

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА»
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
Кафедра общей физики

Теоретическое изучение магнитных свойств одномерных
окисленных нанопроводов Mn на ступенчатой золотой
поверхности.

Дипломная работа
Студента 405 группы
Галкина Дмитрия Сергеевича

Работа допущена к защите «__» мая 2023 г.

Заведующий кафедрой общей физики
д.ф.-м.н., профессор А.М.Салецкий

Научный руководитель
к.ф.-м.н., доцент К.М. Цысарь

Москва 2023 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
Глава 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	4
Глава 2. МОДЕЛЬ И МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ.....	8
2.1. Теория функционала электронной плотности	8
2.2. Приближение обменно- корреляционного взаимодействия	10
2.3. Приближение локальной плотности (LDA)	13
2.4. Обобщенное градиентное приближение (GGA).....	15
2.5. Самосогласованная система уравнений Кона-Шэма	16
2.6. Решение системы уравнений Кона-Шэма в базисе плоских волн.	18
2.7. Расчет магнитных свойств	19
Глава 3. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	22
3.1. Исследование магнитных свойств Mn нанопроводов на ступенчатых поверхностях золота Au(322) и Au(332).....	22
3.1.1. Описание модели.....	22
3.1.2. Полученные результаты.....	23
3.2. Исследование магнитных свойств Mn нанопроводов на ступенчатых поверхностях золота Au(322) и Au(332) при окислении	25
3.2.1. Описание модели.....	25
3.2.2. Полученные результаты.....	25
3.3. Исследование электронной структуры нанопроводов марганца на ступенчатых поверхностях золота и влияние окисления	27
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ.....	35
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	36

ВВЕДЕНИЕ

Начиная с середины XX века происходит постоянное технологическое развитие в области технологий хранения информации и квантовых вычислений. В 1975 году известный инженер и бизнесмен Горд Мур сформулировал закон, обычно называемый законом Мура, который гласит: “Количество транзисторов, размещаемых на кристалле интегральной схемы, удваивается каждые 24 месяца”. Удивительно, но этот закон выполняется до сих пор. Однако размеры транзисторов все ближе подходят к своему физическому ограничению. Необходимость хранения все большего объема данных приводит к поиску новых способов записи и хранения информации, которые будут основываться на принципиально новых физических явлениях, описываемых квантовой физикой и происходящих на наномасштабе. По этой причине сегодня проводятся многоуровневые масштабные теоретические и экспериментальные исследования, как в научных организациях, так и в секторе технологического бизнеса, в таких компаниях, как IBM в подразделениях Research, с целью поиска новых способов хранения информации, основанных на новых физических принципах.

Следует отметить, что теоретические исследования не менее важны, чем экспериментальные, поскольку последние проводить крайне затратно и долго, а находить необходимые структуры, которые благодаря своим свойствам могут использоваться для записи и считывания информации, можно благодаря методам теоретического моделирования. Кроме того, следует отметить и область квантовых вычислений и спинтроники, которая используется для ускорения определенных специфических вычислений и для внедрения квантовой криптографии.

Глава 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ.

Развитие квантовых вычислений позволит существенно уменьшить характерное время вычислений. Кроме того, известно, что определенные алгоритмы квантовых вычислений позволяют за разумное время подобрать разложение большого числа на простые сомножители. Невозможно подобрать это разложение методом классических вычислений, и эта невозможность легла в основу всех современных методов классической криптографии. Таким образом развитие квантовых технологий позволит создать новый тип шифрования, защищенный от взлома. Отсюда следует очевидная актуальность изучения наноразмерных структур, позволяющих реализовать квантовые вычисления на практике. В первую очередь это нанобъекты реализующие запутанные состояния. В ряде работ показано, что квантовые запутанные состояния можно реализовать в магнитных нанопроводах, обладающих определенными магнитными свойствами [1].

Магнетизм в одномерных структурах выделился в отдельную тему исследований после экспериментального обнаружения магнитных свойств у одномерных структур палладия. В ряде теоретических работ было предложено объяснение появления у низкоразмерных структур палладия магнитных свойств. Списак и Хафнер [2] обнаружили связь между магнитными свойствами одномерных линейных нанопроводов всех $4d$ -элементов и их электронной структурой. Углубленное исследование магнитных свойств в структурах низкой размерности привело к формированию нового раздела физики низкоразмерных систем – изучению возможностей управления в них спином атомов и молекул. В 2006 году Мокроусов и др. показали, что в свободных металлических нанопроводах $4d$ -элементов может возникать гигантская магнитная анизотропия [3]. Также следует упомянуть

экспериментальную работу Эгле и др., опубликованную в начале 2010, в которой методом МКРК были получены стабильные смешанные квазиодномерные Au-Co наноконтакты при комнатной температуре и обнаружено существование в них гигантского магнетосопротивления [4]. В 2009 году Моцарелло и Тосатти опубликовали статью, посвященную изучению магнитных свойств Fe двойных нанопроводов на поверхности Ir(100) [5]. Они обнаружили, что взаимодействие Fe проводов с поверхностью Ir приводит к появлению антиферромагнитного основного состояния Fe нанопровода, Ir подложка в значительной степени влияет на магнитные свойства железных нанопроводов. Впервые экспериментальное изучение анизотропных магнитных свойств смешанных Ag-Co нанопроводов на подложке Pt(997) было проведено Гамбарделла и др. [6]

Уникальные магнитные свойства Au-Mn нанопроводов на ступенчатых немагнитных поверхностях меди были предсказаны в работе Цысарь К. [7]. В теоретическом исследовании [8] были исследованы магнитные свойства нанопроволок Au-Mn на медной подложке. В работе обнаружено появление магнитных моментов у атомов марганца $\sim 4.3\mu_B$ значительной величины, при том, что в кристаллическом состоянии марганец является парамагнетиком. Обнаружена стабилизация антиферромагнитного решения в Au-Mn нанопроводах посредством формирования косвенного обменного взаимодействия между атомами марганца в нанопроводе.

Как уже было сказано, марганец является парамагнитным элементом [9], однако, недавнее исследование установило стабилизацию ферромагнитного раствора (ФМ) в слоистых структурах из тонких пленок Mn, взаимодействующих с диамагнитными пленками фуллерена. Магнитный момент атомов Mn был обнаружен примерно в 3% от магнитного момента атома железа в объеме. Необычные магнитные свойства были обнаружены также у таких объемных сплавов с марганцем, как Pd-Mn, Pt-Mn, Cu-Mn. Наиболее необычным свойством этих систем является зависимость

магнитного момента от электронной структуры системы.[10-13] В низкоразмерных структурах (нанопроводах, наноконтактах, нанокластерах) легирование нескольких элементов приводит к появлению новых необычных магнитных свойств.[14-18] Например, в одномерной структуре X-Fe, возникновение фазовых переходов второго рода из антиферромагнитного (АФМ) состояния в ФМ-состояние было обнаружено путем изменения геометрии нанопровода [14-17]. Экспериментально гигантское магнитное сопротивление было обнаружено в наноконтактах Au-Co.[19] В представленной работе проведено исследование электронной структуры и магнитных свойств нанопроводов марганца на ступенчатых поверхностях золота с индексами Миллера (322) и (332), в которых ожидается появление уникальных магнитных свойств в проводе в результате взаимодействия атомов Mn в проводе с ближайшими поверхностными атомами Au. Кроме того, экспериментально показано, что на структуру и свойства поверхностных нанопроводов в значительной степени влияют примесные атомы кислорода и других газов, которые всегда присутствуют в реальном эксперименте и, встраиваясь в структуру провода, могут изменять его свойства. Недавние эксперименты показали, что присутствие кислорода на краях ступеней ступенчатых поверхностей вследствие окисления поверхности может приводить к образованию новых низкоразмерных магнитных наноструктур - 1D магнитных оксидов [20-22]. В экспериментальной работе Ма и др. На вицинальной поверхности Pd(1,1,23) наблюдалось образование квазиодномерных проводов CoO [23]. На вицинальной поверхности Rh(553) исследовалось формирование одноатомных проводов Ni с последующим селективным окислением, которое позволило получить 1D-оксиды с идеальной стехиометрией NiO и NiO₂ [24]. Недавнее исследование Кошелева Я. показало, что одномерные оксидные НК могут обладать магнитными свойствами [25]. Большое внимание уделяется изучению процессов нанообразования и окисления ступенчатой поверхности Au(111). Так в работе С. Штрбаца и Пр. Аджик экспериментально исследовано влияние ступенчатой

структуры на процесс окисления поверхности золота [26]. В экспериментальной работе Чираки и др. нанопровода Fe были получены на вицинальных поверхностях Au(111) [27]. Многие работы посвящены изучению свойств нанопроводов MnO на различных вицинальных поверхностях. Так, в работе Франчини были получены оксидно-марганцевые проволоки на различных вицинальных поверхностях палладия и исследованы их магнитные свойства в зависимости от геометрии края ступени и степени окисления поверхности [28].

