

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Сибирский федеральный университет»

На правах рукописи



Куклин Артем Валентинович

**ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ПОЛУМЕТАЛЛИЧЕСКИХ
ФЕРРОМАГНЕТИКОВ С НЕКОТОРЫМИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫМИ
НАНООБЪЕКТАМИ**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор

Денисов Виктор Михайлович



Красноярск – 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
Глава 1 Композиты полупроводников с ферромагнитными подложками	13
1.1 Полуметаллические ферромагнитные материалы	14
1.2 Низкоразмерные материалы и их композиты с ферромагнитными подложками	17
1.3 Двумерные материалы с магнитными свойствами	20
Глава 2 Методы квантово-химического моделирования	28
2.1 Теория функционала плотности	29
2.1.1 Приближение локальной плотности (LDA)	31
2.1.2 Обобщенное градиентное приближение (GGA)	32
2.1.3 Функционал HSE06	33
2.2 Метод DFT-D3	35
2.3 Подходы к описанию в волновой функции в периодических системах	36
2.3.1 Псевдопотенциальный подход	37
2.3.2 Метод PAW	38
2.4 Модель Хаббарда для коррелированных систем	39
2.5 Разделение электронной плотности методом Бадера	40
Глава 3 Взаимодействие ноль- и одномерных полупроводниковых структур с поверхностью замещенного манганита лантана $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$	43

3.1	Взаимодействие графеновых и <i>h</i> -BN нанолент с поверхностью замещенного манганита лантана $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$	47
3.1.1	Взаимодействие нанолент с поверхностью LSMO(001), оканчивающейся слоем <i>Sr-O</i>	47
3.1.2	Взаимодействие нанолент с поверхностью LSMO(001), оканчивающейся слоем <i>Mn-O</i>	55
3.2	Взаимодействие пентацена с поверхностями LSMO(001) различного состава (<i>SrO</i> и <i>MnO₂</i>)	61
Глава 4 Моделирование 2D CrN и его взаимодействие с 2D MoSe₂ и MoS₂		69
4.1	Атомная и электронная структуры 2D CrN (111) и его стабильность	71
4.2	Взаимодействие <i>h</i> -CrN с полупроводниковыми монослоями MoSe ₂ и MoS ₂	82
4.3	Оптические свойства наноматериалов <i>h</i> -CrN, <i>h</i> -CrN/MoSe ₂ и <i>h</i> -CrN/MoS ₂	91
Выводы		94
Благодарности		96
Список литературы		97

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Создание низкоразмерных материалов и композитов с заданными свойствами является одной из ключевых задач современного материаловедения. В последние годы наиболее активно развивающимся направлением в данной области является изучение свойств низкоразмерных гибридных материалов с целью создания высокоэффективных устройств и микросхем нового поколения. Низкоразмерные композиты, основанные на взаимодействии ферромагнитный металл – полупроводник, характеризуются чрезвычайно интересными физическими свойствами – гигантским магнетосопротивлением, спин-зависимым транспортом электронов в теле, нелинейными магнитооптическими эффектами.

Одним из классов материалов, обладающих данными свойствами, являются перовскитные манганиты. Среди них полуметаллический ферромагнетик $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ (LSMO) характеризуется колоссальным магнетосопротивлением, низкой плотностью носителей заряда, высокой температурой Кюри [1] и является одним из перспективных материалов для эффективной спиновой инжекции в графен, графеновые ленты и π -сопряженные органические молекулы. Благодаря делокализованным π -орбиталям и слабому спин-орбитальному взаимодействию, данные материалы характеризуются долгим временем жизни спина, а также увеличением магнетосопротивления в композитах с LSMO [2,3]. Графеновые ленты, находящиеся в конформации «зигзаг» (ZGNR), демонстрируют одноканальную баллистическую проводимость при комнатной температуре на длину 10 мкм, что является больше теоретически предсказанного значения для графена [4]. Это дает

дополнительные преимущества для моделирования и создания гетероструктур в составе с LSMO. В отличие от графеновых нанолент, ленты на основе *h*-BN в конформации «зигзаг» (ZBNNR) имеют перспективы использования в качестве спэйсера или пассивирующего слоя в связи с их низкой реакционной способностью и широкой запрещенной зоной. Из большинства органических молекул пентацен рассматривается как одна из перспективных для применения в электронике. Возможность создания композитов LSMO с данными материалами до настоящего момента не изучена.

Важную роль в формировании таких композитов играют взаимодействия между их составляющими. Детальное изучение данных процессов экспериментальными методами в значительной степени затруднено. В то же время, квантово-химическое моделирование позволяет визуализировать изменения атомной и электронной структуры материалов при контакте друг с другом.

Другим перспективным направлением в области спиновой электроники, и материаловедения в целом, является дизайн низкоразмерных материалов с магнитными свойствами. Таким образом утрачивается необходимость использования ферромагнитных подложек для поляризации немагнитных 2D материалов (например, графена или дихалькогенидов переходных металлов). Аналогичные графену наноматериалы могут быть синтезированы на основе нитридов переходных металлов (TMNs), тонкие пленки которых интересны с точки зрения магнитных свойств, так как неспаренные *d*-электроны атомов переходных металлов, которые расположены на поверхности пленки, играют важную роль в формировании электронной структуры этих пленок. CrN является одним из представителей семейства данных нитридов. В его антиферромагнитной фазе каждый отдельный слой имеет ферромагнитное

упорядочение. Следовательно, в изолированном монослое можно также ожидать ферромагнитные свойства.

Таким образом, проведение квантово-химических расчетов геометрии, динамической стабильности, описание электронных свойств и изучение взаимодействий с потенциально возможными субстратами является первостепенной задачей для реализации его синтеза на практике.

Цель работы и задачи работы заключались в исследовании взаимодействий полуметаллических ферромагнитных материалов с некоторыми низкоразмерными полупроводниковыми наноструктурами методами квантовой химии, а также в изучении геометрии и свойств новых наноструктур.

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

- 1) провести моделирование и изучить электронные свойства композитов графеновых и *h*-BN нанолент с краями типа «зигзаг» на поверхностях $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$, имеющих разные завершающие слои (*Sr-O* и *Mn-O*);
- 2) провести моделирование и изучить электронные свойства гетероструктуры, состоящей из молекулы пентацена, размещенной на поверхностях $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ разного состава (*Sr-O* и *Mn-O*);
- 3) исследовать стабильность, атомную и электронную структуры двумерной модификации CrN с гексагональным типом решетки (*h*-CrN);
- 4) изучить свойства композитов *h*-CrN с монослоями MoS_2 и MoSe_2 , перспективными в качестве подложки для синтеза *h*-CrN.

Научная новизна.

1. Исследовано взаимодействие между графеновыми (*h*-BN) нанолентами с границами типа «зигзаг» и поверхностями LSMO (001), завершенными *Sr-O* и *Mn-O* слоями. Установлена роль прямого и непрямого взаимодействия между

атомами марганца и нанолентами в наведении спиновой поляризации во всех исследованных композитах.

2. Установлена роль прямого и непрямого взаимодействия между атомами марганца и молекулой пентацена в формировании спин-поляризованного нанокompозита на основе $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$. Определено влияние эффекта близости молекулы с полуметаллическим ферромагнитным твердым телом на молекулярные орбитали пентацена.

3. Предсказана возможность существования двумерной гексагональной модификации CrN. Показано, что $h\text{-CrN}$ обладает 100% спиновой поляризацией с возможным ферромагнитным упорядочением. Изучена гибридизация орбиталей в $h\text{-CrN}$ и их перекрывание.

4. Рассчитаны композиты $h\text{-CrN}$ в составе с монослоями MoS_2 и MoSe_2 . Показано, что $h\text{-CrN}$ является причиной возникновения новых пиков DOS на уровне Ферми в монослоях дихалькогенидов, что приводит к их спиновой поляризации. Показана роль электростатического взаимодействия между слоями в образовании композитов. При взаимодействии $h\text{-CrN}$ с MoS_2 и MoSe_2 его основные свойства сохраняются.

5. Выявлено, что $h\text{-CrN}$ и его композиты с MoS_2 и MoSe_2 обладают низкими коэффициентами экстинкции и поглощения.

Практическая значимость. Композиты на основе полуметаллического $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ перспективны для применения в спинтронике в связи с их спиновой полуметаллической природой и наличием колоссального магнетосопротивления. Полученные в ходе исследования результаты объясняют роль интерфейса и типа терминации в наведении спиновой поляризации как в низкоразмерных графеновых и $h\text{-BN}$ структурах, так и в молекуле пентацена, что позволит достичь эффективной спиновой инжекции при построении подобных наноустройств для использования в спиновой электронике.

Эффективная спиновая поляризация молекулы пентацена позволяет использовать подобные композиты в разработке мономолекулярных спиновых транзисторов. Выбор подходящей поверхности при создании такого рода композитов играет ключевую роль.

Полуметаллические ферромагнитные материалы с двумерной решеткой могли бы ускорить разработку нового поколения спинтронных устройств. Однако до настоящего времени такие материалы получены не были. Предсказанная стабильность и свойства гексагонального нитрида хрома атомной толщины позволят ускорить разработку таких устройств, исключить необходимость использования ферромагнитных подложек с целью создания спиновой инжекции в материале, так как сам материал обладает полной спиновой поляризацией. В качестве возможного материала подложки для синтеза были предложены подложки на основе монослоев MoSe_2 и MoS_2 , которые не оказывают негативных эффектов на основные электронные свойства $h\text{-CrN}$. Низкие коэффициенты экстинкции и преломления наноматериалов позволяют рассматривать их для использования в области производства дисплеев.

Методы исследования. Исследования проводились в рамках теории функционала плотности (DFT) в форме, реализованной в программном пакете VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package). Для описания различных типов систем было использовано обобщенное градиентное приближение с коррекцией Хаббарда (GGA+U), позволяющей учитывать сильные электронные корреляции, и обменно-корреляционным функционалом PBE. Для оценки полученных результатов в случае расчета 2D CrN был использован гибридный функционал HSE06. Для корректного описания взаимодействия наноструктур с подложкой была использована эмпирическая коррекция Гримма D3 слабого дисперсионного взаимодействия. Перенос заряда и наличие магнитных

моментов на атомах были проанализированы методом Бадера в программе Bader. Во всех расчетах был также применен метод проекции присоединенных волн (PAW).

Личный вклад автора. Все расчеты, представленные в исследовании, выполнены лично автором. Постановка задач, выбор методов расчета и полученные результаты обсуждались с консультирующим научным руководителем, в роли которого выступал кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физической и неорганической химии Сибирского федерального университета Александр Александрович Кузубов. Основные положения диссертационной работы опубликованы в соавторстве с консультирующим научным руководителем.

Положения, выносимые на защиту.

1. Показано, что тонкие пленки $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ эффективно поляризуют графеновые наноленты, меняя их электронную структуру и тип проводимости с полупроводникового на спиновый полуметаллический, в результате чего возникает 100% спиновая поляризация. При этом поверхность, завершенная *Mn-O* слоем, вызывает большую спиновую поляризацию на уровне Ферми. Максимумы электронной плотности в графеновой наноленте при контакте с LSMO локализованы на краях, что может привести к проводимости преимущественно за счет краев ленты. Взаимодействие *h*-BN нанолент с LSMO ведет к расщеплению и смещению энергетических уровней в плотностях состояний и появлению в их запрещенной зоне дополнительных пиков, вызванных эффектом поляризации.

2. Установлено, что ключевую роль в поляризации молекулярных орбиталей пентацена в композите с LSMO играет обменное взаимодействие с атомами марганца пластины посредством спин-поляризованных p_z орбиталей ионов кислорода. В обоих случаях завершающих слоев (*Sr-O* и *Mn-O*)

происходит смещение спиновых подсистем орбиталей относительно друг друга. В случае контакта молекулы с поверхностью *Sr-O* поляризация ведет к смещению НОМО в канале со спином «вверх» на уровень Ферми, что приводит к появлению 100% спиновой поляризации в молекуле.

3. Связь в композитах на основе LSMO возникает преимущественно за счет слабого химического взаимодействия. Контакт низкоразмерных фрагментов с поверхностью LSMO вызывает искривление как фрагмента, так и поверхности LSMO. Сохранение знака спиновой поляризации может в конечном счете вести к высокому спиновому транспорту электронов в композите.

4. Предсказано существование двумерной модификации CrN с гексагональным типом решетки, обладающей 100% спиновой поляризацией на уровне Ферми и возможным ферромагнитным упорядочением. Показано, что атомы хрома в данном монослое имеют довольно редкий тип гибридизации – sd^2 . При увеличении количества слоев в структуре, ферромагнитные свойства сохраняются, а величина искривления становится выше.

5. Изучены взаимодействия *h*-CrN с монослоями MoS₂ и MoSe₂ и их влияние на электронную структуру нитрида хрома. Данные дихалькогениды могут выступать в качестве подложек для роста монослоя гексагонального CrN в связи с близкими параметрами решетки. Установлены наиболее вероятные геометрии композитов *h*-CrN/MoS₂ и *h*-CrN/MoSe₂. Показана роль электростатического взаимодействия между слоями в образовании композитов и спиновой поляризации представленных дихалькогенидов. Исследуемые дихалькогениды не вносят существенных изменений в основные свойства *h*-CrN. Оптические свойства данных композитов показывают низкий уровень поглощения и преломления света, что дает возможность использования данных композитов при производстве дисплеев.

Апробация результатов работы. Результаты работы, включенные в диссертацию, докладывались и обсуждались на: 14-й Международной конференции по исследованию передовых материалов «IUMRS-ICAM 2015» (Чеджу (Южная Корея), 2015); XXIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов—2016». (г. Москва, 2016); Международной конференции «Physics Boat 2016» Атомная структура наносистем из первопринципных расчетов и экспериментов микроскопии (Хельсинки (Финляндия) – Стокгольм (Швеция), 2016; VI Евроазиатском симпозиуме «Trends in Magnetism» (г. Красноярск, 2016); Международной конференции «EMN Meeting on Computation and Theory 2016» (Лас Вегас (США), 2016); Международной конференции «Towards Reality in Nanoscale Materials IX» (Леви (Финляндия), 2017). Результаты работы обсуждались на научных семинарах в Kyungpook National University (Тэгу, Южная Корея), Сибирский федеральный университет (Красноярск).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 6 работ, 4 из которых в реферируемых журналах, индексируемых базами Scopus и Web of Science, а также журналах, входящих в перечень ВАК РФ.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Объем работы составляет 111 страниц, включающих в себя 33 рисунка, 5 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 195 наименований.

Краткое содержание работы. Работа состоит из 4 глав. В первой главе проведен анализ литературы по теме диссертационного исследования, показаны достоинства перовскитных материалов, в частности $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$. Обосновано преимущество углеродных наноматериалов для использования в спинтронике. Описано взаимодействие LSMO с некоторыми углеродными материалами

(например, Alq_3 и C_{60}). Дана краткая характеристика основных свойств графеновых и h -BN нанолент с границами типа «зигзаг» и молекулы пентацена.

В третьей части первой главы приводятся основные данные о двумерных материалах, нитриде хрома, экспериментальном открытии ранее предсказанных двумерных материалов и о наличии магнитных свойств в низкоразмерных структурах (в том числе вызываемых различного типа дефектами и квантово-размерными эффектами). Вторая глава посвящена описанию метода теории функционала электронной плотности (DFT) и обменно-корреляционных функционалов, используемых в данной работе. Представлен обзор используемых в работе теоретических методов исследования.

В третьей главе описано взаимодействие ноль- и одномерных полупроводниковых структур с поверхностями замещенного манганита лантана $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ разного состава. В главе 4 исследована возможность существования двумерной модификации CrN с гексагональной решеткой и влияние на свойства его взаимодействия с полупроводниковыми материалами на основе двумерных решеток $MoSe_2$ и MoS_2 .

Работа выполнена при поддержке Государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации Сибирскому федеральному университету, грант № 16.1455.2017/ПЧ «Исследование наноразмерных слоистых структур на основе соединений переходных металлов».

Квантово-химические расчеты выполнены на суперкомпьютерах Сибирского суперкомпьютерного центра СО РАН, Новосибирск; Института компьютерного моделирования СО РАН, Красноярск и Информационно-вычислительного центра Новосибирского государственного университета.

Глава 1 Композиты полупроводников с ферромагнитными подложками

В связи с тем, что размеры электронных устройств быстро уменьшаются, традиционные технологии достигают своих фундаментальных физических пределов, сталкиваясь с чистыми квантово-механическими эффектами. В сложившейся ситуации нужны новые подходы для дальнейшего развития электроники. В последнее время область спинтроники вызывает большой интерес среди исследователей и производителей электроники, поскольку использование и эффективное манипулирование спином электрона в качестве дополнительной степени свободы несет существенные преимущества и новые функциональные возможности устройства по сравнению с обычной электроникой. Такие преимущества включают в себя повышение эффективности при хранении информации, выполнении логических операций и квантовых вычислений, работу с низким энергопотреблением и высокую скорость переключения [1–3]. В настоящее время электроника, основанная на управлении спинами – это не только быстро растущая область исследований, но и неотъемлемая часть электронной промышленности. Головки для считывания жестких дисков, работающие на основе эффекта туннельного магнетосопротивления, производятся с 90-х годов. Магниторезистивная оперативная память с произвольным доступом (MRAM) также уже коммерчески доступна и находится в серийном производстве. Потенциальные спинтронные устройства будущего, например, спиновые светодиоды, спиновые логические устройства [4] и новые датчики магнитного поля находятся в разработке [5]. В последнее время исследования также сосредоточены на спин-OLED-устройствах из-за возможности преодоления статистических ограничений рекомбинации в

органических полупроводниках за счет инжекции спин-поляризованных носителей [6–10]. Одной из основных проблем в спинтронике является эффективная инжекция спин-поляризованных электронов из ферромагнетика в полупроводниковый материал. Актуальным вопросом здесь является поиск новых материалов для эффективной инжекции и создания спинтронных устройств.

1.1 Полуметаллические ферромагнитные материалы

Оптимальными магнитными материалами для высокоэффективных спинтронных приборов являются полуметаллы, выступающие как источники полностью спинполяризованных электронов [11–14]. Понятие «полуметаллические ферромагнетики» было введено де Грутом, который предсказал металлический характер для электронов со спином «вверх», но изолирующий характер для электронов со спином «вниз» в спин-поляризованном расчете зонной структуры сплава Хеслера NiMnSb [11]. Было предсказано, что некоторые материалы, такие как CrO₂ [15], Fe₃O₄ [16], смешанные манганиты [17], обладают полуметаллическими свойствами.

Перовскитоподобные манганиты с формулой A_{1-x}B_xMnO₃ (где А является трехвалентным редкоземельным элементом, а В является двухвалентным щелочноземельным элементом) хорошо известны как класс перспективных материалов с большим разнообразием физических свойств, таких как ферромагнетизм, высокая степень спиновой поляризации, высокий коэффициент поглощения света, полуметаллический тип проводимости [13, 14, 18]. При охлаждении эти соединения демонстрируют значительное уменьшение удельного сопротивления, связанного с парамагнитным или ферромагнитным переходом [19, 20]. Известно, что этот переход приводит к большому

отрицательному магнетосопротивлению, известному как колоссальное (CMR) [12, 21], вблизи температуры Кюри T_C .

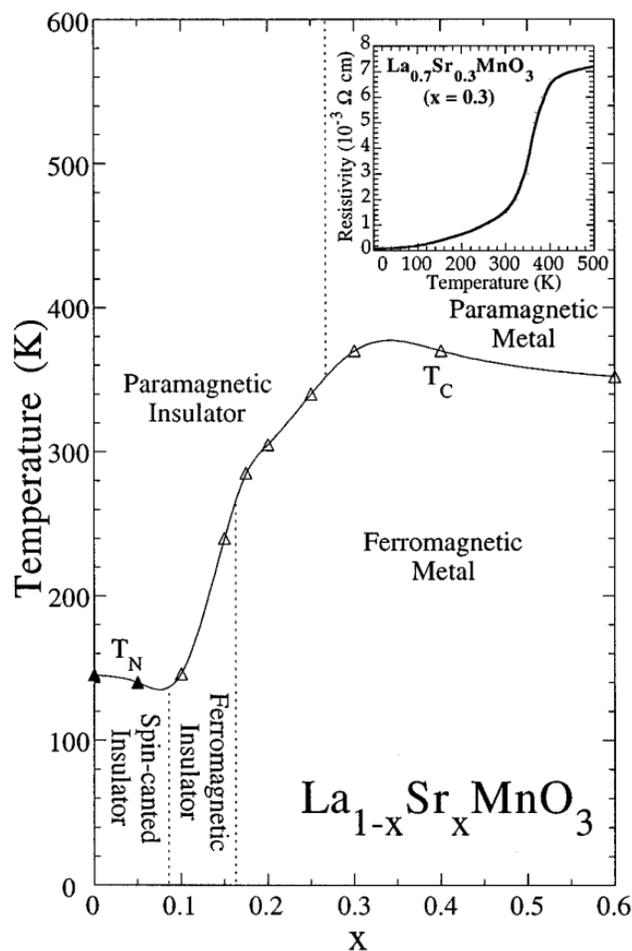


Рисунок 1 –Магнитная фазовая диаграмма $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [22].

Полуметаллический $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSMO) характеризуется колоссальным магнетосопротивлением, низкой плотностью носителей заряда, богатой фазовой диаграммой (Рисунок 1), включающей ферромагнитные и парамагнитные фазы, высокой температурой Кюри ($\sim 370 \text{ K}$) [14, 20, 22, 23] и является одним из наиболее перспективных материалов для магнитных туннельных контактов и эффективной спиновой инжекции в графен и другие π -сопряженные органические материалы. С помощью спин-разрешающей фотоэмиссионной

спектроскопии $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ была продемонстрирована полуметаллическая природа материала при температурах ниже T_c [13] (Рисунок 2).

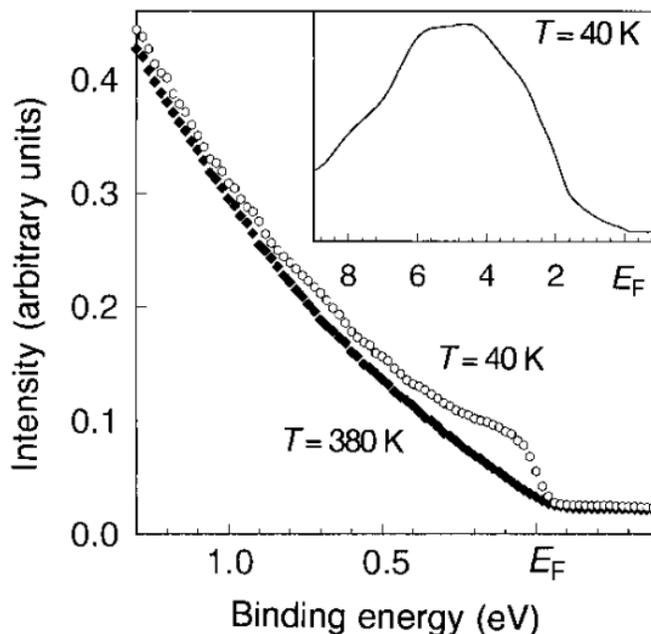


Рисунок 2 – Фотоэмиссионный спектр тонких пленок $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$, рядом с уровнем Ферми. Температура Кюри образца 350 К, измерения проведены при $T = 40$ К и при $T = 380$ К [13].

Ферромагнитное упорядочение в LSMO возникает из-за двойного обмена между локализованными моментами ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} . Кристаллическое поле в октаэдрически координированном ионе Mn расщепляет пятикратное вырождение $3d$ орбиталей в триплет t_{2g} и дублет e_g , t_{2g} -триплет ниже по энергии. Электрон с Mn^{3+} может переходить на соседний ион Mn^{4+} только в том случае, если спины электронов на уровнях t_{2g} параллельны. В этом случае энергия отталкивания минимальна в соответствии с правилом Хунда и принципом Паули. В случае же если спины электронов t_{2g} Mn^{4+} антипараллельны Mn^{3+} , переходы не являются энергетически выгодными. Таким образом, ферромагнитное упорядочение уменьшает энергию и разрешает

скачкообразный перенос электронов, что является причиной высокой электропроводности ферромагнитного состояния [24]. Допированные манганиты с $x < 0,5$ имеют зону проводимости, заполненную больше, чем наполовину, и называются дырочно-легированными. В легированном дыркой LSMO t_{2g} со спином «вверх» полностью занята, в то время как e_g в спине «вверх» частично заполнена и отделена от незаполненной зоны в спине «вниз» большой энергией Хунда ($\sim 2,5$ эВ). $2p$ -орбитали кислорода полностью заняты для обоих спиновых состояний, а электронная структура вблизи уровня Ферми определяется гибридизацией между орбиталями Mn e_g и p -состояниями кислорода. Поскольку запрещенная зона разделяет состояния со спином «вниз» для Mn и O $2p$, плотность состояний LSMO имеет проводимость на уровне Ферми только для одного спинового канала [25]. Следовательно, LSMO является полуметаллом. Электронно-дырочное возбуждение приводит к переносу заряда из зоны O $2p$ в ион Mn^{3+} с образованием конфигурации Mn^{4+} через механизм двойного обмена [26]. Расчеты электронной структуры методом LDA [27] подтверждают экспериментальные результаты, свидетельствующие о сильной гибридизации зон Mn $3d$ и O $2p$ орбиталей.

1.2 Низкоразмерные материалы и их композиты с ферромагнитными подложками

Материалы на основе углерода являются объектом повышенного интереса в связи с перспективой их использования в спиновой электронике. Данные преимущества обусловлены высокой подвижностью носителей заряда и большой длиной пробега электронов, связанными со слабыми спин-орбитальными взаимодействиями в атомах углерода [28–32]. Многие ферромагнитные подложки вызывают спиновую поляризацию нанесенных на

них углеродных наноструктур [33, 34] в том числе с высоким магнетосопротивлением [35, 36].

Было сообщено о изготовлении и успешном исследовании резистивного переключения в гибридных графеновых наноустройствах с электродами $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ [37]. Исследование электронной структуры и магнитных свойств композитов на основе LSMO с углеродными нанотрубками указывает на высокие значения коэрцитивной силы, намного превышающие таковые для подложки LSMO [38]. В совместном, экспериментальном и теоретическом исследовании спинового клапана, состоящего из углеродных нанотрубок, нанесенных на электроды LSMO, установлено наличие эффекта магнетосопротивления до 61% [39], большое время жизни спина и высокая скорость Ферми в нанотрубке. Данные эффекты подтверждают возможность использования углеродных нанотрубок в устройствах спинтроники. Недавнее фотоэмиссионное исследование электронной структуры в композите $\text{C}_{60}/\text{LSMO}$ показывает смещение нижнего вакантного и верхнего заполненного уровней при увеличении толщины слоя C_{60} ввиду диффузии кислорода из подложки LSMO, приводящей к *p*-допированию фуллерена [40]. Методом DFT было показано сосуществование множества различных конфигураций $\text{C}_{60}/\text{LSMO}$ и исследована зависимость магнитных свойств от конфигурации и температуры [34].

Показано, что графен [41, 42] и являющийся его структурным аналогом *h*-BN [43, 44] являются перспективными материалами для использования в спинтронике благодаря спиновой поляризации, возникающей вследствие эффекта близости ферромагнитной подложки [45]. Наноленты *h*-BN с краями типа «зигзаг» (ZBNRs) [46, 47] и графеновые наноленты с краями типа «зигзаг» (ZGNRs) являются также многообещающими материалами для инжекции спин-поляризованных электронов, использования в туннельных

магнитных переходах и химической пассивации поверхности. В отличие от графена, графеновые наноленты с границами типа «зигзаг», согласно теоретическим расчетам, обладают устойчивой антиферромагнитной конфигурацией, в которой полный магнитный момент внутри элементарной ячейки равен нулю: спины направлены антипараллельно поперек границ ленты («вверх» с одной стороны и «вниз» с противоположной и последующим чередованием в ленте) (Рисунок 3) [48, 49]. На рисунке красным и синим изображено пространственное распределение спиновой плотности с разным направлением спина.

ZGNR являются полупроводниками и могут использоваться в спинтронике в качестве спиновых транзисторов [50] и фильтров [51]. Следует отметить, что ZGNR демонстрируют одноканальную баллистическую проводимость при комнатной температуре на дистанции, равной десяти микрометрам, что выше теоретически предсказанного значения для идеального графена [52, 53].

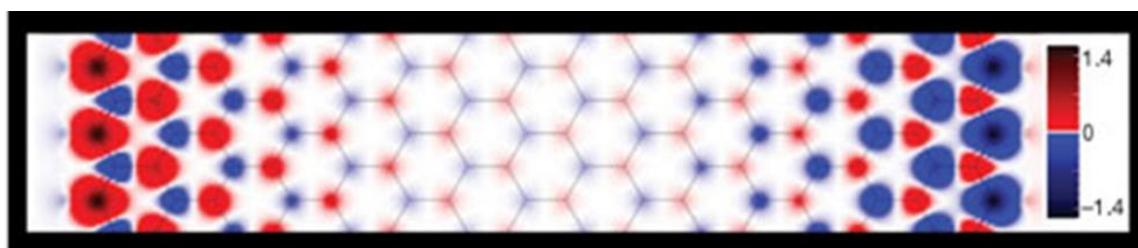


Рисунок 3 – Пространственное распределение спиновой плотности альфа-спина (красным) и бета-спина (синим) для основного состояния, когда внешнее поле отсутствует. Магнитные моменты на краях ленты для каждого направления спина каждой подрешетки составляют $0,43 \mu_B$ [49].

В связи с большим временем жизни носителей заряда π -сопряженные органические молекулы рассматриваются как перспективные материалы для

применения в молекулярной спинтронике [10, 54]. Роль LSMO была подчеркнута в работах [23, 55, 56], где было показано, что в магнитном туннельном переходе LSMO/Alq₃/Co обнаруживается магнетосопротивление до 300%. Ароматические углеводородные полупроводники обладают наилучшими электрическими характеристиками среди остальных органических молекул [57]. В частности, пентацен C₂₂H₁₄, который имеет относительно высокую подвижность носителей заряда [58], является одним из наиболее используемых в органической электронике [57]. Пентацен связывается с подложкой Au слабыми ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями, в то время как субстраты Cu и Ag вызывают химическое связывание пентацена [59]. Последние исследования методом SP-STM показали спин-зависимую симметрию молекулы, связанную с *p-d*-перекрыванием между пентаценом и наночастицами кобальта, осажденными на поверхности на Cu (111) [60], что позволяет предсказывать и контролировать спиновую поляризацию π -сопряженной молекулы на магнитных подложках. Показано, что вертикальные устройства спинтроники на основе пентацена с электродами La_{0,7}Sr_{0,3}MnO₃ и Co сохраняют магниторезистивный эффект вплоть до комнатной температуры [61]. С другой стороны, в устройствах на основе пентацена, изготовленных без использования оксидных электродов, магнетосопротивление не обнаруживалось [62]. Таким образом, данные указывают на решающую роль наличия кислорода для эффективной спиновой поляризации пентацена.

