Письма в ЖЭТФ, том 95, вып. 11, с. 633 – 637 © 2012 г. 10 июня

Теоретическое исследование магнитных свойств упорядоченных вакансий в 2D гексагональных структурах: графен, 2D-SiC, h-BN

Н. С. Елисеева[+], *А. А. Кузубов*[+*○], *С. Г. Овчинников*[+○], *М. В. Сержантова*[+×∇1)], *Ф. Н. Томилин*[○], *А. С. Федоров*[○]

[+] *Сибирский федеральный университет, 660028 Красноярск, Россия*

[*] *Сибирский государственный технологический университет, 660049 Красноярск, Россия*

[○] *Институт физики им. Киренского СО РАН, 660036 Красноярск, Россия*

[×] *Сибирский государственный аэрокосмический университет, 660014 Красноярск, Россия*

[∇] *Красноярский филиал Московского государственного университета экономики, статистики и информатики, 660012 Красноярск, Россия*

Поступила в редакцию 17 апреля 2012 г.

В работе проведено исследование магнитных свойств вакансий в плоских гексагональных структурах: графене, монослоях 2D-SiC и h-BN. Установлено, что во всех рассмотренных системах в присутствии вакансий наблюдается локальный магнитный момент. Однако в плоском гексагональном карбиде кремния (2D-SiC) локальный магнитный момент появляется только в случае вакансии кремния. Кроме того, обнаружено влияние расстояния между вакансиями в монослое на переходы между ферромагнитным и антиферромагнитным состояниями.

1. Введение. Графен часто используется в качестве модельной системы для изучения свойств двумерных соединений [1]. Именно на его примере были описаны такие квантовые эффекты для двумерных структур, как дробный квантовый эффект Холла [2, 3], сверхпроводимость [4] и т.д. Одним из важных вопросов физики конденсированного состояния остается установление взаимосвязи между наличием в системе электронов проводимости и магнитными свойствами материала [5, 6]. Факт появления магнитного упорядочения в графене оценивался как маловероятный, поскольку в атоме углерода отсутствуют d- и f-электроны. Тем не менее появление данного эффекта объясняется кристаллическими [7–11] и структурными дефектами [12]. В работах [13, 14] показано, что точечные дефекты (вакансии) в графене обладают локальными магнитными моментами, взаимодействие которых с электронами проводимости приводит к появлению в системе эффекта Кондо [6, 15–17]. Авторы работы [13] предполагают, что с помощью модификации решетки графена вакансиями возможна реализация магнитоупорядоченных систем на основе углеродных наноструктур, в которых возможны переходы ферромагнетик–антиферромагнетик [18].

Как и в графене, появление магнитного момента в монослое SiC обусловлено вакансиями. В работе [19] были проведены спин-поляризованные расчеты вакансионных дефектов в монослое SiC, основанные на теории функционала плотности, с использованием обобщенного градиентного приближения (GGA). Авторами было показано, что вакансии Si и C играют разную роль в магнетизме монослоя SiC. Вакансия кремния (V_{Si}) вызывает появление локального магнитного момента, а в системе с вакансией углерода (V_C) его не наблюдается. Отсутствие магнитного момента в случае вакансии углерода в монослое 2D-SiC можно объяснить структурными искажениями системы. Поскольку атомный радиус кремния больше, чем у углерода, возможно образование слабой связи между атомами кремния, окружающими вакансию углерода в 2D-SiC, что ведет к образованию пар электронов. Данный эффект характерен также для кубического кристалла 3C-SiC с вакансиями углерода [20]. В случае монослоя SiC с одиночной вакансией кремния спин-поляризованные расчеты [19] показывают наличие в системе двух конфигураций с магнитными моментами $4.0\,\mu_B$ и $1.9\,\mu_B$, которые отвечают высокому спиновому состоянию и низкому спиновому состоянию соответственно. Авторами было установлено, что низкоспиновое состояние энергетически выгоднее высокоспинового на 0.039 эВ. Результаты расчетов показывают, что в низкоспиновом состоянии распределение спиновой плотности для структуры 2D-SiC с одной вакансией кремния следующее: на двух из трех атомов углерода, окружающих вакансию, спины электронов направлены вверх, а на одном – вниз.

