

На правах рукописи

ПОПОВА Инна Григорьевна

**ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ И
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГРАФЕНА С ПОЛЯРНОЙ
ПОВЕРХНОСТЬЮ ОКСИДА МАРГАНЦА**

Специальность:

01.04.07 – физика конденсированного состояния

*Автореферат диссертации
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук*

Ростов-на-Дону
2018

Работа выполнена на кафедре «Физика» Донского государственного технического университета, Ростов-на-Дону

Научный руководитель: доктор технических наук, доцент

Илясов Виктор Васильевич

(Донской государственный технический университет, кафедра «Физика», профессор)

доктор физико-математических наук, доцент

Яловега Галина Эдуардовна

(Южный федеральный университет, кафедра «Физика наносистем и спектроскопия», профессор)

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, доцент

Чеботарев Сергей Николаевич

(Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, кафедра «Физика и электроника», заведующий)

Ведущая организация: Воронежский государственный университет

Защита диссертации состоится 23 мая 2018 года в 14.30 часов на заседании диссертационного совета Д 212.208.05 по физико-математическим наукам, спец. 01.04.07 – Физика конденсированного состояния, при ЮФУ, в здании НИИ физики ЮФУ по адресу: Ростов-на-Дону, просп. Стачки, 194, ауд. 411

С диссертацией можно ознакомиться в Зональной научной библиотеке ЮФУ по адресу: Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 21Ж и на сайте <http://hub.sfedu.ru/diss/announcement/ebfd8085-f45e-41d5-a9f3-87a2fa0f45c4/>

Автореферат разослан

« » апреля 2018 года

Отзывы на автореферат (в нем укажите дату, а также **полностью** свои фамилию, имя, отчество, учёную степень со специальностью, звание, организацию, подразделение, должность, адрес, телефон, e-mail) с заверенной подписью рецензента и печатью учреждения просим направлять в 2 экз. учёному секретарю диссертационного совета Д 212.208.05 при ЮФУ по адресу: 344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194, НИИ физики ЮФУ, а также в формате *.pdf* – на e-mail: geguzina@sfedu.ru

Учёный секретарь диссертационного совета
Д 212.208.05 при ЮФУ

Гегузина Г.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Графен (SLG) является важнейшей углеродной двумерной структурой для создания устройств спинтроники [1], благодаря его удивительным физическим свойствам. За последние годы синтезированы и изучены [2] графеновые слои, размещённые на поверхности металлов и диэлектриков. Графен при объединении с магнетиками, например, с плёнками монооксида марганца, может представлять собой перспективный объект для создания новых устройств. Ранее в работе [3] на основе теории функционала плотности (DFT) были изучены особенности атомной и зонной структуры границы раздела между SLG и поверхностью (001) MnO для ферро- и антиферромагнитного упорядочений. На основе расчётов структурной энергии систем SLG/MnO(001) и MnO(001) была установлена их стабильность и определена энергия химической связи. В работе [3] обсуждается эффект спонтанной спиновой поляризации $3d$ -зон атомов Mn и $2p$ -зон атомов O и C в системе SLG/MnO(001), играющий доминирующую роль в образовании локальных магнитных моментов (ММ) на атомах Mn и O. Показано в работе [4], что особенности строения электронной энергетической структуры прифермиевских зон определяют магнетизм графенового слоя в системе SLG/MnO(001) с антиферромагнитным упорядочением.

В рамках приближения DFT+U нами в работе [A11] показано, что полярная поверхность MnO(111), ограниченная атомами кислорода, обладает полуметаллической зонной структурой. Поверхностные атомы кислорода обуславливают общую спонтанную намагниченность поверхности MnO(111) без графена. Эти особенности представляют интерес с точки зрения перспектив использования данной поверхности в устройствах спинтроники, где необходимо реализовать спин-зависимый транспорт электронов. Поэтому для формирования новых квантовых свойств графена важное значение приобретает изучение интерфейсов типа SLG/MnO(111).

Электронные свойства графена чувствительны к изменению состояния поверхности подложки. Установлено в работе [5], что точечные дефекты ки-

слорода в интерфейсном слое подложки SiO_2 (ограниченной кислородом) могут сдвигать уровень Ферми вниз в зонном спектре системы SLG/SiO_2 . Более того, электронные состояния около точек Дирака в графене легко модулируются в результате адсорбции молекул [6] и взаимодействия с подложкой [7]. Однако процессы хемосорбции в системах $\text{SLG}/\text{MnO}(111)$ ранее не рассматривались. Кроме того, *ab initio* методы на основе DFT позволяют предсказать изменение структурных и электронных свойств графена в результате взаимодействия с диэлектрической подложкой, а также изучить механизмы хемосорбции в интерфейсе $\text{SLG}/\text{MnO}(111)$. В связи с выше изложенным тема диссертации, посвящённой определению особенностей электронной структуры и природы взаимодействия графена в интерфейсе $\text{SLG}/\text{MnO}(111)$ *ab initio* методами является **актуальной** задачей физики конденсированного состояния.

Цель работы: установить закономерности формирования атомной и электронной структур и природы взаимодействия графена в интерфейсе $\text{SLG}/\text{MnO}(111)$, а также развить общие представления о влиянии особенностей электронной структуры на функциональные свойства материалов на их основе.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи:**

1. Адаптировать имеющиеся программные комплексы к расчётам зонной структуры планарных наноструктур типа $\text{SLG}/\text{MnO}(111)$ и $\text{BLG}/\text{MnO}(111)$.

2. Выполнить моделирование электронной структуры и механизмов взаимодействия графена в интерфейсе типа $\text{SLG}/\text{H}:\text{MnO}(111)$ в зависимости от степени его гидрирования и их роли в формировании функциональных характеристик гетероструктур.

3. Выявить расчётами из первых принципов эффекты нарушения стехиометрии по кислороду в интерфейсе и допирования графена атомарным кислородом на перестройку их локальной атомной и электронной структур поверхностных атомов C, O и Mn в конфигурациях систем $\text{SLG}/\text{MnO}_x(111)$ и

O/SLG/MnO_x(111), а также возможности модулирования электронного спектра и магнетизма графена этими эффектами.

4. Предложить и проанализировать с использованием теории функционала электронной плотности разные варианты адсорбции одного и двух слоёв графена (SLG, BLG) на поверхности подложки, ограниченной атомами кислорода и содержащей вакансии по кислороду, включая допирование графена атомами кислорода.

5. Определить из первых принципов структурные, электронные и магнитные свойства графена в системах SLG(BLG)/MnO_x(111) и O/SLG(BLG)/MnO_x(111), а также выявить возможности модулирования запрещенной полосы и магнетизма в данных интерфейсах.

Объекты исследования:

- Интерфейсы систем графен на гидрированной полярной поверхности MnO SLG/H:MnO(111);
- графен на полярной поверхности MnO с вакансиями по кислороду SLG/MnO_x(111);
- графен, допированный атомом кислорода на полярной поверхности MnO с вакансиями по кислороду O/SLG/MnO_x(111);
- бислой графена на полярной поверхности MnO с вакансиями по кислороду BLG/MnO_x(111);
- бислой графена, допированный атомом кислорода на полярной поверхности MnO с вакансиями по кислороду O/BLG/MnO_x(111).

