

Тема проекта: Theoretical investigation of 2D materials with significant spin-related properties (Теоретическое моделирование двумерных материалов с выраженными спиновыми свойствами)

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

Введение

Спин-поляризованные квантовые материалы имеют важное значение для множества научных и технологических приложений, связанных с квантовыми вычислениями, спинтроникой и новыми типами памяти. Существует несколько областей использования квантовых материалов, которые являются перспективными как в прикладной области, так и для фундаментальных исследований:

- 1) Разработка спинтронных технологий: Спинтроника — это область, которая исследует использование спина электрона (вместо его заряда) для хранения и обработки информации. Спин-поляризованные материалы играют важную роль в создании спинтронных устройств, таких как магнитные память (например, магниторезистивные элементы), где используется управление направлением спина для кодирования данных.
- 2) Квантовые вычисления: Спин является квантовым свойством частиц, и спин-поляризованные материалы могут быть использованы для создания квантовых битов (кубитов) в квантовых компьютерах. Например, кубиты могут быть реализованы с использованием спиновых состояний, где важным параметром будет способность управлять поляризацией спинов для создания устойчивых состояний, которые могут быть использованы в вычислениях.
- 3) Квантовые эффекты и их изучение: Спин-поляризованные материалы часто демонстрируют необычные квантовые эффекты, такие как квантовый эффект Холла, топологические изоляторы или магнетизм на основе спинов.

Эти эффекты могут быть полезны для изучения фундаментальных аспектов квантовой механики и создания новых классов материалов с уникальными свойствами.

- 4) Создание новых типов магнитных материалов: Спин-поляризованные материалы могут использоваться для разработки новых магнитных материалов с особыми свойствами, такими как сверхпроводимость, магнетизм или электрооптические эффекты. Например, исследование магнитных изоляторов и топологических изоляторов с использованием спин-поляризованных состояний может привести к созданию новых устройств и материалов с уникальными характеристиками.
- 5) Оптимизация энергетической эффективности: В спинтронных устройствах информация может передаваться и обрабатываться с меньшими потерями энергии, поскольку управление спином требует меньше энергии, чем движение заряженных частиц. Это может привести к созданию более энергоэффективных технологий.

Таким образом, спин-поляризованные квантовые материалы открывают новые возможности для разработки высокоэффективных, надежных и инновационных технологий, начиная от квантовых компьютеров и до новых типов памяти и датчиков. А разработка новых двумерных материалов для такого направления поможет спроектировать потенциальных кандидатов на роль платформы устройств спин-поляризованной спинтроники.

Результаты работы:

На протяжении последних 4 лет работы, благодаря мощностям суперкомпьютера информационно-вычислительного центра НГУ было проведено 10 исследований, посвящённых теоретическому моделированию наноразмерных структур. Основные результаты приведены далее.

1. Потенциальные энергетические поверхности адсорбции и миграции атомов переходных металлов на нанопористых материалах: Случаи нанопористого биграфена и $g\text{-C}_3\text{N}_4$ *Applied Surface Science*

В рамках теории функционала плотности изучена адсорбция и миграция атомов переходных металлов (ПМ) первого ряда на нанопористых двумерных материалах, таких как биграфен с двойными вакансиями и $g\text{-C}_3\text{N}_4$, в качестве активных центров для роста нанокластеров ПМ. Обсуждались как термодинамические, так и кинетические аспекты синтеза композитов. Установлено, что потенциальные барьеры миграции адатомов с внешней поверхности биграфена в межслоевое пространство через двойную вакансию имеют достаточно низкие значения. Высокие потенциальные барьеры миграции ПМ вдоль плоскости углерода препятствуют кластеризации ПМ из-за повышенной химической активности двойных вакансий, что дает возможность захватывать поверхностные адатомы. Как было показано для монослоя графена, уменьшение концентрации вакансий снижает барьер миграции адатомов вдоль поверхности, а второй графеновый лист в биграфене приводит к стабилизации структуры. Исследовано поведение ПМ-атома относительно наноллистов $g\text{-CN}_2$ и $g\text{-CN}_1$.

Получены и обсуждены поверхности потенциальной энергии. Миграционные барьеры оказались преодолимыми, что означает высокую вероятность миграции адатомов ПМ в глобальные минимумы и образования вакансий ПМ. Сравнение значений барьеров с фактором Больцмана показало, что просто самостоятельные колебания температуры не могут инициировать структурные переходы. Свойства разработанных структур могут представлять интерес для производства катализаторов и биосенсоров биомедицинского назначения.

