

УДК 539.2:546.261

ПЕРВОПРИНЦИПНЫЕ РАСЧЕТЫ ПАРАМЕТРОВ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ И ЗОННОЙ СТРУКТУРЫ ДВУМЕРНОЙ СИСТЕМЫ ГРАФЕН/MnO(001)

© 2011 В.В. Илясов*, Д.А. Великохацкий, И.В. Ершов, И.Я. Никифоров, Т.П. Жданова

*Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону**Статья поступила 26 января 2009 г.**С доработки — 24 августа 2010 г.*

Представлены результаты исследований методом теории функционала плотности (DFT) зонной структуры, поверхности Ферми, химической связи в ультратонких пленках графен/MnO(001) и MnO(001) и рассмотрены особенности межатомного взаимодействия для начальной стадии роста островков графена на поверхности оксида марганца. Обсуждаются особенности спинового состояния в валентной зоне и на уровне Ферми в данных системах. Проведена оценка магнитного момента на атоме Mn и обнаружен эффект спиновой поляризации на атомах кислорода и углерода, природа которых обсуждается. На основе расчетов структурной энергии 2D графен/MnO(001) и 2D MnO(001) установлена стабильность систем и определена энергия химической связи.

Ключевые слова: зонная структура, химическая связь, магнетизм, поверхность Ферми, ультратонкие пленки, графен, монооксид марганца.

ВВЕДЕНИЕ

Одно из перспективных направлений создания устройств для нано- и спинтроники связано с использованием недавно обнаруженных графитоподобных аллотропических модификаций углерода: графена (моно- и многослойных листов и полос) и оксида графена, обладающих уникальными свойствами [1—3]. С момента открытия в 2004 г. К.С. Новоселовым графен успешно синтезирован на поверхности многих металлов и их карбидах [4—7], т.е. субстратах с разной кристаллогеометрией поверхности. Однако известные методы синтеза позволяют получать наиболее качественный графен лишь в лабораторных условиях [8], что ограничивает его промышленное применение. Недавно предложен метод плазменного осаждения из паровой фазы (PECVD) однослойных и двухслойных листов графена высокого качества [9]. Данный метод может сыграть важную роль в становлении графеновой наноэлектроники, в частности, для изготовления частично или полностью графеновых устройств [6].

В последнее время повышенное внимание привлекают спин-зависимые эффекты в связи с идеей использования спиновых степеней свободы в устройствах микроэлектроники, получившей название спинтроники. В первых спинтронных устройствах инжекцию поляризованных по спину электронов осуществляли из ферромагнитного металла в немагнитный полупроводник через омический контакт [10], что, к сожалению, обеспечивало малую поляризацию (< 1 %) инжектированных электронов. Одним из простых решений в создании устройств для спинтроники может быть использование графена вместо немагнитного полупроводника, т.е. гетероинтерфейса типа "графен/ферромагнитный металл". Графен представляет идеальный материал для спинтроники, благодаря малому спин-орбитальному взаимодействию и близкому к нулю ядерному магнитному моменту углерода. Недавно экспериментально продемонстрирована инжекция поляризованных по спину электронов и их регистрация в графене при комнатной температуре [11—13]. В частности, авторы работы [11] использовали однослойный гра-

* E-mail: viily@mail.ru

фен (MG) в гибридной структуре MG/Al₂O₃/Co. Тонкий оксидный слой диэлектрика Al₂O₃ на границе раздела M/Co обеспечивал эффект квантово-механического туннелирования. Спиновая поляризация инжектированных электронов составила величину ~10 %, а длина диффузии среднего спина электронов — более 1 мкм при комнатной температуре. Повышение доли поляризованных по спину инжектированных электронов оказалось возможным в гибридной структуре из полумагнитного полупроводника (Cd,Mn)Te и немагнитного полупроводника GaAs [14], т.е. в гетероинтерфейсе типа "немагнитный полупроводник/полумагнитный полупроводник". Инжекцию электронов поляризованных по спину (до ~90 %) осуществляли из полумагнитного полупроводника (Cd,Mn)Te в немагнитный полупроводник GaAs. Взаимное влияние ферромагнитного гетероинтерфейса и оптически ориентированных электронов в немагнитном полупроводнике *n*-GaAs также наблюдали в структуре Ni/GaAs [15]. В настоящее время такие элементы структуры являются составной частью устройств для получения потоков с предельными поляризациями внешних фотоэлектронов, например, в квантовых каскадных лазерах [16].

Таким образом, изучение области ферромагнитного гетероинтерфейса и интеграция наиболее привлекательных магнитных и полупроводниковых материалов в гибридной структуре представляют значительный научный и практический интерес. Следует отметить, что поиск немагнитных полупроводников, обеспечивающих длительность сохранения информации о спиновом состоянии носителей заряда, предполагает изучение их временной динамики электронно-ядерной системы [15, 17]. В данной работе делается акцент на замену ферромагнитного металла в гибридной системе "графен/ферромагнитный металл" на ферромагнитный окисел металла, т.е. замена интерфейса Al₂O₃/Co в рассмотренной выше системе [11] на оксид марганца MnO. Этот выбор обусловлен тем, что структуры на основе оксидов переходных металлов привлекают повышенное внимание благодаря их удивительным электронным и магнитным свойствам. В частности, среди оксидов переходных 3*d*-металлов MnO играет особую роль благодаря высокоспиновому основному состоянию 3*d*⁵-конфигурации иона Mn²⁺. Кроме того, оксид марганца в антиферромагнитном упорядочении содержит в электронной энергетической структуре полосу запрещенных энергий ($E_g > 1,0$ эВ) [18], что переводит его в класс магнитных полупроводников (диэлектриков). Поэтому MnO может быть прекрасной модельной системой для изучения спиновой зависимости или магнитного взаимодействия электронной подсистемы в ферромагнитном гетероинтерфейсе "графен/ферромагнитный оксид металла (магнитный полупроводник)".

Достигнутые успехи в выращивании ультратонких слоев MnO, CoO, NiO и др. методом импульсного лазерного осаждения [19, 20] позволили изготавливать качественные магнитные гетероструктуры, например, типа (14 Å)MnO/(10 Å)CoO/(100 Å)MnO/Ag(001) [21]. Изучение обменного взаимодействия в многослойных магнитных системах представляет повышенный интерес, что обусловлено, в частности, возможностью управления спином и другими приложениями [22—24]. Последние эксперименты с использованием комбинации методов дифракции электронов малых энергий (LEED) и рентгеновской дифракции фотоэлектронов (XPD) показали, что особенности роста и атомная структура ультратонких слоев 2D MnO на поверхности металлов и полупроводников, полученных методом импульсного лазерного осаждения [20], существенно зависят от толщины (1, 3, 7, 67 атомных слоев [25]) выращенного слоя. На основе рентгеновских методов абсорбционной (XAS) и фотоэлектронной спектроскопии (XPS) показано, что электронные и кристаллические свойства в ультратонкой пленке 2D MnO/Ag(001) и кристалле 3D MnO различаются [26]. Электронная структура ультратонких слоев MnO в интервале энергий связи 7...12 эВ возможно содержит вклады значительно большего количества вакансий, чем в 3D MnO [26]. В результате экспериментальные рентгеновские спектры XAS и XPS могут содержать небольшое количество артефактов и поэтому необходим их детальный теоретический анализ.

