

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. Ломоносова

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
Кафедра общей физики

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

студентки 605 группы
Смеловой Е.М.

**«ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЗОЛОТЫХ И
СМЕШАННЫХ Au-Co НАНОКОНТАКТОВ И НАНОПРОВОДОВ»**

Научный руководитель:
к.ф.- м.н., ассистент А.Л. Клавсюк

Допущена к защите

«22»декабря 2010 г.

Заведующий кафедрой

Общей физики

Доктор физ.-мат. наук

Профессор _____ А.М. Салецкий

МОСКВА 2010 г.

Содержание.

Введение.....	2
1. Экспериментальное и теоретическое исследование наноконтактов (обзор литературы).....	4
1.1. Способы формирования наноконтактов	4
1.2. Проводимость наноконтактов.....	6
1.3. Магнитные свойства нанопроводов и наноконтактов 4d и 5d металлов.....	9
1.4. Влияние примесей на магнитные и электронные свойства нанопроводов и наноконтактов.....	12
2. Метод исследования и модель исследования.	14
2.1. Теория функционала электронной плотности.	14
2.2. Расчет сил методом первопринципной молекулярной динамики.	20
2.3. Метод псевдопотенциалов.....	20
2.3.1. Рав-метод.....	23
2.4. Описание модели исследования Au наноконтактов и нанопроводов.....	27
3. Исследование геометрии и электронных свойств золотых и смешанных Au–Co нанопроводов и наноконтактов.....	31
3.1. Исследование геометрии и электронных свойств одномерных Au нанопроводов.....	31
3.2. Исследование атомной геометрии и электронных свойств одномерных смешанных Au–Co нанопроводов.....	35
3.3. Исследование атомной геометрии и электронных свойств золотых наноконтактов.....	46
3.4. Исследование геометрии и магнитных свойств одномерных смешанных Au–Co наноконтактов	49
4. Выводы.....	54
5. Список литературы.....	55

Введение.

Бурное развитие электроники, приводящее к постоянной миниатюризации элементов интегральных микросхем, ставит перед физиками новые задачи. В частности, появляется необходимость создания проводников сверхмалых токов, а также наноструктур с необычными магнитными и электронными свойствами. Подобными свойствами обладают одномерные металлические наноструктуры, такие как наноконтакты¹ между двумя электродами. Таким образом, получение металлических наноконтактов с контролируруемыми свойствами является на сегодняшний день одной из интереснейших и весьма актуальных задач.

Если наноконтакт магнитный, то через него возможно протекание спин-поляризованного тока, такие контакты могут рассматриваться в качестве спиновых фильтров, поскольку могут пропускать электроны преимущественно одной спиновой поляризации. Интерес к этим наноструктурам объясняется возможностью применения наноконтактов в устройствах спинтроники. Спинтроника (spintronics) — это область квантовой электроники, в которой для физического представления информации наряду с зарядом используется спин частиц. Следует особо подчеркнуть, что проводимость наноконтактов носит квантовый характер, так как ток в этих структурах может переноситься одним лишь электроном (баллистический транспорт). Поэтому проводимость наноконтактов в значительной степени зависит от свойств их атомной и электронной структуры, а также от их химического состава. Несмотря на то, что впервые металлические наноконтакты были получены в 1998 году, только 2002 году была впервые установлена взаимосвязь между магнитными свойствами и проводимостью наноконтактов [1], получившая название баллистического магнетосопротивления.

Особый интерес исследователей связан с изучением одномерных структур d элементов, поскольку они могут обладать уникальными физическими и химическими свойствами. Изучение свойств металлических наноконтактов и нанопроводов основывается на детальном анализе межатомного взаимодействия и его изменения в зависимости от различных факторов. Оценка проводится с помощью первопринципных методов расчета атомной и электронной структуры. Самосогласованные расчеты из первых принципов являются очень сильным и точным инструментом в решении задачи определения физико-химических свойств материалов и структур (одиночные атомы, кластеры, пленки, сплавы и др.). Главное достоинство теоретических методов исследования на основе первопринципных

¹ Наноконтакты – квазиодномерные структуры, представляющие собой атом или цепочку атомов, соединяющие две поверхности. Нанопровода – бесконечная цепочка атомов, которая является идеализированным случаем наноконтактов и используется для упрощения расчетов и теоретических моделей при исследовании наноконтактов.

расчетов заключается в использовании фундаментальных знаний, выраженных в строгой математической формулировке без использования различных подгоночных переменных и параметров. По этой причине результаты таких исследований обеспечивают прочную основу для развития и разработки новых феноменологических концепций.

На сегодняшний день хорошо известно, что у ряда материалов, не обладающих магнитными свойствами в кристаллическом массиве, возникают магнитные свойства в структурах низкой размерности (кластеры, монослои, поверхности, провода контакты) [2,3,4]. При этом особо надо подчеркнуть, что квантовый транспорт через наноконтакты очень сильно зависит и от атомной структуры наноконтакта, и от его геометрии и от наличия в нём примесных атомов и молекул лёгких газов, также на квантовый ток через наноконтакт может влиять атомный состав наноконтакта или провода.

Настоящая работа посвящена изучению квантовых свойств золотых нанопроводов и наноконтактов, а так же смешанных нанопроводов (Au-Co), которые в значительной степени зависят от свойств их атомной и электронной структуры, наличия примесей, а также от их химического состава.

Структура диплома:

Глава I содержит обзор литературы, посвященной современным достижениям в создании металлических наноконтактов и исследовании их свойств.

В Главе II представлен метод расчета атомной и электронной структуры наноконтактов.

В Главе III рассматриваются структурные свойства и квантовые эффекты в наноконтактах.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы.

1. Экспериментальное и теоретическое исследование свойств наноконтактов (обзор литературы)

1.1. Способы формирования наноконтактов.

На данный момент существует большое количество различных экспериментальных методов получения наноконтактов и нанопроводов . Все эти методы можно разделить на две основные группы: к первой группе относятся методы самоорганизации наноструктур. При их использовании конечная конфигурация провода или наноконтакта определяется исключительно энергетическими характеристиками взаимодействия между атомами в системе при заданных внешних условиях. Ко второй группе методов можно отнести методы наноформирования , в которых формирование наноструктур происходит посредством манипулирования отдельными атомами. При использовании методов наноформирования возможно контролировать атомное строение и геометрию получаемых наноструктур. Однако, их использование требует дополнительного детального анализа стабильности получаемых наноструктур при изменении внешних условий, исследования их устойчивости к упругим деформациям напряжения.

К методам самоорганизации можно отнести метод формирования наноконтактов и нанопроводов с помощью сканирующей туннельной микроскопии (СТМ).[5,6,7]. При помощи СТМ проводятся исследования проводящих свойств наноструктур. В процессе СТМ исследований между электродами (зондом СТМ и изучаемой поверхностью образца) спонтанно формируются наноконтакты, непосредственно в месте соприкосновения СТМ зонда с поверхностью. На рисунке (Рис.1) схематично представлен процесс формирования контактов между зондом СТМ и изучаемой поверхностью. Образование контактов может привести к возникновению туннельного электронного транспорта. Первое упоминание в статьях о получении и изучении свойств наноконтактов при помощи СТМ принадлежит Гимзевски и Мюллеру [8]. Сегодня многие экспериментальные работы посвящены СТМ исследованию процессов образования, изучению свойств электронной и атомной структуры. Однако метод СТМ дает возможность изучать свойства проводимости наноконтактов, но не дает представления об их атомной структуре. Поэтому для исследования геометрии наноконтактов, полученных с помощью СТМ, используется комбинация различных методов.

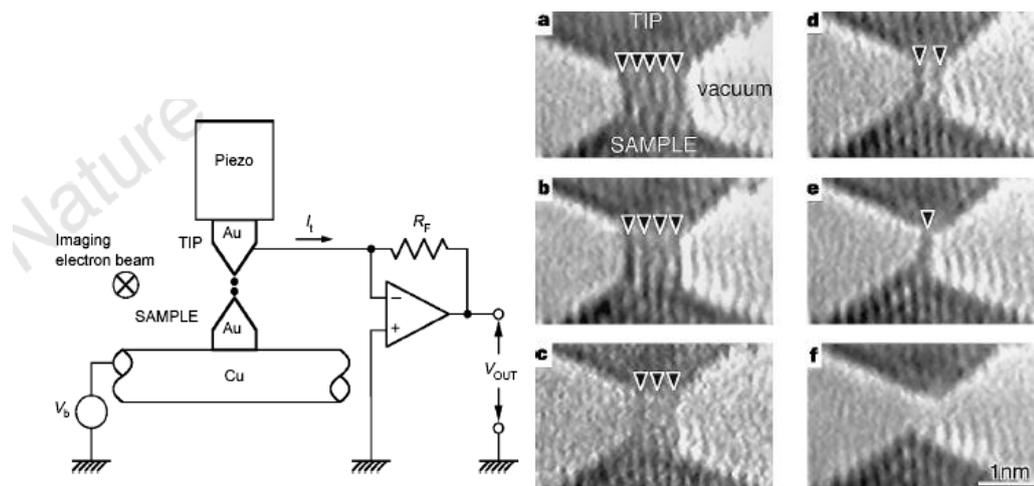


Рис.1 Формирование наностов Au методом СТМ [1]

К методам самоорганизации также относится метод механического контролируемого разрыва контакта (МКРК), при котором контакт формируется в местах разрывов цельных кристаллических массивов [9]

Механический метод формирования наноконтактов основанный на контролируемом разрыве начального куска металла , например когда разрыв контакта контролируется пьезоэлектрическими свойствами подложки кремния (обратный пьезоэлектрический эффект)[9] (Рис.2,3).

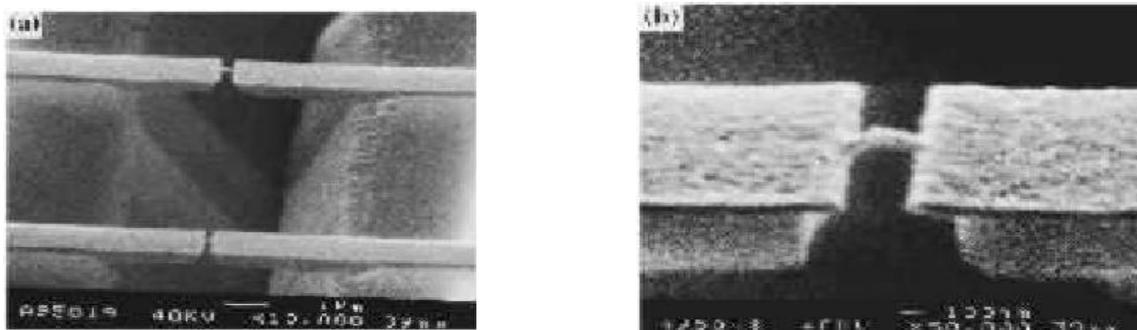


Рис.2 Формирование Au наноконтактов методом МКРК[9].

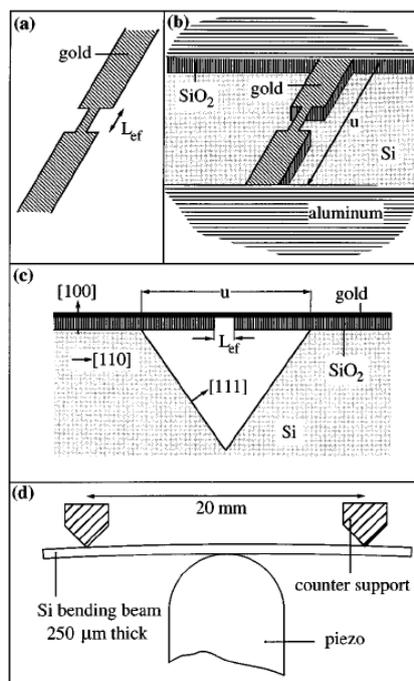


Рис.3 Схема образования наноконтактов методом МКРК[19].

Качественно другим методом самоорганизации является метод формирования нанопроводов на поверхностях - самоорганизация атомов на ступеньках, образованных поверхностью подложки [1]. Методы наноформирования включают в себя все возможные способы формирования наноструктур посредством манипуляции отдельными атомами. К данному способу можно отнести такие методики образования нанопроводов и наноконтактов (наномостов), как: метод литографии [10], метод анодирования металлической нанопленки с использованием АСМ[33,34][11,12], (С помощью АСМ проводится изучение процессов формирования и стабилизации наноструктур, исследование свойств как проводящих, так и непроводящих структур. [13]) метод формирования нанопроводов на электролите [14], метод выжигания электронным пучком (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" - наноконтакты (наномосты) [15] и др.

1.2. Проводимость наноконтактов

Одним из уникальных свойств наноконтактов является обнаружение у них проводимости. Проводимость наноконтактов носит квантовый характер, поскольку связана с туннелированием электрона между электродами (туннельный эффект). Для объяснения проводимости наноконтактов не применима классическая теория

проводимости Ома, где сопротивление проводника пропорционально его длине. Характерные размеры систем, подчиняющихся закону Ома, много больше длины свободного пробега электрона, то есть имеет место диффузионный режим проводимости. При изучении проводимости наноконтактов характерные размеры исследуемых систем много меньше длины свободного пробега электрона. В масштабах исследуемой системы импульс электрона практически не изменяется, и имеет место уже баллистический режим проводимости (Рис.4). В основе теории проводимости наноконтактов лежит теория баллистического квантового транспорта.

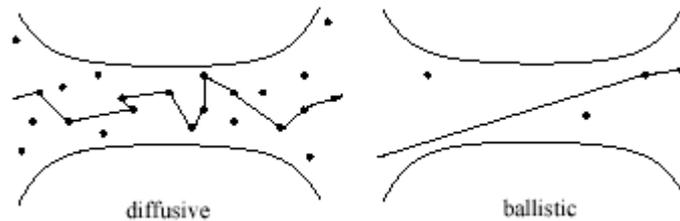


Рис.4 Схематическое изображение диффузионного (слева) баллистического (справа) проводников.

Существует два приближения, описывающих туннельную проводимость. В *квазиклассическом приближении (Шарвина)* [16] плотность туннельного тока дается выражением

$$j(r) = \frac{2e}{L^3} \sum_k v_k f_k(r) \quad (1)$$

$f_k(r)$ - функция распределения Ферми, v_k - групповая скорость электронов.

Когда характерные размеры системы много меньше длины фазовой когерентности, проводимость выводится в *приближении теории рассеяния* и задается формулой Ландауэра [17,18]:

$$G = \frac{2e^2}{h} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right) T_{12} \quad (2)$$

где

$$T_{12} = \text{Tr}(\hat{t}^+ \hat{t}) \quad (3)$$

- след матрицы рассеяния $\hat{S} = \begin{pmatrix} \hat{s}_{11} & \hat{s}_{12} \\ \hat{s}_{21} & \hat{s}_{22} \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} \hat{r} & \hat{t}' \\ \hat{t} & \hat{r}' \end{pmatrix}$. При абсолютном нуле температур

формула Ландауэра (2) принимает более простой вид:

$$G = \left(\frac{2e^2}{h} \right) T_{12} \quad (4)$$

Поскольку $T_{12}=T_{21}=Tr((\hat{t})^+\hat{t})$ - эрмитова матрица, что следует из симметрии времени уравнения Шредингера, 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:

$$G = \left(\frac{2e^2}{h} \right) \sum_n \tau_n \quad (5)$$

При температуре 0К - τ_n ведет себя как ступенчатая функция, при $n=N$ принимает значение 1, а во всех других случаях равна 0. Таким образом "квантом" проводимости служит

$$G_0 = \frac{2e^2}{h} \quad (6)$$

Выражение (6) соответствует значению проводимости одного собственного канала. Все значения проводимости контактов должны быть пропорциональны этой величине.

Результаты экспериментальных работ [19,20], доказывают квантовый характер проводимости наноконтактов, предсказанный в теории. В экспериментальной работе [19] было обнаружено, что проводимость Au наноконтакта зависит от расстояния между электродами и описывается ступенчатой зависимостью (Рис.5). Каждая ступень (плато) соответствует целому числу G_0 - кванту проводимости. С увеличением расстояния между электродами непрерывная монотонная зависимость проводимости от расстояния, соответствующая классической теории проводимости (закону Ома), сменяется ступенчатой (Рис.8). Это объясняется переходом контакта из трехмерного в одномерный

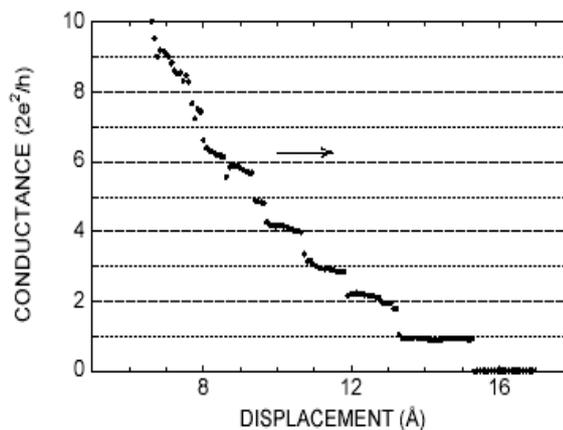


Рис.5 Зависимость проводимости Au наноконтакта (комнатная температура, ультра высокий вакуум) от расстояния между электродами [19].

(цепочка атомов или даже один атом между электродами). Последнее плато перед разрывом контакта соответствует одноатомному наноконтакту и принимает точное значение $1G_0$. Все остальные плато не являются строго горизонтальными и их значения отклоняются от целых значений G_0 . Поэтому именно последнему плато уделяется особое внимание экспериментаторов. Обычно снимается гистограмма длины последнего плато в диапазоне значений проводимости от $0.7-1.1G_0$ [21]. В работе [20] было показано, что зависимость проводимости от приложенного к электродам напряжения также носит квантовый характер и описывается ступенчатым законом поведения зависимости.

Общая проводимость контакта складывается из отдельных собственных каналов проводимости (5) на уровне Ферми. Структура каналов тесно связана с особенностью строения электронной структуры контакта. В теоретической работе Уншидта и др. [22] была изучена взаимосвязь между электронной структурой и проводимостью Al, Au и Pb наноконтактов. Кувас и др.[22] в своей теоретической работе установили, что проводимость золотых контактов является суперпозицией проводимостей собственных каналов. Было показано, что доминирующим собственным каналом в Au наноконтакте является канал s.

1.3. Магнитные свойства нанопроводов и наноконтактов 4d и 5d металлов.

В связи с развитием спинтроники одним из основных направлений исследований является изучение наноконтактов и их проводимости при наличии у них магнитных свойств [23]. Ток через магнитный нанокontakt может быть спин-поляризованным. Поэтому магнитные наноконтакты могут рассматриваться как спиновые фильтры, пропускающие электроны преимущественно одной спиновой поляризации, что позволит вдвое увеличивать плотность записи и передачи информации.