В представленной работе проводится исследование электронных и магнитных свойств оксидов марганца, которые формируются на ступенях поверхности при окислении поверхности подложки. В работе исследуется влияние степени окисления поверхности на магнитные свойства проводов.

Глава 2. МОДЕЛЬ И МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Теория функционала электронной плотности

Теоретическое исследование магнитных свойств проводится при помощи первопринципного кода VASp, основанного на теории функционала электронной плотности.

В работе изучается атомная система типа металл. Гамильтониан такой системы, состоящий из заряженных атомных остовов, находящихся в узлах кристаллической решетки, окруженных отрицательно заряженными электронами, перемещающимися в периодическом потенциале решетки, имеет вид [29,30,31]:

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

где \vec{r}_i и m_e - радиус-векторы электронов и их массы, R_i и M_i - положения ионов и их массы, Z заряд иона. Первые два слагаемых в гамильтониане (1) соответствуют кинетической энергии ионов и кинетической энергии электронов, следующие три слагаемых соответствуют энергии электрон-ионного, электрон-электронного, ион-ионного взаимодействий соответственно. Построение гамильтониана не вызывает трудности, однако, решить уравнение Шредингера для атомов, содержащих более одного электрона, аналитически невозможно.

В результате приближения Борна-Оппенгеймера вид гамильтониана существенно упрощается:

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

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

Теория функционала электронной плотности предлагает подход, который сводит многочастичную задачу к решению одночастичной задачи в эффективном потенциале, используя одну переменную - электронную плотность [29,30].

Основные идеи теории функционала электронной плотности были сформулированы в теории Томаса-Ферми (ТФ)[29,30], где любая молекулярная или кристаллическая структура рассматривается как электронная жидкость с включенными в нее ядрами атомов. В случае сложных атомов с большим числом электронов, когда большинство электронов обладает большими значениями главного квантового числа, применимо квазиклассическое приближение. В теории ТФ соотношения для электронного газа с однородной электронной плотностью переносятся локально на случай электронного газа с неоднородной плотностью. Это приближение оправдано, когда относительное изменение электронной плотности мало на расстояниях порядка характерной длины волны электрона. Метод Томаса-Ферми – метод нахождения электронной плотности непосредственно из потенциала без предварительного нахождения волновых функций, которые являются решениями выше представленного многочастичного уравнения Шредингера.

В теории ТФ через электронную плотность вводится полная кинетическая энергия неоднородного электронного газа

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

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

$$U_{en} = \int dr n(r) V_N(r), \quad (4)$$

где потенциальная энергия кулоновского взаимодействия электронов представляется через электронную плотность в виде

$$U_{ee} = \frac{1}{2} e^2 \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr'. \quad (5)$$

Тогда полная энергия системы (без учета обменного взаимодействия и корреляции) представляется в виде

$$E_{electr} = T + U_{en} + U_{ee}. \quad (6)$$

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

$$E_{ext} = \int dr n(r)v(r), \quad (7)$$

таким образом она также представима в виде функционала электронной плотности системы.

В результате решения вариационной задачи для энергии получаем известное уравнение Томаса-Ферми

$$\frac{5}{3} C n(r)^{2/3} + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr dr' + v(r) - \mu = 0, \quad (8)$$

где μ - химический потенциал исследуемой системы.

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

2.2. Приближение обменно-корреляционного взаимодействия

В теории функционала электронной плотности (ТФП) утверждается, что все свойства электронной структуры в невырожденном состоянии

полностью определяются её электронной плотностью, таким образом устанавливается взаимно однозначное соответствие (9) между электронной плотностью и волновой функцией основного состояния:

$$n(r) = \sum_{j=1}^N |\phi_j|^2. \quad (9)$$

Теорема Коэнберга и Кона [29]:

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

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

$$-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(r), \quad (10)$$

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

Вводится универсальный функционал Коэнберга -Кона, $F[n(r)]$ вид которого не зависит ни от числа частиц, ни от внешнего потенциала:

$$F[n(r)] = \langle \Psi | (T + U) | \Psi \rangle, \quad (11)$$

полная энергия будет функционалом от $n(r)$ вида

$$E[n(r)] \equiv \int v(r)n(r)dr + F[n(r)], \quad (12)$$

где $v(r)$ уже заданный функционал.

Значение полной энергии достигает минимума при распределении плотности, реализующем основное состояние.

Явный вид для обменно-корреляционного взаимодействия были введены Коном и Шэмом [30-33]. Вид обменно-корреляционной энергии для системы с медленно меняющейся электронной плотностью:

$$E_{xc}[n] = \int \varepsilon_{xc}(n(\vec{r}))n(\vec{r})d\vec{r}, \quad (13)$$

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

$$v_{xc}(r) \equiv \frac{\delta}{\delta \tilde{n}(r)} E_{xc}[\tilde{n}(r)] \Big|_{\tilde{n}(r) = n(r)}. \quad (14)$$

Для учета всех многочастичных эффектов вводится эффективный потенциал

$$v_{eff}(r) \equiv v(r) + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' + v_{xc}(r). \quad (15)$$

В соответствие с вариационным принципом из нескольких пробных волновых функций одна реализует минимум функционала, а это значит, что при правильном выборе функционала электронной плотности, функционал энергии дает основное состояние системы. Минимизируем функционал энергии (12). Учитывая условие нормировки электронной плотности, запишем

$$\delta(E[n(r)] - \mu(\int n(r)dr - N)) = 0, \quad (1)$$

где μ - неопределенный множитель Лагранжа, соответствующий химическому потенциалу системы

$$\mu = \frac{\delta T[n(r)]}{\delta n(r)} + v_{eff}[n(r)]. \quad (17)$$

Получаем уравнение Шредингера, определяющее состояния системы:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(r) - \varepsilon_j \right) \phi_j = 0 \quad (18)$$

- одноэлектронное уравнение Шредингера, называемое уравнением Кона- Шэма, а ϕ_j - спин-орбиталями Кона -Шэма.

Тогда энергия основного состояния описывается выражением:

$$E[n(r)] = \sum_j \varepsilon_j + \int v_{xc}(r)n(r)dr - \frac{1}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} drdr' + E_{xc}[n(r)]. \quad (19)$$

2.3. Приближение локальной плотности (LDA)

Обменно-корреляционный потенциал есть вариационная производная обменно-корреляционного потенциала по электронной плотности. Для однородного электронного газа он зависит от электронной плотности. Для неоднородной системы значение обменно-корреляционного потенциала в точке, определяемой радиус-вектором r , зависит не только от значения электронной плотности в этой точке, но и от ее вариации по координате вблизи этой точки. Следовательно, обменно-корреляционный потенциал можно записать в следующем виде:

$$v_{xc}(r) \equiv v_{xc}[n(r), \nabla n(r), \nabla(\nabla n(r)), \dots]. \quad (20)$$

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

$$E_{xc}^{LDA} = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(n(\vec{r})) dr, \quad (21)$$

где $\varepsilon_{xc}(n(r)) \approx -\frac{0.458}{r_s}$ - обменно-корреляционная энергия одной частицы электронного газа с электронной плотностью n , а r_s - радиус сферы,

приходящейся на один электрон, определяется следующим образом:

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

Впервые оценка корреляционного вклада была сделана Е. П. Вигнером

$$[26]: \varepsilon_c^{\text{homo}}[n(r)] = -\frac{0.44}{r_S + 7.8}$$

1. Приближение локальной плотности с высокой точностью описывает типичные металлы, а также с достаточно хорошей точностью описывает системы с высокой электронной плотностью, например, переходные металлы [30].

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

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

4. Приближение локальной плотности, как и приближение спиновой плотности (обобщение ПЛП для систем с неспаренными спинами), может оказаться непригодным в некоторых случаях, например, для систем с тяжелыми фермионами, когда корреляционные эффекты электрон-электронного взаимодействия (для *d*-, *f*-электронов) столь сильны, что эти системы теряют всякое сходство с невзаимодействующим электронным газом.

