

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МАГНИТНЫХ И ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ 2D ФАЗ ТЕЛЛУРИДОВ ХРОМА

© 2024 г. А. И. Карцев^{a,b,*}, А. А. Сафронов^c

^aВычислительный центр ДВО РАН,

ул. Ким Ю Чена, 65, Хабаровск, 680000 Российская Федерация

^bМосковский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана,

ул. 2-я Бауманская, 5, стр.1, Москва, 105005 Российская Федерация

^cМИРЭА – Российский технологический университет,

просп. Вернадского, 78, Москва, 119454 Российская Федерация

*E-mail: karec1@gmail.com

Поступила в редакцию 12.06.2023 г.

После доработки 06.05.2024 г.

Принята к публикации 24.05.2024 г.

Проведено первопринципное моделирование двух различных квазидвумерных фаз на основе объемных фаз Cr_2Te_3 и CrTe_3 . В рамках метода функционала плотности и метода проекционных плоских волн произведена структурная релаксация полученных 2D-соединений и их объемных прототипов. Исследована магнитная анизотропия в различных кристаллографических плоскостях квазидвумерных структур и соответствующих объемных материалов. Обнаружено увеличение магнитной анизотропии при переходе от объемных фаз к квазидвумерным фазам $\text{Cr}_2\text{Te}_3/\text{CrTe}_3$. Построена карта зарядовой плотности и найдена плотность электронных состояний для 2D-материалов Cr_2Te_3 и CrTe_3 .

Ключевые слова: 2D-магнетик, теория функционала плотности, магнитная анизотропия, плотность электронных состояний

DOI: 10.31857/S0033849424100085, **EDN:** HPXJGV

ВВЕДЕНИЕ

Новые технологии предъявляют постоянно растущие требования к устройствам, отвечающим за запись и обработку информации [1]. Вектор развития данного технологического направления ориентирован на миниатюризацию элементной базы, лежащей в основе работы таких устройств, а также на повышение качества, надежности и долговечности модулей, отвечающих за хранение данных [2–4]. К сожалению, физические возможности увеличения плотности расположения полупроводниковых элементов в микросхемах на текущий момент почти исчерпаны [5–7]. Соответствующие кардинальные изменения принципов работы компонентной базы диктуют запрос на поиск новых материалов, которые позволят еще уменьшить размеры и повысить надежность работы таких устройств. Одним из вариантов решения данной проблемы является создание элементной базы следующего поколения на основе двумерных магнетиков [8]. Для этого необходимо исследовать новые двумерные магнитные системы и отобрать наиболее перспективные среди них, т.е. обладающие необходимыми электронными и магнитными свойствами [9, 10]. В данной работе осуществляется первопринципное

исследование и сравнительный анализ двух таких, перспективных на наш взгляд, двумерных магнетиков Cr_2Te_3 и CrTe_3 и их объемных прототипов. Квазидвумерные халькогениды переходных магнитных металлов сочетают в себе как уникальные электронные, так и магнитные свойства. Так, в [11] продемонстрировано применение устройства на основе родственного материала Co_2Te_3 , работа которого базируется на флексомагнетоэлектрическом эффекте с рекордными характеристиками. Это позволяет высказать предположение, что изучаемые нами соединения могут оказаться перспективными для использования в качестве основы для создания элементов микро- и наноэлектроники. Исследуемые двумерные теллуриды хрома Cr_2Te_3 и CrTe_3 совсем недавно были успешно синтезированы [11–14].

1. МЕТОДЫ

В качестве структурной основы были использованы объемные фазы теллуридов хрома. При этом Cr_2Te_3 обладает гексагональной структурой, в то время как кристалл CrTe_3 имеет моноклинную ячейку. Соответствующие первоначальные cif-файлы, содержащие кристаллографическую

информацию об объемных фазах теллурида хрома были взяты на электронном ресурсе «The Materials Projects» (<https://materialsproject.org>). Расчеты параметров равновесных кристаллографических структур осуществляли методом теории функционала плотности (ТФП) [15] с учетом коллинеарного магнетизма при помощи коммерческого программного пакета VASP [16]. В рамках данного пакета квантово-механических расчетов применяется метод проекционных присоединенных волн. При этом примененный обменно-корреляционный потенциал рассматривался в обобщенном градиентном приближении [17] с учетом поправки Хаббарда $U = 2.65$ эВ [18]. Были использованы следующие основные численные параметры: параметр обрезания энергии ENCUT = 450, критерии сходимости по энергии/силе EDIFF = 10^{-8} эВ/EDIFFG = 10^{-7} эВ/Å, $8 \times 8 \times 8$ k -сетка в обратном пространстве. Начальный

