



Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Физический факультет

На правах рукописи

СМЕЛОВА Екатерина Михайловна

**Теоретическое исследование магнитных и проводящих
свойств биметаллических наноконтактов и нанопроводов**

Специальности: 01.04.07 - физика конденсированного состояния
01.04.11 - физика магнитных явлений

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научные руководители:
д.ф.-м.н., профессор
Салецкий Александр Михайлович
к.ф.-м.н., доцент
Клавсюк Андрей Леонидович

МОСКВА - 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	4
Глава 1. Современные теоретические и экспериментальные исследования квантовых свойств одномерных наноструктур.....	10
§1.1 Методы формирования одномерных однокомпонентных и смешанных наноструктур – НК и НП.....	10
§1.2 Квантовые свойства однокомпонентных и смешанных НК и НП.....	20
1.2.1 Возможность формирования, стабильность в зависимости от деформаций растяжения-сжатия, изменения компонентного состава и геометрии НК и НП.....	20
1.2.2 Теоретическое и экспериментальное исследование магнитных свойств одномерных НК и НП.....	26
1.2.3 Теоретическое и экспериментальное исследование квантового баллистического электронного транспорта через одномерные НК и НП.....	28
1.2.4 Проводимость магнитных наноконтактов и нанопроводов: спин-поляризованный электронный транспорт, спиновая фильтрация. Теория и эксперимент.....	38
Глава 2. Модель и метод исследования.....	45
§2.1 Теория функционала электронной плотности.....	45
§2.2 Приближение обменно-корреляционного взаимодействия.....	47
§2.3 Расчет сил методом первопринципной молекулярной динамики.....	53
§2.4 Самосогласованная система уравнений Кона-Шэма	53
§2.5 Решение системы уравнений Кона-Шэма в базисе плоских волн (VASP)	55
§2.6 Расчёт магнитных свойств.....	56
§2.7 Метод псевдопотенциалов.....	60
§2.8 Рав-метод.....	63
§2.9 Решение системы уравнений Кона-Шэма в базисе локализованных атомных орбиталей (SIESTA).....	66
§2.10 Исследование проводимости наноконтактов и нанопроводов. Метод неравновесных функций Грина (SMEAGOL).....	67
§2.11 Описание модели и параметры вычислений.....	79
Глава 3. Результаты и их обсуждение.....	84
§3.1 Исследование структурных свойств наноконтактов и нанопроводов.....	84
3.1.1 Исследование атомной структуры одномерных Au наноконтактов.....	84

3.1.2 Исследование атомной структуры Au нанопроводов.....	86
3.1.3 Моделирование процессов формирования Au-Ag и Au-Co НК.....	88
3.1.4 Исследование структурной устойчивости биметаллических(смешанных) нанопроводов.....	95
§3.2 Исследование магнитных свойств НК и НП	100
3.2.1 Исследование магнитных свойств Au-Co НК.....	100
3.2.2 Исследование магнитных свойств смешанных Pt-X, Pd-X, Au-X, (X= Fe, Ni, Co) НП.....	106
3.2.3 Детальное исследование магнитных свойств Pt-Fe НП. (Обнаружение спиновой фильтрации в смешанных Pt-Fe НП).....	112
§3.3 Исследование проводимости наноконтактов и нанопроводов	119
3.3.1 Исследование проводимости золотых нанопроводов и наноконтактов	119
3.3.2 Исследование проводимости смешанных Au-Co наноконтактов, Au-Co и Pt-Fe нанопроводов.....	121
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....	137
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	139

Введение

Основной задачей современной наноэлектроники и спинтроники является создание систем с управляемыми квантовыми свойствами. Для увеличения скорости записи, обработки информации и увеличения плотности записанной информации необходим новый подход к созданию наноструктур. Одно из таких решений - использование для записи и передачи информации спинов отдельных атомов и молекул, так называемая спинтроника. Спинтроника (spintronics) — это область квантовой электроники, в которой для физического представления информации наряду с зарядом используется спин частиц.

Основной проблемой спинтроники является разработка новых эффективных методов управления спинами атомов и молекул. Особый интерес представляют одномерные структуры – наноконтакты (НК) и нанопровода (НП), на основе которых возможно формирование высокоэффективных наносхем с малыми размерами и низким потреблением электроэнергии. Большое внимание уделяется исследованиям металлических НК и НП [1-4], в которых существует возможность манипуляции спинами атомов, и как следствие, управление магнитными и проводящими квантовыми свойствами полученных систем. Переломным моментом в исследовании одномерных структур стало обнаружение в них уникальных физических свойств, таких как низкоразмерный магнетизм, гигантская магнитная анизотропия, баллистическая квантовая проводимость, баллистическое магнетосопротивление, которые могут быть использованы в устройствах наноэлектроники. Металлические НК и НП, обладающие магнитными свойствами, могут быть использованы в качестве устройств спинтроники, как своеобразные спиновые фильтры, пропускающие электроны преимущественно одной спиновой поляризации, так как ток в них может быть спин-поляризованным. Для того чтобы использовать одномерные структуры в этой области, необходимо оптимизировать методы создания таких структур и усовершенствовать способы управления квантовыми свойствами получаемых наноструктур. Одним из уникальных свойств одномерных наноструктур является квантовая электронная проводимость даже при комнатных температурах. При этом ток через такие структуры может переноситься всего лишь одним электроном. Изучение электронных свойств одномерных наноструктур занимает важное место в современных научных исследованиях. Проводимость НК носит чисто квантовый характер, подтвержденный и проверенный во многих теоретических и экспериментальных работах [4,9,15,17,18,20,37,38,41,52-55,68-78]. Активное исследование одномерных систем началось с экспериментального открытия в 2002 году баллистического магнетосопротивления в НК [74], которое представляет собой взаимосвязь между магнитными и транспортными свойствами наноструктур. Однако, стабильные однокомпонентные НК не всегда обладают

ожидаемыми свойствами (магнетизм, проводимость) и управление их свойствами становится весьма сложной, чаще всего не решаемой задачей. В связи с этим появляется новая область исследований - формирование смешанных НК и НП и изучение их квантовых свойств [9,23, 39-43]. Впервые стабильный при комнатных температурах смешанный НК был получен из атомов Au и Ag в экспериментальной работе [39], который даже более стабилен, чем золотой. Для спинтроники тем не менее наиболее интересным представляется исследование свойств смешанных НК и НП из атомов переходных и благородных металлов (Au, Pt и др.), обладающих низкой реакционной способностью, и атомов 3d металлов (Co, Fe, Ni и др.). При этом смешение с атомами 3d металлов может привести к появлению необычных магнитных свойств у системы в целом, таких как магнитная анизотропия, гигантское баллистическое магнетосопротивление [63- 65], обладая при этом высокой структурной устойчивостью к внешним воздействиям различной природы (например, к деформациям «растяжения-сжатия», которые возникают в процессе роста и формирования провода, к внедрению примесей различной природы). Изучение свойств НК необходимо не только для фундаментальной физики, но и для практического применения. На сегодняшний день уже опубликован ряд научных работ, в которых сообщается о создании и исследовании свойств первых низкоразмерных устройств наноэлектроники и спинтроники на основе одномерных НК и НП. В связи с тем, что экспериментальное получение и исследование одномерных структур на сегодняшний день сопряжено с большими затратами и является трудоемким и ресурсоемким процессом, важным становится теоретическое исследование процессов и особенностей формирования НК и НП, а также изучение их физических свойств.

Цели и задачи диссертационной работы

Основной целью работы является теоретическое изучение методами квантовой механики проводящих свойств одномерных биметаллических НК и НП, образованных из атомов благородных или переходных 3d-5d металлов, их взаимосвязи с геометрией системы, электронной структурой, магнитными и механическими свойствами, компонентным (элементным) составом. изучение изменения электронной структуры НК и НП в процессе их формирования и роста в зависимости от компонентного состава и геометрии. Провести оценку возможности появления спин-поляризованного электронного тока в магнитных НК и НП.

В соответствии с заявленной целью были поставлены следующие задачи:

1. Установление взаимосвязи между механическими свойствами, свойствами электронной структуры, и геометрией биметаллических НК и НП из атомов 3d-5d металлов ($M = \text{Fe, Co, Pd, Pt, Au, Ag}$) в зависимости от их компонентного состава.

2. Исследование зависимости магнитных свойств биметаллических НК и НП от геометрии, химического компонентного состава, электронной структуры, деформаций «растяжения-сжатия», возникающих в процессе формирования одномерных структур.
3. Изучение проводящих свойств НК и НП, их зависимости от геометрии, химического компонентного состава НП или НК, деформаций «растяжения-сжатия», возникающих в процессе формирования одномерных структур;
4. Исследование взаимосвязи магнитных и проводящих свойств биметаллических НК и НП.

Научная новизна работы

В работе впервые проведено исследование методом первопринципной молекулярной динамики атомной структуры и квантовых свойств металлических однокомпонентных и смешанных НК и НП, изучено влияние атомной структуры и компонентного состава одномерных систем на их проводящие и магнитные свойства, получены следующие новые результаты.

1. Обнаружено новое явление в низкоразмерных структурах – формирование одномерных спиновых фильтров в двухкомпонентных НП Au-Co, Pt-Fe, на основании исследования электронной структуры одномерных наносистем объяснен механизм формирования состояния спинового фильтра в двухкомпонентных НП.
2. Обнаружена общая закономерность зависимости магнитных свойств от компонентного состава провода. В том числе при деформациях типа «растяжения-сжатия» зарегистрирован переход из ферромагнитного в антиферромагнитное состояние во всех исследованных двухкомпонентных НП с железом в качестве второго магнитного компонента (Pd-Fe, Pt-Fe, Au-Fe); объяснен механизм существования данного перехода в одномерных НП.
3. Установлена зависимость проводящих свойств одномерных биметаллических НП от магнитных свойств, компонентного состава провода, его атомной структуры и геометрии.
4. Установлена зависимость геометрии двухкомпонентных НП от их компонентного состава.

Достоверность представленных в диссертационной работе результатов подтверждается проверочными численными экспериментами, а также соответствием результатов экспериментальным данным и теоретическим расчетам.

Практическая ценность

Результаты теоретических исследований свойств атомной и электронной структуры, магнитных и проводящих свойств металлических однокомпонентных и смешанных НК и

НП способствуют разработке новых устройств наноэлектроники и спинтроники с потенциально важными магнитными, проводящими и механическими свойствами. В частности, при создании

1. устройств памяти на основе смешанных НП из атомов благородных и переходных металлов и ферромагнитных элементов с управляемыми магнитными и проводящими свойствами;

2. устройств записи информации на основе стабильных НП с управляемым переходом из ферромагнитного состояния в антиферромагнитное, сопровождаемым изменением проводящих свойств системы;

3. спиновых переключающих устройств с экстремально малыми размерами (порядка нескольких Å) и с управляемыми проводящими свойствами;

Положения, выносимые на защиту:

1. Зависимость квантовой проводимости двухкомпонентных НП от типа магнитного упорядочения спинов атомов магнитных элементов в проводе.
2. Влияние химического состава и геометрии биметаллических НП на их электронные свойства и проводимость, приводящее к появлению или исчезновению спин-поляризованного тока в НП.
3. Образование нового проводящего состояния - спиновый фильтр в Au-Co и Pt-Fe НП, которое обусловлено изменением электронной структуры в проводе.
4. Увеличение стабильности однокомпонентного (Pd, Pt, Au) провода при смешении с атомами (Fe, Co).
5. Магнитные свойства биметаллических НК и НП.

Апробация работы:

Вошедшие в диссертацию материалы докладывались и обсуждались на 14 конференциях:

[1] XVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных "Ломоносов-2009", Москва (Россия), 8-12 Апреля (2009) (секция физика твердого тела)

[2] VII национальная конференция «Рентгеновское, Синхротронное излучения, Нейтроны и Электроны для исследования наносистем и материалов Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии РСНЭ-НБИК-2009» Москва (Россия) 16-21 ноября (2009)

[3] XVII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2010», Москва (Россия), 8-12 Апреля (2010)

- [4] Шестнадцатая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых, Волгоград, (2010)
- [5] "The 2nd Russian-Japanese Young Scientists Conference on NanoMaterials and NanoTechnology", Tokyo, Japan, 21 - 22 september, (2010)
- [6] "19th International Symposium NANOSTRUCTURES: Physics and Technology" NANO-2011, Ekaterinburg, Russia, 20–25 June, (2011)
- [7] Moscow international symposium of magnetism "MISM-2011", Moscow (Russian Federation), 21-25 August (2011)
- [8] European Materials Research Society 2011 FALL MEETING E-MRS 2011, Warsaw (Poland) 19-23 September (2011)
- [9] VIII национальная конференция «Рентгеновское, Синхротронное излучения, Нейтроны и Электроны для исследования наносистем и материалов Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии РСНЭ-НБИК-2011» Москва (Россия) 14-18 ноября (2011)
- [10] the Joint European Magnetic Symposia (JEMS 2012), Parma, Italy, (2012)
- [11] XIV Всероссийская школа-семинар «Волны-2013», Москва, Россия, (2013)
- [12] Moscow international symposium of magnetism "MISM-2014", Moscow, Russian Federation, (2014)
- [13] "22-th International Symposium NANOSTRUCTURES: Physics and Technology" NANO-2014, Moscow, Russian Federation, (2014)
- [14] International Conference "Micro- and Nanoelectronics - 2016" ICMNE – 2016, (2016)

Результаты исследований обсуждались на научных семинарах кафедры общей физики физического факультета МГУ.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ и Министерства образования.

Публикации

По результатам исследований, представленных в диссертации, опубликовано 24 научные работы, список которых приведен в конце автореферата, в том числе 9 статей в реферируемых журналах из списка предложенного ВАК.

Личный вклад автора

Все изложенные в диссертационной работе оригинальные результаты получены автором лично, либо при его непосредственном участии.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из общего вводного раздела, трех глав и заключения. Во Введении обоснована актуальность исследуемой проблемы, описано краткое содержание работы по главам:

В первой главе представлен обзор экспериментальных и теоретических работ по тематике представленной работы. Изложено современное состояние исследования квантовых свойств одномерных структур.

Во второй главе представлены модель и метод исследования.

В третьей главе изложены основные результаты и их обсуждение.

В конце работы заключение и основные выводы.

Список цитируемой литературы включает 126 наименований, общий объем работы составляет 147 страниц текста, включая 80 рисунков.

В диссертации принята следующая нумерация формул и рисунков: Обращение к формулам осуществляется в виде (2.1), что означает нахождение данной формулы в работе в главе 2 под номером 1. Аналогично проводится нумерация рисунков.

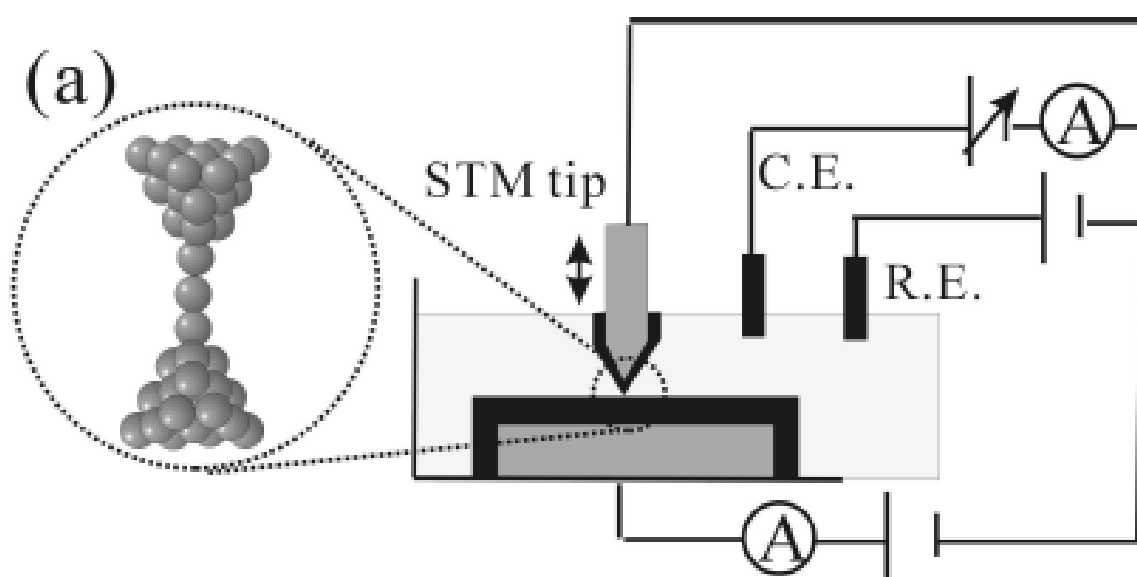
Глава 1

Современные теоретические и экспериментальные исследования квантовых свойств одномерных структур (литературный обзор)

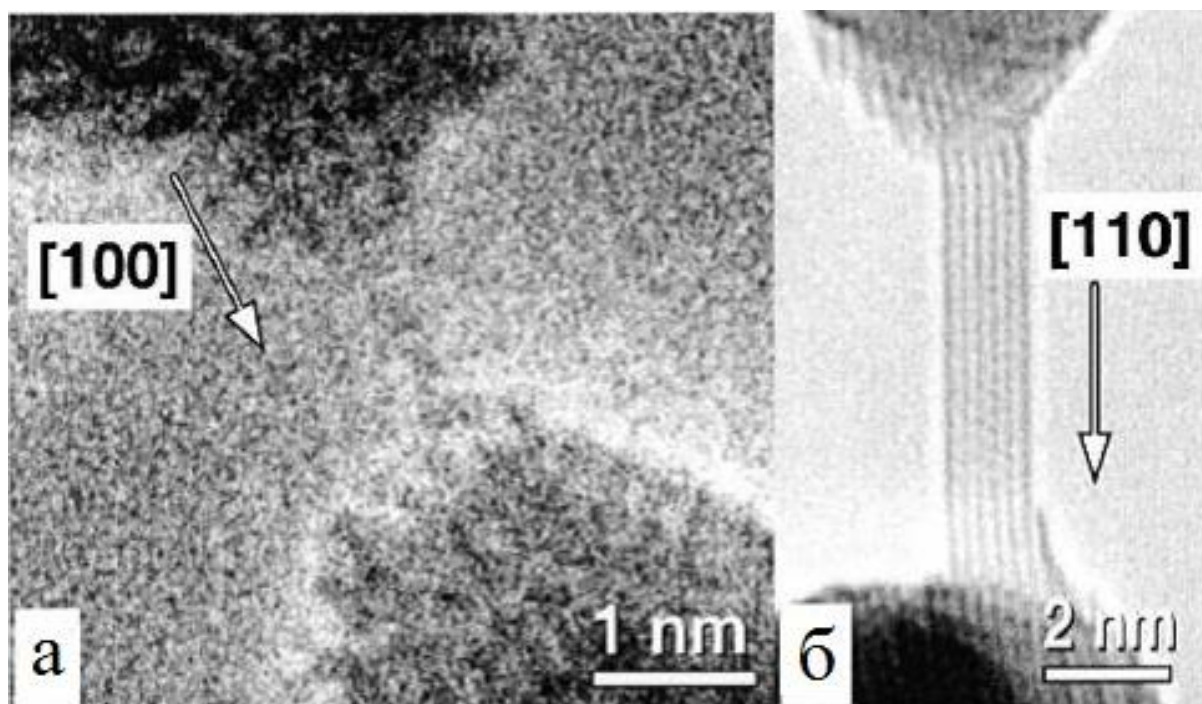
§1.1 Методы формирования одномерных наноструктур – наноконтактов и нанопроводов

Для того, чтобы использовать одномерные структуры в спинтронике, необходимо оптимизировать методы создания таких структур и усовершенствовать способы управления квантовыми свойствами получаемых наноструктур.

Существующие экспериментальные методы получения НК и НП можно разделить на два типа. К первому относятся методы самоорганизации наноструктур, при которых полученная геометрия НП или НК определяется только энергией взаимодействия между атомами в системе при заданных внешних условиях. Ко второму типу относятся методы наноформирования, за счёт манипулирования атомами, с помощью которых осуществлять непрерывный контроль строения и геометрии получаемых наноструктур.



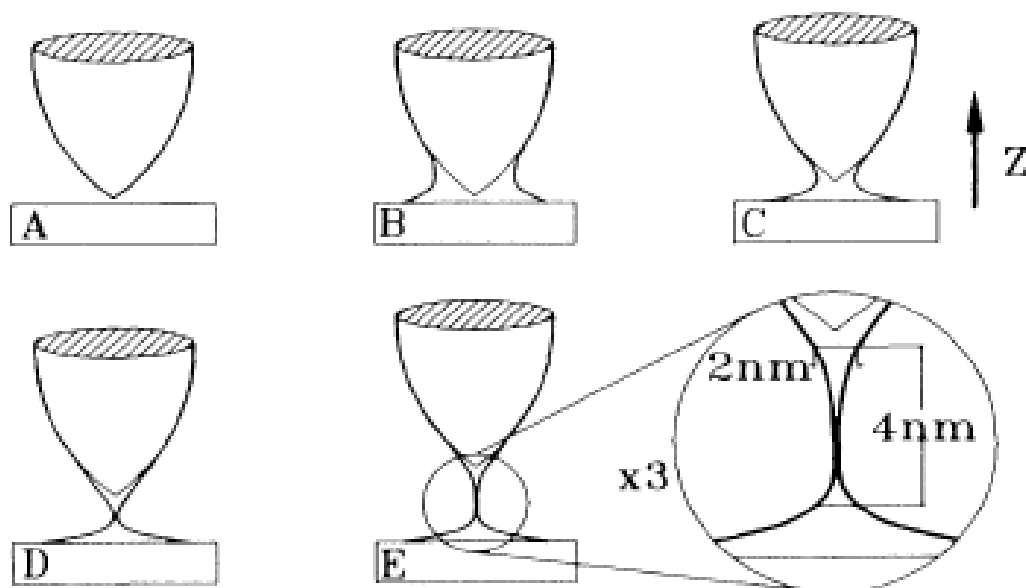
a)



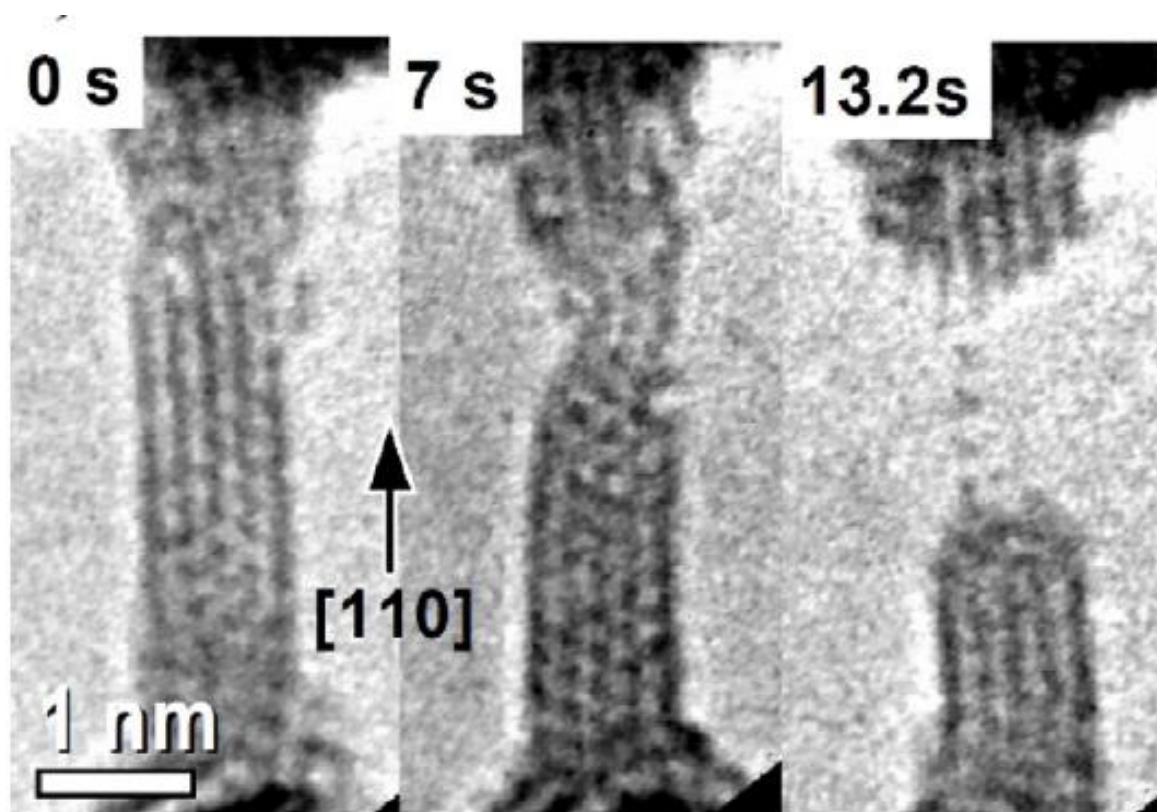
б)

Рис. 1.1. Схематическое изображение устройства СТМ установки (а) и ПЭМ изображение Аи НК, полученного с помощью СТМ для двух видов поверхностей: [100], [110] (б).

К одному из самых распространенных методов наноформирования НК и НП за счёт самоорганизации относится метод сканирующей туннельной микроскопии (СТМ)[2], когда между зондом СТМ и изучаемой поверхностью образца спонтанно формируются НК, в месте соприкосновения СТМ зонда с поверхностью (Рис.1.1(а,б), 2). В работе [2] показана возможность формирования золотых НК для разных поверхностей с помощью метода СТМ. На рисунке 1.2 (а, б) представлены НК золота для поверхностей [100], [110].



а)



б)

Рис.1.2. Процесс формирования Au НК методом СТМ: схематическое изображение формирования НК (а)[3], ПЕМ-изображение поэтапного формирования экспериментально полученного Au НК (б)[4].

На рисунке 1.2 [3,4] представлен поэтапный процесс формирования одномерного НК с помощью СТМ метода (а, б), иллюстрирующий переход от цельного массива золота (а) к одномерному НК (в). Во время формирования одномерных структур СТМ метод позволяет исследовать их проводящие свойства. Например, в работе [5] показано, что образование контактов приводит к возникновению туннельного электронного тока. На рисунке 1.3 представлена зависимость туннельного тока между Ag поверхностью и Ir зондом от расстояния между ними [5].

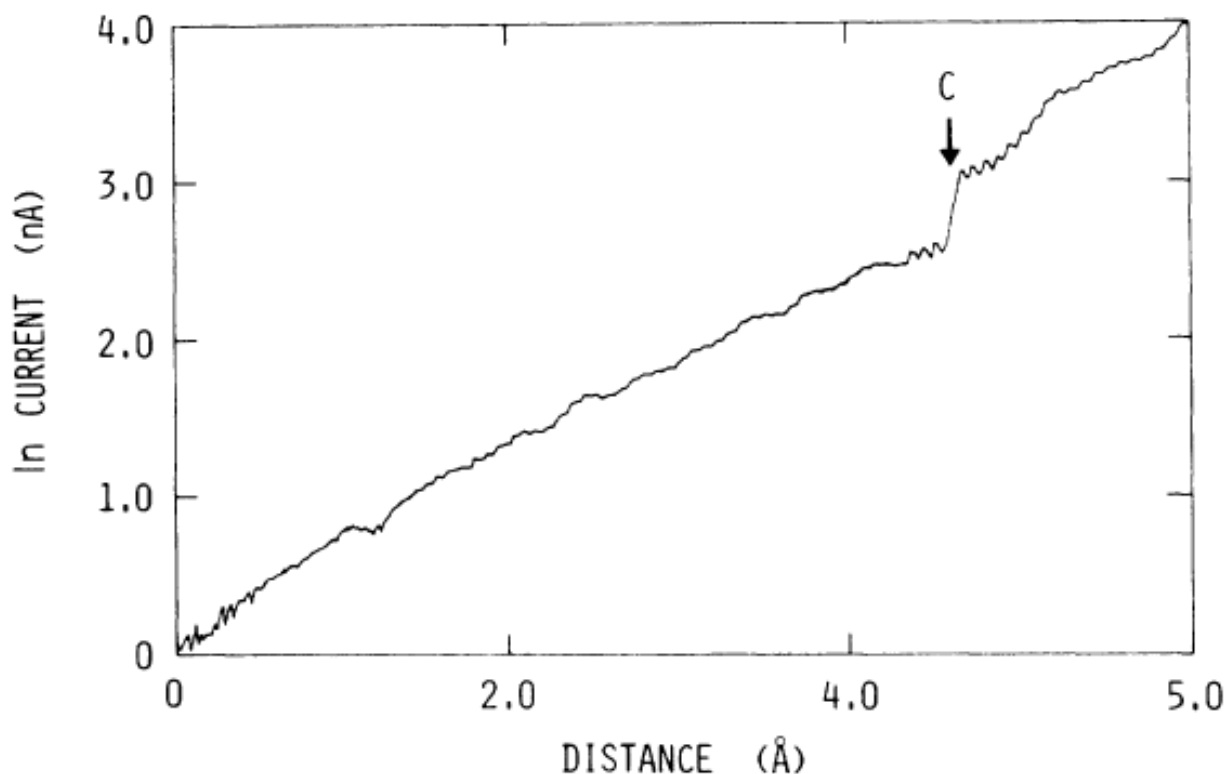
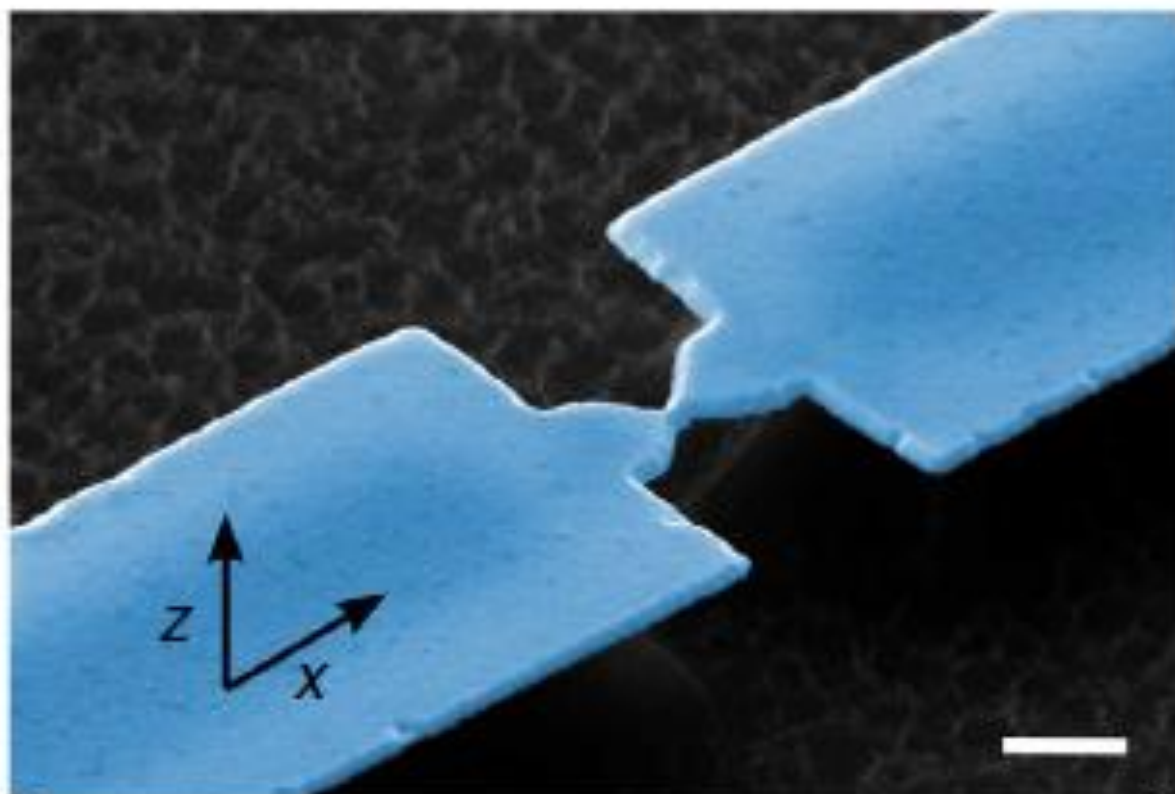


Рис.1.3. Зависимость туннельного тока для Ir зонда и Ag поверхности при напряжении $U=-20\text{mV}$ [5].

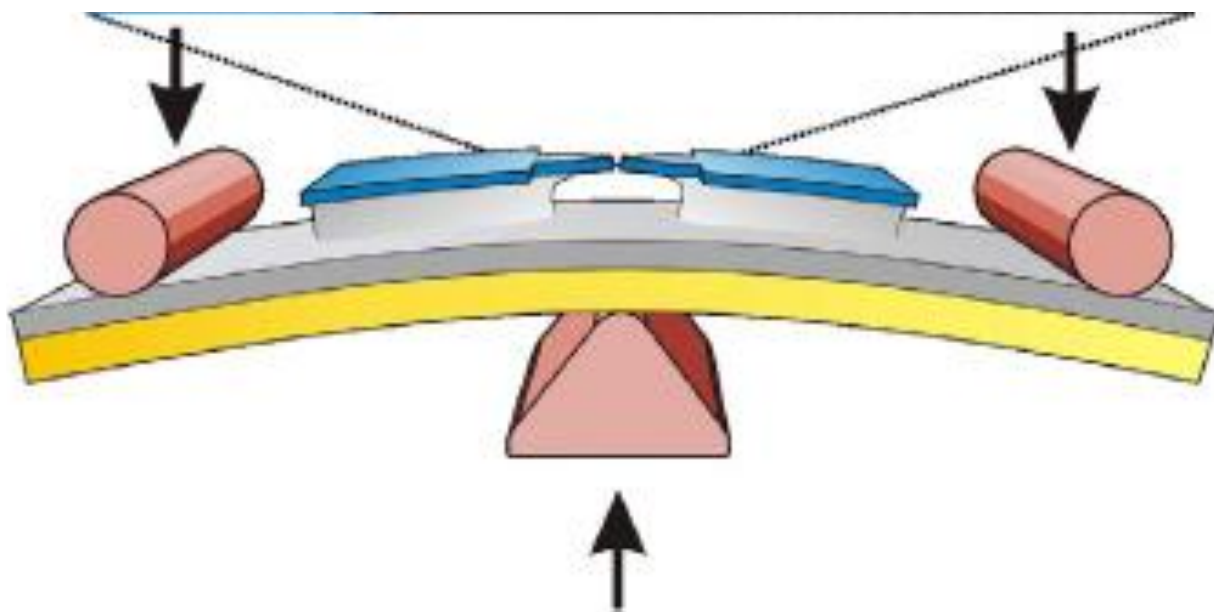
Сегодня многие экспериментальные работы посвящены СТМ исследованию процессов образования, изучению квантовых свойств наносистем. Однако метод СТМ не дает представления об атомной структуре НК. Поэтому для исследования геометрии НК, получаемых с помощью СТМ, используется комбинация различных методов.

К методам получения НК путём самоорганизации также относится метод механического контролируемого разрыва контакта (МКРК), при котором контакт формируется в местах разрывов цельных кристаллических массивов [6-10]. Разрыв контакта может контролироваться различными методами, в частности изменением пьезоэлектрических свойств подложки кремния (обратный пьезоэлектрический эффект)[6]. На рисунке 1.4 представлен НК полученный методом МКРК (а) и устройство установки для получения НК МКРК (б).

Формирование НП методом самоорганизации может осуществляться на ступеньках, образованных поверхностью подложки [11, 12].



а)



б)

Рис.1.4. ПЭМ изображение Pt НК методом МКРК (а) и принципиальная схема метода МКРК (б) [6].

Методы получения НК и НП путём наноформирования включают в себя все возможные способы формирования наноструктур посредством манипуляции отдельными атомами. К ним относятся: метод анодирования металлической наноплёнки с использованием атомно-силового микроскопа (АСМ) [13, 14], метод выжигания электронным пучком [15-17], метод формирования НП на электролите [18], метод нанолитографии [19-26].

С помощью АСМ проводится изучение процессов формирования и стабилизации наноструктур, исследование свойств как проводящих, так и непроводящих структур [13]. Метод выжигания электронным пучком заключается в следующем: на тонкий металлический нанослой, напылённый на подложку, направляют поток электронов с помощью ПЭМ в две близкие точки слоя металла. В результате образуются две "дырки", при сближении которых на близкие расстояния формируются "мостики" - НК. На рисунке 1.5 представлено ПЭМ изображение Au НК, полученного методом выжигания пучком электронов [17].

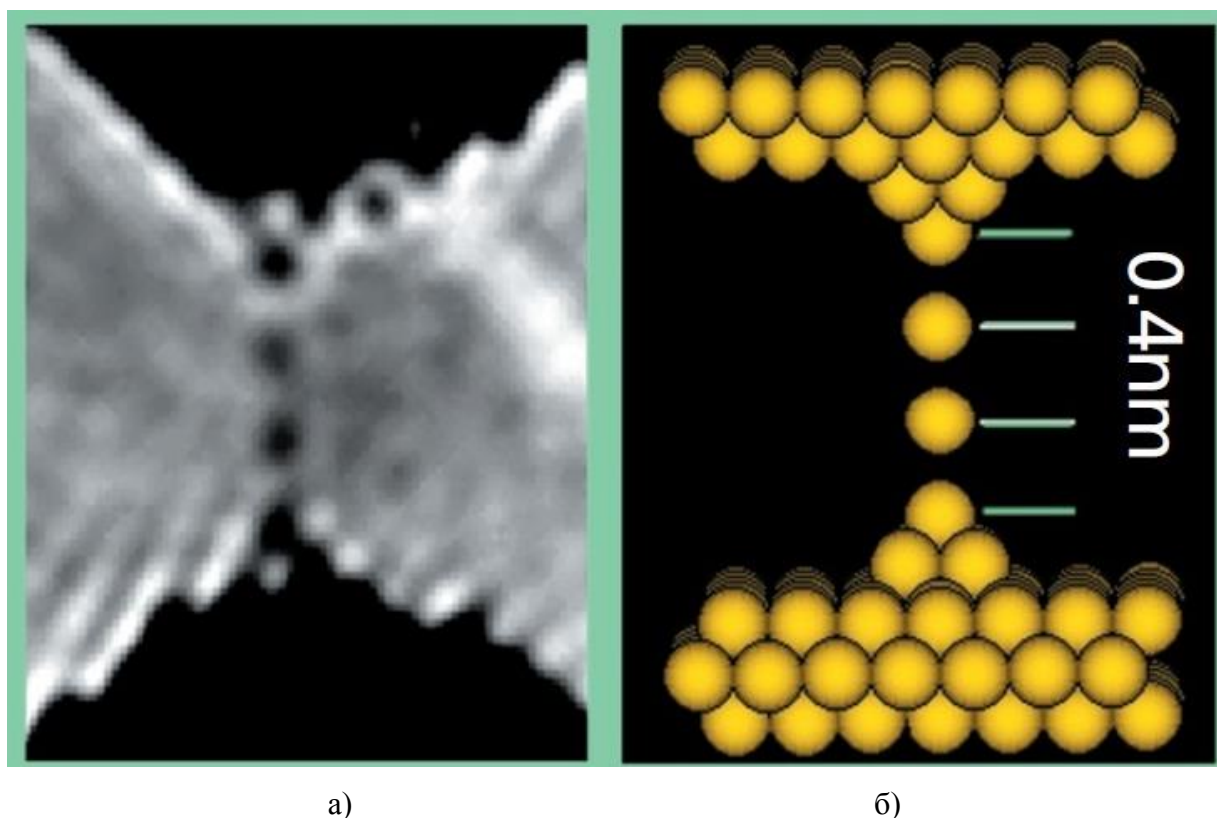


Рис.1.5. СТМ-изображение НК сформированного методом выжигания пучком электронов (а), модель Au НК (б) [17].

Следует особо отметить, что свойства свободных НП, формирующихся в вакууме можно использовать для расчётов НП в вертикальных НП в порах диэлектрика [27-32] и на диэлектрических и полупроводниковых подложках [33-36], так как магнитные квантовые свойства и спин-поляризованный транспорт в НП зависит от взаимодействия атомов в цепи НП, которые не изменяются при взаимодействии с атомами немагнитной поверхности диэлектрической подложки.

Системы металлических НП на диэлектрических поверхностях в настоящее время являются наиболее перспективными объектами исследований в спинтронике и нанoeлектронике. Основной метод формирования таких систем является метод нанолитографии. К настоящему моменту создано множество различных методов

нанолитографии: dip-pen нанолитография, самосборка, «NanoPen» нанолитография и многие другие. Однако основным недостатком всех вышеперечисленных методов является невозможность или сложность динамического нанесения наноструктур.

В работе [26] года получен метод создания одномерных наноструктур с последующим стиранием и нанесением новой надписи на той же поверхности подложки. В работе продемонстрирована обратимость процесса и долгосрочная стабильность получаемых металлических одномерных НП на поверхности подложки без изменений, в течение более чем 1,5 лет при воздействии окружающей среды (Рис.1.6).

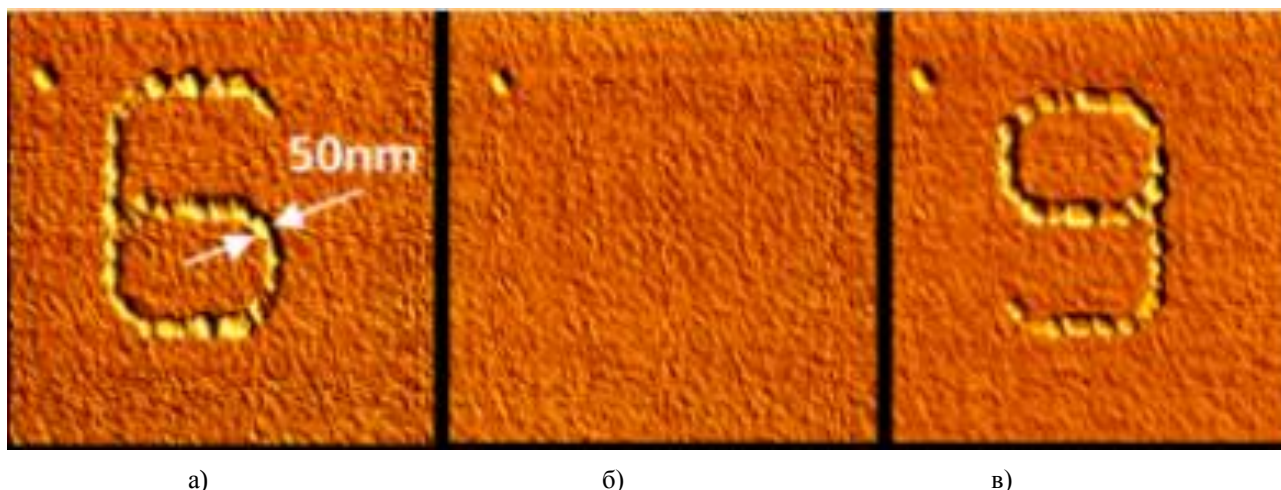


Рис.1.6. Изображение процесса перезаписи наноразмерных наноструктур на поверхность образца: запись информации а), последующее стирание информации б), перезапись информации на поверхности исходного образца в) [26].

Параллельно с процессами формирования НП и НК активно исследуются квантовые свойства одномерных систем, что является необходимым условием для разработки и создания новых спинтронных устройств на их основе. Так недавние теоретические исследования магнитных свойств металлических НП на подложке выявили новые возможности управления магнитными спиновыми свойствами одномерных систем [33]. В работе [33] методом теории функционала электронной плотности было проведено исследование анизотропии магнитных свойств одномерных цепочек никеля на поверхности $\text{Au}(110)-(1 \times 2)$, в которой было обнаружено, что при осаждении на поверхности направление осей лёгкого намагничивания в проводе может меняться с параллельного на перпендикулярное цепочкам никеля [33]. Исследования из первых принципов обладают высокой точностью результатов и большой значимостью для развития спинтроники и нанoeлектроники. Полученные результаты теоретических исследований квантовых свойств НК и НП играют важную роль для последующего экспериментального получения и исследования одномерных наносистем.

Исследования из первых принципов методами теории функционала электронной плотности показали, что линейные НП Fe, Co и Ni на поверхности Cu (001) обладают стабильным и метастабильным ферромагнитным состоянием, наличие подложки не оказывает существенного влияния на значение энергии магнитной анизотропии для Fe и Co, в работе предсказано, что анизотропия магнитных свойств определяется в основном межатомным взаимодействием в системе НП [34]. В экспериментальной работе [35] методами сканирующей туннельной и атомносиловой микроскопии показано, что плоские массивы Co НП шириной до 25 нм, осаждённых на поверхность Si (111) (Рис.9), при комнатной температуре являются ферромагнитными, с ярко выраженной анизотропией магнитных свойств, с осью лёгкого намагничивания, направленной вдоль оси НП, подтверждая тем самым, что магнитная анизотропия массивов Co НП обусловлена их формой, а не взаимодействием с поверхностью подложки [35]. На рисунке 1.7 представлены СЭМ изображения Co НП на поверхности Si (111).

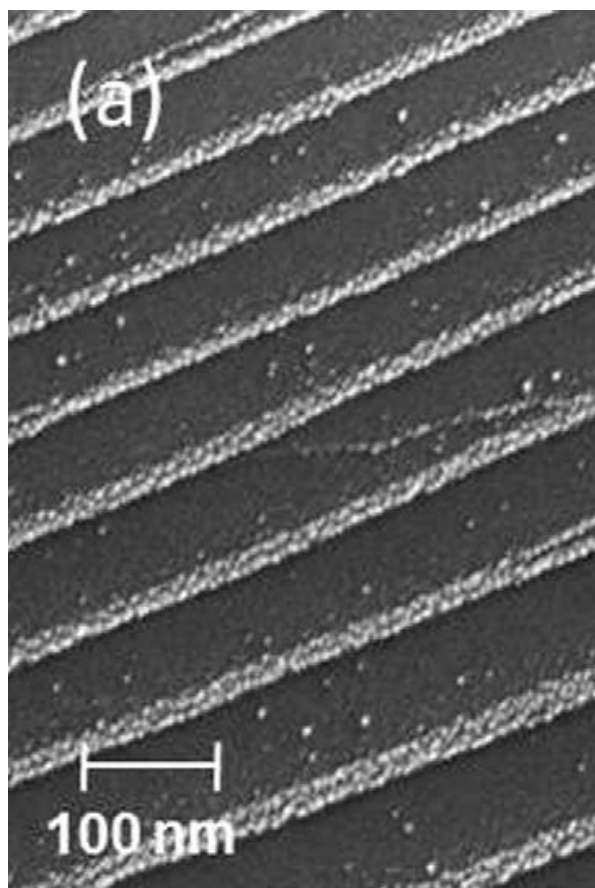


Рис. 1.7. СЭМ изображение массива Co НП на поверхности Si (111) [35].

В работе [36] проведено исследование свойств НП на поверхности Si (553), стимулированной золотом, которое показало, что на каждой террасе Si (553) формируются по две золотые цепочки [36]. На рисунке 1.8 представлено СТМ-изображение полученных Au НП на поверхности Si (553).

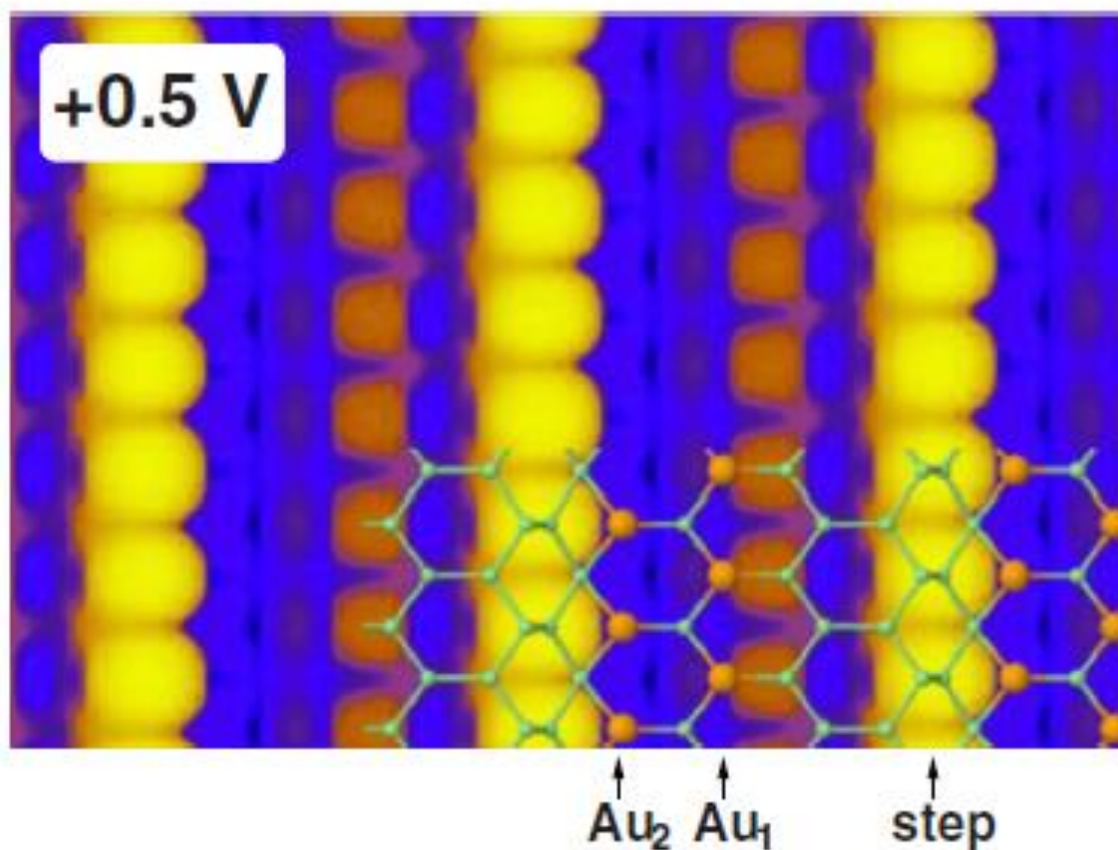
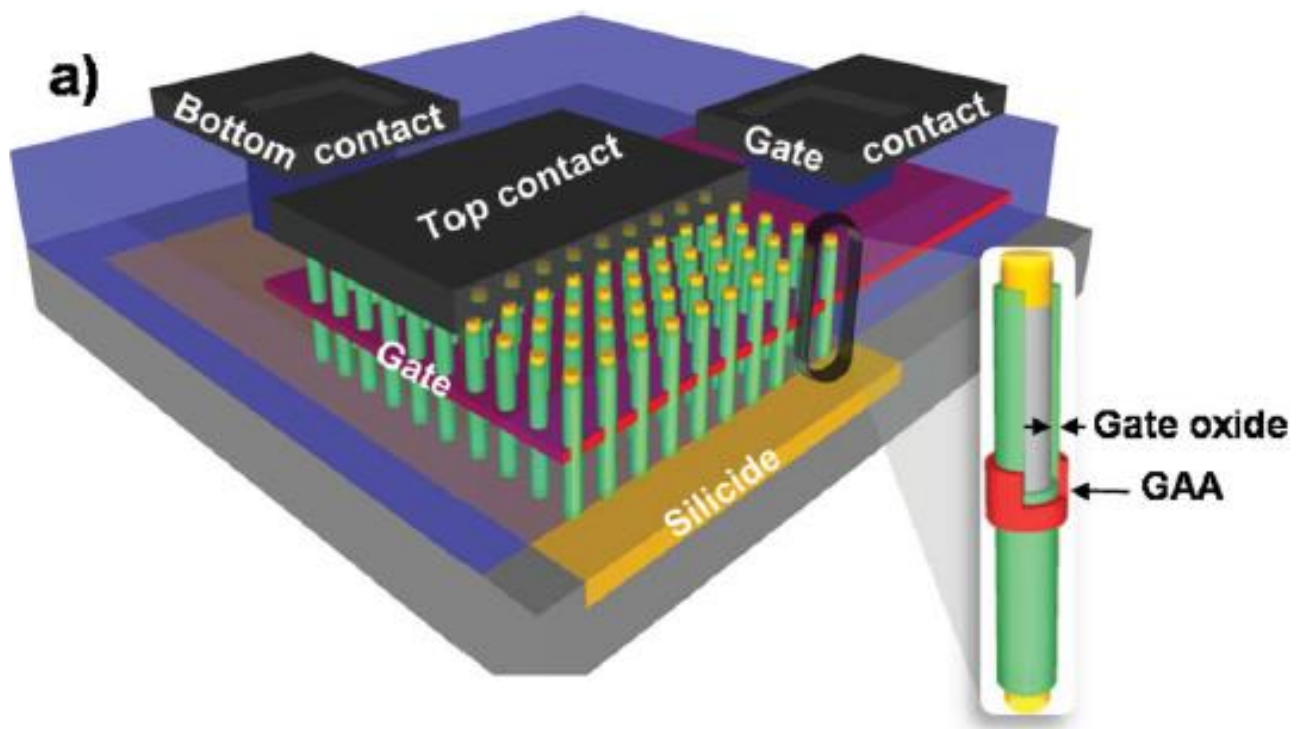


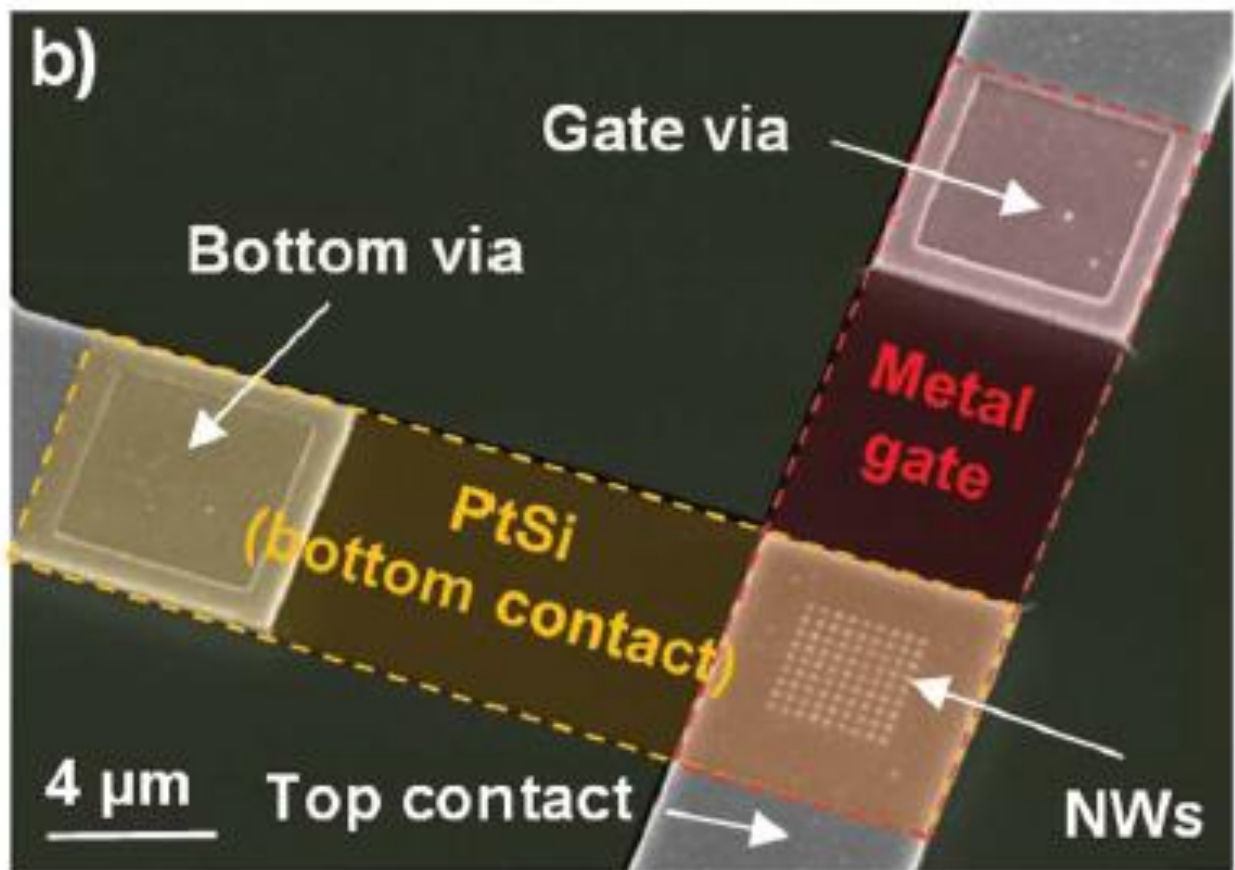
Рис.1.8. СТМ-изображение Au НП на поверхности Si (553)[36].

Параллельное экспериментальное исследование методами сканирующей туннельной микроскопии и теоретическое исследование методом теории функционала электронной плотности атомной структуры и электронных свойств поверхности Si(557)-Au показали, что и чистая поверхность Si (557) и поверхность Si(557)-Au ведут себя идентично по отношению к адсорбированным атомам серебра и обе обладают изолирующими свойствами [38].

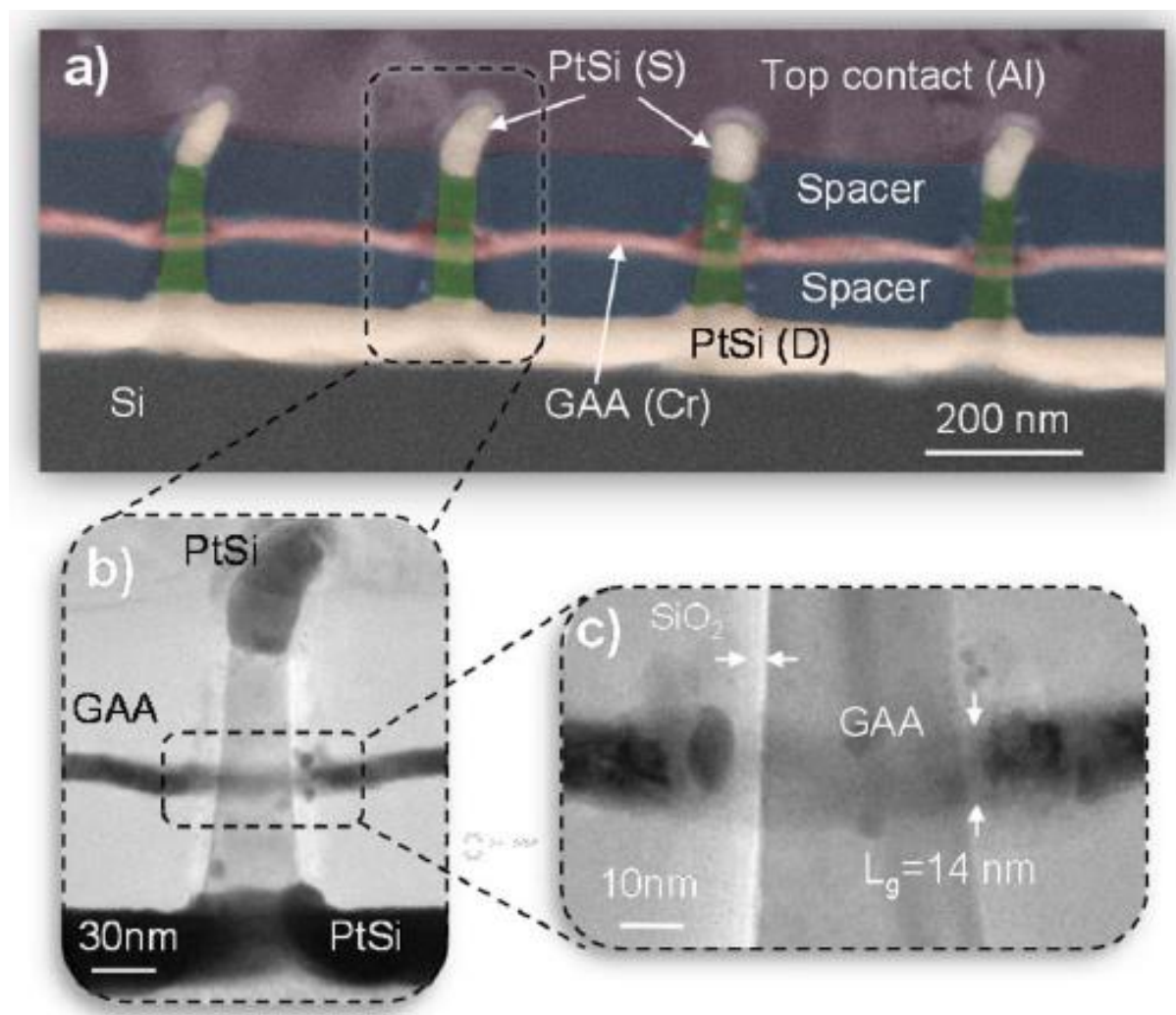
Следует уделить внимание еще одному новому методу получения одномерных НП - в вертикальных порах диэлектрика. Магнитные и спиновые свойства НП в порах диэлектриков также в значительной степени определяются межатомным взаимодействием в цепи НП и только в малой степени зависят от взаимодействия с атомами внутренней поверхности поры. В работе [27] экспериментально получены PtSi НП в вертикальных порах диэлектрика (SiO_2), показана возможность формирования стабильных систем НП, а также изучена зависимость свойств атомной структуры проводов от внешнего напряжения. На рисунке 1.9 представлено схематическое изображение основной части экспериментальной установки для получения одномерных Pt-Si НК и НП (а), а также СЭМ изображение полученных одномерных Pt-Si НП в порах диэлектрика (SiO_2) (б) и увеличенное ТЭМ изображение Pt-Si НП (в).



a)



b)



в)

Рис.1.9. Схематическое изображение Pt НП в порах диэлектрика (SiO_2): принципиальная схема основной части установки (а), СЭМ изображение экспериментальных образцов (б), ТЭМ изображение PtSi НП (в) [27].

§1.2 Квантовые свойства однокомпонентных и смешанных наноконтактов и нанопроводов

1.2.1 Возможность формирования, стабильность в зависимости от различных факторов: деформации растяжения - сжатия, изменения компонентного состава и изменения геометрии НК и НП.

