

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени
М.В.ЛОМОНОСОВА»

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Кафедра общей физики

Теоретическое исследование квантовых магнитных свойств
свободных смешанных двухкомпонентных нанопроводов и смешанных
двухкомпонентных нанопроводов на диэлектрических и немагнитных
металлических подложках

Дипломная работа

Студента 605 группы

Ситникова Ивана Игоревича

Работа допущена к защите «__» декабря 2015 г.

Заведующий кафедрой общей физики

д.ф.-м.н., профессор А.М.Салецкий

Научный руководитель

к.ф.-м.н., ассистент К.М. Цысарь

Москва 2015 г.

Оглавление

Введение.....	1
Глава 1. Квантовые свойства одномерных наноструктур.....	1
1.1. Магнетизм в одномерных структурах.....	1
1.2. Анизотропия магнитных свойств в структурах низкой размерности.....	2
1.3. Использование одномерных структур при создании спинтронных устройств.....	8
Глава 2. Модель и метод исследования.....	11
2.1. Теория функционала электронной плотности.....	11
2.1.1. Приближение Борна-Оппенгеймера.....	12
2.1.2. Теория Томаса-Ферми.....	12
2.1.3. Теорема Хоэнберга-Кона.....	13
2.1.4. Вариационный принцип Хоэнберга-Кона.....	14
2.1.5. Уравнения Кона-Шэма.....	15
2.1.6. Приближение локальной плотности (LDA).....	17
2.1.7. Обобщённое градиентное приближение (GGA).....	19
2.2. Решение системы уравнений Кона-Шэма.....	19
2.2.1. Базисные функции.....	21
2.2.2. Метод псевдопотенциалов.....	22
2.2.3. PAW-метод.....	23
2.3. Расчёт сил внутри элементарной ячейки.....	25
2.4. Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP).....	26
2.5. Цель работы.....	26
Глава 3. Основные результаты и их обсуждение.....	28
3.1. Исследование свободных Au-Mn нанопроводов.....	28
3.1.1. Описание модели.....	29
3.1.2. Атомная структура и магнитные свойства.....	30
3.2. Исследование квантовых свойств атомных Au-Mn нанопроводов на поверхностях немагнитных металлических и диэлектрических подложек.....	36
3.2.1. Модель одномерного нанопровода на подложке.....	36
3.2.2. Атомная структура и магнитные свойства Au-Mn нанопроводов на немагнитной поверхности Cu(110).....	38

3.2.3. Атомная структура и магнитные свойства Au-Mn нанопроводов на ступенчатой немагнитной поверхности Cu(111).....	41
3.2.4. Атомная структура и магнитные свойства Au-Mn нанопроводов на диэлектрической поверхности.....	43
Основные выводы работы.....	47
Список использованной литературы.....	48

Введение.

В наши дни как никогда актуальна проблема минимизации вычислительной техники, а также различных носителей информации. Сегодня многие области науки направлены на решение данной проблемы. Одним из таких направлений является спинтроника. Основной идеей спинтроники является использование спина с целью построения компьютерной логики. В последнее время в этом направлении имеются значительные успехи.

Широкое развитие спинтроники требует все более интенсивного и глубокого изучения магнитных свойств низкоразмерных структур, в первую очередь, исследование спин-поляризованного баллистического электронного транспорта, который позволяет в несколько раз увеличить плотность записи и передачи информации [1]. Следует отметить, что спиновая поляризация электронного тока может возникать только в намагниченных низкоразмерных структурах.

В экспериментальных и теоретических работах установлено, что баллистический транспорт в магнитных одномерных наноструктурах, таких, как одномерные нанопровода, может быть спин-поляризованным. Однако, на сегодняшний день большинство стабильных при комнатных температурах однокомпонентных нанопроводов являются немагнитными или обладают слабо выраженными магнитными свойствами. Поэтому в последнее время наибольший интерес представляет поиск смешанных нанопроводов, в которых посредством изменения элементного состава удастся наиболее эффективно управлять магнитными и проводящими свойствами системы в целом. Сегодня большое внимание уделяется исследованию смешанных нанопроводов из атомов благородных и переходных металлов (например, Au), так как они обладают низкой реакционной способностью, а, следовательно, могут обладать высокой структурной устойчивостью [1,2,3]. Посредством смешения атомов золота в проводе с атомами магнитных материалов (например, Mn) появляется возможность получения стабильных проводящих магнитных систем даже при комнатных температурах. Изменяя элементный состав смешанных нанопроводов, возможно управлять их магнитными свойствами и, как следствие, проводимостью. Важным становится предварительное теоретическое исследование квантовых свойств смешанных нанопроводов, зависимости квантовых свойств от компонентного состава провода. Изучение магнитных свойств двухкомпонентных смешанных нанопроводов является перспективной задачей физики с целью дальнейшего применения данных систем в устройствах наноэлектроники и спинтроники.

Глава 1. Квантовые свойства одномерных наноструктур.

1.1. Магнетизм в одномерных структурах.

Магнетизм в одномерных структурах выделился в отдельную тему исследований после экспериментального обнаружения магнитных свойств у одномерных структур палладия. В ряде теоретических работ было предложено объяснение появления у низкоразмерных структур палладия магнитных свойств. Списаки и Хафнер [4] обнаружили связь между магнитными свойствами одномерных линейных нанопроводов всех $4d$ элементов и их электронной структурой, точнее структурой энергетических зон. Они показали, что магнитные свойства в одномерных структурах появляются у элементов с практически полностью заполненной $4d$ оболочкой. В их работе было установлено, что магнитные свойства в одномерных системах появляются благодаря наличию $s-d_{z^2}$ зонной гибридизации. Магнетизм в одномерных и двумерных структурах $4d$ и $5d$ элементов исследовали Наутьял и др. [5] Магнитные свойства одномерных нанопроводов $5d$ -элементов в своих работах изучали Делин и Тосатти [6]. Однако, во всех этих работах исследовалась идеальная геометрия одномерных наноструктур без учёта релаксации межатомных расстояний и длины связи внутри наноконтакта или нанопровода. Учёт релаксации межатомных расстояний и его влияние на магнитные свойства был впервые проведен в работе Степанюка и др. [7]

1.2. Анизотропия магнитных свойств в структурах низкой размерности.

Углубленное исследование магнитных свойств в структурах низкой размерности привело к формированию нового раздела физики низкоразмерных систем – изучению возможностей управления в них спином атомов и молекул. В 2006 году Мокроусов и др. показали, что в свободных металлических нанопроводах $4d$ -элементов может возникать так называемая гигантская магнитная анизотропия [8]. Исследование неколлинеарного магнетизма стало одной из важнейших задач физики наноструктур. Фернандез-Сейван и Феррер в 2007 году провели теоретическое исследование магнитных свойств свободных нанокластеров поздних переходных металлов и также обнаружили появление в них магнитной анизотропии, а также возможности

управления анизотропными свойствами наноструктур [9]. Смогунов и др. в 2007 провели теоретическое исследование магнитных свойств одномерных Pt нанопроводов и обнаружили в них гигантскую магнитную анизотропию порядка 30мЭВ [10]. Представленное в их работе исследование магнитных свойств показало, что в одномерных платиновых нанопроводах существует два возможных направления магнитного момента: вдоль оси провода и перпендикулярно ей. При этом направлением оси легкого намагничивания является направление параллельное оси провода. В 2009 году подробное теоретическое исследование магнитной анизотропии в димерах и одномерных нанопроводах переходных металлов было проведено Буоньски и Хафнером [11]. Данное исследование выявило взаимосвязь анизотропных магнитных свойств одномерных проводов и димеров переходных металлов с электронной конфигурацией атомов и заполнением d-зоны. Особо следует отметить первую экспериментальную работу по изучению магнитной анизотропии Co проводов на Pt(997) подложке Гамбарделла и др. 2004 года [12]. В своей работе они обнаружили осцилляции анизотропных магнитных свойств при увеличении ширины Co нанопровода, растущего на ступеньках поверхности Pt(997).

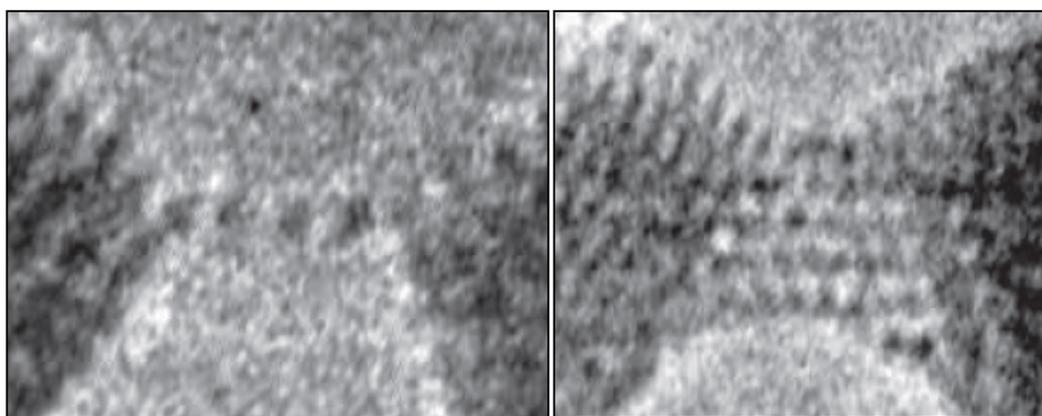


Рис. 1.1 Одномерные Au-Ag наноконтакты, полученные при комнатной температуре.

Одной из центральных проблем физики многокомпонентных одномерных наноструктур является формирование стабильных нанопроводов и исследование их структурной устойчивости к напряжениям «растяжения-сжатия», возникающим в процессе их формирования и роста, а также исследование влияния элементного состава на стабильной их атомной структуры. В отдельную тему исследований выделяется изучение одномерных наносплавов – гетероатомных нанопроводов. Сплавление двух и более элементов на атомном уровне приводит к появлению новых уникальных зачастую неожиданных свойств атомной и электронной структуры. К примеру, в многокомпонентных нанопроводах может возникать квантовая проводимость, которой не существует в однокомпонентных нанопроводах, состоящих из элементов, образующих наносплав.

Впервые стабильные при комнатной температуре смешанные наноконтакты золота и серебра были получены в экспериментальной работе Беттини и др. [13], также в их работе были подробно исследованы процессы формирования двухкомпонентных нанопроводов и их стабильность. Эномото и др. провели экспериментальное исследование проводимости смешанных Au-Pd и Au-Ag наноконтактов [14]. В данной работе было зафиксировано увеличение прочности смешанных Au-Ag нанопроводов по сравнению с идеальными Ag нанопроводами. Впоследствии во многих теоретических работах проводилось исследование возможности смешения атомов в одномерных структурах и изучение стабильности полученных систем. Кроме того, их исследование показало, что проводимость смешанных контактов в значительной степени зависит от их компонентного состава (Рис.2).

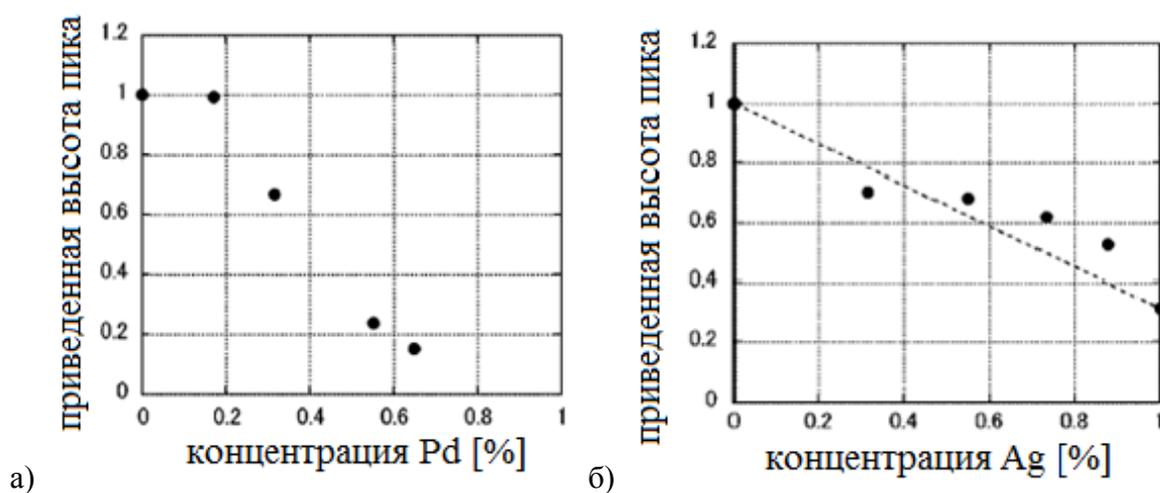


Рис. 2. Диаграмма уменьшения высоты пика $1G_0$ $Au_{1-x}Pd_x$ наноконтактов (а), $Au_{1-x}Ag_x$; (б) наноконтактов [14]

В Au-Pd смешанных наноконтактах при увеличении числа примесных атомов палладия наблюдается полное исчезновение пика $1G_0$ на диаграмме проводимости. В случае Au-Ag смешанных наноконтактов даже при полном замещении атомов золота атомами серебра пик $1G_0$ не исчезает, только уменьшается его величина. Интересно также отметить работу Чо и др. 2007 года по исследованию стабильности смешанных проводов и возможности электронного транспорта в них [15]. Возможность создания стабильных при комнатной температуре сплавов низкой размерности показана во многих работах. Причём в структурах низкой размерности возможно даже сплавление элементов, которые не образуют сплавов в кристаллическом массиве. Так возможность образования стабильных низкоразмерных сплавов золота и кобальта была обнаружена экспериментально в работах Шигехито и Набико [16]. В своей работе они получили стабильные наночастицы золота и кобальта (Рис.3).

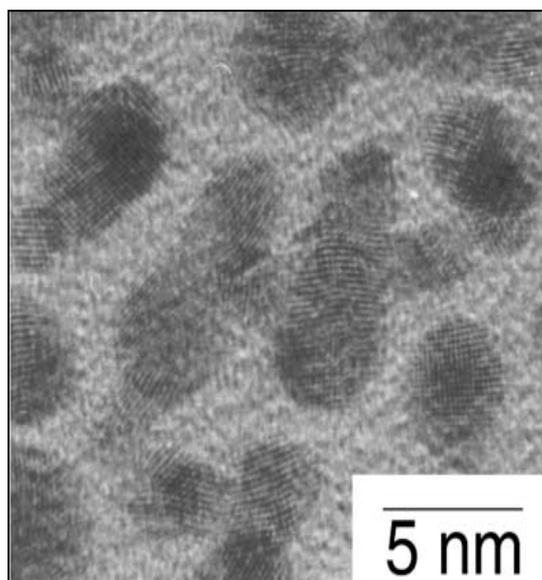


Рис. 3. Наночастицы золота и кобальта на полиакрилонитриловой тонкой пленке

Возможность образования стабильных низкоразмерных сплавов Pd и Fe была показана в ряде экспериментальных работ. Сегодня необычные свойства (гигантское баллистическое магнетосопротивление, гигантская магнитная анизотропия) двумерных сплавов PdFe, PtFe и др. используются для получения наноструктур с контролируемыми магнитными свойствами. Совсем недавно были опубликованы теоретические работы по исследованию процессов формирования палладиевых и платиновых проводов на поверхности железа [17]. В этих работах обнаружена возможность образования стабильных палладиевых и платиновых нанопроводов на поверхности железа, а также появление в них необычных магнитных свойств. Вследствие сильного различия в строении внешних электронных оболочек у атомов смешиваемых элементов особого внимания требует исследование структурной устойчивости получаемых смешанных наноконтактов и нанопроводов.

Также следует упомянуть экспериментальную работу Эгле и др., опубликованную в начале 2010, в которой методом МКРК были получены стабильные смешанные квазиодномерные Au-Co наноконтакты при комнатной температуре и обнаружено существование в них гигантского магнетосопротивления [18].

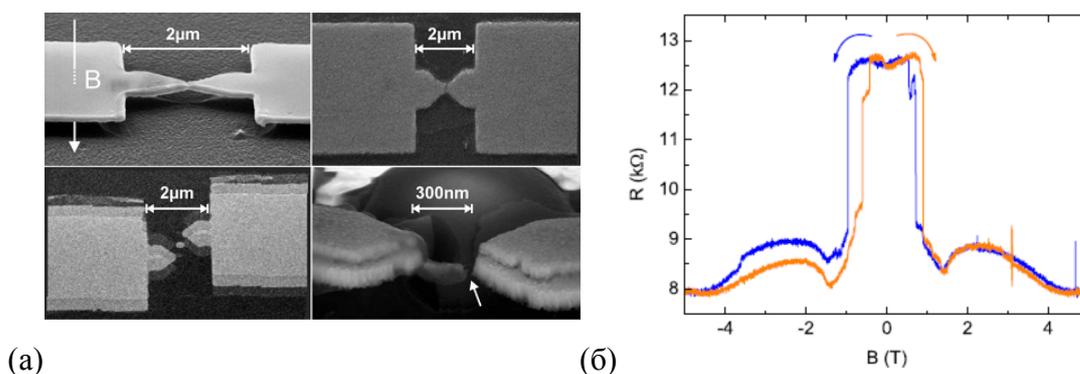


Рис. 4. (а) СТМ-изображение смешанных квазиодномерных наноконтактов золота и кобальта, полученных МКРК методом; (б) магнетосопротивление Au-Co наноконтакта в перпендикулярном магнитном поле.