магнитный момент Cr был выбран равным $3 \mu_B$, в то время как начальным магнитным моментом Te в расчетах пренебрегли. При проведении структурной релаксации спин-орбитальное взаимодействие не учитывалось. Структурную релаксацию квазидвумерных образцов проводили с использованием упомянутых численных параметров, кроме значений k -сетки, которые составили $8 \times 8 \times 1$. Во время проведения процедуры релаксации для сохранения псевдовакуумного пространства значение объема моделируемой ячейки было фиксировано, что позволило найти равновесное положение атомов внутри слоя материала, с сохранением его квазидвумерной природы. Методом ТФП в рамках формализма неколлинеарного магнетизма, уже с учетом спин-орбитального взаимодействия была найдена магнитная анизотропия объемных и двумерных образцов Cr_2Te_3 и CrTe_3 . Вычисления проводили как в плоскостях двумерных магнетиков,

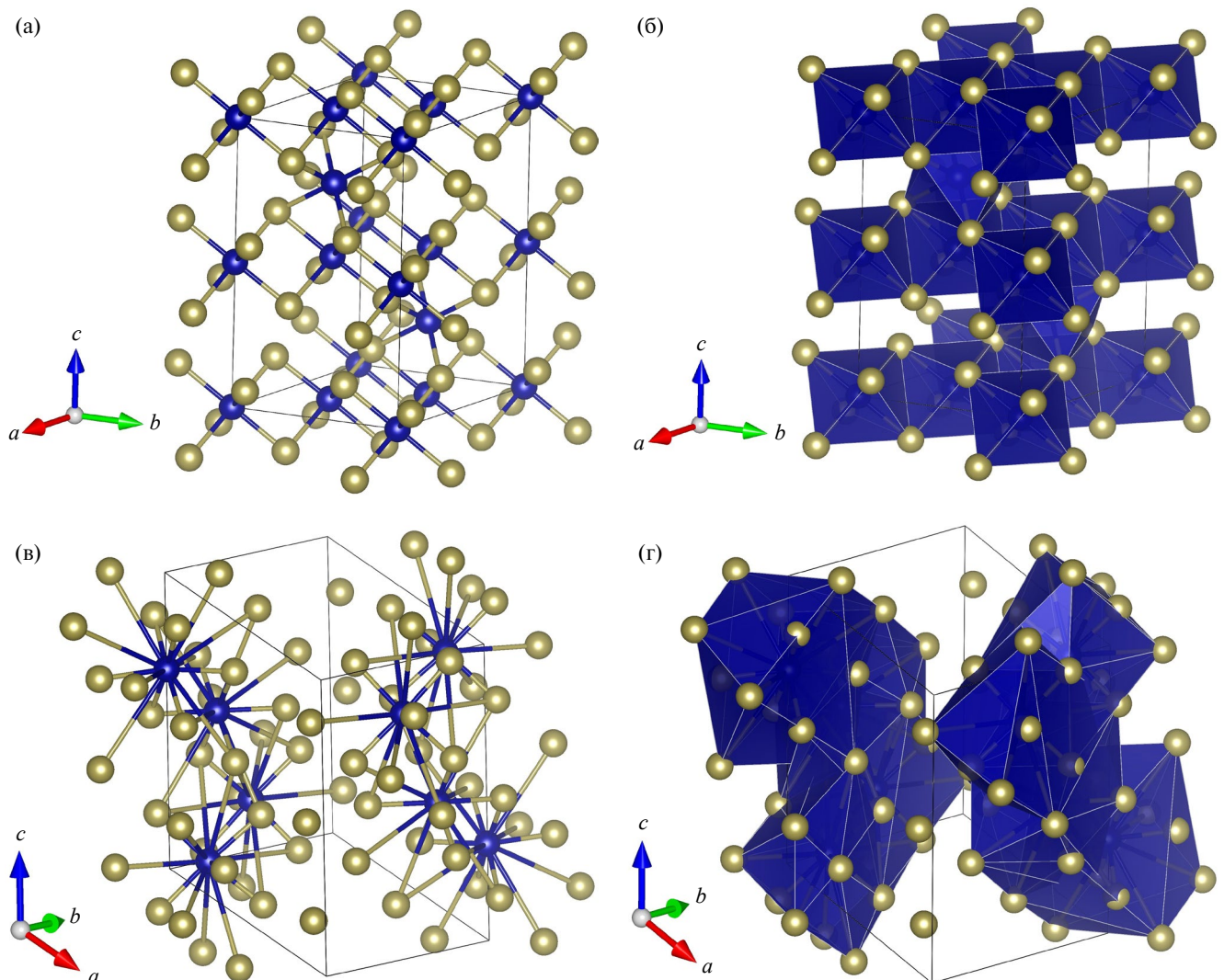


Рис. 1. Равновесные структуры: объемные Cr_2Te_3 (а) и CrTe_3 (б) и в модели Cr-центрированного многогранника — Cr_2Te_3 (в), CrTe_3 (г). Атомы Cr указаны синим, а атомы Te — золотым.