Уникальные свойства углеродных наноструктур открывают возможность создания новых композитных материалов на основе LSMO для применений в области спиновой нанoeлектроники.

1.3 Двумерные материалы с магнитными свойствами

Создание двумерных материалов с магнитными свойствами является еще одним перспективным направлением в электронике так как они позволят уменьшить конечный размер элементов магнитных спинтронных устройств [63, 64]. Однако большинство двумерных решеток, таких как графен, *h*-BN, дихалькогениды переходных металлов (TND) и т.д. являются немагнитными или слабомагнитными. По этой причине для спиновой инжекции в низкоразмерные системы и индуцирования спиновой поляризации используют различные ферромагнитные подложки [33, 34, 46]. Хотя считается, что магнетизм является свойством, характерным для атомов с валентными *d*- или *f*-электронами, было показано, что вакансии в различных двумерных материалах могут служить источником намагничивания [65]. Собственные дефекты по азоту в монослое AlN наделяют последний свойством ферромагнетика с температурой Кюри выше комнатной [66]. Дефекты подрешеток атома металла в 2D ZnO (Рисунок 4) [67] и GaN [68] приводят к наличию локальных магнитных моментов на атомах неметалла. Замещение атомами С атомов двумерных ZnO, CdS, AlN согласно квантово-химическим расчетам также приводит к возникновению локальных магнитных моментов в полупроводниках и ферромагнитным свойствам, стабильным при комнатной температуре [69–71].

В наноструктурах магнетизм также достигается за счет допирования атомами переходных металлов или квантово-размерных эффектов. Легирование переходными металлами графена или графеноподобного монослоя ZnO приводит к появлению ферромагнитных свойств [72, 73]. Композиты биграфена с сорбированными на вакансиях атомами Cr, Mn и V являются магнитными полупроводниками с высокой степенью спиновой поляризации [74].

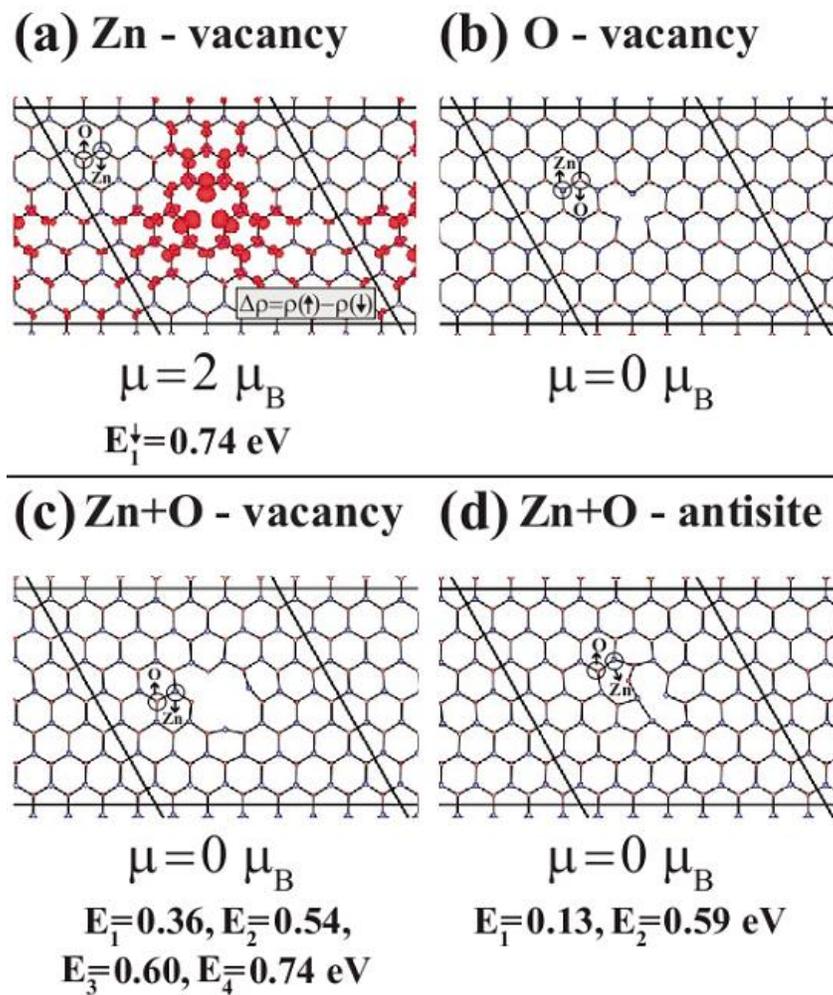


Рисунок 4 - Дефекты по вакансиям в суперячейке (7×7) монослоя ZnO. (a) Дифференциальное распределение плотности заряда состояний спин-вверх и спин-вниз, $\Delta\rho = \rho(\uparrow) - \rho(\downarrow)$ для структуры с вакансией Zn. (b) Вакансия кислорода. Энергии E_i локализованных состояний, измеренные от вершины валентной зоны, и полные магнитные моменты на каждую суперячейку (в μ_B). Синие и красные шарики указывают Zn и O соответственно. (c) Zn+O дивакансия. (d) Вакансия Zn+O, где соседние O и Zn обмениваются [67].

Как было сказано выше, GNR с зигзагообразными краями являются антиферромагнетиками с шахматным упорядочением и наибольшими магнитными моментами, локализованными на краях ленты [75]. Краевой

магнетизм ZGNR был экспериментально подтвержден на подложке Cu [76]. Ферромагнитные свойства были выявлены в нанолентах на основе ZnO и GaN [67, 68].

Однако двумерных материалов, обладающих собственными магнитными свойствами, не так много. В основном такими материалами являются структуры, содержащие атомы переходных металлов в своей подрешетке. Одни из них – дихалькогениды переходных металлов (TMD). 2D TMD имеют структуры состава MX_2 , где M – переходный металл (например, Mo, W, Ti и др.), а X – атом халькогена (например, S, Se, Te). Большинство таких материалов имеет слоистую структуру, но, в отличие от графена, с математической точки зрения, TMDs являются псевдодвумерными структурами, образуемыми тремя слоями, в которых два слоя халькогена химически связаны с находящимся посередине слоем металла. Некоторые структуры из семейства TMD: CrS_2 , FeS_2 , MoS_2 , WS_2 , TaS_2 и т.д. энергетически благоприятствуют образованию 2H фазы, в то время как TiS_2 , MnS_2 , NbS_2 , SnS_2 и т.д. выгоднее принимать 1T фазу. Существуют также структуры ScS_2 , VS_2 , CoS_2 , NiS_2 , NiSe_2 , NbSe_2 и др. которые могут быть стабильными в обеих фазах [77]. Расчеты из первых принципов показывают наличие магнетизма в двумерных монослоях VS_2 и VSe_2 , который может быть усилен применением растягивающего напряжения [78], а ферромагнитное упорядочение устойчиво к деформации. Позднее с помощью моделирования методом Монте-Карло были предсказаны высокие температуры Кюри 292, 472 и 553 K для монослоев VS_2 , VSe_2 и VTe_2 , соответственно [79].

Однако двумерные слои семейства материалов, называемого MXены, обладают более богатым разнообразием свойств, в том числе магнитных. В последнее время монослои карбидов и нитридов переходных металлов (TMN и TMC) активно исследуются благодаря их потенциальному широкому

применению в литиево-ионных батареях [80–82], электрокатализаторах разложения водорода [83] и нанoeлектронике [71, 84–89]. Синтез двумерных карбидов титана с поверхностью, модифицированной -ОН группами вытравливанием слоев А из МАХ фазы при комнатной температуре (здесь М является переходным металлом, А может быть элементом группы IIIA или IVA, Х – углерод или азот) и последующей обработкой ультразвуком, продемонстрировал, что некоторые другие карбиды переходных металлов (в том числе смешанные карбиды) также могут быть синтезированы подобным путем [90]. Впоследствии были получены двумерные карбиды ванадия (V_2C) и ниобия (Nb_2C) [75] и ряд других. Структуры TMN в большинстве случаев аналогичны TMC из-за подобного типа взаимодействия между атомами [91]. В связи с особенностями строения (Рисунок 5) всех монослоев МХенов (поверхностные слои всегда представлены атомами металла), они обладают сильно выраженными металлическими свойствами и высокой электронной плотностью состояний вблизи уровня Ферми [92]. Химическая пассивация поверхностей МХенов позволяет получать двумерные полупроводники [93].

Среди МХенов 2D Cr_2C , Cr_2N и Ta_3C_2 являются ферромагнитными, а 2D Ti_3C_2 и Ti_3N_2 являются антиферромагнитными (Рисунок 5с). Подобно магнитным диалкогенидам, МХены также предоставляют возможность гибко регулировать магнетизм путем деформации в плоскости листа [89]. Монослой Mn_2C , согласно теоретическим расчетам, является антиферромагнетиком высокой с температурой Нееля 720 К [87]. Однако функционализация поверхности (F, Cl, и OH) приводит к ферромагнитному упорядочению магнитных моментов [94]. Подобные двумерные слои на основе нитридов переходных металлов (TMN) могут содержать только один атомный слой и обладать большой вариативностью свойств. В частности, интересна возможность получения низкоразмерных материалов с уникальными спин-

зависимыми свойствами, так как неспаренные d -электроны, располагающиеся на поверхности монослоя, будут ответственны за формирование спин-упорядоченных поверхностных электронных состояний.

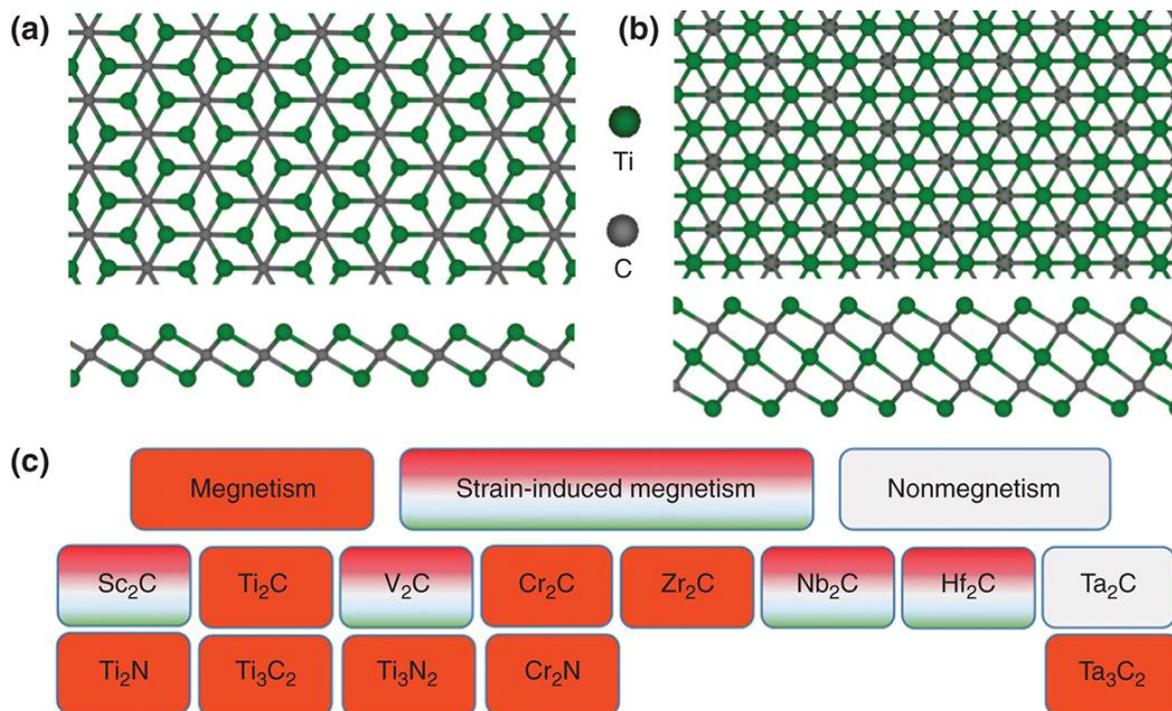


Рисунок 5 - Вид сверху и сбоку атомных структур 2D (a) Ti_2C и (b) Ti_3C_2 .

(c) Карта магнитных 2D МХенов [92].

Нитрид хрома является одним из типичных примеров семейства TMN. Его объемная фаза имеет кубическую структуру типа NaCl с симметрией Fm-3m (парамагнитная при нормальных условиях) [95, 96]. Мiao и Ламбрехт обнаружили, что кубическая фаза энергетически более стабильна. Она претерпевает фазовый переход первого рода из парамагнитного в антиферромагнитное состояние с послойным упорядочением магнитных моментов при температуре ниже 273 К [97, 98]. Это означает, что каждый отдельный слой является ферромагнетиком. Поэтому в двумерных решетках

CrN можно также ожидать ферромагнитного упорядочения. Тонкие пленки CrN обладают различной температурой Нееля и имеют небольшое искажение при росте в направлении (001), тогда как структурные искажения пленки CrN (111) не наблюдается [99].

Магнитные свойства монослоя VN (111) и его композита с MgO (111) были исследованы методом DFT [88]. Показано, что монослой VN является спин-поляризованным и сохраняет свои свойства после контакта с субстратом MgO. В монослое NbN была продемонстрирована возможность сосуществования двух полиморфных модификаций с металлическими свойствами в тетрагональной и полупроводниковыми в гексагональной структуре. При этом последняя обладает рядом интересных свойств, позволяющих использовать материал в качестве фотокатализатора, пьезоэлектрика и преобразователя солнечной энергии в батареях [100]. Монослои некоторых карбидов переходных металлов MC (M = Zr, Hf) демонстрируют квантовый спиновый эффект Холла [101]. Критическая толщина пленок для ряда структур [102] указывает на возможность спонтанного преобразования ультратонких пленок в слоистые графитоподобные структуры. С помощью метода теории функционала плотности для расчета электронной структуры монослоя CrN (100) было обнаружено, что слой толщиной в один атом демонстрирует полуметаллический ферромагнетизм [86]. Однако большинство монослоев на практике получается с гексагональным типом структуры. Стабильность и электронные свойства монослоя CrN (111) до настоящего момента исследованы не были.

В последние годы было синтезировано множество новых материалов, которые изначально считались существующими только в рамках теории. Они включают в себя аналоги графена, такие как силицен [103, 104], германен [105], фосфорен, борофен [106]. Постоянно разрабатываются новые методы синтеза

низкоразмерных материалов [107], обеспечивающие получение новых двумерных структур и управление их свойствами путем создания дефектов, модификации адатомами и интеграции в композиты для широкого диапазона применений. Представленные данные говорят о перспективности исследования свойств магнитных композитов с целью их применения в наноэлектронике, а также поиска новых двумерных материалов.

Глава 2 Методы квантово-химического моделирования

Точное решение уравнения Шредингера является описанием материала и, как следствие, его свойств. Для больших систем требуется решение многочастичного уравнения, учитывающего большое количество электронов, находящихся в системе. Данная задача является неразрешимой на сегодняшний день. Однако с применением ряда приближений электронная структура и полная энергия может быть рассчитана с достаточной точностью для большинства материалов. К таким методам можно отнести ставшие уже классическими методы расчета из первых принципов, которые включают: метод Хартри-Фока и его дальнейшие развития; метод функционала электронной плотности.

Метод Хартри – Фока и его развития (теория возмущения Меллера-Плессета [108], методы конфигурационного взаимодействия [109, 110], метод объединенных кластеров [111, 112] и др.) описывают исследуемую систему с помощью многоэлектронной волновой функции, что является также трудной задачей в случае большого числа частиц, поскольку многоэлектронная волновая функция зависит от $3N$ переменных. Подход к решению многочастичной проблемы с точки зрения теории функционала плотности - Density Functional Theory (DFT) [113, 114] ведет к тому, что многоэлектронная волновая функция заменяется электронной плотностью, которая является функцией координат всех составляющих систему электронов.

2.1 Теория функционала плотности

Разработанное Томасом и Ферми приближение [115, 116], в котором атомная структура представляет собой ядра, погруженные в электронную жидкость, подтолкнула Кона и Хоэнберга к разработке теории функционала электронной плотности, за которую в 1998 г. Уолтэр Кон был удостоен Нобелевской премии по химии.

Суть DFT состоит в том, что все свойства электронной структуры системы в невырожденном основном состоянии полностью определяются ее электронной плотностью:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{m_i} |\psi_m(\vec{r})|^2, \quad (1)$$

где суммирование проводится по всем (N) занятым одноэлектронным состояниям, $\psi_m(\vec{r})$ – одноэлектронная волновая функция m -го электрона.

Одно из положений теоремы Хоэнберга и Кона состоит в том, что плотность $\rho(\vec{r})$ основного состояния связанной системы взаимодействующих электронов в некотором внешнем потенциале $V_{\text{ex}}(\vec{r})$ однозначно определяет этот потенциал. Поскольку плотность $\rho(\vec{r})$ определяет как число частиц N , так и потенциал $V_{\text{ex}}(\vec{r})$ (с точностью до несущественной аддитивной постоянной), с помощью нее можно получить полный гамильтониан H и оператор числа частиц N для электронной системы. Следовательно, $\rho(\vec{r})$ неявно определяет свойства, получаемые из гамильтониана путем решения уравнения Шредингера, зависящего или не зависящего от времени. Таким образом Кон и Хоэнберг доказали существование функционала для многоэлектронной системы, находящейся при нулевой температуре, а впоследствии Мермин [117] распространил данное доказательство на системы при произвольной температуре.

Однако в этих работах не содержалось конкретного способа построения такого функционала. Практическое применение метода DFT непосредственно в вычислительной химии стало возможным после того как Кон и Шем ввели новый подход [114]. Идея состояла в замене гамильтониана сложной системы на систему, для которой функционал плотности может быть вычислен в явном виде.

Функционал полной энергии может быть записан в виде:

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + U_{ee}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{ex}(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2)$$

где $T[\rho(\vec{r})]$ – учитывает кинетическую энергию электронов, $U_{ee}[\rho(\vec{r})]$ – энергию межэлектронного взаимодействия, $V_{ex}(\vec{r})$ – внешний потенциал.

Минимизируя энергию относительно одноэлектронных орбиталей, можно получить уравнения Кона-Шема, аналогичные уравнениям Хартри-Фока:

$$h_{KS} \varphi_i = \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ne}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + v_{xc}(r) \right) \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i, \quad (3)$$

здесь h_{KS} – одноэлектронный оператор Кона-Шема, аналогичный оператору Фока в уравнениях Хартри-Фока, ε_i – энергия канонических одноэлектронных орбиталей Кона-Шема, φ_i – канонические одноэлектронные орбитали Кона-Шема, V_{ne} – потенциал электронно-ядерного взаимодействия и V_{xc} – обменно-корреляционный потенциал.

Различные подходы метода функционала плотности отличаются формой обменно-корреляционного функционала. Как правило, этот функционал выражается через плотность корреляционно-обменной энергии ε_{xc} :

$$V_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(r)} = \varepsilon_{xc}[\rho(r)] + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{xc}(r)}{\partial \rho}. \quad (4)$$

Корреляционно-обменная плотность энергии ε_{xc} может быть представлена как сумма корреляционной ε_c и обменной ε_x энергий. Вид обменно-корреляционного функционала зависит от используемого приближения в рамках теории функционала плотности.

2.1.1 Приближение локальной плотности (LDA)

Наиболее простой тип методов функционала плотности основан на приближении локальной плотности (LDA) [118]. LDA представляет собой класс приближений к энергии обмена (ε_{xc}) в теории функционала плотности, которая зависит только от значения электронной плотности в каждой точке пространства (локально) и может быть описана как электронная плотность однородного электронного газа. В более общем случае, когда плотности электронов со спином «вверх» и «вниз» не равны друг другу, приближение LDA замещается приближением локального функционала спиновой плотности (LSDA). В общем случае для спин-неполяризованной системы, выражение для обменно-корреляционной энергии в приближении локальной плотности записывается в виде:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (5)$$

где ρ - электронная плотность, а ε_{xc} - обменно-корреляционная энергия на одну частицу однородного электронного газа с плотностью заряда ρ . Энергия обменной корреляции разбивается линейно на обменную и корреляционную части:

$$\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) = \varepsilon_x(\rho(\vec{r})) + \varepsilon_c(\rho(\vec{r})) \quad (6)$$

Обменный член ε_x приобретает простую аналитическую форму для однородного электронного газа.

$$\varepsilon_x(\rho(\vec{r})) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi} \right)^{1/3} \quad (7)$$

Аналитические выражения для энергии корреляции однородного электронного газа ε_c известны в предельных значениях высокой и низкой плотности, соответствующих бесконечно слабой и бесконечно сильной корреляции [119, 120].

Приближение локальной плотности, как и приближение спиновой плотности, может оказаться непригодным в некоторых случаях, например, для систем с тяжелыми фермионами, когда корреляционные эффекты электрон-электронного взаимодействия (для d -, f -электронов) столь сильны, что эти системы теряют всякое сходство с невзаимодействующим электронным газом [121].

2.1.2 Обобщенное градиентное приближение (GGA)

Более точные результаты дают методы градиентной коррекции (Generalized Gradient Approximation, GGA) [122], связывающие ε_x и ε_c не только с плотностью ρ , но и с ее первой ($\nabla\rho$) и второй ($\nabla^2\rho$) производными. Было предложено несколько функциональных зависимостей в виде поправок к LSDA функционалам.

В данной работе большинство расчетов выполнялось с применением обменно-корреляционного функционала PBE, который, по сути, является улучшением PW91. Этот функционал широко распространен и наиболее часто используется для описания твердых тел.

$$\varepsilon_{XC}^{PBE} = \varepsilon_X^{PBE} + \varepsilon_C^{PBE}, \quad (8)$$

$$\varepsilon_X^{PBE}(\rho, |\nabla\rho|) = \int n \varepsilon_X^{unif}(n) \left(1 + k - \frac{k}{1 + \frac{\mu s^2}{k}} \right) d^3r, \quad (9)$$

$$\varepsilon_C^{PBE}(\rho, |\nabla\rho|) = \int d^3r n [e^2/a_0 \gamma \phi^3 \ln[1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left(\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right)]], \quad (10)$$

где $\mu = \beta \left(\frac{\pi^2}{3} \right) = 0,21951$ - эффективный коэффициент обмена; $k = 0,804$; $A = \frac{\beta}{\gamma} (\exp\{-\varepsilon_C^{unif} / \gamma \phi^3 e^2 / a_0\} - 1)^{-1}$; $\phi = \frac{1}{2} [(1 + \xi^2/3) + (1 - \xi^2/3)]$; $\varepsilon_X^{unif} = -3e^2 k_F / 4\pi$ - обменная энергия на частицу однородного электронного газа; $n = 3/4\pi r_s^3 = k_F^3 / 3\pi^2$; r_s - локальный радиус Зейца; ξ - относительная спиновая поляризация; $s = |\nabla n| / 2k_F n$, $t = |\nabla n| / 2\phi k_s n$ - безразмерные градиенты плотности.

2.1.3 Функционал HSE06

В применении теории функционала плотности Кона-Шэма к твердым телам в основном используются полулокальные приближения к расчету обменно-корреляционной энергии, такие как функционал PBE. Однако полулокальные функционалы имеют ряд существенных недостатков. Например,

они систематически недооценивают запрещенную зону в материалах [123]. Кроме того, полулокальные функционалы переоценивают эффекты делокализации электронов и поэтому работают некорректно для многих соединений d - и f - элементов. Гибридные функционалы, включающие обменную часть Хартри-Фока, частично решают эти проблемы. Однако хартри-фоковский обмен резко увеличивает вычислительную потребность в расчетах периодических систем. Так как параметр обменного смешивания зависит от дистанции, в функционале Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE) [124] сохраняется только часть с ближним фоковским обменом и удаляется с дальним. Это позволяет сохранять высокую точность расчета при меньших ресурсных затратах.

$$E_{XC}^{HSE} = \alpha E_X^{HF,SR}(\omega) + (1 - \alpha) E_X^{PBE,SR}(\omega) + E_X^{PBE,LR}(\omega) + E_C^{PBE} \quad (11)$$

где α - параметр смешивания, а ω - регулируемый параметр, контролирующий ближние взаимодействия. Было показано, что стандартные значения $\alpha=0.25$ $\omega=0,2$ (обычно используемые для HSE06) дают хорошие результаты для большинства систем. $E_X^{HF,SR}(\omega)$ - точный функционал обмена Хартри-Фока для ближних взаимодействий, $E_X^{PBE,SR}(\omega)$ и $E_X^{PBE,LR}(\omega)$ являются компонентами ближнего и дальнего взаимодействия, полученными путем интегрирования в обменно-корреляционном функционале PBE, и E_C^{PBE} является корреляционной энергией PBE.

Обменно-корреляционный функционал HSE вырождается в гибридный функционал PBE0 [125] для $\omega = 0$. Функционал HSE стал популярен в связи со способностью улучшить точность стандартных полулокальных функционалов, таких как PBE, в частности, для запрещенных зон полупроводников. Он также

имеет более низкие вычислительные затраты по сравнению со многими гибридными функционалами.

2.2 Метод DFT-D3

Проблема учета энергии Ван-дер-Ваальса является актуальной при расчетах взаимодействий между структурами. Ряд работ был посвящен данной проблеме [126–129], в том числе, в настоящее время также разрабатываются методы эффективного учета слабых дисперсионных взаимодействий [130, 131]. С практической точки зрения при расчете систем с большим числом атомов необходимо принимать во внимание как надежность, так и скорость того или иного метода. Большинство современных методов имеют свои плюсы и минусы и обеспечивают точность расчета 5-20% для типичной энергии диссоциации нековалентно связанного молекулярного комплекса. Одним из них является метод DFT-D. Поскольку он был тщательно протестирован и успешно применяется в настоящее время, его действительно можно считать надежным. Этот метод все чаще используется для твердотельных расчетов, так как дальнедействующие эмпирические поправки к стандартным функционалам кажутся более перспективными. Последним развитием данного метода в настоящее время является DFT-D3 [128], выражение для которого можно записать как:

$$E_{DFT-D3} = E_{KS-DFT} - E_{disp} \quad (12)$$

где E_{KS-DFT} – полная энергия, полученная обычным DFT методом, E_{disp} – дисперсионная поправка, имеющая вид

$$E_{disp} = -1/2 \sum_{i=1}^{N_{at}} \sum_{j=1}^{N_{at}} (f_{d,n}(r_{ij}) \frac{C_n^{ij}}{r_{ij}^n}) \quad (13)$$

где N_{at} – число атомов в системе, C_n^{ij} определяет коэффициент дисперсии n -ого порядка для пары атомов ij , r_{ij} – межатомное расстояние.

Для того, чтобы избежать ошибки для малых r и двойного учета корреляций на средних дистанциях, используется демпфирующая функция $f_{d,n}$, которая определяет диапазон коррекции:

$$f_{d,n} = \frac{S_n}{1 + 6(r_{ij} / (S_{r,n} R_0^{ij}))^{-\alpha_n}} \quad (14)$$

где $S_{r,n}$ – зависящий от порядка n масштабирующий фактор с радиусом обрезания R_0^{ij} , α_n – параметр крутизны, S_n – глобальный масштабирующий фактор.

Улучшением метода D3 относительно D2 является то, что коэффициент C_n^{ij} оперирует несколькими ссылочными значениями на основе координационных чисел, извлеченных из структуры, а не только обусловлен сортом атомов, как в DFT-D2. Тем самым учитывается химическое окружение конкретного атома.

2.3 Подходы к описанию в волновой функции в периодических системах

Одним из возможных наборов базисных функций является набор плоских волн, который служит для уменьшения временных затрат расчета. Главными его преимуществами являются свойства полноты и ортонормированности. В

данном наборе происходит разложение волновой функции по базисному набору плоских волн с использованием теоремы Блоха, согласно которой выбор собственных состояний одноэлектронного гамильтониана с периодическим потенциалом может быть осуществлен таким образом, чтобы их волновые функции имели форму плоской волны, умноженной на функцию, обладающую той же периодичностью:

$$\psi_i = \exp[ik \times r] f_i(r) \quad (15)$$

где k – волновой вектор, а $f_i(r)$ - периодическая функция.

Ввиду зависимости волновой функции от волнового вектора энергия электрона так же будет зависеть от вектора k .

Однако прямое применение данного подхода для описания волновых функций электронов ограничивается тем, что волновая функция электрона вблизи ядер является быстро осциллирующей и ее разложение по плоским волнам потребует огромного количества членов разложения. Использование псевдопотенциалов [132, 133] позволяет решить эту проблему с использованием гораздо меньшего базисного набора плоских волн.

2.3.1 Псевдопотенциальный подход

Большинство свойств физической системы определяется ее валентными электронами. Предполагается, что поведение волновых функций внутренних электронов не меняется при изменении внешнего химического окружения атома. Псевдопотенциальный подход использует идею замены остовных электронов и сильного ионного потенциала более слабым псевдопотенциалом, который действует на множество псевдоволновых функций и определяет все

явно выраженные свойства валентных электронов, включая релятивистские эффекты. Таким образом, исследуемую систему заменяют системой, состоящей из псевдовалентных электронов и псевдоионов, потенциал которых вне радиуса обрезания r_C совпадает с потенциалом истинного иона, но внутри этой сферы он гораздо слабее. Уравнение Шредингера в этом случае решается внутри сферы радиуса r_C гораздо легче, так как искомая волновая функция разлагается по гораздо меньшему количеству базисных функций.

Следующие критерии являются основными для выбора наиболее оптимального псевдопотенциала:

1) псевдоволновая функция не должна содержать узлов. Это необходимо для получения гладкой псевдоволновой функции;

2) заряды, сосредоточенные внутри сферы с радиусом r_C , для обеих волновых функций должны совпадать;

3) псевдоволновая функция должна быть непрерывной и дважды дифференцируемой;

4) собственные значения обеих волновых функций должны быть равны.

В данной работе использовались псевдопотенциалы, построенные с использованием метода PAW [134, 135], который будет обсуждаться в следующем разделе.

2.3.2 Метод PAW

Валентные волновые функции склонны иметь быстрые колебания вблизи ионного остова. Эта ситуация проблематична, так как требует множества компонентов Фурье для точного описания волновых функций. Одним из способов решения этой проблемы является использование псевдопотенциалов, в которых коллективная система, состоящая из ядер и остовных электронов,

описывается эффективным потенциалом. Затем уравнения Кона-Шема решаются только для валентных электронов. Метод проекции присоединенных волн (Projector augmented wave method, PAW) [134] решает эту проблему путем преобразования этих быстро осциллирующих волновых функций в гладкие волновые функции, которые являются более удобными для вычислений. Метод PAW обобщает в себе метод ультрамягких псевдопотенциалов (US-PP) [136] и метод линейризованных присоединенных плоских волн (linearized augmented-plane-wave, LAPW) [137]. PAW является полноэлектронным методом, в котором полная волновая функция разбивается на части, каждая из которых описывается согласно идеологии присоединенных волн, что облегчает переход между полноэлектронной функцией и псевдоволновой.