Все эти и многие другие работы по изучению смешанных наноструктур показывают насколько важным становится подробное теоретическое исследование многокомпонентных наноструктур (наносплавов), изучение их стабильности, а также влияния процессов сплавления на электронные свойства (магнетизм, проводимость) и на атомную структуру. Так в 2008 году были опубликованы сразу две статьи Вонга и др. и Миуры и др. [19], в которых проводилось исследование влияния атомов ферромагнитных металлов (Fe, Ni) на анизотропные магнитные свойства нанопроводов переходных металлов. Вонг и др. обнаружили, что в двухкомпонентных нанопроводах Fe-Os, Fe-Pt, Fe-Ir, помещенных в углеродную нанотрубку, возникает гигантская магнитная анизотропия. Миура и др. показали, что взаимодействие с Ni приводит к появлению спин-поляризованного электронного транспорта в золото-никелевом нанопроводе.

В 2009 году Моцарелло и Тосатти опубликовали статью, посвященную изучению магнитных свойств Fe двойных нанопроводов на поверхности Ir (100) [20]. Они обнаружили, что взаимодействие Fe проводов с поверхностью Ir приводит к появлению антиферромагнитного основного состояния Fe нанопровода, Ir подложка в значительной степени влияет на магнитные свойства железных нанопроводов. Особо следует отметить экспериментальную работу Хонолка и др. 2009 года по исследованию магнитных свойств Fe монослоёв на подложке Pt(997) [21]. В своей работе Хонолка и др. обнаружили появление спиновой поляризации монослоёв железа в результате их взаимодействия с атомами подложки и возможность существования как ферромагнитной, так и антиферромагнитной конфигураций железа в исследуемых системах. Мокроусов и др. [22] в своей работе провели теоретическое исследование магнитных свойств свободных нанопроводов 3d-элементов и этих же нанопроводов, осажденных на Cu, Pd, Ag, и

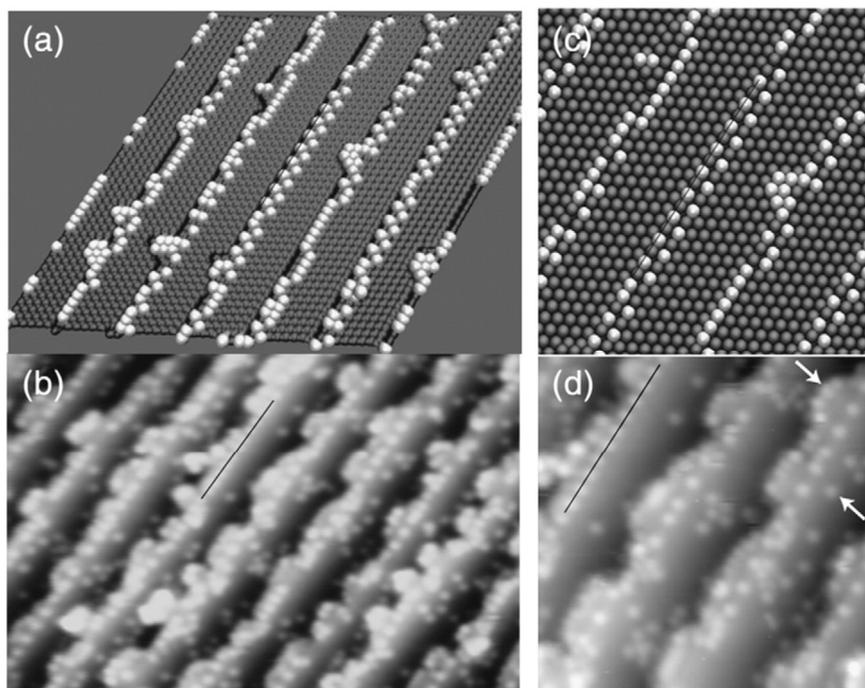


Рис. 5. (a), (c) Результаты теоретического моделирования процесса формирования смешанных (2×1) Ni/Pt наноструктур на поверхности Pt(997); (b), (d) фотографии (2×1) Ni/Pt наноструктур на поверхности Pt(997), полученные с помощью СТМ.

NiAl (110) поверхности. Они обнаружили, что в результате взаимодействия с атомами подложки провода 3d-элементов могут приобретать антиферромагнитные свойства при изменении расстояний между атомами в цепи провода, в то время как свободные нанопровода этих же элементов остаются ферромагнитными при всех значениях межатомных расстояний. Впервые экспериментальное изучение анизотропных магнитных свойств смешанных Ag-Co нанопроводов на подложке Pt(997) было проведено Гамбарделла и др. [23]

В последний годы особое внимание уделяется исследованию золотых, платиновых нанопроводов [24], обладающих низкой реакционной способностью, а, следовательно, и высокой структурной устойчивостью. Между тем, золотые наноконтакты, как и многие другие стабильные наноконтакты и нанопровода являются немагнитными, в то время как для использования в спинтронике наиболее перспективными являются магнитные наноструктуры. Поэтому интересным представляется исследование смешанных нанопроводов атомов благородных и переходных металлов (обладающих низкой реакционной способностью) и атомов магнитных элементов, в которых наблюдаются необычные магнитные свойства. Здесь стоит упомянуть теоретическую работу Цысарь и др. [25], опубликованную в 2012, в которой было обнаружено появление гигантской магнитной анизотропии в свободных Au-Co нанопроводах. Данная работа была продолжена, и совсем недавно, в 2015 году, в теоретической работе [26]

явление гигантской магнитной анизотропии было также обнаружено в Au-Co нанопроводах, расположенных на поверхности Cu(110).

Обнаружение в одномерных структурах уникальных физических свойств, таких как низкоразмерный магнетизм, гигантская магнитная анизотропия, баллистическая квантовая проводимость, баллистическое магнетосопротивление, которые могут быть использованы в устройствах наноэлектроники, стало переломным моментом в физики наноструктур и в смежной области – спинтронике. Металлические нанопровода, обладающие магнитными свойствами, могут быть использованы как своеобразные спиновые фильтры, пропускающие электроны преимущественно одной спиновой поляризации, так как ток в них может быть спин-поляризованным. Активное исследование спин-поляризованного электронного транспорта началось с экспериментального открытия в 2002 году баллистического магнетосопротивления в наноконтактах [1], которое представляет собой взаимосвязь между магнитными и транспортными свойствами наноструктур. Открытие баллистического магнетосопротивления привело к активному изучению возможностей управления спином атомов в наноконтактах и нанопроводах и как следствие их транспортными и магнитными свойствами.

1.3. Использование одномерных структур при создании спинтронных устройств.

Впервые одномерные структуры были применены в технологии в 2010 году IBM's labs (Yorktown, New York), в которой с использованием технологии CMOS был произведён первый прототип Racetrack Memory (Рис.6). В нём для хранения информации используются магнитные домены в длинных колоннах магнитного материала (Ni нанопроводах), выстроенных перпендикулярно кремниевой подложке и образующих трек. Биты считываются туннельным магниторезистивным устройством, расположенным в контакте с треком.

Для этого последовательность битов должна перемещаться вдоль нанопровода, т.е. должно быть реализовано согласованное движение доменных стенок. Это осуществляется при помощи наносекундных импульсов тока. Дело в том, что ток в намагниченном материале становится спин-поляризованным и, следовательно, оказывает влияние на элементарные магнитные моменты доменной стенки и способен вызвать ее движение. Доменные стенки

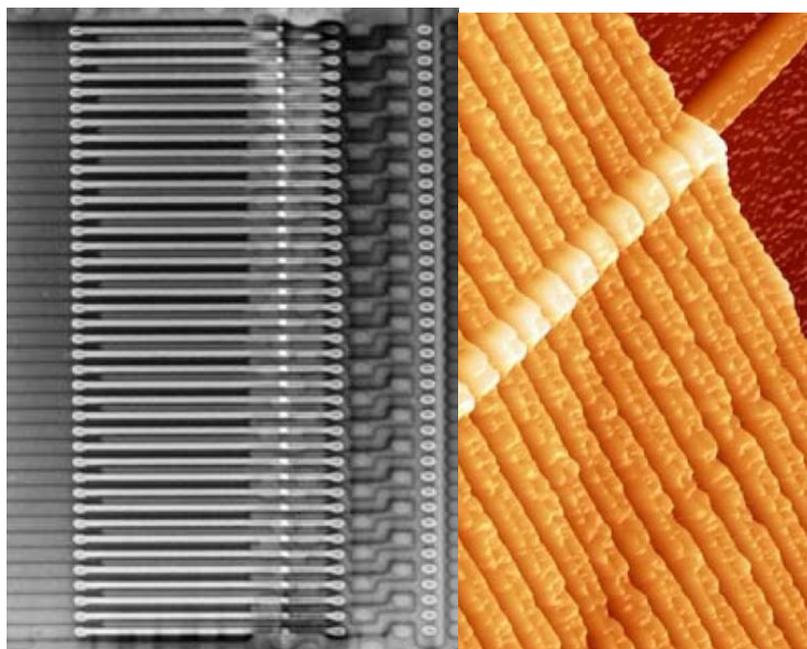


Рис. 6. Прототип Racetrack Memory на основе Ni нанопроводов.

перемещаются в направлении движения электронов. Однако, существует значительное количество трудностей, связанных с использованием данных устройств хранения и передачи информации. Например, пропускаемый ток в ряде случаев разогревает нанопровода выше температуры Кюри материала. Поэтому исследование свойств спин-поляризованного транспорта становится наиболее значимой проблемы физики наноструктур. На сегодняшний день учёным уже удалось продемонстрировать устройство, оперирующее тремя битами информации. В IBM утверждают, что работа в этом направлении будет продолжена.

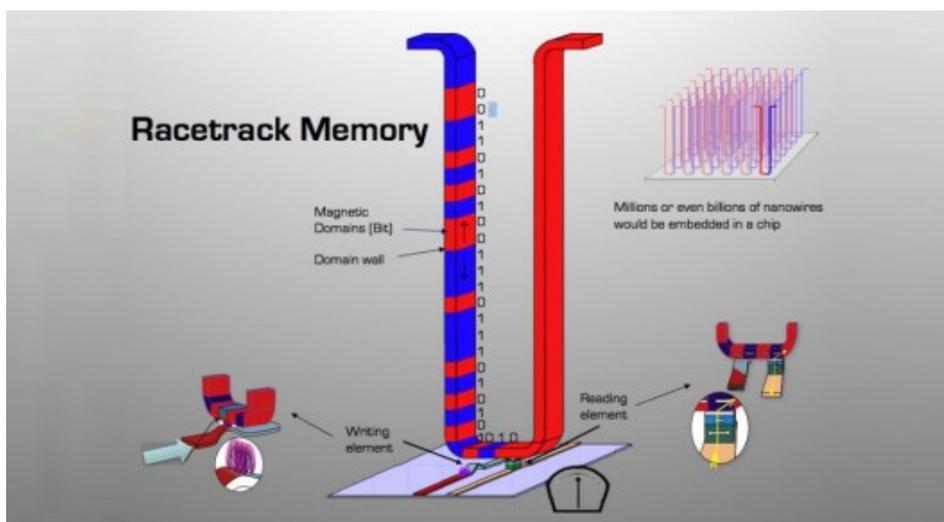


Рис. 7. Процесс считывания информации с наностройства Racetrack Memory

Особое место занимает исследование проводимости одномерных структур и её зависимости от деформации провода, так как при формировании наностройств типа Racetrack

Методу необходимо учитывать связь проводящих свойств структуры с деформацией и искажением подложки. При этом изменение длины нанопровода может приводить к уменьшению вплоть до полного исчезновения тока через провод, что несомненно может использоваться при разработке запирающих устройств, транзисторов.

Также большой интерес представляет эксперимент, проведённый в 2012 году группой Andreas Heinrich of IBM Research Almaden (California), которая смогла считать бит информации с последовательности из 12 атомов железа на азотированной поверхности меди в области низких температур. При комнатных температурах количество атомов в цепочке было увеличено до 150. Структура нанопровода была получена с помощью СТМ микроскопии. Далее методом СТМ ученым удалось считать бит информации с последовательности магнитных моментов, создав, таким образом, самый маленький в мире магнитный накопитель данных. При этом особо следует отметить, что для записи информации используется 12-атомная антиферромагнитная цепочка на поверхности немагнитного образца, что важно, когда для хранения одного бита используется одновременно 12 атомов.

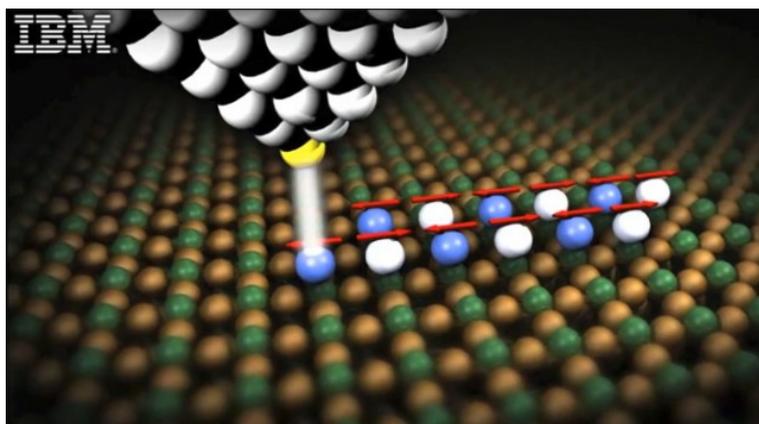


Рис. 8. Структура из 12 атомов железа на азотированной поверхности меди CuN, полученная в IBM Labs. Красные стрелки, а также цвет атомов Fe обозначают направление спина данных атомов.

Если в ферромагнетике, используемом в стандартных схемах хранения и записи информации, все атомы взаимодействуют между собой и для того чтобы считать или записать информацию со структуры необходимо изменение состояния спиновой поляризации всех атомов в области одного домена, поэтому нет возможности контролировать их независимо друг от друга, в антиферромагнитных цепочках можно разместить атомы очень близко друг к другу и считывать информацию с состояния намагниченности каждого атома. Особо важным в данной ситуации является стабилизация структуры из нескольких атомов при комнатных температурах, при этом обладающей магнитными свойствами. Предполагается, что данный эксперимент позволит в будущем создать запоминающее устройство с плотностью записи, на порядки превышающую традиционные DRAM и SRAM (в 417 раз плотнее, чем DRAM и примерно в 10000 раз плотнее, чем SRAM).

Глава 2. Модель и метод исследования.

2.1. Теория функционала электронной плотности.

Теоретическое исследование квантовых свойств одномерных нанопроводов проводится при помощи первопринципного кода VASP, использующего теорию функционала электронной плотности. Данная теория включает в себя ряд приближений, позволяющих перейти от представления наблюдаемых системы через волновые функции (ВФ) к представлению наблюдаемых через электронную плотность системы.

В работе изучаются атомные системы типа металл. Система состоит из положительно заряженных атомных остовов, находящихся в узлах кристаллической решётки, окружённых отрицательно заряженными электронами, перемещающимися в периодическом потенциале решётки. Гамильтониан такой системы выглядит следующим образом:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|},$$

где \vec{R}_i и M_i – радиус-вектор и масса i -го иона соответственно,

\vec{r}_i – радиус-вектор i -го электрона.

Z_i – заряд i -го иона.

Два первых слагаемых отвечают кинетическим энергиям свободных иона и электрона соответственно, следующие определяют энергии электрон-ионного, электрон-электронного и ион-ионного взаимодействий соответственно.

Число Z_i , по своему определению, отвечает числу протонов в i -ом ядре и, следовательно, числу электронов. В случае, когда рассматривается N ионов, число электронов составит $\sum Z_i$ (в простейшем случае, когда представлены атомы только одного элемента). Как известно из курса квантовой механики, уравнение Шрёдингера может быть решено точно только для случая атома водорода с одним электроном. Для более сложных случаев необходимо вводить приближения.

2.1.1. Приближение Борна-Оппенгеймера.

Данное приближение заключается в том, что вследствие заметного различия между массами m_e электронов и массами M_i ионов последние можно считать неподвижными, а электроны движущимися между неподвижными ионами в создаваемом ими потенциале. При использовании данного приближения гамильтониан примет вид:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_i|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

Однако, несмотря на то, что в приближении Борна-Оппенгеймера удаётся пренебречь сразу двумя слагаемыми, число параметров всё равно остаётся колоссальным: $\sim 10^{150}$, исходя из оценки, сделанной Вальтером Коном.

2.1.2. Теория Томаса-Ферми.

