

Отчет о проделанной работе с использованием оборудования ИВЦ НГУ

1. Аннотация. Уникальные свойства двумерных (2D) материалов делают их весьма универсальными для широкого спектра применений. В последнее время особый интерес вызывают низкоразмерные структуры, полученные из объемных не ван-дер-ваальсовых материалов. Карбонат иттрия и манганит никеля являются перспективными материалами для создания таких низкоразмерных 2D-структур. Несмотря на это их фундаментальные свойства изучены слабо. В этой работе мы демонстрируем возможность получения 2D-карбоната иттрия и 2D манганита никеля. Электронные и оптические свойства как объемного (3D), так и двумерного материалов исследуются с использованием функционалов PBE и HSE06. 2D MnNiO_3 является ферромагнитным полупроводником с шириной запрещенной зоны 2,47 эВ, что на 0,51 эВ меньше, чем у 3D модификации. Объемный материал $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ прогнозируется с запрещенной зоной 7,06 эВ, запрещенная зона 2D-материала $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ на 0,4 эВ уже, что вызвано поверхностными эффектами и различной стехиометрией. Оптические свойства показывают, что изученные материалы прозрачны в видимой и ближней УФ-областях, что делает их перспективными для различных оптических применений, включая люминесцентные устройства, индуцированные легированием.

2. Тема работы. Структура и свойства новых материалов на основе слоистых соединений переходных металлов

3. Состав коллектива.

Куклин Артем Валентинович, старший научный сотрудник Департамента науки и инновационной деятельности ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», email: artem.icm@gmail.com.

Бегунович Людмила Витальевна, научный сотрудник Федерального исследовательского центра «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук», email: lyuda.illuzia@gmail.com.

4. Информация о гранте. Российский научный фонд, грант № 22-73-10047 «Новые двумерные материалы на основе неорганических кристаллов с ковалентным типом связи» (2022-2024 годы), руководитель – Куклин Артем Валентинович.

5. Научное содержание работы.

5.1 Постановка задачи. Изучение возможности двумерного расслоения объемного MnNiO_3 и $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, изучение электронных и оптических свойств объемного и двумерного MnNiO_3 и $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с использованием теории функционала плотности.

5.2 Современное состояние проблемы. Уделяется много усилий и внимания разработке и изготовлению новых материалов, отвечающих требованиям современных устройств. В настоящее время предложено много перспективных материалов, среди которых двумерные (2D) слои вызывают особый интерес благодаря их уникальным свойствам и возможности высокого масштабирования и минимизации устройств [1]. Свойства 2D материалов существенно отличаются от свойств их объемных аналогов. Это позволяет применять такие материалы в оптоэлектронике, катализе, хранении и генерации энергии, а также в датчиках для повышения эффективности устройств [2]. В последнее время всё большую популярность приобретает изготовление двумерных структур из объемных материалов с ковалентной связью [3-6]. В отличие от слоистых материалов, которые сохраняют свой элементный состав и стехиометрические соотношения после расслаивания, расслаивание не ван-дер-ваальсовых материалов приводит к образованию двумерных материалов с большим количеством оборванных связей и ненасыщенных координационных центров, вызванных разрывом химических связей между слоями [7]. Использование растворителей при расслаивании приводит к пассивации оборванных связей за счет образования новых связей с атомами и функциональными группами, а также адсорбции молекул растворителя на сколотой поверхности [8]. Это дает возможность модифицировать поверхность и получать функциональные материалы с

уникальными свойствами, пригодными для катализа, спинтроники и других областей [9]. Число экспериментально реализованных не ван-дер-ваальсовых 2D-структур растет из года в год. Наиболее популярными их представителями являются такие соединения, как гематен [6], ильменен [10], карбид бора [11-12], и CrTe [13]. Представляет интерес рассмотрение возможности расслоения других материалов, например $Y_2(CO_3)_3 \cdot nH_2O$ ($n = 2-3$) и $MnNiO_3$.

1. T. Roy, M. Tosun, J. S. Kang, A. B. Sachid, S. B. Desai, M. Hettick, C. C. Hu, and A. Javey, Field-Effect Transistors Built from All Two-Dimensional Material Components ACS Nano **8**, 6259 (2014).

2. R. Dong, T. Zhang, X. Feng Interface-assisted synthesis of 2D materials: trend and challenges Chem. Rev., 118 (2018), p. 6189.