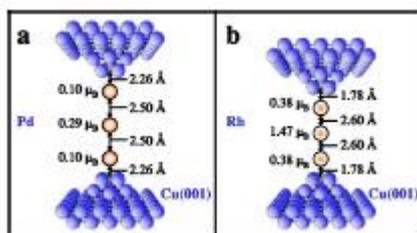


Рис.6 Pd и Rh нанокontakt между Cu электродами (001)[47].

Возможность существования магнитных свойств в системах низкой размерности была показана во многих экспериментальных и теоретических работах.[24,25,26] К тому же в наноструктурах магнитные свойства могут проявлять даже те элементы, которые

являются немагнитными в кристаллическом массиве (Pd, Pt) [2,3]. Так в экспериментальной работе Ямета были получены магнитные свойства в Co нанокластерах [27]. В экспериментальной работе Кима и др. экспериментально было обнаружено наличие магнитных свойств в наноструктурах Pd [24]. В 2003 году эксперименты Синохара и др. показали, что Pd обладает магнитными свойствами на поверхности [25], Сампедро и др. обнаружили наличие магнетизма в палладиевых кластерах 2.4 нм в диаметре [26].

В ряде теоретических работ было предложено объяснение появления у низкоразмерных структур магнитных свойств [3,4,28]. В работе Степанюка и Клавсюка было исследовано влияние релаксации межатомных расстояний на магнитные свойства исследуемых систем [28]. Они провели теоретическое исследование магнитных свойств палладиевых, кобальтовых и родиевых наноконтактов между медными электродами и обнаружили появления локальных магнитных моментов на атомах палладия в наноконтакте значительной величины (Рис. 6)

Теоретическим исследованием магнитных свойств занимались многие научные группы, так Списак и Хафнер [3] обнаружили связь между магнитными свойствами одномерных линейных проводов всех 4d элементов и их электронной структурой, точнее структурой энергетических зон. Они показали, что магнитные свойства в одномерных структурах появляются у элементов с практически полностью заполненной 4d оболочкой. В их работе было установлено, что магнитные свойства в одномерных системах появляются благодаря наличию $s-d_z^2$ зонной гибридизации.

На первое место вышла проблема изучения возможностей управления спином атомов и молекул в низкоразмерных структурах. В ряде экспериментальных работ были обнаружены полуцелые значения проводимости наноконтактов и нанопроводов [29] Данное явление было объяснено частичной или полной намагниченностью наноконтакта. Подробным теоретическим изучением спин-поляризованного электронного транспорта через наноконтакты занимались Хайлигер и др. [23], Далгляш и др. [30], Пауль и др. [31], Фернандес-Россир и др. [32]. В магнитных наноконтактах с появлением спинового расщепления появляются интересные и неожиданные результаты по расчету проводимости. В своей работе Пауль и др. показали, что транспорт через Ni нанокontakt является спин-поляризованным [31]. Кроме того в данной работе обнаружили изменения состояния поляризации контакта при растяжении и взаимосвязь спиновой поляризации контакта и проводимости. В своей работе Дреер и др. [31] показали, что транспорт через Ni нанокontakt является спин-поляризованным. Для расчетов спин-поляризованного

транспорта через контакты в их работе была использована формула Ландауера (7), учитывающая поляризацию:

$$G^\sigma = \frac{e^2}{h} \sum_n T_n^\sigma(E_F) \quad (7)$$

Результирующее значение проводимости контакта складывается из проводимостей каналов с разными спиновыми компонентами (8) и достигает значительной величины $1.2G_0$.

$$G = \sum_\sigma G^\sigma, \quad (8)$$

где G^σ - проводимость спиновой компоненты σ . В работе [31] Дреер и др. обнаружили изменение состояния поляризации (9) контакта при растяжении и взаимосвязь спиновой поляризации контакта и проводимости (Рис.15).

$$P = \frac{G^\uparrow - G^\downarrow}{G^\uparrow + G^\downarrow} \times 100\% \quad (9)$$

В теоретической работе [32] Россир и др. исследовал магнитные свойства Pt наноконтакта. В их работе было показано, что при расстоянии между атомами платины 2.8\AA контакт переходит в ферромагнитное состояние. На (Рис. 7) отчетливо видно наличие спиновой поляризации электронного транспорта через наноконтакт Pt при расстоянии между атомами Pt 2.8\AA .

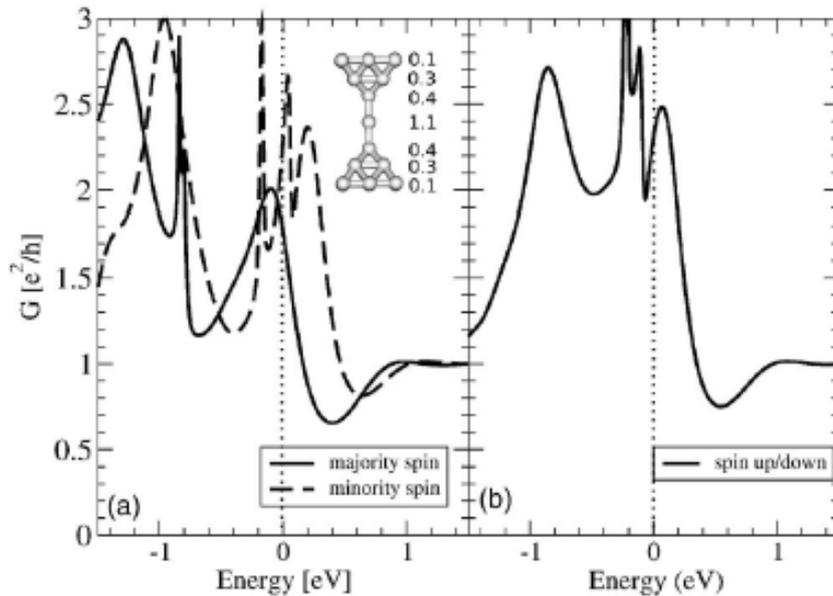


Рис.7 График проводимости Pt наноконтакта. Слева - отдельно для каждой спиновой компоненты (сплошная линия - спин-вверх, пунктирная - спин-вниз состояния), справа суммарная проводимость Pt наноконтакта.[17].

В 2007 году была впервые экспериментально установлена взаимосвязь между магнитными свойствами и проводимостью наноконтактов, получившая название баллистического магнетосопротивления [33,23].

1.4. Влияние примесей на магнитные и электронные свойства нанопроводов и наноконтактов.

Так как не все проводящие стабильные НК являются магнитными (Au) в последние годы в отдельное направление исследований выносятся изучение одномерных наносплавов – гетероатомных наноконтактов и нанопроводов. В экспериментальной работе Беттини и др. впервые были получены смешанные Ag-Au нанопровода [34]. Также в их работе были подробно исследованы процессы формирования двухкомпонентных нанопроводов и их стабильность. Сплавление двух и более элементов на атомном уровне приводит к появлению новых уникальных и зачастую неожиданных свойств атомной и электронной структуры. В теоретической работе [35] было зафиксировано увеличение прочности Ag нанопровода сплавленного с атомами золота, в сравнении с прочностью беспримесного серебряного нанопровода. Представленные выше работы по изучению смешанных одномерных наноструктур показывают, насколько важным становится теоретическое изучение процессов их образования, а также особенностей их атомной и электронной структуры.

В многокомпонентных наноконтактах и нанопроводах посредством изменения элементного состава появляется возможность управления магнитными свойствами, и как следствие проводимостью этих структур, в них может возникать квантовая проводимость, которой не существует в однокомпонентных нанопроводах и наноконтактах, состоящих из элементов, образующих наносплав. В своей работе Списаки и Нафнер [3] показали, что сплавление на атомном уровне атомов магнитных (Mo, Rh, W, Os, Ir) и немагнитных (Ag, Au) элементов может привести к появлению магнитных свойств у низкоразмерных структур немагнитных. В 2008 году были опубликованы сразу две статьи Вонга и др. и Миуры и др. [36], в которых проводилось теоретическое исследование влияния ферромагнитных металлов (Fe, Ni) на анизотропные магнитные свойства нанопроводов переходных металлов. Вонг и др. показали в своей работе, что в нанопроводах Fe-Os, Fe-Pt, Fe-Ir возникает сильная магнитная анизотропия. Миура и др. провели в своей работе теоретическое исследование влияния примесных атомов Ni на свойства Au нанопровода. Данное исследование показало, что встраивание атома Ni в цепь золотого нанопровода приводит к изменению его электронной структуры и появлению спин-поляризованного электронного транспорта в нем. Исследование проводимости многокомпонентных

наноконтактов показало сплавление нескольких элементов приводит к значительным изменениям проводящих свойств. Например Эномото и др. провели исследование проводимости смешанных Au-Pd и Au-Ag наноконтактов [37]. Они показали, что проводимость смешанных контактов в значительной степени зависит от их химического (элементного) состава. В Au-Pd смешанных наноконтактах при увеличении числа примесных атомов палладия наблюдается полное исчезновение пика $1G_0$ на диаграмме проводимости. В случае Au-Ag смешанных наноконтактов даже при полном замещении атомов золота атомами серебра пик $1G_0$ не исчезает, только уменьшается его величина. В работе Палотаса [38] проведено теоретическое исследование проводимости в золотых наноконтактах методом ККР с примесями (в том числе с атомами Co). Они утверждают, что основной вклад в проводимость в таких системах вносит s-d гибридизация. В нашей работе мы проводим теоретическое исследование смешанных Au-Co нанопроводов. Несмотря на то, что золото и кобальт не сплавляются в кристаллическом массиве, во многих экспериментальных работах [39-41] были получены низкоразмерные AuCo наносплавы. Например в экспериментальной работе Эгля и Бакка [40], в которой получили квазиодномерные золото-кобальтовые наноконтакты, было обнаружено магнетосопротивление.

Исследование электронных свойств нанопроводов и наноконтактов, взаимосвязь свойств геометрии и электронной структуры, влияние релаксации на электронные свойства, а также влияние магнетизма на электронную проводимость становятся наиболее значимыми направлениями исследований в настоящее время.

2. Метод исследований и модель исследований

2.1. Теория функционала электронной плотности

Теоретическое исследование взаимодействий между атомами проводилось при помощи вычислений, основанных на теории функционала электронной плотности.

Теория функционала плотности позволяет свести рассмотрение многочастичной задачи к решению одночастичной задачи в эффективном потенциале. Вместо многочастичных волновых функций вводится одна переменная – электронная плотность [42,43]. При этом обменно-корреляционная плотность энергии вводится с помощью приближений локальной плотности и градиентного разложения плотности.

Решая уравнение Шредингера, можно получить всю информацию об атомной системе. В работе 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 [43,44] (16):

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_i|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (10)$$

где \vec{r}_i и m_e позиции электронов и их массы, \vec{R}_i и M_i позиции ионов и их массы, Z заряд атома. 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 данной системы было предложено Борном-Оппенгеймером и состоит в том, что в виду 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 упростится, и записывается, как

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_i|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (11)$$

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

Далее Хохенбергом-Коном была разработана теория функционала плотности, которая заметно упрощает решение системы уравнений. Основным положением их теории, является утверждение, что все свойства электронной структуры в невырожденном состоянии полностью определяются её электронной плотностью. В теории функционала плотности между электронной плотностью и волновой функцией основного состояния поставлено однозначное соответствие.

Так как состояние с волновой функцией однозначно определяется электронной плотностью системы, то

$$F[n(r)] = \langle \Psi | (T+U) | \Psi \rangle \quad (12)$$

с помощью этого функционала электронной плотности мы можем ввести функционал энергии

$$E[n(r)] \equiv \int v(r)n(r)dr + F[n(r)] \quad (13)$$

Вариационный принцип говорит, что 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.

Теория Хохенберга-Кона [45] усовершенствованная теория Томаса-Ферми. Метод Томаса-Ферми – простейший вариант теории функционала электронной плотности, для заданной зависимости от электронной плотности обменно-корреляционной, кинетической, а значит, и полной энергий. Теория ФП более общая, зависимость обменно-корреляционной энергии от электронной плотности заранее не известна и вводится как функционал электронной плотности.

Основные положения теории функционала электронной плотности вводятся в теории Томаса-Ферми [42,43].

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 с неоднородной плотностью электронного газа. Это приближение оправдано, когда относительное изменение электронной плотности мало на расстояния 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.

$$T = c_k \int dr [n(r)]^{5/3} \quad (14)$$

В теории Томаса-Ферми вводится полная кинетическая энергия неоднородного электронного газа через электронную плотность, то есть кинетическая энергия - функционал электронной плотности. Для потенциальной энергии взаимодействия электронов с системой ядер имеем

$$U_{en} = \int dr n(r) V_N(r) \quad (15)$$

А для потенциальной энергии кулоновского взаимодействия электронов

$$U_{ee} = \frac{1}{2} e^2 \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (16)$$

Для полной энергии (без учета обменного взаимодействия и корреляции) имеем

$$E_{electr} = T + U_{en} + U_{ee} \quad (17)$$

Минимизация значения полной энергии, то есть решение вариационной задачи

$$\delta(E - \mu N) = 0 \quad (18)$$

с учетом нормировки на 1 для электронной плотности

$$\int dr n(r) = N \quad (19)$$

дает выражение для электронной плотности.

Теперь перейдем непосредственно к теории функционала плотности. Эффективный потенциал представляется в виде суммы полного электростатического потенциала и члена, учитывающего обменно-корреляционный вклад [44]

$$v_{eff}(r) \equiv v(r) + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' + v_{xc}(r) \quad (20)$$

То есть учитывает все многочастичные эффекты.

Используется приближение локальной плотности (его можно использовать, когда электронная плотность медленно изменяется), то есть возможность локально применять для неоднородного электронного газа выражения, полученные для однородного электронного газа, то есть для свободных электронов. Рассмотрим систему электронов, заключенных в большой ящик и движущихся под влиянием внешнего потенциала $v(r)$ и взаимного кулоновского отталкивания. Гамильтониан системы имеет вид

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}(r) \quad (21)$$

Оператор плотности

$$n(r) = \sum_{j=1}^N |\phi_j|^2 \quad (22)$$

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 $v(r)$

$$n(r) \equiv (\Psi, n(r)\Psi) \quad (23)$$

Так как волновая функция является однозначным функционалом от $n(\mathbf{r})$, то и функционалом от $n(\mathbf{r})$ является сумма кинетической и кулоновской энергий

$$F[n(r)] = \langle \Psi | (T+U) | \Psi \rangle \quad (24)$$

Рассмотрим систему n электронов, тогда полная энергия будет функционалом от n такого вида

$$E[n(r)] \equiv \int v(r)n(r)dr + F[n(r)], \quad (25)$$

где $v(r)$ уже заданный функционал.

При правильном распределении плотности, реализующем основное состояние, значение полной энергии будет минимально. Обычно из этого функционала вычитают классическую кулоновскую энергию

$$G[n(r)] = F[n(r)] - \frac{1}{2} \int \frac{n'(r)n'(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (26)$$

Тогда основной функционал для полной энергии будет иметь вид

$$E_v[n'] = \int v(r)n'(r) + \frac{1}{2} \int \frac{n'(r)n'(r')}{|r-r'|} dr' dr + G[n'] \quad (27)$$

Теперь нужно найти приближения для функционал G . Удобно разделить функционал G так

$$F[n(r)] - \frac{1}{2} \int \frac{n(r)n'(r')}{|r-r'|} dr dr' \equiv T_s[n(r)] + E_{xc}[n(r)] \quad (28)$$

где первое слагаемое – кинетическая энергия невзаимодействующего электронного газа, находящегося в основном состоянии с электронной плотностью n , второе слагаемое – обменно-корреляционная энергия.

Для системы с медленно меняющейся электронной плотностью приближение для обменно-корреляционной энергии имеет вид

$$E_{xc}[n] = \int \varepsilon_{xc}(n(\vec{r}))n(\vec{r})d\vec{r} \quad (29)$$

где ε_{xc} – обменно-корреляционная энергия на одну частицу. Тогда одноэлектронная плотность находится из решения самосогласованных уравнений Кона-Шэма [43,44] (30)-
(34)

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(r) - \varepsilon_j \right) \phi_j = 0 \quad (30)$$

(30) - одноэлектронное уравнение Шредингера

$$n(r) = \sum_{j=1}^N |\phi_j|^2 \quad (31)$$

$$v_{eff}(r) \equiv v(r) + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' + v_{xc}(r) \quad (32)$$

$$v_{xc}(r) \equiv \frac{\delta}{\delta \tilde{n}(r)} E_{xc}[\tilde{n}(r)] \Big|_{\tilde{n}(r)=n(r)} \quad (33)$$

$$E_{xc}^{LDA} = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(n(\vec{r})) dr \quad (34)$$

Однако 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 [43,44]

$$E_{xc} = E_{xc}^{LDA} + \int dr G_2(n)(\nabla n) + \int dr \left[G_4(n)(\nabla^2 n)^2 + \dots \right] + \dots \quad (35)$$

$$E_{xc}^{GGA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int d^3r f(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}, \nabla n_{\uparrow}, \nabla n_{\downarrow}) \quad (36)$$

(35),(36) - более общие и точные выражения для обменно-корреляционной энергии. Необходимо отметить, что и LDA и GGA приближения удовлетворяют правилу сумм [42-44,46-48]

Ниже представлена схема решения самосогласованных уравнений Кона-Шэма (рис.8)[43,44,49,50]:

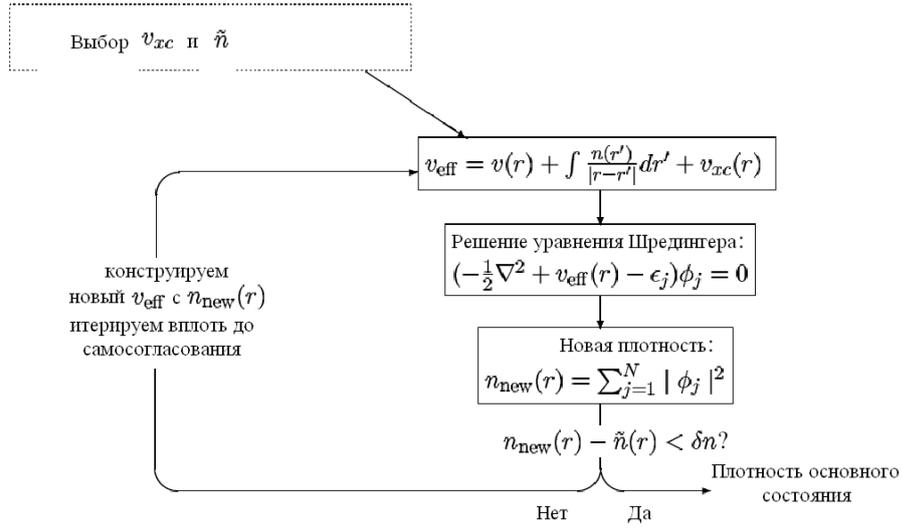


Рис. 8. Схема решения самосогласованных уравнений Кона-Шэма

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 уравнение Кона-Шэма.

