

На правах рукописи



Кашин Илья Владимирович

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ И
МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ
ПОВЕРХНОСТНЫХ НАНОСИСТЕМ И
ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С
СИЛЬНЫМИ ЭЛЕКТРОННЫМИ
КОРРЕЛЯЦИЯМИ**

01.04.07 — Физика конденсированного состояния

Автореферат

диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург — 2016

Работа выполнена на кафедре теоретической физики и прикладной математики Физико-технологического института ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, доцент,
Мазуренко Владимир Владимирович

Официальные оппоненты: **Медведева Надежда Ивановна**,
доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, главный научный сотрудник лаборатории квантовой химии и спектроскопии

Скориков Николай Александрович,
кандидат физико-математических наук, ФГБУН Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, старший научный сотрудник лаборатории рентгеновской спектроскопии

Ведущая организация: ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)»

Защита состоится 23 декабря 2016 г. в 15:00 ч. на заседании диссертационного совета Д 212.285.02 на базе ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: г. Екатеринбург, ул. Мира 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <http://lib.urfu.ru/mod/data/view.php?d=51&rid=262759>

Автореферат разослан ” _____ ” _____ 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Алексей Владимирович Ищенко

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Научно-технический прогресс последних нескольких десятков лет едва ли представим без прикладного применения магнитных свойств передовых материалов. Первоначально исследователи и инженеры оперировали, в основном, физическими величинами, характеризующими магнетизм в макромасштабе, такими как суммарный магнитный момент и его ориентация во внешнем магнитном поле. Но, по мере развития теоретического понимания, эмпирической базы, а также возможностей экспериментов, открывались всё новые технологические перспективы, которые были основаны на использовании отдельных электронных и магнитных ячеек. Особенно стоит отметить возникновение электронных вычислительных машин и модулей памяти, эффективность и скорость работы которых очевидно пропорциональна количеству используемых ячеек. А в силу общего производственного курса на миниатюризацию электронных устройств без потери производительности подобное же требование распространяется и на размер отдельной ячейки, который при современном технологическом уровне всё более соизмерим с атомарным. Последнее означает, что значительными становятся сугубо квантовые эффекты, требующие глубокого фундаментального научного понимания как на теоретическом, так и на экспериментальном уровне. Самым известным примером такого эффекта служит квантовый спин отдельных частиц, контроль которого позволит развить технологию спин-зависимого квантового транспорта, а также совершенно по-новому взглянуть на возможности и архитектуру вычислительных устройств, в которых логические элементы и элементы памяти функционируют за счет существенно квантовых механизмов. Поэтому, используя обширный предсказательный потенциал современной вычислительной физики, представляется возможным нахождение систем, на базе которых подобные элементы могут быть сконструированы. Сегодня одними из перспективных кандидатов для этого являются поверхностные наносистемы, состоящие из атомов переходного металла, адсорбированных на изолирующую поверхность, а рассматриваемые в данной работе оксиды переходных металлов, в силу особенностей электронной структуры, интересны с точки зрения наблюдения квантовых транспортных эффектов. Это обеспечивает актуальность темы диссертационной работы.

Степень разработанности темы. На сегодняшний момент для моделирования электронной структуры и магнитных свойств квантовых систем разработан ряд методов [1; 2], хорошо доказавших свою применимость к широкому классу реальных веществ. Однако, в силу многих причин, подобные модели нельзя назвать исчерпывающими. Эти причины кроются, в основном, в методологической сложности построения реалистичной численно разрешаемой модели, а также в технической сложности реализации её решения даже с помощью современных многопроцессорных вычислительных комплексов.

Поэтому существующие методы основаны на наборе приближений, степень точности которых едва ли поддается систематизированной оценке. Это делает реальные объекты исследования предметами широких дискуссий среди физиков-теоретиков, и достоверные, на первый взгляд, результаты могут быть подвергнуты сомнению на основании новых исследовательских данных. Особенно это касается систем, значительный вклад в поведение которых вносят эффекты, моделирование которых связано с большой аппаратной сложностью. К таким эффектам традиционно относится межэлектронное кулоновское взаимодействие.

В квантовых моделях, основанных на теории статического среднего поля, кулоновское электрон-электронное взаимодействие может быть учтено путем введения эффективной статической поправки [3]. Подобный подход позволил существенно расширить класс соединений, экспериментальные данные по которым удалось успешно объяснить теоретически. Например, это переходные металлы, демонстрирующие такие перспективные свойства, как сверхпроводимость и магнитная фрустрация. Однако, вне рассмотрения оказываются динамические кулоновские корреляции, которым соответствуют сильные возмущения электронной плотности. Подобные возмущения не могут быть достоверно описаны с помощью статических методик, основанных на модели однородного электронного газа. Следовательно, для описания класса веществ, поведение которых во многом объясняется наличием сильных электронных корреляций, требуется переход от формализма статического среднего поля к динамическому.

Теория динамического среднего поля (DMFT) сегодня является признанным исследователями, надежным подходом для проведения расчетов электронной структуры в сильно коррелированных материалах. С момента пуб-

ликация одной из основополагающих работ в 1996 году [2] было проведено множество исследований природы таких свойств материалов, как колоссальное магнетосопротивление, переход металл-изолятор и других. Более того, DMFT может быть эффективно дополнена теорией бесконечно малого спинового поворота [4] для расчета величин обменных взаимодействий и приближением случайных фаз Тябликова [5] для изучения условий стабильности магнитного порядка. Однако, существенным недостатком данного подхода является высокие требования к объему необходимых вычислительных ресурсов, и даже современные многопроцессорные вычислительные комплексы не всегда позволяют проводить реалистичное моделирование сложных многочастичных взаимодействий квантовой природы. Поэтому важной представляется разработка не только методологии, но и эффективных алгоритмов реализации подобных численных схем.

Целью данной работы является разработка методики численного решения примесной задачи Андерсона и уравнений теории динамического среднего поля в рамках подхода точной диагонализации, и её применение для изучения электронной структуры и магнитных свойств нескольких типичных представителей материалов с сильными электронными корреляциями: поверхностных наносистем, состоящих из атомов переходного металла (Fe, Co, Mn), адсорбированных на медно-азотную (CuN) поверхность, а также оксидов переходных металлов CrO_2 и VO_2 .

