

**Тема проекта:** Theoretical design of spin-polarized vertical heterostructures based on carbon materials (Теоретическое моделирование вертикальных гетероструктур на основе углерод-содержащих фрагментов, обладающих спин-поляризацией)

**Данная работа реализуется в рамках гранта** РФФИ «Дизайн и исследование свойств низкоразмерных металл-органических каркасных наноматериалов для квантовых приложений»

**Номер гранта:** 19-73-10015

**Руководитель:** Куклин Артем Валентинович, Кандидат физико-математических наук

**Срок выполнения** 07.2019 - 06.2022

**Состав коллектива:**

Куклин Артем Валентинович, канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник НИЧ СФУ

Бегунович Людмила Витальевна, младший научный сотрудник НИЧ СФУ  
Аврамов Павел Вениаминович, доктор физ.-мат. наук, ведущий научный сотрудник ТГУ

Мельчакова Юлия Антоновна, инженер-исследователь НИЧ СФУ, аспирант ТГУ  
Холтобина Анастасия Сергеевна, аспирант СФУ

Николаева Кристина Максимовна, аспирант СФУ

Закомирный Вадим Игоревич, PhD, научный сотрудник Института вычислительного моделирования СО РАН, Красноярск

**Результаты работы:**

**1. Изучение кривых потенциальной энергии миграционных процессов систем на основе биграфена и графитоподобного нитрида углерода.**

Целью данной работы является описание особенностей адсорбции и миграции атомов переходных металлов первого ряда на биграфене с двойной вакансией и  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  в качестве моделей для экспериментально наблюдаемых условий роста нанокластеров ПМ. В рамках работы посредством расчета электронной структуры методами GGA PW PBC были исследованы пути адсорбции и миграции атомов ТМ (Ti, Mn, Fe) на 2D  $g\text{-CN}_x$  и биграфеновых гетероструктурах с двойной вакансией. Адсорбция атомов переходных металлов на двойной вакансии биграфена характеризуется более низкими барьерами миграции между внутренними и внешними адсорбционными позициями по сравнению с адсорбцией на биграфене с одной вакансией.

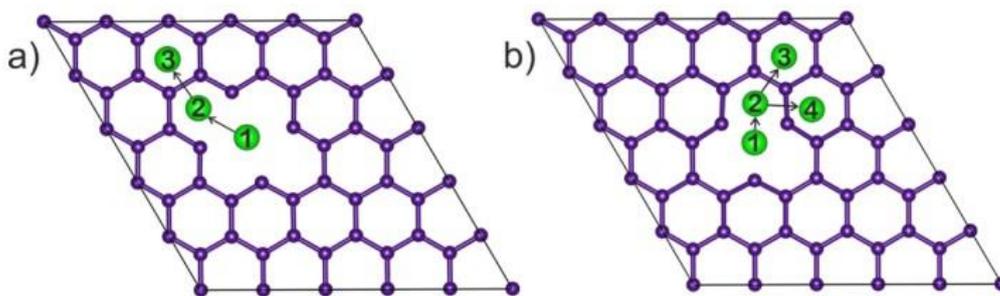


Рисунок 1. Модель пути миграции ПМ из (а) двойной вакансии; (б) одиночной вакансии. ПМ и атомы углерода обозначены зелеными и фиолетовыми шариками, соответственно

Сравнение энергий адсорбции показало, что предпочтительным является образование комплексов с внутренней адсорбцией, а потенциальные барьеры миграции атомов ПМ по поверхности за пределы вакансии значительно выше, что обеспечивает стабильность гибридных структур. Было доказано, что второй слой биграфена играет важную роль в стабилизации структур за счет образования внутренних сорбированных комплексов.