так и в плоскостях, перпендикулярных к ним. Все визуализации в данной работе произведены в программном пакете VESTA [19].

2. МОДЕЛИРОВАНИЕ ДВУМЕРНЫХ СТРУКТУР

На рис. 1 представлены объемная и многогранная кристаллографические модели изучаемых равновесных структур.

Для моделирования двумерной структуры Cr_2Te_3 был использован слой атомов на основе плоскости отсечения $1\bar{1}0$ (рис. 2а), после чего расстояние между сформированными слоями было увеличено до 25 Å для создания так называемого псевдовакuumного пространства, позволяющего исключить взаимодействия между периодическими образами

квазидвумерного материала в рамках трехмерных периодических граничных условий.

Двумерная структура CrTe_3 была смоделирована на основе визуального анализа его объемного прототипа. В кристаллографических плоскостях (100) хорошо заметны слои (рис. 2б), образующие ван-дер-ваальсову щель, где расстояние между ближайшими плоскостями атомов Те составляет ~ 3 Å. Это позволяет предположить приоритетное расслоение образца вдоль упомянутых плоскостей, что и было показано в экспериментальной работе по жидкостному расслоению объемных образцов CrTe_3 [20]. Расстояние между ближайшими атомами в сформированных 2D-слоях было увеличено до 20 Å. Отрелаксированные ячейки двумерных образцов Cr_2Te_3 и CrTe_3 показаны на рис. 2в и 2г соответственно.