Основные положения теории функционала электронной плотности вводятся в теории Томаса-Ферми [27]. Любая молекулярная или кристаллическая структура в данной теории представляется в виде электронной жидкости с включёнными в неё ионами. Идея теории функционала плотности заключается в сведении многочастичной задачи к одночастичной задаче в эффективном потенциале. При этом вместо многочастичных волновых функций используется одна переменная – электронная плотность. Так полная кинетическая энергия неоднородного электронного газа вводится формулой:

$$T = C_k \int dr [n(r)]^{\frac{5}{3}}$$

и становится функционалом электронной плотности. Для потенциала электрон-нуклонного взаимодействия в системе имеем:

$$U_{en} = \int dr n(r) V_N(r)$$

При этом потенциальной энергии кулоновского взаимодействия электронов будет соответствовать формула (формула Хартри):

$$U_{ee} = \frac{1}{2} e^2 \int dr dr' \frac{n(r)n(r')}{|r - r'|}$$

Полная энергия системы (без учёта обменного взаимодействия и корреляции) представима в виде:

$$U_{electr} = T + U_{en} + U_{ee}$$

Пусть теперь взаимодействующие электроны движутся во внешнем потенциале v . Энергия электронов, связанная с потенциалом v , также может быть выражена через электронную плотность системы:

$$U_{ext} = \int dr n(r)v(r)$$

Используя метод неопределённых множителей Лагранжа, потребуем, чтобы выражение для полной энергии имело минимум. Для этого необходимо решить вариационную задачу:

$$\begin{cases} \delta(E - \mu N) = 0 \\ \int dr n(r) = N \end{cases}$$

где μ – химический потенциал системы.

Решение системы даёт уравнение Томаса-Ферми:

$$\frac{5}{3}C [n(r)]^{\frac{2}{3}} + \int dr dr' \frac{n(r')}{|r - r'|} + v(r) - \mu = 0$$

Несмотря на свою простоту, теория Томаса-Ферми достаточно точно описывает некоторые качественные характеристики, такие как, например, полные энергии атомов, однако не даёт никакой информации о химических свойствах системы, и поэтому не применима в вопросах химии и ряде вопросов материаловедения, включающих рассмотрение валентных электронов. Однако, несмотря на явные дефекты, данная теория иллюстрирует тот факт, что электронная плотность может полностью характеризовать квантовую систему.

2.1.3. Теорема Хоэнберга-Кона.

Теория Томаса-Ферми являлась грубой аппроксимацией многоэлектронного уравнения Шрёдингера, однако показала довольно неплохие результаты. Между тем, оставалось неясным, каким образом можно перейти от терминов волновых функций к терминам электронных плотностей. В связи с этим теория Томаса-Ферми была доработана Пьером Хоэнбергом и

Вальтером Коном, за что последний был удостоен Нобелевской премии в 1998 году. Теорема, опубликованная в 1964 году [28], формулируется следующим образом:

Плотность основного состояния $n(r)$ системы связанных взаимодействующих электронов во внешнем потенциале $v(r)$ однозначно определяет данный потенциал.

Замечания:

1. Термин «однозначно» здесь означает с точностью до не представляющей интереса аддитивной константы.
2. В случае вырожденного основного состояния положение относится к плотности любого основного состояния.
3. Положение является математически строгим.

2.1.4. Вариационный принцип Хоэнберга-Кона.

Затем Хоэнберг и Кон определили функционал:

$$F[n(r)] = \langle \Psi | (T + U) | \Psi \rangle$$

где T – кинетическая энергия электронов,

U – энергия взаимодействия электронов,

$F[n(r)]$ – универсальный функционал в том смысле, что он является применимым в случае любого внешнего потенциала и любого числа электронов. Функционал полной энергии определяется следующей формулой:

$$E[n(r)] = \int dr v(r)n(r) + F[n(r)]$$

Вариационный принцип утверждает, что следует выбирать ту пробную волновую функцию, которая обеспечивает меньшее значение энергии основного состояния. При этом для соответствующей $n(r)$ должно выполняться условие:

$$N[n] = \int n(r)dr = N$$

Получается, что при соблюдении последнего условия функционал энергии имеет минимум в состоянии Ψ , отвечающему более точной волновой функции.

2.1.5. Уравнения Кона-Шэма.

Через год после публикации работы Томаса и Ферми Дуглас Хартри разработал ряд самосогласованных одночастичных уравнений для исследования электронной структуры атомов [30]. Система уравнений включала в себя одночастичное уравнение Шрёдингера следующего вида:

$$\left\{-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_H(r)\right\}\phi_j = \epsilon_j\phi_j$$

где $v_H(r)$ определяется как:

$$v_H(r) = -\frac{Z}{r} + \int dr' \frac{n(r')}{|r-r'|}$$

Первое слагаемое представляет собой энергию кулоновского взаимодействия между электроном и атомным ядром, а второе определяет взаимодействие с распределением средней электронной плотности. С добавлением условия:

$$n(r) = \sum_{j=1}^N |\phi_j(r)|^2$$

получается самосогласованная система уравнений, которая с помощью последовательных итераций позволяет вычислить значение электронной плотности основного состояния $n(r)$. Однако в теории Хартри не был учтён принцип запрета Паули. Метод Хартри был доработан Владимиром Фоком, который представил волновые функции с помощью определителя Слэтера, в результате чего принцип запрета Паули был учтён. Получившаяся теория получила название метода Хартри-Фока.

Затем в 1964 году Вальтер Кон и Лу Шэм попытались совместить теорию Хоэнберга-Кона и метод Хартри-Фока. В работе Хоэнберга-Кона для функционала энергии была приведена следующая формула:

$$E_v[\Psi] = \int dr v(r)n(r) + F[n]$$

Однако теперь функционал $F[n]$ был определён как:

$$F[n(r)] \equiv T_s[n(r)] + \frac{1}{2} \int dr dr' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} + E_{xc}[n(r)]$$

где $T_s[n]$ – функционал кинетической энергии невзаимодействующих электронов, второй член отвечает за кулоновское взаимодействие электронов между собой, а $E_{xc}[n]$ – функционал обменного взаимодействия системы.

Использував условие $\int dr \delta n(r) = 0$, было получено уравнение:

$$\delta E_v[n(r)] = \int dr \delta \tilde{n}(r) \left\{ v_{eff}(r) + \frac{\delta}{\delta \tilde{n}(r)} T_s[\tilde{n}(r)]|_{\tilde{n}(r)=n(r)} - \epsilon \right\} = 0$$

где

$$v_{eff}(r) \equiv v(r) + \int dr' \frac{n(r')}{|r-r'|} + v_{xc}(r), \quad v_{xc}(r) = \frac{\delta}{\delta \tilde{n}(r)} E_{xc}[\tilde{n}(r)]|_{\tilde{n}(r)=n(r)} \quad (1)$$

Для данных $v_{eff}(r)$ и $v_{xc}(r)$ может быть составлено уравнение Шрёдингера:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}(r) - \epsilon_j \right\} \phi_j = 0 \quad (2)$$

решение которого обеспечивает минимум $n(r)$, причём:

$$n(r) = \sum_{j=1}^N |\phi_j|^2 \quad (3)$$

Уравнения (1), (2), (3) составляют самосогласованную систему уравнений Кона-Шэма [31]. Её решение проводится согласно схеме на рис.9.

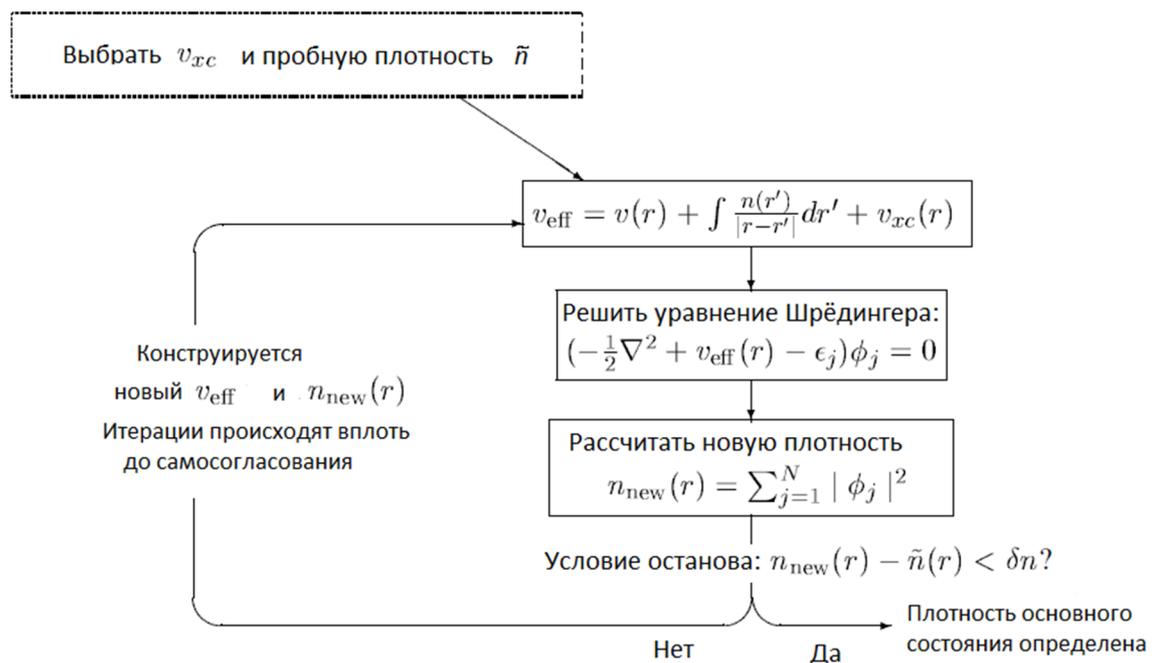


Рис.9. Схема решения самосогласованной системы уравнений Кона-Шэма.

После определения плотности основного состояния $n(r)$ можно рассчитать энергию основного состояния в соответствие с формулой:

$$E = \sum_j \epsilon_j + E_{xc}[n(r)] - \int dr v_{xc}(r)n(r) - \frac{1}{2} \int dr dr' \frac{n(r)n(r')}{|r - r'|}$$

Здесь ϵ_j – собственные векторы невзаимодействующей системы уравнений.

2.1.6. Приближение локальной плотности (Local Density Approximation).

Одной из важнейших аппроксимаций в теории функционала электронной плотности является приближение локальной плотности, введённое также Хоэнбергом и Коном. Его идея заключается в том, что обменно-корреляционный функционал в точке \vec{r} с плотностью $n(\vec{r})$ может быть аппроксимирован с помощью соответствующей обменно-корреляционной энергии ϵ_{xc} однородного электронного газа с такой же плотностью n [32]. Функционал обменно-корреляционной энергии может быть записан в виде:

$$E_{xc}^{LDA} = \int n(\vec{r}) \epsilon_{xc}(n(\vec{r})) dr$$

где ϵ_{xc} – обменно-корреляционная энергия одной частицы однородного электронного газа с электронной плотностью n . Однородный газ является единственной системой, для которой форма обменно-корреляционной энергии является точно определённой. Используя теорию Томаса-Ферми, Поль Дирак для обменно-корреляционного вклада получил следующее выражение:

$$\epsilon_x = -\frac{3}{4} \left(\frac{9}{4\pi^2} \right)^{\frac{4}{3}} \frac{1}{r_s} \approx -\frac{0.458}{r_s}$$

где r_s – радиус Вигнера-Зейтца – радиус сферы, приходящейся на один электрон, который определяется следующим образом:

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi n(r)} \right)^{1/3}$$

Корреляционная часть была впервые определена Юджином Вигнером в 1938 году:

$$\epsilon_c = -\frac{0.44}{r_s + 0.78}$$

Преимущества приближения локальной плотности:

1. Приближение локальной плотности с высокой точностью описывает типичные металлы, а также с достаточно хорошей точностью описывает системы с высокой электронной плотностью, например, переходные металлы.

2. Решение уравнений Кона-Шэма в приближении локальной плотности лишь немногим более трудоемко, чем решение уравнений Хартри. При этом типичная точность расчета обменной энергии Кона-Шэма – порядка 10 %, в то же время обычно меньшая по величине корреляционная энергия существенно завышается, как правило, примерно в 2 раза. В большинстве случаев обе ошибки частично сокращаются.

3. Из практики расчетов известно, что LDA дает возможность точного вычисления энергии ионизации атомов, энергии диссоциации молекул и энергии связи твердых тел с неплохой точностью, обычно 10-20 %. При этом длины связей и, следовательно, геометрическое строение молекул и твердых тел получаются в LDA, как правило, с очень хорошей точностью ~1-2 %.

Недостатки приближения локальной плотности:

Приближение локальной плотности, как и приближение спиновой плотности (обобщение LDA для систем с неспаренными спинами), может оказаться непригодным в некоторых случаях, например, для систем с тяжелыми фермионами, когда корреляционные эффекты электрон-электронного взаимодействия (для d -, f -электронов) столь сильны, что эти системы теряют всякое сходство с невзаимодействующим электронным газом. Существенная ошибка появляется, когда определяется энергия возбужденных состояний или вычисляется ширина запрещенной зоны в полупроводниках и изоляторах, при этом часто занижаются значения межатомных расстояний и др. Неверные данные можно получить при расчетах квантовых свойств систем с сильно неоднородным распределением электронной плотности (например, одномерных наноконтактов и нанопроводов).

2.1.7. Обобщённое градиентное приближение (Generalized Gradient Approximation).

В связи с перечисленными недостатками Хоэнберг и Кон, использовав разложение в ряд Тейлора градиента плотности, разработали приближение, учитывающее градиентные поправки [32, 28]. Функционал обменно-корреляционной энергии может тогда быть записан в виде:

$$E_{xc} = E^{LDA} + \int dr G_2(n)(\nabla n) + \int dr [G_4(n)(\nabla^2 n)^2 + \dots] + \dots$$

где G_i – универсальные функционалы от n .

В данном виде аппроксимация называется Gradient Expansion Approximation. В 1985 году Пердю в своей работе [33] исправил некоторые дефекты GEA, в первую очередь касающиеся нормировок (между тем, учтённые в LDA). Данный научный труд лёг в основу обобщённо-градиентного приближения. Существует несколько версий этой аппроксимации. В наиболее распространённой даётся следующая формула для функционала обменно-корреляционной энергии:

$$E_{xc}^{GGA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int d^3r f(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}, \nabla n_{\uparrow}, \nabla n_{\downarrow})$$

Стрелочки здесь обозначают условно спин вверх и вниз соответственно. Функционал f есть аналитическая функция, известная под названием фактор усиления. Существует два подхода для его построения: либо исходя из эмпирических данных, либо чисто из квантово-механических соотношений.

В заключение следует отметить, что описание обменно-корреляционных эффектов в LDA и в GGA абсолютно непригодно для тех систем и подсистем, где начальное приближение невзаимодействующего электронного газа с медленно меняющейся плотностью $n(r)$ принципиально некорректно. Примерами таких систем являются: электронный вигнеровский кристалл; системы с преобладанием ван-дер-ваальсовых (т. е. поляризационных) взаимодействий.

2.2. Решение системы уравнений Кона-Шэма.

Введённые ранее уравнения составляют *систему самосогласованных уравнений Кона-Шэма*:

$$\left\{ \begin{array}{l} n(r) = \sum_{j=1}^N |\phi_j|^2; \\ \left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}(r) - \epsilon_j \right\} \phi_j = 0; \\ v_{eff}(r) \equiv v(r) + \int dr' \frac{n(r')}{|r-r'|} + v_{xc}(r); \\ v_{xc}(r) = \frac{\delta}{\delta \tilde{n}(r)} E_{xc}[\tilde{n}(r)]|_{\tilde{n}(r)=n(r)}; \\ E_{xc} = E^{LDA} + \int dr G_2(n)(\nabla n) + \int dr [G_4(n)(\nabla^2 n)^2 + \dots] + \dots; \\ E_{xc}^{GGA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int dr f(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}, \nabla n_{\uparrow}, \nabla n_{\downarrow}), \end{array} \right.$$

из решения которой находится равновесная электронная плотность. Иначе говоря, многочастичная задача сводится к одночастичной вида:

$$H_{sp} |\phi_m(\mathbf{r})\rangle = \epsilon_m |\phi_m(\mathbf{r})\rangle,$$

где $H_{sp} = T + E_{Ne} + E_{ee} + E_{xc}$ – одночастичный гамильтониан.

Существуют два основных подхода к решению данной задачи [34]:

- 1) Прямое определение функционала полной энергии, основанное на методах минимизации;
- 2) Итеративный метод диагонализации гамильтониана системы вместе с итеративным уточнением электронной плотности или внешнего потенциала системы.

Второй метод является наиболее эффективным для широкого диапазона систем, и именно этот метод был использован для расчётов, произведённых в данной работе.

Прежде всего, для решения системы уравнений необходимо выбрать базис волновых функций $|\phi_p^b\rangle$. Наша цель заключается в выражении собственных функций одночастичного гамильтониана $|\phi_m\rangle$ в этом базисе:

$$|\phi_m\rangle = \sum_{p=1}^{\infty} c_p^m |\phi_p^b\rangle$$

то есть в нахождении соответствующих коэффициентов c_p^m . Волновые функции $|\phi_m\rangle$ принадлежат пространству функций с бесконечным базисом. На практике базис всегда конечен (бесконечность в стоящей выше формуле должна быть заменена на некоторое конечное число P). Это означает, что собственные функции определяются не совсем точно, однако при хорошем

выборе базисных векторов получается достаточно точная аппроксимация. После определения базиса можно приступить к решению самосогласованной системы Кона-Шэма. Для этого необходимо задать некоторое пробное значение электронной плотности системы. Затем разложение собственных функций (ещё не известных) по базису подставляется в систему уравнений, и решается задача на собственные значения. Получив собственные вектора, строится электронная плотность. Если полученная электронная плотность соответствует исходной с заданной точностью, то это означает достижение самосогласования. В ином случае конструируется новый гамильтониан с текущей электронной плотностью в качестве исходной, и процесс повторяется снова до тех пор, пока не будет достигнуто самосогласование.

