

УДК 537.6

СТАБИЛЬНОСТЬ МАГНИТНОЙ ПОДСИСТЕМЫ 2D-МАГНЕТИКОВ В РАМКАХ МЕТОДА ГАМИЛЬТОНИАНА ЗАСЕЛЕННОСТИ ОРБИТАЛЕЙ В КРИСТАЛЛЕ

© 2024 г. Л. И. Кушук^a, Д. К. Веретимус^a, П. В. Лега^{a, b, d},
А. Ю. Антоненкова^d, А. И. Карцев^{a, c, d, *}

^aМосковский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана,
Москва, 105005 Россия

^bИнститут радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,
Москва, 125009 Россия

^cВычислительный центр ДВО РАН, Хабаровск, 680000 Россия

^dРоссийский университет дружбы народов, Москва, 117198 Россия

*e-mail: karec1@gmail.com

Поступила в редакцию 21.01.2024 г.

После доработки 25.02.2024 г.

Принята к публикации 25.02.2024 г.

Исследованы плотности электронных состояний в квазидвумерных нитридах ванадия в рамках теории функционала плотности и метода гамильтониана заселенности орбиталей. Проведен анализ вклада различных орбитальных пар и их влияния на стабильность магнитной подсистемы этих соединений с использованием алгоритма гамильтониана заселенности орбиталей в кристалле (crystal orbital Hamilton population — СОНР). Результаты расчетов и их анализ позволяют предположить, что формирование дальнего магнитного порядка играет роль в структурной стабилизации магнитных квазидвумерных нитридов переходных металлов. Сравнение кривых СОНР для различных нитридов ванадия показывает, что стехиометрия азота в соединениях V_xN_y влияет на электронные свойства и природу химической связи при переходе в ферромагнитное состояние. Данные расчеты и значения полной энергии доказывают структурно-стабилизирующий эффект дальнего магнитного упорядочения в квазидвумерных соединениях ванадия с азотом.

Ключевые слова: теория функционала плотности, двумерный магнетизм, плотность состояний, гамильтониан заселенности орбиталей в кристалле.

DOI: 10.31857/S1028096024070151, **EDN:** EUNRKK

ВВЕДЕНИЕ

Двумерные материалы представляют большой интерес для науки и техники [1–3]. Сравнительно недавно был открыт новый класс двумерных материалов, в которых спиновая подсистема проявляет ферромагнетизм при толщине порядка одного или нескольких атомных слоев, что противоречит теоретическим представлениям о низкоразмерном магнетизме, опирающимся на теорему Мермина–Вагнера [3–6]. Было установлено, что такие материалы проявляют дальний магнитный порядок при сравнительно высоких температурах и могут быть легко получены путем отслаивания одного или нескольких атомных слоев подобно тому, как получают монослои гра-

фена [7, 8]. Полученные результаты могут найти применение в нанотехнологиях и низкоразмерной физике [9, 10].

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объекта исследования были выбраны новые перспективные соединения — магнитные квазидвумерные нитриды ванадия (V_2N , VN , VN_2). Расчеты проводили с помощью программного комплекса Quantum ESPRESSO [11] с использованием поправки Хаббарда (DFT+U) [12, 13]. Поправка Хаббарда $U = 4.15$ эВ была вычислена методом линейного отклика при использовании суперъячейки 4×4 [14, 15]. Было выбрано обобщенное градиентное приближение

талей в кристалле, где для заполненных состояний (т.е. лежащих ниже уровня Ферми) отрицательные собственные значения гамильтониана будут говорить о связывающем характере межатомных взаимодействий, а положительные — о разрыхляющем. Для удобства при анализе полученных зависимостей использовано графическое представление (кривые COHP), где в каждом случае

ноль по оси ординат отсчитывается от энергии Ферми, а вместо значений COHP представлены значения $-\text{COHP}$. Таким образом, связывающие состояния будут лежать справа от нуля по оси абсцисс, а разрыхляющие — слева. Для каждого соединения была рассчитана кривая $-\text{COHP}$ в случаях немагнитного и спин-поляризованного состояний.