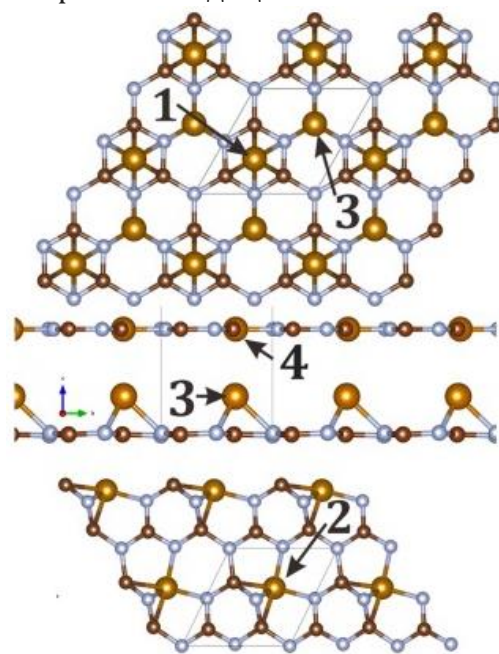


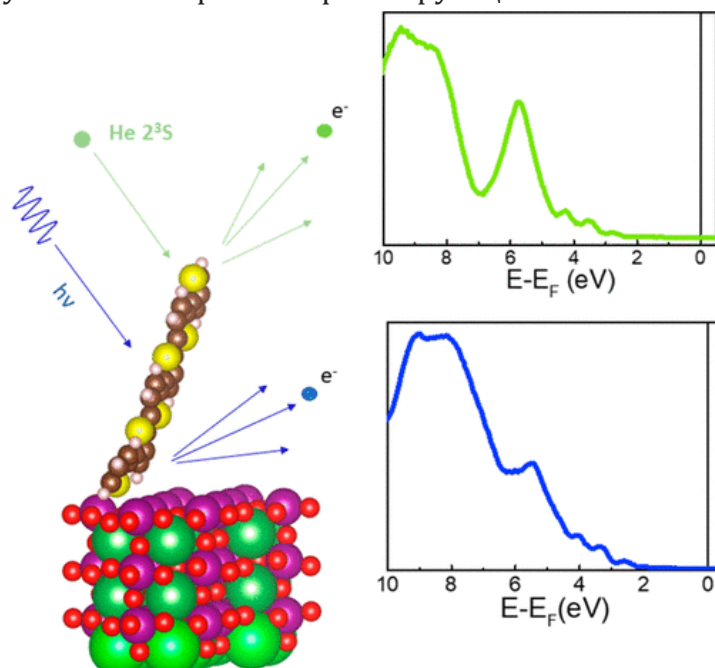
Рисунок 1. Места расположения атомов ПМ на g-CN₁. Элементарные ячейки обозначены параллелограммами. Атомы Fe/Mn изображены золотым цветом.

Каждая отдельная позиция обозначена соответствующими номерами: ароматическая (1), асимметричная (2), внеплоскостная (3) и внутрислоскостная (4)

2. Формирование спинтерфейса в α -секситиофене/ферромагнитном проводящем оксиде *The Journal of Physical Chemistry C*

Неорганические/молекулярные спиновые поверхности - идеальная платформа для создания систем с необычными спиновыми эффектами. Понимание и управление этими спиновыми эффектами является обязательным условием для использования таких интерфейсов в устройствах. С этой целью была исследована адсорбция α -секситиофена (α -6T) на La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ (LSMO) как одной из прототипических комбинаций материалов, используемых в органических спинтронных устройствах. Атомно-силовая микроскопия (АСМ), конфокальная фотолюминесценция, рентгеновская и ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия, а также спектроскопия метастабильного де-возбуждения позволили выявить структуру и электронную конфигурацию 6T для различных покрытий поверхности. Этот набор данных позволил определить характерные особенности занятых состояний: диаграмму направленности и рабочую функцию. Наконец, с помощью теории функционала плотности удалось установить, что

спиновая поляризация на молекулярных орбиталях 6T сильно зависит от терминирующего слоя LSMO, причем существенное влияние оказывает только MnO-терминированный слой. Мы считаем, что данное исследование дает важные подсказки для всестороннего понимания эффектов спинтерфейса в целом и предлагает ключевые предложения для оптимизации спиновых устройств на основе 6T/LSMO путем инжиниринга терминирующего слоя LSMO.