2.2.1. Базисные функции.

Как было отмечено выше, волновые функции $|\phi_m\rangle$ должны быть представлены в виде линейной комбинации базисных функций [35]. Вид базиса оказывает серьёзное влияние на время вычислений, которое пропорционально P^3 , где P – количество базисных функций гамильтониана, и, следовательно, задача выбора базисных функций имеет большое значение. Причём базис должен быть выбран таким образом, чтобы он, с одной стороны, обеспечивал скорейшую сходимость, с другой стороны, был достаточно общим и полным. Для выполнения первого условия P должно быть наименьшим, а для второго – наибольшим. Кроме того, существует условие на форму волновых функций: вблизи ядра они должны вести себя как атомные, то есть обладать сферической симметрией и сильно изменяться с увеличением расстояния от ядра, а вдали – гладкими и медленно меняющимися.

Одним из возможных наборов базисных волновых функций является набор плоских волн. Плоские волны являются решением уравнения Шрёдингера. Любая волновая функция $|\phi_{\vec{k}}^n\rangle$ может быть представлена в виде линейной комбинации плоских волн:

$$|\phi_{\vec{k}}^n\rangle = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G}}^{n,\vec{k}} |\phi_{\vec{G}}^n\rangle$$

где

$$|\phi_{\vec{G}}^n\rangle = e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}}$$

Здесь $|\phi_{\vec{G}}^n\rangle$ – базисные функции, \vec{G} – вектор обратной решётки, n – индекс электронной зоны. Сумма в первой формуле является в общем случае бесконечной. Однако, на практике приходится иметь дело исключительно с конечными значениями \vec{G} . Обозначим максимальный

\vec{G} -вектор \vec{G}_{max} . В таком случае, \vec{G} -векторы, включённые в сумму, будут лежать внутри сферы, радиуса \vec{G}_{max} . На практике удобно использовать не \vec{G}_{max} , а так называемую энергию отсечки E_{cut} :

$$E_{cut} = \frac{\hbar^2 G_{max}^2}{2m_e}$$

где m_e – масса электрона. В периодическом кристалле волновые функции представляются с помощью функций Блоха:

$$|\phi_{\vec{k}}^n\rangle = u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

где $u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ – периодическая функция с периодом, равным периоду решётки.

Важным свойством плоских волн является ортогональность:

$$\langle \phi_{\vec{G}_1}^n | \phi_{\vec{G}_2}^n \rangle = \int e^{i(\vec{G}_2 - \vec{G}_1)\vec{r}} d\vec{r} = \delta(\vec{G}_2 - \vec{G}_1)$$

Таким образом, поведение волновых функций электронов может быть описано с помощью базиса плоских волн. Но, к сожалению, у этого способа задания базисных функций есть существенный недостаток: в виду того, что плоские волны сильно осциллируют вблизи нуля, для описания поведения волновой функции каждого электрона требуется колоссальное число членов разложения. Эта проблема может быть решена с помощью метода псевдопотенциалов.

2.2.2. Метод псевдопотенциалов.

Идея метода псевдопотенциалов заключается в том, что при изменении окружения атома остовные электроны не меняют своих волновых функций, а меняется только состояние валентных электронов [32]. В связи с тем, что большинство физических свойств системы зависит только от поведения валентных электронов. В то же время поведение волновых функций остовных электронов не меняется при изменении внешнего химического окружения атома. В таком случае, рассмотрение свойств только валентных электронов не повлияет на общность и полноту решения задачи.

Влияние остовных электронов на валентные при этом описывается введением добавочного потенциала к потенциалу ядра. Вместо реальной системы теперь исследуется как бы псевдоатом. Псевдоволновые функции валентных состояний должны быть эквивалентны волновым функциям реальной системы. То есть и в случае монокристаллического массива, и в

случае поверхностного слоя они должны одинаково хорошо описывать атом. Эта процедура эквивалентна замене сильного электрон-ионного потенциала более слабым псевдопотенциалом, который определяет все явно выраженные свойства валентных электронов, включая релятивистские эффекты. Таким образом, исследуемую систему заменяют системой, состоящей из псевдовалентных электронов и псевдоионов. Свойства псевдоиона таковы, что его потенциал вне некоторого радиуса отсечки r_c совпадает с потенциалом истинного иона, но внутри этой сферы он гораздо слабее. Уравнение Шрёдингера в этом случае решается внутри сферы радиуса r_c гораздо легче, так как искомая волновая функция разлагается по гораздо меньшему количеству базисных функций.

Таким образом, теория псевдопотенциала позволяет свести решение задачи по расчету волновых функций всех электронов атома к задаче о нахождении волновых функций валентных электронов, взаимодействующих с остовными электронами.

2.2.3. PAW-метод.

PAW-метод (Projector Augmented Wave) представляет собой трансформацию гладкой псевдоволновой функции $|\Psi^{PS}\rangle$ в полноэлектронную волновую функцию $|\Psi^{AE}\rangle$ [36]. Реальная полноэлектронная волновая функция отличается от псевдоволновой функции в остовой части, то есть различаются результирующее распределение электронной плотности реальной системы и псевдоэлектронной плотности в остовой части. Вследствие этого появляется нескомпенсированный мультипольный момент, который может привести к ошибочным результатам. PAW-метод корректирует псевдоволновую функцию по полноэлектронной, тем самым обнуляет нескомпенсированный мультипольный момент в остовой части. Стратегия PAW-метода состоит в том, чтобы разделить волновую функцию на две части: парциальные волновые функции, расширенные внутри заданного радиуса, и внешние волновые функции вне этой сферы. Внешние волновые функции раскладываются либо по базису плоских волн, либо по какому-либо другому базису. Эти функции должны совпадать на границе сферы, также должны совпадать их производные.

Если оператор отображения T известен, то физические характеристики могут быть получены из формулы среднего значения некоторого оператора A :

$$\langle A \rangle = \langle \Psi^{AE} | A | \Psi^{AE} \rangle = \langle \Psi^{PS} | T^\dagger A T | \Psi^{PS} \rangle = \langle \Psi^{PS} | \tilde{A} | \Psi^{PS} \rangle$$

где

$$|\Psi^{AE}\rangle = T|\Psi^{PS}\rangle$$

$$\tilde{A} = T^\dagger A T$$

Здесь T^\dagger – оператор, сопряженный оператору T .

Оператор отображения:

$$T = 1 + \sum_R \tilde{T}_R$$

действует только внутри сферы, вне остовного радиуса полноэлектронная волновая функция и псевдоволновая функция совпадают. Блохл определил оператор трансформации через парциальные полноэлектронные и псевдоволновые функции, учитывая их ортогональность остовным волновым функциям:

$$|\psi_i^{AE}\rangle = (1 + \tilde{T}_R) |\psi_i^{PS}\rangle$$

Блохл предложил находить полноэлектронные волновые функции, как решения радиального уравнения Шредингера для изолированного атома. Внутри сферы радиуса Ω_R псевдоволновая функция представляется через парциальные как:

$$|\Psi^{PS}\rangle = \sum_i |\psi_i^{PS}\rangle c_i$$

Внутри Ω_R псевдоволновая функция связана с полноэлектронной волновой функцией:

$$|\psi_i^{AE}\rangle = T |\psi_i^{PS}\rangle$$

В итоге внутри сферы Ω_R имеем:

$$|\Psi^{AE}\rangle = T |\Psi^{PS}\rangle = \sum_i |\psi_i^{AE}\rangle c_i$$

Или:

$$|\Psi^{AE}\rangle = |\Psi^{PS}\rangle - \sum_i |\psi_i^{PS}\rangle c_i + \sum_i |\psi_i^{AE}\rangle c_i = |\Psi^{PS}\rangle + \sum_i (|\psi_i^{AE}\rangle - |\psi_i^{PS}\rangle) c_i$$

где коэффициенты c_i определяются формулой:

$$c_i = \langle \tilde{p}_i | \Psi^{PS} \rangle$$

Здесь $\langle \tilde{p}_i |$ – некоторый проектор, удовлетворяющий следующим требованиям:

1) Требование полноты внутри сферы Ω_R :

$$\sum_i |\psi_i^{PS}\rangle \langle \tilde{p}_i| = 1$$

$$\sum_i |\psi_i^{PS}\rangle \langle \tilde{p}_i|\Psi^{PS}\rangle = |\Psi^{AE}\rangle$$

Что означает, что:

$$\langle \tilde{p}_i|\psi_j^{PS}\rangle = \delta_{ij}$$

где δ_{ij} – символ Кронекера.

2) Его функция должна быть гладкой.

3) Функция должна быть локализована в сфере Ω_R .

При выполнении трех вышеперечисленных условий оператор перехода между валентными электронными волновыми функциями и псевдоволновыми функциями имеет вид:

$$T = 1 + \sum_i (|\psi_i^{AE}\rangle - |\psi_i^{PS}\rangle) \langle \tilde{p}_i|$$

Тогда для полноразмерной волновой функции имеем выражение:

$$|\Psi^{AE}\rangle = |\Psi^{PS}\rangle + \sum_i (|\psi_i^{AE}\rangle - |\psi_i^{PS}\rangle) \langle \tilde{p}_i|\Psi^{PS}\rangle$$

Аналогичным образом может быть, к примеру, плотность заряда:

$$n(r) = \tilde{n}(r) + n^1(r) - \tilde{n}^1(r)$$

или полная энергия:

$$E(r) = \tilde{E}(r) + E^1(r) - \tilde{E}^1(r) \quad (4)$$

где первые слагаемые в правой части в обоих уравнениях получены из псевдопотенциалов, а второе и третье слагаемые – полноразмерные и псевдопотенциальные характеристики внутри сферы Ω_R соответственно.

2.3. Расчёт сил внутри элементарной ячейки.

Рассчитав по формуле (4) энергию основного состояния $E_0 = E[n_0]$, используем теорему Гельмана-Фейнмана для расчёта силы \vec{F} :

$$\vec{F} = -\nabla E_0 = \frac{\partial}{\partial \vec{R}} \langle \Psi_0 | H(\vec{R}) | \Psi_0 \rangle = \langle \nabla \Psi_0 | H(\vec{R}) | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \nabla H(\vec{R}) | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | H(\vec{R}) | \nabla \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | \nabla H(\vec{R}) | \Psi_0 \rangle$$

Здесь $|\Psi_0\rangle$ волновая функция электрона в основном состоянии, ∇ - стандартный оператор градиента: $\nabla = \frac{\partial}{\partial \vec{R}}$. Первый и третий члены исчезают по теореме Гельмана-Фейнмана, благодаря свойствам основного состояния.

После того, как силы, действующие на ионы, будут рассчитаны, ионы перемещаются в направлении действия силы, чтобы создать структуру с меньшей энергией. Когда ионы переместятся, структура, безусловно, изменился, и тогда должен быть рассчитан новый набор электронных волновых функций. Новые электронные волновые функции приводят к новой энергии основного состояния и новым силам, действующим на ионы. Данный цикл будет повторяться, пока силы не станут меньше некоторого выбранного значения. В этом случае очень важно, чтобы волновые функции были максимально точными, иначе могут возникнуть серьёзные ошибки при вычислении значения действующих внутри элементарной ячейки сил.

2.4. Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP).

Все вычисления в данной работе были произведены с использованием первопринципного кода VASP. Слово первопринципный (ab-initio) означает, что при проведении расчётов задействуются первые принципы квантовой механики (уравнение Шрёдингера). Этим подчёркивается, что данный программный код не обращается ни к каким экспериментальным данным. Основой VASP является теории функционала электронной плотности, в также нём содержится необходимая для вычислений база псевдопотенциалов. Кроме того, VASP обладает большим количеством регулируемых опций, включая различные алгоритмы минимизации, методы интерполяции и релаксации.

2.5. Цель работы.

На данном этапе развития современной нанoeлектроники создание и разработка новых наноустройств пока является достаточно трудоёмким и дорогостоящим процессом. Поэтому поиск новых методов формирования наноструктур (нанопроводов и нанокластеров) с заранее определёнными физическими свойствами является важным процессом в области нанотехнологий. Одним из таких методов является метод первопринципной молекулярной динамики, который позволяет исследовать процессы самоорганизации наноструктур на

поверхностях металлов и подложках другой химической природы (полупроводник, диэлектрик) с последующим изучением квантовых свойств данных систем, на что и направлена настоящая работа.

Основной целью данной работы является комплексное исследование атомной и электронной структуры, магнитных и механических свойств металлических свободных одномерных Au-Mn нанопроводов, а также одномерных Au-Mn нанопроводов на медных и кремниевых подложках с использованием первопринципных методов вычислений. Расчеты проводились с применением программного кода Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP). В работе было проведено изучение основных особенностей атомной и электронной структуры нанопроводов при их формировании и росте с образованием устойчивой химической связи, особенностей изменения их свойств в зависимости от геометрии и химического (элементного) состава структуры с учётом приложенных напряжений (растяжений или сжатий). Основное внимание было уделено исследованию магнитных свойств смешанных (многокомпонентных) металлических нанопроводов, образованных из $3d$ - и $5d$ - металлов.

3.1 Исследование свободных Au-Mn нанопроводов.

В данной работе проводилось исследование атомной структуры и магнитных свойств одномерных нанопроводов с использованием первопринципного кода VASP.

Для проведения расчётов было использовано обобщённое градиентное приближение (GGA) обменно-корреляционного взаимодействия, так как оно более точно описывает квантовые свойства систем с сильно неравномерным распределением электронной плотности, чем приближение локальной плотности (LDA). В особенности это касается расчётов магнитных свойств, где использование LDA может привести к серьёзным ошибкам.

Моделью исследуемой системы, используемой при вычислениях, является так называемая *суперячейка*. *Суперячейка* используется для значительного уменьшения времени вычислений и представляет собой область виртуального пространства, в которой располагается часть теоретически исследуемой системы, обладающая всей совокупностью свойств, характерных всей исследуемой системе. При этом важно, часть системы, содержащаяся в суперячейке была такой, чтобы вся исследуемая система могла быть получена из последней некоторым количеством трансляций. В первопринципном коде VASP в качестве условия трансляции используются граничные условия Борна-Кармана:

$$\Psi(\vec{r} + \vec{T}) = \Psi(\vec{r})$$

где $\vec{T} = \sum_{i=1}^3 N_i \vec{a}_i$,

\vec{a}_i – векторы элементарной трансляции в направлениях x , y , z ,

N_i – набор натуральных чисел.

В этом случае суперячейка фактически транслируется на всё виртуальное пространство, что даёт возможно сделать суперячейку достаточно малой и, тем самым, значительно уменьшить время вычисления, а во многих случаях – сделать его в принципе реальным. С другой стороны, суперячейка должна быть достаточно большой, чтобы исключить взаимодействие атомов со

своими образами. Ввиду того, что длина затухания волновой функции составляет порядка 6\AA , рекомендуемый размер ячейки составляет 10\AA .

В данной работе были использованы суперячейки с размерами от 10\AA до порядка 17\AA в зависимости от конкретной задачи.

3.1.1. Описание модели.

Свободный одномерный нанопровод моделировался в работе с помощью суперячейки, содержащей четыре атома, по два атома золота (Au) и марганца (Mn) соответственно, расположенных вдоль оси z . Так как в работе рассматриваются только равномерно смешанные Au-Mn нанопровода, атомы Au и Mn в суперячейке чередуются. Благодаря граничным условиям Борна-Кармана, суперячейка, содержащая четыре атома, транслируется на всё пространство.

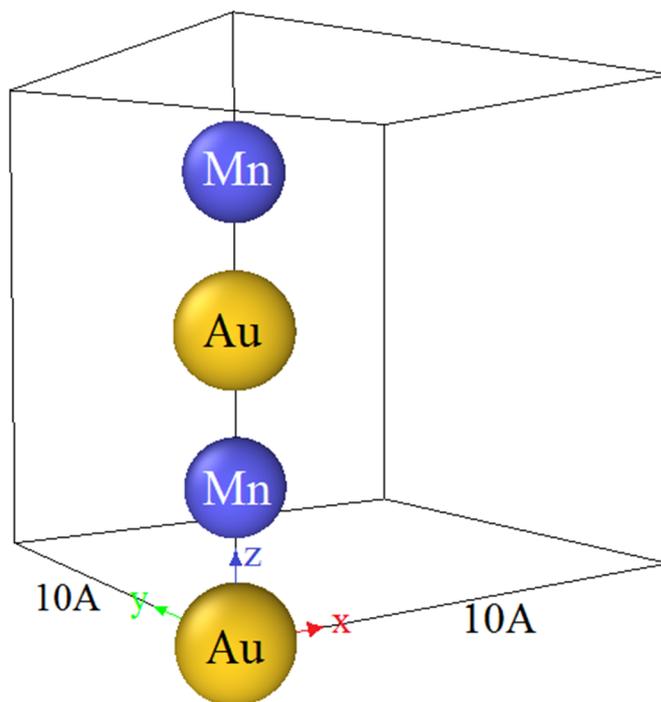


Рис 10. Суперячейка, использованная для моделирования свободного Au-Mn нанопровода в линейной конфигурации.