3. J. Yuan, A. Balk, H. Guo, Q. Fang, S. Patel, X. Zhao, T. Terlier, D. Natelson, S. Crooker, J. Lou Room-temperature magnetic order in air-stable ultrathin iron oxide Nano Lett., 19 (2019), p. 3777.

4. T.P. Yadav, S.N. Shirodkar, N. Lertcumfu, S. Radhakrishnan, F.N. Sayed, K.D. Malviya, G. Costin, R. Vajtai, B.I. Yakobson, C.S. Tiwary, et al. Chromiteen: a new 2D oxide magnetic material from natural ore Adv. Mater. Interfaces, 5 (2018), p. 1800549.

5. A. Puthirath Balan, S. Radhakrishnan, C.F. Woellner, S.K. Sinha, L. Deng, C.D.L. Reyes, B.M. Rao, M. Paulose, R. Neupane, A. Apte, et al. Exfoliation of a non-van der Waals material from iron ore hematite Nat. Nanotechnol., 13 (2018), p. 602.

6. A.B. Puthirath, A.P. Balan, E.F. Oliveira, V. Sreepal, F.C. Robles Hernandez, G. Gao, N. Chakingal, L.M. Sassi, P. Thibeorchews, G. Costin, et al. Apparent ferromagnetism in exfoliated ultrathin pyrite sheets J. Phys. Chem., C 125 (2021), p. 18927.

7. C. Jin, L. Kou Two-dimensional non-van der Waals magnetic layers: functional materials for potential device applications J. Phys. d: Appl. Phys., 54 (2021), Article 413001

8. Y. Wei, M. Ghorbani-Asl, A.V. Krashennnikov Tailoring the electronic and magnetic properties of hematene by surface passivation: insights from first-principles calculations J. Phys. Chem. C, 124 (2020), p. 22784.

9. Tantis, S. Talande, V. Tzitzios, G. Basina, V. Shrivastav, A. Bakandritsos, R. Zboril Non-van der Waals 2D materials for electrochemical energy storage Adv. Funct. Mater., 33 (2023), p. 2209360.

10. A. Puthirath Balan, S. Radhakrishnan, R. Kumar, R. Neupane, S.K. Sinha, L. Deng, C.A.D.L. Reyes, A. Apte, B. Manmadha Rao, M. Paulose, et al. A non-van der Waals two-

dimensional material from natural titanium mineral ore ilmenite Chem. Mater., 30 (2018), p. 5923.

11. R.F. Gunnewiek, P.M. Souto, R.H. Kiminami Synthesis of nanocrystalline boron carbide by direct microwave carbothermal reduction of boric acid J. Nanomater., 2017 (2017), p. 3983468.

12. M. Kakiage, N. Tahara, S. Yanagidani, I. Yanase, H. Kobayashi Effect of boron oxide/carbon arrangement of precursor derived from condensed polymer-boric acid product on low-temperature synthesis of boron carbide powder J. Ceram. Soc. Jpn., 119 (2011), p. 422.

13. M. Wang, L. Kang, J. Su, L. Zhang, H. Dai, H. Cheng, X. Han, T. Zhai, Z. Liu, J. Han Two-dimensional ferromagnetism in CrTe flakes down to atomically thin layers Nanoscale, 12 (2020), p. 16427.

5.3 Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы.

Квантово-химические расчёты проводились в программном пакете VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) [1] с использованием базиса плоских волн и PAW формализма [2]. Обменно-корреляционные эффекты учитывались в рамках обобщенного градиентного приближения с использованием функционалов PBE [3] и HSE06 [4]. Для описания локализованных и сильно коррелированных d электронов атомов марганца и никеля использовалась упрощенная форма Хаббардовской коррекции – U поправка, предложенная С. Л. Дударевым и соавторами в работе [5]. Эффективный параметр U составлял 3,9 эВ для марганца и 6,2 эВ для никеля. Энергия обрезания плоской волны была равна 500 и 600 эВ соответственно для расчетов с $Y_2(CO_3)_3 \cdot nH_2O$ и $MnNiO_3$. Критерий полной минимизации энергии был равен 10^{-4} эВ, максимальное значение сил, действующих на атомы в оптимизированных структурах, составляло 10^{-2} эВ \AA^{-1} . Первая зона Бриллюэна для элементарной ячейки объемного и двумерного $Y_2(CO_3)_3 \cdot nH_2O$ была разбита, соответственно, на $9 \times 6 \times 3$ и $6 \times 4 \times 1$ гамма-центрированных k -точек, сгенерированных согласно схеме Монхорста-Пака [6]. Для элементарной ячейки 3D и 2D $MnNiO_3$ использовалась сетка $12 \times 12 \times 4$ и $12 \times 12 \times 1$. Оптические свойства рассчитывались методом TDDFT в приближении Тамма–Данкова путем решения уравнения Казиды [7-9]. Программное обеспечение VESTA (Visualization for Electronic and Structural Analysis) [10] использовалось для представления атомных структур.