Научная новизна работы состоит в том, что

- проведено комплексное *ab initio* моделирование электронной структуры и изучена природа взаимодействия графена с поверхностью интерфейсов типа SLG/MnO(111), включающих их гидрирование, нарушение стехиометрии по кислороду и функционализацию графена атомарным кислородом и вторым монослоем углерода;
- установлено, что гидрирование интерфейса приводит к значительному уменьшению работы выхода электронов с поверхности адсорбиро-

ванного графена и гидрированной поверхности H:MnO, что управляет механизмами переноса заряда в интерфейсе и установлена зависимость взаимодействия графена и гидрированной поверхности в интерфейсе SLG/H:MnO(111);

- определено, что при увеличении степени гидрирования от $\Theta = 0,25$ до $\Theta = 1,0$ МС величина локальных ММ на атомах С уменьшается в 1,5 раза. Ориентация локальных ММ на атомах С совпадает с направлением локальных ММ на атомах приповерхностного слоя Mn, что происходит аналогично механизму сверхобменного взаимодействия в ферромагнетиках, как отмечено в работе [8];

- нарушение стехиометрии поверхностного слоя кислорода в интерфейсе уменьшает величину энергии адсорбции графена в 1,8 раза, что указывает на механизм физической адсорбции, а функционализация свойств графена адсорбированием атомарного кислорода на его внешней поверхности не изменяет механизм физической адсорбции графена с подложкой, но открывает полосу запрещённых энергий до 0,86 эВ в интерфейсе SLG/MnO_x(111) с $x = 0,75$;

- показано, что электронный спектр и магнетизм графена в системах SLG/MnO_x(111) и O/SLG/MnO_x(111) могут модулироваться нарушением стехиометрии по кислороду интерфейсного слоя, включая функционализацию свойств графена адсорбированием атомарного кислорода на его внешней поверхности, что позволяет предположить высокие потенциальные возможности использования этих систем в спинтронике;

- адсорбция бислоя графена (BLG) на подложке с нарушенной стехиометрией по кислороду в интерфейсном слое сопровождается сдвигом вниз уровня Ферми относительно вершины конуса Дирака, что обусловлено дырочным легированием бислоя, а уменьшение степени покрытия кислородом интерфейсного слоя до 50 % понижает энергию адсорбции бислоя графена до величины 30 мэВ/атом в системах BLG/MnO_x(111) и O/BLG/MnO_x(111);

- установлено, что при нарушении стехиометрии интерфейсного слоя по кислороду (до степени покрытия $\Theta = 0,5$ МС) на обеих пластинах бислоя индуцируются спиновые локальные ММ одного направления, совпадающего с направлением локальных ММ на атомах Mn, что может быть обусловлено суперобменным взаимодействием; одним из возможных механизмов упорядочения локальных ММ в бислое графена служит изменение экранирования слоя марганца и (или) взаимодействие с дырочными центрами кислорода;
- показано, что электронный спектр и магнетизм в системах BLG/MnO_x(111) и O/BLG/MnO_x(111) могут модулироваться нестехиометрией интерфейсного слоя по кислороду, включая функционализацию свойств графена адсорбированием атомарного кислорода на его внешней поверхности, что позволяет предположить высокие потенциальные возможности использования этих систем в спинтронике.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Эффект гидрирования интерфейса SLG/H:MnO(111) значительно уменьшает работу выхода электронов как с поверхности адсорбированного графена, так и гидрированной поверхности подложки, и позволяет управлять процессом допирования графена, а взаимодействие графена с гидрированной поверхностью определяется механизмом физической адсорбции, энергия которой составляет 55 мэВ/атом.

2. С нарушением стехиометрии по кислороду в подложке системы SLG/MnO_x(111) уменьшается энергия адсорбции графена в то время, как адсорбция атома O на внешней поверхности SLG не изменяет механизм физической адсорбции графена в интерфейсе O/SLG/MnO_x(111), но открывает в нём энергетическую щель шириной до 0,86 эВ.

3. Адсорбция бислоя графена на подложке с вакансиями по кислороду в системах BLG/MnO_x(111) и O/BLG/MnO_x(111) сопровождается сдвигом вниз уровня Ферми относительно вершины конуса Дирака, что обусловлено дырочным легированием, а энергия адсорбции графена составляет 30 мэВ/атом.

Практическая значимость работы. Изученные интерфейсы могут служить модельными системами для направленного синтеза новых гетероструктур. Полученные результаты могут быть использованы для интерпретации спектроскопических, энергетических и магнитных функциональных свойств графеновых интерфейсов. В частности, новые выявленные уникальные особенности магнетизма бислоя графена в системах BLG/MnO_x(111) и O/BLG/MnO_x(111) требуют дополнительных как теоретических, так и экспериментальных исследований, потому что на их основе возможна разработка новых устройств наноэлектроники и спинтроники.

Достоверность полученных в работе результатов обеспечивается использованием эффективного и многократно апробированного метода псевдопотенциала и наиболее точного полноэлектронного метода ультрамягкого псевдопотенциала с использованием базиса плоских волн в рамках мощного и хорошо зарекомендовавшего себя программного пакета Quantum Espresso с открытым исходным кодом, а также подтверждается согласием результатов расчётов с использованием различных обменно-корреляционных функционалов с известными экспериментальными данными и результатами расчётов других авторов.

Личный вклад автора

Постановка задач исследования, анализ и обсуждение полученных результатов, формулировка основных положений, выносимых на защиту, осуществлялась совместно с научным руководителем, доктором технических наук Илясовым В.В. Построение моделей систем пониженной размерности и выполнение расчётов всех теоретических спектров, представленных в работе, проведены лично автором. Расчёты всех соединений и интерфейсов, а также моделирование интерфейсов и разработка методик пассивации полярных поверхностей также осуществлены лично автором. В анализе и обсуждении полученных результатов по атомной и зонной структуре исследованных систем принимал активное участие канд. физ.-мат. наук Ершов И. В. и другие соавторы совместно опубликованных работ. В работах, опубликованных в соав-

торстве, автору принадлежат результаты, сформулированные в защищаемых положениях и выводах.

Апробация работы проходила на Междунар. молодежном симп. «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов (Анализ современного состояния и перспективы развития)» LFPM (Туапсе, 2013; 2016 и 2017); 17 Междунар. симп. «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» (п. Южный, 2014 и 2017); Междунар. конф. «Physics and mechanics of new materials and their applications» (PHENMA) (2015 и 2017); Всерос. конф. по наноматериалам «Нано 2016» (Москва, 2016); 19-й Междунар. симп. «Порядок, беспорядок и свойства оксидов», ODPO-19 (п. Южный, 2016); Междунар. конф. «Плёнки и покрытия – 2017» (Санкт-Петербург, 2017); 13 Междунар. конф. «Advanced Carbon NanoStructures» (ACNS'2017) (С.-Петербург, 2017).

