

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ
И СВОЙСТВ МОНО- И БИСЛОЕВ CrN**А. В. Кузлин^{1*}, А. А. Кузубов^{1,2}, В. М. Денисов¹, Е. А. Ковалева¹, С. А. Шостак¹¹Сибирский федеральный университет
Российская Федерация, 660041, г. Красноярск, просп. Свободный, 79
²Институт физики им. Л. В. Киренского СО РАН
Российская Федерация, 660036, г. Красноярск, Академгородок, 50/38
*E-mail: artem.icm@gmail.com

В последнее время такие материалы, как графен, h-BN и дихалькогениды переходных металлов, получают широкое применение в различных областях (спинтроника, фотовольтаика, валлейтроника) в связи с их низкой размерностью и проявлением свойств, отличных от их объемных аналогов. В то же время на данном этапе развития науки активно исследуются другие двумерные материалы, в том числе нитриды и карбиды переходных металлов. Некоторые из них уже экспериментально получены, охарактеризованы и имеют большой потенциал применения в нанoeлектронике. Схожие с графеном 2D-структуры могут быть основаны на нитриде хрома, магнитные свойства которого будут зависеть от координационного числа и, соответственно, количества неспаренных электронов. В данной работе, используя метод PAW и обобщенное градиентное приближение GGA-PBE в рамках теории функционала плотности (DFT+U) с коррекцией слабого дисперсионного взаимодействия, было предсказано существование моно- и бислоев нитрида хрома с кристаллографическими индексами поверхностей (100) и (111). Показано изменение геометрии двумерных структур относительно кристаллической фазы. Полученные 2D CrN (100) и (111) являются идеально плоскими. Для сравнения энергетической стабильности двумерного CrN была рассчитана относительная энергия образования монослоя. Проведены спин-поляризованные расчеты ферромагнитного и антиферромагнитного состояний. Анализ электронной структуры указывает на то, что данные материалы являются ферромагнетиками со 100 % спиновой поляризацией. В соответствии с классической моделью Гейзенберга был рассчитан обменный параметр J для монослоя (100). Исследована зависимость изменения свойств при переходе от моно- к бислойным структурам.

Ключевые слова: CrN, тонкие пленки, монослои, DFT, ab initio, спинтроника.

Vestnik SibGAU
Vol. 16, No. 2, P. 450–455**QUANTUM CHEMICAL STUDY OF STRUCTURE
AND PROPERTIES OF CrN MONO- AND BILAYER**А. В. Kuklin^{1*}, А. А. Kuzubov^{1,2}, В. М. Denisov¹, Е. А. Kovaleva¹, S. A. Shostak¹¹Siberian Federal University
79, Svobodny Av., Krasnoyarsk, 660041, Russian Federation
²L. V. Kirensky Institute of Physics SB RAS
50/38, Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russian Federation
*E-mail: artem.icm@gmail.com

Lately, such materials as graphene h-BN and transition metal dichalcogenides have been widely used in various fields and have received a lot of attention owing to its numerous device applications (spintronics, photovoltaic, valleytronics). This is due to the low dimensionality and different properties from those bulk materials. At the same time, at this stage of scientific development, other two-dimensional materials have been actively studied, including carbides and nitrides of transition metals. Some of them have been experimentally obtained, characterized and have great potential for application in nanoelectronics. Similar to the 2D graphene structures can be based on chromium nitride whose magnetic properties will depend on the coordination number and the number of uncoupled electrons correspondingly. In this work, using PAW method and the gradient corrected density functional GGA-PBE within the framework of generalized Kohn–Sham density functional theory (DFT+U) considering weak dispersion interaction, we have predicted the existence of a chromium nitride mono- and bilayers of (100) and (111) crystallographic surface. It was shown that the monolayers geometry relative to the crystalline phase was changed. The 2D CrN (100) and (111) are perfectly flat. To comparison of the energy stability of two dimensional CrN the relative energy of monolayer formation was calcu-

lated. Using spin-polarized calculations we calculate ferromagnetic and antiferromagnetic states. The analysis of electronic structure shows that these materials are ferromagnets with 100 % spin polarization. According to the classical Heisenberg model, the exchange parameter J has been calculated (for monolayer 100). The dependence of the changes in the properties during the transition from mono to bilayers structures was investigated.