3. Теоретическое исследование перспектив изменения электронных свойств ZnO с помощью тонких пленок VP *Nanomaterials*

Рассчитана атомная и электронная структура тонких пленок VP и с помощью квантово-химического моделирования доказана возможность образования композита VP/ZnO. Было установлено, что конфигурация, характеризующаяся расположением атомов фосфора над атомами Zn и атомов ванадия над центром гексагона, является благоприятной для всех рассматриваемых структур, независимо от количества слоев VP и стехиометрии структуры. Валентная зона в основном сформирована пластиной ZnO, в то время как состояния VP более заметны в полосе проводимости. Состояния цинка и кислорода сильно гибридизированы, в то время как VP DOS поднимается в основном за счет атомов ванадия. Самые верхние атомы V заметно спин-поляризованы, что открывает возможности для различных применений этих структур в спинтронике в качестве магнитных подложек для адсорбции органических молекул или комплексов металлов, а также в катализе в качестве магнитных катализаторов, которые могут быть удалены из раствора с помощью внешнего магнита. Эти области применения подлежат дальнейшему изучению.

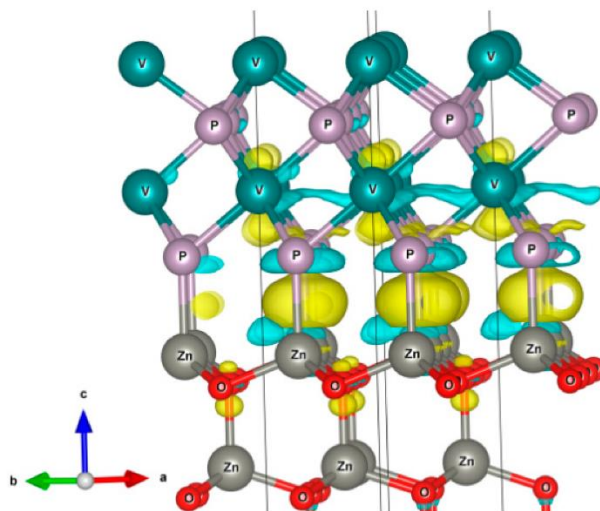


Рисунок 3. Распределение плотности заряда в композите V_2P_2/ZnO . Синие и желтые области соответствуют недостатку и избытку заряда, соответственно.

4. Создание туннельного барьера в спин-поляризованных вертикальных тройных гетероструктурах с малым значением ширины запрещенной зоны
Phys. Chem. Chem. Phys

С помощью метода *ab initio* GGA PBE PBC предложены и исследованы атомные и электронные структуры и свойства перспективных двумерных тройных вертикальных спин-поляризованных полупроводниковых гетероструктур на основе графитового нитрида углерода $g-C_3N_4$ с малым значением ширины запрещенной зоны и ферромагнитных однослойных фрагментов CrI_3 , а именно $CrI_3/g-C_3N_4/CrI_3$ и $g-C_3N_4/CrI_3/g-C_3N_4$. Были рассмотрены обе возможные ферромагнитные (ФМ) и антиферромагнитные (АФМ) конфигурации спинового упорядочения $CrI_3/g-C_3N_4/CrI_3$, которые оказались энергетически вырожденными и существенно отличались по плотности состояний. Расчеты электронной структуры показали, что слабые ван-дер-ваальсовы взаимодействия между фрагментами ответственны за основные особенности атомной и электронной структур обоих типов гетероструктур. Сочетание плоского закона дисперсии занятых состояний и вакантных, локализованных на спин-поляризованных полупроводниковых фрагментах CrI_3 , позволяет использовать предложенные гетероструктуры в качестве магнитных туннельных переходов для спин- и фотоприложений, таких как спинтроника, магниторезистивная память с произвольным доступом, фотокатализ, а также в качестве элементов высокоэффективных спин-поляризованных фотоэлектрических наноустройств.