Публикации. По теме диссертации соискателем опубликовано 25 работ, из которых в ведущих рецензируемых российских журналах из Перечня ВАК Минобрнауки РФ – 4 статьи, и зарубежных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus - 5 статей, 1 глава в монографии издательства Springer, а также 15 статей и тезисов докладов на международных и всероссийских конференциях. Список этих публикаций, снабжённых литературой А, приведён в конце диссертации и автореферата.

Структура и объём диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех разделов, выводов, списка цитируемой литературы из 167 наименований и списка публикаций автора, изложенных на 151 странице, содержит 22 рисунка и 14 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** изложена актуальность, поставлена цель и сформированы задачи, определены научная новизна и практическая значимость основных результатов и выводов, сформулированы основные научные положения, выносимые на защиту, а также отмечены личный вклад в разработку проблемы, достоверность, публикация и апробация основных результатов и выводов.

В **первом** разделе представлен краткий обзор особенностей электронной структуры и свойств систем пониженной размерности. Приводится краткое описание метода моделирования из первых принципов на основе теории функционала электронной плотности.

Во **втором** разделе из первых принципов нами проанализировано взаимодействие SLG с различными конфигурациями поверхности интерфейса, включая наличие ненасыщенных связей для поверхностных атомов O, при гидрировании подложки. С использованием DFT изучены [A3] адсорбция, структурные, электронные и магнитные свойства систем SLG/H:MnO(111), возможности модулирования запрещённой полосы и свойств поверхности интерфейса. Использовано приближение псевдопотенциала (код Quantum-Espresso). Приведены (рис. 1) фрагмент пластины и возможные положения атомарного водорода на поверхности, моделирующей интерфейс SLG/H:MnO(111).

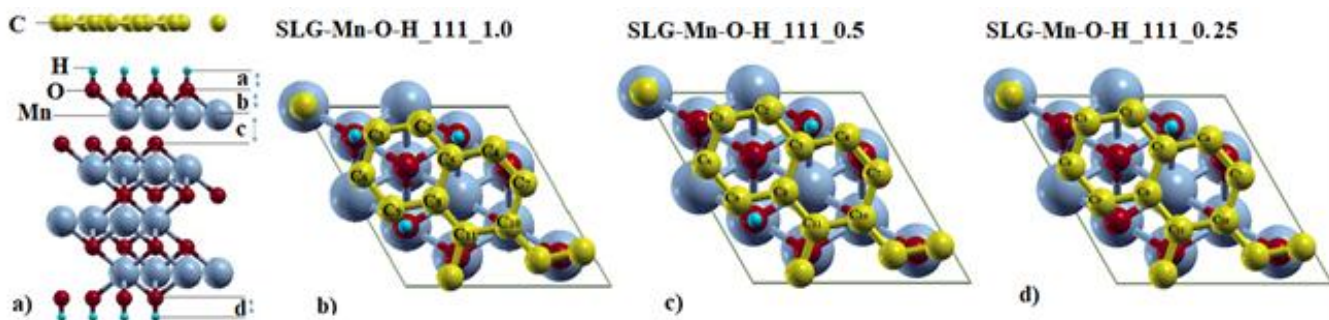


Рисунок 1 – Элемент пластины– границы раздела SLG/H:MnO(111). Модели расположения атомов C относительно атомов матричного MnO: 2-х (b), 4-х (c) и одного (d) атома водорода

Показано [A7], что гидрирование поверхности интерфейса приводит к значительной перестройке их локальной атомной структуры и существенно уменьшению величин работ выхода электронов с поверхности адсорбированного SLG и гидрированной поверхности MnO(111), что управляет механизмами переноса заряда в интерфейсе. Параметры локальной атомной структуры после релаксации использованы при изучении адсорбции SLG в разных конфигурациях. Анализ полученных результатов показывает, что процесс пассивирования водородом одного поверхностного атома O умень-

шает величину энергии адсорбции на величину $\Delta E_{ads} = 27$ мэВ/атом [A9]. Природа этого явления в литературе не обсуждалась. При увеличении степени покрытия водородом интерфейсного слоя кислорода до величины $\Theta = 1,0$ МС величина энергии адсорбции уменьшается в 1,7 раза и составляет 51 мэВ/атом, что следует связывать с уменьшением взаимодействия SLG с подложкой в системе SLG/H:MnO(111).

Для изучения физической природы взаимодействия SLG с гидрированной поверхностью H:MnO(111) была рассчитана зонная структура для четырех конфигураций системы SLG/H:MnO(111). На первом этапе было изучено [A7] влияние степени гидрирования верхнего слоя кислорода подложки MnO(111) на её зонную структуру. Анализ результатов позволил установить зависимость сдвига уровня Ферми ΔE_F в SLG как функции $(W-W_G)$, представленной на рисунке 2, и отлична от подобной зависимости для одно-, и двух- и трёхслойного графена на металлических подложках.

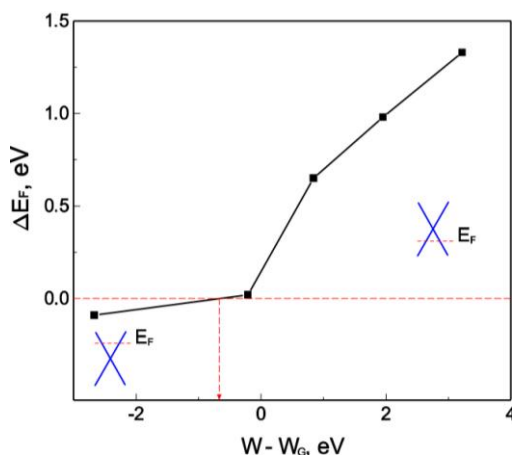


Рисунок 2 – Смещение уровня Ферми ΔE_F относительно вершины конуса Дирака как функция $(W-W_G)$ в зависимости от степени гидрирования интерфейса, отсчёт энергии ведётся от уровня Ферми

Анализ карт полной электронной плотности (ЭП) иллюстрируют некоторые особенности межатомных O-H и O-C-взаимодействий в системах SLG/H:MnO(111) и позволяет констатировать отсутствие перекрытия между собой оболочек атомов C и O (H) для длин связи $d_{C-O} = 3,37$ Å и $d_{C-H} = 2,44$ Å. Однако можно видеть деформацию электронных оболочек

атомов О вследствие гидрирования интерфейса. Основываясь на анализе карт ЭП, мы предположили, что найденное нами значение энергии адсорбции SLG на гидрированной поверхности О в интерфейсе SLG/Н:МnО(111) обусловлено дисперсионным взаимодействием. В результате переноса заряда происходит *p*-допирование SLG [A7] и наблюдается переход полуметалл-полупроводник. В случае гидрирования интерфейса до степени покрытия $\Theta=1,0$ МС наблюдается *n*-допирование в SLG. Последнее открывает возможность создания графеновых полевых транзисторов *n*-типа, что представляет значительный интерес для нанoeлектроники.