2.4. Обобщенное градиентное приближение (GGA)

Приближение локальной плотности иногда даёт плохие результаты. Существенная ошибка появляется, когда определяется энергия возбужденных состояний или вычисляется ширина запрещенной зоны в полупроводниках и изоляторах, при этом часто занижаются значения межатомных расстояний и др. Неверные данные можно получить при расчетах квантовых свойств систем с сильно неоднородным распределением электронной плотности (например одномерных нанопроводов). Для понижения погрешности счета в выражение для обменно-корреляционной энергии вводятся градиентные поправки [30,31,33]

Для расчета твердых тел наиболее широко используется приближение ОГП, предложенное группой Пердью (Perdew) [38,39,40]. ОГП удачно исправляет многие дефекты ПЛП. Так, например, с помощью ОГП было верно определено основное состояние для ферромагнетика Fe и антиферромагнетиков Cr и Mn. Также были правильно предсказаны магнитообъемные и магнитоструктурные эффекты [36].

В обобщенном градиентном приближении (ОГП)-Generalized Gradient Approximation - обменно-корреляционный функционал зависит не только от плотности, но и от ее первой пространственной производной [37]:

$$E_{xc} = E^{LDA} + \int dr G_2(n)(\nabla n) + \int dr \left[G_4(n)(\nabla^2 n)^2 + \dots \right] + \dots, \quad (22)$$

$$E_{xc}^{GGA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int d^3r f(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}, \nabla n_{\uparrow}, \nabla n_{\downarrow}). \quad (23)$$

2.5. Самосогласованная система уравнений Кона-Шэма

Введенные ранее уравнения (9), (15), (18) ,(22) составляют систему самосогласованных уравнений Кона-Шэма, из решения которой находится равновесная одноэлектронная плотность [30,31,33]. Приведем систему уравнений Кона-Шэма (24)-(27)

$$\left\{ \begin{array}{l} n(r) = \sum_{j=1}^N |\phi_j|^2, \end{array} \right. \quad (24)$$

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(r) - \varepsilon_j \right) \phi_j = 0 \quad (25)$$

$$v_{eff}(r) \equiv v(r) + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' + v_{xc}(r), \quad (26)$$

$$v_{xc}(r) \equiv \frac{\delta}{\delta \tilde{n}(r)} E_{xc}[\tilde{n}(r)] \Big|_{\tilde{n}(r)=n(r)} \quad (27)$$

$$E_{xc} = E^{LDA} + \int dr G_2(n)(\nabla n) + \int dr \left[G_4(n)(\nabla^2 n)^2 + \dots \right] + \dots, \quad (28)$$

$$E_{xc}^{GGA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int d^3r f(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}, \nabla n_{\uparrow}, \nabla n_{\downarrow}) \quad (29)$$

Представленная выше система уравнений Кона-Шэма решается итерационно в заранее определенном базисе до полного согласования электронной плотности системы. Ниже представлена схема итерационного решения самосогласованных уравнений Кона-Шэма (рис.1)[30,31,33,40]:

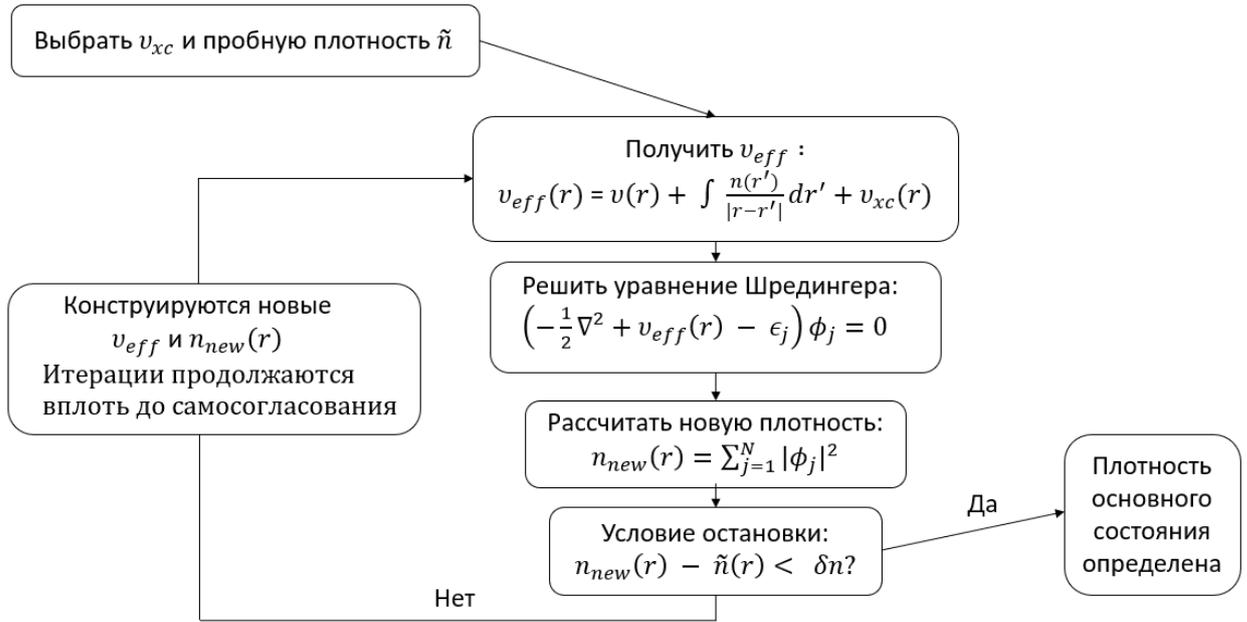


Рис. 1 Схема решения самосогласованных уравнений Кона-Шэма

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 найти волновые функции электронов $|\phi_m\rangle$ и собственные значения энергии, необходимо разложить их по какому-либо базису и определить коэффициенты разложения из решения уравнений Кона-Шэма. В данной работе используется итерационный метод решения в выбранном базисе собственных функций. Для вычислений используется первопринципный код VASp с базисными функциями вида плоских волн. Для решения выбирается базисный набор функций $|\phi_p^b\rangle$, в котором ВФ системы представляется линейной комбинацией базисных функций:

$$|\phi_m\rangle = \sum_{p=1}^P c_p^m |\phi_p^b\rangle \quad (30)$$

и задает стартовую электронную плотность.

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

2.6. Решение системы уравнений Кона-Шэма в базисе плоских волн

В работе для вычисления свойств одномерных нанопроводов используется программный код VASP. В нем реализовано самосогласованное решение системы уравнений Кона-Шема в базисе плоских волн [41]. Поскольку валентные электроны не сильно связаны друг с другом (система типа металл), их волновые функции могут быть представлены в виде линейной комбинации плоских волн:

$$\left| \phi_{\vec{k}}^n \right\rangle = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G}}^{n, \vec{k}} \left| \phi_{\vec{G}}^n \right\rangle, \quad (31)$$

где

$$\left| \phi_{\vec{G}}^n \right\rangle = e^{i(\vec{k} + \vec{G})\vec{r}}. \quad (32)$$

Для существования численного решения (волновой функции системы) необходимо, чтобы показатель экспоненты был конечным. Для ограничения спектра рассматриваемых волновых векторов, на волновую функцию должны быть наложены граничные условия (сверху) $|k^2| < E_{cutoff}$. Поскольку кинетическая энергия электрона ограничена, всегда можно выбрать такую E_{cutoff} , чтобы число плоских волн было достаточно для решения задачи.

2.7. Расчет магнитных свойств

Можно выделить две основные особенности магнетизма низкоразмерных структур: 1) малые значения характерной длины объектов, 2) нарушение трансляционной симметрии. Простым примером магнитных наноструктур являются структуры с характерными размерами меньшими, чем размеры одного магнитного домена.

Для оценки магнитных свойств низкоразмерных систем используется критерий Стонера, электроны рассматриваются как свободные, перемещающиеся в периодическом поле кристалла. Так как орбитальный момент электрона в данном случае подавляется кристаллическим полем, состояние электрона описывается спиновым моментом и моментом k . Физический смысл критерия Стонера в том, что, он даёт соотношение обменной и кинетической энергии электронов необходимое для их ферромагнитного упорядочивания. Другими словами, он определяет величину их обменной энергии, достаточную для компенсации роста их энергии кинетической. Теория Стонера ферромагнетизма базируется на трех основных положениях:

1. Носителями магнитных свойств являются некомпенсированные спины электронов d энергетической зоны. Электрон-электронное взаимодействие является точечным.
2. Обменные эффекты обусловлены молекулярным полем. Обменная энергия всех электронов с одной проекцией спина одинакова и пропорциональна их общему числу.
3. Для описания системы используется статистика Ферми-Дирака.

Стабильность немагнитного решения для рассматриваемой системы может быть оценена как возможность перемещения электронов между энергетическими зонами с различной спиновой поляризацией. Таким образом

стабильность магнитного решения зависит от перекрытия между двумя спиновыми энергетическими зонами, то есть от величины смещения Δ спинового расщепления плотности состояний.