Электронная структура и магнитные свойства кристалла 3D MnO изучены достаточно полно с использованием зонных методов [18, 27—30], результаты расчетов которых находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными [26, 31, 32]. Зонная структура кристаллов 3D MnO в ферромагнитном (FM) и антиферромагнитном (AF2) упорядочениях соответствует

металлическому и полупроводниковому типу проводимости соответственно [18]. Следует отметить, что проблеме стабильности, структурным и колебательным свойствам эпитаксиальных слоев оксида марганца на различных субстратах посвящено большое число экспериментальных и теоретических работ, таких как MnO/Pd(100) [33, 34], MnO/Pt(111) [35], MnO/Si(001) [36], Mn₃O₄/Pd(100) [37], Mn₃O₄(001)/MnO(001) [38]. В работе [37] приводятся также данные *ab initio* расчетов электронной структуры Mn₃O₄/Pd(100) и магнитных моментов на атоме Mn для ферро- и антиферромагнитного упорядочений. В одной из ранних экспериментальных работ [39] установлено, что магнитные свойства тонких пленок MnO—MoN_{2+δ} в значительной степени определяются нескомпенсированными магнитными моментами на границе зерен MnO нанокристаллической поверхности. Однако работы, посвященные теоретическому изучению особенностей электронной структуры, магнитных свойств в интерфейсе ультратонких слоев графен/MnO(001), нам не известны.

Особый интерес представляет магнетизм графенового слоя. В частности, изучение связи между графеном и подложкой может оказаться ключом к пониманию природы этого магнетизма. Возможность химического взаимодействия графена с металлами отмечалась в системах графен/M (M = Ni, Pt) [40—46]. На основе *ab initio* расчетов авторы работы [41] предполагают, что возникновение химической связи между некоторыми атомами углерода в графене и субстратом из карбида кремния SiC(0001) приводит к локализации электронных состояний углерода вблизи уровня Ферми. Обменное взаимодействие между этими локализованными состояниями индуцирует появление магнетизма в графеновом слое. Магнитный момент на атоме углерода имеет малую величину 0,02...0,11 μ_B [41]. Однако опубликованных экспериментальных данных о магнетизме графена нам не известно. В частности, моделирование структуры монослоя графена на поверхности металла Ni(110) позволило оценить структурные параметры монослоя графена и выявить неоднородность магнитных свойств в интерфейсе ультратонких слоев графен/Ni(111) [40, 42].

Таким образом, гипотетические материалы на основе ультратонких слоев ферромагнетика и монослоя, классифицируемые как двумерные структуры типа 2D графен/MO(001) (M = 3d-металл), могут представлять, на наш взгляд, новое направление для исследования природы их уникальных свойств. В этой связи с использованием *ab initio* расчетов нами изучены особенности формирования зонной структуры, химической связи, поверхности Ферми, магнитных свойств, термодинамической стабильности и межатомного взаимодействия для начальной стадии роста островков графена на MnO(001) в ферромагнитном гетероинтерфэйсе графен/MnO(001).

МОДЕЛЬ И ДЕТАЛИ РАСЧЕТА

Известно [47], что высокотемпературный рост пленки фуллерита на кремнии, рении и молибдене осуществляется по островковому механизму. Аналогичный механизм образования графена на поверхности металлов использован авторами работы [48] при изучении хемосорбционной связи графеновых островков (с оборванными связями) с подложкой. Известно [42], что ближайшее расстояние между атомами углерода в графене (1,42 Å) хорошо согласуется с дистанцией между ячейками, например на поверхности Ni(111) $a_{Ni}/\sqrt{6} = 1,44 \text{ \AA}$ (где $a_{Ni} = 3,52 \text{ \AA}$). Кроме того, графен и MnO(001) имеют разную симметрию и их соединение понижает симметрию системы. При объединении этих систем нами проводилось центрирование одного углеродного кольца на атоме марганца интерфейсного слоя. Далее, полагая, что графен может быть успешно синтезирован на субстратах с разной кристаллогеометрией поверхности [4—7] и основываясь на утверждении авторов работы [9] о принципиальной возможности получения высококачественных листов графена в газовой фазе без участия каких-либо подложек, мы подошли к моделированию рассматриваемой здесь системы графен/MnO(001). Дополнительным подтверждением возможности реализации данной системы может быть открытие авторами [49] способности графеновых листов покрывать сплошным слоем несоразмерные участки поверхности субстрата. Данное свойство обусловлено тем, что размер графенового домена с различной ориентацией существенно превышает ширину фасеток [49].

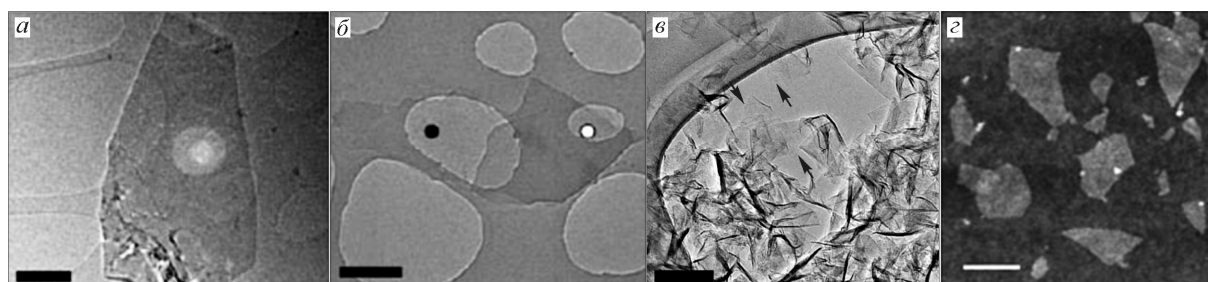


Рис. 1. Электрограммы (ПЭМ) монослоев графена (а) и бислойных структур (б), линейный масштаб 500 нм ПЭМ [50]; листы графена (в), длина метки 100 нм [9]; графеновые "чешуйки" (г) [52]

Итак, при изучении начальной стадии роста пленки графена на оксиде марганца нами рассматривается ультратонкий слой монооксида марганца $\text{MnO}(001)$, декорированный фрагментом графена (с оборванными связями). Фрагменты монослоев и бислойных структур графена экспериментально наблюдали с помощью высокоразрешающего просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) авторы работ [9, 50—52]. Анализ представленных на рис. 1 изображений графеновых структур позволяет считать, что рассмотрение нами системы "поверхность $\text{MnO}(001)$, декорированная островком графена" отражает реальную ситуацию. В представленном на рис. 2 фрагменте ультратонкого слоя графен/ $\text{MnO}(001)$ островок графена составлен из 28 атомов С, образующих 8 углеродных колец с длиной связи 1,42 Å. В атомной структуре 2D системы графен/ $\text{MnO}(001)$ расстояние от плоскости углеродных колец до поверхностного слоя оксида марганца $\text{MnO}(001)$ оптимизировалось. Известно, что в системах графен/М ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pt}$) расстояние между центрами углеродных атомов и поверхностных атомов металла составило порядка 2,45 для Pt и 2,80 Å для Ni [48].