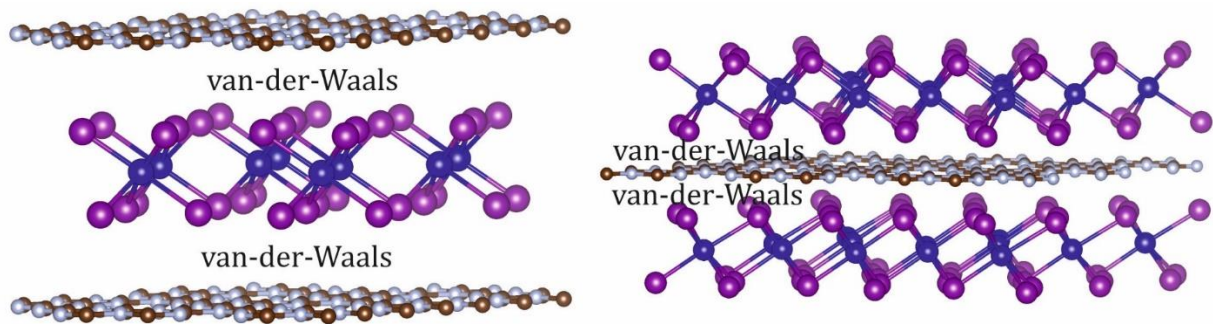


Рисунок 5. Структуры исследованных интерфейсов состава g-C₃N₄/CrI₃/g-C₃N₄ (слева) и CrI₃/g-C₃N₄/CrI₃(справа)

5. Экстремальная структура и спонтанное снятие спинового вырождения в легированных перфорированных бислойных графенах *Carbon*

Экстремальная структура и спиновые состояния допированных и недопированных перфорированных биграфенов изучены с помощью DFT-моделирования. Обнаружено, что регулярные нанопоры обладают чрезвычайно высокой кривизной $0,34 \text{ \AA}^{-1}$. Резкая структурная деформация вызывает серьезные изменения химических свойств атомов углерода, локализованных в нанопорах, превращая складчатые края в локальные окислительные фрагменты. Обнаружено, что асимметричная координация Li, Ca или Al к нанопорам сопровождается переносом электронов от металла к краевым атомам углерода и нарушением локальной инверсионной симметрии. Li-, Ca- и Al-допированный перфорированный AA биграфен проявил ферромагнитное спиновое упорядочение с магнитными моментами 0,38, 0,14 и 0,32 μB на единицу ячейки, соответственно, и усилением энергии спиновой поляризации 0,037 эВ для Ca-допированной сверхрешетки. Показано, что ферромагнитное спиновое упорядочение нанопор биграфена противоречит теореме Нагаоки, которая исключает сильные электронные корреляции как причину спиновой поляризации. Спонтанное снятие спинового вырождения было интерпретировано с точки зрения возмущающих интенсивных локальных электростатических полей от дополнительных электронных зарядов, локализованных на краях нанопор, в сочетании с нарушением инверсии пространства и локальных трансляционных инвариантов. Было показано, что расщепление спиновой энергии пропорционально матричным элементам, рассчитанным на блоховских состояниях с противоположными волновыми векторами и возмущающими электростатическими полями.