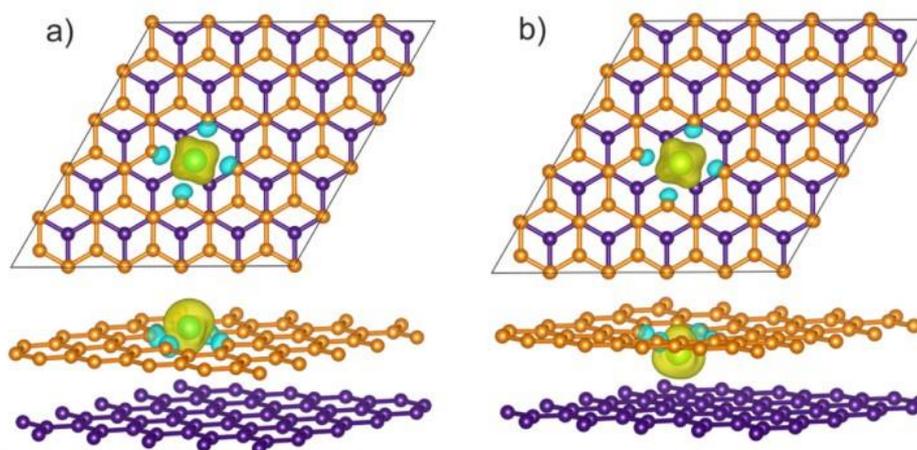


Рисунок 2. Пространственное распределение спиновой плотности в (а) внешнем сорбированном Mn; (б) внутреннем сорбированном Mn на двойной вакансии биграфена. Атомы углерода верхнего и нижнего графеновых слоев обозначены оранжевыми и фиолетовыми шариками. Желтые (синие) области соответствуют плотности спин вверх (спин вниз)

Также было установлено, что атомы Fe/Mn проникают в поры g-CN<sub>2</sub>, в то время как в случае g-CN<sub>1</sub> они остаются на поверхности. Переходное состояние участка Fe было оценено на расстоянии 7,5 Å от g-CN<sub>1</sub>. Было установлено, что асимметричное положение (2) является энергетически более выгодным, и атом Fe может мигрировать в него из ароматического (1) и положения над фрагментом g-CN<sub>1</sub> (3). Также было установлено, что атомы металла могут образовывать металлические кластеры.

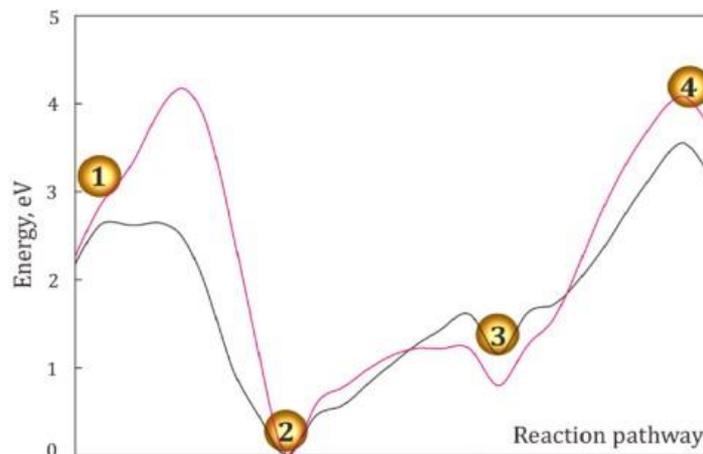


Рисунок 3. Поверхность потенциальной энергии миграции атомов Fe и Mn по поверхности g-CN<sub>1</sub>, изображенные черным и фиолетовым цветом, соответственно. Каждая позиция обозначена соответствующим номером

Уникальная атомная, электронная структура и спиновые свойства нанопористых 2D гетероструктур ТМ/биграфен и ТМ/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> потенциально могут быть интересны для применения в качестве катализаторов и биосенсоров для биомедицинских приложений.

## 2. Образование спинтерфейса на основе α-секситиофена и ферромагнитных подложек.

Фокус данной работы сосредоточен на изучении взаимодействия между сопряженным олиготиофеном, 6Т (секситиофен) и LSMO, который является одним из первых гибридных интерфейсов, используемых в устройствах спиновой инжекции. 6Т - это плоская стержнеподобная органическая молекула, которая содержит шесть тиофеновых колец, соединенных между собой. Она может быть легко сублимирована в сверхвысоком вакууме (СВВ), что является необходимым условием для контроля и воспроизводимости межфазных состояний, а также образует упорядоченные тонкие слои на твердых поверхностях.