Таким образом, в настоящей работе двумерную систему графен/ $\text{MnO}(001)$ моделировали как полосу, состоящую из 3—5 монослоев MnO , декорированную 8 углеродными кольцами и включающую 76—136 атомов (углерода, кислорода и марганца) в суперъячейке. Каждая полоса была отделена от другой областью вакуума величиной 10—15 Å.

Зонные расчеты электронной структуры 2D графен/ $\text{MnO}(001)$ выполнялись методом псевдопотенциала (PW PP) (программный пакет Quantum-Espresso 4.0 [53]) с использованием теории функционала плотности (DFT). В расчете использовали следующие электронные конфигурации: для атомов Mn — $[\text{Ar}]3s^23p^63d^5$, O — $[\text{He}]2s^22p^4$, C — $[\text{He}]2s^22p^2$. Влияние остовных электронов и ионов учитывали путем использования ультрамягких псевдопотенциалов с нелинейной корректировкой сердцевин для учета обмена с остовом. Электронную обменно-корреляционную энергию описывали в рамках обобщенной градиентной аппроксимации (GGA)

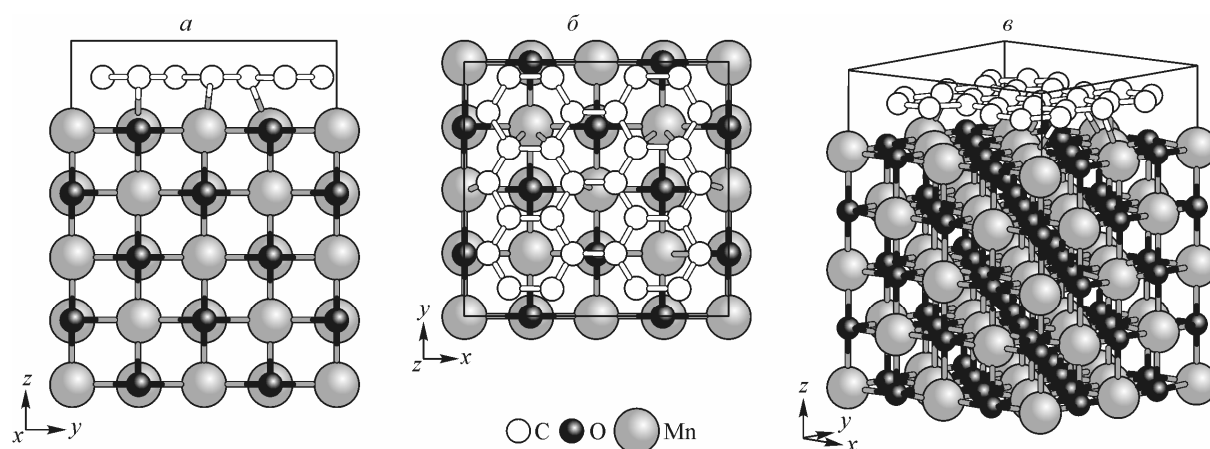


Рис. 2. Фрагмент кристаллической структуры двумерной системы графен/ $\text{MnO}(001)$

с использованием выражения в форме Perdew—Burke—Ernzerhof (PBE) [54] для соответствующего функционала. Для разложения электронных волновых функций по плоским волнам была выбрана энергия обрезания, равная 410 эВ, а для компенсирующих присоединенных зарядов — 2400 эВ. Для процедуры интегрирования в обратном пространстве была генерирована сетка специальных k -точек размерностью $5 \times 5 \times 3$, что соответствовало от 24 до 36 неэквивалентных векторов в неприводимой части кубической зоны Бриллюэна. Итерационный процесс самосогласования продолжался до тех пор, пока разность значений полной энергии ячейки не превышала 10^{-5} Ry.

Стабильность данной модели мы оценивали средней величиной энергии формирования на атом, которую определяли аналогично работам [33, 34]

$$E_F = (E_{\text{slab}} - n_{\text{Mn}}\mu_{\text{Mn}} - n_{\text{O}}\mu_{\text{O}} - n_{\text{C}}\mu_{\text{C}}) / (n_{\text{Mn}} + n_{\text{O}} + n_{\text{C}}),$$

где E_{slab} — полная энергия полосы, рассчитанная на основе теории функционала плотности (DFT); n_{Mn} , n_{O} и n_{C} — число атомов Mn, O и C в рассматриваемых слоях; μ_{Mn} , μ_{O} и μ_{C} — химические потенциалы Mn, O и C, которые имеют значение энергии сцепления атома марганца γ -Mn (fcc) в кристалле, половине энергии димера кислорода и энергии наиболее устойчивого аллотропа — графита соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Термодинамическая стабильность системы 2D MG/MnO(001). Зонным расчетам предшествовала полная структурная оптимизация данной системы на основе DFT. Определены равновесные положения атомов в суперъячейке и длина связи d_0 между атомами Mn и C в интерфейсе рассматриваемой системы. Расстояние между центрами углеродных и поверхностных атомов Mn и O в системе графен/MnO(001) составило $d_0 \sim 2,504 \text{ \AA}$, что согласуется с оценкой $d_0 \sim 2,45 \text{ \AA}$ для системы графен/Pt [48]. Выполнены оценки энергии формирования релаксированной системы ультратонких слоев графен/MnO(001) для FM и AF2 упорядочений, которые представлены в табл. 1. Там же приведены аналогичные оценки средней величины энергии формирования на атом E_F для ультратонкого слоя 2D MnOAF2, графена и графита. Из сопоставления энергии $E_F = -2,03$ эВ/атом для гетероинтерфейса MG/MnO(001)AF2 с энергией когезии для γ -Mn (fcc) в кристалле $E_{\text{coh}} = -2,98$ эВ/атом [55] и атомарного углерода $E_{\text{coh}} = -7,45$ эВ/атом [55], а также с энергией атомизации кислорода ($-2,57$ эВ/атом) [55] можно видеть, что средняя энергия формирования на атом E_F в двумерной системе MG/MnO(001) оказывается по модулю меньше, чем энергия когезии в металлическом марганце и атомарных кислороде и углероде. Объяснением данному факту может служить предположение о наличии слабых сил взаимодействия типа ван-дер-ваальсовых между слоем графена и поверхностью оксида марганца. Косвенным подтверждением отмеченному выше может служить аналогичная оценка энергии формирования для двумерной системы MnO в антиферромагнитном упорядочении $E_{\text{coh}} = -2,75$ эВ/атом, которая согласуется с экспериментальными данными.

Среднее значение энергии когезии атомов Mn и O дает близкую оценку $E_{\text{coh}} = 2,78$ эВ/атом. Полученное нами значение энергии связи атомов углерода в графене $E_{\text{coh}}(\text{MG}) = 6,1$ эВ/атом оказывается меньше экспериментального значения энергии когезии атомов углерода в графите (7,45 эВ/атом). Выигрыш полной энергии в системе 2D графен/MnO(001) стал возможен за счет энергии межатомных связей.