В данной работе используется итерационный метод решения в выбранном базисе функций. Мы выбираем базисный набор функций $|\phi_p^b\rangle$, в котором

$$|\phi_m\rangle = \sum_{p=1}^P c_p^m |\phi_p^b\rangle \quad (37)$$

следовательно, задаем стартовую электронную плотность.

Когда согласование достигнуто, вычисляется электронная плотность. Для расчетов всей системы электронов валентных и остовных необходим очень большой набор базисных функций.

2.2. 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 [43,44]

$$-\vec{F} = E_0 = \frac{\partial}{\partial \vec{R}} \langle \Psi_0 | H(\vec{R}) | \Psi_0 \rangle = \langle \nabla \Psi_0 | H(\vec{R}) | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \nabla H(\vec{R}) | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | H(\vec{R}) | \nabla \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | \nabla H(\vec{R}) | \Psi_0 \rangle \quad (38)$$

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.

2.3. Метод псевдопотенциалов.

В данной работе для решения уравнения Кона-Шэма используется метод псевдопотенциала. В основу метода псевдопотенциалов положено утверждение, что при изменении окружения атома основные электроны не меняют своих волновых функций, меняется только состояние валентных электронов [51]. То есть и в случае монокристаллического массива, и в случае поверхностного слоя они должны одинаково хорошо описывать атом. Тогда влияние основных электронов на валентные описывается введением добавочного потенциала к потенциалу ядра. Вместо реальной системы теперь исследуется как бы псевдоатом. Волновые функции валентных состояний должны быть эквивалентны волновым функциям реальной системы. И не должно появляться не физических разрешенных состояний для валентных электронов. Также метод псевдопотенциала значительно упрощает расчет. Для того, чтобы найти волновые функции стационарных состояний валентных электронов, необходимо разложить их по какому-либо базису и подставить в уравнение Кона-Шэма. Трудность в выборе базиса заключается в том, что вдали от ядра валентные электроны почти свободны, поэтому правильнее всего рассматривать их в базисе плоских волн, но вблизи ядра основные

электроны сильно влияют на состояния валентных электронов. Волновые функции остовных электронов вблизи ядра являются быстроосциллирующими, вдали же они практически равны 0, следовательно, они очень похожи на атомные волновые функции. Валентная волновая функция должна быть эквивалентна остовным волновым функциям, потому что они являются собственными функциями одного гамильтониана, соответствующими разным собственным значениям. Значит, вблизи остова волновые функции валентных электронов тоже должны быть быстроосциллирующими функциями, потому что только тогда они смогут переплетаться и реализовать нулевое скалярное произведение. Мы считаем, что валентные электроны не являются сильно связанными (металл)[43,44]

$$\left| \phi_{\vec{k}}^n \right\rangle = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G}}^{n,\vec{k}} \left| \phi_{\vec{G}}^n \right\rangle \quad (39)$$

где

$$\left| \phi_{\vec{G}}^n \right\rangle = e^{i(\vec{k} + \vec{G})\vec{r}} \quad (40)$$

При этом показатель экспоненты должен быть конечным, для того, чтобы было возможно численное решение. Тогда на волновую функцию накладываются граничные условия (сверху), чтобы ограничить спектр рассматриваемых волновых векторов. $|k^2| < E_{cutoff}$. В реальной системе кинетическая энергия электрона ограничена, следовательно, для рассматриваемой системы всегда можно выбрать такую величину E_{cutoff} , чтобы число плоских волн было достаточно для решения задачи. Вблизи ядра волновая функция быстро осциллирует, и кинетическая энергия электрона может достигать очень больших значений. Валентный электрон не может подойти близко к ядру, его вытесняют из этой области остовные электроны. Следовательно, можно выбрать псевдопотенциал так, чтобы вблизи ядра он давал гладкую волновую функцию, а вдали точно соответствовал волновой функции реальной системы (рис.9) [43,44]

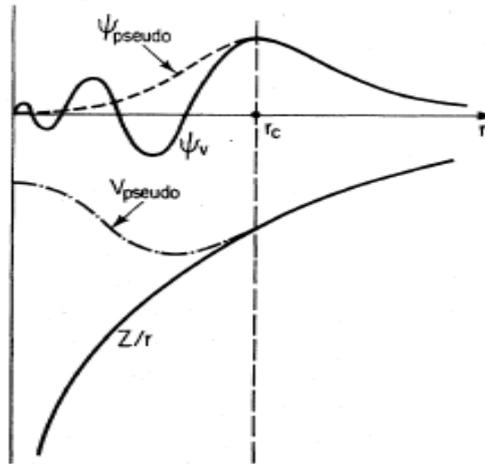


Рис. 9 Псевдоволновая и полнэлектронная волновые функции - сверху. Псевдо- и реальный потенциал -
внизу

Псевдопотенциалы сохраняющие норму базируются на первых принципах. Рассмотрим свободный атом. Собственная волновая функция его имеет вид

$$\phi_{nlm} = Y_{lm}(\theta, \alpha) R_{nl}(r) \quad (41)$$

А уравнение Шредингера для радиальной части

$$\left[-\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + v(n, r) \right] r R_{nl}(r) = \epsilon_{nl} R_{nl}(r) \quad (42)$$

Где

$$v(n, r) \equiv v(r) + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' + v_{xc}(r) \quad (43)$$

$$\int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' \quad (44)$$

- потенциал электрон-электронного электростатического взаимодействия,

$$v_{xc}(r) \quad (45)$$

- обменно-корреляционный член. Мы выбрали сферу вокруг ядра, куда не заходят валентные электроны, следовательно, теперь мы можем выбирать псевдопотенциал так, что внутри радиуса он может действовать на валентные электроны как угодно, а вне сферы радиуса он должен действовать как совокупность остовных электронов и ядро. Но так как внутри остовного радиуса реальные волновые функции и псевдоволновые функции всё же не совпадают, то необходимо ввести условие, обеспечивающие сохранение электронного заряда при изменении состояния валентного электрона в сфере радиуса вокруг ядра, то есть нормы радиальной волновой функции

$$\int_0^R |R_{nl}|^2 r^2 dr = \int_0^R |R_{nl}^{new}|^2 r^2 dr \quad (46)$$

Теперь подставим полученные волновые функции, которые удовлетворяют условию сохранения электронного заряда в сфере, в уравнение Шредингера и найдем потенциал, действующий на валентные электроны. Он имеет вид

$$v = \varepsilon_{nl} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_{nl}^{new}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [rR_{nl}(r)] \quad (47)$$

Этот псевдопотенциал хорошо описывает волновые функции свободного электрона. Он включает в себя члены взаимодействия остова с валентными электронами за счет кулоновского потенциала и обменно-корреляционного, а эти взаимодействия специфичны для каждой системы, и при изменении состояния изменяются. Поэтому эти два слагаемых вычитают из псевдопотенциала, и получают так называемый ионный псевдопотенциал, а два этих слагаемых будут для каждой системы вычисляться самосогласованно, исходя из распределения валентных электронов в конкретном случае. Конкретных методик по построению псевдоволновой функции вне сферы очень много.

2.3.1. Рау-метод.

Этот метод представляет собой трансформацию гладкой псевдоволновой функции к полноэлектронной волновой функции [52]

Реальная полноэлектронная волновая функция отличается от псевдоволновой функции в остоновой части, то есть отличается результирующее распределение электронной плотности реальной системы и псевдоэлектронной плотности в остоновой части, следовательно, появляется нескомпенсированный мультипольный момент, который может привести к ошибочным результатам. RAW-метод корректирует псевдоволновую функцию по полноэлектронной, тем самым обнуляет мультипольный момент.

Стратегия рау-метода состоит в том, чтобы разделить волновую функцию на две части: парциальные волновые функции, расширенные внутри радиуса, и внешние волновые функции вне этой сферы. Внешние волновые функции раскладываются либо по базису плоских волн, либо по какому-либо другому базису. Эти функции должны совпадать на границе сферы, а также должны совпадать и их производные.

Рассмотрим гильбертово пространство всех волновых функций ортогональных волновым функциям остоновых состояний. Волновые функции в гильбертовом пространстве представляют собой быстро осциллирующие функции. Трансформируем эти волновые функции из гильбертова пространства в псевдогильбертово пространство.

Представим волновые функции 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 [44].

$$\langle A \rangle = \langle \Psi | A | \Psi \rangle = \langle \Psi | T^+ A T | \Psi \rangle = \langle \tilde{\Psi} | \bar{A} | \tilde{\Psi} \rangle \quad (48)$$

Где T – оператор отображения полноэлектронной волновой функции в псевдоволновую функцию.

$$|\Psi\rangle = T |\tilde{\Psi}\rangle \quad (49)$$

Оператор отображения:

$$T = 1 + \sum_R \bar{T}_R \quad (50)$$

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

$$|\phi_i\rangle = (1 + \tilde{T}_R) |\tilde{\phi}_i\rangle \quad (51)$$

Блохл предложил находить АЕ-волновые функции, как решения радиального уравнения Шредингера для изолированного атома [53,54]. Внутри сферы радиуса Ω_R псевдоволновая функция представляется через парциальные как

$$|\tilde{\Psi}\rangle = \sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle c_i \quad (52)$$

внутри Ω_R псевдоволновая функция связана с полноэлектронной волновой функцией

$$|\phi_i\rangle = T |\tilde{\phi}_i\rangle \quad (53)$$

В результате имеем внутри Ω_R :

$$|\Psi\rangle = T |\tilde{\Psi}\rangle = \sum_i |\phi_i\rangle c_i \quad (54)$$

или

$$|\Psi\rangle = |\tilde{\Psi}\rangle - \sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle c_i + \sum_i |\phi_i\rangle c_i = |\tilde{\Psi}\rangle + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) c_i \quad (55)$$

Коэффициенты c_i равны скалярному произведению

$$c_i = \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi} \rangle \quad (56)$$

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

1) полноты

$$\sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle\langle\tilde{p}_i|=1 \quad (57)$$

внутри сферы Ω_R

$$\sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle\langle\tilde{p}_i|\tilde{\Psi}\rangle=|\tilde{\Psi}\rangle \quad (58)$$

это означает, что

$$\langle\tilde{p}_i|\tilde{\phi}_j\rangle=\delta_{ij} \quad (59)$$

2) должна быть гладкой

3) должна быть локализована в сфере радиуса Ω_R .

Тогда оператор перехода между валентными электронными волновыми функциями и псевдоволновыми функциями имеет вид

$$T=1+\sum_i \left(|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle \right) \langle\tilde{p}_i| \quad (60)$$

Для полноэлектронной волновой функции имеем

$$|\Psi\rangle=|\tilde{\Psi}\rangle+\sum_i \left(|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle \right) \langle\tilde{p}_i|\tilde{\Psi}\rangle \quad (61)$$

И полная энергия системы

$$E=\sum_n f_n \langle\Psi_n|-\frac{1}{2}\nabla^2|\Psi_n\rangle+\frac{1}{2}\int dr\int dr'\frac{\binom{n+n^Z}{n+n^Z}}{|r-r'|}+\int drn\varepsilon_{xc}(n) \quad (62)$$

$$\tilde{E}=\sum_n f_n \langle\tilde{\Psi}_n|-\frac{1}{2}\nabla^2|\tilde{\Psi}_n\rangle+\frac{1}{2}\int dr\int dr'\frac{\binom{\tilde{n}+\hat{n}}{\tilde{n}+\hat{n}}}{|r-r'|}+\int dr\tilde{n}\tilde{v}+\int dr\tilde{n}\varepsilon_{xc}(\tilde{n}) \quad (63)$$

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

$$+\int drn^1\varepsilon_{xc}(n^1) \quad (64)$$

$$\tilde{E}^1=\sum_{n,(i,j)} f_n \langle\tilde{\Psi}_n|\tilde{p}_i\rangle\langle\tilde{\phi}_i|-\frac{1}{2}\nabla^2|\tilde{\phi}_j\rangle\langle\tilde{p}_j|\tilde{\Psi}_n\rangle+\frac{1}{2}\int dr\int dr'\frac{\binom{\tilde{n}^1+\hat{n}}{\tilde{n}^1+\hat{n}}}{|r-r'|}+$$

$$+\int dr\tilde{n}^1\varepsilon_{xc}(\tilde{n}^1)+\int dr\tilde{n}^1\tilde{v} \quad (65)$$

Где n_z - зарядовая плотность ядра, \hat{n} - добавочная электронная плотность, которая локализована в сфере радиуса Ω_R . После добавления этой электронной плотности исчезает различие между полноэлектронной электронной плотностью и псевдоэлектронной плотностью $(n^1 + n^2) - (\tilde{n}^1 + \tilde{n})$, следовательно, исчезает связанный с разницей мультипольный момент, и исчезает взаимодействие между остовным регионом и внешним регионом. При этом используется тот факт, что продуцируемый разницей потенциал зависит только от мультипольного момента, но не от распределения заряда.

$$E = \tilde{E} + E^1 - \tilde{E}^1 \quad (66)$$

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

$$\hat{n} = \sum_R \hat{n}_R \quad (67)$$

$$\hat{n}_R(r) = \sum_L g_{RL}(r) Q_{RL} \quad (68)$$

$$g_{RL}(r) = C_l |r-R|^l Y_L(r-R) e^{-\left(|r-R|/r_l\right)^2} \quad (69)$$

Тогда мультипольный момент вычисляется по формуле

$$Q_{RL} = \int dr |r-R|^l \left[n_R^1(r) + n_R^Z(r) - \tilde{n}_R^1(r) \right] Y_L^*(r-R) \quad (70)$$

Но этот метод требует большого числа плоских волн и сильно затрудняет вычисление

Тогда вводят компенсационную плотность с большей степенью угасания, что незначительно увеличивает размер атома

$$\tilde{E} = \frac{1}{2} \int dr \int dr' \frac{(\tilde{n} + \hat{n})(\tilde{n} + \hat{n})}{|r-r'|} = \frac{1}{2} \int dr \int dr' \frac{(\tilde{n} + \hat{n}')(\tilde{n} + \hat{n}')}{|r-r'|} + \int dr \tilde{n}(r) \tilde{v}(r) + \sum_{R,R'} U_{R,R'} \quad (71)$$

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

$$2\pi V \sum_G \frac{|\tilde{n}(G) + \hat{n}'(G)|^2}{G^2} \quad (72)$$

Второй член представляет собой потенциал

$$\hat{v}(r) = \int dr' \frac{n(r') - \tilde{n}'(r')}{|r-r'|} \quad (73)$$

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

$$U_{R,R'} = \frac{1}{2} \int dr \int dr' \frac{\tilde{n}_R(r)\tilde{n}_{R'}(r') - \tilde{n}'_R(r)\tilde{n}'_{R'}(r')}{|r-r'|} \quad (74)$$

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

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{at} - \varepsilon_i^1 \right) \left| \phi_i \right\rangle = 0 \quad (75)$$

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

2.4. Описание модели исследований золотых наноконтактов и нанопроводов.

Для расчетов использовались PAW-потенциалы в LDA- и GGA- [55] приближениях. Валентная конфигурация золота $d^{10}s^1$, кобальта d^7s^2 . Релаксация атомов в системе проводилась в соответствии с квази-Ньютоном алгоритмом, силы вычислялись по теореме Хельмана-Фейнмана (38).

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.

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 [56,57]. 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 Монкхорстом и Паком [58]. Релаксация системы проводилась до разницы по силам $0,01 \text{ эВ}/\text{Å}$ 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 суперячейка 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 $\sim 10\text{\AA}$. Контакт моделировался, в соответствии с экспериментальной работой Ониши и Кондо [6] и Родригеса [64].

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.10).

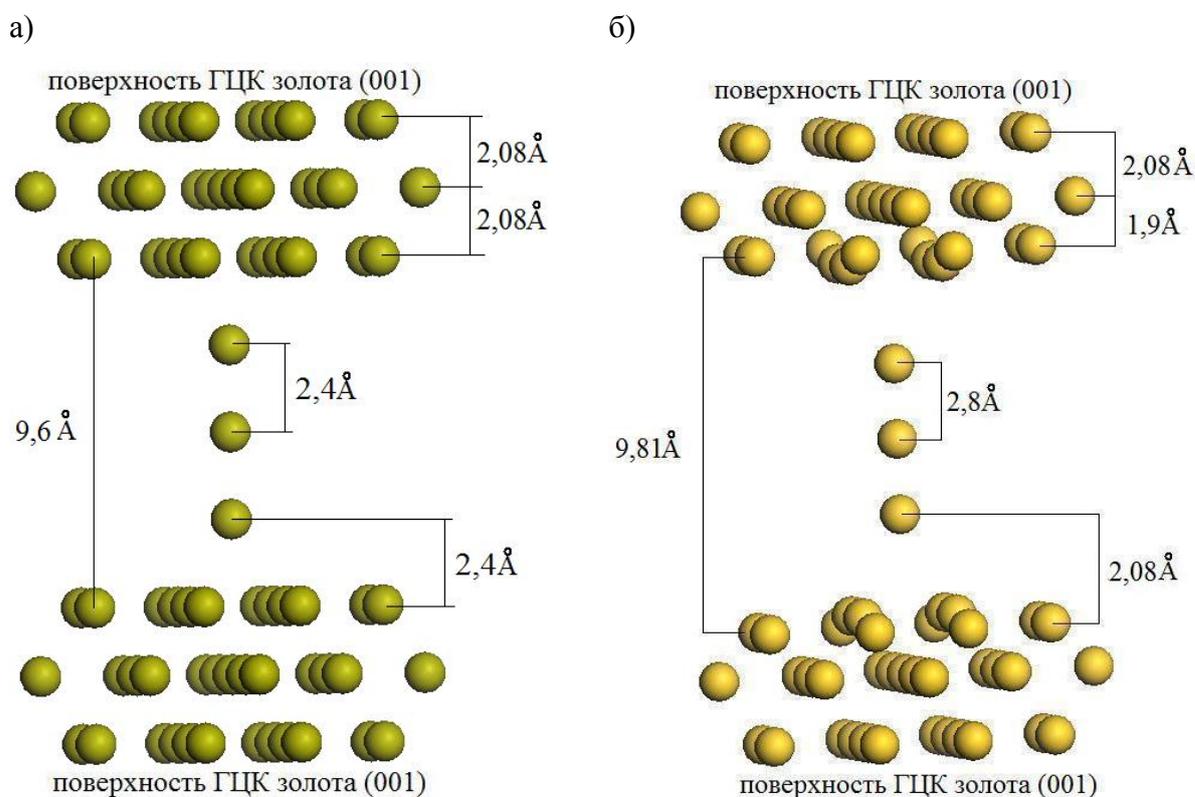


Рис.10 Модель наноконтакта золота с плоскими электродами : (а) до релаксации и (б) после релаксации.

