

УДК 538.9, 537.6

**ДВУМЕРНЫЕ МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ MX_2 И MX_Y (ГДЕ М – ПЕРЕХОДНЫЙ МЕТАЛЛ;
X, Y – ХАЛЬКОГЕН, X \neq Y): ИССЛЕДОВАНИЕ В РАМКАХ DFT**

Гвоздовский Д.Ч.

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
Минск, Республика Беларусь, gvozдовский@bsuir.by

Аннотация: В данной работе представлена методика поиска новых двумерных материалов, включающая с себя критерии термодинамической и динамической устойчивостей, механической и термической стабильностей. Среди 360 2D-структур на основе халькогена 58 из 180 соединений с симметричным расположением халькогена (MX_2) и 50 из 180 соединений с асимметричным расположением халькогена (MX_Y) являются стабильными материалами. Анализ магнитных свойств 2D-структур показал, что 69 соединений – немагнитные 2D-материалы, 39 соединений – магнитные 2D-материалы (29 – ферромагнетики и 10 – антиферромагнетики). Для 2D ферромагнетиков рассчитаны энергии магнитной анизотропии, что позволит углубить понимание их магнитных характеристик. На основе полученных результатов создана база данных, содержащая рекомендуемые к дальнейшему исследованию материалы.

Ключевые слова: двумерный материал, дихалькогенид, основное магнитное состояние, энергия магнитной анизотропии.

I. ВВЕДЕНИЕ

Для современных устройств магнитной памяти необходимы новые двумерные материалы, которые будут термодинамически стабильными и сохранять магнитный порядок при комнатной температуре. Поиск таких материалов, как правило, начинается с компьютерного моделирования. Результаты компьютерного моделирования позволят разработать рекомендации для экспериментов по синтезу новых материалов, а также дополняют базы данных со свойствами перспективных материалов, что позволят в дальнейшем использовать технологии машинного обучения.

За последние два десятилетия исследователи достигли значительного прогресса в изучении структуры и свойств низкоразмерных материалов, включая двумерные материалы [1]. Существует несколько распространенных методов прогнозирования и создания новых 2D-материалов, включая экспериментальные [2], *ab initio* [3] и машинное обучение [4]. Использование машинного обучения и больших данных в материаловедении привело к созданию баз данных, содержащих различные характеристики материалов [5,6]. Базы данных позволили провести масштабные исследования 2D-материалов, такие как поиск перспективных 2D-магнитных материалов. В [7] из 4264 рассмотренных 2D-материалов 85 ферромагнитных и 61 антиферромагнитный 2D-материал были отмечены как потенциально синтезируемые. Очевидно, что эти базы данных еще предстоит дополнить новыми обнаруженными структурами.

Особый интерес среди перспективных 2D-материалов вызывают галогениды и халькогениды переходных металлов для применения в электронике. В работе исследуются электронные и магнитные свойства стабильных 2D-структур с формулами MX_2 и MX_Y (где М – переходный металл; X, Y – халькоген, X \neq Y).

II. МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Алгоритм поиска новых двумерных материалов представлен на рисунке 1. Для поиска новых двумерных материалов использовался программный пакет VASPKIT в качестве высокопроизводительного интерфейса для предварительной обработки входных файлов и постобработки расчетных данных, полученных с помощью кода VASP. Для заданного структурного файла POSCAR при помощи программного пакета VASPKIT проводится проверка входных файлов (POTCAR, KPOINTS и INCAR). Затем выполняются структурная релаксация на уровне PBE-D3 с учетом спиновой поляризации для определения основного электронного и магнитного состояний каждого двумерного материала. Для основного состояния 2D-структуры рассчитываются: теплота образования для определения термодинамической устойчивости; дисперсионные фононные спектры для определения динамической устойчивости; константы жесткости для определения механической стабильности; серия численных экспериментов на основании молекулярной динамики для определения термической стабильности.