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Разработать оригинальную численную схему решения квантовых электронных гамильтонианов методом точной диагонализации матриц сверхбольшой размерности (порядка $10^9 \times 10^9$), в рамках которой задача о хранении матрицы в оперативной памяти вычислительного комплекса заменяется на задачу её эффективной генерации "на лету".
2. Исследовать роль динамических кулоновских корреляций в формировании: электронной структуры и магнитных свойств поверхностных наносистем TM/CuN (TM = Fe, Co, Mn); обменного взаимодействия между атомами Mn в димере, адсорбированном на изоляторную медно-азотную поверхность.

3. Исследовать природу ферромагнетизма CrO_2 путем анализа спектральных функций, соответствующих плотности электронных состояний, и межатомных обменных взаимодействий, полученных в результате первопринципных расчетов, применения неограниченного подхода Хартри-Фока и теории динамического среднего поля для решения низкоэнергетической t_{2g} модели, а также оценить перспективы интенсификации магнитных свойств CrO_2 путем допирования.
4. Исследовать микроскопические механизмы возникновения высокотемпературного ферромагнетизма VO_2 путем оценки: стабильности магнитного порядка на основе рассчитанных межатомных обменных взаимодействий; значения температуры Кюри и перспектив её увеличения при химическом допировании.

Научная новизна:

1. В рамках разработанного численного метода решения квантовых электронных гамильтонианов впервые удалось провести самосогласованный расчет электронной структуры двумерной квадратной решетки, физической реализацией которой является слой атомов меди в соединении La_2CuO_4 , с использованием 18 эффективных электронных орбиталей и экономией до 80-90 % вычислительных ресурсов (в силу эффективной замены задачи о хранении матрицы в памяти вычислительного комплекса процедурой генерации её необходимых элементов "на лету"), что позволило детально описать электронные возбуждения в критической области перехода металл-изолятор.
2. Впервые показано, что динамические кулоновские корреляции играют существенную роль в формировании экспериментально наблюдаемого магнитного момента отдельного атома переходного металла (Fe, Co, Mn), адсорбированного на медно-азотную поверхность. С помощью разработанного численного метода впервые была решена двухцентровая модель Андерсона при низких температурах, с учетом четырех индексной матрицы кулоновского взаимодействия $3d$ электронов на узлах, что позволило воспроизвести экспериментальные значения обменного взаимодействия между атомами Mn в димере.
3. На основе проведенного исследования формирования ферромагнетизма в диоксиде хрома (CrO_2), выполненного методом сравнительного

анализа спектров электронных и магнитных возбуждений, получаемых в рамках неограниченного подхода Хартри-Фока и теории динамического среднего поля, впервые показано, что динамические кулоновские корреляции дестабилизируют ферромагнитный порядок, и для его полноценного описания минимальную модель t_{2g} зон атомов хрома необходимо расширить путем эффективного учета прямого обменного взаимодействия между t_{2g} зонами различных атомов хрома и магнитной поляризации $2p$ зон атомов кислорода.

4. Впервые установлено, что оптимальное значение заселенности t_{2g} зон атомов Cr и V в соединениях CrO_2 и VO_2 соответственно, близко к 1, что указывает на технологическую значимость дырочного допирования для этих соединений для наибольшей выраженности экспериментально демонстрируемых магнитных свойств.

Практическая значимость. В диссертационной работе автором предложена численная схема, расширяющая возможности теории динамического среднего поля, связанные с реалистичным моделированием современных материалов. Схема была применена для исследования электронной структуры и магнитных свойств реальных сильно коррелированных систем: поверхностных наносистем ТМ/CuN (ТМ = Fe, Co, Mn), поверхностной наносистемы димера атомов Mn на медно-азотной поверхности, оксидов переходных металлов CrO_2 и VO_2 . Численная схема была реализована в виде компьютерной программы, которая может быть в дальнейшем использована для теоретического исследования твердых тел, характеризующихся соответствующими свойствами. Полученные в данной работе результаты могут служить как фундаментальным объяснением наблюдаемых экспериментально свойств рассматриваемых материалов, так и основанием для построения новых теоретических методик.

Методология и методы исследования. В диссертационной работе для исследования электронной структуры рассматриваемых физических систем был применен ряд первопринципных методов (LDA, LDA+ U , LSDA, LMTO-ASA), а также модельных подходов (одно- и двухцентровая модель Андерсона, теория динамического среднего поля (DMFT), неограниченный подход Хартри-Фока (НПХФ)). Сравнительный анализ полученных результатов позволяет оценить роль динамических кулоновских корреляций в фор-

мировании перспективных электронных свойств данных систем. Для изучения магнитных свойств данные вышеуказанных расчетов были использованы в рамках теории бесконечно малого спинового поворота (для нахождения величин межатомного обменного взаимодействия и оценки стабильности магнитного порядка), приближения случайных фаз Тябликова (для оценки значения температуры Кюри) и самосогласованной теории линейного отклика (для оценки дополнительных вкладов стабильность магнитного порядка, выходящих за рамки минимальной низкоэнергетической модели магнитоактивных электронов).

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Разработанный численный метод решения квантовых электронных гамильтонианов позволяет проводить теоретическое исследование электронных и магнитных свойств как объемных кристаллов, так и поверхностных наносистем при конечных температурах и магнитных полях в рамках моделей, содержащих до 18 эффективных орбиталей и полную матрицу кулоновского взаимодействия.
2. Учёт динамических кулоновских корреляций при моделировании электронной структуры отдельных атомов переходного металла на медно-азотной поверхности позволил более точно (по сравнению с подходом статического среднего поля) воспроизвести экспериментально наблюдаемые магнитные спиновые состояния отдельного атома переходного металла (Mn, Fe, Co), адсорбированного на медно-азотную поверхность ($S = 5/2$ для Mn, $S = 2$ для Fe, $S = 3/2$ для Co).
3. Решение двухцентровой модели Андерсона $3d$ оболочек атомов Mn в димере, адсорбированном на медно-азотную поверхность, проведенное при конечных температурах и с учетом полной матрицы кулоновского взаимодействия, позволило воспроизвести экспериментальное значение межатомного обменного взаимодействия между атомами Mn. Строгий учет динамических кулоновских корреляций сохраняет стабильность антиферромагнитного порядка при вариации значения энергии Ферми, возникающей при моделировании приложения напряжения между щупом и образцом в эксперименте сканирующей туннельной микроскопии.

