]. Взаимодействие ТОС#1 с атомами Li и Na приводит к появлению металлического характера зон, вызванного переносом заряда от атома металла к листу циркулена. Атомы Li и Na оказывают одинаковое влияние на электронную структуру ТОС (рисунок 4.3 (а и б) и 4.4 (а и б)). По сравнению с немодифицированным ТОС в ТОС#1–Li и ТОС#1–Na вакантные и занятые состояния сдвинуты соответственно на 1,52 и 1,36 эВ в сторону более низких энергий, без прямого вклада состояний Li и Na вблизи уровня Ферми. Однако оба типа атомов влияют на вакантные состояния и имеют вклады в диапазоне энергий выше 2,13 эВ (Li) и 0,80 эВ (Na), что согласуется с недавними исследованиями по интеркаляции Li в углеродные наноструктуры [190]. Состояния на уровне Ферми сформированы C- p_z и O- p_z орбиталями, которые после допирования электронами металлов смещаются вниз по энергии, вызывая переход полупроводник – металл. Верхняя валентная зона

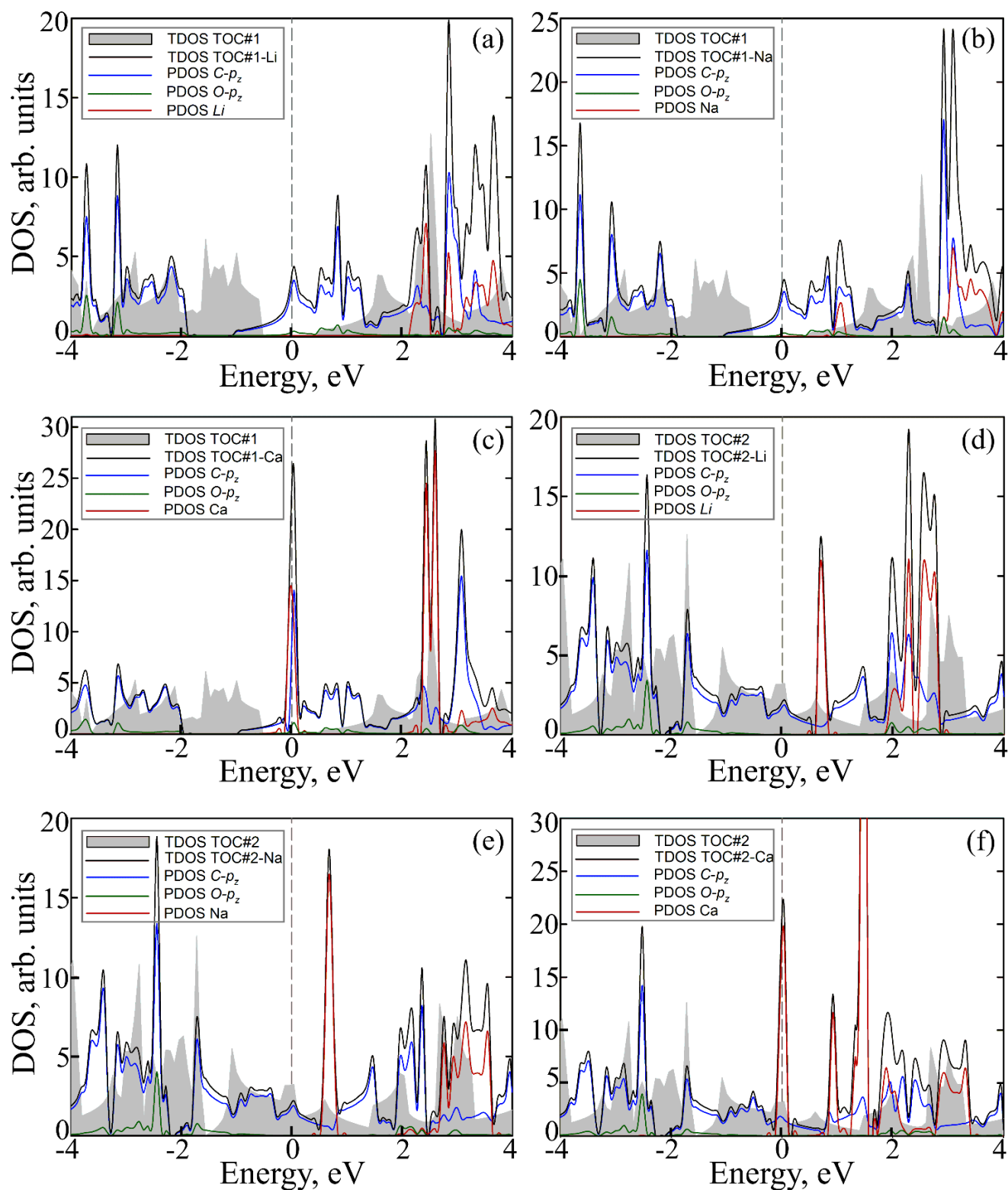


Рисунок 4.3 – Полная и парциальная плотности состояний (TDOS и PDOS) пористых металлоорганических полимеров Ме-тетраоксо[8]циркулена (ТОС-Ме, где Ме = Li, Na и Ca) и DOS немодифицированных полимеров тетраоксо[8]циркулена (ТОС). Уровень Ферми принят за ноль [1].