Таким образом, анализ оценок энергии формирования E_F , приведенных в табл. 1, свидетельствует о том, что двумерная система графен/MnO(001)FM удовлетворяет условию стабильности $E_F < 0$. Отмеченное позволяет

Т а б л и ц а 1

Рассчитанные значения (PBE) относительной стабильности E_F (эВ/атом) ультратонких слоев графен/MnO(001) для FM и AF2 упорядочений, 2D MnO AF2, графена и графита

Фаза	E_F , эВ/атом	
	PBE	Эксперимент
Графен/MnO(001)FM	-1,69	—
Графен/MnO(001)AF2	-2,03	—
2D MnO AF2	-2,75	2,78, -2,0 [56]
Графен	-6,1	—
Графит	-7,5	-7,45 [55]

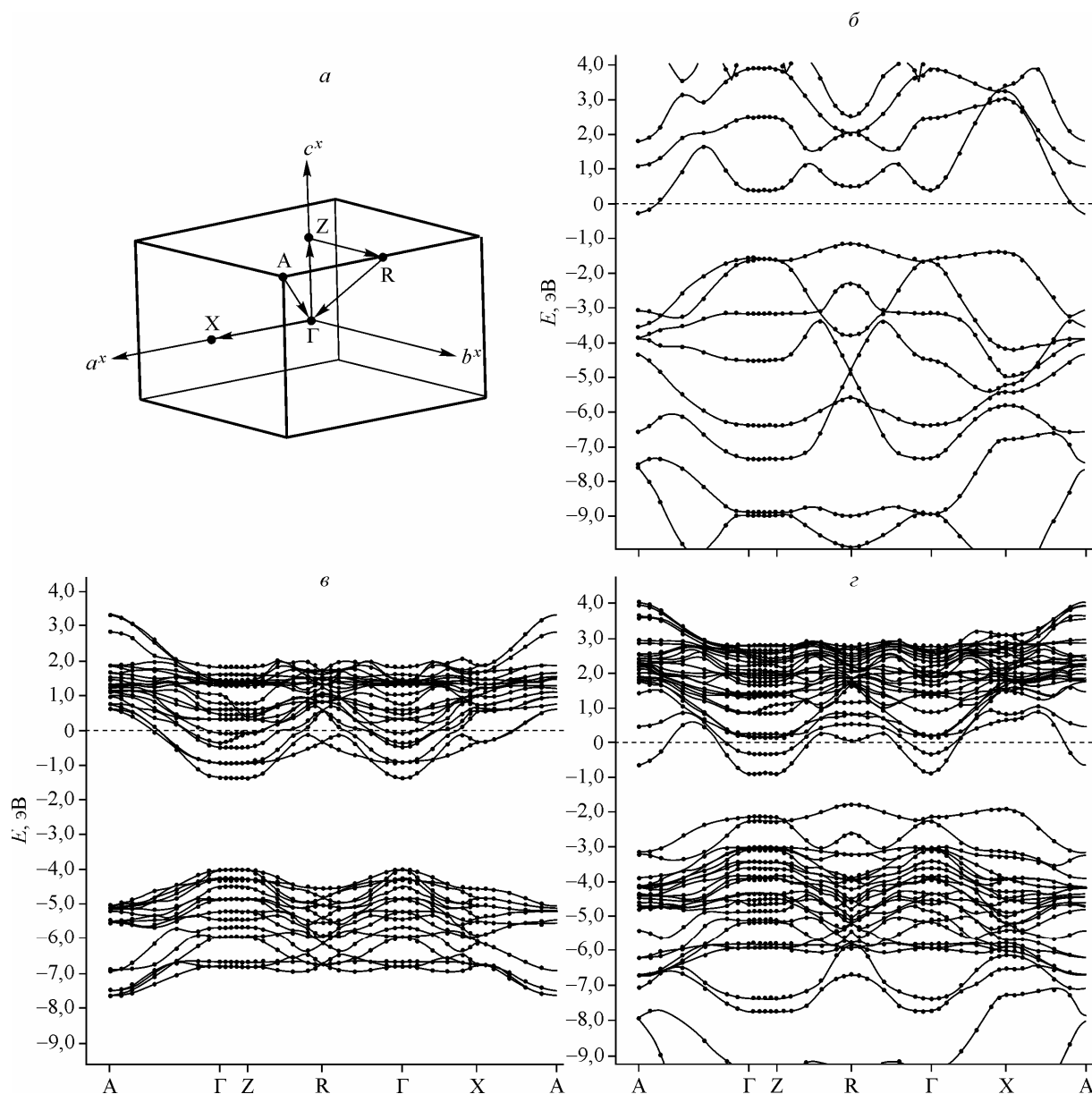


Рис. 3. Первая зона Бриллюэна (а) и зонная структура графена (б), ультратонкого слоя MnO (в) и 2D графен/MnO(001)FM (з) для уникальных точек симметрии. Уровень Ферми E_F находится в нуле

сделать прогноз о возможности синтеза гипотетического материала на основе ультратонкого слоя ферромагнетика MnO(001), декорированного углеродными кольцами (островками графена), что подтверждено экспериментально для ультратонких слоев MnO(001) на различных субстратах [19, 20, 33, 34, 38].

Зонная структура и поверхность Ферми системы графен/MnO(001)FM. Дисперсионные зависимости энергии $E(k)$ для двумерных систем графен/MnO(001) и 2D MnO существенно отличаются от аналогичных зависимостей для 3D MnO, что иллюстрируют рис. 3 и 4. Отметим, что зона Бриллюэна при переходе от кристалла к ультратонкому слою MnO видоизменяется от неправильного додекаэдра к прямоугольному параллелепипеду. Выполним анализ основных особенностей валентного спектра системы 2D графен/MnO(001) в сопоставлении с системами 2D MG и 2D MnO. Одной из его особенностей является бездисперсный (или почти бездисперсный) характер зависимости $E(k)$ в направлении размерного квантования $\Gamma-Z$ (см. рис. 3, з).

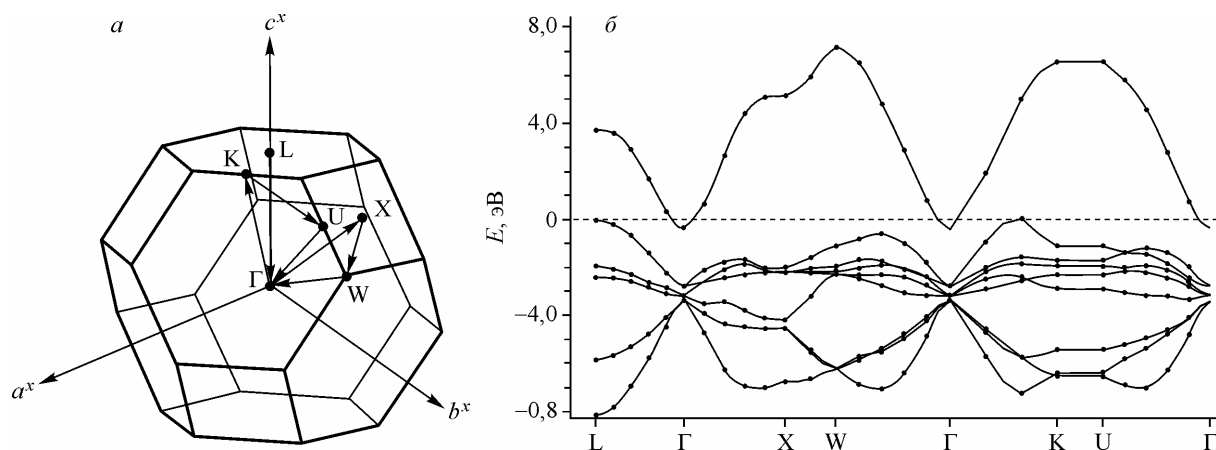


Рис. 4. Энергетические зоны кристалла 3D MnO FM: зона Бриллюэна (а) и зонная структура (б). Уровень Ферми E_F находится в нуле