4. Объяснение наблюдаемого в экспериментах ферромагнитного порядка в CrO_2 с помощью рассмотрения минимальных энергетических моделей магнитоактивной t_{2g} зоны атомов Cr не может являться исчерпывающим, поскольку существенный вклад в ферромагнетизм в данном соединении вносят такие факторы, как: динамические кулоновские корреляции, дальнедействующие обменные взаимодействия, поляризация $2p$ зон атомов кислорода. Только коллективное их рассмотрение позволяет теоретически воспроизвести стабильный ферромагнитный порядок в стехиометрическом CrO_2 .
5. Как в случае CrO_2 , так и в случае VO_2 наиболее интенсивные магнитные свойства (наибольшее оценочное значение температуры Кюри) наблюдается при величине заселенности t_{2g} зоны, близкой к 1, что указывает на технологическую важность дырочного допирования для повышения стабильности ферромагнетизма в данных соединениях.

Достоверность полученных результатов обеспечивается широкой известностью и многократной апробацией используемых методов моделирования электронной структуры и магнитных свойств сильно коррелированных соединений, обоснованностью применения физических приближений, а также согласованностью результатов данной работы с более ранними теоретическими исследованиями и соответствующими экспериментальными данными.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях всероссийского и международного уровня:

- Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния (СПФКС-14) (Екатеринбург, 2013);
- Первая Международная молодежная научная конференция, посвященная 65-летию основания Физико-технологического института (Екатеринбург, 2014);
- Вторая Международная молодежная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2015» (Екатеринбург, 2015);
- Международная конференция «SPICE Workshop on "Computational Quantum Magnetism"» (Майнц, Германия, 2015);

- Международная конференция «International Symposium and Workshop "Electronic Structure Theory for the Accelerated Design of Structural Materials"» (Москва, 2015);
- Международная зимняя школа физиков-теоретиков «КОУРОВКА-XXXVI» (Верхняя Сысерть, 2016);
- Третья Международная молодежная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2016» (Екатеринбург, 2016);
- Международная конференция «Sino-Russian Ph.D. Students Innovation Forum on Advanced Materials and Processing Technology» (Екатеринбург, 2016);
- Международная конференция АММ-2016 «Ab-initio based modeling of advanced materials» (Екатеринбург, 2016).

Личный вклад. Все методологические и технические аспекты, реализация в виде компьютерной программы и апробация предложенного алгоритма диагонализации сверхбольших матриц выполнены диссертантом лично. Также им были выполнены все расчеты рассматриваемых в работе физических систем, проведенные на основе примесной модели Андерсона и теории динамического среднего поля. Результаты расчетов магнитных взаимодействий, проведенные на базе результатов вышеуказанного моделирования, также являются личным вкладом диссертанта. Планирование теоретических исследований, анализ и обсуждение большинства результатов и подготовка к публикации происходили при участии научного руководителя, Мазуренко В. В., а также Соловьева И. В. - при работе над четвертой и пятой главой.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 12 научных работ, из них 3 статьи в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК для размещения материалов диссертаций, 9 тезисов докладов конференций.

Содержание работы

Во **введении** обосновывается актуальность темы диссертационной работы, формулируется её цель, ставятся задачи работы, сформулированы научная новизна, практическая значимость представляемой работы, а также методология и методы исследований, и основные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** представлен краткий обзор современных численных подходов для исследования электронных и магнитных свойств физических квантовых систем с сильными электронными корреляциями. В частности, были рассмотрены теоретические и методологические аспекты построения примесной модели Андерсона и решеточной модели Хаббарда, а также особенности их решения в рамках теории динамического среднего поля (DMFT) [2]. Поскольку в данной работе особое внимание уделяется магнитным свойствам материалов, были описаны исторические предпосылки и становление формализма обменных взаимодействий.

Во **второй главе** приводится описание особенностей предложенной в данной диссертационной работе численной схемы точной диагонализации матриц гамильтониана модели Андерсона сверхбольшой размерности (порядка $10^9 \times 10^9$). Такой гамильтониан в общем виде может быть записан в следующей форме:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{Imp} = & \sum_{i,\sigma} E_i d_{i\sigma}^+ d_{i\sigma} + \sum_{p,\sigma} \varepsilon_p c_{p\sigma}^+ c_{p\sigma} + \frac{1}{2} \sum_i g\mu_B B (n_{i\uparrow} - n_{i\downarrow}) \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\substack{ijkl, \\ \sigma\sigma'}} U_{ijkl} d_{i\sigma}^+ d_{k\sigma'}^+ d_{j\sigma} d_{l\sigma'} + \sum_{ip,\sigma} V_{ip} [c_{i\sigma}^+ d_{p\sigma} + d_{p\sigma}^+ c_{i\sigma}], \end{aligned}$$

где σ, σ' - индексы, указывающие направление спина, $d_{i\sigma}^+ (d_{i\sigma})$ - операторы рождения (уничтожения) частиц на уровне примеси, $n_{i\sigma}$ - оператор числа частиц на уровне примеси, $c_{p\sigma}^+ (c_{p\sigma})$ - операторы рождения (уничтожения) частиц на энергетических уровнях эффективной среды, V_{ip} - интеграл перескока электронов между i -ым уровнем примеси и p -ым уровнем эффективной среды, $E_i (\varepsilon_p)$ - энергия уровня примеси (эффективной среды), U_{ijkl} - четырех индексная матрица кулоновского взаимодействия электронов на примеси, B - величина эффективного внешнего магнитного поля, приложенного вдоль соответствующей оси z , μ_B - магнетон Бора. Стоит заметить, что при реализации метода точной диагонализации число уровней эффективной среды конечно и равно N_S .