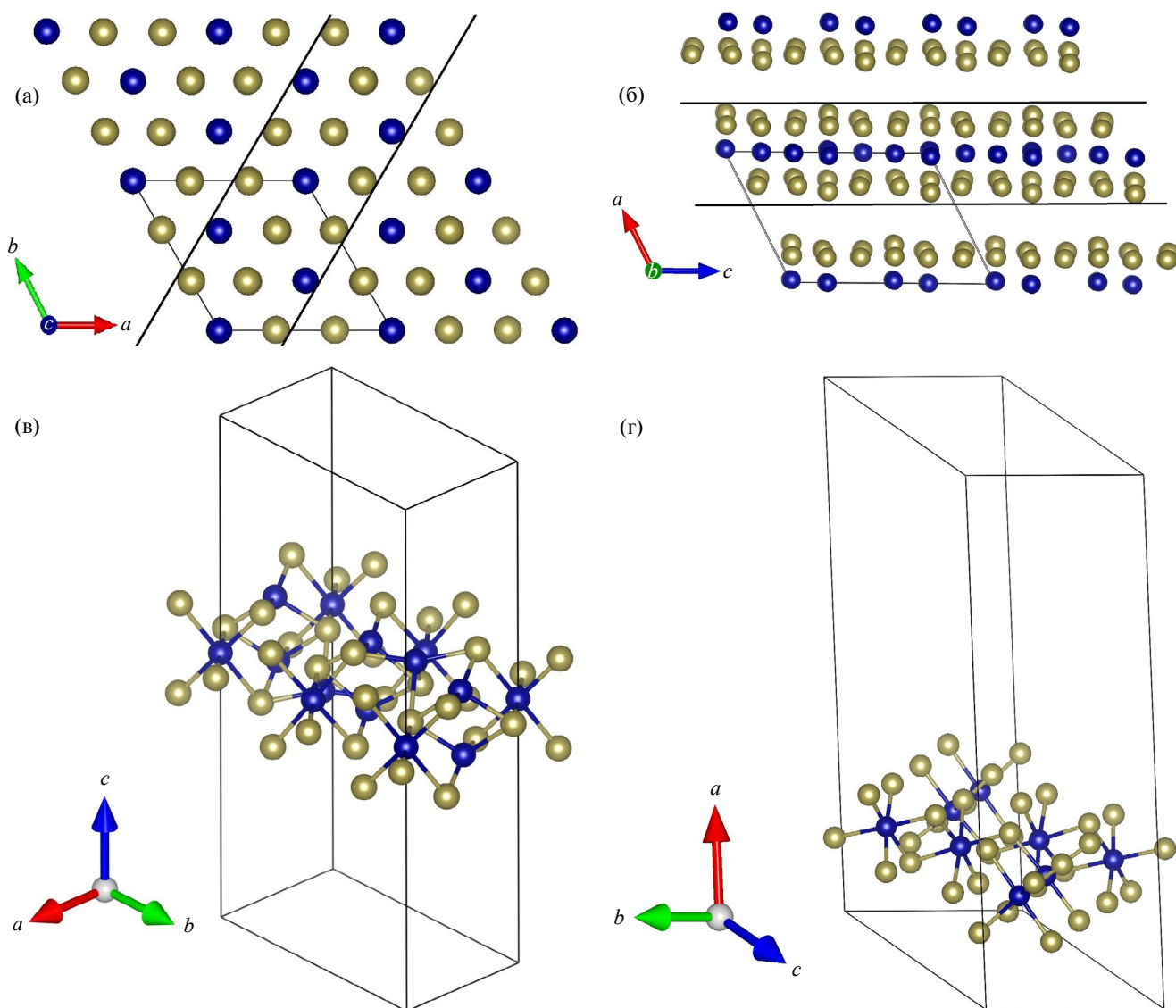


Рис. 2. Плоскость $1\bar{1}0$ в объемной структуре Cr_2Te_3 (а); отрелаксированная 2D-структура Cr_2Te_3 (в); двумерные слои объемного теллурида хрома в кристаллографических плоскостях (100) (б); выделенная и отрелаксированная ячейка двумерного CrTe_3 (г).

3. ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА

Были исследованы электронные свойства изучаемых структур. Вычислено распределение электронной плотности для двумерных образцов теллурида хрома. На рис. 3 изображены трехмерные изоповерхности $0.03 \text{ e}/\text{\AA}^3$ (e — элементарный заряд) в модели суперячейки для двух слоев материала, разделенных псевдовакуумным пространством. Направленный характер распределения зарядовой плотности вдоль оси Cr—Te свидетельствует о присутствии значительного ковалентного вклада в химические связи данных соединений.

Была найдена также плотность электронных состояний (ПЭС). На рис. 4 показана ПЭС для Cr_2Te_3 и CrTe_3 для случая ферромагнитного упорядочения. За нулевой уровень принята энергия Ферми. Полученные ПЭС указывают на металлическую природу данных соединений. При этом основной вклад в электронные состояния в районе уровня Ферми вносят электроны со спином вверх. Также отметим, что данные состояния преимущественно образованы p - и d -орбиталями атомов Te и Cr соответственно, что указывает на природу химической связи, соответствующей pd -гибридации.

4. АНИЗОТРОПИЯ

Нами была вычислена полная энергия системы E , приходящаяся на одну формульную единицу, как функция $\cos(\theta)$, где θ — угол между направлением магнитных моментов Cr и выбранным направлением в кристалле в исследуемой плоскости. Расчет проводился как для собственных плоскостей монослоя двумерных образцов, так и в плоскостях, которые им перпендикулярны. В целях сравнительного анализа в тех же плоскостях были выполнены аналогичные вычисления для объемных материалов. Для фаз Cr_2Te_3 исследования магнитной анизотропии проводились в плоскостях $(1\bar{1}0)$ и (110) (рис. 5а и 5б). Угол θ был отложен от вектора $\vec{c}$. Кристаллографические плоскости и вектор $\vec{c}$ указаны по отношению к объемному образцу. Для CrTe_3 исследования проводили в плоскостях (100) и $(10\bar{3})$ (см. рис. 5в и 5г). Угол θ был отложен от вектора $\vec{b}$.

Как видно из характера зависимости магнитной анизотропии от направления спинов, представленной на рис. 5а, в соединении Cr_2Te_3 , в отличие от CrTe_3 , происходит поворот оси легкого намагничивания на угол порядка 90° . Необходимо также отметить асимметричный характер зависимости внутрислоистой магнитной анизотропии для монослоя Cr_2Te_3 , что связано со значительным понижением симметрии по отношению