Нанопровода (НП) являются упрощённой моделью наноконтакта с разведенными на бесконечность электродами, которая позволяет изучить только внутри-цепочечные взаимодействия в системе атомов. Для расчетов была использована модель четырёх атомного нанопровода (бесконечный нанопровод, в расчетной ячейке которого находится 4 атома вдоль оси OZ). Смешанный Au-Co нанопровод также моделировался в работе цепочкой из четырех атомов Au и Co, расположенных вдоль оси OZ. Для исключения взаимодействия провода со своим образом при трансляции по всему пространству размер ячейки в направлениях x и y выбирался $\sim 10\text{\AA}$. (рис 11)

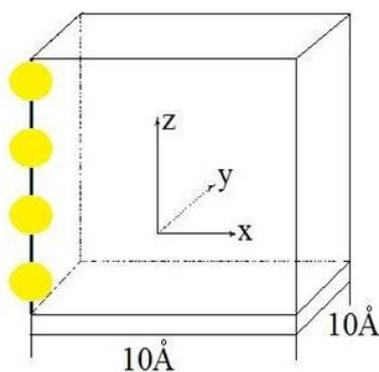


Рис.11 Модель золотого нанопровода.

Перед тем, как перейти к исследованию одномерных структур, подробно исследована атомная и электронная структура кристаллического массива золота для дальнейшего сравнения с одномерными структурами золота. В работе была проведена серия расчётов, по увеличению и уменьшению параметра решётки и построена зависимость полной энергии системы от межатомного расстояния, с помощью которой определен равновесный параметр решётки, реализующий минимум полной энергии системы (Рис.12). Равновесное значение параметра решётки 4.07\AA для LDA и 4.17\AA для GGA приближений (Рис.12 (а), (б) соответственно). Данные значения хорошо согласуются с значениями для параметра решётки, полученными экспериментально (Таблица 1). Параметр решётки полученный в GGA приближении несколько завышен относительно экспериментального значения (Таблица 1), так как в GGA методе заложено более слабое взаимодействие между атомами в системе. Далее была подробно изучена электронная структура монокристаллического массива золота. На Рис.13 представлена плотность состояний (ПС) кристаллического массива золота. На уровне ферми $ПС=0$, что говорит об устойчивом парамагнитном решении для кристаллического массива золота с равновесным параметром решётки.

Таблица1.

	LDA	GGA	эксп.
параметр решетки(\AA)	4,07	4,17	4,08

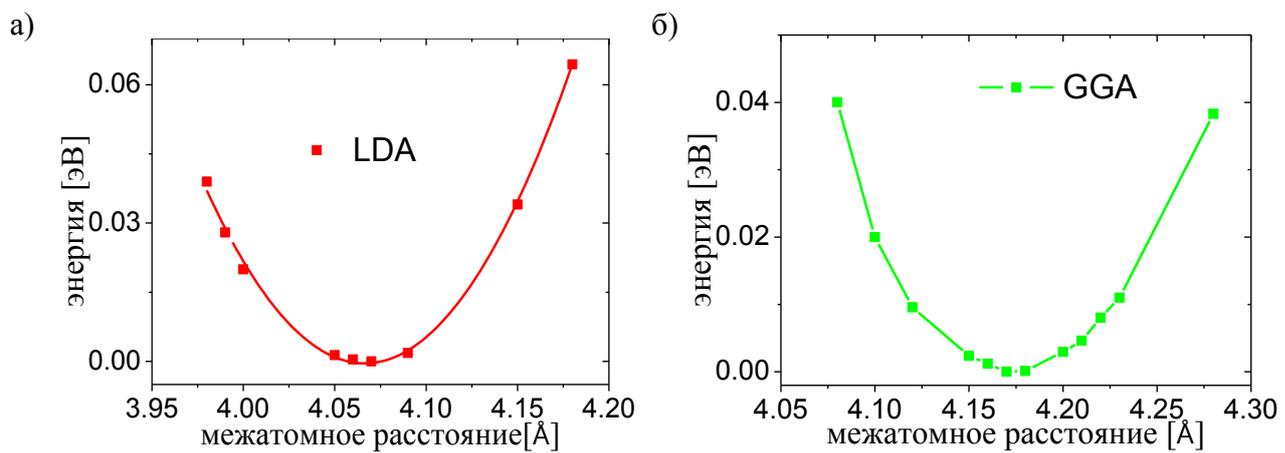


Рис.12 Зависимость полной энергии монокристаллического массива от параметра решетки.

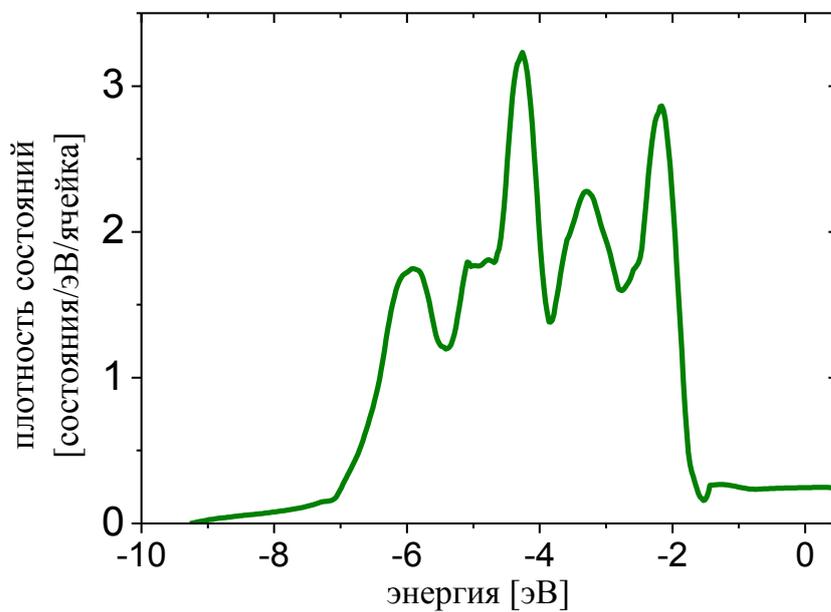


Рис.13 Плотность состояний монокристаллического массива золота.

3. Исследование атомной структуры и электронных свойств Au и Au-Co нанопроводов и наноконтактов.

3.1. Исследование атомной структуры и электронных свойств одномерных Au проводов.

Основной целью работы стало исследование смешанных Au-Co НП и НК, для этого первоначально в работе были проведены расчеты основных свойств геометрии и электронной структуры беспримесных однокомпонентных одномерных золотых нанопроводов.

Исследование атомной структуры линейных Au нанопроводов показало, что равновесное расстояние между атомами в Au линейном проводе, соответствующее минимуму полной энергии системы, 2.6\AA . Наши расчеты показали, что данное значение соответствует равновесному межатомному расстоянию в свободном димере золота для ОГ приближения. Проведенная в работе полная релаксация атомной структуры золотого нанопровода показала, что провод переходит в конфигурацию «зиг-заг» при сжатии до межатомных расстояний $< 2.8\text{\AA}$. В равновесном состоянии золотой нанопровод находится в конфигурации «зиг-заг», и только при растяжении принимает идеальную линейную конфигурацию (рис.14). В процессе дальнейшего сжатия золотого провода в конфигурации «зиг-заг» межатомное расстояние сохраняется неизменным и соответствует равновесному межатомному расстоянию в линейном проводе 2.6\AA . Сжатие провода приводит к смещению атомов относительно его оси (Рис.14). Расчеты полной энергии системы показали, что в конфигурации «зиг-заг» в равновесии расстояние между атомами золота вдоль оси провода составляет 2.3\AA . Отклонение атомов от оси провода составляет 1.1\AA . Дальнейшее сжатие провода до расстояний между атомами вдоль оси OZ меньших, 1.6\AA , приводит к образованию двух линейных одномерных растянутых золотых проводов с межатомным расстоянием 3.2\AA , смещённых друг относительно друга на 2\AA . Данный результат хорошо согласуется с результатами экспериментальной работы Ониши и Кондо [1], в которой СТМ методом исследуется процесс образования золотых наноконтактов. В данном эксперименте в процессе растяжения контакта сначала формируются две цепочки золотых атомов, и только при сильном растяжении между двумя золотыми электродами формируется стабильная одноатомная золотая цепь.

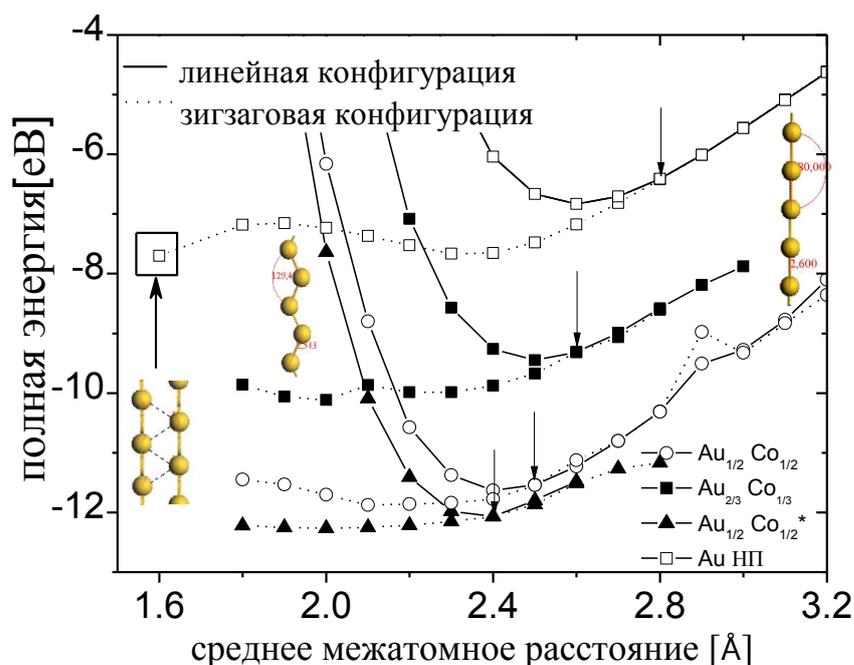


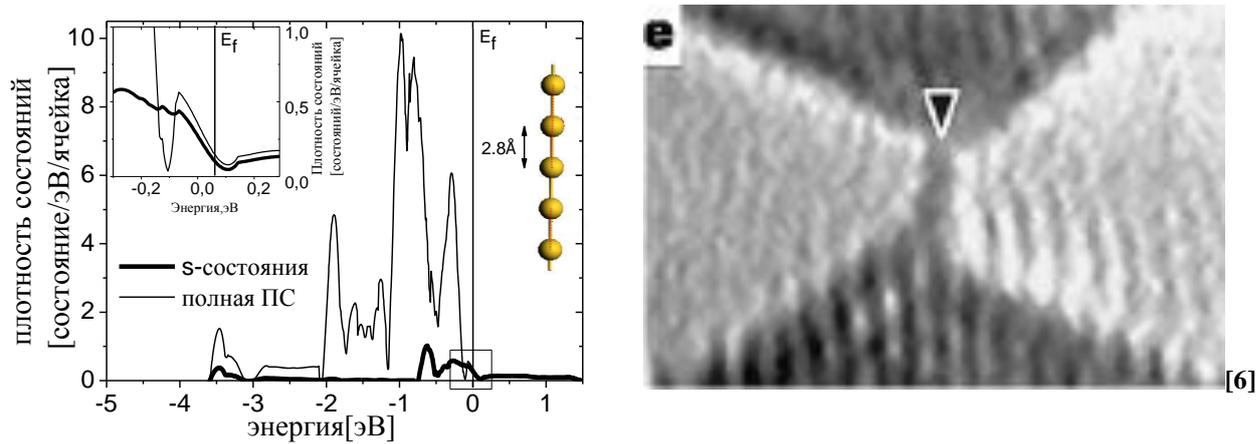
Рис. 14. Зависимость полной энергии одномерных золотого (Au НП) и смешанных ($Au_{1/2}Co_{1/2}^*$, $Au_{1/2}Co_{1/2}$, $A_{3/4}Co_{1/4}$) проводов от межатомного расстояния для линейной (сплошная линия) и зигзаговой (пунктирная линия) конфигураций (стрелки вниз указывают на переход из зигзаговой в линейную конфигурацию).

Проведенное нами исследование показало, что переход к одноатомной линейной цепи осуществляется через формирование конфигурации «зиг-заг» золотого провода. Следует также отметить, что сильное растяжение золотого линейного провода до межатомных расстояний $> 3.2\text{\AA}$ приводит к димеризации атомов золота в проводе (образование димеров Au_2), и как следствие к его разрыву. Полученный результат хорошо согласуется с результатом теоретической работы Скородумовой и др. [59].

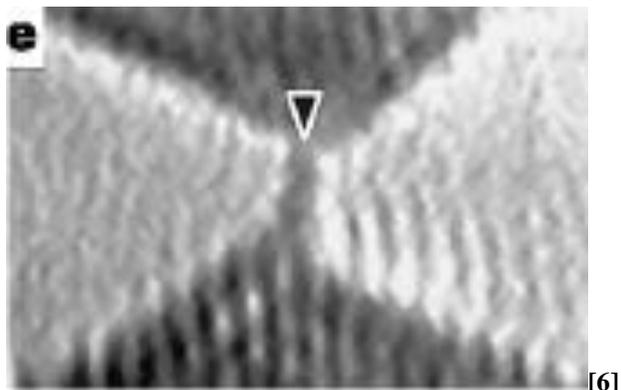
Проведенное нами исследование электронных свойств золотых нанопроводов показало, что свойства электронной структуры в значительной степени зависят от геометрии и атомной структуры проводов. В линейном проводе с межатомными расстояниями, превышающими 2.6\AA , в плотности состояний (ПС) на уровне Ферми появляется пик, образованный s -состояниями атомов золота (Рис.15а). Наличие данного пика свидетельствует о существовании s -канала проводимости у золотых наноконтактов и объясняет образование плато $1G_0$ на графике проводимости в растянутых золотых контактах [1]. Однако, на графиках проводимости в экспериментальных работах [21,75] наблюдаются дробные значения проводимости для сжатых контактов в диапазоне

межатомных расстояний 2.3-2.6Å. Данный диапазон межатомных расстояний согласно нашим расчетам соответствует конфигурации «зиг-заг» золотого одномерного провода (Рис.15б). При сжатии золотого провода до межатомных расстояний меньших 2.6Å, и при его переходе в конфигурацию «зиг-заг»(Рис.15б), в плотности состояний на уровне Ферми появляются d_{xz} и s состояния. Наличие d_{xz} - состояний на уровне Ферми позволяет объяснить появление в экспериментальных работах [60,61] полуцелых значений проводимости. Вследствие того, что электронная структура валентных состояний золота - $d^{10}s^1$, золотой контакт с трехатомной цепью атомов между электродами может иметь только один полностью открытый канал проводимости и как следствие не может обладать проводимостью $2G_0$. Полуцелые значения проводимости в экспериментальных работах связаны с вероятностным характером проводимости через неполностью открытые каналы s и d_{xz} .

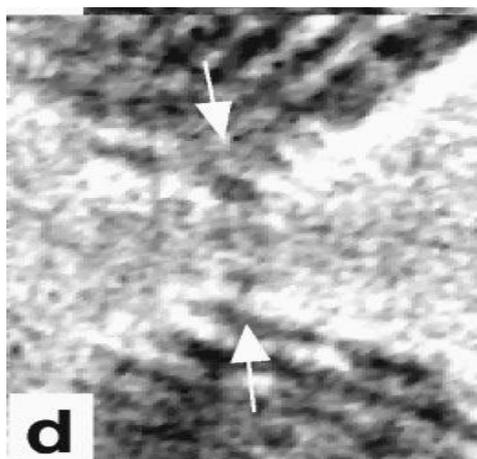
Экспериментальное наблюдение кратных G_0 значений проводимости ($2G_0$) связано с образованием при сильном сжатии провода двух растянутых линейных проводов смещенных друг относительно друга. На ПС для каждого провода на уровне Ферми присутствует только пик, сформированный s -состояниями. Таким образом проводимость через сильно сжатый провод – результат сложения проводимостей s -каналов двух растянутых линейных золотых проводов (Рис.15в).



(a)

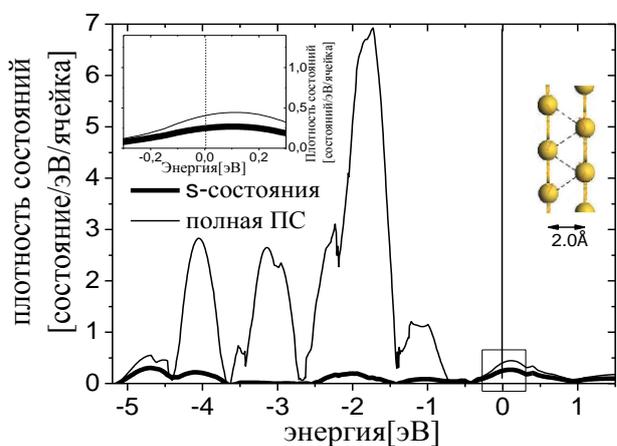
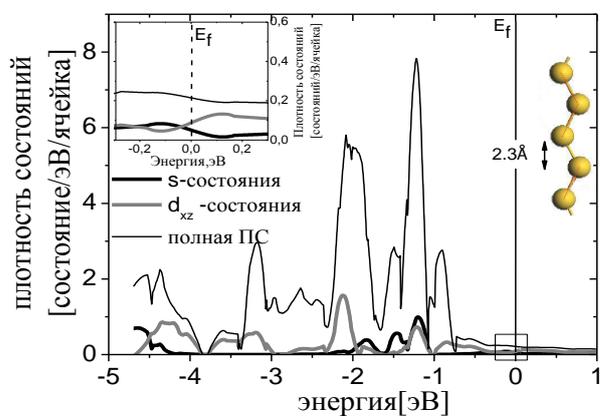


[6]

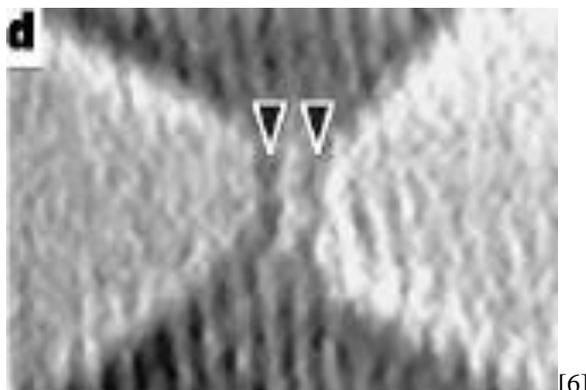


(б)

[15]



(в)



[6]

Рис. 15. Парциальная плотность состояний (а) линейного (2.8Å), (б) зигзагового (2.3Å) нанопроводов и (в) двух смещенных растянутых золотых нанопроводов.