1. Kresse, G.; Furthmüller J 1996 Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set *Phys. Rev. B* 54 11169–86
2. Bloch P E 1994 Projector augmented-wave method *Phys. Rev. B* 50 17953–79
3. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // *Phys. Rev. Lett.* 1996. Vol. 77. P. 3865–3868.
4. Krukau A. V et al. Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals // *J. Chem. Phys.* 2006. Vol. 125. P. 224106.
5. Wang, W. The Confined Interlayer Growth of Ultrathin Two-Dimensional Fe₃O₄ Nanosheets with Enriched Oxygen Vacancies for Peroxymonosulfate Activation / W. Wang, Y. Liu, Y. Yue, H. Wang, G. Cheng, C. Gao // *ACS Catal.* - 2021. - Vol.11, №17. - P. 256-265.
6. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations *Phys. Rev. B*, 1976, 13, 5188–5192.
7. L.X. Benedict, E.L. Shirley, R.B. Bohn Optical absorption of insulators and the electron-hole interaction: an ab initio calculation *Phys. Rev. Lett.*, 80 (1998), p. 4514
8. S. Albrecht, L. Reining, R. Del Sole, G. Onida Ab initio calculation of excitonic effects in the optical spectra of semiconductors *Phys. Rev. Lett.*, 80 (1998), p. 4510
9. M. Rohlfing, S.G. Louie Electron-hole excitations in semiconductors and insulators *Phys. Rev. Lett.*, 81 (1998), p. 2312
10. Momma K and Izumi F 2011 VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data *J. Appl. Crystallogr.* 44 1272–6

5.4 Полученные результаты. На начальном этапе были оптимизированы элементарные ячейки 3D MnNiO₃ и Y₂(CO₃)₃·2H₂O. Направление расщепления было выбрано на основе структурной анизотропии кристаллов. Исходя из чего предполагалось, что Y₂(CO₃)₃·2H₂O может быть расщеплен вдоль карбонатных групп, которые связывают слои между собой. Расщепление приводит к двум возможным поверхностным окончаниям, где карбонатная группа может сохраняться в объемной фазе или появляться в 2D-фазе. В данной работе мы рассмотрели 2D-модель, где карбонатная группа сохраняется в объемной части пластины. MnNiO₃ может быть расщеплен вдоль кристаллографической плоскости (001) по самым длинным (слабым) связям. Поскольку в данной структуре имеется два типа анизотропных связей, представляет интерес рассмотрение двух вариантов расслоения структуры: по

самым длинным связям Ni-O и по самым длинным связям Mn-O. При расслоении будут получаться 2D структуры с атомами никеля или марганца на поверхности. Для расчета энергии эксфолиации двумерных материалов были сконструированы и оптимизированы пластины из манганита никеля и карбоната иттрия. Далее моделировали отделение 2D структур минимальной толщины от пластины, поднимая их на расстояние $\Delta=8 \text{ \AA}$ от исходного состояния с шагом 1 \AA . Энергию эксфолиации привели к единице площади поверхности элементарной ячейки. Результаты расчетов показали, что энергетически предпочтительнее отслоение 2D-слоя MnNiO_3 по наиболее длинным связям Ni-O, с образованием двумерного слоя с ионами никеля на поверхности. Для этого потребуется затратить $0,20 \text{ eV/\AA}^2$ (что соответствует $3,24 \text{ Дж/м}^2$). Полученное значение энергии эксфолиации немного меньше, чем энергия эксфолиации 2D FeS_2 , который ранее был успешно расслоён в ходе эксперимента. Энергии расщепления для FeS_2 и карбоната иттрия довольно близки друг к другу и равны $3,83 \text{ Дж/м}^2$. В то же время энергия расщепления экспериментально полученного гематита выше. Это говорит о возможности получения 2D MnNiO_3 и 2D $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ методом жидкофазной экстракции путем жидкофазного расслоения.