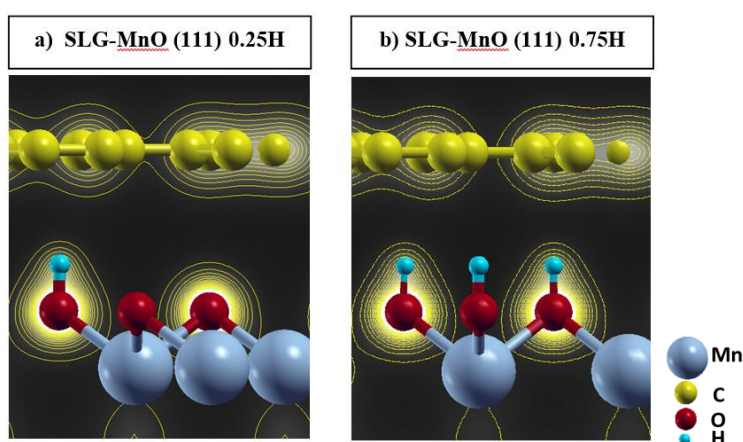


Рисунок 3 – Карты полной электронной плотности для двумерных систем SLG/Н:МnО(111) после релаксации для степеней гидрирования 0,25 МС (а) и 0,75 МС (б) интерфейса. Расчёт выполнен методом DFT

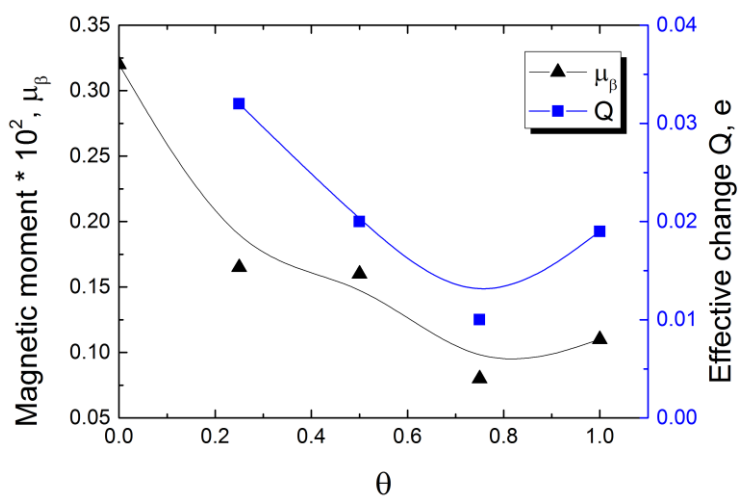


Рисунок 4 – Зависимости средних значений локальных магнитных моментов (▲) и эффективных зарядов (■) на атомах углерода в системе SLG/Н:МnО(111) от степени гидрирования

При гидрировании интерфейсного слоя О распределение эффективных зарядов на атомах С изменяет свой селективный характер по знаку на постоянный. В частности, для степени покрытия $\Theta = 0,25$ МС эффективный заряд на атомах С становится только положительным, а его средняя величина составляет 0,032 е. Индуцированные локальные ММ на атомах С оказываются в 1,8 раза меньше [A9], чем на негидрированной поверхности. Направление локальных ММ на атомах С совпадает по знаку [A2] с магнитным моментом на атомах Мп, лежащих под слоем интерфейсного О [A2].

При увеличении степени покрытия до $\Theta = 1,0$ МС мы наблюдали [A9] уменьшение по величине (рис. 4) индуцированного локального ММ на атомах С. При гидрировании рассматриваемого интерфейса направление локального ММ на атомах С сохраняется. На основании представленных во втором разделе результатов и рассуждений сформулировано *первое* научное положение, выносимое на защиту.

В **третьем** разделе из первых принципов проанализированы различные варианты адсорбции SLG на поверхности подложки, ограниченной атомами О и содержащей вакансии по кислороду, включая допирование SLG атомом О. В работе [A8] изучены адсорбция SLG, структурные, электронные и магнитные свойства систем $SLG/MnO_x(111)$ и $O/SLG/MnO_x(111)$, а также возможности модулирования запрещённой полосы и магнетизма в данных интерфейсах. Приведена методика расчёта зонной структуры систем $SLG/MnO_x(111)$. Приводятся (рис. 5) фрагмент пластины, моделирующей интерфейс $SLG/MnO_x(111)$, и ориентация атомов С относительно атомов подложки. Показано в работе [A1], что нарушение стехиометрии по О поверхности интерфейса и эффект допирования SLG атомом О приводят к значительной перестройке их локальной атомной структуры, что проявилось в электронном спектре поверхностных атомов С, О и Мп в рассмотренных выше конфигурациях. Подложка с вакансиями в конфигурациях В и С индуцирует открытие энергетической щели E_g между связывающей и антисвязывающей π -зонами SLG шириной 0,01 эВ и 0,85 эВ, соответственно. Эти зоны смеще-

ны (рис. 6) по энергии вверх относительно уровня Ферми на величину 0,9 эВ. Данную зонную структуру SLG можно интерпретировать как сдвиг уровня Ферми вниз относительно вершины конуса Дирака в SLG без подложки.

Установлено, во-первых, что адсорбция SLG на подложке в системе SLG/MnO_x(111) сопровождается сдвигом вниз уровня Ферми, а во-вторых, что допированный SLG имеет зонную структуру полупроводника *p*-типа. Отмеченное явление может быть связано с различием работ выхода электронов с поверхности SLG и поверхности MnO_x(111), как это имело место в работе [8] для интерфейса SLG/металл.

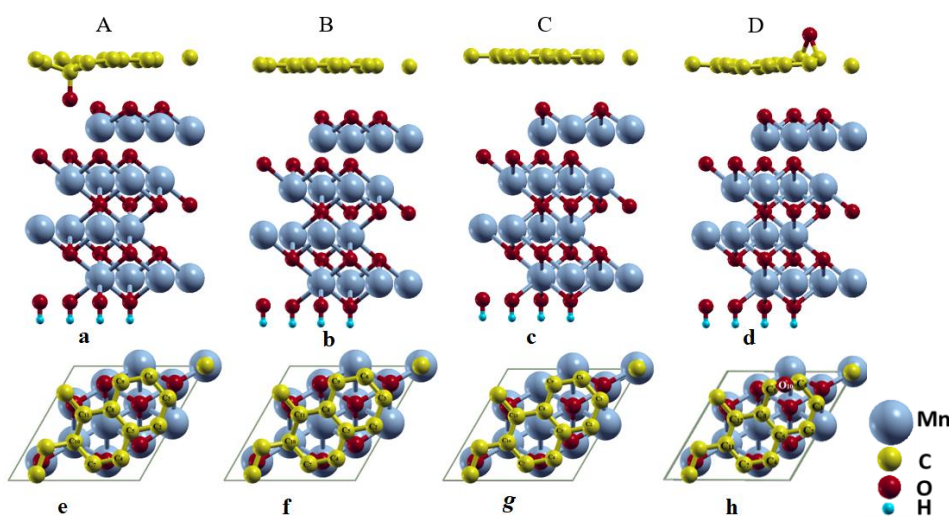


Рисунок 5 – Фрагмент пластины, моделирующей интерфейс SLG/MnO_x(111) (a,b,c,d) вид сбоку. Модели ориентации атомов углерода относительно атомов подложки: стехиометрическая модель (e), без одного атома O (f), без 2 атомов O (g), без одного атома O и с адсорбированным атомом O на поверхности SLG (h)