3.2. Исследование атомной структуры и электронных свойств одномерных Au-Co проводов.

Следующим этапом работы стало изучение влияния примесных атомов кобальта на структуру и электронные свойства золотых нанопроводов, а также изучение свойств смешанных Au-Co нанопроводов. Кобальт был выбран, так как взаимодействие атомов кобальта с золотым проводом может привести к появлению в них необычных магнитных свойств. Выбор кобальта в качестве примеси связан с экспериментальным обнаружением кобальта с золотом на поверхности [62] и в наноструктурах (нанокластерах и наночастицах)[41]. В нашей работе было изучено несколько конфигураций золотого нанопровода с различными положениями в нем примесных атомов Co (Рис.16). Для всех представленных на рисунке 5 конфигураций в работе была проведена серия расчетов по сжатию и растяжению проводов.

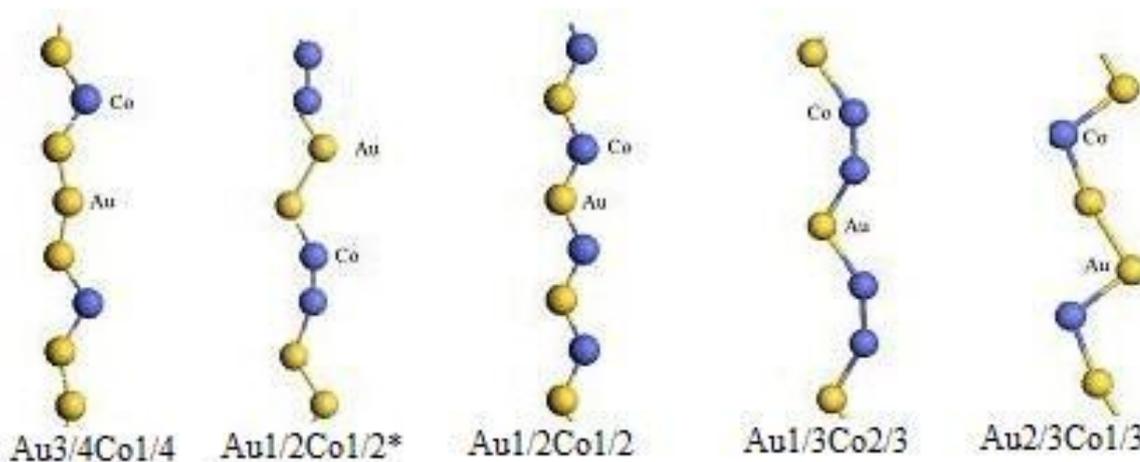


Рис.16 Конфигурации смешанных Au-Co нанопроводов, исследованные в работе.

Первоначально был исследован случай встраивания одного атома Co в структуру золотого НП (Рис.16). Результаты расчетов показали, что встраивание кобальта в золотой НП является энергетически выгодным при всех межатомных расстояниях (Рис.14). Расчеты средней удельной энергии связи на атом в системе показали, что удельная энергия связи увеличивается на 0.4эВ для всех межатомных расстояний в проводе в сравнении с энергией связи в идеальном золотом проводе (рис17а)

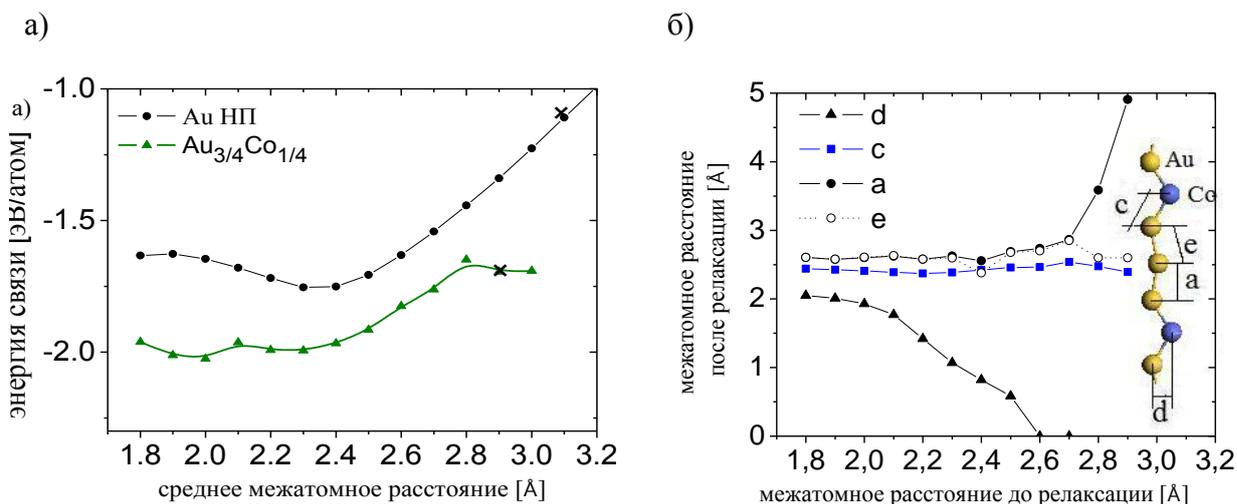


Рис. 17. Зависимость значений энергий связи приходящихся на атом смешанных проводов для конфигураций: а) Au НП, Au_{3/4}Co_{1/4}, б) перераспределение межатомных расстояний для конфигурации с одним атомом Co.

Исследование атомной структуры показало, что золотой провод с одним встроенным атомом кобальта принимает конфигурацию «зиг-заг» для всех межатомных расстояний $< 2.6 \text{ \AA}$. Только при растяжении провода до межатомных расстояний $> 2.6 \text{ \AA}$ атом кобальта встраивается в золотой провод и геометрия провода становится линейной (Рис.17(а)). Релаксация атомной структуры золотого провода с встроенным атомом кобальта выявила неоднородное распределение межатомных расстояний в нем. Перераспределение расстояний в проводе объясняется различием во взаимодействии атомов Au с атомами Co и атомов Au между собой. Неоднородное распределение расстояний приводит к неравномерному распределению силы связи вдоль оси провода. Как видно на Рисунке 17б при растяжении и сжатии провода наиболее значительное изменение претерпевают расстояния между атомами золота, расстояния между атомом кобальта и соседними с ним атомами золота практически не изменяются (Рис.17б).

Расчеты полной энергии системы показали, что перераспределение межатомных расстояний в проводе приводит к его разрыву при малых межатомных расстояниях. Разрыв провода происходит при межатомном расстоянии 2.9 \AA , что ниже значения межатомного расстояния, соответствующего разрыву чистого золотого нанопровода (3.1 \AA). Разрыв в смешанном проводе происходит между атомами золота.

Поскольку расчеты показали, что встраивание атома кобальта в золотой провод является энергетически выгодным для системы, следующим этапом работы стало исследование возможности формирования смешанных Au-Co проводов. Нами были рассмотрены четыре возможных конфигурации смешанных Au-Co нанопроводов : Au_{1/2}Co_{1/2}^{*}, Au_{1/2}Co_{1/2}, Au_{1/3}Co_{2/3}, Au_{2/3}Co_{1/3} (Рис.16).

Основной целью нашей работы было определение стабильных конфигураций смешанных Au-Co нанопроводов и исследование их устойчивости к приложению упругих деформаций «растяжения-сжатия». Возможность образования стабильных низкоразмерных сплавов золота и кобальта была показана экспериментально в работах Шигехито и Набико [41]. В работе было проведено исследование влияния агрегации атомов (димеризации) в проводе на устойчивость смешанного провода в целом. С этой целью в работе была выполнена серия расчетов по растяжению и сжатию смешанных Au-Co нанопроводов на примере двух конфигураций с одинаковым компонентным составом и различным атомным строением (рис.18). Исследование смешанных Au-Co нанопроводов с равномерным чередованием в них атомов золота и кобальта было проведено нами на примере конфигурации $Au_{1/2}Co_{1/2}$ (Рис.18а). Влияние образования агрегированных состояний атомов золота и кобальта на атомные и электронные свойства Au-Co нанопроводов было изучено на примере конфигурации $Au_{1/2}Co_{1/2}^*$. Данная конфигурация представляет собой последовательное чередование димеров золота и кобальта в проводе (Рис.18б).

Рассмотрим результат изучения свойств атомной и электронной структуры равномерно смешанного провода $Au_{1/2}Co_{1/2}$. Исследование его атомной структуры показало, что при растяжении или сжатии провода межатомные расстояния в нем изменяются равномерно. Для эффективного анализа и сравнения полученных результатов в работе нами было введено понятие среднего межатомного расстояния, как расстояния между атомами вдоль оси сжатия-растяжения провода. Результаты, полученные в работе показали, что при сжатии провода до межатомного расстояния 2.5 \AA наблюдается увеличение отклонения атомов от оси провода z (Рис.18а, кривая 1), в проводе происходит переход из линейной конфигурации в конфигурацию «зиг-заг». Дальнейшее сжатие провода до расстояний $< 1.6 \text{ \AA}$ переводит его в систему из двух однокомпонентных, состоящих из атомов золота и кобальта нанопроводов, смещенных друг относительно друга на 2.0 \AA . Данный результат хорошо согласуется с ранее проведенными экспериментальными работами для моноатомных золотых нанопроводов. Расчеты полной энергии показали, что для конфигурации «зиг-заг» провода $Au_{1/2}Co_{1/2}$ со средним межатомным расстоянием 2.3 \AA наблюдается минимум полной энергии системы (Рис.18а, кривая 2) и (Рис 14). Анализ зависимости удельной энергии связи от среднего межатомного расстояния, приходящейся на атом нанопровода $Au_{1/2}Co_{1/2}$, показал, что равномерно смешанный провод $Au_{1/2}Co_{1/2}$ является более стабильным к деформациям растяжения, в сравнении с идеальным золотым нанопроводом. Из Рисунка 1а видно, что точка перегиба кривой 2 для нанопровода $Au_{1/2}Co_{1/2}$ соответствует среднему межатомному

расстоянию 3.2 Å (Рис.18а). Точка перегиба кривой зависимости удельной энергии связи от межатомного расстояния соответствует моменту начала разрыва провода.

Таким образом разрыв равномерно смешанного нанопровода $Au_{1/2}Co_{1/2}$ происходит при растяжении до среднего межатомного расстояния 3.2 Å, что больше значения, полученного для идеального золотого нанопровода (3.1 Å) (Рис.18а, кривая 3). Удельная энергия связи, приходящаяся на атом в системе $Au_{1/2}Co_{1/2}$, на 0.5 эВ выше, чем у идеального Au НП (Рис.18а, кривая 3) для всего диапазона межатомных расстояний (1.6 Å- 3.2 Å), соответствующих области существования равномерно смешанного нанопровода $Au_{1/2}Co_{1/2}$. Таким образом, расчеты полной энергии показали, что формирование смешанного провода $Au_{1/2}Co_{1/2}$ является энергетически выгодным по сравнению с образованием чистого идеального золотого нанопровода. Во всем исследуемом диапазоне межатомных расстояний $Au_{1/2}Co_{1/2}$ провод является более стабильным, чем идеальный золотой НП.

Для более детального анализа структурной устойчивости идеально смешанного Au-Co нанопровода, нами было построено распределение электронной плотности вдоль оси провода. Исследование электронной структуры Au-Co НП показало, что электронная плотность в нем распределена равномерно между атомами золота и кобальта (Рис.18в), что свидетельствует о равномерном распределении сил связи между атомами в проводе и об отсутствии локальных неоднородностей, которые могли бы привести к ускоренному разрыву провода при его растяжении или сжатии.

На следующем этапе было проведено исследование свойств электронной структуры и геометрии смешанного Au-Co нанопровода в конфигурации $Au_{1/2}Co_{1/2}^*$. Подробное исследование свойств атомной и электронной структуры провода $Au_{1/2}Co_{1/2}^*$ показало, что в проводе происходит димеризация атомов кобальта (Рис.18б). При релаксации нанопровода $Au_{1/2}Co_{1/2}^*$ атомы Co смещаются друг к другу на расстояние 2.0 Å, соответствующее длине связи в свободном димере Co_2 (Рис.18б, кривая 1). При последующем растяжении-сжатии провода расстояние между атомами кобальта в проводе не изменяется (рис.18б, кривая 1). При растяжении или сжатии провода практически не изменяется расстояние между атомами золота и кобальта, оно составляет величину 2.3 Å и соответствует равновесному расстоянию между атомами золота и кобальта в равномерно смешанном проводе. Однако значительно изменяется расстояние между атомами золота (Рис.18б, кривая 2). Таким образом димеризация атомов кобальта в структуре провода приводит к неоднородному распределению межатомных расстояний в нем (Рис.18б). В результате расчетов было обнаружено, что смешанный провод $Au_{1/2}Co_{1/2}^*$ при сильном сжатии до средних межатомных расстояний <1.6 Å переходит в систему из двух

однокомпонентных золотого и кобальтового нанопроводов, аналогично случаю с равномерно смешанным проводом $Au_{1/2}Co_{1/2}$.

В результате расчетов полной энергии неравномерно смешанного Au-Co провода было установлено, что при малых межатомных расстояниях димеризация атомов является более выгодной энергетически, чем формирование равномерно смешанного Au-Co нанопровода. Удельная энергия связи атомов в проводе $Au_{1/2}Co_{1/2}^*$ (рис.18б, кривая 4) для всего диапазона межатомных расстояний, соответствующих области существования неравномерно смешанного провода $Au_{1/2}Co_{1/2}^*$ (1.8 Å -2.6 Å) превосходит на 0.2 эВ энергию связи атомов в равномерно смешанном проводе (рис.18а, кривая 2) и более, чем на 0.7 эВ - энергию связи атомов в идеальном золотом нанопроводе (рис.18а, кривая 3). Однако, анализ зависимости удельной энергии связи атомов в проводе $Au_{1/2}Co_{1/2}^*$ от среднего межатомного расстояния показал, что перегиб графика зависимости удельной энергии связи, происходит при среднем межатомном расстоянии 2.6 Å (рис.18бг, кривая 4). Таким образом, при растяжении неравномерно смешанного провода $Au_{1/2}Co_{1/2}^*$ его разрыв наступает при среднем межатомном расстоянии 2.6 Å, значительно раньше, чем разрыв идеального золотого нанопровода (3.1 Å). Расчеты полной энергии, проведенные для неравномерно смешанного провода $Au_{1/2}Co_{1/2}^*$, показали, что минимум полной энергии системы реализуется при среднем межатомном расстоянии 2.1 Å, когда провод находится в конфигурации «зиг-заг».

Для выявления причины неоднородного распределения межатомных расстояний в проводе $Au_{1/2}Co_{1/2}^*$ и причины его раннего разрыва при растяжении, в работе были исследованы свойства электронной структуры провода. Было построено распределение электронной плотности вдоль оси провода $Au_{1/2}Co_{1/2}^*$ (Рис.18б). На Рисунке 18б представлено распределение электронной плотности вдоль оси провода с межатомным расстоянием 2.1 Å, соответствующим наиболее стабильной конфигурации провода $Au_{1/2}Co_{1/2}^*$. Исследование электронной структуры смешанного провода $Au_{1/2}Co_{1/2}^*$ показало, что наибольшая электронная плотность сконцентрирована на связях между атомами Co, наименьшая - на связях между атомами Au. Данная картина изменения в распределении электронной плотности вдоль оси провода свидетельствует о неравномерном распределении сил связи между атомами в проводе, которое и приводит к неоднородному распределению межатомных расстояний. При этом самое слабое взаимодействие в проводе соответствует связи между атомами золота Au-Au. Поэтому для исследования стабильности провода нами была проведена оценка энергии связи между атомами золота для всего диапазона межатомных расстояний (1.8 Å -2.6 Å), соответствующих области существования провода $Au_{1/2}Co_{1/2}^*$ (Рис.18б). Сравнение

энергий связи между атомами золота в проводе $Au_{1/2}Co_{1/2}^*$ и в равномерно смешанном проводе $Au_{1/2}Co_{1/2}$ показало, что энергия связи между атомами золота по абсолютной величине в случае сильно сжатого смешанного провода $Au_{1/2}Co_{1/2}^*$ больше, чем для равномерно смешанного провода (Рис.18б, кривая 5). Сжатый неравномерно смешанный провод $Au_{1/2}Co_{1/2}^*$ в конфигурации «зиг-заг» является наиболее стабильным. Однако, при растяжении провода до среднего межатомного расстояния 2.4 \AA энергия связи атомов золота резко уменьшается, и становится меньше, чем в равномерно смешанном проводе $Au_{1/2}Co_{1/2}$. При среднем межатомном расстоянии $>2.6 \text{ \AA}$ энергия связи между атомами золота становится меньше (по абсолютной величине), чем в идеальном золотом нанопроводе. Таким образом, наши расчеты показали, что неравномерно смешанный провод в конфигурации $Au_{1/2}Co_{1/2}^*$ является стабильным только в узком диапазоне межатомных расстояний ($1.8 \text{ \AA} - 2.6 \text{ \AA}$). В данной области межатомных расстояний формирование димеров энергетически более выгодно по сравнению с образованием равномерно смешанных проводов. Однако, формирование димеров в проводе $Au_{1/2}Co_{1/2}^*$ приводит к его дестабилизации при растяжении провода и как следствие к его ускоренному разрыву. Таким образом, в работе было впервые показано, что только равномерно смешанные Au-Co нанопровода являются устойчивыми к упругим деформациям растяжения.

Для исследования устойчивости образовавшихся в проводе димеров и оценки сил связи в димерах золота и кобальта нами были дополнительно исследованы конфигурации $Au_{2/3}Co_{1/3}$ $Au_{1/3}Co_{2/3}$ (Рис.16), с различным процентным содержанием атомов Au и Co в проводе.