Keywords: CrN, thin films, monolayers, DFT, ab initio, spintronics.

Введение. В последнее время двумерные материалы (2D), такие как графен, h -BN, дихалькогениды переходных металлов, имеют широкое применение в различных областях. Одной из них является спинтроника. Она открывает возможность принципиально новых решений в электронике, позволяя использовать не только заряд, но и спин электрона для хранения и передачи информации. В спинтронике двумерные материалы могут быть использованы в качестве электронных микросхем, полевых транзисторов. Помимо спинтроники двумерные материалы могут быть использованы как составные компоненты суперконденсаторов и т. д.

В то же время необходимо учитывать, что графен и другие низкоразмерные материалы, такие как гексагональный нитрид бора (h -BN), дихалькогениды переходных металлов, имеют свойства, отличные от их кристаллических аналогов. Многочисленные исследования продемонстрировали, что магнетизм наноматериалов фундаментально отличается от кристаллических аналогов в связи с тем, что магнитный момент системы определяется прежде всего количеством неспаренных электронов и, следовательно, сильно зависит от координационных чисел атомов. Ныне существующие 2D-структуры, такие как чистый графен, гексагональный BN и монослои дихалькогенидов переходных металлов, являются немагнитными или слабомагнитными.

Похожие 2D-материалы могут быть основаны на соединениях переходных металлов, в частности, на их нитридах. Нитриды переходных металлов (TMN) обладают значительной твердостью, высокой электропроводностью, высокой температурой плавления, большой энтальпией образования и коррозионной стойкостью [1–3]. С точки зрения магнитных свойств тонкие пленки нитридов могут быть очень интересны. Неспаренные d -электроны атомов переходных металлов, которые расположены на поверхности пленки, играют важную роль в формировании электронной структуры этих пленок. Нитрид хрома имеет две основные фазы: NaCl-type с симметрией $Fm-3m$ (парамагнетик при нормальных условиях) и ортогональную фазу с симметрией $Pnma$ (антиферромагнетик) [4; 5]. Однако Миао и Ламбрехт установили, что кубическая фаза энергетически более стабильна [6]. При понижении температуры ниже 273–286 К в случае кубической структуры наблюдается переход в антиферромагнитное состояние с послойным упорядочением магнитных моментов [7–9]. Также в нескольких работах отмечено, что в области ~285–286 К нитрид хрома проявляет свойства полупроводника с шириной запрещенной зоны 0,07–0,09 eV [4; 10; 11].

Экспериментально получают пленки нитридов, используя в качестве подложки MgO, Pt или Al_2O_3 [11–14]. При этом в случае нитрида хрома температуры

Нееля получаются разными, а структура тонких пленок имеет небольшое искажение при ориентации (001). В то же время пленка CrN (111) структурных искажений не имеет [11]. Параметр решетки MgO близок к значению аналогичной величины CrN, что позволяет вырастить пленку без существенных дефектов. Элементарные ячейки пленок поверхности (111) имеют гексагональную симметрию.

В последнее время монослои карбидов [15] и нитридов [16; 17] активно исследуются в связи с потенциальными возможностями их широкого применения в нанoeлектронике. Получение на практике двумерного карбида титана с OH-восстановленной поверхностью показало, что другие карбиды переходных металлов (в том числе в составе с несколькими металлами) также могут быть синтезированы путем погружения во фторводородную кислоту с последующей обработкой ультразвуком [18]. В свою очередь, с помощью DFT-моделирования, были описаны магнитные свойства монослоя VN (111) и его композита в составе с MgO (111). При различных конфигурациях подложки MgO (111) и VN (111) друг относительно друга образуется стабильный нанокompозит, в котором выгодной конфигурацией является система с расположением атомов ванадия над атомами кислорода. Результаты DFT-моделирования также показали, что монослой является спин-поляризованным и сохраняет свои свойства после контакта с подложкой MgO [19].