Было показано, что отказ от хранения матрицы в памяти вычислительного комплекса в пользу эффективной генерации её необходимых элементов "на лету", подкрепленный рядом технических методик, оптимизирующих обработку базиса матрицы и обмен необходимыми данными между процессорными ядрами, позволяет экономить 80-90 % вычислительных ресурсов, по

сравнению с аналогом, в котором реализован формат "сжатой строки" для хранения матрицы [6] (Таблица 1). В последующих главах все расчеты в рамках примесного подхода Андерсона и теории динамического среднего поля были выполнены с применением описанной численной схемы.

Таблица 1 — Сравнение производительности разработанной численной схемы ("Генерация") и алгоритма, в котором реализован формат "сжатой строки" ("ФСС") для хранения сектора матрицы гамильтониана. N_{Proc} — количество использованных процессорных ядер, V_{RAM} — объем требуемой оперативной памяти, T_{Diag} — время диагонализации наибольшего сектора матрицы гамильтониана Андерсона. Расчеты были проведены для модели двумерной квадратной решетки, соответствующей слою атомов меди в соединении La_2CuO_4 .

N_s	Размерность матрицы	N_{Proc}	V_{RAM} , Мб		Экономия RAM, %	T_{Diag} , с	
			Генерация	ФСС		Генерация	ФСС
14	11'778'624	32	39	300	87	120	188
16	165'636'900	256	73	500	85.4	630	602
17	590'976'100	512	131	1000	86.9	1480	1300
18	2'363'904'400	512	460	—	—	5578	—

В **третьей главе** представлено исследование поверхностных наносистем, состоящих как из единичного атома переходного металла (Fe, Co, Mn), так и из димера атомов Mn, адсорбированного на медно-азотную (CuN) изолирующую поверхность. Подобные системы демонстрируют такие интересные и перспективные для использования в современной наукоёмкой технике свойства, как эффект Кондо, гигантская магнитная анизотропия, а также возможность реализации квантовых логических состояний. Теоретическая интерпретация подобных экспериментов требует грамотного построения и решения реалистичных моделей, включающих в себя наиболее значимые механизмы взаимодействия.

Для теоретического описания электронных и магнитных свойств подобных систем были проведены как первопринципные расчеты электронной структуры в рамках приближения локальной электронной плотности без учета и с учетом кулоновского взаимодействия электронов на узле (LDA [1] и LDA+U [3], соответственно), так и расчеты в рамках модельного подхода Андерсона для наиболее строгого учета динамических кулоновских корреляций на адсорбированном атоме.

Для оценки эффектов динамических корреляций было проведено сравнение одночастичных спектральных функций, полученных в результате решения одноцентровой модели Андерсона и расчетов методом LDA+U (Рисунок 1). В случае систем Mn/CuN и Fe/CuN, рассчитанных в рамках модельно-

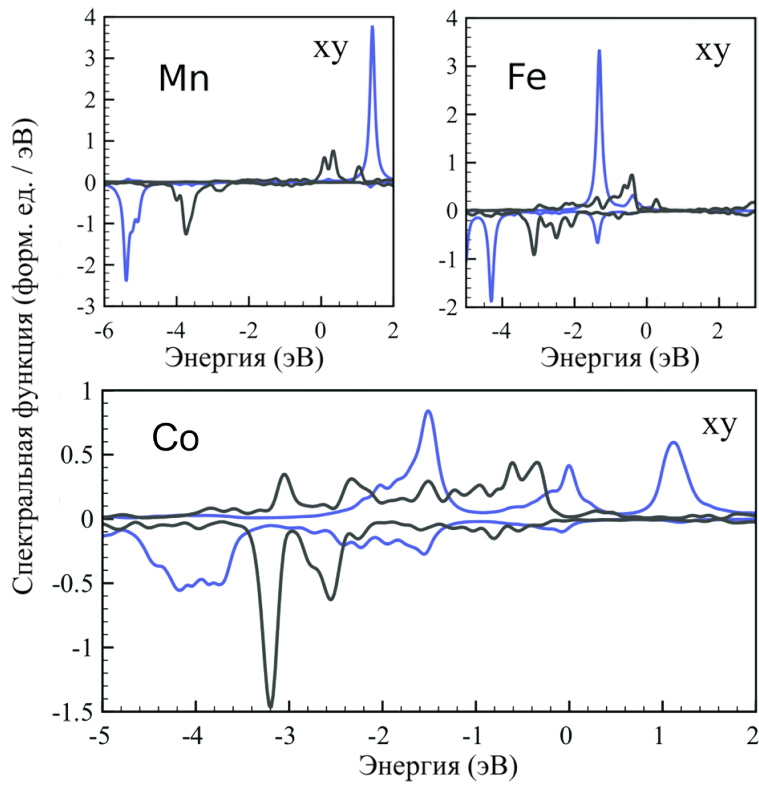


Рисунок 1 — Сравнение спектральных функций, соответствующих плотностям электронных состояний, полученных в рамках подхода LDA+ U (серая линия) и расчетов одноцентровой модели Андерсона (синяя линия), для орбитали xy симметрии адсорбированного атома в системах Mn/CuN, Fe/CuN и Co/CuN. Величины кулоновского потенциала и внутриатомного обменного взаимодействия электронов в адсорбированном атоме равны, соответственно, $U = 3$ эВ и $J_H = 0.9$ эВ. Уровню Ферми соответствует энергия, равная нулю.

го подхода Андерсона, наблюдается тенденция к увеличению интенсивности расщепления между состояниями электронов со спином "вверх" и "вниз" полузаполненных орбиталей, когда как в случае системы Co/CuN строгий учет динамических корреляций в атоме кобальта приводит к появлению дополнительных возбуждений на уровне Ферми. Это подтверждается результатами экспериментов сканирующей туннельной микроскопии [7], в которых эффект Кондо наблюдался только для системы Co/CuN.

Таблица 2 — Сравнение величин магнитных моментов (в μ_B) атомов Mn, Fe и Co, полученных в рамках первопринципного метода LDA+ U и одноцентровой модели Андерсона.