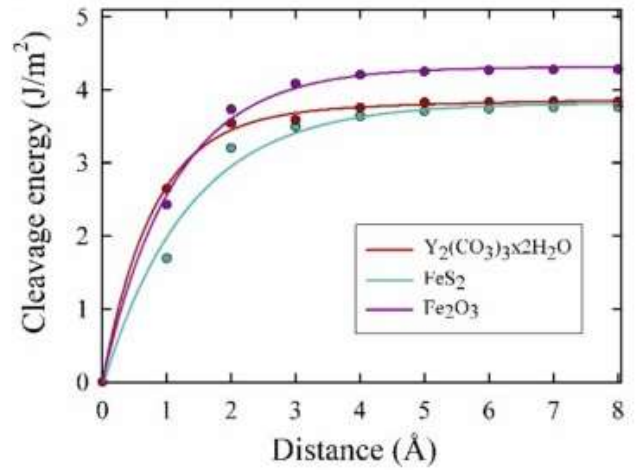
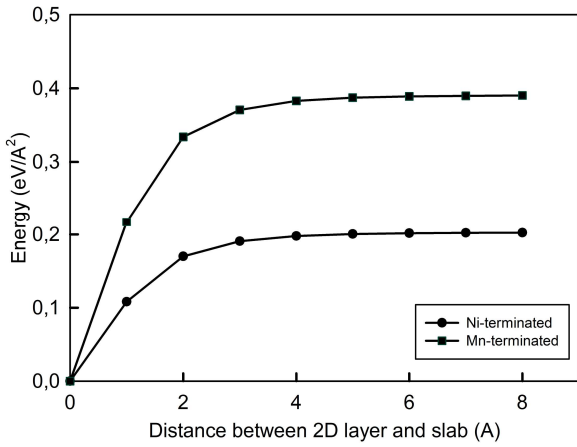
Полученные структуры 2D были оптимизированы с вакуумным промежутком не менее 15 \AA вдоль нормали к плоскости слоя. В структуре 2D MnNiO_3 наблюдается гексагональный тип решетки, постоянная решетки $a = b = 5,00 \text{ \AA}$, толщина структуры составляет $3,021 \text{ \AA}$, сохраняется стехиометрический состав соединения. При образовании двумерного материала происходит выравнивание длин связей: все связи одного типа эквивалентны по длине. Результаты расчетов показали, что 2D структура также как и 3D является ферромагнитным полупроводником. Полный магнитный момент составляет $1,020 \mu_B$ на формульную единицу. Наблюдается непрямая запрещенная зона, ширина которой составляет $1,9088 \text{ эВ}$, что на $0,51 \text{ эВ}$ меньше по сравнению с шириной запрещенной зоны 3D MnNiO_3 . В состояниях со спином «вверх» запрещенная зона больше и равна $3,2920 \text{ эВ}$.

Использование гибридного функционала HSE06 для учета обменно-корреляционных эффектов в системе существенно увеличивает ширину запрещенной зоны до 2,4686 эВ.