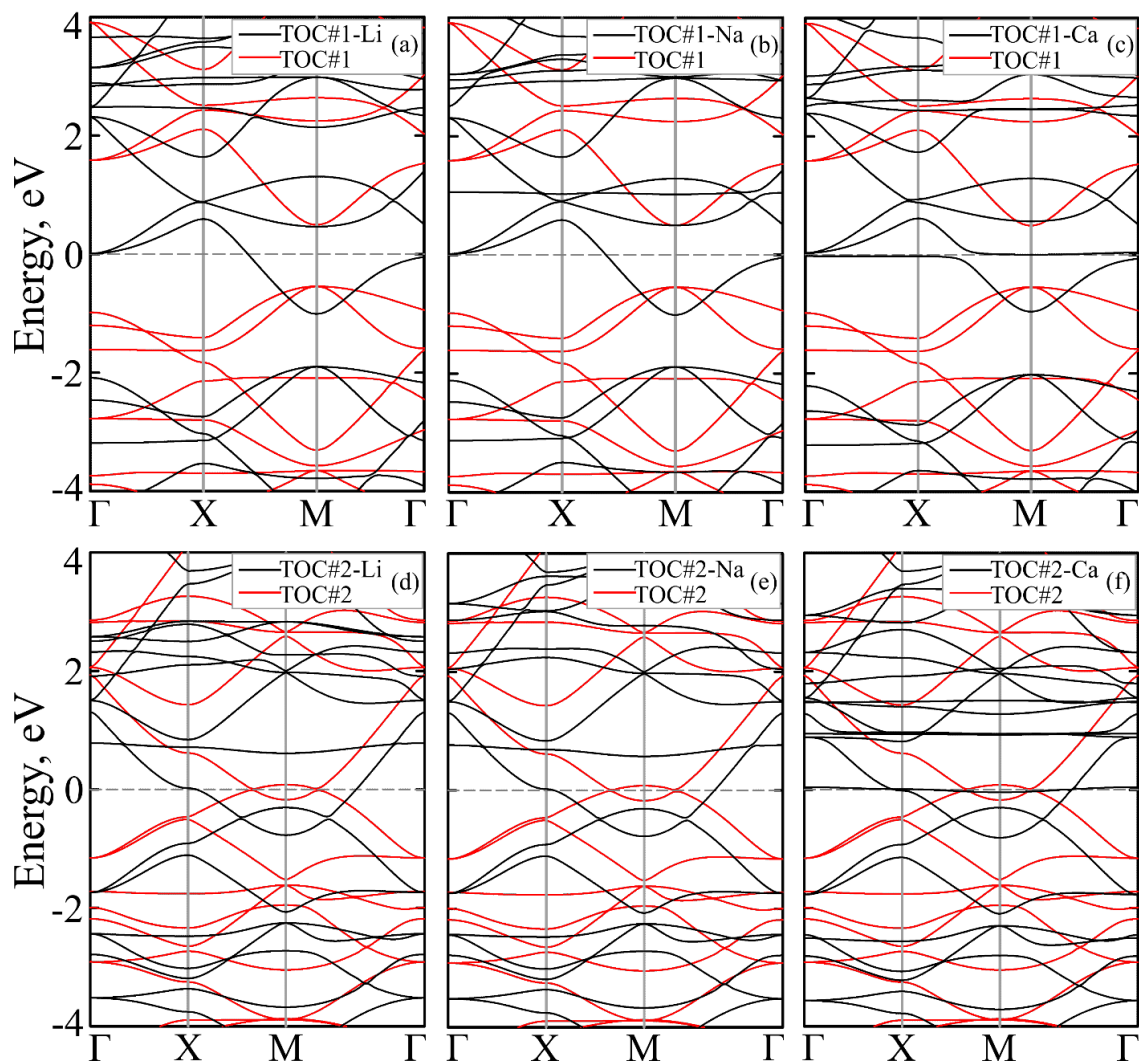


Рисунок 4.4 – Зонные структуры металлоорганических пористых полимеров Me-тетраоксо[8]циркуленов ТОС#1–Me и ТОС#2–Me, где Me = Li (a, d), Na (b, e) и Ca (c, f)) в сравнении с немодифицированными полимерами тетраоксо[8]циркулена ТОС#1 и ТОС#2 (красные линии). Уровень Ферми принят за ноль [1].

пересекает уровень Ферми в интервале X – M и в точке Γ (рисунок 4.4 (a и b)), образуя довольно большое количество электронной плотности вблизи уровня Ферми, что должно приводить к увеличению проводимости. Допирование ТОС#1 атомами Ca (ТОС#1–Ca) вызывает сдвиг электронных состояний на 1,44 эВ в сторону более низких энергий по сравнению с немодифицированным полимером (рисунок 4.3 (c)). ТОС#1–Ca – полупроводник с запрещённой зоной 22 мэВ (рисунок 4.4(c)). В этом металлоорганическом полимере наблюдается

значительное увеличение электронной плотности вблизи уровня Ферми, которая представлена не только состояниями C- p_z и O- p_z , но также состояниями Ca.

Металлоорганические полимеры ТОС#2–Ме являются проводниками, в то время как немодифицированный полимер ТОС#2 – полуметаллом. Однако в отличие от ТОС#1–Ме, PDOS циркулена на уровне Ферми в ТОС#2–Ме снижается по сравнению с таковыми в немодифицированном полимере ТОС#2 (рисунок 4.3 (d, e и f)), что вызвано сдвигом электронной плотности в область более низких энергий. Обнаружено, что состояния O- p_z не представлены на уровне Ферми. В ТОС#2–Са наблюдается значительное увеличение DOS на уровне Ферми с большим вкладом состояний кальция. В ТОС#2–Ме зоны пересекают уровень Ферми в окрестности интервалов X–M–Г. В целом, для ТОС#2–Ме были обнаружены сходные с ТОС#1–Ме изменения свойств.

Рассмотрим подробнее полимеры с кальцием на примере полимера ТОС#1–Са. Дополнительные зоны, сформированные состояниями Ca, локализуются вблизи уровня Ферми и демонстрируют слабую дисперсию (рисунок 4.5, 4.6). Присутствие таких плоских зон вызвано формированием ковалентных связей между кальцием и монослоем ТОС, сопровождаемое электронным допированием. Поскольку в полимере запрещённая зона очень узкая (22 мэВ), то дырочное или электронное допирование может привести к сдвигу уровня Ферми и, как следствие, плоские зоны могут разместиться на уровне Ферми, подобно зонам в «свёрнутом» биграфене [191–194] и допированном графене [123,195,196]. Сдвиг уровня Ферми может быть вызван наличием дефектов в структуре, которые неизбежны при синтезе металлоорганических слоёв. Присутствие плоских зон на уровне Ферми может привести к возникновению сверхпроводящего состояния, поэтому интересно рассмотреть возможность формирования такого состояния в полимере ТОС#1–Са. Поскольку теоретические исследования показывают фононный механизм сверхпроводимости в допированных кальцием углеродных материалах [197–199], то и для полимера ТОС#1–Са будет рассматриваться фононный механизм.

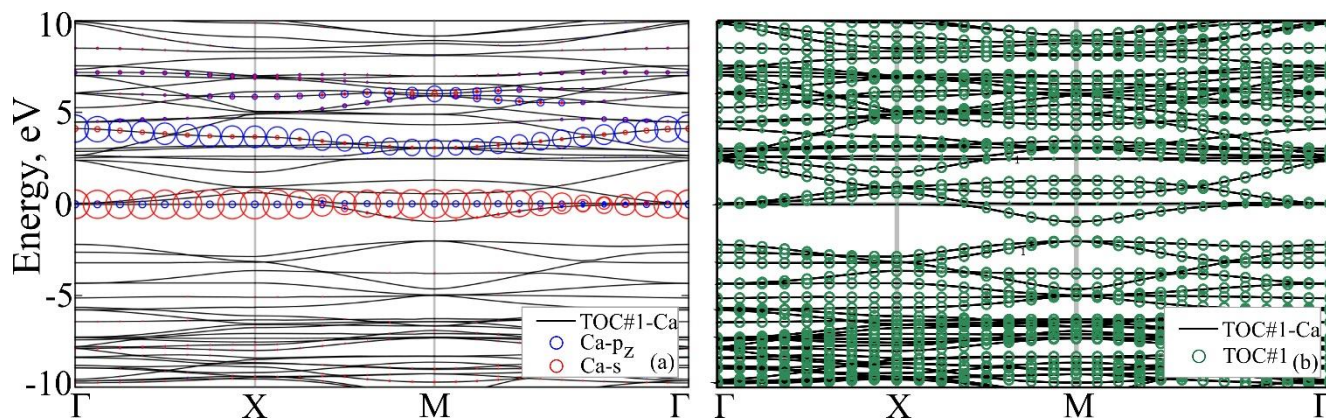


Рисунок 4.5 – Орбитально разрешённая зонная структура металлоорганического полимера Са-тетраоксо[8]циркулена (ТОС#1–Са). $4s$ и $3p_z$ вклады кальция отмечены красными и синими маркерами, а сумма всех вкладов орбиталей углерода и кислорода – зелёными маркерами. Радиус маркера пропорционален спектральному весу. Для лучшей визуализации радиусы красных и синих маркеров умножены на 0,02, радиусы зелёных маркеров – на 0,005. Уровень Ферми принят за ноль [1].