[1)] e-mail: sunrise.86@mail.ru

Монослой h-BN с вакансиями – еще один пример возникновения намагниченности в плоских структурах [21–23], в которых спонтанной намагниченности в отсутствии дефектов не существует. В работе [21] проведено теоретическое исследование в рамках теории функционала плотности шести видов дефектов в структуре монослоя h-BN: вакансии бора (V_B) и азота (V_N), замещение бора атомом азота (B_N) и наоборот (N_B), а также замещение атома бора или азота атомом углерода (C_B, C_N). При этом авторы [21] получили спонтанную намагниченность в присутствии примесей замещения (C_B, C_N) или вакансий (V_B, V_N) в структуре h-BN. Рассчитанные спин-поляризованные плотности состояний для C_B- и C_N-дефектов показывают намагниченность монослоя h-BN, которая составляет $1.0\,\mu_B$ на один дефект. При вакансионных дефектах V_B и V_N в системе наблюдается спиновая поляризация, которая приводит к появлению магнитных моментов с величинами $3.0\,\mu_B$ и $1.0\,\mu_B$ соответственно. Это объясняется тем, что при удалении атома азота из монослоя h-BN структура имеет только один неспаренный электрон, а при удалении атома бора в системе появляется три неспаренных электрона. Монослой h-BN, содержащий B_N- или N_B-дефект, не обладает спиновой поляризацией.

Из вышеизложенного можно сделать вывод о том, что появление в системах графен, монослои 2D-SiC и h-BN одиночной вакансии может приводить к возникновению локальных магнитных моментов. Однако до сих пор остается открытым вопрос о наличии в данных структурах магнитного упорядочения в случае высокой концентрации вакансий. В представленной работе проводилось исследование магнитных свойств вакансий в плоских (2D) гексагональных структурах: графен, монослои 2D-SiC и h-BN. В частности, исследовалось влияние расстояния между вакансиями на переход ферромагнетик–антиферромагнетик.

2. Объекты исследования и методика расчетов. Расчеты проводились в рамках формализма теории функционала плотности DFT (Density Functional Theory) [24] с градиентными поправками PW91 (Perdew-Wang 91) с использованием пакета VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) [23–27]. В ходе вычислений применялся ультрамягкий псевдопотенциал Вандербильта (Vanderbilt ultrasoft pseudopotential) [28].

На первом этапе рассчитывались монослои графена, SiC (2D) и h-BN без вакансий. В данном случае моделировалась гексагональная элементарная ячейка, содержащая два атома. Далее для графена, монослоев 2D-SiC и h-BN рассматривалось по три вида суперячеек с вакансиями: содержащих $6 \times 6 \times 1$ (68 атомов), $8 \times 8 \times 1$ (124 атома) и $10 \times 10 \times 1$ (196 атомов) элементарных ячеек. Каждая смоделированная суперячейка содержала четыре вакансионных дефекта. Подобные суперячейки были выбраны, чтобы выполнить условие равномерного удаления вакансий друг от друга. Таким образом, моделировались структуры с однородным распределением вакансий с различными концентрациями (табл.). Программа, в которой выполнялись расчеты, работает с использованием периодических условий. Поэтому для моделирования монослоя по нормали к его плоскости был задан вакуумный промежуток (15 Å). Значение вакуумного промежутка подбиралось исходя из предположения о том, что на данном расстоянии образы монослоев не будут оказывать влияния друг на друга. Обратное пространство в первой зоне Брюллюэна автоматически разбивалось на сетку по схеме Монхорста–Пака [29]. Количество k-точек вдоль каждого из направлений составляло $6 \times 6 \times 1$. Для каждой из структур проводилась оптимизация геометрии до значения силы, действующей на атом, величиной 10^{-2} эВ/Å.

Исследовались ферромагнитное, антиферромагнитное и немагнитное состояния. Ферромагнитное состояние было получено автоматически при использовании спин-поляризованного расчета в программе VASP. Оно предполагает начальное заселение системы электронами с одинаково направленными проекциями спина. При проведении подобной процедуры для структуры 2D-SiC было получено и рассматривалось далее низкоспиновое состояние, которое является энергетически более выгодным [19]. Антиферромагнитное состояние в исследуемых соединениях задавалось посредством чередования магнитных моментов на атомах, окружающих вакансию. Так, для графена (рис. 1) магнитные моменты атомов, окружающих вакансии V_1 и V_3, были направлены противоположно магнитным моментам атомов, окружающих вакансии V_2 и V_4. Аналогичное упорядочение применялось для монослоев 2D-SiC и h-BN. Для сравнения для каждой из структур рассчитывалось немагнитное состояние, в котором суммарный магнитный момент был равен нулю. Было установлено, что состояние, рассчитанное без учета магнитного взаимодействия, является энергетически не выгодным для всех исследуемых систем. Результаты приведены в таблице. В ней $\Delta E_{\rm nonmag-mag}$ – разница по энергии между наиболее выгодным из магнитоупорядоченных состояний (ферро- либо антиферро-) и немагнитным состоянием.