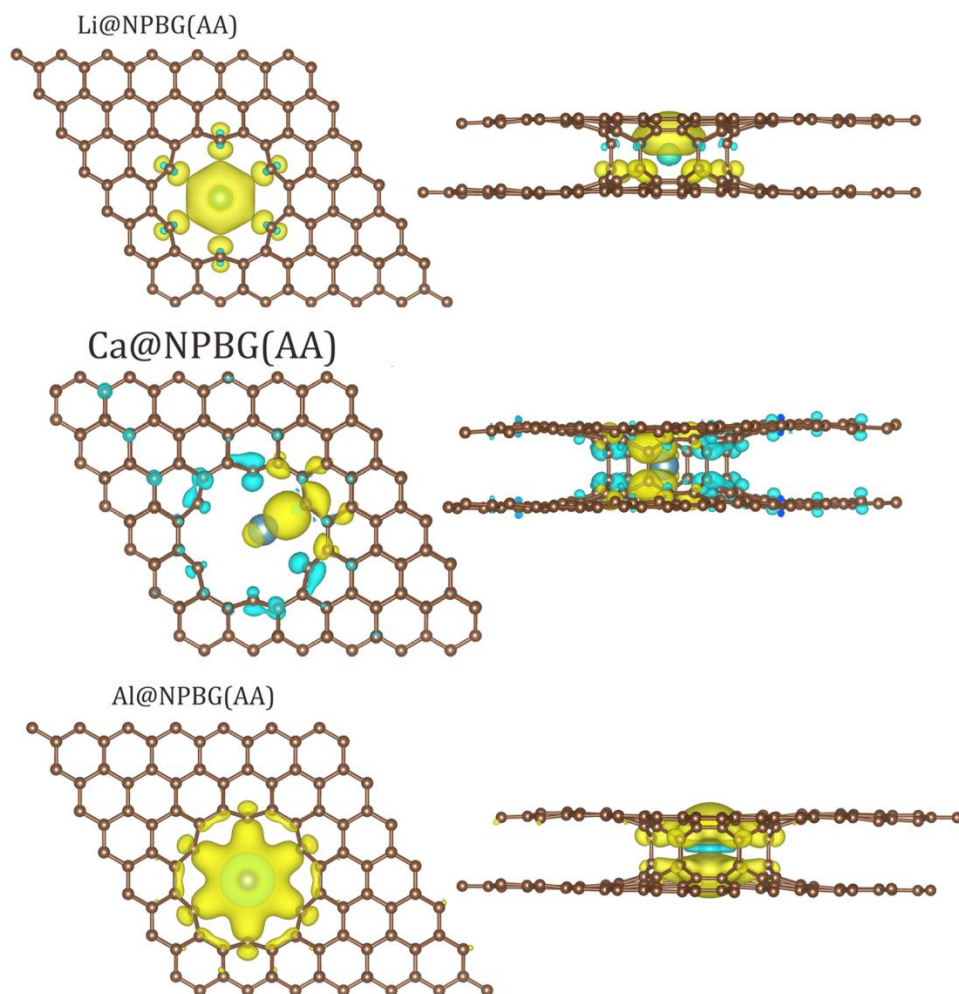


Рисунок 6. Пространственное распределение спиновой плотности (вид сверху и сбоку) Li@NPBG(AA) (вверху); Ca@NPBG(AA) (в середине); и Al@NPBG(AA) (внизу). Плотность спин-вверх изображена желтым цветом, а спин-вниз - голубым. Атомы углерода обозначены коричневым цветом.

6. Влияние локализованного d -электрона на спиновую поляризацию вертикальных гетероструктур из нанопористого двухслойного графена
Russian Physics Journal

На основе нанопористого бислойного графена были разработаны двумерные наноразмерные спин-поляризованные материалы с заметным устранением спинового вырождения. Было показано, что легирование бислойного графена атомами переходных металлов изменило поведение спиновой поляризации вертикальных гетероструктур по сравнению с легированием атомами легких металлов. В случае Ca, легирующего бислойного графена АВ-упаковки, распределение электронной плотности было симметричным и спин-поляризованным, в то время как легирование Mn обеспечивает ярко выраженный пик вблизи -3 эВ для подсистемы спин-ап электронов. В обоих случаях легированные системы демонстрировали нулевую запрещенную щель на уровне Ферми, что позволяло предположить металлическую природу проводимости.

Полученные структуры могут быть использованы при разработке квантовых материалов для современной электронной промышленности.

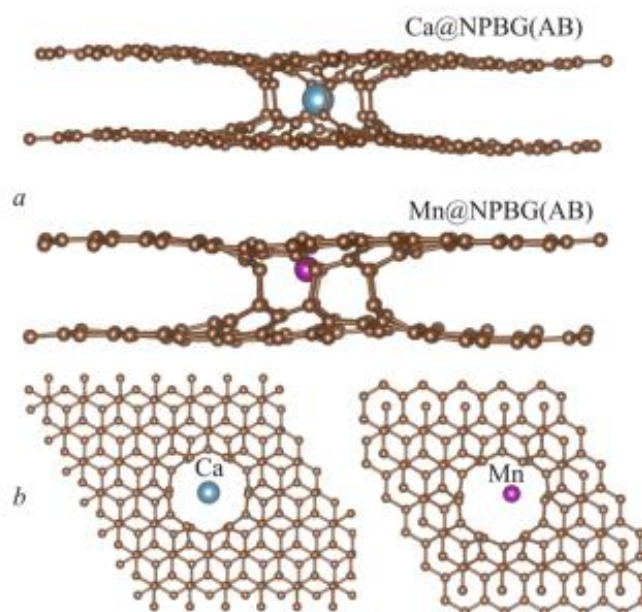


Рисунок 7. Атомная структура бислоевого графена с АВ-стеком, допированного Ca (Ca@NPBG(AB)) и Mn (Mn@NPBG(AB)): а - вид сверху, б - вид сбоку.

7. Синтез и характеристика комплексов цинка(II), кадмия(II) и палладия(II) с лигандом основания Шиффа, полученным из тиофена *ACS Omega*

В данной работе синтезированы и охарактеризованы новые комплексы Zn(II), Pd(II) и Cd(II) - [LTHMX₂] (M = Zn, Pd; X = Cl, Br) и [LTHCd(μ-X)X]_n (X = Cl, Br; n = 1, 2) с иминометиштиофеновым производным лиганда (LTH). Рентгеновская кристаллография выявила разнообразные координационные геометрии полученных комплексов M(II). DFT-расчеты показали, что для центров Zn(II) и Cd(II) наблюдается вращение тиофенового моно- лиганда (LTH), подтвержденное методом ЯМР ВТ, но для Pd(II) такого вращения не наблюдается. Предварительные исследования полимеризации изопророксидных производных изученных комплексов показали высокую активность при умеренной или высокой гетеротактичности и низкой молекулярной массе PLA. Геометрия комплексов может определять их каталитическую активность и стереоселективность.