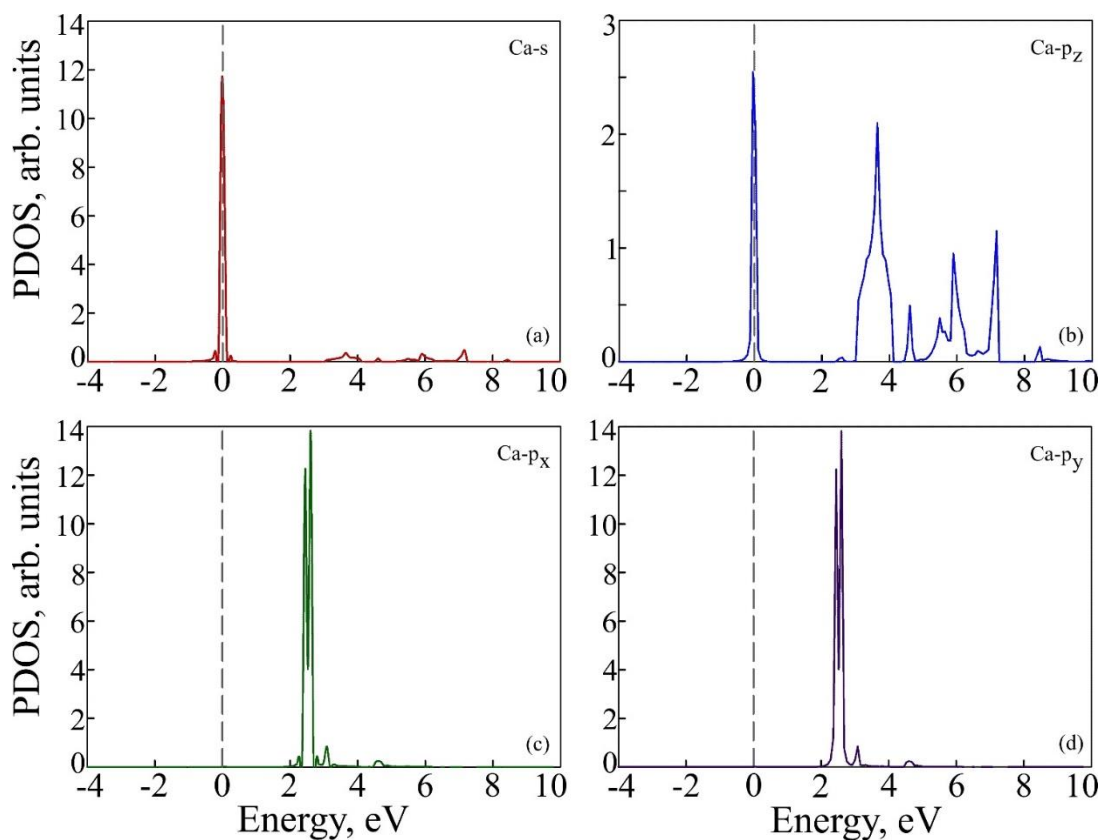


Рисунок 4.6 – Парциальные плотности состояний для металлоорганического полимера Са-тетраоксо[8]циркулена. Уровень Ферми принят за ноль [1].

Для исследования сверхпроводимости был использован программный пакет Quantum-ESPRESSO с кодами PW, Phonon и EPW. Значение параметра ячейки $a = 8,459 \text{ \AA}$, рассчитанное в Quantum-ESPRESSO, находится в хорошем согласии со значением, полученным в OpenMX. Хотя плотности состояний (рисунок 4.7), полученные из расчётов в Quantum-ESPRESSO, демонстрируют несколько иное распределение, что вызвано другим типом базиса, основные пики расположены на одинаковых энергиях, хорошо виден такой же высокоинтенсивный пик, расположенный в окрестности уровня Ферми.

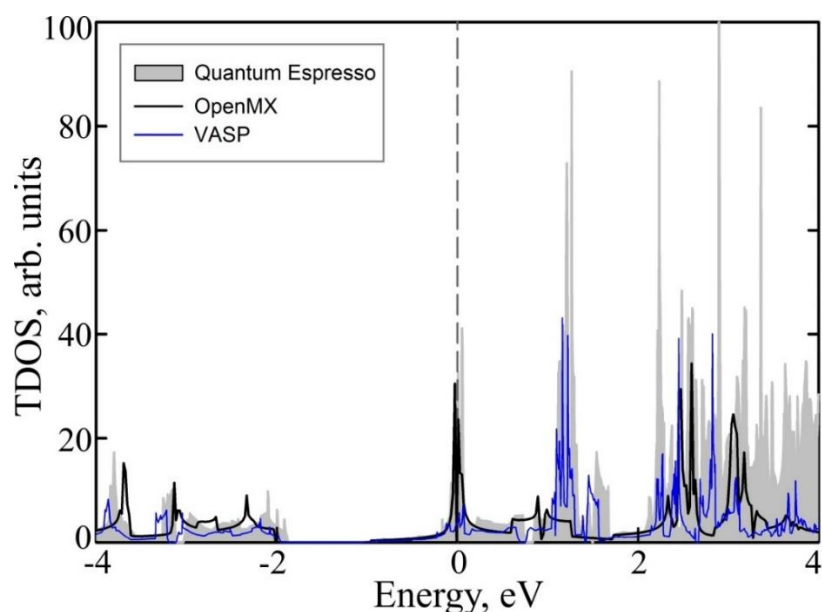


Рисунок 4.7 – Полная плотность состояний (TDOS) металлоорганического полимера ТОС#1–Са, рассчитанная с использованием базиса плоских волн (VASP и Quantum Espresso) и базиса на основе линейной комбинации псевдоатомных орбиталей (OpenMX). Уровень Ферми принят за ноль [1].

На рисунке 4.8 показана спектральная функция Элиашберга $\alpha^2F(\omega)$, константа электрон-фононного взаимодействия (ЭФВ) $\lambda(\omega)$ и плотность фононных состояний $DOS(\omega)$. Видно, что основной вклад в ЭФВ дают низкоэнергетические моды (до 30 мэВ), где $\lambda(\omega)$ достигает примерно 75% от полной силы ЭФВ, связанной с колебаниями Ca_z и Ca_{xy} (энергии ~ 8 мэВ) и с внеплоскостными коллективными колебаниями тетраэнового ядра

(восьмичленного углеродного цикла с сопряжёнными связями) и колебаниями кислорода (энергии $\sim 20\text{--}30$ мэВ). Другой значительный вклад, примерно 10% ЭФВ, происходит от плоскостных колебаний C_{xy} (диапазон энергий 170–190 мэВ). Рассчитанное значение полной $\lambda(\omega)$ равно 1,1. Такое большое значение λ , вероятно, связано с высокой плотностью состояний вблизи уровня Ферми, где как s -, так и p_z -орбитали Ca дают основной вклад. Рассчитанное по формуле 4.6 значение критерия применимости теории Элиашберга-Макмиллана равно 0,032, что позволяет пренебречь вершинными поправками и рассчитать значение T_C по формуле 4.3, используя типичное эмпирическое значение $\mu_C = 0,1$. Полученное значение T_C составляет 14,5 К. Это значение находится в пределах диапазона для типичных сверхпроводящих материалов на основе углерода [114–116].

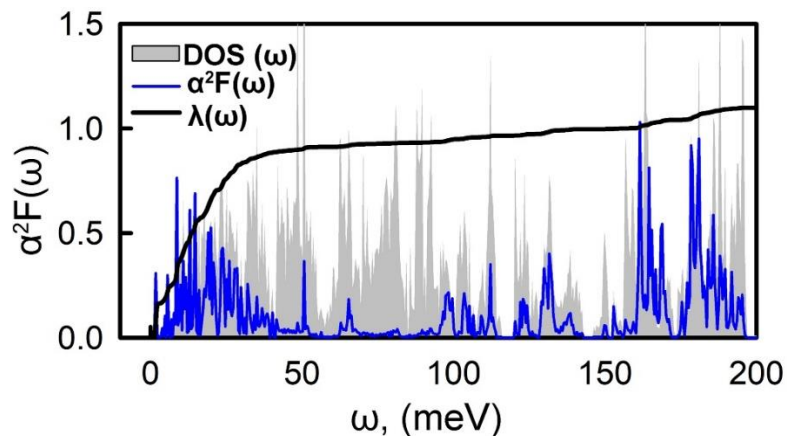


Рисунок 4.8 – Зависимость фонной плотности состояний, константы электрон-фононного взаимодействия ($\lambda(\omega)$) и спектральной функции Элиашберга ($\alpha^2F(\omega)$) от частоты [1].