Первопринципные расчеты на основе теории функционала плотности (DFT) помогают преодолеть и уточнить результаты экспериментальных работ по определению способа координации 6Т, энергии связи и типу взаимодействия фрагментов 6Т/LSMO. Результаты исследования показали, что изученный спинтерфейс характеризуется дисперсионным взаимодействием между фрагментами посредством сил ван-дер-Ваальса. Однако тем не менее было определено, что спиновая поляризация распространяется на всю молекулу 6Т. Наличие спиновой поляризации молекулярных состояний было обнаружено в случае органической молекулы адсорбированной на Mn-O-терминированной поверхности LSMO.

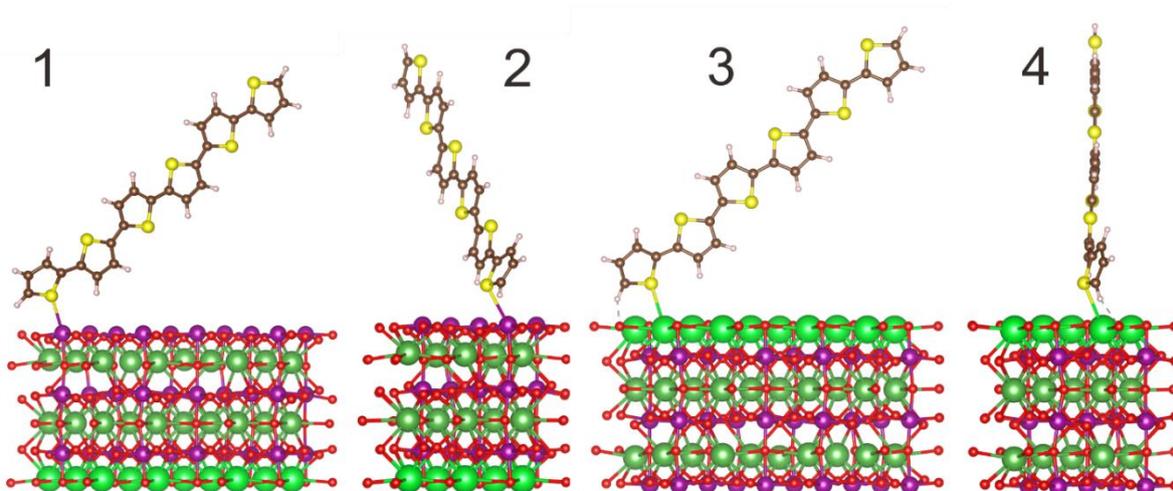
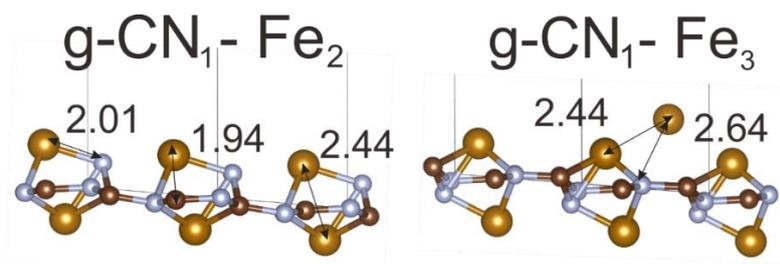


Рисунок 4. Структура интерфейса бТ/LSMO с (а) окончанием MnO (1-2) и (б) окончанием SrO (3-4). Атомы Mn, O, La, Sr, C и S изображены фиолетовым, красным, зеленым, неоновым, коричневым и желтым цветом, соответственно. Атомы S связаны с атомами Mn (1,2) и Sr (3,4)

### 3. Теоретическое моделирование комплексных квантовых материалов для спин-связанных применения и фотоиндуцированного гетерогенного катализа: $(Fe_n)@g-CN1$ ( $n = 2,3$ ) и $(Mn)@(g-CN1)_2$