Изучено [A7] влияние нарушения стехиометрии интерфейса на величину работы выхода электронов (табл. 1) с поверхности адсорбированного SLG и поверхности интерфейса. Для конфигураций, обусловленных как разной степенью покрытия O в интерфейсе системы SLG/MnO_x(111), так и функционализацией SLG атомом O в системе O/SLG/MnO_x(111), нами получены (табл. 2) значения энергии адсорбции SLG на подложке. Анализ результатов показывает, что нарушение стехиометрии поверхностного слоя O до 75 % уменьшает величину энергии адсорбции на величину $\Delta E_{ads} = 67$ мэВ/атом.

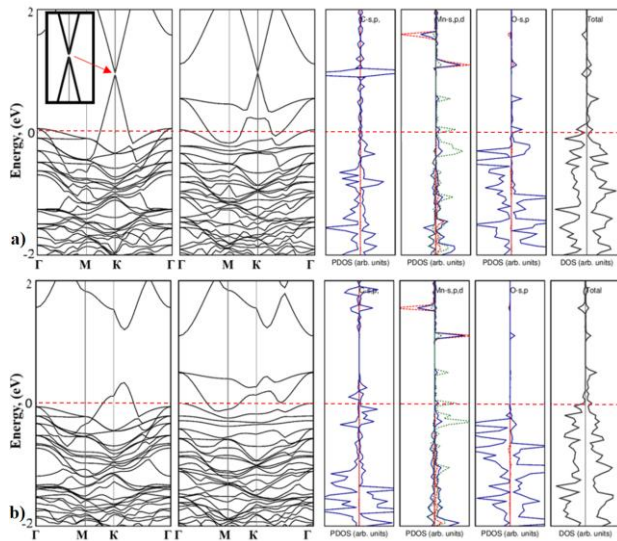


Рисунок 6 – DFT расчёт зонной структуры, парциальных DOS для атомов углерода, марганца и кислорода, полной DOS систем SLG/MnO_x(111) с одной кислородной вакансией в интерфейсе (для обоих спинов): недопированного (а) и допированного (б) атомарным кислородом графена. Уровень Ферми соответствует нулевому значению энергии

Таблица 1 – Ширина запрещенной полосы E_g , работа выхода электронов с поверхности графена W_G и подложки W_S , сдвиг уровня Ферми ΔE_F , индуцированный локальный магнитный момент на атомах интерфейса для различных конфигураций в системе SLG/MnO_x(111)

Конфигурация	E_g , meV		W_G	W_S	ΔE_F , eV		Магнитный момент, μ_B		
	Спин вверх	Спин вниз	eV		Спин вверх	Спин вниз	Mn	O	C
A	850	830	4,50	7,72	1,01	1,29	-4,87	0,5	$-(0,07-1,1) \cdot 10^{-2}$
B	10	10	4,69	6,00	0,95	0,93	-4,90	0,46	$-(0,05-3,2) \cdot 10^{-2}$
C	60	65	4,55	5,73	0,90	0,88	-5,00	0,46	$-(0,09-0,6) \cdot 10^{-2}$
D	860	790	5,37	6,00	0,78	0,97	-4,97	0,44	-0,003

Причина уменьшения энергии адсорбции связана с тем, что удален атом O, на котором был центрирован SLG и который находился в связывающем состоянии ($d_{C-O} = 1,44 \text{ \AA}$) с атомом C. Дистанция по вертикали между SLG и подложкой в конфигурации B составляла $2,83 \text{ \AA}$. При дальнейшем нарушении стехиометрии интерфейса до 50 %, дистанция между SLG и подложкой уменьшается до величины $2,80 \text{ \AA}$, а энергия адсорбции возрастает до 46 мэВ/атом . Данное возрастание энергии адсорбции SLG можно связать с увеличением переноса заряда между атомами C и O. Изучение адсорбции SLG, функционализированного атомом O, на поверхности MnO_x(111) при $x = 0,75$, показало увеличение энергии адсорбции до 53 мэВ/атом , что мы связываем с уменьшением дистанции до $2,64 \text{ \AA}$ и переносом заряда на SLG.

Таблица 2 – Энергия адсорбции E_{ads} SLG(BLG) на кристаллических подложках, дистанция между SLG(BLG) и подложкой d_{C-R} , эффективные заряды на атомах углерода (δQ_C) и ближайшего окружения (δQ_{NNr})

Фаза	$E_{ads}, \frac{мэВ}{атом}$	$d_{C-R}, \text{Å}$	$\delta Q_C, e$	$\delta Q_{NNr}, e$
SLG/MnO(111)	86	2,69	-0,029	-0,42 (O)
SLG/MnO _x (111), $x=0,75$	19	2,83	-0,014	-0,49
O/SLG/MnO _x (111), $x=0,75$	53	2,64	-0,053	-0,48
BLG/MnO _x (111), $x= 0,75$	34	2,85	-0,019	-0,51
O/BLG/MnO _x (111), $x= 0,75$	36	2,83	-0,019	-0,50
SLG/MnO _x (111), $x= 0,5$	46	2,80	-0,018	-0,57
BLG/MnO _x (111), $x= 0,5$	26	2,83	-0,020	-0,59
O/BLG/MnO _x (111), $x= 0,5$	27	2,83	-0,019	-0,58
SLG/Al ₂ O ₃ (0001) _{Al}	40	2,92	-	-

Полученные значения энергии адсорбции SLG в рассмотренных системах SLG/MnO_x(111) и O/SLG/MnO_x(111) согласуются с данными [A5] для системы SLG/Al₂O₃(0001), ограниченной кислородом и алюминием, соответственно. На основании представленных в третьем разделе результатов было сформулировано *второе* научное положение, выносимое на защиту.

В **четвёртом** разделе представлены результаты *ab initio* моделирования магнетизма и адсорбции бислоя графена (BLG) в АВ укладке Бернала на полярной поверхности (111) MnO, ограниченной O, в зависимости от нестехиометрии интерфейса BLG/MnO_x(111). Для дополнительной функционализации свойств SLG в этой системе изучена адсорбция атома O на внешней поверхности BLG. Нами изучены [A6] эффекты влияния адсорбции BLG [A20] на электронный спектр границы раздела BLG/MnO_x(111) в её различных реконструкциях. Приведён фрагмент пластины (рис. 7), моделирующей интерфейс BLG/MnO_x(111) с одной или двумя вакансиями O в интерфейсе. Отмечены интерфейсы с атомарным O, адсорбированным на внешней поверхности BLG (см. рис. 7, b и d), где нижний слой графена центрирован на атоме O подложки [A8], что соответствует связывающему положению над

атомом О. Данная конфигурация соответствует минимальной энергии, по сравнению с другими связывающими положениями. Нами были рассмотрены четыре различные конфигурации (А, В, С, D) системы BLG/MnO_x(111).