Подобный закон дисперсии в направлении Γ —Z наблюдается также в рассмотренных здесь 2D MG (см. рис. 3, б) и 2D MnO (см. рис. 3, в) структурах. Первая производная dE/dk вдоль направления Γ —Z имеет небольшие значения. В рамках представлений свободных электронов и оценки вида $dE/dk \approx 1/n(E)$ [57] можно констатировать высокую плотность состояний вдоль Γ —Z. Эта оценка, как мы полагаем, важна для понимания природы и особенностей электронного транспорта в данном направлении.

Зонная структура 2D графен/MnO(001)FM в окрестности уровня Ферми характеризуется существенной дисперсией $E(k)$, например, в направлениях Γ —X и Γ —R (см. рис. 3, з). Сопоставление зонных структур позволяет сделать заключение о возникновении $C2p$ — $Mn3d$ -гибридизации свободных и заполненных состояний в рассматриваемой системе. В результате гибридации наблюдается понижение орбитальной энергии свободных $C2p$ -орбиталей графена более чем на 2 эВ, что приводит к их замешиванию с валентными $Mn3d$ -орбиталями. Как показали расчеты парциальных DOS, общая плотность состояний на уровне Ферми составила величину 2,02 и преобладают вклады состояний $Mn3d$ -электронов ($N(E_F) \approx 75\%$), остальное — составляют вклады $2p$ -состояний кислорода. Вклады заполненных $C2p$ -состояний на уровне Ферми оказываются меньше вкладов кислорода на 2 порядка, составляя малую величину 0,008, т.е. оказываются малой, но не равной нулю. Последнее согласуется с утверждением авторов работы [1] о том, что проводимость графена никогда не падает ниже минимального значения квантовой единицы проводимости. Таким образом, можно предположить, что островки графена в системе графен/MnO(001) могут сохранять свои уникальные свойства, что может быть использовано в углеродсодержащих электронных и магнитно-электронных устройствах.

Одной из важнейших особенностей электронного спектра данной системы является энергетическое положение пяти зон, которые пересекают уровень Ферми E_F и вносят существенный вклад в общую плотность состояний на уровне Ферми. Последнее обуславливает металлический тип проводимости ультратонкого слоя 2D графен/MnO(001)FM, аналогично системам 2D MnO и 3D MnO в ферромагнитном упорядочении, и что согласуется с известными данными для 3D MnO [18].

Для лучшего понимания закономерностей формирования поверхности Ферми (FS) для ультратонких систем 2D графен/MnO(001)FM, на наш взгляд, целесообразно рассмотреть последовательность ее трансформаций в ряду 3D MnO \rightarrow 2D MnO \rightarrow 2D графен/MnO(001). Как показали наши расчеты, в кристалле 3D MnO листы поверхности Ферми (рис. 5, а) образованы четвертой, пятой и шестой энергетическими зонами, пересекающими уровень Ферми. Наиболее широкой является четвертая энергетическая зона. Лист поверхности Ферми, формируемый четвертой зоной, состоит из 12 электронных карманов в окрестностях точек K и многосвязной незамкнутой поверхности (напоминающей по форме мальтийский крест), в которой заняты со-

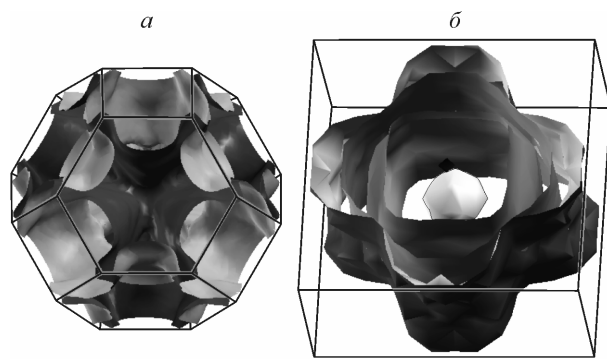


Рис. 5. Поверхности Ферми для кристалла 3D MnO FM (а) и ультратонкого слоя 2D MnO(001) FM (б)

стояния заполняют пространство, отделенное стенками, т.е. в направлениях $\Delta(\Gamma-X)$. Две другие поверхности образованы двумя схожими энергетическими зонами одинаковой ширины, пересекающими уровень Ферми вблизи точки Γ . Эти поверхности замкнуты и являются электронными, с локализацией занятых состояний в окрестности точки Γ .

Для ультратонкого слоя 2D MnO FM поверхность Ферми (см. рис. 5, б) образована четырьмя энергетическими зонами (с 10 по 13), пересекающими уровень Ферми. Пятая энергетическая зона (14) лишь касается уровня Ферми, и поэтому лист поверхности Ферми для нее представляет собой четыре точки, симметрично расположенные вокруг точки Γ в плоскости, перпендикулярной направлению $\Gamma-Z$. Первые три листа поверхности Ферми образованы соответственно 10, 11 и 12 зонами и представляют собой многосвязные поверхности, охватывающие области занятых состояний. Как видно из рис. 5, б, занятые состояния локализованы преимущественно вдоль направления $\Gamma-Z$. Четвертый лист поверхности Ферми образован 13 энергетической зоной и состоит из двух электронных карманов в точках Z и замкнутой поверхности, ограничивающей занятые состояния вокруг точки Γ . Из рис. 5, б видно, например, что состояния, ограниченные четвертым листом, оказываются занятыми во всех четырех зонах.

Согласно нашим расчетам поверхность Ферми для системы графен/MnO(001)FM образована пятью энергетическими зонами (со 2 по 6), которые пересекают уровень Ферми. Первая зона почти полностью лежит ниже уровня Ферми, за исключением небольшой области, которая определяет дырочные карманы первого листа. Второй лист представляет собой дырочные многосвязные цилиндрические поверхности, похожие на аналогичные в третьем листе. В то же время третий лист содержит дырочную полость, ограниченную двумя параллельными листами. Четвертый и пятый листы представляют собой сложные рваные многосвязные поверхности преимущественно электронного типа с локализацией занятых состояний вдоль направления k_z . Следует отметить, что топология поверхности Ферми в ультратонких слоях графен/MnO(001) отличается от топологии поверхности Ферми в ультратонких слоях MnO(001). Отметим, что в литературе нам не встречалась поверхность Ферми как для кристалла 3D MnO, так и для ультратонкого слоя 2D MnO. Представленное качественное описание топологии поверхности Ферми в ультратонких слоях графен/MnO(001) и MnO(001) будет дополнено описанием электронных и магнитных свойств в них.