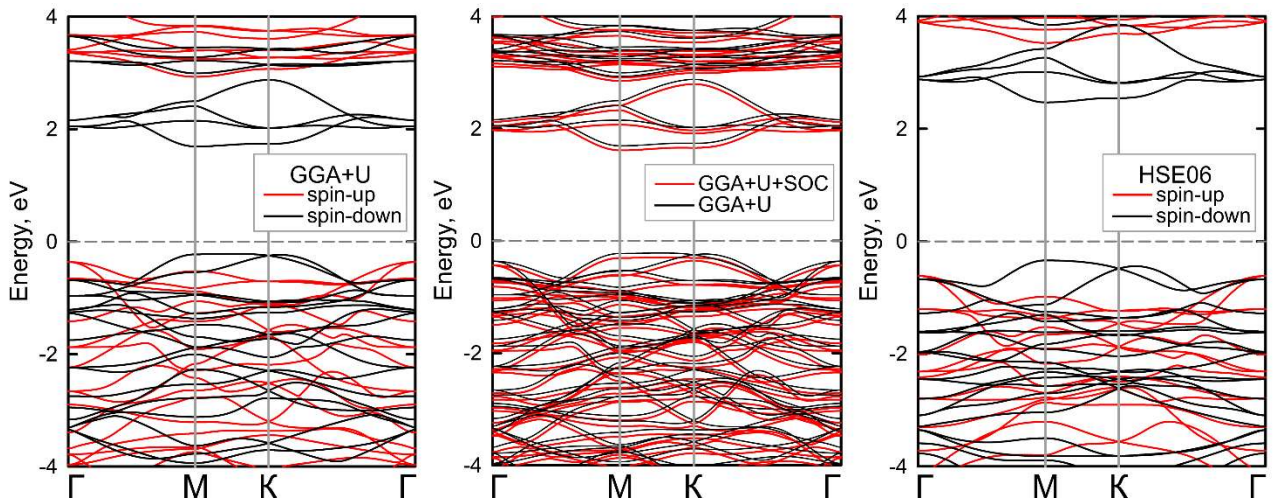
Постоянные решетки двумерного карбоната иттрия $a = 6,00 \text{ \AA}$, $b = 9,11 \text{ \AA}$, Толщина пластины составила $15,63 \text{ \AA}$. Стехиометрия в 2D фазе ($Y_8C_{10}O_{46}H_{28}$) отличается от стехиометрии в объеме ($Y_8C_{12}O_{44}H_{16}$). Переход к 2D структуре уменьшает число атомов углерода, поскольку межслоевые карбонатные группы остаются прикрепленными к объемной фазе при расслоении. Однако в местах разорванных связей образуются новые связи с группами OH и катионами водорода, что приводит к увеличению числа атомов H и O по сравнению с объемным материалом. Это вызывает незначительное различие в электронных свойствах расслоенного 2D материала. Двумерный материал, как и трехмерный, является изолятором с прямой запрещенной зоной, ширина которой равна 5,10 эВ, что на 0,4 эВ уже по сравнению с объемной структурой. HSE06 показывают ширину запрещенной зоны 6,75 эВ.

Далее были проведены расчеты спектров поглощения для 2D и 3D $MnNiO_3$. Результаты расчетов показывают, что 3D $MnNiO_3$ поглощает кванты света в УФ области спектра, максимум поглощения располагается на 150 нм. Спектр поглощения 2D $MnNiO_3$ существенно шире. Двумерный материал поглощает кванты света не только в УФ, но и в видимой области спектра вплоть до 500 нм. Максимум поглощения располагается на 180 нм. Объемный материал $Y_2(CO_3)_3 \cdot 2H_2O$ начинает поглощать свет при 170–180 нм. Поглощение достигает максимума в УФ-области спектра при длине волны $\lambda = 155 \text{ нм}$. Двумерный карбонат иттрия обладает аналогичными оптическими свойствами, в то время как его максимум поглощения смещен в синюю сторону относительно объема и расположен при $\lambda = 135 \text{ нм}$. Оба материала являются прозрачными в видимом и ближнем ультрафиолетовом диапазоне.

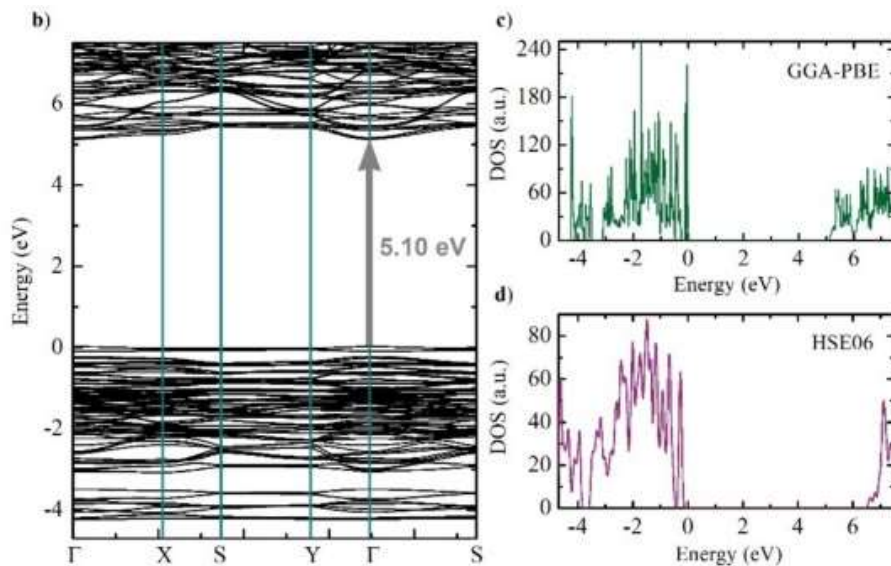
5.5 Иллюстрации, визуализация результатов.