На данный момент различными методиками получено много стабильных НК и НП, при этом наиболее стабильными являются НК из атомов благородных и переходных немагнитных материалов, например: Pd, Pt, Au, Ag [2, 16, 37, 38]. Например, в работах [2, 16, 37] получены стабильные даже при комнатных температурах НК из атомов Ag [37] и

Au [2,16]. Однако стабильные однокомпонентные НК не всегда обладают ожидаемыми свойствами (магнетизм, проводимость) и управление их спиновыми свойствами становится весьма сложной, чаще всего нерешаемой задачей. В связи с этим появляется новая область исследований - формирование смешанных НК и НП и изучение их квантовых свойств [9,23, 39-43]. Впервые стабильный при комнатных температурах смешанный НК был получен из атомов Au и Ag в экспериментальной работе [39], который даже более стабилен, чем золотой. На рисунке 1.10 представлены ПЭМ изображения Au-Ag НК.

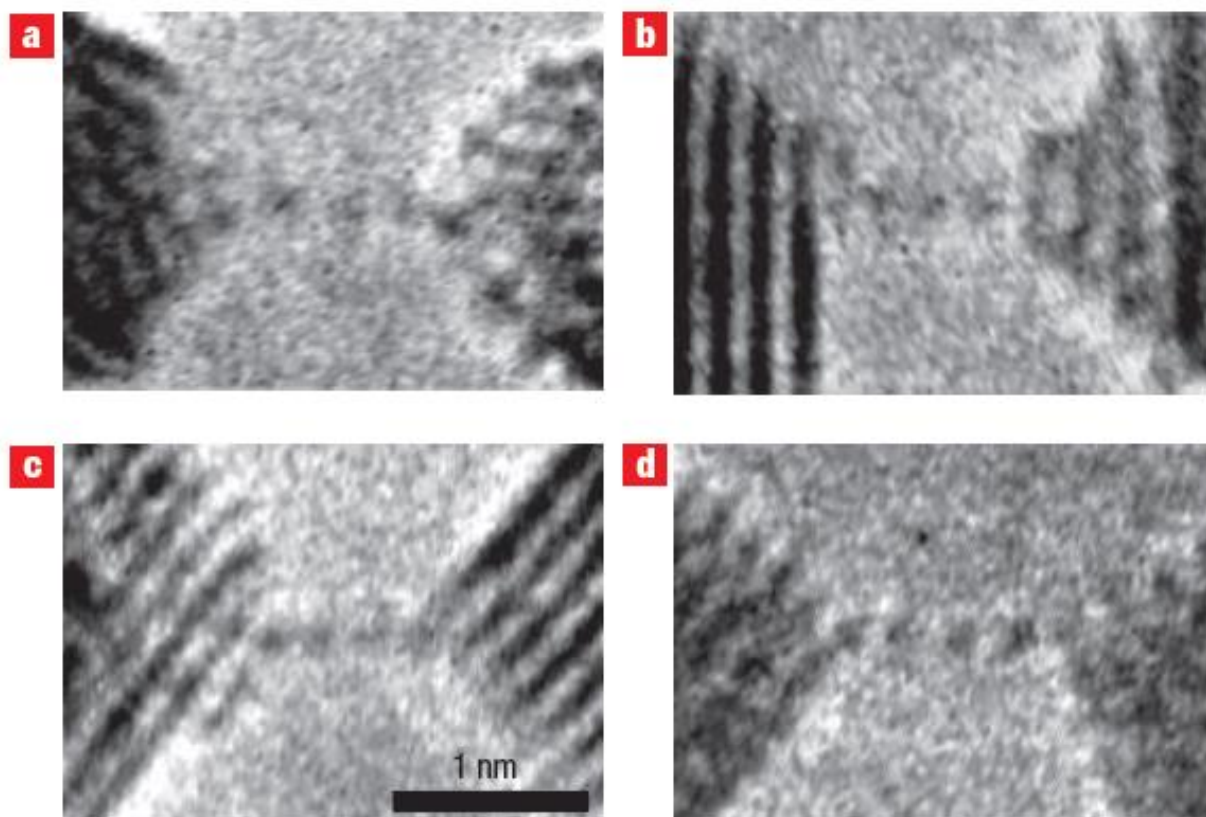


Рис.1.10. ПЭМ изображение Au-Ag НК [39].

Следует заметить, что в наноструктурах возможно смешение таких элементов, которые не смешиваются в кристаллическом состоянии. В теоретической работе [44] исследована возможность смешения Au НП с атомами Zn и Mg. В работе показано, что смешанные AuZn и AuMg НП являются более стабильными, чем чистые Zn и Mg проводя [44]. На рисунке 1.11 представлена зависимость энергий связи исследуемых в работе [44] НП из которого видно, что энергии связи смешанных НП ниже энергий, соответствующих чистых НП.

Одной из центральных проблем физики многокомпонентных наноструктур является их структурная устойчивость к напряжениям, возникающим в процессе формирования и роста смешанных НК и НП и стабильность их атомной структуры для различного элементного состава [44].

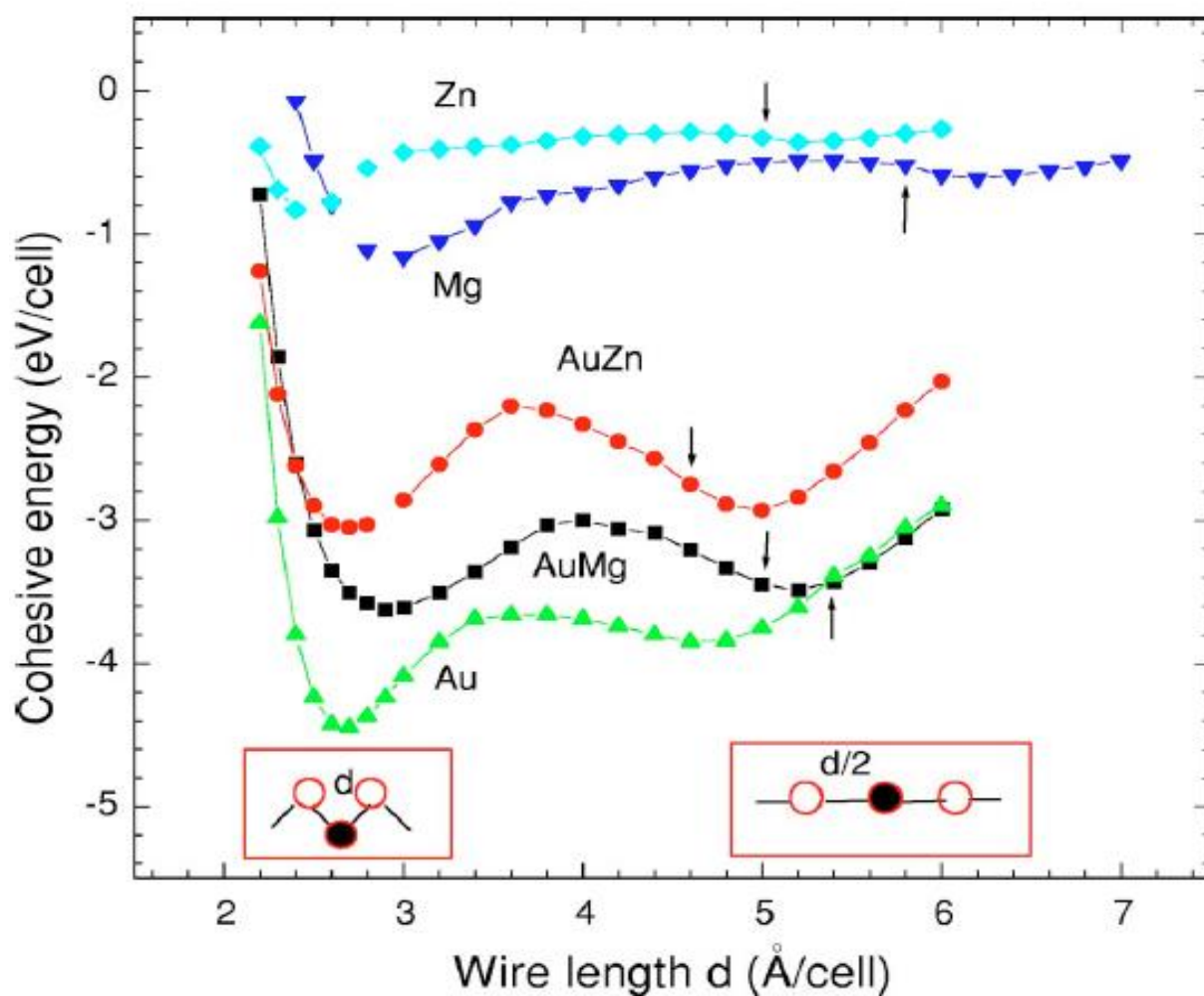


Рис.1.11. Зависимость энергии связи Au, Zn и Mg НП и смешанных AuZn и AuMg НП от длины НП [44].

Впервые теоретически были исследованы смешанные НП: Ti-Ni [45] и Fe-5d [46]. При этом исследовались смешанные НП только с равномерным чередованием атомов различных элементов в проводе. На рисунке 1.12 представлены теоретически рассчитанные значения энергий связи в зависимости от межатомного расстояния в проводе из которого видно, что энергии связи смешанных НП ниже энергий, соответствующих чистых НП.

Однако создание смешанных проводов с заранее заданным чередованием атомов в них, например, с равномерным чередованием атомов разных сортов в проводе, является технологически наиболее трудоемким процессом по сравнению с созданием аналогичных чистых НК. При создании смешанных НП и НК могут возникать структуры с различным атомным строением и геометрией, конечные конфигурации при этом определяют величиной энергетических барьеров и энергией связи между атомами. При этом в сформировавшихся НП и НК могут возникать агрегированные состояния, образованные атомами каждого сорта [39].

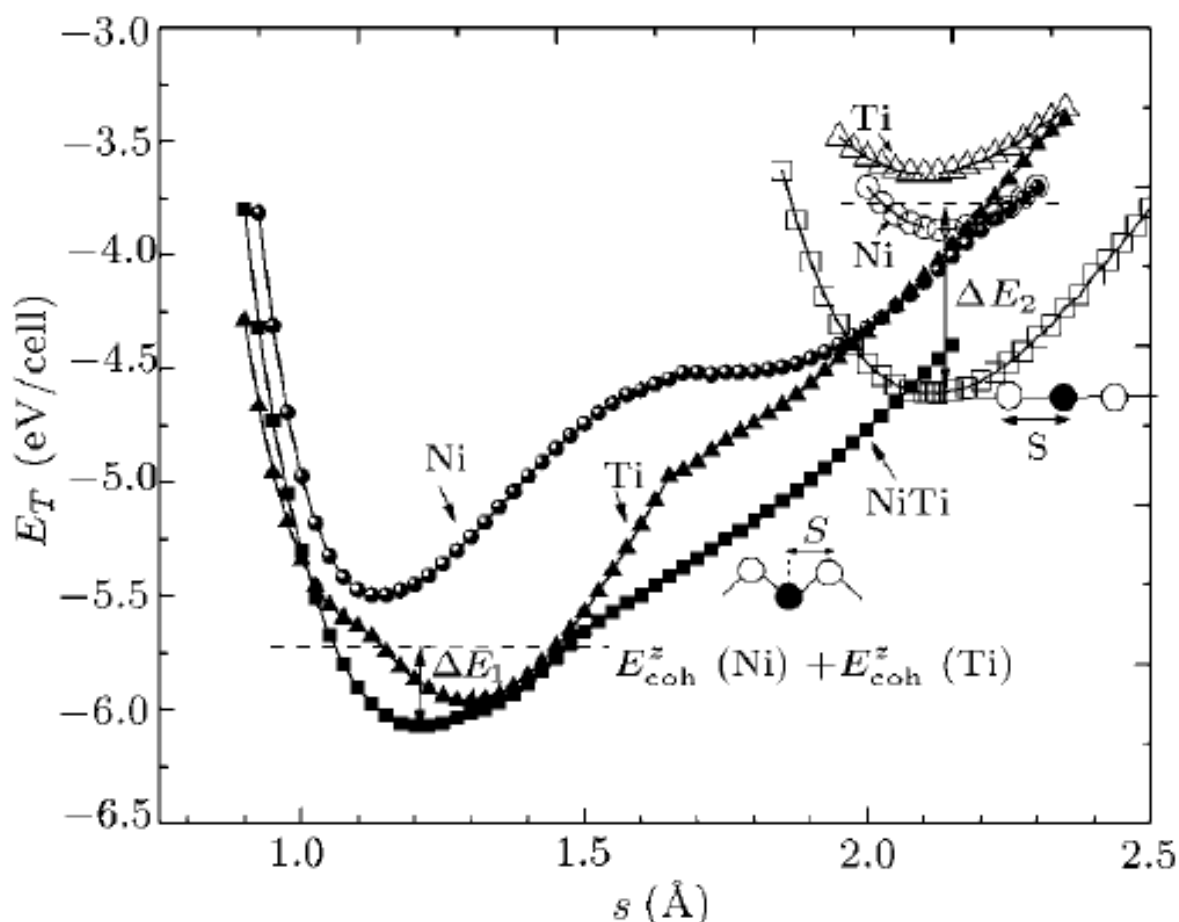


Рис.1.12. Зависимость энергии связи Ti, Ni НП и смешанных Ti-Ni НП от длины НП [44].

Их образование может привести к значительному изменению атомных и электронных свойств исследуемых систем, поэтому актуальным становится теоретическое исследование наиболее стабильных конфигураций, а также анализ их структурной устойчивости.

Так в работе [47] проведено теоретическое исследование возможности формирования Pd, Pt НП и смешанных Pd-Pt НП различными методами теории функционала электронной плотности (ТФЭП). В работе получена возможность формирования выше перечисленных НП, кроме того проведенные исследования показали большую энергетическую стабильность смешанных Pd-Pt НП по сравнению с чистыми Pd, Pt НП. Результаты данной работы согласуются с экспериментальными данными полученными в работе [48]. Кроме того в работе [48] получены данные для разного процентного содержания атомов платины и палладия в системе, проведенные исследования показали сильную зависимость способности к растяжению НП от компонентного состава и геометрии провода. На рисунке 1.13 представлены зависимости значений σ_{zz} (напряжения вдоль оси провода z) от относительного удлинения провода (диаграмма напряжений) (Рис.1.13).

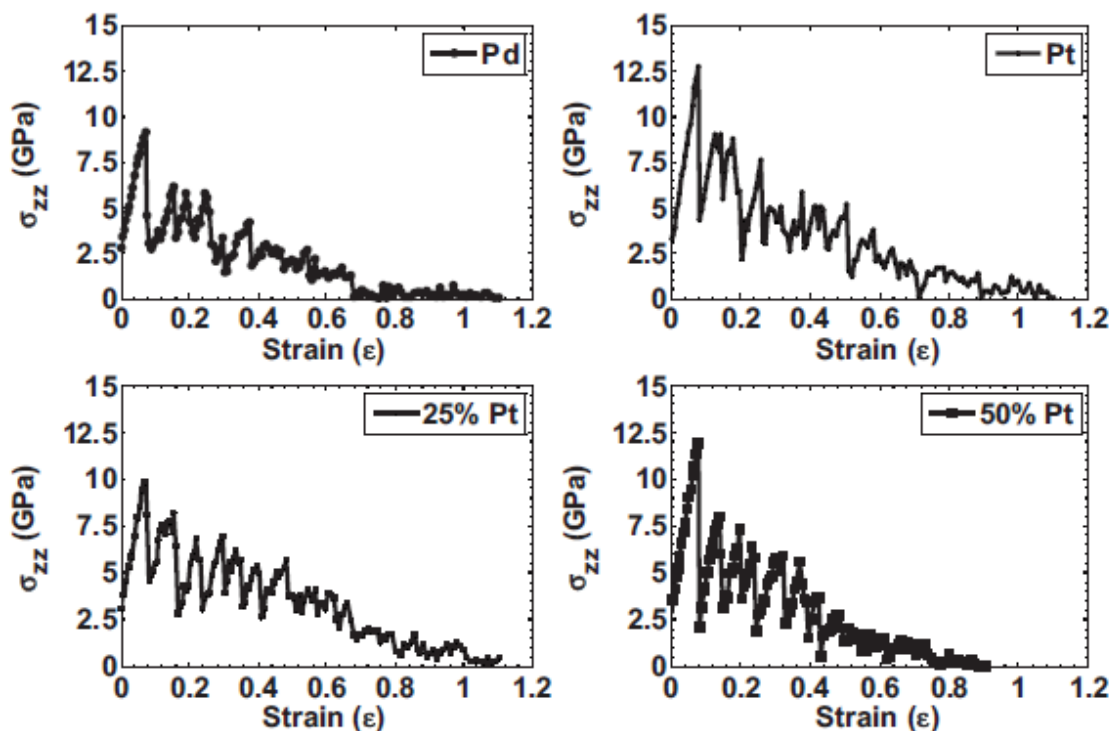
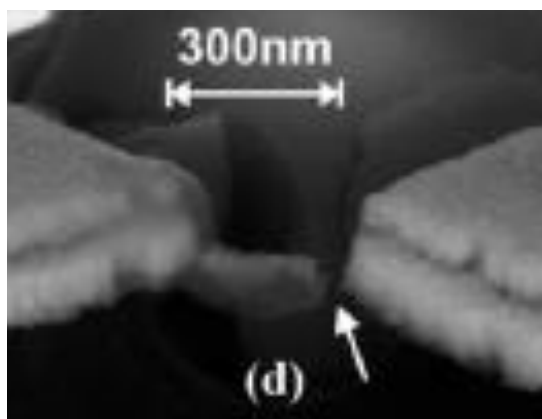
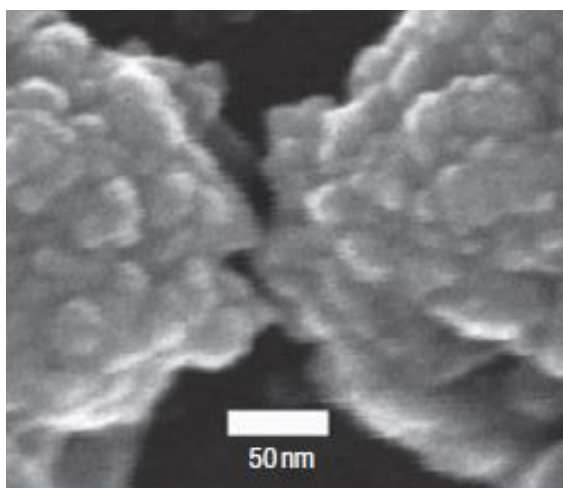


Рис.1.13. Зависимость напряжения вдоль оси провода от относительного удлинения для Pd, Pt, и Pd-Pt смешанных НП соответственно при $T=300$ К[47].

В экспериментальных работах [23,9] были получены одномерные смешанные Au-Co НК стабильные при комнатных температурах. На рисунке 1.14 представлены: СЭМ изображение Au-Co НК а)[9] и ТЭМ-изображение Au-Co НК б)[23]. В экспериментальной работе [52] получены энергетически стабильные при комнатной температуре, смешанные Au-Co наночастицы. В работах [39,23] экспериментально получены стабильные одномерные смешанные Au-Ag и Au-Co НК, показано увеличение стабильности НК (увеличение полной энергии и энергии связи по сравнению с чистыми Au НП при смешении атомов Au с атомами Ag и Co).



а)



б)

Рис.1.14. СЭМ Изображение Au-Co НК (а)[9] и ТЭМ-изображение Au-Co НК (б)[23].

В экспериментальной работе [66] созданы одномерные Pt-Fe НК. В работе [67] экспериментально получены смешанные Pt-Fe НП. На рисунке 1.15 представлено ТЭМ изображение Pt-Fe НП при температуре 80°C [67]. Все эти работы показывают, что в области создания одномерных сплавов и изучения их свойств достигнут значительный прогресс, современные технологии позволяют с большой точностью исследовать квантовые свойства смешанных одномерных систем.

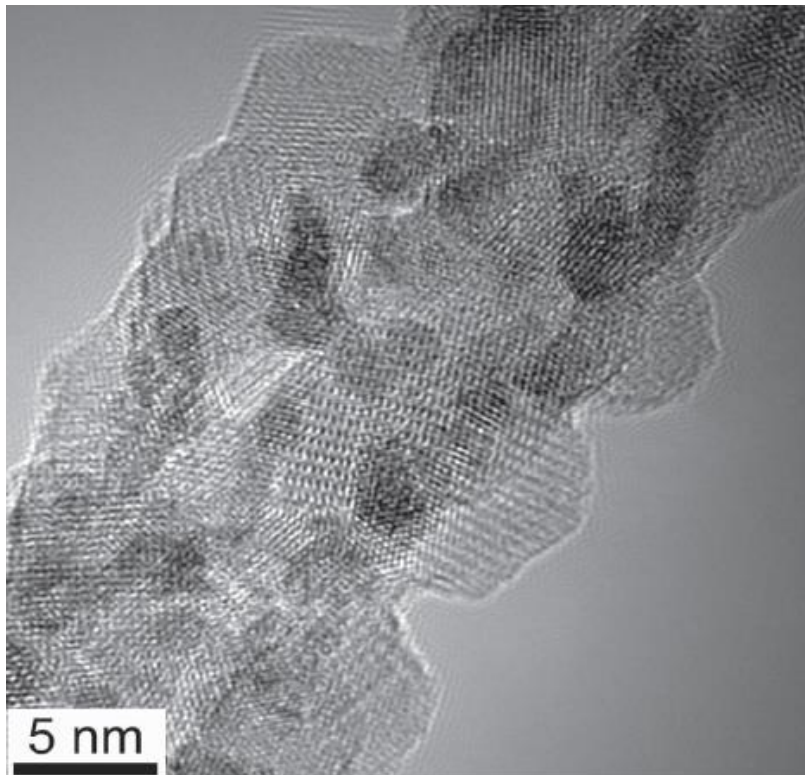


Рис.1.15. ТЭМ изображение Pt-Fe НП [67].

1.2.2. Теоретическое и экспериментальное исследование магнитных свойств смешанных НК и НП.

К наиболее актуальным, перспективным и активно развивающимся в последние годы направлениям исследований в физике относятся: физика твердого тела и физика полупроводников. Исследования в этих областях связаны с возможностью переноса спина электрона (определенным образом ориентированного в пространстве) из магнитоактивного (ферромагнитного) материала в парамагнетик, это так называемый спиновый транспорт. Прикладное направление этих исследований в микроэлектронике получило название «спиновой электроники» или «спинтроники» (spintronics). В современной науке и технике спинтроника связана с разработкой и созданием квантовых одноэлектронных логических структур и спин-информационных систем (спиновой информатики), в которой информационной ячейкой памяти служит спин электрона: один спин – один бит информации [50]. При использовании такого нового способа передачи и записи информации на два порядка увеличиваются плотности магнитной записи и передачи информации.

Последнее время для спинтроники наиболее важным становится исследование возможности смешения в структурах низкой размерности атомов разных сортов, так как получившиеся многокомпонентные структуры могут сочетать в себе различные свойства соединяемых элементов [23,39,51-56,62].

НК и НП из атомов благородных и переходных металлов обладают наибольшей стабильностью благодаря своей низкой реакционной способности. В то же время НК и НП из атомов ферромагнитных элементов, обладая магнитными свойствами, легко вступают во взаимодействие с примесными атомами и молекулами, что в результате приводит к их быстрому разрушению. Большинство стабильных при комнатных температурах проводящих НК (в том числе золотые) являются немагнитными [57-61]. Поэтому появляется новая область исследований – изучение магнитных и транспортных свойств многокомпонентных смешанных НК и НП [51,54,55,62]. Наиболее перспективным на данный момент является исследование свойств смешанных НК и НП из атомов переходных металлов (Au, Pt и др.) и атомов магнитных элементов (Co, Fe, Ni и др.), потому что они могут обладать проводящими свойствами, как и НК из атомов переходных металлов [51, 54, 55]. При этом смешение с атомами магнитных элементов может привести к появлению необычных магнитных свойств у системы в целом, таких как магнитная анизотропия, гигантское баллистическое магнетосопротивление [63- 65], обладая при этом высокой структурной устойчивостью к внешним воздействиям различной природы (например, к

деформациям «растяжения-сжатия», которые возникают в процессе роста и формирования провода, к внедрению примесей различной природы). Уникальные физические свойства тонких пленок и двухкомпонентных монослоев PdFe, PtFe используются для получения низкоразмерных структур (НК и НП) с контролируемыми магнитными свойствами [63-65]. Особо следует отметить экспериментальную работу по изучению магнитной анизотропии Co проводов на подложке Pt(997) [63], в которой обнаружены осцилляции анизотропных магнитных свойств при увеличении ширины Co НП, растущего на ступеньках поверхности Pt(997). На рисунке 1.16 представлена зависимость вектора намагниченности в относительных единицах от угла относительно оси перпендикулярной оси провода. Таким образом посредством изменения элементного состава смешанных НК появляется возможность управления их магнитными свойствами и, как следствие, их проводимостью.

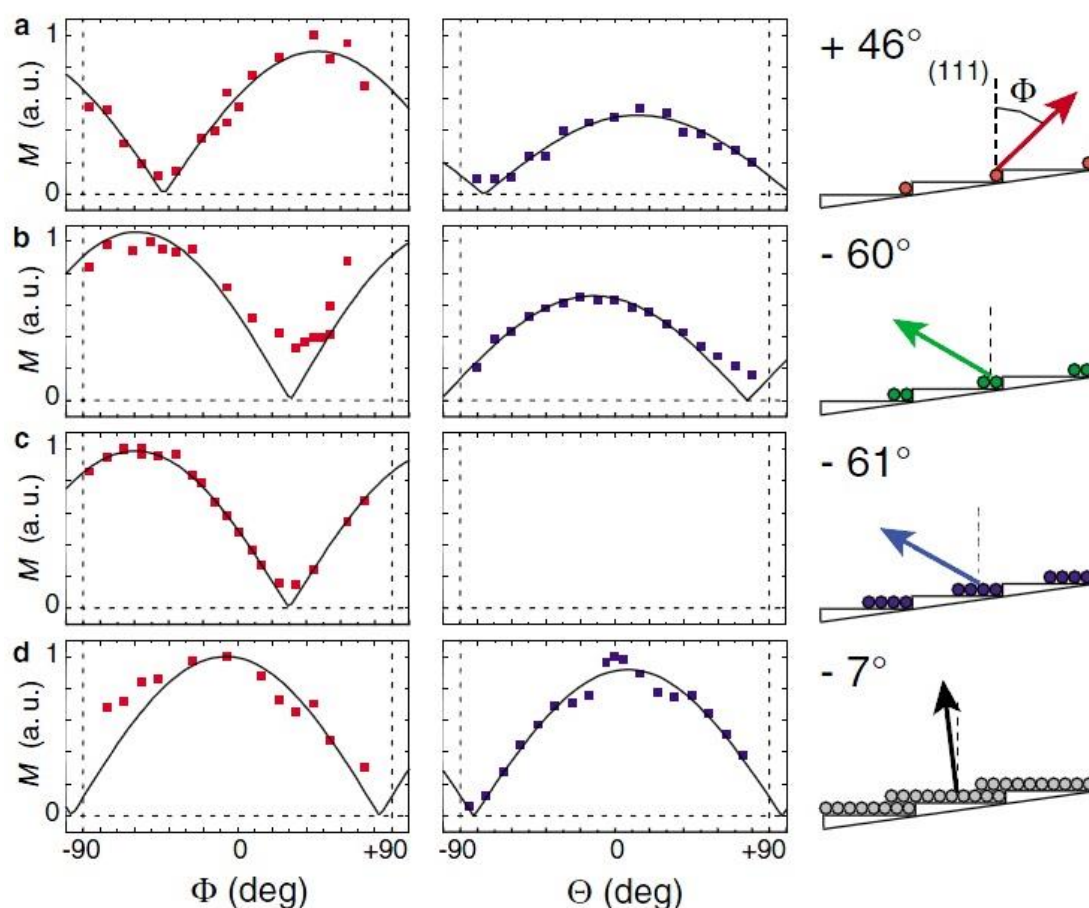


Рис.1.16. Зависимость намагниченности провода от направления намагниченности [63].

Следует заметить, что смешанные НК могут обладать магнитными свойствами (наряду с высокой структурной стабильности и низкой химической реактивностью), которыми можно управлять путем изменения их состава. Наиболее заметный вклад в развитие этой области исследований внесли экспериментальные работы [23,9]. В работе [9] обнаружено гигантское магнитосопротивление в квази-1D смешанных Au-Co НК, которое

зависит от компонентного состава НК. На рисунке 1.17 приведены зависимости гигантского магнетосопротивления от компонентного состава Au-Co НК.

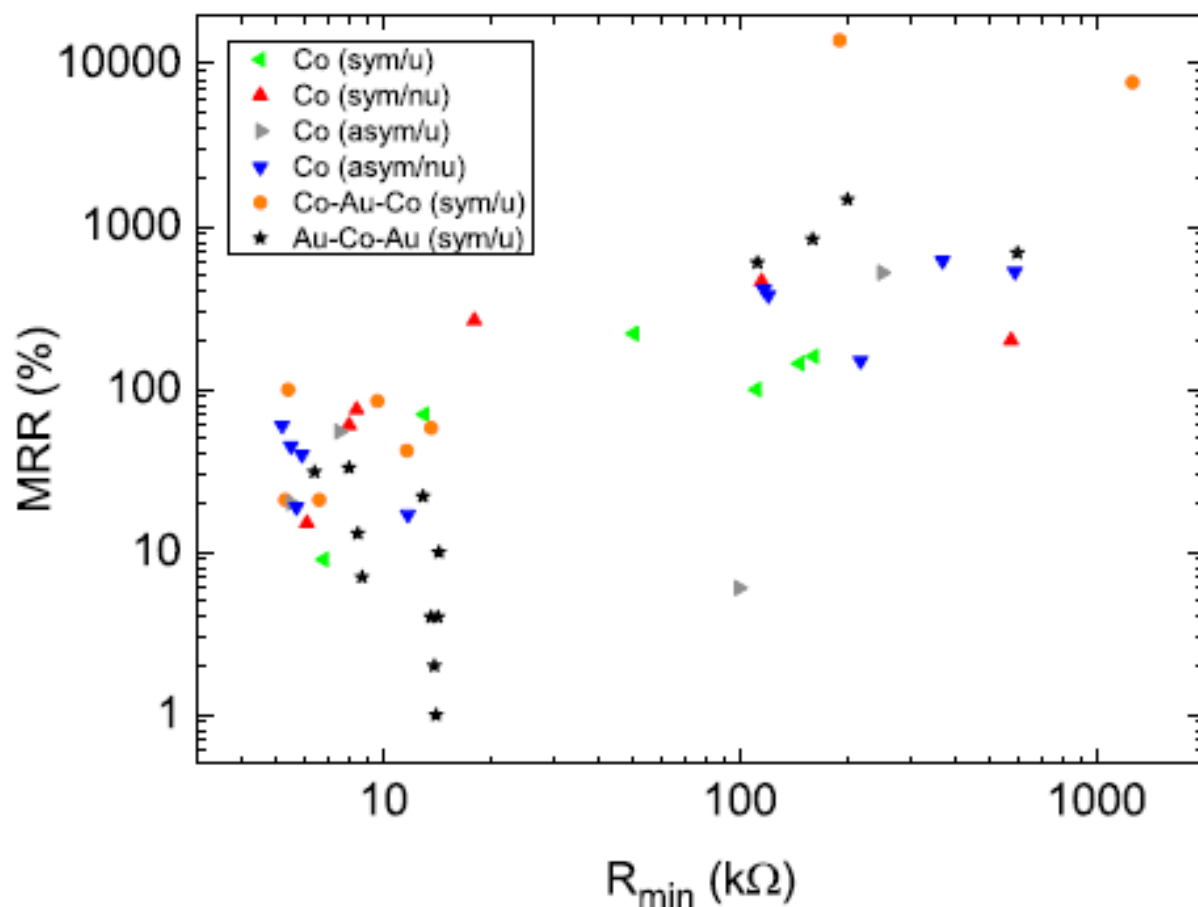


Рис.1.17. Зависимость гигантского магнетосопротивления от сопротивления при различном компонентном составе провода Au-Co НК [9].

1.2.3. Теоретическое и экспериментальное исследование квантового баллистического электронного транспорта через одномерные НК и НП.

Одним из уникальных свойств одномерных наноструктур является квантовая электронная проводимость даже при комнатных температурах. При этом ток через такие структуры может переноситься всего лишь одним электроном. Изучение электронных свойств одномерных наноструктур занимает важное место в современных научных исследованиях. Проводимость НК носит чисто квантовый характер, подтвержденный и проверенный во многих теоретических и экспериментальных работах [4,9,15,17,18,20,37,38,41,52-55,68-78]. Проводимость НК принимает целочисленные значения, кратные кванту проводимости $G_0 = 2e^2/h$, где e - заряд электрона, h – постоянная Планка[49].

В теоретической работе [68] подробно исследованы транспортные свойства Au НК. В работе обнаружено, что проводимость сильно зависит от деформаций растяжения -

сжатия НК. Расчёты показали, что максимальное значение проводимости в Au НК $1G_0$. На рисунке 1.18 представлена зависимость проводимости а) и энергии связи в проводе б) от длины провода. Кроме того в данной работе проведено теоретическое исследование электронной структуры атомов Au НК. Расчёты показали, что проводимость в Au НК осуществляется через s - d_z^2 d_{zx} и d_{zy} гибридные орбитали [68].

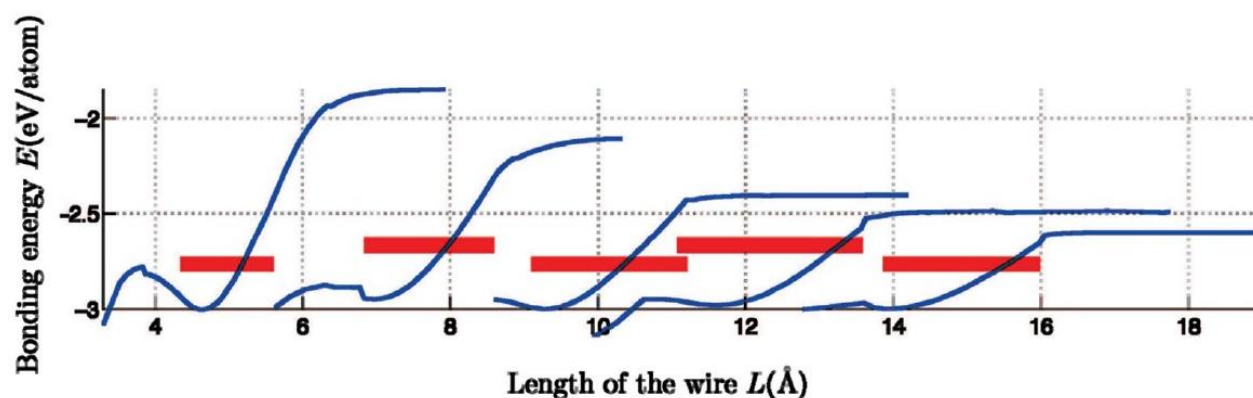
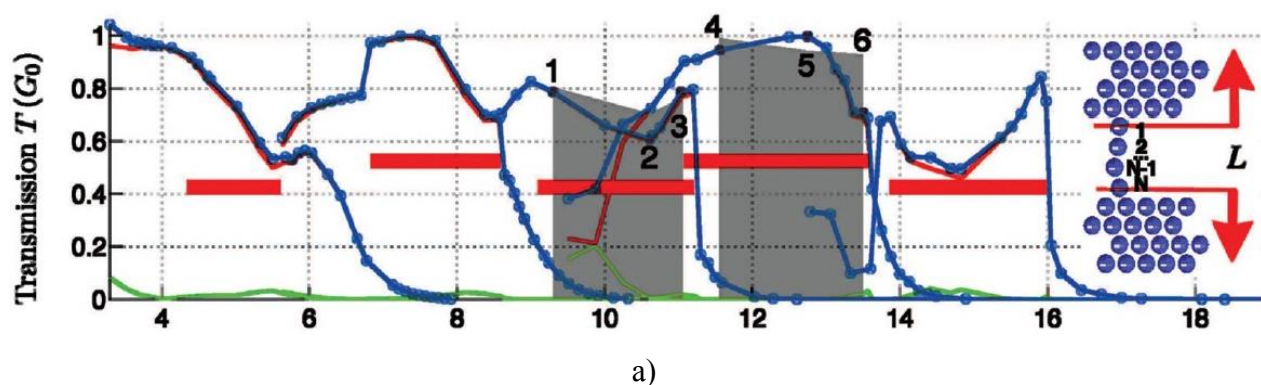


Рис.1.18. Зависимости: коэффициента проводимости а) и энергии связи б) от длины провода [68].

В экспериментальной работе [2] получены значения проводимости для чистых золотых одномерных НК порядка $1G_0$ в случае линейного НК, что также подтверждается теоретическими расчётами, проведенными в данной диссертации. На рисунке 1.19 представлена зависимость проводимости от времени существования для Au НК.

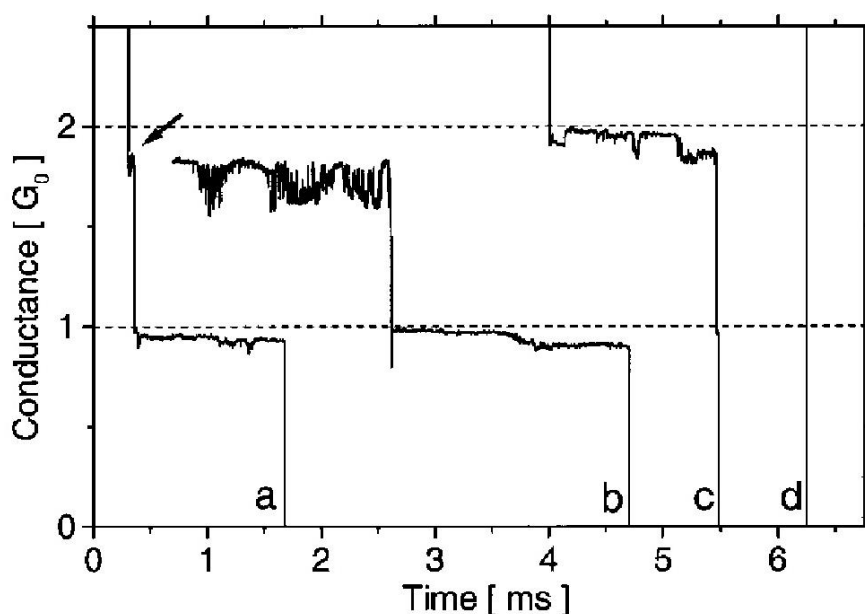


Рис.1.19. Зависимость проводимости от времени для Au НК[2].

В работе [38] экспериментально исследованы проводящие свойства НК Co, Pd, Pt. В этой работе получены значения проводимости для исследованных систем: порядка $0.5 G_0$ для палладиевых и платиновых НК при комнатной температуре. На рисунке 1.20 представлен график проводимости Co НК.

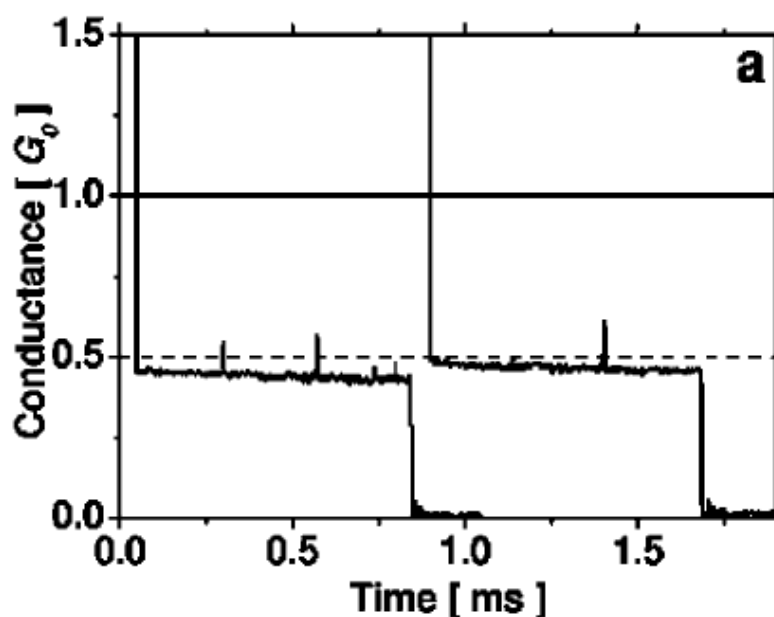


Рис.1.20. Зависимость проводимости от времени существования Co НК при его формировании методом МКРК [38].

В работе [4] получена зависимость проводимости (рис.1.21) от деформаций растяжения и сжатия Au НК. В этой работе отмечено, что в связи зависимостью проводимости от геометрии НК в процессе эксперимента необходимо учитывать порядок и расположение атомов в цепи контакта.

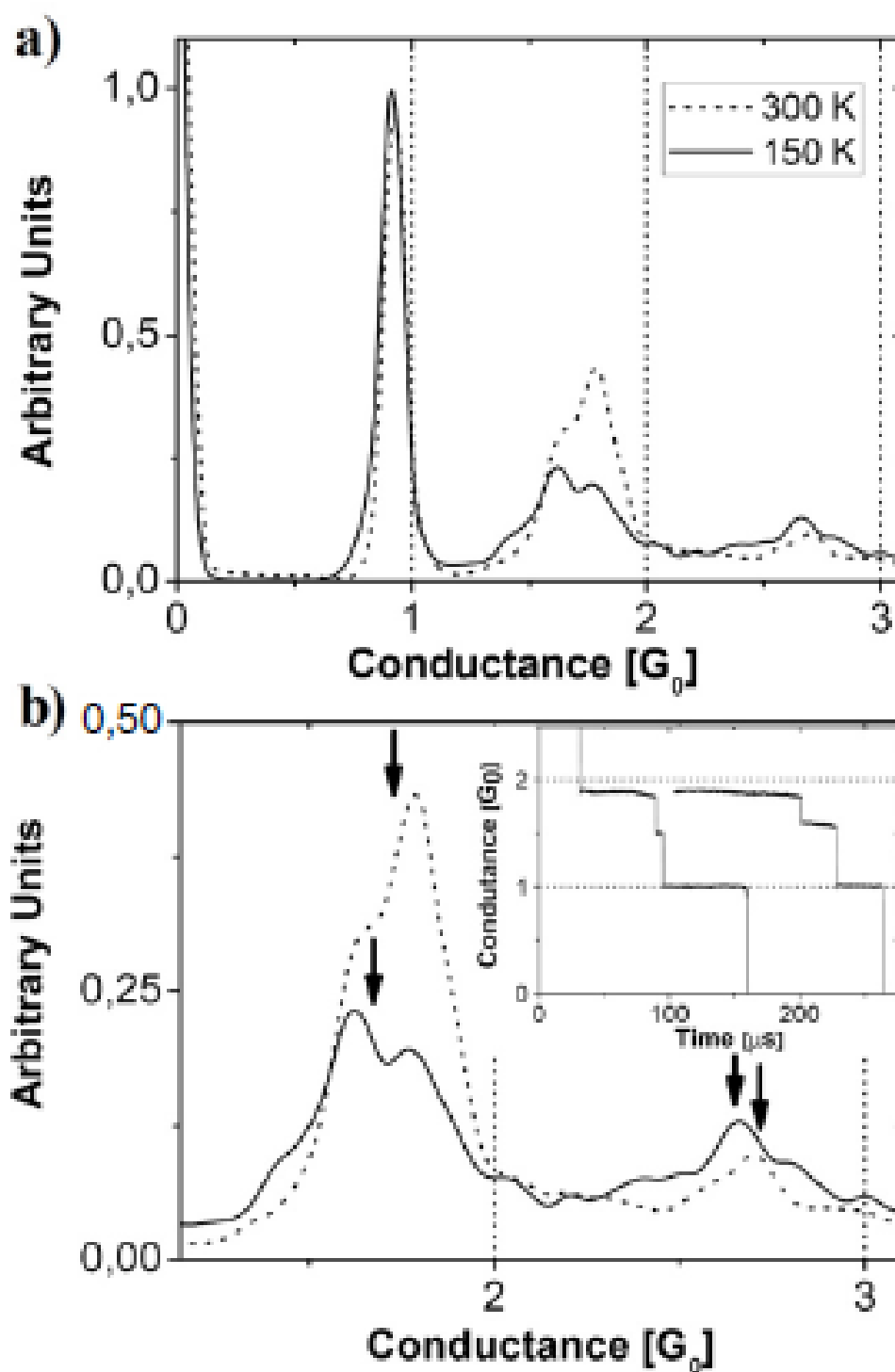
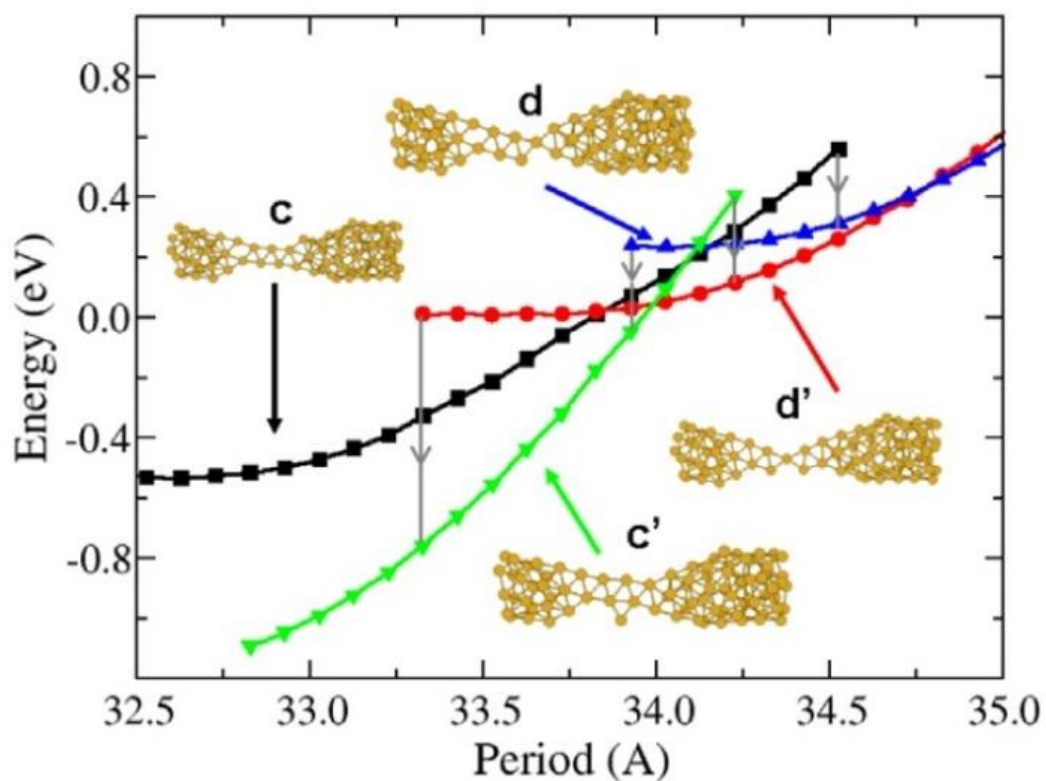
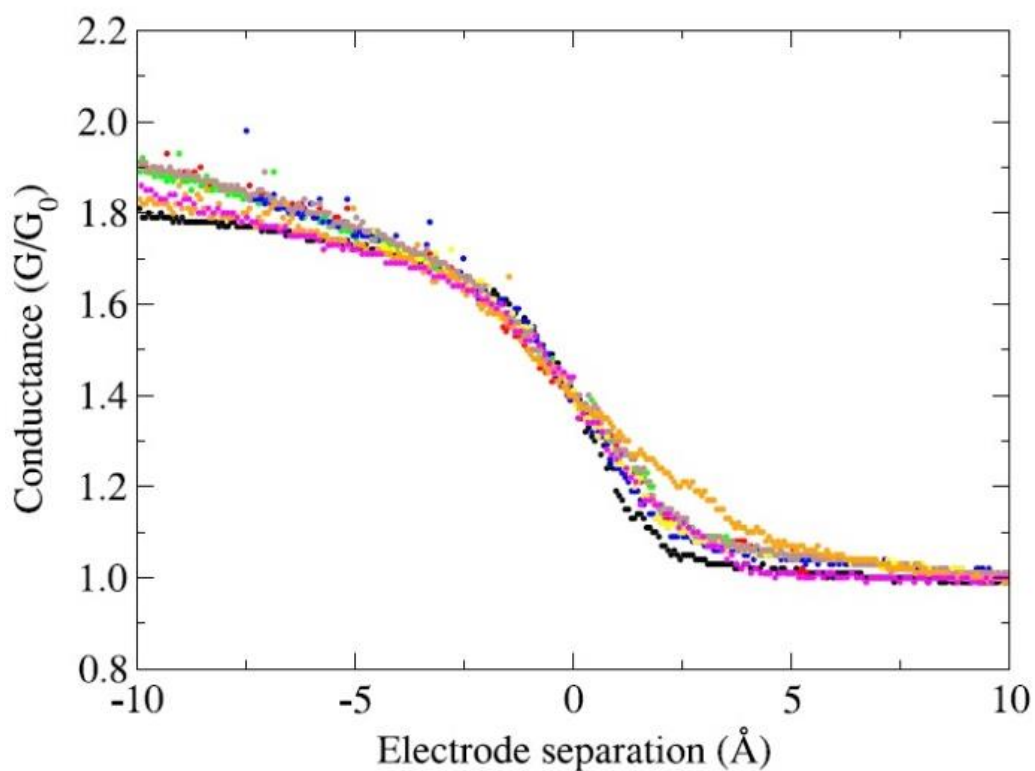


Рис.1.21. Диаграмма проводимости Au НК [4].

В работе [71] экспериментально и теоретически исследована проводимость в Au НК. Исследована проводимость НК при 100K. Теоретическое исследование показало зависимость проводимости Au НК от их геометрии. На рисунке 1.22 представлены зависимость полной энергии НК от межатомного расстояния а) и зависимость проводимости от расстояния между электродами в процессе растяжения Au НК б) [71] б).



а)



б)

Рис.1.22. Зависимость энергии от периода решётки а) и зависимость проводимости от расстояния между электродами в процессе растяжения Au НК б) [71].

Подробное исследование проводимости Au НП и Co НП проведено в работе [72]. Исследования проводимости при деформациях растяжения-сжатия показали, что в Au НП происходит увеличение проводимости при переходе к конфигурации «зиг-заг», при этом

значение проводимости увеличивается в 2 раза ($2G_0$). Аналогичные результаты были получены для кобальтовых НП. На рисунке 1.23 представлена зависимость проводимости Au НП от параметра решётки [72]. Кроме того в работе с помощью теоретических расчётов подтверждено, что Au НП не могут быть спин-поляризованными, а Co НП наоборот обладает спиновой поляризацией, при этом один из каналов проводимости Co НП обладает такой же проводимостью как и Au НП.

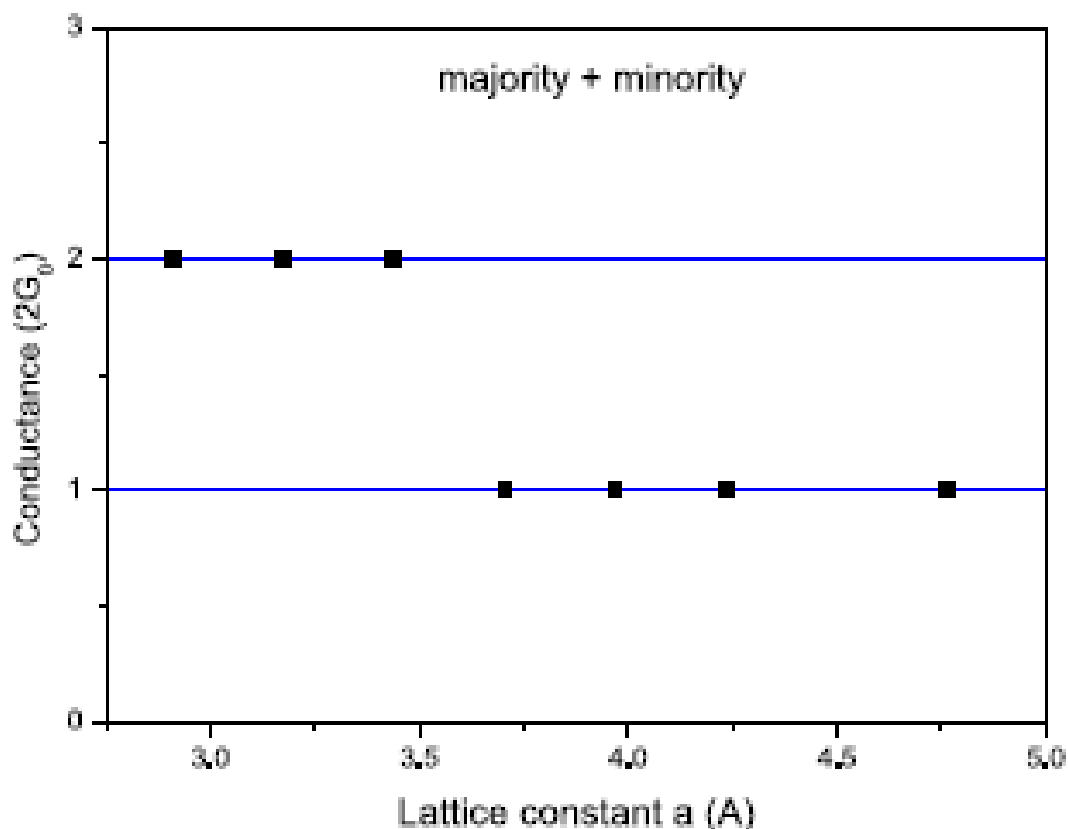


Рис.1.23. Зависимость проводимости Au НП от параметра решётки [72].

Отсутствие магнитных свойств в наиболее стабильных проводящих НК и НП (Au, Ag) при комнатной температуре, а также нестабильность магнитных наноструктур к внешним воздействиям, привело к изучению квантовых магнитных свойств смешанных одномерных НК и НП, которые обладают высокой реакционной способностью.

Экспериментальное исследование проводимости смешанных Au-Pd и Au-Ag НК показало, что проводимость смешанных контактов в значительной степени зависит от концентрации атомов Pd и Ag соответственно [54]. На рисунке 1.24 представлена диаграмма проводимости для различного компонентного содержания атомов Au и Pd в $Au_{1-x}Pd_x$ НК. В смешанных НК (Au-Pd) при увеличении числа примесных атомов палладия наблюдается полное исчезновение пика проводимости $1G_0$ на диаграмме проводимости (рис. 1.24), в то время как в НК Au-Ag даже при полном замещении атомов золота атомами серебра пик проводимости $1G_0$ не исчезает.

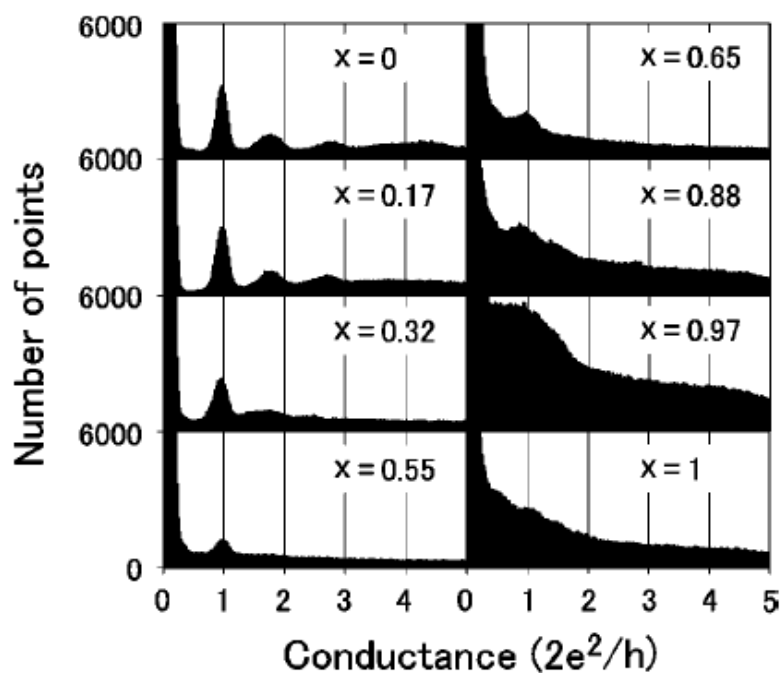


Рис.1.24. Диаграмма проводимости для различного содержания атомов Au и Pd в $Au_{1-x}Pd_x$ НК [54].

В работе [73] получены смешанные магнитные Au-Co НК, в которых обнаружено увеличение проводимости при добавлении атомов Co в чистый золотой НК. На рисунке 1.25 представлено схематическое изображение исследуемых НК и НП а) и зонная структура Au-Co НК. Исследования электронной структуры смешанного Au-Co НК и смешанного Au-Co НП показали, что на уровне Ферми у НК и НП формируются одинаковые гибридные орбитали ($d_{xz,yz}$, d_{xy,x^2-y^2}) отвечающие за появление проводимости в исследуемых НК (Рис.1.25).

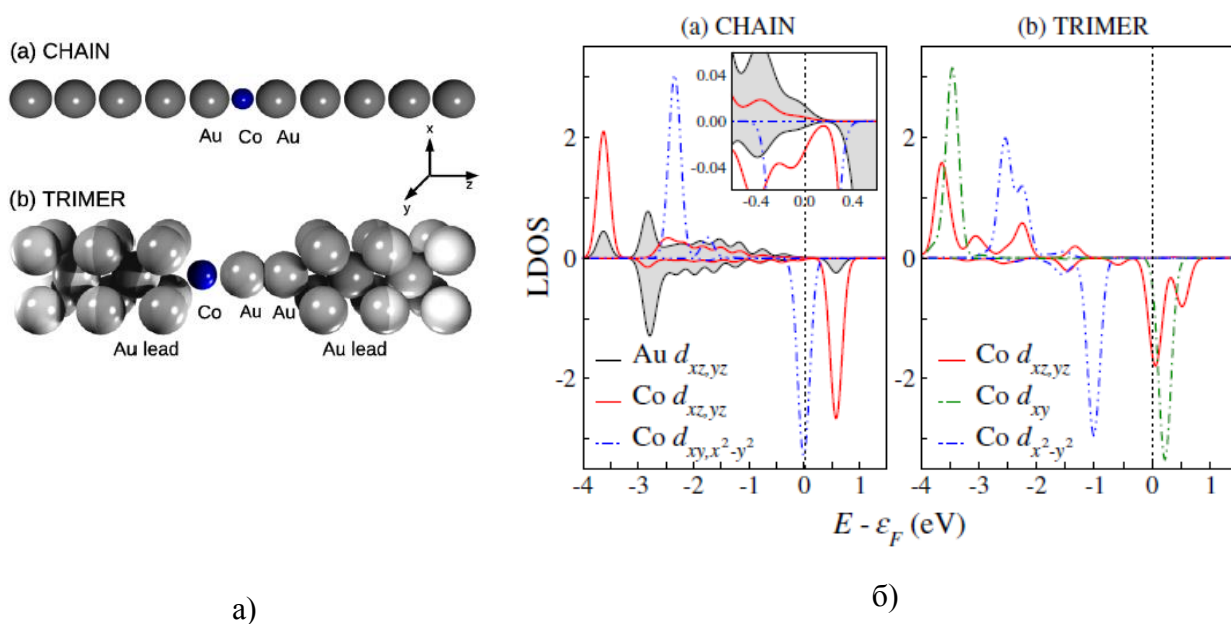


Рис.1.25. Схематическое изображение исследуемых НК и НП (а) и зависимость парциальной плотности состояний от энергии (б)[73].

В теоретической работе методами функций Грина и Корринги-Кона-Ростокера [55] проведено исследование проводимости через смешанные Au-X НК, где X= Co, Fe, Pd. В работе рассмотрен случай смешанного НК, в котором атомом цепи является атом Co (X= Co) при этом проводимость принимает значения порядка 1-1.2 G_0 (рис.1.26). На рисунке 1.26 представлена модель Au-Co НК а) и зависимость проводимости Au-Co НК от числа атомов Co в центральном слое НК . [55]

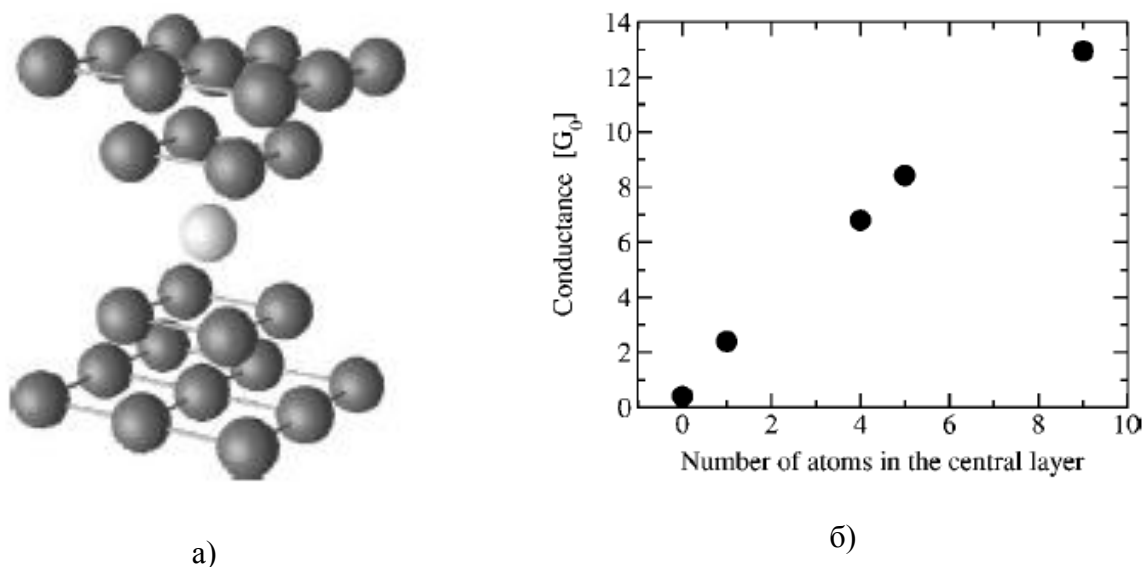


Рис.1.26. Модель исследуемого НК (а) и зависимость проводимости Au-Co НК от числа атомов Co в центральном слое НК (б) [55].