Сочетание возможного появления сверхпроводимости и длительного времени жизни спина в дублете на атомах кальция делает ТОС–Са перспективным для создания магнитных квантовых битов. При использовании молекул с желаемым спиновым состоянием для создания кубитов, необходимо точно и упорядоченно соединять их со сверхпроводящим резонатором, что является сложной задачей. Однако комбинация сверхпроводящих свойств с

дублетным спиновым состоянием упрощает задачу, и такие материалы являются привлекательными для применения в устройствах по обработке квантовой информации.

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. Перекрывание волновых функций графена со спин-поляризованными состояниями теллура приводит к обменному расщеплению конуса 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 $T-VTe_2$ 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 VTe_2 /графен/ 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 SrTiO₃ на электронную структуру FeSe/SrTiO₃. 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.

БЛАГОДАРНОСТИ

Считаю приятным долгом выразить благодарность всем людям, оказавшим содействие, поддержку и помощь при написании данной диссертации. Особую благодарность я выражаю научному руководителю М.М. Коршунову за многочисленные консультации и ценные советы и замечания при написании этой работы, которые позволили качественно улучшить изложение результатов диссертации; С.Г. Овчинникову за поддержку моих научных начинаний и одобрение моей диссертации; А.А. Кузубову, определившему направление моей работы. Выражаю благодарность всем своим соавторам и коллегам. Для меня было большим удовольствием работать вместе с П.В. Аврамовым, А.С. Тарасовым, М.А. Высотиным, А.В. Куклиным, А.С. Федоровым, Ю.Г. Михалевым. Кроме того, выражаю благодарность Центру коллективного пользования «Иркутский суперкомпьютерный центр СО РАН», Информационно-вычислительному центру Новосибирского государственного университета за предоставление возможности использования вычислительных кластеров, на которых были проведены расчёты. И главное, трудно найти слова, чтобы выразить всю любовь и благодарность своему супругу за постоянную поддержку, терпение и понимание.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Begunovich L. V. et al. Single-layer polymeric tetraoxa[8]circulene modified by s-block metals: Toward stable spin qubits and novel superconductors // *Nanoscale*. Royal Society of Chemistry, 2021. Vol. 13, № 9. P. 4799–4811.
2. Begunovich L. V. et al. Triple VTe₂/graphene/VTe₂ heterostructures as perspective magnetic tunnel junctions // *Appl. Surf. Sci.* 2020. Vol. 510, № 2019.
3. Tikhonova L. V., Korshunov M.M. Effect of the Additional Se Layer on the Electronic Structure of Iron-Based Superconductor FeSe/SrTiO₃ // *J. Supercond. Nov. Magn. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 2020. Vol. 33. P. 171–176.
4. Бегунович Л.В., Коршунов М.М. Влияние дополнительного слоя селена на электронную структуру FeSe/SrTiO₃ // Сборник тезисов докладов XIII Сибирского семинара по высокотемпературной сверхпроводимости и физике наноструктур ОКНО-2021 / ed. Ткачев Е.Н. Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2021. P. 46.
5. Бегунович Л.В. Двумерные металлоорганические полимеры на основе тетраоксо[8]циркулена и атомов s-металлов // Тезисы докладов Междисциплинарной конференции молодых учёных ФИЦ КНЦ СО РАН (КМУ-XXIV). Красноярск: ИФ СО РАН, 2021. P. 14.
6. Begunovich L. V. et al. 2D organometallic polymers based on tetraoxa[8]circulene and s-metal atoms // *Book of abstracts of Mendeleev 2021, XII International Conference on Chemistry for Young Scientists*. Saint Petersburg: St Petersburg University, 2021. P. 121.
7. Tikhonova L. V., Mikhalev Y.G. VTe₂/graphene and VTe₂/graphene/VTe₂ heterostructures for spintronic applications // *Ab initio modeling of advanced materials (AMM-2019)*. Ekaterinburg, 2019. P. 32.
8. Tikhonova L. V. Nanoscale magnetic tunnel junction // *International Union of Materials Research Societies – International Conference on Electronic Materials*

- 2018 (IUMRS-ICEM 2018). Daejeon, Korea, 2018.
9. Tikhonova L. V., Kuzubov A.A. New perspective magnetic tunnel junctions // Сборник тезисов докладов X Международной конференции молодых учёных по химии “Менделеев-2017.” Санкт-Петербург, 2017. P. 392.
 10. Fert A. Origin, development, and future of spintronics (Nobel lecture) // *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2008. Vol. 47. P. 5956–5967.
 11. Nikonov D.E., Young I.A. Overview of beyond-CMOS devices and a uniform methodology for their benchmarking // *Proc. IEEE.* 2013. Vol. 101. P. 2498–2533.
 12. Baibich M.N. et al. Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices // *Phys. Rev. Lett.* 1988. Vol. 61. P. 2472–2475.
 13. Parkin S.S.P. et al. Giant tunnelling magnetoresistance at room temperature with MgO (100) tunnel barriers // *Nat. Mater.* 2004. Vol. 3. P. 862–867.
 14. Ikeda S. et al. Tunnel magnetoresistance of 604% at 300 K by suppression of Ta diffusion in CoFeB/MgO/CoFeB pseudo-spin-valves annealed at high temperature // *Appl. Phys. Lett.* 2008. Vol. 93. P. 082508.
 15. Lee Y.M. et al. Giant tunnel magnetoresistance and high annealing stability in CoFeB/MgO/CoFeB magnetic tunnel junctions with synthetic pinned layer // *Appl. Phys. Lett.* 2006. Vol. 89. P. 042506.
 16. Volkov N. V. Spintronics: manganite-based magnetic tunnel structures // *Uspekhi Fiz. Nauk.* 2012. Vol. 55. P. 250–269.
 17. Chappert C., Fert A., Van Dau F.N. The emergence of spin electronics in data storage // *Nat. Mater.* 2007. Vol. 6. P. 813–823.
 18. Slonczewski J.C. Current-driven excitation of magnetic multilayers // *J. Magn. Magn. Mater.* 1996. Vol. 159. P. L1–L7.
 19. Thomas L. et al. Perpendicular spin transfer torque magnetic random access memories with high spin torque efficiency and thermal stability for embedded applications (invited) // *J. Appl. Phys.* 2014. Vol. 115. P. 17261.
 20. Tulapurkar A.A. et al. Spin-torque diode effect in magnetic tunnel junctions // *Nature.* 2005. Vol. 438. P. 339–342.
 21. Grollier J., Querlioz D., Stiles M.D. Spintronic Nanodevices for Bioinspired

- Computing // Proc. IEEE. 2016. Vol. 104. P. 2024–2039.
22. Bhatti S. et al. Spintronics based random access memory: a review // Mater. Today. Elsevier Ltd, 2017. Vol. 20, № 9. P. 530–548.
 23. Yan W. et al. A two-dimensional spin field-effect switch // Nat. Commun. 2016. Vol. 7. P. 13372.
 24. Dankert A., Dash S.P. Electrical gate control of spin current in van der Waals heterostructures at room temperature // Nat. Commun. 2017. Vol. 8. P. 16093.
 25. Tan C. et al. Non-volatile resistive memory devices based on solution-processed ultrathin two-dimensional nanomaterials // Chem. Soc. Rev. Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 44, № 9. P. 2615–2628.
 26. Lv R. et al. Transition metal dichalcogenides and beyond: Synthesis, properties, and applications of single- and few-layer nanosheets // Acc. Chem. Res. 2015. Vol. 48. P. 56–64.
 27. Yoo D. et al. Chemical synthetic strategy for single-layer transition-metal chalcogenides // J. Am. Chem. Soc. 2014. Vol. 136. P. 14670–14673.
 28. Feng J. et al. Metallic few-layered VS₂ ultrathin nanosheets: high two-dimensional conductivity for in-plane supercapacitors // J. Am. Chem. Soc. 2011. Vol. 133. P. 17832–17838.
 29. Wang Q.H. et al. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides // Nat. Nanotechnol. Nature Publishing Group, 2012. Vol. 7. P. 699–712.
 30. Eda G. et al. Photoluminescence from chemically exfoliated MoS₂ // Nano Lett. 2011. Vol. 11. P. 5111–5116.
 31. Coleman J.N. et al. Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials // Science (80-.). 2011. Vol. 331. P. 568–571.
 32. Shi Y., Li H., Li L.J. Recent advances in controlled synthesis of two-dimensional transition metal dichalcogenides via vapour deposition techniques // Chem. Soc. Rev. Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 44. P. 2744–2756.
 33. Zhou J. et al. A library of atomically thin metal chalcogenides // Nature. 2018. Vol. 556. P. 355–359.