Критерий существования ферромагнетизма Стонера:

$$IN^0(\varepsilon_F) > 1, \quad (33)$$

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

Учет спиновой поляризации системы реализован в ЛСП (локальная спиновая плотность) приближении. Вместо локальной плотности системы вводится функционал спиновой плотности

$$n(r) \rightarrow \rho(r) = \frac{n(r)}{2} \mathbf{1} + \frac{m(r)}{2} \boldsymbol{\sigma}, \quad (34)$$

где $\mathbf{1}$ – единичная матрица, $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ – матрицы Паули. Соответственно, волновая функция системы представляется уже как спинор второго порядка

$$\Psi_i(r) = \begin{pmatrix} \alpha_i(r) \\ \beta_i(r) \end{pmatrix}. \quad (35)$$

Тогда матрица электронной плотности системы задается как

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N \begin{pmatrix} |\alpha_i(r)|^2 & \alpha_i(r)\beta_i(r)^* \\ \alpha_i(r)^*\beta_i(r) & |\beta_i(r)|^2 \end{pmatrix}. \quad (36)$$

Зарядовая и магнитная плотности определяются следующим образом:

$$n(r) = \text{Tr}(\rho(r)) = \sum_1^N |\Psi_i(r)|^2, m(r) = \sum_1^N \Psi_i(r)^\dagger \sigma(r) \Psi_i(r). \quad (37)$$

Уравнение Шредингера в системе самосогласованных уравнений Кона-Шэма, учитывающее спиновую поляризацию системы принимает вид

$$\sum_{\beta} (-\delta_{\alpha\beta} \nabla^2 + v_{eff}^{\alpha\beta} f(r)) \Psi_{i\beta}(r) = \varepsilon_i \delta_{\alpha\beta} \Psi_{i\beta}(r) \quad \alpha = 1, 2. \quad (38)$$

Гамильтониан системы можно представить в виде суммы немагнитной и магнитной составляющих

$$H = (-\nabla^2 + v_{NM}) \mathbf{1} + b\boldsymbol{\sigma}. \quad (39)$$

Магнитные свойства вычисляются в соответствии с выражением для намагниченности

$$M = N_u - N_d. \quad (40)$$

Полная энергия системы теперь является функцией от намагниченности системы M

$$E_T(M, \{R_p\}) = \sum_{i,j} \varepsilon_{ij} - \frac{1}{2} \int_V n(r) \Phi_{elec}(r) d^3r + \int_V \left(n(r) \varepsilon_{xc}(r) - \sum_j n_j(r) \Phi_{xc}(r) \right) d^3r. \quad (41)$$

Глава 3. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Исследование магнитных свойств Mn нанопроводов на ступенчатых поверхностях золота Au(322) и Au(332)

3.1.1. Описание модели

В данной работе для исследования магнитных свойств нанопроводов используется первопринципный код VASP. Электронные состояния были описаны на основе плоских волн. Была использована энергия отсечки для плоской волны, равная 400эВ. Увеличение энергии отсечки более, чем на 400эВ не повышает точность расчетов. Расчеты были выполнены с использованием обобщенного градиентного приближения (ОГП) - Generalized Gradient Approximation (GGA) для обменно-корреляционного функционала с использованием псевдопотенциалов PAW (Projector Augmented-Wave) [42]. Интегрирование по зоне Бриллюэна (BZ) было выполнено с использованием метода тетраэдра с поправками Блохля. Чтобы рассчитать полную энергию системы, мы провели интегрирование в обратном пространстве со специальной сеткой из k точек размером 10x10x1, построенной по схеме Монкхорста-Пака [43]. Структура оксидных наночастиц на вицинальной поверхности Au была представлена с помощью трехмерной суперячейки с периодическими граничными условиями. Подложка Au была сконструирована с помощью пластины из 5 атомных слоев с вакуумной областью (~10Å), чтобы избежать паразитных взаимодействий между слоем и его образом в суперячейке при трансляции (Рис.2). В работе оксид Mn НП был представлен атомной цепочкой, выстроенной вдоль ступенчатого края вицинальной поверхности Au. Атомы Mn в оксиде НП были

расположены в строго симметричных положениях вблизи края золотой ступени.

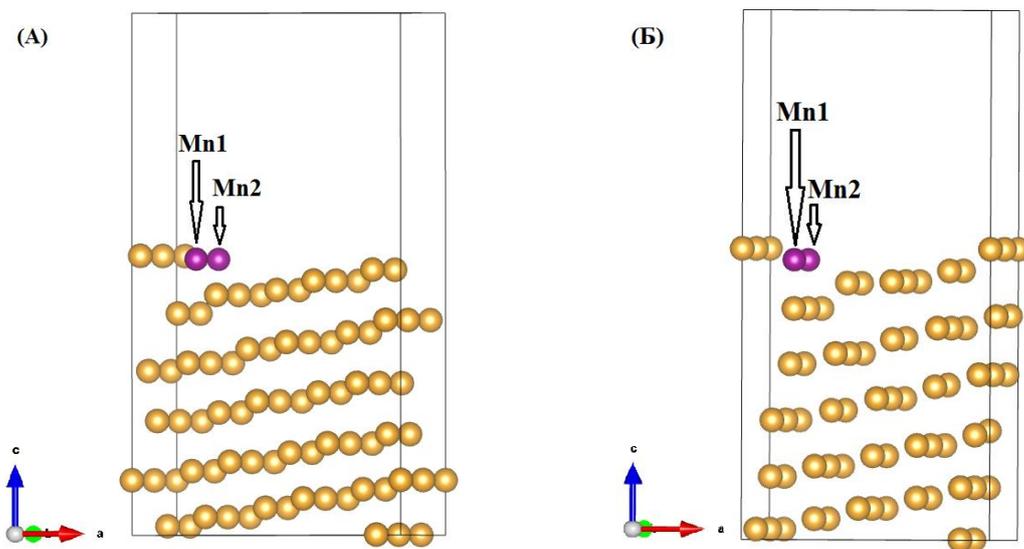


Рис.2. Осажденные атомы марганца (Mn1 и Mn2) формирующие НП на ступенчатой поверхности золота (а) Au(332), (б) Au(322)

3.1.2. Полученные результаты

Для всех исследованных систем была проведена релаксация атомной структуры, вычислены значения полной энергии для случая ферромагнитной (ФМ) и антиферромагнитной (АФМ) конфигурации Mn НП на поверхностях Au(322) и Au(332). (Табл.1)

Табл. 1. Значения энергий Mn нанопровода в ФМ- и АФМ-состояниях на vicинальных поверхностях Au

структура поверхности	Au(332)	Au(322)
$E_{\text{ФМ}}$, эВ	-194,21	-175,81
$E_{\text{АФМ}}$, эВ	-194,37	-175,68

В результате теоретических вычислений получены значения магнитных моментов атомов марганца во всех рассмотренных конфигурациях. (Табл. 2)

Табл. 2. Значения магнитных моментов M_n нанопровода в ФМ- и АФМ-состояниях на вицинальных поверхностях Au

Структура поверхности	Au(332)		Au(322)	
	ФМ	АФМ	ФМ	АФМ
μ_{Mn1}, μ_B	3,95	3,96	3,94	3,96
μ_{Mn2}, μ_B	3,95	-3,95	3,94	-3,96

Исследование показало, что основное состояние чистого Mn нанопровода зависит от структуры поверхности, нанопровода Mn являются АФМ на поверхности Au(332) и ФМ на поверхности Au(322). При этом величина магнитного момента атомов марганца практически не зависит от структуры поверхности.

3.2. Исследование магнитных свойств Mn нанопроводов на ступенчатых поверхностях золота Au(322) и Au(332) при окислении

3.2.1. Описание модели

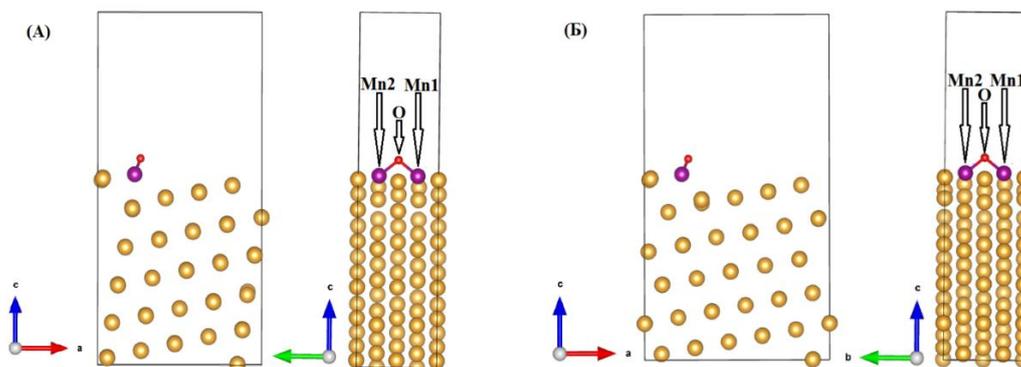


Рис.3. Окисленные нанопровода марганца: нанопровод оксида марганца MnO на ступенчатых поверхностях золота Au(322) (а) Au(332)(б).