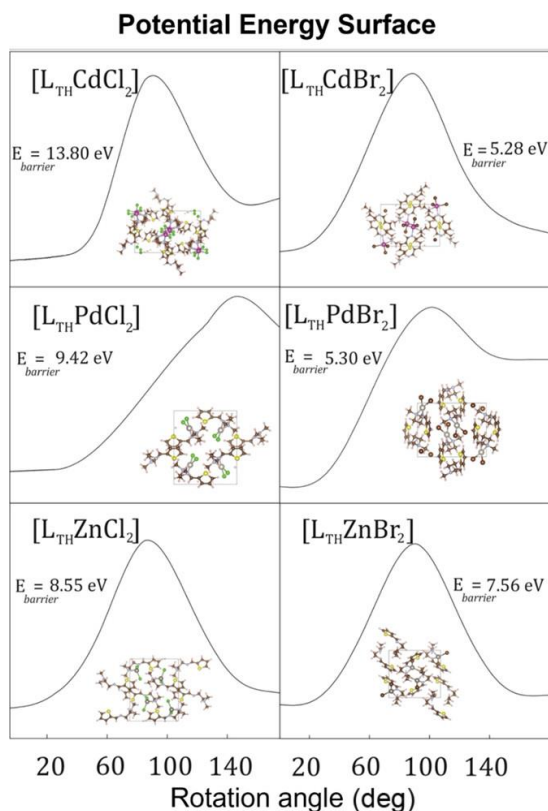


Рисунок 8. Поверхности потенциальной энергии для вращения лиганда $[L_{TH}]$ каждого комплекса переходного металла. Структуры комплексов в основном состоянии изображены для каждой поверхности потенциальной энергии со следующими значениями энергетического барьера (в эВ).

8. Спиновая поляризация и магнитострикционные свойства в суперпериодических скрученных бислойных Янус-графенах *Computational Materials Science*

Теоретически разработана и исследована с помощью расчетов электронной структуры атомная и электронная структура суперпериодических вертикальных гибридных Янус-гетероструктур на основе допированных скрученных бислойных графенов. Регулярно противоположные суперпериодические подрешетки адатомов фтора и алюминия использовались для индуцирования структурной зарядовой поляризации и некомпенсированных спиновых моментов до $1,05 \mu_B$ на элементарную ячейку, вызванных локальными интенсивными поперечными электрическими полями, генерируемыми ферромагнитно выровненной спиновой поляризацией всей решетки. Показано, что спиновая поляризация гетероструктур в основном определяется парциальными электронными состояниями углерода и фтора, локализованными вблизи уровня Ферми, а сверхрешетки адатомов Al в основном определяют скорость зарядовой поляризации, симметрию и напряженность внутреннего поперечного электрического поля до $-0.018 \text{ eV}/\text{\AA}$. Показано, что предложенные гетероструктуры могут проявлять улучшенные спиновые свойства, свойства квантового запутывания и магнитострикции, перспективные для различных приложений, связанных со спином и квантами.

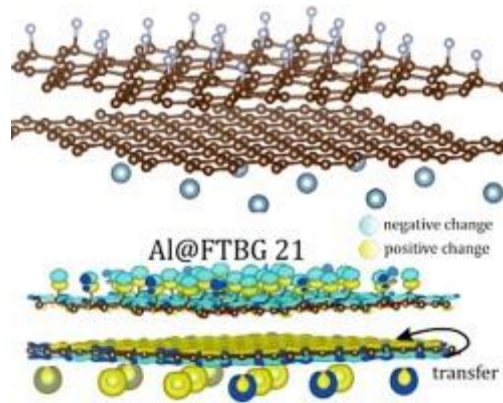


Рисунок 9. Структура и распределение зарядовой плотности Янус-гетероструктуры состава Al@FTBG-21

9. Спиновая поляризация и плоские зоны в Eu-допированных нанопористых и скрученных двухслойных графенах *Micromachines*