Проведенное в работе исследование показало зависимость проводимости от положения Co, Fe и Pd атомов в цепи НК. На рисунке 1.27 представлены значения проводимости от числа X атомов в соответствующем слое Au НК. Кроме того, в работе обнаружено, что механизм проводимости меняется в зависимости от положения магнитных атомов в цепи НК, так как он обусловлен s-d взаимодействиями между орбиталями X- атомов.

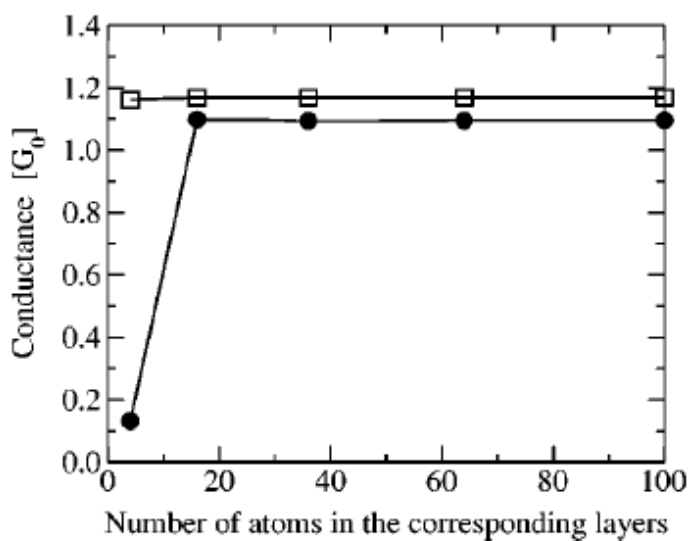


Рис.1.27. Значения проводимости от числа атомов в соответствующем слое Au НК[55].

В экспериментальной работе [23] получены значения проводимости $1 G_0$ для одномерных Au-Co НК. Кроме того обнаружена зависимость проводимости контакта от угла намагниченности в системе [23]. На рисунке 1.28 представлена зависимость проводимости в Au-Co НК от вектора намагниченности.

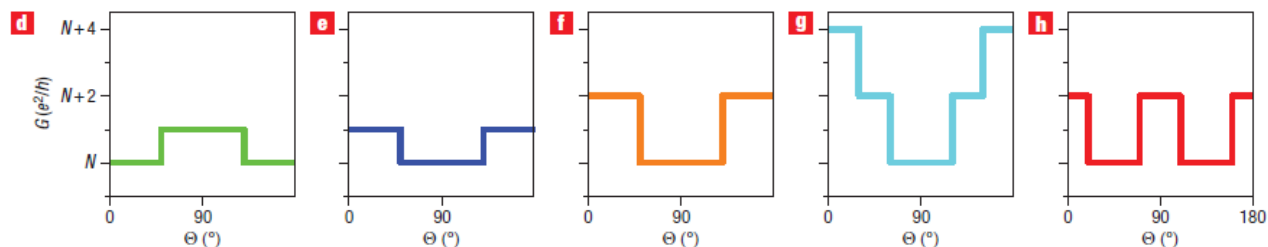


Рис.1.28. Зависимость проводимости от угла намагниченности Au-Co НК [23].

В экспериментальной работе [9] также проведено исследование проводимости смешанного Au-Co НК. На рисунке 1.29 представлена диаграмма проводимости Au-Co НК.

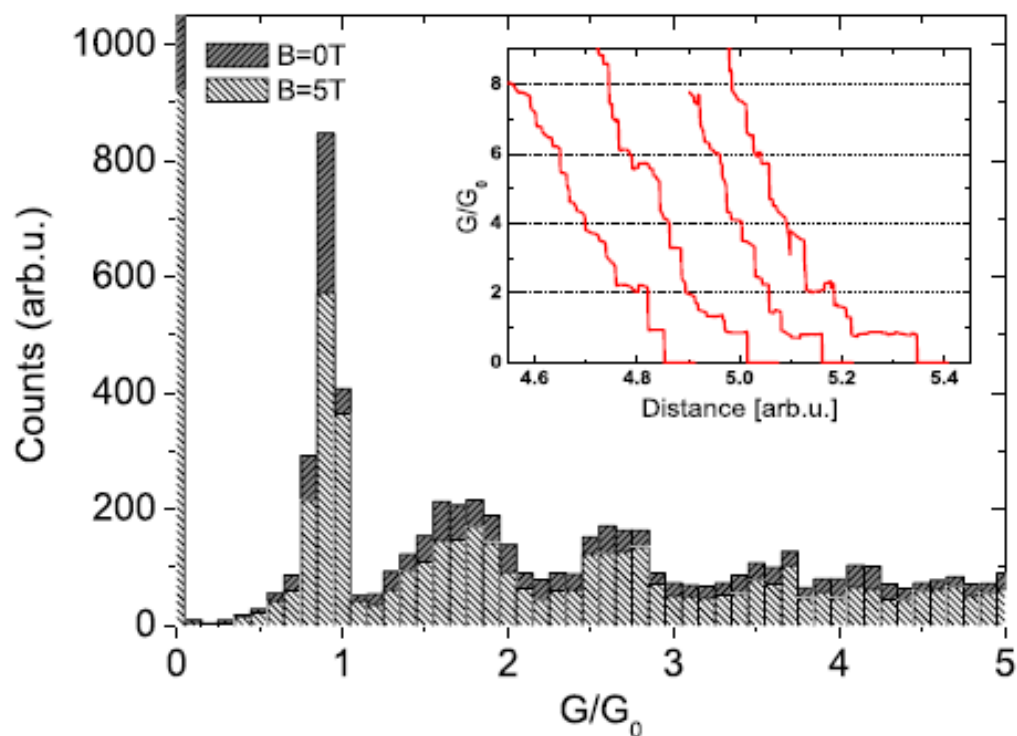
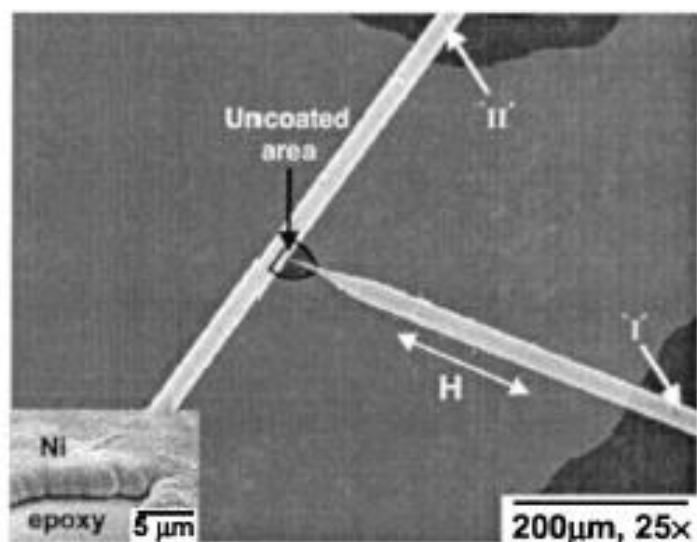
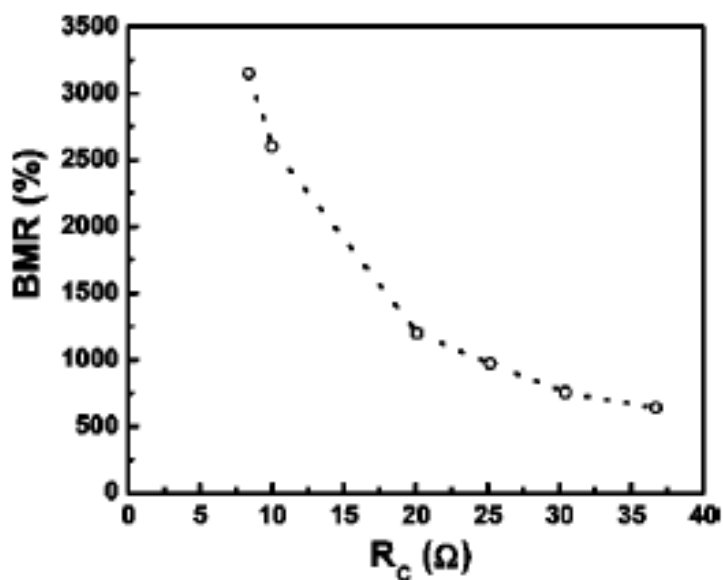


Рис.1.29. Диаграмма проводимости Au-Co НК [9].

Открытие баллистического магнетосопротивления привело к активному изучению возможностей управления спином атомов в НК и НП и как следствие их транспортными свойствами. Связь между магнитными и транспортными свойствами НК была впервые установлена в экспериментальной работе [74], в котором он был назван гигантским магнетосопротивлением (зависимость сопротивления НК от направления внешнего магнитного поля) (Рис.1.32). На рисунке 1.30 представлены: ПЭМ изображение NI НК а) и зависимость сопротивления НК от направления внешнего магнитного поля б)[74].



а)



б)

Рис.1.30. ПЭМ изображение поучения НК (а) и зависимость сопротивления НК от направления внешнего магнитного поля (б)[74].

Обнаружение гигантского магнетосопротивления открывает принципиально новый механизм управления магнитными и проводящими свойствами наноструктур [75, 76]. В работе [75] показано, что длинные наносекундные импульсы спин-поляризованного электрического тока могут передвигать магнитные области вдоль провода со скоростью на 110 (м /с). Это значение скорости в сто раз превышает все известные на данный момент способы передачи информации. В Лаборатории IBM (Йорктаун, Нью-Йорк) с помощью CMOS-технологии получен первый прототип памяти на основе «гигантского магнетосопротивления» в магнитных никелевых НП.

Передавая «спин-поляризованный» ток через устройство, доменные стенки с разной намагниченностью могут перемещаться по магнитным дорожкам (Рис.1.31). Токи

генерируют с помощью транзистора, подключенного к нижней части электродов, которые в свою очередь подключены к каждой дорожке. Каждый транзистор может хранить 100 бит информации, в то время как в устройствах твердотельной памяти может содержаться всего лишь один бит.

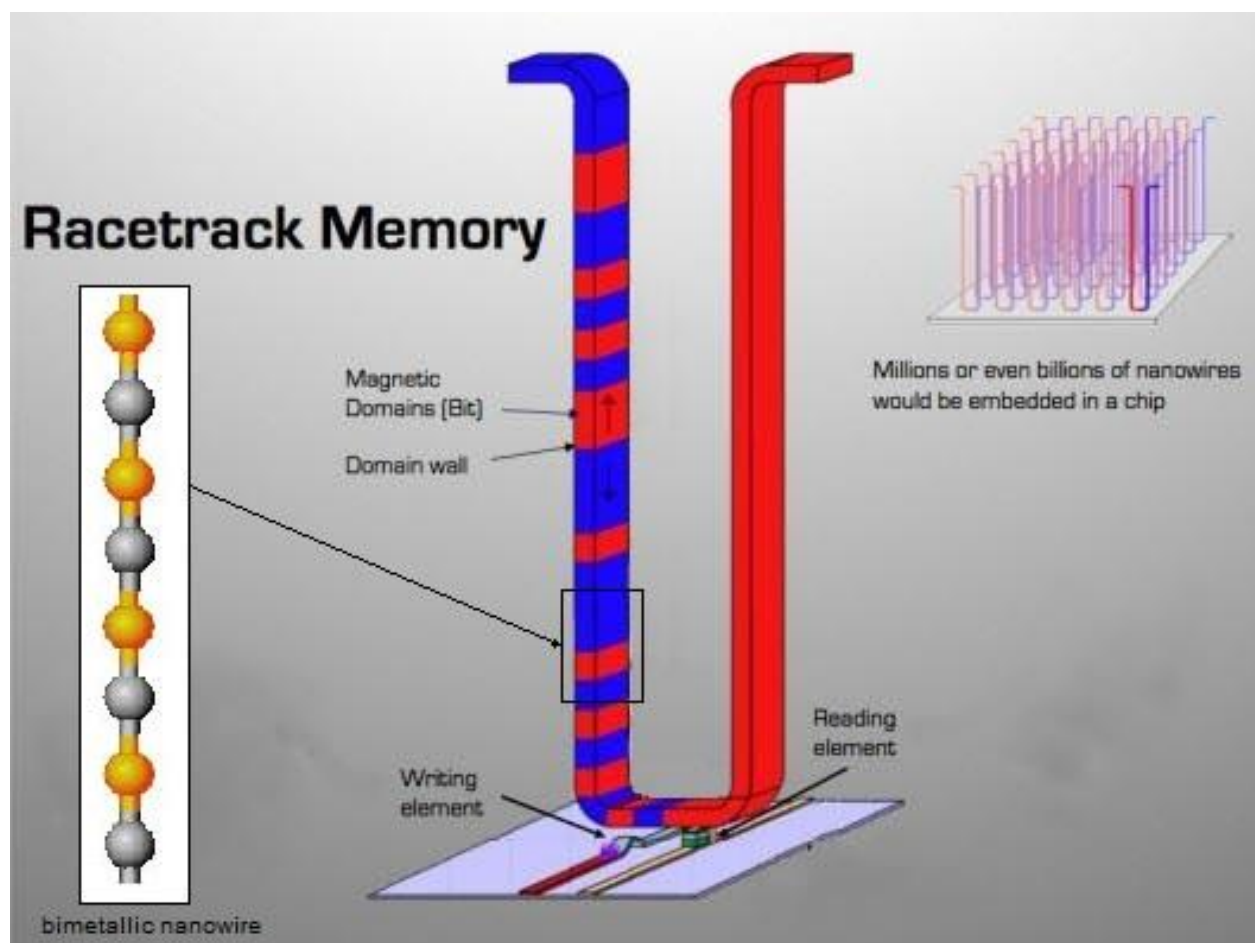


Рис. 1.31. Схематическое представление устройства racetrack memory из смешанных атомных НП [75].

Устройство «Racetrack memory» основано на переносе информации с помощью спинов электронов. С помощью данного метода точность позиции определяется с атомарной точностью вдоль НП (которая является дорожкой записи). Управляя электрическими импульсами в устройстве, можно перемещать доменные стенки со скоростью порядка $\sim 100 \cdot 10^3$ (м/с). То есть информация переносится на сотни миль в час. Кроме того, устройство позволяет прервать передачу информации настолько точно, что в необходимом положении можно получить доступ к огромному количеству хранимой информации, менее чем за одну миллиардную секунды.

§1.2.4 Проводимость магнитных НК и НП: спин-поляризованный электронный транспорт, спиновая фильтрация. Теория и эксперимент.

Развитие современных технологий требует изучения возможности миниатюризации электроники. Заметное развитие в исследованиях наноэлектроники обеспечивается

длительными экспериментальными и теоретическими исследованиями спин-поляризованного электронного транспорта в магнитных одномерных (1D) наноструктурах, таких как НП и НК. То есть с развитием спинтроники на первое место выходит изучение транспортных свойств магнитных НК и НП. Ток через такие структуры может быть спин-поляризованным, что позволяет вдвое увеличивать плотность записи и передачи информации.

В теоретической работе [77] с помощью первопринципных расчётов получен спин-поляризованный транспорт через одномерный Pt НК [77]. На рисунке 1.32 представлена зависимость проводимости от полной энергии Pt НК.

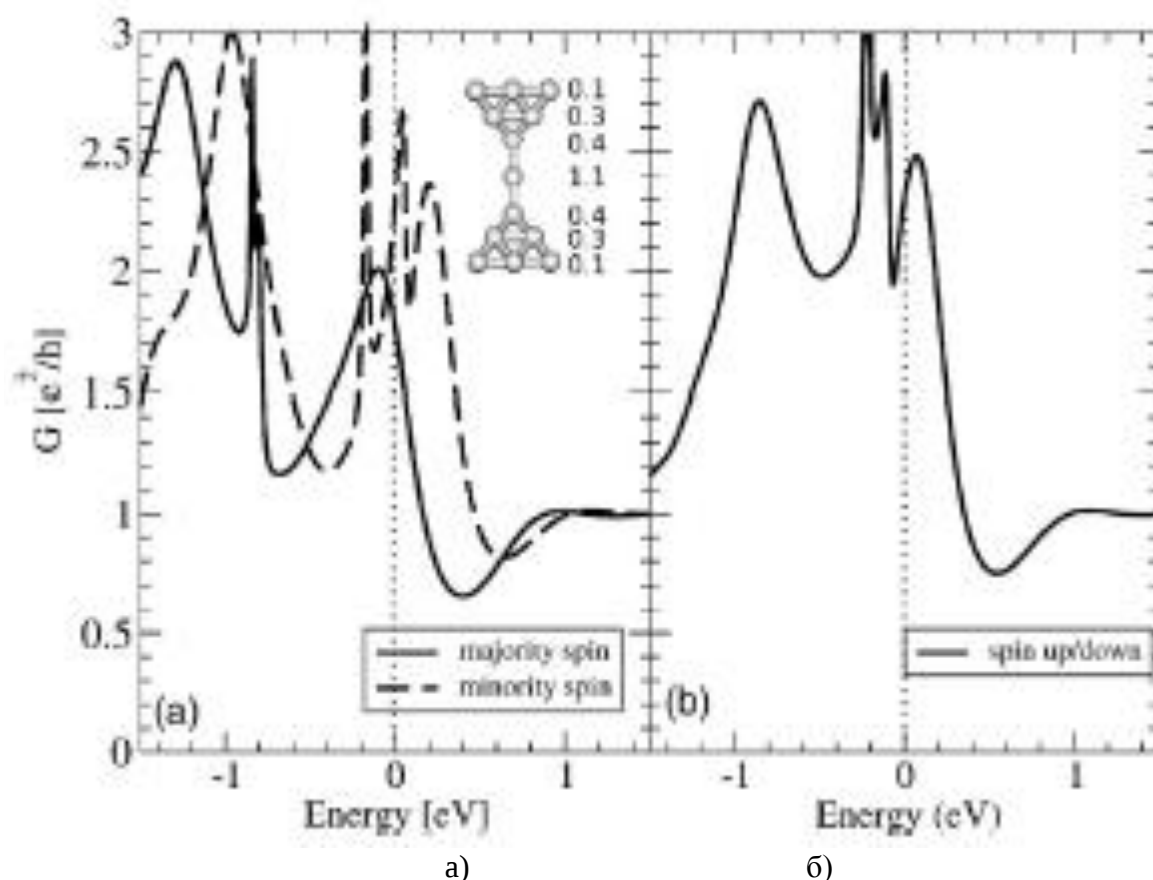


Рис.1.32. Зависимость проводимости от полной энергии в Pt НК: по каждому из каналов проводимости (а) и полное значение (б) [77].

В теоретической работе [78] проведено исследование спин-поляризованного транспорта в смешанном Au-Co НК. В работе выявлена сильная зависимость проводимости от геометрии Au-Co НК (рис.35). На рисунке 1.33 представлены модель Au-Co НК и проводимость Au-Co НК для различных конфигураций цепи провода в контакте: линейной а) и конфигурации «зигзаг» б).

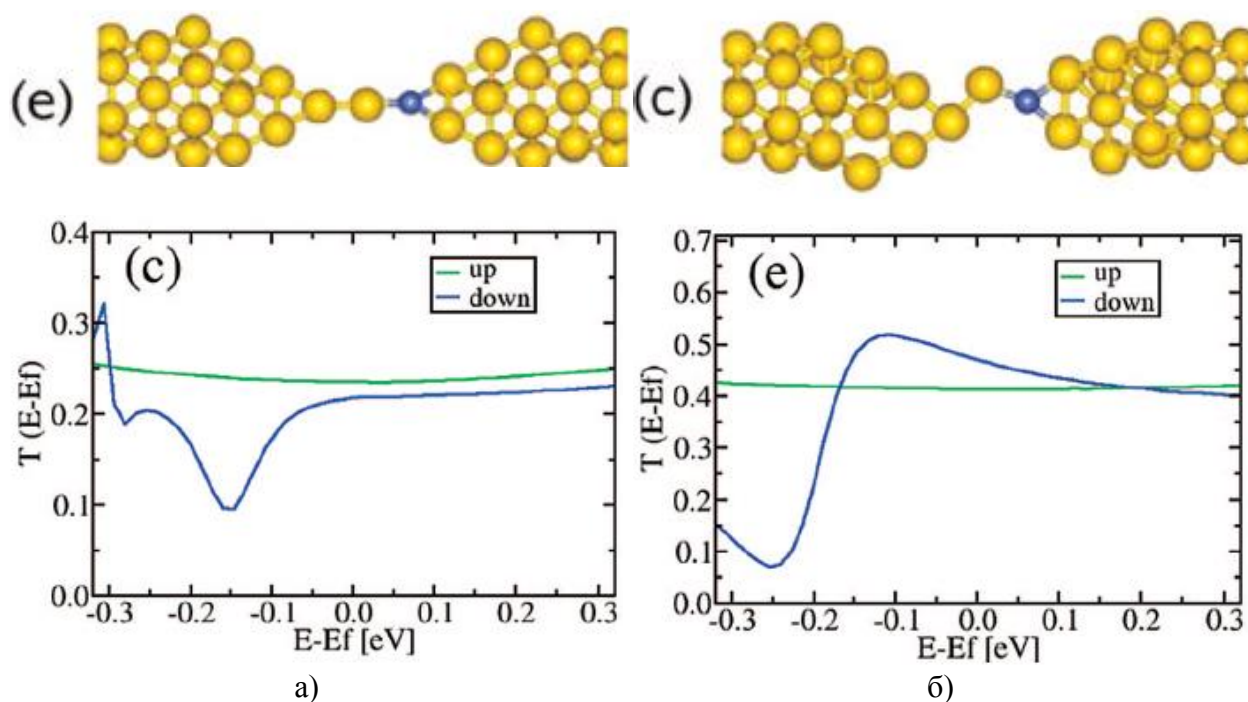
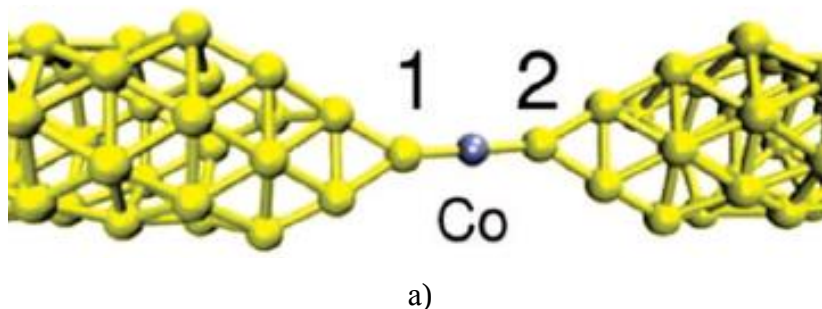


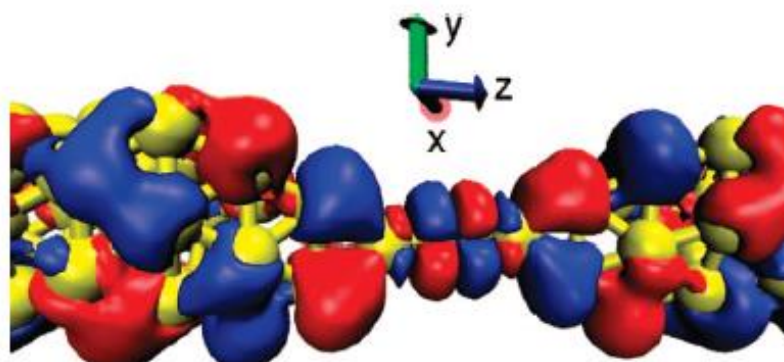
Рис.1.33. Модель Au-Co НК и зависимость коэффициентов проводимости от энергии Au-Co НК: для линейной конфигурации цепи провода(а) и для конфигурации «зиг-заг» (б) [78].

Одним из наиболее эффективных на сегодняшний день методов управления спиновыми свойствами структур является применение частного случая спиновой поляризации - спиновая фильтрация. Спиновые фильтры могут использоваться в устройствах спинтроники в качестве нанотранзисторов пропускающих ток только с одним направлением спина (по другому каналу проводимость отсутствует).

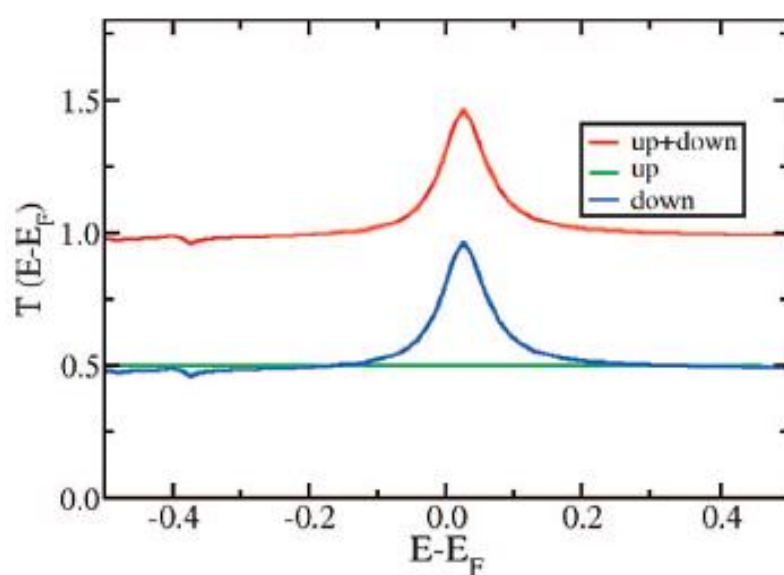
В работе [78] исследована электронная структура Au-Co НК. Когда атом Co находится на краю цепи Au-Co НК геометрия провода позволяет формироваться s-d гибридной зоне, которая обеспечивает проводимость Au-Co НК. В случае нахождения атома Co в центре Au-Co НК образуется два независимых канала проводимости (Рис.1.34).

На рисунке 1.34 представлены проводимость а), распределение электронной плотности Au-Co НК б) и модель Au-Co НК в). На основе анализа электронной структуры смешанных систем Au-Co выдвинуто предположение, что в смешанных системах Au-Co возможно появление спиновой фильтрации электронного тока. [78]





б)



в)

Рис.1.34. Зависимость коэффициента проводимости от энергии (а), распределение электронной плотности Au-Co НК (б) и модель Au-Co НК (в) [78].

В теоретической работе [79] первопринципными методами теории функционала электронной плотности исследованы свойства слоистых структур FePtFe НП. Исследование магнитных свойств показало наличие ферромагнитного порядка в FePtFe НП. Проведенные исследования показали изменение проводимости при увеличении толщины слоёв Pt. Кроме того обнаружено изменение магнитного момента и спиновой поляризации в зависимости от геометрии структуры смешанных НК [79]. В работе показано, что в системе происходит изменение направления спина электронов, обусловленное изменением толщины слоя атомов Pt. Полученные в работе результаты предсказывают возможность существования состояния спиновой фильтрации в PtFe НП. На рисунке 1.35 представлены модель исследуемых НК а) и зонная структура PtFe НП.

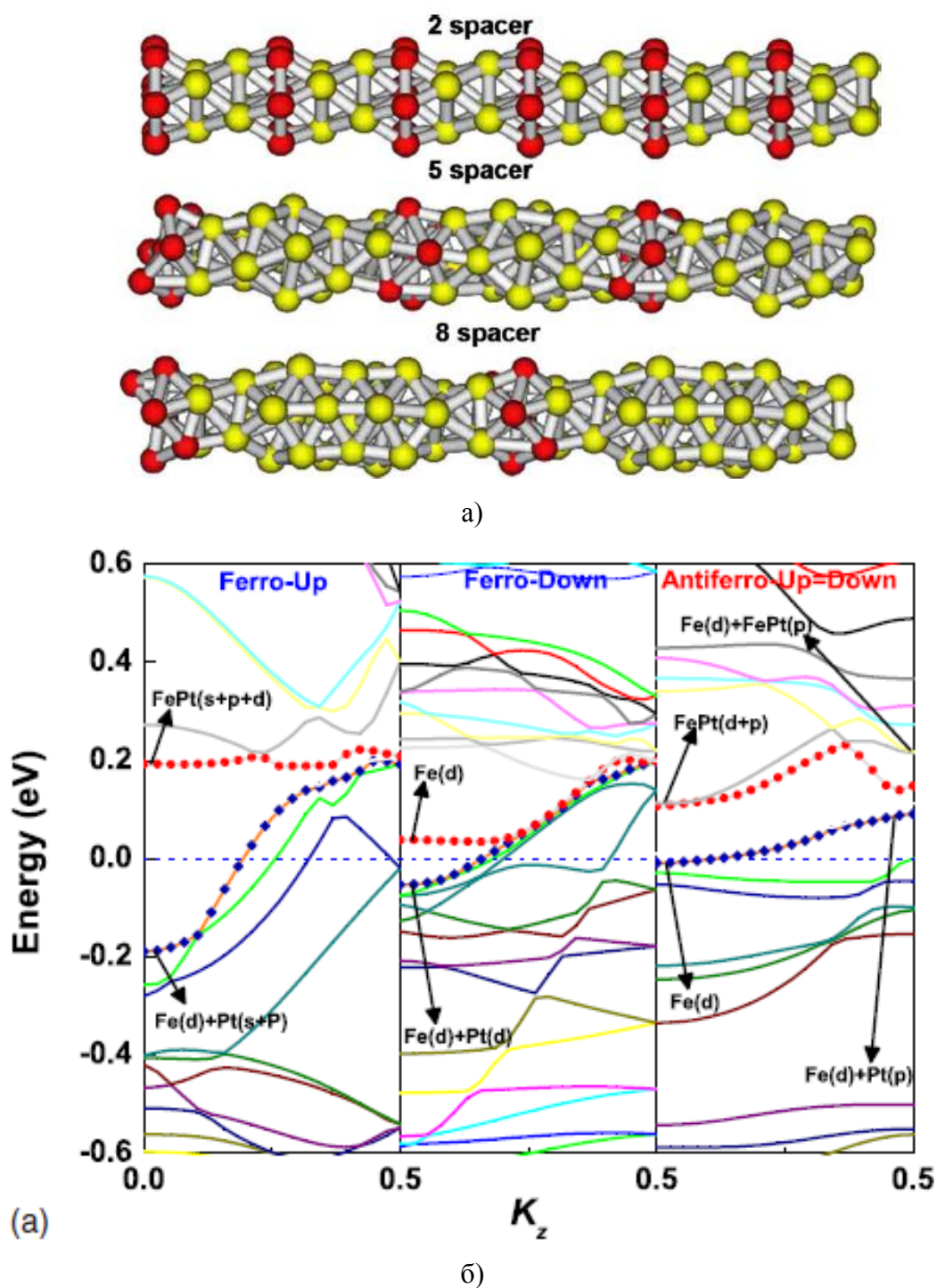


Рис.1.35. Модель исследуемых НК (а), зонная структура (б) в PtFe НП [79].

В экспериментальной работе [80] обнаружена спиновая фильтрация тока в слоистой структуре Au-Co-Au-Co-Au-Co, в которой толщина каждого слоя составляет порядка 1 нм. В работе было показано, что проходящий ток, а значит и спиновая поляризация зависит от направления намагниченности магнитного слоя кобальта. На рисунке 1.36 представлена зависимость тока проводимости от величины магнитного поля.

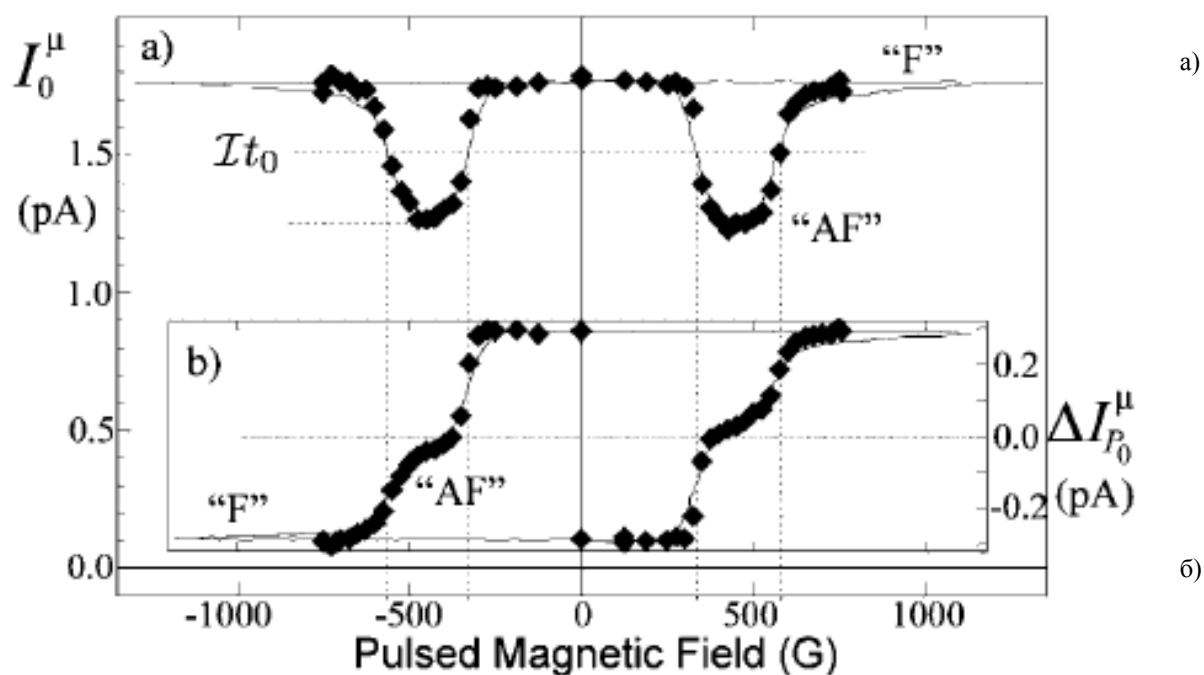


Рис.1.36. Зависимости тока проводимости: спин-поляризованного (а) и не спин-поляризованного (б) от приложенного магнитного поля. [80].

В экспериментальной работе [81] проведено детальное исследование спин-поляризованного электронного транспорта. Показано, что смешанные Pt-Fe НК являются спин-фильтр системой, в которой ток переносится по одному каналу проводимости. Кроме того в работе получено гигантское магнетосопротивление при комнатных температурах, что позволяет использовать такие системы в устройствах спинтроники. Также в работе обнаружена возможность управлением магнетосопротивлением при помощи изменения внешнего напряжения на НК. На рисунке 1.37 представлены СЭМ изображение электродов и одномерного провода между ними а) и схематическое изображение экспериментально полученного Pt-Fe НК б). Однако формирование наноструктур и их экспериментальное изучение на сегодняшний день является достаточно сложной ресурсоемкой задачей, требующей больших технологических затрат. Поэтому на первый план выходят теоретические исследования квантовых свойств одномерных наноструктур. Наиболее важным становится первоначальное исследование атомной структуры и квантовых свойств одномерных систем, чтобы сократить затраты при экспериментальном получении данных структур. На первый план выходит теоретическое исследование способов формирования наноструктур, а также возможных квантовых свойств данных структур, необходимых для той или иной задачи исследователя.

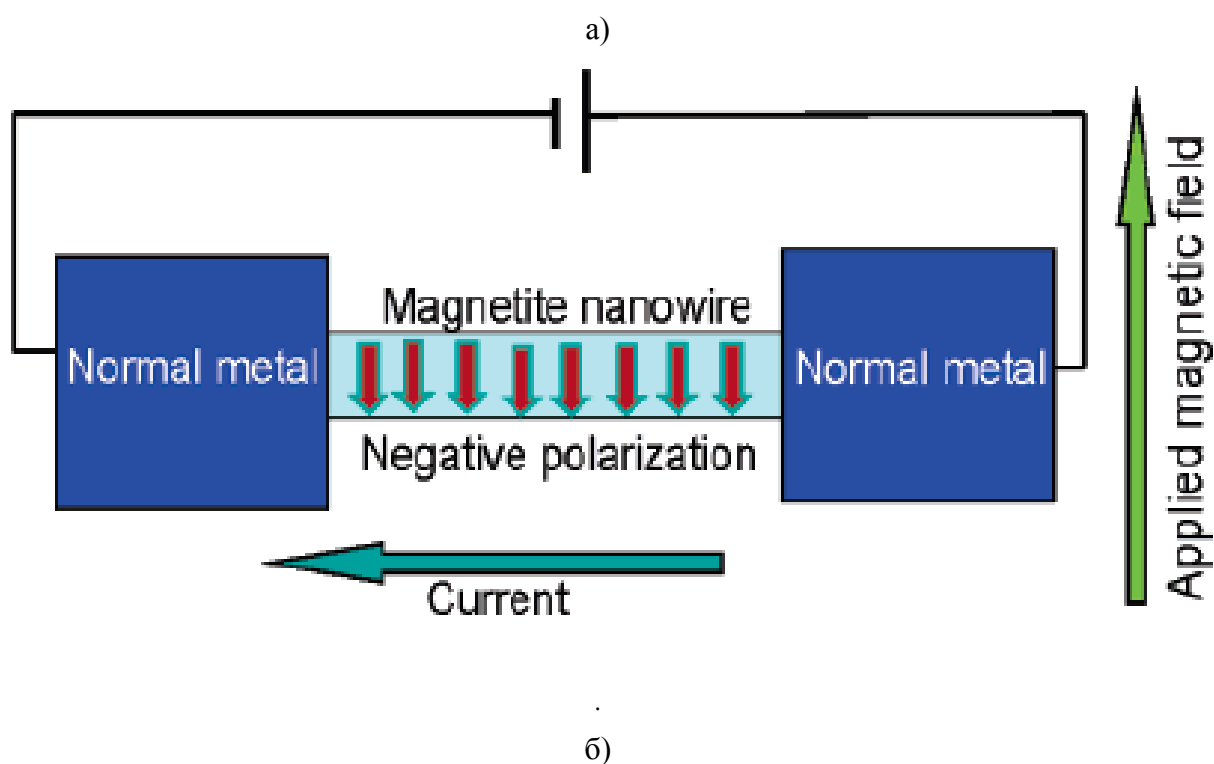
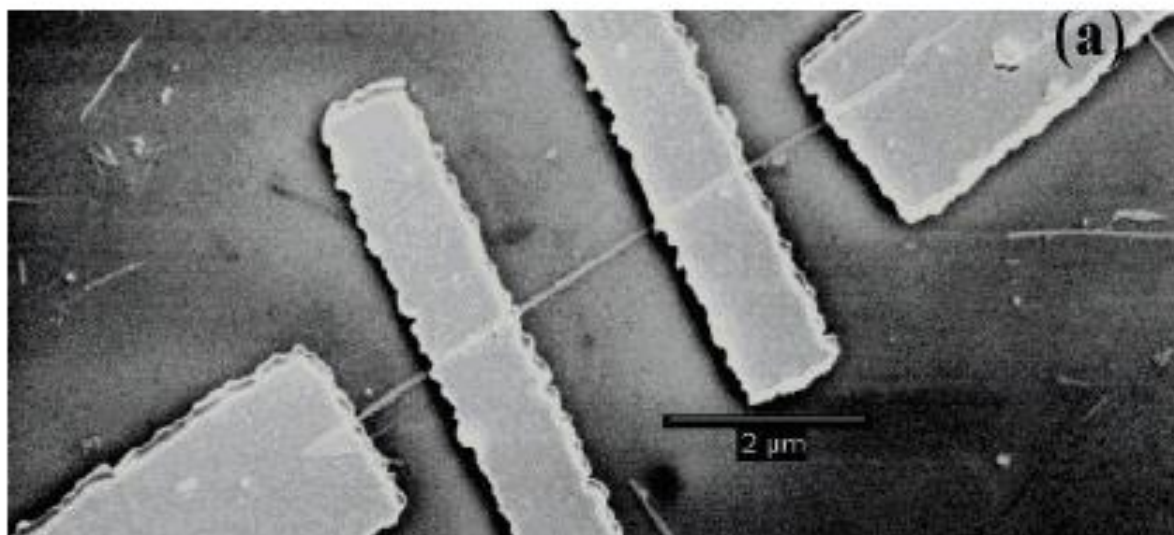


Рис.1.37. SEM -изображение электродов и одномерного провода между ними (а) схематическое изображение экспериментально полученного НК Pt-Fe (б) [81].

Современные программные обеспечения позволяют исследовать большой спектр задач, понять оптимальное применение и возможность использования данных структур на практике, оптимизировать затраты на создание и модификацию наноструктур. Кроме того моделирование позволяет предсказать свойства систем, которые невозможно обнаружить при экспериментальном исследовании. Поэтому теоретическое исследование является наиболее важным и значимым этапом по созданию и разработке новых устройств и методов спинтроники и наноэлектроники.

Глава 2

Модель и метод исследования

§ 2.1 Теория функционала электронной плотности

Теоретическое исследование квантовых свойств и свойств атомной структуры одномерных металлических наноконтактов и нанопроводов проводится при помощи первопринципных кодов основанных на теории функционала электронной плотности. Изучение атомной и электронной структуры металлических нанопроводов проводились с помощью первопринципных расчетов с использованием метода псевдопотенциалов (ПП) (программным комплексом VASP, (<http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>), программным комплексом SIESTA (<http://www.uam.es/siesta>), для проведения расчётов проводимости одномерных структур был использован первопринципный программный комплекс SMEAGOL (<http://www.smeagol.tcd.ie/index.html>). ПО VASP, SIESTA, SMEAGOL оборудованы хорошо разработанным интерфейсом для пользователей, который позволяет их быстро осваивать и модернизировать в случае необходимости, работают в среде параллельного программирования для класса многопроцессорных задач, что позволяет резко сократить расчетное время при исследовании сложных соединений и кристаллических структур. Таким образом, совместное и всестороннее использование всех перечисленных выше программных комплексов позволяет гарантировать надежность полученных результатов. Решая уравнение Шредингера, можно получить всю информацию об атомной системе. В диссертации изучается атомная система типа металл. Система состоит из положительно заряженных атомных остовов, находящихся в узлах кристаллической решетки, окруженных отрицательно заряженными электронами, перемещающимися в периодическом потенциале решетки. Гамильтониан такой системы имеет вид [82,83,84,85]:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{R_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{r_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \frac{e^2 Z_i}{|R_i - \vec{r}_i|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|R_i - R_j|} \quad (2.1)$$

где $\vec{r}_i$ и m_e радиус-векторы электронов и их массы, R_i и M_i положения ионов и их массы, Z заряд иона. Первые два члена отвечают за кинетическую энергию ионов и электронов, следующие три члена отвечают за энергию электрон-ионного, электрон-электронного, ион-ионного взаимодействий соответственно. Построение гамильтониана не

вызывает трудности, однако, решить уравнение Шредингера для атомов, содержащих более одного электрона, аналитически не возможно. Поэтому приобретают огромное значение приближенные методы вычисления энергии и волновых функций стационарных состояний атомов. Первое приближение для данной системы было предложено Борном-Оппенгеймером и состоит в том, что ввиду сильного различия между массами ионов и электронов, можно считать, что ионы практически неподвижны, и электроны движутся между неподвижными ионами в создаваемом ими потенциале. Вид гамильтониана существенно упрощается, и записывается, как:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_i|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.2)$$

Однако, и для решения этой системы необходимо вычислить 10^{150} параметров.

Теория функционала электронной плотности позволяет свести рассмотрение многочастичной задачи к решению одночастичной задачи в эффективном потенциале. Вместо многочастичных волновых функций вводится одна переменная – электронная плотность [82,83]. Основные положения теории функционала электронной плотности вводятся в теории Томаса-Ферми [82,83]. Согласно теории Томаса - Ферми (ТФ), любая молекулярная или кристаллическая структура может быть представлена в виде электронной жидкости с включенными в нее ядрами атомов. В сложных атомах с большим числом электронов большинство электронов обладает большими значениями главного квантового числа, в этих условиях применимо квазиклассическое приближение. В теории Томаса-Ферми соотношения для электронного газа с однородной электронной плотностью переносятся локально на случай электронного газа с неоднородной плотностью. Это приближение оправдано, когда относительное изменение электронной плотности мало на расстояниях порядка характерной длины волны электрона. Метод Томаса-Ферми – метод нахождения электронной плотности непосредственно из потенциала без предварительного нахождения волновых функций, которые являются решениями выше представленного многочастичного уравнения Шредингера. В теории Томаса-Ферми через электронную плотность вводится полная кинетическая энергия неоднородного электронного газа:

$$T = c_k \int dr [n(r)]^{\frac{5}{3}} \quad (2.3)$$

Кинетическая энергия в теории ТФ становится функционалом электронной плотности системы. Потенциальная энергия взаимодействия электронов с системой ядер:

$$U_{en} = \int dr n(r) V_{N(r)} \quad (2.4)$$

а потенциальная энергия кулоновского взаимодействия Хартри электронов представляется через электронную плотность в виде:

$$U_{ee} = \frac{1}{2} e^2 \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (2.5)$$

Полная энергия системы (без учета обменного взаимодействия и корреляции) представляется в виде:

$$E_{electr} = T + U_{en} + U_{ee} \quad (2.6)$$

Пусть взаимодействующие электроны движутся в некотором внешнем потенциале $v(r)$. Энергия, связанная с внешним потенциалом, может быть записана:

$$E_{ext} = \int dr n(r) v(r) \quad (2.7)$$

таким образом она также представима в виде функционала электронной плотности системы. Используя метод неопределенных множителей Лагранжа, требуем, чтобы выражение для полной энергии имело минимум. Минимизация значения полной энергии (решение вариационной задачи):

$$\delta(E - \mu N) = 0 \quad (2.8)$$

проводится с учетом нормировки электронной плотности при условии, что число электронов в системе сохраняется неизменным:

$$\int dr n(r) = N \quad (2.9)$$

Решение вариационного уравнения (2.8) с условием (2.9) дает известное уравнение Томаса-Ферми:

$$\frac{5}{3} C n(r)^{2/3} + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr dr' + v(r) - \mu = 0 \quad (2.10)$$

где μ - химический потенциал исследуемой системы.

Теория Томаса-Ферми с достаточной точностью описывает некоторые качественные характеристики, такие как полные энергии атомов, но в вопросах химии и материаловедения, включающих рассмотрение валентных электронов, она может давать ошибочные результаты, например, из нее не следует наличие химической связи. В то же время теория Томаса-Ферми, несмотря на свою простоту и явные дефекты, формулирует крайне важный вывод: электронная плотность может полностью характеризовать систему.

§ 2.2 Приближение обменно -корреляционного взаимодействия.

Теория функционала электронной плотности (ТФП) - Density Functional Theory (DFT) - теория Томаса-Ферми, развитая и доработанная Кохенбергом-Коном. Впоследствии Кон за её разработку был удостоен Нобелевской премии по химии в 1998 г. [93]. Основным нововведением в теории, является утверждение, что все свойства электронной структуры в невырожденном состоянии полностью определяются её электронной плотностью:

$$n(r) = \sum_{j=1}^N |\phi_j|^2 \quad (2.11)$$

В теории функционала плотности между электронной плотностью и волновой функцией основного состояния устанавливается взаимно однозначное соответствие (2.11). Первое положение теоремы Хохэнберга и Кона состоит в том, что плотность основного состояния связанной системы взаимодействующих электронов в некотором внешнем потенциале $v(r)$ однозначно определяет этот 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. Поскольку плотность определяет как число частиц N , так и потенциал $V_{ex}(r)$ (с точностью до несущественной аддитивной постоянной), с помощью нее можно получить полный гамильтониан H и оператор числа частиц N для электронной системы. Следовательно, электронная плотность неявно определяет все свойства, получаемые из H путем решения зависящего или не зависящего от времени уравнения Шредингера (даже при наличии дополнительных возмущений типа воздействия электромагнитного поля). 4. Требование невырожденности легко снимается. 5. Положение, естественно, остается справедливым и в особом случае невзаимодействующих электронов.

Рассмотрим систему N электронов, движущихся под влиянием внешнего потенциала $v(r)$ и взаимного кулоновского отталкивания. Гамильтониан системы имеет вид

$$H = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(r) \quad (2.12)$$

где $v_{eff}(r)$ - эффективный потенциал, учитывающий все многочастичные эффекты.

Пусть система имеет невырожденное электронное состояние, тогда волновая функция этого состояния является однозначным функционалом от $v(r)$ и, следовательно, электронная плотность тоже является однозначным функционалом от потенциала $v(r)$:

$$n(r) = (\Psi, n(r)\Psi) \quad (2.13)$$

Так как волновая функция является однозначным функционалом от $n(r)$, то и сумма кинетической энергии и потенциальной энергии кулоновского взаимодействия является функционалом от $n(r)$:

$$F[n(r)] = \langle \Psi | T + U | \Psi \rangle \quad (2.14)$$

полная энергия будет функционалом от n вида

$$E[n(r)] \equiv \int v(r)n(r)dr + F[n(r)] \quad (2.15)$$

где $v(r)$ уже заданный функционал, $F[n(r)]$ - универсальный функционал Хохэнберга - Кона, вид которого не зависит ни от числа частиц, ни от внешнего потенциала. Из этого функционала вычитают классическую энергию кулоновского взаимодействия Хартри

$$G[n(r)] = F[n(r)] - \frac{1}{2} \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (2.16)$$

Тогда основной функционал для полной энергии будет иметь вид:

$$E_v[n'] = \int v(r)n'(r) + \frac{1}{2} \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr' dr + G[n'] \quad (2.17)$$

Дальнейшее усовершенствование теории функционала электронной плотности принадлежит Кону и Шэму [83,84,85], которые вводят явный вид для обменно-корреляционного взаимодействия. Для системы с медленно меняющейся электронной плотностью приближение для обменно-корреляционной энергии имеет вид:

$$E_{xc}[n] = \int \varepsilon_{xc}(n(\vec{r}))n(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.18)$$

где ε_{xc} - обменно-корреляционная энергия на одну частицу. Потенциал обменно-корреляционного взаимодействия вводится как:

$$v_{xc}(r) \equiv \frac{\delta}{\delta n(r)} E_{xc}[\tilde{n}(r)|_{\tilde{n}(r)=n(r)}] \quad (2.19)$$

Выражение (2.19) является определением потенциала обменно-корреляционного взаимодействия.

Эффективный потенциал, учитывающий все многочастичные эффекты, представляется в виде суммы полного электростатического потенциала и члена, учитывающего обменно-корреляционный вклад [84]:

$$v_{eff}(r) \equiv v(r) + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' + v_{xc}(r) \quad (2.20)$$

При решении вариационной задачи на нахождение минимума функционала полной энергии удобно представить функционал G в виде суммы:

$$G[n(r)] = F[n(r)] - \frac{1}{2} \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' = T_s[n(r)] + E_{xc}[n(r)] \quad (2.21)$$

где первое слагаемое – кинетическая энергия невзаимодействующего электронного газа, находящегося в основном состоянии с электронной плотностью n , второе слагаемое – обменно-корреляционная энергия. Функционал полной энергии системы при учете обменно-корреляционного взаимодействия вводится аналогично (2.18), в функционале $F[n(r)]$ учтен вклад обмена и корреляции:

$$E[n(r)] \equiv \int v(r)n(r)dr + F[n(r)] \quad (2.22)$$

В соответствие с вариационным принципом из нескольких пробных волновых функций одна реализует минимум функционала, а это значит, что при правильном выборе функционала электронной плотности, функционал энергии дает основное состояние системы. Минимизируем функционал энергии. Воспользуемся методом неопределенных множителей Лагранжа. Учитывая условие нормировки электронной плотности (2.9), запишем:

$$\delta(E[n(r)] - \mu(\int n(r)dr - N)) = 0 \quad (2.23)$$

где μ — неопределенный множитель Лагранжа, который соответствует химическому потенциалу системы:

$$\mu = \frac{\delta T[n(r)]}{\delta n(r)} + v[n(r)] + \int \frac{n'(r')}{|r-r'|} dr' + \frac{\delta E_{xc}[n(r)]}{\delta n(r)} \quad (2.24)$$

$$\text{Или: } \mu = \frac{\delta T[n(r)]}{\delta n(r)} + v_{eff}[n(r)] \quad (2.25)$$

Таким образом, получаем следующее уравнение Шредингера для определения состояния системы (одноэлектронное УШ):

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(r) - \varepsilon_j\right)\phi_j = 0 \quad (2.26)$$

$$\text{При этом: } \sum_j \varepsilon_j = T[n(r)] + \int v_{eff}[n(r)] n(r)dr \quad (2.27)$$

Уравнение (2.27) называется уравнением Кона- Шэма, а ϕ_j -спин-орбиталями Кона -Шэма.

Подставив (2.27) в (2.22), получим выражение для функционала полной энергии системы:

$$E[n(r)] \equiv T[n(r)] + \int \left(v_{eff}(r) - \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' - v_{xc}(r)\right) n(r)dr + \frac{1}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr' dr + E_{xc}[n(r)] \quad (2.28)$$

Учитывая выражение (2.28), получим следующее выражение для энергии основного состояния:

$$E[n(r)] = \sum_j \varepsilon_j + \int v_{xc}(r) n(r)dr - \frac{1}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr' dr + E_{xc}[n(r)] \quad (2.29)$$

Обобщая вышесказанное, необходимо отметить:

1. Многоэлектронная система рассматривается как система невзаимодействующих электронов, в которой каждый электрон движется в эффективном потенциале, создаваемом другими электронами. 2. Физический смысл имеет только минимум функционала $E[\rho]$, связанный с основным состоянием системы.

Приближение локальной плотности (LDA). Как уже было показано в (2.19), обменно-корреляционный потенциал есть вариационная производная обменно-корреляционного потенциала по электронной плотности. Для однородного электронного газа он зависит от электронной плотности. Для неоднородной системы значение обменно-корреляционного потенциала в точке, определяемой радиус-вектором $\mathbf{r}$, зависит не только от значения электронной плотности в этой точке, но и от ее вариации по координате вблизи этой точки. Следовательно, обменно-корреляционный потенциал можно записать в следующем виде:

$$v_{xc}(\mathbf{r}) \equiv v_{xc}[n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}), \nabla(\nabla n(\mathbf{r})), \dots] \quad (2.30)$$

В приближении локальной плотности (ПЛП) Local Density Approximation значение обменно-корреляционной энергии равно известному значению энергии многоэлектронного взаимодействия в электронной системе с постоянной электронной плотностью (однородный электронный газ). Обменно-корреляционная энергия в этом случае равна:

$$E_{xc}^{LDA} = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(n(\vec{r})) d\mathbf{r}, \quad (2.31)$$

$$\frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\delta [n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}, \quad (2.32)$$

где

$$\varepsilon_{xc}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{xc}^{\text{hom o}}[n(\mathbf{r})] \quad (2.33)$$

Здесь $\varepsilon_{xc}^{\text{hom o}}[n(\mathbf{r})]$ - обменно-корреляционная энергия *однородного* электронного газа с плотностью $n(\mathbf{r})$. Данная энергия легко может быть вычислена методом, схожим с методом Томаса-Ферми, в предположении знания волновых функций в виде плоских волн, заполняющих все состояния, вплоть до k_F . Выражение для обменного вклада будет иметь следующий вид: $\varepsilon_{xc}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{xc}^{\text{hom o}}[n(\mathbf{r})]$, где $\varepsilon_{xc}^{\text{hom o}}[n(\mathbf{r})] = -\frac{0.458}{r_s}$, а r_s - радиус сферы, приходящейся на один электрон, определяется следующим образом: $r_s = \left(\frac{3}{4\pi n(\mathbf{r})}\right)^{1/3}$.

Впервые оценка корреляционного вклада была сделана в работе [85]: $\varepsilon_{xc}^{\text{hom o}}[n(\mathbf{r})] = -\frac{0.44}{r_s + 7.8}$, а позднее улучшена в работе [86], с помощью метода Монте-Карло с высокой

точностью (~1 %) [87]. В работе [88] предложена следующая форма записи корреляционного вклада:

$$\varepsilon_{xc}^{\text{hom o}}[\rho(\vec{r})] = \begin{cases} -\frac{0.1432}{1+1.0529\sqrt{r_s}+0.334r_s}, r_s \geq 1, \\ -0.0480 + 0.0311 \ln(r_s) - 0.0166r_s + 0.0020r_s \ln r_s, r_s < 1. \end{cases} \quad (2.34)$$

Приближение локальной плотности с высокой точностью описывает типичные металлы, а также с достаточно хорошей точностью описывает системы с высокой электронной плотностью, например, переходные металлы [89]. Решение уравнений Кона-Шэма в приближении локальной плотности лишь немногим более трудоемко, чем решение уравнений Хартри. При этом типичная точность расчета обменной энергии КШ - 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. Из практики расчетов известно, что ПЛП дает 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 ПЛП, как правило, с очень хорошей точностью ~1 -2 %. Приближение локальной плотности, как и приближение спиновой плотности (обобщение ПЛП 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 [88].

Обобщенное градиентное приближение (GGA). Приближение локальной плотности иногда даёт плохие результаты. Существенная ошибка появляется, когда определяется энергия возбужденных состояний или вычисляется ширина запрещенной зоны в полупроводниках и изоляторах, часто занижаются значения межатомных расстояний и др. Тогда в выражение для обменно-корреляционной энергии вводятся градиентные поправки [83,84,85]. В обобщенном градиентном приближении (ОГП) - Generalized Gradient Approximation - обменно-корреляционный функционал зависит не только от плотности, но и от ее первой пространственной производной [90]:

$$E_{xc} = E^{LDA} + \int dr G_2(n)(\nabla n) + \int dr [G_4(n)(\nabla^2 n)^2 + \dots] + \dots, \quad (2.35)$$

$$E_{xc}^{GGA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int d^3 r f(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}, \nabla n_{\uparrow}, \nabla n_{\downarrow}). \quad (2.36)$$

Для расчета твердых тел наиболее широко используется приближение ОГП, предложенное группой Пердью (Perdew) [94,95]. ОГП удачно исправляет многие дефекты ПП. Так, например, с помощью ОГП было верно определено основное состояние для ферромагнетика Fe и антиферромагнетиков Cr и Mn. Также были правильно предсказаны магнитообъемные и магнитоструктурные эффекты [91].

§ 2.3 Расчет сил методом первопринципной молекулярной динамики

Когда самосогласование проведено, найдены одночастичные собственные значения, плотность основного состояния и вычислена полная энергия, вычисляются силы в элементарной ячейке по теореме Хельмана-Фейнмана [84,85]:

$$\begin{aligned} -\vec{F} = E_0 &= \frac{\partial \langle \Psi_0 | H(\vec{R}) | \Psi_0 \rangle}{\partial \vec{R}} = \\ &= \langle \nabla \Psi_0 | H(\vec{R}) | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \nabla H(\vec{R}) | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | H(\vec{R}) | \nabla \Psi_0 \rangle = \\ &= \langle \Psi_0 | \nabla H(\vec{R}) | \Psi_0 \rangle \end{aligned} \quad (2.37)$$

Где Ψ_0 - волновая функция основного состояния.

Когда силы вычислены, ионы смещаются в направлении действия сил. Формируется система с меньшей энергией. Электронная структура системы изменяется, проводится следующий шаг самосогласования, после которого переопределяется новое значение электронной плотности основного состояния, новое значение полной энергии, силы, действующие в системе атомов. До тех пор, пока разница сил на n и $n+1$ шаге больше предварительно заданного значения, система считается несрелаксированной и динамические шаги продолжаются.

§ 2.4 Самосогласованная система уравнений Кона-Шэма

Равновесная одноэлектронная плотность находится из решения самосогласованных уравнений Кона-Шэма [83,84,85]:

$$n(r) = \sum_{j=1}^N |\phi_j|^2, \quad (2.38)$$

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}(r) - \varepsilon_j \right) \phi_j = 0 \quad (2.39)$$

$$v_{eff}(r) = v(r) + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' + v_{xc}(r), \quad (2.40)$$

$$v_{xc}(r) \equiv \frac{\delta E_{xc}[\tilde{n}(r)]}{\delta \tilde{n}(r)} \Big|_{\tilde{n}(r)=n(r)} \quad (2.41)$$

$$E_{xc} = E^{LDA} + \int dr G_2(n)(\nabla n) + \int dr [G_4(n)(\nabla^2 n)^2 + \dots] + \dots, \quad (2.42)$$

$$E_{xc}^{GGA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int d^3 r f(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}, \nabla n_{\uparrow}, \nabla n_{\downarrow}). \quad (2.43)$$

Представленная выше система уравнений Кона-Шэма решается итерационно в заранее определенном базисе до полного согласования электронной плотности системы. На рисунке 2.1 представлена схема решения самосогласованных уравнений Кона-Шэма [83,84,85,92]. Существует много методов нахождения электронной плотности, минимизирующей функционал полной энергии, то есть реализующей основное состояние системы. Когда найдено приближение для обменно-корреляционной плотности, получается набор одноэлектронных уравнений Кона-Шэма. Для того, чтобы искать волновые функции электронов $|\phi_m\rangle$ и собственные значения энергии, необходимо разложить их по какому-либо базису и искать коэффициенты разложения, решая уравнения Кона-Шэма.

В диссертации используется итерационный метод решения в выбранном базисе собственных функций. Для вычислений используется два первопринципных кода с разными базисными наборами функций: VASp (базисные функции – плоские волны) и SIESTA, в которой вводится базис локализованных атомных орбиталей.

Для решения выбирается базисный набор функций $|\phi_p^b\rangle$, в котором волновые функции системы представляется линейной комбинацией базисных функций:

$$|\phi_m\rangle = \sum_{p=1}^P c_p^m |\phi_p^b\rangle \quad (2.44)$$

и задает стартовую электронную плотность.