2.4 Модель Хаббарда для коррелированных систем

Вид традиционно используемых в DFT обменно-корреляционных функционалов приводит к тому, что, ввиду сильной делокализации электронной плотности, описание ряда систем с локализованными электронами (в частности, изоляторов Мотта) является невозможным. Модель Хаббарда [138] (DFT+U) является одним из наиболее простых с точки зрения применимости подходов к описанию систем с сильными электронными корреляциями. Суть метода состоит в том, что сильно локализованные d и f -электроны описываются при помощи модели Хаббарда, в то время как валентные электроны описываются так же, как и в обычном DFT расчете.

$$E_{LDA+U}[\rho(r)] = E_{LDA}[\rho(r)] + E_{Hub}[\{n_{mm'}^{lq}\}] - E_{dc}[\{n^{lq}\}] \quad (16)$$

где E_{LDA} - представляет энергию, получаемую посредством приближения локальной плотности, E_{Hub} – является членом, который содержит гамильтониан Хаббарда для моделирования коррелированных состояний, E_{dc} – поправка для того, чтобы избежать двойного учета энергии коррелированных состояний, т.к. поправка Хаббарда носит аддитивный характер:

$$E_{dc}[\{n_{mm'}^l\}] = \sum_l \left\{ \frac{U^l}{2} n^l (n^l - 1) - \frac{J^l}{2} [n^{l\uparrow} (n^{l\uparrow} - 1) + n^{l\downarrow} (n^{l\downarrow} - 1)] \right\} \quad (17)$$

здесь U и J - параметры кулоновского и обменного взаимодействия, выбираемые из соображений наилучшего соответствия экспериментальным данным, n – заселенности локализованных орбиталей.

Параметры U и J обычно получают полуэмпирическим путем. Коррекции DFT+U могут быть введены в *ab initio* вычисления различными способами. В данной работе используется формулировка, предложенная Дударевым [139], где только один эффективный параметр $U_{eff} = U - J$ учитывает кулоновское взаимодействие, игнорируя при этом любые более высокие многополярные члены.

2.5 Разделение электронной плотности методом Бадера

Р. Бадер предложил подход, который полностью основан на оперировании плотностью заряда [140], в котором пространство делится на области (области Бадера) плоскостями, которые проходят через минимумы в плотности заряда. Обычно в молекулярных системах плотность заряда достигает минимума между атомами, и это естественное место для отделения атомов друг от друга.

В 2005 году группа Хенкельмана предложила алгоритм, основанный на разбиении областей Бадера на сетку (Рисунок 6) [141–143].

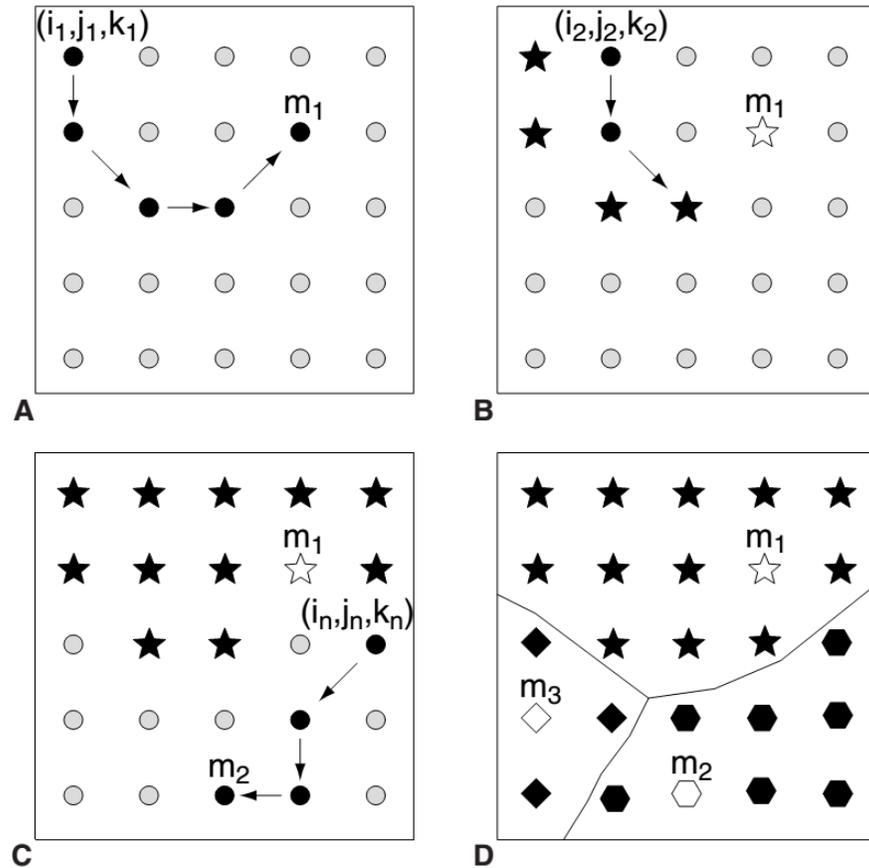


Рисунок 6. Иллюстрация метода восхождения вдоль сетки плотности заряда, который используются для поиска областей Бадера. (А) Первый путь начинается с точки (i_1, j_1, k_1) и после четырех крутых подъемов заканчивается в точке m_1 (точка максимальной плотности заряда). Каждая точка вдоль пути назначается связанной с областью максимума m_1 . (В) Второй путь начинается с (i_2, j_2, k_2) и заканчивается после двух шагов, когда достигает точки, которая уже относится к m_1 (звездами указаны точки, присвоенные региону 1). Далее этот процесс повторяется от каждой не назначенной точки сетки. (С) Начиная с точки (i_n, j_n, k_n) , найден новый максимум m_2 . (D) После того, как все точки сетки были назначены, было найдено три максимума и появились три группы точек сетки [140].

Алгоритм разбиения следует вдоль градиента плотности заряда от точки до точки сетки вплоть до достижения максимума плотности заряда. Поскольку алгоритм присваивает узлам сетки максимумы плотности заряда, последующие пути заканчиваются, когда они достигают ранее назначенных узлов сетки. Исходя из того, что этот анализ основан исключительно на плотности заряда, он не чувствителен к базисному набору, используемому при расчете электронной волновой функции, и может быть использован для анализа расчетов на основе плоских волн.

Глава 3 Взаимодействие ноль- и одномерных полупроводниковых структур с поверхностью замещенного манганита лантана $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$

В данной главе рассмотрено взаимодействие пентацена, графеновых и h -BN нанолент с поверхностями LSMO разного состава. Расчеты проводились в рамках формализма теории функционала плотности с использованием обменно-корреляционного функционала GGA PBE [122, 144] с поправкой Хаббарда (GGA+U) [138, 139], метода PAW [122] и коррекции ван-дер-ваальсова взаимодействия с помощью эмпирической поправки Гримма D3 [128]. Параметры $U=2$ и $J=0,7$ эВ были выбраны на основе литературных данных по более ранним расчетам LSMO, в которых проводится сопоставление с экспериментальными данными [145–148]. Согласно литературным данным, выбранные параметры наиболее хорошо коррелируют с экспериментальными данными по энергетическим положениям состояний t_{2g} , которые являются чувствительными к вариациям U (Рисунок 7). Данные состояния t_{2g} около -2,1 эВ хорошо наблюдались в фотоэмиссионных спектрах, особенно в спинразрешающих (Рисунок 7b). Более высокие значения U приводят к сдвигу t_{2g} в сторону более высоких энергий. Однако для корректного описания также необходимо воспроизвести полуметаллические свойства $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$, поскольку при $U=0$ состояния со спином-вниз пересекают уровень Ферми. Таким образом, указанные параметры наиболее близко описывают зонную структуру и свойства $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$.

Энергия обрезания плоских волн во всех расчетах равнялась 450 эВ. Оптимизация геометрии исследованных композитов велась до значения остаточных сил, действующих на атомы, менее 0,01 эВ/Å. Обратное

пространство в первой зоне Бриллюэна автоматически разбивалось на сетку по схеме Монхорста-Пака [149]. Все расчеты проводились при помощи программного пакета VASP [150, 151]. На начальном этапе работы была смоделирована элементарная ячейка $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$, имеющая псевдокубическую структуру типа перовскита. Полученное в тестовых расчетах (с сеткой $12 \times 12 \times 12$ k -точек вдоль каждого из направлений) значение вектора трансляции ($a=3,886$ Å) хорошо согласуется с имеющимися экспериментальными данными ($a=3,876$ Å [152] и $a=3,87$ [153]), а также результатами предыдущих расчетов ($a=3,89$ Å [145]).

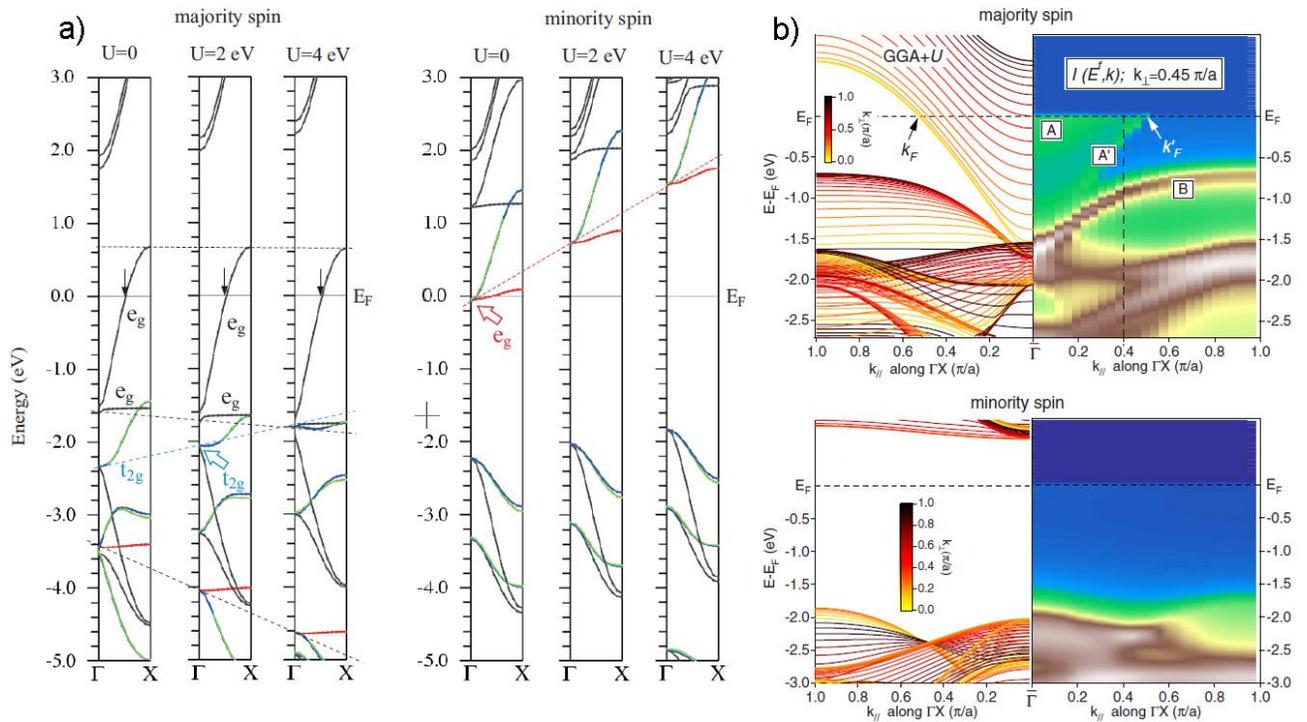


Рисунок 7. Влияние параметра U в расчетах зонной структуры методом GGA+U. (a) Приведена зонная структура для электронных состояний спин-вверх (слева) и спин-вниз (справа) вдоль направления Γ -X. Голубым выделены t_{2g} состояния, которые идентифицируются в спектрах ARPES (b) [148].

Атомная структура $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ представлена на рисунке 8. Моделируемая суперячейка LSMO (001) содержит шесть слоев: два завершающих слоя SrO и MnO_2 , два слоя MnO_2 , расположенные в центре пластины и два слоя LaO . Завершающий слой MnO_2 образован пирамидами MnO_5 . Каждый атом Mn в центре пластины окружен шестью атомами кислорода, Sr и La имеют по четыре координирующих атома. При этом атомы La и Sr расположены в центре кубов, образованных октаэдрами MnO_6 . Согласно имеющимся экспериментальным и теоретическим данным [154–159], поверхность LSMO в зависимости от условий синтеза может заканчиваться как слоем Sr-O , так и слоем Mn-O , что было учтено при проведении расчетов.

Таким образом, при проведении расчетов использовались суперячейки LSMO $5 \times 2 \times 1$ для расчета взаимодействия пентацена с LSMO (001) (150 атомов) и $8 \times 2 \times 1$ (240 атомов) для расчета взаимодействия нанолент 4-ZGNR и 4-ZBNNR с LSMO (001) (Рисунок 8). На поверхности соответствующих ячеек были смоделированы молекула пентацена $\text{C}_{22}\text{H}_{14}$; графеновые и h -BN наноленты с границами типа «зигзаг» шириной три гексагональных кольца (стандартное обозначение 4-ZGNR и 4-ZBNNR).

Энергии связи пентацена и нанолент с LSMO рассчитывались по следующей формуле:

$$E_C = E_T - E_{\text{LSMO}} - E_{\text{frag}} \quad (18)$$

где E_T - полная энергия композита, E_{LSMO} - энергия изолированной пластинки LSMO, E_{frag} - энергия изолированной молекулы пентацена или наноленты.

Чтобы определить тип координации нанолент или молекулы пентацена к поверхности LSMO, были использованы стандартные обозначения (η^1 , η^2 , η^3 и

η^6). Так, положение η^l характеризуется координацией поверхностных ионов Mn (для поверхности, завершенной $Mn-O$) или O (для поверхности, завершенной SrO) к атому C в пентаcene или 4-ZGNR, к атомам B или N в нанолентах h -BN; η^2 – к центру связи $C-C$ или $B-N$; η^3 – к трем атомам углерода или фрагменту BN_2 (B_2N) и η^6 – расположение в центре шестиугольников C_6 или B_3N_3 .

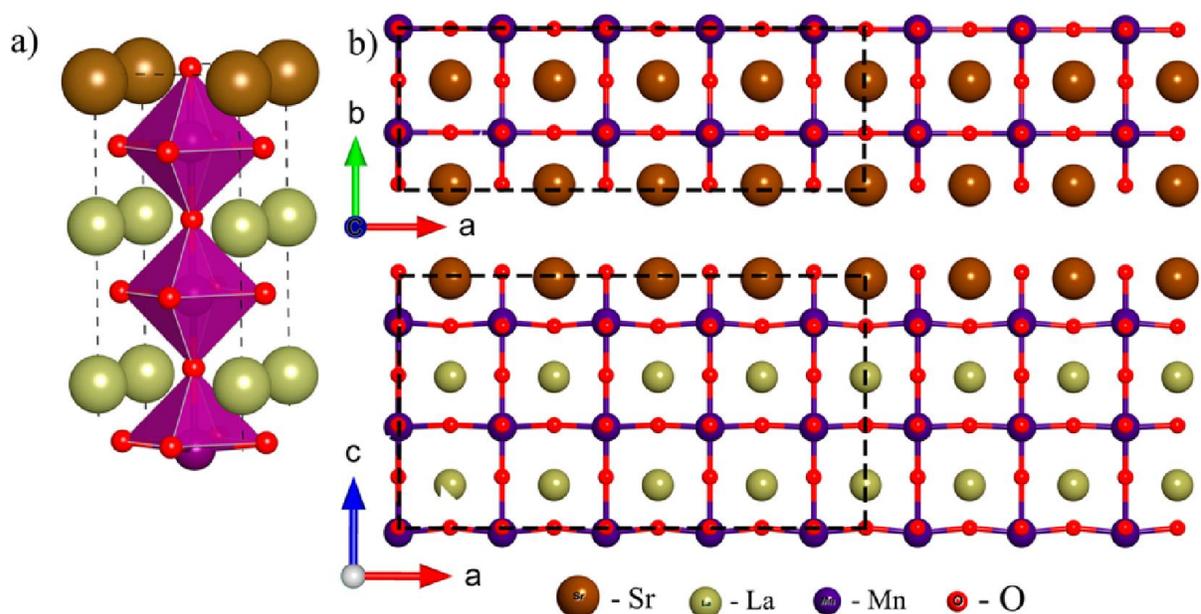


Рисунок 8. (а) Атомная структура объемной элементарной ячейки LSMO. (б) Атомная структура пластинки LSMO, используемой в качестве подложки для низкоразмерных графеновых и h -BN нанолент (вид сверху и сбоку). Пунктирной линией выделена суперячейка $5 \times 2 \times 1$, используемая для расчета взаимодействия пентацена с LSMO (001) (150 атомов). Вся пластина $8 \times 2 \times 1$ (240 атомов) соответствует подложке, используемой для расчета взаимодействия нанолент 4-ZGNR и 4-ZBNNR с LSMO (001).

3.1 Взаимодействие графеновых и *h*-BN нанолент с поверхностью замещенного манганита лантана $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$

В данном пункте рассматривается взаимодействие графеновых и *h*-BN нанолент с поверхностями LSMO, оканчивающимся слоем *Sr-O* (3.1.1) и слоем *Mn-O* (3.1.2). С целью обеспечения наилучшего приближения модели к реальности в расчете были использованы достаточно большие суперячейки. При этом расстояние между лентами по неперриодическому направлению составило ~ 22 Å. Во избежание взаимного влияния образов в соседних ячейках вдоль направления *c* был задан вакуумный промежуток >15 Å. Количество *k*-точек вдоль наименьшего периодического направления *b* составило 6, а вдоль направлений *a* и *c* – 1.

3.1.1 Взаимодействие нанолент с поверхностью LSMO(001), оканчивающейся слоем *Sr-O*

В результате оптимизации геометрии композитов было выявлено, что полученные длины связи C-C (1,41 – 1,44 Å) и B-N (1,45 – 1,47 Å) в нанолентах соответствуют известным экспериментальным данным [160, 161]. Особое внимание также было уделено достижению точных результатов при расчете подложки. Было использовано два типа пластин LSMO (001) разной толщины, с 3 и 6 элементарными псевдокубическими ячейками. Обнаружено, что разность поверхностных энергий между ними меньше $0,01$ эВ/Å². Распределение заряда на поверхностных атомах Sr и O для пластин толщиной три элементарные ячейки составляет $+1,54 e^-$ и $-1,37 e^-$, для толщины шесть элементарных ячеек $+1,54 e^-$ и $-1,27 e^-$. Можно увидеть некоторые небольшие разности для зарядов на ионах кислорода, тогда как заряды на ионах Sr остаются неизменными. Поскольку разница в состоянии зарядов на поверхностных ионах мала, по

практическим соображениям для расчетов электронной структуры была оставлена пластина, толщиной в три элементарные ячейки.

Согласно установленным обозначениям координации (относительно поверхностных ионов кислорода), было смоделировано 6 конфигураций взаимного расположения 4-ZGNR на поверхности LSMO (Рисунок 9): (a) η^{2-6} , (b) η^{3-6} , (c) η^{1-3} , (d) $\eta^{1-2-3-6}$, (e) η^3 и (f) η^2 .

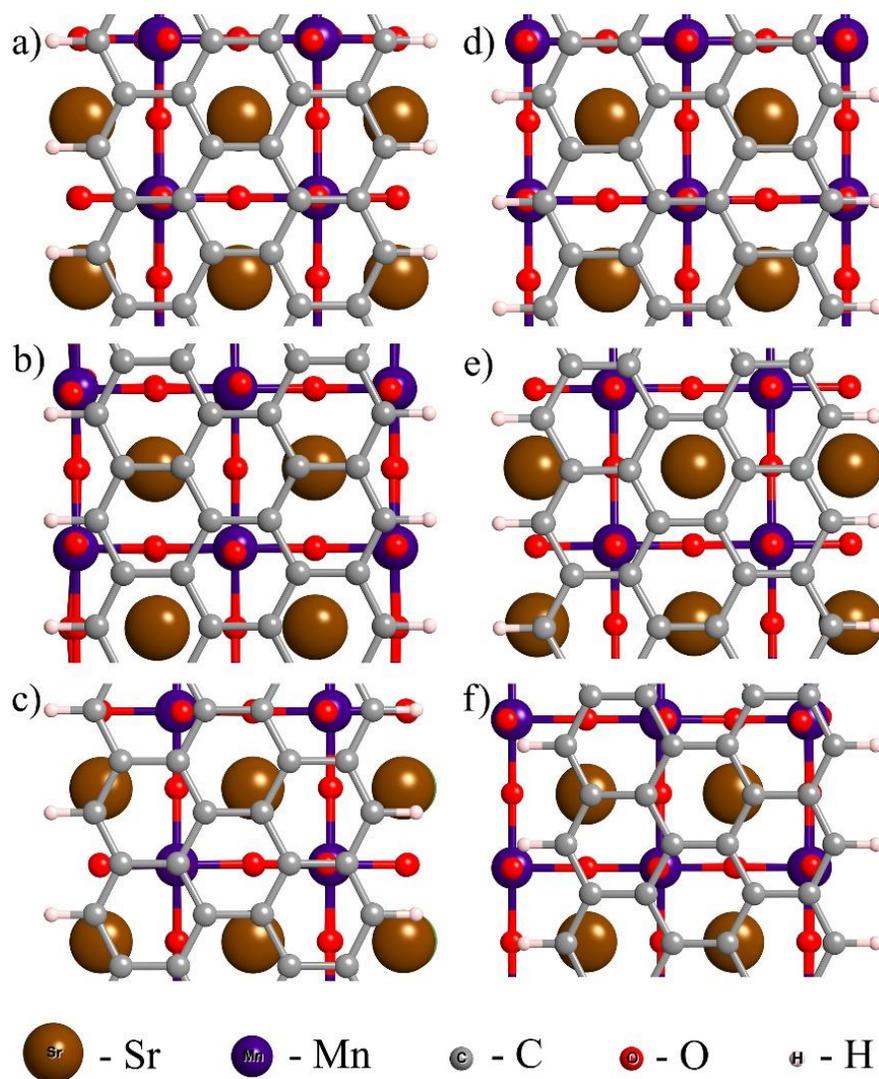


Рисунок 9 – Конфигурации композита 4-ZGNR/LSMO. (a) η^{2-6} , (b) η^{3-6} , (c) η^{1-3} , (d) $\eta^{1-2-3-6}$, (e) η^3 и (f) η^2 .

Оптимизация геометрии LSMO выявила небольшие вращения октаэдров MnO_6 (порядка 1°), что согласуется с известными экспериментальными [162] и теоретическими [163] данными. Образование поверхности, заканчивающейся Sr-O , приводит к нарушению идеальной плоскости слоя Sr-O . При этом величина выхода атомов кислорода из плоскости стронция составляет $0,230 \text{ \AA}$ вдоль вакуумного направления. Взаимодействия между поверхностью LSMO с одной стороны и нанолентами с другой также приводят к нарушению идеальной плоских структур 4-ZGNR и 4-ZBNR с максимальной величиной отклонения положений атомов в наноленте друг относительно друга $0,082 \text{ \AA}$ и $0,330 \text{ \AA}$ вдоль вакуумного направления соответственно. Необходимо отметить, что большое значение искривления для $h\text{-BN}$ наноленты, вероятно, обусловлено электростатическим притяжением (O и B) разноименных и отталкиванием (O и N) одноименных зарядов.

Полученные значения энергии связи (Таблица 1) графеновых нанолент с поверхностью подложки указывают, что наиболее энергетически выгодной является конфигурация $\eta^{1-2-3-6}$ (атом кислорода координирован к одному, двум, трем и шести атомам углерода) с энергией связи $-2,524 \text{ эВ/яч}$. Она же имеет наименьшее межслоевое расстояние ($3,068 \text{ \AA}$). Полученные данные объясняются более сильным взаимодействием атомов углерода в наноленте с атомами кислорода LSMO (нежели со стронцием), отвечающими за перенос заряда с пластины на наноленту. Так лента находится в более выгодной координации $\eta^{1-2-3-6}$ где взаимодействие проявляется сильнее. Наивысшая по энергии конфигурация η^2 ($-0,026 \text{ эВ/атом углерода}$) имеет среднее межслоевое расстояние $3,141 \text{ \AA}$. Стоит также отметить, что энергии связи и межслоевые расстояния хорошо коррелируют между собой.

Таблица 1 – Энергии связи и межслоевые расстояния в композитах 4-ZGNR/LSMO

Конфигурация	η^{2-6}	η^{3-6}	η^{1-3}	$\eta^{1-2-3-6}$	η^3	η^2
	<i>Sr-O</i>					
Энергия связи, эВ/ячейку (Энергия связи, эВ/ат. С)	-0,935 (-0,039)	-0,745 (-0,031)	-1,163 (-0,048)	-2,524 (-0,105)	-2,064 (-0,086)	-0,623 (-0,026)
Среднее межслоевое расстояние, Å	3,123	3,132	3,119	3,068	3,096	3,141

Структура композита 4-ZBNNR / LSMO (001) является сложнее из-за наличия двух типов атомов (азота и бора) в элементарной ячейке. Было также смоделировано 6 конфигураций взаимного расположения 4-ZBNNR на поверхности LSMO (Рисунок 10).

В отличие от гетероструктур с графеновыми нанолентами все конфигурации 4-ZBNNR/LSMO имеют заметно более короткие межслоевые расстояния в диапазоне 2,761-2,821 Å (Таблица 2), что связано с электростатическим притяжением разноименно заряженных атомов наноленты и поверхности LSMO. Все конфигурации также имеют практически одинаковые энергии связи, которые немного слабее, чем энергия связи наиболее энергетически выгодной конфигурации 4-ZGNR/LSMO (-0,210 эВ/С₂).

Энергии связи наиболее выгодных конфигураций обеих типов гетероструктур превышают верхний предел энергии Ван-дер-Ваальса (~0,05 эВ/атом) в 2-3 раза, что свидетельствует о наличии слабой химической связи в гетероструктурах. Межслоевые расстояния также меньше суммы половины ван-дер-ваальсовых радиусов атомов.

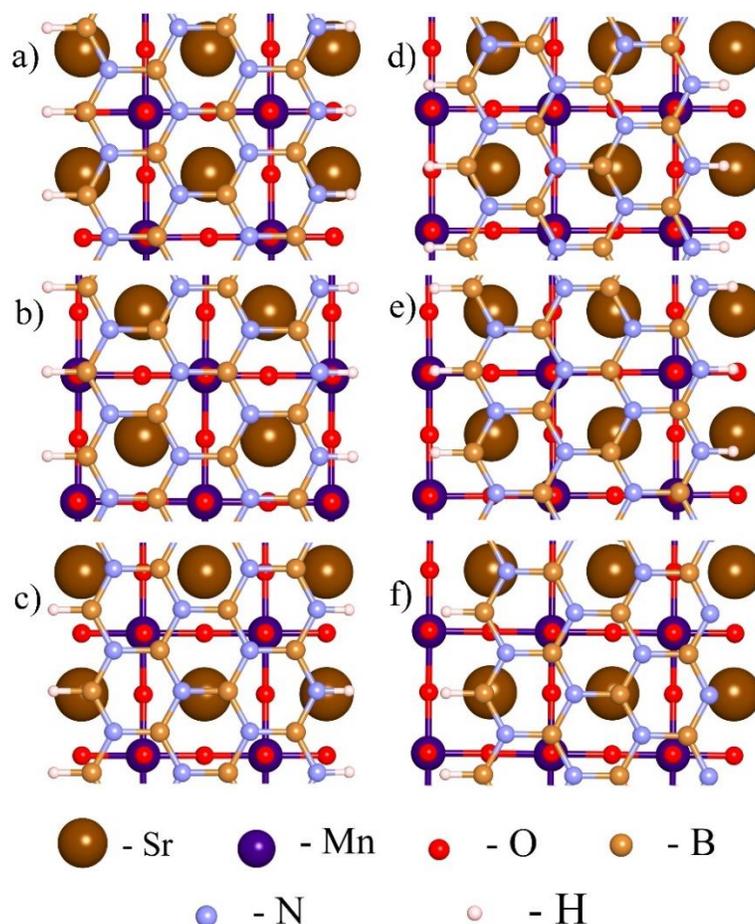


Рисунок 10 – Конфигурации композита 4-ZBNNR/LSMO. (a) η^{1-2-6} , (b) $\eta^{1-2-3-6}$, (c) η^3 , (d) η^2 , (e) η^{1-3} и (f) η^{2-3} .

Таблица 2 – Энергии связи и межслоевые расстояния в композитах 4-ZBNNR/LSMO

Конфигурация	η^{1-2-6}	$\eta^{1-2-3-6}$	η^3	η^2	η^{1-3}	η^{2-3}
	<i>Sr-O</i>					
Энергия связи, эВ/ячейку	-1,670	-1,568	-1,677	-1,556	-1,552	-1,621
(Энергия связи, эВ/BN)	(-0,139)	(-0,131)	(-0,140)	(-0,130)	(-0,129)	(-0,135)
Среднее межслоевое расстояние, Å	2,821	2,761	2,777	2,821	2,769	2,782

Для оценки влияния LSMO на электронную структуру нанолент были рассчитаны плотности состояний и пространственное распределение спиновой плотности в соответствующих композитах. Как видно из полных и парциальных плотностей состояний (Рисунок 11а), композит 4-ZGNR/LSMO является спин-поляризованным в связи с определяющим вкладом подложки. Взаимодействие между пластиной LSMO и графеновой нанолентой 4-ZGNR, которая в основном состоянии является антиферромагнитным полупроводником, ведет к ее спиновой поляризации на уровне Ферми, равной 100%. Поляризация 4-ZGNR ведет к сохранению запрещенной зоны в спине «вниз» (0,62 эВ) и появлению состояний на уровне Ферми для электронов со спином «вверх». При этом в парциальных плотностях наноленты наблюдается смещение пиков и их уширение в связи с влиянием пластины LSMO.

Согласно анализу методом Бадера в программе Bader, полный магнитный момент на краевых атомах углерода в ленте равен 0,01 μ_B . Пространственное распределение спиновой плотности (Рисунок 11b) подтверждает наличие спиновой поляризации на атомах углерода наноленты. Распределение интегральной электронной плотности в валентной зоне и зоне проводимости в областях от -0,5 эВ до уровня Ферми (0,0 эВ) и от уровня Ферми до 0,5 эВ представлено на рисунке 11с. Электронные состояния в верхней части валентной зоны и нижней части зоны проводимости локализованы как на LSMO, так и на 4-ZGNR. Необходимо отметить, что максимумы электронной плотности локализованы на краях наноленты. Форма локализации указывает на p_z орбитали, которые ответственны за транспортные свойства в таких материалах.