В работе были изучены магнитные свойства нанопроводов оксида марганца (Рис.3). Атомы кислорода были размещены в соответствии с экспериментальным исследованием Франчини, в котором был изучен процесс окисления ступенчатых поверхностей с нанопроводами Mn, сформированными на краю ступени, и определено положение в структуре атома кислорода [44]. В представленной работе изучена форма окисленных проводов оксида марганца MnO, соответствующая слабоокисленному состоянию для случая покрытия ступенчатой поверхности Au(111) в 0,1 монослой [29,30].

3.2.2. Полученные результаты

Исследование показало, что окисление поверхности приводит к уменьшению локального магнитного момента атомов марганца в слабоокисленном состоянии в сравнении с неокисленной конфигурацией

(Табл.3). Расчеты полной энергии показали, что основное состояние нанопроводов оксида Mn становится антиферромагнитным на обеих ступенчатых поверхностях Au(332) и Au(322). Расчеты показали, что окисление вицинальной поверхности золота с последующим образованием 1D оксида марганца приводит к изменению основного состояния магнитной конфигурации только на вицинальной поверхности Au(322) с ФМ в чистом нанопроводе Mn на АФМ в одномерном оксиде Mn. Основное состояние нанопроводов Mn и нанопроводов MnO – на поверхности Au(332) антиферромагнитное (Табл.3).

Табл. 3. Значения магнитных моментов MnO нанопровода в ФМ- и АФМ-состояниях на вицинальных поверхностях Au

Структура поверхности	Au(332)		Au(322)	
	ФМ	АФМ	ФМ	АФМ
μ_{Mn1}, μ_B	3,36	3,33	3,34	3,33
μ_{Mn2}, μ_B	3,36	-3,33	3,34	-3,30

Расчеты общей энергии показали сильную зависимость разности энергий между ФМ и АФМ конфигурациями $\Delta E = (E_{ФМ} - E_{АФМ}) / N_{Mn}$ от окисления поверхности, а также от геометрии кромки ступени (см. Табл.4). Следует отметить, что значение ΔE характеризует величину обменного взаимодействия в системе. Расчетное значение ΔE составляет -66мэВ для нанопроводов Mn на поверхности Au(322) и 80мэВ для Mn нанопровода на поверхности Au(332). Изменение знака ΔE связано с изменением магнитного упорядочения в Mn нанопроводе в зависимости от геометрии края ступени. Расчеты показали, что значение ΔE для нанопроводов оксида Mn не зависит от

геометрии поверхности, однако, величина ΔE для оксидных нанопроводов Mn сильно увеличиваются до 154мэВ на поверхности Au(332) и до 149мэВ на поверхности Au(322) по сравнению с чистыми нанопроводами Mn на тех же поверхностях .

Табл. 4. Значения энергий MnO нанопровода в ФМ- и АФМ-состояниях на вицинальных поверхностях Au

структура поверхности	Au(332)	Au(322)
$E_{\text{ФМ}}$, эВ	-201,912	-183,617
$E_{\text{АФМ}}$, эВ	-202,22	-183,917

3.3. Исследование электронной структуры нанопроводов марганца на ступенчатых поверхностях золота и влияние окисления

Чтобы объяснить влияние окисления на обменную связь в нанопроводе, а также подавление магнитных свойств нанопроводов Mn при окислении с последующим формированием одномерных оксидов марганца, в работе была изучена электронная структура этих систем. Для объяснения увеличения ΔE в нанопроводе MnO по сравнению с нанопроводом из чистого Mn на ступенчатых поверхностях золота в работе была построена парциальная плотность состояний (ПС) для исследуемых систем.

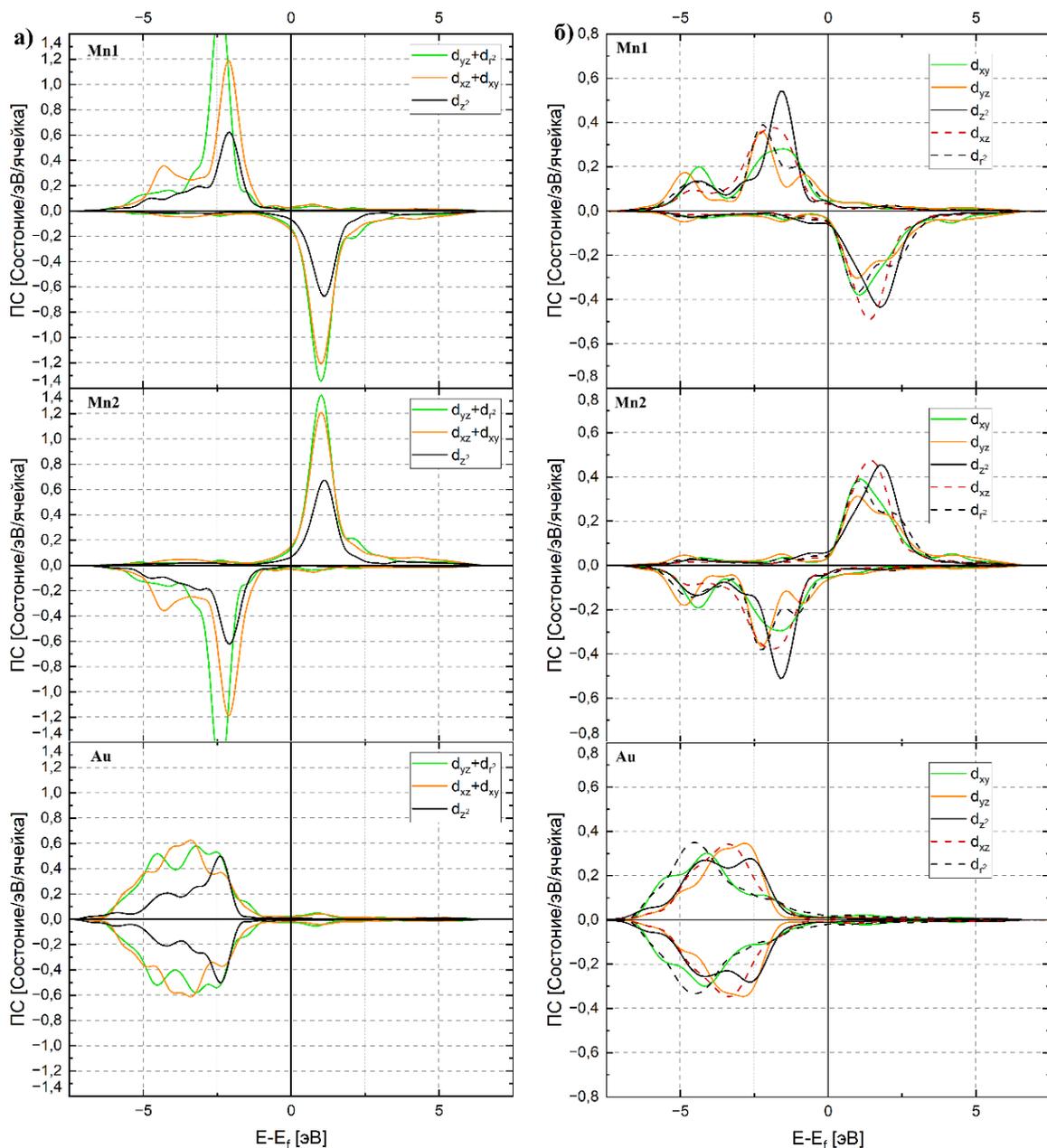


Рис.4. Парциальная плотность состояний для атомов марганца и ближайшего к ним атома золота на поверхности Au(332) в основном состоянии: а) без окисления НП, б) с окислением НП

Сначала была построена ПС нанопроводов из чистого Mn на поверхности Au(332) в основном состоянии (АФМ) (Рис.4а). Исследование ПС соседних атомов марганца Mn1 и Mn2 (см. Рис.4а) показало образование нескольких гибридных зон в нанопроводе. В зонной структуре Mn нанопровода обнаружено формирование двух гибридных зон: d_{xz} - d_{z^2} -зоны и

$d_{yz}-d_{r^2}$ -зоны. Более того, исследование показало, что гибридная зона $d_{yz}-d_{r^2}$ атома Mn синхронизовалась с зонами соседнего с атомом золотой поверхности. При этом состояния со спином-вверх атома Mn1 гибридизовались с состояниями со спином-вверх ближайшего атома золота ступени поверхности, в то же время состояния со спином-вниз атома золота гибридизовались с состояниями со спином-вниз соседнего атома Mn2. Исследование показало, что гибридная зона формируется в соответствии с андерсеновским механизмом косвенного обмена, который приводит к возникновению сильного косвенного обменного взаимодействия между магнитными атомами Mn через поверхностные атомы золота. Этот косвенный обмен поддерживает АФМ состояние в Mn нанопроводе.