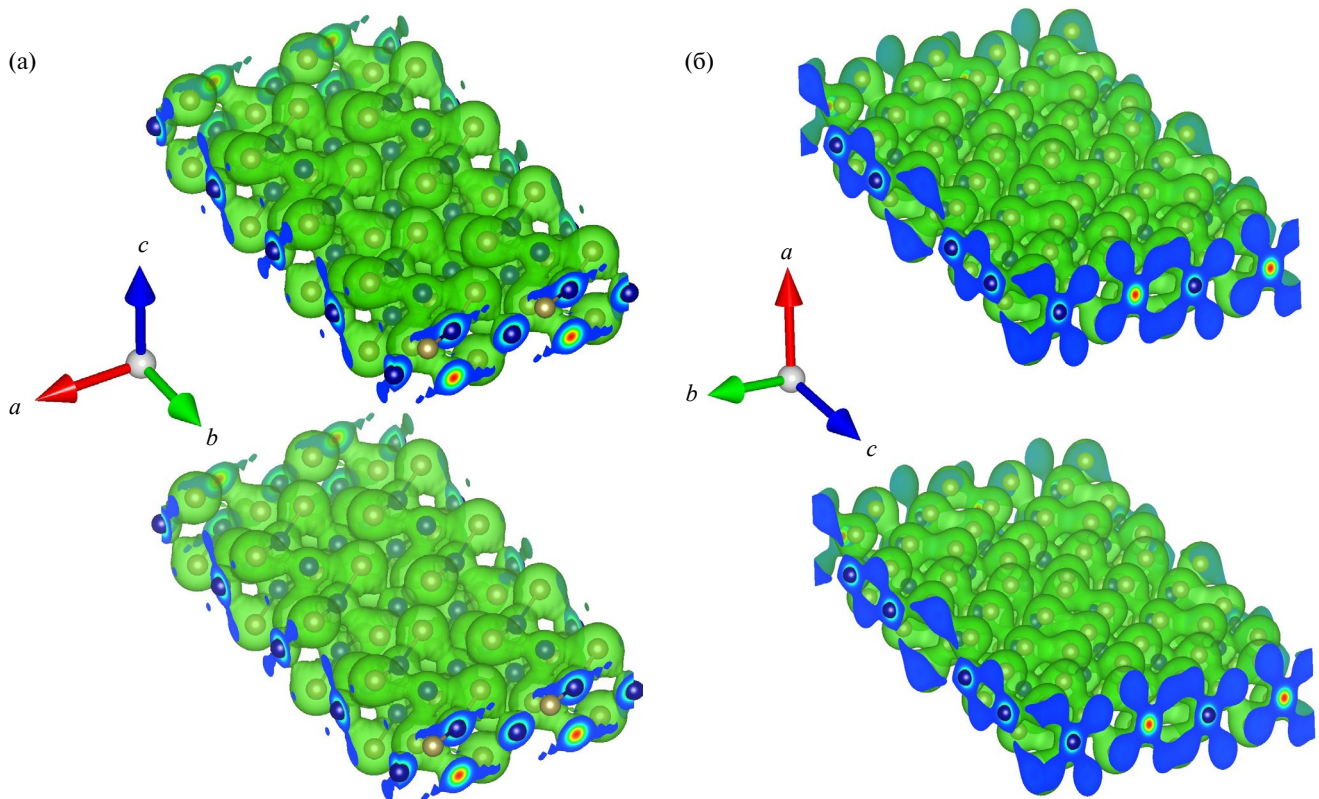


Рис. 3. Трехмерная изоповерхность $0.03 \text{ e}/\text{\AA}^3$ (e — элементарный заряд) распределения зарядовой плотности для квазидвумерных структур Cr_2Te_3 (а) и CrTe_3 (б).