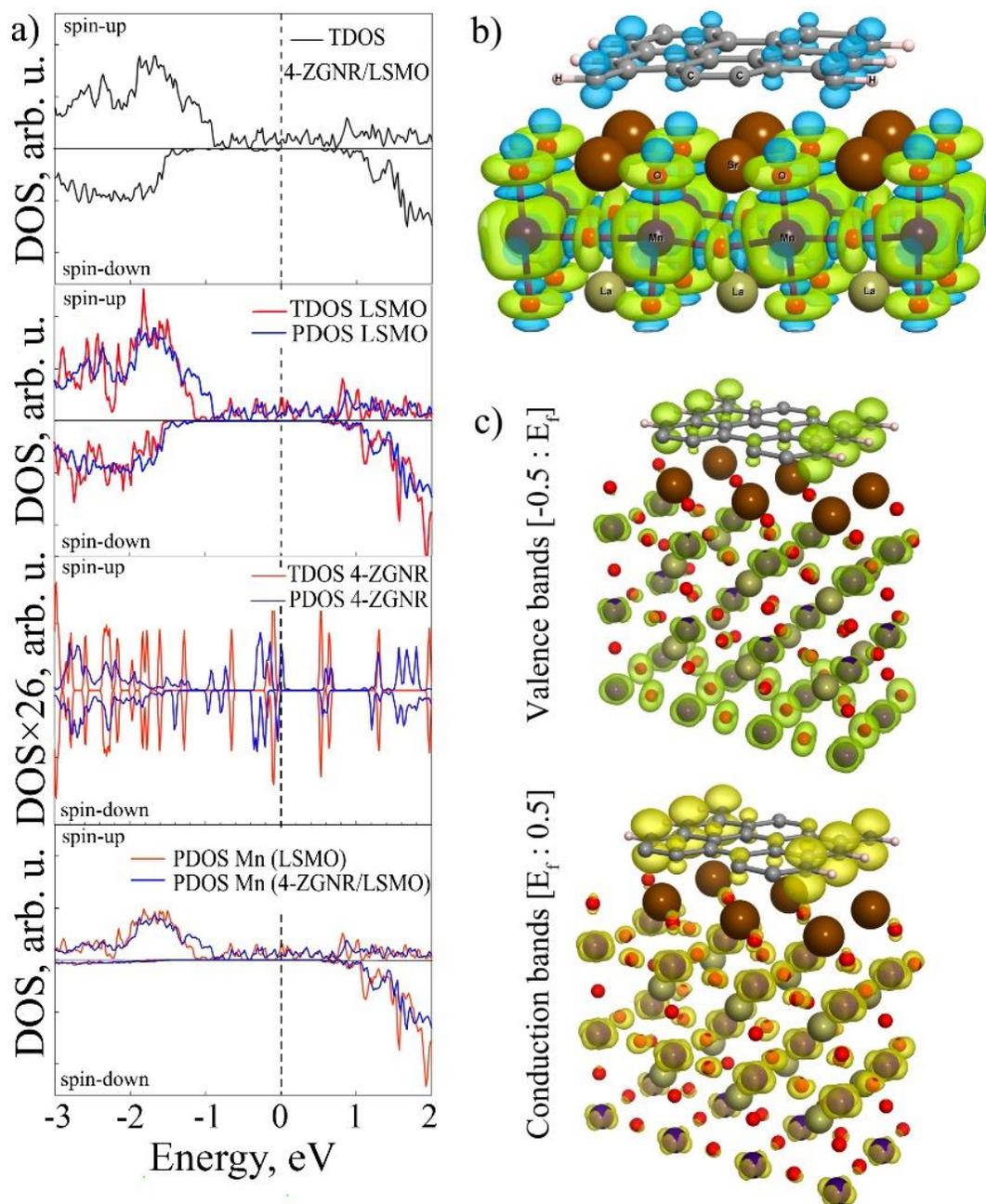


Рисунок 11 – Электронная структура композита 4-ZGNR/LSMO на поверхности *Sr-O*. (a) Полные и парциальные плотности состояний, (b) Пространственное распределение спиновой плотности. Зеленые и синие области соответствуют различному знаку спиновой плотности (спин «вверх» и спин «вниз»). (c) Пространственное распределение электронной плотности для валентной зоны ($-0,5 \text{ эВ} - E_f$) и зоны проводимости ($E_f - 0,5 \text{ эВ}$).

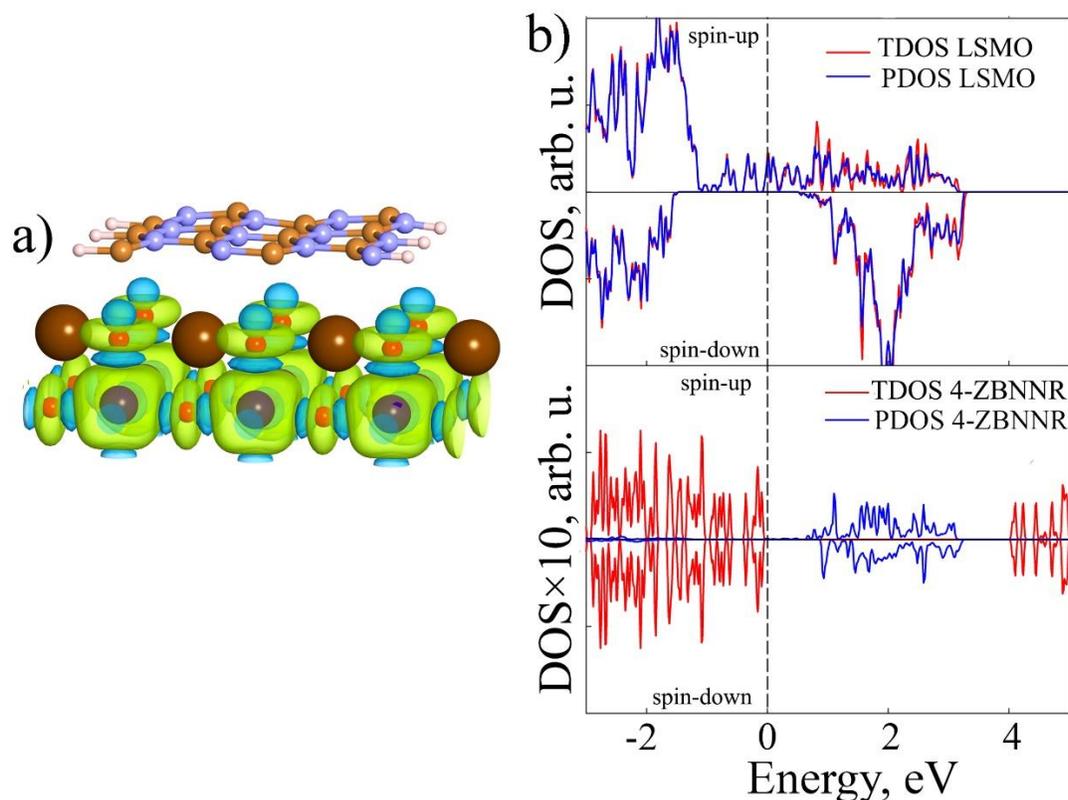


Рисунок 12 – Электронная структура композита 4-ZBNNR/LSMO на поверхности *Sr-O*. (a) Пространственное распределение спиновой плотности. Зеленые и синие области соответствуют различному знаку спиновой плотности (спин «вверх» и спин «вниз»); (b) Полные и парциальные плотности состояний

Изолированные ленты 4-ZBNNR характеризуются большой величиной запрещенной зоны 4,04 эВ (Рисунок 12), что позволяет предотвращать появление полуметаллических свойств в электронной конфигурации 4-ZBNNR. Из рисунка 12а видно, что нанолента не имеет локализованных магнитных моментов на атомах бора или азота. Однако, не прямое обменное взаимодействие поляризует 4-ZBNNR ленту, при этом появляются внедренные состояния в ее запрещенной зоне. Так как магнитный момент на атомах Sr и La меньше $0,01 \mu_B$, в качестве источника спиновой поляризации нанолент можно рассматривать только октаэдры MnO_6 .

3.1.2 Взаимодействие нанолент с поверхностью LSMO(001), оканчивающейся слоем $Mn-O$

Геометрические особенности всех композитов показывают небольшие вращения октаэдров MnO_6 , что согласуется с имеющимися литературными теоретическими [163] и экспериментальными [162] данными. Взаимодействие составных частей гетероструктуры между собой ведет к искривлению нанолент и сдвигу атомов Mn в поверхностном слое LSMO в сторону контакта. Величина выхода атомов составляет 0,21 Å, в то время как величина максимального изгиба нанолент 4-ZGNR и 4-ZBNNR перпендикулярно их периодическому направлению равна 0,17 Å и 0,21 Å соответственно. Наибольшее отклонение достигается, когда атом углерода или азота находится непосредственно над атомом марганца. Вероятно, это обусловлено электростатическим взаимодействием зарядов разного знака.

Полупроводниковые наноленты с границей типа «зигзаг» были расположены относительно поверхности LSMO (001), оканчивающейся слоем $Mn-O$, следующим образом: атомы Mn расположены под атомом углерода, под связью C-C, координированы к трем атомам углерода и шестиугольнику (конфигурация $\eta^{1-2-3-6}$ (Рисунок 13а)); атомы Mn координированы к одному атому углерода (конфигурация η^1 (Рисунок 13б)); атомы Mn координированы к трем атомам углерода η^3 (Рисунок 13с).

Для изученных трех конфигураций 4-ZGNR наиболее выгодной является $\eta^{1-2-3-6}$, остальные две являются метастабильными (Таблица 3). Все геометрии характеризуются достаточно короткими межслоевыми расстояниями (2,87–3,09 Å) относительно контакта с поверхностью $Sr-O$. Очевидно, это связано с меньшим радиусом атома Mn в сравнении с атомом Sr , а также с известным фактом более сильного взаимодействия углеродных структур с атомами переходного металла, чем с щелочными и щелочноземельными.

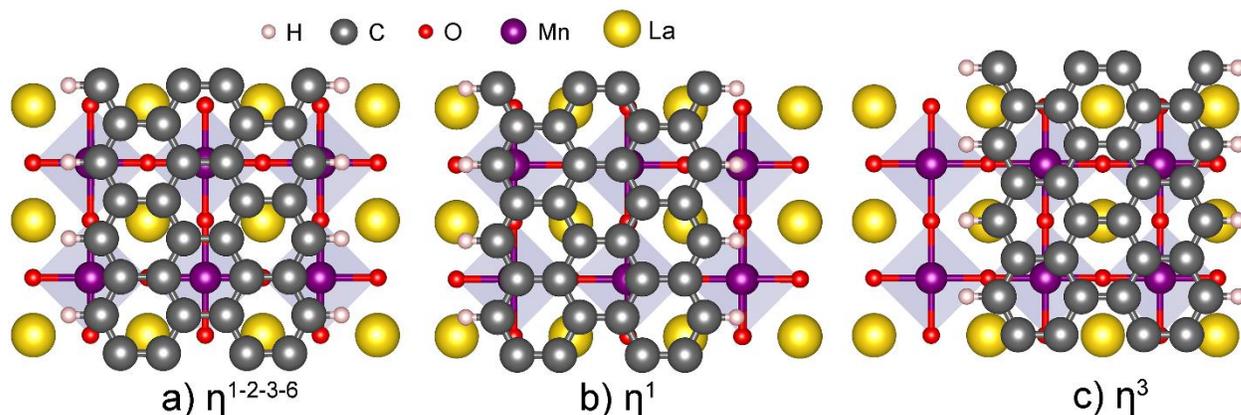


Рисунок 13 – Конфигурации композита 4-ZGNR/LSMO(001). (a), (b) и (c) соответствует $\eta^{1-2-3-6}$, η^1 и η^3 [164].

Таблица 3 – Энергии связи и межслоевые расстояния в композитах 4-ZGNR/LSMO(001)

Конфигурация	$\eta^{1-2-3-6}$	η^1	η^3
	<i>Mn-O</i>		
Энергия связи, эВ/ячейку (Энергия связи, эВ/ат. С)	-0,263 (-0,011)	0,022 (0,001)	0,292 (0,012)
Среднее межслоевое расстояние, Å	2,892	2,830	2,985

Так же, как и в случае графеновых нанолент, для 4-ZBNNR наиболее выгодной является геометрия $\eta^{1-2-3-6}$ (Таблица 4, Рисунок 14). При этом энергии связи между разными конфигурациями различаются незначительно, но ниже по сравнению с графеновыми лентами на LSMO. Межплоскостные расстояния для 4-ZBNNR на LSMO равны 2,873–3,093 Å, что сопоставимо с межплоскостными расстояниями для 4-ZGNR/LSMO. Более сильная связь обусловлена

электростатическими взаимодействиями между поверхностными атомами Mn и O и положительно (В) или отрицательно (N) заряженными ионами в h -BN.

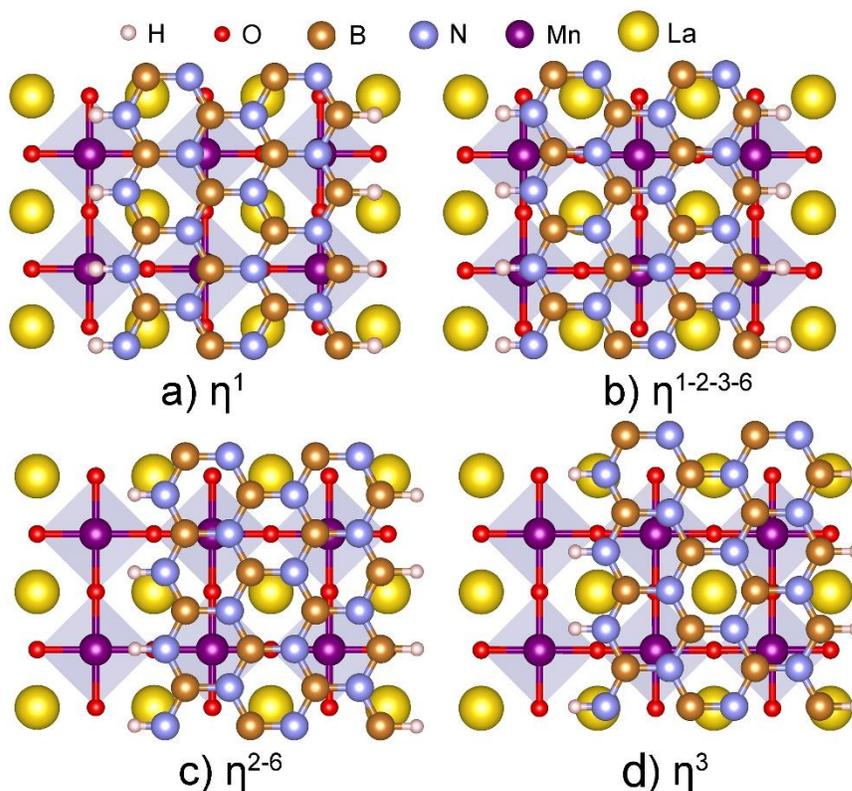


Рисунок 14 – Конфигурации композита 4-ZBNNR/LSMO(001). (a), (b), (c) и (d) соответствует η^1 , $\eta^{1-2-3-6}$, η^{2-6} , и η^3 .

Таблица 4 – Энергии связи и межслоевые расстояния в композитах 4-ZBNNR/LSMO(001)

Конфигурация	η^1	$\eta^{1-2-3-6}$	η^{2-6}	η^3
$Mn-O$				
Энергия связи, эВ/ячейку (Энергия связи, эВ/BN)	-1,585 (-0,132)	-1,724 (-0,144)	-1,596 (-0,133)	-1,647 (-0,137)
Среднее межслоевое расстояние, Å	2,873	2,873	2,880	3,093

Полные и парциальные плотности состояний композитов 4-ZGNR/LSMO и 4-ZBNNR/LSMO в энергетически выгодных конфигурациях представлены на рисунке 15. Все гетероструктуры являются полуметаллами из-за определяющего вклада полуметаллической подложки LSMO в электронные свойства композитов. Расчеты электронной структуры не выявили значительного изменения подсистемы электронной структуры LSMO. Среди двух типов композитов, только 4-ZGNR/LSMO демонстрирует 100% спиновую поляризацию 4-ZGNR с большим пиком в плотностях состояний на уровне Ферми со спином «вверх». При этом, площадь пика на уровне Ферми в три раза больше, чем в случае взаимодействия с поверхностью *Sr-O*, что должно положительно отразиться на транспортных свойствах. Прямое обменное взаимодействие электронной подсистемы LSMO с антиферромагнитной 4-ZGNR порождает 100% спиновую поляризацию графеновой ленты с шириной запрещенной зоны в состояниях со спином «вниз» 0,44 эВ (Рисунок 14а). Знак спиновой поляризации 4-ZGNR соответствует знаку субстрата, что указывает на вероятность сильного спинового транспорта в данном композите [163].

Парциальные плотности состояний указывают на то, что в композите 4-ZBNNR/LSMO происходит расщепление пиков и появление состояний в запрещенной зоне, вызванных прямым обменным взаимодействием с поверхностью *Mn-O*. Изолированная 4-ZBNNR характеризуется широкой запрещенной зоной (4,04 эВ, Рисунок 14b), которая препятствует ее эффективной поляризации. Взаимодействие с LSMO приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны 4-ZBNNR до 1,72 эВ.

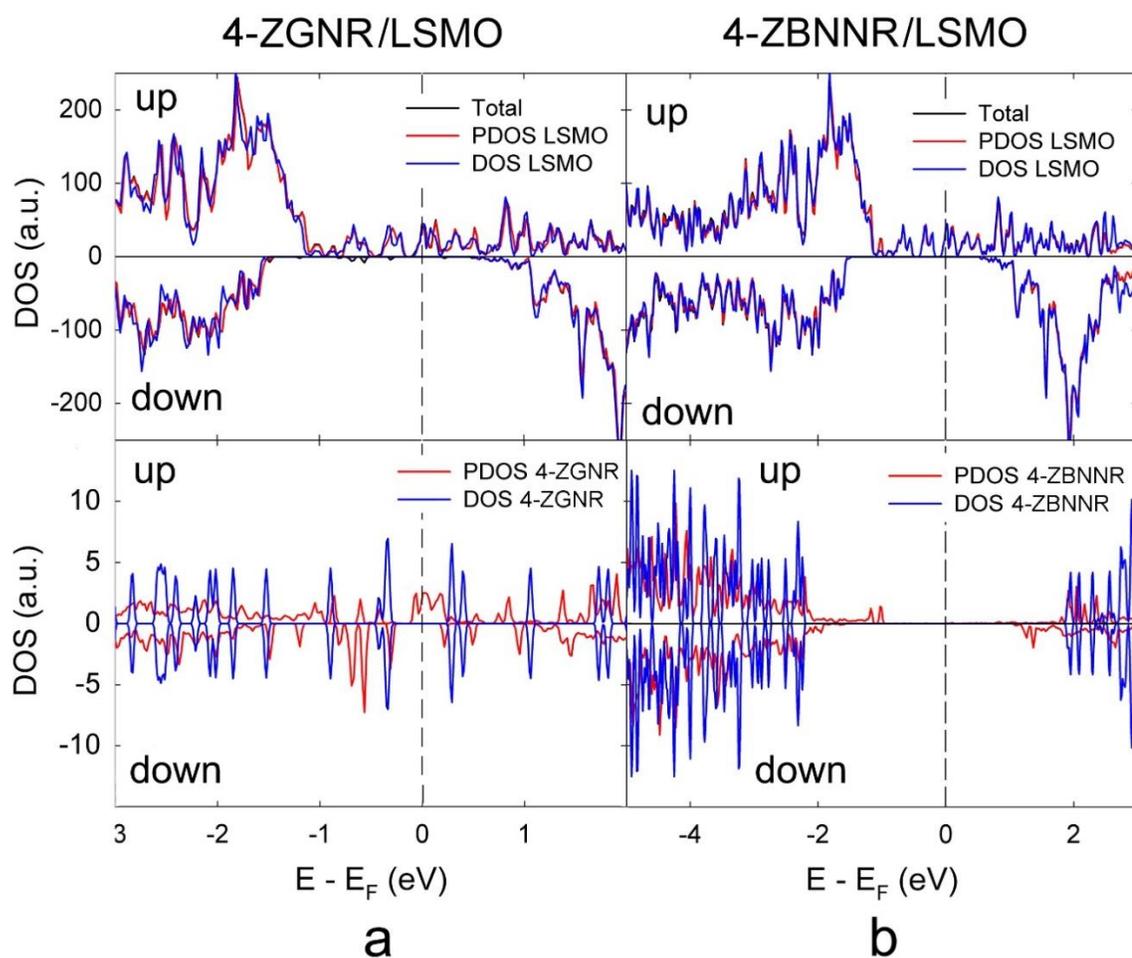


Рисунок 15 – Полные и парциальные плотности состояний композитов (a) 4-ZGNR/LSMO и (b) 4-ZBNNR/LSMO.

Пространственное распределение спиновой плотности 4-ZGNR/LSMO (001) представлено на рисунке 16. В отличие от объемных ионов Mn (Mn_{bulk}), спиновая плотность поверхностных ионов Mn ($Mn_{surface}$) заметно сдвинута к области контакта фрагментов. В основном спиновая плотность в LSMO локализована на Mn и в меньшей степени на ионах кислорода. Анализ методом Бадера в программе Bader [141–143] выявил перенос заряда $0,41 e^-$ и $0,02 e^-$ от подложки LSMO к нанолентам 4-ZGNR и 4-ZBNNR. Магнитные моменты на атомах $Mn_{surface}$ (Mn_{bulk}) и O равны $3,70-3,90$ ($3,22-3,29$) μ_B и $0,05-0,07$ μ_B ,

соответственно. Магнитные моменты, локализованные на ионах *La* и *Sr*, очень малы (0,01 и 0,005 μ_B соответственно).

Взаимодействие электронных подсистем LSMO и 4-ZGNR приводит к появлению магнитных моментов 0,064 μ_B , локализованных на краевых атомах углерода 4-ZGNR. Пространственное распределение спиновой плотности (Рисунок 16) непосредственно демонстрирует локализацию индуцированных магнитных моментов на краевых атомах углерода 4-ZGNR, которые, вероятно, будут отвечать за транспортные свойства наноленты.

Взаимодействие с нанолентами также изменяет магнитные моменты поверхностных ионов марганца посредством механизма прямого обмена. Например, ионы *Mn*, расположенные непосредственно под нанолентами, обладают магнитным моментом 3,70 μ_B вместо 3,89 μ_B , характерных для чистой поверхности. Это явление может быть вызвано обменными взаимодействиями посредством перекрывания p_z орбиталей ленты и $Mn-d_{z^2}$ орбиталей. Средние магнитные моменты атомов *N* в 4-ZBNNR лежат в диапазоне 0,005 - 0,026 μ_B , в то время как магнитный момент на атомах бора равен нулю.

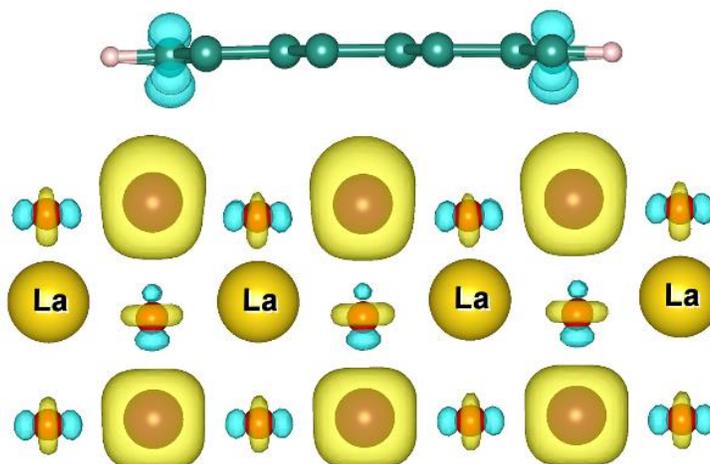


Рисунок 16 – Пространственное распределение спиновой плотности в композите 4-ZGNR/LSMO ($0,01 e/\text{\AA}^3$). Зеленые и синие области соответствуют различному знаку спиновой плотности (спин «вверх» и спин «вниз»).

Таким образом, для двух типов завершающей поверхности характерна 100% спиновая поляризация графеновых нанолент. При этом знак поляризации сохраняется, что может указывать на сильный спиновый транспорт между композитами. Поскольку LSMO имеет большое магнетосопротивление, называемое колоссальным, органические спиновые композиты вероятно будут также иметь увеличенное магнетосопротивление.

3.2 Взаимодействие пентацена с поверхностями $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ (001) различного состава (SrO и MnO_2)

Взаимодействие молекулярных органических полупроводников с ферромагнитными материалами является еще одной областью активных исследований в связи с перспективами использования таких структур в спиновых вентилях и магнитных туннельных переходах. В данной части рассмотрен механизм взаимодействия молекулы пентацена ($\text{C}_{22}\text{H}_{14}$) с поверхностями замещенного манганита лантана разного состава (SrO и MnO_2).

В данном случае для расчета была использована суперячейка $5 \times 2 \times 1$ элементарных ячеек LSMO ($\text{La}_{20}\text{Sr}_{10}\text{Mn}_{30}\text{O}_{90}$). Молекула пентацена была размещена тремя различными способами на обеих поверхностях LSMO(001), а именно: а) η^1 ; б) η^{1-3} и в) η^{2-6} (Рисунок 17). Так η^1 характеризуется координацией поверхностных ионов Mn (для поверхности, завершенной MnO_2) или O (для поверхности, завершенной SrO) к атому C в пентаcene; η^{1-3} – к одному и трем атомам углерода, и т.д., по аналогии с нанолентами. Полученные энергии связи и межслоевые расстояния представлены в таблице 5.

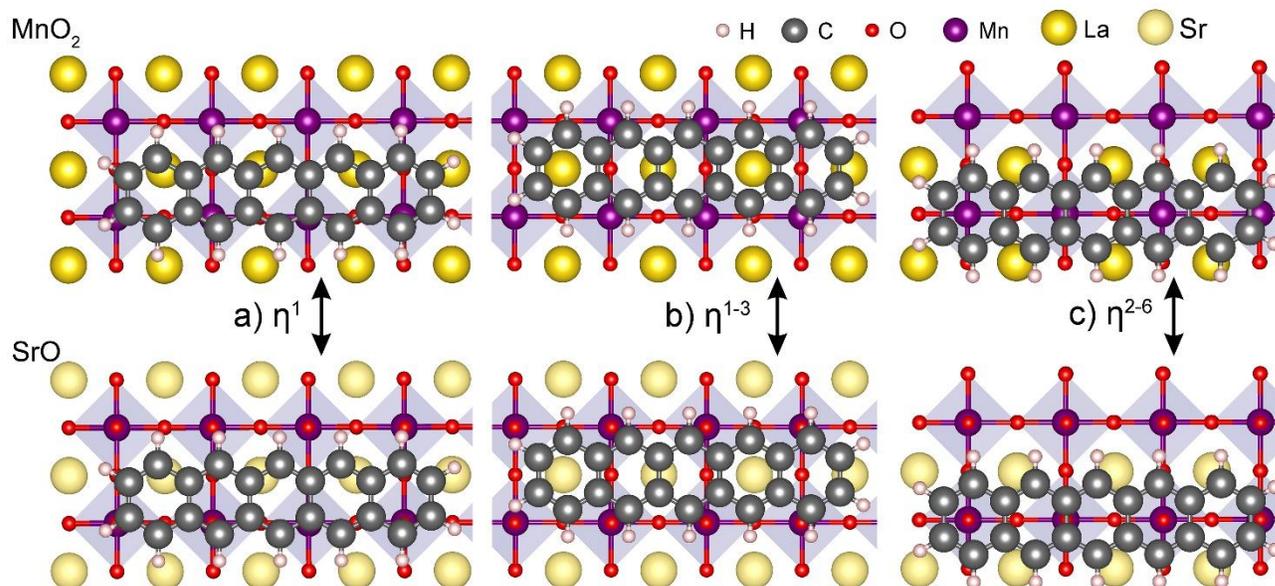


Рисунок 17 - Геометрии композитов Pent/LSMO(001) на поверхностях, завершенных разным слоем: (a) η^1 , (b) η^{1-3} и (c) η^{2-6} .

Таблица 5 – Энергии связи и межслоевые расстояния в композитах pentacene/LSMO(001)

Конфигурация	η^1	η^{1-3}	η^{2-6}
<i>SrO</i>			
Энергия связи, эВ/ячейку	-2,269	-1,901	-2,355
(Энергия связи, эВ/ат. C)	(-0,103)	(-0,086)	(-0,107)
Среднее межслоевое расстояние, Å	3,136	3,154	3,099
<i>MnO₂</i>			
Энергия связи, эВ/ячейку	-1,848	-1,900	-1,838
(Энергия связи, эВ/ат. C)	(-0,084)	(-0,086)	(-0,083)
Среднее межслоевое расстояние, Å	3,240	3,242	3,250

Молекула пентацена в энергетически выгодном положении имеет энергии связи $-2,355$ и $-1,900$ эВ для поверхности, заканчивающейся SrO и MnO_2 соответственно. Расстояние между молекулой и LSMO для MnO_2 поверхности в среднем на $0,1$ Å больше, чем для SrO , и составляет $3,24 - 3,25$ Å. Однако в обоих случаях энергии связи превышают верхний предел энергии Ван-дер-Ваальса ($\sim 0,05$ эВ/атом), что указывает на наличие слабой химической связи между LSMO и пентаценом. Пентацен на поверхности LSMO принимает слегка искривленную форму со средним отклонением атомов углерода от плоскости $0,02$ Å.

Согласно результатам анализа электронной структуры исследуемых композитов (рисунок 18), существенные изменения в LSMO отсутствуют. Влияние LSMO на пентацен ведет к полной спиновой поляризации композита как целого, а также пентацена в частности. Данный факт подтверждается тем, что парциальные плотности пентацена для разных спиновых подсистем имеют разную интенсивность. Пространственное распределение спиновой плотности для композитов с разным типом завершения также свидетельствует о наличии спиновой поляризации.

Прямое обменное взаимодействие с поверхностью MnO_2 вызывает уменьшение ширины запрещенной зоны молекулы в спине «вверх» с $0,9$ эВ в изолированной молекуле до $0,75$ эВ, при этом сохраняется величина запрещенной зоны в подсистеме со спином «вниз», что приводит к сдвигу пиков относительно друг друга на $0,15$ эВ в сторону низких энергии. Общий магнитный момент на молекуле пентацена в гетероструктуре становится равным $0,11$ μ_B . PDOS пентацена приобретает квазимолекулярный характер электронных состояний.

В отличие от взаимодействия с поверхностью MnO_2 , полные и парциальные плотности состояний для пентацена, контактирующего с

поверхностью SrO , указывают на сдвиг локализованных квазимолекулярных орбиталей со спином «вниз» в область меньших энергий. В то же время состояния со спином «вверх» располагаются на уровне Ферми, что приводит к 100% спиновой поляризации молекулы (Рисунок 18b).