В ФМ состоянии структура зон изменяется, между атомами Mn образуется гибридная зона $d_{yz}-d_{z^2}$, а также новая $(d_{xz}-d_{r^2})-d_{xy}$ гибридная зона возникает в зонной структуре атомов Mn (см. Рис.5а). В ФМ конфигурации образуются новые гибридные зоны, которые поддерживают прямое обменное взаимодействие между атомами Mn за счет образования сложной гибридной зоны между возбужденными состояниями атома Au поверхностных граней и возбужденными состояниями $d_{xz}-d_{r^2}$ атомов Mn (см. рис.5а).

В результате расчетов зонной структуры обнаружено два различных механизма обмена, которые поддерживают ферромагнитную и антиферромагнитную связь между соседними атомами марганца в нанопроводе на ступени поверхности золота.

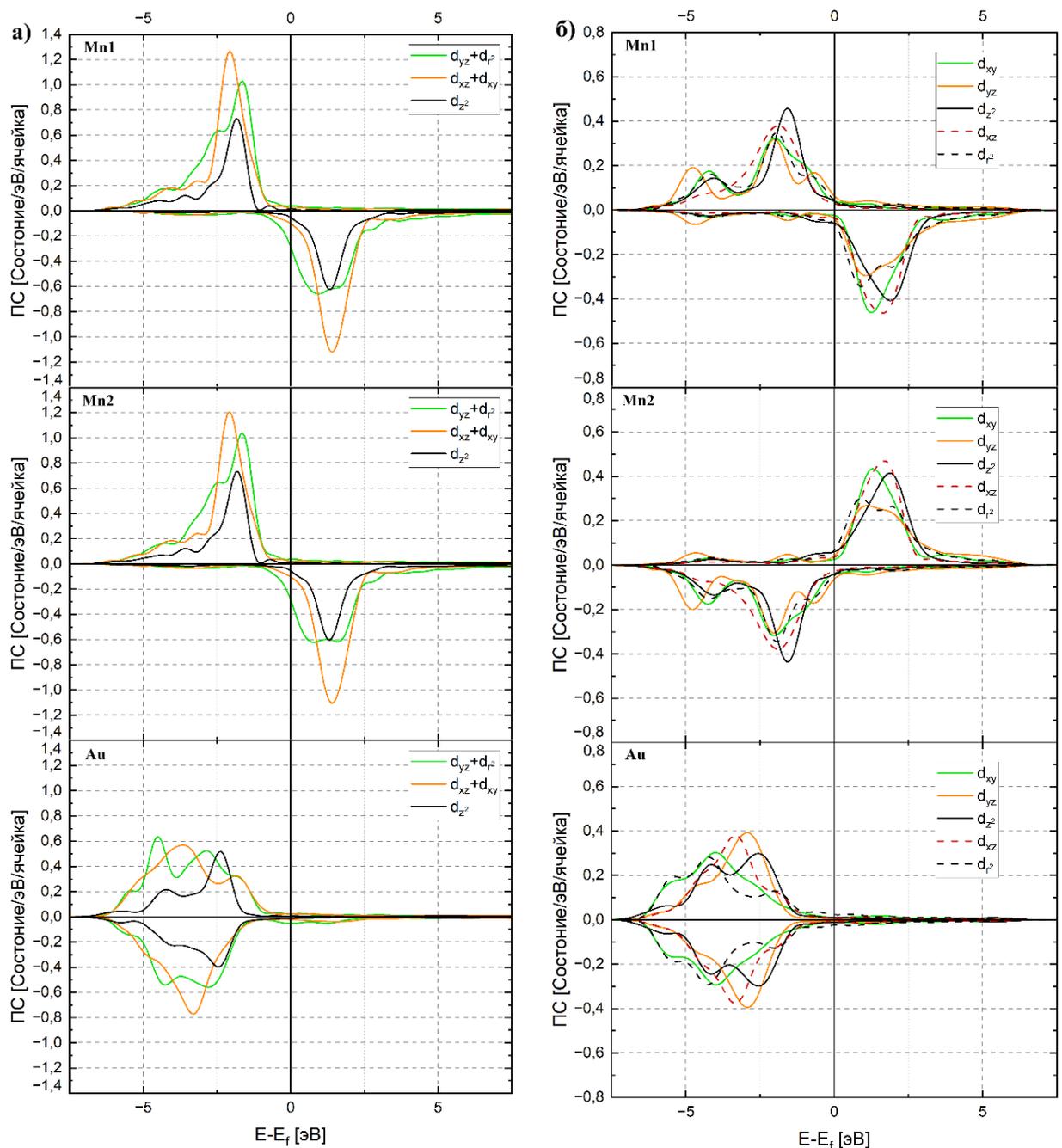


Рис.5. Плотность состояний для атомов марганца и ближайшего к ним атома золота на поверхности Au(322) в основном состоянии: а) без окисления НП, б) с окислением НП

Чтобы объяснить поверхностно-зависимый характер обменного взаимодействия, в работе проведено сравнение ПС атомов марганца в Мп нанопроводе на поверхности Au(322) с основной ферромагнитной конфигурацией и ПС атомов марганца в Мп нанопроводе на поверхности Au(332) в ФМ конфигурации (см. Рис.6). Исследование выявило сильные

изменения в зонной структуре атомов марганца, которые зависят от поверхности. Например, d_{xz} - и d_{r^2} -подзоны атомов Mn, образовавшие гибридную зону на поверхности Au(322), становятся независимыми на поверхности Au(322) (рис. 5б).

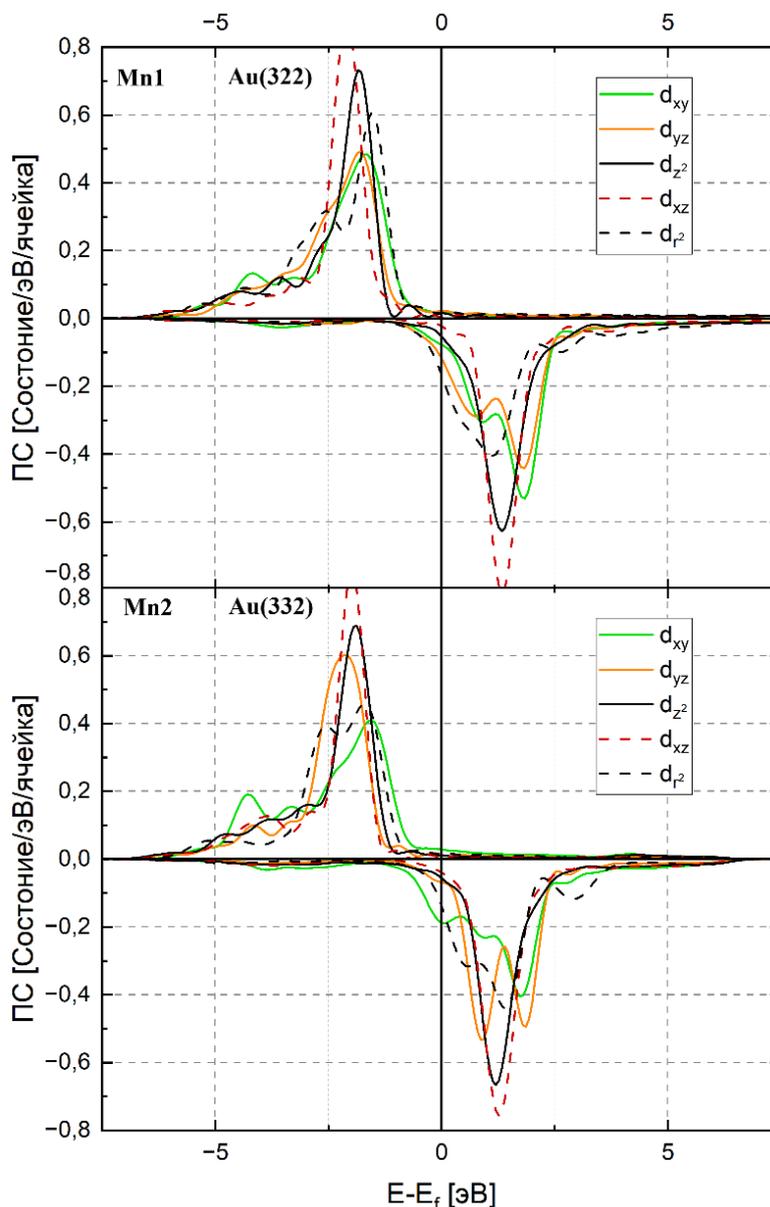


Рис.6. Плотность состояний для атомов марганца на поверхности Au(322) и Au(332) в ФМ конфигурации

На Рис.6 хорошо видна рассинхронизация основных пиков подзон d_{xz} и d_{z^2} атома Mn на поверхности Au(322). В то же время эти подзоны участвуют в формировании непрямого обмена по механизму Андерсена, который поддерживает АФМ-магнитный порядок в нанопроводе. Дегибридизация этих

подзон на поверхности Au(322) приводит к значительному уменьшению взаимодействия между поверхностными атомами марганца и золота, как следствие, к значительному уменьшению вклада Андерсеновского непрямого обменного взаимодействия между атомами марганца в проводе в общее обменное взаимодействие в проводе и, таким образом, к увеличению доли прямого обмена. В результате на поверхности Au(322) реализуется основное ферромагнитное состояние для чистого нанопровода Mn.