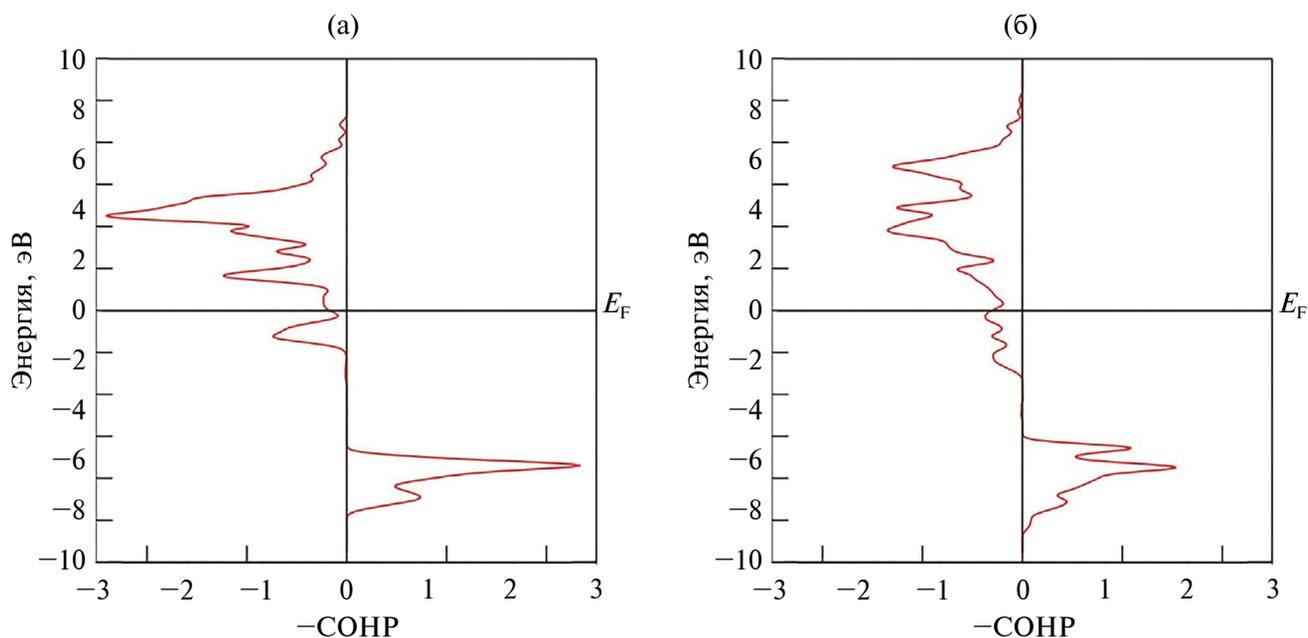


Рис. 2. Кривая $-\text{COHP}$ для V_2N : а — немагнитное состояние; б — ферромагнитное состояние (суммарное значение для состояний спин-вверх и спин-вниз).