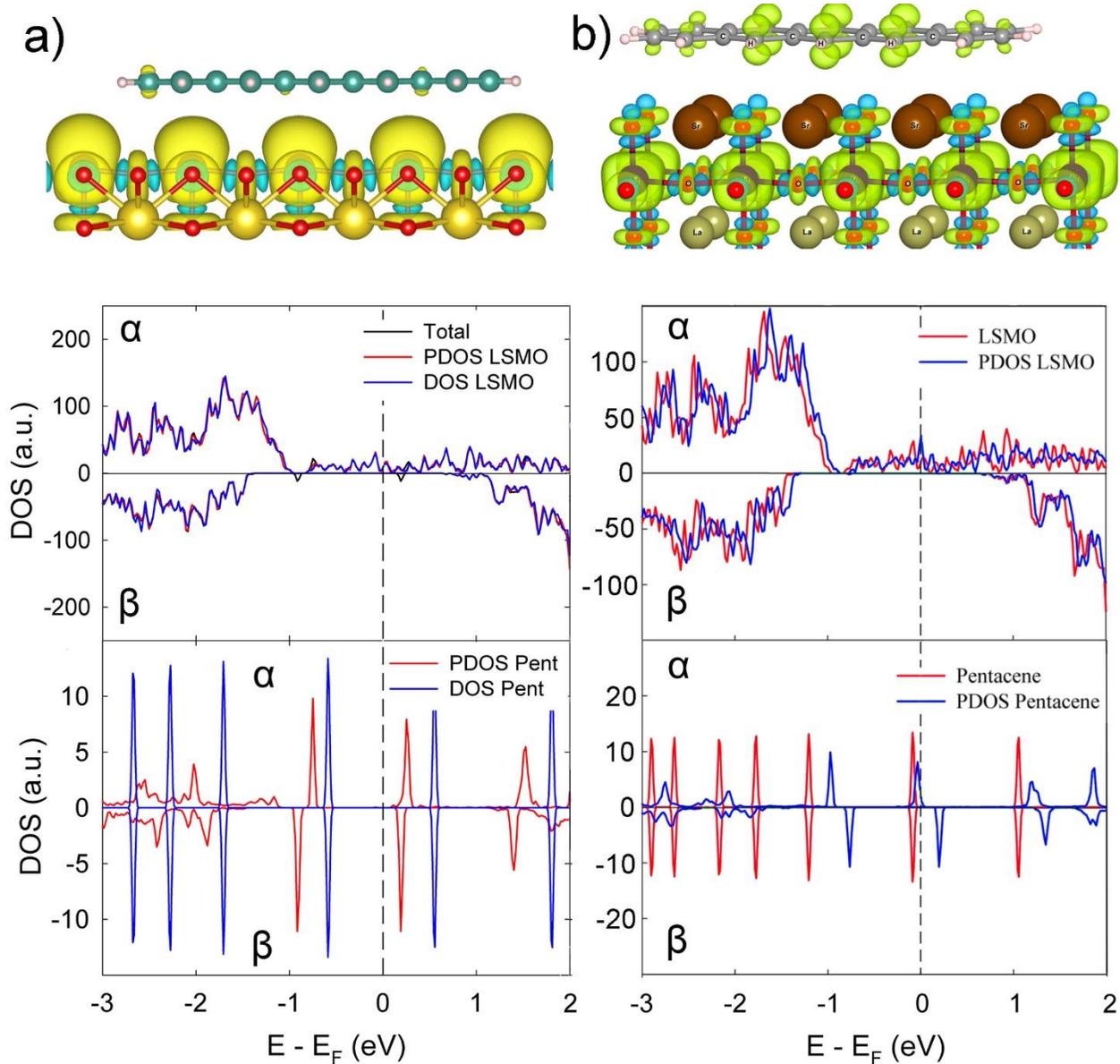


Рисунок 18 – Полные и парциальные плотности состояний композита Pentacene/LSMO: (a) поверхность, завершенная MnO_2 и (b) поверхность, завершенная SrO .

Распределение электронной плотности и дифференциальное распределение электронной плотности (в $e^-/\text{Å}^3$) перпендикулярно плоскости композита Pent/LSMO(001) представлены на рисунке 19а. Максимумы в распределении электронной плотности соответствуют локализации плотности на пентаcene и в слоях LSMO (SrO , MnO_2 и LaO). Глобальный минимум электронной плотности находится между пентаценом и LSMO.

Дифференциальное распределение электронной плотности рассчитывалось как разность между пространственным распределением электронной плотности композита Pent/LSMO и суперпозицией электронных плотностей изолированного пентацена и LSMO (001). Образование композита ведет к перераспределению заряда в области контакта, при этом происходит перенос электронной плотности, локализованной в двух верхних слоях SrO и MnO_2 , в направлении пентацена. При этом заряд от SrO и MnO_2 слоев переносится в область, локализованную под пентаценом. Наибольшая часть электронной плотности, перенесенная на пентацен, находится со стороны вакуумного промежутка (над плоскостью пентацена). Отрицательный пик в дифференциальном распределении электронной плотности расположен ниже относительно плоскости пентацена, что приводит к поляризации молекулы в направлении перпендикулярном ее плоскости. Положительная и отрицательная части дифференциальной плотности почти компенсируют друг друга, при этом $0,06 e^-$ переносится на молекулу пентацена.

Перенос заряда с поверхностных слоев LSMO в область взаимодействия и пространственный сдвиг заряда к молекуле пентацена может быть интерпретирован в рамках структурно-индуцированной асимметрии. По сравнению с пентаценом подложка LSMO является огромным резервуаром электронов и небольшой перенос заряда от нее вызывает меньшие относительные возмущения электронной подсистемы, чем такой же перенос

электронов от молекулы пентацена. Перенос заряда от подложки LSMO к области взаимодействия вызывает уменьшение общего числа заполнения LSMO и небольшой сдвиг PDOS LSMO в сторону уровня Ферми.

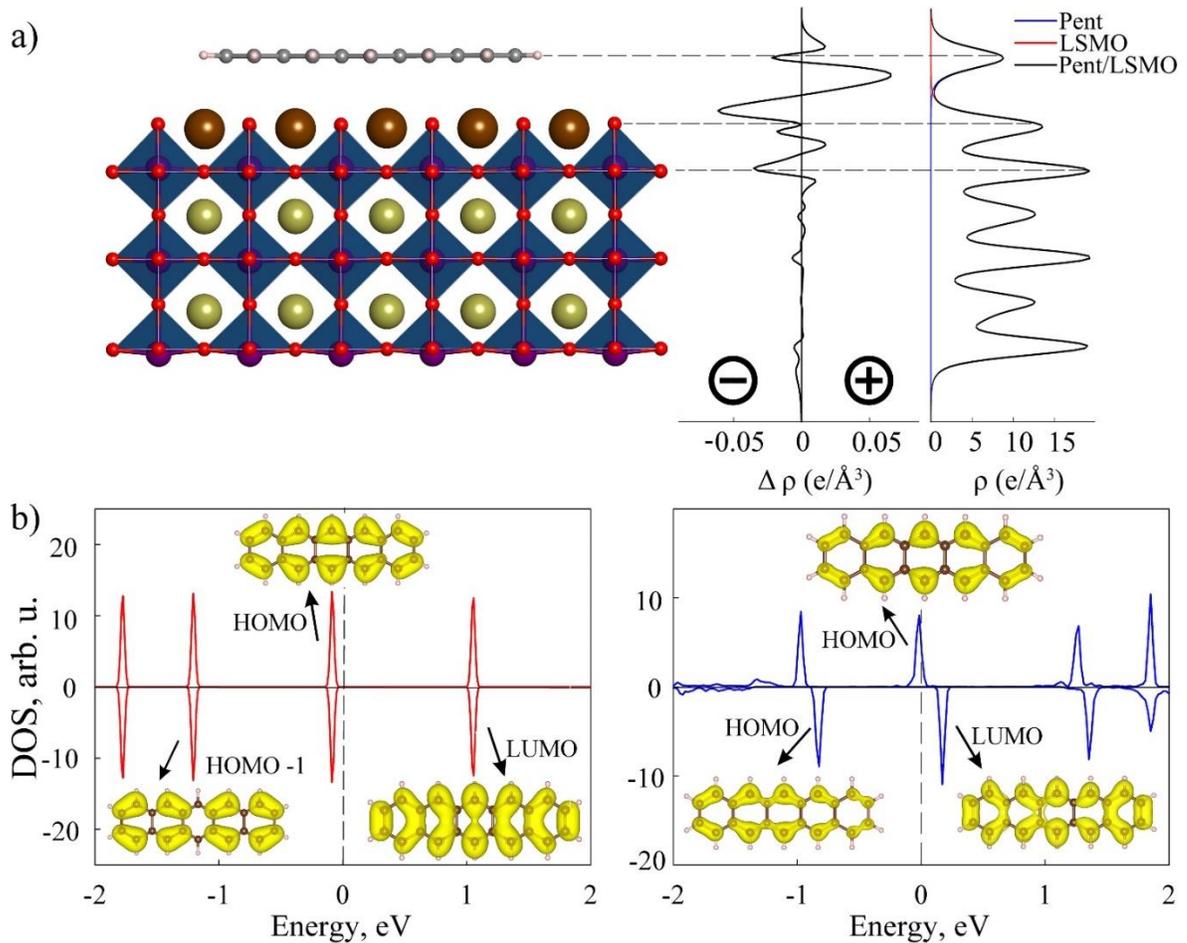


Рисунок 19. Электронная структура композита Pent/LSMO в случае контакта с поверхностью *SrO*. (а) Распределение (справа) и дифференциальное распределение (в центре) электронной плотности ($e/\text{\AA}^3$) вдоль оси z . Пунктирными линиями наглядно показаны плоскости слоев LSMO и пентацена. (б) Плотности состояний и пространственное распределение электронной плотности в пентаcene. Слева изолированная молекула и ее орбитали. Справа квазимолекулярные орбитали пентацена.

Сравнительный анализ симметрии локализованных молекулярных орбиталей (НОМО, НОМО-1 и LUMO) изолированной молекулы пентацена (рисунок 19b, слева) и его квазимолекулярных орбиталей при контакте с LSMO (001) (рисунок 19b, справа) указывает на то, что симметрия НОМО и LUMO орбиталей сохраняется в обоих спиновых состояниях. Однако обменное взаимодействие состояний LSMO и пентацена со спином «вниз» вызывает сдвиг пиков в плотностях со спином вниз. Это приводит к тому, что в квазимолекулярных состояниях пентацена со спином «вниз» LUMO всего на 0,2 эВ выше по энергии, чем НОМО в состояниях со спином «вверх». При этом симметрия орбиталей сохраняется. Изолированная молекула пентацена диамагнитна и имеет замкнутую электронную оболочку, поэтому ее состояния спин «вверх» и спин «вниз» имеют одинаковые пространственные распределения электронной плотности (Рисунок 19b, слева). На рисунке 18b, сверху, видно, что электронные состояния со спином «вниз» локализованы в области контакта на ионах кислорода. Таким образом, взаимодействие посредством O_{p_z} -орбиталей является основной причиной сдвига орбиталей пентацена со спином «вниз» в область меньших энергий. Дополнительная плотность электронов, переносимая от верхних слоев LSMO, приводит к увеличению обменных взаимодействий в подсистеме со спином «вниз» и значительному (почти 1 эВ) сдвигу квазимолекулярных орбиталей пентацена в состояниях со спином «вниз».

Согласно анализу методом Бадера, магнитные моменты на атомах *Sr* и *La* незначительны ($<0,01 \mu_B$). Наибольшими магнитными моментами обладают атомы марганца (3,2 – 3,9 μ_B) и кислорода (0,05 - 0,09 μ_B). При этом как в случае *Mn*, так и в случае *O*, наибольший магнитный момент проявляется у атомов, находящихся в поверхностных слоях. Магнитные моменты на атомах углерода в пентаcene составляют 0,01–0,12 μ_B . Поскольку поверхностные ионы *Sr*

практически не обладают магнитным моментом, спин-поляризованные октаэдры MnO_6 являются единственным источником индуцированной спиновой поляризации атомов углерода, вызванной непрямым механизмом обмена посредством p_z орбиталей ионов кислорода в слое SrO .

Таким образом, установлено наличие слабого химического взаимодействия между LSMO и пентаценом. Особенности состава поверхности играют ключевую роль в формировании композита и отражаются в изменении электронной структуры пентацена. Показано, что поляризация молекулы ведет к расщеплению и смещению псевдомолекулярных орбиталей спиновых подсистем друг относительно друга с достижением полной поляризации на уровне Ферми в случае контакта с поверхностью $Sr-O$. В то же время, электронная структура пластины остается практически неизменной.

Глава 4 Моделирование 2D CrN и его взаимодействие с 2D MoSe₂ и MoS₂

Создание низкоразмерных материалов с магнитными свойствами позволило бы уменьшить конечный размер элементов микросхем в связи с утратой необходимости использования ферромагнитных подложек для поляризации немагнитных или слабомагнитных 2D материалов (например, графена и графеновых нанолент). Такие наноматериалы могут содержать в своей решетке атом переходного металла, так как их незавершенный *d*-подуровень играет важную роль в наличии магнитных свойств материала, и, например, азот (по типу решетки гексагонального нитрида бора). С целью моделирования данного материала была рассмотрена антиферромагнитная фаза CrN, где каждый отдельный слой имеет ферромагнитное упорядочение. Была найдена равновесная геометрия одного монослоя, рассчитана стабильность, изучена его электронная структура и композиты в составе с двумерными MoSe₂ и MoS₂.

Расчеты были выполнены в рамках формализма теории функционала плотности (DFT) [113, 114] с использованием обменно-корреляционного функционала GGA PBE [122, 144] с коррекцией Хаббарда (GGA + U)[138, 139] в форме, реализованной в коде Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP).[150, 151] Параметр $U^*=3$ эВ был выбран на основе более ранних расчетов [86, 165] и сопоставления с экспериментальными данными [166, 168]. Как видно из Рисунка 20а, приближение LDA+U с параметром $U=3$ eV дает наиболее близкую к экспериментальным значениям форму плотности состояний. Однако, как показано в более поздней работе (Рисунок 20b), приближение GGA+U демонстрирует лучшее сходство с экспериментом. Коррекция ван-дер-ваальсова

взаимодействия по методу Гримма D3 [128] была использована при моделировании гетероструктур.

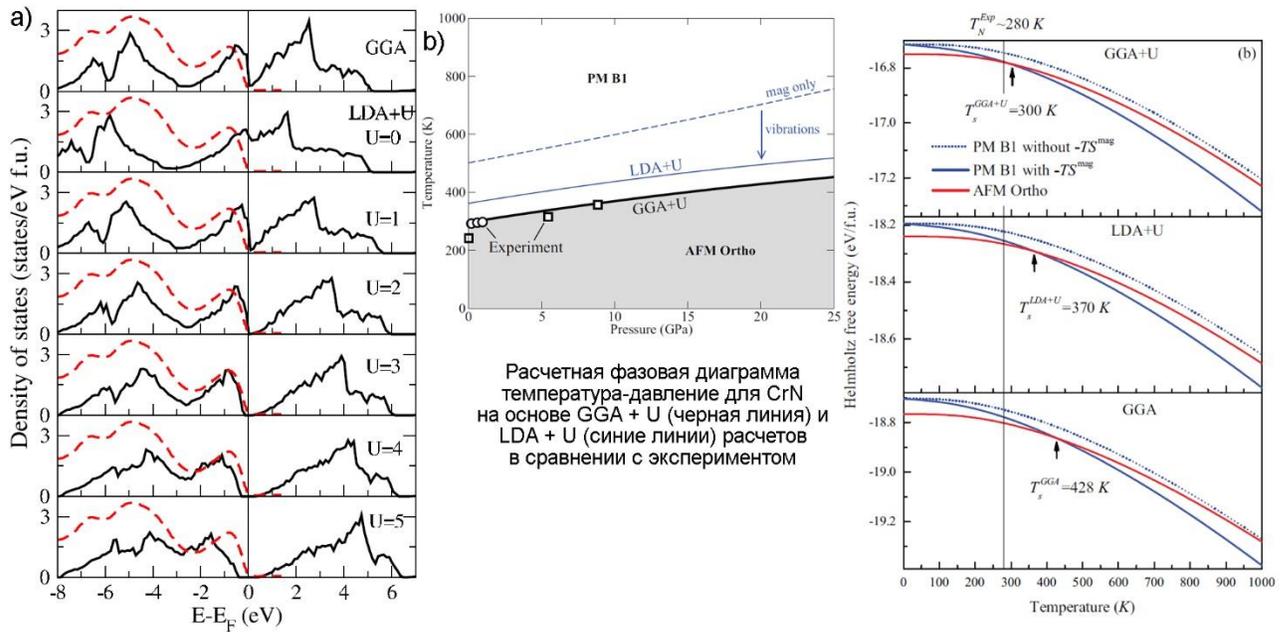


Рисунок 20 – а) Рассчитанные плотности состояний PM B1 фазы CrN с разны параметром U и без него (сплошная черная линия) и экспериментальные значения, полученные с помощью ультрафиолетовой фотоэмиссионной спектроскопии [168]. б) Фазовая диаграмма $T(P)$, полученная расчётным путем (экспериментальные значения нанесены в виде точек) и рассчитанные температуры фазового перехода AFM - PM, с учетом колебательных и магнитных вкладов в рамках GGA, GGA + U и LDA + U (экспериментальное значение указано сверху) [166].

Для оценки полученных результатов был также использован гибридный функционал HSE06 [167]. Энергия обрезания плоских волн после тестовых расчетов была выбрана равной 500 эВ. Для исключения взаимодействия образцов монослоев между собой был задан вакуумный промежуток, равный 15 Å. Обратное пространство в первой зоне Бриллюэна автоматически разбивалось на сетку по схеме Монхорста-Пака [149] с $15 \times 15 \times 1$ и $21 \times 21 \times 1$ к-точек для

монослоя и композитов соответственно. Допустимая сходимость расчета для значения остаточных сил, действующих на атомы, а также критерий сходимости по электронным итерациям составляли 10^{-3} эВ/Å и 10^{-6} эВ соответственно. Расчет фононного спектра был проведен на суперячейке ($4 \times 4 \times 1$) с использованием теории функционала возмущения плотности (DFPT) [169] и программы PHONOPY [170].

4.1 Атомная и электронная структуры 2D CrN (111) и его стабильность

На начальном этапе работы была оптимизирована ГЦК ячейка CrN с целью оценки точности выбранного метода. Найденная равновесная геометрия CrN указывает на то, что вектор ячейки, равный 4,227 Å, хорошо согласуется с экспериментальными данными ($a = 4,148$ Å) [171]. На основе рассчитанной равновесной геометрии элементарной ячейки CrN была смоделирована и релаксирована двумерная ячейка с индексами кристаллографической поверхности (111). Схематическое представление процесса образования 2D CrN (*h*-CrN) показано на рисунке 21.

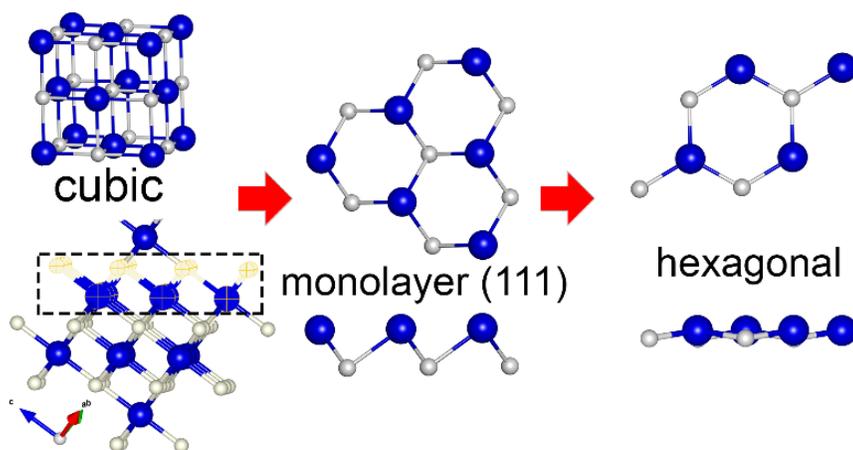


Рисунок 21 - Схематическое изображение образования *h*-CrN. Синим и серым показаны атомы *Cr* и *N* соответственно.

Элементарная ячейка гексагонального 2D CrN проста по своей структуре и может быть описана как монослой соответствующей поверхности. В связи с уменьшением поверхностного дипольного момента минимизация энергии монослоя приводит к образованию почти плоского гексагонального листа со структурой подобной *h*-BN и незначительным выходом атомов из плоскости листа. Величина выхода составляет $\pm 0,071 \text{ \AA}$ (от идеальной плоскости) вдоль направления вакуумного промежутка для обоих сортов атомов. Элементарная ячейка *h*-CrN содержит один атом хрома и один атом азота с длиной связи Cr-N, равной $1,884 \text{ \AA}$, что заметно меньше, чем в объемной ячейке ($2,11 \text{ \AA}$). Образование *h*-CrN приводит к увеличению вектора трансляции с $2,989 \text{ \AA}$ для пластины CrN(111) до $3,258 \text{ \AA}$ для гексагональной 2D структуры. Чтобы убедиться в точности нахождения глобального минимума, была также рассчитана идеально плоская структура монослоя CrN (111), которая оказалась на $0,01 \text{ эВ}$ выше по энергии. В рамках работы был также рассмотрен монослой поверхности (110). Однако в процессе атомно-силовой релаксации он совершает переход в структуру монослоя CrN (100), обсуждаемую в работе [71].

Стабильность двумерных решеток была ключевым вопросом с момента, когда Л. Ландау и Р. Пайерлс показали, что двумерные кристаллы являются термодинамически нестабильными [172, 173]. Нестабильность связана с тем, что вклад в тепловую флуктуацию в низкоразмерных кристаллических решетках должен приводить к смещению атомов на величину порядка межатомного расстояния при любой конечной температуре. Однако данные флуктуации подавляются путем взаимодействия искривляющих и вытягивающих мод [174–176]. Таким образом, двумерные структуры (например, графен, *h*-BN) стабилизируются за счет наличия волн большой длины, вносящих искривление перпендикулярно плоскости листа. Расчет динамической стабильности структуры *h*-CrN указывает на наличие трех незначительных

мнимых частот (Рисунок 22), которые относятся к акустической ветви и могут быть результатом ошибки, вносимой при суммировании акустических колебаний или связаны с наличием сильных корреляций [67, 177]. Подобные мнимые акустические моды были найдены в спектрах других низкоразмерных материалов [178–181].

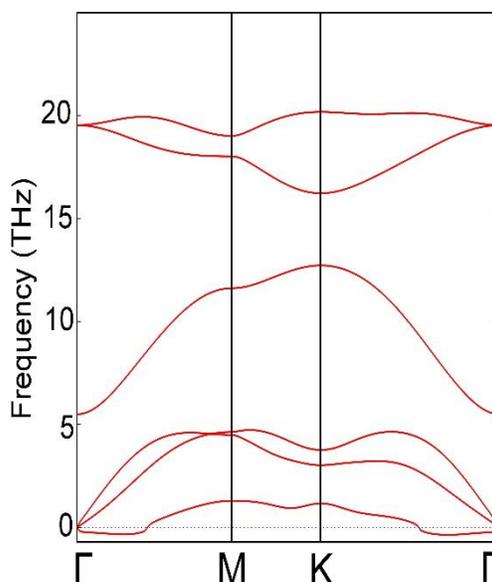


Рисунок 22 - График фоновых колебаний монослоя h -CrN рассчитанный методом DFPT.

Поскольку в периодических граничных условиях расчет фононного спектра не всегда дает корректный результат [182], возможно использовать кластерный подход, заключающийся в нахождении минимума для конечного кластера. Чтобы проверить возможность наличия внутренних не скомпенсированных сил в конечной структуре h -CrN, был смоделирован нанокластер, состоящий из 48 атомов ($\text{Cr}_{24}\text{N}_{24}$). Расчет проводился в Γ -точке ($1 \times 1 \times 1$) с заданным вакуумным промежутком 20,8 Å и 9,6 Å вдоль перпендикулярного направления и плоскости листа соответственно. В результате минимизации сил нанокластер становится абсолютно плоским и сохраняет свою структуру (Рисунок 23) за исключением небольшой дисторсии

по краям за счет краевых эффектов. Следовательно, в нанокластере отсутствуют внутренние механические напряжения, которые могли бы влиять на стабильность h -CrN.

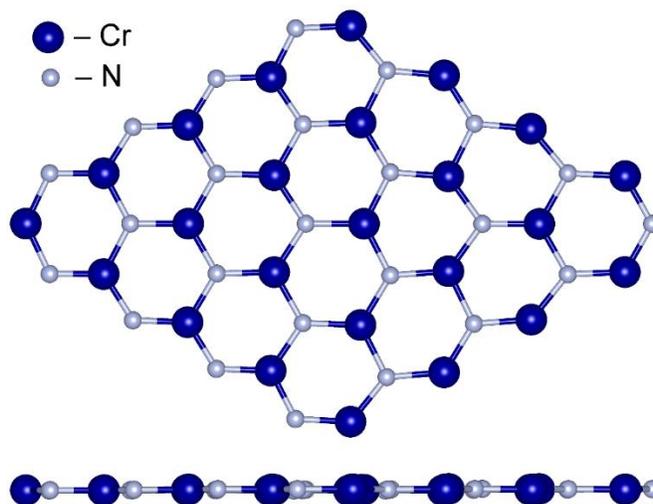


Рисунок 23 - Равновесная структура нанокластера h -CrN

В соответствии с критерием Борна [183] также дана оценка механической стабильности материала. Константы упругости механически стабильного двумерного материала должны удовлетворять следующим условиям [184]: $C_{44} > 0$ и $C_{11}C_{22} - C_{12}^2 > 0$. В случае изотропного листа, константы упругости принимают соотношения: $C_{11} = C_{22}$ и $C_{44} = (C_{11} - C_{12})/2$. Следовательно, условием механической стабильности становится $C_{11} > C_{12}$ и отсутствие отрицательных констант. Полученные нами значения для 2D h -CrN, $C_{11} = 97,94$ ГПа и $C_{12} = 46,33$ ГПа удовлетворяют критериям Борна и указывают на его механическую стабильность.

Согласно соотношениям $Y_s = (C_{11}^2 - C_{12}^2)/C_{11}$ и $\nu = C_{12}/C_{11}$ возможно также рассчитать модуль Юнга и коэффициент Пуассона соответственно, которые зависят не от размеров ячейки, а только от природы самого материала.

Коэффициент Пуассона для h -CrN равен 0,47, а Модуль Юнга - 76,02 ГПа, что значительно ниже, чем в графене (1000 ± 100 ГПа) [185] и монослое h -BN (233 ± 32 ГПа) [186]. Однако сопоставимо с таковым значением в тонких пленках Bi_2Te_3 ($18,7 \pm 7,0$ ГПа) [187]. В свою очередь, это указывает на относительную мягкость материала, что не характерно для объемных мононитридов. Мягкость монослоя также отражается в распределении акустической ветви в точке Γ фононной дисперсии (Рисунок 22). Таким образом, монослой h -CrN должен быть восприимчив к внешнему воздействию с большей тенденцией к образованию искривлений или внеплоскостных деформаций и в то же время быть достаточно хрупким. Такие свойства связаны с увеличенной длиной связи Cr - N относительно графена или монослоя h -BN.

Структурная стабильность низкоразмерных материалов при их растяжении также является важным свойством для инжиниринга наноустройств. Зависимость энергии и напряжения h -CrN от равномерной растягивающей деформации (Рисунок 24) была исследована в соответствии с формулой:

$$Strain, \% = \frac{a_1 - a}{a} \times 100\% \quad (19)$$

где a и a_1 – параметры решетки до и после растяжения.

Рисунок 24 показывает, что максимальное напряжение наблюдается при растяжении в 16%. Следовательно, данное значение является пределом упругости для монослоя с максимальным прилагаемым напряжением 6,51 ГПа. При сравнительном расчете суперячейки, состоящей из $3 \times 3 \times 1$ элементарных ячеек h -CrN, были получены точно такие же значения энергий и очень близкие

значения напряжений ($\Delta=0,01$ МПа). Таким образом, в ячейке не было найдено сверхпериодичности.

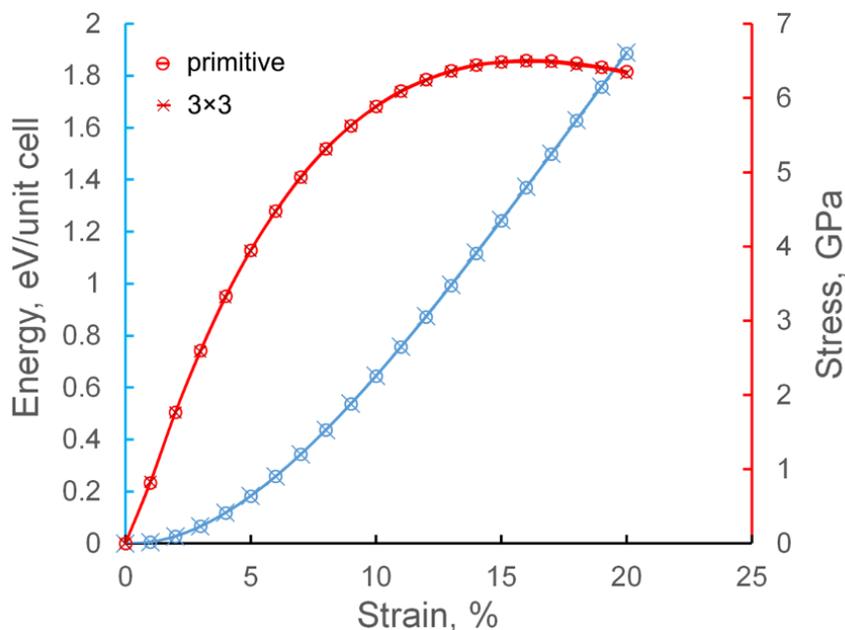


Рисунок 24 - График зависимости энергии (красным) и напряжения (синим) от равномерной растягивающей деформации для листа h -CrN.

Чтобы установить величину обменного взаимодействия и оценить, насколько выгодно существование ферромагнитного (FM) состояния относительно антиферромагнитного (AFM), были проведены спин-поляризованные расчеты суперячеек, содержащих 2×2 элементарных ячеек h -CrN. Результаты показали, что FM конфигурация на $0,715$ эВ ниже по энергии чем AFM. На рисунке 25а показано пространственное распределение спиновой плотности в ферромагнитной конфигурации h -CrN. Большая часть спиновой плотности аккумулируется на ионах Cr^{2+} . Согласно анализу методом Бадера, выявлен перенос заряда в $1,52 e^-$ с атомов переходного металла на атомы азота. Обнаружено, что зарядовая плотность (Рисунок 25b) в основном распределена по атомам N , в частности, вдоль трех Cr-N связей в плоскости листа. Чтобы

понять характер связи, была построена карта функции локализации электронов (ELF) (Рисунок 25с). Карта ELF представлена в значениях между 0,0 и 1,0. Значение 1,0 соответствует полностью локализованным электронам. Как видно из рисунка, электроны локализованы на атомах N в плоскости листа, что указывает на sp^2 -гибридизацию орбиталей атомов азота, которые участвуют в образовании связей. p_z -орбитали азота соответствуют зеленой части ELF, которая характеризует делокализованную область электронной плотности. Синяя область, локализованная вокруг атомов Cr , указывает на дефицит электронов, что хорошо согласуется с анализом, проведенным по методу Бадера в программе Bader.