TM	Экспериментальные данные	LDA+ U $U = 3$ эВ	LDA+ U $U = 6$ эВ	Андерсон $U = 3$ эВ	Андерсон $U = 6$ эВ
Mn	5 ($S = \frac{5}{2}$) [8]	4.0	4.4	4.5	4.7
Fe	4 ($S = 2$) [9]	3.0	3.2	3.7	3.7
Co	3 ($S = \frac{3}{2}$) [7]	2.0	2.2	2.6	2.8

Полученные значения магнитного момента отдельного адсорбированного атома представлены в таблице 2. Видно, что модельный подход Андерсона воспроизводит экспериментально известные спиновые магнитные состояния атомов Mn, Fe и Co точнее, чем основанный на приближении статического среднего поля метод LDA+ U . Это можно объяснить наличием принципиального ограничения LDA+ U , которое заключается в возможности описания исключительно основного состояния системы TM/CuN, когда как наблюдаемое экспериментально значение является откликом системы в термически возбужденном состоянии, более полно описываемым моделью Андерсона такой системы при конечной температуре (≈ 10 K). А также разница в полученных значениях указывает на значительность роли динамических кулоновских корреляций в формировании магнитных свойств подобных систем, наиболее строго учитываемых в модельном подходе Андерсона.

Для изучения влияния динамических кулоновских корреляций на изотропное обменное взаимодействие между адсорбированными на поверхность атомами в качестве объекта исследования была выбрана система, состоящая из димера атомов марганца на медно-азотной поверхности (2Mn/CuN), для которой характерна самая большая (среди рассмотренных систем) величина обменного взаимодействия между атомами в димере (6.4 мэВ [8]). Для этого была сконструирована и решена двухцентровая примесная модель Андерсона системы 2Mn/CuN при конечной температуре (≈ 10 K). Результирующая коррелированная функция Грина была использована в выражении для величины межатомного обменного взаимодействия, записанного в рамках теории бесконечно малого спинового поворота [4]:

$$J_{12} = \frac{1}{2\pi S^2} \text{Im} \int_{-\infty}^{E_F} \text{Tr}_L \left\{ \Delta\Sigma_1(\omega) G_{12}^\uparrow(\omega) \Delta\Sigma_2(\omega) G_{21}^\downarrow(\omega) \right\} d\omega,$$

где S - полный спин системы, E_F - уровень Ферми, Tr_L обозначает операцию нахождения следа матрицы по орбитальным индексам, $\Sigma_i(\omega)$ - собственная энергетическая часть функции Грина на адсорбированном атоме, $\Delta\Sigma_i(\omega)$ - внутриатомное спиновое расщепление.

Были получены близкие значения суммарного обменного взаимодействия в расчете методом LDA+ U и в рамках модельного подхода Андерсона (Таблица 3), но с совершенно различной величиной параметра кулоновского взаимодействия на узле: $U = 3$ эВ (модель Андерсона) и $U = 5.88$ эВ

(LDA+ U) [10]. Несмотря на то, что в рамках как LDA+ U , так и двухцентровой модели Андерсона учитывались все $3d$ состояния атомов марганца, их гибридизация с подложкой и кулоновское взаимодействие электронов на узле, подход LDA+ U является сугубо одночастичным, основанным на теории статического среднего поля, достоверно описывающим только основное состояние наносистемы. Для учета температурных эффектов, квантовых флуктуаций между энергетическими уровнями адсорбированных атомов и подложки, и других существенно многочастичных возбуждений более перспективным является использование модельного подхода Андерсона.

Поскольку приложение электрического напряжения между щупом и образцом в экспериментах сканирующей туннельной микроскопии может быть описано как смещение положения уровня Ферми, было проведено дополнительное исследование стабильности антиферромагнитного порядка по отношению к E_F . Моделируемое отклонение от полузаполненного состояния в димере атомов марганца приводит к потере стабильности антиферромагнитного порядка (смена знака J_{12}) в случае использования как метода LDA+ U , так и двухцентровой модели Андерсона, однако в последнем случае подобный переход наблюдается при значительно большем отклонении положения уровня Ферми в отрицательную область (-4 эВ против -1.7 эВ в случае LDA+ U), что указывает на значительность роли динамических кулоновских корреляций в стабилизации антиферромагнитного порядка в системе димера атомов марганца, помещенного на медно-азотную поверхность.

Таблица 3 — Суммарное обменное взаимодействие d электронов J_{12} и наиболее интенсивные орбитальные вклады (в мэВ) в магнитное взаимодействие, полученные из расчетов LSDA и LDA+ U ($U = 5.88$ эВ) [10], а также модели Андерсона ($U = 3$ эВ).

Метод	$d_{xy} - d_{xy}$	$d_{3z^2-r^2} - d_{xz}$	$d_{xz} - d_{x^2-y^2}$	J_{12}
LSDA	5.9	1.7	2.7	15.3
LDA+ U	1.8	1.2	1.7	6.5
Андерсон	1.5	1.4	1.1	7.1
Эксперимент [8]	—	—	—	6.4

Четвертая глава посвящена исследованию механизмов и предпосылок возникновения ферромагнетизма в диоксиде хрома (CrO_2). Данный материал широко использовался в промышленном производстве магнитной ленты и считался одним из лучших для подобных целей. На сегодняшний момент CrO_2 привлекает особый интерес исследователей-теоретиков и экспериментаторов

в силу полуметаллической (ПМ) электронной структуры, т.е. структуры, для которой характерно проводящее (металлическое) состояние для электронов со спином "вверх" и изоляторное состояние для электронов со спином "вниз". Поскольку вещества с такой электронной структурой применяются для наблюдения различных явлений спин-зависимого квантового транспорта, полуметаллическость сегодня очень интенсивно изучается как на фундаментальном, так и на практическом уровне.