Чтобы изучить влияние окисления на магнитных свойства нанопровода Mn, была изучена зонная структура нанопровода оксида Mn на поверхностях Au(332) и Au(322). На рисунке 7 представлены ПС нанопровода MnO на поверхности Au(332) в основном (АФМ) состоянии. Главным результатом исследования стало обнаружение нового эффекта: образование гибридных зон между атомами Mn и O. Интенсивность этих гибридных зон между атомами Mn-O выше, чем интенсивность зон между атомами Mn-Au. Более того, взаимодействие Mn-O приводит к расщеплению гибридной зоны атомов марганца $d_{yz}-d_{r2}$ в области низких энергий (рис. 4б). Таким образом, благодаря сильному взаимодействию Mn-O зона $d_{yz}-d_{r2}$ атомов Mn гибридизуется с зонами атомов кислорода p_x и p_y . Состояния со спином-вверх атомов Mn1 гибридизуются с состояниями со спином вверх атома O, состояния со спином-вниз атомов O гибридизуются со спин-вниз состояниями соседнего атомов Mn2. Такая структура гибридных зон реализует непрямо́й обмен между атомами Mn в соответствии с механизмом Андерсена. Следует отметить, что гибридные зоны Mn-O и Mn-Au синхронизированы благодаря состояниям атомов Mn. Образование этих гибридных зон приводит к увеличению обменной связи между магнитными атомами марганца в нанопровode MnO. Однако d -зона смещается от уровня Ферми в область низких энергий, и в

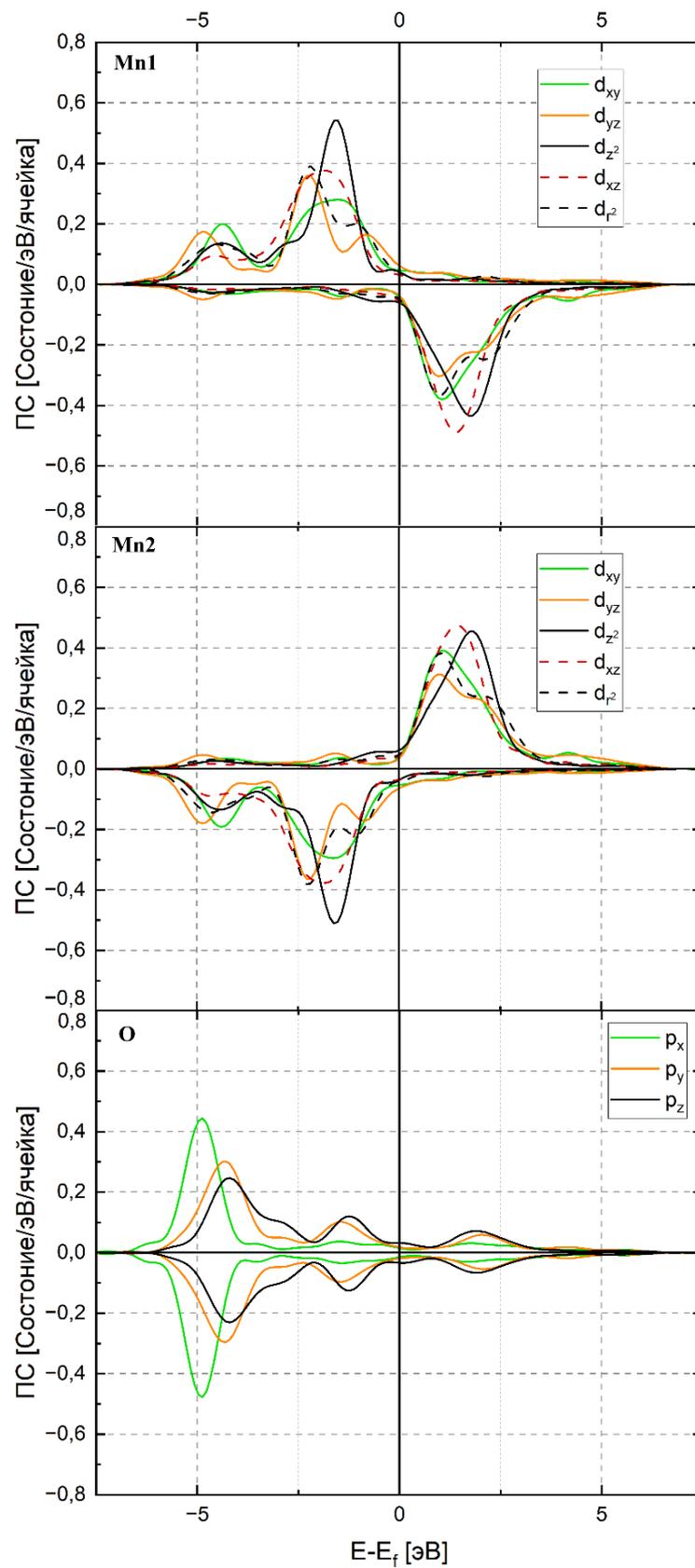


Рисунок 7. Плотность состояний нанопроводов MnO в АФМ-состоянии на поверхности Au(332).

результате магнитные свойства нанопровода MnO подавляются с уменьшением значений локальных магнитных моментов атомов Mn (см. Табл.1). Образование гибридных зон между атомами O и Mn приводит к стабилизации антиферромагнитной связи атомов Mn в проводе, гибридные зоны между Au и Mn и O и Mn синхронизируются. Взаимодействие с кислородом усиливает гибридизацию орбиталей d_{xz} - d_{z^2} ; в результате чего расщепления зон на поверхности Au(322) не происходит, и в нанопроводах MnO реализуется только АФМ-состояние на обеих vicинальных поверхностях Au(332) и Au(322).

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ.