Исходя из анализа зонной структуры и плотности состояний (Рисунок 25d и 25e), можно сделать вывод, что частичное перекрывание валентной зоны и зоны проводимости в области электронов со спином «вверх» дает ненулевую плотность состояний на уровне Ферми, которая в комбинации с запрещенной зоной (3,9 эВ) в спине «вниз» указывает на полуметаллические свойства материала и его спиновую поляризацию близкую к 100%.

Спиновая поляризация на уровне Ферми была рассчитана по формуле:

$$\xi = \frac{n_{\uparrow} - n_{\downarrow}}{n_{\uparrow} + n_{\downarrow}} \times 100\%, \quad (20)$$

где n_{\uparrow} и n_{\downarrow} - плотность электронов на уровне Ферми со спинами «вверх» и «вниз», соответственно.

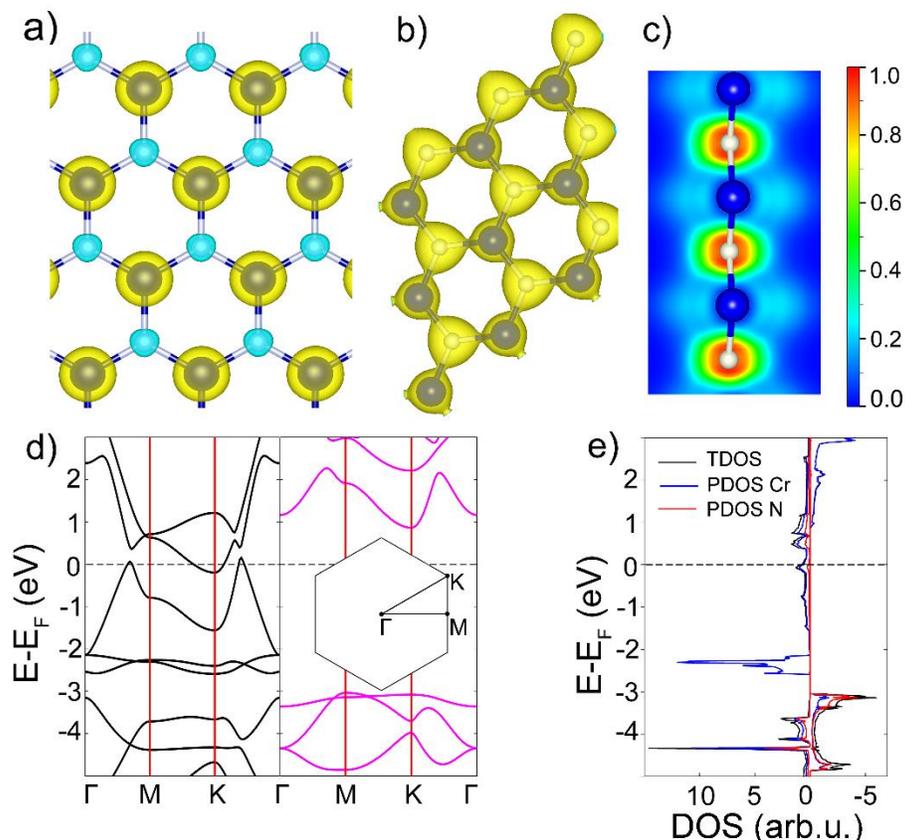


Рисунок 25 - Электронная структура h -CrN. (a) Пространственное распределение спиновой плотности ($0,04 e^-/\text{\AA}^3$). Синим и зеленым цветом показаны плотности со спином «вниз» и «вверх» соответственно. (b) Распределение электронной плотности ($0,1 e^-/\text{\AA}^3$). (c) Карта локализации электронной функции, нормализованная в отрезке от 0,0 до 1,0. (d) Зонные структуры, разложенные по направлению спина. Спин «вверх» и «вниз» изображены черным и розовым цветами соответственно. (e) Полные и парциальные плотности состояний. TDOS, Cr PDOS and N PDOS представлены черным, синим и красным цветами соответственно [188].

Для оценки полученного результата был использован гибридный функционал HSE06, так как в большинстве случаев он дает более правильную оценку величины запрещенной зоны, что важно, в частности, для расчета оптических свойств материала. В двумерных системах точность расчета

величины запрещенной зоны методом HSE06 в ряде случаев превосходит многочастичные (many-body) методы (например, GW [189, 190]). Результаты расчетов с использованием функционала HSE06 демонстрируют абсолютно одинаковую ширину запрещенной зоны (3,9 эВ). Анализ спиновой плотности в программе Vader, как в случае PBE, так и HSE06, выявил 3 μ_B суммарного магнитного момента на ионах Cr^{2+} , что сопоставимо с экспериментальными данными (3,17 μ_B [98]) для кристаллического CrN.

С целью изучить природу связи в двумерном h -CrN были построены орбитальные проекции плотностей состояний для каждого направления спина на каждом из атомов (Рисунок 26а) и пространственное распределение электронной плотности в определенных диапазонах энергии (Рисунок 26б). Расположение пиков в плотностях атома азота указывает на разделение валентных орбиталей в две группы: N s , p_x , p_y (набор пиков в областях энергий [-5,73: -3,60] и [-4,85: -3,00] эВ для спин «вверх» и «вниз» соответственно) и N p_z (одиночный пик, локализованный в областях энергий [-4,44: -4,31] и [-3,36: -3,07] эВ для спин «вверх» и «вниз» соответственно). Такое разделение пиков указывает на sp^2 гибридизацию атомов азота. В то же время, пики в плотностях атома хрома s , d_{xy} и $d_{x^2-y^2}$ локализованы в том же диапазоне энергий что и N - s , p_x , p_y орбитали и демонстрируют резонанс, тем самым указывая на сильное перекрывание между ними с образованием σ -связи, лежащей в плоскости листа h -CrN. Поскольку интенсивности плотностей p орбиталей хрома очень малы (все плотности p орбиталей хрома увеличены в 5 или 10 раз), их участие в образовании связи и гибридизации можно считать незначительным. Пространственное распределение электронной плотности (Рисунок 26б) в диапазоне [-5,73: -5,55] эВ демонстрирует образование σ -связи Cr-N, вызванное перекрыванием очень редкого типа sd^2 гибридизации орбиталей хрома и sp^2 гибридных орбиталей азота.

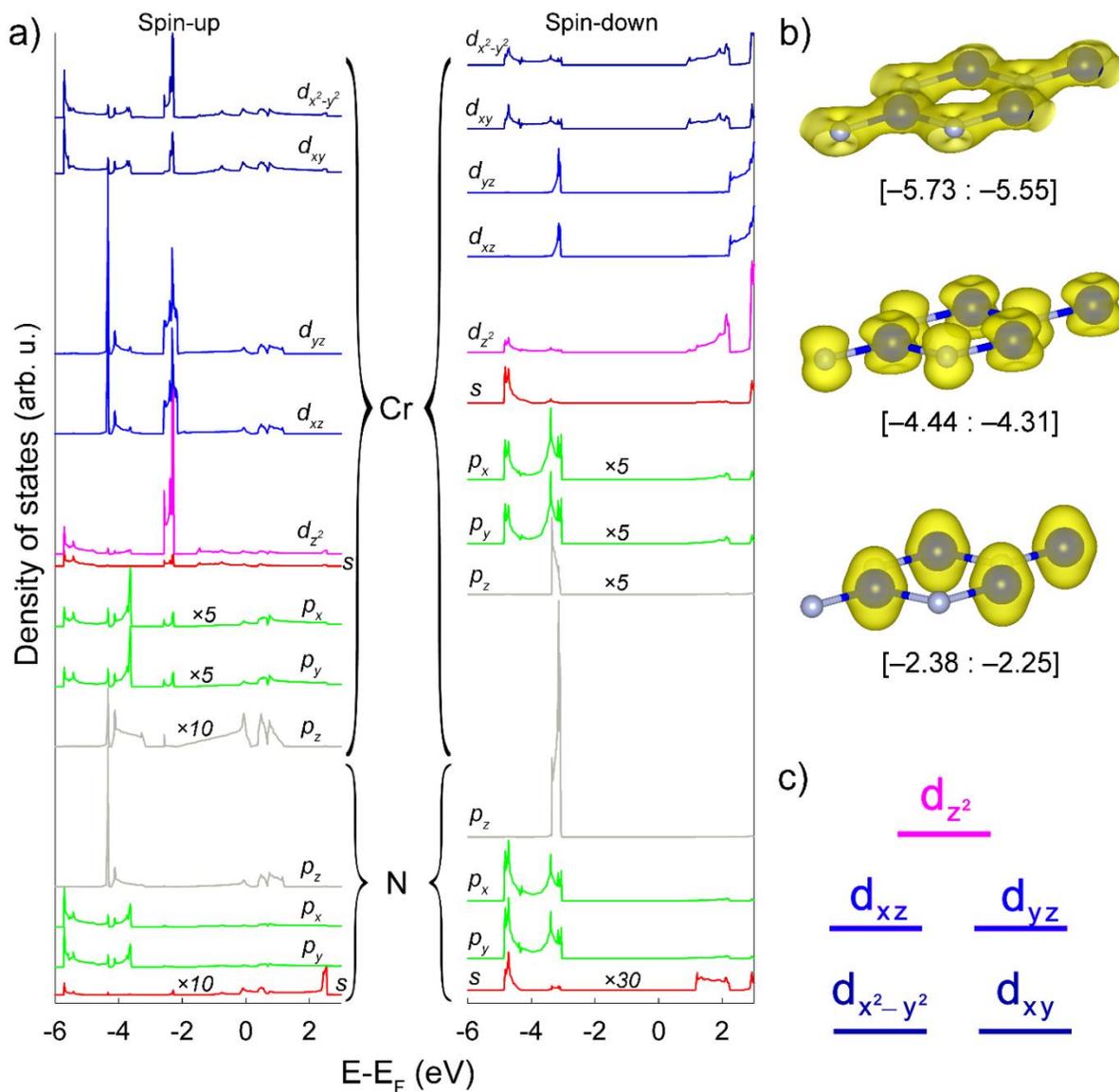


Рисунок 26 (а) Орбитальные проекции плотностей состояний для h -CrN. Сверху вниз: орбитали Cr и N соответственно. Спин «вверх» и спин «вниз» представлены слева направо. Плотности p -орбиталей хрома и s -орбиталей азота увеличены в соответствующее количество раз (5, 10 или 30, соответственно). Уровень Ферми выставлен на 0. (b) Пространственное распределение плотности заряда в диапазонах энергий $[-5.73; -5.55]$, $[-4.44; -4.31]$, $[-2.38; -2.25]$ эВ. (c) Качественная диаграмма d -орбиталей атомов хрома в монослое h -CrN.

Отдельная группа пиков d_{xz} и d_{yz} орбиталей хрома расположена в диапазоне энергий [-4,44: -4,31] эВ (Рисунок 26а) и перекрывается с p_z орбиталями азота, тем самым образуя $p-d$ перекрывание с образованием π -связи делокализованной вне плоскости h -CrN (Рисунок 26б). Диапазон энергий [-2,38: -2,25] эВ характеризуется несвязывающими состояниями, где электронная плотность локализована только на атомах хрома. В данном диапазоне энергий наибольший вклад отмечается от d_{z^2} орбиталей Cr.

На рисунке 26с представлена диаграмма d -орбиталей атома хрома. Невырожденные и несвязывающие d_{z^2} орбитали Cr обладают наибольшей энергией. Далее располагаются двукратно вырожденные орбитали d_{xz} и Cr d_{yz} , которые перекрываются с N p_z -состояниями и образуют π -связь, делокализованную над и под плоскостью листа. Ниже по энергии ([-5,73; -5,55] эВ) лежат двукратно вырожденные состояния d_{xy} и Cr $d_{x^2-y^2}$, гибридизующиеся с s орбиталями Cr, образуя при этом гибрид sd^2 , который участвует в образовании σ -связи путем перекрывания с N sp^2 .

Для проверки сохранения полуметаллических свойств в зависимости от толщины пленки были рассчитаны двуслойные структуры h -CrN. Полученные результаты указывают на изменения в плотностях состояний, связанные с появлением проводимости в канале со спином «вниз» [191] (Рисунок 27). Однако основные свойства, такие как ферромагнетизм и высокая степень спиновой поляризации, сохраняются. Геометрически бислой (111) становится слегка гофрированным, что связано с изменением координационного числа атомов и, следовательно, типом взаимного перекрывания атомных орбиталей. Вероятно, с последующим увеличением числа слоев пленки гофрирование будет усиливаться, а величина запрещенной зоны уменьшаться вплоть до достижения значений, характерных для объемной структуры.

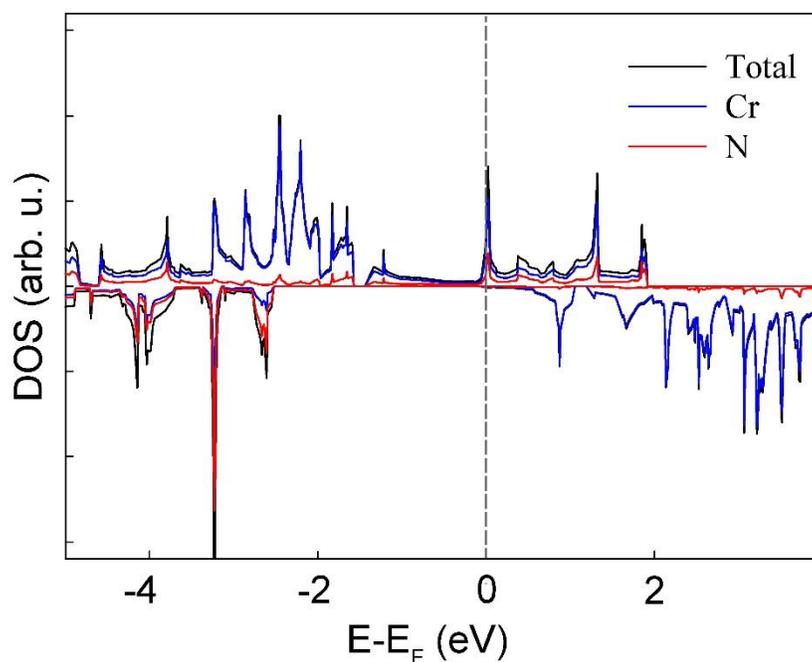


Рисунок 27 - Парциальные плотности состояний бислоя CrN (111).

Таким образом, было обнаружено, что CrN (111) может приобретать ферромагнитное упорядочение и высокую степень спиновой поляризации на уровне Ферми в случае моно- и бислойной толщины, что делает данный материал перспективным для использования в спинтронике.

4.2 Взаимодействие h -CrN с полупроводниковыми монослоями MoSe₂ и MoS₂

Чтобы получить h -CrN на практике, необходимо подобрать подходящую подложку, которая в большинстве случаев помогает стабилизировать получаемую структуру. Взаимодействие с подложкой также сказывается на электронных свойствах материала. Так как структура элементарной ячейки CrN является неслоистой, для его синтеза более целесообразно использовать методы химического или физического соосаждения из газовой фазы. Для этого

необходимо подобрать подложку, которая обладала бы схожими значениями параметра решетки. В роли такой подложки могут выступать дихалькогениды MoS_2 и MoSe_2 так как их параметр решетки близок к $h\text{-CrN}$ и они легко могут образовывать 2D структуры (что является важным для использования в нанoeлектронике) с относительно инертной поверхностью. Полученные в результате расчета равновесные геометрии элементарных ячеек 2D MoS_2 и MoSe_2 имеют вектора трансляции a , равные 3,165 Å и 3,294 Å для MoS_2 и MoSe_2 соответственно, что хорошо согласуется с экспериментальными данными ($a_{\text{MoS}_2} = 3,150$ и $a_{\text{MoSe}_2} = 3,288$ Å) [192, 193] и ранее предсказанными расчетными значениями (3,130 и 3,290 Å соответственно) [194, 195]. Таким образом, несовпадение векторов составляет 2,8% и 1% для $h\text{-CrN}/\text{MoS}_2$ и $h\text{-CrN}/\text{MoSe}_2$. Данные значения находятся в пределах нормы для роста структуры без значительных дефектов.

На основе рассчитанных равновесных геометрий монослоев MoS_2 и MoSe_2 были смоделированы наиболее вероятные конфигурации гетероструктур (Рисунок 28), где атомы Cr располагались либо над атомом $\text{S}(\text{Se})$, либо в центре шестиугольника ([hex]), образованного структурой дихалькогенида. Атом азота при этом координировался над атомом Mo или в положении [hex]. Наименее вероятные взаимные конфигурации, где атомы переходного металла (Mo или Cr) расположены друг над другом или где N расположен над $\text{S}(\text{Se})$ рассмотрены не были в связи с одинаковыми знаками зарядов на взаимодействующих атомах и, как следствие, вероятном взаимном отталкивании. Таким образом, было смоделировано три разных конфигурации (Рисунок 28): а) $\text{Cr}_{[\text{S}]}-\text{N}_{[\text{Mo}]}$ и $\text{Cr}_{[\text{Se}]}-\text{N}_{[\text{Mo}]}$; б) $\text{Cr}_{[\text{S}]}-\text{N}_{[\text{hex}]}$ и $\text{Cr}_{[\text{Se}]}-\text{N}_{[\text{hex}]}$; в) $\text{Cr}_{[\text{hex}]}-\text{N}_{[\text{Mo}]}$. Здесь координационные партнеры для Cr или N представлены в квадратных скобках, а пары разделены тире.

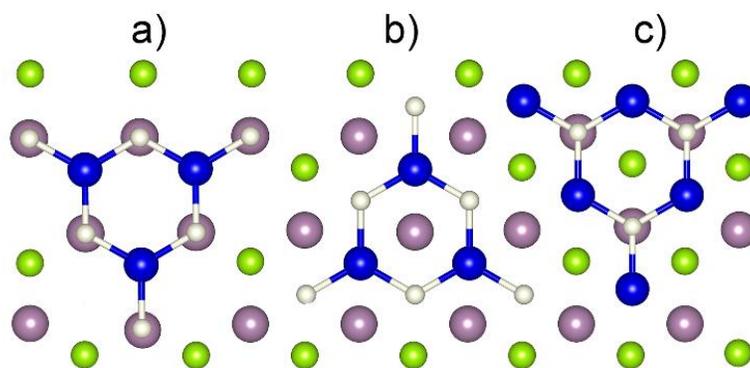


Рисунок 28 - Конфигурации монослоев относительно друг друга в композитах h -CrN/MoS₂ и h -CrN/MoSe₂. (a) Cr_[S]-N_[Mo] и Cr_[Se]-N_[Mo]. (b) Cr_[S]-N_[hex] и Cr_[Se]-N_[hex]. (c) Cr_[hex]-N_[Mo]. Синим, бежевым, желто-зеленым и пурпурным обозначены атомы Cr, N, S(Se) и Mo, соответственно.

Наиболее низкой энергией связи обладают конфигурации Cr_[S]-N_[Mo] (-0.485 эВ) и Cr_[Se]-N_[Mo] (-0,402 эВ). Однако конфигурации Cr_[S]-N_[hex] и Cr_[Se]-N_[hex] имеют близкую энергию связи (на 0,002 и 0,004 эВ выше). Третьи по энергии связи (-0,371 и -0,349 эВ для MoS₂ и MoSe₂ соответственно) конфигурации Cr_[hex]-N_[Mo]. Все конфигурации имеют равновесную геометрию, характеризующийся расположением атомов азота немного выше плоскости листа (Рисунок 29).

Несмотря на тот факт, что разница в энергиях связи между первыми двумя конфигурациями одного композита незначительна, разное расположение атомов азота может вносить большие изменения в его электронную структуру. Чтобы определить наличие этого влияния, были проведены спин-поляризованные расчеты зонных структур и плотностей состояний для всех конфигураций. Зонные структуры и парциальные плотности состояний для всех конфигураций композитов h -CrN/MoS₂ представлены на рисунке 30. Две наиболее энергетически выгодные конфигурации (Рисунок 30а и 30b)

демонстрируют спиновую поляризацию на уровне Ферми близкую к 100% и полуметаллический тип проводимости с уменьшением ширины запрещенной зоны для подсистемы со спином «вниз» до 1,71 эВ для наиболее выгодной конфигурации. В то же время гетероструктура с конфигурацией Cr_[hex]–N_[Mo] (Рисунок 28с) проявляет особенности магнитного полупроводника с узкой непрямой запрещенной зоной (0,17 эВ) в спин «вверх» и прямой запрещенной зоной (1,79 эВ) для электронов со спином «вниз». Взаимодействие между фрагментами приводит к значительному увеличению плотности состояний на уровне Ферми по сравнению с изолированным *h*-CrN и поляризует MoS₂ до состояния с полуметаллическим типом проводимости.

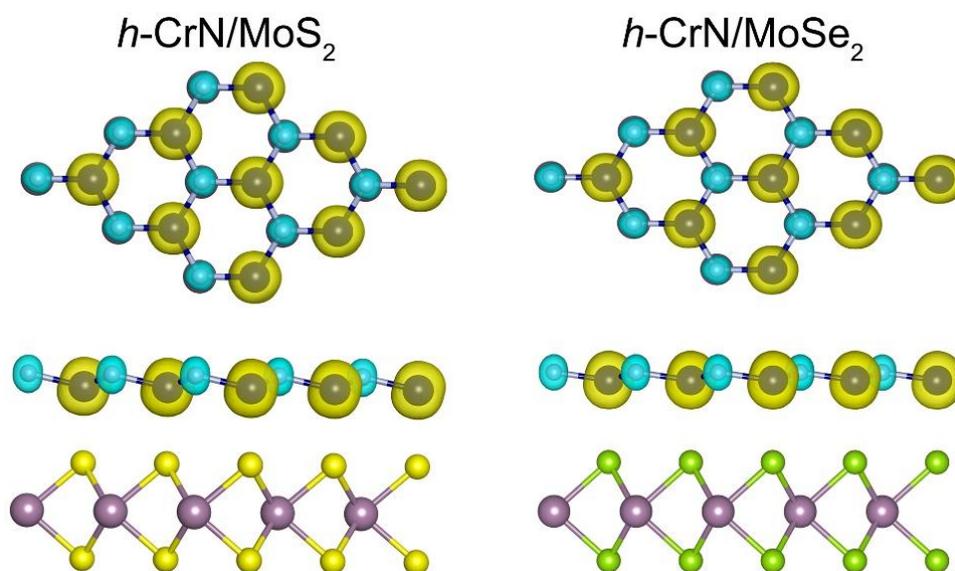


Рисунок 29 - Равновесные геометрии и пространственные распределения спиновой плотности в энергетически выгодных композитах *h*-CrN/MoS₂ и *h*-CrN/MoSe₂. Синие и зеленые сферы соответствуют распределению плотности электронов со спинами «вниз» и «вверх» соответственно.

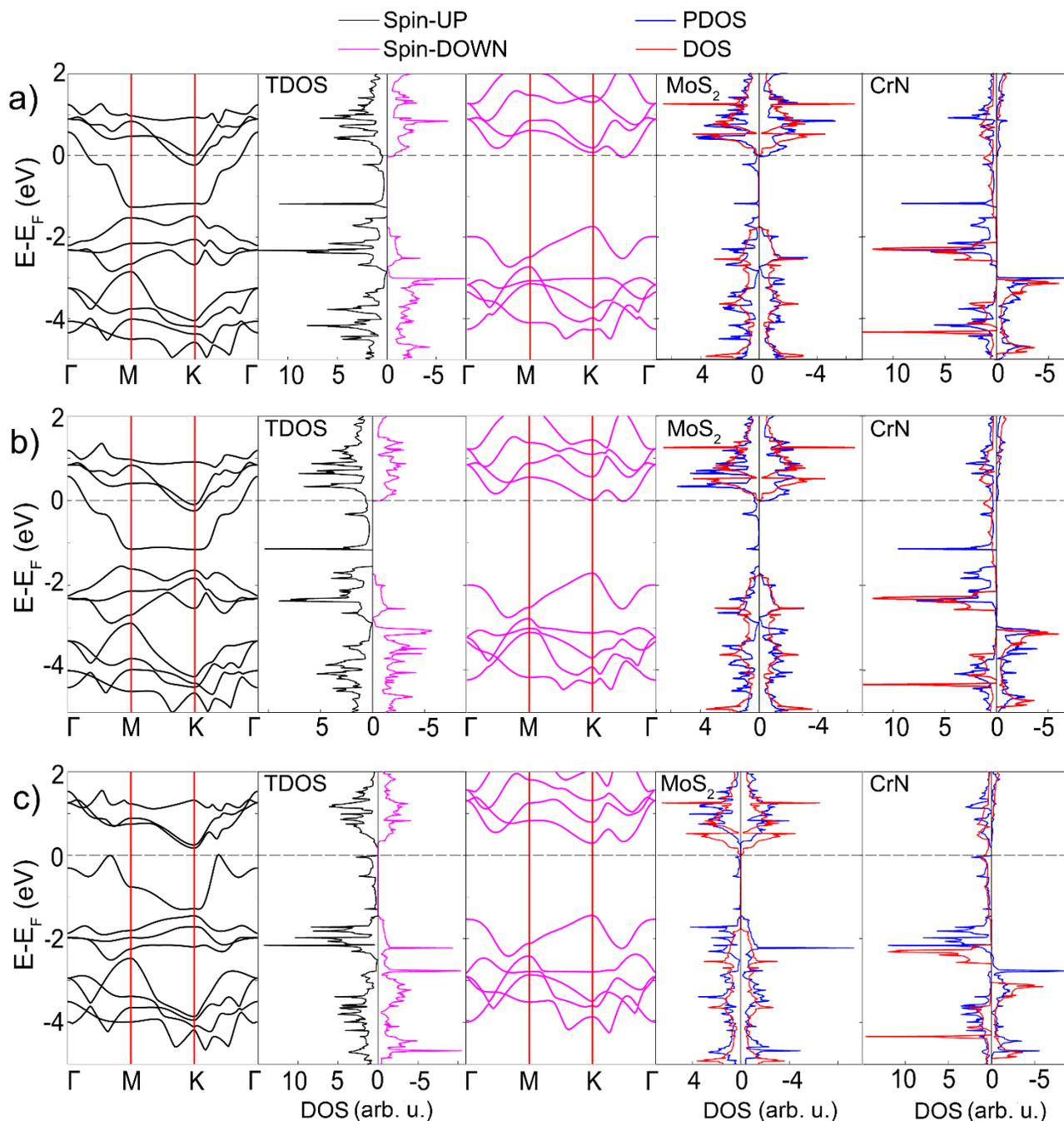


Рисунок 30 - Зонные структуры (спин «вверх» и «вниз» показаны черным и розовым соответственно) и плотности состояний для конфигураций: (a) Cr_[S]-N_[Mo], (b) Cr_[S]-N_[hex] и (c) Cr_[hex]-N_[Mo]. Плотности изолированных монослоев представлены красным, а соответствующие парциальные плотности показаны синим. Спин «вверх» и «вниз» на плотностях указаны в порядке слева направо.

Взаимодействие h -CrN и MoSe_2 также приводит к спиновой поляризации монослоя MoSe_2 , что является причиной образования пика малой интенсивности в плотностях со спином «вверх» рядом с уровнем Ферми. В то же время PDOS монослоя h -CrN на уровне Ферми уменьшается и сдвигается в область меньших энергий (Рисунок 31a и 31b). Зонная структура $\text{Cr}_{[\text{Se}]}\text{-N}_{[\text{Mo}]}$ и $\text{Cr}_{[\text{Se}]}\text{-N}_{[\text{hex}]}$ в максимуме валентной зоны и в минимуме зоны проводимости с уменьшением плотности состояний на уровне Ферми. Однако определяющие свойства h -CrN сохраняются. Все композиты h -CrN/ MoSe_2 обладают высокой степенью спиновой поляризации с шириной запрещенной зоны в спине «вниз» 1,43 эВ для низшей по энергии $\text{Cr}_{[\text{Se}]}\text{-N}_{[\text{Mo}]}$ конфигурации. Композит $\text{Cr}_{[\text{hex}]}\text{-N}_{[\text{Mo}]}$ (Рисунок 31c) демонстрирует наибольшую плотность состояний на уровне Ферми среди всех конфигураций h -CrN/ MoSe_2 .

Таким образом, можно сделать вывод, что разница в конечном расположении атома азота ([Mo] или [hex]) между первыми двумя по энергии конфигурациями незначительна в связи с одинаковым окружением атома хрома. Незначительные изменения связаны с взаимодействием между N и вторым слоем дихалькогенида. Все композиты могут представлять потенциальный интерес для нужд спинтроники.

Энергии связи и межслоевые дистанции, измеренные как расстояние Cr–S и Cr–Se для наиболее энергетически выгодной конфигурации (2,514 Å и 2,812 Å), указывают на слабую связь между структурами и вызваны перекрытием орбиталей и электростатическими взаимодействиями между положительными (Cr и Mo) и отрицательными (N и S или Se) атомными зарядами.