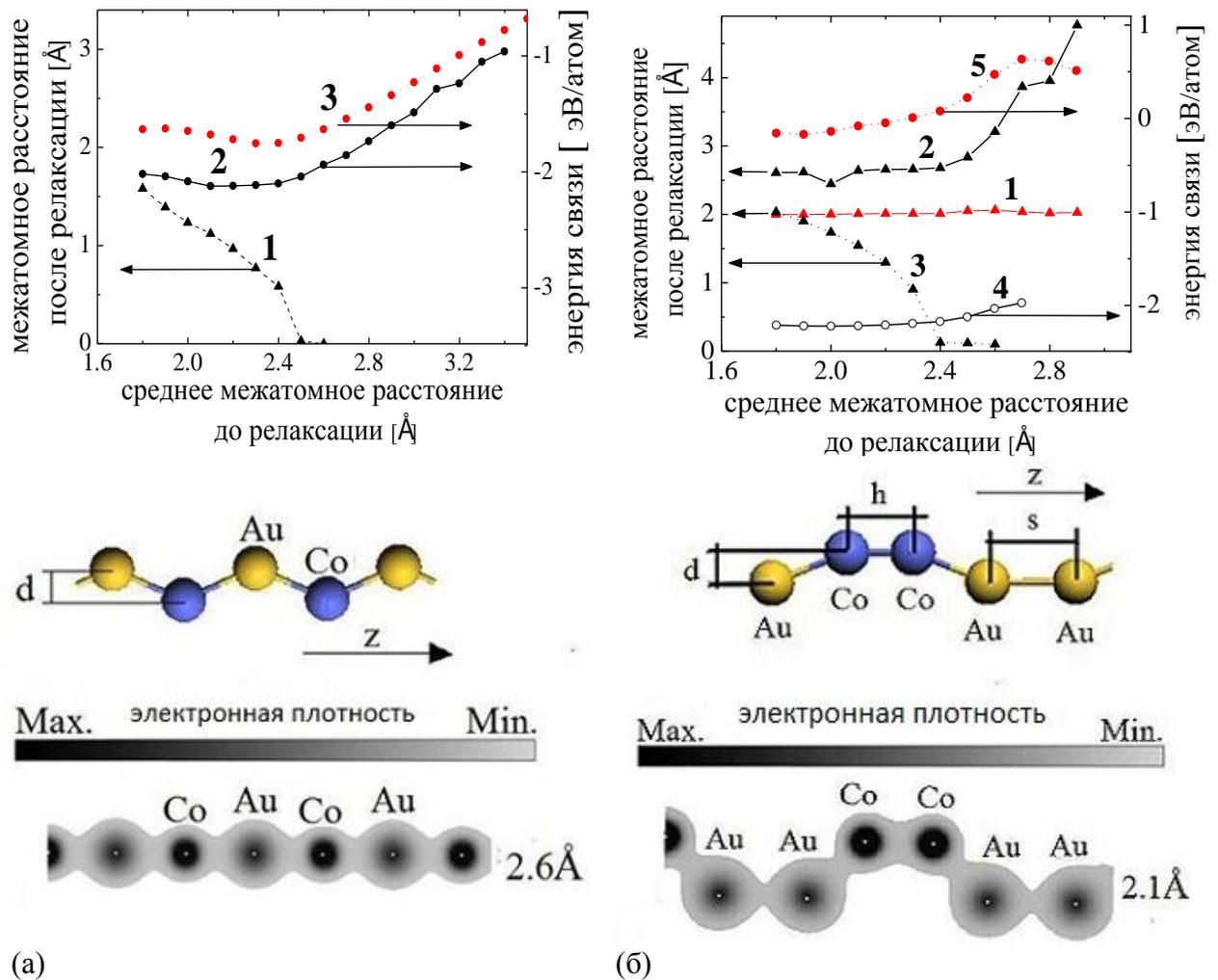


Рис.18 Конфигурации смешанных AuCo нанопроводов:
 а) равномерно смешанный провод ($Au_{1/2}Co_{1/2}$),
 б) неравномерно смешанный провод ($Au_{1/2}Co_{1/2}^*$).

Исследование атомных свойств смешанного провода $Au_{1/3}Co_{2/3}$ показало, что атомы кобальта в нем также формируют димеры. При растяжении провода расстояние между атомами кобальта не изменяется и остается равным 2.01\AA , увеличивается только расстояние между атомами золота и кобальта. А при сильном сжатии до средних межатомных расстояний $<1.6\text{\AA}$ переходит в систему из двух однокомпонентных золотого и кобальтового нанопроводов, аналогично случаю с равномерно смешанным проводом $Au_{1/2}Co_{1/2}$. Неоднородное распределение межатомных расстояний вдоль оси провода приводит к его разрыву уже при межатомных расстояниях порядка 2.6\AA (Рис.19б). Вследствие того, что при межатомных расстояниях $<2.6\text{\AA}$ провод $Au_{1/3}Co_{2/3}$ находится в конфигурации «зиг-заг», смешанный провод $Au_{1/3}Co_{2/3}$ не существует в линейной конфигурации.

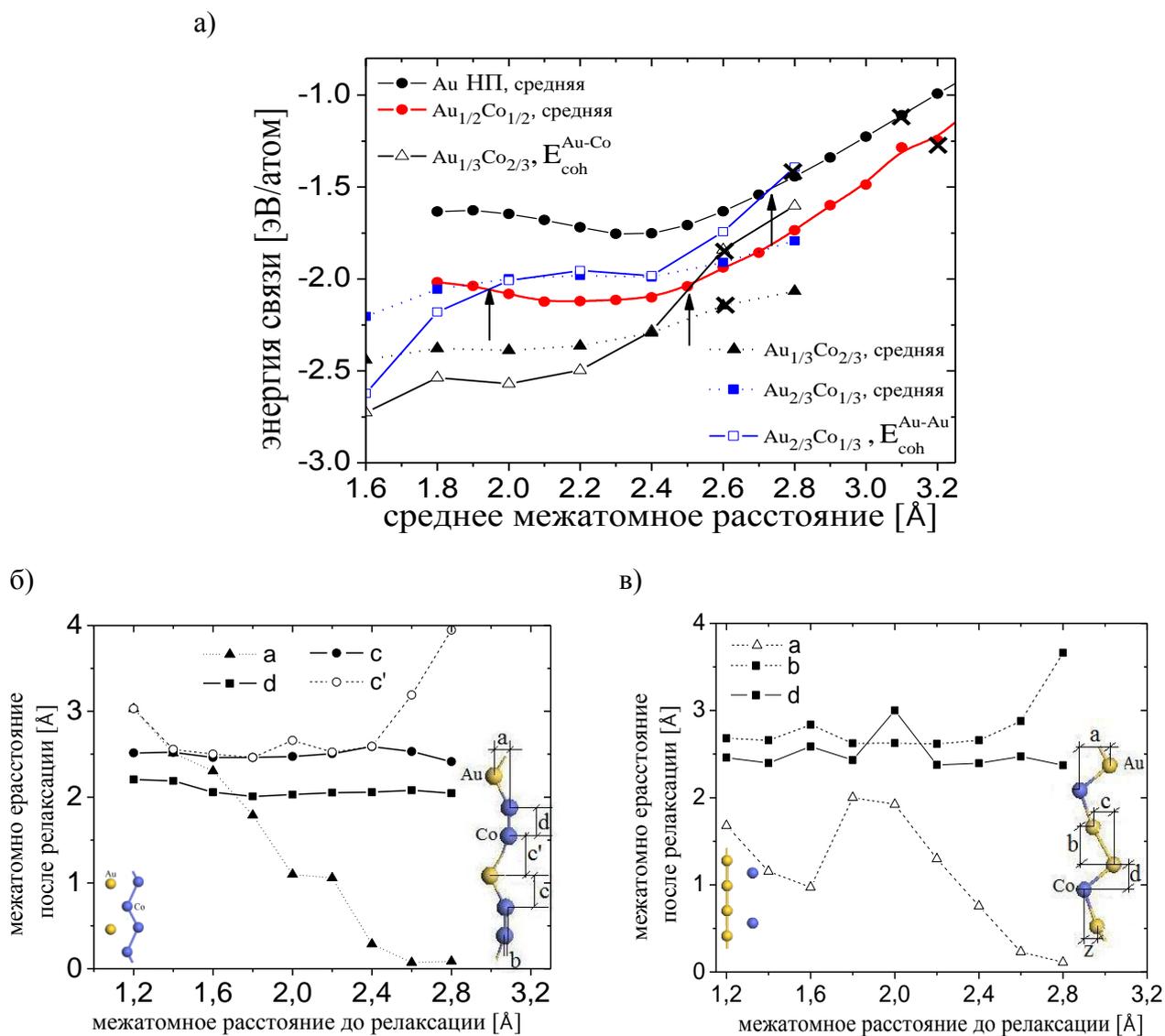


Рис. 19. а) энергии связи для систем $Au_{1/3}Co_{2/3}$ $Au_{2/3}Co_{1/3}$ перераспределение межатомных расстояний в смешанных проводах после полной релаксации системы: б) $Co_{0.66}Au_{0.33}$ в) $Au_{0.66}Co_{0.3}$.

Так как при растяжении провода изменяется расстояние только между атомами золота и кобальта, для оценки стабильности провода в конфигурации $Au_{1/3}Co_{2/3}$ была исследована зависимость энергии связи между этими атомами от среднего межатомного расстояния. Исследование показало, что при средних межатомных расстояниях меньших 2.6\AA стабильность провода $Au_{1/3}Co_{2/3}$ выше, чем у равномерно смешанного провода $Au_{1/2}Co_{1/2}$, формирование димеров кобальта в проводе $Au_{1/3}Co_{2/3}$.

Исследование смешанных проводов в конфигурации $Au_{2/3}Co_{1/3}$ показало, что их формирование является энергетически невыгодным для системы (Рис.19в). Расчеты средней энергии связи, проведенные по формуле, показали, что при растяжении провода уже до средних межатомных расстояний больших 1.9\AA энергия связи в проводе $Au_{2/3}Co_{1/3}$ становится ниже, чем для случая равномерного чередования атомов в проводе.

В работе было проведено исследование магнитных свойств и свойств электронной структуры смешанных золото-кобальтовых нанопроводов. Подробное исследование магнитных свойств смешанных проводов, проведённое для наиболее стабильных конфигураций $Au_{1/2}Co_{1/2}$ и $Au_{1/2}Co_{1/2}^*$ (с образованием димера Co_2) показало, что локальный магнитный момент атомов кобальта зависит от межатомных расстояний в проводе и изменяется по мере сжатия провода (Рис.20).

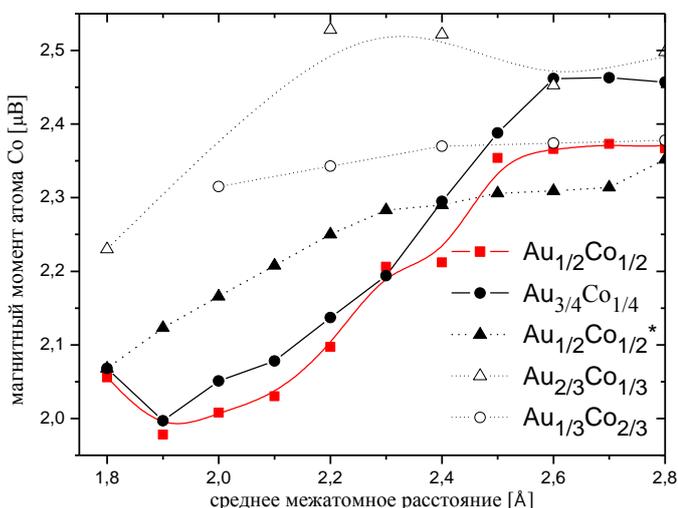


Рис.20. Зависимость величины локального магнитного момента атомов кобальта в смешанных Au-Co нанопроводах от межатомных расстояний.

Аналогичный характер зависимости был нами получен и для менее стабильных конфигураций $Au_{2/3}Co_{1/3}$ и $Au_{1/3}Co_{2/3}$.

Исследование магнитных свойств равномерно смешанных проводов $Au_{1/2}Co_{1/2}$ показало, что равномерно смешанный провод обладает магнитными свойствами (Рис.20). 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 конфигурацию «зиг-заг». Проведенная серия расчетов по растяжению и сжатию равномерно смешанных нанопроводов показала, что их магнитные свойства в значительной степени зависят от геометрии провода и от величины среднего межатомного расстояния.

Нами было получено устойчивое магнитное решение для провода $Au_{1/2}Co_{1/2}$ в широком диапазоне межатомных расстояний (2.4-3.2 \AA). При сжатии провода пока его конфигурация остается линейной локальный магнитный момент атома кобальта не изменяется и составляет величину $2.35\mu_B$. Однако, было обнаружено, что при сжатии

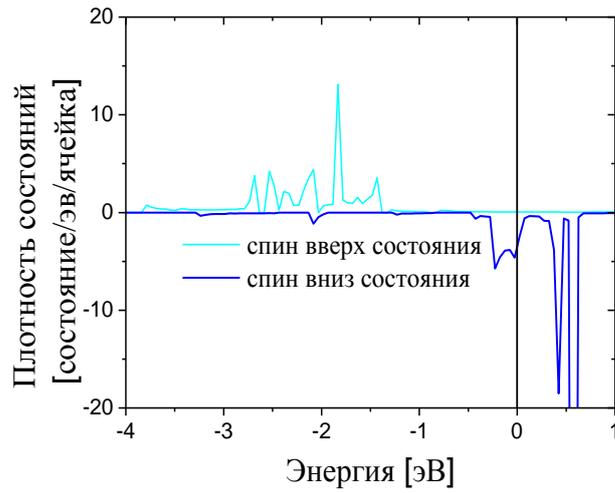
провода до межатомных расстояний $< 2.4\text{\AA}$ и переходе его из линейной конфигурации в конфигурацию «зиг-заг», магнитные свойства провода значительно уменьшаются (Рис.20). При сильном сжатии провода до межатомных расстояний меньших 2.0\AA и переходе к системе из двух однокомпонентных взаимодействующих золотого и кобальтового нанопроводов магнитные свойства системы вновь начинают возрастать. Однако, 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 объяснения причины зависимости магнитных свойств от геометрии провода и от компонентного состава нами были изучены свойства электронной структуры нанопроводов. Мы построили парциальные плотности состояний для равномерно смешанных и неравномерно смешанных нанопроводов для межатомного расстояния (соответствующего максимальным значениям магнитных моментов).

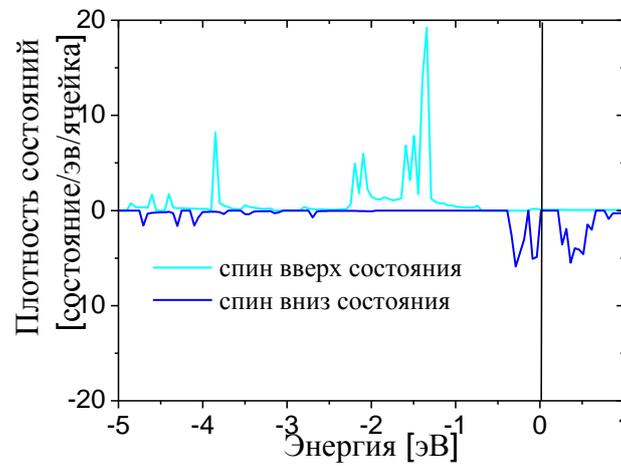
В парциальных ПС на уровне Ферми для равномерного смешения атомов Au и Co ($\text{Au}_{1/2}\text{Co}_{1/2}$) присутствуют d_{yz} и d_{xz} состояния для атомов Co и d_{yz} и d_{xz} состояния для атомов Au, а для неравномерно смешанного провода ($\text{Au}_{1/2}\text{Co}_{1/2}^*$) присутствуют s и d_z^2 состояния для атомов Au и s и d_z^2 для атомов Co.

Для анализа зависимости магнитных свойств от упругих деформаций растяжения-сжатия провода нами были построены спин-поляризованные полные ПС для характерных межатомных расстояний: 2.8\AA (максимальное значение магнитного момента), 2.1\AA (конфигурация «зиг-заг») и 1.6\AA (конфигурация, соответствующая двум независимым сильно растянутым проводам золота и кобальта) на примере равномерно смешанного провода.

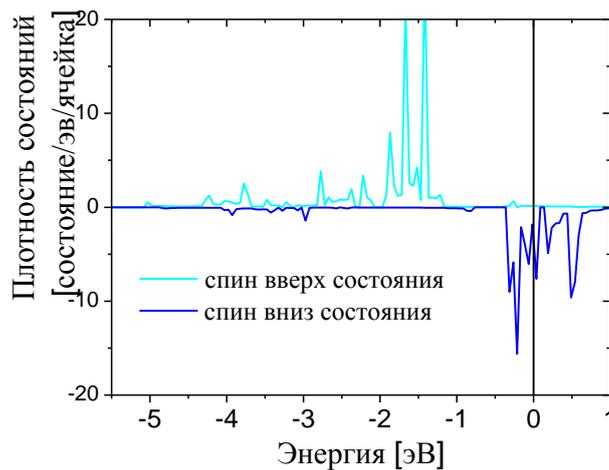
На Рис 21 а) представлена спин-поляризованная плотность состояний, на которой видно, что спин-вверх состояния у атомов золота и кобальта в проводе $\text{Au}_{1/2}\text{Co}_{1/2}$ являются практически полностью заполненными, в то время как состояния спин-вниз формируют острый пик на уровне Ферми. Таким образом линейный провод $\text{Au}_{1/2}\text{Co}_{1/2}$ является спин-поляризованным и может обладать магнитными свойствами.



а)



б)



в)

Рис21. Полные ПС для конфигурации $Au_{1/2}Co_{1/2}$: а) для расстояний - 2.8 Å, б) для расстояний - 2.1 Å, в) для расстояний - 1.6 Å

Исследование электронной структуры сжатого провода $Au_{1/2}Co_{1/2}$ было проведено на примере конфигурации с средним межатомным расстоянием 2.1Å, которое соответствует

зигзаговой конфигурации (Рис.21б). На спин-поляризованной ПС можно наблюдать перераспределение в заполнении спин-вверх и спин-вниз состояний, которое приводит к смещению пика ПС в область низких энергий, а также к уменьшению ПС на уровне Ферми. В результате спиновая поляризация равномерно смешанного провода $Au_{1/2}Co_{1/2}$ уменьшается, что и приводит в итоге к уменьшению его магнитных свойств.

Наконец, на Рис.21в представлено распределение ПС для сильно сжатого до межатомных расстояний меньших 1.6\AA равномерно смешанного провода $Au_{1/2}Co_{1/2}$. Как показали наши исследования, при сильном сжатии равномерно смешанный провод $Au_{1/2}Co_{1/2}$ переходит в систему из двух линейных однокомпонентных золотого и кобальтового нанопроводов, смещенных друг относительно друга на 2.0\AA . Увеличение локальных магнитных моментов атомов кобальта при сильном сжатии провода связано с тем, что на уровне Ферми формируется пик состояний атомов кобальта (рис. 21в). В результате на спин-поляризованной ПС для сильно сжатого нанопровода можно видеть изменение в заполнении спин-вверх и спин-вниз состояний. Спиновая-поляризация кобальтового нанопровода возрастает, что и приводит к увеличению его магнитных свойств.

3.3. Исследование атомной структуры и электронных свойств золотых наноконтактов .

В работе используется более точная модель наноконтакта с пирамидальными электродами (Рис.22). 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\AA) в GGA приближении, и составляло 10.4\AA .