3. Результаты и обсуждение. Расчеты показали, что для всех исследуемых соединений немагнит-

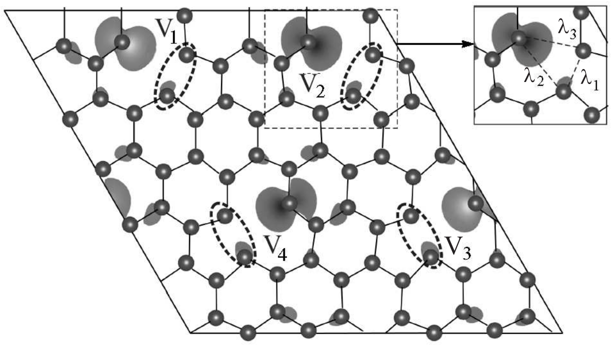

Рис. 1. Суперячейка графена, содержащая $6 \times 6 \times 1$ элементарных ячеек графена и четыре вакансии; V_i – вакансии; штриховые линии указывают на место димеризации атомов углерода; λ_i – расстояния между атомами вокруг вакансий

ное состояние является энергетически невыгодным (см. таблицу).

Для графена с вакансиями характерна следующая особенность. Два из трех атомов углерода, окружающих вакансию, сближаются с образованием слабой связи (димеризация), образуя пятичленные структуры (см. рис. 1). Аналогичный результат для одиночной вакансии был получен авторами работы [18]. Для всех видов суперячеек ($6 \times 6 \times 1$, $8 \times 8 \times 1$, $10 \times 10 \times 1$) атомы, окружающие вакансию, образуют треугольник. В частности, для суперячейки графена, содержащей $6 \times 6 \times 1$ элементарных ячеек, подобный треугольник имеет стороны, равные $\lambda_1 = 1.81$ Å, $\lambda_2 = 2.62$ Å, $\lambda_3 = 2.79$ Å. Далее было смоделировано распределение спиновой плотности в суперячейке (рис. 1). Видно, что магнитные моменты локализованы только на тех атомах углерода, окружающих вакансии, которые не входят в димеризованные пары. На данном и последующих рисунках области серого цвета отмечают место локализации спиновой плотности, которая вычислялась по формуле.

$$\rho_s = \rho_\alpha - \rho_\beta,$$

где ρ_α и ρ_β – плотность распределения электронов со спином вверх и вниз соответственно. При этом градиентная заливка от более светлой в более темную и наоборот соответствует различному знаку спиновой плотности.

Расчеты, проведенные для графена с вакансиями, показывают, что при увеличении суперячейки (т.е. при увеличении расстояния между вакансиями) наблюдается переход от антиферромагнитного к ферромагнитному упорядочению. Результат представлен в таблице, где ΔE_{F-AF} – разница по энергии между ферромагнитным и антиферромагнитным состояниями. Положительное значение данной величины указывает на выгодность антиферромагнитного состояния, отрицательное – ферромагнитного.

В распределении магнитного момента в монослое 2D-SiC с вакансиями кремния наблюдается более сложная ситуация. Спиновая плотность локализована на атомах углерода, окружающих вакансию кремния и образующих равносторонний треугольник (первая координационная сфера взаимодействия магнитных моментов вакансий). При этом проекции спинов на двух из трех атомов, окружающих вакансию имеют одинаковые направления, а на третьем – противоположное (рис. 2 и 3). Для ферромагнит-

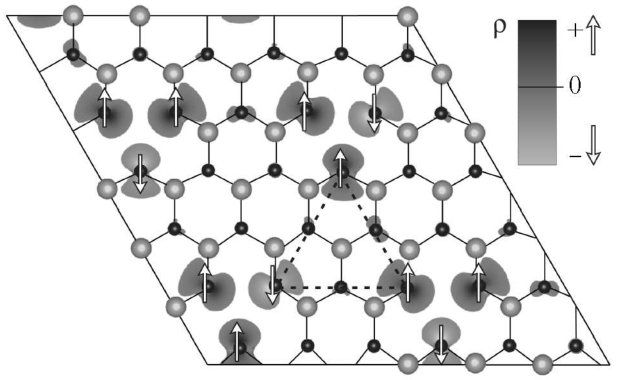

Рис. 2. Локализация магнитных моментов для ферромагнитного состояния 2D-SiC; черным цветом обозначены атомы углерода, серым – кремния; пунктирная линия ограничивает треугольник второй координационной сферы взаимодействия вакансий