Несмотря на то, что величина температуры Кюри для данного материала не столь высока с точки зрения практического использования: $T_C \approx 390$ К (с учетом того, что магнитные свойства существенно подавляются при комнатной температуре), она, однако, достаточно высока для того чтобы классифицировать диоксид хрома как "сильный" ферромагнетик. Механизмом, отвечающим за формирование ферромагнитного порядка в CrO_2 , в ряде работ называют двойное обменное взаимодействие (ДОВ) [11]. Однако, стоит заметить, что имеют место дополнительные эффекты, способные ощутимо изменить подобную картину магнитных взаимодействий. Например, учет сверхобменного взаимодействия (СОВ) антиферромагнитной (АФМ) природы, формально являющегося эффектом следующего порядка в разложении по малому параметру $[\Delta\Sigma(\omega)]^{-1}$ ($\Delta\Sigma(\omega)$ - внутриатомное спиновое расщепление) межатомного обменного взаимодействия, также важен для корректного описания магнитных свойств CrO_2 . Другой немаловажный фактор, также отсутствующий в данной картине - это влияние гибридизации с $2p$ состояниями атомов кислорода. Кроме этого, актуальным остается вопрос о роли динамических кулоновских корреляций, которые не могут быть корректно описаны в рамках расчетов, основанных на приближении локальной электронной плотности с учетом спиновой поляризации (LSDA).

Для проведения теоретического исследования обозначенной проблемы была сформулирована низкоэнергетическая минимальная модель магнитоактивных t_{2g} зон атомов хрома. Модель была численно решена в рамках неограниченного подхода Хартри-Фока (НПХФ) и DMFT. Рассматриваемые t_{2g} орбитали обладают следующей симметрией: $|1\rangle = \pm\frac{1}{2}|xy\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2}|3z^2-r^2\rangle$, $|2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|yz\rangle \pm |zx\rangle$ и $|3\rangle = |x^2-y^2\rangle$. Результирующие спектральные функции представлены на рисунке 2(слева, по центру), а величины межатомного

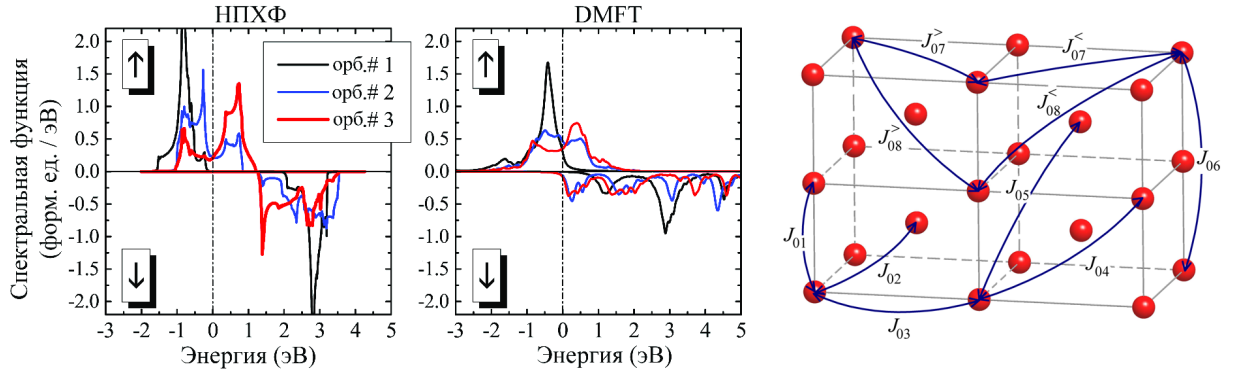


Рисунок 2 — Спектральные функции, соответствующие плотностям электронных состояний, полученные в рамках НПХФ (слева) и DMFT (по центру) для ферромагнитного порядка ($U = 2.84$ эВ, $J_H = 0.7$ эВ; уровню Ферми соответствует энергия, равная нулю). Справа - подрешетка атомов Sr с обозначениями межатомных обменных взаимодействий.

Таблица 4 — Значения межатомного обменного взаимодействия (в мэВ), найденные в рамках теории бесконечно малого спинового поворота для минимальной t_{2g} модели при рассмотрении электронных корреляций в приближениях: НПХФ, DMFT и его статического предела $\Sigma(\omega \rightarrow \infty)$ (SDMFT), а также локальной электронной плотности со спиновой поляризацией (LSDA). Обозначения параметров J_{0i} проиллюстрированы на рисунке 2(справа).

Параметр	НПХФ	DMFT	SDMFT	LSDA
J_{01}	14.06	16.35	19.63	17.20
J_{02}	12.26	12.14	13.65	10.34
J_{03}	1.16	0.60	0.82	0.65
J_{04}	0.96	0.35	0.78	0.27
J_{05}	-0.39	-1.15	-0.72	-1.49
J_{06}	-1.87	-1.85	-1.78	-5.67
$J_{07}^<$	-1.21	-2.58	-1.45	-2.63
$J_{07}^>$	-3.26	-4.19	-3.25	-8.40
$J_{08}^<$	-0.31	-0.94	-0.47	-1.85
$J_{08}^>$	-0.46	-2.44	-1.00	-1.55

обменного взаимодействия, полученные в рамках теории бесконечно малого спинового поворота - в таблице 4. Отмечается следующее:

- как ожидалось, ферромагнитное основное состояние системы стабилизируется взаимодействиями в первой и второй координационной сфере (J_{01} и J_{02} , соответственно);
- помимо сильных взаимодействий J_{01} и J_{02} ферромагнитной природы, присутствует несколько антиферромагнитных взаимодействий в координационных сферах с 5-ой по 8-ую, дестабилизирующих ФМ основное состояние. В случае расчетов в теории динамического среднего поля эти вклады особенно сильны, указывая на значительность роли

динамических кулоновских корреляций в формировании магнитных взаимодействий в CrO_2 .

Фундаментальные последствия наличия интенсивных АФМ вкладов были рассмотрены путем расчета спектра дисперсии спиновых волн $\omega(\mathbf{q})$ (Рисунок 3).