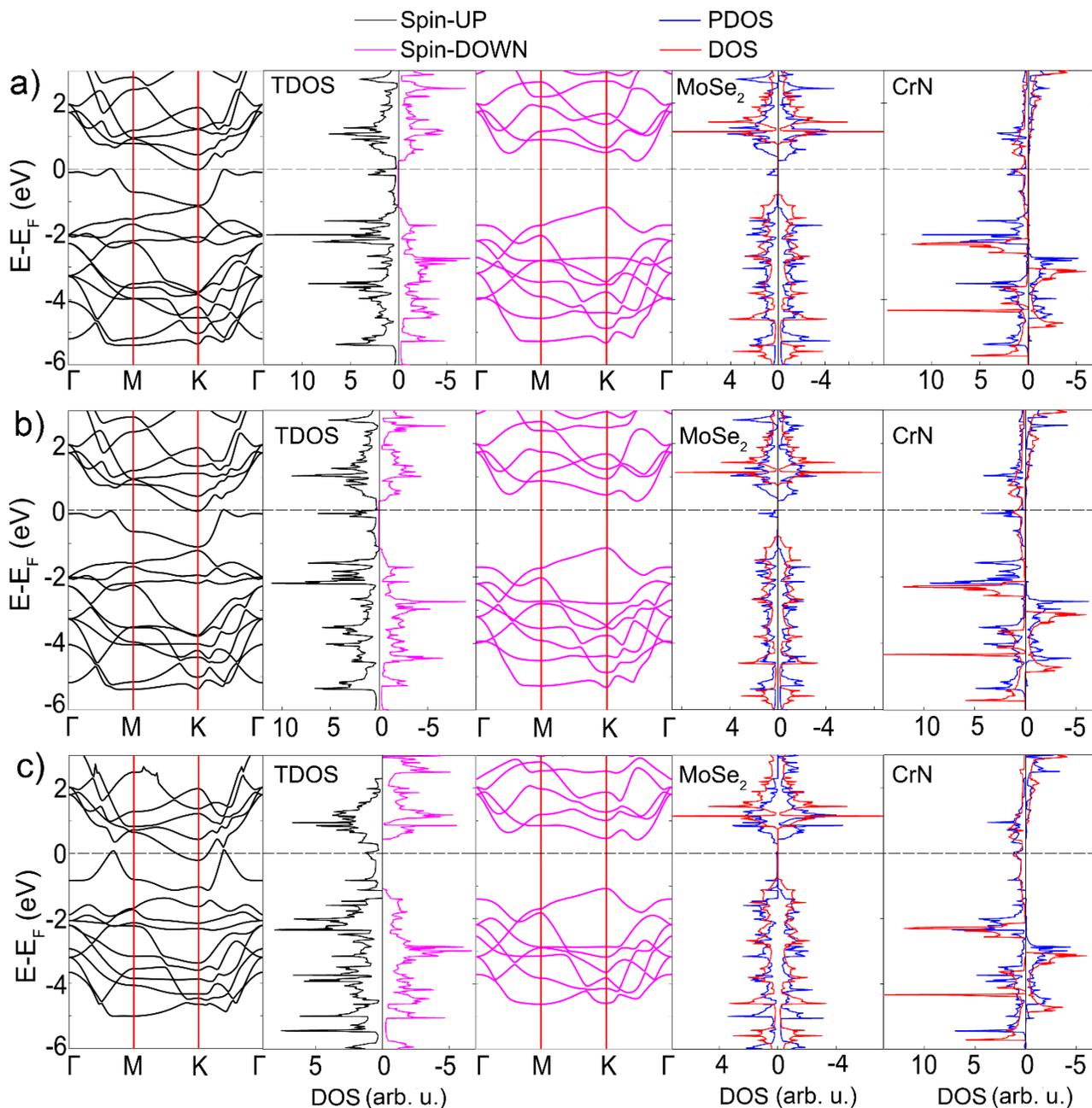


Рисунок 31 - Зонные структуры (спин «вверх» и «вниз» показаны черным и розовым соответственно) и плотности состояний для конфигураций: (a) Cr_[Se]-N_[Mo], (b) Cr_[Se]-N_[hex] и (c) Cr_[hex]-N_[Mo]. Плотности изолированных монослоев представлены красным, а соответствующие парциальные плотности показаны синим. Спин «вверх» и «вниз» на плотностях указаны в порядке слева направо.

В композитах найден перенос заряда $0,19 e^-$ и $0,18 e^-$ от h -CrN к MoS_2 для [Mo] и [hex] позиций азота соответственно. В случае h -CrN/ MoSe_2 методом Бадера найден в два раза меньший перенос заряда ($0,07 e^-$ и $0,08 e^-$) для тех же позиций, что является следствием более слабой связи между h -CrN и MoSe_2 по сравнению со связью в композитах h -CrN/ MoS_2 . Более сильный перенос заряда и более низкая энергия связывания в h -CrN/ MoS_2 обусловлены, прежде всего, более высокой электроотрицательностью серы по сравнению с селеном и меньшим атомным радиусом, что приводит к относительно более коротким межслоевым расстояниям между MoS_2 и h -CrN. При переносе заряда происходит индуцирование магнитного момента на атомах Mo ($0,10 - 0,18 \mu_B$) и его уменьшение на атомах Cr до $2,74 - 2,86 \mu_B$ в зависимости от состава композита и взаимной конфигурации монослоев. Значение магнитного момента на атомах S и Se при этом незначительно и составляет менее $0,05 \mu_B$. Таким образом, заметное уменьшение магнитных моментов на атомах Cr в гетероструктурах h -CrN/ MoS_2 и h -CrN/ MoSe_2 обусловлено перераспределением заряда при образовании слабых связей с подложкой и, следовательно, уменьшением количества неспаренных электронов в системе.

Формы всех TDOS не проявляются как суперпозиция отдельных компонентов (дихалькогенидов и h -CrN), что указывает на взаимодействие между монослоями. Наиболее значительные резонансные пики находятся в диапазонах энергий $[-0,31; -0,21]$, $[-1,21; -1,15]$, $[-1,73; -1,68]$ эВ для композитов MoS_2 и $[-0,19; 0]$ эВ для MoSe_2 . Чтобы более детально изучить природу взаимодействия между слоями, были построены и проанализированы пространственные распределения плотности заряда (Рисунок 30). Резонансный пик в диапазоне энергий $[-0,19; 0]$ эВ композита h -CrN/ MoSe_2 указывает на перекрывание орбиталей, что подтверждается на рисунке 30. Можно также заметить, что перекрывание слабее, чем для гетероструктуры с MoS_2 , где

парциальные пики состояний монослоев локализованы в диапазоне энергий [-1,21; -1,15] эВ и демонстрируют высокий резонанс, указывая тем самым на сильное перекрывание орбиталей. Остальные локализованные резонансные состояния показывают более комплексный характер взаимодействия, с выявлением плотности на атомах Mo, что может быть объяснено как эффект поляризации композита.

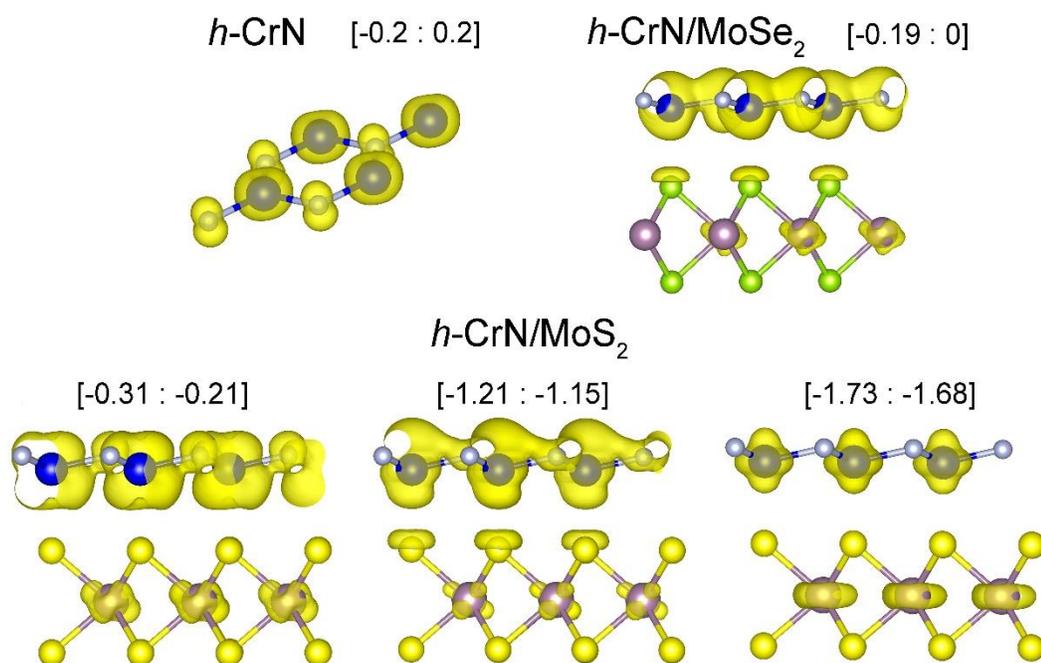


Рисунок 32 - Пространственное распределение заряда в h -CrN, h -CrN/MoSe₂, h -CrN/MoS₂ для определенных диапазонов энергий.

Можно заключить, что взаимодействие между монослоями вызвано взаимным орбитальным перекрыванием, на что указывают резонансные пики. Совместное влияние перекрывания и электростатических сил приводит к образованию связей между слоями. Результаты также указывают на то, что выбор подходящей подложки может играть ключевую роль в синтезе h -CrN. При нанесении или росте h -CrN на MoS₂ или MoSe₂, оба исследуемых монослоя

сохраняют полуметаллический характер 2D h -CrN. Однако величина плотности состояний на уровне Ферми в случае использования MoS_2 значительно выше, чем при MoSe_2 . В частности, разная электроотрицательность атомов S и Se приводит к разной величине переноса заряда, влияя тем самым на конечные свойства композитов.

4.3 Оптические свойства наноматериалов (h -CrN, h -CrN/ MoSe_2 и h -CrN/ MoS_2)

На основе расчета частотно-зависимой диэлектрической матрицы h -CrN, h -CrN/ MoSe_2 и h -CrN/ MoS_2 были рассчитаны оптические свойства монослоя и композитов. Коэффициенты преломления (n) и поглощения (k) определялись по формулам:

$$n = \sqrt{\frac{\sqrt{(\epsilon')^2 + (\epsilon'')^2} + \epsilon'}{2}}, \quad (21)$$

$$k = \sqrt{\frac{\sqrt{(\epsilon')^2 + (\epsilon'')^2} - \epsilon'}{2}}, \quad (22)$$

где ϵ' и ϵ'' – действительная и мнимая часть комплексной диэлектрической функции.

На рисунке 33 показана зависимость показателя преломления от длины волны. Полученные методом РВЕ значения для 2D CrN возрастают для композитов, что обусловлено увеличением толщины слоя. Для 2D CrN показатель преломления достигает максимальных значений 2,1 при ~550 нм и смещается в УФ область при образовании гетероструктур с дихалькогенидами в

связи с уменьшением величины запрещённой зоны. Спектр коэффициента экстинкции в h -CrN быстро возрастает в видимом диапазоне с максимумом в области ~ 500 нм. Во всех диапазонах h -CrN демонстрирует высокую степень прозрачности и более низкую степень преломления света по сравнению с графеном [63], который на данный момент считается самым перспективным материалом в области производства дисплеев.

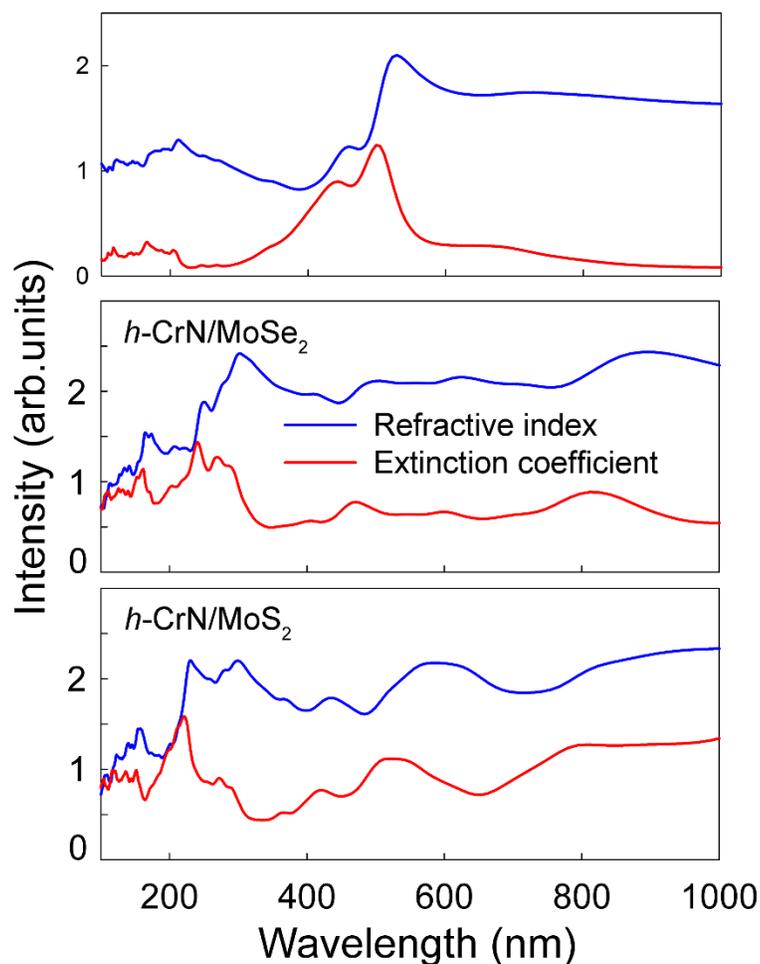


Рисунок 33. Показатель преломления (n) (синим) и коэффициент поглощения (k) (красным) h -CrN и композитов h -CrN/MoSe₂, h -CrN/MoS₂ (сверху вниз).

Высокая прозрачность может быть связана с низкой вероятностью электронных переходов с соответствующими энергиями перехода между валентной зоной и зоной проводимости. Максимумы поглощения обоих композитов h -CrN/MoSe₂ и h -CrN/MoS₂ смещаются в УФ область, что обусловлено уменьшением ширины запрещенной зоны для электронов со спином вниз.

ВЫВОДЫ

1. В ходе квантово-химического моделирования композитов низкоразмерных структур, расположенных на поверхности LSMO, было установлено, что связь возникает преимущественно за счет слабого химического взаимодействия путем перекрывания p_z орбиталей 1D и 0D структур с орбиталями подложки. Данное взаимодействие вызывает искривление нанесенного низкоразмерного фрагмента и выход атомов с поверхности LSMO поперек слоев. Более сильное искривление нанолент h -BN обусловлено электростатическим взаимодействием с подложкой LSMO.

2. Все исследованные композиты являются спин-поляризованными в связи с преобладающим вкладом LSMO. Однако только графеновые наноленты и молекула пентацена имеют спиновую поляризацию на уровне Ферми. Взаимодействие h -BN нанолент с LSMO ведет к расщеплению и смещению энергетических уровней в плотностях состояний и появлению в их запрещенной зоне дополнительных пиков, вызванных эффектом поляризации.

3. $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ эффективно поляризует графеновые наноленты на обоих типах поверхности (SrO и MnO_2), меняя электронную структуру и тип проводимости ленты с полупроводникового на спиновый полуметаллический. При этом поверхность, завершенная Mn-O слоем, вызывает большую амплитуду спиновой поляризации на уровне Ферми. Расположение максимумов электронной плотности на краях ленты может приводить к тому, что проводимость преимущественно будет осуществляться за счет краев ленты.

4. Обменное взаимодействие пентацена с атомами марганца пластины LSMO посредством p_z орбиталей ионов кислорода играет большую роль. В

обоих случаях завершающих слоев (SrO и MnO_2) происходит смещение спиновых подсистем орбиталей относительно друг друга. В случае контакта молекулы с поверхностью SrO , поляризация приводит к смещению НОМО в канале со спином «вверх» на уровень Ферми, что вызывает 100% спиновую поляризацию.

5. Предсказано существование двумерной модификации CrN (h -CrN) с гексагональным типом структуры, обладающей 100% спиновой поляризацией на уровне Ферми и возможным ферромагнитным упорядочением. Расчеты фоновой дисперсии и механических свойств указывают на стабильность данного материала. Показано, что атомы хрома в данном монослое обладают довольно редким типом гибридизации – sd^2 , а связь с азотом осуществляется за счет sd^2 - sp^2 перекрывания. При увеличении количества слоев CrN в структуре, ферромагнетизм и высокая степень спиновой поляризации сохраняются, а величина искривления становится выше.

6. Установлены наиболее вероятные геометрии композитов h -CrN/MoS₂ и h -CrN/MoSe₂. Электростатическое взаимодействие и перекрытие орбиталей между монослоями оказывает основной вклад в образование связи между ними и наличие спиновой поляризации на дихалькогенидах. Взаимодействие дихалькогенидов с h -CrN сохраняет высокую степень спиновой поляризации на уровне Ферми и уменьшает ширину запрещенной зоны для подсистемы со спином «вниз». Величина плотности состояний на уровне Ферми и перенос заряда для композита h -CrN/MoS₂ больше, чем для h -CrN/MoSe₂ что обусловлено прежде всего более высокой электроотрицательностью серы по сравнению с селеном и меньшим атомным радиусом, и как следствие приводит к относительно более коротким межслоевым расстояниям между MoS₂ и h -CrN. Оптические свойства h -CrN и композитов h -CrN/MoS₂ и h -CrN/MoSe₂ показывают низкие коэффициенты экстинкции и преломления.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор считает приятным долгом выразить благодарность своему наставнику, консультирующему научному руководителю к.ф.-м.н. Кузубову Александру Александровичу за помощь в постановке задач и обсуждении полученных результатов, оказанную поддержку и ценные советы; научному руководителю д.х.н. Денисову Виктору Михайловичу за поддержку на этапе написания диссертации и замечания к работе; д.ф.-м.н Овчинникову Сергею Геннадьевичу и к.х.н. Томилину Феликсу Николаевичу за помощь в решении организационных вопросов на этапе подготовки диссертации; д.ф.-м.н Аврамову Павлу Вениаминовичу за участие в обсуждении полученных результатов; д.ф.-м.н Федорову Александру Семеновичу и к.х.н. Шубину Александру Анатольевичу за критику работы.

Автор признателен сотрудникам группы квантовой химии Сибирского федерального университета с которыми удалось поработать за время обучения: Шостак Светлане, Тихоновой Людмиле, Игнатовой Нине, Лыхину Александру, Холтобиной Анастасии, Ковалевой Евгении, Михалевой Наталье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wolf S. A. Spintronics: a spin-based electronics vision for the future / S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman[et al.] // *Science*. — 2001. — Vol. 294, No. 5546.
2. Žutić I. Spintronics: fundamentals and applications / I. Žutić, J. Fabian, S. Das Sarma // *Reviews of Modern Physics*. — 2004. — Vol. 76, No. 2. — P. 323–410.
3. Žutić I. Spintronics: spins take sides / I. Žutić // *Nature Physics*. — 2009. — Vol. 5, No. 9. — P. 630–632.
4. Behin-Aein B. Proposal for an all-spin logic device with built-in memory / B. Behin-Aein, D. Datta, S. Salahuddin, S. Datta // *Nature Nanotechnology*. — 2010. — Vol. 5, No. 4. — P. 266–270.
5. Miao G.-X. Tunneling path toward spintronics / G.-X. Miao, M. Münzenberg, J. S. Moodera // *Reports on Progress in Physics*. — 2011. — Vol. 74, No. 3. — P. 36501.
6. Davis A. H. Organic luminescent devices and magnetoelectronics / A. H. Davis, K. Bussmann // *Journal of Applied Physics*. — 2003. — Vol. 93, No. 10. — P. 7358.
7. Shikoh E. Spin injection into organic light-emitting devices with ferromagnetic cathode and effects on their luminescence properties / E. Shikoh, A. Fujiwara, Y. Ando, T. Miyazaki // *Japanese Journal of Applied Physics*. — 2006. — Vol. 45, No. 9A. — P. 6897–6901.
8. Bergenti I. Spin polarised electrodes for organic light emitting diodes / I. Bergenti, V. Dediu, E. Arisi[et al.] // *Organic Electronics*. — 2004. — Vol. 5, No. 6. — P. 309–314.
9. Arisi E. Organic light emitting diodes with spin polarized electrodes / E. Arisi, I. Bergenti, V. Dediu[et al.] // *Journal of Applied Physics*. — 2003. — Vol. 93, No. 10. — P. 7682–7683.
10. Dediu V. A. Spin routes in organic semiconductors. / V. A. Dediu, L. E. Hueso, I. Bergenti, C. Taliani // *Nature materials*. — 2009. — Vol. 8, No. 9. — P. 707–16.
11. Groot R. A. de New class of materials: half-metallic ferromagnets / R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, K. H. J. Buschow // *Physical Review Letters*. — 1983. — Vol. 50, No. 25. — P. 2024–2027.
12. Jin S. Thousandfold change in resistivity in magnetoresistive La-Ca-Mn-O films

-
- / S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack[et al.] // *Science*. — 1994. — Vol. 264, No. 5157. — P. 413–415.
13. Park J.-H. Direct evidence for a half-metallic ferromagnet / J.-H. Park, E. Vescovo, H.-J. Kim[et al.] // *Nature*. — 1998. — Vol. 392, No. 6678. — P. 794–796.
 14. Viret M. Spin polarised tunnelling as a probe of half metallic ferromagnetism in mixed-valence manganites / M. Viret, J. Nassar, M. Drouet[et al.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 1999. — Vol. 198–199. — P. 1–5.
 15. Lewis S. P. Band structure and transport properties of single-crystal graphite / S. P. Lewis, P. B. Allen, T. Sasaki // *J. Phys. Chem. Solids*. — 1996. — Vol. 8, No. 16. — P. 29–35.
 16. Zhang Z. Electron states, magnetism, and the Verwey transition in magnetite / Z. Zhang, S. Satpathy // *Physical Review B*. — 1991. — Vol. 44, No. 24. — P. 13319–13331.
 17. Pickett W. Electronic structure and half-metallic transport in the $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ system / W. Pickett, D. Singh // *Physical Review B*. — 1996. — Vol. 53, No. 3. — P. 1146–1160.
 18. Chen X. Spatially extended nature of resistive switching in perovskite oxide thin films / X. Chen, N. Wu, J. Strozier, A. Ignatiev // *Applied Physics Letters*. — 2006. — Vol. 89, No. 6. — P. 63507.
 19. Jonker G. H. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure / G. H. Jonker, J. H. Van Santen // *Physica*. — 1950. — Vol. 16, No. 3. — P. 337–349.
 20. Tokura Y. Giant magnetotransport phenomena in filling-controlled Kondo lattice system: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ / Y. Tokura, A. Urushibara, Y. Moritomo[et al.] // *Journal of the Physical Society of Japan*. — 1994. — Vol. 63, No. 11. — P. 3931–3935.
 21. Helmolt R. Von Giant negative magnetoresistance in perovskitelike $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_x$ ferromagnetic films / R. Von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel[et al.] // *Physical Review Letters*. — 1993. — Vol. 71, No. 14. — P. 2331–2333.
 22. Urushibara A. Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ / A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima[et al.] // *Physical Review B*. — 1995. — Vol. 51, No. 20. — P. 14103–14109.
 23. Barraud C. Unravelling the role of the interface for spin injection into organic semiconductors / C. Barraud, P. Seneor, R. Mattana[et al.] // *Nature Physics*. — 2010. — Vol. 6, No. 8. — P. 615–620.
 24. Park J.-H. Electronic aspects of the ferromagnetic transition in manganese perovskites / J.-H. Park, C. T. Chen, S.-W. Cheong[et al.] // *Physical Review Letters*. — 1996. — Vol. 76, No. 22. — P. 4215–4218.

-
25. Cesaria M. LSMO – growing opportunities by PLD and applications in spintronics / M. Cesaria, A. P. Caricato, G. Maruccio, M. Martino // *Journal of Physics: Conference Series*. — 2011. — Vol. 292, No. 1. — P. 12003.
 26. Yokota T. Electric field-induced magnetic changes in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ thin film using electric field-induced resistance phenomenon / T. Yokota, S. Murata, M. Gomi // *Applied Physics Letters*. — 2013. — Vol. 102, No. 15. — P. 152404.
 27. Pickett W. E. Magneto-electronic and magnetostructural coupling in the $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ system / W. E. Pickett, D. J. Singh // *Phys. Rev. B*. — 1996. — Vol. 53, No. 3. — P. 1146–1160.
 28. Cobas E. Graphene as a tunnel barrier: graphene-based magnetic tunnel junctions. / E. Cobas, A. L. Friedman, O. M. J. Van't Erve[et al.] // *Nano letters*. — 2012. — Vol. 12, No. 6. — P. 3000–4.
 29. Naber W. J. M. Organic spintronics / W. J. M. Naber, S. Faez, W. G. van der Wiel // *Journal of Physics D: Applied Physics*. — 2007. — Vol. 40, No. 12. — P. R205–R228.
 30. Tombros N. Electronic spin transport and spin precession in single graphene layers at room temperature / N. Tombros, C. Jozsa, M. Popinciuc[et al.] // *Nature*. — 2007. — Vol. 448, No. 7153. — P. 571–574.
 31. Geim A. K. The rise of graphene. / A. K. Geim, K. S. Novoselov // *Nature materials*. — 2007. — Vol. 6, No. 3. — P. 183–91.
 32. Shiraishi M. Molecular spintronics / M. Shiraishi, T. Ikoma // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. — 2011. — Vol. 43, No. 7. — P. 1295–1317.
 33. Kuzubov A. A. Contact-induced spin polarization in bnnt(cnt)/tm (tm=co, ni) nanocomposites / A. A. Kuzubov, E. A. Kovaleva, P. Avramov[et al.] // *Journal of Applied Physics*. — 2014. — Vol. 116, No. 8. — P. 84309.
 34. Kovaleva E. A. Characterization of LSMO/ C_{60} spinterface by first-principle calculations / E. A. Kovaleva, A. A. Kuzubov, P. V. Avramov[et al.] // *Organic Electronics: physics, materials, applications*. — 2016. — Vol. 37. — P. 55–60.
 35. Xiong Z. H. Giant magnetoresistance in organic spin-valves / Z. H. Xiong, D. Wu, Z. V. Vardeny, J. Shi // *Nature*. — 2004. — Vol. 427, No. 6977. — P. 821–824.
 36. Sakai S. Giant tunnel magnetoresistance in codeposited fullerene-cobalt films in the low bias-voltage regime / S. Sakai, I. Sugai, S. Mitani[et al.] // *Applied Physics Letters*. — 2007. — Vol. 91, No. 24. — P. 242104.
 37. Rocci M. Resistive switching in manganite/graphene hybrid planar nanostructures / M. Rocci, J. Tornos, A. Rivera-Calzada[et al.] // *Applied Physics Letters*. — 2014. — Vol. 104, No. 10. — P. 102408.
 38. Ray S. C. Electronic structure, electron field emission and magnetic behaviors of carbon nanotubes fabricated on $\text{La}_{0.66}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LSMO) for spintronics

-
- application / S. C. Ray, H.-M. Tsai, H.-C. Chen[et al.] // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. — 2011. — Vol. 11, No. 12. — P. 10710–10714.
39. Hueso L. E. Transformation of spin information into large electrical signals using carbon nanotubes. / L. E. Hueso, J. M. Pruneda, V. Ferrari[et al.] // *Nature*. — 2007. — Vol. 445, No. 7126. — P. 410–3.
40. Xie H. Evolution of the electronic structure of $C_{60}/La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ interface / H. Xie, D. Niu, L. Lyu[et al.] // *Applied Physics Letters*. — 2016. — Vol. 108, No. 1. — P. 11603.
41. Karpan V. M. Theoretical prediction of perfect spin filtering at interfaces between close-packed surfaces of Ni or Co and graphite or graphene / V. M. Karpan, P. A. Khomyakov, A. A. Starikov[et al.] // *Physical Review B*. — 2008. — Vol. 78, No. 19. — P. 195419.
42. Weser M. Induced magnetism of carbon atoms at the Graphene/Ni(111) interface / M. Weser, Y. Rehder, K. Horn[et al.] // *Applied Physics Letters*. — 2010. — Vol. 96, No. 1. — P. 12504.
43. Joshi N. Substrate-induced changes in the magnetic and electronic properties of hexagonal boron nitride / N. Joshi, P. Ghosh // *Physical Review B*. — 2013. — Vol. 87, No. 23. — P. 235440.
44. Zhou Y. G. Substrate-induced magnetism in BN layer: a first-principles study / Y. G. Zhou, X. T. Zu, F. Gao. — 2011.
45. Sakai S. Proximity-induced spin polarization of graphene in contact with half-metallic manganite / S. Sakai, S. Majumdar, Z. I. Popov[et al.] // *ACS Nano*. — 2016. — Vol. 10, No. 8. — P. 7532–7541.
46. Kamalakar M. V. Enhanced tunnel spin injection into graphene using chemical vapor deposited hexagonal boron nitride. / M. V. Kamalakar, A. Dankert, J. Bergsten[et al.] // *Scientific reports*. — 2014. — Vol. 4. — P. 6146.
47. Kamalakar M. V. Inversion of spin signal and spin filtering in ferromagnet|hexagonal boron nitride-graphene van der waals heterostructures / M. V. Kamalakar, A. Dankert, P. J. Kelly, S. P. Dash // *Scientific Reports*. — 2016. — Vol. 6. — P. 21168.
48. Son Y.-W. Energy gaps in graphene nanoribbons / Y.-W. Son, M. L. Cohen, S. G. Louie // *Physical Review Letters*. — 2007. — Vol. 98, No. 8. — P. 89901.
49. Yang L. Magnetic edge-state excitons in zigzag graphene nanoribbons / L. Yang, M. L. Cohen, S. G. Louie // *Physical Review Letters*. — 2008. — Vol. 101, No. 18. — P. 186401.
50. Sun Q.-Q. Atomic scale investigation of a graphene nano-ribbon based high efficiency spin valve. / Q.-Q. Sun, L.-H. Wang, W. Yang[et al.] // *Scientific reports*. — 2013. — Vol. 3. — P. 2921.
51. Zhang W. Voltage-driven spintronic logic gates in graphene nanoribbons. / W. Zhang // *Scientific reports*. — 2014. — Vol. 4. — P. 6320.

-
52. Baringhaus J. Exceptional ballistic transport in epitaxial graphene nanoribbons. / J. Baringhaus, M. Ruan, F. Edler[et al.] // *Nature*. — 2014. — Vol. 506, No. 7488. — P. 349–54.
 53. Castro Neto A. H. The electronic properties of graphene / A. H. Castro Neto, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim // *Reviews of Modern Physics*. — 2009. — Vol. 81, No. 1. — P. 109–162.
 54. Wang F. J. Spin response in organic spin valves based on $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ electrodes / F. J. Wang, C. G. Yang, Z. V. Vardeny, X. G. Li // *Physical Review B*. — 2007. — Vol. 75, No. 24. — P. 245324.
 55. Dediu V. Room-temperature spintronic effects in Alq_3 -based hybrid devices / V. Dediu, L. E. Hueso, I. Bergenti[et al.] // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. — 2008. — Vol. 78, No. 11.
 56. Chen B. B. Giant magnetoresistance enhancement at room-temperature in organic spin valves based on $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ electrodes / B. B. Chen, Y. Zhou, S. Wang[et al.] // *Applied Physics Letters*. — 2013. — Vol. 103, No. 7. — P. 72402.
 57. Wang C. Semiconducting π -conjugated systems in field-effect transistors: a material odyssey of organic electronics / C. Wang, H. Dong, W. Hu[et al.] // *Chemical Reviews*. — 2012. — Vol. 112, No. 4. — P. 2208–2267.
 58. Kelley T. W. High-performance otfts using surface-modified alumina dielectrics / T. W. Kelley, L. D. Boardman, T. D. Dunbar[et al.] // *Journal of Physical Chemistry B*. — 2003. — Vol. 107, No. 24. — P. 5877–5881.
 59. Toyoda K. Density functional theoretical study of pentacene/noble metal interfaces with van der waals corrections: vacuum level shifts and electronic structures. / K. Toyoda, I. Hamada, K. Lee[et al.] // *The Journal of chemical physics*. — 2010. — Vol. 132, No. 13. — P. 134703.
 60. Chu Y.-H. Spin-dependent molecule symmetry at a pentacene-Co spinterface. / Y.-H. Chu, C.-H. Hsu, C.-I. Lu[et al.] // *ACS nano*. — 2015. — Vol. 9, No. 7. — P. 7027–32.
 61. Graziosi P. Pentacene thin films on ferromagnetic oxide: growth mechanism and spintronic devices / P. Graziosi, A. Riminucci, M. Prezioso[et al.] // *Applied Physics Letters*. — 2014. — Vol. 105, No. 2. — P. 22401.
 62. Hong J.-Y. Depth profiling photoelectron-spectroscopic study of an organic spin valve with a plasma-modified pentacene spacer / J.-Y. Hong, Y.-M. Chang, C.-H. Chuang[et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2012. — Vol. 116, No. 40. — P. 21157–21161.
 63. Hashimoto T. Tunneling magnetoresistance phenomenon utilizing graphene magnet electrode / T. Hashimoto, S. Kamikawa, D. Soriano[et al.] // *Applied Physics Letters*. — 2014. — Vol. 105, No. 18. — P. 183111.
 64. Gregersen S. S. Nanostructured graphene for spintronics / S. S. Gregersen, S. R.