34. Wasey A.H.M.A., Chakrabarty S., Das G.P. Quantum size effects in layered VX_2 ($X=S, Se$) materials: Manifestation of metal to semimetal or semiconductor transition // *J. Appl. Phys.* 2015. Vol. 117. P. 064313.
35. Pan H. Electronic and magnetic properties of vanadium dichalcogenides monolayers tuned by hydrogenation // *J. Phys. Chem. C.* 2014. Vol. 118. P. 13248–13253.
36. Fuh H.-R. et al. Newtype single-layer magnetic semiconductor in transition-metal dichalcogenides VX_2 ($X = S, Se$ and Te) // *Sci. Rep.* Nature Publishing Group, 2016. Vol. 6. P. 32625.
37. Ma Y. et al. Evidence of the existence of magnetism in pristine VX_2 monolayers ($X = S, Se$) and their strain-induced tunable magnetic properties // *ACS Nano.* 2012. Vol. 6. P. 1695–1701.
38. Vatansever I., Sarikurt S., Evans R.F.L. Hysteresis features of the transition-metal dichalcogenides VX_2 ($X = S, Se,$ and Te) // *Mater. Res. Express.* 2018. Vol. 5. P. 046108.
39. Gao D. et al. Ferromagnetism in ultrathin VS_2 nanosheets // *J. Mater. Chem. C.* 2013. Vol. 1. P. 5909–5916.
40. Bonilla M. et al. Strong room-temperature ferromagnetism in VSe_2 monolayers on van der Waals substrates // *Nat. Nanotechnol.* Springer US, 2018. Vol. 13. P. 289–294.
41. Li J. et al. Synthesis of ultrathin metallic MTe_2 ($M = V, Nb, Ta$) single-crystalline nanoplates // *Adv. Mater.* 2018. Vol. 30. P. 1801043.
42. Ataca C., Şahin H., Ciraci S. Stable, single-layer MX_2 transition-metal oxides and dichalcogenides in a honeycomb-like structure // *J. Phys. Chem. C.* 2012. Vol. 116. P. 8983–8999.
43. Yuan X. et al. Structural stability and intriguing electronic properties of two-dimensional transition metal dichalcogenide alloys // *Phys. Chem. Chem. Phys.* Royal Society of Chemistry, 2017. Vol. 19. P. 13846–13854.
44. Popov Z.I. et al. The electronic structure and spin states of 2D graphene/ VX_2 ($X = S, Se$) heterostructures // *Phys. Chem. Chem. Phys.* Royal Society of Chemistry,

2016. Vol. 18. P. 33047–33052.
45. Chhowalla M. et al. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets // *Nat. Chem.* Nature Publishing Group, 2013. Vol. 5. P. 263–275.
 46. Pan H. Metal dichalcogenides monolayers: novel catalysts for electrochemical hydrogen production // *Sci. Rep.* 2014. Vol. 4. P. 5348.
 47. Xu K. et al. Ultrathin nanosheets of vanadium diselenide: a metallic two-dimensional material with ferromagnetic charge-density-wave behavior // *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2013. Vol. 52. P. 10477–10481.
 48. Xu X. et al. Spin and pseudospins in transition metal dichalcogenides // *Nat. Phys.* 2014. Vol. 10. P. 343–350.
 49. Lu N. et al. MoS₂/MX₂ heterobilayers: bandgap engineering via tensile strain or external electrical field // *Nanoscale.* 2014. Vol. 6. P. 2879–2886.
 50. Han W. et al. Graphene spintronics // *Nat. Nanotechnol.* Nature Publishing Group, 2014. Vol. 9. P. 794–807.
 51. Cobas E. et al. Graphene as a tunnel barrier: Graphene-based magnetic tunnel junctions // *Nano Lett.* 2012. Vol. 12. P. 3000–3004.
 52. Fang W. et al. Facile hydrothermal synthesis of VS₂/graphene nanocomposites with superior high-rate capability as lithium-ion battery cathodes // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2015. Vol. 7. P. 13044–13052.
 53. Cho B. et al. Chemical sensing of 2D graphene/MoS₂ heterostructure device // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2015. Vol. 7. P. 16775–16780.
 54. Song C.L., Ma X.C., Xue Q.K. Emergent high-temperature superconductivity at interfaces // *MRS Bull.* 2020. Vol. 45. P. 366–372.
 55. Wang Q.Y. et al. Interface-induced high-temperature superconductivity in single unit-cell FeSe films on SrTiO₃ // *Chinese Phys. Lett.* 2012. Vol. 29. P. 037402.
 56. Ge J.F. et al. Superconductivity above 100 K in single-layer FeSe films on doped SrTiO₃ // *Nat. Mater.* 2015. Vol. 14. P. 285–289.
 57. Hirschfeld P.J., Korshunov M.M., Mazin I.I. Gap symmetry and structure of Fe-based superconductors // *Reports Prog. Phys.* 2011. Vol. 74. P. 124508.

58. Berk N.F., Schrieffer J.R. Effect of ferromagnetic spin correlations on superconductivity // *Phys. Rev. Lett.* 1966. Vol. 17. P. 433–435.
59. Chubukov A. Pairing mechanism in Fe-based superconductors // *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* 2012. Vol. 3. P. 57–92.
60. Korshunov M.M. Superconducting state in iron-based materials and spin-fluctuation pairing theory // *Physics-Uspekhi.* 2014. Vol. 57. P. 813–819.
61. Korshunov M.M., Eremin I. Theory of magnetic excitations in iron-based layered superconductors // *Phys. Rev. B.* 2008. Vol. 78. P. 140509.
62. Maier T.A., Scalapino D.J. Theory of neutron scattering as a probe of the superconducting gap in the iron pnictides // *Phys. Rev. B.* 2008. Vol. 78. P. 020514.
63. Maier T. et al. Neutron scattering resonance and the iron-pnictide superconducting gap // *Phys. Rev. B.* 2009. Vol. 79. P. 134520.
64. Korshunov M.M., Shestakov V.A., Togushova Y.N. Spin resonance peak in Fe-based superconductors with unequal gaps // *Phys. Rev. B.* 2016. Vol. 94. P. 094517.
65. Korshunov M.M. Effect of gap anisotropy on the spin resonance peak in the superconducting state of iron-based materials // *Phys. Rev. B.* 2018. Vol. 98. P. 104510.
66. Akbari A., Eremin I., Thalmeier P. Magnetic impurity resonance states and symmetry of the superconducting order parameter in iron-based superconductors // *Phys. Rev. B.* 2010. Vol. 81. P. 014524.
67. Wang F., Zhai H., Lee D.H. Nodes in the gap function of LaFePO, the gap function of the Fe(Se,Te) systems, and the STM signature of the s_{\pm} pairing // *Phys. Rev. B.* 2010. Vol. 81. P. 184512.
68. Akbari A. et al. Quasiparticle interference in iron-based superconductors // *Phys. Rev. B.* 2010. Vol. 82. P. 224506.
69. Hirschfeld P.J. et al. Robust determination of the superconducting gap sign structure via quasiparticle interference // *Phys. Rev. B.* 2015. Vol. 92. P. 184513.
70. Chubukov A. V., Efremov D. V., Eremin I. Magnetism, superconductivity, and