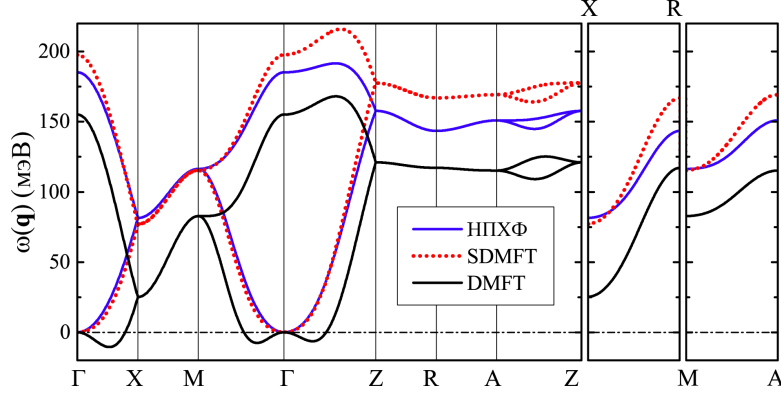


Рисунок 3 — Спектр дисперсии спиновых волн, найденный в рамках теории бесконечно малого спинового поворота при рассмотрении электронных корреляций в приближениях НПХФ, DMFT и его статического предела $\Sigma(\omega \rightarrow \infty)$ (SDMFT).

Наличие отрицательных значений $\omega(\mathbf{q})$ указывает на то, что ферромагнитное состояние при рассмотрении в рамках DMFT является нестабильным. Это служит указанием на то, что должны быть учтены дополнительные факторы, отвечающие за стабильность ФМ состояния, такие как прямое обменное взаимодействие между t_{2g} зонами различных атомов Cr и магнитной поляризации $2p$ зон атомов кислорода. Вклад этих факторов был оценен в рамках самосогласованной теории линейного отклика [12] путем нахождения энергетической разницы между соответствующей ферромагнитной и антиферромагнитной конфигурации. Путем отображения найденной разницы ($\Delta E = -142.46$ мэВ на форм. ед.) в модель Гайзенберга, полагая, что она (разница) вносит вклад только во взаимодействия между центральным атомом хрома и первыми/вторыми соседними атомами, можно оценить соответствующую поправку в эти взаимодействия, вызванную поляризацией кислородных зон и прямого обменного взаимодействия между t_{2g} зонами: $\Delta J \equiv -\Delta E/8 = 17.81$ мэВ. Спектр дисперсии спиновых волн с учетом этой поправки становится полностью положительным, т.е. отвечает стабильному ферромагнитному порядку. Это позволяет сформулировать главный вывод: поляризация кислородных зон и прямые обменные взаимодействия между t_{2g} зонами атомов хрома играют очень важную роль в стабилизации ферромагнетизма в CrO_2 .

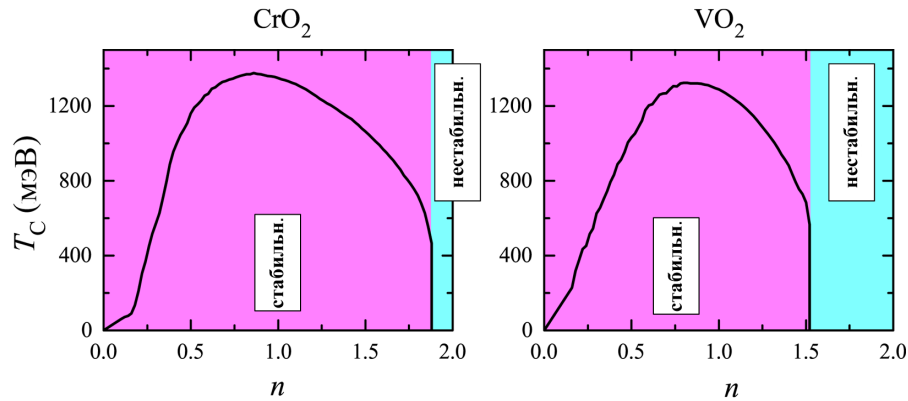


Рисунок 4 — Значения температуры Кюри (T_C), оцененные в рамках приближения случайных фаз Тябликова, представленные как функция заселенности t_{2g} электронов (n), в CrO_2 (слева) и VO_2 (справа). Значение $n = 2.0(1.0)$ соответствует стехиометрическому $\text{CrO}_2(\text{VO}_2)$.

В **пятой главе** представлено исследование перспектив интенсификации ферромагнитных свойств диоксида хрома (CrO_2) и ванадия (VO_2) путем рассмотрения возможности увеличения значения температуры Кюри при допировании. Для этого был проведен теоретический анализ зависимости межатомных обменных взаимодействий в $\text{CrO}_2(\text{VO}_2)$ от величины заполнения t_{2g} зон (n) атомов $\text{Cr}(\text{V})$. Эта зависимость была найдена в рамках теории бесконечно малого спинового поворота путем численного решения эффективной реалистичной низкоэнергетической модели t_{2g} зон, проведенного в рамках DMFT. Полученные величины обменных взаимодействий были использованы для оценки значения температуры Кюри T_C в рамках приближения случайных фаз Тябликова, а также было найдено оптимальное значение n , при котором наблюдается наибольшее значение T_C . Было установлено, что как для CrO_2 , так и для VO_2 оптимальная заселенность близка к 1, что соответствует случаю стехиометрического VO_2 (Рисунок 4). Для CrO_2 из этого следует, что заполнение, соответствующее стехиометрическому CrO_2 , не является оптимальным, и существенно более высокое значение $T_C \approx 1400$ К ожидается для меньшей заполненности t_{2g} зон в силу общей тенденции к ферромагнетизму соединений с узкой электронной зоной в случае малого заполнения. Для VO_2 можно сделать вывод, что если он кристаллизован в структуре рутила, то он может быть хорошим ферромагнетиком, с магнитными свойствами, еще более выраженными, чем в CrO_2 .