Когда согласование достигнуто, вычисляется электронная плотность системы и полная энергия.



Рис. 2.1. Схема решения самосогласованных уравнений Кона-Шэма.

§ 2.5 Решение системы уравнений Кона-Шэма в базисе плоских волн (VASP)

В программном коде VASp, который используется для расчёта квантовых свойств одномерных НК и НП, реализуется самосогласованное решение системы уравнений Кона-Шэма в базисе плоских волн [84].

Принято считать, что валентные электроны не являются сильно связанными (металл), поэтому возможно представление их волновых функций линейной комбинацией плоских волн:

$$|\phi_{\vec{k}}^n\rangle = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G}}^{n,\vec{k}} |\phi_{\vec{G}}^n\rangle \quad (2.45)$$

где

$$|\phi_{\vec{G}}^n\rangle = e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} \quad (2.46)$$

При этом показатель экспоненты должен быть конечным, для того, чтобы было возможно численное решение. На волновую функцию накладываются граничные условия (сверху), чтобы ограничить спектр рассматриваемых волновых векторов: $|\vec{k}| < E_{cutoff}$. В реальной системе кинетическая энергия электрона ограничена, следовательно, для рассматриваемой

системы всегда можно выбрать такую величину E_{cutoff} , тогда число плоских волн будет достаточно для решения задачи.

§ 2.6 Расчет магнитных свойств

Можно выделить две основные особенности магнетизма низкоразмерных структур: 1) малые значения характерной длины объектов, 2) нарушение трансляционной симметрии. Простой пример магнитных наноструктур – структуры с характерными размерами меньше, чем размеры одного магнитного домена. Удобнее всего ввести понятие магнетизма низкоразмерных структур на примере адатомов на поверхности кристалла. Явление понижения порядка симметрии в наноструктурах можно проиллюстрировать на примере поверхности кристалла с помещенными на неё адатомами (Рис.2.2.). Как видно из рисунка число атомов в первой координационной сфере атома А внутреннего слоя, соответствует числу ближайших соседей любого атома кристаллического массива. У атомов В и С число ближайших соседей уменьшается до 4 и 2, соответственно. Ширина энергетической зоны на проекционной плотности состояний, построенной для каждого из перечисленных атомов, вычисляется как:

$$m_i^2 = \sum \langle j | H | i \rangle \langle i | H | j \rangle, \quad (2.47)$$

В модели сильной связи в гамильтониане H надо его внести где-то, ненулевыми остаются только элементы β , соответствующие взаимодействию между ближайшими соседями. Таким образом, матричный элемент взаимодействия может быть оценен как βN , где N число ближайших соседей (рис.2.3).

Для оценки магнитных свойств низкоразмерных систем используется критерий Стонера, в теории которого электроны рассматриваются как свободные, перемещающиеся в периодическом поле кристалла. Так как орбитальный момент электрона подавляется кристаллическим полем, состояние электрона описывается спиновым моментом и моментом k .

Теория ферромагнетизма Стонера базируется на трех основных положениях:

1. Носителями магнитных свойств являются некомпенсированные спины электронов d энергетической зоны. 2. Обменные эффекты обусловлены молекулярным полем. 3. Для описания системы используется статистика Ферми-Дирака.

В модели молекулярного поля H_M :

$$H_M = NM = NM_0 \xi \quad (2.48)$$

где $\xi = \frac{M}{M_0}$

Обменное взаимодействие вводится по аналогии с моделью Вайса. Изменение энергии, вносимое молекулярным полем для каждого атома E_m задается как:

$$E_m = -\mu_B H_M = -\mu_B N M_0 = -k_B \theta \xi, \quad (2.49)$$

Где $\theta = \frac{\mu_B N M_0}{k_B}$ где θ - характеристическая температура, при которой система теряет свои магнитные свойства.

Стабильность немагнитного решения для рассматриваемой системы может быть оценена как возможность перемещения электронов между энергетическими зонами с различной спиновой поляризацией. Таким образом, стабильность магнитного решения зависит от перекрытия между двумя спиновыми энергетическими зонами, то есть от величины смещения Δ спинового расщепления плотности состояний.

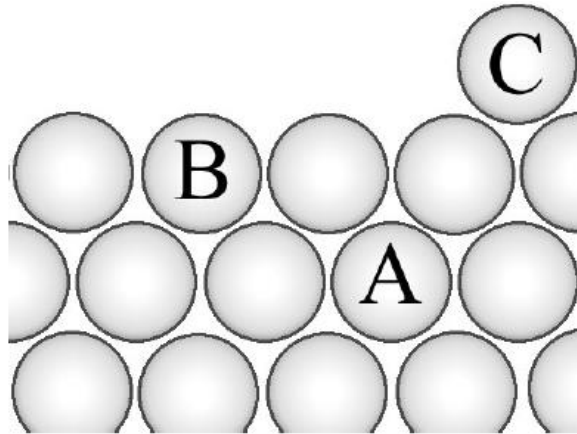


Рис.2.2. Схематическое изображение поверхности кристалла. С – атом, В – атом поверхностного слоя, А – атом внутреннего слоя, пример атома монокристаллического массива.

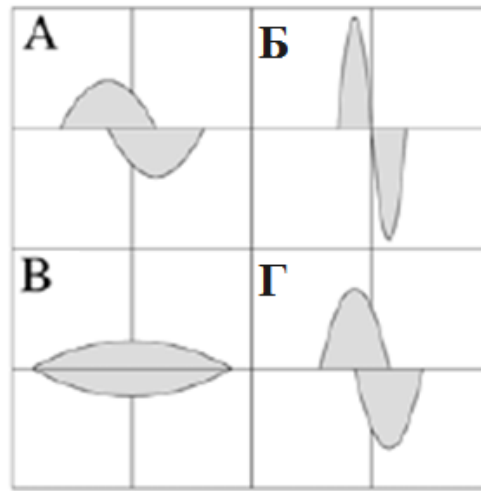


Рис. 2.3. Спин-поляризованная плотность состояний : атома ферромагнитного кристаллического массива (а), ПС немагнитного атома на поверхности (б), и наоборот, переход из немагнитного состояния в кристаллическом массиве (в) в магнитное состояние на поверхности (г).

В теории Стонера [97, 98] (рис. 2.4) величина смещения определяется величиной обменного интеграла I , $\Delta = Im$. Поэтому спиновая плотность состояний $N^\sigma(\epsilon)$ может быть представлена как немагнитная плотность состояний. $N^\sigma(\epsilon)$, смещенная на $\Delta/2$:

$$N^\uparrow(\epsilon) = N^0\left(\epsilon + \frac{Im}{2}\right), N^\downarrow(\epsilon) = N^0\left(\epsilon - \frac{Im}{2}\right) \quad (2.50)$$

Тогда число занятых состояний может быть вычислено как интеграл спиновых плотностей состояний до уровня Ферми. Магнитный момент в свою очередь может быть вычислен как разница между спиновыми плотностями состояний на уровне Ферми.

Уравнения (2.50) могут быть представлены виде системы:

$$\begin{cases} m = F(m), \\ F(m) = \int^{\varepsilon_f} \left[N^0 \left(\varepsilon + \frac{Im}{2} \right) - N^0 \left(\varepsilon - \frac{Im}{2} \right) \right] d\varepsilon, \end{cases} \quad (2.51)$$

которая решается самосогласованно. Стабильность магнитного решения можно в свою очередь оценить в соответствии с :

$$F'(m) = \frac{I}{2} \left[N^0 \left(\varepsilon_f + \frac{Im}{2} \right) - N^0 \left(\varepsilon_f - \frac{Im}{2} \right) \right] + \left[N^0 \left(\varepsilon_f + \frac{Im}{2} \right) - N^0 \left(\varepsilon_f - \frac{Im}{2} \right) \right] \frac{d\varepsilon_f}{dm} \quad (2.52)$$

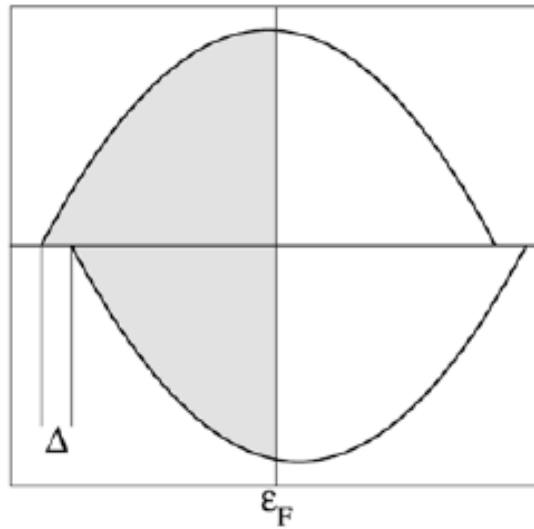


Рис. 2.4. Схематическое изображения критерия Стонера для спин-поляризованной ПС.

В случае $m=0$ выражение значительно упрощается до:

$$F'(0) = IN^0(\varepsilon_f) \quad (2.53)$$

Из (2.53) видно, что достаточное условие существования магнетизма:

$$F'(0) > 1, \quad (2.54)$$

что приводит к выводу критерия Стонера [97, 98]:

$$IN^0(\varepsilon_f) > 1, \quad (2.55)$$

где величина обменного интеграла I может быть определена из первопринципных вычислений в рамках теории электронной плотности. В соответствии с критерием Стонера магнитное решение может оказаться стабильным для систем со значительной величиной немагнитной плотности состояний на уровне Ферми. В случае если антиферромагнитная восприимчивость больше ферромагнитной и выражение меняет знак $\chi_{AFM} - \chi_{FM}$, в системе реализуется антиферромагнитное состояние. Антиферромагнитное решение с большей вероятностью реализуется для систем с наполовину заполненной оболочкой. На рисунке 2.5

представлено графическое изображение функции $m = F(m)$ в модели Стонера. Функция А имеет только немагнитное решение, функция В – как магнитное так и немагнитное.

Для расчета магнитных свойств необходимо вводить в гамильтониан системы релятивистские поправки, учитывающие спин-орбитальное взаимодействие. Учет спиновой поляризации системы реализован в приближении ЛСП (локальная спиновая плотность).

Вместо локальной плотности системы вводится функционал спиновой плотности:

$$n(r) \rightarrow \rho(r) = \frac{n(r)}{2} 1 + \frac{m(r)}{2} \sigma, \quad (2.56)$$

где 1 – единичная матрица, - $\sigma = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ матрицы Паули.

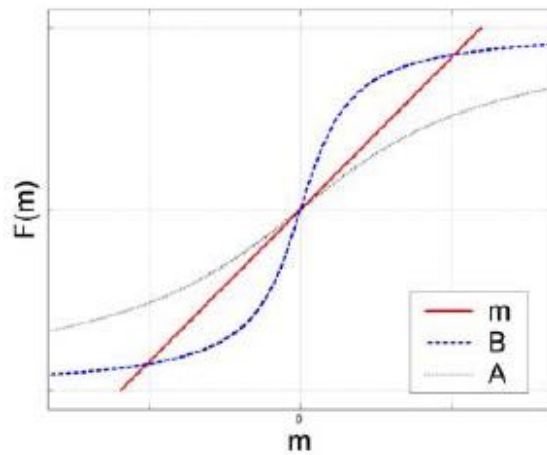


Рис. 2. 5. Графическое изображение функции $m = F(m)$.

Соответственно, волновая функция системы представляется уже как спинор второго порядка:

$$\Psi_i(r) = \begin{pmatrix} \alpha_i(r) \\ \beta_i(r) \end{pmatrix} \quad (2.57)$$

Тогда матрица электронной плотности системы задается как:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N \begin{pmatrix} |\alpha_i(r)|^2 & \alpha_i(r) \beta_i(r)^* \\ \alpha_i(r)^* \beta_i(r) & |\beta_i(r)|^2 \end{pmatrix} \quad (2.58)$$

Зарядовая и магнитная плотности определяются как:

$$n(r) = \text{Tr}(\rho(r)) = \sum_1^N |\Psi_i(r)|^2$$

$$m(r) = \sum_1^N \Psi_i(r)^+ \sigma(r) \Psi_i(r) \quad (2.59)$$

Уравнения Кона-Шэма, учитывающие спиновую поляризацию системы принимают вид:

$$\sum_{\beta} \left(-\delta_{\alpha\beta} \nabla^2 + v_{eff}^{\alpha\beta} f(r) \right) \Psi_{i\beta}(r) = \varepsilon_i \delta_{\alpha\beta} \Psi_{i\beta}(r) \alpha = 1, 2 \quad (2.60)$$

Гамильтониан системы можно представить в виде суммы немагнитной и магнитной составляющих:

$$H = (-\nabla^2 + v_{NM})1 + b\sigma \quad (2.61)$$

Немагнитная составляющая гамильтониана диагональна, магнитная часть может быть как диагональной (в случае коллинеарного магнетизма), так и принимать недиагональную форму. Магнитные свойства вычисляются в соответствии с выражением для намагниченности:

$$M = N_u - N_d \quad (2.62)$$

Полная энергия системы теперь является функцией от намагниченности системы M :

$$E_T(M, \{R_p\}) = \sum_{i,j} \varepsilon_{ij} - \frac{1}{2} \int_V n(r) \Phi_{elec}(r) d^3 r + \int_V (n(r) \varepsilon_{xc}(r) - \sum_j n_j(r) \Phi_{xc}(r)) d^3 r \quad (2.63)$$

Для исследования анизотропных магнитных свойств необходимо учитывать вклад спин-орбитального взаимодействия, которое является чисто релятивистским эффектом, необходимо ввести в гамильтониан новый член:

$$H = H_{SR} + \lambda L * S, \quad (2.64)$$

где $\lambda = \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r}$ - характерная длина спин-орбитального взаимодействия.

§ 2.7 Метод псевдопотенциалов

Стандартные (точные) алгоритмы диагонализации позволяют вычислить фиксированное количество собственных векторов гамильтониана за время, пропорциональное N^3 , где N - количество базисных функций гамильтониана. Для оптимизации расчетной схемы и упрощения решения системы уравнений Кона-Шэма вводится приближение псевдопотенциалов. Основная задача теории псевдопотенциала состоит в том, чтобы уменьшить степень осцилляций валентных волновых функций (ВФ) вблизи ядра атома. В основу метода псевдопотенциалов положено утверждение, что при изменении окружения атома основные электроны не меняют своих ВФ, меняется только состояние валентных электронов. Влияние основных электронов на валентные при этом описывается введением добавочного потенциала к потенциалу ядра. Вместо реальной системы исследуется псевдоатом. Псевдоволновые функции валентных состояний должны быть эквивалентны волновым функциям реальной системы. Исследуемую систему заменяют системой, состоящей из псевдовалентных электронов и псевдоионов. Свойства псевдоиона таковы, что его потенциал вне некоторого радиуса обрезания r_c совпадает с потенциалом истинного иона, но внутри этой сферы он гораздо слабее. Уравнение Шредингера в этом случае решается внутри сферы радиуса r_c гораздо легче, так как искомая ВФ разлагается по меньшему количеству базисных функций. Метод псевдопотенциала значительно упрощает расчет, для того, чтобы найти ВФ стационарных состояний валентных электронов, необходимо разложить их по какому-либо базису и подставить в уравнение Кона-Шэма. Вдали от ядра валентные электроны почти свободны, поэтому правильное всего

рассматривать их в базисе плоских волн. ВФ валентных и остовных электронов являются собственными функциями одного гамильтониана, соответствующими разным собственным значениям, поэтому ВФ валентных электронов должны быть эквивалентны волновым функциям остовных электронов. Вблизи ядра остовные электроны сильно влияют на состояния валентных электронов. ВФ остовных электронов очень похожи на атомные волновые функции, вблизи ядра являются быстроосциллирующими, а вдали от ядра обращаются в 0, поэтому вблизи ядра ВФ валентных электронов также должны быть быстроосциллирующими. При разложении их по базису плоских волн приходится создавать базис, содержащий большое количество плоских волн. Однако, валентные электроны являются высоко энергетическими. Кинетическая энергия валентного электрона достигает больших значений. Подходя к ядру атома, валентный электрон еще больше ускоряется, время жизни валентного электрона вблизи ядра во много раз меньше времени жизни валентного электрона вдали от ядра в межионном пространстве, ядро и остов атома как бы «выталкивают» валентные электроны. В результате валентный электрон не может подойти близко к ядру, остовные электроны вытесняют его из остовой области атома. То есть существует область вокруг ядра (остов), вероятность проникновения в которую валентных электронов пренебрежимо мала, которую обозначают областью отсечки(r_c). Следовательно, можно выбрать псевдопотенциал так, чтобы вблизи ядра он давал гладкую волновую функцию, а вдали точно соответствовал ВФ реальной системы (рис.2.6) [83,84]. Таким образом, теория псевдопотенциала позволяет свести решение задачи по расчету ВФ всех электронов атома к задаче о нахождении ВФ валентных электронов, взаимодействующих с остовными электронами.

Запишем уравнение на собственные значения, которому должны удовлетворять волновые функции валентных электронов. Не уменьшая общности рассуждений, ограничимся рассмотрением только одного атома:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi^{val} + v(n, R)\Psi^{val} = \varepsilon\Psi^{val} \quad (2.65)$$

$$\text{Где } v(n, r) \equiv v(r) + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' + v_{xc}(r) \quad (2.66)$$

ВФ остовных электронов также удовлетворяют этому уравнению с тем же потенциалом $v(n, r)$. Таким образом, уравнение Шредингера для ВФ остовных электронов запишется в виде (не ограничивая общности рассуждений, рассмотрим один ион):

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\varphi_{nl} + v(n, R)\varphi_{nl} = \varepsilon_{nl}\varphi_{nl} \quad (2.67)$$

Разложим волновые функции валентных электронов в ряд по ортогонализированным плоским волнам (ОПВ). Каждую ОПВ можно записать в следующем виде:

$$\chi^{\text{ОПВ}}(k) = |e^{ikr}\rangle - \sum_{nl} |\varphi_{nl}\rangle \langle \varphi_{nl} | e^{ikr} \rangle \quad (2.68)$$

Выразим ОПВ через проекционный оператор P , проектирующий функции на состояния остовных электронов:

$$P = \sum_{nl} |\varphi_{nl}\rangle \langle \varphi_{nl}| \quad (2.69)$$

$$\text{тогда } \chi^{\text{ОПВ}}(k) = (1 - P) |e^{ikr}\rangle \quad (2.70)$$

разложение волновой функции валентных электронов в ряд по ОПВ примет вид:

$$\Psi^{\text{val}} = (1 - P) \sum_k a_k |e^{ikr}\rangle \quad (2.71)$$

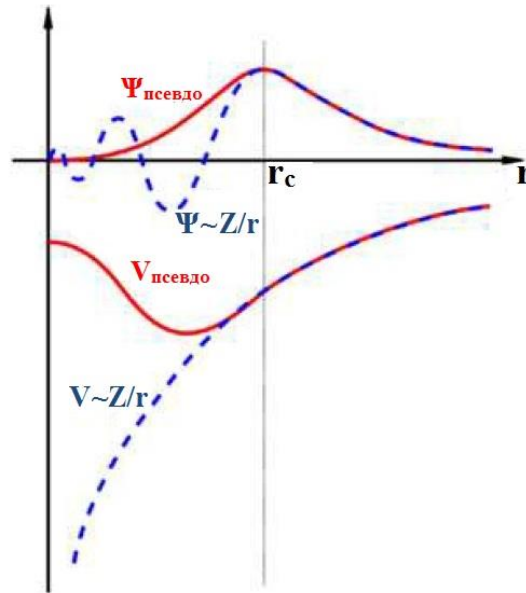


Рис.2.6. Псевдотволновая и полнотеллектронная волновые функции - сверху. Псевдо- и реальный потенциал - снизу

Разложение по ОПВ довольно быстро сходится, то есть основной вклад в сумму по k дают только относительно малые k . Определим ВФ следующим образом: $\Psi^{PS} = \sum_k a_k |e^{ikr}\rangle$. Будем называть Ψ^{PS} псевдотволновой функцией. Она вне остовой области атомов равна (с точностью до нормировочного множителя) истинной ВФ, так как в этой области $P=0$. Кроме того, функция Ψ^{PS} остается гладкой в остовой области. Выразив полнотеллектронную ВФ валентных электронов через Ψ^{PS} и подставив это

выражение в уравнение Шредингера, получим дифференциальное уравнение для Ψ^{PS} . После перегруппировки членов имеем:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi^{PS} + v(n,R)\Psi^{PS} - \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + v(n,R)\right)P\Psi^{PS} + \varepsilon P\Psi^{PS} = \varepsilon\Psi^{PS} \quad (472)$$

Второй, третий и четвертый члены слева объединим вместе и назовем псевдопотенциалом v^{PS} . Тогда уравнение переписется в виде:

$$\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\phi^{PS} + v^{PS}(n,R)\phi^{PS} = \varepsilon\phi^{PS} \quad (2.73)$$

Из выражений (2.72) и (2.73) видно, что:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + v(n,R)\right)P = \sum_{nl} \varepsilon_{nl} |\phi_{nl}^{AE}\rangle\langle\phi_{nl}^{AE}| \quad (2.74)$$

Используя обозначения бра-кет векторов псевдопотенциал можно записать в форме:

$$v^{PS} = v(n,R) + \sum_{nl}(\varepsilon - \varepsilon_{nl}) |\phi_{nl}^{AE}\rangle\langle\phi_{nl}^{AE}| \quad (2.75)$$

Этот псевдопотенциал хорошо описывает ВФ свободного электрона.

§ 2.8 Raw-метод.

RAW метод представляет собой трансформацию гладкой псевдоволновой функции к полноэлектронной ВФ [93,94]. Реальная полноэлектронная волновая функция отличается от псевдоволновой функции в остовной части, то есть отличается результирующее распределение электронной плотности реальной системы и псевдоэлектронной плотности в остовной части. Вследствие этого появляется нескомпенсированный мультипольный момент, который может привести к ошибочным результатам. RAW-метод корректирует псевдоволновую функцию по полноэлектронной, тем самым обнуляет мультипольный момент. Стратегия raw-метода состоит в том, чтобы разделить ВФ на две части: парциальные ВФ, расширенные внутри заданного радиуса, и внешние ВФ вне этой сферы. Внешние ВФ раскладываются либо по базису плоских волн, либо по какому-либо другому базису. Эти функции должны совпадать на границе сферы, также должны совпадать их производные. Рассмотрим гильбертово пространство всех ВФ, ортогональных волновым функциям остовных состояний. ВФ в гильбертовом пространстве представляют собой быстро осциллирующие функции. Трансформируем эти волновые функции из гильбертова пространства в псевдогильбертово пространство. Представим ВФ валентных электронов через псевдоволновые функции, которые в свою очередь являются линейным

отображением полноэлектронных волновых функций. Тильдой помечены все волновые функции, которые относятся к псевдоволновым функциям [84]:

$$\langle A \rangle = \langle \Psi | A | \Psi \rangle = \langle \Psi | T^+ A T | \Psi \rangle = \langle \bar{\Psi} | \bar{A} | \bar{\Psi} \rangle \quad (2.76)$$

где T – оператор отображения полноэлектронной ВФ в псевдоволновую функцию.

$$|\Psi\rangle = T|\bar{\Psi}\rangle \quad (2.77)$$

Оператор отображения:

$$T = 1 + \sum_R \bar{T}_R \quad (2.78)$$

действует только внутри сферы, вне основного радиуса полноэлектронная ВФ и псевдоволновая функция совпадают.

Блохл определил оператор трансформации через парциальные полноэлектронные и псевдоволновые функции, учитывая их ортогональность основным ВФ:

$$|\phi_i\rangle = (1 + \bar{T}_R)|\tilde{\phi}_i\rangle \quad (2.79)$$

Блохл предложил находить АЕ- ВФ, как решения радиального уравнения Шредингера для изолированного атома [93,94]. Внутри сферы радиуса Ω_R псевдоволновая функция представляется через парциальные как:

$$|\bar{\Psi}\rangle = \sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle c_i \quad (2.80)$$

Внутри Ω_R псевдоволновая функция связана с полноэлектронной ВФ:

$$|\phi_i\rangle = T|\tilde{\phi}_i\rangle \quad (2.81)$$

В результате имеем внутри Ω_R :

$$|\Psi\rangle = T|\bar{\Psi}\rangle = \sum_i |\phi_i\rangle c_i \quad (2.82)$$

Или

$$|\Psi\rangle = |\bar{\Psi}\rangle - \sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle c_i + \sum_i |\phi_i\rangle c_i = |\bar{\Psi}\rangle + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) c_i \quad (2.83)$$

коэффициенты c_i равны скалярному произведению

$$c_i = \langle \tilde{p}_i | \bar{\Psi} \rangle \quad (2.84)$$

где $\langle \tilde{p}_i |$ -некоторая projector функция, которая должна удовлетворять условиям:

1. полноты

$$\sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i| = 1 \quad (2.85)$$

внутри сферы Ω_R

$$\sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \bar{\Psi} \rangle = |\bar{\Psi}\rangle \quad (2.86)$$

это означает, что:

$$\langle \tilde{p}_i | \tilde{\phi}_j \rangle = \delta_{ij} \quad (2.87)$$

2. (2.101) должна быть гладкой

3. (2.101) должна быть локализована в сфере радиуса Ω_R .

Тогда оператор перехода между валентными электронными ВФ и псевдоволновыми функциями имеет вид:

$$T = 1 + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i| \quad (2.88)$$

Для полноэлектронной ВФ имеем:

$$|\Psi\rangle = |\tilde{\Psi}\rangle + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i| \tilde{\Psi}\rangle \quad (2.89)$$

И полная энергия системы:

$$E = \sum_n f_n \left\langle \Psi_n \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \Psi_n \right\rangle + \frac{1}{2} \int dr \int dr' \frac{(n+n^Z)(n+n^Z)}{|r-r'|} + \int dr n \varepsilon_{xc}(n) \quad (2.90)$$

$$\tilde{E} = \sum_n f_n \left\langle \tilde{\Psi}_n \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \tilde{\Psi}_n \right\rangle + \frac{1}{2} \int dr \int dr' \frac{(\tilde{n}+\tilde{n}^Z)(\tilde{n}+\tilde{n}^Z)}{|r-r'|} + \int dr \tilde{n} \tilde{v} + \int dr \tilde{n} \varepsilon_{xc}(\tilde{n}) \quad (2.91)$$

$$E^1 = \sum_{n,(j,i)} f_n \left\langle \tilde{\Psi}_n | \tilde{p}_i \right\rangle \left\langle \phi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \phi_j \right\rangle \langle \tilde{p}_j | \tilde{\Psi}_n \rangle + \frac{1}{2} \int dr \int dr' \frac{(n^1+n^Z)(n^1+n^Z)}{|r-r'|} + \int dr n^1 \varepsilon_{xc}(n^1) \quad (2.92)$$

$$\tilde{E}^1 = \sum_{n,(j,i)} f_n \left\langle \tilde{\Psi}_n | \tilde{p}_i \right\rangle \left\langle \tilde{\phi}_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \tilde{\phi}_j \right\rangle \langle \tilde{p}_j | \tilde{\Psi}_n \rangle + \frac{1}{2} \int dr \int dr' \frac{(\tilde{n}^1+\tilde{n}^Z)(\tilde{n}^1+\tilde{n}^Z)}{|r-r'|} + \int dr \tilde{n}^1 \varepsilon_{xc}(\tilde{n}^1) + \int dr \tilde{n}^1 \tilde{v} \quad (2.93)$$

где n^Z - зарядовая плотность ядра, $\tilde{n}$ - добавочная электронная плотность, которая локализована в сфере радиуса Ω_R . После добавления этой электронной плотности исчезает различие между полноэлектронной электронной плотностью и псевдо электронной плотностью $(n^1 + n^Z) - (\tilde{n}^1 + \tilde{n})$, следовательно, исчезает связанный с разницей мультипольный момент, и исчезает взаимодействие между остовным регионом и внешним регионом (при этом продуцируемый разницей потенциал зависит только от мультипольного момента, но не от распределения заряда).

$$E = \tilde{E} + E^1 - \tilde{E}^1 \quad (2.94)$$

Эта добавочная электронная плотность должна быть локализована в остовной области, на основании чего вводится выражение для её вычисления.

$$\hat{n} = \sum_R \hat{n}_R \quad (2.95)$$

$$\hat{n}_R(r) = \sum_L g_{RL}(r) Q_{RL} \quad (2.96)$$

$$g_{RL}(r) = C_l |r - R|^l Y_L(r - R) e^{-\left(\frac{|r-R|}{r_l}\right)^2} \quad (2.97)$$

тогда мультипольный момент вычисляется по формуле :

$$Q_{RL} = \int dr |r - R|^l [n_R^1(r) + n_R^Z(r) - \tilde{n}_R^1(r)] Y_L^*(r - R) \quad (2.98)$$

Описанный метод требует использования большого числа плоских волн, что сильно затрудняет вычисление. С целью упрощения вычислений вводят компенсационную плотность с большей степенью угасания, что незначительно увеличивает размер атома:

$$\tilde{E} = \frac{1}{2} \int dr \int dr' \frac{(\hat{n}+\hat{n})(\hat{n}+\hat{n})}{|r-r'|} = \frac{1}{2} \int dr \int dr' \frac{(\hat{n}+\hat{n}')(\hat{n}+\hat{n}')}{|r-r'|} \int dr \tilde{n}(r) \tilde{v}(r) + \sum_{R,R'} U_{R,R'} \quad (2.99)$$

Первый член включает только гладкие функции и может быть рассчитан в пространстве Фурье образов:

$$2\pi V \sum_G \frac{|\tilde{n}(G) + \tilde{n}'(G)|^2}{G^2} \quad (2.100)$$

Второй член представляет собой потенциал:

$$\hat{v}(r) = \int dr' \frac{n(r') - n'(r')}{|r - r'|} \quad (2.101)$$

Хотя он имеет большие Фурье-компоненты, псевдоплотность вне основной области равна 0. Последний член:

$$U_{R,R'} = \frac{1}{2} \int dr \int dr' \frac{n_R(r) n_{R'}(r') - \tilde{n}'_R(r) \tilde{n}'_{R'}(r')}{|r - r'|} \quad (2.102)$$

-короткодействующий парный потенциал между атомами, который вычисляется аналитически. Полноэлектронные парциальные волны получают, решая радиальное уравнение Шредингера:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{at} - \varepsilon_i^1\right) |\phi_i\rangle = 0 \quad (2.103)$$

ε_i^1 - для первой парциальной выбирается равной минимальному значению энергии валентного состояния в атоме. Вторая парциальная ВФ вычисляется после реализации PAW-метода с использованием только одной парциальной волновой функции. Сравнивают псевдоволновые функции и полноэлектронные ВФ.

§ 2.9 Решение системы уравнений Кона-Шэма в базисе локализованных атомных орбиталей (SIESTA)

Линейная комбинация атомных орбиталей или ЛКАО является квантовой суперпозиции атомных орбиталей и метод расчета молекулярных орбиталей в квантовой химии [95]. В квантовой механике, электронные конфигурации атомов описаны как волновые функции. В математическом смысле, эти волновые функции являются основой множества функций, базисные функции, которые описывают электроны данного атома. При образовании связи между атомами в системе орбитальные ВФ будут изменяться, так как изменяется форма электронного облака, в зависимости от типа атомов, участвующих в химической связи. Метод был введен в 1929 году сэром Джоном Леннардом-Джонсом при описании связей в двухатомных молекулах. Особенностью атомных орбиталей является их равенство нулю на определенном удалении от центра атома – радиус орбитали. В программном коде SIESTA атомные орбитали задаются как линейная комбинация сферических гармоник [96].

$$\Psi_{lmn}(r) = \Psi_{lmn} Y_{lm}(r_l) \quad (2.104)$$

В SIESTA используются псевдопотенциалы сохраняющие норму Трулли-Мартинза при этом для каждого орбитального момента L потенциал считывается в полулокальной (радиально локальной) форме потенциал $V_l(r)$. Полулокальная или радиально-локальная форма потенциала – форма сферически симметричного псевдопотенциала, действующего

одинаково на электроны с одинаковыми значениями орбитального и углового моментов. Локальная форма потенциала – форма потенциала, зависящего только от радиус-вектора, примером является истинный ионный потенциал. Потенциалы Трулли-Мартинза трансформируются в предложенную Клейнманом и Биландером нелокальную форму:

$$\tilde{V}^{PS} = V_{local}(r) + \tilde{V}^{KB} \quad (2.105)$$

$$\tilde{V}_{ln}^{KB} = \sum_{l=0}^{l_{max}^{KB}} \sum_{m=-l}^l \sum |\chi_{lnm}^{KB}\rangle v_{ln}^{KB} |\chi_{lmn}^{KB}\rangle \quad (2.106)$$

$$v_{ln}^{KB} = \langle \Psi_{ln} | \delta V_l(r) | \Psi_{ln} \rangle \quad (2.107)$$

$$\delta V_l(r) = V_l(r) - V_{local}(r) \quad (2.108)$$

$$\chi_{lnm}^{KB} = \chi_{ln}^{KB}(r) Y_{lm}^{KB}(r) \quad (2.109)$$

с помощью специальных квантовых операторов-проекторов:

$$\chi_{ln}^{KB}(r) = \delta V_l \Psi_{ln}(r) \quad (2.110)$$

Базисные функции могут быть получены как собственные вектора полу-локального потенциала:

$$\Psi_{ln}(r) = \Phi_{ln}(r) - \sum_{n'=1}^{n-1} \Psi_{ln'}(r) \frac{\langle \Psi_{ln'} | \delta V_l(r) | \Psi_{ln} \rangle}{\langle \Psi_{ln'} | \delta V_l(r) | \Psi_{ln'} \rangle} \quad (2.111)$$

$$\left[-\frac{1}{2r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_l(r) + V^H(r) + V_{xc}(r) \right] \Phi_{ln}(r) = \varepsilon_{ln} \Phi_{ln}(r) \quad (2.112)$$

§ 2.10 Исследование проводимости наноконтактов и нанопроводов. Метод неравновесных функций Грина (SMEAGOL).

Программный комплекс SMEAGOL предоставляет возможность провести расчеты из первых принципов квантового спин-поляризованного электронного транспорта через металлические НК и НП со сложным химическим составом, атомной и магнитной структурами с использованием комбинации ФЭП и неравновесной функции Грина.

Электронный транспорт в макро- и даже в микроскопических проводниках является результатом возбуждения системы коллективизированных фермиевских электронов (в проводниках) или электронов и дырок (в полупроводниках). Размеры проводника при этом во много раз превышают длину свободного пробега электрона (или расстояние между двумя последовательными соударениями). Электрон при переносе тока испытывает многократные акты рассеяния на дефектах решетки, на неоднородностях, на границах проводника, на решетке (электрон-фононное рассеяние). Процессы рассеяния в электропроводности приводят к выбиванию фермиевских электронов из потока, создающего электрический ток. Проводимость в такой системе осуществляется по

диффузионному режиму и описывается классическим выражением законом Ома для проводимости (рис.2.9):

$$G = \sigma \frac{A}{L} \quad (2.113)$$

где A и L размеры проводника, толщина и длина соответственно. Проводимость зависит от геометрии проводника и характеристик материала, учтенными в удельной проводимости. За счет электрон-фононного взаимодействия, то есть рассеяния электронов на решетке, происходит передача энергии от фермиевских электронов решетке и, следовательно, выделение Джоулева тепла, что является еще одной особенностью проводимости макроскопических проводников.

Проводимость НК и НП носит чисто квантовый характер. Размеры проводника при этом сравнимы с длиной свободного пробега электрона, поэтому можно считать, что в процессе переноса электрон не испытывает актов соударения, то есть не рассеивается. Электронный транспорт через НК осуществляется по так называемому баллистическому режиму. В основе проводимости НК и НП лежит квантовое явление – туннельный эффект. Характерной особенностью электронного транспорта через НК является независимость проводимости от геометрии или других характеристик проводника. Проводимость НК определяется только двумя фундаментальными физическими константами $1G_0 = (2e^2)/h = 1/12,9$ кОм, где e – заряд электрона ($1,6 \times 10^{-19}$ Кл), а h – постоянная Планка ($6,6 \times 10^{-34}$ Дж.с). Величину G_0 называли квантом электронной проводимости. Еще одной характерной особенностью баллистического квантового электронного транспорта через НК является отсутствие выделения джоулева тепла при переносе тока, так как в системах с баллистической проводимостью нет рассеяния электронов на фононах кристаллической решетки и дефектах проводника.

Проводимость НК описывается с помощью формулы Ландауэра-Буттикера, которая выводится в приближении теории рассеяния [99, 100]. В данном приближении электронная проводимость связывается с вероятностями отражения и прохождения частиц (электронов) через барьер (непосредственно область контакта), что то же самое через вероятность рассеяния электронной волновой функции с энергией Ферми.

В этом приближении НК моделируется как область рассеяния, соединяющая два макроскопических источника электронов (макроскопические металлические электроды) через пару металлических электродов с размерами порядка нескольких нанометров, то есть сравнимыми с длиной свободного пробега (рис.2.10, а).

Для упрощения вывода формулы Ландауэра-Буттикера будем считать две макроскопических части проводника, соединенные через НК, идеальными источниками

электронов, абсолютно идентичными, находящимися в состоянии термодинамического равновесия, с определенными температурой и химическим потенциалом. При этом будем считать, что электронные волны в двух частях макроскопических проводников некогерентны между собой для исключения их интерференции.

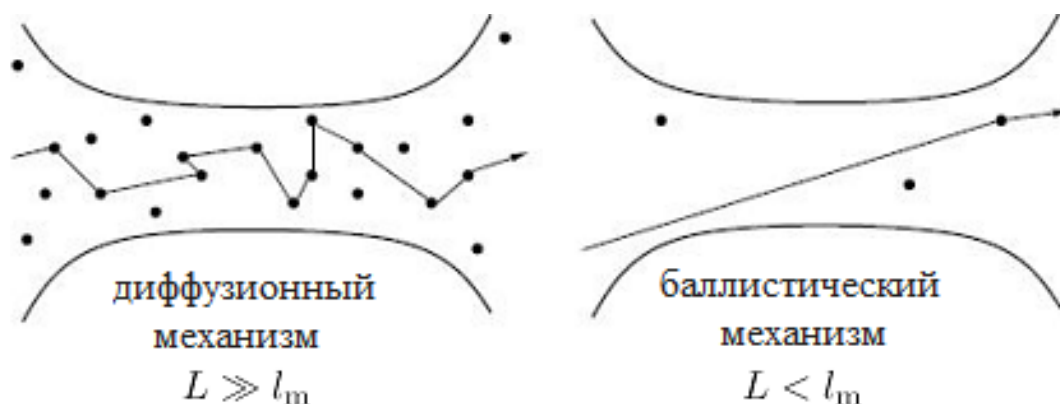
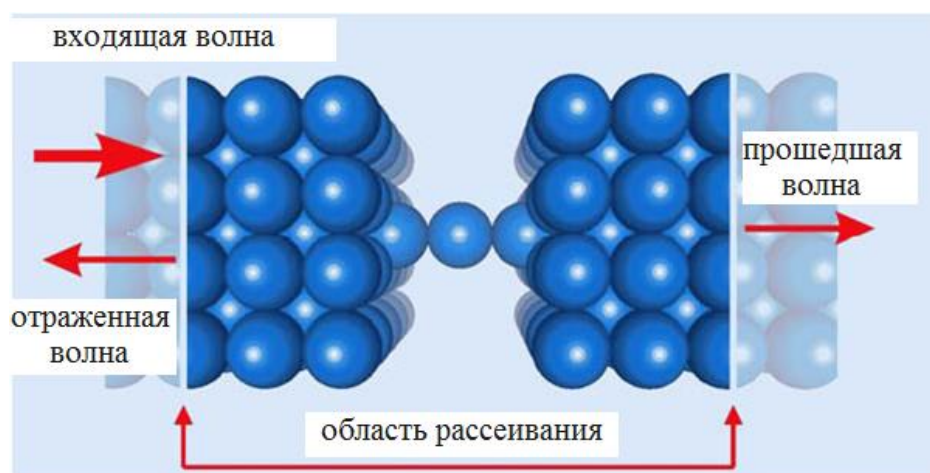


Рис. 2.9 Схематическое изображение диффузионного и баллистического режимов проводимости.

Внутри каждой макроскопической части НК фазовая когерентность электронных волн сохраняется. Рассеяние электронов возможно только в макроскопической части контакта. Рассеяния электронных волн не происходит ни в области электродов, ни в области непосредственно цепи контакта. Вместо рассмотрения процессов, происходящих внутри макроскопических проводников, их влияние заменяется наложением граничных условий. Распределение электронов в электродах и в макроскопических частях контакта определяется распределением Ферми-Дирака, при этом у первого макроскопического проводника один химический потенциал, у второго несколько отличный, оба значения близки к уровню Ферми, так что $(\mu_1 - \mu_2) = eV$ (рис.2.10, б). Внутри электродов электроны свободно передвигаются в продольном направлении и представляются волнами Блоха. В перпендикулярном направлении их движение квантовано из-за ограничения поперечных размеров проводника. Квантование движения в электродах определяет допустимое число входящих и исходящих мод.



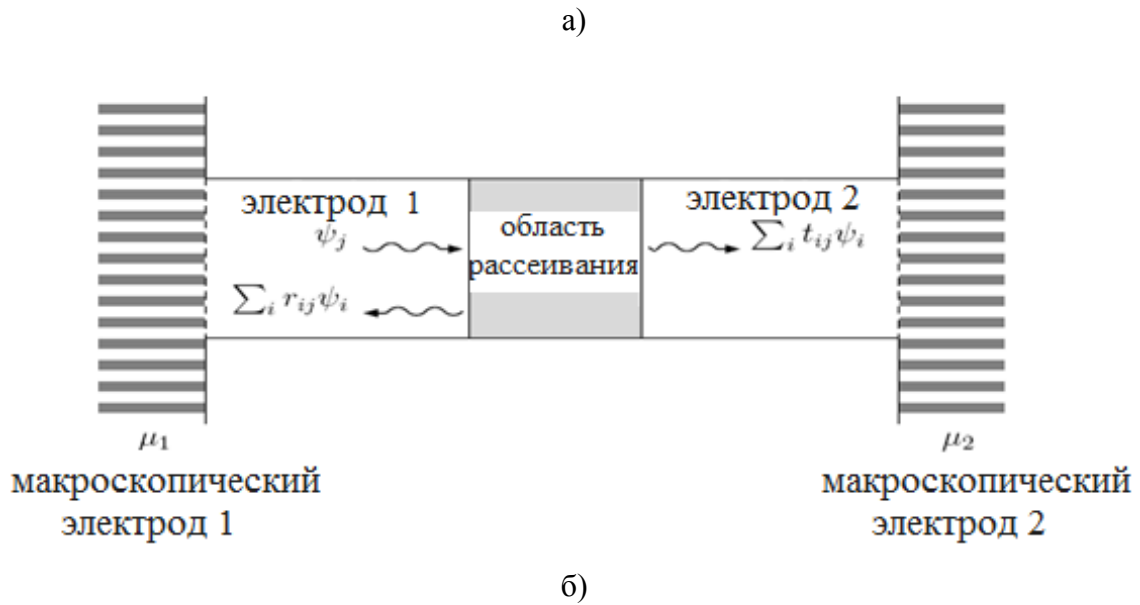


Рис.2.10. Модель электродов (а), схематическое изображение электродов (б).

Распределение электронов (распределение входящих мод) в области электродов определяется равновесным распределением Ферми-Дирака соответствующих макроскопических проводников (электродов) 1 и 2. Считается, что граница раздела электрода и основного макроскопического проводника идеальна, и не вносит дополнительных факторов рассеяния. Все волны из электрода с вероятностью 1 проходят в макроскопический проводник, то есть не испытывают рассеяния на границе. Ток электронов создается разницей химических потенциалов первого и второго макроскопических источников электронов, поэтому проводящими оказываются только состояния с энергиями в интервале (μ_1, μ_2) . Поток электронов с энергией ниже μ_1 и волновым вектором k полностью компенсируется аналогичным потоком с электронов с волновым вектором $-k$.

Приняв все эти ограничения можно просто рассчитать проводимость одномерного проводника с одной активной модой. Ток электронов в таком случае окажется пропорциональным групповой скорости электронов:

$$v_k = \frac{1}{h} \frac{\partial E_k}{\partial k} \quad (2.114)$$

и разнице распределений электронов в первом и втором электродах:

$$I = \frac{e}{L_z} \sum_{k\sigma} v_k (f_1(E_k) - f_2(E_k)) \quad (2.115)$$

Суммирование производится по всем разрешенным значениям волнового вектора, то есть по всем допустимым модам, L_z – продольный размер проводника.

Для достаточно длинных проводников можно заменить суммирование интегралом по всем состояниям, учитывая взаимосвязь между групповой скоростью электрона и распределением электронной плотности:

$$\rho(E) = \frac{1}{v_k h} \quad (2.116)$$

Можно вывести соотношение для тока через контакт:

$$I = \frac{e}{L_z} \int v_k (f_1(E_k) - f_2(E_k)) dk = \frac{2e}{h} \int (f_1(E) - f_2(E)) dE \quad (2.117)$$

Если $\mu_1 = \mu_2 = E_F$ то ток через контакт, вызванный разницей химических потенциалов первого и второго электродов пропадает, так как равновесное распределение первого и второго электродов определяется как:

$$f_0(E) = (e^{(E-E_F)/k_B T})^{-1} \quad (2.118)$$

Однако при наложении незначительного напряжения $\delta V = (\mu_1 - \mu_2)/e$ появляется ток δI через контакт.

В случае линейного режима проводимости, проводимость контакта определяется выражением:

$$G = \frac{\delta I}{(\mu_1 - \mu_2)/e} = \frac{2e^2}{h} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dE \quad (2.119)$$

При низких температурах распределение Ферми-Дирака представимо в виде:

$$f_0(E) \sim \Theta(E - E_F), \frac{\partial f_0(E)}{\partial E} = \delta(E - E_F) \quad (2.120)$$

так что для проводимости имеем $G = 2e^2/h \equiv G_0$ - квант баллистической электронной проводимости в низкоразмерных системах (наноконтактах, нанопроводах).

В реальности необходимо учитывать ненулевую вероятность отражения электронной волны от потенциального барьера, которая представляет для электрона проводимости цепь контакта (рассеяния электронной волны на потенциальном барьере). Поэтому при расчете проводимости НК необходимо ввести в полученное ранее выражение для тока вероятность прохождения через барьер T , так что искомое выражение принимает вид:

$$I = \frac{2e}{h} \int T(E) (f_1(E) - f_2(E)) dE. \quad (2.121)$$

Тогда проводимость НК будет определяться формулой:

$$G = \frac{2e^2}{h} T(E_F) \quad (2.122)$$

Если переложить выведенное выражение на случай контакта с более чем одной разрешённой модой, необходимо учесть, что каждая мода может при рассеянии перейти либо в себя, либо в любую другую моду. Предположим, что в правой части содержится N_1 мод, в левой части контакта N_2 мод. Амплитуда исходящих и входящих волн (то есть отношение числа рассеянных и прошедших волн) определяется через матрицу рассеяния:

$$S = \begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} \\ s_{21} & s_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r & t' \\ t & r' \end{pmatrix} \quad (2.123)$$

Элементы матрицы определяют соотношение между амплитудами выходящих волн из электрода 1 и входящих волн в электрод 2. Для наглядного объяснения формулы Ландаура-

Буттикера для случая существования более, чем одной моды в области электродов, вводятся в рассмотрение операторы рождения и уничтожения для входящих и выходящих мод, соответственно:

$$b_{m\alpha} = \sum_{n\beta} (\tilde{s}_{\alpha\beta})_{mn} a_{n\beta} \quad (2.124)$$

Распределение входящих мод определяется распределением Ферми-Дирака для макроскопического проводника $\langle a_{m\alpha}^+(\varepsilon) a_{n\beta}(\varepsilon) \rangle = \delta_{mn} \delta_{\alpha\beta} f_{\alpha}(\varepsilon)$, аналогично для исходящих мод. Ток через контакт определяется разницей входящих и выходящих мод в НК:

$$I_{m\alpha} = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon [\langle a_{m\alpha}^+(\varepsilon) a_{m\alpha}(\varepsilon) \rangle - \langle b_{m\alpha}^+(\varepsilon) b_{m\alpha}(\varepsilon) \rangle] \quad (2.125)$$

Учитывая взаимосвязь между групповой скоростью и электронной плотностью системы, новое выражение для тока для каждой моды:

$$I_{m\alpha} = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon [(1 - \sum_n |\hat{r}_{mn}|^2) f_{\alpha} - \sum_{\beta \neq \alpha} \sum_n |\hat{t}_{mn}|^2 f_{\beta}] \quad (2.126)$$

Полный ток:

$$I_1 = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon [(N_1 - R_{11}) f_1 - T_{12} f_2] \quad (2.127)$$

Где $R_{11} = Tr(\hat{r}^+ r)$ - коэффициент отражения, $T_{12} = Tr(\hat{t}^+ t)$ - коэффициент прохождения – унитарные матрицы, так что выполняется условие $\hat{r}^+ r + \hat{t}^+ t = I$. Поэтому:

$$I_1 = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon [T_{12} (f_1 - f_2)] \quad (2.128)$$

Таким образом можно напрямую использовать полученное выше выражение для проводимости и тока через НК с одной разрешенной модой, но необходимо учесть, что коэффициент рассеяния в данном случае будет выражать через матрицу рассеяния как:

$$T(E_F) = tr[t^+ t] = \sum_{ij} |t_{ij}|^2 \quad (2.129)$$

Такое введение коэффициента проводимости возможно, если матрица рассеяния задает соотношение между нормализованными амплитудами волн. Хотя t не всегда является квадратной матрицей, так как число мод в каждом электроде не должно быть одинаковым, но матрица tt всегда квадратная. Условие сохранения заряда гарантирует унитарность матрицы и выполнение условия: $T_{12} = T_{21} = Tr((\hat{t}')^+ \hat{t}')$. Поскольку это эрмитова матрица, что следует из симметрии времени уравнения Шредингера, которое требует $t_{nm} = (t'_{nm})^*$, она может быть унитарным преобразованием сведена к диагональному виду. Собственные векторы матрицы называются собственными каналами проводимости. Таким образом, общая проводимость наноконтакта является суперпозицией проводимостей собственных каналов:

$$G = \left(\frac{2e^2}{h}\right) \sum_n \tau_n \quad (2.130)$$

При температуре 0K - τ_n ведет себя как ступенчатая функция, при $n=N$ принимает значение N , а во всех других случаях равна 0. Таким образом "квантом" проводимости служит:

$$G_0 = \frac{2e^2}{h} \quad (2.131)$$

Выражение соответствует значению проводимости одного собственного канала. Все значения проводимости НК должны быть пропорциональны этой величине. Расчет транспортных свойств проводился в работе с помощью первопринципного кода SMEAGOL [101,102,103], являющегося программной надстройкой программы SIESTA, которая основана на методе локализованных атомных орбиталей (ЛКАО)(рис.2.11). На рисунке 2.11 представлен алгоритм работы ПО Smeagol.



Рис.2.11. Алгоритм работы ПО SMEAGOL.

Из рис. 2.11 видно, что ПО SIESTA обеспечивает систему KS гамильтонианом, а ПО Smeagol вводит собственные энергии и переводит систему из периодический к системе состоящей из центральной области рассеяния взаимодействующей с электродами. Коды обмениваются гамильтонианами и матрицами плотности до тех пор, пока не будет достигнуто самосогласованное решение. Программа smeagol используется для расчета транспортных свойств: коэффициентов проводимости и I-V характеристик. В программе заложен расчет

квантового транспорта через наноструктуры в рамках теории Ландауэра с использованием одно-частичных неравновесных функций Грина. Для описания данного метода необходимо ввести гамильтониан и матрицу перекрытия в базисе локализованных атомных орбиталей. После чего в ограниченной двумя макроскопическими электродами области рассеяния вводятся функции Грина. Через которые впоследствии вводятся матрица плотности и матрица проводимости.

Система (НК) делится на 3 области: левый и правый электроды и непосредственно область рассеяния D – центральная часть контакта (рис.2.12).

При этом полагаем, что электроды не взаимодействуют между собой, а только с центральной областью контакта. Гамильтониан, описывающий данную систему H:

$$H = \begin{pmatrix} H_L & H_{LD} & 0_{LR} \\ H_{DL} & H_D & H_{DR} \\ 0_{RL} & H_{RD} & H_R \end{pmatrix} \quad (2.132)$$

Рассмотрим неортогональный набор базисных локализованных функций. Предположение о не возможности взаимодействия электродов между собой, приводит к формированию матрицы перекрытия атомных орбиталей каждого из электродов с центральной частью:

$$S = \begin{pmatrix} S_L & S_{LD} & 0_{LR} \\ S_{DL} & S_D & S_{DR} \\ 0_{RL} & S_{RD} & S_R \end{pmatrix} \quad (2.133)$$

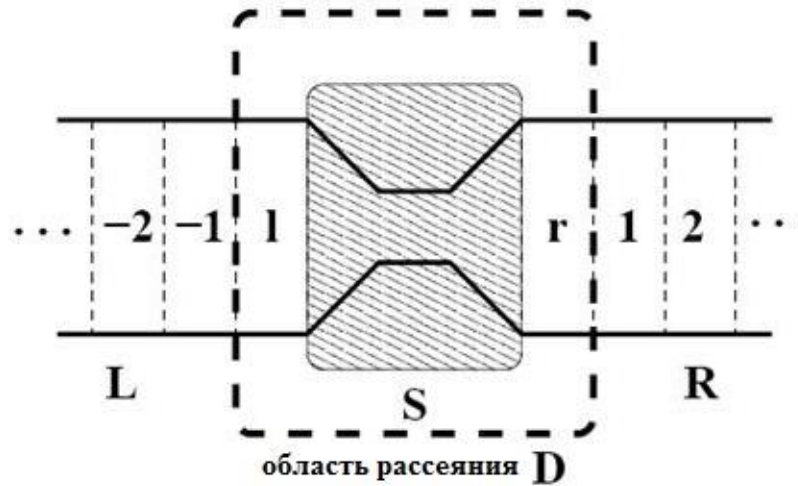


Рис. 2.12. Схема НК, используемая для расчета проводящих свойств.

Как показано на рисунке 2.12 электрод внутри супер ячейки разделяем на части достаточно большие, чтобы исключить взаимодействие между не соседними. Таким образом супер ячейка будет сформирована из нескольких примитивных супер ячеек. Тогда гамильтониан каждого электрода может быть представлен в виде:

$$H_L = \begin{pmatrix} \vdots & \vdots \\ \dots & H_{-2,-2} & H_{-2,-1} \\ \dots & H_{-1,-2} & H_{-1,-1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ & H_0^+ & H_0 & H_1 \\ & & H_1^+ & H_0 \\ 0 & & & H_1^+ & H_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ & H_0^+ & H_0 & H_1 \\ & & \dots & \end{pmatrix} \quad (2.134)$$

$$H_R = \begin{pmatrix} H_{1,1} & H_{1,2} & \dots \\ H_{1,2} & H_{2,2} & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} H_0 & H_1 & & 0 \\ H_1^+ & H_0 & H_1 & \\ & H_1^+ & H_0 & H_1 \\ 0 & & \ddots & \ddots & \ddots \end{pmatrix} \quad (2.135)$$

А матрица перекрытия атомных орбиталей аналогичным образом представляется как:

$$S_L = \begin{pmatrix} \vdots & \vdots \\ \dots & S_{-2,-2} & S_{-2,-1} \\ \dots & S_{-1,-2} & S_{-1,-1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ & S_0^+ & S_0 & S \\ & & S_1^+ & S_0 & S_1 \\ 0 & & & S_1^+ & S_0 \end{pmatrix} \quad (2.136)$$

$$S_R = \begin{pmatrix} S_{1,1} & S_{1,2} & \dots \\ S_{1,2} & S_{2,2} & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_0 & S_1 & & 0 \\ S_1^+ & S_0 & S_1 & \\ & S_1^+ & S_0 & S_1 \\ 0 & & \ddots & \ddots & \ddots \end{pmatrix} \quad (2.137)$$

Гамильтониан области электрода, непосредственно граничащая с центральной областью рассеяния включается в центральную часть D и описывается:

$$H_D = \begin{pmatrix} H_l & H_{l,S} & 0_{l,r} \\ H_{S,l} & H_S & H_{S,r} \\ 0_{r,l} & H_{r,S} & H_r \end{pmatrix}, \quad S_D = \begin{pmatrix} S_l & S_{l,S} & 0_{l,r} \\ S_{S,l} & S_S & S_{S,r} \\ 0_{r,l} & S_{r,S} & S_r \end{pmatrix} \quad (2.138)$$

Одночастичная функция Грина является решением обобщенного уравнения Шредингера:

$$(z - \hat{H})\hat{G}(z) = \hat{1} \quad (2.139)$$

Где H одночастичный гамильтониан системы, z – комплексное число. Если z не является собственным значением гамильтониана, то функция Грина представляется формальным решением уравнения:

$$\hat{G}(z) = (z - \hat{H})^{-1} \text{ для } z \neq \varepsilon_k \quad (2.140)$$

Если z – собственное значение оператора гамильтониана, возможно только найти две функции Грина, которые являются решением уравнения с граничными условиями:

$$\hat{G}(E) \rightarrow \lim_{n \rightarrow 0} (E - in - \hat{H})^{-1} \quad (2.141)$$

Где E – действительное число, энергия, являющаяся собственным значением гамильтониана. Если E не совпадает ни с одним собственным значением гамильтониана, то вводится функция Грина.

В базисе собственных векторов гамильтониана оператор Грина сводится к диагональному виду:

$$\hat{G}(z) = \sum_k \frac{|k\rangle\langle k|}{z - \varepsilon_k}, \text{ где } \hat{H}|k\rangle = \varepsilon_k|k\rangle \quad (2.142)$$

Электронная плотность вычисляется как:

$$ImTr[\hat{G}(E)] = \sum_k \lim_{n \rightarrow 0} Im \frac{1}{(E + in - \varepsilon_k)} = -\pi D(E) \quad (2.143)$$

Спектральная плотность:

$$\hat{A}(E) = i(\hat{G}(E) - \hat{G}^+(E)) \quad (2.144)$$

Основное превосходство в использовании формализма неравновесных функций Грина – возможность вычисления основных характеристик системы (электронная плотность) без вычисления собственных векторов Гамильтониана системы. Функция Грина (ФГ) может быть вычислена в любом базисе для любого значения z . Матрица $G_{\alpha\beta}(E) = \langle \alpha | G(E) | \beta \rangle$ соответствующая ФГ в неортогональном базисе $|\alpha\rangle$ вводится как:

$$(ES - H)S^{-1}G(E) = S \quad (2.145)$$

Где S матрица перекрытия в неортонормированном базисе $S_{\alpha\beta} \langle \alpha | \beta \rangle$

Однако такой способ вычисления ФГ не является оптимальным. Наиболее эффективным представляется переопределение ФГ

$$\tilde{G}(E) = S^{-1}G(E)S^{-1} \quad (2.146)$$

Которая в свою очередь может быть вычислена из уравнения:

$$(ES - H)\tilde{G}(E) = 1 \quad (2.147)$$

$$W(E) = H - ES = \begin{pmatrix} H_L - ES_L & H_{LD} - ES_{LD} & 0 \\ HD_L - ES_{DL} & H_D - ES_D & H_{DR} - ES_{DR} \\ 0 & H_{RD} - ES_{RD} & H_R - ES_R \end{pmatrix} \quad (2.148)$$

Таким образом для решения задачи по расчету транспортных свойств системы мы приходим к матричному уравнению вида:

$$\begin{pmatrix} W_L(E) & W_{LD}(E) & W_{LR}(E) \\ W_{DL}(E) & W_D(E) & W_{DR}(E) \\ W_{RL}(E) & W_{RD}(E) & W_R(E) \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \tilde{G}_L(E) & \tilde{G}_{LD}(E) & \tilde{G}_{LR}(E) \\ \tilde{G}_{DL}(E) & \tilde{G}_D(E) & \tilde{G}_{DR}(E) \\ \tilde{G}_{RL}(E) & \tilde{G}_{RD}(E) & \tilde{G}_R(E) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.149)$$

Для центральной части получаем:

$$\tilde{G}(E) = (ES_D - H_D - \widetilde{\Sigma_L(E)} - \widetilde{\Sigma_R(E)})^{-1} \quad (2.150)$$

$\tilde{\Sigma}_L$ и $\tilde{\Sigma}_R$ - собственная энергия электродов. Для каждого электрода они могут быть

вычислены независимо:

$$g_L(E) = (ES_L - H_L)^{-1} \quad (2.151)$$

$$\Sigma_L = W_{DL}(E)\tilde{g}_L(E)W_{LD}(E)$$

$$\Sigma_R = W_{DR}(E)\tilde{g}_R(E)W_{RD}(E) \quad (2.152)$$

Эффективный гамильтониан системы в формализме ФГ:

$$H_D + \widetilde{\Sigma_L(E)} + \widetilde{\Sigma_R(E)} \quad (2.153)$$

Разделение супер ячейки на несколько примитивных необходимо, так как при таком разделении пространства появляется возможность рассчитывать взаимодействия между электродом и центральной областью рассеяния только для крайних суб-ячеек и таким образом во всех остальных областях кроме непосредственно граничащих с центральной областью обнуляются значения операторов собственной энергии:

$$\tilde{\Sigma} = \tilde{\Sigma}_L + \tilde{\Sigma}_R = \begin{pmatrix} \tilde{\Sigma}_l & 0_{l,S} & 0_{l,r} \\ 0_{S,l} & 0_S & 0_{S,r} \\ 0_{l,r} & 0_{r,S} & \tilde{\Sigma}_r \end{pmatrix} \quad (2.154)$$

$\tilde{\Sigma}_L$ и $\tilde{\Sigma}_R$ могут быть вычислены с помощью поверхностных ФГ:

$$\begin{aligned} \tilde{\Sigma}_L(E) &= (H_1^+ - ES_1^+) \tilde{g}_{-1,-1}(E) (H_1 - ES_1) \\ \tilde{\Sigma}_R(E) &= (H_1 - ES_1) \tilde{g}_{+1,+1}(E) (H_1^+ - ES_1^+) \end{aligned} \quad (2.155)$$

Собственная энергия может быть вычислена с помощью итерационного решения уравнения Дайсона:

$$\begin{aligned} \tilde{\Sigma}_L(E) &= (H_1^+ - ES_1^+) (ES_0 - H_0 - \tilde{\Sigma}_l(E))^{-1}(E) (H_1 - ES_1) \\ \tilde{\Sigma}_R(E) &= (H_1 - ES_1) (ES_0 - H_0 - \tilde{\Sigma}_r(E))^{-1}(E) (H_1^+ - ES_1^+) \end{aligned} \quad (2.156)$$

Зарядовая плотность вводится как:

$$P = N \times \sum_{n_2, \dots, n_N} \langle n, n_2, \dots, n_N | \hat{\rho} | n', n_2, \dots, n_N \rangle |n\rangle \langle n'| \quad (2.157)$$

Где $\{|n\rangle\}$ набор одночастичных состояний.