Настоящая работа посвящена описанию особенностей адсорбции атомов Fe и Mn на  $g-C_3N_4$  (изомер  $g-CN_1$ ). Было разработано две модели:  $g-CN_1-Fe_n$  и  $Mn-(CN_1)_2$ . Исследованы структурные и электронные свойства обеих предложенных моделей. С помощью теории функционала плотности (DFT) были исследованы такие характеристики как атомная структура, электронные свойства и пространственное распределение спиновой плотности гетероструктуры, состоящей из 3d-металлов (Fe, Mn), адсорбированных на тонких пленках  $g-C_3N_4$  различной морфологии (Рисунок 5). Электронные свойства изменяются в зависимости от количества адсорбированных атомов, которые позволяют использовать эти материалы в качестве сенсора. Также было обнаружено, что разработанные гетероструктуры обладают полуметаллическими свойствами, что позволяет использовать их для перспективных спиновых квантовых материалов.



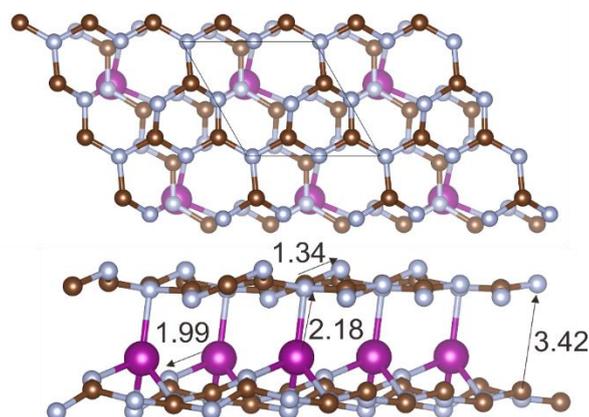


Рисунок 5. Структура  $g\text{-CN}_1\text{-Fe}_n$  ( $n = 2,3$ ) (сверху) и структура  $\text{Mn}-(g\text{-CN}_1)_2$  (снизу). Атомы азота показаны серым цветом, атомы углерода - коричневым цветом, атомы железа - золотым цветом, атомы марганца - фиолетовым. Элементарная ячейка ограничена границами параллелограмма

Было установлено, что адсорбция атомов Fe и Mn резко влияют на структуру и электронные свойства  $(\text{Fe}_n)\text{@}g\text{-CN}_1$ ,  $n = 2,3$  и  $(\text{Mn})\text{@}(g\text{-CN}_1)_2$  гетероструктур. Разница между результатами, полученными методами PBE и HSE для  $(\text{Fe}_n)\text{@}g\text{-CN}_1$ ,  $n = 2,3$  демонстрирует сложную природу взаимодействия между фрагментами. Был сделан вывод, что PBC HSE подход является предпочтительным для получения картины распределения электронной плотности. В рамках расчетов GGA/PBE и GGA/HSE  $(\text{Mn})\text{@}(g\text{-CN}_1)_2$  является полуметаллическим материалом с шириной запрещенной зоны 0,5 эВ в  $\alpha$ -канале, в то время как для электронов во спином вниз наблюдается ненулевая электронная плотность на уровне Ферми локализованная на фрагменте  $g\text{-CN}_1$ . Различная парциальная плотность состояний и отсутствие смешивания Fe  $d$ -орбиталей атомов железа, координируемых разными сторонами  $g\text{-CN}_1$ , непосредственно демонстрирует различные электронные свойства Fe центров для  $(\text{Fe}_n)\text{@}g\text{-CN}_1$ ,  $n = 2,3$ . Наличие уникальных электронных свойств дает возможность использовать предложенные  $(\text{Fe}_n)\text{@}g\text{-CN}_1$ ,  $n = 2,3$  и  $(\text{Mn})\text{@}(g\text{-CN}_1)_2$  гетероструктуры для квантовых и спиновых приложений и гетерогенных гетероструктур, приложений и гетерогенного катализа.