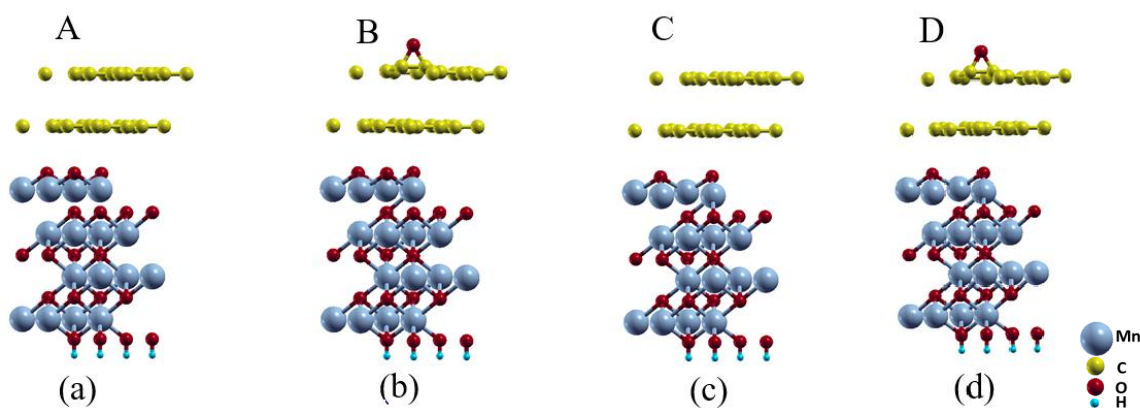


Рисунок 7 – Фрагмент пластины, моделирующей конфигурации (вид сбоку):
А (а), В (б), С (с) или D (д) интерфейса BLG/MnO_x(111)

Выполнены расчёты длины связи и энергии адсорбции BLG на полярной поверхности систем BLG/MnO_x(111) и O/BLG/MnO_x(111) для различных конфигураций, моделирующих степень покрытия интерфейсного слоя кислородом. Показано, что нарушение стехиометрии по кислороду поверхности интерфейса и эффект допирования BLG атомом О приводит к значительной перестройке локальной атомной и электронной структур поверхностных атомов С, О и Mn в конфигурациях систем BLG/MnO_x(111) и O/BLG/MnO_x(111). Нами показано [A10], что процесс нарушения стехиометрии поверхностного слоя (от $x = 0.75$ до $x = 0.5$) уменьшает величину энергии адсорбции BLG (см. табл. 2) до величины $E_{ads} = 26$ мэВ/атом. Последнее указывает на то, что BLG взаимодействует с подложкой по механизму физической адсорбции.

Функционализация свойств BLG адсорбированием атомом О на его внешней поверхности не изменяет механизм физической адсорбции BLG с подложкой. При допировании этой системы (в конфигурации В) дистанция по вертикали d_{C-O} уменьшается всего лишь на 0,4 %. Одновременно уменьшается на 0,2 % дистанция d_{C-C} между графеновыми слоями и увеличивается на 2,1 % дистанция d_{O-Mn} между монослоями интерфейсного О и Mn. При

степени покрытия кислородом $\Theta = 0,5$ МС в интерфейсе (конфигурации С и D) дистанция d_{c-o} уменьшается до значения 2,83 Å. Одновременно увеличиваются дистанции d_{c-c} и d_{o_1-Mn} .

Отметим, что четвёртая конфигурация (D) представляет собой модель O/BLG/MnO_x(111), в которой внешняя поверхность BLG, допирована атомом O, что приводит к дополнительной перестройке локальной атомной структуры интерфейса. Адсорбат в результате релаксации занял позицию типа моста, образовав две связи с атомами С длиной $d_{o-c} = 1,28$ Å. Поэтому можно предполагать образование связи С-О между адсорбатом и двумя атомами углерода бислоя графена. Показано, что адсорбция BLG на подложке с пониженной симметрией по кислороду в интерфейсном слое сопровождается сдвигом вниз уровня Ферми, что определяет зонную структуру BLG, как полупроводника *p*-типа.

Нами установлено [А6], что ограниченная кислородом подложка в конфигурации А индуцирует открытие энергетической щели E_g шириной более 350 мэВ для электронных подсистем обоих спинов. Нарушение стехиометрии по кислороду в интерфейсном слое до $x = 0,5$ уменьшает полосу запрещенных энергий до величины 300 мэВ. Зонная структура BLG в системе O/BLG/MnO_x(111) дополнительно возмущена взаимодействием атома адсорбата с верхней пластиной бислоя, что нарушает прямозонный тип зонной структуры. На основании выше описанных результатов и выводов сформулировано *третье* научное положение, выносимое на защиту.

В **Заключении** сформулированы основные результаты и выводы. В ходе *ab initio* изучения локальных атомной и электронной структур, механизмов взаимодействия SLG(BLG) с поверхностью MnO(111) получены следующие основные научные результаты и выводы.

1. Из первых принципов выявлены электронная структура и природа взаимодействия графена с поверхностью интерфейсов типа SLG/MnO(111), включающих их гидрирование, эффекты нестехиометрии по

кислороду и функционализации атомарным кислородом и вторым монослоем углерода (графена) и произведена модификация программного комплекса DFT: в его базу включены характеристики MnO и константы взаимодействия C-Mn и процедуры, описывающие взаимодействие атомов C и H.

2. Показано, что гидрирование интерфейса приводит к значительному уменьшению работы выхода электронов с поверхности адсорбированного SLG и гидрированной поверхности H:MnO, что управляет механизмами переноса заряда в интерфейсе, в результате чего происходит *p*-допирование SLG.

3. При повышении уровня пассивации до полного монослоя в SLG и H:MnO(111) происходит электронное допирование графена, что позволяет создавать принципиально новые устройства – графеновые полевые транзисторы, и открывает новое направление в нанoeлектронике, а также выяснена роль механизмов взаимодействия углерода и элементов подложки в формировании функциональных характеристик исследованных систем.

4. В результате взаимодействия SLG и гидрированной поверхности H:MnO(111) наблюдается деформация электронных оболочек атомов кислорода в зависимости от степени гидрирования интерфейса и получены оценки энергии адсорбции SLG в интерфейсе SLG/H:MnO(111).

5. *Ab initio* результаты расчётов локальных магнитных моментов атомов C свидетельствуют об уменьшении намагниченности на 35% в результате снижения уровня пассивации от $\frac{1}{4}$ до 1 монослоя. Имеет место корреляция магнитных моментов атомов углерода и марганца по механизму суперобменного взаимодействия, схема возможного механизма которого предложена в системе SLG/H:MnO(111).