При 0 температурах система находится в основном состоянии и матрица плотности:

$$\hat{\rho}_\Psi = |\Psi\rangle \langle \Psi| \quad (2.158)$$

Приведенная матрица плотности может быть представлена в виде:

$$\hat{P} = \sum_{k,l} |k\rangle \langle \Psi | \hat{c}_k^\dagger \hat{c}_l | \Psi \rangle \langle l| \quad (2.159)$$

В теории Ландауэра электроны рассматриваются как невзаимодействующие квази-частицы. Используя полученное ранее представление функций Грина можно получить выражение для вычисления матрицы плотности системы интегрированием реальной части ФГ до химического потенциала системы:

$$\begin{aligned} -\frac{1}{\pi} \text{Im} \int_{-\infty}^{+\infty} dE \widehat{G(E)} &= \lim_{\eta \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\eta} dE \text{Im} \sum_k \frac{|k\rangle \langle k|}{E - \varepsilon_k + i\eta} = \sum_k \int_{-\infty}^{\mu} dE \lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{1}{\pi} \frac{\eta}{(E - \varepsilon_k)^2 + \eta^2} |k\rangle \langle k| = \\ &= \sum_k \int_{-\infty}^{\mu} dE \delta(E - \varepsilon_k) |k\rangle \langle k| = \sum_k f(\varepsilon_k - \mu) |k\rangle \langle k| \equiv \hat{P} \end{aligned} \quad (2.160)$$

Впоследствии матрица плотности в произвольном базисе может быть получена как:

$$P_{\alpha\beta} = \langle \alpha | \hat{P} | \beta \rangle = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \int_{-\infty}^{\mu} dE G_{\alpha\beta}(E) \quad (2.161)$$

Число электронов в формализме ФГ задается как:

$$\begin{aligned} N_e = \text{Tr}[S^{1/2} \tilde{P} S^{1/2}] &= \text{Tr}[\tilde{P} S] = \text{Tr}[\tilde{P}_D S_D] + \text{Tr}[\tilde{P}_{DL} S_{DL}] + \text{Tr}[\tilde{P}_{DR} S_{RD}] + \text{Tr}[\tilde{P}_L S_L] + \\ &+ \text{Tr}[\tilde{P}_{LD} S_{DL}] + \text{Tr}[\tilde{P}_R S_R] + \text{Tr}[\tilde{P}_{RD} S_{DR}] \end{aligned} \quad (2.162)$$

$$\begin{aligned} N_D &= \text{Tr}[\tilde{P}_D S_D] + \text{Tr}[\tilde{P}_{DL} S_{DL}] + \text{Tr}[\tilde{P}_{RD} S_{DR}] \\ N_L &= \text{Tr}[\tilde{P}_L S_L] + \text{Tr}[\tilde{P}_{LD} S_{DL}] \\ N_R &= \text{Tr}[\tilde{P}_R S_R] + \text{Tr}[\tilde{P}_{RD} S_{DR}] \end{aligned} \quad (2.163)$$

$$\text{Плотность состояний: } D_\alpha(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im}(\tilde{G}(E)S)_{\alpha\alpha} \quad (2.164)$$

Для спроецированной на область рассеяния плотности состояний получаем выражение:

$$D_S(E) = -\frac{1}{\pi} \sum_{\alpha \in S} \text{Im}(\tilde{G}_D(E)S_D)_{\alpha\alpha} \quad (2.165)$$

Однако все выше полученные выражения получены при условии, что система находится в состоянии равновесия $\mu_L = \mu_R = \mu$. Однако многие характеристики и параметры системы можно рассчитать используя решения для равновесной задачи.

Для системы не находящейся в состоянии равновесия $\mu_L \neq \mu_R$ матрица плотности вводится иначе.

Первоначально вычисляется $|\psi^+\rangle$ как:

$$\hat{H}(|\psi^+\rangle + |\psi^i\rangle) = E(|\psi^+\rangle + |\psi^i\rangle), \text{ где } \hat{H}_L|\psi^i\rangle = E|\psi^i\rangle \quad (2.166)$$

Так как орбитали центральной части и электродов не являются ортогональными можно привести задачу к матричной форме:

$$|\psi^i\rangle = \sum_{\alpha \in L} \psi_\alpha^i |\alpha\rangle \Leftrightarrow \vec{\psi}^i = \begin{pmatrix} \overrightarrow{\psi_L^i} \\ \overrightarrow{0_D} \\ \overrightarrow{0_R} \end{pmatrix} \quad (2.167)$$

$$\text{где } \psi_\alpha^i \text{ орбитали электрода: } \vec{\psi}^+ = \begin{pmatrix} \overrightarrow{\psi_L^+} \\ \overrightarrow{\psi_D} \\ \overrightarrow{\psi_R^+} \end{pmatrix} \quad (2.168)$$

Уравнение Шредингера в матричной форме запишется как:

$$\begin{aligned} \hat{H}(\vec{\psi}^+ + \vec{\psi}^i) = ES(\vec{\psi}^+ + \vec{\psi}^i) \Rightarrow (H - ES)\vec{\psi}^+ = (ES - H)\vec{\psi}^i = \begin{pmatrix} (ES_L - H_L)\vec{\psi}_L^i \\ (ES_{DL} - H_{DL})\vec{\psi}_L^i \\ \overrightarrow{0_R} \end{pmatrix} \Rightarrow \\ \begin{pmatrix} \overrightarrow{\psi_L^+} \\ \overrightarrow{\psi_D} \\ \overrightarrow{\psi_R^+} \end{pmatrix} = -G(E) \begin{pmatrix} (ES_L - H_L)\vec{\psi}_L^i \\ (ES_{DL} - H_{DL})\vec{\psi}_L^i \\ \overrightarrow{0_R} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2.169)$$

где $H_L\vec{\psi}_L^i = ES_L\vec{\psi}_L^i \Rightarrow (H_L - ES_L)\vec{\psi}_L^i = 0$ решение для изолированного левого электрода.

В результате мы получим:

$$\begin{pmatrix} \overrightarrow{\psi_L^+} \\ \overrightarrow{\psi_D} \\ \overrightarrow{\psi_R^+} \end{pmatrix} = -\tilde{G}(E) \begin{pmatrix} \overrightarrow{0_L} \\ (ES_{DL} - H_{DL})\vec{\psi}_L^i \\ \overrightarrow{0_R} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \tilde{G}_{LD}(E) \\ \tilde{G}_D(E) \\ \tilde{G}_{RD}(E) \end{pmatrix} W_{DL}(E) \vec{\psi}_L^i \quad (2.170)$$

§ 2.11 Описание модели и параметры вычислений.

Для расчетов использовались PAW-потенциалы в LDA- и GGA- приближениях (35),(36), [14]. Валентная конфигурация золота (Au) $d^{10}s^1$, кобальта (Co) d^7s^2 , платины (Pt) $5d^9 6s^1$, железа (Fe) $3d^6 4s^2$, палладия (Pd) $4d^{10}$, никеля (Ni) $3d^8 4s^2$. Релаксация атомов в системе проводилась в соответствии с квази-ньютоновским алгоритмом, силы вычислялись по теореме Хельмана-Фейнмана (2.37).

При моделировании периодических систем используется следующая схема: вдоль всех трех базисных направлений элементарной ячейки накладываются граничные условия Борна-Кармана и таким образом атомы ячейки взаимодействуют со своими образами, заполняющими окружающее пространство. Если необходимо исследовать систему с периодичностью лишь в двух направлениях (например, поверхность), ячейка удлиняется в вертикальном направлении, но ее верхняя часть не заполняется атомами, а остается пустой (то есть верхняя часть оказывается «заполненной» вакуумом). Таким образом, вся система представляет собой слои атомов, разделённые вакуумными слоями (рис. 2.13).

Для точного расчета локальных магнитных моментов на атом, зарядов в системе и точного построения плотности состояний были выполнены расчеты в обратном пространстве без релаксации атомов методом тетраэдров с коррекцией Блохла [93,94]. Для интегрирования в обратном пространстве задавалась специальная сетка k-точек $4 \times 4 \times 1$ (для контактов) и $1 \times 1 \times 7$ (для нанопроводов) по схеме, предложенной в работе [104]. Релаксация системы проводилась до разницы по силам $0,01 \text{ эВ/Å}$ и системы до разницы по полной энергии $0,001 \text{ эВ}$. Энергия отсечки потенциала 250 эВ .

Толщину вакуумного слоя необходимо выбирать такой, чтобы слои не взаимодействовали друг с другом (не менее 10 Å). Au наноконтакты моделировались как тетрагональная периодическая супер ячейка с трехатомной цепочкой атомов Au (вдоль оси OZ), расположенная в вакууме, между 2-мя золотыми плоскими электродами, состоящими из 5 слоёв атомов золота. Электроды моделировались как поверхность (001) ГЦК Au. Размер слоя выбирался таким, чтобы цепочка атомов не взаимодействовала со своим образом при трансляции $\sim 10 \text{ Å}$. Контакт моделировался, в соответствии с экспериментальной работой [15] и [2].

В работе была проведена полная релаксация контакта, в результате обнаружено, что поверхностный слой электрода притягивается к внутренним (так называемая «inward relaxation»). Атомы поверхностного слоя, расположенные непосредственно под цепью контакта, вытягиваются из слоя к атомам золота цепи (рис.2.13). Таким образом, в работе используется более точная модель наноконтакта с пирамидальными электродами (рис.2.13).

Были проведены расчёты для золотого наноконтакта. Расстояние между электродами было выбрано таким, чтобы межатомное расстояние в цепи контакта соответствовало равновесному расстоянию в линейном нанопроводе ($2.6 \text{ \AA}$) в GGA приближении, и составляло $10.4 \text{ \AA}$.

В работе рассмотрены случаи с двумя встроенными атомами Ag и Co в цепь золотого НК, отличающиеся последовательностью атомов в цепи. Далее в работе эти конфигурации будут обозначаться (Au-Ag-Ag)(Ag-Au-Ag) и (Au-Co-Co)(Co-Au-Co) – порядок атомов в цепи контакта соответствует последовательности элементов в названии. Исследование показало, что переход к системе двух проводов (при сжатии наноконтактов) для всех исследуемых систем происходит при межатомном расстоянии $1.6 \text{ \AA}$. Было обнаружено, что химический состав цепи контакта критически не влияет на момент перехода к системе двух цепей.

В работе была проведена оценка стабильности трехатомных НК Au-Au-Co и Au-Au-Ag. Однако исследование показало, что данные конфигурации являются неустойчивыми относительно деформации (растяжения и сжатия НК) и уже при незначительном растяжении цепь НК разрывается между атомами золота.

Оценка полной энергии системы показала, что данная последовательность атомов в цепи НК является энергетически невыгодной в сравнении со всеми исследованными конфигурациями. Поэтому далее в работе проводится анализ только конфигураций цепи контакта Au-Ag-Ag, Au-Co-Co, Ag-Au-Ag, Co-Au-Co.

В эксперименте разрыв контакта это протяженный во времени процесс, соответствующий диапазону межатомных расстояний, в котором изменяются все характерные физические свойства контакта. При этом следует отметить, что нарушение симметрии в рамках используемой методики вычислений и принятой расчётной точности мы определяем с точностью до $0.1 \text{ \AA}$. Разрыв связи между центральным и крайним атомами приводит к последующему притяжению крайнего атома к поверхности электрода.

В равномерных конфигурациях (Ag-Au-Ag и Co-Au-Co) ввиду симметричного распределения электронной плотности в цепи контакта относительно центрального атома неоднородное распределение межатомных расстояний устанавливается в момент нарушения симметрии электронной плотности, то есть непосредственно перед разрывом контакта. Смещение центрального атома в случае расчетов симметричных структур контакта носит флуктуационный характер и вероятность смещения в обе стороны одинакова.

Расчеты в программном коде VASP устроены так, что при динамических вычислениях производится случайное малое отклонение атома в любую сторону вдоль оси контакта,

которое в дальнейшем приводит (или не приводит) к значительному смещению атома к поверхности электрода. Физическая причина смещения атома заключена в различии атомного окружения у центрального и крайнего атомов в цепи контакта.

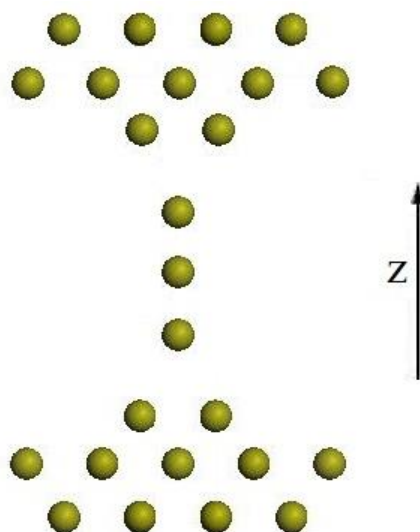


Рис.2.13. Модель золотого наноконтакта с пирамидальными электродами.

Нанопровода (НП) являются упрощённой моделью наноконтакта(НК) с разведенными на бесконечность электродами, которая позволяет изучить только внутри-цепочечные взаимодействия в системе атомов.

Для расчетов с помощью ПО VASp была использована модель четырёх атомного НП (бесконечный НП, в расчетной ячейке которого находится 4 атома вдоль оси OZ). Смешанные НП, образованные из атомов Pt, Pd, Au в качестве базового элемента и атомов Co, Fe, Ni в качестве второго магнитного компонента, также моделировались в работе цепочкой из четырех атомов, поочередно расположенных вдоль оси OZ (случай равномерно смешанных НП).

Транспортные расчеты проводились в соответствии формализмом Ландауэра-Буттикера [99, 100]. Применялось приближение CA (Ceperley/Alder) [86] (LDA) для обменно-корреляционного потенциала.

Для атомов Pt и Fe использовались Troullier-Мартинс сохраняющие норму нерелятивистские и нелокальные псевдопотенциалы (PPS). Для генерации (PPS) использовались атомные конфигурации $4s^23d^6$ (Fe) и $5d^{10}6s^0$ (Pt). Для генерации s, p и d компонентов псевдопотенциалов использовались радиусы отсечки (в атомных единицах) соответственно 2,6 а.е., 2,73 а.е. и 2,6 а.е. для Pt и 2,35 а.е., 2,47 а.е. и 2,235 а.е. для Fe.

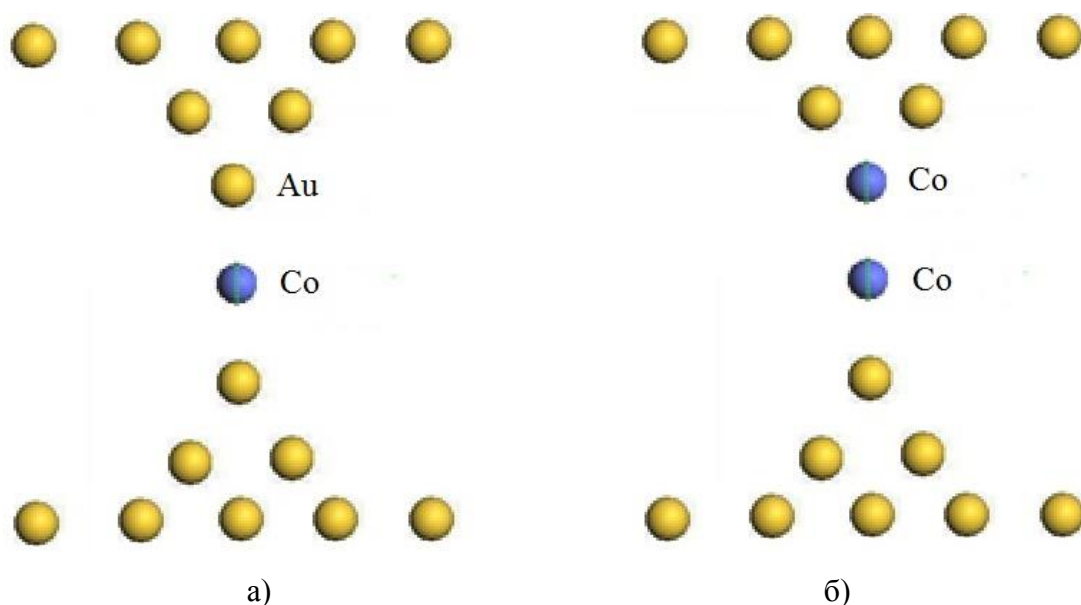


Рис.2.14. Схематическое представление исследуемых конфигураций: Au-Co-Au (а) и Au-Co-Co (б).

Для исключения взаимодействия провода со своим образом при трансляции по всему пространству размер ячейки в направлениях x и y выбирался $\sim 10 \text{ \AA}$ (рис.2.15).

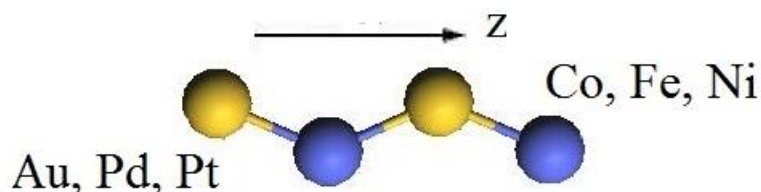


Рис.2.15. Модель НП, используемая в расчётах для конфигурации «зиг-заг». Pt, Pd, Au в качестве базового элемента и атомов Co, Fe, Ni в качестве второго магнитного компонента для ПО VASP.

Для атомов Au и Co также использовались Troullier-Мартинс сохраняющие норму нерелятивистские и нелокальные псевдопотенциалы (PPS). Для генерации (PPS) использовались атомные конфигурации $4s^2 3d^7$ (Co) и $5d^{10} 6s^1$ (Au). Для генерации s , p и d компонентов псевдопотенциалов использовались радиусы отсечки (в атомных единицах) соответственно 2,6 а.е., 2,73 а.е. и 2,6 а.е. для Au и 2,35 а.е., 2,47 а.е. и 2,235 а.е. для Co.

Базис валентного связывания орбиталей (Split-valence bases) для атомов Co был выбран: double zeta типа для s , p и d орбиталей с большим радиусом отсечки 6.0 а.е. Электронная температура составляет 300К. Энергия отсечки составляет $250 R_y$, которая определяет сетку реального пространства для нахождения потенциала и электронной плотности.

Для расчётов проводимости (ПО smeagol) наноконтактов была использована модель, состоящая из 3 атомов цепи наноконтакта и 186 атомов электродах (по 93 в каждом), расположенных вдоль оси OZ (рис.2.16). Каждый электрод представляет собой 6 слоёв атомов золота: первые 5 слоя по 16 атомов, 5-ый- 9 атомов, 6 -4 атома - наиболее точная модель пирамидальных электродов.

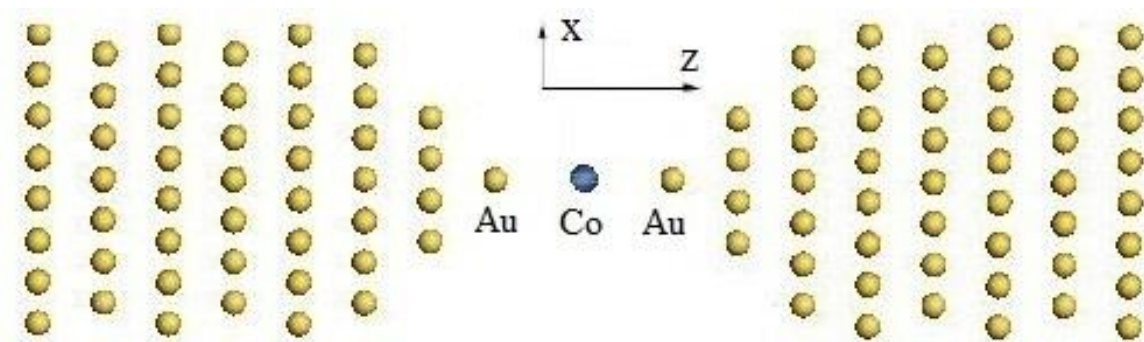


Рис. 2.16. Модель смешанного Au-Co НК для ПО Smeagol.

Для расчётов проводимости (ПО smeagol) НН была использована модель, состоящая из 12 атомов в цепи НН и 8 атомов (по 4 в каждом электроде), расположенных вдоль оси OZ (рис.2.17).

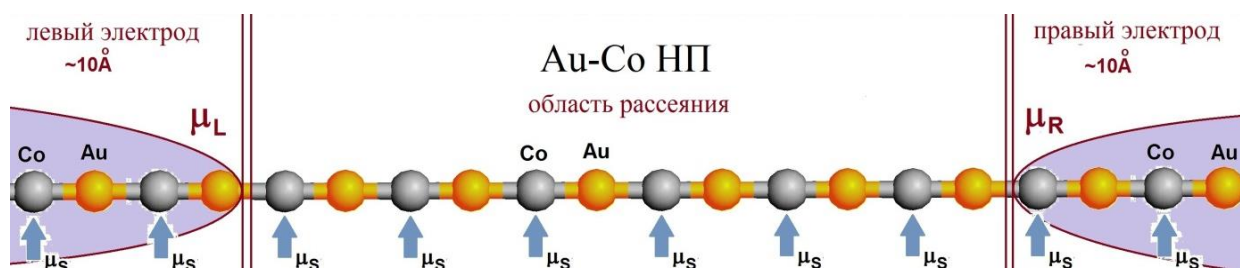


Рис.2.17. Модель Au-Co НН для ПО Siesta и Smeagol для линейной конфигурации.

Глава 3. Исследование квантовых свойств наноконтактов и нанопроводов на основе 3d - 5d Металлов.

§3.1 Исследование структурных свойств наноконтактов и нанопроводов¹

В данном параграфе представлены результаты исследования структурных свойств одномерных наноструктур (НК и НП), механизмы их формирования и атомные процессы, происходящие при их формировании.

3.1.1 Исследование атомной структуры одномерных Au наноконтактов.

На данный момент самыми стабильными, прочными являются золотые НК, поэтому первая часть работы посвящена исследованию квантовых свойств и моделированию атомной структуры золотых НК. Проведены расчёты энергии связи между атомами в системе и их зависимость от величины деформаций. Представлены результаты серии расчетов энергий связи между атомами в цепи НК с различным расстоянием между электродами, которая моделирует НК на завершающей стадии его формирования (МКРК). В результате определены области существования НП и НК и изменение конфигурации при сжатии НП и НК.

Контакт моделировался для экспериментальных работ [15] и [16] (рис. 3.1, а)). На рис. 3.1а представлена модель Au НК с плоскими электродами до релаксации НК (атомы расположены на одном расстоянии (2.4 Å) друг от друга). В результате полной релаксации атомной структуры НК было установлено, что поверхностный слой электрода притягивается к внутренним (так называемая «inward relaxation»). На рис. 3.1, б представлена модель Au НК с плоскими электродами после релаксации НК. Атомы поверхностного слоя, расположенные непосредственно под цепью контакта, вытягиваются из слоя к атомам золота цепи (рис. 3.1,б). В соответствии с полученными результатами в дальнейшем для расчётов используется более точная модель НК с пирамидальными электродами (рис.3.1, б)). Расстояние между электродами было выбрано так, чтобы

¹ Результаты, представленные в данном параграфе опубликованы в следующих статьях: [105],[107].

межатомное расстояние в цепи контакта соответствовало равновесному расстоянию в линейном НП ($2.6\text{\AA}$) в приближении ОГ и составляло $10.4\text{\AA}$.

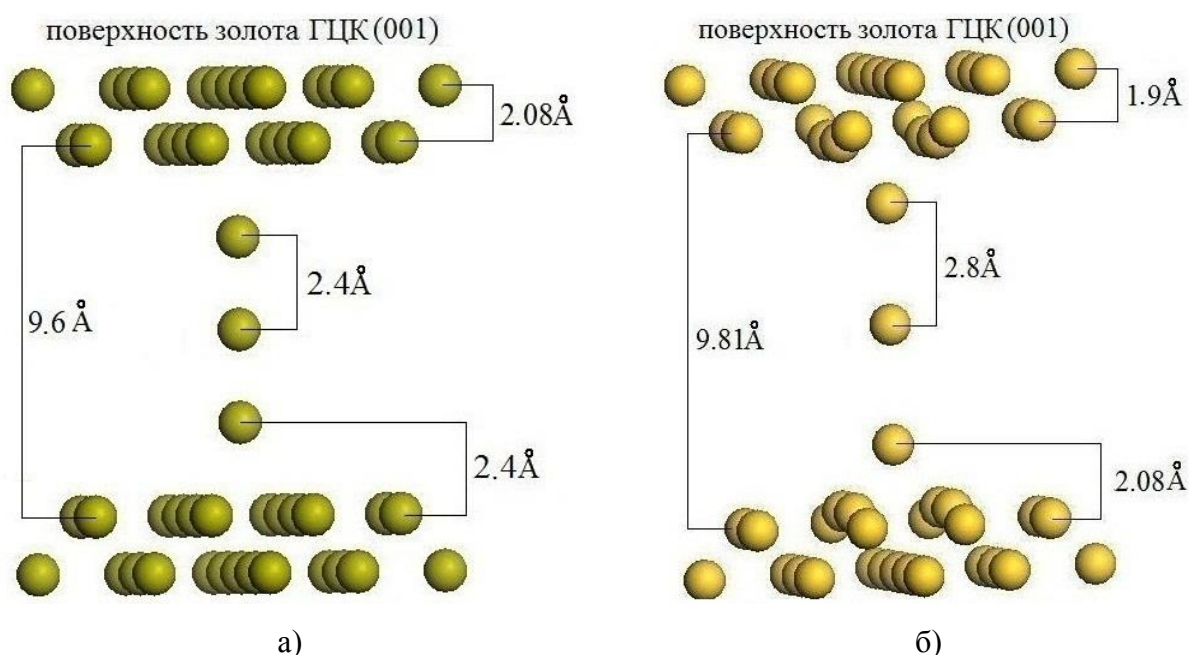


Рис. 3.1. Модель Au НК с плоскими электродами: до релаксации НК (а) и после релаксации НК (б).

Рассмотрим процесс формирования НК, который моделирует деформации растяжения и сжатия НК на завершающей стадии его формирования[15].

Введем характеристики НК с пирамидальными электродами: расстояния между атомами: a , b , c , y , b' , d (рис.3.2а). На рисунке 3.2б) представлена зависимость изменения этих характеристик от расстояния между электродами. В результате было обнаружено неоднородное перераспределение атомов золота в цепи НК при релаксации (рис.3.2, б)). Из графика видно, что при изменении расстояния между электродами - расстояние между внутренним и поверхностным слоем (а) изменяется незначительно. Вплоть до расстояния между электродами $\sim 10\text{\AA}$ не изменяется расстояние (с) между крайним атомом цепи НК и поверхностным слоем. Незначительно изменяется расстояние между центральным и крайним атомами в цепи НК (b и b'). Однако, при растяжении НК до расстояний $> 10\text{\AA}$ ситуация резко изменяется. Из рис. 3.2, б) видно, что расстояние между крайним атомом и поверхностным слоем электрода практически не изменяется (кривая d). Не изменяется расстояние между центральным атомом золота цепи НК и одним из крайних атомов цепи (кривая b), в то время как расстояние от центрального атома золота до другого крайнего атома резко увеличивается, вплоть до разрыва НК (при расстоянии между электродами $\sim 10.3\text{\AA}$) (кривая b'). На этом же рис. 3.2 б (вставка на рис. 3.2. б)) представлена зависимость отклонения центрального атома (y) перпендикулярно оси провода от расстояния между электродами.

Расчёт полной энергии системы показал, что наиболее выгодная конфигурация (реализующая минимум полной энергии) соответствует расстоянию между электродами $\sim 8.7\text{\AA}$, при котором происходит конфигурационный переход цепи золотого НК из линейной конфигурации в зигзаговую: центральный атом цепи НК смещается на расстояние $y = 0.38\text{\AA}$ от своего первоначального положения в цепи (рис.3.2, б)). При данном смещении расстояние между атомами в цепи контакта составляет $2.73\text{\AA}$. Расчёты сил, приходящихся на атом в цепи показали, что при расстоянии между электродами $> 10\text{\AA}$, силы в системе становятся практически равными 0, что соответствует разрыву НК.

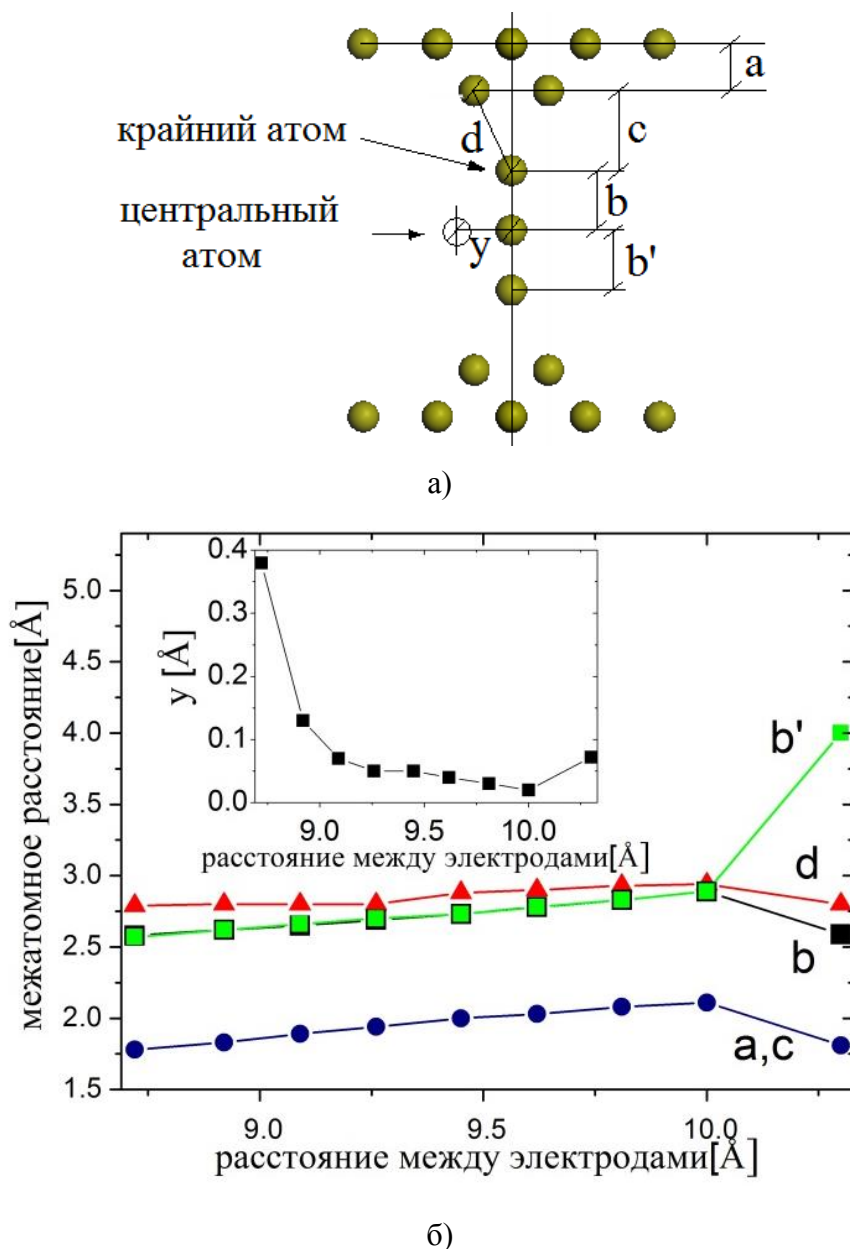


Рис. 3.2. Модель золотого НК с пирамидальными электродами (а); зависимость распределения межатомных расстояний в цепи золотого НК от расстояния между электродами (б). Зависимость отклонения центрального атома (y) перпендикулярно оси провода от расстояния между электродами показана на вставке.

3.1.2 Исследование атомной структуры Au нанопроводов.

Как было показано в главе 1 квантовые свойства НК в значительной степени зависят от атомной структуры его цепи. В данном параграфе представлены результаты исследования внутри цепочечных взаимодействий в системе атомов НК, проведенные в рамках его упрощенной модели- НП. Такая модель позволяет изучить только внутри цепочечные взаимодействия в системе атомов НК. НП представляет собой цепочку из четырех атомов Au, расположенных вдоль оси OZ. Для исключения взаимодействия провода со своим образом при трансляции по всему пространству размер ячейки в направлениях x и y выбирался $\sim 10\text{\AA}$. Процесс растяжения НП моделировался путем увеличения расстояния между электродами с шагом $0.01\text{\AA}$. При этом определялась полная энергия НП.

На рис. 3.3 представлены рассчитанные зависимости полной энергии НП от межатомного расстояния без релаксации (кривая 1) и с релаксацией НП (кривая 2). На этом же рис. Представлен вид НП для характерных межатомных расстояний. Из рис.3.3 видно, что равновесное расстояние между атомами в Au линейном проводе, соответствующее минимуму полной энергии системы, равно $2.6\text{\AA}$. При этом в результате полной релаксации атомной структуры золотого НП было установлено, что провод переходит в зигзаговую конфигурацию при межатомных расстояниях $< 2.8\text{\AA}$. зигзаговая конфигурация является равновесной для Au НП. При увеличении межатомных расстояний принимает идеальную линейную конфигурацию (рис.3.3). В процессе уменьшения межатомного расстояния в золотом проводе в зигзаговой конфигурации межатомное расстояние сохраняется неизменным и соответствует равновесному межатомному расстоянию в линейном проводе $2.6\text{\AA}$. Уменьшение межатомного расстояния в проводе приводит к смещению атомов относительно его оси (рис.3.3).

Расчеты полной энергии системы показали, что в зигзаговой конфигурации в равновесии расстояние между атомами золота вдоль оси провода составляет $2.3\text{\AA}$. Отклонение атомов от оси провода составляет $1.1\text{\AA}$. Дальнейшее уменьшение межатомных расстояний в проводе до расстояний меньших $1.6\text{\AA}$, приводит к образованию двух линейных одномерных растянутых золотых проводов с межатомным расстоянием $3.1\text{\AA}$, смещённых друг относительно друга на $2\text{\AA}$ (см. рис.3.3). Полученный результат хорошо согласуется с результатами экспериментальной работы [15], в которой было показано, что при растяжении НК сначала формируются две цепочки золотых атомов, и лишь только затем между ними формируется стабильная одноатомная цепь.

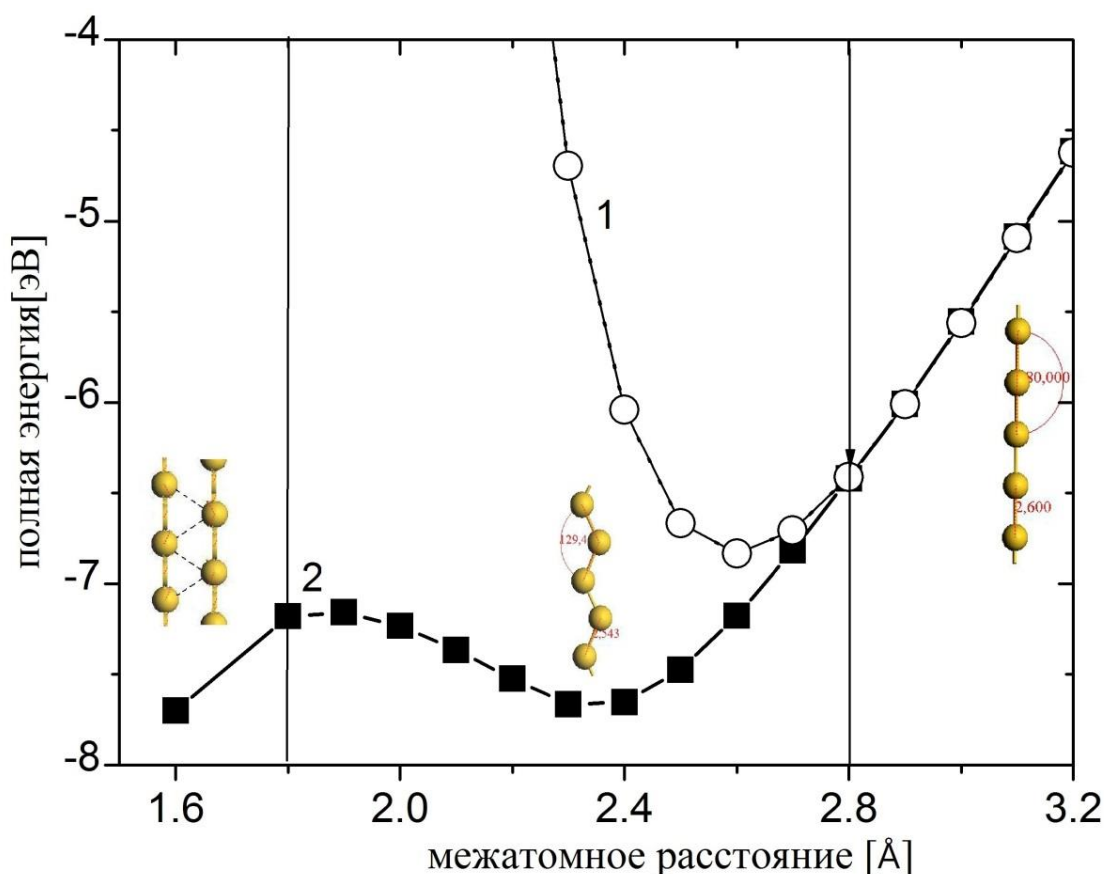


Рис. 3.3. Зависимость полной энергии одномерного золотого НП от межатомного расстояния для линейного провода без релаксации (1) и для провода с релаксацией атомной структуры (2) (стрелкой указан переход зигзаговой конфигурации в линейную).

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что формирование одноатомного линейного НП из золота осуществляется через промежуточное образование зигзаговой конфигурации. При значительном увеличении межатомных расстояний золотого линейного провода ($> 3.2 \text{ \AA}$) происходит димеризация атомов золота, и как следствие, разрыву НП. Полученный результат хорошо согласуется с результатом теоретической работы [108], в которой отличными от методов использованных в данной работе при увеличении расстояний в НП образуются димеры атомов Au в НП с примесями легких газов. Следует отметить, что основные структурные изменения НП происходят при тех же межатомных расстояниях, что и изменение цепи НК, поэтому применение нами его упрощенной модели (модели НП) является корректным.

3.1.3 Моделирование процессов формирования Au-Ag и Au-Co НК.

В последние годы возрос интерес к исследованиям процессов формирования и квантовых свойств смешанных одномерных структур, которые могут обладать большей стабильностью, по сравнению с чистыми одномерными НП, приобретая при этом новые

квантовые свойства. Например, в работах [9, 23] экспериментально показана возможность формирования смешанных одномерных Au-Co наноструктур при комнатных температурах с увеличением их прочности. Поэтому нами проведено теоретическое исследование квантовых свойств смешанных Au-Co и Au-Ag НК. Были исследованы 2 типа НК (Au-Co и Au-Ag). В дальнейшем эти конфигурации будем обозначать (Au-Ag-Ag)(Ag-Au-Ag) и (Au-Co-Co)(Co-Au-Co) – порядок атомов в цепи контакта соответствует последовательности элементов в названии. Первоначальные расчёты показали, что НК с конфигурациями Au-Au-Co и Au-Au-Ag являются неустойчивыми относительно деформации и уже при незначительном увеличении межатомных расстояний происходит разрыв цепи НК (между атомами золота).

Оценка полной энергии системы показала, что данная последовательность атомов в цепи НК является энергетически невыгодной в сравнении со всеми исследованными конфигурациями. Поэтому далее в работе проводится анализ только следующих конфигураций цепи контакта: Au-Ag-Ag, Au-Co-Co, Ag-Au-Ag, Co-Au-Co. Были рассчитаны основные характеристики для исследованных Au-Co и Au-Ag НК: энергия связи, межатомные расстояния, сила разрыва НК и распределение электронной плотности в НК. Рассмотрим вначале энергии связи в трёхатомных НК в зависимости от расстояния между электродами. Энергия связи вычислялась по формуле:

$$E = \frac{(E_{\text{п}} - E_{\text{эл}} - E_{\text{цепи}})}{3} \quad (3.1)$$

где $E_{\text{п}}$ полная энергия всей системы, $E_{\text{эл}}$ – энергия электродов, $E_{\text{цепи}}$ – сумма энергий изолированных атомов, входящих в трехатомный НК.

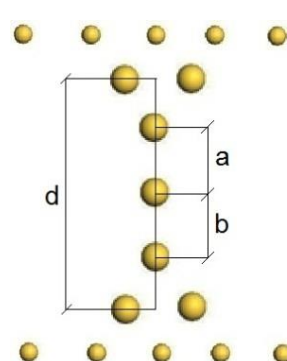
Значение энергии связи золотого НК при увеличении межатомных расстояний ($-2.8 \div -2.7 \text{ эВ}$) на два порядка превышает значение средней энергии теплового движения (0.03 эВ) примесных атомов окружающей среды. Представленные результаты указывают на то, что при комнатных температурах возможно образование стабильных золотых НК, что подтверждается рядом экспериментальных работ [15,16]. Значение энергии связи для конфигурации Ag-Au-Ag между атомами Au и Ag ($-2.5 \div -2.4 \text{ эВ}$) на два порядка превышает значение средней энергии теплового движения (0.03 эВ) примесных атомов окружающей среды. Так же рассматриваемые конфигурации менее выгодны энергетически по сравнению с чистым золотым НК. Наличие атомов серебра приводит к тому, что разрыв контактов Ag-Au-Ag и Au-Ag-Ag наступает при расстояниях $9.83 \text{ \AA}$ и $9.85 \text{ \AA}$ между электродами соответственно, больших, чем в чистом золотом НК. Энергия связи при увеличении межатомных расстояний смешанного Co-Au-Co контакта между атомами Au и Co ($-3.6 \div -3.3 \text{ эВ}$) превышает энергию связи между атомами золота ($-2.8 \div -2.7 \text{ эВ}$) в чистом

золотом НК на всем диапазоне межатомных расстояний. Это означает, что силы разрыва должны увеличиваться по сравнению с чистым золотым НК (таб. 3.1).

В таб.3.1 представлены значения сил разрыва, соответствующих моменту разрыва и межатомных расстояний (a,b,d) в смешанных трех-атомных НК. Как видно из таб. 3.1 наличие атомов серебра приводит к уменьшению силы разрыва НК: $0.76 \cdot 10^{-9}$ Н для Ag-Au-Ag и $0.55 \cdot 10^{-9}$ Н для Au-Ag-Ag (сила разрыва чистого золотого НК равна $0.88 \cdot 10^{-9}$ Н). Расчеты показали, что разрыв Au-Co контакта в цепи происходит при увеличении межатомных расстояний в проводе до расстояния между электродами, равного $9.46 \text{ \AA}$, при этом сила разрыва равна $0.88 \cdot 10^{-9}$ Н. Максимальное значение силы упругости определяет силу разрыва и, как следствие, момент разрыва (таб. 3.1).

Таб. 3.1.

Сила разрыва НК, расстояние между атомами НК и схематическое представление НК в момент разрыва для конфигураций НК.

конфигурация	Сила разрыва НК	Расстояние между атомами НК в момент его разрыва			Схематическое представление НК
	F, 10^{-9} Н	a, $\text{\AA}$	b, $\text{\AA}$	d, $\text{\AA}$	
Au-Au-Au	0.88	2.73	2.73	9.46	
Ag-Au-Ag	0.76	2.82	2.82	9.83	
Au-Ag-Ag	0.55	2.79	3.05	9.85	
Au-Co-Co	1	2.72	2.17	8.59	
Co-Au-Co	1.03	2.62	2.62	8.58	

В эксперименте разрыв контакта - это протяженный во времени процесс, соответствующий диапазону межатомных расстояний, в котором изменяются все характерные физические свойства контакта. При этом следует отметить, что нарушение симметрии НК и НП в рамках используемой методики вычислений и принятой расчётной точности мы определяем с точностью до $0.01 \text{ \AA}$. Разрыв связи между центральным и крайним атомами приводит к последующему притяжению крайнего атома к поверхности электрода. В равномерных конфигурациях (Ag-Au-Ag и Co-Au-Co) ввиду симметричного распределения электронной плотности в цепи контакта относительно центрального атома неоднородное распределение межатомных расстояний устанавливается в момент нарушения симметрии электронной плотности, то есть непосредственно перед разрывом контакта. Смещение центрального атома в случае расчетов симметричных структур

контакта носит флуктуационный характер и вероятность смещения в обе стороны одинакова. Физическая причина смещения атома заключена в различии атомного окружения у центрального и крайнего атомов в цепи контакта.

Рассмотрим результаты исследования изменения НК при их разрыве. В конфигурации Ag-Au-Ag расстояния между атомами серебра и поверхностями электродов ($1.9 \div 2.1 \text{ \AA}$) при увеличении межатомных расстояний контакта изменяются симметрично вплоть до момента его разрыва. Расстояния между атомами серебра и золота при увеличении межатомных расстояний также изменяются симметрично. Однако перед разрывом в цепи происходит смещение центрального атома золота к атому серебра. Расстояние между центральным атомом золота и атомом серебра сильно увеличивается, что приводит к нарушению симметрии и разрыву.

Наиболее сильное перераспределение межатомных расстояний происходит в конфигурации Au-Ag-Ag. При этом расстояние между атомом золота и центральным атомом серебра практически не изменяется, также как и расстояние между крайними атомами и поверхностями электродов. Увеличение длины НК происходит, главным образом, за счет значительного увеличения расстояния между атомами серебра, приводящего к разрыву контакта при расстояниях между электродами более, чем $9.85 \text{ \AA}$.

В конфигурации Co-Au-Co НК увеличение межатомных расстояний не вызывает изменения расстояний между атомами Co и остается равным $1.59 \text{ \AA}$ (в чистом золотом НК это расстояние равно $2.0 \text{ \AA}$). Расстояние между атомами Au и Co увеличивается симметрично при растяжении электродов. При расстоянии между электродами $8.59 \text{ \AA}$ происходит существенное смещение атома золота в сторону одного из атомов Co, приводящее к разрыву НК.

Для Au-Co-Co НК при увеличении межатомных расстояний существенно изменяется только расстояние между атомами золота и кобальта, при этом разрыв контакта наступает при расстоянии между электродами $8.58 \text{ \AA}$ на связи Au-Co. Расстояние между атомом Co и поверхностью электрода ($1.6 \text{ \AA}$), расстояние между атомом Au и поверхностью электрода ($2 \text{ \AA}$) и расстояние между атомами Co ($2.08 \text{ \AA}$) практически не изменяется.

Для установления связи между электронными и механическими свойствами НК был проведен расчет распределения электронной плотности для всех исследуемых конфигураций смешанных Au-Co и Au-Ag НК. На рис.3.4 представлено распределение электронной плотности для всех исследуемых конфигураций в момент разрыва НК. Для конфигурации Ag-Au-Ag (рис.3.4, б)) наибольшая электронная плотность сосредоточена на связи Au-Ag, при этом электронная плотность между атомами золота и серебра в этой конфигурации меньше, чем между атомами золота в чистом золотом НК (рис.3.4, а), б)).

Это объясняет причину уменьшения силы, необходимой для разрыва смешанного контакта Ag-Au-Ag при увеличении межатомных расстояний, в сравнении с чистым золотым (см. таб.3.1). Симметричное распределение электронной плотности между центральным атомом золота и крайними атомами серебра ведет к равномерному изменению межатомных расстояний при растяжении контакта вплоть до критических значений 2.82 Å. Это обеспечивает увеличение области существования смешанных Au-Ag НК. При увеличении межатомных расстояний до критических значений дальнейшее симметричное вытягивание становится энергетически невыгодно, и центральный атом смещается в сторону одного из электродов.

В конфигурации Au-Ag-Ag (рис.3.4,в)) максимальная электронная плотность в системе сосредоточена на связи Au-Ag (рис.3.4,в)) а минимальная на связи между атомами серебра. Из-за слабой связи между атомами Ag межатомное расстояние Ag-Ag при растяжении контакта быстро увеличивается, что и приводит к разрыву цепи контакта Au-Ag-Ag на связи Ag-Ag. Электронная плотность в цепи контакта Au-Ag-Ag распределена неравномерно, что приводит к неравномерному распределению сил связи, а, следовательно, и межатомных расстояний в цепи.

Расстояние между атомами золота и серебра при этом возрастает медленнее, чем в Ag-Au-Ag, что обеспечивает несколько большую область существования контакта в конфигурации Au-Ag-Ag, чем в конфигурации Ag-Au-Ag.

Для конфигурации Co-Au-Co электронная плотность, сосредоточенная между атомами золота и кобальта (рис.3.4, г)) больше, чем между атомами золота в чистом золотом НК (рис.3.4,а)). Это объясняет повышенную прочность смешанных Co-Au НК. Из-за сильного взаимодействия между атомами Co с атомами электродов, атомы Co сильно притягиваются к поверхности электрода, что обеспечивает более быстрое наступление разрыва по сравнению с другими исследованными НК данной конфигурации. Это объясняет уменьшение диапазона межатомных расстояний, допускающих существование смешанных Co-Au НК, по сравнению с чистым золотым.

Исследование распределения электронной плотности для конфигурации Au-Co-Co (рис.3.4,д)) показало, что наибольшая электронная плотность сосредоточена между атомами Co и по этой причине разрыв такой конфигурации происходит между атомами кобальта и золота.

Таким образом проведенных исследований установлено влияние компонентного состава НК на силу разрыва и соответствующие межатомные расстояния. Показана взаимосвязь между структурными и электронными свойствами смешанных НК.

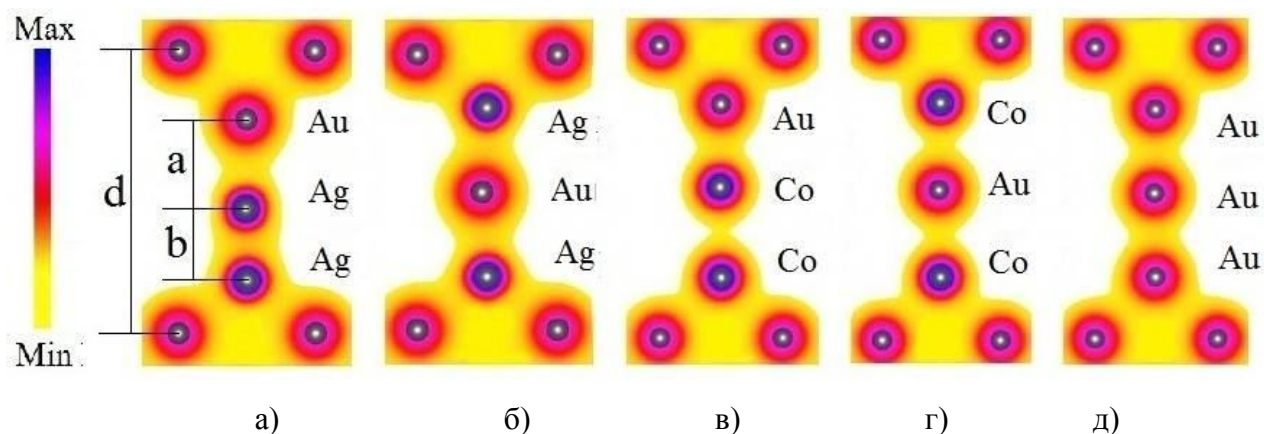


Рис. 3.4. Распределение электронной плотности перед разрывом для трёх-атомных НК: Au-Ag-Ag, $d=9.85\text{\AA}$ (а), Ag-Au-Ag, $d=9.83\text{\AA}$ (б), Au-Co-Co, $d=8.59\text{\AA}$ (в), Co-Au-Co, $d=8.58\text{\AA}$ (г), Au-Au-Au, $d=9.46\text{\AA}$ (д).

Обнаружено образование устойчивых связей между атомами разных элементов в цепи контакта, позволяющее объяснить причину стабилизации при больших значениях межатомных расстояний и увеличение его прочности. Установлено, что в смешанных НК добавление атомов Co увеличивает прочность контакта по сравнению с чистым золотом (увеличивается значение силы, необходимой для разрыва НК), а добавление атомов Ag приводит к увеличению диапазона межатомных расстояний, при которых возможно существование смешанного НК).

Кроме того было проведено исследование конфигурации Au-Co-Au (рис.3.5.) На рис. 3.5 представлено схематическое представление исследуемой конфигурации (атом кобальта расположен в центре цепи НК). Результаты исследования данной конфигурации требуют более подробного рассмотрения.

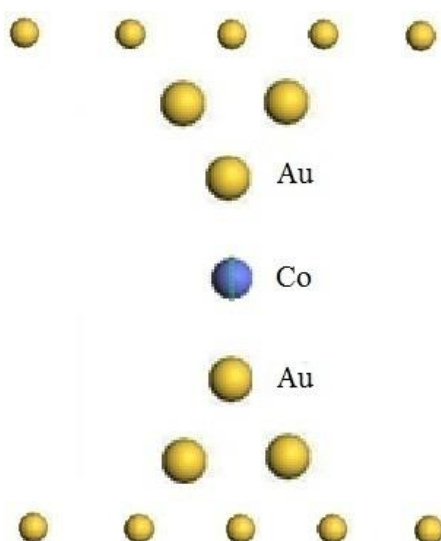


Рис. 3.5. Схематическое представление конфигурации Au-Co-Au НК.

На рис.3.6, кривая 1 представлена зависимость полной энергии от расстояния между электродами для конфигурации Au-Co-Au. Из рис.3.6, видно, что такая конфигурация является более выгодной энергетически, чем золотой НК (рис.3.6, кривая 2), а, следовательно, является более стабильной. При это для системы Au-Co-Au переход из линейной в конфигурацию «зиг-заг» наступает при расстояниях между электродами $8.92\text{\AA}$, при этом расстояние между атомами Au и Co равно $2.42\text{\AA}$, а расстояние между крайним атомом Au и поверхностью электрода составляет $1.8\text{\AA}$.

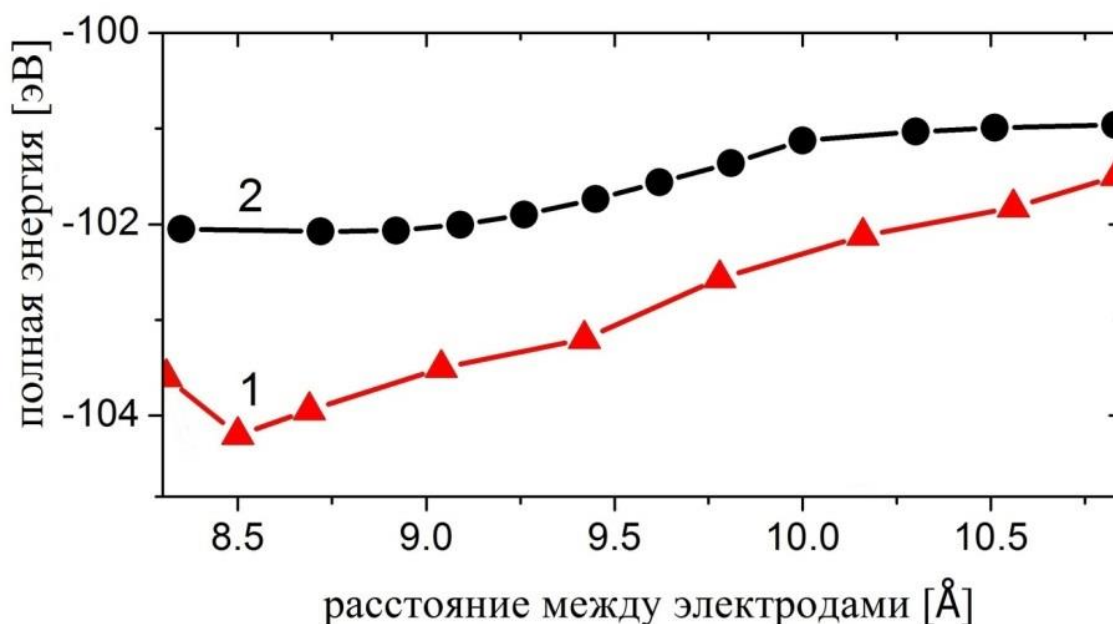


Рис. 3.6. Зависимость полной энергии от расстояния между электродами НК: Au-Co-Au (1), Au-Au-Au (2).

Минимум полной энергии системы приходится на расстояние $8.5\text{\AA}$ (рис.3.6, кривая 2). Конфигурация Au-Co-Au существует в области от $8.31\text{\AA}$ до $8.92\text{\AA}$ - в конфигурации «зиг-заг», в области от $8.92\text{\AA}$ до $10.56\text{\AA}$ в виде линейного трёхатомного смешанного контакта (рис.3.7, а)), а на расстояниях больше $10.56\text{\AA}$ происходит вытягивание атомов золота из электродов и образование стабильных (по сравнению с чистыми золотыми НК) биметаллических 5-ти атомных НК (рис.3.7, б)). Эти результаты находятся в хорошем соответствии с экспериментальной работой [16], в которой было обнаружено, что при растяжении чистого золотого НК с поверхностью электродов (111) происходит удлинение цепи контакта посредством вытягивания атома Au из поверхности электродов. Но поверхность (111), обладает более низкой симметрией, чем поверхность (100). Поэтому интерес представляют исследования НК на поверхности (100). Проведенные нами такие исследования показали, что в НК Au-Co-Au для поверхности (100) отрыв атома золота от поверхности электрода атомами цепи НК при расстоянии между электродами $9.26\text{\AA}$ и перед

началом разрыва НК (на расстоянии $10.3\text{\AA}$ между электродами), однако силы связи оказались недостаточны, чтобы вытянуть атом из электрода, ввиду высокой симметрии поверхности. Исследование геометрии смешанного НК показало, что благодаря сильному взаимодействию между атомами Au и Co (в сравнении с чистым золотым контактом) в смешанном контакте возможно вытягивание атомов с поверхности электрода даже для высоко симметричной поверхности (100).

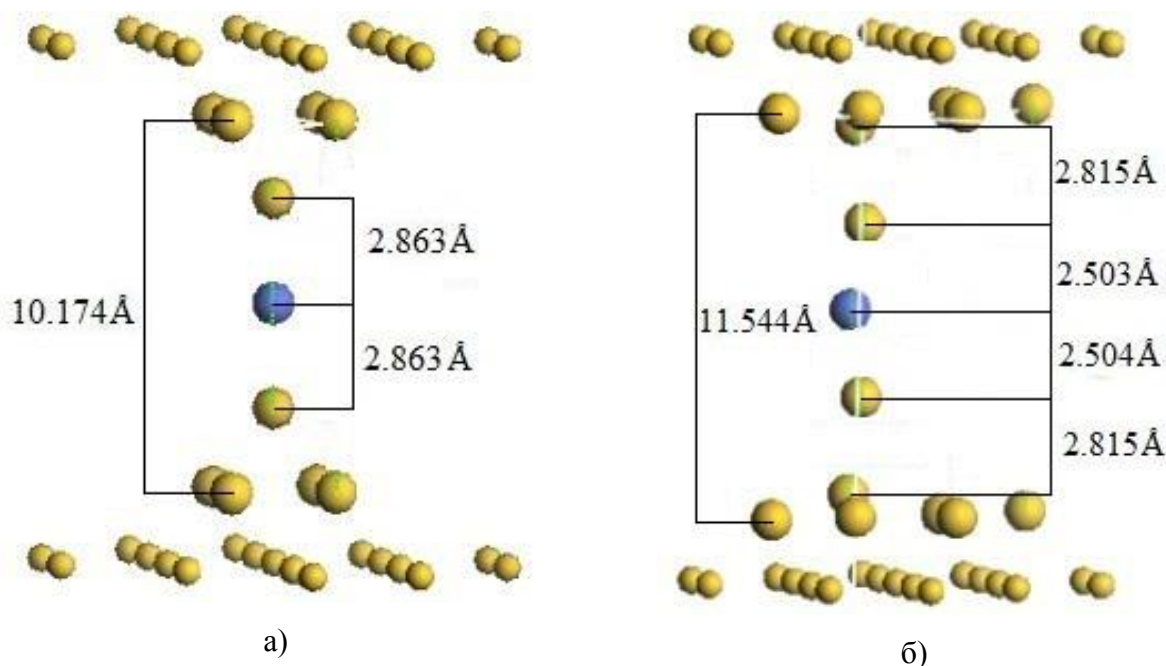


Рис. 3.7. Схематическое представление Au-Co-Au НК: до вытягивания атомов Au из поверхности электрода (а) и в процессе вытягивания атомов Au из электрода (б).

3.1.4 Исследование структурной устойчивости биметаллических нанопроводов.

Представленные выше результаты исследований НК послужили основой для проведения теоретического исследования квантовых свойств других биметаллических (смешанных) НП и первую очередь состоящих из атомов ряда 3d- и 5d- металлов.