Совокупность всех суперячеек образует бесконечное число параллельных одномерных нанопроводов бесконечной длины. Для того, чтобы исключить взаимодействие одномерных нанопроводов, т.е. фактически стало возможным рассмотрение только одного нанопровода, значение размеров ячейки в направлениях осей x и y были выбраны равными 10\AA . На данном

расстоянии волновая функция атома эффективно убывает, данное расстояние позволяет не учитывать перекрытие атомных волновых функций провода и его образа в пространстве, и как следствие, не учитывать взаимодействия между проводом и его образом при трансляции суперячейки.

При расчётах электронных квантовых свойств свободных нанопроводов использовалась сетка k -точек в обратном пространстве: $1 \times 1 \times 7$. Данный выбор основан на соображениях симметрии исследуемой системы.

3.1.2. Атомная структура и магнитные свойства.

Первая часть работы посвящена исследованию свободных одномерных нанопроводов, состоящих из атомов золота, и марганца, переходного $3d$ -металла, с равномерным чередованием атомов указанных элементов вдоль направления оси нанопровода. Были рассмотрены ферромагнитный и антиферромагнитный случаи ориентации спинов атомов Mn, а также линейная конфигурация провода и конфигурации «зигзаг» для обоих случаев.

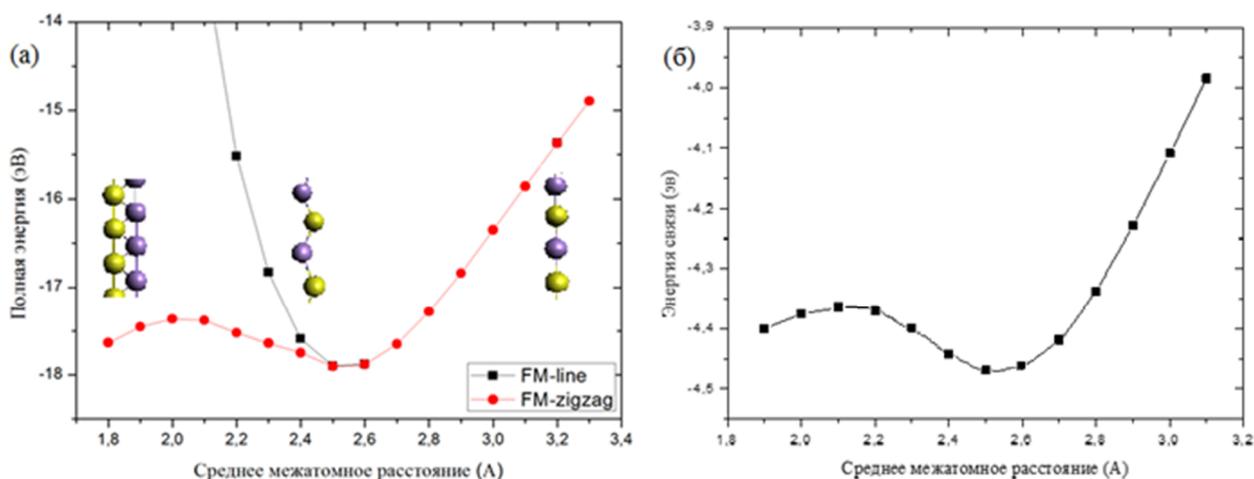


Рис.11. Зависимость полной энергии ферромагнитного Au-Mn нанопровода от среднего межатомного расстояния (а); зависимость энергии связи для ферромагнитного Au-Mn нанопровода от среднего межатомного расстояния для наиболее выгодной конфигурации (б).

На рис.11(а) представлена зависимость полной энергии ферромагнитного Au-Mn нанопровода от среднего межатомного расстояния. При средних межатомных расстояниях меньших $2,5\text{Å}$, более выгодной является конфигурация «зигзаг». При увеличении межатомных расстояний (растяжении нанопровода) ферромагнитный Au-Mn нанопровод переходит в

линейную конфигурацию, в которой он находится вплоть до разрыва, происходящего при межатомных расстояниях, больших $3,1\text{\AA}$. При расстояниях, меньших $1,8\text{\AA}$, нанопровод переходит в систему, состоящую из двух линейных однокомпонентных нанопроводов, состоящих из атомов только Au и Mn соответственно. Анализ представленной зависимости полной энергии провода от среднего межатомного расстояния показывает, что наиболее устойчивым является Au-Mn нанопровод в конфигурации со средним межатомным расстоянием $2,5\text{\AA}$, линейной конфигурации, на границе перехода в конфигурацию «зигзаг».

На *рис.11(б)* представлена зависимость энергии связи для ферромагнитного Au-Mn нанопровода от среднего межатомного расстояния в наиболее выгодной конфигурации. Энергия связи была рассчитана по формуле:

$$E_{\text{св}} = \frac{E_0 - 2E_{\text{Au}} - 2E_{\text{Mn}}}{4}$$

где E_0 – полная энергия нанопровода, E_{Au} и E_{Mn} – энергии свободных атомов Au и Mn соответственно, значения которых также рассчитаны с помощью кода VASP. На зависимости энергии связи от среднего межатомного расстояния видны характерные области существования нанопровода в линейной конфигурации ($2,55\text{\AA}$ - $3,1\text{\AA}$), в конфигурации «зигзаг» ($1,8\text{\AA}$ - $2,55\text{\AA}$) для которой значения энергии связи атомов в проводе практически не изменяются.

На *рис.12* приведено схематическое изображение нанопровода в конфигурации «зигзаг». Буквой R обозначено среднее межатомное расстояние, буквой x – отклонение от атомов Au от оси провода (считается, что атомы Mn находятся на оси z), а r – расстояние между атомами.

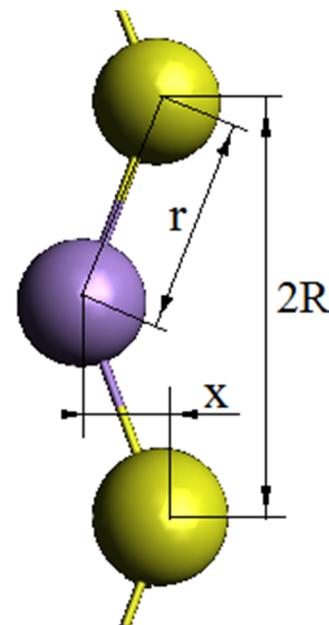


Рис.12. Схематическое изображение нанопровода

На *рис.13* представлен график зависимости расстояния между атомами (r) в нанопроводе от среднего межатомного расстояния (R). Он иллюстрирует изменение геометрии нанопровода, его переход из линейной конфигурации в конфигурацию «зигзаг» для сохранения наиболее энергетически выгодного расстояния между атомами в проводе при сжатии нанопровода. Из графика видно, что в конфигурации «зигзаг» межатомное расстояние практически не изменяется.

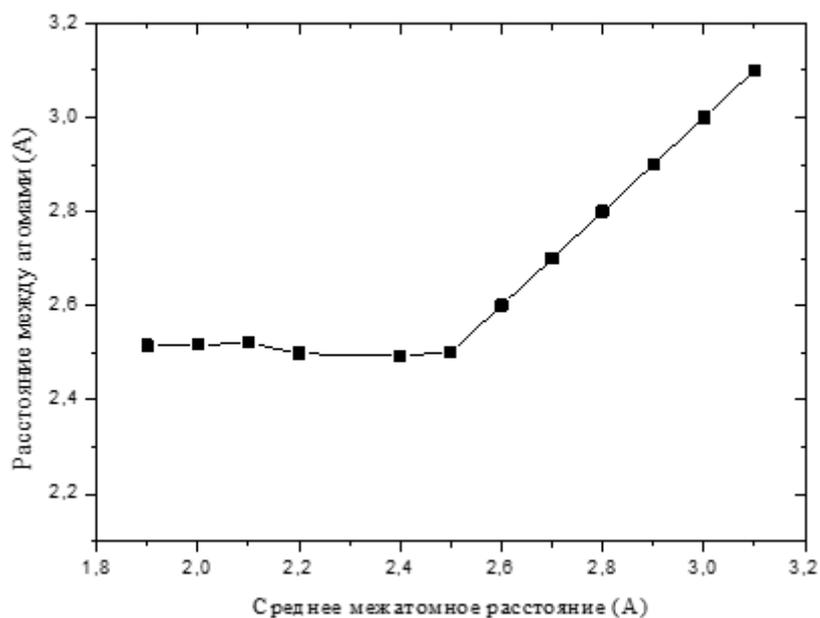


Рис.13. Зависимость расстояния между атомами в нанопроводе от среднего межатомного расстояния.

На Рис.14(а) отражена зависимость полной энергии антиферромагнитного Au-Mn нанопровода от среднего межатомного расстояния. Данный график показывает, что при расстояниях, меньших 2,7Å, наиболее выгодной является конфигурация «зигзаг», в то время, как линейная конфигурация является метастабильной и, по существу, невыгодной.

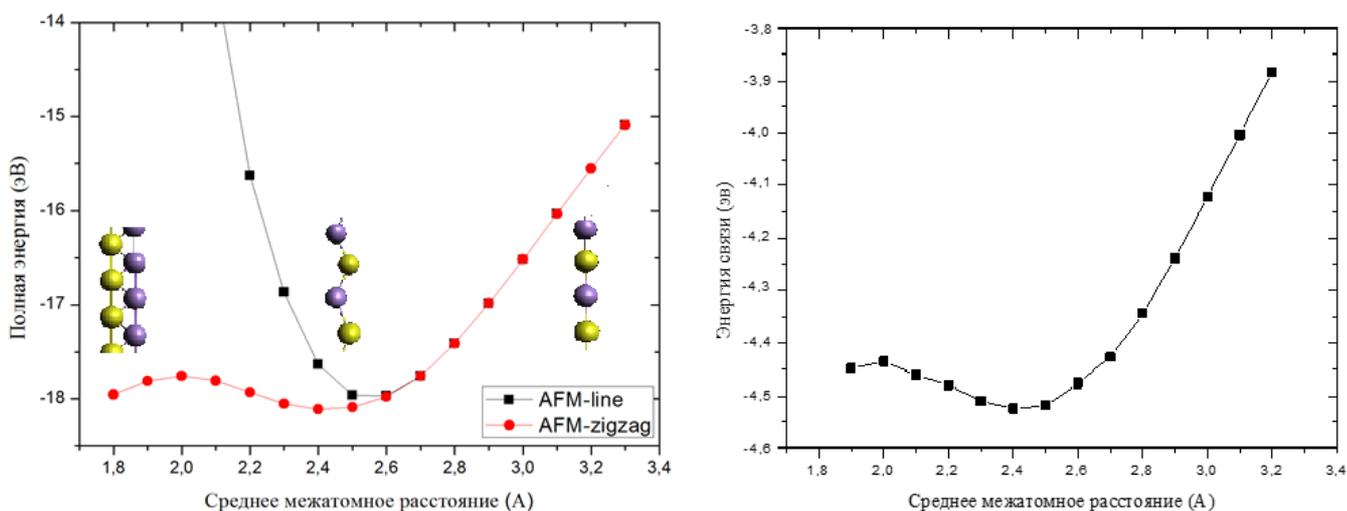


Рис.14 Зависимость полной энергии антиферромагнитного Au-Mn нанопровода от среднего межатомного расстояния(а); зависимость энергии связи для антиферромагнитного Au-Mn нанопровода от среднего межатомного расстояния для наиболее выгодной конфигурации (б).

График (рис.14(б)) зависимости полной энергии антиферромагнитного Au-Mn нанопровода от среднего межатомного расстояния показывает, что минимуму полной энергии

антиферромагнитного Au-Mn нанопровода, соответствует межатомное расстояние 2,4Å, соответствующее конфигурации «зигзаг».

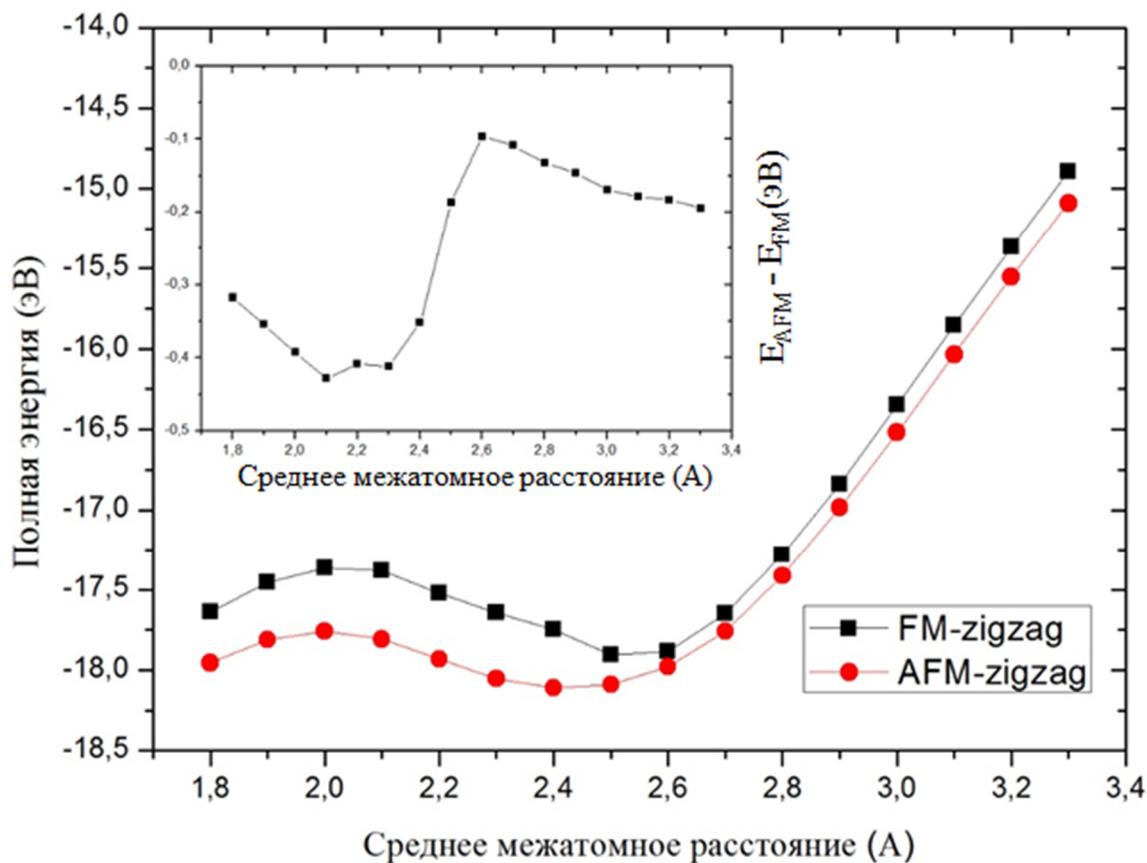


Рис.15. Зависимость полной энергии ферромагнитного и антиферромагнитного Au-Mn нанопровода от среднего межатомного расстояния для наиболее выгодной конфигурации, а также их разность (на маленьком графике).

Исследование магнитных свойств Au-Mn нанопровода показало, что в основном состоянии во всем диапазоне межатомных расстояний для области существования нанопровода Au-Mn провод является антиферромагнитным (рис.15). Величина энергии обменного взаимодействия, рассчитанная по формуле [26]:

$$J = -\frac{E_{FM} - E_{AFM}}{8}$$

принимает значения от -54 до -12 мэВ в зависимости от межатомного расстояния.

Магнитные свойства ферромагнитного и антиферромагнитного Au-Mn нанопровода иллюстрирует график зависимости магнитного момента атомов Mn от среднего межатомного расстояния, представленный на рис.16. Как видно из графика, во всём интервале средних межатомных расстояний значения магнитных моментов выше для антиферромагнитного случая.

Также можно видеть, что для линейного нанопровода в обоих вариантах упорядочения магнитных моментов атомов марганца (ферромагнитной (ФМ) и антиферромагнитной (АФМ)) характерна линейная зависимость магнитного момента от среднего межатомного расстояния. При переходе нанопровода в конфигурацию «зигзаг» с уменьшением среднего межатомного расстояния происходит резкое падение значения магнитного момента до значений порядка $4,21\mu_B$ для ферромагнитного нанопровода и $4,30\mu_B$ для антиферромагнитного нанопровода. При дальнейшем уменьшении среднего межатомного расстояния происходят рост магнитного момента, связанный с переходом нанопровода из конфигурации «зигзаг» в конфигурацию двух взаимодействующих однокомпонентных нанопроводов.