Таким образом, с целью исследовать стабильность и магнитные свойства моно- и бислоев нитрида хрома в данной работе проведены квантово-химические расчеты их атомной и электронной структуры.

Методы расчета. Все расчеты были выполнены в лицензионном программном пакете VASP [20] в рамках DFT GGA PBE [21–23]. В случае нитрида хрома использовалась коррекция Хаббарда (GGA+U) [24; 25]. Значение параметра $U^* = U - J$ было выбрано на основе предыдущих расчетных работ по исследованию нитрида хрома [14; 26] и составило 3 eV. В расчетах была применена поправка Гримма D3 [27] для учета слабого дисперсионного взаимодействия, метод PAW [28; 29] и периодические граничные условия (PBC). Энергия обрезания в плосковолновых базисных наборах была принята равной 400 эВ. Обратное пространство в первой зоне Брлюллоэна автоматически разбивалось на сетку по схеме Монхорста–Пака [30]. Количество k -точек вдоль каждого из направлений составило $12 \times 12 \times 12$. Также был проведен сравнительный расчет с $18 \times 18 \times 18$ k -точек. Результаты показали, что разница в абсолютном значении энергии систем с различной сеткой разбивки обратного пространства составляет менее 0,01 eV, что свидетельствует о достаточной точности при расчете с набором $12 \times 12 \times 12$. При расчете моно- и бислоев

количество k -точек составило $1 \times 12 \times 12$. При моделировании исследуемых структур оптимизация геометрии проводилась до значения максимальных сил, действующих на атомы, равных $0,01$ эВ/Å. Чтобы исключить взаимодействие между образцами пластин, в расчете с периодическими условиями использовался вакуумный промежуток ~ 15 Å.

Результаты и обсуждения. В качестве начального этапа работы была рассчитана равновесная геометрия элементарной ячейки нитрида хрома с ГЦК-структурой типа rock salt. Полученный параметр ячейки $a = 4,22$ хорошо согласуется с экспериментальными данными $a = 4,14$ [31].

Из кристаллической структуры были смоделированы двумерные (2D) элементарные ячейки с индексами поверхностей (100), (110) и (111). Данные ячейки просты по структуре и могут быть описаны как монослои соответствующих поверхностей. Однако на начальном этапе расчетов было установлено, что 2D CrN (110) расправляется (изначально он имел гофрированный вид, при этом векторы элементарной ячейки, расположенные в плоскости монослоя, становятся одинаковыми) и принимает геометрическую форму поверхности (100). Таким образом, минимизируется дипольный момент в системе и, как следствие, энергия. В связи с этим фактом дальнейшие расчеты ограничились изучением свойств оставшихся двух монослоев CrN (100) и CrN (111).

Для сравнения энергетической стабильности двумерного CrN рассчитывалась относительная энергия образования монослоя, приходящаяся на формульную единицу, по следующей формуле:

$$E = E_m/n_m - E_b/n_b \quad (1)$$

где E_m – энергия элементарной ячейки монослоя; E_b – энергия элементарной ячейки объемной структуры; n_m и n_b – число формульных единиц в элементарной ячейке монослоя и объемного материала.

Относительные энергии образования монослоев составили $0,99$ и $1,1$ eV для CrN (100) и CrN (111) соответственно.

В качестве первого типа монослоя был рассмотрен 2D CrN (100). Длина связи Cr–N составила в нем $1,98$ Å, что на $6,2$ % короче по сравнению с теоретически рассчитанным кристаллическим нитридом хрома. Полученный монослой является идеально плоским и представляет собой срез элементарной ячейки CrN типа NaCl. Для дальнейшего установления наиболее вероятного магнитного состояния были проделаны спин-поляризованные расчеты полной энергии двух магнитных конфигураций, а именно, ферромагнитного (FM) и антиферромагнитного (AFM) состояний. При этом суперячейка CrN (100) содержала 2×2 элементарных ячейки монослоя. Из значений энергии видно, что состояние AFM находится на $1,25$ eV выше по энергетической шкале, чем FM. Это означает, что монослой CrN является ферромагнетиком. На рис. 1 показано распределение спиновой плотности для FM- и AFM-конфигураций.