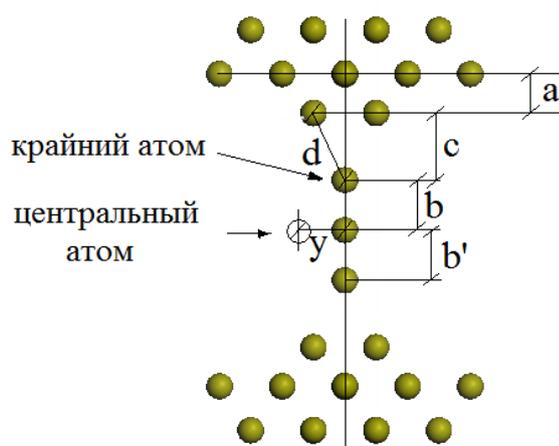


Рис.22 Модель золотого наноконтакта с пирамидальными электродами.

В работе проведена серия расчетов по сжатию-растяжению электродов, в результате чего было обнаружено неоднородное перераспределение атомов золота в цепи наноконтакта при релаксации (Рис.23). Из графика видно, что при растяжении-сжатии электродов расстояние между внутренним и поверхностным слоем не изменяется. Также, вплоть до расстояния между электродами $\sim 10.3 \text{ \AA}$ не изменяется расстояние между крайним атомом цепи НК и поверхностным слоем, незначительно изменяется только расстояние между центральным и крайним атомами в цепи наноконтакта. Однако, при растяжении НК до расстояний $> 10 \text{ \AA}$ ситуация резко изменяется.

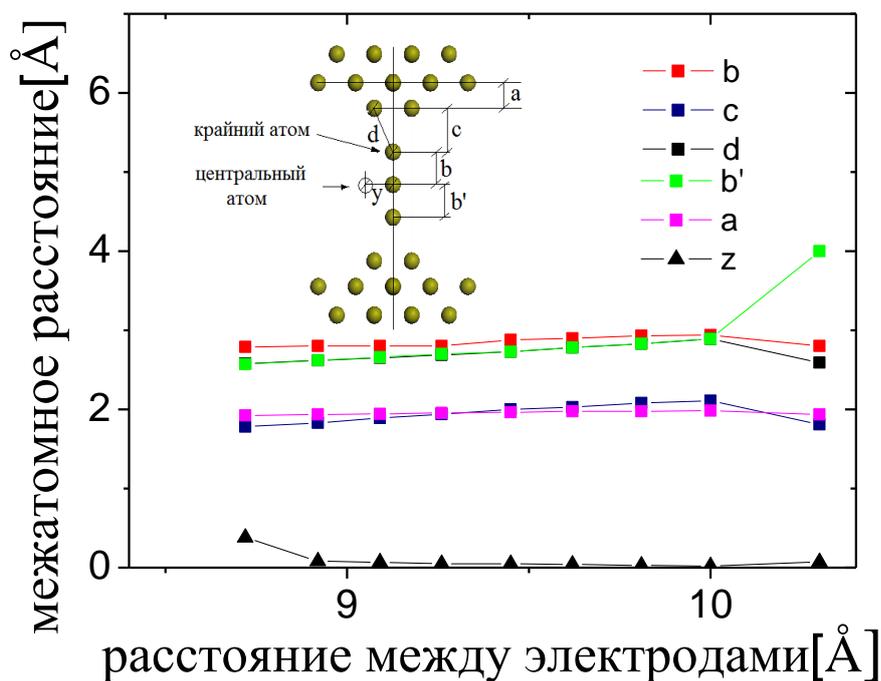
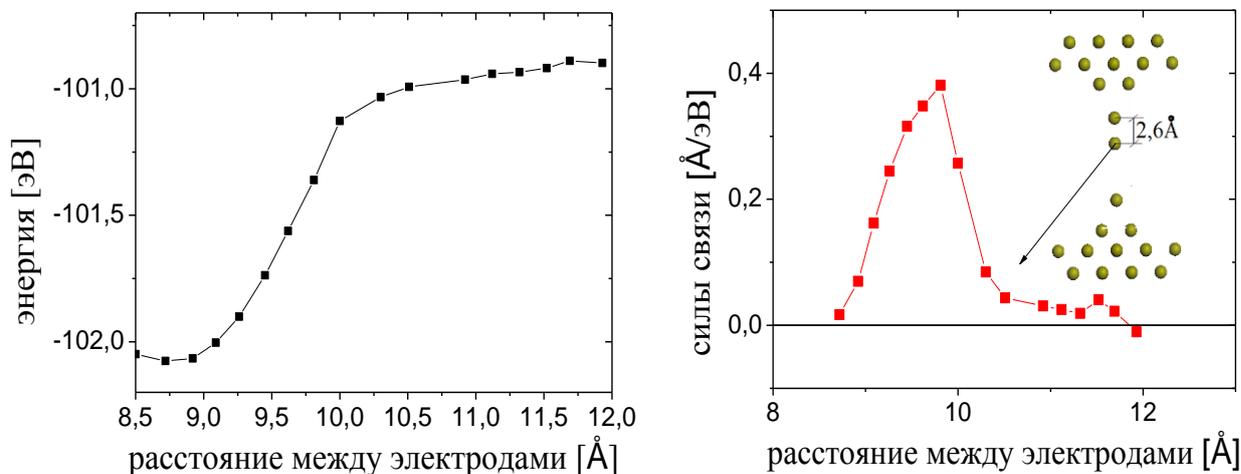


Рис.23. Перераспределение межатомных расстояний в цепи золотого НК.

На Рис.23 отчетливо видно, что расстояние между крайним атомом и поверхностным слоем электрода практически не изменяется. Не изменяется расстояние между центральным атомом золота цепи НК и одним из крайних атомов цепи, в то время как расстояние от центрального атома золота до другого крайнего атома изменяется катастрофически, вплоть до разрыва НК (при расстоянии между электродами $\sim 10.3 \text{ \AA}$). Как видно на графике полной энергии НК золота наиболее выгодная конфигурация (реализующая минимум полной энергии) (Рис.24а) соответствует расстоянию между электродами $\sim 8.7 \text{ \AA}$. В процессе релаксации в работе также было установлено, что именно при этом расстоянии происходит конфигурационный переход золотого наноконтакта из линейной конфигурации в зигзаговую. При данном расстоянии между электродами центральный атом цепи НК смещается на 0.38 \AA от своего первоначального положения в цепи (Рис.23). Данное расстояние соответствует расстоянию между атомами в цепи

контакта $\sim 2.6\text{\AA}$, при этом же расстоянии энергетически выгодной является зигзаговая конфигурация для одномерного идеального золотого НП. Как видно на графике сил связи (Рис.24б), приходящихся на атом в цепи, при расстоянии между электродами $> 10,3\text{\AA}$, силы связи в системе становятся практически равными 0, контакт разрывается.



а)

б)

Рис.24 Зависимость энергии НК Au (а), зависимость проекции сил на цепь нанопровода, приходящихся на атом цепи (б), от расстояния между электродами.

Далее в работе проведено исследование электронной структуры Au НК. На построенной плотности состояний (далее ПС) для атомов цепи контакта (Рис.25) видно, что электронные свойства сильно зависят от геометрии системы. ПС имеет вид ПС одномерного идеального провода, что больше проявляется для центрального атома контакта (Рис.25(а)), так как на ПС крайних атомов сильное влияние оказывают электроды. Для крайних атомов золота в цепи НК увеличивается число ближайших соседей и на ПС все зоны уже более размыты (из-за сильного взаимодействия с атомами электрода) (Рис.25(б)). Таким образом электронные свойства сильно зависят от геометрии и структуры контакта, что важно для изучения свойств проводимости.

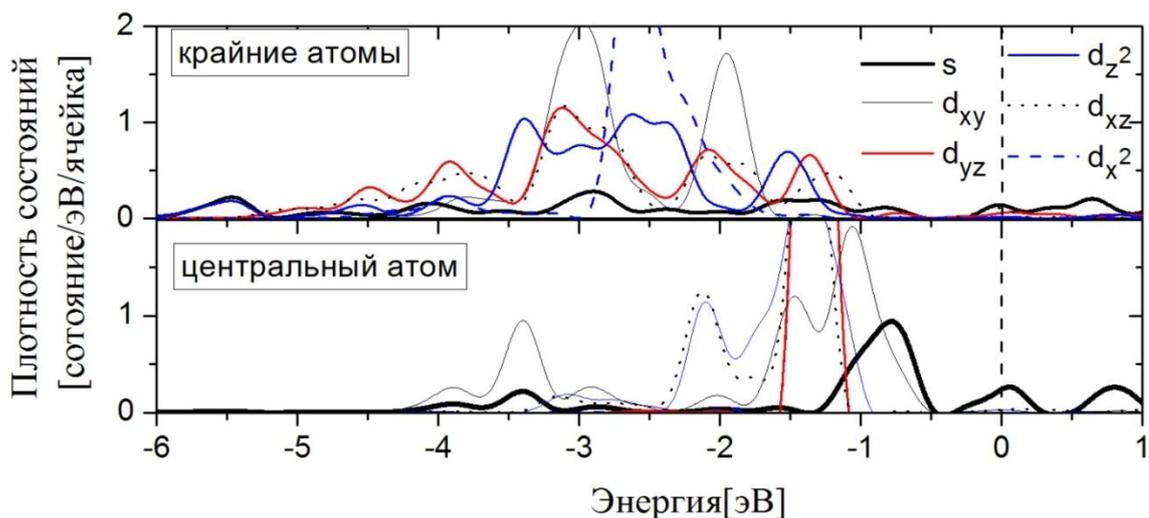


Рис.25. ПС для золотого НК. (а) для центрального атома цепи НК, (б) для крайних атомов цепи НК.

3.4. Исследование геометрии и магнитных свойств смешанных Au-Co наноконтактов .

Далее были проведены расчёты по встраиванию атомов Co в систему чистого золотого наноконтакта. Нами рассмотрены конфигурации AuCoAu (атом кобальта расположен в центре цепи наноконтакта) (Рис.26а) и AuCoCo (два атома кобальта в цепи расположены друг за другом) (Рис.26 б).

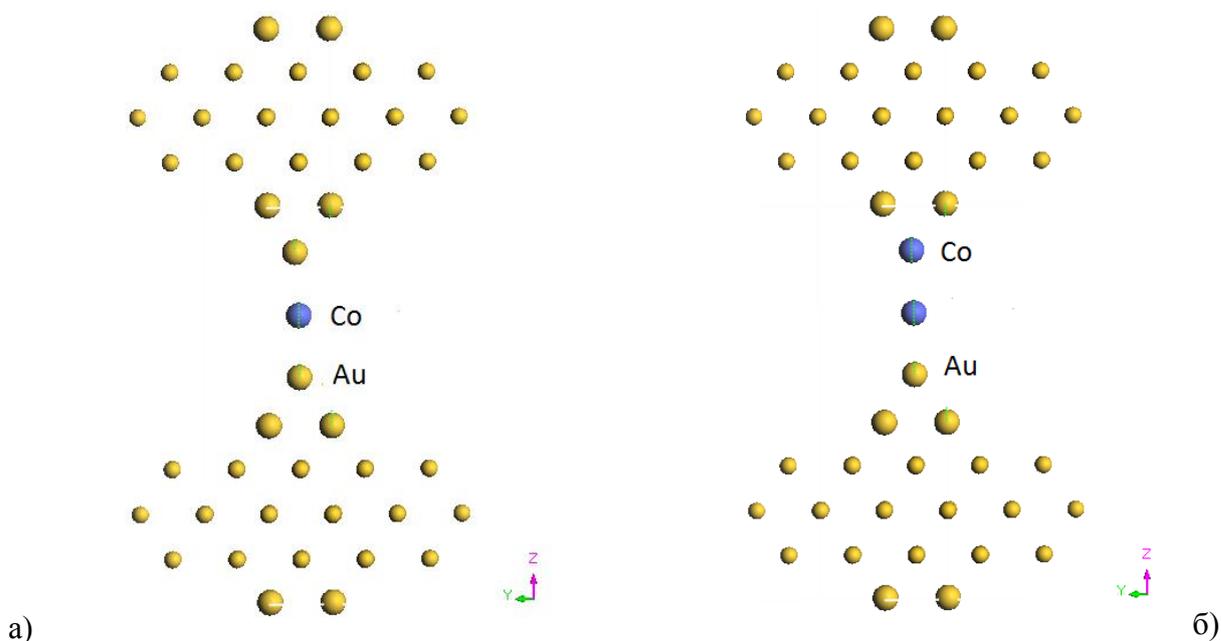


Рис26 схематическое представление исследуемых конфигураций: а)AuCoAu б)AuCoCo.

На рис 27 представлены расчёты полных энергий для конфигураций AuCoAu и AuCoCo. В результате проведённых расчётов полной релаксации атомной структуры

(рис.27) выяснилось, что такие конфигурации более выгодны энергетически, чем чистый золотой НК, а следовательно, являются более стабильными.

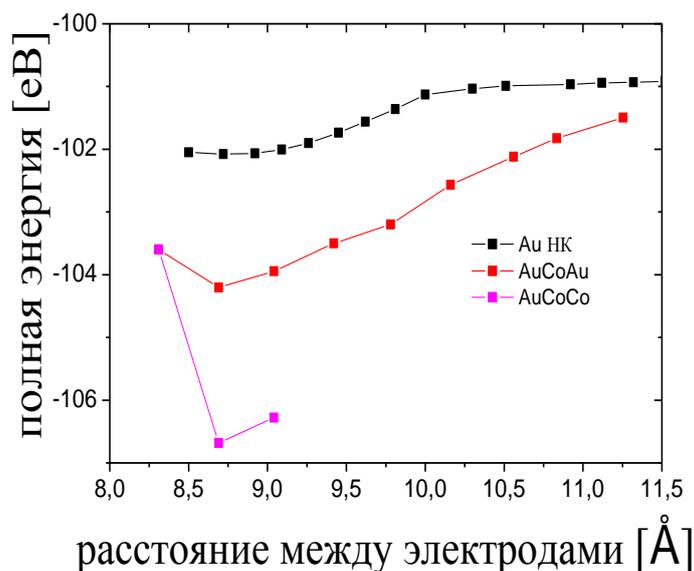


Рис.27 Зависимость полных энергий расстояния между электродами для исследуемых конфигураций.

Конфигурация AuCoCo является наиболее выгодной энергетически (Рис27), но наименее стабильной. Так как взаимодействие крайних атомов золота и атомов электрода очень велики разрывается такая конфигурация на связи атомов золота и кобальта, на расстояниях между электродами, больших 9.04 Å. Существует в очень узком диапазоне расстояний между электродами: (8.31 Å –8.69 Å)- конфигурация «зиг-заг»(на данном расстоянии между электродами центральный атом цепи НК смещается на 0.48Å от своего первоначального положения в цепи, дальнейшее сжатие приводит к образованию двух одномерных независимых проводов, смещённых друг относительно друга на расстояния порядка 1.1 Å.) (8.69-9.04 Å)-линейная конфигурация.

Магнитные расчёты показали, что НК в присутствии примесных атомов кобальта становится магнитным, причём магнитные моменты атомов Со увеличиваются при растяжении контакта (Рис 29).

Исследования, проведённые для конфигурации и одним атомом Со (AuCoAu) показали, что пока НК находится в линейной конфигурации магнитный момент атомов Со практически не изменяется, принимая максимальное значение 2.319 μ_B (Рис 30а) . При переходе к конфигурации «зиг заг» магнитные свойства у атомов Со практически пропадают. За счёт сильного взаимодействия атомов Au и Со обнаружено появление наведённых магнитных моментов на атомах золота в цепи контакта, пока конфигурация системы линейная .

Расчёты для конфигурации AuCoCo показали (Рис.29б), что даже у такой неустойчивой конфигурации появляются магнитные свойства, обнаружены незначительные наведённые атомами Co магнитные моменты на атомах золота. Магнитные моменты атомов Co изменяются следующим образом: у атомов Co, расположенных в центре цепи, магнитный момент превышает значения магнитного момента в чистом Co ($2.08\mu_B$) проводе и уменьшается при переходе системы в конфигурацию «зиг-заг». А магнитные моменты атомов Co, расположенных на краю цепи (ввиду сильного взаимодействия с атомами золота электродов) принимают значения, меньшие, чем в чистом Co проводе (максимальное значение $-1.963\mu_B$).

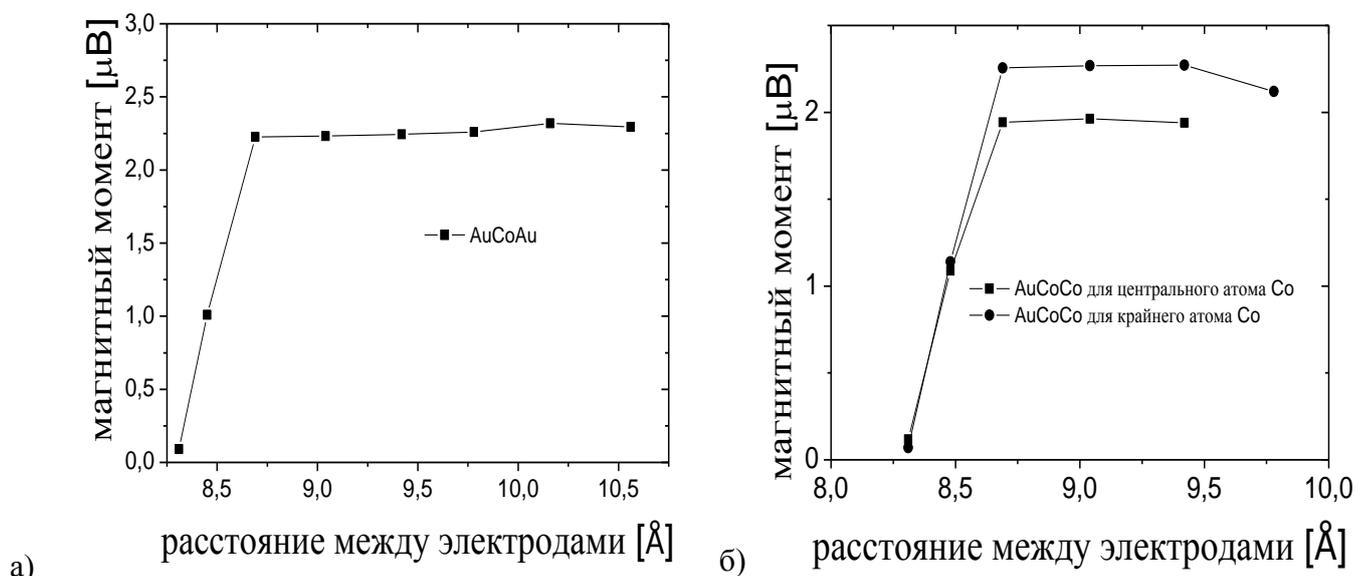


Рис29 Зависимость магнитного момента атомов Co от деформаций сжатия-растяжения, в конфигурациях: а)AuCoAu, б)AuCoCo.