6. Нарушение стехиометрии по кислороду поверхности интерфейса и эффект допирования графена атомарным кислородом приводит к значительной перестройке их локальной атомной и электронной структур поверхностных атомов C, O и Mn в конфигурациях систем SLG/MnO_x(111) и O/SLG/MnO_x(111). Адсорбция графена на подложке с нарушенной стехио-

метрией по кислороду в интерфейсном слое сопровождается сдвигом вниз уровня Ферми.

7. Нарушения стехиометрии поверхностного слоя кислорода до 75 % (или до 50 %) уменьшает величину энергии адсорбции графена до величины, равной 19 мэВ/атом (46 мэВ/атом), что указывает на механизм физической адсорбции. Функционализация свойств SLG адсорбированием атомарного кислорода на его внешней поверхности не изменяет механизм физической адсорбции SLG с подложкой, но открывает полосу запрещенных энергий $E_g = 0,86$ эВ в интерфейсе SLG/MnO_x(111), где $x = 0,75$, и установлено влияние адсорбции С на поверхности раздела фаз на электрофизические свойства исследованных систем.

8. Показано, что электронный спектр и магнетизм в системах SLG/MnO_x(111) и O/SLG/MnO_x(111) могут модулироваться нестехиометрией по кислороду интерфейсного слоя, включая функционализацию свойств графена адсорбированием атомарного кислорода на его внешней поверхности.

9. Адсорбция бислоя графена (BLG) на подложке с нарушенной стехиометрией по кислороду в интерфейсном слое сопровождается сдвигом вниз уровня Ферми относительно вершины конуса Дирака, что обусловлено дырочным легированием бислоя. Уменьшение степени покрытия кислородом интерфейсного слоя до 50 % понижает энергию адсорбции бислоя графена до величины 30 мэВ/атом в системах BLG/MnO_x(111) и O/BLG/MnO_x(111).

10. Установлено, что при нарушении стехиометрии интерфейсного слоя по кислороду (до степени покрытия $\Theta = 0,5$ монослоя) на обеих пластинах бислоя индуцируются спиновые локальные магнитные моменты одного направления, совпадающего с направлением локальных магнитных моментов на атомах Mn, что может быть обусловлено суперобменным взаимодействием. Одним из возможных механизмов упорядочения локальных ММ в бислое графена служит изменение экранирования слоя марганца и (или) взаимодействие с дырочными центрами кислорода.

11. Показано, что электронный спектр и магнетизм в системах BLG/MnO_x(111) и O/BLG/MnO_x(111) могут модулироваться нестехиометрией по кислороду интерфейсного слоя, включая функционализацию свойств графена адсорбированием атомарного кислорода на его внешней поверхности, что позволяет предположить высокие потенциальные возможности использования этих систем в спинтронике.

Эти результаты позволили продвинуться в понимании природы процессов гидрирования и нарушения стехиометрии интерфейса систем SLG/H:MnO(111), SLG/MnO_x(111), O/SLG/MnO_x(111), BLG/MnO_x(111) и O/BLG/MnO_x(111) и их роли в формировании локальной атомной и электронной структур, взаимодействия с диэлектрической подложкой, возможностей модулирования электронного спектра и спонтанного магнетизма графеновых листов.

Исследования были проведены в рамках работ по базовой части госзадания Минобрнауки РФ (проект № 2863).

Список цитированной литературы

1. Fiori, G. Electronics based on two-dimensional materials / G. Fiori et. al. // Nature Nanotechnology. – 2014. – V. 9. – P. 768-779.
2. Tang, Q. Graphene-analogous low-dimensional materials / Q. Tang, Z. Zhou // Materials Progress in Materials Science. – 2013. – Vol. 58. – № 8. – P. 1244-1315.
3. Илясов, В.В. Первопринципные расчёты параметров химической связи и зонной структуры двумерной системы графен/MnO(001) / В.В. Илясов и др. / Журнал структурной химии. – 2011. – Т. 52, № 5. – С. 879-890.
4. Илясов, В.В. Локализованные электронные состояния и магнитные свойства в интерфейсе двумерной системы графен/MnO(001) / В.В. Илясов, И.В. Ершов, И.Я. Никифоров и др. / Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2011. – № 8. – С. 50-60.
5. Fan, X.F. Interaction between graphene and the surface of SiO₂ / X.F. Fan, W.T. Zheng, V. Chihai, Z.X. Shen, Jer-Lai Kuo // J. Phys.: Condens. Matter. – 2012. – Vol. 24. – P. 305004-1-10.

6. Pykal, Martin. Modelling of graphene functionalization/Martin Pykal, Pert Jurecka, Frantisek Karlicky and Michal Otyepka // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2016. – Vol. 18. – P. 6351-6372.

7. Ilyasov, V. V. Effect of electric field on the electronic and magnetic properties of graphene nanoribbon/aluminium nitride bilayer system / V.V. Ilyasov, V.C. Nguyen, I.V. Ershov, Nguyen N. Hieu // RSC Advances. – 2015. – V. 5.- P. 49308-49316.

8. Khomyakov, H.M. First-principles study of the interaction and charge transfer between graphene and metals / H.M. Khomyakov, G. Giovannetti, P.C. Russi // Phys.Rev. B. – 2009. – Vol. 79. – P. 195425 (12).

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА по теме диссертации

Статьи в периодических изданиях и монография

A1. Ilyasov, Victor V. First principles study of structural, electronic and magnetic properties of graphene adsorbed on the O-terminated MnO(111) surface / Victor V. Ilyasov, **Inna G. Popova** Igor V. Ershov, Nguyen D. Chienb, Nguyen N. Hieuc, Chuong V. Nguyen // Diamond & Related Materials. – 2017. – V. 74. – P. 31–40.

A2. Ilyasov, Victor V. *Ab initio* study of magnetism and interaction of graphene with the Polar MnO(111) Surface / Victor V. Ilyasov, **Inna G. Popova**, Igor V. Ershov // Applied Surface Science. – 2017. – V. 419. – P. 924-932.

A3. Ilyasov, Victor V. First-principles study of the structural and electronic properties of graphene absorbed on MnO(111) surfaces / Victor V. Ilyasov, B.Ch. Meshi, **Inna G. Popova**, Igor V. Ershov, Nguyen N. Hieu, Chuong V. Nguyen // Computational and Theoretical Chemistry. – 2016. – V. 1098. – P. 22-30.

A4. Ilyasov, V.V. Modulation the Band Structure and Physical Properties of the Graphene Materials with Electric Field and Semiconductor Substrate / V.V. Ilyasov, B.Ch. Meskhi, V.Ch. Nguyen, I.V. Ershov, **I.G. Popova**, D.Ch. Nguyen // Chapter in “Advanced Materials - Manufacturing, Physics, Mechanics and Applications”. Springer Proceedings in Physics, I.A. Parinov, Shun-Hsyung Chang, V.Yu. Topolov (Eds.). Heidelberg, New York, Dordrecht, London: Springer, 2016. – V. 175. – P.279-297.

A5. Ilyasov, V.V. Substrate-induced band structure and electronic properties in graphene/Al₂O₃(0001) interface / V. V. Ilyasov, I.V. Ershov, A.V. Ilyasov, **I.G. Popova**, Chuong V. Nguyen // Surface Science – 2015. – V. 632. – P. 111 – 117.