Результаты исследования атомной структуры смешанных проводов, состоящих из базовых (Pd, Pt, Au) показало, что при сжатии происходит переход провода из линейной конфигурации в зигзаговую конфигурацию. Следует отметить, что среднее межатомное расстояние для перехода смешанного провода в зигзаговую конфигурацию соответствует межатомному расстоянию перехода в зигзаговую конфигурацию однокомпонентных проводов базовых элементов (Pd, Pt, Au) и практически не изменяется при смене второго компонента провода (Co, Fe, Ni). При сильном сжатии смешанного НП до средних межатомных расстояний, меньших $2.0\text{\AA}$, смешанный провод переходит в систему двух взаимодействующих однокомпонентных НП.

Для анализа эффективности смешения атомов в магнитных смешанных проводах (процесс встраивания атома магнитного металла в структуру провода) были вычислены значения энергии формирования одномерного двухкомпонентного смешения. Была рассчитана энергия формирования ($E_{\text{форм}}(r)$) для одномерного смешанного НП при различных значениях среднего межатомного расстояния (r) по преобразованной формуле Миедема, предложенной в работе [109] для трехмерных сплавов:

$$E_{\text{форм}}(r) = E_{\frac{1}{2}}(r) - E_{\text{осн}}(r) - \left(\frac{E_{\text{магн}}(r) - E_{\text{осн}}(r)}{4} \right) \quad (3.2)$$

- где $E_{\text{магн}}(r)$ - полная энергия однокомпонентного нанопровода из атомов магнитного металла (Fe, Co, Ni); $E_{\text{осн}}(r)$ - полная энергия однокомпонентного нанопровода из атомов основного элемента (Pd, Pt, Au); $E_{\frac{1}{2}}(r)$ - полная энергия смешанного НП. $E_{\text{форм}}(r)$ - это энергия, необходимая для встраивания одного элемента в другой.

На рис.3.8 представлены рассчитанные зависимости $E_{\text{форм}}(r)$ от среднего межатомного расстояния для всех рассмотренных конфигураций смешанных НП. Из рис. 3.8 видно, что $E_{\text{форм}}(r)$ зависит от величины среднего межатомного расстояния, геометрии провода и его компонентного состава. Из рис. 3.8, а) видно, что в линейных растянутых смешанных НП с платиной в качестве базового элемента значение $E_{\text{форм}}(r)$ практически не зависит от среднего межатомного расстояния в области существования линейного провода до момента перехода провода в зигзаговую конфигурацию.

При дальнейшем уменьшении межатомного расстояния в проводе происходит его переход в зигзаговую конфигурацию, а значение энергии формирования уменьшается на ~ 1 эВ для всех рассмотренных конфигураций НП (Pt-Ni, Pt-Co, Pt-Fe). Минимальное значение $E_{\text{форм}}(r)$ достигается при переходе провода в систему двух линейных взаимодействующих однокомпонентных НП при дальнейшем уменьшении межатомных расстояний. Установленную зависимость энергии формирования от геометрии провода и величины среднего межатомного расстояния можно объяснить строением атомных орбиталей. В линейном проводе взаимодействие атомов приводит к формированию гибридной s - d_{z^2} орбитали σ типа.

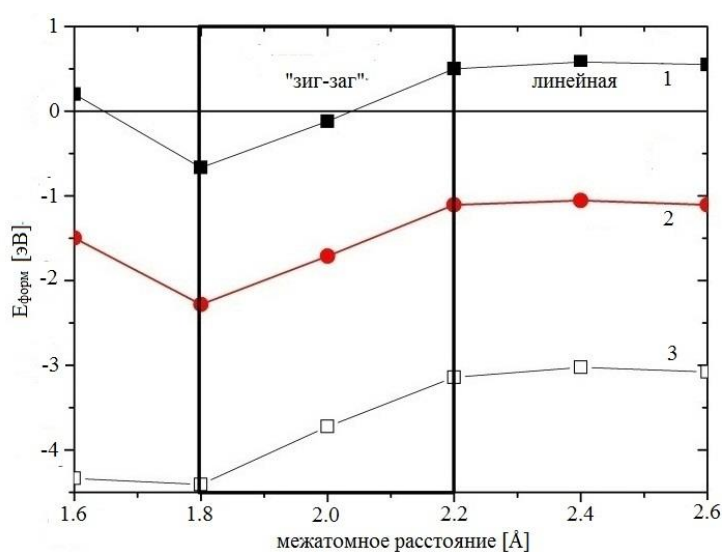
При переходе провода в зигзаговую конфигурацию в нем исчезает аксиальная симметрия, в результате чего порядок симметрии системы понижается. Связь между атомами в сжатом проводе осуществляется за счет гибридизации d_{xz} - d_{yz} орбиталей и последующего формирования гибридной орбитали π - типа. При этом результаты расчетов показывают, что наиболее выгодным является формирование смешанных НП в зигзаговой

конфигурации. Как показали исследования, компонентный состав провода влияет на величину $E_{\text{форм}}$. При этом максимальные значения энергии формирования соответствуют смешанному проводу Pt-Fe (рис.3.8, а), кривая 3), т.е. формирование смешанных Pt-Fe НП является наиболее выгодным энергетически.

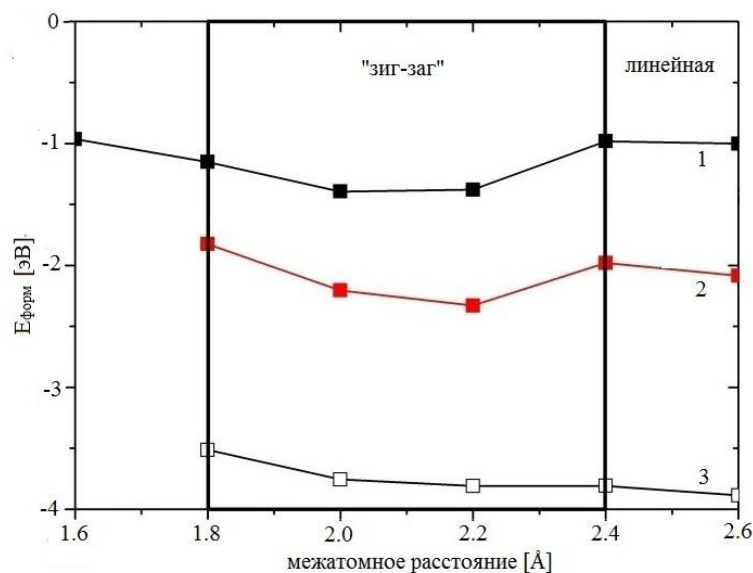
Расчеты показывают, что наименее выгодным является формирование смешанных НП с атомами Ni в качестве второго компонента, для которых $E_{\text{форм}}$ принимает минимальные значения (рис. 3.8). Более того, в линейном растянутом Pt-Ni нанопроводе (рис. 3.8,а), кривая 1)) энергия формирования изменяет знак и принимает положительное значение. Несмотря на то, что при сжатии провода и его переходе в загзаговую конфигурацию $E_{\text{форм}}$ понижается и приобретает отрицательное значение, её абсолютная величина меньше $E_{\text{форм}}$ Pt-Co и Pt-Fe НП (рис. 3.8, а)).

Для смешанных НП с базовыми элементами Au (рис. 3.8, б)) и Pd (рис. 3.8, в)) наблюдаются аналогичные зависимости $E_{\text{форм}}$ от среднего межатомного расстояния. При этом $E_{\text{форм}}$ линейного Pd-Ni провода также изменяет знак. В Au-Ni НП энергия формирования также имеет наименьшее значение из всех рассмотренных смешанных НП с золотом в качестве основного компонента (рис. 3.8, б), кривая 1)), однако в линейной конфигурации знак энергии формирования не изменяется.

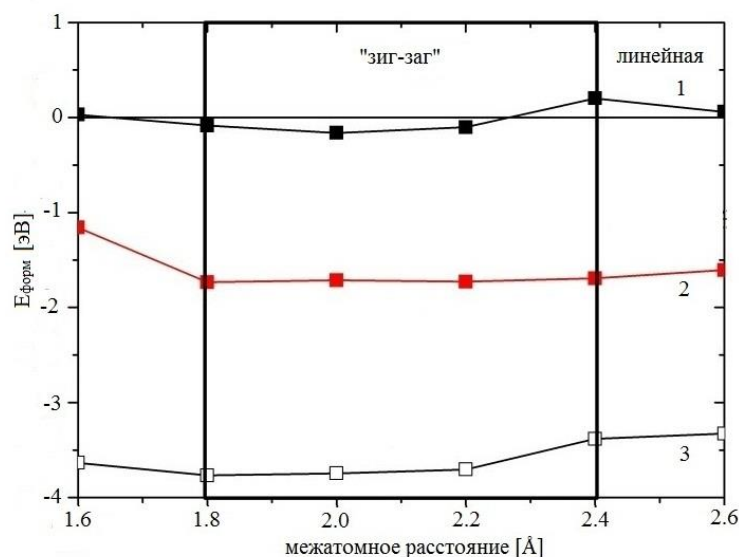
Таким образом, в результате проведенных расчетов в работе было установлено, что формирование смешанных НП с атомами железа в качестве второго магнитного компонента является энергетически выгодным.



а)



б)



в)

Рис. 3.8. Зависимость энергии формирования ($E_{\text{форм}}$) биметаллических нанопроводов от среднего межатомного расстояния : Pt-Ni (1), Pt-Co (2), Pt-Fe (3) (а); Au-Ni (1), Au-Co (2), Au-Fe (3) (б); Pd-Ni (1); Pd-Co (2), Pd-Fe (3) (в).

Однако остается вопрос о стабильности таких смешанных магнитных НП относительно деформаций «растяжения-сжатия». Для ответа на этот вопрос в работе были рассчитаны значения энергий связи ($E_{\text{св}}$) между атомами в проводе в широком диапазоне межатомных расстояний (1.6 Å - 3.0 Å).

Энергия связи ($E_{\text{св}}$) – это энергия необходимая для разрыва связи между двумя атомами в проводе. Значение рассчитывалось по формуле, в которой из полной энергии вычиталась энергия изолированных атомов:

$$E_{\text{св}} = \frac{(E_{\text{п}} - 2 \cdot E_{\text{магн}} - 2 \cdot E_{\text{осн}})}{4} \quad (3.3)$$

где E_{Π} - полная энергия смешанного НП, $E_{\text{магн}}$, $E_{\text{осн}}$ - полные энергии однокомпонентных НП из атомов магнитного металла (Fe, Co, Ni) и атомов основного немагнитного металла (Pt, Pd, Au), соответственно.

На рис. 3.9 представлены зависимости $E_{\text{св}}$ от среднего межатомного расстояния для исследованных систем. Наиболее выгодными энергетически, и, как следствие, наиболее стабильными, являются смешанные НП с атомами Pt в качестве базового элемента. Следует отметить, что формирование таких смешанных НП согласно результатам расчета энергии формирования системы является также наиболее энергетически выгодным. Из рис. рис. 3.9 видно, что $E_{\text{св}}$ зависит от второго магнитного компонента НП. Для всех значений межатомных расстояний, соответствующих области существования провода, наибольшей энергией связи обладают смешанные НП с атомами Fe или Co в качестве магнитного компонента.

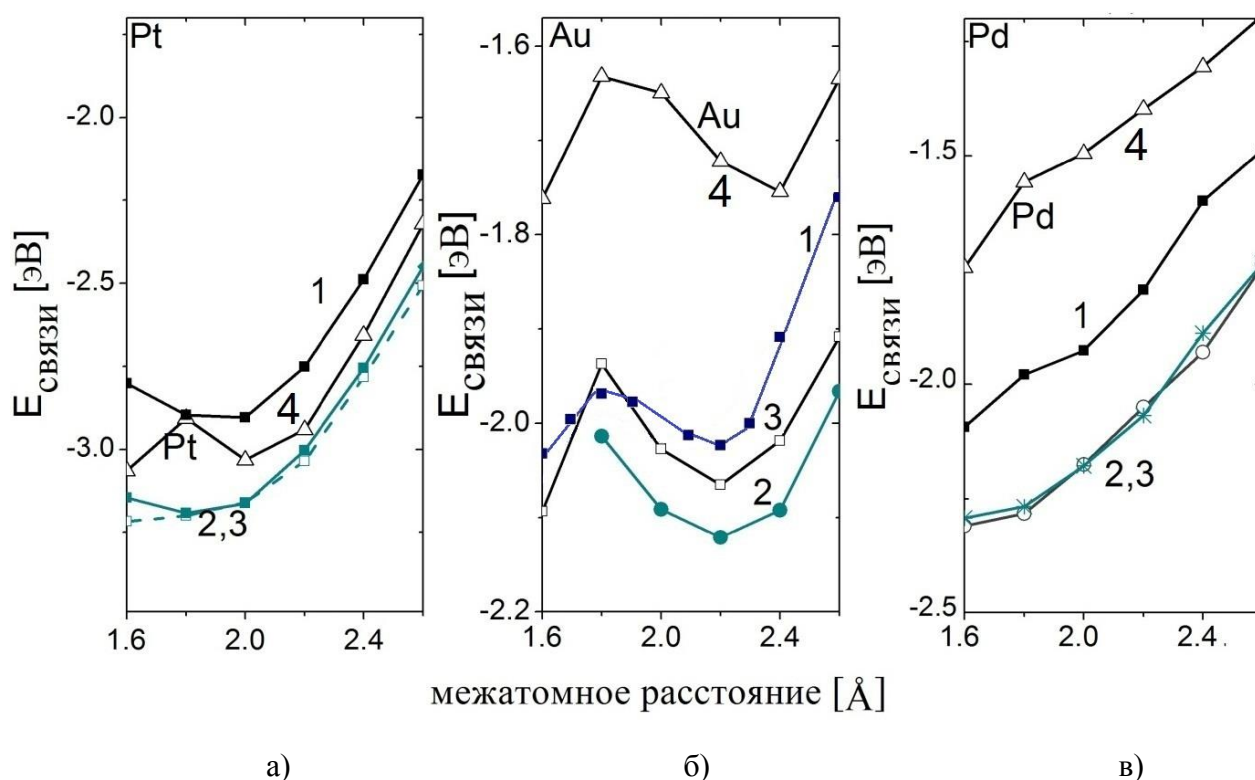


Рис. 3.9. Зависимость энергии связи $E_{\text{св}}$ в цепи смешанного НП от среднего межатомного расстояния: Pt-Ni (1), Pt-Co (2), Pt-Fe(3) (a); Pd-Ni(1), Pd-Co (2), Pd-Fe (3) (б); Au-Ni (1), Au-Co (2), Au-Fe (3), $E_{\text{св}}$ однокомпонентных НП (Au, Pd, Pt) (4) (в).

При этом у всех смешанных НП с золотом и с платиной в качестве базисных элементов энергии связи между атомами в проводе больше, чем в однокомпонентном золотом НП (рис. 3.9, а), б)), который является одним из наиболее стабильных НП в соответствии с результатами экспериментальной работы [110,111]. Также увеличение

значений энергии связи смешанных НП относительно однокомпонентного Pd НП наблюдается для смешанных НП на основе атомов Pd (рис. 3.9, в)).

Таким образом, смешение атомов благородных (Au) и переходных металлов (Pt, Pd) с атомами магнитных элементов (Co, Fe, Ni) приводит к стабилизации НП и повышению его устойчивости к деформациям, происходящим в результате формирования общей гибридной орбитали с максимальной электронной плотностью в межатомном пространстве. Наибольшей устойчивостью обладают смешанные НП с атомами кобальта и железа в качестве второго компонента, наименьшей - НП с атомами никеля в качестве второго компонента. При этом формирование стабильных одномерных сплавов наблюдается даже для тех элементов, которые не сплавляются в кристаллическом массиве (Au-Co). Во всех смешанных НП при уменьшении межатомных расстояний и переходе провода в зигзаговую конфигурацию происходит значительное уменьшение энергии формирования НП. При этом наиболее выгодным энергетически является формирование смешанных НП с атомами Fe или Co в качестве второго магнитного компонента.

§ 3.2 Исследование магнитных свойств НК и НП.*

В данном параграфе представлены результаты исследования магнитных свойств одномерных НП и НК и их зависимость от величины деформаций. Также представлены результаты расчетов электронной структуры, J и $E_{\text{форм}}$ исследуемых систем. В результате определены области появления и изменения магнитного момента атомов в зависимости от вида конфигурации и состава НП.

3.2.1 Исследование магнитных свойств Au-Co НК.

На рисунке 3.10 представлена рассчитанная зависимость магнитного момента атома кобальта в Au-Co НК от расстояния между электродами. Из рис.3.10 видно, что НК в присутствии примесных атомов кобальта становится магнитным, причём магнитные моменты атомов Co увеличиваются при растяжении контакта. Для конфигурации с одним атомом Co (Au-Co-Au) в линейной конфигурации НК магнитный момент атомов Co практически не изменяется, принимая максимальное значение $2.3\mu_B$ (рис. 3.10, кривая 1). При переходе к зигзаговой конфигурации магнитные свойства у атомов Co практически пропадают. За счёт сильного взаимодействия атомов Au и Co возникают наведённые магнитные моменты на атомах золота в цепи контакта, пока конфигурация системы (Au-Co-Au) линейная.

* Результаты, представленные в данном параграфе опубликованы в следующих статьях: [105,106,112,113,116].

Магнитные моменты атомов Со различаются для различных расположений атомов Со в НК. Магнитные моменты атомов Со, расположенных на краю цепи, принимают значения (μ), меньшие, чем в чистом кобальтовом проводе (максимальное значение составляет $1.96 \mu_B$) (рис.3.10, кривая 2).

У атомов Со, расположенных в центре цепи, магнитный момент превышает значения магнитного момента в чистом кобальтовом проводе ($2.08 \mu_B$) и уменьшается при переходе системы в зигзаговую конфигурацию) (рис.3.10, кривая 3). Для конфигурации Au-Co-Co на атомах золота также обнаружены незначительные наведённые атомами Со магнитные моменты.

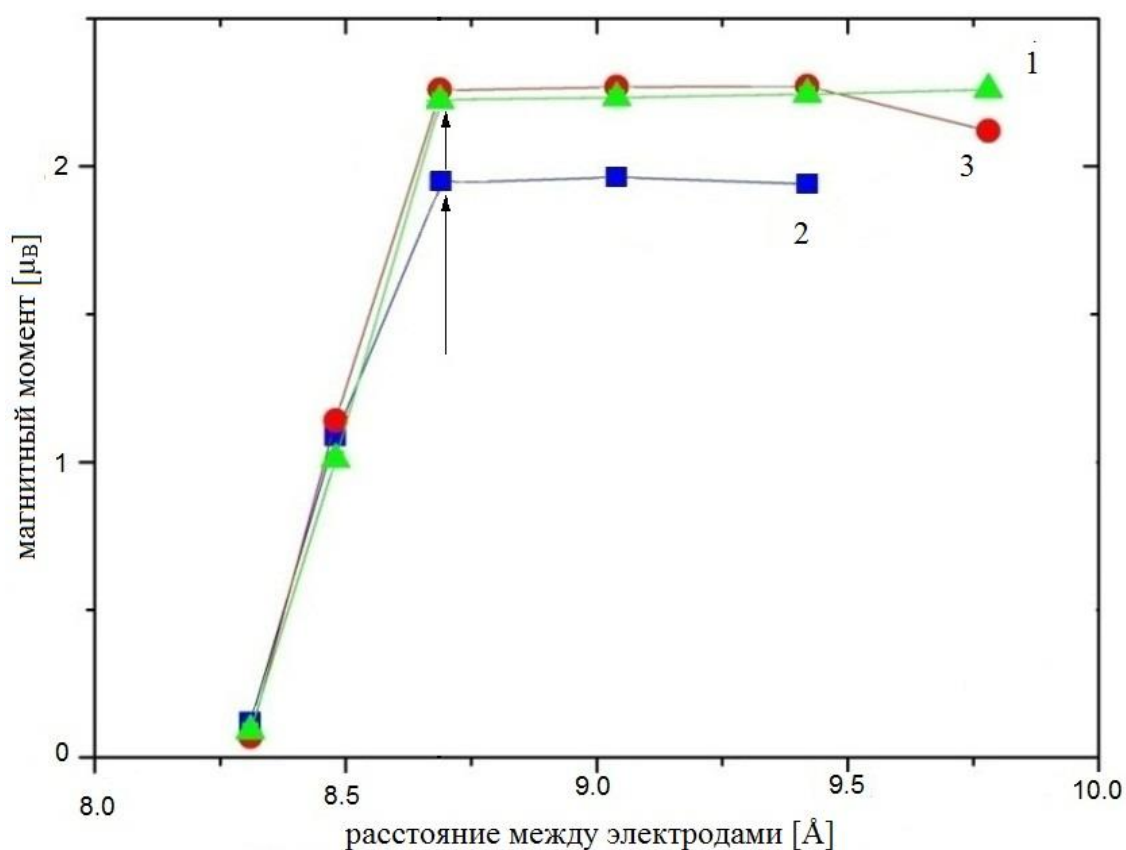


Рис. 3.10. Зависимость магнитного момента (μ_B) атомов кобальта в Au-Co НК от расстояния между электродами (Å): Au-Co-Au (1), Au-Co-Co (2, 3) (стрелкой указан переход из зигзаговой конфигурации в линейную).

Поскольку исследование проводилось для коротких НК (3-х атомная цепь между двумя золотыми пирамидальными электродами), то на внутри-цепочечные взаимодействия могут влиять электроды, были исследованы магнитные свойства НП, которые представляют собой модель длинного НК, чтобы изучить внутри-цепочечные взаимодействия без влияния электродов. На рис.3.11 представлены зависимости локальных магнитных моментов атомов кобальта в смешанных Au-Co НП от межатомных расстояний.

Как видно из рис.3.11 характерная зависимость магнитных свойств Co в проводе не изменилась по сравнению с магнитными свойствами НК. Линейный провод является магнитным, при переходе в зигзаговую конфигурацию наблюдается уменьшение магнитного момента у атомов Co в проводе. Отсюда следует, что основное влияние на магнетизм провода оказывают именно взаимодействия внутри провода в цепи.

Далее были исследованы магнитные свойства золото-кобальтовых НП, подробно рассматривались наиболее стабильные конфигурации $\text{Au}_{1/2}\text{Co}_{1/2}$ и $\text{Au}_{1/2}\text{Co}_{1/2}^*$ установлено, что для этих систем локальный магнитный момент атомов кобальта зависит от межатомных расстояний в проводе и изменяется по мере уменьшения межатомных расстояний в НП (рис.3.11). Величина локальных магнитных моментов атомов кобальта $2.35\mu_B$. За счёт сильного взаимодействия между атомами золота и кобальта на атомах золота также появляется наведённый магнитный момент $\sim 0.1\mu_B$. и данное значение сохраняется неизменным вплоть до момента перехода провода в зигзаговую конфигурацию. Кроме того магнитные свойства смешанных НП сильно зависят от их геометрии и от величины межатомного расстояния.

Для $\text{Au}_{1/2}\text{Co}_{1/2}$ НП в широком диапазоне межатомных расстояний ($1.6\text{--}3.2\text{\AA}$) пока их конфигурация остается линейной локальный магнитный момент атома кобальта не изменяется и составляет величину $2.35\mu_B$. Однако, при переходе его из линейной конфигурации в зигзаговую (при межатомных расстояниях $< 2.5\text{\AA}$) магнитные моменты атомов Co провода значительно уменьшаются (рис.3.11). При межатомных расстояниях, меньших $2.0\text{\AA}$, и переходе к системе из двух однокомпонентных взаимодействующих золотого и кобальтового НП магнитные моменты вновь начинают возрастать. В свою очередь на атомах золота наведённый магнитный момент практически полностью исчезает. Вследствие того, что энергия связи атомов Au и Co при межатомных расстояниях $< 2.8\text{\AA}$ ниже, чем атомов кобальта в идеальном кобальтовом проводе, локальный магнитный момент атомов кобальта в смешанном проводе выше ($2.08\mu_B$). Для конфигурации $\text{Au}_{1/2}\text{Co}_{1/2}^*$ получены аналогичные результаты в широком диапазоне межатомных расстояний ($1.6\text{--}3.2\text{\AA}$). Однако максимальное значение магнитного момента составляет $2.3\mu_B$, что меньше, чем для равномерно смешанного провода ($2.35\mu_B$). При уменьшении межатомных расстояний (что соответствует переходу провода из линейной в зигзаговую конфигурацию) магнитный момент начинает уменьшаться (рис 3.11, кривая 2).

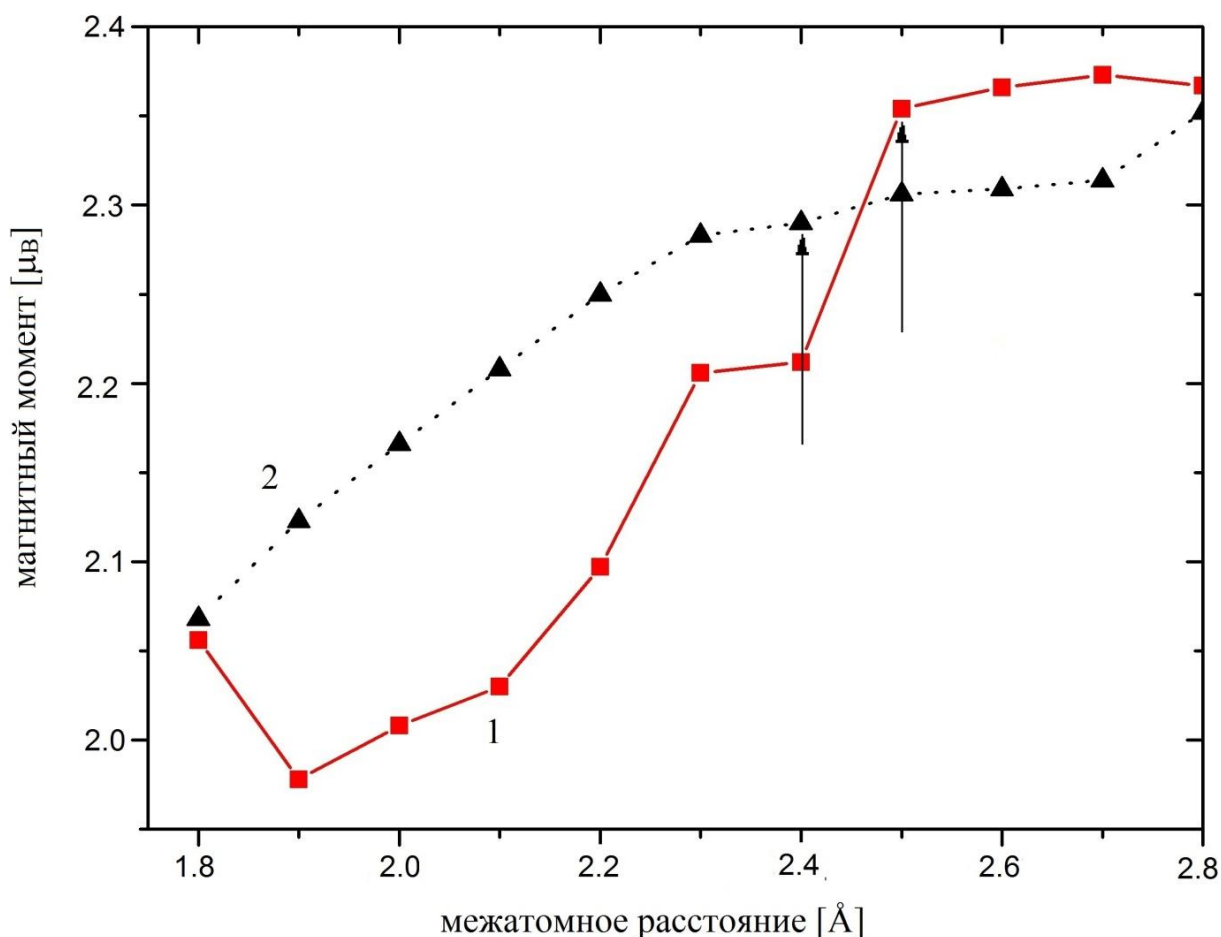
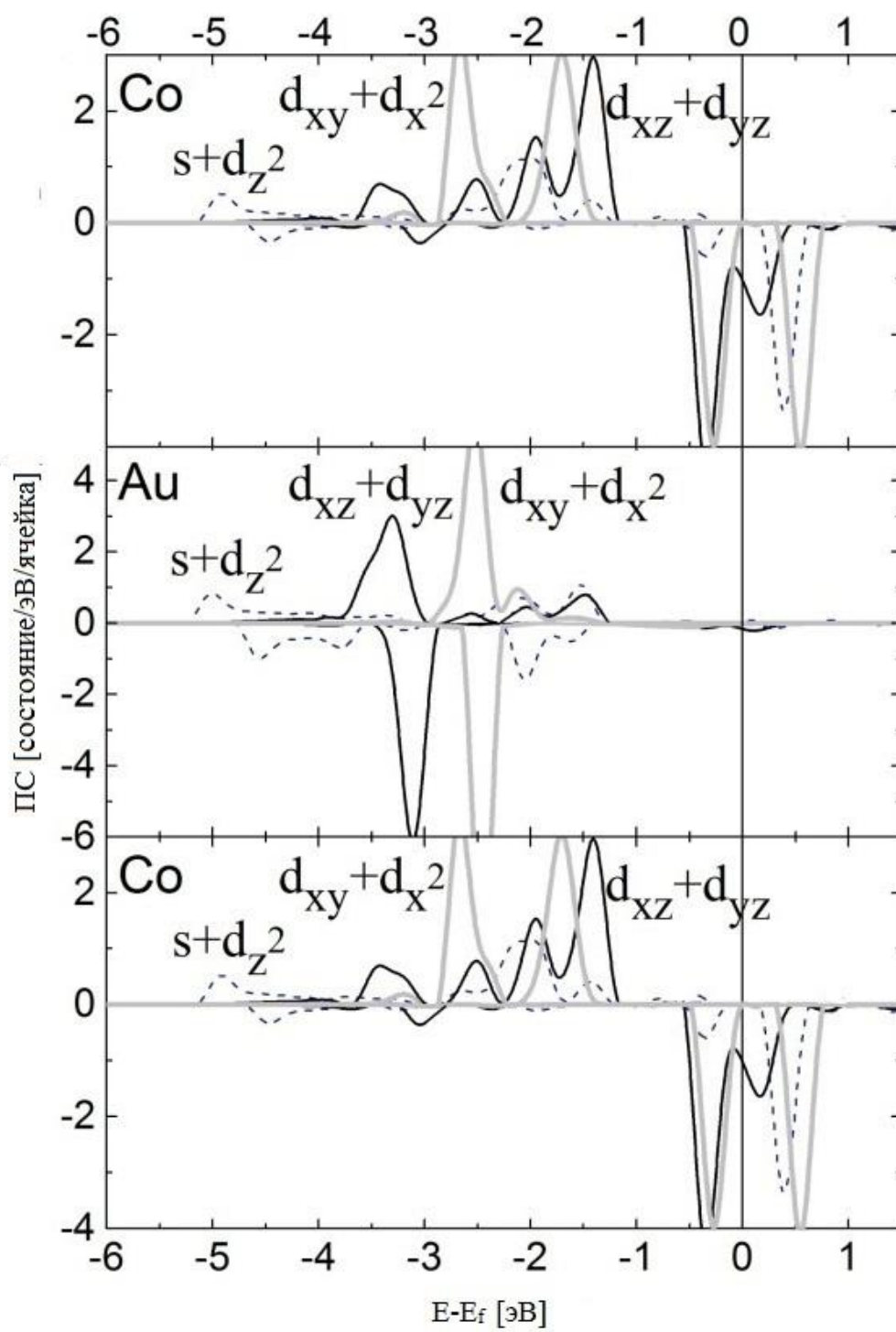
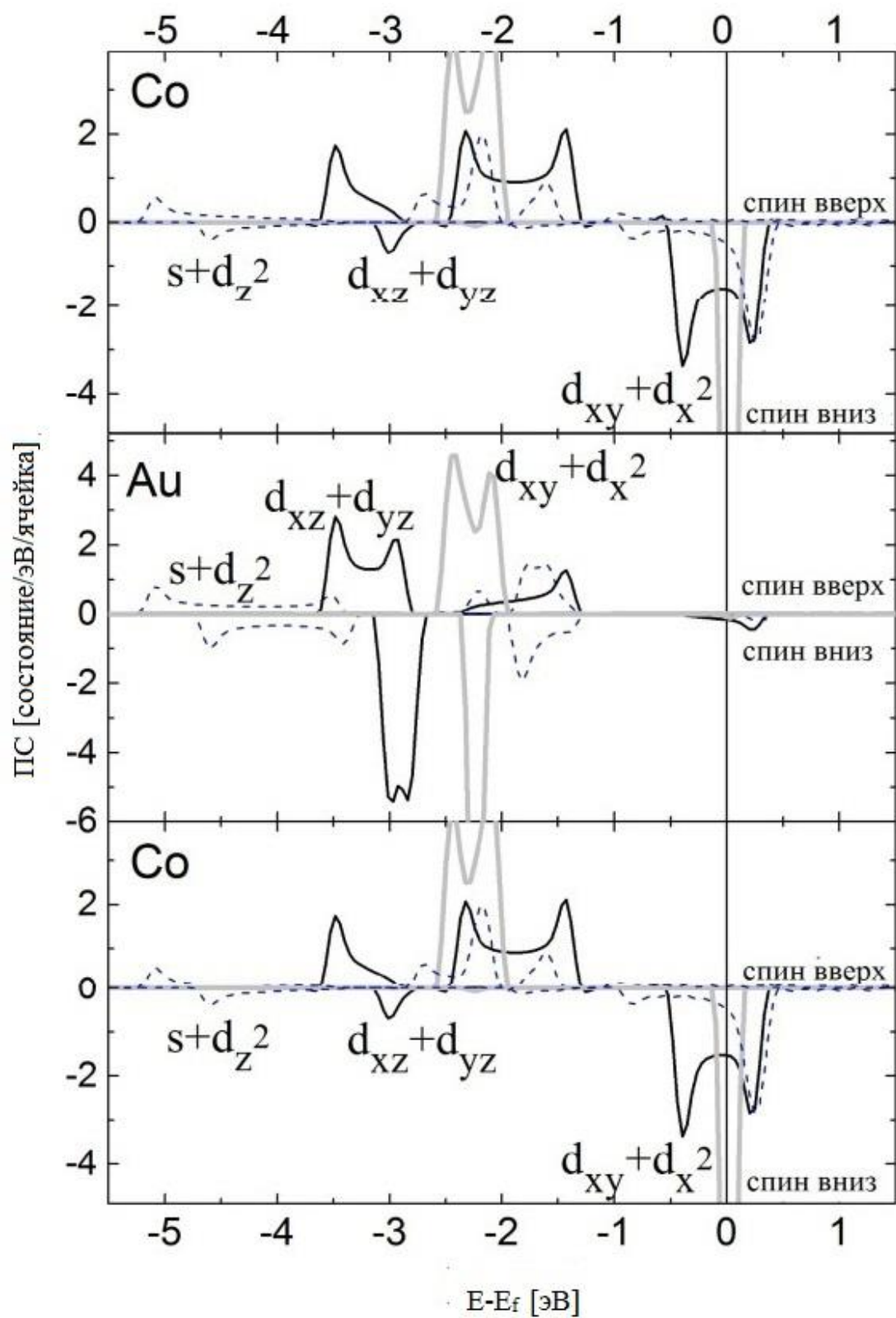


Рис.3.11. Зависимость величины локального магнитного момента атомов кобальта в смешанных Au-Co НП от межатомных расстояний: Au_{1/2}Co_{1.2} (1), Au_{1/2}Co_{1.2}* (2) (стрелкой указан переход из загзаговой конфигурации в линейную).

Для объяснения зависимости магнитных свойств от геометрии провода и от компонентного состава нами были построены парциальные плотности состояний (ППС) для равномерно смешанных НП (рис.3.12 а, б). Видно, что в линейном проводе (рис.3.12, а)) формируются две доминантные гибридные орбитали ($d_{yz}-d_{xz}$ и $d_{xy}-d_x^2$) между атомами Au и Co. Такая гибридизация поддерживает прямое взаимодействие между атомами Co, в результате чего в проводе устанавливается ферромагнитное упорядочение атомов. Основной вклад в магнетизм вносит $s-d_z^2$ гибридная орбиталь. При сжатии провода усиливается вклад гибридных орбиталей (d_{yz} и d_{xz} и $d_{xy}-d_x^2$) зонной структуры. За счёт смещения атомов относительно оси провода возникает гибридизация атомов Co друг с другом. Прямое обменное взаимодействие в системе усиливается, за счёт чего ферромагнитное упорядочение становится еще более выгодным энергетически. Однако, за счёт частичной гибридизации атомов Co смещение плотностей состояний со спином вверх и спином вниз относительно уровня Ферми ослабевает, в результате чего магнитный момент атомов Co практически исчезает.



a)



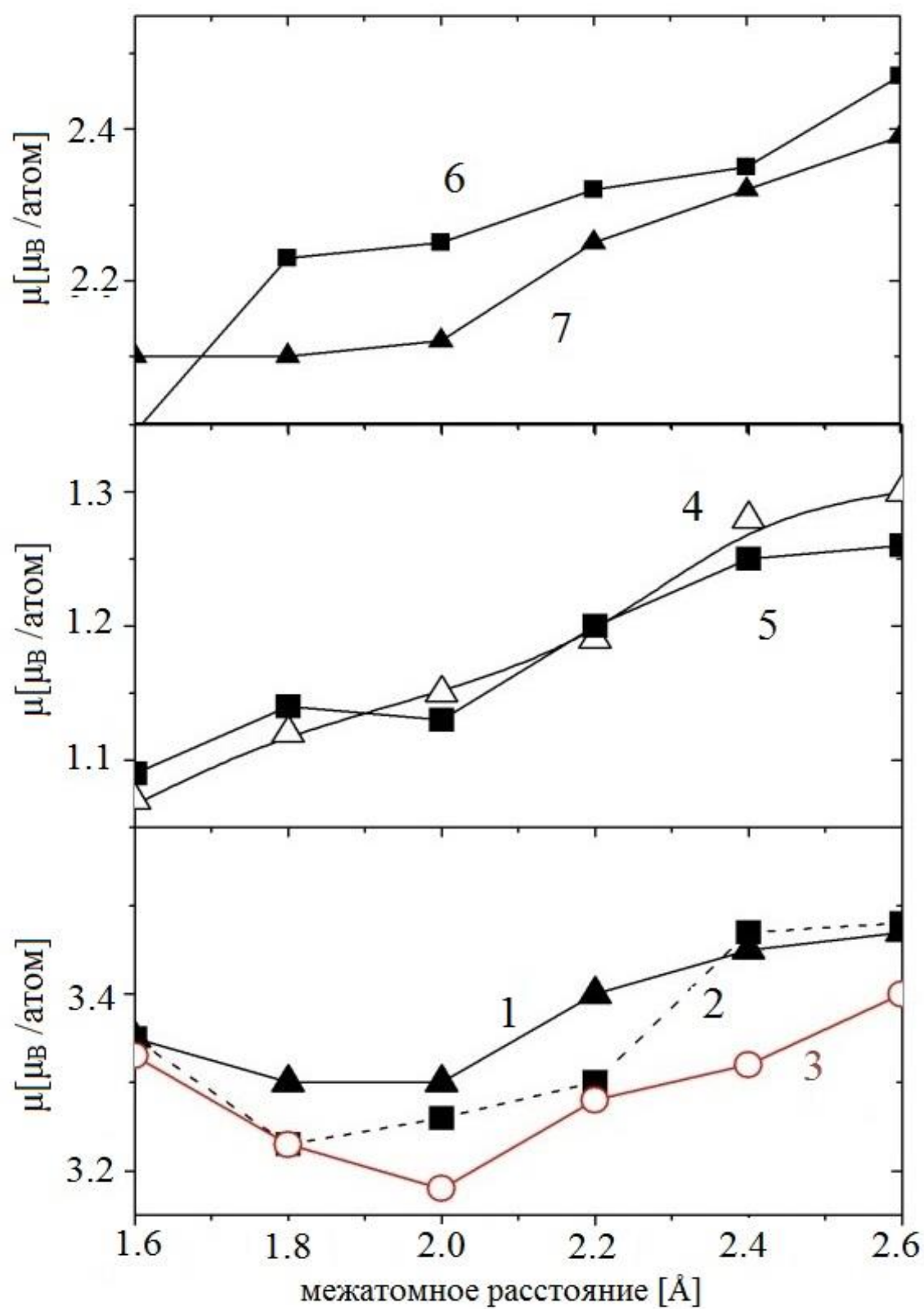
б)

Рис. 3.12. ППС для конфигурации $\text{Au}_{12}\text{Co}_{12}$ НП для атомов Au и Co: линейная при межатомном расстоянии - 2.5 Å (а); зигзаговая при межатомном расстоянии - 2.2 Å (б).

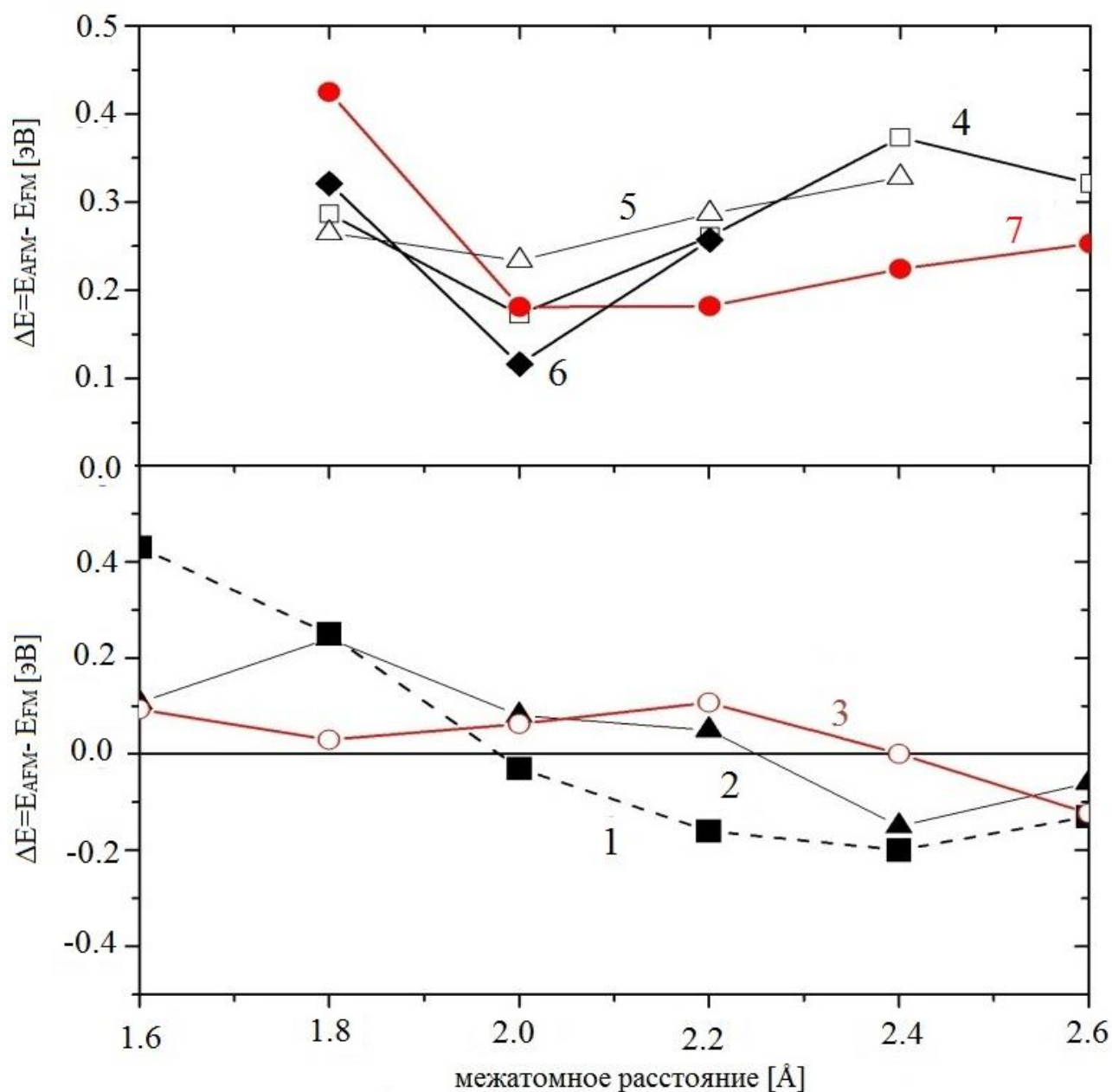
3.2.2 Исследование магнитных свойств смешанных Pt-X, Pd-X, Au-X, (X= Fe, Ni, Co) НП.

Полученная зависимость магнитных свойств Au- Co НК от компонентного состава определила направление последующих исследований магнитных свойств смешанных НП, состоящих из атомов ряда 3d- и 5d- металлов. Рассмотрим результаты исследований магнитных свойств смешанных НП, образованных из атомов Pt, Pd, Au в качестве базового элемента и атомов Co, Fe, Ni в качестве второго (магнитного) компонента. На рис.3.13, а) представлены зависимости величины магнитного момента провода от среднего межатомного расстояния r для исследованных НП. Из рис.3.13,а) видно, все исследованные НП обладают магнитным моментом, при этом его величина сильно зависит от геометрии провода. Наибольшие значения магнитного момента на атом достигаются в линейных смешанных НП ($r > 2.4 \text{ \AA}$) (рис.3.13,а)). При уменьшении межатомных расстояний в проводе ($r < 2.4 \text{ \AA}$), то есть при переходе его в зигзаговую конфигурацию, величина магнитного момента начинает уменьшаться (рис.3.13, а)). Уменьшение величины магнитного момента смешанного НП обусловлено гибридизацией атомных орбиталей при переходе провода в зигзаговую конфигурацию. Переход смешанного провода к структуре двух взаимодействующих НП приводит к незначительному локальному увеличению магнитного момента в области перехода. При дальнейшем сжатии НП магнитный момент уменьшается.

Для всех смешанных НП с атомами Fe в качестве второго магнитного компонента (Pt-, Pd-, Au-Fe) обнаружен переход из состояния ферромагнитного упорядочения магнитных моментов атомов Fe в проводе (E_{FM}) в состояние с антиферромагнитным упорядочением магнитных моментов (E_{AFM}) (рис.3.13, б)). На рис.3.13,б) представлены зависимости разности полных энергий ферромагнитного и антиферромагнитного состояний провода $\Delta E = E_{AFM} - E_{FM}$ от среднего межатомного расстояния. Из рис.3.13, б) видно, что сжатый биметаллический провод Pt-Fe остается ферромагнитным до значения среднего межатомного расстояния $2.1 \text{ \AA}$, на котором отклонения атомов от оси провода становятся незначительными ($\sim 0.5 \text{ \AA}$) и конфигурация провода по своей структуре электронных оболочек приближается к линейной (рис.3.13,б), кривая 1)). При растяжении Pt-Fe провода на расстояния $> 2.1 \text{ \AA}$ в нем возникает ферромагнитное упорядочение. Аналогичная зависимость обнаружена нами для конфигурации Pd-Fe (рис.3.13,б), кривая 2). Сжатый Au-Fe провод зигзаговой конфигурации также является ферромагнитным ($< 2.4 \text{ \AA}$), при растяжении провода и его переходе в линейную конфигурацию в проводе возникает антиферромагнитное упорядочение магнитных моментов атомов Fe.



a)



б)

Рис.3.13. Зависимость магнитного момента НП (а) и ΔE (разность между полной энергией ферро- и антиферро- магнитных состояний в смешанных НП (б) от межатомного расстояния:

(Pt-Fe (1), Pd-Fe (2), Au-Fe (3), Pt-Ni (4), Pd-Ni (5), Pd-Co (6), Pt-Co (7)).

Смена базового элемента (Pt, Pd, Au) влияет только на величину разности энергии $\Delta E = E_{\text{AFM}} - E_{\text{FM}}$, а также на момент перехода из состояния ферромагнитного упорядочения в антиферромагнитное. Минимальное значение разности энергий ΔE наблюдается в структуре смешанного провода Au-Fe (рис.13, б)). В смешанных НП с атомом Ni или Co в качестве магнитного компонента изменения состояния магнитного упорядочения при деформации НП не происходит. В основном состоянии во всей области существования смешанных НП (Pt-Co, Pt-Ni, Pd-Co, Pd-Ni, Au-Co, Au-Ni) являются ферромагнитными. Важную роль в спинтронике играет величина константы обменного

взаимодействия. В этой связи нами была оценена эта величина для всех исследованных систем. Обменный интеграл J (характеризует спин-орбитальное взаимодействие между атомами в цепи нанопровода), может быть рассчитан как $J = \Delta E \cdot s^{-2}$, где s - спин атома, [114, 115]. При расчётах была использована модель Гайзенберга для ферромагнетика, в которой учитывается только взаимодействие ближайших соседей. Для оценки постоянной спин-орбитального взаимодействия в смешанных НП s -спин атома может быть оценен с помощью валентной конфигурации магнитного атома. В нашем случае $s^2 = 1$ для атома Ni, 4 для атома Fe, и 9/4 для атома Co. В таб. 3.3, представлены значения J для Pt -X НП. Максимальные значения J принимает в Pt -Ni НП, а минимальные значения были получены в Pt -Fe НП. Аналогичная зависимость обменного интеграла от магнитного компонента наблюдалась для всех исследованных НП. Кроме того, знак J , для Pt -Fe НП, меняется в точке перехода из FM состояния в AFM состояние (при межатомном расстоянии 2.1Å), но остается неизменным в Pt - Ni и Pt - Co НП, в которых нет FM - AFM перехода (таб. 3.3). Проведенные расчёты показали, что атомы Pd и Pt обладают значениями магнитного момента: 0,4 μ_B и 0,6 μ_B соответственно. Тем не менее, атомы палладия и платины резко теряют магнитные свойства в НП, где примесным атомом является Fe, при их переходе в антиферромагнитное состояние. В линейных антиферромагнитных Pt -Fe и Pd -Fe НП, магнитные моменты Pt и Pd атомов становятся равными 0. Этот новый эффект является наиболее важным для дальнейшего нашего изучения спин-поляризованного транспорта через Pt- Fe и Pd -Fe линейные НП.

Таб. 3.3.

Значения обменного интеграла J (мэВ) для некоторых межатомных расстояний r (Å) в Pt-X НП (X= Ni, Co, Fe).

r (Å)	J (мэВ)		
	Pt-Ni	Pt-Co	Pt-Fe
1.8	-77.5	-46.0	-15.6
2.0	-50.0	-20.0	4.4
2.2	-70.00	-21.0	10.0
2.4	-92.5	-28.0	12.5
2.6	-112.5	-46.0	8.1

Кроме того, исследование показало, что значения магнитного момента атомов Fe, Co, Ni увеличивается при увеличении межатомных расстояний смешанного НП без резких изменений в области перехода FM - AFM в Pt-X НП, где X=Fe, Co, Ni (рис.3.13, а)).

Величина магнитного момента также зависит от компонентного состава провода. Максимальные значения магнитного момента соответствуют НП типа Pd-Fe, Pt-Fe, Au-Fe,

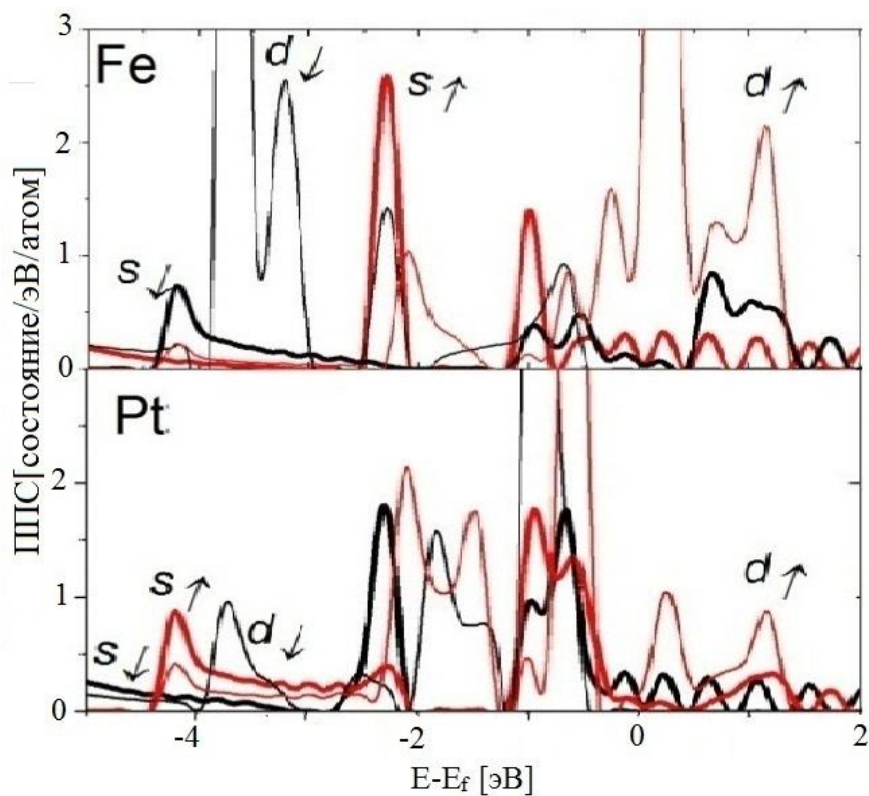
что свидетельствует о максимальной намагниченности смешанных одномерных систем с железом в качестве второго компонента. Минимальные значения магнитного момента провода получены в проводах с никелем в качестве второго (магнитного) компонента (рис.3.13,а)).

При уменьшении межатомных расстояний, то есть при переходе НП в систему двух взаимодействующих однокомпонентных НП, величина магнитного момента атомов магнитного металла (Fe, Co, Ni) в соответствующем однокомпонентном НП практически не зависит от второго однокомпонентного провода (Pt, Pd, Au).

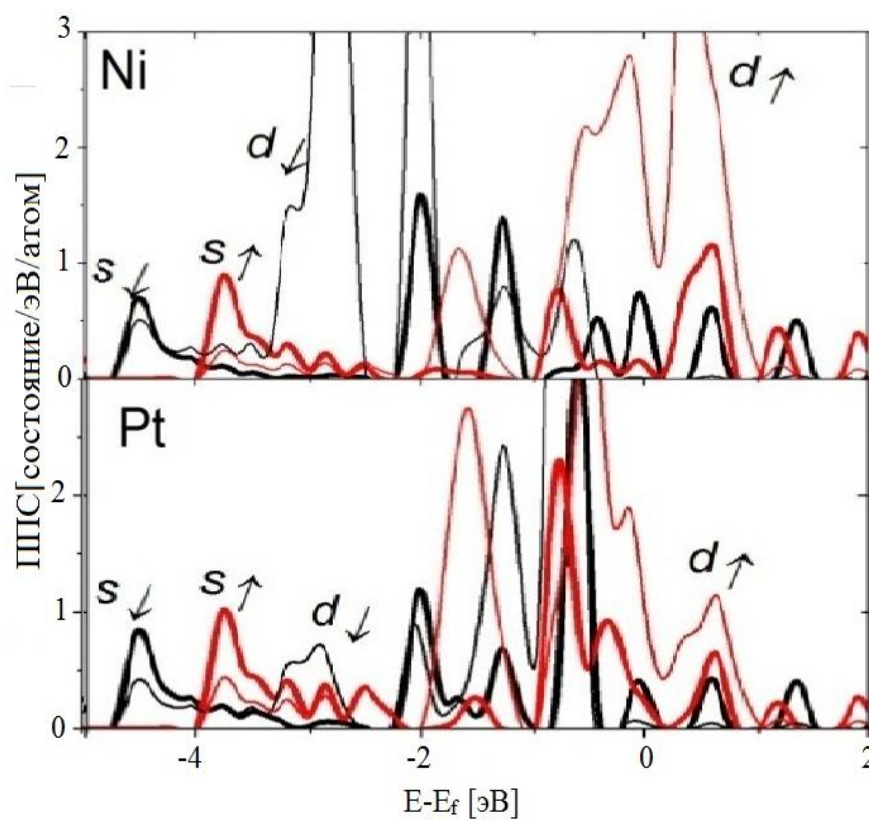
Таким образом взаимодействие атомов магнитного элемента и атомов благородных (Au) или переходных (Pt, Pd) металлов в структуре смешанного провода приводит к изменению состояния магнитного упорядочения, которое зависит от межатомных расстояний. Во всех смешанных (Pt-Fe, Pd-Fe, Au-Fe) НП с атомами Fe в качестве второго (магнитного) компонента при увеличении межатомных расстояний наблюдается переход из ферромагнитного состояния в антиферромагнитное, сопровождающийся трансформацией провода из конфигурации «зигзаг» в линейную.

Для объяснения зависимостей основных характеристик (J , магнитного момента, и $E_{\text{форм}}$) от компонентного состава смешанных НП, были проведены расчёты электронной структуры исследуемых НП. На рис. 3.14 представлена зависимость ППС от $E - E_f$ для Pt- X НП с различными магнитными компонентами ($X = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co}$) при среднем межатомном расстоянии 2.4 Å. Выбор данного межатомного расстояния связан с тем, что все Pt -X НП являются линейными при межатомном расстоянии 2.4 Å и влиянием геометрии НП на его электронную структуру можно пренебречь. Из рис.3.14 видно, что максимальное спиновое расщепление ППС на уровне Ферми наблюдается для Pt -Fe НП, который обладает самым большим магнитным моментом среди исследуемых НП. Минимальное спиновое расщепление наблюдается для Pt -Ni НП с минимальными значениями локальных магнитных моментов. Сильная гибридизация s- и d-состояний между платиной и магнитным атомом НП приводит к его стабилизации. Наличие перехода «FM-AFM», а также зависимость разности энергий ΔE от геометрии провода может быть очень важным эффектом при создании устройств спинтроники, так как представляет собой новую возможность управления магнитными и проводящими свойствами НП за счет приложения внешнего магнитного поля. Наибольшее значение разности энергий ферромагнитного и антиферромагнитного состояний наблюдается в смешанных проводах Pt-Fe и Pd-Fe. При образовании данных проводов возникает гибридизация атомных орбиталей атомов переходных металлов (Pt, Pd) с орбиталями атомов магнитных элементов с последующим формированием новой гибридной энергетической зоны вблизи уровня Ферми (рис. 3.14).

Проведенные исследования показывают, что электронная структура практически не изменяется при замене первого немагнитного компонента (Pt, Pd и Au) НП. Основные изменения ППС появляются при замене магнитного атома (Fe, Co, Ni).



a)



б)

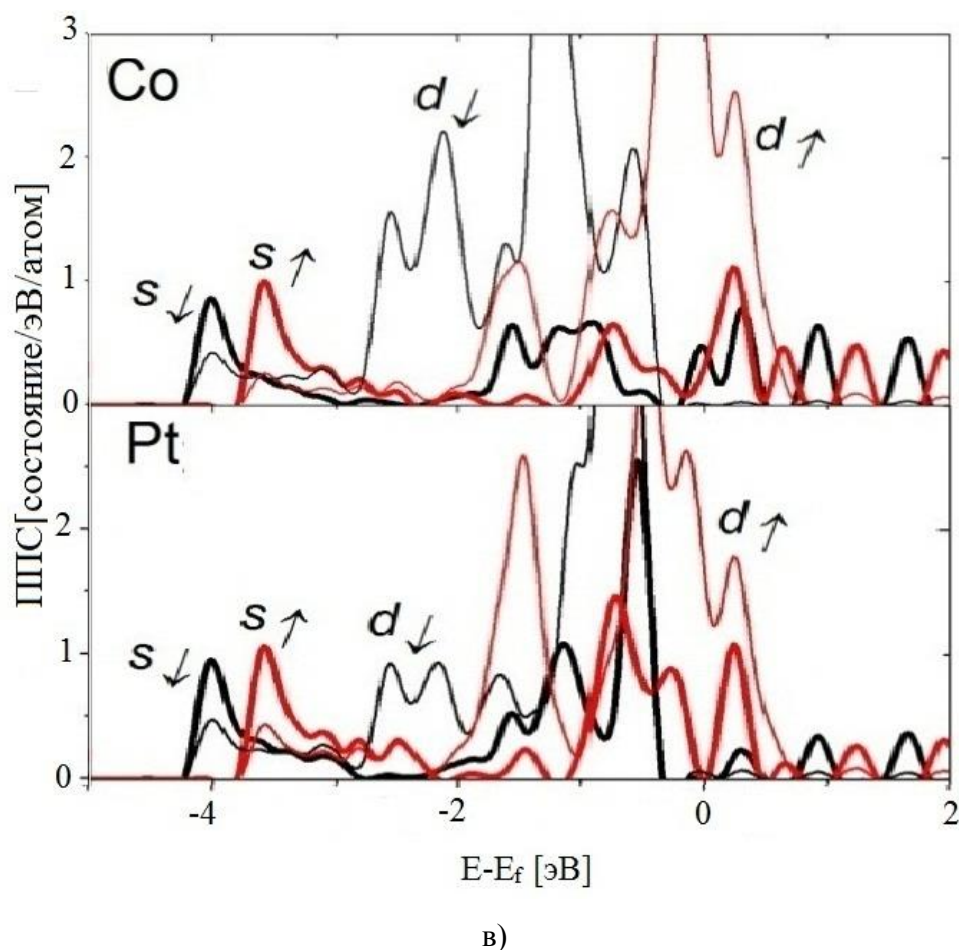


Рис. 3.14. ППС смешанных НП от $E - E_f$ при среднем межатомном расстоянии 2.4 Å: Pt-Fe (а), Pt-Ni (б), Pt-Co (в).

3.2.3 Детальное исследование магнитных свойств Pt-Fe НП. (Обнаружение спиновой фильтрации в смешанных Pt-Fe НП).

На рис. 3.15 представлена зависимость локальных магнитных моментов атомов Pt и Fe при среднем межатомном расстоянии в проводе. Из расчётов следует, что существует сильная взаимосвязь между проводящими и магнитными свойствами НП. В ходе работы рассчитаны значения магнитных моментов атомов Pt и Fe в проводе в области его существования (1.2 Å - 2.6 Å). Исследование выявило небольшие изменения локальных магнитных моментов атомов Fe при увеличении и уменьшении межатомных расстояний провода. Кроме того, значения магнитных моментов атомов Pt сильно зависят от геометрии провода рис. 3.15.