В обоих случаях большая часть спиновой плотности скапливается вокруг Cr^{2+} . Также небольшая часть концентрируется вокруг положений ионов азота в случае ферромагнитного состояния.

Чтобы исследовать электронные свойства двумерного нитрида хрома, были проделаны спин-поляризованные расчеты зонной структуры и плотности состояний ферромагнитного состояния CrN (100) (рис. 2).

Полученные результаты показывают, что переход к предельному случаю тонкой пленки – монослою, влечет существенные изменения в свойствах материала. Так, антиферромагнитный при $T < 270$ К объемный CrN переходит в ферромагнитный полуметалл со 100 % спиновой поляризацией. Из плотности состояний также хорошо видно, что уровень Ферми преимущественно сформирован d -орбиталями атомов хрома. Они определяют валентную зону и зону проводимости в монослое. Для электронов со спином α наблюдается ненулевая плотность на уровне Ферми, а для электронов со спином β наблюдается запрещенная зона ($2,01$ eV). Получившийся в результате расчета магнитный момент на атоме Cr равен $3,27 \mu_B$ и сопоставим с экспериментальными данными Ибберсона и Цивински ($3,17 \mu_B$) для кристалла [7].

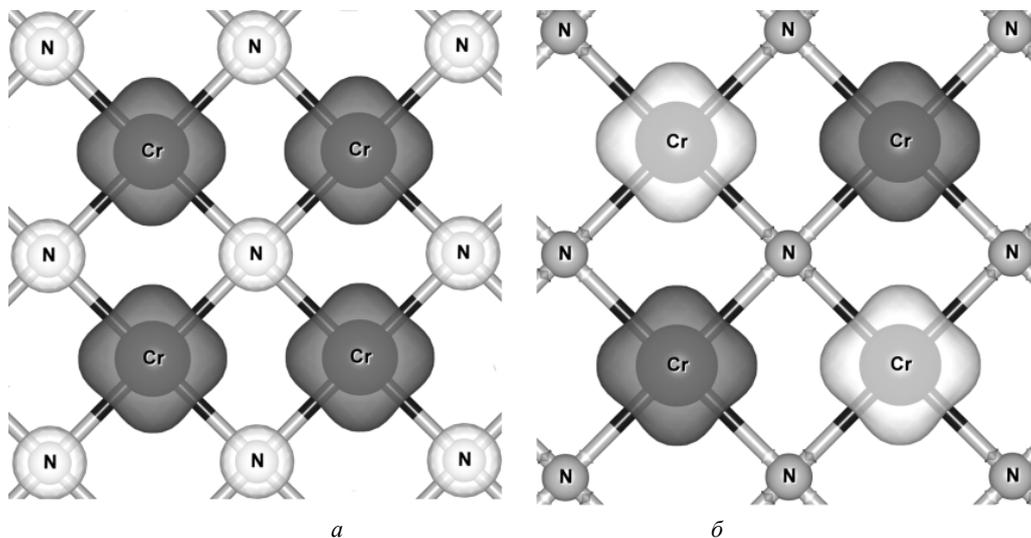


Рис. 1. Оптимизированная геометрия и распределение спиновой плотности в монослое CrN (100):
а – FM; б – AFM