Исследования показали, что для системы AuCoAu переход из линейной в конфигурацию «зиг-заг» наступает при расстояниях между электродами 8.92Å , при этом расстояние между атомами Au и Co равно 2.42Å , а расстояние между крайним атомом Au и поверхностью электрода составляет 1.8Å . Минимум полной энергии системы приходится на расстояние 8.72Å . Таким образом конфигурация AuCoAu существует в области от 8.31Å до 8.92Å - в конфигурации «зиг-заг», в области от 8.92Å до 10.56Å в виде линейного трёхатомного смешанного контакта (рис29.а), а на расстояниях больше 10.56Å происходит вытягивание атомов золота из электродов и образование стабильных (по сравнению с чистыми золотыми НК) смешанных 5-ти атомных НК (рис29б). Так как в экспериментальной работе Родригеса [65] было обнаружено, что при растяжении чистого золотого НК происходит удлинение цепи контакта, посредством вытягивания атома Au из

поверхности электродов, данные результаты представляют собой особый научный интерес.

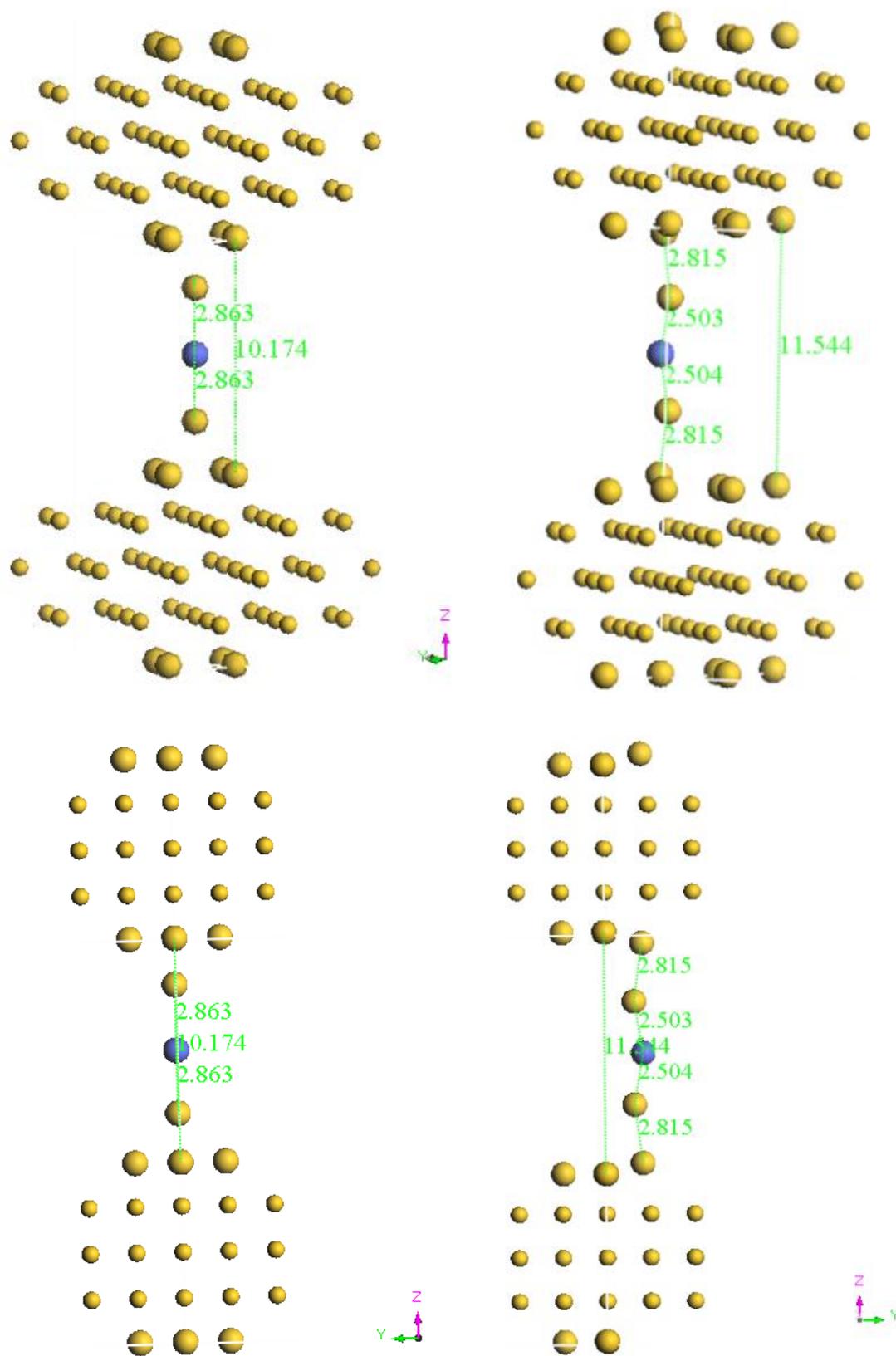


Рис.30 схематическое представление для линейной конфигурации AuCoAu а) пока не произошло вытягивание атомов из поверхности б) в процессе вытягивания атомов из электродов.

Исследования в его работе проводились для поверхности (111), которая обладает более низкой симметрией, чем поверхность (100). В нашей работе исследована высоко симметричная поверхность (100) силы связи крайних атомов с электродами для неё гораздо больше, чем для поверхности (111). В нашей работе для поверхности (100) мы зафиксировали момент начала отрыва атома золота из поверхности электрода атомами цепи идеального наноконтакта при расстоянии между электродами 9.26\AA и перед началом разрыва НК (на расстоянии 10.3\AA между электродами), однако силы связи оказались недостаточны, чтобы вытянуть атом из электрода, в виду высокой симметрии поверхности. Наши исследования геометрии смешанного НК показало, что благодаря большим силам связи 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).

4. Основные результаты и выводы.

В данной работе в рамках теории функционала электронной плотности исследованы свойства золотых и смешанных Au-Co наноконтактов и нанопроводов, получены следующие основные результаты:

- Показано, что в сравнении с чистыми золотыми нанопроводами и наноконтактами смешанные (AuCo) нанопровода и наноконтакты в широком диапазоне межатомных расстояний являются более энергетически выгодными. Более того из-за сильного взаимодействия атомов кобальта с атомами золота подобные наноконтакты при дальнейшем растяжении удлиняются за счёт вытягивания атомов золота из поверхности электродов.
- Показано, что в неравномерно смешанном проводе образуются димеры из атомов кобальта, которые вызывают неоднородное распределение электронной плотности и межатомных расстояний в проводе, приводящее к ускоренному разрыву провода между атомами золота при его растяжении. Поэтому только равномерно смешанный Au-Co нанопровод с равномерным чередованием атомов золота и кобальта, является более энергетически выгодным при растяжении до больших межатомных расстояний.
- Исследование электронной структуры AuCo наноконтактов и нанопроводов показало, что его электронные и магнитные свойства зависят от геометрии и компонентного состава. Расчеты спинового магнитного момента показали, что максимальная величина магнитного момента атомов Co составляет 2.45 μ_B . В результате взаимодействия с кобальтом у атомов золота появляется наведенный магнитный момент 0.1 μ_B , который обусловлен гибридизацией s и d состояний атомов Au с d состояниями атомов Co.

5. Список литературы.

- 1) Harsh Deep Chopra* and Susan Z. Hua Ballistic magnetoresistance over 3000% in Ni nanocontacts at room temperature, *Phys. Rev. B*, 66, 020403(R), (2002)
- 2) A. Delin, E. Tossati, Magnetic phenomena in 5d transition metal nanowires, *Phys. Rev. B* 68, 144434 (2003)
- 3) D. Spisák and J. Hafner, Magnetism of ultrathin wires suspended in free space and adsorbed on vicinal surfaces, *Phys. Rev. B*, 67, 214416, 2003
- 4) T. Nautiyal, T. H. Rho, and K. S. Kim, Nanowires for spintronics: A study of transition-metal elements of groups 8–10, *Phys. Rev. B*, 69, 193404, 2004
- 5) R. Wiesendanger, *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy*, Cambridge University Press, Cambridge, 1994
- 6) H. Ohnishi, Y. Kondo and K. Takayanagi, Quantized conductance through individual rows of suspended gold atoms, *Nature* 395, 780 (1998)
- 7) V. Rodrigues, J. Bettini, P.C. Silva, D. Ugarte, Evidence for Spontaneous Spin-Polarized Transport in Magnetic Nanowires, *Phys Rev. Lett.* 91, 096801 (2003)
- 8) J. K. Gimzewski and R. Möller, Transition from the tunneling regime to point contact studied using scanning tunneling microscopy, *Phys. Rev. B*, 36, 1284–1287, (1987)
- 9) C. Zhou, C. J. Muller, M. R. Deshpande, J. W. Sleight, and M. A. Reed, Microfabrication of a mechanically controllable break junction in silicon, *Appl. Phys. Lett.*, 67 (8), 1160-1163 (1995)
- 10) K. S. Ralls and R. A. Buhrman, Defect Interactions and Noise in Metallic Nanoconstrictions, *Phys. Rev. Lett.*, 60, 2434–2437 (1988).
- 11) E. S. Snow, P. M. Campbell and D. Park, Metal point contacts and metal-oxide tunnel barriers fabricated with an AFM, *Superlattices and Microstructures* 20 (1996) 545–553
- 12) E. S. Snow, D. Park, and P. M. Campbell, Single-atom point contact devices fabricated with an atomic force microscope, *Appl. Phys. Lett.* 69, 269–271, (1996)
- 13) Matthias Rief, Mathias Gautel, Filipp Oesterhelt, Julio M. Fernandez, and Hermann E. Gaub, Reversible Unfolding of Individual Titin Immunoglobulin Domains by AFM, *Science* 276, 1109–1112, (1997)
- 14) C. Z. Li and N. J. Tao, Quantum transport in metallic nanowires fabricated by electrochemical deposition/dissolution, *Appl. Phys. Lett.* 72, 894–896, (1998)
- 15) V. Rodrigues and D. Ugarte, Real-time imaging of atomistic process in one-atom-thick metal junctions, *Phys. Rev. B*, 63, 073405 (2001)

- 16) Yu.V. Sharvin, A possible method for studying Fermi surfaces, *Sov. Phys.-Jetp* 21 (1965) 655–656 (*Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 48 (1965) 984–985)
- 17) M. Buttiker, Scattering theory of current and intensity noise correlations in conductors and wave guides, *Phys. Rev. B*, 46, 12485–12507, (1992)
- 18) R. Landauer, Electrical resistance of disordered one-dimensional lattices, *Phil. Mag.* 21, 863–867, (1970)
- 19) M. Brandbyge, J. Schiøtz, M. R. Sørensen, P. Stoltze, K. W. Jacobsen, and J. K. Nørskov, L. Olesen, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, and F. Besenbacher *Phys. Rev. B*, 52, 8499–8514, (1995)
- 20) J. M. Krans and C. J. Muller, I. K. Yanson, Th. C. M. Govaert, R. Hesper, and J. M. van uitenbeek, One-atom point contacts, *Phys. Rev. B*, 48, 14721–14724 (1993).
- 21) Andras Halbritter, Szabolcs Csonka, Peter Makk, Gyorgy Mihaly, Interaction of hydrogen with metallic nanojunctions, *Journal of Physics: Conference Series*, 61, 214–218, (2007)
- 22) J. C. Cuevas, A. Levy Yeyati, A. Martín-Rodero, G. Rubio Bollinger, C. Untiedt, and N. Agraït, Evolution of Conducting Channels in Metallic Atomic Contacts under Elastic Deformation, *Phys. Rev. Lett.*, 81, 2990–2993, (1998)
- 23) C. Heiliger, M. Gradhand, P. Zahn, and I. Mertig, *Phys. Rev. Lett.* 99, 066804 (2007)
- 24) Y.N. Kim, E.K. Lee, Y.B. Lee, H. Shim, N.H. Hur, and W.S. Kim, Direct Evidence for Ferromagnetism of Nanometer-Scale Palladium by Contact with Perovskite Manganite, *J. Am. Chem. Soc.* 126, 8672 (2004)
- 25) T. Shinohara, T. Sato, and T. Taniyama, Surface Ferromagnetism of Pd Fine Particles, *Phys. Rev. Lett.*, 91, 197201, (2003) PACS
- 26) B. Sampedro et al., Ferromagnetism in fcc Twinned 2.4 nm Size Pd Nanoparticles, *Phys. Rev. Lett.*, vol.91, n.23, p.237203, 2003.
- 27) Matthieu Jamet, Wolfgang Wernsdorfer, Christophe Thirion, Véronique Dupuis, Patrice Mélinon, Alain Pérez, and Dominique Mailly Magnetic anisotropy in single clusters *Phys. Rev. B* 69, 024401 (2004)
- 28) V. S. Stepanyuk, A. L. Klavsyuk, W. Hergert, A. M. Saletsky, P. Bruno, and I. Mertig, Magnetism and structure of atomic-size nanocontacts, *Phys. Rev. B* 70, 195420 (2004)
- 29) V. Rodrigues, J. Bettini, A. R. Rocha, L. G. C. Rego, and D. Ugarte, Brief Reports, *Phys. Rev. B* 65 153402, (2002); C.Z. Li, H.X. He, A. Bogozzi, J.S. Bunch, N.J. Tao, *Appl. Phys. Lett.* 76 1333–1335 (2000)
- 30) Hugh Dalglish and George Kirczenow, Theoretical study of spin-dependent electron transport in atomic Fe nanocontacts, *Phys. Rev. B*, 72, 155429 (2005)

- 31) F. Pauly, M. Dreher, J. K. Viljas, M. Häfner, J. C. Cuevas, and P. Nielaba, Theoretical analysis of the conductance histograms and structural properties of Ag, Pt, and Ni nanocontacts, *Phys. Rev. B*, 74, 235106(2006)
- 32) J. Fernández-Rossier, David Jacob, C. Untiedt, and J. J. Palacios, Transport in magnetically ordered Pt nanocontacts, *Phys. Rev. B*, 72, 224418 (2005)
- 33) J. Velez, et al. *Phys. Rev. Lett.* 94, 127203 (2005); T. Haug, et al. *Phys. Rev. B* 79, 024414 (2009)
- 34) Wei Fa and Jinming Dong, *J. Chem. Phys.* 128, 244703 (2008)
- 35) J. Bettini, F. Sato, P.Z. Coura, S.O. Dantas, D.S. Galvao and D. Ugarte, *Nature Nanotechnology* 1, 182 (2006)
- 36) J. Wang, et al., *Appl. Phys. Lett.* 92, 032507 (2008); Y. Miura, et al. *Phys. Rev. B* 78, 205412 (2008)
- 37) A. Enomoto et al., *Phys. Rev. B* 65, 125410, (2002)
- 38) 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)
- 39) Andrei Sokolov, Chunjuan Zhhang, Evgeny Y. Tsymbal, Jody Redepenning? Bernard Doudin, Quantized magnetoresistance in atomic-size contacts, 25 February 2007; doi:10.1038/nnano.2007.36
- 40) 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)
- 41) Hideki Nabika, Kensuke Akamatsu, Minoru Mizuhata, Akihiko Kajinami, Shigehito Deki, Microstructure and electron transport properties of $AuxCo_{1-x}$ nano-alloys embedded in polyacrylonitrile thin films, *J. Mater. Chem.*, 2002, 12, 2408–2411
- 42) Марч Н., Кон В., Вашишта П., Лундквист С., Уильямс А., Барт У., Лэнг Н. Теория неоднородного электронного газа. М.: Мир, (1987).
- 43) A.Gonis, *Theoretical materials science*, 2000.
- 44) P. N. Molin, Solid State Storage of Hydrogen in Magnesium Alanate -a Density Functional Study, Department of Physics University of Oslo, (2005).
- 45) P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136:B864, 1964
- 46) J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J.Singh, and C. Fiolhais. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B*, 46:6671, (1992)
- 47) J.P Perdew, K. Burke, and Y. Wang. Generalized gradient approximaton for the exchange-correlation hole of a many-electron system. *Phys. Rev. B*, 54:16533, (1996)

- 48) 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
- 49) G. Kresse and J. Furthmuller. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B*, 54:11169, (1996)
- 50) W. Kohn and L.J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133, 1965
- 51) А.А. Кацнельсон, В.С. Степанюк, О.Ф. Фарберович, А. Сас. Электронная теория конденсированных сред. М.: Изд-во МГУ, (1990)
- 52) P. Blochl. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* 50, 17953 (1994)
- 53) P.E. Blochl. Projector-augmented wave method: An introduction. <http://www.pt.tu-clausthal.de/atp/>
- 54) N. A. W. Holzwarth, G.E. Matthews, R.B. Dunning, A.R. Tackett and Y. Zeng. Comparison of the projector augmented-wave, pseudopotential, and LAPW formalisms for density-functional calculation of solid. *Phys. Rev. B* vol. 55, N 4, 2005, (1997)
- 55) J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 3865 (1996)
- 56) M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, and J.D. Joannopoulos. Iterative minimization techniques for ab-initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev. Mod. Phys.*, 64:1045-1077, 1992.
- 57) P. E. Blochl, O. Jepsen, O.K. Andersen, *Phys. Rev. B*, 49, 23, 16223, 1994
- 58) Hendrik J. Monkhorst, James D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B* 13, 5188 (1976)
- 59) N. V. Skorodumova, et al., *Phys. Rev. B* 67 121404 (R) (2003)
- 60) C. Untiedt, A.I. Yanson, R. Grande, G. Rubio-Bollinger, N. Agrait, S. Vieira, and J.M. van Ruitenbeek., Calibration of the length of a chain of single gold atoms, *Phys. Rev. B* 66, 085418 (2002)
- 61) I. K. Yanson et al., *Phys. Rev. Lett.* 95, 256806 (2005); G. Rubio-Bollinger et al *Phys. Rev. B* 67, 121407(R) (2003)
- 62) V. S. Stepanyuk, W. Hergert *Phys. Rev. B* 62, 7542, (2000)
- 63) Г.А. Миронова, Конденсированное состояние вещества: от структурных единиц до живой материи. Т.1. М.: Физический факультет МГУ, (2004)
- 64) V. Rodrigues, T. Fuhrer, D. Ugarte, Signature of Atomic Structure in the Quantum Conductance of Gold Nanowires, *Phys. Rev. Lett.*, 85(19)4124, (2000).
- 65) V. Rodrigues, D. Ugarte, *Phys. Rev B*, (63), 073405 (2001), Real-time imaging of atomistic process in one-atom-thick metal junctions.