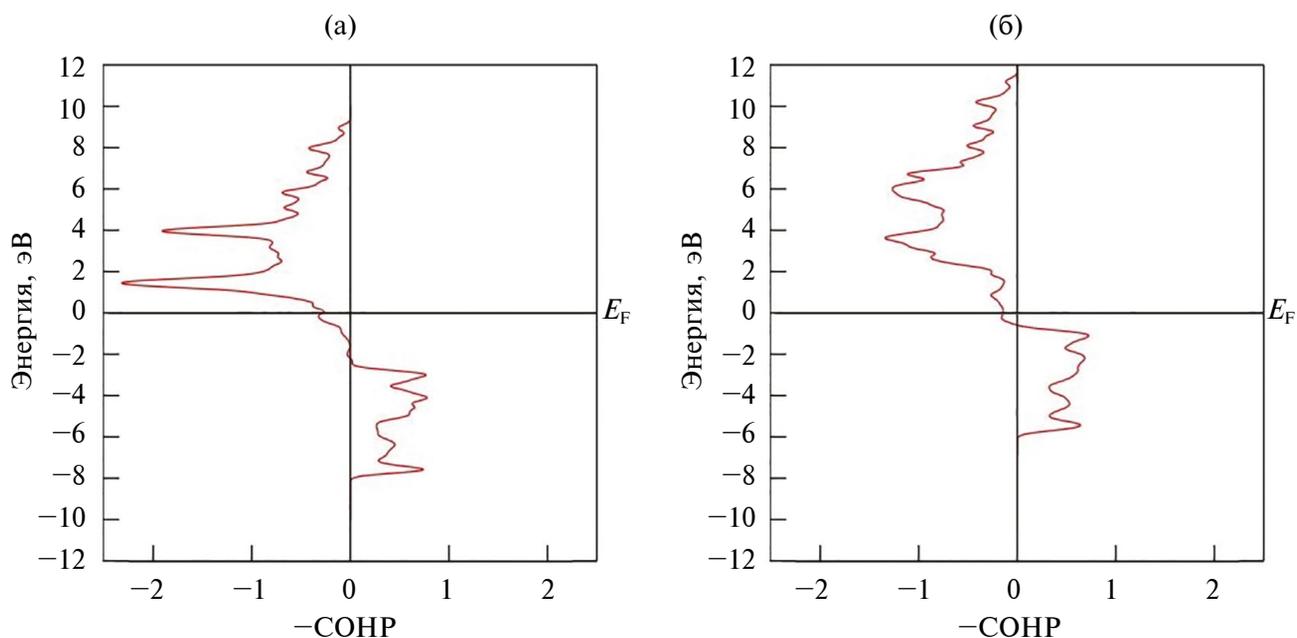


Рис. 3. Кривая $-\text{COHP}$ для VN : а — немагнитное состояние; б — ферромагнитное состояние (суммарное значение для состояний спин-вверх и спин-вниз).

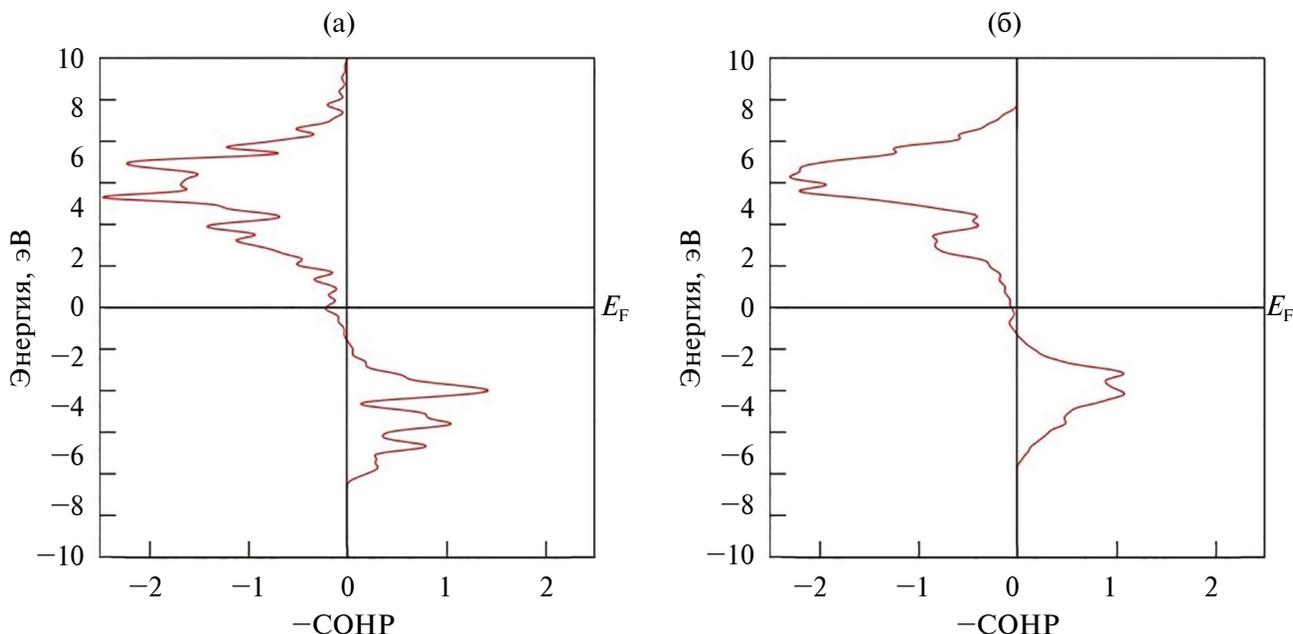


Рис. 4. Кривая $-\text{COHP}$ для VN_2 : а — немагнитное состояние; б — ферромагнитное состояние (суммарное значение для состояний спин-вверх и спин-вниз).