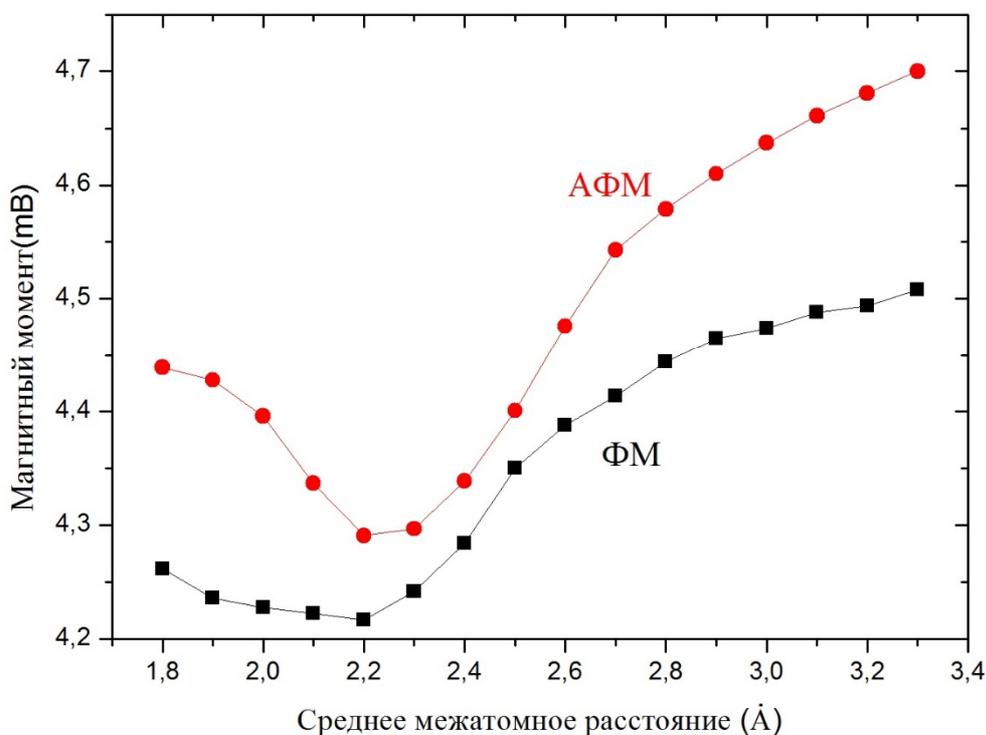


Рис. 16. Зависимость магнитного момента атомов Mn в ферромагнитном и антиферромагнитном Au-Mn нанопроводе от среднего межатомного расстояния.

Для установления механизмов формирования антиферромагнитного упорядочения магнитных моментов атомов марганца в смешанном Au-Mn нанопроводе в работе было проведено исследование особенностей его электронной структуры. Так как в проводе возникает антиферромагнитное упорядочение магнитных моментов атомов Mn, для большей наглядности и для удобства описания результатов было введено условное обозначение Mn1 и Mn2 для ближайших атомов марганца в смешанном нанопроводе Au-Mn и Au1 и Au2 для ближайших

атомов золота. Исследование электронной структуры равномерно смешанного нанопровода в ферромагнитном состоянии Au-Mn показало, что в проводе возникает гибридизация s- и d_z^2 -состояний в атомах марганца и атомах золота.

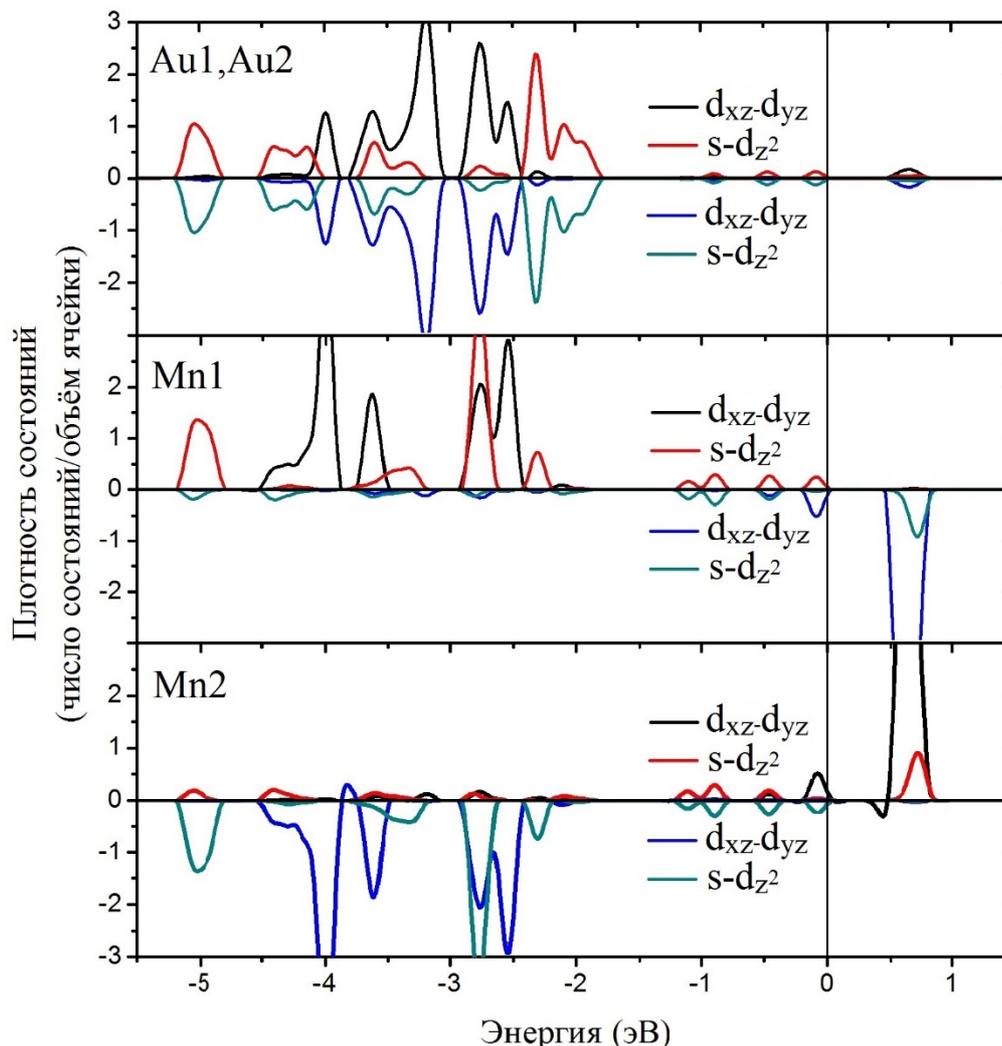


Рис. 17. Парциальная спин-поляризованная плотность состояний атомов золота и марганца в свободном антиферромагнитном Au-Mn нанопроводе.

В случае антиферромагнитного взаимодействия атомов марганца в нанопроводе его зонная структура сильно изменяется. На рис.17 представлена парциальная плотность ($s-d_z^2$) состояний растянутого линейного (2.8\AA) нанопровода Au-Mn в антиферромагнитном состоянии. На спин-поляризованной парциальной ПС видно, что в результате перекрытия орбиталей Au и Mn возникают две сложно устроенные гибридные энергетические зоны: первая - образована состояниями со спином вверх атома Au и атома марганца Mn1, вторая – состояниями со спином вниз атомов золота Au и марганца Mn2 (рис.17). В результате состояния со спином вверх атома Mn1 оказываются частично незаполненными, так же, как и состояния со спином вниз атома Mn2. Образование сложной структуры гибридных зон в проводе приводит к возникновению косвенного обменного взаимодействия [17] между атомами марганца через состояния атомов

золота, которое и приводит к формированию устойчивого антиферромагнитного решения. При этом атомы золота «перетягивают» на себя электронную плотность с атомов марганца на частично заполненные ($s-d_z^2$) гибридные орбитали.

Более детальное исследование электронной структуры равномерно смешанного Au-Mn нанопровода показало, что в нём возникает дополнительное обменное взаимодействие между атомами марганца (Mn1, Mn2) через состояния атомов золота за счет формирования новой гибридной орбитали - ($d_{xz}-d_{yz}$). В формировании связей между атомами марганца (Mn1, Mn2) участвуют уже не только s - и d_z^2 - орбитали, но и d_{xz} - и d_{yz} -орбитали. Обменное взаимодействие между атомами марганца в проводе возрастает, в результате формируется новая ($d_{xz}-d_{yz}$) гибридная энергетическая зона. В результате в равномерно смешанном нанопроводе ферромагнитное состояние становится значительно менее выгодным энергетически, чем антиферромагнитное ($\Delta E = E_{AFM} - E_{FM} \sim 0,1 \text{ эВ}$) (рис.17).

3.2. Исследование квантовых свойств атомных Au-Mn нанопроводов на поверхностях немагнитных металлических и диэлектрических подложек.

Наибольший практический интерес представляет исследование атомной структуры и магнитных свойств одномерных нанопроводов, сформированных на различных подложках. Данная система может быть получена и исследована в лабораторных условиях, как это было продемонстрировано, к примеру, в работе [37]. Между тем, методы получения нанопроводов на сегодняшний день являются достаточно дорогостоящими. В связи с этим высока актуальность теоретического моделирования нанопроводов на различных подложках. Одной из важнейших целей данной работы является анализ влияния медных и кремниевых подложек различного вида на магнитные свойства одномерного Au-Mn нанопровода. Моделирование, как и в случае свободного нанопровода, проводилось для случаев ферромагнитного и антиферромагнитного упорядочения магнитных моментов атомов Mn в нанопроводе.

3.2.1. Модель одномерного нанопровода на подложке.

Для моделирования одномерного нанопровода на подложке были использованы суперячейки, содержащие несколько десятков атомов подложки и, как и в случае моделирования

свободного нанопровода, четыре атома нанопровода (рис.23). Кроме того, суперячейка содержит слой вакуума. Его толщина для всех проведённых в данной работе расчётов была выбрана, равной 10Å. Это обеспечивает отсутствия взаимодействия между суперячейкой и её образами, полученными трансляцией по оси z . В результате, ввиду граничных условий Борна-Кармана, модель каждой из исследованных в данной работе систем представляет собой бесконечный набор бесконечных параллельных поверхностей, на каждой из которых находится по одному бесконечно длинному нанопроводу. Поперечные размеры использованных суперячеек варьируется в зависимости от конкретной системы, однако, всегда порядка 10Å, либо больше этого значения.

Моделирование ферро- или, соответственно, антиферромагнитного нанопровода проводилось в несколько стадий. Сначала были построены сами поверхности и затем отрелаксированы. Далее на отрелаксированные поверхности был положен немагнитный одномерный нанопровод. После того, как данная система была отрелаксирована, одномерному нанопроводу были заданы магнитные свойства, и запущена финальная стадия релаксации.

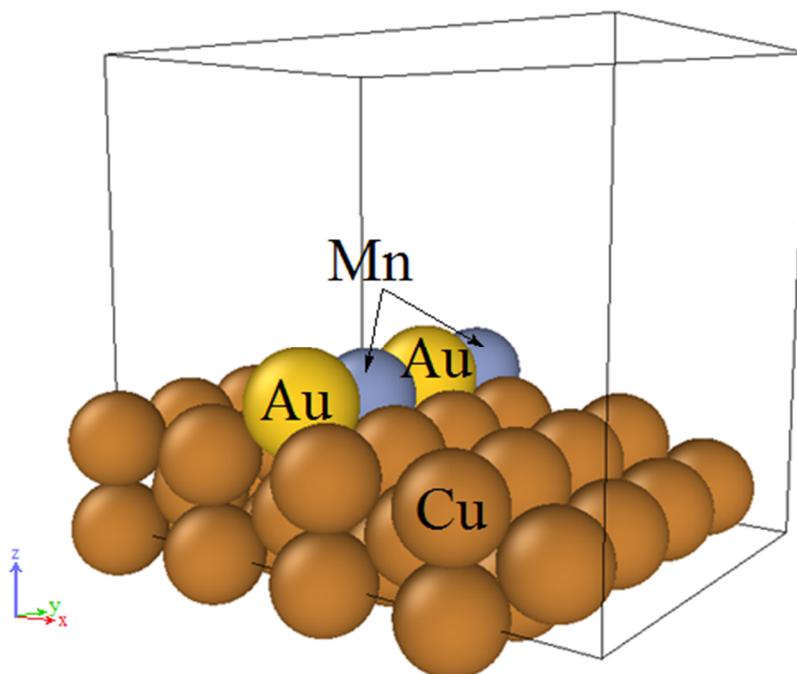


Рис 18. Суперячейка, использованная для моделирования Au-Mn нанопровода на поверхности Cu(110).

При расчётах электронных квантовых свойств свободных нанопроводов использовалась сетка k -точек в обратном пространстве: $4 \times 4 \times 1$. Этот выбор основан на соображениях симметрии исследуемых в данном разделе систем.

3.2.2. Атомная структура и магнитные свойства одномерных Au-Mn нанопроводов на немагнитной Cu(110) подложке.

На рис.24 представлена атомная структура суперячейки, использованной для моделирования поверхности Cu(110). Было исследовано два возможных направления формирования одномерного нанопровода: в направлении оси y , соответствующему кристаллографическому направлению $[1\bar{1}0]$ (на рис.24.А указан зелёным), и в направлении оси x , соответствующему кристаллографическому направлению $[001]$ (на рис.24.Б указан красным).

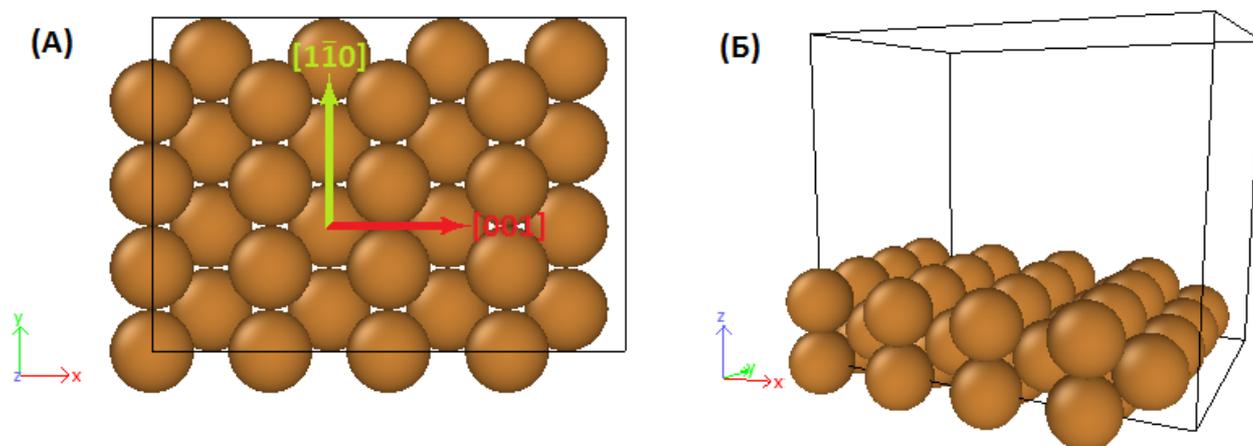


Рис.19. Структура суперячейки для расчёта поверхности Cu(110): (А) вид сверху; (Б) общий вид.

В данном случае для поиска наиболее энергетически выгодного направления формирования одномерного Au-Mn нанопровода был произведён немагнитный расчёт.

E_y	E_x	ΔE
-171,55	-169,36	-2,19

Таблица 1. Значения энергии формирования нанопроводов для разных направлений на поверхности меди Cu(110)

В таблице 1 указаны полученные значения полных энергий для нанопроводов, сформированных в направлениях осей Oy и Ox соответственно, а также разность данных значений, рассчитанная по формуле:

$$\Delta E = -(E_y - E_x)$$

Последний результат указывает на то, что энергетически более выгодным является формирование одномерного нанопровода в направлении оси y , соответствующей

кристаллографическому направлению $[1\bar{1}0]$. Ввиду этого магнитные расчёты одномерного нанопровода на поверхности $\text{Cu}(110)$ проводились только с нанопроводом в направлении $[1\bar{1}0]$.

При проведении магнитных расчётов были рассмотрены две конфигурации одномерного Au-Mn нанопровода: с ферромагнитным и антиферромагнитным упорядочением направлений спинов атомов марганца. На рис.25 приведено их графическое изображение.

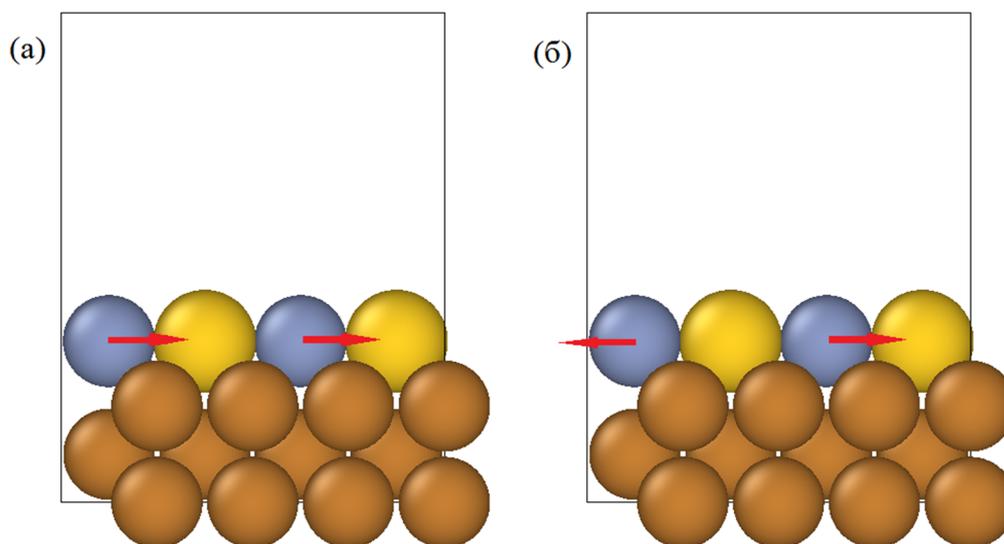


Рис.20. Схематическое изображение одмерного Au-Mn нанопровода на поверхности $\text{Cu}(110)$ с: (а) ферромагнитным упорядочением; (б) антиферромагнитным упорядочением направлений спинов атомов Mn.