Магнитный момент атомов Pt в Pt-Fe НП составляет 0.6 μ_B , что хорошо согласуется с исследованиями магнитных свойств Pd и Pd-Fe НП [112, 117]. В то же время магнитный момент атомов Pt резко уменьшается до 0 μ_B в линейных Pt-Fe НП в антиферромагнитном состоянии. Расчёты показали, что в антиферромагнитных линейных НП атомы Pt

немагнитны, что может привести к исчезновению спиновой поляризации квантового тока через провод.

Для объяснения магнитных свойств смешанных НП проведено исследование зонной структуры Pt-Fe НП. Расчеты электронной структуры показали причину возникновения спинового фильтра и спин-поляризованного в Pt-Fe проводе. На рис. 3.16 представлена ППС для Pt-Fe НП в зигзаговой конфигурации. В зонной структуре Pt-Fe НП образуются три гибридные зоны: $d_{xy} - d_x^2$, $s - d_z^2$ и $d_{xz} - d_{yz}$. В состоянии спинового фильтра образуется (рис. 3.16, б)) только $d_{xz} - d_{yz}$ гибридная - зона на уровне Ферми. Эта зона дает основной вклад в полную ПС на уровне Ферми. В то же время вклад от других гибридных зон остаётся незначительным. Новая- $d_{xz} - d_{yz}$ гибридная зона образована перекрытием электронных орбиталей в плоскости, ортогональной к оси провода.

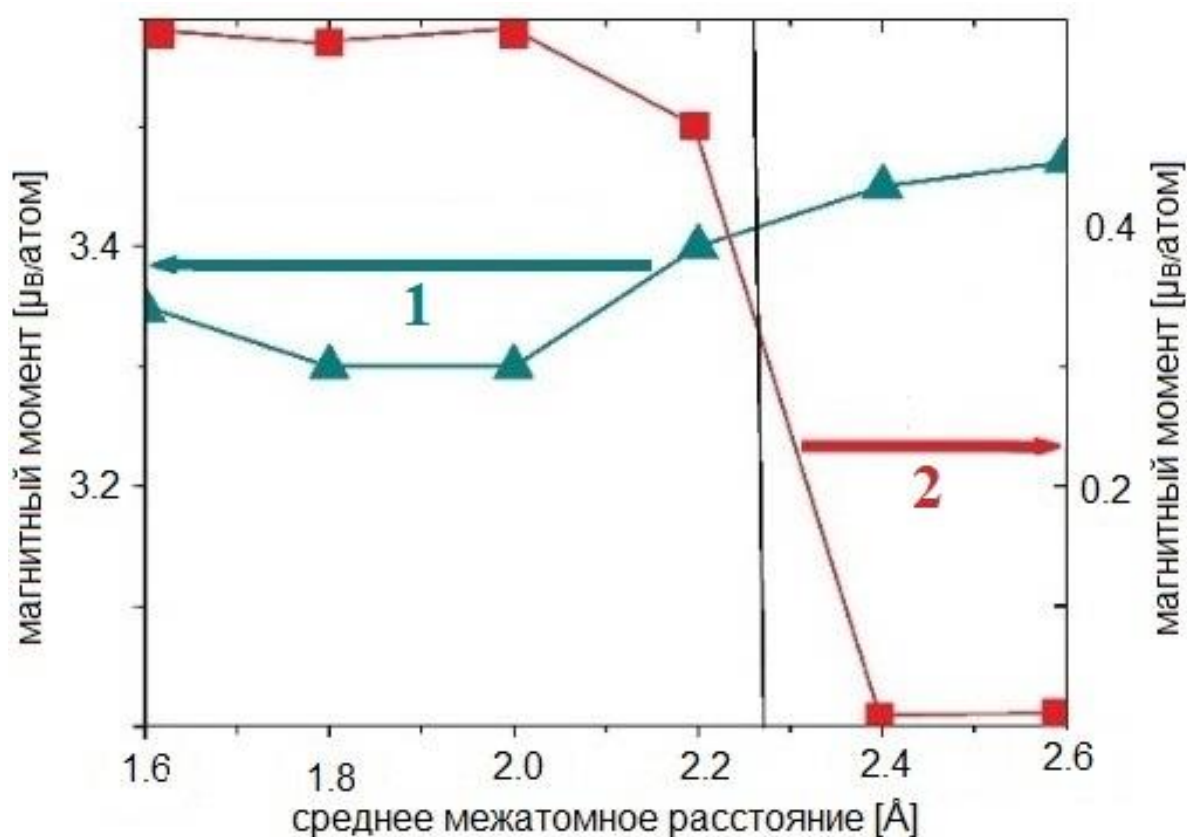
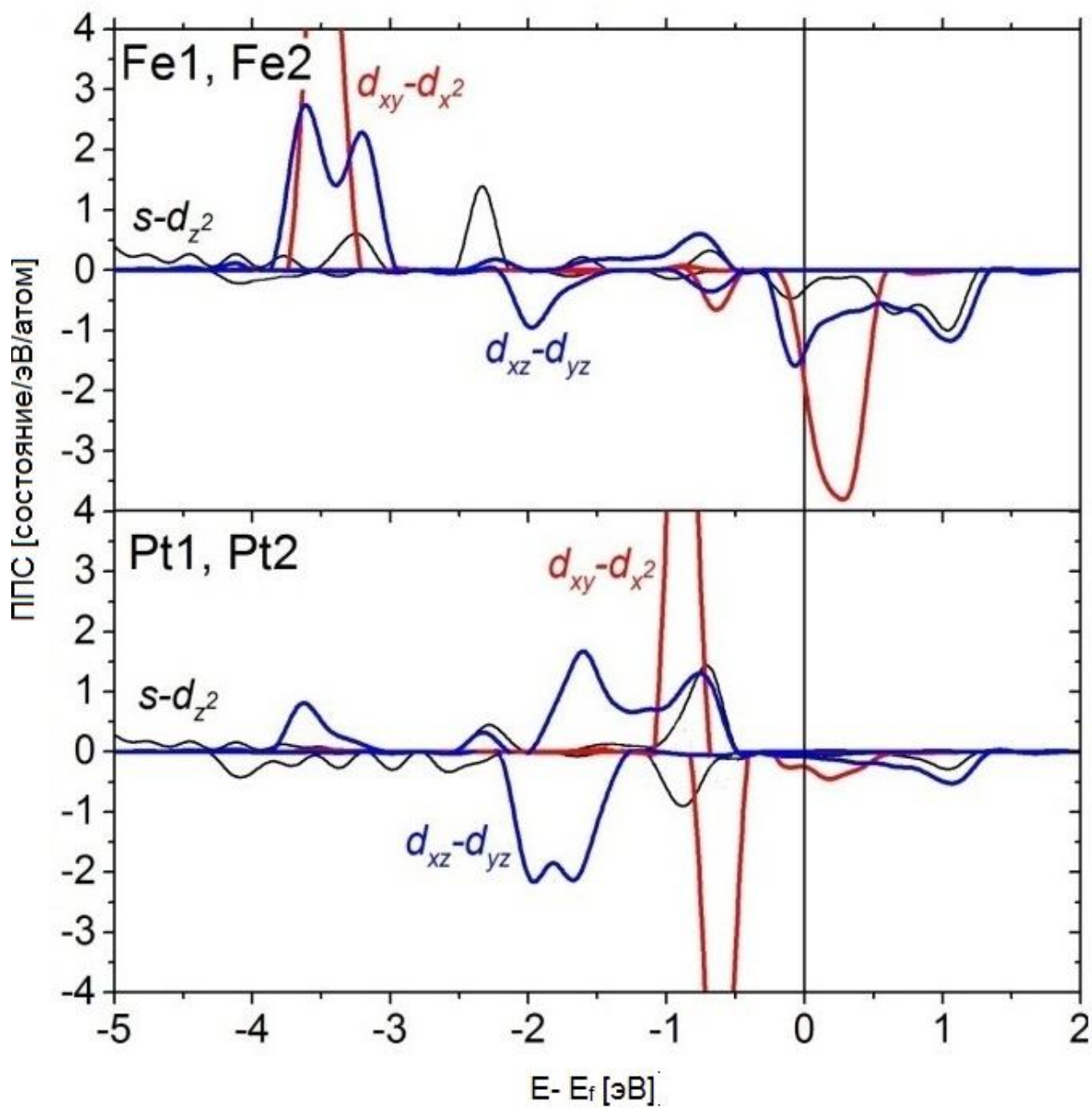


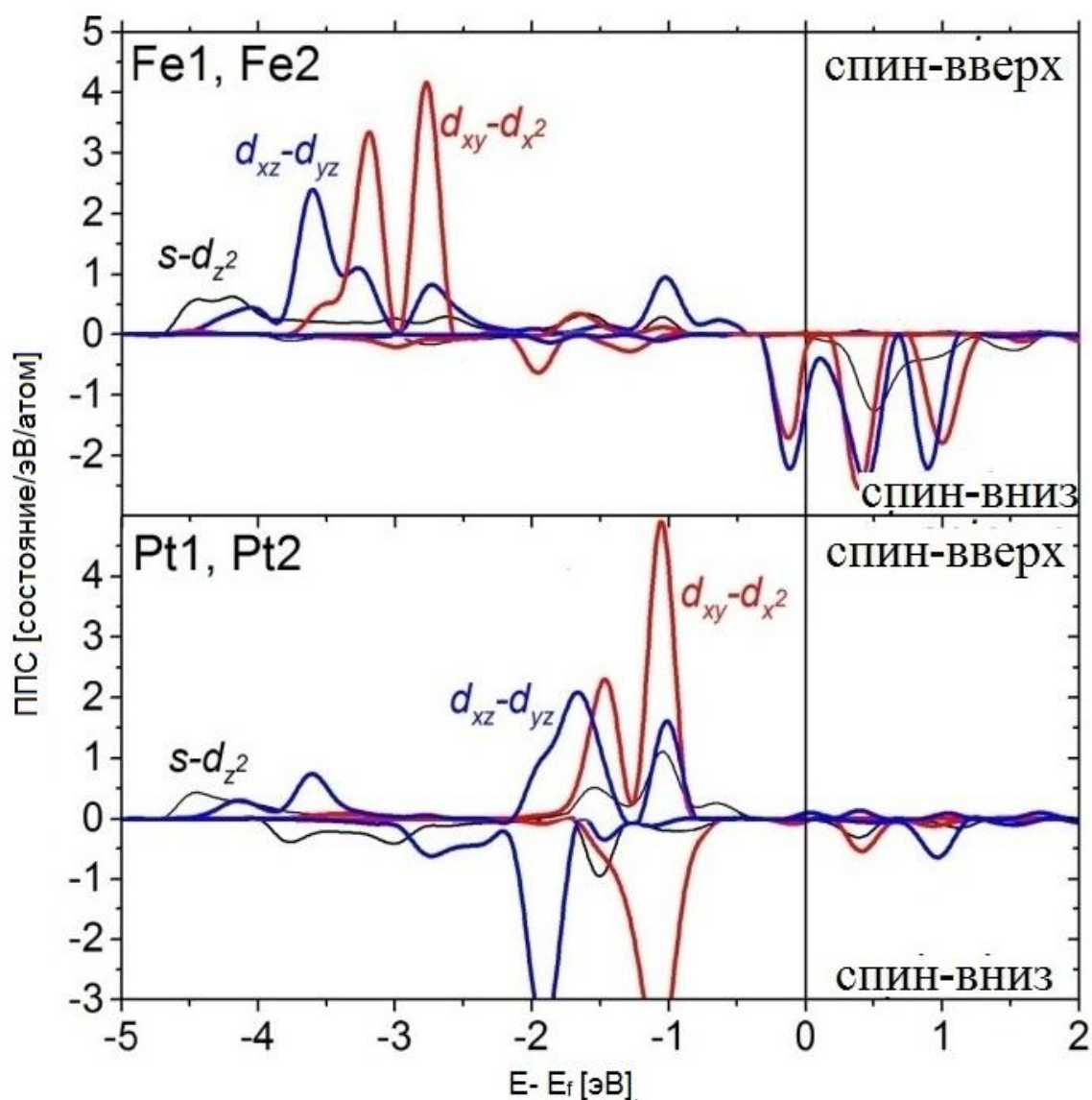
Рис. 3.15. Значения магнитных моментов атомов Fe (1) и Pt (2) в зависимости от среднего межатомного расстояния.

Другая зонная структура наблюдается в Pt-Fe НП в спин поляризованном состоянии: $(s - d_z^2)$, $(d_{xz} - d_{yz})$ и $(d_{xz} - d_x^2)$ состояния атомов Fe размещены на уровне Ферми (рис. 3.16, а). Все эти орбитали сильно гибридизованы с такими же орбиталями атомов Pt. Преобладающему пику соответствуют $(d_{xz} - d_{yz})$ состояния. Слабые пики соответствуют $(s - d_z^2)$, - и $(d_{xy} - d_x^2)$ - зонам, также образованным на уровне Ферми. Структура орбиталей и тип гибридизации сильно зависят от геометрии провода. В линейном Pt-Fe НП

формируется только ($s - d_z^2$), гибридная зона за счет осевой симметрии провода и не образуется - спиновый фильтр.



a)

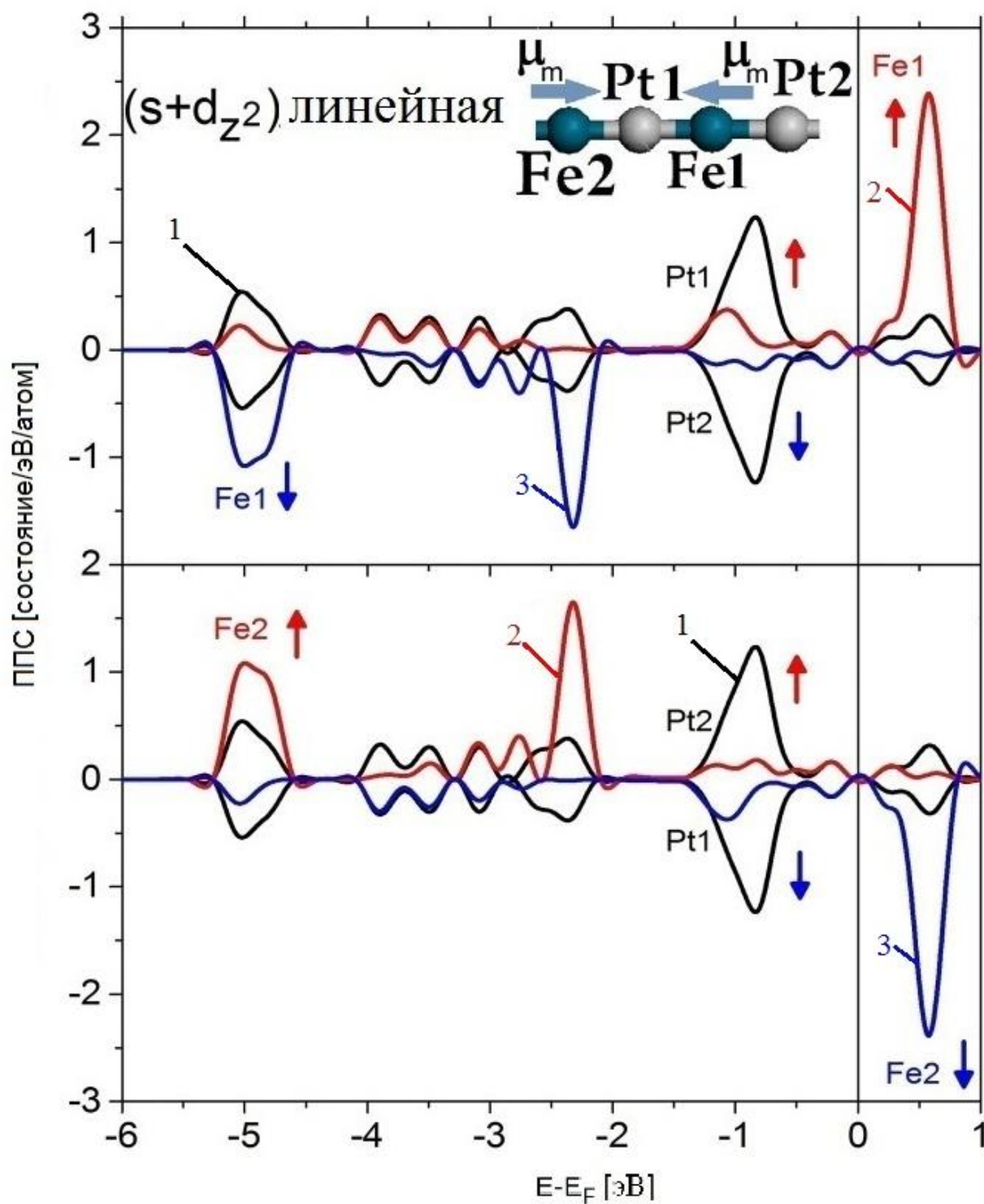


б)

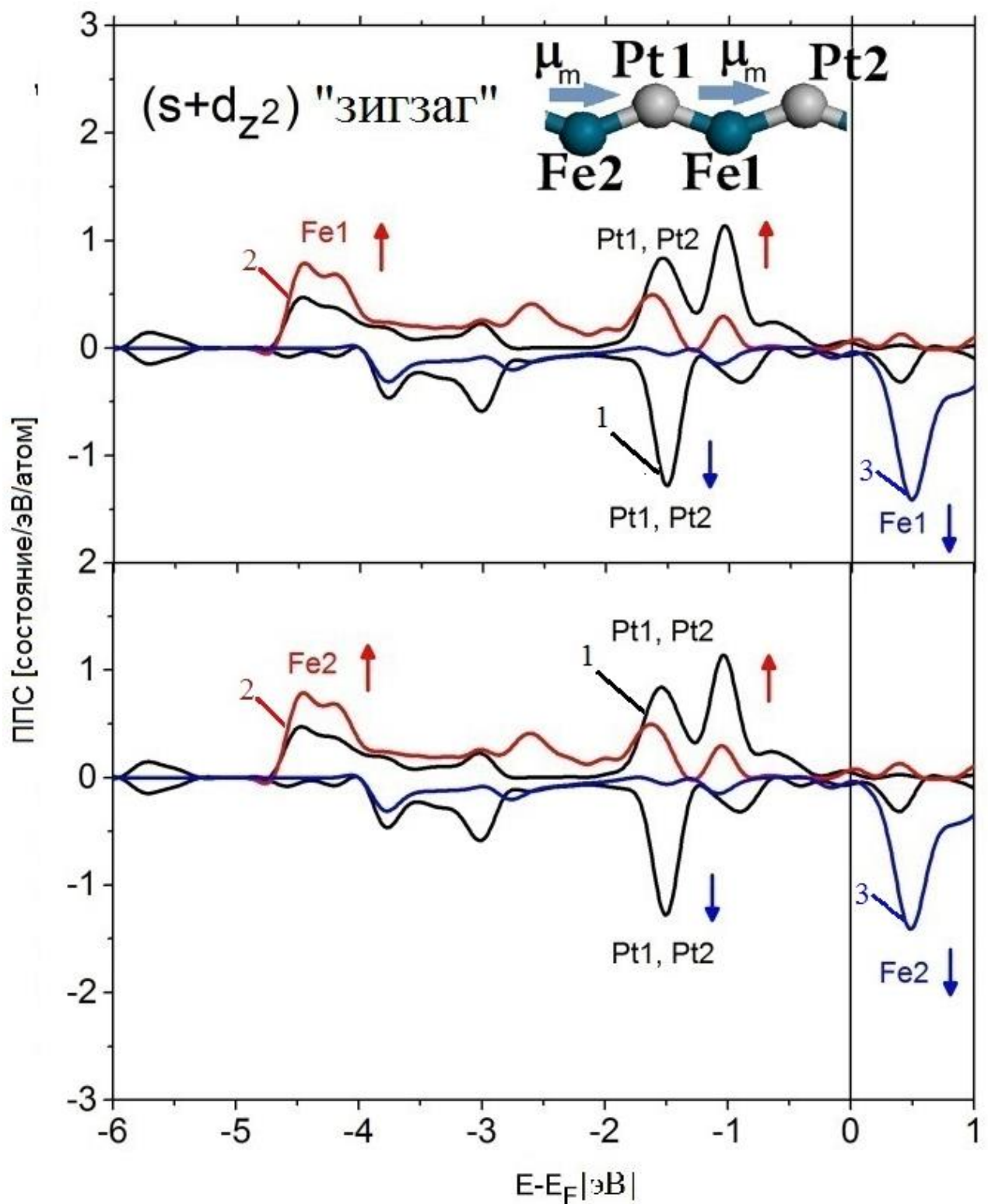
Рис. 3.16. Зависимость ППС атомов Fe и Pt в проводе в зигзаговой конфигурации при среднем межатомном расстоянии $2.2\text{\AA}$ от $E - E_f$: спин поляризованное состояние («состояние с высокой проводимостью») (а) и спиновый фильтр («состояние с низкой проводимостью») (б).

Для объяснения изменения магнитных свойств провода, а также появления ферромагнитного перехода провода при увеличении и уменьшении межатомного расстояния рассчитаны ППС в Pt-Fe НП в ферромагнитном и антиферромагнитном состояниях. Из расчётов следует, что основной вклад в ферромагнитный переход вносит $(s - d_z^2)$ гибридная зона. На рис. 3.17 представлена структура $(s - d_z^2)$ гибридной зоны между атомами Pt и Fe провода для линейного Pt-Fe НП в антиферромагнитном состоянии (рис. 3.17, а), а также для зигзагового НП в ферромагнитном состоянии (рис. 3.17, б)), Так как магнитное состояние Pt-Fe НП определяется относительной ориентацией магнитных моментов атомов Fe, в описании результатов введены символы Fe1 и Fe2 для ближайших атомов железа в НП и Pt1 и Pt2 для ближайших атомов платины.

На рисунке 3.17,а представлена ППС ($s-d_z^2$) для линейных Pt -Fe НП в антиферромагнитном состоянии при межатомном расстоянии 2.5 Å. В такой конфигурации в НП сформированы две сложные гибридные энергетические зоны, образованные в результате перекрытия орбиталей Pt и Fe атомов: первая - образованная состояниями атома Pt2 (кривая 1) со спином вниз и Fe1 (кривая 3), вторая – состояниями со спином вверх атомов Pt2 и Fe2 (кривая 2) (рис. 3.17, а)).



a)



б)

Рис. 3.17. Зависимость ППС от $E - E_f$ для $(s-d_z^2)$ -состояний атомов Pt и Fe в Pt-Fe НП для: линейного НП при межатомном расстоянии $2.5\text{\AA}$ (а), конфигурации «зигзаг» при межатомном расстоянии $2.2\text{\AA}$ (б).

Формирование этой сложной структуры гибридных зон в проводе приводит к появлению косвенного обменного взаимодействия [115] между атомами железа минуя состояния атомов платины, что приводит к образованию стабильного антиферромагнитного

решения. Электронная плотность атомов платины перераспределяется на частично заполненные ($s - d_{z^2}$) гибридные орбитали атомов железа. Формирование сложных гибридных зон в Pt-Fe НП приводит к заполнению d -оболочки атомов платины, что ведёт к исчезновению локальных магнитных моментов атомов Pt.

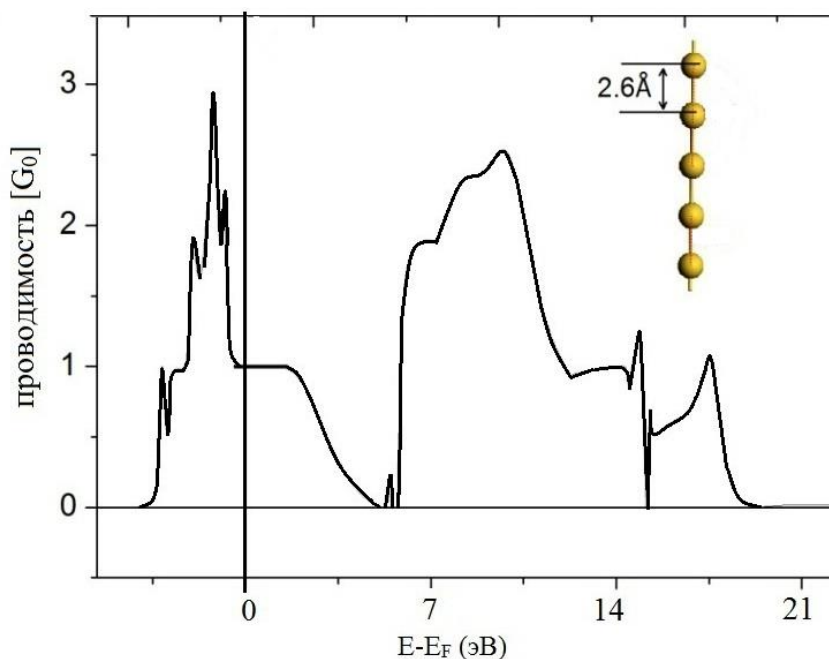
Рассмотрим случай ферромагнитного состояния в Pt-Fe НП. На Рис. 3.17, б) представлены ППС для ($s - d_{z^2}$) гибридной зоны атомов Pt и Fe провода в ферромагнитном состоянии при межатомном расстоянии $2.2 \text{ \AA}$. Состояния со спином вверх атомов платины (Pt1, Pt2) (кривая 1) перекрываются с состояниями s и d_{z^2} со спином вверх - атомов железа (Fe 1, Fe2) (кривая 2). Аналогично, для состояний со спином вниз атомов железа (кривая 3) и атомов платины (Pt1, Pt2) (кривая 1). Состояния со спином вверх атомов Pt и Fe полностью заполнены, а со спином вниз заполнены частично. В результате магнитные моменты Pt и Fe атомов не равны нулю, кроме того состояния со спином вверх и спином-вниз атомов железа в проводе сильно коррелируют друг с другом. Исследование электронной структуры Pt-Fe НП в зигзаговой конфигурации показало, что в НП возникает дополнительное обменное взаимодействие между атомами железа (Fe1, Fe2) в связи с образованием новой гибридной связи ($d_{xz} - d_{yz}$) и ($d_{xy} - d_{z^2}$). Для НП в зигзаговой конфигурации перекрытие этих орбиталей атомов железа увеличивается за счет отклонения атомов от оси провода и уменьшения среднего межатомного расстояния в проводе. Отклонение атомов Pt и Fe от оси провода в зигзаговой конфигурации в проводе приводит к появлению прямого обменного взаимодействия между атомами Fe в Pt-Fe НП. Прямое обменное взаимодействие между атомами железа стабилизирует ферромагнитное решение для Pt-Fe НП в зигзаговой конфигурации. Таким образом, ферромагнитное состояние становится энергетически более выгодно в зигзаговом НП. Увеличение прямого обменного взаимодействия между атомами железа в проводе (за счёт увеличения отклонения атомов от оси провода) приводит к образованию новой гибридной энергетической зоны. Кроме того, ослабление зоны гибридизации между Pt и Fe атомов приводит к возвращению электронной плотности от орбиталей атомов Pt обратно к орбиталям Fe. То есть спиновая поляризация атомов Fe и значения локальных магнитных моментов уменьшаются. После образования двух Pt и Fe НП при сильном уменьшении межатомных расстояний электронная структура системы резко меняется и гибридизация зон между атомами Pt и Fe исчезает, в результате состояние спинового фильтра и антиферромагнитное упорядочение в проводе исчезает полностью, получается два проводящих Pt и Fe НП.

§ 3.3 Исследование проводимости наноконтактов и нанопроводов*

В данном параграфе представлены результаты исследования проводимости одномерных НП и НК. Рассчитана проводимость, электронная структура, спин-поляризованный транспорт НК и НП для различных конфигураций НП и их компонентного состава. В результате определены зависимости проводящих свойств от вида конфигурации и компонентного состава НП. Обнаружена спиновая фильтрация у одномерных смешанных проводов.

3.3.1 Исследование проводимости золотых нанопроводов и наноконтактов

Проводимость золотых нанопроводов. Установлено, что проводимость НП зависит от геометрии и межатомных расстояний. В качестве примера на рис. 3.18 а), б) представлены проводимости для двух характерных расстояний: $2.6\text{\AA}$ – равновесное расстояние для линейной конфигурации, также соответствующее моменту начала перехода провода к конфигурации зиг-заг; проводимость на уровне Ферми составляет $1G_0$, $1.8\text{\AA}$ – межатомное расстояние, соответствующее моменту перехода золотого НП к системе из двух линейных взаимодействующих золотых проводов, смещенных друг относительно друга на $2.0\text{\AA}$, проводимость на уровне Ферми составляет $2G_0$. Данные результаты по измерению проводимости подтверждаются экспериментальными измерениями проводимости Au НК [68,71,72, 120,112].



а)

* Результаты, представленные в данном параграфе опубликованы в следующих статьях: [113,119].

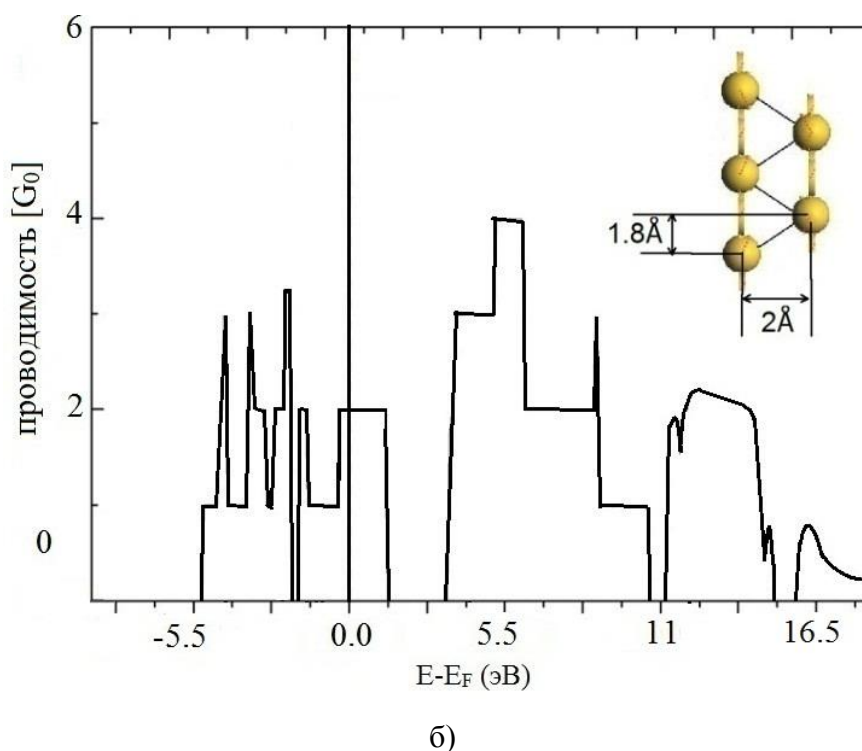


Рис. 3.18. Проводимость Au НП для конфигураций: линейная при межатомном расстоянии 2.6 Å (а), «зиг-заг» при межатомном расстоянии 1.8 Å (б).

Исследование проводимости золотых наноконтактов. На рис.3.19 представлена модель НК для расчетов проводимости золотого наноконтакта: трехатомная цепь из атомов золота между двумя пирамидальными электродами, поверхность (100). Проводимость чистого золотого НК при межатомном расстоянии 2.7 Å, пока НК находится в линейной конфигурации составляет 1G₀, полученный результат хорошо согласуется со многими экспериментальными работами [71,72,123].

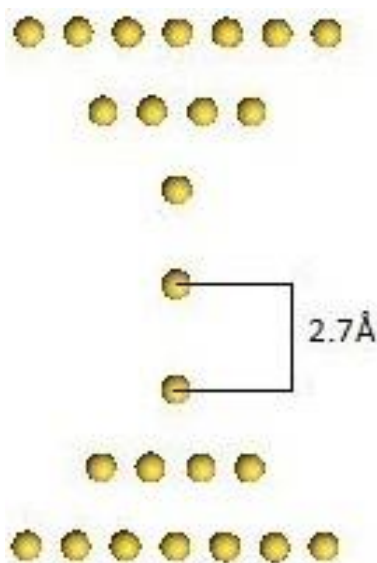


Рис.3.19. Используемая модель для расчётов проводимости Au НК.

3.3.2 Исследование проводимости смешанных Au-Co наноконтактов, Au-Co и Pt-Fe нанопроводов.

В соответствии с результатами, полученными выше, наибольший интерес для исследования представляют равномерные конфигурации НП: Au-Co и Pt-Fe. Поэтому дальнейшие исследования проведены именно для этих смешанных структур: Au-Co НК, Au-Co и Pt-Fe НП.

Рассмотрим проводимость смешанных Au-Co наноконтактов. Проведены расчёты по исследованию проводимости в смешанных Au-Co наноконтактах. В результате обнаружено, что проводимость зависит от геометрии цепи провода в НК. Получены значения проводимости для широкого диапазона межатомных расстояний (1.8 Å до 2.8 Å) для смешанных Au-Co НК. На рис.3.20 представлена проводимость смешанного Au-Co НК для линейной конфигурации при межатомном расстоянии 2.6 Å. Как видно из рис.3.20 проводимость составляет $2 G_0$ на уровне Ферми. Результаты исследований Au-Co НП хорошо согласуются с результатами, полученными для Au-Co НП, поэтому далее проводятся исследования проводимости для Au-Co НП.

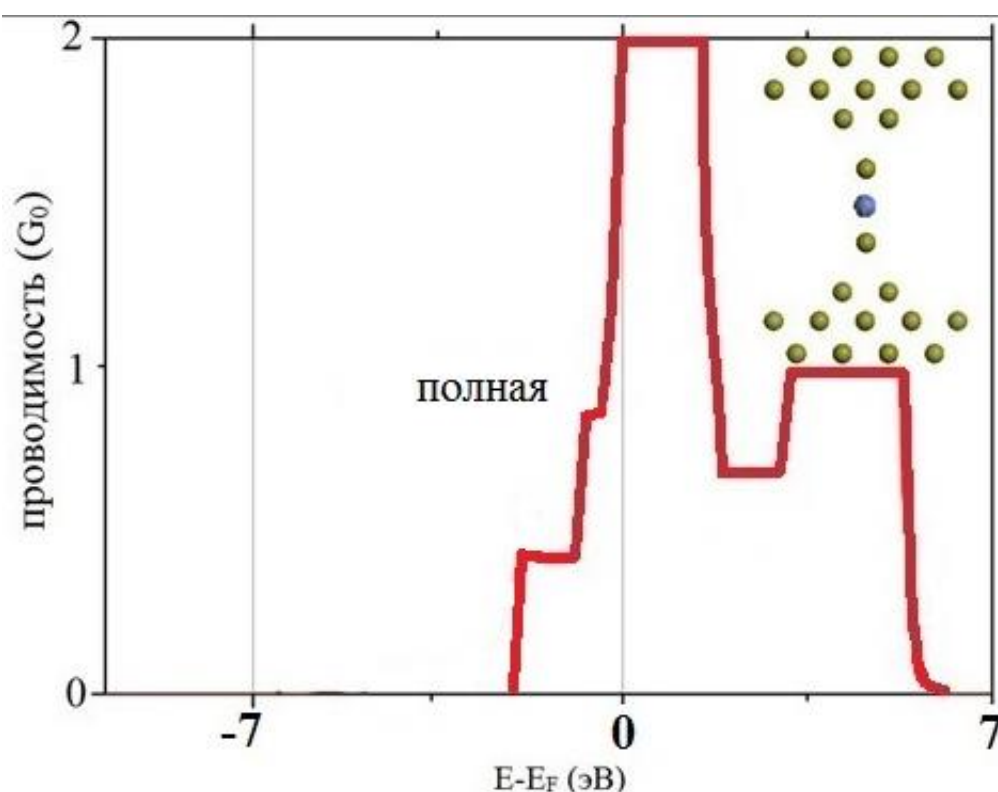


Рис. 3.20. Проводимость смешанного Au-Co НК для линейной конфигурации при межатомном расстоянии 2.6 Å.

Проводимость равномерно смешанных Au-Co нанопроводов. Расчёты проводимости магнитных Au-Co НП были проведены во всем диапазоне межатомных расстояний, соответствующих области существования НП (1.6 Å - 2.8 Å). На рис.3.21, кривая 1 представлена зависимость полной проводимости в проводе от межатомного расстояния. Общая проводимость линейных НП (при среднем межатомном расстоянии > 2.4 Å) $\sim 2.0G_0$ и остается практически неизменной в диапазоне (2.4 Å - 2.8 Å) (рис.3.21, кривая 1). При уменьшении межатомных расстояний в проводе (2.4Å) система переходит в конфигурацию «зиг-заг». Этот структурный переход в проводе приводит к резкому снижению проводимости до значений $1G_0$ (рис.3.21, кривая 1). В линейных НП (> 2.4 Å) основное состояние обладает квантовой проводимостью $2G_0$. При переходе к системе двух взаимодействующих проводов (1.6 Å-2.0 Å) проводимость в каждом из проводов составляет $1G_0$, суммарная проводимость составляет $2G_0$ (рис.3.21, кривая 1).

Так как основной целью спинтроники является поиск систем с контролируемым спином атомов, следующая часть этой работы посвящена изучению спин-поляризованного транспорта электронов магнитных Au-Co смешанных НП. Исследование показало исчезновение спиновой поляризации электронного транспорта в линейном Au-Co НП, значения проводимости через каналы со спином вверх и со спином вниз одинаковы и составляют $1G_0$ (рис.3.21, кривые 2, 3). Эти значения проводимости через каналы со спином вверх и со спином вниз остаются неизменными в диапазоне (2.4 Å - 2.8Å). Магнитные характеристики тока в проводе резко изменяются в точке перехода (ток является спин-поляризованным у проводов с конфигурацией «зигзаг» и становится не спин-поляризованным при переходе в линейную конфигурацию). Подобные изменения тока наблюдались в работе [119] и в работе [125] в графеновых наноструктурах с магнитными примесями.

Для количественной оценки спиновой поляризации электронного транспорта через НП определим степень спиновой поляризации [126]:

$$g = \frac{G_{\uparrow} - G_{\downarrow}}{G_{\uparrow} + G_{\downarrow}} \quad (3.4)$$

На рис. 3.21, кривая 4 представлена зависимость g от межатомного расстояния для Au-Co провода. Как видно из рис.3.21, кривая 4 при межатомных расстояниях, больших 2.2 Å (линейный провод) значение спиновой поляризации g резко уменьшается до значения ~ 0 .

Таким образом, спиновая поляризация (g) электронного транспорта в линейных Au-Co НП равна 0. Кроме того, расчёты показали, что переход Au-Co НП к системе двух

взаимодействующих однокомпонентных НП (при межатомном расстоянии $<1.6 \text{ \AA}$) приводит к стабилизации основного состояния с проводимостью $4G_0$.

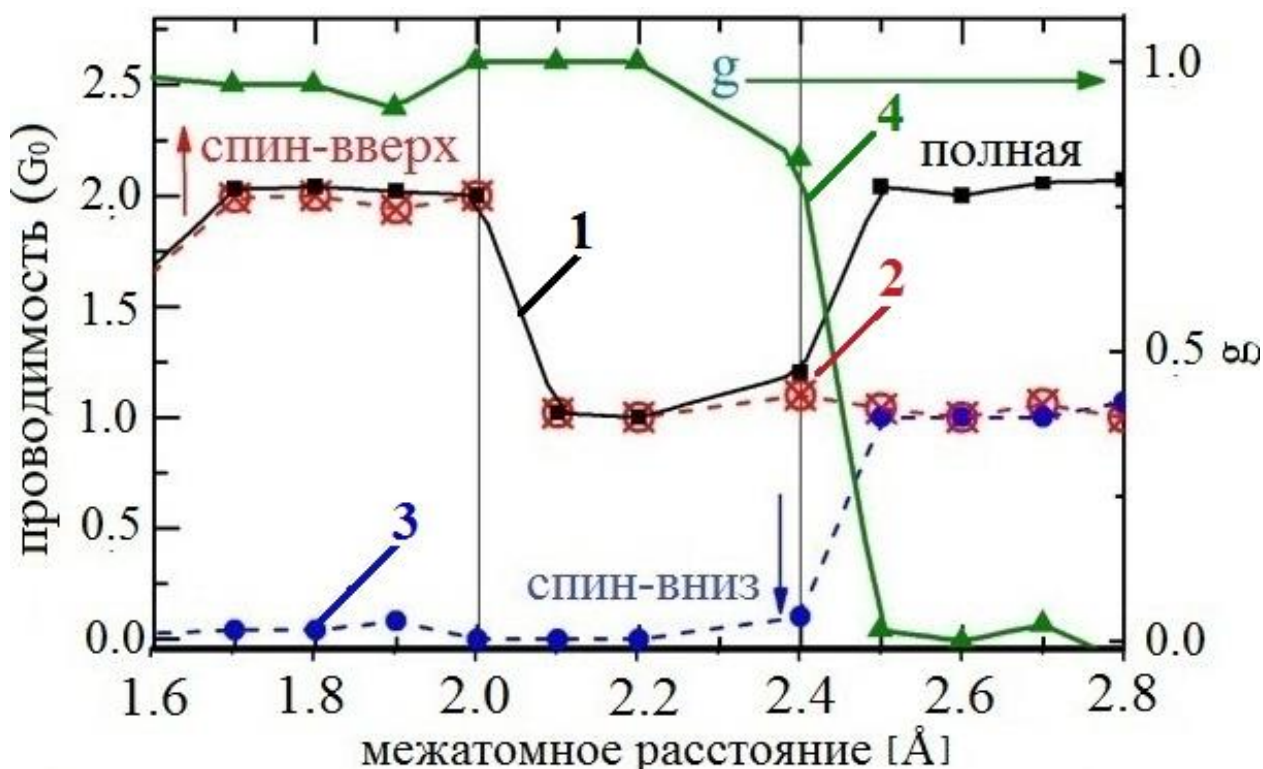


Рис. 3.21. Зависимость проводимости в Au-Co проводе: полная проводимость (1), спин-поляризованная проводимость состояния со спином вверх (2) и со спином вниз (3) а также степень спиновой поляризации (g) квантового электронного транспорта (4) от межатомного расстояния.

На рис.3.22 представлены зависимости проводимости от энергии для линейного провода при межатомном расстоянии $2.5 \text{ \AA}$ (рис.3.22, а) и НП конфигурации «зиг-заг» при среднем межатомном расстоянии $2.2 \text{ \AA}$ (рис.3.22, б). Расчеты значений проводимости показали отсутствие спиновой поляризации электронного транспорта в линейных Au-Co НП (рис.3.21, кривая 4).

Как видно из рис.3.22 а) для линейного провода проводимость через каналы со спином вверх и со спином вниз на уровне Ферми (энергии Ферми левого и правого электродов) одинакова и составляет $\sim 1G_0$. То есть в линейном Au-Co НП отсутствует спиновая поляризация электронного транспорта. Режим проводимости меняется для Au-Co НП в конфигурации «зиг-заг». На рис.3.22, б) представлена проводимость через каналы проводимости со спином вверх и со спином вниз для межатомного расстояния $2.2 \text{ \AA}$ (конфигурация «зиг-заг»). Из рисунка видно, что проводимость есть только через канал со спином вверх и составляет на уровне Ферми $\sim 1G_0$, проводимость через канал со спином вниз равна нулю. Степень спиновой поляризации (g) возрастает до 0.99 для Au-Co НП

(рис.3.21, кривая 4). Таким образом, расчеты спектров проводимости показали, что Au-Co НП в конфигурации «зиг-заг» представляет собой спиновый фильтр.

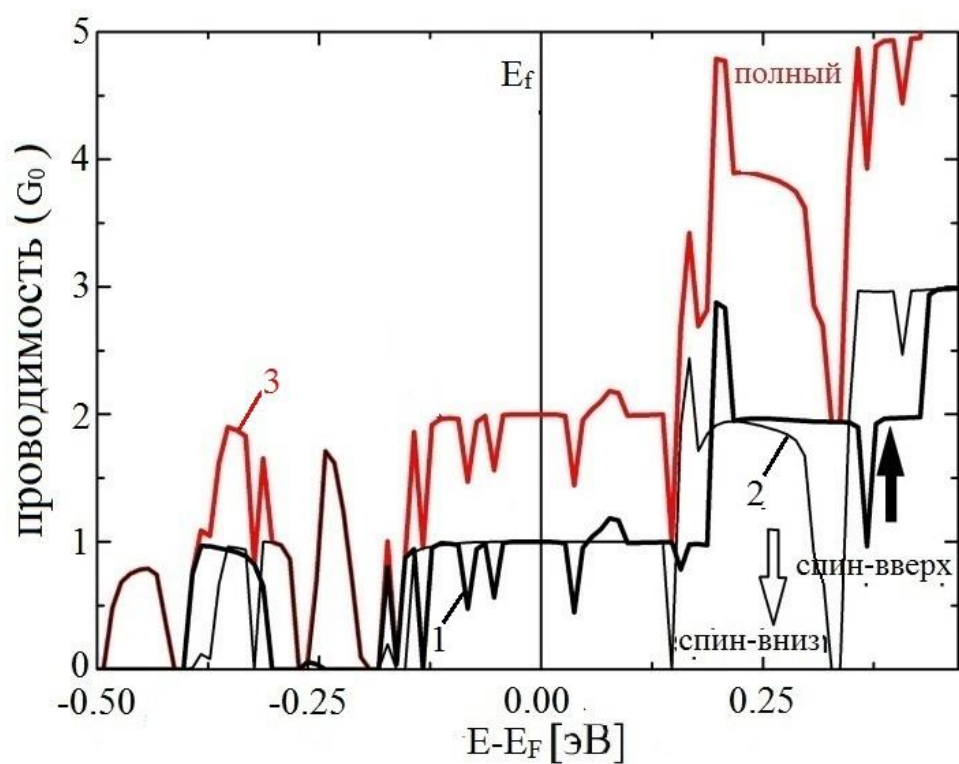
Для объяснения механизма проводимости Au-Co НП, проведено исследование электронной структуры исследуемых НП. На рис.3.23,а) представлены ППС для линейной конфигурации при среднем межатомном расстоянии $2.5\text{\AA}$.

Из рисунка 3.23а) видно, что все состояния атомов кобальта в линейном нанопроводе образуют на уровне Ферми пары гибридных орбиталей: $d_{xy}-d_x^2$, $s-d_z^2$, $d_{xz}-d_{yz}$. В электронной структуре атомов золота также формируются три гибридные связи: $d_{xy}-d_x^2$, $s-d_z^2$, $d_{xz}-d_{yz}$, они расположены в области низких энергий и полностью заполнены. Состояния со спином вверх $d_{xz}-d_{yz}$ орбитали атомов золота и кобальта формируют новую гибридную орбиталь, по структуре и пространственной геометрии напоминающую π -связь, в то же время $s-d_z^2$ орбитали образуют сильную σ -подобную связь вдоль оси НП. Состояния со спином вниз $d_{xz}-d_{yz}$ гибридной орбитали расположены симметрично относительно уровня Ферми и заполнены наполовину.

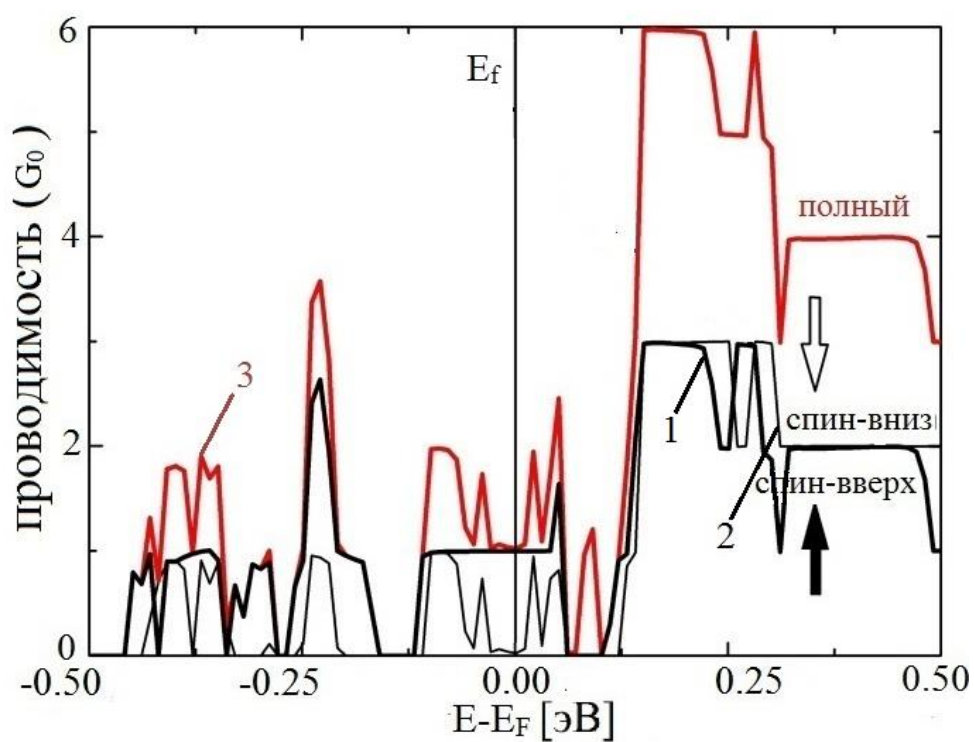
В силу осевой симметрии линейного НП, ортогонально расположенные d_{xy} и d_x^2 атомные орбитали, связанные с осями НП, формируют гибридную орбиталь $d_{xy}-d_x^2$, которая представляет собой связь, напоминающую слабую δ связь. В свою очередь $d_{xy}-d_x^2$ состояния со спином вверх атомов Co полностью заполнены, а состояния со спином вниз $d_{xy}-d_x^2$ заполнены наполовину и образуют острый пик на уровне Ферми.

Таким образом, двукратно вырожденные пики $d_{xy}-d_x^2$ орбиталей вносят основной вклад в изменения магнитных свойств провода, и, кроме того, влияют на транспортные свойства провода. Сильная гибридизация атомов Au и Co ведет к образованию сильного обменного взаимодействия между (магнитными) атомами кобальта. В результате в проводе возникает ферромагнитный порядок.

Две полу-заполненные связи атомов Co $d_{xz}-d_{yz}$ и $s-d_z^2$ формируют связь на уровне Ферми. Кроме того эти орбитали сильно гибридизованы с такими же орбиталями атомов Au. Таким образом, две гибридные зоны образуют два канала проводимости провода со значением проводимости $\sim 1G_0$ для обоих направлений спина. Сильная гибридизация двух полу-заполненных состояний атомов Co $d_{xz}-d_{yz}$ и $s-d_z^2$ обеспечивает возможность включения в процесс проводимости двух независимых проводящих каналов (в обоих направлениях спина электрона).



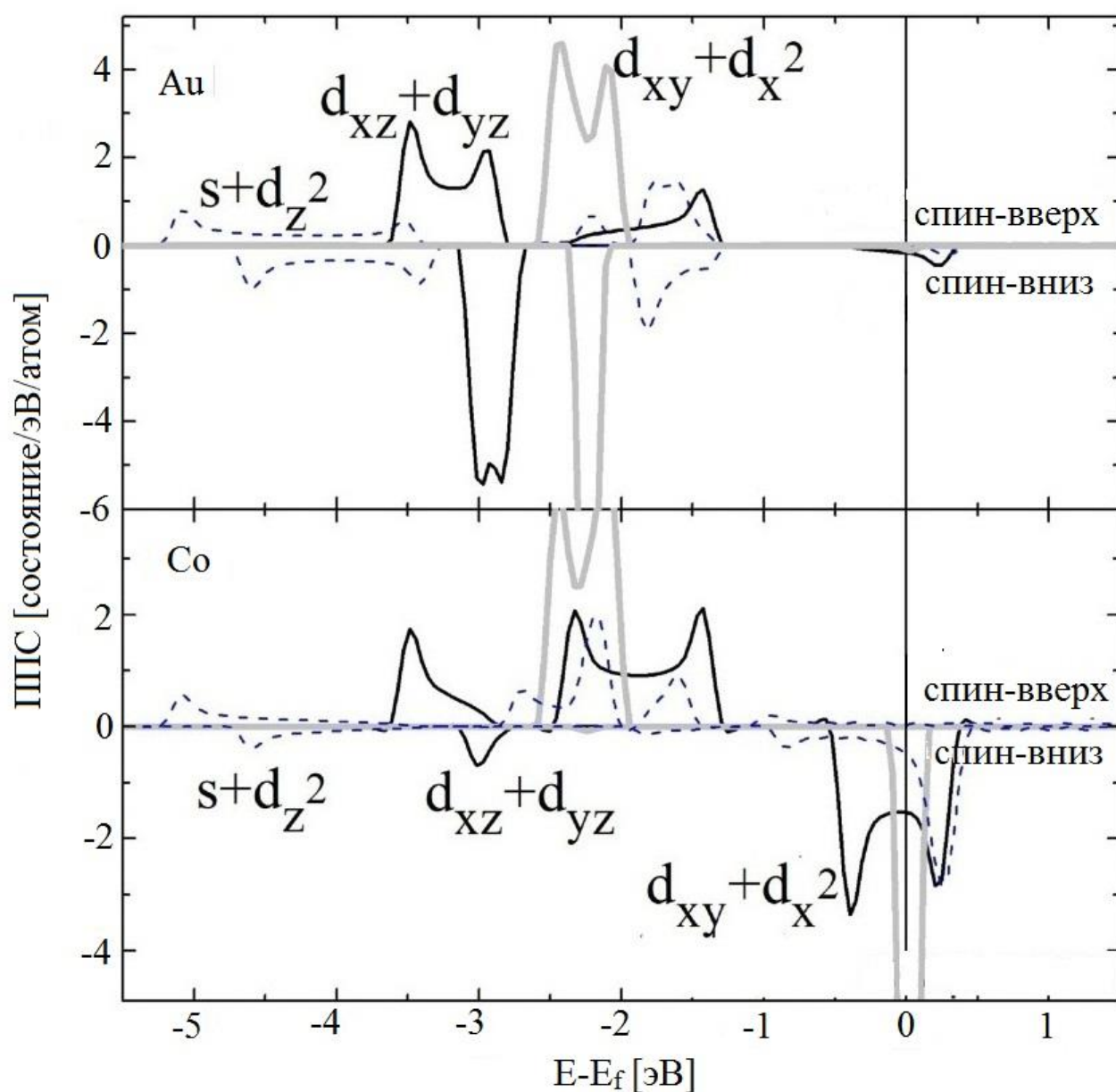
а)



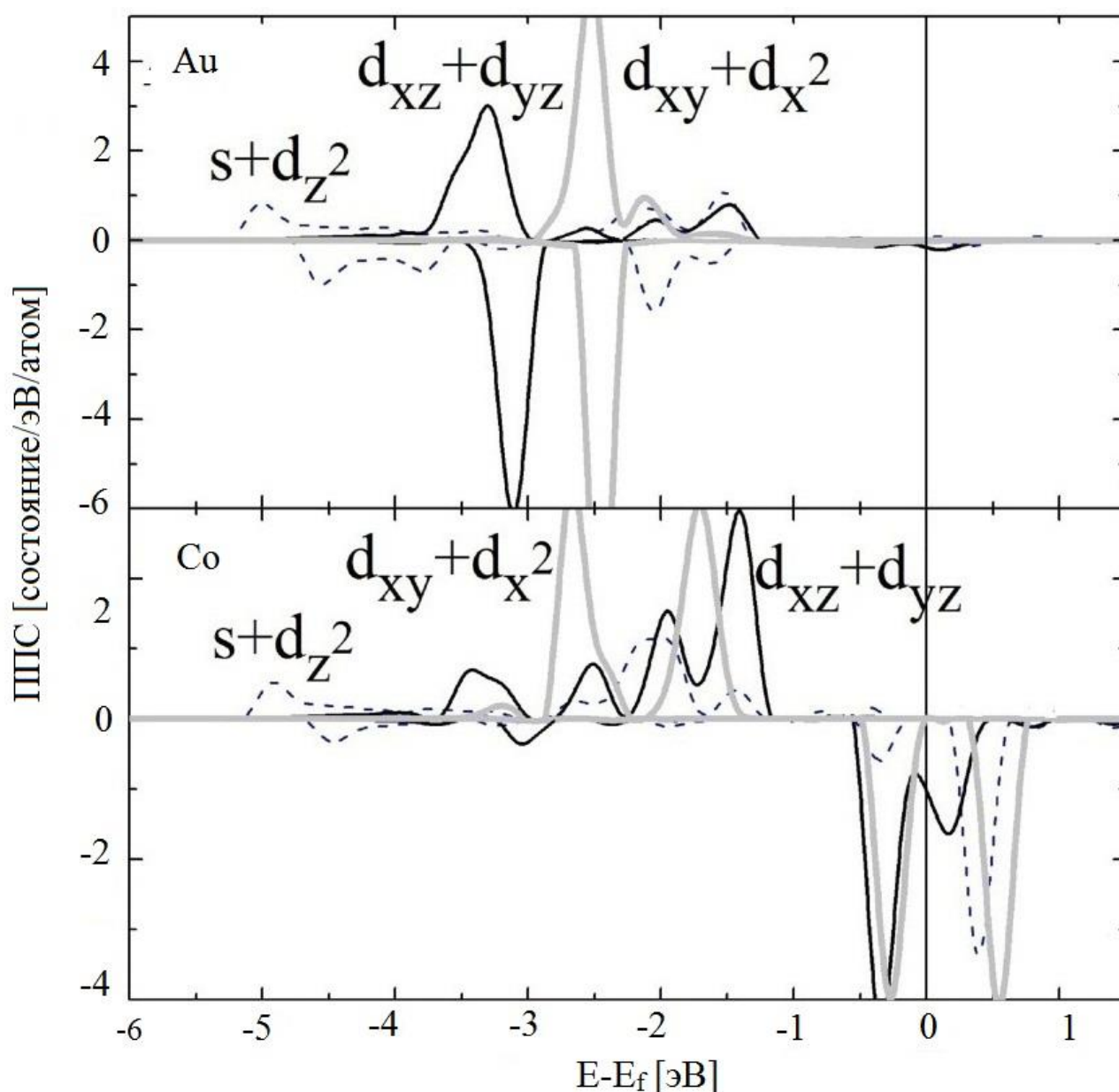
б)

Рис.3.22. Зависимость проводимости $T(E)$ через каналы со спином вверх (1) и со спином вниз (2) и полная проводимость при нулевом напряжении (3): линейный Au-Co провод при среднем межатомном расстоянии $2.5\text{\AA}$ (а), «зигзаговая» конфигурация в состоянии спинового фильтра при среднем межатомном расстоянии $2.2\text{\AA}$, E_F — энергия Ферми левого и правого электродов (б).

На рис. 3.23,б) представлены парциальные плотности состояний Au-Co НП в конфигурации «зиг-заг» для межатомного расстояния 2.2 Å. В электронной структуре Au-Co НП также формируются три гибридные зоны: $d_{xy}-d_x^2$, $s-d_z^2$ и $d_{xz}-d_{yz}$. Но основной вклад в полную плотность состояний на уровне Ферми (состояние спинового фильтра) дает только $d_{xz}-d_{yz}$ гибридная связь Au и Co атомов, а вклад от других гибридных зон незначителен. Новая $d_{xz}-d_{yz}$ гибридная связь, сформированная электронными орбиталями в плоскости, перпендикулярной к оси провода, образует только один канал проводимости и общая проводимость Au-Co НП уменьшается до $1G_0$ только с одним возможным направлением спина электронов в соответствии с принципом Паули.



а)



б)

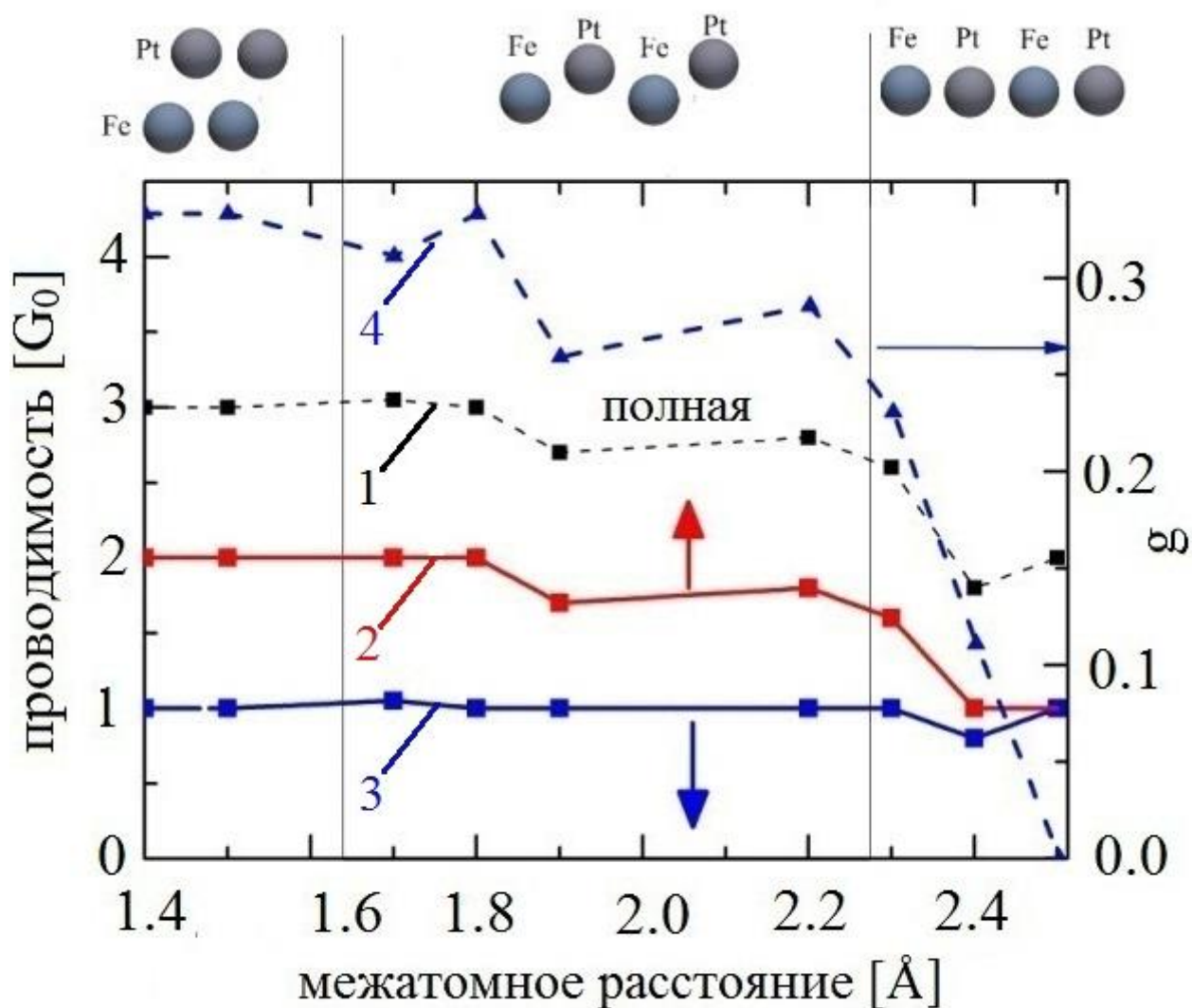
Рис. 3.23. Парциальная плотность состояний для атомов Au и Co в: линейной конфигурации при среднем межатомном расстоянии 2.5Å: (а) и зигзаговой конфигурации в спин-фильтр состоянии при среднем межатомном расстоянии 2.2Å (б).