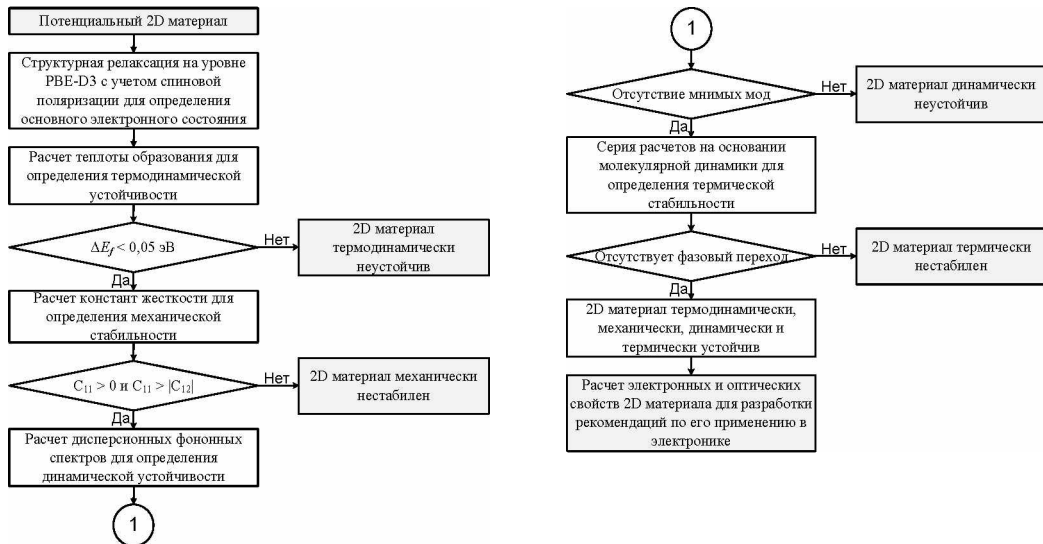


Рисунок 1. Алгоритм поиска новых двумерных материалов

Если потенциальный кандидат термодинамически, механически, термически и динамически является устойчивой 2D-структурой, то проводится серия дополнительных расчетов для детального изучения его магнитных и электронных свойств для разработки рекомендаций по его применению в электронике, спинтронике, сенсорике и оптоэлектронике.

III. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе проведения научных исследований выполнена серия *ab initio* расчетов для установления стабильности и магнитных свойств полиморфных модификаций (1H- и 1T-фазы) 2D-материалов с формулами MX_2 и MXY (где М – переходный металл; X, Y – халькоген, $X \neq Y$), ранее неизвестных и потенциально синтезируемых монослоев. Название структуры «1T» характеризует принадлежность 2D-структуры к тригональной точечной группе $D3d$, а название структуры «1H» характеризует принадлежность 2D-структуры к гексагональной точечной группе $D3h$. Цифра «1» указывает количество слоев, образующих элементарную ячейку. В исследуемых структурах переходный металл (М) расположен в центре слоя, а халькоген (X и Y) – сверху и снизу монослоя переходного металла. Если один из двух атомов халькогена заменить на атом другого халькогена, получают так называемые Янус-структуры. Асимметричность относительно базисной плоскости двумерного слоя приводит к новым свойствам. Виды сверху и сбоку 1H- и 1T-фаз полиморфов MXY показаны на рисунке 2. Кристаллическая структура аналогична рисунку 2 для полиморфов MX_2 с условием, что $X = Y$.

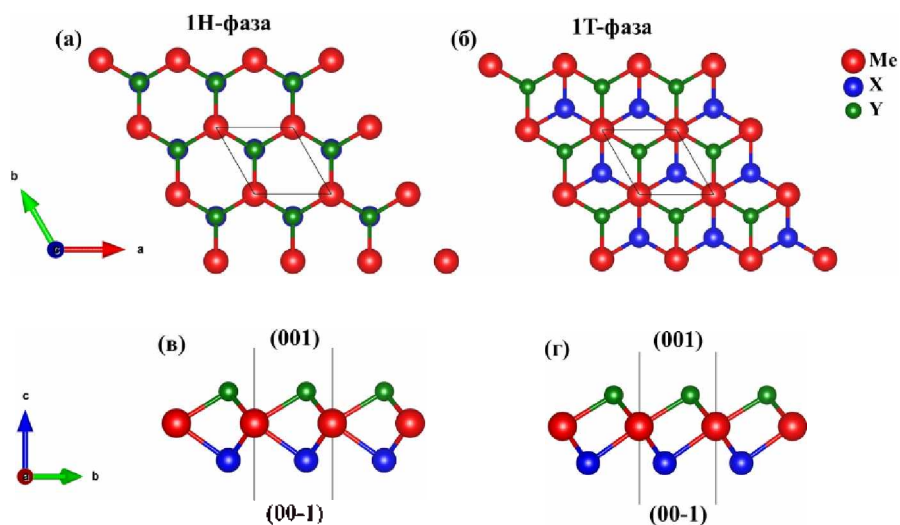


Рисунок 2. Виды сверху (а, б) и сбоку (в, г) 1H- и 1T-фаз структур MXY

Критерий выбора термодинамически устойчивых монослойных дихалькогенидов переходных металлов (ДПМ) установлен с учетом погрешности методов расчета. Численное значение теплоты образования ΔE_f должно быть меньше 0,22 эВ.