Теоретически предложены и исследованы с помощью расчетов электронной структуры в периодических граничных условиях перспективные двумерные спин-поляризованные гетероструктуры на основе скрученных (TBG) и нанопористых (NPBG) бислойных графенов, допированных ионами Eu. Обнаружена значительная поляризация электронных состояний на уровне Ферми для решеток Eu/NPBG(AA) и Eu/TBG. Хими- и физсорбция ионов Eu на обоих графенах может приводить к структурным деформациям, нарушению симметрии низкоразмерных решеток, межслоевому слиянию и взаимному скольжению графеновых фрагментов TBG. Зоны в валентной области вблизи уровня Ферми спин-поляризованных двумерных решеток Eu/NPBG(AA) и Eu/TBG обладают плоским дисперсионным законом, обусловленные локализованными электронными состояниями, образованными муаровыми узорами TBG, что может привести к сильным электронным корреляциям и формированию экзотических квантовых фаз.

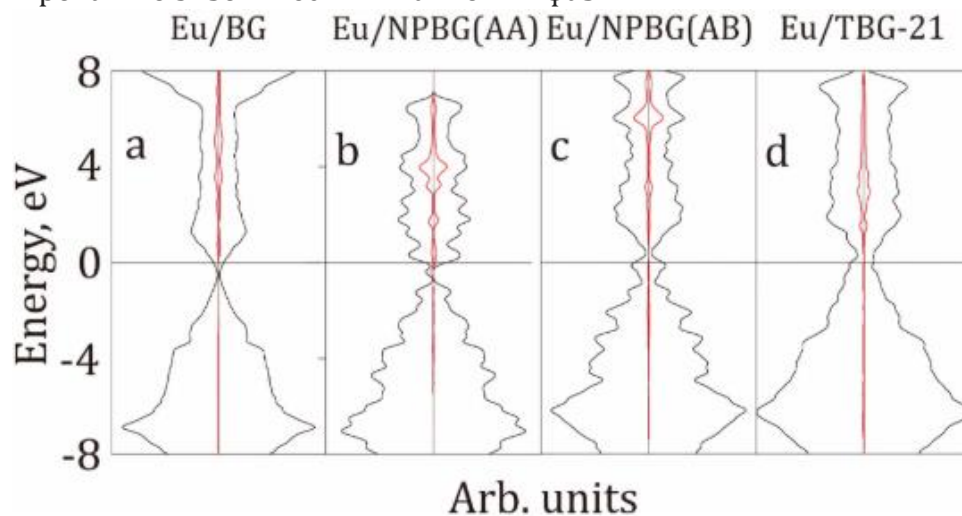


Рисунок 10. (a) Полные (TDOS) и парциальные (PDOS) плотности состояний Eu, координированного на биграфене (Eu/BG), (b) нанопористом биграфене AA (Eu/NPBG (AA), (c) нанопористом биграфене AB (Eu/NPBG (AB) и (d) TBG-21

10. Структурная стабильность и переключение квантовой фазы в твист-графенах *FlatChem*

В данной работе исследуется электронная структура и поверхности потенциальной энергии путей миграции в различных типах бислойного графена. Используя периодические граничные условия, теорию функционала плотности (DFT) и обменно-корреляционный функционал обобщенного градиентного приближения (GGA), а также метод надвинутой упругой полосы (NEB), исследованы структурная стабильность и динамическое равновесие скрученных бислойных графенов (TBG) с углами поворота $13,2^\circ$ и $21,8^\circ$. Результаты показывают, что углы скручивания существенно влияют на атомные и электронные свойства, включая муаровые узоры, периоды сверхрешеток и межфрагментные расстояния, которые, в свою очередь, влияют на сильно коррелированные электронные квантовые состояния бислойного графена. Данное исследование проясняет фундаментальные механизмы скольжения и пути взаимной миграции графеновых фрагментов в TBG. Наблюдаемые низкие миграционные барьеры могут способствовать переходам между различными энергетически связанными фазами, которые определяются муаровыми узорами решетки и характером локализации электронных состояний, что приводит к суперскольжению. Внешние механические факторы могут влиять на квантовые свойства TBG, что указывает на возможность их применения в квантовых вычислениях и квантовом зондировании.