Исследование проводимости равномерно смешанных Pt-Fe нанопроводов

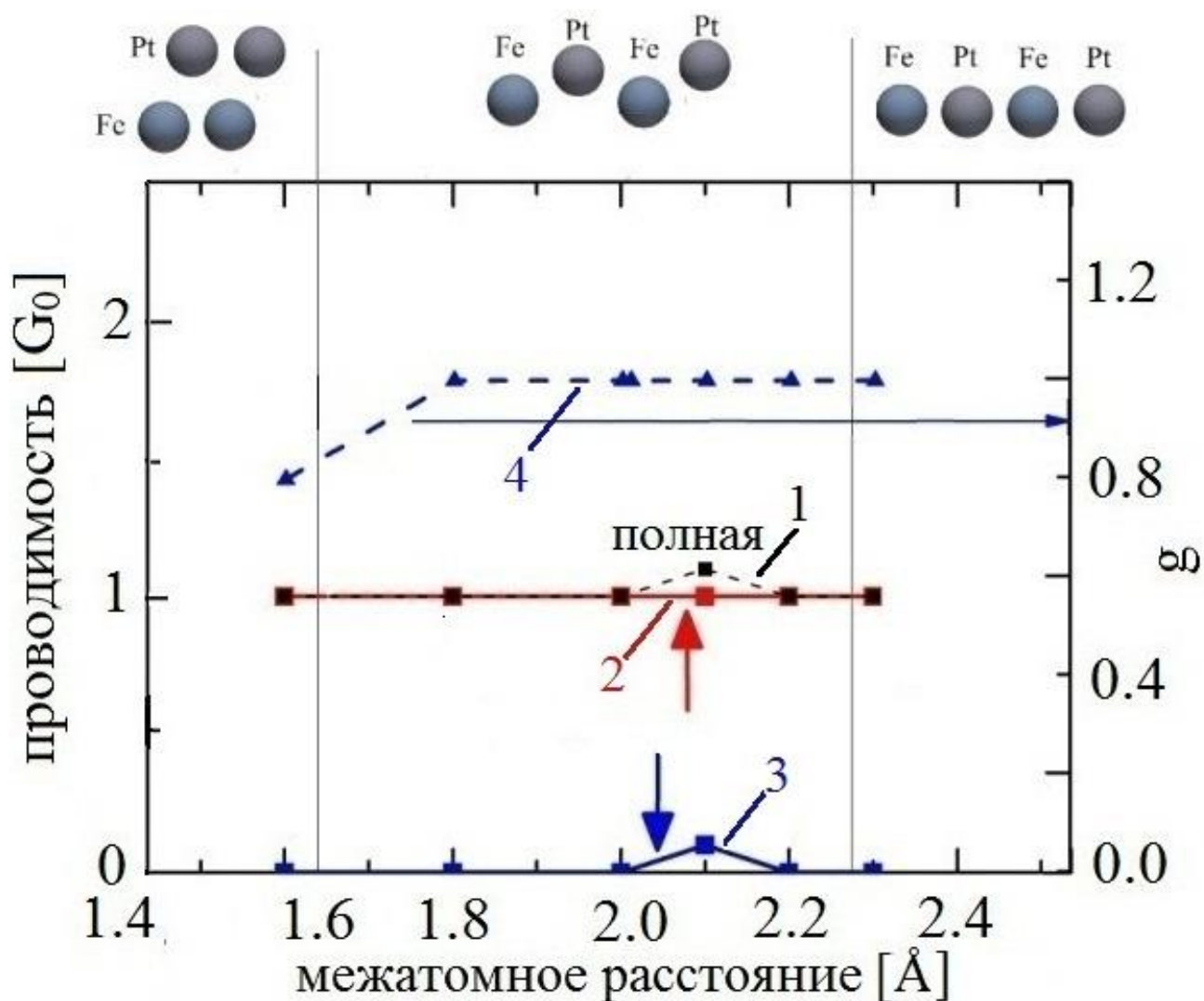
Для всех исследованных смешанных проводов был установлен переход FM-AFM, а наиболее стабильным является соединение из атомов Pt и Fe. По этой причине нами были исследованы проводящие свойства одномерных Pt-Fe НП. Проводимость магнитных Pt-Fe НП вычислена во всем диапазоне межатомных расстояний, соответствующих области существования смешанных НП (1.2Å - 2.6Å).

На рис.3.24 представлены зависимости проводимости от межатомного расстояния Pt-Fe НП. Полная проводимость линейных НП (начиная с межатомного расстояния $> 2.3 \text{ \AA}$) составляет $2.0 G_0$ и остается практически неизменной в диапазоне ($2.3 \text{ \AA} - 2.6 \text{ \AA}$) (рис. 3.24, кривая 1). При уменьшении межатомных расстояний в проводе происходит переход в конфигурацию «зиг-заг» при $2.3 \text{ \AA}$. Этот структурный переход провода приводит к резкому увеличению проводимости до значения $3 G_0$. Кроме того, расчеты показали появление «состояния с низкой проводимостью» в конфигурациях «зиг-заг» Pt -Fe НП со значениями проводимости порядка $1 G_0$ (рис.3.24, б), кривая 1).

Таким образом, обнаружено два режима проводимости в конфигурациях «зиг-заг» Pt -Fe НП: «состояние с высокой проводимостью» (рис.24, а)) и «состояние с низкой проводимостью» (рис.3.24, б)) с неизменными значениями проводимости в диапазоне ($1.6 - 2.3 \text{ \AA}$).



а)



б)

Рис. 3.24. Полная квантовая проводимость Pt-Fe нанопровода (1), спин-поляризованная проводимость каналов со спином-вверх (2) и со спином-вниз (3), а также степень спиновой поляризации квантового электронного транспорта (g) в зависимости от среднего межатомного расстояния (4): состояние «с высокой проводимостью» (а), состояние «с низкой проводимостью» (б).

Расчеты полной энергии показали, что разность энергий $\Delta E = E_{\text{HTS}} - E_{\text{LTS}}$ между энергиями «состояние с низкой проводимостью» (E_{LTS}) и «состояние с высокой проводимостью» (E_{HTS}) провода изменяется при увеличении и уменьшении межатомных расстояний провода.

В Таб. 3.4 представлены значения разности энергий ΔE для характерных значений средних межатомных расстояний r между атомами в НП и значения (x), соответствующего степени сжатия провода перпендикулярно его оси.

Таб. 3.4.

Разность энергий (ΔE), деформация (x) и среднее межатомное расстояние (d) в Pt-Fe НП.

$r(\text{\AA})$	1.6	1.8	2.2	2.3
$x(\text{\AA})$	1.7	1.4	0.9	0
$\Delta E(\text{эВ})$	0.942	0.153	0.216	0

Разность энергий (ΔE) принимает значение ~ 0 эВ для практически линейного нанопровода при межатомных расстояниях $r \sim 2.3 \text{ \AA}$, и возрастает до ~ 1 эВ в конфигурации двух взаимодействующих НП при межатомном расстоянии $r \sim 1.6 \text{ \AA}$. Таким образом, «состояние с низкой проводимостью» является основным для конфигурации «зиг-заг» Pt - Fe НП. В линейном НП ($> 2.3 \text{ \AA}$) основное состояние соответствует значению проводимости $2G_0$ и «состояние с низкой проводимостью» исчезает, то есть в смешанных Pt-Fe НП для конфигурации «зиг-заг» в зависимости от межатомного расстояния может существовать состояние как с «низкой», так и с «высокой» проводимостью.

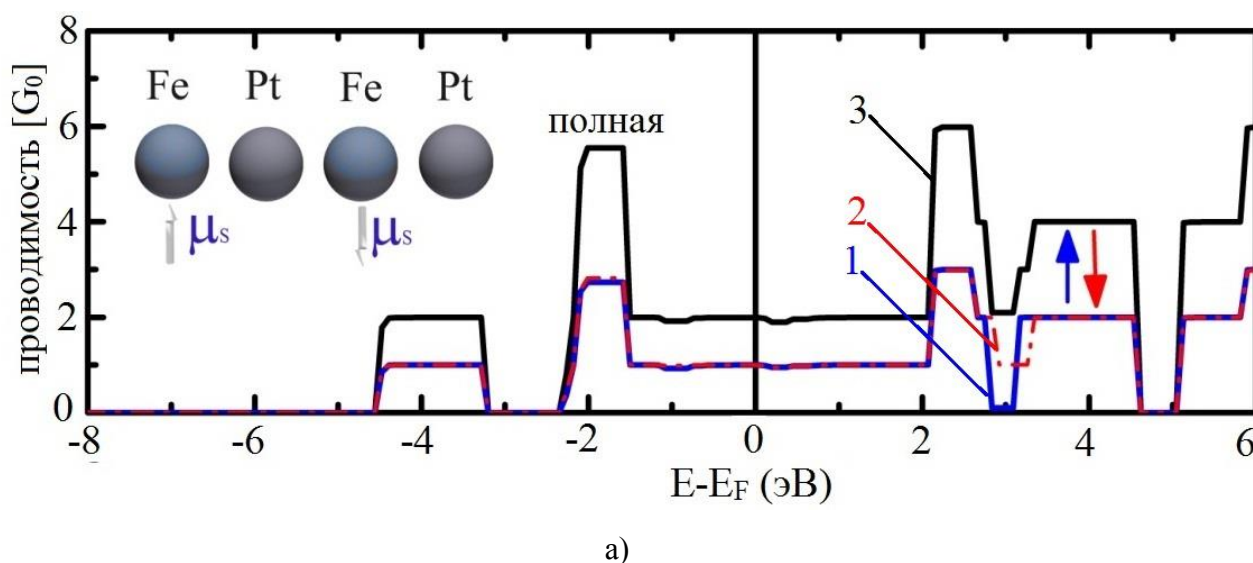
Проведенные расчеты электронной структуры показали, что спиновая поляризация Pt-Fe НП сильно зависит от его геометрии, а также влияет на их магнитные свойства. Исследование показало исчезновение спиновой поляризации электронного транспорта в линейном Pt -Fe НП. Значения проводимости через каналы «со спином вверх» и «со спином вниз» одинаковы, при этом составляют $1 G_0$ (рис.3.24, кривые 2, 3) и остаются неизменными в диапазоне ($2.3 \text{ \AA} - 2.6 \text{ \AA}$). Значение g резко падает до ~ 0 при увеличении межатомных расстояний провода в линейном НП (рис.3.24, кривая 4), что означает исчезновение спиновой поляризации электронного транспорта в линейных смешанных Pt-Fe НП.

Для описания влияния геометрии провода на ΔE введем степень сжатия провода в «зиг-заговой» конфигурации – x , представляющую собой расстояние между атомами Pt и Fe, перпендикулярно оси НП. В таб. 3.4 представлены ΔE для характерных расстояний (x , r). Увеличение расстояния x приводит к уменьшению разности энергий (ΔE). Переход смешанных при сильном уменьшении межатомных расстояний НП. Переход смешанных Pt -Fe НП к системе взаимодействующих однокомпонентных НП ($r < 1.6 \text{ \AA}$) приводит к стабилизации нового «состояния с низкой проводимостью», как основного состояния НП, и к исчезновению «состояния с высокой проводимостью».

Исследование показало наличие двух энергетических состояний Pt-Fe НП. Таким образом, обнаружено, что двухуровневые энергетические системы существуют только в Pt-

Fe НП в конфигурации «зиг-заг». Линейные НП и линейные системы двух взаимодействующих Pt и Fe НП представляют собой одноуровневые системы.

На Рис.3.25 представлена зависимость проводимости от энергии для линейного провода ($r=2.5\text{\AA}$)(а) и конфигурации «зиг-заг» Pt-Fe НП ($r=2.2\text{\AA}$)(б), соответствующем состоянию «с высокой проводимостью». Расчеты проводимости показали отсутствие спиновой поляризации электронного транспорта в линейном Pt-Fe НП. Как видно из рис. 3.25 а), проводимость через каналы «со спином вверх» (кривая 1) и «со спином вниз» (кривая 2) на уровне Ферми (энергии ферми левого и правого электродов) одинакова и составляет $\sim 1G_0$. Исследование магнитных свойств Pt-Fe провода показало, что линейный Pt-Fe НП является антиферромагнитным. Кроме того, исследование проводящих свойств НП показало, что ток через линейные антиферромагнитные провода является не спин-поляризованным. На этом же рис. 3.25 (а, б) представлена зависимость полной проводимости от энергии (кривая 3). Из рис.3.25,б) видно, что величина проводимости через канал со спином вверх составляет значение порядка $2G_0$, а через канал со спином вниз: $1G_0$. Степень спиновой поляризации (g) электронного транспорта составляет порядка 0.33 (рис.3.24, кривая 4). Это соотношение остаётся практически неизменным в области r от $1.5\text{\AA}$ до $2.3\text{\AA}$, что соответствует области существования конфигурации «заг-заг» Pt-Fe НП.



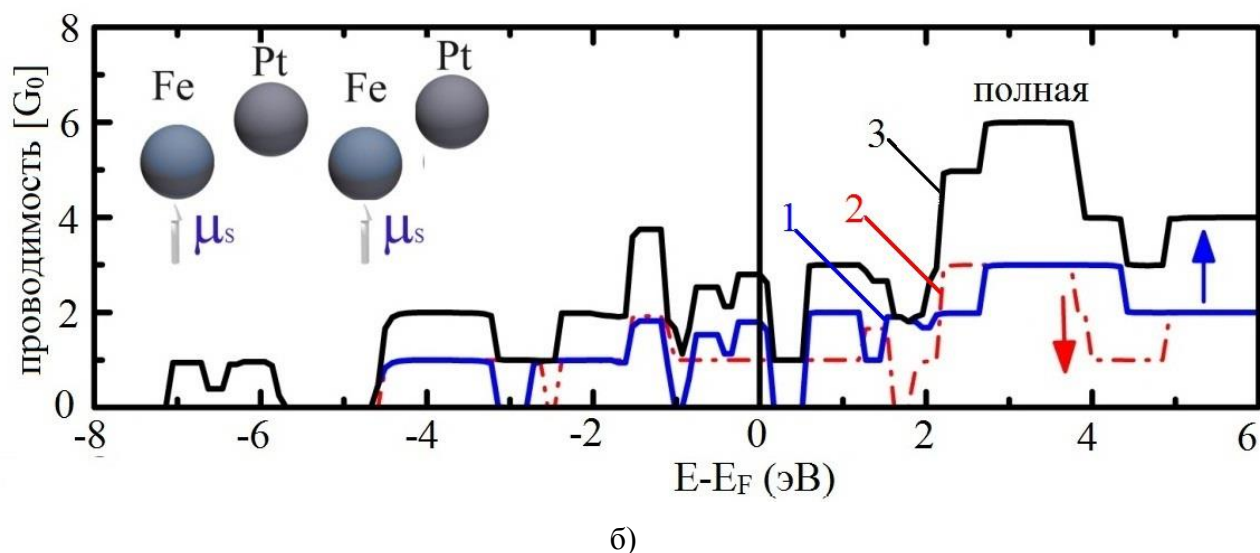


Рис.3.25. Зависимость проводимости $T(E)$ через спин-вверх (1) и спин-вниз (2) каналы и полная проводимость (3) при нулевом напряжении для конфигураций НП : линейная при среднем межатомном расстоянии $2.5\text{\AA}$ (а) и «зиг-заг» при $2.2\text{\AA}$ для основного состояния. E_F энергии Ферми левого и правого электродов исследуемых систем (б).

В свою очередь механизм проводимости в «состоянии с низкой проводимостью» для смешанных Pt-Fe НП сильно отличается от механизма проводимости «состояния с высокой проводимостью». На рис.3.26 представлена парциальная проводимость через каналы со спином вверх (кривая 1) и со спином вниз (кривая 2) для состояния «с низкой проводимостью» (межатомное расстояние $2.2\text{\AA}$). Из рис.3.26 видно, что транспорт есть только через канал со спином вверх на уровне Ферми ($\sim 1 G_0$), транспорт через канал со спином вниз равен нулю. Степень спиновой поляризации (g) возрастает до 0.99 для НП в «состоянии с низкой проводимостью» (рис. 3.24, б), кривая 4). Полученные результаты спектра проводимости показывают, что состояние «с низкой проводимостью» Pt-Fe НП представляет собой спин-фильтр систему.

В результате, проведенное исследование показало наличие двух энергетических состояний Pt-Fe НП с различными типами проводимости: спин-фильтр состояния «с низкой проводимостью» и спин-поляризованные состояния «с высокой проводимостью» с разностью энергий (ΔE), зависящей от межатомного расстояния в проводе.

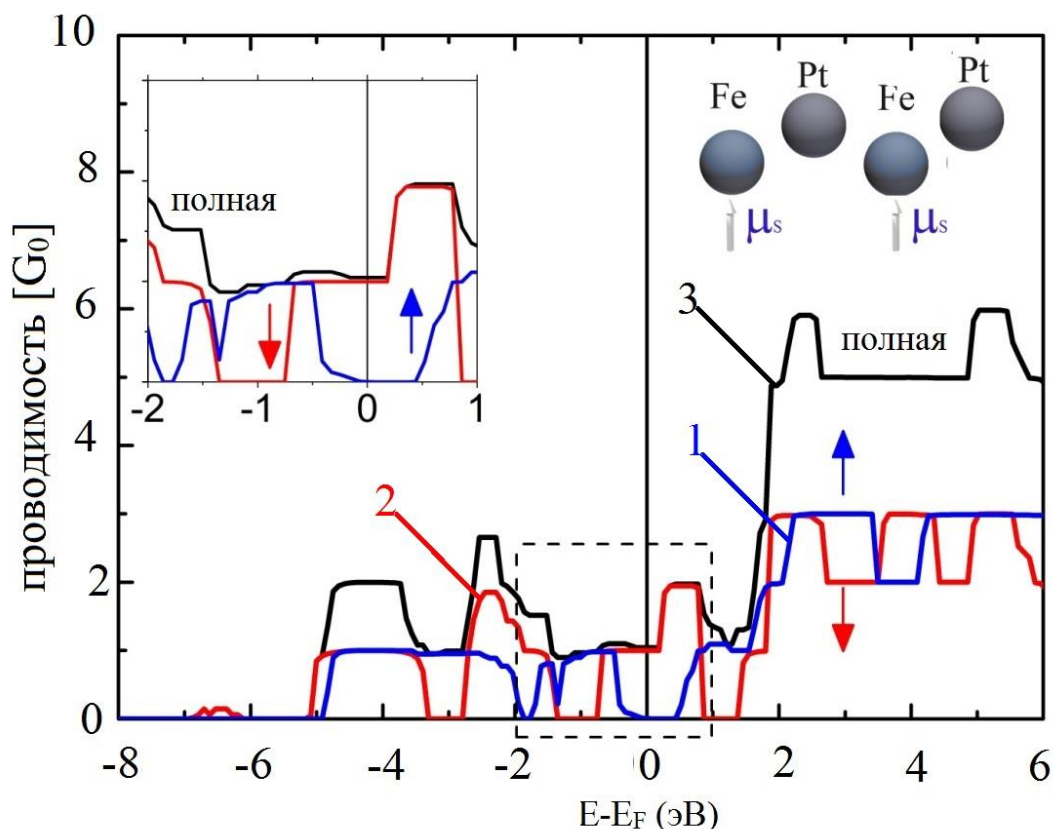


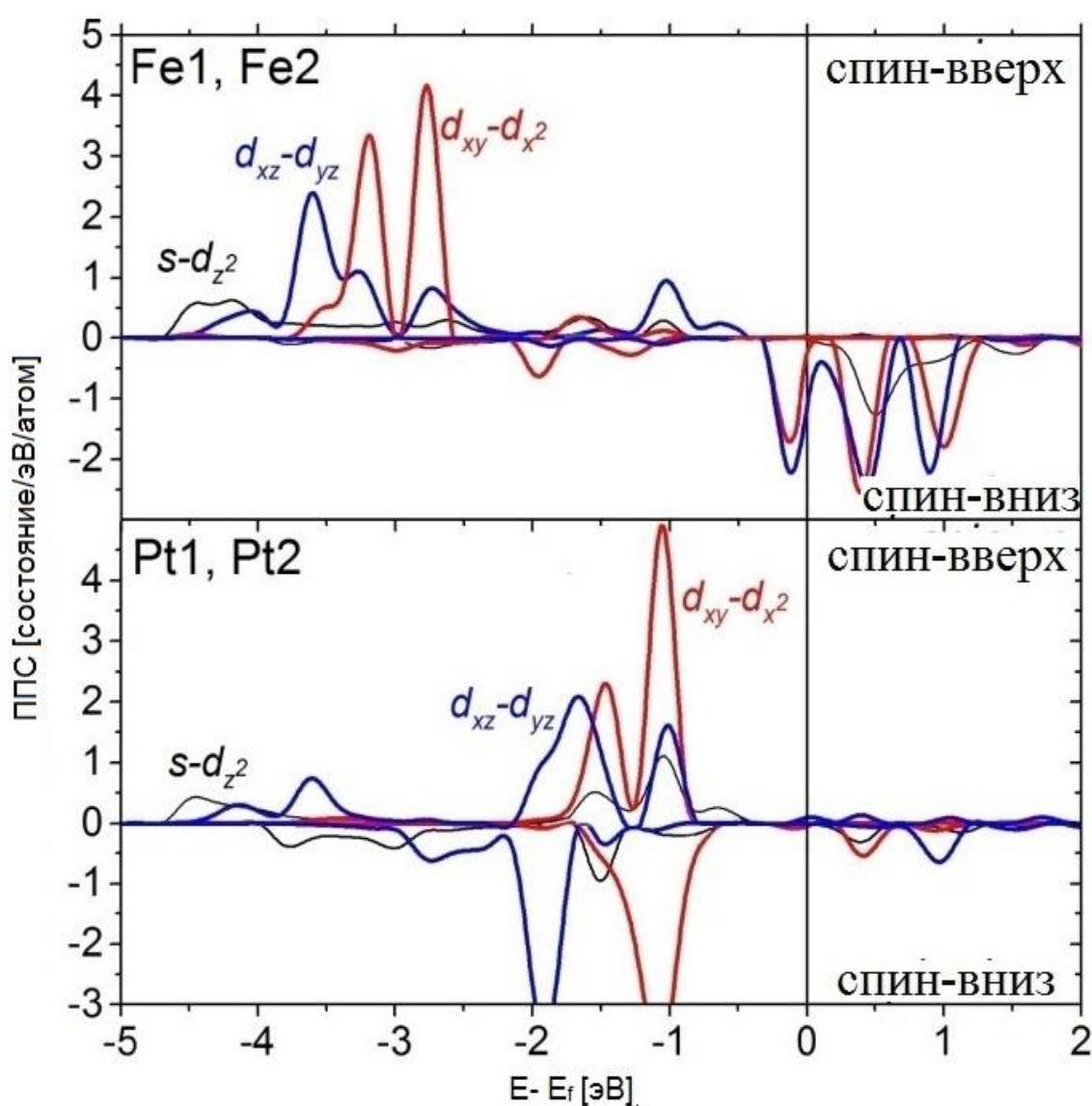
Рис.3.26. Проводимость $T(E)$ в Pt-Fe НП при среднем межатомном расстоянии $2.2 \text{ \AA}$ для «состояния с низкой проводимостью».

Для объяснения механизма проводимости и участия у ней двух энергетических состояний смешанных Pt-Fe НП нами было проведено исследование электронной структуры равномерно смешанных Pt-Fe НП. Расчеты электронной структуры показали причину возникновения спинового фильтра («состояние с низкой проводимостью») и спин-поляризованного («состояние с высокой проводимостью») в Pt-Fe проводе.

На рис.3.27 представлена ППС атомов Fe и Pt в зигзаговой конфигурации Pt-Fe НП при среднем межатомном расстоянии $2.2 \text{ \AA}$. В зонной структуре Pt-Fe НП образуются три гибридные зоны: $d_{xy} - d_x^2$, $s - d_z^2$ и $d_{xz} - d_{yz}$.

В состоянии спинового фильтра («состояние с низкой проводимостью», спиновый фильтр) образуется (рис. 3.27, а)) только $d_{xz} - d_{yz}$ гибридная - зона на уровне Ферми. Эта зона дает основной вклад в полную ПС на уровне Ферми. В то же время вклад от других гибридных зон остаётся незначительным. Новая- $d_{xz} - d_{yz}$ гибридная зона образована перекрытием электронных орбиталей в плоскости, ортогональной к оси провода, с помощью которого формируется только один канал проводимости, в результате чего общая проводимость Pt-Fe НП сильно снижается (до $1G_0$), поскольку в соответствии с принципом Паули возможно только одно направление спина электрона.

Другая зонная структура наблюдается в Pt-Fe НП в «состоянии с высокой проводимостью» (спин-поляризованное состояние): ($s - d_z^2$), ($d_{xz} - d_{yz}$) и ($d_{xz} - d_x^2$) состояния атомов Fe размещены на уровне Ферми (рис. 3.27, б). Все эти орбитали сильно гибридизованы с такими же орбиталями атомов Pt. На уровне Ферми формируется $s-d_z^2$ гибридная зона из орбиталей атомов Pt и Fe в Pt-Fe НП для состояния «с высокой проводимостью» (спин-поляризованное состояние) (рис. 3.27, б)). Эта гибридная зона формирует новую электронную орбиталь с аксиальной симметрией вдоль оси провода. Обе полу-заполненные орбитали $d_{xy} - d_x^2$, $d_{xz} - d_{yz}$ атома платины включены в процесс проводимости, поэтому возможны оба направления спина электрона.



а)

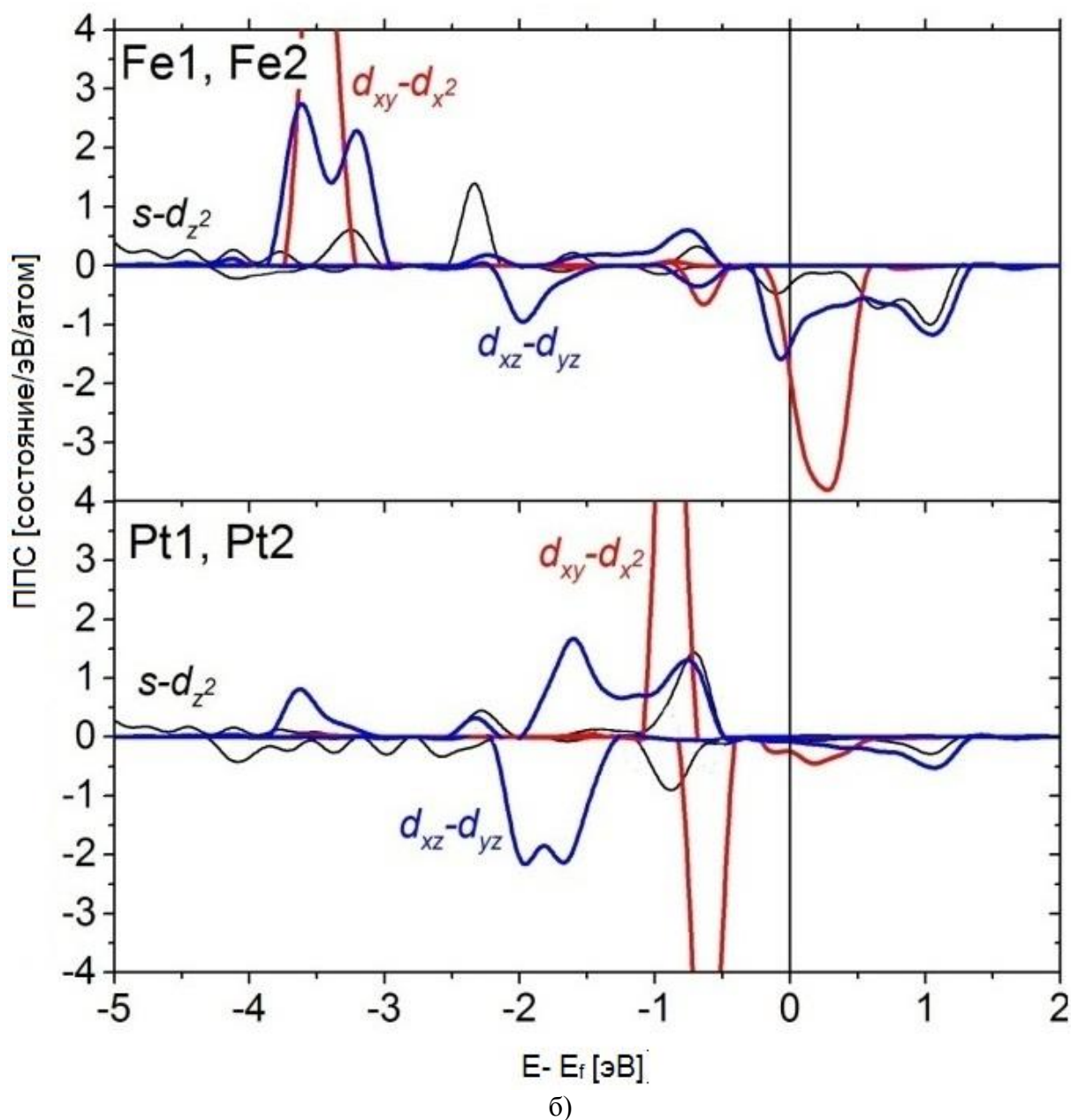


Рис. 3.27. Зависимость ППС атомов Fe и Pt в зиг-заговой конфигурации Pt-Fe НП при среднем межатомном расстоянии $2.2\text{\AA}$ от $E - E_f$: «спин-фильтр» состояние («состояние с низкой проводимостью») (а), спин-поляризованное состояние «состояние с высокой проводимостью» (б).

Слабый пик d_{xy} зоны также присутствует на уровне Ферми. Эти зоны ($s-d_z^2$ и $d_{xy} - d_x^2$, $d_{xz} - d_{yz}$) формируют два проводящих канала: канал со спином вверх ($2G_0$) и канал «со спином вниз» ($1G_0$). Так как в линейном Pt-Fe НП $s-d_z^2$ гибридная связь имеет аксиальную симметрию, спин-фильтр состояние не формируется. Расчёты показали, что в линейном Pt-Fe НП формируется только ($s - d_z^2$), гибридная зона за счет осевой симметрии провода и не образуется «состояние с низкой проводимостью» - спиновый фильтр.

В случае двух взаимодействующих Pt и Fe НП формируется только d_{xz} - d_{yz} гибридная связь, более энергетически выгодная в связи с исчезновением осевой симметрии электронной структуры, в результате «состояние с высокой проводимостью» становится невозможным. Таким образом в представленных результатах показано, что структура орбиталей и тип гибридизации сильно зависят от геометрии провода.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Показано, что в смешанных НК в исследованных конфигурациях (Ag-Au-Ag, Au-Ag-Ag, Co-Au-Co, Au-Co Co) добавление атомов Co увеличивает прочность контакта по сравнению с чистым золотом (увеличивается значение силы, необходимой для разрыва НК), а добавление атомов Ag приводит к увеличению диапазона межатомных расстояний, при которых возможно существование смешанного НК.

2. В смешанном НК конфигурации Au-Co-Au на расстояниях больше 10.56 Å происходит вытягивание атомов золота из электродов с образованием стабильных (по сравнению с чистыми золотыми НК) смешанных 5-ти атомных НК.

3. Смешение атомов благородных (Au) и переходных металлов (Pt, Pd) с атомами магнитных элементов приводит к стабилизации провода и повышению его устойчивости к деформациям «растяжения-сжатия».

4. Формирование стабильных одномерных сплавов наблюдается даже для тех элементов, которые не сплавляются в кристаллическом массиве – Au-Co. Во всех биметаллических нанопроводах при сжатии и переходе провода в конфигурацию «зиг-заг» происходит значительное уменьшение энергии его формирования. При этом наиболее выгодным является формирование биметаллических нанопроводов с атомами Fe или Co в качестве второго магнитного компонента.

5. Биметаллические нанопровода, образованные из атомов Pt, Pd, Au в качестве базового элемента и атомов Co, Fe, Ni в качестве второго магнитного компонента обладают магнитными свойствами. Максимальные значения магнитного момента соответствуют нанопроводам типа Pd-, Pt-, Au-Fe, что свидетельствует о максимальной намагниченности биметаллических одномерных систем с железом в качестве второго компонента.

6. Для биметаллических нанопроводов с атомами Fe в качестве второго магнитного компонента (Pt-Fe, Pd-Fe, Au-Fe) при растяжении наблюдается переход из ферромагнитного состояния в антиферромагнитное, сопровождающийся трансформацией провода из конфигурации «зиг-заг» в линейную.

7. Обнаружена зависимость проводящих свойств одномерных Pt -Fe нанопроводов от их геометрии. Обнаружено появление спиновой поляризации электронного транспорта в “зиг-заг” конфигурации НП при ферромагнитном упорядочении магнитных моментов атомов железа и ее исчезновение в линейном Pt -Fe нанопроводе с одинаковым в обоих случаях значением проводимости $1 G_0$.

8. Обнаружено два режима проводимости в «зигзаговых» конфигурациях Pt -Fe нанопроводов: «высокопроводящее состояние» и «низкопроводящее состояние». Для

«высокопроводящего состояния» величина проводимости через спин-вверх канал порядка $2 G_0$, а через спин-вниз канал $1 G_0$. Для «низкопроводящего состояния» транспорт есть только через спин-вверх канал на уровне Ферми ($\sim 1 G_0$), транспорт через спин-вниз канал равен нулю. («низкопроводящее состояние» является основным состоянием для «зигзаговой» конфигурации Pt-Fe нанопроводов).

9. Расчеты проводимости показали, что «низкопроводящее состояние» Au-Co и Pt-Fe нанопроводов представляет собой спин-фильтр систему.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

- [1] Tatsuya Konishi, Manabu Kiguchi, Kei Murakoshi, «Electric Conductance of Rh Atomic Contacts under Electrochemical Potential Control», Phys. Rev. B. 81, 125422 (2010)
- [2] Rodrigues, V., Fuhrer, T. Ugarte, «Signature of atomic structure in the quantum conductance of gold nanowire» Phys. Rev. Lett. 85, 4124–4127 (2000)
- [3] J.I Pascual, J. Mendez, J. Gomez-Herrero, A.M. Baro, N. Garcia «Quantum Contact in gold Nanostructures by Scanning Tunneling Microscopy» Phys. Rev. Lett. 71,12, 1852 (1993)
- [4] M. J. Lagos, F. Sato, P. A. S. Autreto, D. S. Galvao, V. Rodrigues, D. Ugarte, «Temperature effects on the atomic arrangement and conductance of atomic-size gold nanowires generated by mechanical stretching», Nanotechnology, 21, 485702 (2010)
- [5] J. K. Gimzewski, R. Möller, «Transition from the tunneling regime to point contact studied using scanning tunneling microscopy», Phys. Rev. B, 36, 1284 (1987)
- [6] Florian Strigl, Christopher Espy, Maximilian Bueckle, Elke Scheer, Torsten Pietsch, «Emerging magnetic order in platinum atomic contacts and chains», Nature Communications, 6, 6172 (2015)
- [7] R. H. M. Smit, C. Untiedt, A. I. Yanson, J. M. van Ruitenbeek, «Common Origin for Surface Reconstruction and the Formation of Chains of Metal Atoms», Phys. Rev. Lett. 87, 26 (2001)
- [8] Minhee Yun, Nosang V. Myung, Richard P. Vasquez, Choonsup Lee, Erik Menke, Reginald M. Penner, «Electrochemically Grown Wires for Individually Addressable Sensor Arrays», Nano Lett., 4, 3 (2004)
- [9] Stefan Egle, Cecile Bacca, Hans-Fridtjof Pernau, Magdalena Huefner, Denise Hinzke, Ulrich Nowak, Elke Scheer, «Magnetoresistance of atomic-size contacts realized with mechanically controllable break junctions», Phys. Rev. B ,81, 134402 (2010)
- [10] C. Zhou, C. J. Muller, M. R. Deshpande, J. W. Sleight, M. A. Reed, «Microfabrication of a mechanically controllable break junction in silicon», Appl. Phys. Lett., 67 (8), 1160 (1995).
- [11] H. Brune, M. Giovannini, K. Bromann, K. Kern, «Self - organized growth of nanostructure arrays on strain - relief patterns», Nature, 394, 451 (1998)
- [12] V. Repain, J. M. Berroir, S. Rousset, J. Lecoer, «Growth of self - organized cobalt nanostructures on Au(111) vicinal surfaces», Surf. Sci., 447, L152 (2000)
- [13] S. Snow, P. M. Campbell, D. Park , «Metal point contacts and metal-oxide tunnel barriers fabricated with an AFM», Superlattices and Microstructures, 20, 545 (1996)
- [14] E. S. Snow, D. Park, P. M. Campbell, «Single-atom point contact devices fabricated with an atomic force microscope», Appl. Phys. Lett., 69, 269 (1996)

-
- [15] H. Ohnishi, Y. Kondo, K. Takayanagi, «Quantized conductance through individual rows of suspended gold atoms», *Nature*, 395, 780 (1998)
- [16] V. Rodrigues, D. Ugarte, «Real-time imaging of atomistic process in one-atom-thick metal junctions», *Phys. Rev. B*, 63, 073405 (2001)
- [17] H. Ohnishi, Y. Kondo, K. Takayanagi, «Suspended Gold Nanowires: ballistic transport of electrons», *JSAP International*, 3 (2001)
- [18] C. Z. Li, N. J. Tao, «Quantum transport in metallic nanowires fabricated by electrochemical deposition/dissolution», *Appl. Phys. Lett.*, 72, 894 (1998)
- [19] K. S. Ralls, R. A. Buhrman, «Defect interactions and noise in metallic nanoconstrictions», *Phys. Rev. Lett.*, 60, 2434 (1988)
- [20] H. Hegger, B. Huckestein, K. Hecker, M. Janssen, A. Freimuth, G. Reckziegel, R. Tuzinski, «Fractal conductance fluctuations in gold nanowires», *Phys. Rev. Lett.*, 77, 3885 (1996)
- [21] Y. Kondo, K. Takayamagi, «Gold nanobridge stabilized by surface structure», *Phys. Rev. Lett.*, 79, 3445 (1997)
- [22] T.W. Fishlock, A. Oral, R.G. Egdell, J.B. Pethica, «Manipulation of atoms across a surface at room temperature», *Nature*, 404, 743 (2000)
- [23] Andrei Sokolov, Chunjuan Zhang, Evgeny Y. Tsymbal, Jody Redepenning, Bernard Doudin, «Quantized magnetoresistance in atomic-size contacts», *Nature Nanotechnology*, 2, 171-175 (2007)
- [24] Arash Jamshidi, Steven L. Neale, Kyoungsik Yu, Peter J. Pauzauskie, Peter James Schuck, Justin K. Valley, Hsan-Yin Hsu, Aaron T. Ohta Ming C. Wu, «Dynamic, Low-Power, and Light-Actuated Patterning of Nanoparticles», *Nano Lett.*, 9 (8), 2921–2925 (2009)
- [25] Christian Obermair, Andreas Wagner, Thomas Schimmel, «The atomic force microscope as a mechano-electrochemical pen» *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 21 659-6642 (2011)
- [26] Christian Obermair, Marina Kress, Andreas Wagner, Thomas Schimmel, Beilstein, «Reversible mechano-electrochemical writing of metallic nanostructures with the tip of an atomic force microscopy», *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 3, 824-830 (2012)
- [27] G. Larrieu and X.-L. Han, «Vertical nanowire array-based field effect transistors for ultimate scaling», *Nanoscale*, 5, 2437-2441 (2013)
- [28] Hrkac G, Dean J, Allwood D.A., *Philos Trans A Math*, «Nanowire spintronics for storage class memories and logic», *Phys. Eng. Sci*, 369, 1948, 3214-3228 (2011)
- [29] Bograchev D. A., Volgin V., Davydov A., «Simple model of mass transfer in template synthesis of metal ordered nanowire arrays», *Electrochimica Acta.*, 96, 1-7 (2013)

-
- [30] Ying Cao, Guoying Wei, Hongliang Ge, Yundan Yu, «Synthesis and Magnetic Properties of NiCo Nanowire Array by Potentiostatic Electrodeposition», *Int.J.Eleetrochem.Sci.*, 9, 5272-5279 (2014)
- [31] K. Xiaoming et al., «Memory Effect in Magnetic Nanowire Arrays», *Adv. Materials*, 23, 1393 (2011)
- [32] C. Robertson, R. Beanland, S. A. Boden, A. L. Hector, R. J. Kashtiban, J. Sloan, D. C. Smith A. Walcarius, «Ordered mesoporous silica films with pores oriented perpendicular to a titanium nitride substrate», *Phis. Chem. Chem. Phys.*, 17, 4763-4770 (2015)
- [33] W. Fan, Xin-Gao Gong, «A Density functional theory study Study of magnetic anisotropies of one dimentional Ni Chains and magnetism of 3D transition metals on Au(110)-(1(1 × 2)2)surface », *Surf. Rew. And Lett.*, 15(5), 567(2008)
- [34] J.C. Tung, G.Y. Guo, «An ab initio study of the magnetic and electronic properties of Fe, Co, and Ni nanowires on Cu(001) surface», *Computer Physics Communications*, 182, 84 (2011)
- [35] S.K. Arora, B.J. O'Dowd, C.Nistor, T. Balashov, «Structural and magnetic properties of planar nanowire arrays of Co grown on oxidized vicinal silicon (111) templates», *Journal of Applied Physics*, 111, 07E342, (2012)
- [36] M.Krawiec, «Structural model of the Au-induced Si(553) surface: Double Au rows», *Phys. Rev. B*, 81, 115436 (2010)
- [37] V. Rodrigues, J. Bettini, A. R. Rocha, L. G. C. Rego, D. Ugarte, «Quantum conductance in silver nanowires: Correlation between atomic structure and transport properties», *Phys. Rev. B*, 65, 153402 (2002)
- [38] V.Rodrigues, J. Bettini, P. C. Silva, D. Ugarte, «Evidence for Spontaneous Spin-Polarized Transport in Magnetic Nanowires», *Phys. Rev. Lett.* 91, 9 (2003)
- [39] J. Bettini, F. Sato, P.Z. Coura, S.O. Dantas, D.S. Galvao and D. Ugarte, «Experimental realization of suspended atomic chains composed of different atomic species», *Nature Nanotechnology* 1, 182 (2006)
- [40] Zhiyong Zhang, MeijunLi, Zili Wu,Wenzhen Li, «Ultra-thin Pt-Fe-nanowires as durable electrocatalysts for fuel cells», *Nanotechnology*, 22, 015602 (2011)
- [41] T. Yoshino, K Ando, K Harii, H Nakayama, Y Kajiwarra, E Saitoh, «Quantifying spin mixing conductance in F/Pt ($F = \text{Ni, Fe, and Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$) bilayer film», *Journal of Physics: Conference Series*, 266, 012115 (2011)
- [42] C. Cacho, Y. Lassailly, H.-J. Drouhin, G. Lampel, J. Peretti, «Spin Filtering of Free Electrons by Magnetic Multilayers: Towards an Efficient Self-Calibrated Spin Polarimeter», *Phys. Rev. Lett.*, 88, 6 (2002)

-
- [43] Zhi-Min Liao, Ya-Dong Li, Jun Xu, Jing-Min Zhang, Ke Xia, Da-Peng Yu, «Spin-Filter Effect in Magnetite Nanowire», *Nano. Lett.*, 6, 6, 1087-1091 (2006)
- [44] W. T. Geng, Kwang S. Kim, «Linear monatomic wires stabilized by alloying: Ab initio density functional calculations», *Phys. Rev. B* 67, 233403 (2003)
- [45] LI Ai-Yu, WANG Xiao-Chun, WEN Yu-Hua, ZHU Zi-Zhong, «TiNi Monatomic Chains Stabilized by Alloying: a First-Principles Study», *Chin. Phys. Lett.* 23,1, 182 (2006)
- [46] Junhua Wang, Chulsu Jo and Ruqian Wu, «Magnetic properties of Fe-5d (Os, Ir, and Pt) nanowires encapsulated in carbon nanotubes», *Appl. Phys. Lett* 92, 032507 (2008)
- [47] Subramanian K. R. S. Sankaranarayanan, Venkat R. Bhethanabotla, Babu Joseph, «Molecular dynamics simulation of temperature and strain rate effects on the elastic properties of bimetallic Pd-Pt nanowires», *Phys. Rev. B*, 76, 134117 (2007)
- [48] T. Cagin, Y. Kimura, Y. Qi, H. Li, H. Ikeda, W. L. Johnson, and W. A. I. Goddard, «Bulk Metallic Glasses», *MRS Symposia Proceedings* 554, Materials Research Society, Pittsburgh, 43 (1999)
- [49] Agrait N., Yeyati A. L., van Ruitenbeek J. M., «Quantum properties of atomic-sized conductors», *Phys. Rep.*, 377, 81–279 (2003)
- [50] Prinz G.A. «Spin-polarized transport», *Physics Today*, 48, 43, 53 (1995)
- [51] D. Spisak, J. Hafner, «Magnetism of ultrathin wires suspended in free space and adsorbed on vicinal surfaces», *Phys. Rev. B*, 67, 214416 (2003)
- [52] H. Nabika, K. Akamatsu, M. Mizuhata, A. Kajinami, S. Deki, «Microstructure and electron transport properties of $\text{Au}_x\text{Co}_{1-x}$ nano-alloys embedded in polyacrylonitrile thin films», *J. Mater. Chem.*, 12, 2408 (2002)
- [53] Y. Miura, R. Mazzarello, A. D. Corso, A. Smogunov, E. Tosatti, «Monatomic Au wire with a magnetic Ni impurity: Electronic structure and ballistic conductance», *Phys. Rev. B*, 78, 205412, (2008)
- [54] A. Enomoto, S. Kurokawa, A. Sakai, «Quantized conductance in Au-Pd and Au-Ag alloy nanocontacts», *Phys. Rev. B*, 65, 125410 (2002)
- [55] K. Palotás, B. Lazarovits, L. Szunyogh, P. Weinberger, «Ab initio study of the electric transport in gold nanocontacts containing single impurities», *Phys. Rev. B*, 70, 134421, (2004)
- [56] Víctor M. García-Suárez, David Zs. Manrique, Colin J. Lambert, Jaime Ferrer, «Anisotropic magnetoresistance in atomic chains of iridium and platinum from first principles», *Phys. Rev. B*, 79, 060408(R), (2009)
- [57] Sz. Csonka, A. Halbritter, G. Mihaly, «Conductance of Pd-H nanojunctions», *Phys. Rev. Lett.* 93, 016802 (2004)

-
- [58] Xiaojun Wu, Qunxiang Li, Jinlong Yang, «Electronic transport properties of Pd-H junctions between two PdH_x (x=0,0.25,0.5,0.75,1) electrodes: A nonequilibrium Green's function study», *Phys. Rev. B*, 72, 115438 (2005)
- [59] N. V. Skorodumova, S. I. Simak, A. E. Kochetov, B. Johansson, «Ab initio study of electronic and structural properties of gold nanowires with light-element impurities», *Phys. Rev. B*, 75, 235440 (2007)
- [60] R.N. Barnett, H. Hakkinen, A.G. Scherbakov, U. Landman, «Hydrogen Welding and Hydrogen Switches in a Monatomic Gold Nanowire», *Nano Letters*, 4 (10), 1845-1852 (2004)
- [61] Yuanhua Qi, Daren Guan, Yuansheng Jiang, Yujun Zheng, Chengbu Liu, «How Do Oxygen Molecules Move into Silver Contacts and Change Their Electronic Transport Properties?», *Phys. Rev. Lett.* 97, 256101 (2006)
- [62] Zhiyong Zhang, Meijun Li, Zili Wu, Wenzhen Li, «Ultra-thin PtFe-nanowires as durable electrocatalysts for fuel cells», *Nanotechnology*, 22, 015602 (2011)
- [63] 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 Atomic Wires», *Phys. Rev. Lett.* 93, 7 (2004)
- [64] Y. Mokrousov, G. Bihlmayer, S. Heinze, S. Blugel, «Giant Magnetocrystalline Anisotropies of 4d Transition-Metal Monowires», *Phys. Rev. Lett.* 96, 147201 (2006)
- [65] A. Smogunov, A. Dal Corso, A. Delin, R. Weht, E. Tosatti, «Colossal magnetic anisotropy of monatomic free and deposited platinum nanowires», *Nature Nanotechnology* 3, 22 (2007)
- [66] Zhiyong Zhang, Meijun Li, Zili Wu, Wenzhen Li, «Ultra-thin PtFe-nanowires as durable electrocatalysts for fuel cells», *Nanotechnology*, 22, 015602 (2011)
- [67] Jiang-lan Shui, Chen Chen, James C. M. Li, «Evolution of Nanoporous Pt-Fe Alloy Nanowires by Dealloying and their Catalytic Property for Oxygen Reduction Reaction», *Adv. Funct. Mater.*, 21, 3357–3362 (2011)
- [68] A. Grigoriev, N.V. Skorodumova, S. I. Simak, G. Wendin, B. Johansson, R. Ahuja, «Electron Transport in Stretched Monoatomic Gold Wires» *Phys. Rev. Lett* 97, 236807 (2006)
- [69] I. K. Yanson, O. I. Shklyarevskii, Sz. Csonka, H. van Kempen, S. Speller, A. I. Yanson, J. M. van Ruitenbeek, «Atomic-Size Oscillations in Conductance Histograms for Gold Nanowires and the Influence of Work Hardening» *Phys. Rev. Lett* 95, 256806 (2005)
- [70] 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)

-
- [71] Hubert Klein, Thomas Leoni, Remi Zoubkoff, Philippe Dumas, Andrés Sa ul, «Conductance fluctuations in gold point contacts: an atomistic picture», *Nanotechnology* 23 235707 (2012)
- [72] Liqin Ke, Mark van Schilfgaarde, Takao Kotani P .A. Bennett, «Ballistic conductance calculation of atomic-scale nanowires of Au and Co», *Nanotechnology* 18 095709 (2007)
- [73] S. Di Napoli, A. Weichselbaum, P. Roura-Bas, A. A. Aligia, Y. Mokrousov, S. Blugel, «Non-Fermi-Liquid Behavior in Transport Through Co-Doped Au Chains», *Phys. Rev. Lett.* 110, 196402 (2013)
- [74] H. D. Chopra, S. Z. Hua, «Ballistic magnetoresistance over 3000% in Ni nanocontacts at room temperature», *Phys. Rev. B*, 66, 020403(R) (2002)
- [75] Stuart S. P. Parkin, «Magnetic Domain-Wall Racetrack Memory», *Science* 320, 190 (2008)
- [76] Masamitsu Hayashi, «Current-Controlled Magnetic Domain-Wall Nanowire Shift Register», *Science* 320, 209, 54587 (2008)
- [77] J. Fernández-Rossier, David Jacob, C. Untiedt, J. J. Palacios, «Transport in magnetically ordered Pt nanocontacts», *Phys. Rev. B*, 72, 224418 (2005)
- [78] Renato B. Pontes, E. Z. da Silva, A. Fazzio, Antonio J. R. da Silva, «Symmetry Controlled Spin Polarized Conductance in Au Nanowires» *J. AM. CHEM. SOC.*, 130, 9897–9903 (2008)
- [79] Puspamitra Panigrahi and Ranjit Pati, «Controlling interlayer exchange coupling in one-dimensional Fe/Pt multilayered nanowire», *Phys. Rev. B* 79, 014411 (2009)
- [80] C. Cacho, Y. Lassailly, H.-J. Drouhin, G. Lampel, J. Peretti, «Spin Filtering of Free Electrons by Magnetic Multilayers: Towards an Efficient Self-Calibrated Spin Polarimeter», *Phys. Rev. Lett.* 88, 6 (2002)
- [81] Zhi-Min Liao, Ya-Dong Li, Jun Xu, Jing-Min Zhang, Ke Xia, Da-Peng Yu, «Spin-Filter Effect in Magnetite Nanowire», *Nano Letters*, 6, 61087-1091 (2006)
- [82] Н.Марч, В.Кон, П.Вашишта, С.Лундквист, А.Уильямс, У.Барт, Н.Л нг, «Теория неоднородного электронного газа», М.: Мир, (1987)
- [83] A.Gonis, «Theoretical materials science», (2000)
- [84] P. N. Molin, «Solid State Storage of Hydrogen in Magnesium Alanate -a Density Functional Study», Department of Physics University of Oslo, (2005).
- [85] E. P. Wigner, «Effects of the electron interaction on the energy levels of electrons in metals» *Trans. Faraday. Soc.* 34. 678 (1938).
- [86] D. M. Ceperly, J. Alder B, «Ground state of the electron gas by a stochastic method», *Phys. Rev. Lett.*, 45, 56 (1980)
- [87] В.Кон, «Электронная структура вещества — волновые функции и функционалы плотности», *УФН*, 172, 3, 336 (2002)

-
- [88] J. P. Perdew, A. Zunger, «Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems» *Phys. Rev. B.* 23, 5048 (1981)
- [89] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, «Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients», *Rev. Mod. Phys.* 64, 4, 1045 (1992)
- [90] M. Fuchs, M. Scheffler, «Ab initio pseudopotentials for electronic structure calculations of poly-atomic systems using density-functional theory», *Comp. Phys. Commun.*, 119, 67 (1999)
- [91] M. Eder, E. G. Moroni, J. Hafner, «Structure and magnetic properties of thin Mn/Cu(001) and CuMn/Cu(100) films», *Surf. Sci.* 423, 1, 244 (1999)
- [92] 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)
- [93] P. Blochl, «Projector augmented-wave method» *Phys. Rev. B* 50, 17953 (1994)
- [94] P. E. Blochl, «Projector-augmented wave method: An introduction». <http://www.pt.tu-clausthal.de/atp/>
- [95] O. F. Sankey, D. J. Niklewski, «Ab initio multicenter tight-binding model for molecular-dynamics simulations and other applications in covalent systems», *Phys. Rev. B*, 40, 3979 (1989)
- [96] José M Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, and D. Sánchez-Portal, «The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation», *J. Phys. Condens. Matter*, 14, 2745 (2002)
- [97] E. C. Stoner, «Collective electron specific heat and spin paramagnetism in metals» *Proc. Roy. Soc. Ser. A.*, 154, 656 (1936)
- [98] E. C. Stoner, «Collective electron ferromagnetism in metals and alloys» *J. Phys. Radium*, 12 (3), 372 (1951)
- [99] M. Buttiker, «Scattering theory of current and intensity noise correlations in conductors and wave guides», *Phys. Rev. B*, 46, 12485 (1992)
- [100] R. Landauer, «Electrical resistance of disordered one-dimensional lattices», *Phil. Mag.*, 21, 863 (1970)
- [101] S. Sanvito, to appear on : «Handbook of Computational Nanotechnology»
- [102] S. Sanvito, C. J. Lambert, J. H. Jefferson, A. M. Bratkovsky, «General Green's-function formalism for transport calculations with spd Hamiltonians and giant magnetoresistance in Co- and Ni-based magnetic multilayers», *Phys. Rev. B*, 59, 11936 (1999)
- [103] A. R. Rocha, V. M. García-Suárez, S. Bailey, C. Lambert, J. Ferrer, S. Sanvito, «The Smeagol method for spin- and molecular-electronics», *Phys. Rev. B*. 73, 085414 (2006)

-
- [104] Hendrik J. Monkhorst, James D. Pack, «Special points for Brillouin-zone integrations», Phys. Rev. B, 13, 5188 (1976).
- [105] Е. М. Смелова, К. М. Цысарь, Д. И. Бажанов, А. М. Салецкий, «Атомная и электронная структуры смешанных проводов Au и Co. Исследование методом первопринципной молекулярной динамики», Письма в ЖЭТФ, 93, 3, 139-142 (2011)
- [106] Tsysar K.M., Bazhanov D.I., Smelova E.M., Saletsky A.M., «Emergence of giant magnetic anisotropy in freestanding Au/Co nanowires», Applied Physics Letters, 101, 043108-043112 (2012)
- [107] Е.М. Смелова, А.Л. Клавсюк, К.М. Цысарь, А.М. Салецкий, «Исследование механических и электронных свойств Ag-Au и Co-Au наноконтактов методом первопринципной молекулярной динамики», Вестник Московского Университета Серия 3. Физика. Астрономия, 1, 88-91 (2013)
- [108] N. V. Skorodumova, S. I. Simak, A. E. Kochetov, B. Johansson, «Length dependence of the electronic and structural properties of monoatomic gold wires», Phys. Rev. B 72, 193413 (2005)
- [109] A. R. Miedema, P. F. de Shatel, F. R. de Boer, «Cohesion in Alloys—Fundamentals of a Semiempirical Model», Physica 100B, 1–28 (1980)
- [110] X. Zheng, S. Liu, X. Chen, J. Cheng, C. Si, Z. Pan, A. Marcelli, W. Chu, Z. Wu, « Synthesis and Characterization of Cu-Pt Bimetallic Nanoparticles» J. Phys. Conf. Ser. 430, 012037 (2013)
- [111] A. Fortunelli and A. M. Velasco, «Structural and electronic properties of Pt/Fe nanoclusters from EHT calculations», J. Mol. Struct.: Theochem. 487(3), 251–266 (1999)
- [112] Tsysar K.M., Bazhanov D.I., Smelova E.M., Saletsky A.M. , «Effect of alloying of magnetic and non-magnetic low reactivity atoms into atomic chain», Phys. Status Solidi B, 251, 4, 871-876 (2014)
- [113] Smelova E.M., Tsysar K.M., Saletsky A.M., «Emergence of spin-filter states in Pt-Fe nanowires», Physical Chemistry Chemical Physics, 16, 8360-8366 (2014)
- [114] M. Kan, J. ZhouQ. SunY. Kawazoeand P. Jena, «The Intrinsic Ferromagnetism in a MnO₂ Monolayer», J. Phys. Chem. Lett. 4, 3382–3386 (2013)
- [115] M. M. Otrokov, G. Fischer, P. Buczek, A. Ernst, E. V.Chulkov, «Search for stable ferromagnets among A(IV)/Fe digital alloys (A(IV) = Si, Ge) using first- principles calculations», Phys. Rev. B 86, 184418 (2012)
- [116] K. M. Tsysar; E. M. Smelova, D. I. Bazhanov and A. M. Saletsky, «Effect of stretching-contraction deformations on the magnetic ordering state of mixed Pd-Fe nanowires», JETP Lett., 94(3), 228–232 (2011)

-
- [117] K. M. Tsysar, D. I. Bazhanov, A. M. Saletsky, V. S. Stepanyuk, W. Hergert, «Effect of hydrogen impurity atoms and molecules on the atomic structure of palladium nanocontacts», *Phys. Solid State*, 52(3), 641-648 (2010)
- [118] G. A. Sawatzky, W. Geertsman, C. Haas, «Magnetic interactions and covalency effects in mainly ionic compounds », *J. Magn. Magn. Mater.*, 3, 37 (1976)
- [119] Е. М. Смелова, К. М. Цысарь, А. М. Салецкий, «Электронная квантовая проводимость в биметаллических Pt-Fe нанопроводах», *Известия РАН, Серия физическая*, 78, 2, 149-151, (2014)
- [120] A. Delin, E. Tosatti, «Magnetic phenomena in 5d transition metal nanowires», *Phys. Rev. Lett.*, 95, 256806 (2005)
- [121] R. Rocha, V. M. García-Suárez, S. Bailey, C. Lambert, J. Ferrer, S. Sanvito, «Spin and molecular electronics in atomically generated orbital landscapes», *Phys. Rev. B*, 73, 085414 (2006)
- [122] W. Nawrocki, «Electrical and thermal properties of nanowires in quantum regime», *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 23107-112 (2010)
- [123] Kenji Yuki, Akihiro Enomoto, Akira Sakai, «Bias-dependence of the conductance of Au nanocontacts at 4 K», *Applied Surface Science* 169-170, 489-492 (2001)
- [124] B. Susla, M. Wawrzyniak, J. Barnas, W. Nawrocki, «Conductance quantization in magnetic and nonmagnetic metallic nanowires», *Materials Science-Poland*, 25, 2 (2007)
- [125] G.A.Nemnes, S.Antohe, «Spin filtering in graphene nanoribbons with Mn-doped boron nitride inclusions», *Materials Science and Engineering B*, 178, 1347 (2013)
- [126] G.A.Nemnes, «Spin-Filtering Effects in Würtzite and Graphite-Like AlN Nanowires with Mn Impurities», *Journal of Nanomaterials*, 408475 (2013)