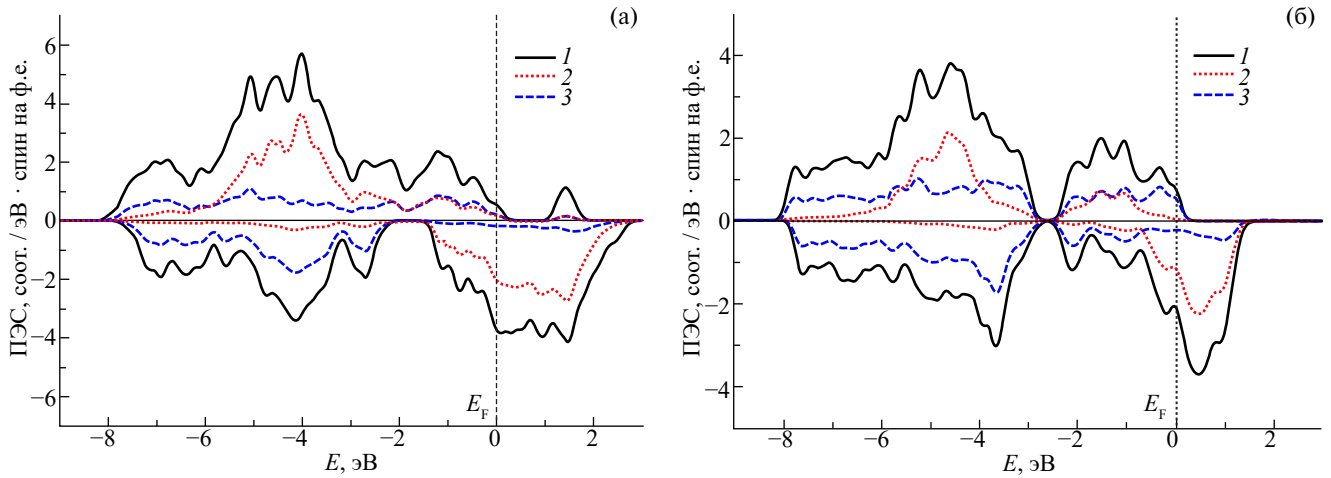


Рис. 4. Плотность электронных состояний для Sr_2Te_3 (а) и SrTe_3 (б), приходящаяся на одну формульную единицу: 1 – полная плотность электронных состояний, 2 и 3 – вклад d/p -электронов Sr и Te соответственно; E_F – энергия Ферми. Верхняя полуплоскость ПЭС (положительные значения) соответствует состояниям со спином-вверх, нижняя полуплоскость (отрицательные значения) – состояниям со спином-вниз.