На рис. 2 представлены две кривые $-\text{COHP}$ — для немагнитного и ферромагнитного монослоя V_2N . В данном случае переход в ферромагнитное состояние позволяет устранить пик разрыхляющих взаимодействий вблизи энергии Ферми, что говорит о небольшом повышении стабильности V_2N . При переходе в ферромагнитное состояние энергия системы уменьшилась на 0.29 эВ на формульную единицу, что подтверждает влияние разрыхляющих межатомных взаимодействий на стабильность соединения.

Аналогичным образом ведет себя кривая $-\text{COHP}$ для VN (рис. 3). При переходе в ферромагнитное состояние большая часть разрыхляющих состояний исчезает, что говорит о существенном уменьшении энергии системы, которое в случае VN составило 1.58 эВ на формульную единицу. От соединения VN можно ожидать существенного увеличения стабильности при переходе в ферромагнитное состояние.

Последняя расчетная кривая $-\text{COHP}$, относящаяся к VN_2 , представлена на рис. 4. Характер изменения расчетных данных свидетельствует о том, что разрыхляющие состояния исчезают: при переходе в ферромагнитное состояние зависимость не только меняет вид (что ярко выражено на пиках COHP), но и сдвигается вертикально. Благодаря этому часть состояний, противодействующих стабильности электронной подсистемы соединения, исчезает. В случае VN_2 переход

в ферромагнитное состояние сопровождается уменьшением полной энергии системы на 0.28 эВ на формульную единицу.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сравнение кривых $-\text{COHP}$ для различных нитридов ванадия позволило сделать вывод о влиянии стехиометрии азота по отношению к ванадию в соединениях V_xN_y на электронные свойства и характер химических связей при переходе в ферромагнитное состояние. Полученные кривые $-\text{COHP}$ и значения полной энергии позволяют говорить о структурно-стабилизирующей роли дальнего магнитного упорядочения в квазидвумерных соединениях ванадия с азотом. Можно заключить, что отсутствие разрыхляющих связей в рамках анализа методом COHP является одним из универсальных предикторов стабильности квазидвумерных магнетиков, в том числе и с существенным вкладом химической связи металлического типа [19]. Продемонстрированный подход может быть обобщен на более широкий класс структур низкоразмерных магнетиков, таких как карбиды, оксиды и халькогениды переходных металлов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Результаты получены с использованием вычислительных ресурсов ЦКП “Центр данных ДВО РАН” (г. Хабаровск) [20] и оборудования