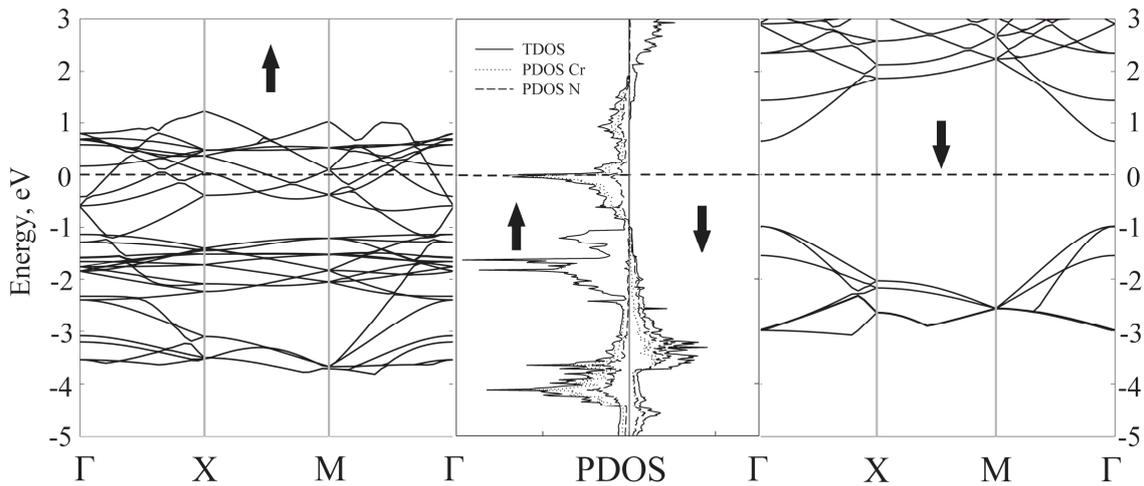


Рис. 2. Зонная структура и парциальные плотности состояний 2D CrN (100): стрелками указаны разные направления спинов электронов. Уровень Ферми соответствует 0 eV

Гамильтониан 2D-решетки CrN (100) может быть описан в соответствии с моделью Гейзенберга

$$\hat{H} = -\sum_{i,j} J \hat{m}_i \hat{m}_j, \quad (2)$$

где \hat{m}_i – магнитные моменты (в μ_B) в положении i (каждая элементарная ячейка рассматривается как единичное положение, и каждому положению соответствует два спиновых состояния, а именно, $S = 1$ и $S = -1$); J соответствует параметру Гейзенберга для прямого обмена, который может быть получен как

$$J = \left(\frac{1}{16}\right) E_{ex} / 2m^2,$$

где E_{ex} представляет энергию обмена состояний AFM и FM в суперячейке. Факторы 1/16 и 1/2 соответствуют 16 обменным парам в суперячейке и двойному учету каждой пары при суммировании. Здесь $E_{ex} = 1250$ meV и $m = 2$. Таким образом, $J = 4,34$ meV.

Полученное значение J сопоставимо с параметрами J в других работах, связанных с двумерными структурами [15; 32]. Вероятно, в данном случае точка Кюри будет высокой, что соответствует возможности существования нового двумерного высокотемпературного ферромагнетика.

Вторым типом двумерной структуры был монослой нитрида хрома с индексом поверхности (111). В ходе оптимизации геометрии было установлено, что монослой имеет плоское строение. Это можно объяснить стремлением материала минимизировать энергию путем уменьшения до нулевого значения дипольного момента системы, который, очевидно, появился бы в случае гофрированной поверхности. Данный эффект схож с описанным ранее для 2D CrN (110). Распрямление гофрированной поверхности привело к увеличению вектора трансляции со значения 2,98 Å для случая монослоя, полученного из элементарной периодической ячейки CrN, до 3,25 Å для плоской структуры.

Как и в случае CrN (100), монослой является ферромагнетиком. Большая часть спиновой плотности скапливается вокруг Cr^{2+} (рис. 3).