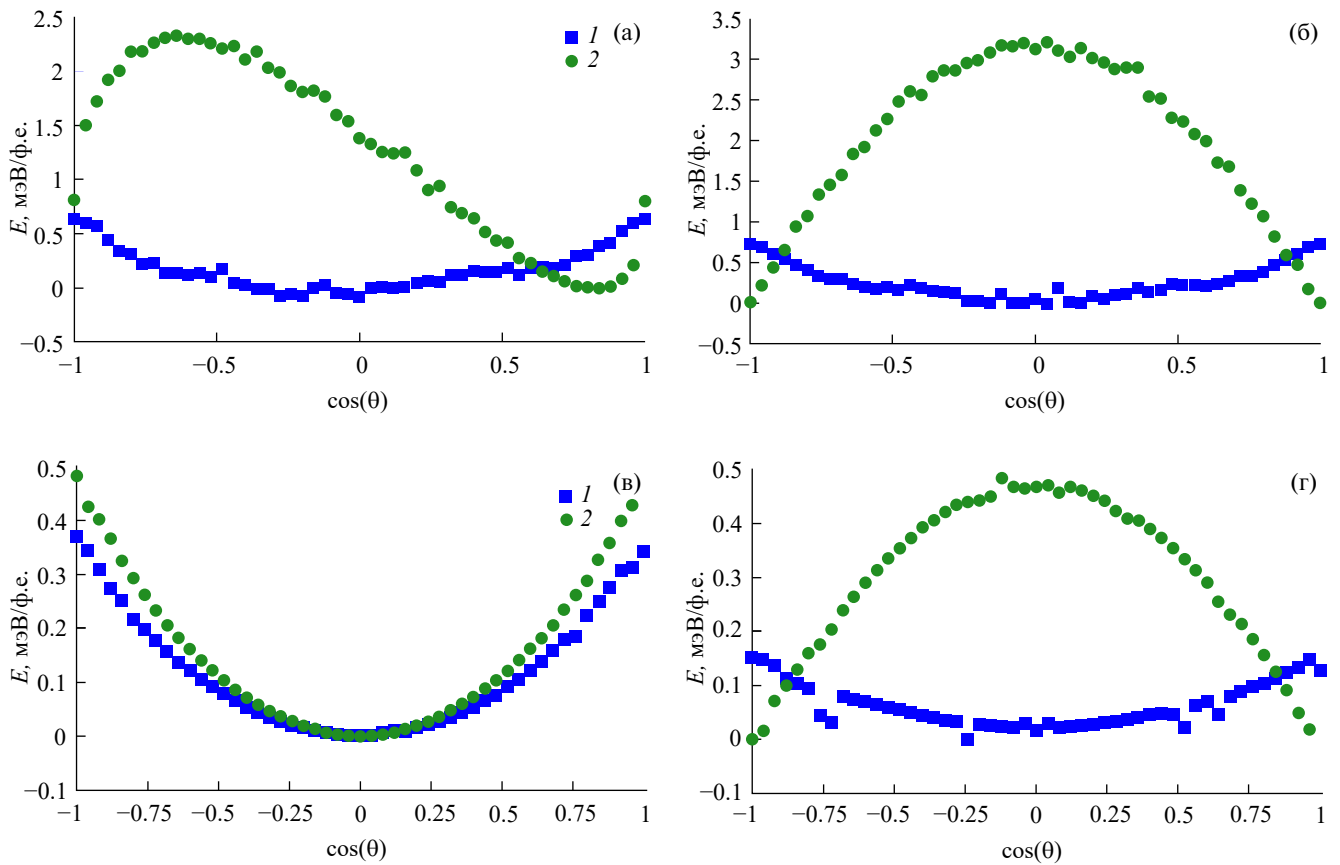


Рис. 5. Магнитная анизотропия: объемного (1) и квазидвумерного (2) образцов Sr_2Te_3 в плоскости $(1\bar{1}0)$ (а) и (110) (б), объемного (1) и двумерного (2) образцов SrTe_3 в плоскости (100) (в) и $(1,0,3)$ (г). За нулевой уровень энергии была выбрана минимальная энергия системы на 1 ф.е. Угол θ для Sr_2Te_3 откладывался от вектора $\vec{c}$, для Sr_2Te_3 – от вектора $\vec{b}$; $\cos(\theta)$ изменялся с шагом 0.04.

к его объемному прототипу. При понижении размерности в обоих образцах происходит увеличение магнитной анизотропии. Полученное теоретическое значение магнитной анизотропии ~ 0.7 мЭВ на формульную единицу (ф.е.) для объемной фазы Cr_2Te_3 (объем элементарной ячейки $485 \text{ \AA}^3$) хорошо согласуется с данными эксперимента

$$K = 8.71 \frac{\text{Дж}}{\text{м}^3} \approx 0.66 \text{ мЭВ} / \text{Cr}_2\text{Te}_3 \quad [21].$$

В двумерном соединении Cr_2Te_3 наблюдается рост магнитной анизотропии в 4 раза в плоскости монослоя образца и в 4.7 раза в перпендикулярной к ней плоскости по сравнению с объемным материалом (см. рис. 5а, 5б), что ранее также было подтверждено экспериментально [22]. Из рис. 5в, 5г видим увеличение магнитной анизотропии в двумерном соединении CrTe_3 в 1.4 раза в плоскости монослоя образца и в 3 раза в перпендикулярной к ней плоскости. Наши результаты исследования магнитной анизотропии для CrTe_3 хорошо согласуются с результатами независимых теоретических расчетов [23].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Было проведено первопринципное исследование квазидвумерных фаз Cr_2Te_3 и CrTe_3 . Оба квазидвумерных соединения демонстрируют смешанный тип химической связи, соответствующий *pd*-гибридизации. Показано значительное увеличение магнитной анизотропии при переходе к материалам с пониженной размерностью. Изученные двумерные соединения демонстрируют наличие значений магнитной анизотропии порядка нескольких миллиэлектронвольт на формульную единицу. При этом магнитная анизотропия двумерного образца Cr_2Te_3 выше в 2.5 раза, что делает его перспективной основой для изготовления элементной базы спинтроники и микроэлектроники. Полученные нами новые результаты расчетов профилей магнитной анизотропии в различных кристаллографических плоскостях фаз $\text{Cr}_2\text{Te}_3/\text{CrTe}_3$ позволяют объяснить экспериментальные данные по усилению магнитной анизотропии при понижении размерности данных систем.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-23-01189). Результаты получены с использованием вычислительных ресурсов ЦКП “Центр данных ДВО РАН” (г. Хабаровск) и оборудования “Дальневосточный вычислительный ресурс” ИАПУ ДВО РАН. (<https://www.cc.dvo.ru>).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang P., Xue S., Wang J. // *Materials & Design*. 2020. V. 192. P. 108726. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.108726>