Для каждой из указанных выше конфигураций были рассчитаны полная энергия. По формуле:

$$E_{\text{НП}} = E_{\text{полн}} - E_{\text{ч.пов}}$$

где $E_{\text{полн}}$ – полная энергия системы «нанопровод+подложка»,

$E_{\text{ч.пов}}$ – энергия чистой поверхности,

$E_{\text{НП}}$ – энергия нанопровода

были определены значения энергий ферромагнитного и антиферромагнитного Au-Mn нанопровода на данной поверхности. Соответствующие значения представлены в таблице 2.

Конфигурация	ФМ	АФМ
$E_{\text{полн}}$, эВ	-171,518	-171,552
$E_{\text{НП}}$, эВ	-20,56	-20,582

Таблица 2. Энергии ФМ и АФМ конфигураций Au-Mn нанопровода на поверхности $\text{Cu}(110)$

Согласно формуле:

$$J = -\frac{E_{FM} - E_{AFM}}{8}$$

значение обменной энергии составляет -4мэВ. Следовательно, как и в случае свободного одномерного Au-Mn нанопровода, для одномерного Au-Mn нанопровода на поверхности Cu(110) энергетически более выгодным является антиферромагнитное состояние нанопровода. Однако проведенное исследование показало, что энергия обменного взаимодействия значительно уменьшается для системы провода на поверхности медной подложки в сравнении с одномерным свободным нанопроводом.

Также были определены значения магнитных моментов, соответствующих ферромагнитной и антиферромагнитной конфигурации Au-Mn нанопровода (таблица 3). В обоих случаях наблюдается значительное уменьшение величины магнитного момента нанопровода по сравнению со свободным нанопроводом (порядка $4,4\mu_B$).

Конфигурация	ФМ	АФМ
Магнитный момент, μ_B	0,063	0,045

Таблица 3. Магнитные моменты атомов марганца в Au-Mn нанопровode на поверхности Cu(110)

Для объяснения причины формирования антиферромагнитного порядка в Au-Mn нанопровode и значительного уменьшения магнитных свойств в системе для обеих конфигураций (ферромагнитной и антиферромагнитной) были построены парциальные плотности состояний. На рис.21(а) представлены парциальные спин-поляризованные плотности состояний, соответствующие ферромагнитной конфигурации нанопровода, для атомов Au, Mn и Cu (выбран атом меди, отмеченный красный цветом). На рис.21(б) представлены плотности состояний для антиферромагнитной конфигурации.

Анализ строения электронной структуры выявил наличие гибридизации зон, аналогичной случаю свободного нанопровода, однако, за счет сильного перекрытия состояний атомов провода с атомами немагнитной медной подложки идет значительное уменьшение плотности состояний магнитных атомов марганца на уровне Ферми, в результате спиновая поляризация в системе значительно уменьшается. В случае антиферромагнитного состояния нанопровода в системе по-прежнему реализуется косвенное обменное взаимодействие между атомами Au и Mn, однако, за счет сильного взаимодействия с поверхностными атомами меди перекрытие гибридных $s-d_z^2$ -орбиталей и d_{xz} - d_{yz} -орбиталей атомов провода значительно ослабевает.

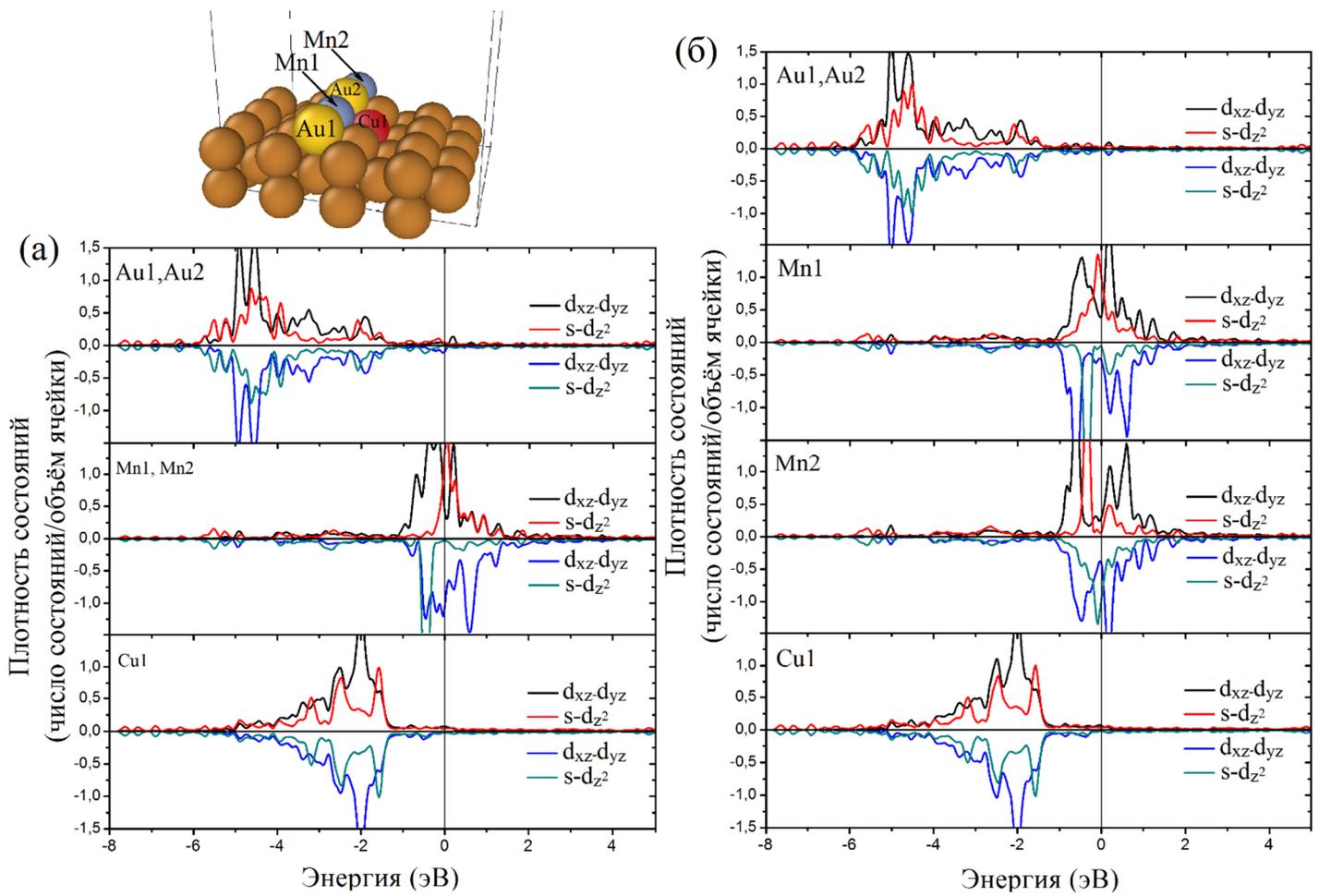


Рис. 21. Парциальная спин-поляризованная плотность состояний атомов золота, марганца и меди для Au-Mn нанопровода на поверхности меди Cu(110) для ферромагнитного упорядочения магнитных моментов атомов Mn (а), для антиферромагнитного упорядочения атомов Mn в нанопроводе (б).

3.2.3. Атомная структура и магнитные свойства одномерных Au-Mn нанопроводов на немагнитной ступенчатой поверхности Cu(111).

Особый интерес представляет поверхность Cu(997). Это вицинальная поверхность с широкими «ступеньками» (рис.22), у основания каждой из которых потенциально может быть сформирован нанопровод. В таком случае, нанопровода будут достаточно сильно разнесены друг относительно друга.

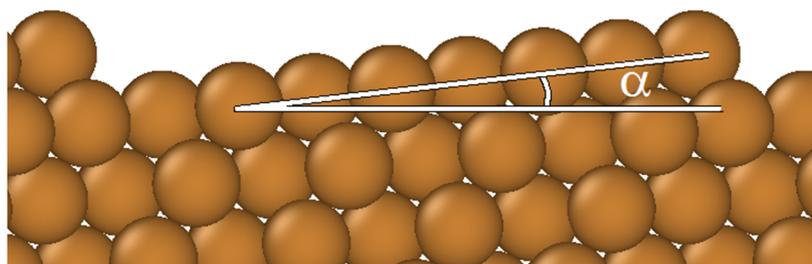


Рис.22. Поверхность Cu(997).

Между тем, её теоретическое исследование с использованием кода VASP практически не представляется возможным ввиду необходимости использования большого числа атомов. В связи с этим поверхность Cu(997) была смоделирована другой поверхностью.

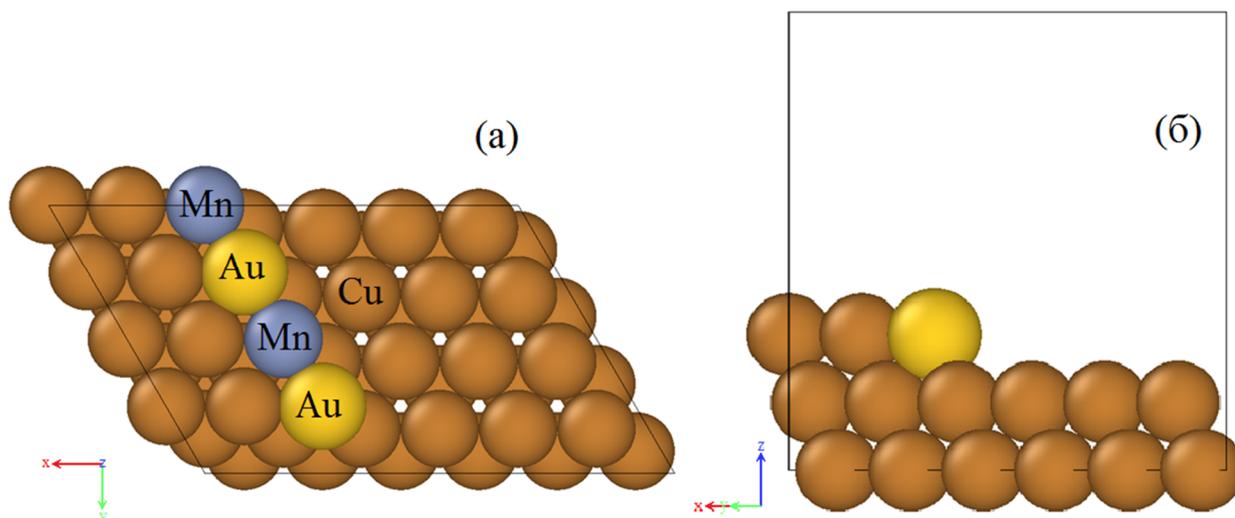


Рис.23. Структура суперячейки для расчёта одномерного Au-Mn нанопровода на поверхности Cu(111) со ступенькой: (а) вид сверху; (б) вид сбоку.

Ввиду того, что каждая из «ступенек» поверхности Cu(997) представляет собой поверхность Cu(111), расположенную под углом $\alpha \sim 7^\circ$, указанная поверхность была смоделирована поверхность Cu(111) со ступенькой. Для этого сначала была создана и отрелаксирована чистая медная поверхность Cu(111) со ступенькой, затем крайний ряд атомов меди ступеньки был заменён чередующимися атомами золота и марганца, моделирующими нанопровод. Далее, используя данную структуру были произведены магнитные расчёты для ферромагнитного и антиферромагнитного упорядочения магнитных моментов атомов марганца.

Конфигурация	ФМ	АФМ
$E_{\text{полн}}$, эВ	-205,604	-205,621
$E_{\text{НП}}$, эВ	-20,757	-20,774

Таблица 4. Энергии ФМ и АФМ конфигураций Au-Mn нанопровода на поверхности Cu(111) со ступенькой.

В таблице 4 приведены значения полной энергии системы «нанопровод+подложка» ($E_{\text{полн}}$) и энергии нанопровода ($E_{\text{НП}}$) для ферромагнитной и антиферромагнитной конфигураций. Энергия нанопровода рассчитана по формуле:

$$E_{\text{НП}} = E_{\text{полн}} - E_{\text{ч.пов}}$$

Согласно формуле:

$$J = -\frac{E_{\text{FM}} - E_{\text{AFM}}}{8}$$

значение обменной энергии составляет порядка -2мэВ, что в два раза меньше аналогичного значения для поверхности Cu(110). Расчеты показали, что для одномерного Au-Mn нанопровода на поверхности Cu(111) со ступенькой несколько энергетически более выгодным является антиферромагнитное состояние нанопровода.

Конфигурация	ФМ	АФМ
Магнитный момент, μ_B	0,1	0,05

Таблица 5. Магнитные моменты атомов марганца в Au-Mn нанопровode на поверхности Cu(111) со ступенькой.

Также были определены значения магнитных моментов, соответствующих ферромагнитной и антиферромагнитной конфигурации Au-Mn нанопровода (таблица 5). В обоих случаях наблюдается значительное уменьшение величины магнитного момента нанопровода по сравнению со свободным нанопроводом (порядка $4,4\mu_B$).

3.2.4. Атомная структура и магнитные свойства одномерных Au-Mn нанопроводов на диэлектрической подложке.

В данной работе были исследованы атомные и магнитные свойства Au-Mn нанопровода на диэлектрической кремниевой подложке. На рис.24 представлен общий вид данной поверхности.

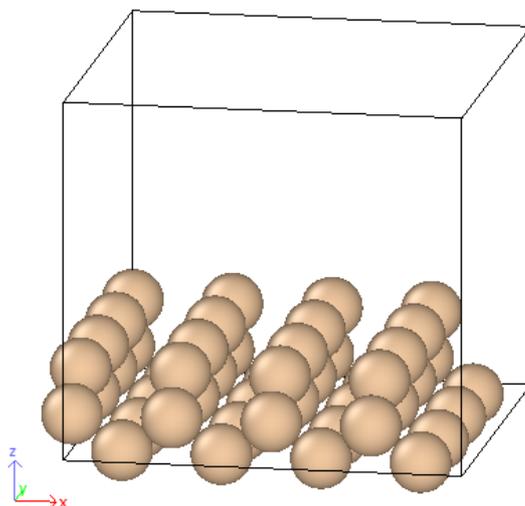


Рис.24. Общий вид суперячейки, использованной для моделирования поверхности Si(001).

Была исследована возможность формирования нанопровода в направлении оси y . Магнитный расчёт был проведён для ферромагнитного и антиферромагнитного упорядочения магнитных моментов атомов марганца.

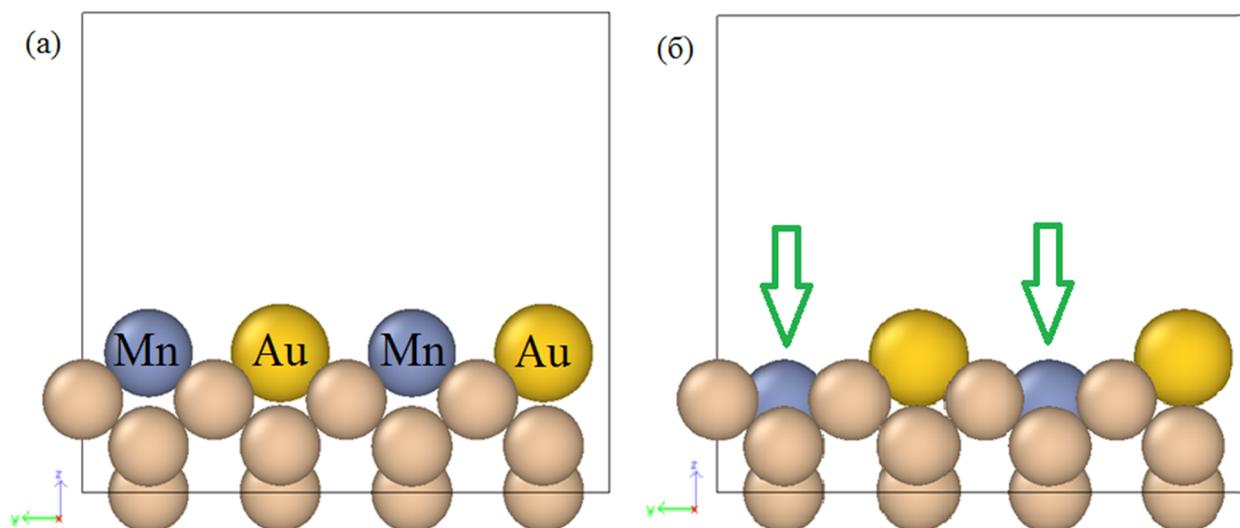


Рис.25. Структура нанопровода на поверхности Si(001): (а) до релаксации; (б) после релаксации.

В результате, как в случае ферромагнитной, так и в случае антиферромагнитной конфигурации Au-Mn нанопровода был обнаружен эффект погружения атомов марганца внутрь поверхности кремния (рис.25).