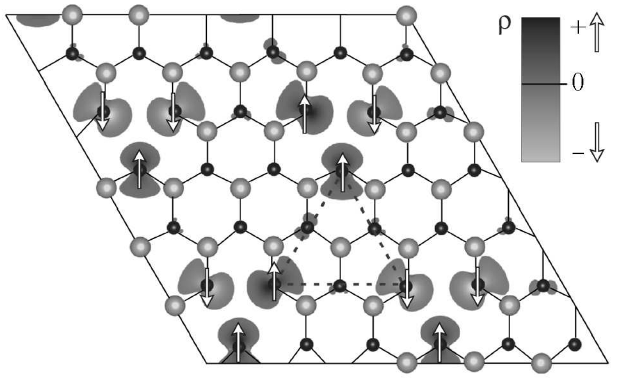

Рис. 3. Локализация магнитных моментов для антиферромагнитного состояния 2D-SiC; черным цветом обозначены атомы углерода, серым – кремния; пунктирная линия ограничивает треугольник второй координационной сферы взаимодействия вакансий

ного и антиферромагнитного состояний рассматривались различные комбинации направлений магнит-

Характеристики магнитного упорядочения в плоских (2D) гексагональных структурах: графен, монослои 2D-SiC и h-BN

Соединение	C, %	R, Å	S_{aver}, μ_B	ΔE_{F-AF}, эВ	$\Delta E_{\text{nonmag-mag}}$, эВ
Графен с вакансиями	5.56	7.4	1.4	0.0064	1.5642
	3.13	9.8	1.1	0.0047	1.7977
	2.00	12.2	1.1	−0.0146	1.5556
Монослой 2D-SiC с вакансиями кремния	5.56	9.2	1.6	0.0543	0.6800
	3.13	12.3	1.6	−0.0592	1.3297
	2.00	15.4	1.5	0.0022	1.5353
Монослой h-BN с вакансиями бора	5.56	7.5	1.7	0.3378	0.1394
	3.13	10.0	2.2	−0.0670	0.9843
	2.00	12.5	2.3	−0.0323	1.1834
Монослой h-BN с вакансиями азота	5.56	7.5	0.9	−0.0079	0.2174
	3.13	10.0	0.9	0.0080	0.2570
	2.00	12.5	0.9	0.0007	0.2882

ных моментов на соседних вакансиях. Разница по энергии между конфигурациями составляет не более 0.2 эВ. Наиболее выгодная из них как для ферро-, так и для антиферромагнетика зависит от распределения неспаренных электронов на соседних вакансиях (вторая координационная сфера взаимодействия магнитных моментов вакансий обозначена на рис. 2 и 3 пунктирной линией). Атомы вакансий второй координационной сферы образуют треугольник. При этом проекции спинов электронов на двух из них направлены одинаково, а на третьем – противоположно.

Ферромагнитное и антиферромагнитное упорядочение в монослое 2D-SiC с вакансиями кремния, так же как и в графене, зависит от расстояния между вакансиями (см. таблицу). В данном случае имеется три состояния: антиферромагнитное–ферромагнитное–антиферромагнитное.

В случае вакансии углерода магнитного момента в системе не наблюдается. Аналогичный результат для одиночной вакансии получен авторами работы [19].

Для монослоев h-BN магнитный момент в системе появляется при вакансиях как бора, так и азота. В обоих случаях атомы, окружающие вакансию, равноудалены друг от друга, димеризации не наблюдается. Спиновая плотность равномерно распределена на атомах, окружающих вакансию. При этом проекции спинов у них имеют одинаковое направление (рис. 4).

В случае вакансий бора по мере увеличения расстояния между вакансиями наблюдается переход от антиферромагнитного к ферромагнитному упорядочению. Для вакансий азота характерна обратная ситуация, т.е. переход от ферромагнитного к антиферромагнитному состоянию.