Магнетизм в ферромагнитном гетероинтерфейсе графен/MnO(001). Интегрирование электронной парциальной плотности $\rho(r)$ для двух проекций спина для рассматриваемых систем позволило получить сопоставимые данные о парциальных зарядах валентных электронов на атомах, в частности, для 2D графен/MnO(001) и 3D MnO (табл. 2), а также определить интегральный спиновый магнитный момент (ММ) на каждом атоме (табл. 3). Основываясь на общих представлениях об эффективном заряде $Q_{эф}$ на атоме [58, 59], сделаны оценки величины $Q_{эф}$ (см. табл. 3), анализ которых позволяет рассчитать перенос заряда на связь Mn—O, составляющего $\sim 0,50e$. Можно предположить, что существует дополнительный перенос заряда с атомов марганца на атом углерода, который может составлять $\sim 0,04 e$.

Расчеты показали, что в двумерной системе графен/MnO(001)FM наряду с магнитным моментом на ионе Mn^{2+} ($4,64 \mu_B$) обнаруживаются спиновые магнитные моменты малой величины на атомах углерода ($0,01 \mu_B$) и кислорода ($0,25 \mu_B$). Образование магнитных моментов на атомах углерода ($0,74 \mu_B$) ранее наблюдалось в $BeO:C$ [60], в пленках $ZnO:C$ [61], в "чисто" углеродных наносистемах [62], в тонких пленках $(Zn,Mn)O$ на атоме кислорода ($0,14 \mu_B$) [63],

Т а б л и ц а 2

Парциальное распределение зарядов валентных электронов на атомах для спиновых подсистем $N^{\uparrow}(E)$ и $N^{\downarrow}(E)$ в системах 2D графен/MnO(001) и 3D MnO в ферромагнитном упорядочении

Валентный электрон	2D MG/MnO(001)						3D MnO			
	Mn		O		C		Mn		O	
	n^{\uparrow}	n^{\downarrow}	n^{\uparrow}	n^{\downarrow}	n^{\uparrow}	n^{\downarrow}	n^{\uparrow}	n^{\downarrow}	n^{\uparrow}	n^{\downarrow}
<i>s</i>	0,11	0,07	0,09	0,04	0,17	0,20	0,16	0,10	0,08	0,02
<i>p</i>	0,21	0,15	2,62	2,69	1,16	1,24	0,25	0,21	2,53	2,35
<i>d</i>	4,79	0,17	—	—	—	—	4,84	0,30	—	—
Σ	5,11	0,39	2,71	2,73	1,33	1,44	5,25	0,61	2,61	2,37

Т а б л и ц а 3

Интегральные намагниченность (M), эффективные заряды $Q_{\text{эф}}$ (е) и магнитные моменты (ММ, μ_B) на атомах для MnO и графен/MnO для ферромагнитного упорядочения

Фаза	M , $\mu_B/\text{яч.}$	Полная энергия, $Ry/\text{яч.}$	Mn		O		C	
			$Q_{\text{эф}}$	ММ	$Q_{\text{эф}}$	ММ	$Q_{\text{эф}}$	ММ
3D MnO	20,00	-1446,1	0,65	4,72 4,89* [66] 4,58* [28] 4,79* [32]	-0,63	0,27	—	—
Графен/MnO	29,72	-1513,2	0,54	4,64	-0,50	0,25	-0,10	0,01

* Эксперимент.

в немагнитном перовските $\text{SrTiO}_{2,875}\text{N}_{0,125}$ на атомах кислорода (0,04 μ_B) [64], в антиперовските TcCNi_3 на атоме С (0,026 μ_B) [65] и в буферном слое графена в системе графен/SiC(0001) на атомах С (0,02 μ_B) [41]. В частности, возникновение магнитных свойств углерода в системе BeO:C авторы работы [60] связывают с взаимным расположением в энергетическом спектре BeO:C валентной $O2p$ -зоны матрицы и $2p$ -полосы легирующего атома С, что приводит к спонтанной спиновой поляризации С ($2p^{\uparrow}$ — $2p^{\downarrow}$)-состояний. Природу уменьшения магнитного момента на атоме Mn по сравнению с димером MnO (5,0 μ_B) авторы работы [63] связывают с наличием гибридизации между $O2p^4$ - и $Mn3d^5$ -электронами. Полученные в настоящей работе результаты находятся в удовлетворительном согласии с экспериментом [31, 32].

Особый интерес представляет магнетизм графенового слоя на субстрате, как возможной основы приложений в молекулярных магнитах и устройствах спинтроники. Выполненные нами оценки величины магнитного момента на атомах углерода показали, что полный магнитный момент островка графена, образованного из 28 атомов, составляет 0,28 μ_B . Анализ показывает, что малый магнитный момент на атоме углерода имеет следующие значения: ~0 μ_B (14 %); 0,01 μ_B (58 %); 0,02 μ_B (21 %) и 0,03 μ_B (7 %). Известно, что так называемый "мерцающий" магнетизм в графене может быть обусловлен топологическими дефектами, адсорбатами, легирующими атомами, "зигзаг" краем [67—69] или индуцирован подложкой [41]. Выше при анализе зонной структуры системы графен/MnO(001) нами было сделано заключение о возникновении $C2p$ — $Mn3d$ -гибридизации свободных и заполненных состояний. В результате pd -гибридизации понижается орбитальная энергия свободных электронных $2p$ -состояний атомов углерода в графене, что приводит к их замешиванию с валентными $3d$ -состояниями марганца в ультратонком слое MnO(001) и изменению топологии поверхности Ферми. Данное обстоятельство может быть ответственно за возникновение "мерцающего" магнетизма в графене в системе гра-

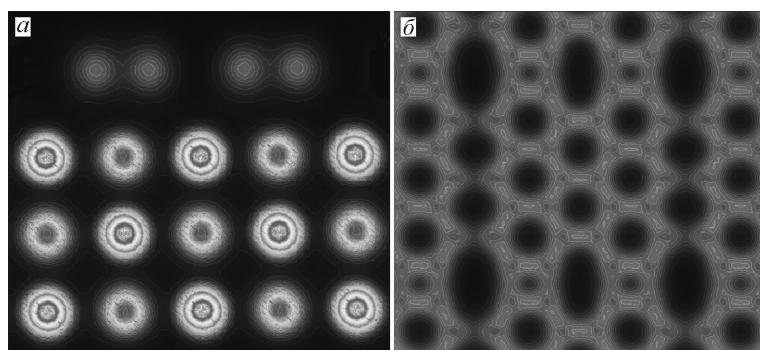


Рис. 6. Карты полной электронной плотности для двумерной системы графен/MnO(001) в сечениях (100) (а) и (001) (б)

фен/MnO(001). Отметим, что установленный в настоящей работе магнетизм в графене индуцирован подложкой MnO(001) в результате pd -гибридизации.