Конфигурация	ФМ	АФМ
$E_{\text{полн}}$, эВ	-234,611	-234,617
$E_{\text{НП}}$, эВ	-7,147	-7,153

Таблица 6. Энергии ФМ и АФМ конфигураций Au-Mn нанопровода на поверхности Si(001)

В таблице 6 приведены значения полной энергии системы «нанопровод+подложка» ($E_{\text{полн}}$) и энергии нанопровода ($E_{\text{НП}}$) для ферромагнитной и антиферромагнитной конфигураций. Энергия нанопровода рассчитана по формуле:

$$E_{\text{НП}} = E_{\text{полн}} - E_{\text{ч.пов}}$$

Согласно формуле:

$$J = -\frac{E_{\text{FM}} - E_{\text{AFM}}}{8}$$

значение обменной энергии составляет -1мэВ . Следовательно, для одномерного Au-Mn нанопровода на поверхности Si(001) энергетически несколько более выгодным является антиферромагнитное состояние нанопровода. При этом обменная энергия в значительной степени уменьшается в результате взаимодействия провода с кремниевой подложкой.

Конфигурация	ФМ	АФМ
Магнитный момент, μ_B	0,33	0,75

Таблица 7. Магнитные моменты атомов марганца в Au-Mn нанопроводе на поверхности Si(001)

Также были определены значения магнитных моментов, соответствующих ферромагнитной и антиферромагнитной конфигурации Au-Mn нанопровода (таблица 7). В обоих случаях наблюдается значительное уменьшение величины магнитного момента нанопровода по сравнению со свободным нанопроводом (порядка $4 \mu_B$).

Для объяснения причины формирования антиферромагнитного порядка в Au-Mn нанопроводе и значительного уменьшения магнитных свойств в системе для обеих конфигураций (ферромагнитной и антиферромагнитной) были построены парциальные плотности состояний. На рис.26(а) представлены парциальные спин-поляризованные плотности состояний, соответствующие ферромагнитной конфигурации нанопровода, для атомов Au, Mn и Si (выбран атом кремния, отмеченный красный цветом). На рис.26(б) представлены плотности состояний для антиферромагнитной конфигурации.

Далее в работе было проведено исследование свойств атомной структуры и магнитных свойств Au-Mn нанопроводов на диэлектрической поверхности карбида кремния (SiC) и углерода в структуре алмаз. Изучение магнитных свойств также показало значительное уменьшение энергии обменного взаимодействия и величины магнитных моментов атомов марганца Mn. Характерные значения магнитных моментов атома совпадают по величине с характерными значениями магнитных моментов марганца указанным выше в таблице 7 для кремниевой

подложки. Аналогичное изменение наблюдалось нами для величины энергии обменного взаимодействия в системе.

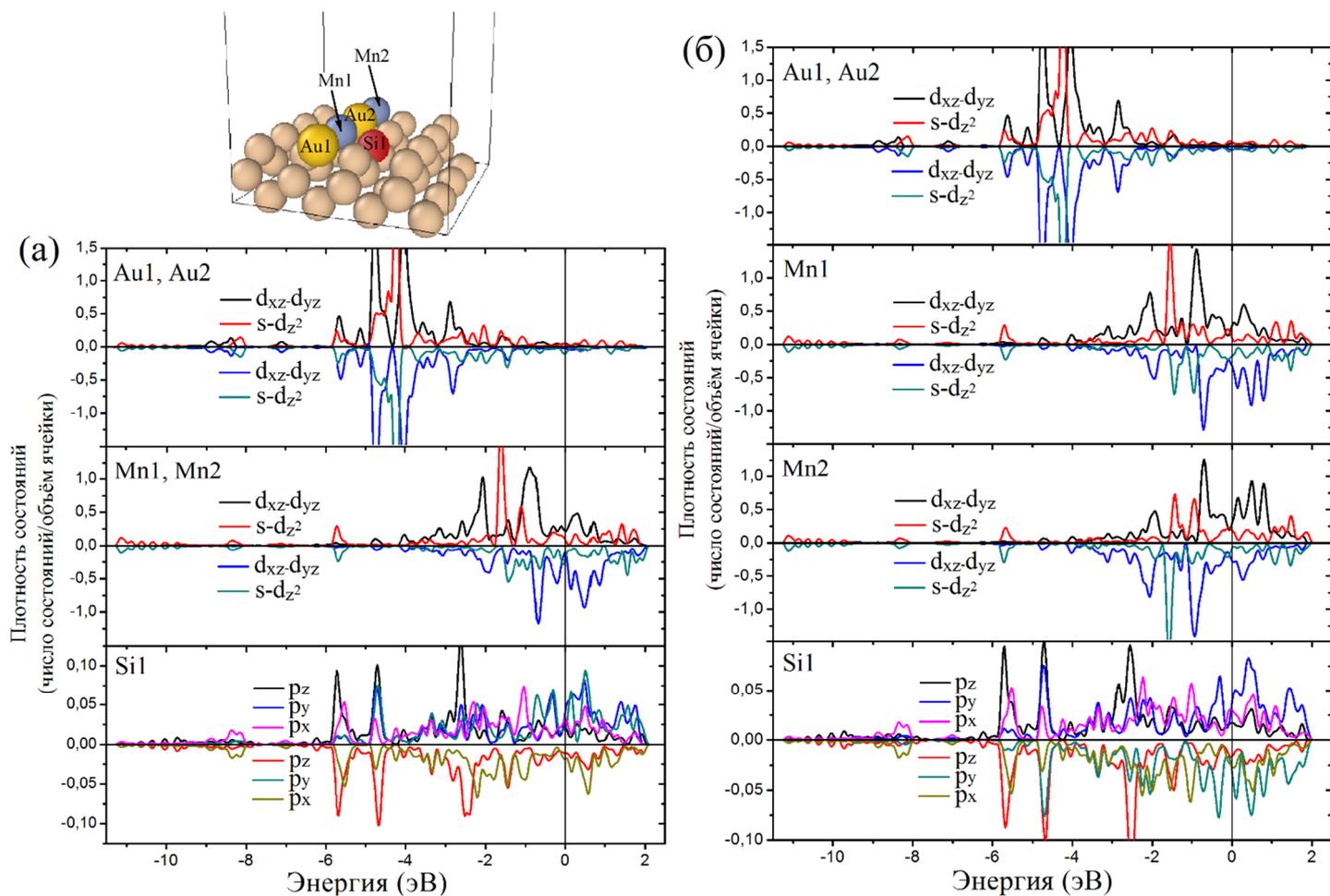


Рис. 26. Парциальная спин-поляризованная плотность состояний атомов золота, марганца и кремния для Au-Mn нанопровода на поверхности кремния Si(001) для ферромагнитного упорядочения магнитных моментов атомов Mn (а), для антиферромагнитного упорядочения атомов Mn в нанопроводе (б).

Основные выводы работы.

В данной работе в рамках теории функционала электронной плотности исследованы квантовые свойства двухкомпонентных металлических нанопроводов, получены следующие основные результаты:

1. Исследованы атомные свойства свободных Au-Mn нанопроводов. Исследование атомной структуры выявило наличие двух переходов по мере растяжения-сжатия провода. При сжатии провода до средних межатомных расстояний $2,7\text{Å}$, провод из линейной конфигурации переходит в конфигурацию «зигзаг». При сжатии до $1,8\text{Å}$ провод из конфигурации «зигзаг» переходит в систему двух однокомпонентных линейных нанопроводов.
2. Исследование магнитных свойств Au-Mn нанопроводов показало, что в основном состоянии Au-Mn нанопровод является антиферромагнитным. Разность энергий ферромагнитного и антиферромагнитного состояния изменяется при растяжении-сжатии провода.
3. Величина магнитного момента атомов Mn изменяется при растяжении-сжатии провода. Обменная энергия составляет величину порядка 50мэВ для наиболее выгодной конфигурации свободного нанопровода, величина магнитного момента порядка $4,3\mu_B$.
4. Исследование свойств атомной структуры Au-Mn нанопроводов на поверхности меди показало наличие незначительного искривления провода и перехода провода в конфигурацию «зигзаг»
5. Исследование магнитных свойств Au-Mn нанопровода на медных подложках показало, что взаимодействие атомов провода с атомами медной подложки значительно уменьшают величину магнитного момента атома марганца, а также величину энергии обменного взаимодействия между атомами в системе.
6. Обнаружен эффект погружения атомов марганца Au-Mn нанопровода в поверхность Si(001).
7. Исследование магнитных свойств нанопроводов на поверхности диэлектрической подложки показало значительное уменьшение энергии обменного взаимодействия.
8. В работе обнаружено значительное влияние компонентного состава подложки на магнитные свойства нанопроводов Au-Mn и на величину энергии обменного взаимодействия.
9. Показано увеличение магнитного момента атома марганца на кремниевой подложке в сравнении с немагнитной медной.

Список литературы.

1. H. D. Chopra, S. Z. Hua, *Ballistic magnetoresistance over 3000% in Ni nanocontacts at room temperature*, Phys. Rev. B, 66, 020403(R) (2002), p.1-3
2. A. I. Yanson, G. Rubio Bollinger, H. E. van den Brom, N. Agraït, J. M. van Ruitenbeek, *Formation and manipulation of a metallic wire of single gold atoms*, Nature, 395, (1998) p.783-785
3. H. Ohnishi, Y. Kondo, K. Takayanagi, *Quantized conductance through individual rows of suspended gold atoms*, Nature, 395, (1998), p.780-783
4. D. Spisak and J. Hafner, *Magnetism of ultrathin wires suspended in free space and adsorbed on vicinal surfaces*, Phys. Rev. B, 67, 214416 (2003), p.1-13
5. T. Nautiyal, T. H. Rho, K. S. Kim, *Nanowires for spintronics: A study of transition-metal elements of groups 8–10*, Phys. Rev. B, 69, 193404 (2004), p.1-4
6. A. Delin, E. Tossati, *Magnetic phenomena in 5d transition metal nanowires*, Phys. Rev. B 68, 144434 (2003), p.1-8
7. V. S. Stepanyuk, A. L. Klavsyuk, W. Hergert, A. M. Saletsky, P. Bruno, and I. Mertig, *Magnetism and structure of atomic-size nanocontacts*, Phys. Rev. B 70, 195420 (2004), p.1-4
8. Y. Mokrousov, G. Bihlmayer, S. Heinze, S. Blugel, *Giant magnetocrystalline anisotropies of 4d transition - metal monowires*, Phys. Rev. Lett., 96, 147201 (2006), p.1-4
9. L. Fernandez – Seivane, J. Ferrer, *Magnetic anisotropies of late transition metal atomic clusters*, Phys. Rev. Lett., 99, 183401 (2007), p.1-4
10. A. Smogunov, A. Dal Corso, A. Delin, R. Weht, E. Tosatti, *Colossal magnetic anisotropy of monatomic free and deposited platinum nanowires*, Nature Nanotechnology, 3, (2008), p.22-25
11. P. Błoński, J. Hafner, *Magnetic anisotropy of transition-metal dimers : Density functional calculations*, Phys. Rev. B, 79, 224418 (2009), p.1-12
12. P. Gambardella, A. Dallmeyer, K. Maiti, M. C. Malagoli, S. Rusponi, P. Ohresser, W. Eberhardt, C. Carbone, K. Kern, *Oscillatory magnetic anisotropy in one - dimensional atomicwires*, Phys. Rev. Lett., 93, 077203 (2004), p.1-4
13. J. Bettini, F. Sato, P. Z. Coura, S. O. Danatas, D. S. Galvao, D. Ugarte, *Experimental realization of suspended atomic chains composed of different atomic species*, Nature Nanotechnology, 1, (2006), p. 182-185

14. A. Enomoto, S. Kurokawa, A. Sakai, *Quantized conductance in Au-Pd and Au-Ag alloy nanocontacts*, Phys. Rev. B, 65, 125410 (2002) , p.1-6
15. Y. C. Choi, H. M. Lee, W. Y. Kim, S.K.Kwon, T. Nautiyal, Da-ong Cheng, K.Vishwanathan, K. S.Kim, *How can we make stable linear monoatomic chains? Gold – cesium binary subnanowires as an example of a charge – transfer - driven approach to alloying*, Phys. Rev. Lett., 98, 076101 (2007) , p.1-4
16. D. Shigehito, *Preparation and characterization of Au/Co alloy nanoparticles*, JST, 80, (2001), p. 225; H. Nabika, K. Akamatsu, M. Mizuhata, A. Kajinami, S. Deki, *Microstructure and electron transport properties of Au_xCo_{1-x} nano-alloys embedded in polyacrylonitrile thin films*, J.M.C., 12, (2002) , p. 2408-2411
17. Ho Yin Kwong, Man Hon Wong, Yuen Wah Wong, Kin Hung Wong, *Magnetoresistivity of Cobalt - PtFe granular composite film produced by pulsed laser deposition technique*, Rev. Adv. Mater. Sci., 15, (2007), p.215-219 ; D. L. Williamson, B. M. Lairson, A. P. Payne, N. M. Rensing, B. M. Clemens, *Structure of sputter - deposited Pt/Fe and Cr/Fe multilayers*, Hyperfine interactions, 92, 1, (1994) , p. 1271-1279
18. S. Egle, C. Bacca, H. – Fr. of Pernau, M. Huefner, D. Hinzke, U. Nowak, E. Scheer, *Magnetoresistance of atomic - size contacts realized with mechanically controllable break junctions*, Phys. Rev. B, 81, 134402 (2010) , p.1-11
19. J. Wang, C. Jo, R. Wu, *Magnetic properties of Fe - 5d (Os, Ir, and Pt) nanowires encapsulated in carbon nanotubes*, Appl. Phys. Lett., 92, 032507 (2008), p.1-3; Yoshio Miura, Riccardo Mazzarello, Andrea Dal Corso, Alexander Smogunov, Erio Tosatti, *Monatomic Au wire with a magnetic Ni impurity: Electronic structure and ballistic conductance* Phys. Rev. B, 78, 205412 (2008) , p.1-8
20. R. Mazzarello, E. Tosatti, *Connection between magnetism and structure in Fe double chains on the Ir(100) surface*, Phys. Rev. B, 79, 134402 (2009) , p.1-11
21. J.Honolka, T.Y.Lee, K.Kuhnke, D.Repetto, V.Sessi, P.Wahl, A.Buchsbaum, P.Varga, S.Gardonio, C.Carbone, S.R.Krishnakumar, P.Gambardella, M.Komelj, R.Singer, M.Fähnle, K.Fauth, G.Schütz, A.Enders, K.Kern, *Complex magnetic phase in submonolayer Fe stripes on Pt(997)*, Phys. Rev. B, 79, 104430, (2009) , p.1-7
22. Y. Mokrousov, G. Bihlmayer, S. Blügel, S. Heinze, *Magnetic order and exchange interactions in monoatomic 3d transition-metal chains*, Phys. Rev. B, 75, 104413 (2007) , p.1-10
23. P. Gambardella, M. Blanc, K. Kuhnke, K. Kern, F. Picaud, C. Ramseyer, C. Girardet, C. Barreteau, D. Spanjaard, M. C. Desjonque`res, *Growth of composition-modulated Ag \tilde{O} Co wires on Pt(997)*, Phys. Rev. B, 64, 045404 (2001) , p.1-14

24. K. M. Smelova, D. I. Bazhanov, A. M. Saletsky, et al., *Phys. Rev. B.* 77, 033408 (2008)
25. K. M. Tsysar, D. I. Bazhanov, E.M. Smelova and A.M. Saletsky, *Appl. Phys. Lett.* 101 043108 (2012).
26. K. M. Tsysar, S. V. Kolesnikov, and A. M. Saletsky, *Magnetization dynamics of mixed Co–Au chains on Cu(110) substrate: Combined ab initio and kinetic Monte Carlo study*, *Chin. Phys. B* Vol. 24, No. 9 (2015) 097302.
27. E. Fermi. *Cl.Sci.Fis.Mat.Nat.Rend.*, 6:602, 1927.
28. P. Hohenberg and W. Kohn. *Inhomogeneous electron gas*. *Phys. Rev.*, 136:B864, 1964.
29. J.K. Labanowski, *Simple and biased introduction to density functional approaches in chemistry*, 1996.
30. В.В. Фок *Начала квантовой механики*, 1976. Часть 4, стр. 273-279.
31. W. Kohn and L.J. Sham. *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*. *Phys. Rev.*, 140:A1133, 1965.
32. A. Gonis, *Theoretical Materials Science. Tracing the Electronic Origins of Materials Behaviour*, 2000.
33. J.P. Perdew. *Accurate density functional for the energy: Real-space cutoff of the gradient expansion for the exchange hole*. *Phys. Rev. Lett.*, 55:1665, 1985.
34. G. Kresse and J. Furthmüller. *Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set*. *Phys. Rev. B*, 54: 1996.
35. J. Hafner. *Atomic-scale computational materials science*. *Acta Mater.*, 2000.
36. P. Blöchl. *Projector augmented-wave method*. *Phys. Rev. B*, 1994.
37. S. Wedekind , F. Donati , Y. Oka , G. Rodary, D. Sander and J. Kirschner, *Surface Science* 606 1577, 2012.