- pairing symmetry in iron-based superconductors // *Phys. Rev. B*. 2008. Vol. 78. P. 134512.
71. Graser S. et al. Near-degeneracy of several pairing channels in multiorbital models for the Fe pnictides // *New J. Phys.* 2009. Vol. 11. P. 025016.
 72. Classen L. et al. Interplay between magnetism, superconductivity, and orbital order in 5-pocket model for iron-based superconductors: parquet renormalization group study // *Phys. Rev. Lett.* 2017. Vol. 118. P. 037001.
 73. Maiti S. et al. Evolution of symmetry and structure of the gap in iron-based superconductors with doping and interactions // *Phys. Rev. B*. 2011. Vol. 84. P. 224505.
 74. Kuroki K. et al. Unconventional pairing originating from the disconnected fermi surfaces of superconducting $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ // *Phys. Rev. Lett.* 2008. Vol. 101. P. 087004.
 75. Kontani H., Onari S. Orbital-fluctuation-mediated superconductivity in iron pnictides: Analysis of the five-orbital Hubbard-Holstein model // *Phys. Rev. Lett.* 2010. Vol. 104. P. 157001.
 76. Onari S., Kontani H. Self-consistent vertex correction analysis for iron-based superconductors: Mechanism of coulomb interaction-driven orbital fluctuations // *Phys. Rev. Lett.* 2012. Vol. 109. P. 137001.
 77. Zhang Z. et al. Onset of the Meissner effect at 65 K in FeSe thin film grown on Nb-doped SrTiO_3 substrate // *Sci. Bull. Science China Press*, 2015. Vol. 60. P. 1301–1304.
 78. Sadvskii M. V. High Temperature Superconductivity in FeSe Monolayers. 2016.
 79. Lee J.J. et al. Interfacial mode coupling as the origin of the enhancement of T_c in FeSe films on SrTiO_3 // *Nature*. 2014. Vol. 515. P. 245.
 80. Coh S., Cohen M.L., Louie S.G. Large electron-phonon interactions from FeSe phonons in a monolayer // *New J. Phys.* IOP Publishing, 2015. Vol. 17. P. 073027.
 81. Kang J., Fernandes R.M., Chubukov A. Superconductivity in FeSe: the role of nematic order // *Phys. Rev. Lett.* American Physical Society, 2018. Vol. 120. P. 267001.

82. Kang J., Fernandes R.M. Superconductivity in FeSe thin films driven by the interplay between nematic fluctuations and spin-orbit coupling // *Phys. Rev. Lett.* 2016. Vol. 117. P. 217003.
83. Yamakawa Y., Kontani H. Superconductivity without a hole pocket in electron-doped FeSe: analysis beyond the Migdal-Eliashberg formalism // *Phys. Rev. B.* 2017. Vol. 96. P. 045130.
84. Kreisel A. et al. Orbital selective pairing and gap structures of iron-based superconductors // *Phys. Rev. B.* 2017. Vol. 95. P. 174504.
85. Chen X. et al. Electron pairing in the presence of incipient bands in iron-based superconductors // *Phys. Rev. B.* 2015. Vol. 92. P. 224514.
86. Liu C. et al. Spectroscopic imaging of quasiparticle bound states induced by strong nonmagnetic scatterings in one-unit-cell FeSe/SrTiO₃ // *Phys. Rev. Lett.* American Physical Society, 2019. Vol. 123. P. 036801.
87. Jandke J. et al. Unconventional pairing in single FeSe layers // *Phys. Rev. B.* American Physical Society, 2019. Vol. 100, № 2. P. 2–7.
88. Kreisel A., Hirschfeld P.J., Andersen B.M. On the remarkable superconductivity of FeSe and its close cousins // *Symmetry (Basel)*. 2020. Vol. 12. P. 1402.
89. Liu D. et al. Electronic origin of high-temperature superconductivity in single-layer FeSe superconductor // *Nat. Commun.* 2012. Vol. 3. P. 931.
90. Tan S. et al. Interface-induced superconductivity and strain-dependent spin density waves in FeSe/SrTiO₃ thin films // *Nat. Mater.* Nature Publishing Group, 2013. Vol. 12. P. 634–640.
91. Liu K., Lu Z.Y., Xiang T. Atomic and electronic structures of FeSe monolayer and bilayer thin films on SrTiO₃ (001): First-principles study // *Phys. Rev. B.* 2012. Vol. 85. P. 235123.
92. Li F. et al. Atomically resolved FeSe/SrTiO₃(001) interface structure by scanning transmission electron microscopy // *2D Mater.* 2016. Vol. 3. P. 024002.
93. Zou K. et al. Role of double TiO₂ layers at the interface of FeSe/SrTiO₃ superconductors // *Phys. Rev. B.* 2016. Vol. 93. P. 180506.
94. Bang J. et al. Atomic and electronic structures of single-layer FeSe on

- SrTiO₃(001): The role of oxygen deficiency // *Phys. Rev. B*. 2013. Vol. 87. P. 220503.
95. Xu M., Song X., Wang H. Substrate and band bending effects on monolayer FeSe on SrTiO₃(001) // *Phys. Chem. Chem. Phys.* Royal Society of Chemistry, 2017. Vol. 19. P. 7964–7970.
96. 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.
97. Kuklin A. V. et al. Strong topological states and high charge carrier mobility in tetraoxa[8]circulene nanosheets // *J. Phys. Chem. C*. 2018. Vol. 122. P. 22216–22222.
98. Baryshnikov G. V. et al. The art of the possible: computational design of the 1D and 2D materials based on the tetraoxa[8]circulene monomer // *RSC Adv.* 2014. Vol. 4. P. 25843–25851.
99. Minaev B.F., Baryshnikov G. V., Minaeva V.A. Density functional theory study of electronic structure and spectra of tetraoxa[8]circulenes // *Comput. Theor. Chem.* 2011. Vol. 972. P. 68–74.
100. Yu J. et al. Stability and properties of 2D porous nanosheets based on tetraoxa[8]circulene analogues // *Nanoscale*. Royal Society of Chemistry, 2014. Vol. 6. P. 14962–14970.
101. Baryshnikov G. V. et al. Design of nanoscaled materials based on tetraoxa[8]circulene // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. Vol. 16. P. 6555–6559.
102. Conley H.J. et al. Bandgap engineering of strained monolayer and bilayer MoS₂ // *Nano Lett.* 2013. Vol. 13. P. 3626–3630.
103. Zhou J., Sun Q. Absorption induced modulation of magnetism in two-dimensional metal-phthalocyanine porous sheets // *J. Chem. Phys.* 2013. Vol. 138. P. 204706.
104. Tan J. et al. Stable ferromagnetism and half-metallicity in two-dimensional polyporphyrin frameworks // *RSC Adv.* 2013. Vol. 3. P. 7016–7022.
105. Li Y., Sun Q. The superior catalytic CO oxidation capacity of a Cr-phthalocyanine porous sheet // *Sci. Rep.* 2014. Vol. 4. P. 4098.