#### 4. Дизайн спин-поляризованных вертикальных тройных гетероструктурах, обладающих полупроводниковыми свойствами и туннельным эффектом

Для создания спин-поляризованных ван-дер-ваальсовых  $g\text{-CN}_2/\text{CrI}_3/g\text{-CN}_2$  и  $\text{CrI}_3/g\text{-CN}_2/\text{CrI}_3$  тройных гетероструктур были использованы ферромагнитный 2D  $\text{CrI}_3$  толщиной в одну ячейку (ширина запрещенной зоны 1,25 эВ, температура Кюри 60К, плоская зонная структура). и монослой неполяризованного 2D  $g\text{-CN}_2$  (ширина запрещенной зоны 2,7 эВ и плоская зонная структура) фрагменты были использованы для создания тройных гетероструктур (Рисунок 6).

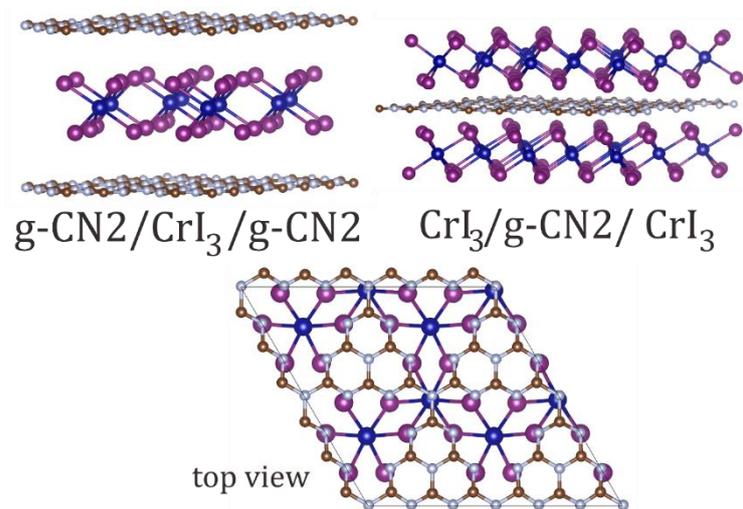


Рисунок 6. Структура предложенных гетероструктур, где атомы хрома отображены синим цветом, атомы йода – пурпурным, атомы углерода – коричневым, атомы азоты – серым

Оба типа гетероструктур обладают нескомпенсированными спиновыми моментами, локализованными на ионах Cr<sup>3+</sup>. Спиновая плотность гетероструктур локализована на фрагментах CrI<sub>3</sub> с плотностями спин-вверх и спин-вниз в позициях ионов Cr и I, соответственно (Рисунок 7). Учитывая отсутствие спин-поляризации фрагмента g-CN<sub>2</sub>, либо AFM, либо FM типы взаимодействий в гетероструктуре CrI<sub>3</sub>/g-CN<sub>2</sub>/CrI<sub>3</sub> могут быть отнесены исключительно к электронной подсистеме CrI<sub>3</sub>-CrI<sub>3</sub>.

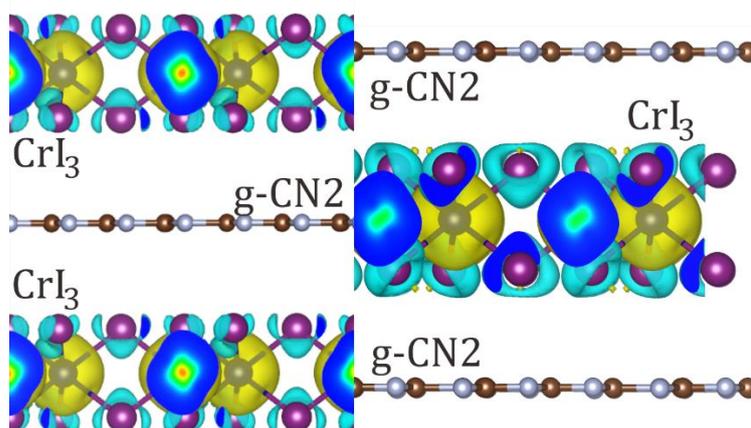


Рисунок 7. Распределение спиновой плотности. Плотность электронов со спином вверх отображена желтым цветом, а плотность электронов со спином вниз – синим