-
- Power, A.-P. Jauho // *Physical Review B*. — 2017. — Vol. 95, No. 12. — P. 121406.
65. Yazyev O. V. Magnetism in disordered graphene and irradiated graphite / O. V. Yazyev // *Physical Review Letters*. — 2008. — Vol. 101, No. 3. — P. 37203.
66. Zhang C.-W. First-principles study on electronic structures and magnetic properties of AlN nanosheets and nanoribbons / C.-W. Zhang // *J. Appl. Phys. J. Appl. Phys. Phys. Lett. Appl. Phys. Lett. J. Appl. Phys. Journal Homepage*. — 2012. — Vol. 111, No. 100. — P. 44305–72108.
67. Topsakal M. First-principles study of zinc oxide honeycomb structures / M. Topsakal, S. Cahangirov, E. Bekaroglu, S. Ciraci // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. — 2009. — Vol. 80, No. 23.
68. Li H. Electronic structures and magnetic properties of GaN sheets and nanoribbons / H. Li, J. Dai, J. Li[et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2010. — Vol. 114, No. 26. — P. 11390–11394.
69. Zheng F. Tuning the electronic and magnetic properties of carbon-doped ZnO nanosheets: first-principles prediction / F. Zheng, C. Zhang, P. Wang, H. Luan // *Journal of Applied Physics*. — 2012. — Vol. 111, No. 4. — P. 44329.
70. Tang J.-P. Half-metallicity in carbon-substituted CdS monolayer / J.-P. Tang, W.-Z. Xiao, L.-L. Wang, X.-F. Li // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. — 2014. — Vol. 59. — P. 230–234.
71. Bai Y. Electronic and magnetic properties of an AlN monolayer doped with first-row elements: a first-principles study / Y. Bai, K. Deng, E. Kan // *RSC Adv*. — 2015. — Vol. 5, No. 24. — P. 18352–18358.
72. Schmidt T. M. Ferromagnetic coupling in a Co-doped graphenelike ZnO sheet / T. M. Schmidt, R. H. Miwa, A. Fazio // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. — 2010. — Vol. 81, No. 19. — P. 195413.
73. Wang H. Doping monolayer graphene with single atom substitutions / H. Wang, Q. Wang, Y. Cheng[et al.] // *Nano Letters*. — 2012. — Vol. 12, No. 1. — P. 141–144.
74. Kuzubov A. A. Study of interaction between transition metal atoms and bigraphene monovacancy by means of quantum chemistry / A. A. Kuzubov, P. V. Avramov, K. M. Nikolaeva[et al.] // *Computational Materials Science*. — 2016. — Vol. 112.
75. Son Y.-W. Erratum: energy gaps in graphene nanoribbons / Y.-W. Son, M. L. Cohen, S. G. Louie // *Physical Review Letters*. — 2007. — Vol. 98, No. 8. — P. 89901.
76. Zsolt Magda G. Room temperature magnetic order on zigzag edges of narrow graphene nanoribbons / G. Zsolt Magda, X. Jin, I. Hagymási[et al.] // *Nature*. — 2014. — Vol. 514. — P. 608–611.
- .

-
77. Ataca C. Stable, single-layer MX_2 transition-metal oxides and dichalcogenides in a honeycomb-like structure / C. Ataca, H. Şahin, S. Ciraci // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2012. — Vol. 116, No. 16. — P. 8983–8999.
 78. Ma Y. Evidence of the existence of magnetism in pristine VX_2 monolayers ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) and their strain-induced tunable magnetic properties / Y. Ma, Y. Dai, M. Guo[et al.] // *ACS Nano*. — 2012. — Vol. 6, No. 2. — P. 1695–1701.
 79. Fuh H.-R. Newtype single-layer magnetic semiconductor in transition-metal dichalcogenides VX_2 ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ and Te). / H.-R. Fuh, C.-R. Chang, Y.-K. Wang[et al.] // *Scientific reports*. — 2016. — Vol. 6. — P. 32625.
 80. Yang E. Exploring the possibilities of two-dimensional transition metal carbides as anode materials for sodium batteries. / E. Yang, H. Ji, J. Kim[et al.] // *Physical chemistry chemical physics : PCCP*. — 2015. — Vol. 17, No. 7. — P. 5000–5.
 81. Eames C. Ion intercalation into two-dimensional transition-metal carbides: global screening for new high-capacity battery materials / C. Eames, M. S. Islam // *Journal of the American Chemical Society*. — 2014. — Vol. 136, No. 46. — P. 16270–16276.
 82. Ivanovskii A. L. Graphene-like transition-metal nanocarbides and nanonitrides / A. L. Ivanovskii, A. N. Enyashin // *Russian Chemical Reviews*. — 2013. — Vol. 82, No. 8. — P. 735–746.
 83. Chen W.-F. Recent developments in transition metal carbides and nitrides as hydrogen evolution electrocatalysts / W.-F. Chen, J. T. Muckerman, E. Fujita // *Chemical Communications*. — 2013. — Vol. 49, No. 79. — P. 8896.
 84. Zhang Z. Two-dimensional tetragonal TiC monolayer sheet and nanoribbons / Z. Zhang, X. Liu, B. I. Yakobson, W. Guo // *Journal of the American Chemical Society*. — 2012. — Vol. 134, No. 47. — P. 19326–19329.
 85. Zhang R.-Q. A first-principles study of ultrathin nanofilms of MgO -supported TiN . / R.-Q. Zhang, C.-E. Kim, B. Delley[et al.] // *Physical chemistry chemical physics : PCCP*. — 2012. — Vol. 14, No. 7. — P. 2462–7.
 86. Zhang S. Robust ferromagnetism in monolayer chromium nitride. / S. Zhang, Y. Li, T. Zhao, Q. Wang // *Scientific reports*. — 2014. — Vol. 4. — P. 5241.
 87. Hu L. Mn_2C monolayer: a 2D antiferromagnetic metal with high Néel temperature and large spin–orbit coupling / L. Hu, X. Wu, J. Yang[et al.] // *Nanoscale*. — 2016. — Vol. 8, No. 26. — P. 12939–12945.
 88. Kuklin A. V. Theoretical investigation of the structure and properties of the $\text{VN}(111)$ monolayer on the $\text{MgO}(111)$ surface / A. V. Kuklin, A. A. Kuzubov, N. S. Eliseeva[et al.] // *Physics of the Solid State*. — 2014. — Vol. 56, No. 2. — P. 229–234.
 89. Zhao S. Manipulation of electronic and magnetic properties of M_2C ($\text{M} = \text{Hf}, \text{Nb}, \text{Sc}, \text{Ta}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Zr}$) monolayer by applying mechanical strains / S. Zhao, W.

-
- Kang, J. Xue // *Applied Physics Letters*. — 2014. — Vol. 104, No. 13. — P. 133106.
90. Michael N. MXenes: a new family of two-dimensional materials / Michael Naguib, Vadym N. Mochalin, Michel W. Barsoum // *Advanced Materials*. — 2014. — Vol. 26, No. 7. — P. 992–1004.
91. Son Y.-W. Half-metallic graphene nanoribbons. / Y.-W. Son, M. L. Cohen, S. G. Louie // *Nature*. — 2006. — Vol. 444, No. 7117. — P. 347–9.
92. Zhang Z. Tunable electronic and magnetic properties of two-dimensional materials and their one-dimensional derivatives / Z. Zhang, X. Liu, J. Yu[et al.] // *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*. — 2016. — Vol. 6, No. 4. — P. 324–350.
93. Zhang X. Computational studies on structural and electronic properties of functionalized mxene monolayers and nanotubes / X. Zhang, Z. Ma, X. Zhao[et al.] // *J. Mater. Chem. A*. — 2015. — Vol. 3, No. 9. — P. 4960–4966.
94. He J. New two-dimensional MN-based MXenes with room-temperature ferromagnetism and half-metallicity / J. He, P. Lyu, P. Nachtigall // *J. Mater. Chem. C*. — 2016. — Vol. 4, No. 47. — P. 11143–11149.
95. Bhoje P. A. Evidence for a correlated insulator to antiferromagnetic metal transition in CrN / P. A. Bhoje, A. Chainani, M. Taguchi[et al.] // *Physical Review Letters*. — 2010. — Vol. 104, No. 23. — P. 236404.
96. Corliss L. M. Antiferromagnetic structure of CrN / L. M. Corliss, N. Elliott, J. M. Hastings // *Physical Review*. — 1960. — Vol. 117, No. 4. — P. 929–935.
97. Browne J. D. An investigation of the antiferromagnetic transition of CrN / J. D. Browne, P. R. Liddell, R. Street, T. Mills // *Physica Status Solidi (a)*. — 1970. — Vol. 1, No. 4. — P. 715–723.
98. Ibberson R. M. The magnetic and structural transitions in CrN and (CrMo)N / R. M. Ibberson, R. Cywinski // *Physica B: Condensed Matter*. — 1992. — Vol. 180. — P. 329–332.
99. Constantin C. Metal/semiconductor phase transition in chromium nitride(001) grown by PF-plasma-assisted molecular-beam epitaxy / C. Constantin, M. B. Haider, D. Ingram, A. R. Smith // *Applied Physics Letters*. — 2004. — Vol. 85, No. 26. — P. 6371.
100. Anand S. Two-dimensional rectangular and honeycomb lattices of NbN: emergence of piezoelectric and photocatalytic properties at nanoscale / S. Anand, K. Thekkepat, U. V. Waghmare // *Nano Letters*. — 2016. — Vol. 16, No. 1. — P. 126–131.
101. Zhou L. Prediction of the quantum spin hall effect in monolayers of transition-metal carbides mc (M = Ti, Zr, Hf) / L. Zhou, B. Shao, W. Shi[et al.] // *2D Materials*. — 2016. — Vol. 3, No. 3. — P. 35022.
102. Sorokin P. B. Spontaneous graphitization of ultrathin cubic structures: a

-
- computational study / P. B. Sorokin, A. G. Kvashnin, Z. Zhu, D. Tománek // *Nano Letters*. — 2014. — Vol. 14, No. 12. — P. 7126–7130.
103. Aufray B. Graphene-like silicon nanoribbons on Ag(110): a possible formation of silicene / B. Aufray, A. Kara, S. Vizzini[et al.] // *Applied Physics Letters*. — 2010. — Vol. 96, No. 18. — P. 183102.
104. Lalmi B. Epitaxial growth of a silicene sheet / B. Lalmi, H. Oughaddou, H. Enriquez[et al.] // *Applied Physics Letters*. — 2010. — Vol. 97, No. 22. — P. 223109.
105. Bianco E. Stability and exfoliation of germanane: a germanium graphane analogue / E. Bianco, S. Butler, S. Jiang[et al.] // *ACS Nano*. — 2013. — Vol. 7, No. 5. — P. 4414–4421.
106. Mannix A. J. Synthesis of borophenes: anisotropic, two-dimensional boron polymorphs / A. J. Mannix, X.-F. Zhou, B. Kiraly[et al.] // *Science*. — 2015. — Vol. 350. — P. 1513–1516.
107. Butler S. Z. Progress, challenges, and opportunities in two-dimensional materials beyond graphene / S. Z. Butler, S. M. Hollen, L. Cao[et al.] // *ACS Nano*. — 2013. — Vol. 7, No. 4. — P. 2898–2926.
108. Møller C. Note on an approximation treatment for many-electron systems / C. Møller, M. S. Plesset // *Physical Review*. — 1934. — Vol. 46, No. 7. — P. 618–622.
109. Maurice D. Analytical second derivatives for excited electronic states using the single excitation configuration interaction method: theory and application to benzo[a]pyrene and chalcone / D. Maurice, M. Head-Gordon // *Molecular Physics*. — 1999. — Vol. 96, No. 10. — P. 1533–1541.
110. Head-Gordon M. A doubles correction to electronic excited states from configuration interaction in the space of single substitutions / M. Head-Gordon, R. J. Rico, M. Oumi, T. J. Lee // *Chemical Physics Letters*. — 1994. — Vol. 219, No. 1–2. — P. 21–29.
111. Purvis G. D. A full coupled-cluster singles and doubles model: the inclusion of disconnected triples / G. D. Purvis, R. J. Bartlett // *The Journal of Chemical Physics*. — 1982. — Vol. 76, No. 4. — P. 1910–1918.
112. Voorhis T. Van Two-body coupled cluster expansions / T. Van Voorhis, M. Head-Gordon // *The Journal of Chemical Physics*. — 2001. — Vol. 115, No. 11. — P. 5033–5040.
113. Hohenberg P. Inhomogeneous electron gas / P. Hohenberg // *Physical Review*. — 1964. — Vol. 136, No. 3B. — P. B864–B871.
114. Kohn W. Self-consistent equations including exchange and correlation effects / W. Kohn, L. J. Sham // *Physical Review*. — 1965. — Vol. 140, No. 4A. — P. A1133–A1138.
115. Thomas L. H. The calculation of atomic fields / L. H. Thomas // *Mathematical*

-
- Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. — 1927. — Vol. 23, No. 5. — P. 542–548.
116. Fermi E. Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome / E. Fermi // Rend. Accad. Naz. Lincei. — 1927. — Vol. 6, No. 602–607. — P. 32.
117. Mermin N. D. Thermal properties of the inhomogeneous electron gas / N. D. Mermin // Physical Review. — 1965. — Vol. 137, No. 5A. — P. A1441–A1443.
118. Perdew J. P. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems / J. P. Perdew, A. Zunger // Physical Review B. — 1981. — Vol. 23, No. 10. — P. 5048–5079.
119. Dirac P. A. M. Note on exchange phenomena in the thomas atom / P. A. M. Dirac // Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. — 1930. — Vol. 26, No. 3. — P. 376.
120. Parr R. G. Density-functional theory of atoms and molecules / R. G. Parr, W. Yang. — Oxford University Press, 1994. — ISBN 0195092767.
121. Кон В. Электронная структура вещества–волновые функции и функционалы плотности / В. Кон // Успехи физических наук. — 2002. — Vol. 172, No. 3. — P. 336–348.
122. Perdew J. P. Generalized gradient approximation made simple / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // Physical Review Letters. — 1996. — Vol. 77, No. 18. — P. 3865–3868.
123. Shishkin M. Self-consistent gw calculations for semiconductors and insulators / M. Shishkin, G. Kresse // Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics. — 2007. — Vol. 75, No. 23. — P. 235102.
124. Krukau A. V. Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals / A. V. Krukau, O. A. Vydrov, A. F. Izmaylov, G. E. Scuseria // The Journal of Chemical Physics. — 2006. — Vol. 125, No. 22. — P. 224106.
125. Adamo C. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: the PBE0 model / C. Adamo, V. Barone // The Journal of Chemical Physics. — 1999. — Vol. 110, No. 13. — P. 6158.
126. Becke A. D. A density-functional model of the dispersion interaction / A. D. Becke, E. R. Johnson // The Journal of Chemical Physics. — 2005. — Vol. 123, No. 15. — P. 154101.
127. Grimme S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. / S. Grimme // Journal of computational chemistry. — 2006. — Vol. 27, No. 15. — P. 1787–99.
128. Grimme S. A consistent and accurate *ab initio* parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu / S. Grimme,

-
- J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg // *The Journal of Chemical Physics*. — 2010. — Vol. 132, No. 15. — P. 154104.
129. Tkatchenko A. Accurate molecular van der waals interactions from ground-state electron density and free-atom reference data / A. Tkatchenko, M. Scheffler // *Physical Review Letters*. — 2009. — Vol. 102, No. 7. — P. 73005.
130. Smith D. G. A. Revised damping parameters for the D3 dispersion correction to density functional theory / D. G. A. Smith, L. A. Burns, K. Patkowski, C. D. Sherrill // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. — 2016. — Vol. 7, No. 12. — P. 2197–2203.
131. Bučko T. Extending the applicability of the Tkatchenko-Scheffler dispersion correction via iterative Hirshfeld partitioning / T. Bučko, S. Lebègue, J. G. Ángyán, J. Hafner // *The Journal of Chemical Physics*. — 2014. — Vol. 141, No. 3. — P. 34114.
132. Phillips J. C. Energy-band interpolation scheme based on a pseudopotential / J. C. Phillips // *Physical Review*. — 1958. — Vol. 112, No. 3. — P. 685–695.
133. Yin M. T. Theory of *ab initio* pseudopotential calculations / M. T. Yin, M. L. Cohen // *Physical Review B*. — 1982. — Vol. 25, No. 12. — P. 7403–7412.
134. Blöchl P. E. Projector augmented-wave method / P. E. Blöchl // *Physical Review B*. — 1994. — Vol. 50, No. 24. — P. 17953–17979.
135. Kresse G. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method / G. Kresse // *Physical Review B*. — 1999. — Vol. 59, No. 3. — P. 1758–1775.
136. Kresse G. Norm-conserving and ultrasoft pseudopotentials for first-row and transition elements / G. Kresse, J. Hafner // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 1994. — Vol. 6, No. 40. — P. 8245–8257.
137. Andersen O. K. Linear methods in band theory / O. K. Andersen // *Physical Review B*. — 1975. — Vol. 12, No. 8. — P. 3060–3083.
138. Anisimov V. I. Band theory and mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I / V. I. Anisimov, J. Zaanen, O. K. Andersen // *Phys. Rev. B*. — 1991. — Vol. 44, No. 3. — P. 943–954.
139. Dudarev S. L. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: an LSDA+U study / S. L. Dudarev, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, A. P. Sutton // *Physical Review B*. — 1998. — Vol. 57, No. 3. — P. 1505–1509.
140. Bader R. Atoms in molecules: a quantum theory / R. Bader // 1990. — Vol. 36, No. 3. — P. 3354–360.
141. Henkelman G. A fast and robust algorithm for bader decomposition of charge density / G. Henkelman, A. Arnaldsson, H. Jónsson // *Computational Materials Science*. — 2006. — Vol. 36, No. 3. — P. 354–360.
142. Sanville E. Improved grid-based algorithm for bader charge allocation / E. Sanville, S. D. Kenny, R. Smith, G. Henkelman // *Journal of Computational*

-
- Chemistry. — 2007. — Vol. 28, No. 5. — P. 899–908.
143. Tang W. A grid-based bader analysis algorithm without lattice bias. / W. Tang, E. Sanville, G. Henkelman // *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal.* — 2009. — Vol. 21, No. 8. — P. 84204.
 144. Perdew J. P. Atoms, molecules, solids, and surfaces - applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation / J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko[et al.] // *Phys. Rev. B.* — 1992. — Vol. 46. — P. 6671–6687.
 145. Ma C. Ab initio electronic and magnetic structure in $\text{La}_{0.66}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$: strain and correlation effects. / C. Ma, Z. Yang, S. Picozzi // *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal.* — 2006. — Vol. 18, No. 32. — P. 7717–28.
 146. Picozzi S. Oxygen vacancies and induced changes in the electronic and magnetic structures of $\text{La}_{0.66}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$: a combined ab initio and photoemission study / S. Picozzi, C. Ma, Z. Yang[et al.] // *Physical Review B.* — 2007. — Vol. 75. — P. 94418.
 147. Zheng B. Influence of the interface atomic structure on the magnetic and electronic properties of $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$ heterojunctions / B. Zheng, N. Binggeli // *Physical Review B.* — 2010. — Vol. 82, No. 24. — P. 245311.
 148. Krempaský J. Effects of three-dimensional band structure in angle- and spin-resolved photoemission from half-metallic $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ / J. Krempaský, V. N. Strocov, L. Patthey[et al.] // *Phys. Rev. B.* — 2008. — Vol. 77. — P. 165120.
 149. Monkhorst H. J. Special points for Brillouin-zone integrations / H. J. Monkhorst, J. D. Pack // *Physical Review B.* — 1976. — Vol. 13, No. 12. — P. 5188–5192.
 150. Kresse G. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set / G. Kresse, J. Furthmüller // *Computational Materials Science.* — 1996. — Vol. 6, No. 1. — P. 15–50.
 151. Kresse G. Ab initio molecular dynamics for liquid metals / G. Kresse, J. Hafner // *Physical Review B.* — 1993. — Vol. 47, No. 1. — P. 558–561.
 152. Martin M. C. Magnetism and structural distortion in the $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ metallic ferromagnet / M. C. Martin, G. Shirane, Y. Endoh[et al.] // *Physical Review B.* — 1996. — Vol. 53, No. 21. — P. 14285–14290.
 153. Tsui F. Strain-dependent magnetic phase diagram of epitaxial $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ thin films / F. Tsui, M. C. Smoak, T. K. Nath, C. B. Eom // *Applied Physics Letters.* — 2000. — Vol. 76, No. 17. — P. 2421.
 154. Yu P. Interface control of bulk ferroelectric polarization / P. Yu, W. Luo, D. Yi[et al.] // *Proceedings of the National Academy of Sciences.* — 2012. — Vol. 109, No. 25. — P. 9710–9715.
 155. Maurice J.-L. Interfaces in $\{100\}$ epitaxial heterostructures of perovskite oxides

-
- / J.-L. Maurice, D. Imhoff, J.-P. Contour, C. Colliex // *Philosophical Magazine*. — 2006. — Vol. 86, No. 15. — P. 2127–2146.
156. Yoshimoto M. In situ determination of the terminating layer of $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ thin films using coaxial impact-collision ion scattering spectroscopy / M. Yoshimoto, H. Maruta, T. Ohnishi[et al.] // *Applied Physics Letters*. — 1998. — Vol. 73, No. 2. — P. 187–189.
157. Boschker H. Preventing the reconstruction of the polar discontinuity at oxide heterointerfaces / H. Boschker, J. Verbeeck, R. Egoavil[et al.] // *Advanced Functional Materials*. — 2012. — Vol. 22, No. 11. — P. 2235–2240.
158. Petrov A. Y. Surface octahedral distortions and atomic design of perovskite interfaces. / A. Y. Petrov, X. Torrelles, A. Verna[et al.] // *Advanced materials*. — 2013. — Vol. 25, No. 29. — P. 4043–8.
159. Poggini L. A combined ion scattering, photoemission, and dft investigation on the termination layer of a $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ spin injecting electrode / L. Poggini, S. Ninova, P. Graziosi[et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2014. — Vol. 118, No. 25. — P. 13631–13637.
160. Cooper D. R. Experimental review of graphene / D. R. Cooper, B. D’Anjou, N. Ghattamaneni[et al.] // *ISRN Condensed Matter Physics*. — 2012. — Vol. 2012. — P. No 501686.
161. Li L. H. Large-scale mechanical peeling of boron nitride nanosheets by low-energy ball milling / L. H. Li, Y. Chen, G. Behan[et al.] // *Journal of Materials Chemistry*. — 2011. — Vol. 21, No. 32. — P. 11862.
162. Liao Z. Controlled lateral anisotropy in correlated manganite heterostructures by interface-engineered oxygen octahedral coupling / Z. Liao, M. Huijben, Z. Zhong[et al.] // *Nature Materials*. — 2016. — Vol. 15, No. 4. — P. 425–431.
163. Zhang Q. Large spatial spin polarization at Benzene/ $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ spinterface: toward organic spintronic devices / Q. Zhang, L. Yin, W. Mi, X. Wang // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2016. — Vol. 120, No. 11. — P. 6156–6164.
164. Kuklin A. V. The direct exchange mechanism of induced spin polarization of low-dimensional π -conjugated carbon- and h-BN fragments at LSMO(001) mno-terminated interfaces / A. V. Kuklin, A. A. Kuzubov, E. A. Kovaleva[et al.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 2017. — Vol. 440. — P. 23–29.
165. Herwadkar A. Electronic structure of CrN: a borderline mott insulator / A. Herwadkar, W. R. L. Lambrecht // *Physical Review B*. — 2009. — Vol. 79, No. 3. — P. 35125.
166. Zhou L. Structural stability and thermodynamics of CrN magnetic phases from ab initio calculations and experiment / L. Zhou, F. Körmann, D. Holec[et al.] // *Physical Review B*. — 2014. — Vol. 90, No. 18. — P. 184102.

-
167. Heyd J. Hybrid functionals based on a screened coulomb potential / J. Heyd, G. E. Scuseria, M. Ernzerhof // *The Journal of Chemical Physics*. — 2003. — Vol. 118, No. 18. — P. 8207.
 168. Alling B. Effect of magnetic disorder and strong electron correlations on the thermodynamics of crn / B. Alling, T. Marten, I. A. Abrikosov // *Physical Review B*. — 2010. — Vol. 82, No. 18. — P. 184430.
 169. Baroni S. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory / S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, P. Giannozzi // *Reviews of Modern Physics*. — 2001. — Vol. 73, No. 2. — P. 515–562.
 170. Togo A. First principles phonon calculations in materials science / A. Togo, I. Tanaka // 2015. — Vol. 108. — P. 1–5.
 171. N. Eddine, E. F. Bertaut M. R. and J. P. Etude cristallographique de Cr(1-x)V(x)N a basse temperature / M. R. and J. P. N. Eddine, E. F. Bertaut // *Acta Cryst.* — 1977. — Vol. 33. — P. 3010–3013.
 172. Landau, L. D.; Lifshitz E. M. Statistical physics part i / E. M. Landau, L. D.; Lifshitz. — Oxford, U.K., 1980.
 173. Peierls P. R. Quelques propriétés typiques des corps solides / P. R. Peierls // .
 174. Nelson D. R. Fluctuations in membranes with crystalline and hexatic order / D. R. Nelson, L. Peliti // *Journal de Physique*. — 1987. — Vol. 48, No. 7. — P. 1085–1092.
 175. Doussal P. Le Self-consistent theory of polymerized membranes / P. Le Doussal, L. Radzihovsky // *Physical Review Letters*. — 1992. — Vol. 69, No. 8. — P. 1209–1212.
 176. Meyer J. C. The structure of suspended graphene sheets / J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson[et al.] // *Nature*. — 2007. — Vol. 446, No. 7131. — P. 60–63.
 177. Topsakal M. First-principles study of two- and one-dimensional honeycomb structures of boron nitride / M. Topsakal, E. Aktürk, S. Ciraci // *Physical Review B*. — 2009. — Vol. 79, No. 11. — P. 115442.
 178. Choudhuri I. Transition-metal embedded carbon nitride monolayers: high-temperature ferromagnetism and half-metallicity / I. Choudhuri, S. Kumar, A. Mahata[et al.] // *Nanoscale*. — 2016. — Vol. 8, No. 29. — P. 14117–14126.
 179. Zhou J. Theoretical predictions of freestanding honeycomb sheets of cadmium chalcogenides / J. Zhou, J. Huang, B. G. Sumpter[et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2014. — Vol. 118, No. 29. — P. 16236–16245.
 180. Marianetti C. A. Failure mechanisms of graphene under tension / C. A. Marianetti, H. G. Yevick // *Physical Review Letters*. — 2010. — Vol. 105, No. 24. — P. 245502.
 181. Sun W. A new 2D monolayer Bixene, M₂C (M = Mo, Tc, Os) / W. Sun, Y. Li, B. Wang[et al.] // *Nanoscale*. — 2016. — Vol. 8, No. 34. — P. 15753–15762.

-
182. Avramov P. Translation symmetry breakdown in low-dimensional lattices of pentagonal rings / P. Avramov, V. Demin, M. Luo[et al.] // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. — 2015. — Vol. 6, No. 22. — P. 4525–4531.
 183. Born M., Huang K. *Dynamical theory of crystal lattices*. Clarendon Press, 1988. 420 p.
 184. Mouhat F. Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems / F. Mouhat, F.-X. Coudert // *Physical Review B*. — 2014. — Vol. 90, No. 22. — P. 224104.
 185. Liu F. Ab initio calculation of ideal strength and phonon instability of graphene under tension / F. Liu, P. Ming, J. Li // *Phys. Rev. B*. — 2008. . — Vol. 76. — P. 064120.
 186. Song L. Large scale growth and characterization of atomic hexagonal boron nitride layers / L. Song, L. Ci, H. Lu[et al.] // *Nano Lett.* — Vol. 2010. —P. 3209–3215.
 187. Guo L. Elastic properties of van der waals epitaxy grown bismuth telluride 2D nanosheets / L. Guo, H. Yan, Q. Moore[et al.] // *Nanoscale*. — 2015. — Vol. 7.
 188. Kuklin A. V. Two-dimensional hexagonal CrN with promising magnetic and optical properties: a theoretical prediction / A. V. Kuklin, A. A. Kuzubov, E. A. Kovaleva[et al.] // *Nanoscale*. — 2017. — Vol. 9, No. 2. — P. 621–630.
 189. Choi J.-H. Linear scaling of the exciton binding energy versus the band gap of two-dimensional materials / J.-H. Choi, P. Cui, H. Lan, Z. Zhang // *Physical Review Letters*. — 2015. — Vol. 115, No. 6. — P. 66403.
 190. Tran V. Layer-controlled band gap and anisotropic excitons in few-layer black phosphorus / V. Tran, R. Soklaski, Y. Liang, L. Yang // *Physical Review B*. — 2014. — Vol. 89, No. 23. — P. 235319.
 191. Haruyama J. Graphene and graphene nanomesh spintronics / J. Haruyama, Junji // *Electronics*. — 2013. — Vol. 2, No. 4. — P. 368–386.
 192. Brixner L. H. Preparation and properties of the single crystalline AB₂-type selenides and tellurides of niobium, tantalum, molybdenum and tungsten / L. H. Brixner // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. — 1962. — Vol. 24, No. 3. — P. 257–263.
 193. Helveg S. Atomic-scale structure of single-layer MoS₂ nanoclusters / S. Helveg, J. Lauritsen, E. Laegsgaard[et al.] // *Physical review letters*. — 2000. — Vol. 84, No. 5. — P. 951–4.
 194. Kang J. Band offsets and heterostructures of two-dimensional semiconductors / J. Kang, S. Tongay, J. Zhou[et al.] // *Applied Physics Letters*. — 2013. — Vol. 102, No. 1. — P. 12111.
 195. Kan M. Structures and phase transition of a MoS₂ monolayer / M. Kan, J. Y. Wang, X. W. Li[et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2014. — Vol. 118, No. 3. — P. 1515–1522.