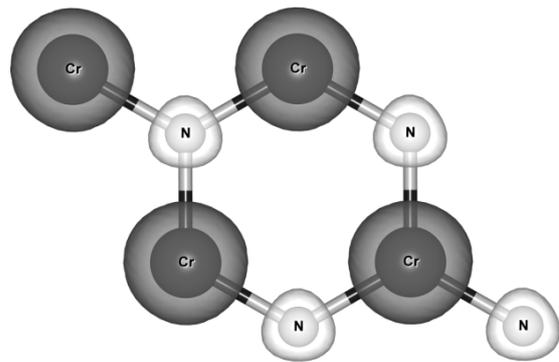


Рис. 3. Оптимизированная геометрия и распределение спиновой плотности в монослое CrN (111)

На рис. 4 представлены зонная структура и плотности состояний монослоя CrN (111). Исходя из результатов расчета электронной структуры, можно отметить, что данный двумерный материал также является полуметаллом и обладает 100 % спиновой поляризацией. В плотности состояний для электронов со спином α наблюдается ненулевая плотность, а для электронов со спином β наблюдается запрещенная зона (3,95 eV).

На следующем этапе работы необходимо было проверить зависимость изменения свойств от увеличения числа слоев. Для этого были проделаны спин-поляризованные расчеты бислойных моделей CrN (100) и CrN (111) (рис. 5).

Полученные результаты указывают на небольшие изменения в плотностях состояний. Однако основные свойства, такие как ферромагнетизм и 100 % спиновая поляризация, сохраняются. Геометрически бислой (111) становится слегка гофрированным. Вероятно, с последующим увеличением числа слоев пленки гофрирование будет усиливаться вплоть до достижения значения, характерного для объемной структуры.

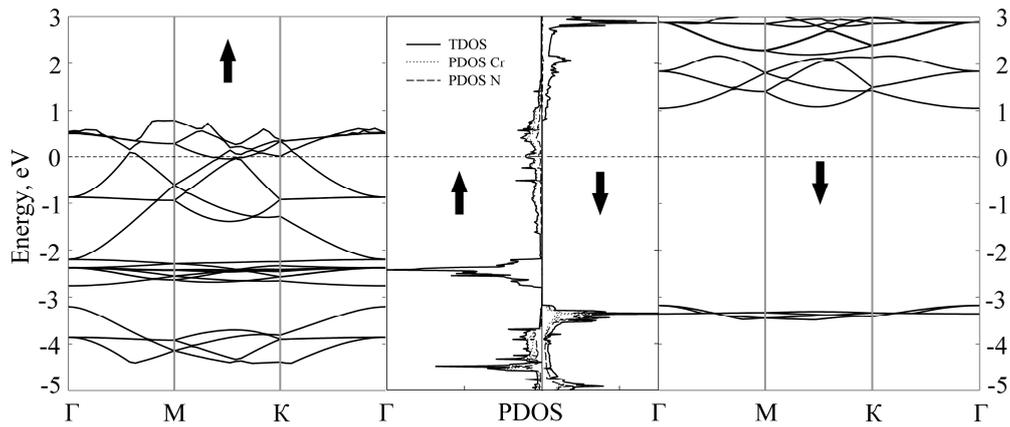


Рис. 4. Зонная структура и парциальные плотности состояний 2D CrN (111): стрелками указаны разные направления спинов электронов. Уровень Ферми соответствует 0 eV

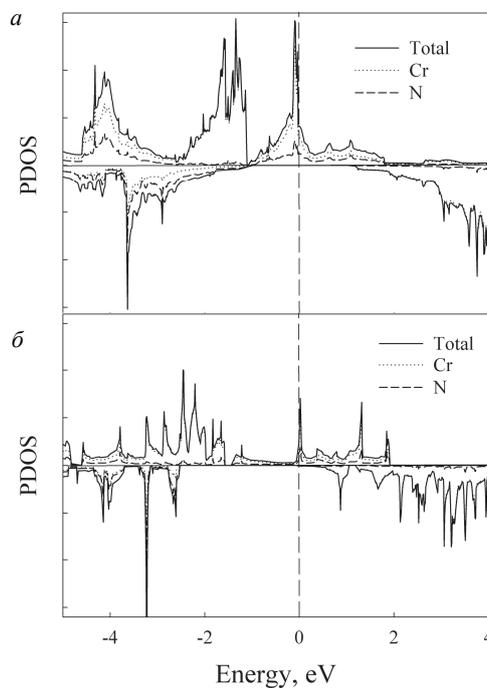


Рис. 5. Парциальные плотности состояний бислоев: *a* – CrN (100); *б* – CrN (111). Шкалы PDOS в обоих случаях одинаковы

Таким образом, все исследованные монослои обладают полуметаллической проводимостью и сохраняют свои свойства при переходе к бислоям.