Несколько крайних атомов углерода (типа "зигзаг") островка графена оказываются немагнитными (или почти немагнитными с магнитным моментом менее $0,005 \mu_B$), и в рамках представлений авторов работы [41] можно предположить, что они имеют sp^3 -конфигурацию и участвуют в образовании связи с субстратом. Такая интерпретация согласуется с предположением авторов работы [48] о том, что только краевые атомы углерода в островке графена могут образовывать химические связи с подложкой. Отметим, что в оптимизированной атомной структуре графен/MnO(001) длины связи Mn—C и C—O составляют $d_{Mn-C} = 2,591$ и $d_{C-O} = 2,580 \text{ \AA}$ соответственно, что нехарактерно для sp^3 -гибридизации. Представленная на рис. 6, а карта электронной плотности (ЭП) в плоскости (100) иллюстрирует особенности межатомных взаимодействий Mn—O, Mn—C и O—C в системе графен/MnO(001). Во-первых, карта ЭП иллюстрирует характерное для ионного кристалла (тип NaCl) распределение электронной плотности для атомов Mn и O. Далее, из анализа карты ЭП (см. рис. 6, а) можно констатировать отсутствие сильной связи между атомами углерода и поверхностными атомами Mn и O, которая обычно имеет место в случае sp^3 -гибридизации.

На карте полной электронной плотности графена (см. рис. 6, б) можно наблюдать некоторые особенности межатомных взаимодействий C—C в рамках островковой модели и наличия взаимодействия $Mn3d-C2p$ в интерфейсе системы. Отметим локализацию электронной плотности вдоль линий C—C, характерную для sp^2 -конфигурации и обусловленную взаимодействием атомов углерода при длине связи $1,42 \text{ \AA}$.

ВЫВОДЫ

С помощью спин-поляризованного полнопотенциального метода псевдопотенциала в рамках DFT исследована зонная структура, топология поверхности Ферми, выполнен прогноз фазовой устойчивости и проведен анализ электронных, магнитных свойств и химической связи в системе графен/MnO(001) с ферромагнитным типом упорядочения.

1. Впервые теоретически выполнены оценки магнитного момента на атоме Mn^{2+} в данной системе. Обнаружен эффект спонтанной спиновой поляризации $Mn3d$ - и $2p$ -зон атомов кислорода и углерода в системе графен/MnO(001), играющий, на наш взгляд, доминирующую роль в образовании магнитных моментов на атомах Mn и O. Наши *ab initio* оценки величины магнитного момента на атомах углерода показали: во-первых, что полный магнитный момент графенового листа составляет $0,28 \mu_B$ на суперъчейку; во-вторых, что некоторые (в рассматриваемом фрагменте графенового листа) атомы углерода типа "зигзаг" оказываются немагнитными и, возможно, участвуют в образовании хемосорбционной связи с субстратом.

2. Впервые показано, что топология поверхности Ферми в гетероструктуре графен/MnO(001)FM, в ультратонких слоях MnO(001)FM и кристалле 3D MnO FM различаются, что проявится в различии транспортных свойств носителей в них.

3. Возникновение так называемого "мерцающего" магнетизма в графене, на наш взгляд, следует связывать с возникновением $C2p-Mn3d$ -гибридизации свободных и заполненных электронных состояний атомов при объединении прекурсоров в систему графен/MnO(001). В результате pd -гибридизации понижается орбитальная энергия свободных электронных $2p$ -состояний атомов углерода в графене, что приводит к их замешиванию с валентными $3d$ -

состояниями марганца в ультратонком слое MnO(001) и изменению топологии поверхности Ферми. Таким образом, в рассматриваемой системе магнетизм графена индуцирован подложкой.

4. На основе расчетов энергий формирования двумерной системы графен/MnO(001) из исходных компонентов показано, что структурная энергия $E_{\text{структ}} < 0$ и это указывает на возможность успешного синтеза новых материалов данного типа. Недавние эксперименты [20, 25] уже продемонстрировали возможность получения эпитаксиальных ультратонких слоев монооксида марганца на подложках Ag(001), Pt(111) и др., а также нанесения графеновых листов на поверхности с различной кристаллогеометрией поверхности подложки. Поэтому полученные данные о природе магнетизма в эпитаксиальных двумерных структурах типа графен/MnO(001) можно рассматривать в качестве возможной основы приложений в устройствах спинтроники.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V. et al. // Science. – 2004. – **306**. – P. 666 – 669.
2. Zhang Y., Tan Y.-W., Stormer H.L., Kim P. // Nature. – 2005. – **438**. – P. 201 – 204.
3. Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V. et al. // Nature. – 2005. – **438**. – P. 197 – 200.
4. Geim A.K., MacDonald A.H. // Physics Today (August 2007) www.physicstoday.org.
5. Freitag M. // Nature Nanotechnology. – 2008. – **3**. – P. 455 – 457.
6. Wu X., Sprinkle M., Li X. et al. // Phys. Rev. Lett. – 2008. – **101**. – P. 026801-1 – 026801-4.
7. Katsnelson M.I. // Materials Today. – 2007. – **10**. – P. 20 – 27.
8. Морозов С.В., Новоселов К.С., Ге́йм А.К. // УФН. – 2008. – **178**. – С. 776 – 780.
9. Dato A., Radmilovic V., Lee Z. et al. // Nano Lett. – 2008. – **8**. – P. 2012 – 2016.
10. Datta S., Das B. // Appl. Phys. Lett. – 1990. – **56**. – P. 665 – 667.
11. Tombros N., Jozsa C., Popincius M. et al. // Nature. – 2007. – **448**. – P. 571 – 574.
12. Sungjae C., Chen Yu.-F., Fuhrer M.S. // Appl. Phys. Lett. – 2007. – **91**. – P. 123105-1 – 123105-3.
13. Megumi O. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. – 2007. – **46**. – L605 – L607.
14. Fiederling R. et al. // Nature. – 1999. – **402**. – P. 787 – 790.
15. Джиоев Р.И., Захарченя Б.П., Коренев В.Л. // ФТТ. – 1997 – **39**. – С. 1975 – 1979.
16. Leuliet A., Vasanelli A., Wade A. et al. // Phys. Rev. B. – 2006. – **73**. – P. 085311-1 – 085311-9.
17. Джиоев Р.И. // НОЦ ФТИ, URL: <http://link.edu.ioffe.ru/winter/2001/main/djioev>.
18. Pask J.E., Singh D.J., Mazin I.I. et al. // Phys. Rev. B. – 2001. – **64**. – P. 024403-1 – 024403-7.
19. Müller F., de Masi R., Reinicke D. et al. // Surf. Sci. – 2002. – **520**. – P. 158 – 172.
20. Neubeck W., Ranno L., Hunt M.B. et al. // Appl. Surf. Sci. – 1999. – **138**. – P. 195 – 198.
21. Csiszar S.I., Haverkort M.W., Hu Z. et al. // Phys. Rev. Lett. – 2005. – **95**. – P. 187205-1 – 187205-4.
22. Abrudan R., Miguel J., Bernien M. et al. // Phys. Rev. B. – 2008. – **77**. – P. 014411-1 – 014411-7.
23. Csiszar S.I., Haverkort M.W., Burnus T. et al. arXiv:cond-mat/0504520v2 (2008).
24. Nikolaev K.R., Dobin A.Yu., Krivorotov I.N. et al. // Phys. Rev. Lett. – 2000. – **85**. – P. 3728 – 3731.
25. Chassé A., Langheirch Ch., Müller F., Hüfner S. // Surf. Sci. – 2008. – **602**. – P. 597 – 606.
26. Nagel M., Biswas I., Peisert H., Chassé T. // Surf. Sci. – 2007. – **601**. – P. 4484 – 4487.
27. Oguchi T., Terakura K., Williams A.R. // Phys. Rev. B. – 1983. – **28**. – P. 6443 – 6452.
28. Fang Z., Solovyev I.V., Sawada H., Terakura K. // Phys. Rev. B. – 1999. – **59**. – P. 762 – 774.
29. Franchini C., Podloucky R., Paier J. et al. // Phys. Rev. B. – 2007. – **75**. – P. 195128-1 – 195128-11.
30. Franchini C., Bayer V., Podloucky R. et al. // Phys. Rev. B. – 2005. – **72**. – P. 045132-1 – 045132-6.
31. Cheetham A.K., Hope D.A.O. // Phys. Rev. B. – 1983. – **27**. – P. 6964 – 6967.
32. Fender D.E.F., Jacobson A.J., Wegwood F.A. // J. Chem. Phys. – 1968. – **48**. – P. 990 – 996.
33. Allegretti F., Franchini C., Bayer V. et al. // Phys. Rev. B. – 2007. – **75**. – P. 224120-1 – 224120-8.
34. Franchini C., Podloucky R., Allegretti F. et al. // Phys. Rev. B. – 2009. – **79**. – P. 035420-1 – 035420-12.
35. Hagedorf Ch., Sachert S., Bochmann B. et al. // Phys. Rev. B. – 2008. – **77**. – P. 075406-1 – 075406-9.
36. Lu H.L., Scarel G., Li X.L., Fanciulli M. // J. Cryst. Grow. – 2008. – **310**. – P. 5464 – 5468.
37. Franchini C., Zabloudil J., Podloucky R. et al. // J. Chem. Phys. – 2009. – **130**. – P. 124707-1 – 124707-6.
38. Bayer V., Podloucky R., Franchini C. et al. // Phys. Rev. B. – 2007. – **76**. – P. 165428-1 – 165428-10.
39. Kida T., Koyano M., Higashimine K. // J. Phys. Soc. Jpn. – 2004. – **73**. – P. 1018 – 1022.
40. Shikin A.M., Gorovikov S.A., Adamchuk V.K. et al. // Phys. Rev. Lett. – 2003. – **90**. – P. 256803-1 – 256803-4.
41. Ramasubramaniam A., Medhekar N.V., Shenov V.B. // Nanotechnology. – 2009. – **20**. – P. 275705-1 – 275705-7.
42. Bertoni G., Calmels L., Altibelli A., Serin V. // Phys. Rev. B. – 2004. – **71**. – P. 075402-1 – 075402-8.
43. Hwang E.H., Adam S., Sarma S.D. // Phys. Rev. Lett. – 2007. – **98**. – P. 186806-1 – 186806-4.