A6. Ilyasov, V.V. Interaction of bilayer graphene with MnO(111) surface films / V.V. Ilyasov, **I.G. Popova** and I.V. Ershov // Journal of Physics: Conf. Series – 2017. – Vol. 857. – P. 012012-1-4.

A7. Илясов, В.В. Электронная структура и физические свойства интерфейса графен/MnO(111): *ab initio* моделирование / В.В. Илясов, **И.Г. Попова**, И.В. Ершов // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Физика. Математика. – 2016. № 4, – С. 33-42.

A8. Илясов, В.В. Адсорбция графена на поверхности (111) монооксида марганца и модуляция электронной структуры силовым и электрическим полями / В.В. Илясов, **И.Г. Попова**, И.В. Ершов // Вестник Воронежского государственного технического университета. – 2016 – Т.12. №2. – С. 4-11.

A9. Илясов, В.В. Моделирование электронных свойств графеновых магнитных гетероструктур: *ab initio* изучение / В.В. Илясов, **И.Г. Попова**, И.В. Ершов // Фотоника. – 2016. – № 3 (57). – С. 136-147.

A10. **Попова, И.Г.** Электронная структура и магнитные свойства квазидвумерных систем MeO (Me = Mn, Fe, Co, Ni) в ферромагнитном упорядочении / **И.Г. Попова**, В.В. Илясов, И.В. Ершов // Инженерный вестник Дона. – 2014. – Т. 30., № 3. – С. 75.

Статьи и тезисы докладов на конференциях

A11. Ершов, И.В. *Ab initio* изучение полуметалличности полярной поверхности MnO(111) / И.В. Ершов, **И.Г. Попова**, В.В. Илясов // Труды конф. ОДРО-17. – 2014. – Т.1. – С.125-128.

A12. Ершов, И.В. Электронная структура двумерных оксидов переходных металлов / И.В. Ершов, **И.Г. Попова**, В.В. Илясов // Матер. II Междисципл. молодеж. симп. «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов (Анализ современного состояния и перспективы развития)», Туапсе – Ростов н /Д, 2013. – Вып. 2, Т. I. – С. 192-194.

A13. Ilyasov, V.V. Magnetism and half-metallicity of MnO polar surfaces / V.V. Ilyasov, **I.G. Popova**, I.V. Ershov // Междунар. конф. "Physics and mechanics of new materials and their applications, Азов – Ростов н/Д: Изд-во ЮФУ, 2015 – С. 238-242.

A14. Ilyasov, V.V. Band structure and energy adsorption of graphene on Al₂O₃(0001) substrate / V.V. Ilyasov, A.V. Ilyasov, **I.G. Popova**, I.V. Ershov // Abstracts & Schedule of Intern. Conf. on "Physics and Mechanics of New Materials and Their Ap-

plications", devoted to 100-year Anniversary of the Southern Federal University, Azov, Russia, May 19-22. – Rostov-on-Don, 2015. – С.223-225.

A15. Ilyasov, V.V. Modulation of the Band Structure and Transport Properties of the 8-ZGNR/h-BN(0001) Heterostructure with Electric Field / V.V. Ilyasov, **I.G. Popova**, B. C. Meshi, V. Ch. Nguyen // Abstracts & Schedule of Intern. Conf. on "Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications", devoted to 100-year Anniversary of the Southern Federal University, Azov, Russia, May 19-22– Rostov-on-Don, 2015.

A16. Илясов, В.В. *Ab initio* изучение полуметалличности полярной поверхности MnO(111) / В.В. Илясов, **И.Г. Попова**, И.В. Ершов // Фазовые переходы, межфазные границы и нанотехнологии. – 2016. – № 2. – С. 125-128.

A17. Илясов, В.В. Электронная структура системы SLG/MnO_x / В.В. Илясов, **И.Г. Попова**, И.В. Ершов // V Междунар. междис. молодеж. симп. «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов (Анализ современного состояния и перспективы развития)», Туапсе– Ростов н /Д, 2016. – Т. 2. – С. 124-128.

A18. Илясов, В.В. Структурные и магнитные свойства системы SLG/MnO_x(111) / В.В. Илясов, **И.Г. Попова**, И.В. Ершов // V Междунар. междис. молодеж. симп. «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов (Анализ современного состояния и перспективы развития)», Туапсе - Ростов н/Д, 2016. – Т. 2. – С. 129-132.

A19. Илясов, В.В. Атомная структура BLG/MnO_x(111) с вакансиями в интерфейсе / В.В. Илясов, **И.Г. Попова**, И.В. Ершов // V Междунар. междис. молодеж. симп. «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов (Анализ современного состояния и перспективы развития)», Туапсе - Ростов н /Д., 2016. – Т. 2. – С. 133-136.

A20. Ершов, И.В. Термодинамика полярной поверхности монооксида марганца из первых принципов / И.В. Ершов, В.В. Илясов, **И.Г. Попова** // Всерос. конф. по наноматериалам – М.: ИМЕТ РАН, 2016. – Т.1. – С. 163-164.

A21. Илясов, В.В. Магнетизм и адсорбция графена на гидрированной поверхности монооксида марганца MnO(111): *Ab initio* изучение / В.В. Илясов, **И.Г. Попова**, Б.Ч. Месхи, И.В. Ершов, О.В. Илясова / Всероссийская конференция по наноматериалам Нано 2016, Москва, 22-25 ноября // ИМЕТ РАН. – Москва, 2016. – Т.1., С. 166-167.

A22. Илясов, В.В. Магнетизм графена на гидрированной поверхности MnO(111)/ В.В. Илясов, **И.Г. Попова**, И.В. Ершов / 19-й Междунар. симп. «Порядок, беспорядок и свойства оксидов ODP0-19» - пос. Южный. // Ростов н/Д: СКНЦ ВШ, ЮФУ. – 2016. – Т.1. – С.120-123.

A23. Илясов, В.В. Локальные магнитные моменты на атомах интерфейса SLG/MnO_x(111)./В.В. Илясов, **И.Г. Попова**, И.В. Ершов // 19-й Междунар. симп. «Порядок, беспорядок и свойства оксидов», п. Южный. - Ростов н/Д: СКНЦ ВШ, ЮФУ, 2016. – Т.1. – С.261-264.

A24. Илясов, В.В. Взаимодействие бислоя графена с поверхностью плёнок MnO (111) /В.В. Илясов, **И.Г. Попова**, И.В. Ершов // Междунар. конф. «Плёнки и покрытия», 2017. – Санкт-Петербург, 2017. – С. 102-104.

A25. Илясов, В.В. Индуцированная эффектом гидрирования адсорбция и электронная структура графена на MnO(111). / В.В. Илясов, **И.Г. Попова**, И.В. Ершов // VI Междунар. междис. молодеж. симп. «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов (Анализ современного состояния и перспективы развития)», Туапсе. – Ростов-на-Дону - Таганрог, 2017. – Т. 1. – С. 413-415.