ЦКП “Дальневосточный вычислительный ресурс” ИАПУ ДВО РАН (<https://www.cc.dvo.ru>). Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22–23–01189).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mahapatra P.L., Tromer R., Pandey P. et al.* // *Small*. 2022. V. 18. № 27. P. 2201667.
<https://doi.org/10.1002/sml.202201667>
2. *Ghosh S.K., Mandal D.* // *2D Nanomaterials for Energy Applications: Graphene and Beyond*. Elsevier, 2020. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/C2018-0-00152-8>
3. *Cortie D.L., Causer G.L., Rule K.C. et al.* // *Adv. Funct. Mater.* 2020. V. 30. № 18. P. 1901414.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201901414>
4. *Coronado E.* // *Nat. Rev. Mater.* 2020. V. 5. P. 87.
<https://doi.org/10.1038/s41578-019-0146-8>
5. *Pramanik A., Kumbhakar P., Negedu S.D., Tiwary C.S.* // *Opt. Lett.* 2022. V. 47. № 19. P. 4965.
<https://opg.optica.org/ol/abstract.cfm?URI=ol-47-19-4965>
6. *Moradi Z., Vaezzadeh M., Saeidi M.* // *Phys. Chem. C*. 2023. V. 127. № 25. P. 12243.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c01954>
7. *Park J.G.* // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2016. V. 28. № 30. P. 301001.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/28/30/301001>
8. *Negedu S.D., Karstev A., Palit M., Pandey P., Emmanuel O.F., Roy A.K., Das G.P., Ajayan M.P., Kumbhakar P., Tiwary C.S.* // *J. Phys. Chem. C*. 2022. V. 126. № 30. P. 12545.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c02102>
9. *Mazaev P.V., Koledov V.V., Shavrov V.G. et al.* // *J. Commun. Technol. Electron.* 2016. V. 61. P. 630.
<https://doi.org/10.1134/S1064226916060176>
10. *Lega P., Kuchin D.S., Koledov V.V., Sampath V., Zhikharev A.M., Shavrov V.G.* // *Mater. Sci. Forum*. 2016. V. 845. P. 142.
<http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.845.142>
11. *Giannozzi P., Andreussi O., Brumme T. et al.* // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2017. V. 29. № 46. P. 465901.
<https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa8f79>
12. *Sihi A., Pandey S.K.* // *Eur. Phys. J. B*. 2020. V. 93. P. 9.
<https://doi.org/10.1140/epjb/e2019-100500-8>
13. *Şaşıoğlu E., Friedrich C., Blügel S.* // *Phys. Rev. B*. 2011. V. 83. № 12. P. 121101(R).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.121101>
14. *Kartsev A., Feyta O.D., Bondarenko N., Kvashnin A.G.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2019. V. 21. № 9. P. 5262.
<https://doi.org/10.1039/C8CP07165A>
15. *Kartsev A., Malkovsky S., Chibisov A.* // *Nanomaterials*. 2021. V. 11. № 11. P. 2967.
<https://doi.org/10.3390/nano11112967>
16. *Prandini G., Marrazzo A., Castelli I.E., Mounet N., Marzari N.* // *npj Comput. Mater.* 2018. V. 4. № 1. P. 72.
<https://doi.org/10.1038/s41524-018-0127-2>
17. *Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H.* // *J. Chem. Phys.* 2010. V. 132. № 15. P. 154104.
<https://doi.org/10.1063/1.3382344>
18. *Maintz S., Deringer V.L., Tchougréeff A.L., Dronskowski R.* // *J. Comput. Chem.* 2016. V. 37. № 11. P. 1030.
<https://doi.org/10.1002/jcc.24300>
19. *Landrum G.A., Dronskowski R.* // *Ang. Chem. Int. Ed.* 2000. V. 39. № 9. P. 1560.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(20000502\)39:9%3C1560::AID-ANIE1560%3E3.0.CO;2-T](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(20000502)39:9%3C1560::AID-ANIE1560%3E3.0.CO;2-T)
20. *Сорокин А.А., Макогонов С.В., Королев С.П.* // Научно-техническая информация. Сер. 1. Организация и методика информационной работы. 2017. № 12. С. 14.

Stability of the Magnetic Subsystem of 2D Magnets from the Method of the Crystal Orbital Hamilton Population

L. I. Kushchuk¹, D. K. Veretimus¹, P. V. Lega^{1,2,4}, A. Yu. Antonenkova⁴, A. I. Kartsev^{3,2,4,*}

¹*Bauman Moscow State Technical University, Moscow, 105005 Russia*

²*Kotelnikov Institute of Radio Engineering and Electronics RAS, Moscow, 125009 Russia*

³*Computing Center Far Eastern Branch RAS, Khabarovsk, 680000 Russia*

⁴*RUDN University, Moscow, 117198 Russia*

**e-mail: karec1@gmail.com*

The densities of electronic states in quasi-two-dimensional vanadium nitrides have been studied using density functional theory and the method of the crystal orbital Hamilton population. The contribution of various orbital pairs and their influence on the stability of the magnetic subsystem of these compounds has been analyzed using the crystal orbital Hamilton population (COHP) algorithm. The calculation results and their analysis suggest that the formation of long-range magnetic order plays a role in the structural stabilization of magnetic quasi-two-dimensional transition metal nitrides. Comparing –COHP curves for different vanadium nitrides shows that the nitrogen stoichiometry in V_xN_y compounds affects the electronic properties and the nature of the chemical bond during the transition to the ferromagnetic state. Calculation data and total energies prove the structure-stabilizing effect of long-range magnetic ordering in quasi-two-dimensional vanadium-nitrogen compounds.

Keywords: density functional theory, two-dimensional magnetism, density of states, crystal orbital Hamilton population.