Заключение. С целью предсказания существования нового двумерного материала были исследованы геометрия, относительная стабильность и электронная структура монослоев нитрида хрома. Было обнаружено, что типичный антиферромагнитный материал в объемной фазе может приобретать ферромагнитное упорядочение в случае моно- и бислоистой толщины. Ферромагнетизм в данном случае, вероятно, связан с *p-d*-обменным взаимодействием. При этом больший вклад в уровень Ферми вносят *d*-орбитали атома хрома. Несмотря на существенные изменения геометрии, при переходе от объемного материала к монослоям их относительная стабильность остается высокой.

Таким образом, высокая стабильность, ферромагнетизм и 100 % спиновая поляризация делают данный материал перспективным для использования в спинтронике.

Благодарности. Авторы выражают благодарность Сибирскому суперкомпьютерному центру СО РАН (Новосибирск), Межведомственному суперкомпьютерному центру РАН (Москва), а также НИВЦ МГУ «Лаборатория параллельных информационных технологий» [25] (система СКИФ МГУ «Чебышев») за предоставленные возможности использования вычислительных кластеров, на которых были проведены расчеты.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования Сибирскому федеральному университету (грант № 16.1500.2014/К).

Acknowledgements. The authors would like to thank Siberian Supercomputer Center (SSCC) of SB RAS, Novosibirsk; and Laboratory of Parallel Information Technologies [25] of Research Computing Center of Moscow State University (the SKIF MSU “Chebyshev” system) for providing the access to their supercomputers.

This work was supported by the government contract of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation to Siberian Federal University (grant № 16.1500.2014/K).