Установлено, что 59 из 180 2D-структур MX_2 термодинамически нестабильными соединениями. Лишь 64 структур 1T- MX_2 и 57 структур 1H- MX_2 численное значение ΔE_f меньше 0,22 эВ. Установлено, что 52 из 180 2D-структур MXY термодинамически нестабильными соединениями. Лишь 69 структур 1T- MXY и 59 структур 1H- MXY численное значение ΔE_f меньше 0,22 эВ.

На следующем этапе оценена механическая стабильность для термодинамически устойчивых 2D-структур, которая описывает устойчивость материала к деформациям или искажениям при наличии напряжения. Для этого рассчитываются константы упругой жесткости C_{11} и C_{12} . Установлено, что согласно критериям Борна-Хуанга для гексагональных 2D-структур ($C_{11} > 0$ и $C_{11} > |C_{12}|$) 89 из 121 исследованных 2D-структур MX_2 и 96 из 128 исследованных 2D-структур MXY являются механически стабильными соединениями.

Динамическую устойчивость 2D-структур оценивали путем расчета фононных спектров термодинамически и механически стабильных соединений. Установлено, что 33 из 50 1T- MX_2 , 31 из 39 1H- MX_2 , 27 из 50 1T- MXY и 28 из 46 1H- MXY являются динамически устойчивыми 2D-структурами, так как на фононных дисперсионных кривых этих структур отсутствуют мнимые моды. Такой вывод сделан на основе детального анализа полученных фононных спектров исследованных материалов.

При помощи *ab initio* молекулярно-динамического (AIMD) моделирования исследовалась термическая стабильность при конечных температурах 300 К и периоде времени 4 пс. Для моделирования AIMD использовался канонический ансамбль (NVT) со схемой термостата Ноза-Гувера. На основе результатов AIMD моделирования было установлено, что 4 Янус-структуры (1T-YS₂, 1H-FeSSe, 1H-CoSSe и 1H-FeSeTe) и 1T-ZnSe₂ изменяют свои изначальные структуры и не имеют строгой упорядоченности (являются термически нестабильными). Соединения 1T-YS₂, 1T-RuS₂, 1H-ScS₂, 1H-YS₂, 1H-YS₂ изменяют свою изначальную структуру, однако, в отличие от 1T-ZnSe₂, эти соединения переходят в энергетически более выгодное состояние образуя новую полиморфную модификацию 2D-материала с формулой MX_2 . Соединение 1H-MnSeTe изменяет свою изначальную структуру (1H-фаза) и переходит в энергетически более выгодное состояние 1T-MnSeTe 2D-материала. Оставшиеся 58 из 64 MX_2 2D-структуры и 50 из 55 MXY 2D-структуры являются термически стабильными материалами при температуре 300 К, поскольку для них не наблюдаются колебания энергии и сохраняется изначальная структура при заданной температуре.

В таблице 1 представлены результаты расчета основного магнитного состояния для 2D-структуры на основе ДПМ, где NM – немагнитная система; FM – магнитная система, имеющая ферромагнитный порядок; AFM – магнитная система, имеющая антиферромагнитный порядок. Установлено, что 38 соединений с формулой MX_2 являются немагнитными 2D-материалами, 20 соединений – магнитные 2D-материалы (14 – ферромагнетики и 6 – антиферромагнетики). Установлено, что 31 соединение с формулой MXY являются немагнитными 2D-материалами, 19 соединений – магнитные 2D-материалы (15 – ферромагнетики и 4 – антиферромагнетики).

Таблица 1. Основные магнитные состояния 2D-структур на основе ДПМ

	Tl	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Y	Zr	Nb	Mo	Pd	Lu	Hf	Ta	W	Pt
1T-MS ₂	NM	FM	-	FM	AFM	-	NM	-	NM	NM	-	NM	NM	NM	NM	-	NM
1T-MSSe	NM	-	FM	-	-	-	NM	-	NM	NM	-	NM	-	NM	FM	-	NM
1T-MSe ₂	NM	-	-	FM	-	NM	-	-	NM	NM	-	NM	-	NM	FM	-	NM
1T-MSTe	NM	-	-	-	-	-	FM	-	-	NM	-	NM	-	NM	FM	-	NM
1T-MSeTe	NM	-	FM	AFM	-	-	FM	-	NM	NM	-	NM	-	NM	FM	-	NM
1T-MTe ₂	NM	-	-	-	FM	-	FM	-	NM	NM	-	NM	-	NM	FM	-	NM
1H-MS ₂	NM	FM	NM	AFM	AFM	-	NM	-	-	-	NM	-	-	-	FM	NM	-
1H-MSSe	NM	FM	AFM	FM	-	-	FM	FM	-	-	NM	-	-	-	FM	NM	-
1H-MSe ₂	NM	-	NM	FM	AFM	-	FM	-	NM	-	NM	-	-	NM	FM	NM	-
1H-MSTe	NM	-	AFM	-	-	-	-	-	NM	-	NM	-	-	NM	-	NM	-
1H-MSeTe	NM	-	AFM	-	-	-	FM	-	NM	FM	NM	-	-	NM	FM	NM	-
1H-MTe ₂	NM	-	AFM	FM	AFM	-	-	-	NM	-	NM	-	-	NM	FM	NM	-

Рассчитана энергия магнитной анизотропии для 14 (с симметричным расположением халькогена) и 15 (с асимметричным расположением халькогена) стабильных двумерных ферромагнетиков на основе ДПМ. Полученные численные значения E_{MAE} могут быть использованы для более детального анализа магнитных свойств 2D-структур на основе ДПМ.