2. Zhang Z., Wang Z., Shi T. et al. // *InfoMat*. 2020. V. 2. № 2. P. 261. <https://doi.org/10.1002/inf2.12077>
3. Frazier A.B., Warrington R.O., Friedrich C. et al. // *IEEE Trans.* 1995. V. ID-42. № 5. P. 423. <https://doi.org/10.1109/41.464603>
4. Charles Jr H. K. // *Johns Hopkins APL Technical Digest*. 2005. V. 26. № 4. P. 402.
5. Rohrer H.R. // *Jap. J. Appl. Phys.* 1993. V. 32. № 3. P. 1335.
6. Keyes R.W. // *IBM J. Research and Development*. 1988. V. 32. № 1. P. 84.
7. Гуляев Ю.В., Сандомирский В.Б., Суханов А.А., Ткач Ю.Я. // *Успехи физ. наук*. 1984. Т. 144. № 3. С. 475.
8. Gong C., Zhang X. // *Science*. 2019. V. 363. № 6428. P. 4450. <https://www.science.org/doi/10.1126/science.aav4450>
9. Kartsev A., Malkovsky S., Chibisov A. // *Nanomaterials*. 2021. V. 11. № 11. P. 2967. <https://doi.org/10.3390/nano11112967>
10. Билык В.Р., Брехов К.А., Агранат М.Б., Мишина Е.Д. // *Russ. Technol. J.* 2023. Т. 11. № 3. С. 38. <https://doi.org/10.32362/2500-316X-2023-11-3-38-4>
11. Negedu S. D., Kartsev A.I., Palit M. et al. // *J. Phys. Chem. C*. 2022. V. 126. № 30. P. 12545. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c02102>
12. Xiong Z., Hu C., Luo X. // *Nano Lett.* 2021. V. 21. № 24. P. 10486.
13. Li R., Nie J.-H., Xianet J.-J. et al. // *ACS Nano*. 2022. V. 16. № 3. P. 4348.
14. Yao J., Wang H., Yuan B. et al. // *Adv. Mater.* 2022. V. 34. № 23. P. 2200236.
15. Medvedev M.G., Bushmarinov I.S., Sun J. et al. // *Science*. 2017. V. 355. № 6320. P. 49. <https://www.science.org/doi/10.1126/science.aah5975>
16. Hafner J. // *J. Computational Chem.* 2008. V. 29. № 13. P. 2044. <https://doi.org/10.1002/jcc.21057>
17. Perdew J.P., Ernzerhof M., Burke K. // *J. Chem. Phys.* 1996. V. 105. № 22. P. 9982.
18. Kartsev A. A., Augustin M., Evans R.F.L. et al. // *npj Computational Mater.* 2020. V. 6. № 1. P. 150. <https://www.nature.com/articles/s41524-020-00416-1>
19. Momma K, Izumi F. // *J. Appl. Crystallography*. 2008. V. 41. № 3. P. 653. <https://doi.org/10.1107/S0021889808012016>
20. Synnatschke K., Badlyan N., Wrzesińska A. et al. // *Ultrasonics Sonochemistry*. 2023. V. 98. P. 106528.
21. Pramanik T., Anupam R., Rik D. et al. // *J. Magn. Magn. Mater.* 2017. V. 437. P. 72.
22. Bian M., Kamenskii N., Han M. et al. // *Mater. Research Lett.* 2021. V. 9. № 5. P. 205.
23. Debbichi M., Debbichi L., Lebègue S. // *Phys. Lett. A*. 2020. V. 384. № 27. P. 126684.

COMPARATIVE ANALYSIS OF MAGNETIC AND ELECTRONIC PROPERTIES OF 2D PHASES OF CHROMIUM TELLURIDES**A. I. Kartsev^{a,b,*}, A. A. Safronov^c**^a*Computing Center of Far Eastern Branch of RAS,**Kim You Chen Str., 65, Khabarovsk, 680000 Russian Federation*^b*Bauman Moscow State Technical University,**2-nd Baumanskaya Str., 5, build.1, Moscow, 105005 Russian Federation*^c*MIREA – Russian Technological University,**prosp. Vernadskogo, 78, Moscow, 119454 Russian Federation***E-mail: karec1@gmail.com*

Received June 12, 2023, revised May 06, 2024, accepted May 24, 2024

The first-principle modeling of two different quasi-two-dimensional phases based on the volume phases Cr_2Te_3 and CrTe_3 is carried out. Structural relaxation of the obtained 2D compounds and their volumetric prototypes was performed within the framework of the density functional method and the projection plane wave method. Magnetic anisotropy in various crystallographic planes of quasi-two-dimensional structures and corresponding bulk materials has been studied. An increase in magnetic anisotropy was found during the transition from bulk phases to quasi-two-dimensional phases of $\text{Cr}_2\text{Te}_3/\text{CrTe}_3$. A charge density map is constructed and the density of electronic states is found for 2D Cr_2Te_3 and CrTe_3 materials.

Keywords: 2D magnet, density functional theory, magnetic anisotropy, density of electronic states