References

- Zhou X., Chen H., Shu D., He C., Nan J. Study on the electrochemical behavior of vanadium nitride as a promising supercapacitor material. *J. Phys. Chem. Solids.*, 2009, Vol. 70, P. 495–500.
- Siegel D. J., Hector L. G., Adams J. B. First-principles study of metal–carbide/nitride adhesion: Al/VC vs. Al/VN. *Acta Mater.*, 2002, Vol. 50, P. 619–631.
- Toth L. E., Transition Metal Carbides and Nitrides. New York, Academic, 1971, 279 p.
- Bhobe P. A., Chainani A., Taguchi M., Takeuchi T., Eguchi R., Matsunami M., Ishizaka K., Takata Y., Oura M., Senba Y., Ohashi H., Nishino Y., Yabashi M., Tamasaku K., Ishikawa T., Takenaka K., Takagi H., Shin S. Evidence for a Correlated Insulator to Antiferromagnetic Metal Transition in CrN. *Phys. Rev. Lett.*, 2010, Vol. 104, P. 236404.
- Corliss L. M., Elliott N., Hastings J. M. Antiferromagnetic Structure of CrN. *Phys. Rev.*, 1960, Vol. 117, P. 929–935.
- Miao M. S., Lambrecht W. R. L. Structure and magnetic properties of MnN, CrN, and VN under volume expansion. *Phys. Rev. B*, 2005, Vol. 71, P. 214405.
- Browne J. D., Liddell P. R., Street R., Mills T. An investigation of the antiferromagnetic transition of CrN. *Phys. Status Solidi A*, 1970, Vol. 1, P. 715–723.
- Ibberson R. M. and Cywinski R. The magnetic and structural transitions in CrN and (CrMo)N. *Physica B*, 1992, Vol. 180–181, P. 329–332.
- Eddine M. N., Sayetat F., Felix E., Hebd C. R. *Seances Acad. Sci., Ser. B*, 1969, 269, P. 574–577.
- Herle P. S., Hedge M. S., Vasathacharya N. Y., Philip S., Rao M. V. R., Sripathi T. Synthesis of TiN, VN, and CrN from Ammonolysis of TiS₂, VS₂, and Cr₂S₃. *J. Solid State Chem.*, 1997, Vol. 134, P. 120–127.
- Constantin C., Haider M. B., Ingram D., Smith A. R. Metal/semiconductor Phase Transition in Chromium Nitride (001) Grown by rf-Plasma-assisted Molecular Beam Epitaxy. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, Vol. 85, P. 6371–6373.
- Glaser A., Surnev S., Ramsey M.G., Lazar P., Redinger J., Podloucky R., Netzer F.P. The growth of epitaxial VN(111) nanolayer surfaces. *Surf. Sci.*, 2007, Vol. 601, P. 4817–4823.
- Lazar P., Rashkova B., Redinger J., Podloucky R., Mitterer C., Scheu C., Dehm G. Interface structure of epitaxial (111) VN films on (111) MgO. *Thin Solid Films*, 2008, Vol. 517, P. 1177–1181.
- Inumaru K., Koyama K., Imooka N., Yamanaka S. Controlling the structural transition at the Néel point of CrN epitaxial thin films using epitaxial growth. *Phys. Rev. B*, 2007, Vol. 75, P. 054416.
- Zhang Z., Liu X., Yakobson B. I., Guo W. Two-dimensional tetragonal TiC monolayer sheet and nanoribbons. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, Vol. 134, P. 19326 (9).
- Zhang R.-Q., Kim C.-E., Delley B., Stampfl C., Soon A. A first-principles study of ultrathin nanofilms of MgO-supported TiN. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, Vol. 14, P. 2462–2467.
- Bai Y., Deng K., Kan E. Electronic and magnetic properties of an AlN monolayer doped with first-row elements: a first-principles study. *RSC Adv.*, 2015, Vol. 5, P. 18352–18358.
- Naguib M., Mashtalir O., Carle J., Presser V., Lu J., Hultman L., Gogotsi Y., Barsoum M. W. Two-Dimensional Transition Metal Carbides. *ACS Nano*, 2012, Vol. 6 (2), P 1322–1331.
- Kuklin A. V., Kuzubov A. A., Eliseeva N. S., Tomilin F. N., Fedorov A. S., Krasnov P. O. Theoretical Investigation of the Structure and Properties of the VN(111) Monolayer on the MgO(111) Surface. *Physics of the Solid State*, 2014, Vol. 56, No. 2, P. 229–234.
- Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis. *Phys. Rev. B*, 1996, Vol. 54., P. 11169–11186.
- Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev. B*, 1964, Vol. 136, P. 864–871.
- Kohn W., Sham L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev. A*, 1965, Vol. 140, P. 1177–1181.
- Perdew P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, Vol. 77, P. 3865–3868.
- Anisimov V. I., Zaanen J., Andersen O. K. Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I. *Phys. Rev. B*, 1991, Vol. 44, P. 943–954.
- Dudarev S. L., Botton G. A., Savrasov S. Y., Humphreys C. J., Sutton A. P. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study. *Phys. Rev. B*, 1998, Vol. 57, P. 1505–1509.
- Herwadkar A., Lambrecht W. R. L. Electronic structure of CrN: A borderline Mott insulator. *Phys. Rev. B*, 2009, Vol. 79, P. 035125 (10).
- Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H. A. A consistent and accurate *ab initio* parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H–Pu. *J. Chem. Phys.* 2010, Vol. 132, P. 154104 (19).
- Bloch P. E. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 1994, Vol. 50, p. 17953–17979.
- Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 1999, Vol. 59, P. 1758–1775.
- Monkhorst H. J., Pack H. J. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 1976, Vol. 13, P. 5188–5192.
- Wyckoff R. W. G. Crystal Structures. New York, Academic, 1963, 237 p.
- Kan, M., Zhou, J., Sun, Q., Kawazoe, Y. and Jena P. The Intrinsic Ferromagnetism in a MnO₂ Monolayer. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, 4, P. 3382–3386.