- Обнаружено изменение магнитного порядка в проводах Mn при окислении на поверхности Au(322) при окислении с ФМ на АФМ.
- Обнаружено уменьшение магнитные свойства Mn нанопроводов при окислении. Величина локальных магнитных моментов атомов марганца в MnO нанопроводах на $0,7\mu_B$ меньше, чем в чистых нанопроводах марганца.
- Обнаружено увеличение разницы между энергиями ФМ и АФМ состояний, характеризующей величину обменного взаимодействия в проводе, для Mn нанопроводов при окислении.
- Показано, что изменение разницы между ФМ и АФМ состояниями в нанопроводах оксида Mn связано с формированием гибридных энергетических зон между атомами марганца и кислорода.
- В работе обнаружено два механизма обмена, которые поддерживают ферромагнитный и антиферромагнитный порядок в Mn нанопроводе на ступени поверхности золота.
- Показано, что АФМ порядок в нанопроводах реализуется за счет гибридизации орбиталей и возникновения косвенного обменного взаимодействия по Андерсеновскому механизму между атомами Mn через атомы золота поверхностного слоя, а также через атомы кислорода в нанопроводах оксида Mn.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. E. M. Smelova, K. M. Tsysar, and A. M. Saletsky, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16, 8360 (2014).
2. D. Spisak and J. Hafner, Magnetism of ultrathin wires suspended in free space and adsorbed on vicinal surfaces, *Phys. Rev. B*, 67, 214416 (2003), p.1-13
3. Y. Mokrousov, G. Bihlmayer, S. Heinze, S. Blugel, Giant magnetocrystalline anisotropies of 4d transition - metal monowires, *Phys. Rev. Lett.*, 96, 147201 (2006), p.1-4
4. S. Egle, C. Vacca, H. – Fr. of Pernau, M. Huefner, D. Hinzke, U. Nowak, E. Scheer, Magnetoresistance of atomic - size contacts realized with mechanically controllable break junctions, *Phys. Rev. B*, 81, 134402 (2010) , p.1-11
5. R. Mazzarello, E. Tosatti, Connection between magnetism and structure in Fe double chains on the Ir(100) surface, *Phys. Rev. B*, 79, 134402 (2009) , p.1-11
6. P. Gambardella, M. Blanc, K. Kuhnke, K. Kern, F. Picaud, C. Ramseyer, C. Girardet, C. Barreteau, D. Spanjaard, M. C. Desjonque`res, Growth of composition-modulated Ag $\tilde{\text{O}}$ Co wires on Pt(997), *Phys. Rev. B*, 64, 045404 (2001) , p.1-14
7. I. I. Sitnikov, K. M. Tsysar, E. M. Smelova, A. M. Saletsky Unusual magnetic properties of Au–Mn nanowires on copper and silicon substrates, *Phys. Status Solidi B* (2017) 1600850. <https://doi.org/10.1002/pssb.201600850>.
8. И. И. Ситников, К. М. Цысарь, Е. М. Смелова, А. М. Салецкий, Магнитные характеристики Au–Mn нанопроводов, *Письма в ЖЭТФ*, 2016, том 103, выпуск 9, 673– 678
9. F. Al Ma`Mari, T. Moorsom, G. Teobaldi, W. Deacon, T. Prokscha, H. Luetkens, S. Lee, G. E. Sterbinsky, D. A. Arena, D. A. MacLaren, M. Flokstra, M. Ali, M. C. Wheeler, G. Burnell, B. J. Hickey and O. Cespedes, *Nature* 524 (2015) 69.
10. I. A. Mydosh, *Spin Glasses: An Experimental Introduction* (Taylor and Francis, London, 1993).
11. . K. Binder and A. P. Yong, *Rev. Mod. Phys.* 58 (1986) 801.
12. K. H. Fisher and J. A. Hertz, *Spin Glasses* (CUP Publications, Cambridge, 1991).
13. D. P. Yang, W. A. Hines, W. G. Clark, F. L. A. Machado, L. A. Azevedo, B. C. Giessen and M. X. Quan, *J. Magn. Magn. Mater.* 109 (1992) 1.
14. K. Tsysar, E. Smelova, D. Bazhanov and A. Saletsky, *JETP Lett.* 94 (2011) 228.
15. E. M. Smelova, K. M. Tsysar and A. M. Saletsky, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 8360.
16. K. M. Tsysar, D. I. Bazhanov, E. M. Smelova and A. M. Saletsky, *Phys. Status Solidi B* 251 (2014) 871.
17. K. M. Tsysar, D. I. Bazhanov, E. M. Smelova and A. M. Saletsky, *Appl. Phys. Lett.* 101 (2012) 043108.
18. X. Zhang, J. Wang and M. Gao, *Mod. Phys. Lett. B* 30(21) (2016) 1650241.
19. S. Egle, C. Vacca, H. F. Pernau, M. Huefner, D. Hinzke, U. Nowak and E. Scheer, *Phys. Rev. B*. 81 (2010) 134402.
20. P. Jacobson, Mattias Muenks; G. Laskin, O. Brovko , V. Stepanyuk, Marks Ternes, Klaus Kern, Potential energy–driven spin manipulation via a controllable Hydrogen ligand, *Science Advances* (2017) 3 3(4) e1602060.

21. F. P. Netzer, "small and beautiful" - the novel structures and phases of nano-oxides, *Surface Science* (2010) 604 485 – 489.
22. F. Li, F. Allegretti, S. Surnev, F. P. Netzer, Atomic engineering of oxide nanostructure superlattices, *Surface Science* (2010) 604 L43–L47.
23. L.-Y. Ma, Andrea Picone., Margareta Wagner. Svetlozar Surnev. G. Barcaro. A. Fortunelli. Falko P. Netzer, Structure and electronic properties of CoO nanostructures on a vicinal Pd(100) surface, *The Journal of Physical Chemistry C* (2013) 117 18464–18474. <https://doi.org/10.1021/jp4052424>.
24. S. Surnev, F. Allegretti, G. Parteder, T. Franz, F. Mittendorfer, J. N. Andersen, F. P. Netzer One-dimensional oxide-metal hybrid structures: Site-specific enhanced reactivity for CO oxidation, *Chem.Phys.Chem.* (2010) 11 2506–2509. <https://doi.org/10.1002/cphc.201000343>.
25. K. M. Tsysar, Y. Koshelev, D. I. Bazhanov, E. M. Smelova, Emergence of magnetic transition in Cobalt oxide nanowires on vicinal Pt substrate, *IEEE Magnetics Letters* <https://doi.org/10.1109/LMAG.2021.3132853>; K.M. Tsysar, E.M. Smelova, D.I. Bazhanov, Magneto-Optical Properties of Oxidized Co Nanowires on Pt Substrate, *Phys.Stat.Sol B* (2022) 2200018. <https://doi.org/10.1002/pssb.202200018>.
26. Svetlana B strabac, R. R. Adžć, A. Hamelin, Oxide formation on gold single crystal stepped surfaces, *Journal of Electroanalytical Chemistry* (1988) 249(1):291-310. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(88\)80366-8](https://doi.org/10.1016/0022-0728(88)80366-8)
27. Susumu Shiraki, Hideki Fujisawa, Masashi Nantoh, Maki Kawai, Confining Barriers for Surface State Electrons Tailored by Monatomic Fe Rows on Vicinal Au(111) Surfaces, *Phys. Rev. Lett.* (2004) 92 096102.
28. C. Franchini, F. Li, S. Surnev, R.Podloucky, F. Allegretti, F. P. Netzer, Tailor-made ultrathin manganese oxide nanostripes: 'magic widths' on Pd(1 1 N) terraces, *Journal of Physics Condensed Matter* (2012)24(4):042001. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/24/4/042001>
29. Марч Н., Кон В., Вашишта П., Лундквист С., Уильямс А., Барт У., Лэнг Н. *Теория неоднородного электронного газа*, М.: Мир (1987)
30. A.Gonis, *Theoretical materials science* (2000)
31. Wigner E. P., *Effects of the electron interaction on the energy levels of electrons in metals*, *Trans. Faraday. Soc.*, 34, (1938), p. 678-685
32. W. Kohn, L.J. Sham, *Self - consistent equations including exchange and correlation effects*. *Phys. Rev.*, 140:A (1965), p. 1133-1138
33. P. N. Molin, «Solid State Storage of Hydrogen in Magnesium Alanate -a Density Functional Study», Department of Physics University of Oslo, (2005).
34. P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136:B864, 1964.
35. M. C. Payne, M. P.Teter, D. C. Allan , T.A. Arias, J.D. Joannopoulos, *Iterative minimization techniques for ab initio total - energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients*, *Rev. Mod. Phys.*, 64, 4, (1992), p. 1045-1097
36. M. Eder, E. G. Moroni, J. Hafner, *Structure and magnetic properties of thin Mn/Cu(001) and CuMn/Cu(100) films*, *Surf. Sci.*, 423, 1, (1999), p. 244-249
37. M. Fuchs, M.Scheffler, *Ab initio pseudopotentials for electronic structure calculations of poly - atomic systems using density - functional theory*, *Comp. Phys. Commun*, 119, (1999), p.67-98
38. P.E. Blochl, «Projector-augmented wave method: An introduction». <http://www.pt.tuclausthal.de/atp/>

39. O. F. Sankey, D. J. Niklewski, «Ab initio multicenter tight-binding model for molecular dynamics simulations and other applications in covalent systems», Phys. Rev. B, 40, 3979 (1989)
40. J.P. Perdew, *Accurate density functional for the energy: Real-space cutoff of the gradient expansion for the exchange hole*, Phys. Rev. Lett., 55, (1985), p. 1665-1668
41. J. Hafner, G. Kresse, A. Eichler, R. Lorentz, R. Hirschl, M. Marsman, Vasp workshop, <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp-workshop/slides/documentation.htm>
42. Blochl, P. P. Projector augmented-wave method, Phys. Rev. B (1994) 50 17953. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953>.
43. H. J. Monkhorst, J. D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, Phys. Rev. B (1976) 13 5188. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>
44. C. Franchini, F. Li, S. Surnev, R. Podloucky, F. Allegretti, F. P. Netzer, Tailor-made ultrathin manganese oxide nanostripes: 'magic widths' on Pd(1 1 N) terraces, Journal of Physics Condensed Matter (2012)24(4):042001. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/24/4/042001>