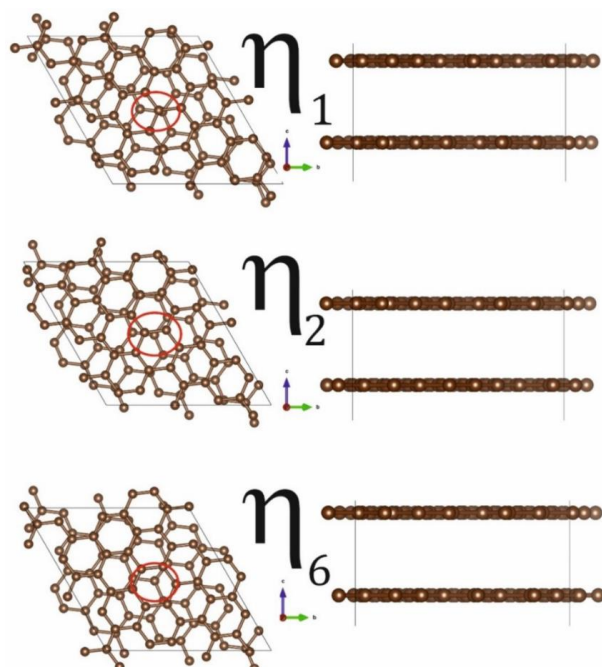


Рисунок 11. Атомные решетки локальных минимумов TBG-13 для координаций η_1 , η_2 и η_6 представлены в виде сверху и сбоку. Эталонный атом углерода обозначен красным кружком. Атомы углерода изображены коричневым цветом, а элементарные ячейки обозначены параллелограммами.

11. Защита кандидатской диссертации «Теоретическое моделирование наноразмерных вертикальных гетероструктур с выраженными спиновыми свойствами» по специальности 1.3.6. Оптика, выполненной на кафедре оптики и спектроскопии и в лаборатория фотофизики и фотохимии молекул федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет».

В основу кандидатской диссертации легли работы [2], [5], [6], указанные в списке опубликованных работ в конце отчёта.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ:

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 nanoporous materials: The case of nanoporous bigraphene and G-C3N4” *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 α -Sexithiophene/Ferromagnetic Conducting Oxide, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2021, 125, 11, 6073–6081
DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c09713
3. Kholobina AS, Kovaleva EA, **Melchakova J**, Ovchinnikov SG, Kuzubov AA. Theoretical Investigation of the Prospect to Tailor ZnO Electronic Properties with VP Thin Films/ *Nanomaterials (Basel)* 2021 May 27;11(6):1412.
DOI: 10.3390/nano11061412
4. **Iu. Melchakova**, O.N. Tchaikovskaya, P. Avramov, Towards advanced complex quantum materials for spin-related applications and photo-induced heterogeneous catalysis: The case of (Fen)@g-CN1 (n = 2,3) and (Mn)@(g-CN1)2 / *Computational Materials Science*, Volume 197, 2021, 110610, ISSN 0927-0256, DOI: 10.1016/j.commatsci.2021.110610.
5. **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
6. **Iu. A. Melchakova**, T.G. Tenev, N.V. Vitanov, O.N. Tchaikovskaya, L.A. Chernozatonskii, B.I. Yakobson, P.V. Avramov / Extreme structure and spontaneous lift of spin degeneracy in doped perforated bilayer graphenes / *Carbon* Volume 192, 15 June 2022, P. 61-70
DOI: 10.1016/j.carbon.2022.02.041

7. **Yu. A. Melchakova**, P. V. Avramov, Localized d-Electron Effect on Spin Polarization of Vertical Heterostructures of Nanoporous Bilayer Graphene / Russian Physics Journal volume 65, p 1138–1141 (2022)
DOI: 10.1007/s11182-022-02742-x
8. J. Lee, **I. Melchakova**, S. Nayab , P. Avramov, H. Lee / Synthesis and Characterization of Zinc(II), Cadmium(II), and Palladium(II) Complexes with the Thiophene-Derived Schiff Base Ligand / ACS Omega, 2023, 8(6), pp. 6016–6029
DOI: 10.1021/acsomega.2c08001
9. **Iu.A. Melchakova**, G.T. Oyeniyi, L.A. Chernozatonskii, P.V. Avramov, Spin polarization and magnetostriction properties in superperiodic Janus twisted bilayer graphenes / Computational Materials Science, Volume 227, August 2023, 112266
DOI: 10.1016/j.commatsci.2023.112266
10. **I.A. Melchakova**, G.T. Oyeniyi, S.P. Polyutov, P.V. Avramov Spin Polarization and Flat Bands in Eu-Doped Nanoporous and Twisted Bilayer Graphenes / Micromachines 2023, 14(10), 1889;
DOI: 10.3390/mi14101889
11. **Iu.A. Melchakova**, G.T. Oyeniyi, D.R. Engelhardt, S.P. Polyutov, P.V. Avramov Quantum phase structural stability and switching in twist-graphenes / FlatChem 2024 Volume 47, September 2024, 100702
DOI: 10.1016/j.flatc.2024.100702