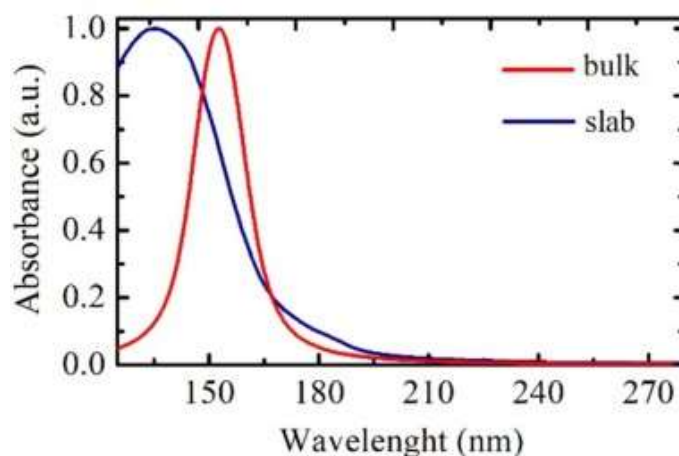
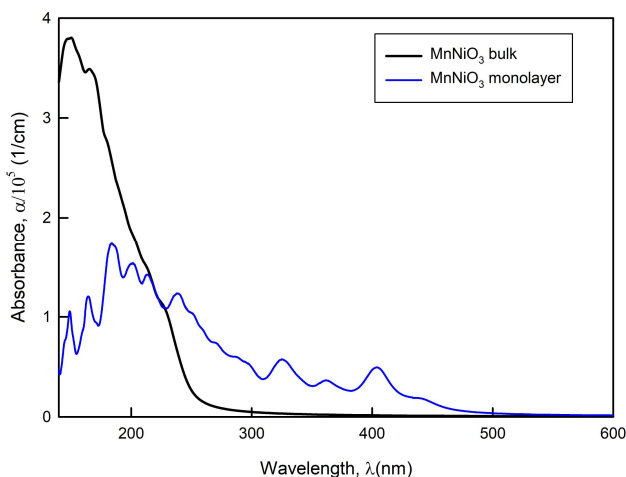
Зависимость энергии от расстояния между 2D MnNiO₃, Y₂(CO₃)₃·2H₂O, FeS₂ и Fe₂O₃ и пластиной из соответствующего материала.



Зонная структура 2D MnNiO₃, рассчитанная на разных уровнях теории функционала плотности. Уровень Ферми принят за ноль.



Зонная структура и плотности состояний 2D $Y_2(CO_3)_3 \cdot 2H_2O$ на разных уровнях теории функционала плотности. Уровень Ферми принят за ноль.



Спектр поглощения 2D MnNiO₃ и $Y_2(CO_3)_3 \cdot 2H_2O$ (синие линии) в сравнении со спектрами поглощения 3D MnNiO₃ и 3D $Y_2(CO_3)_3 \cdot 2H_2O$.

6. Эффект от использования кластера в достижении целей работы.

Все квантово-химические расчеты, результаты которых приведены выше, проводились на базе оборудования ИВЦ НГУ. Проведение таких расчетов невозможно на персональных компьютерах по причине ресурсоемкости оптимизационного алгоритма, как по объему требуемой памяти, так и по времени счета. Таким образом, использование кластера является необходимым условием для успешного достижения целей работы.

7. Перечень публикаций, содержащих результаты работы

1. Electronic structure and theoretical exfoliation of non-van der Waals carbonates into low-dimensional materials: A case of $Y_2(CO_3)_3$ / E. A. Kirshneva, **L. V. Begunovich**, D. R. Engelhardt, S. V. Saikova, H. Ågren, A. V. Kuklin // Computational Materials Science. – 2024. – Vol. 245. – P. 113329, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2024.113329>, Impact Factor: 3.1.