На основании полученных результатов создана база данных (<https://github.com/hvtee/Database-of-properties-of-2D-materials-with-MX2-and-MX1X2-structure/tree/main>) рекомендованных к дальнейшему исследованию материалов, содержащая подробные расчетные параметры и свойства бинарных MeX_2 и тройных $MeXY$ 2D-соединений.

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана методика поиска стабильных двумерных материалов, включающая с себя критерии термодинамической и динамической устойчивостей, механической и термической стабильностей. Установлено, что 58 из 180 MX_2 2D-структур и 50 из 180 MX_1X_2 2D-структур являются стабильными материалами при температуре 300 К. Анализ магнитных свойств 2D-структур показал, что 38 соединений MX_2 являются немагнитными материалами, в то время как у 20 соединений наблюдаются ферромагнитные и антиферромагнитные свойства. Для 2D ферромагнетиков были рассчитаны энергии магнитной анизотропии, что позволит углубить понимание их магнитных характеристик. На основе полученных результатов создана база данных, содержащая рекомендуемые к дальнейшему исследованию материалы, что может служить важным ресурсом для ученых в области 2D-материалов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования проводятся в рамках выполнения задания 3.02.3 государственной программы научных исследований «Конвергенция – 2025» и задания 2.07 государственной программы научных исследований «Материаловедение, новые материалы и технологии».

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Han Z. J. et al. Recent progress in plasma-assisted synthesis and modification of 2D materials // 2D Materials. – 2018. – Т. 5. – №. 3. – С. 032002.
- [2] Geng J. et al. Ab initio design of a new family of 2D materials: transition metal carbon nitrogen compounds (MCNs) // Journal of Materials Chemistry C. – 2021. – Т. 9. – №. 14. – С. 4748-4756.
- [3] Prezhdo O. V. Advancing physical chemistry with machine learning // The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2020. – Т. 11. – №. 22. – С. 9656-9658.
- [4] Botella R., Fernández-Catalá J., Cao W. Experimental ni_3teo_6 synthesis condition exploration accelerated by active learning // Materials Letters. – 2023. – Т. 352. – С. 135070.
- [5] Rasmussen F. A., Thygesen K. S. Computational 2D materials database: electronic structure of transition-metal dichalcogenides and oxides // The Journal of Physical Chemistry C. – 2015. – Т. 119. – №. 23. – С. 13169-13183.
- [6] Torelli D. et al. High-throughput computational screening for two-dimensional magnetic materials based on experimental databases of three-dimensional compounds // npj Computational Materials. – 2020. – Т. 6. – №. 1. – С. 158.
- [7] Gjerding M. N. et al. Recent progress of the computational 2D materials database (C2DB) // 2D Materials. – 2021. – Т. 8. – №. 4. – С. 044002.

TWO-DIMENSIONAL MAGNETIC MATERIALS MX_2 AND MX_1X_2 (WHERE M – TRANSITION METAL; X, Y –CHALCOGENE, X \neq Y): DFT STUDY

D.C. Hvazdouski

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Republic of Belarus,
gvozdevsky@bsuir.by

Abstract: This work presents a methodology for the search of new two-dimensional materials, which includes criteria for thermodynamic and dynamic stability, as well as mechanical and thermal stability. Among 360 2D structures based on chalcogens, only 58 out of 180 compounds with symmetric chalcogen arrangements (MX_2) and 50 out of 180 compounds with asymmetric chalcogen arrangements (MX_1X_2) are stable materials. The analysis of the magnetic properties of the 2D structures revealed that 69 compounds are non-magnetic 2D materials, while 39 compounds are magnetic 2D materials (29 ferromagnets and 10 antiferromagnets). For the

Международная научно-практическая конференция
«Компьютерное проектирование в электронике»

2D ferromagnets, the magnetic anisotropy energies were calculated, which will enhance the understanding of their magnetic characteristics. Based on the obtained results, a database has been created containing materials recommended for further investigation.

Keywords: two-dimensional material, dichalcogenide, ground magnetic state, magnetic anisotropy energy.