Предложенные спин-поляризованные вертикальные гетероструктуры со слабым зазором vdW на основе 2D графитового нитрида углерода и ферромагнитных фрагментов CrI<sub>3</sub> были разработаны и исследованы методом

GGA/PBE DFT. Расчеты электронной структуры гетероструктуры CrI<sub>3</sub>/g-CN<sub>2</sub>/CrI<sub>3</sub> показали, что FM и AFM состояния энергетически вырождены с разницей в энергии меньше, чем точность DFT подхода. Плотность электронных состояний демонстрирует значительные различия между FM и AFM выравниваниями спинов в гетероструктуре CrI<sub>3</sub>/g-CN<sub>2</sub>/CrI<sub>3</sub>, вызванные нековалентными обменными взаимодействиями между фрагментами CrI<sub>3</sub>. Статистика разделения синглет/триплет и почти плоские дисперсионные законы спин-поляризованных валентных полос и полос проводимости гетероструктуры должны эффективно увеличивать интегральные вероятности опико-электронных переходов между полосами. Пространственное разделение полос, вызванное туннельным барьером, эффективно предотвращает рекомбинацию спин-поляризованных фотоиндуцированных носителей, что открывает большой потенциал для предлагаемых гетероструктур для передовых спин- и фотоприложений.

**Текущее состояние работы:** На данный момент опубликовано 4 работы в высокорейтинговых журналах, цитируемых базами Scopus и WOS: Applied Surface Science, The Journal of Physical Chemistry C, Computational Materials Science, Phys. Chem. Chem. Phys. Использование суперкомпьютера информационно-вычислительного центра НГУ позволяет быстро и продуктивно проводить расчеты периодических систем. Работа на данном суперкомпьютере была очень удобной и комфортной: было малое количество сбоев, время ожидания начала задач было приемлемым, а так же хочется отметить своевременное оповещение о каких-либо технических работах.

#### **Список публикаций:**

1. Iuliia Melchakova, Kristina M. Nikolaeva, Evgenia A. Kovaleva, Felix N. Tomilin, Sergey G. Ovchinnikov, Olga N. Tchaikovskaya, Pavel V. Avramov, Alexander A. Kuzubov "Potential energy surfaces of adsorption and migration of transition metal atoms on nanoporus materials: The case of nanoporus bigraphene and G-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>" Applied Surface Science, 2021, Volume 540, 148223

DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.148223

2. Ilaria Bergenti, Alberto Riminucci, Patrizio Graziosi, Cristiano Albonetti, Mattia Benini, Stefano Toffanin, Sergio G. Lopez, Rajib K. Rakshit, Manju Singh, Phillip D. Bentley, Iuliia A. Melchakova, Pavel V. Avramov, Valentin A. Dediu, and Andrew Pratt, Spinterface Formation at  $\alpha$ -Sexithiophene/Ferromagnetic Conducting Oxide, The Journal of Physical Chemistry C, 2021, 125, 11, 6073–6081

DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c09713

3. Iu. Melchakova, O.N. Tchaikovskaya, P. Avramov, Towards advanced complex quantum materials for spin-related applications and photo-induced

heterogeneous catalysis: The case of (Fe)*n*@g-CN1 (n = 2,3) and (Mn)*n*@(g-CN1)<sub>2</sub>  
/ Computational Materials Science, Volume 197, 2021, 110610, ISSN 0927-0256,  
DOI: 10.1016/j.commatsci.2021.110610.

4. Iu. Melchakova, P. Avramov, Tunnel barrier engineering of spin-polarized mild  
band gap vertical ternary heterostructures / Phys. Chem. Chem. Phys., 2021, 23,  
22418 - 22422  
DOI: 10.1039/D1CP02051J