44. Nilsson J., Neto A.H.C. // Phys. Rev. Lett. – 2007. – **98**. – P. 126801-1 – 126801-4.
45. Neto A.H.C., Guinea F., Peres N.M.R. // Phys. Rev. B. – 2006. – **73**. – P. 205408-1 – 205408-8.
46. Nilsson J., Neto A.H.C., Guinea F., Peres N.M.R. arXiv:cond-mat/0607343v2 26 Nov 2007.
47. Галь Н.Р., Рутьков Е.В., Тонтегоде А.Я. // Физ. техн. полупровод. – 2004. – **38**. – С. 1061 – 1067.
48. Рутьков Е.В., Галь Н.Р. // Труды симпозиума "Физика низкоразмерных систем и поверхностей". – Ростов-н/Д.: СКНЦ, 2008. – С. 85 – 86.
49. Усачев Д.Ю., Добротворский А.М., Шикин А.М. и др. // Труды симпозиума "Физика низкоразмерных систем и поверхностей". – Ростов-н/Д.: СКНЦ, 2008. – С. 5 – 9.
50. Hernandez Y., Nicolosi V., Lotya M. et al. // Nature Nanotechnology. – 2008. – **3**. – P. 563 – 568.
51. Ni Z.H., Wan H.M., Kasim J. et al. // Nano Lett. – 2007. – **7**. – P. 2758 – 2763.
52. Li X., Zhang G., Bai X. et al. // Nature Nanotechnology. – 2008. – **3**. – P. 538 – 542.
53. Giannozzi P., Baroni S., Bonini N. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. – 2009. – **21**. – P. 395502-1 – 395502-8.
54. Perdew J.P., Burke S., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. – 1996. – **77**. – P. 3865 – 3868.
55. Куттель Ч. Введение в физику твердого тела. – М.: Наука, 1978.
56. Мудрецова С.Н., Майорова А.Ф., Босак А.А. и др. // ЖФХ. – 2000. – **74**. – С. 1765 – 1769.
57. Cracknell A.P., Wong K.C. The Fermi surface: its concept, determinations, use in the physics of metals. – Oxford: Clarendon press, 1973.
58. Martin R.M. Electronic structure: Basic theory, practical methods: CUP, 2004.
59. Баринский Р.Л., Нефедов В.И. Рентгеноспектральное определение заряда атомов в молекулах. – М.: Наука, 1966.
60. Шейн И.Р., Рыжков М.В., Горбунова М.А. и др. // Письма в ЖЭТФ. – 2007. – **85**. – С. 298 – 303.
61. Pan H., Yi J.B., Lin J.Y. et al. // ArXiv: condmat/0610870 v.1 (October 2006).
62. Макарова Т.Л. // Физ. техн. полупровод. – 2004. – **38**. – С. 641 – 664.
63. Wang Q., Sun Q., Rao B.K., Jena P. // Phys. Rev. B. – 2004. – **69**. – P. 233310-1 – 233310-4.
64. Bannikov V.V., Shein I.R., Kozhevnikov V.L., Ivanovskii A.L. // J. Mag., Mag. Mat. – 2008. – **320**. – P. 936 – 942.
65. Банников В.В., Шейн И.Р., Ивановский А.Л. // Физ. тверд. тела. – 2007. – **49**. – С. 1626 – 1635.
66. Hetenyi B., Angelis F., Giannozzi P., Car R. // J. Chem. Phys. – 2001. – **115**. – P. 5791 – 5796.
67. Chan K.T., Neaton J.B., Cohen M.L. // Phys. Rev. B. – 2008. – **77**. – P. 235430-1 – 235430-12.
68. Wang I., Huang I., Song I. et al. // Nano Lett. – 2009. – **9**. – P. 220 – 224.
69. Yazyev O.V., Katsnelson M.I. // Phys. Rev. Lett. – 2008. – **100**. – P. 047209-1 – 047209-4.