106. Lü K. et al. Pre-combustion CO₂ capture by transition metal ions embedded in phthalocyanine sheets // *J. Chem. Phys.* 2012. Vol. 136. P. 234703.
107. Lü K. et al. Sc-phthalocyanine sheet: Promising material for hydrogen storage // *Appl. Phys. Lett.* 2011. Vol. 99. P. 163104.
108. Wang P. et al. Giant magnetic anisotropy of a 5d transition metal decorated two-dimensional polyphthalocyanine framework // *J. Mater. Chem. C. Royal Society of Chemistry*, 2016. Vol. 4. P. 2147–2154.
109. Abel M. et al. Single layer of polymeric Fe-phthalocyanine: an organometallic sheet on metal and thin insulating film // *J. Am. Ceram. Soc.* 2011. Vol. 133. P. 1203–1205.
110. Koudia M., Abel M. Step-by-step on-surface synthesis: from manganese phthalocyanines to their polymeric form // *Chem. Commun.* 2014. Vol. 50. P. 8565–8567.
111. Sedlovets D.M. et al. 2D polyphthalocyanines (PPCs) of cross-linked and ordered structures from different growth regimes // *J. Phys. D. Appl. Phys.* 2019. Vol. 52. P. 245303.
112. Kan M. et al. Structures and phase transition of a MoS₂ monolayer // *J. Phys. Chem. C.* 2014. Vol. 118. P. 1515–1522.
113. Li Y. et al. Structural semiconductor-to-semimetal phase transition in two-dimensional materials induced by electrostatic gating // *Nat. Commun.* 2016. Vol. 7. P. 1–8.
114. Weller T.E. et al. Superconductivity in the intercalated graphite compounds C₆Yb and C₆Ca // *Nat. Phys.* 2005. Vol. 1. P. 39–41.
115. 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.
116. Emery N. et al. Superconductivity of bulk CaC₆ // *Phys. Rev. Lett.* 2005. Vol. 95. P. 087003.
117. Liang H. et al. Tailorable graphene-based superconducting film via self-assembly and in-situ doping // *Carbon N. Y. Elsevier Ltd*, 2019. Vol. 152. P. 527–531.

118. Liu Y. et al. Superconducting continuous graphene fibers via calcium intercalation // ACS Nano. 2017. Vol. 11. P. 4301–4306.
119. Ludbrook B.M. et al. Evidence for superconductivity in Li-decorated monolayer graphene // Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 2015. Vol. 112. P. 11795–11799.
120. Xue M. et al. Superconductivity in potassium-doped few-layer graphene // J. Am. Chem. Soc. 2012. Vol. 134. P. 6536–6539.
121. Belash I.T. et al. On the superconductivity of graphite intercalation compounds with sodium // Solid State Commun. 1987. Vol. 64. P. 1445–1447.
122. Jishi R.A., Dresselhaus M.S. Superconductivity in graphite intercalation compounds // Phys. Rev. B. 1992. Vol. 45. P. 12465.
123. Ichinokura S. et al. Superconducting calcium-intercalated bilayer graphene // ACS Nano. 2016. Vol. 10. P. 2761–2765.
124. Mitsuhashi R. et al. Superconductivity in alkali-metal-doped picene // Nature. Nature Publishing Group, 2010. Vol. 464. P. 76–79.
125. Zhong G.H. et al. Superconductivity and phase stability of potassium-doped biphenyl // Phys. Chem. Chem. Phys. Royal Society of Chemistry, 2018. Vol. 20. P. 25217–25223.
126. Yan J.F. et al. Superconductivity and phase stability of potassium-intercalated p-quaterphenyl // J. Phys. Chem. Lett. 2019. Vol. 10. P. 40–47.
127. Yan X.W. et al. The atomic structures and electronic properties of potassium-doped phenanthrene from a first-principles study // J. Mater. Chem. C. Royal Society of Chemistry, 2016. Vol. 4. P. 11566–11571.
128. Wu X. et al. Charge transfer, phase separation, and Mott-Hubbard transition in potassium-doped coronene films // J. Phys. Chem. C. 2016. Vol. 120. P. 15446–15552.
129. Xue M. et al. Superconductivity above 30 K in alkali-metal-doped hydrocarbon // Sci. Rep. 2012. Vol. 2. P. 389.
130. Zhong G.H. et al. Structural and bonding characteristics of potassium-doped p-terphenyl superconductors // J. Phys. Chem. C. 2018. Vol. 122. P. 3801–3808.
131. Geilhufe R.M. et al. Towards novel organic high- T_c superconductors: Data mining

- using density of states similarity search // *Phys. Rev. Mater.* 2017. Vol. 2. P. 024802.
132. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas // *Phys. Rev.* 1964. Vol. 136. P. 864–871.
133. Sham L.J., Kohn W. One-particle properties of an inhomogeneous interacting electron gas // *Phys. Rev.* 1966. Vol. 145. P. 561–567.
134. Perdew J.P., Zunger A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems // *Phys. Rev. B.* 1981. Vol. 23. P. 5048–5079.
135. Koch W., Holthausen M.C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory.* WILEY-VCH. Weinheim, 2015. 313 p.
136. Wigner E. Effects of the electron interaction on the energy levels of electrons in metals // *Trans. Faraday Soc.* 1938. Vol. 34. P. 678–685.
137. Ceperley D. Ground state of the fermion one-component plasma: A Monte Carlo study in two and three dimensions // *Phys. Rev. B.* 1978. Vol. 18. P. 3126–3138.
138. Ceperley D.M., Alder B.J. Ground state of the electron gas by a stochastic method // *Phys. Rev. Lett.* 1980. Vol. 45. P. 566–569.
139. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // *Phys. Rev. Lett.* 1996. Vol. 77. P. 3865–3868.
140. Shishkin M., Kresse G. Self-consistent GW calculations for semiconductors and insulators // *Phys. Rev. B.* 2007. Vol. 75. P. 235102.
141. Krukau A. V et al. Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals // *J. Chem. Phys.* 2006. Vol. 125. P. 224106.
142. Grimme S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction // *J. Comput. Chem.* 2006. Vol. 27. P. 1787.
143. Grimme S. et al. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu // *J. Chem. Phys.* 2010. Vol. 132. P. 154104.
144. Blöchl P.E. Projector augmented-wave method // *Phys. Rev. B. American*

- Physical Society, 1994. Vol. 50. P. 17953–17979.
145. Ozaki T., Kino H. Numerical atomic basis orbitals from H to Kr // *Phys. Rev. B*. 2004. Vol. 69. P. 195113.
 146. Ozaki T. Variationally optimized atomic orbitals for large-scale electronic structures // *Phys. Rev. B*. 2003. Vol. 67. P. 155108.
 147. Ozaki T., Kino H. Efficient projector expansion for the ab initio LCAO method // *Phys. Rev. B*. 2005. Vol. 72. P. 045121.
 148. Lejaeghere K. et al. Reproducibility in density functional theory calculations of solids // *Science* (80-.). 2016. Vol. 351. P. aad3000.
 149. Bachelet G.B., Hamann D.R., Schlüter M. Pseudopotentials that work: From H to Pu // *Phys. Rev. B*. 1982. Vol. 26. P. 4199–4228.
 150. Kleinman L., Bylander D.M. Efficacious Form for Model Pseudopotentials Leonards // *Phys. Rev. Lett*. 1982. Vol. 48. P. 1425–1428.
 151. Blöchl P.E. Generalized separable potentials for electronic-structure calculations // *Phys. Rev. B*. 1990. Vol. 41. P. 5414–5416.
 152. Morrison I., Bylander D.M., Kleinman L. Nonlocal Hermitian norm-conserving Vanderbilt pseudopotential // *Phys. Rev. B*. 1993. Vol. 47. P. 6728–6731.
 153. Troullier N., Martins J.L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations // *Phys. Rev. B*. 1991. Vol. 43. P. 1993–2006.
 154. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // *Phys. Rev. B*. 1996. Vol. 54, № 16. P. 11169–11186.
 155. J. Harl, L. Schimka and G.K. Assessing the quality of the random phase approximation for lattice constants and atomization energies of solids // *Phys. Rev. B*. 2010. Vol. 81. P. 115126.
 156. Monkhorst H.J., Pack J.D. Special points for Brillouin-zone integrations // *Phys. Rev. B*. 1976. Vol. 13. P. 5188–5192.
 157. Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data // *J. Appl. Crystallogr. International Union of Crystallography*, 2011. Vol. 44. P. 1272–1276.