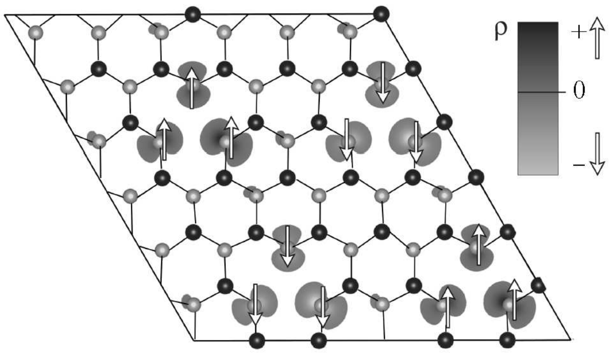

Рис. 4. Локализация магнитных моментов для антиферромагнитного состояния монослоя h-BN с вакансиями азота; черным цветом обозначены атомы азота, серым – бора

4. Заключение. В ходе проведенных теоретических исследований было установлено, что присутствие вакансий в плоских гексагональных структурах графена, монослоях 2D-SiC и h-BN приводит к появлению магнитного момента, за исключением случая вакансии углерода в карбиде кремния. Показано, что в исследуемых системах при высоких концентрациях вакансий будут возникать магнитоупорядоченные состояния. При увеличении расстояния между вакансиями возможен переход от антиферромагнитного к ферромагнитному состоянию и наоборот, в зависимости от типа вакансий. Открытие подобного явления дает новые возможности использования вакансий в графене, монослоях 2D-SiC и h-BN для внедрения и контроля магнитного упорядочения.

Авторы выражают благодарность Институту компьютерного моделирования СО РАН (г. Красноярск), Межведомственному суперкомпьютерному центру РАН (г. Москва), СКИФ-МГУ (г. Москва), а также Комплексу высокопроизводительных вычислений ИКИТ СФУ (г. Красноярск) за предоставление возможности использования вычислительных кластеров, на которых были произведены расчеты.

1. A. K. Geim, Science **324**, 1530 (2009).
2. K. I. Bolotin, F. Ghahari, M. D. Shulman et al., Nature **462**, 196 (2009).
3. X. Du, I. Skachko, F. Duerr et al., Nature **462**, 192 (2009).
4. H. B. Heersche, P. Jarillo-Herrero, Oostinga et al., Nature **446**, 56 (2007).
5. P. W. Anderson, Phys. Rev. **124**, 41 (1961).
6. J. Kondo, Prog. Theor. Phys. **32**, 37 (1964).
7. J. Cervenka, M. I. Katsnelson, and C. F. J. Flipse, Nature Phys. **5**, 840 (2009).
8. P. Esquinazi, D. Spemann, R. Höhne et al., Phys. Rev. Lett. **91**, 227201 (2003).
9. M. M. Ugeda, I. Brihuega, F. Guinea et al., Phys. Rev. Lett. **104**, 096804 (2010).
10. P. O. Lehtinen, A. S. Foster, Y. Ma et al., Phys. Rev. Lett. **93**, 187202 (2004).
11. M. Fujita, K. Wakabayashi, K. Nakada et al., J. Phys. Soc. Jpn **65**, 1920 (1996).
12. N. Park, M. Yoon, S. Berber et al., Phys. Rev. Lett. **91**, 237204 (2003).
13. J.-H. Chen, L. Li, W. G. Cullen et al., Nature Physics **7**, 535 (2011).
14. J.-H. Chen, W. G. Cullen, C. Jang et al., Phys. Rev. Lett. **102**, 236805 (2009).
15. K. Sengupta and G. Baskaran, Phys. Rev. **B 77**, 045417 (2008).
16. P. S. Cornaglia, G. Usaj, and C. A. Balseiro, Rev. Lett. **102**, 046801 (2009).
17. M. Hentschel and F. Guinea, Phys. Rev. B **76**, 115407 (2007).
18. O. V. Yazyev and L. Helm, Phys. Rev. B **75**, 125408 (2007).
19. X. He, T. He, Zh. Wang, and M. Zhao, Physica E **42**, 2451 (2010).
20. A. Zywietz, J. Furthmuller, and F. Bechstedt, Phys. Rev. B **62**, 6854 (2000).
21. S. Azevedo, J. R. Kaschny, C. M. C de Castilho, and F. de Brito Mota, Eur. Phys. J. B **67**, 507 (2009).
22. М. В. Сержантова, А. А. Кузубов, А. С. Федоров и др., ЖЭТФ **139**(4), 764 (2011).
23. А. А. Кузубов, М. В. Сержантова, А. С. Федоров и др., Письма в ЖЭТФ **93**(6), 368 (2011).
24. W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. B **140**, 1133 (1965).
25. G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B **47**, 558 (1993).
26. G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B **48**, 13115 (1993).
27. G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B **49**, 14251 (1994).
28. D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **41**, 7892 (1990).
29. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).