158. van Lenthe E., Baerends E.J., Snijders J.G. Relativistic regular two-component hamiltonians // *J. Chem. Phys.* 1993. Vol. 99. P. 4597–4610.
159. Hobbs D., Kresse G., Hafner J. Fully unconstrained noncollinear magnetism within the projector augmented-wave method // *Phys. Rev. B.* 2000. Vol. 62. P. 11556–11570.
160. Steiner S. et al. Calculation of the magnetic anisotropy with projected-augmented-wave methodology and the case study of disordered $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ alloys // *Phys. Rev. B.* 2016. Vol. 93. P. 224425.
161. Silvi B., Savin A. Classification of chemical bonds on topological analysis of electron localization functions // *Nature.* 1994. Vol. 371. P. 683.
162. Julliere M. Tunneling between ferromagnetic films // *Phys. Lett. A.* 1975. Vol. 54. P. 225–226.
163. Yang I., Savrasov S.Y., Kotliar G. Importance of correlation effects on magnetic anisotropy in Fe and Ni // *Phys. Rev. Lett.* 2001. Vol. 87. P. 216405.
164. Wong P.K.J. et al. Metallic 1T Phase, $3d^1$ Electronic Configuration and Charge Density Wave Order in Molecular Beam Epitaxy Grown Monolayer Vanadium Diteelluride // *ACS Nano.* 2019. Vol. 13. P. 12894–12900.
165. Miao G. et al. Real-space investigation of the charge density wave in VTe_2 monolayer with broken rotational and mirror symmetries // *Phys. Rev. B.* 2020. Vol. 101. P. 035407.
166. Zhang C. et al. Systematic study of electronic structure and band alignment of monolayer transition metal dichalcogenides in Van der Waals heterostructures // *2D Mater.* 2017. Vol. 4. P. 015026.
167. Chanana A., Mahapatra S. Prospects of zero Schottky barrier height in a graphene-inserted MoS_2 -metal interface // *J. Appl. Phys.* 2016. Vol. 119. P. 014303.
168. Zhang X. et al. Hidden spin polarization in inversion-symmetric bulk crystals // *Nat. Phys.* 2014. Vol. 10. P. 387–393.
169. Rashba E.I. Properties of semiconductors with an extremum loop .1. Cyclotron and combinational resonance in a magnetic field perpendicular to the plane of the loop // *Sov. physics-solid state.* 1960. Vol. 2. P. 1109–1122.

170. Gmitra M. et al. Band-structure topologies of graphene: Spin-orbit coupling effects from first principles // *Phys. Rev. B*. 2009. Vol. 80. P. 235431.
171. Abdelouahed S. et al. Spin-split electronic states in graphene: Effects due to lattice deformation, Rashba effect, and adatoms by first principles // *Phys. Rev.* 2010. Vol. 82. P. 125424.
172. Rader O. et al. Is there a Rashba effect in graphene on 3d ferromagnets? // *Phys. Rev. Lett.* 2009. Vol. 102. P. 057602.
173. Boker S. et al. OpenMX: an open source extended structural equation modeling framework // *Psychometrika*. 2011. Vol. 76. P. 306–317.
174. Troullier N., Martins J.L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations // *Phys. Rev. B*. 1991. Vol. 43, № 3.
175. Nekrasov I.A. et al. Electronic structure of FeSe monolayer superconductors // *Low Temp. Phys.* 2016. Vol. 42. P. 891–899.
176. Rhodes L.C. et al. Non-local d_{xy} nematicity and the missing electron pocket in FeSe // *npj Quantum Mater.* Springer US, 2021. Vol. 6. P. 45.
177. Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory // *J. Comput. Chem.* 2011. Vol. 32. P. 1456.
178. Becke A.D., Dickson R.M. Numerical solution of Poisson's equation in polyatomic molecules // *J. Chem. Phys.* 1988. Vol. 89. P. 2993–2997.
179. <https://www.materialscloud.org/work/tools/interactivephonon> [Electronic resource]. URL: <https://www.materialscloud.org/work/tools/interactivephonon>.
180. McMillan W.L. Transition Temperature of Strong-Coupled Superconductors // *Phys. Rev.* 1968. Vol. 167. P. 331.
181. Allen P.B., Dynes R.C. Transition temperature of strong-coupled superconductors reanalyzed // *Phys. Rev. B*. 1973. Vol. 8. P. 1079–1087.
182. Karaush N.N., Baryshnikov G. V., Minaev B.F. Alkali and alkaline-earth metal complexes with tetraoxa[8]circulene sheet: a computational study by DFT and QTAIM methods // *RSC Adv.* Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 5. P. 24299–24305.
183. 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.
184. Jenkins M.D. et al. A scalable architecture for quantum computation with molecular nanomagnets // *Dalt. Trans.* 2016. Vol. 45. P. 16682–16693.
185. Lee H. et al. Calcium-decorated graphene-based nanostructures for hydrogen storage // *Nano Lett.* 2010. Vol. 10. P. 793–798.
186. Chapman J. et al. Superconductivity in Ca-doped graphene laminates // *Sci. Rep.* 2016. Vol. 6. P. 23254.
187. Cazorla C., Shevlin S.A., Guo Z.X. First-principles study of the stability of calcium-decorated carbon nanostructures // *Phys. Rev. B.* 2010. Vol. 82. P. 155454.
188. Fan X., Zheng W.T., Kuo J.L. Adsorption and diffusion of Li on pristine and defective graphene // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2012. Vol. 4. P. 2432.
189. George S.M. Atomic layer deposition: An overview // *Chem. Rev.* 2010. Vol. 110. P. 111–131.
190. Yamada Y. et al. Electronic structure of $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$: Photoelectron spectroscopy of the $\text{Li}^+\text{@C}_{60}[\text{PF}_6^-]$ salt and STM of the single $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ molecules on Cu(111) // *Carbon N. Y.* Elsevier Ltd, 2018. Vol. 133. P. 23–30.
191. Kim K. et al. Tunable moiré bands and strong correlations in small-twist-angle bilayer graphene // *PNAS.* 2017. Vol. 114. P. 3364–3369.
192. Marchenko D. et al. Extremely flat band in bilayer graphene // *Sci. Adv.* 2018. Vol. 4. P. eaau0059.
193. Cao Y. et al. Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices // *Nature.* Nature Publishing Group, 2018. Vol. 556. P. 43–50.
194. Suárez Morell E. et al. Flat bands in slightly twisted bilayer graphene: Tight-binding calculations // *Phys. Rev. B.* 2010. Vol. 82. P. 121407(R).
195. McChesney J.L. et al. Extended van Hove singularity and superconducting instability in doped graphene // *Phys. Rev. Lett.* 2010. Vol. 104. P. 136803.
196. Ehlen N. et al. Origin of the flat band in heavily Cs-doped graphene // *ACS Nano.* 2020. Vol. 14. P. 1055–1069.

197. Durajski A.P., Skoczylas K.M., Szcześniak R. Superconductivity in bilayer graphene intercalated by alkali and alkaline earth metals // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2019. Vol. 21. P. 5925–5931.
198. Margine E.R., Lambert H., Giustino F. Electron-phonon interaction and pairing mechanism in superconducting Ca-intercalated bilayer graphene // *Sci. Rep.* Nature Publishing Group, 2016. Vol. 6. P. 21414.
199. Calandra M., Mauri F. Origin of superconductivity of CaC_6 and of other intercalated graphites // *Phys. Status Solidi*. 2006. Vol. 243. P. 3458–3463.