В **заключении** приведены основные результаты работы, которые заключаются в следующем:

1. С помощью предложенного численного метода решения квантовых электронных гамильтонианов, основанного на теории динамического среднего поля, стало возможным проведение реалистичного моделирования электронных и магнитных свойств объемных кристаллов и поверхностных наносистем при конечных температурах и магнитных полях, с учетом до 18 эффективных орбиталей.
2. Решение одноцентровой примесной модели Андерсона для $3d$ оболочки отдельного атома переходного металла (Fe, Co, Mn), адсорбированного на медно-азотную поверхность, показало, что учет динамических кулоновских корреляций очень важен для реалистичного описания экспериментально наблюдаемых магнитных спиновых состояний отдельного атома переходного металла (Mn, Fe, Co), адсорбированного на медно-азотную поверхность.
3. Путем решения двухцентровой модели Андерсона для димера атомов Mn на медно-азотной поверхности при конечных температурах и с учетом полной матрицы кулоновского взаимодействия, было воспроизведено экспериментальное значение межатомного обменного взаимодействия между атомами Mn. Также, в отличие от подходов статического среднего поля, в рамках данного модельного подхода сохраняет стабильность антиферромагнитный порядок при изменении величины энергии Ферми, необходимость которого возникает при моделировании приложения электрического напряжения в экспериментах сканирующей туннельной микроскопии.
4. Путем проведения комплексного исследования формирования ферромагнетизма в диоксиде хрома с помощью ряда численных методов с различной степенью учета динамических кулоновских корреляций, было выяснено, что экспериментально наблюдаемые магнитные свойства данного материала являются совокупным эффектом процессов различной природы, и только комплексное их рассмотрение позволяет корректно воспроизвести поведение данной системы на уровне модели.
5. Путем моделирования процесса допирования CrO_2 и VO_2 было установлено, что уменьшение заселенности магнитоактивной t_{2g} зоны атомов переходных металлов приводит к значительному росту темпера-

туры Кюри, повышая выраженность перспективных ферромагнитных свойств данных материалов.

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы.

Методические и технические результаты данной диссертационной работы в дальнейшем могут быть использованы для исследования электронных и магнитных свойств других объемных кристаллов и поверхностных наносистем с сильными электронными корреляциями путем проведения современных численных экспериментов в рамках теории динамического среднего поля. Существенная экономия необходимых для реалистичного моделирования вычислительных ресурсов делает метод точной диагонализации более доступным для широкого круга исследователей. Выводы, сделанные относительно рассмотренных в данной работе поверхностных наносистем, могут быть полезными для дальнейшего исследования экспериментально наблюдаемых особенностей систем этого класса, способствуя развитию прорывных технологий построения вычислительных машин нового поколения, основанных на существенно квантовых свойствах магнитных ячеек размером порядка атомарного. Проведенное исследование ферромагнетизма диоксида хрома является примером решения сложной многофакторной задачи, и его результаты могут быть использованы как для дальнейшего изучения экспериментально демонстрируемых свойств CrO_2 , так и в качестве примера для теоретического исследования других материалов, поведение которых не удается исчерпывающим образом описать одним доминирующим механизмом взаимодействия. Решение задачи предсказательного моделирования для диоксида хрома и ванадия показало важность дальнейшего поиска и синтеза основанных на данных переходных металлах веществ, обладающих стабильными и ярко выраженными ферромагнитными свойствами, обладающими широкими перспективами применения в самой современной наукоёмкой технике и приборостроении.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК:

1. Kashin I. V. Correlation effects in insulating surface nanostructures / Mazurenko V. V., Iskakov S. N., Rudenko A. N., Kashin I. V.,

- Sotnikov O. M., Valentyuk M. V., Lichtenstein A. I. // Phys. Rev. B. — 2013. — Aug. — Vol. 88, issue 8. — P. 085112.
2. Kashin I. V. Mechanisms and origins of half-metallic ferromagnetism in CrO₂ / Solovyev I. V., Kashin I. V., Mazurenko V. V. // Phys. Rev. B. — 2015. — Oct. — Vol. 92, issue 14. — P. 144407.
 3. Kashin I. V. Band filling dependence of the Curie temperature in CrO₂ / Solovyev I. V., Kashin I. V., Mazurenko V. V. // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2016. — Vol. 28, no. 21. — P. 216001.

Другие публикации:

1. Кашин И. В. Влияние электронных корреляций на магнитные свойства поверхностных наносистем / Кашин И. В., Мазуренко В. В. // Сборник научных трудов XIV Всероссийской школы-семинара по проблемам физики конденсированного состояния (СПФКС-14). — Екатеринбург, 2013. — С. 214 (0.125 п.л. / 0.120 п.л.).
2. Кашин И. В. Формирование обменного взаимодействия между атомами марганца на медно-азотной подложке / Кашин И. В., Мазуренко В. В. // Сборник научных трудов Первой Международной молодежной научной конференции, посвященной 65-летию основания Физико-технологического института. — Екатеринбург, 2014. — С. 36 (0.125 п.л. / 0.120 п.л.).
3. Кашин И. В. Влияние динамических кулоновских корреляций на стабильность ферромагнетизма в CrO₂ / Кашин И. В., Соловьев И. В., Мазуренко В. В. // Сборник научных трудов Второй Международной молодежной научной конференции «Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2015». — Екатеринбург, 2015. — С. 48-49 (0.125 п.л. / 0.120 п.л.).
4. Kashin I. V. Magnetic interactions in half-metallic chromium dioxide (CrO₂): relative roles of static and dynamic correlations / Kashin I. V., Solovyev I. V. // Proceedings of SPICE Workshop on "Computational Quantum Magnetism". — Mainz, 2015. — С. 14 (0.125 п.л. / 0.120 п.л.).
5. Kashin I. V. Interatomic exchange interactions in half-metallic chromium dioxide (CrO₂): role of dynamic correlations / Kashin I. V., Solovyev I. V., Mazurenko V. V. // Proceedings of International Symposium and Workshop "Electronic Structure Theory for the Accelerated Design of Structural Materials". — Москва, 2015. — С. 83 (0.125 п.л. / 0.120 п.л.).

6. Кашин И. В. Зависимость температуры Кюри от величины допирования для CrO_2 / Кашин И. В., Соловьев И. В., Мазуренко В. В. // Сборник научных трудов международной зимней школы физиков-теоретиков «КОУРОВКА-XXXVI». — Верхняя Сысерть, 2016. — С. 84 (0.125 п.л. / 0.120 п.л.).
7. Кашин И. В. Stability of the ferromagnetism in chromium dioxide / Кашин И. В., Соловьев И. В., Мазуренко В. В. // Сборник научных трудов Третьей Международной молодежной научной конференции «Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2016». — Екатеринбург, 2016. — С. 273-274 (0.125 п.л. / 0.120 п.л.).
8. Kashin I. V. Origins of half-metallic ferromagnetism in CrO_2 / Kashin I. V., Solovyev I. V., Mazurenko V. V. // Proceedings of SinoRussian Ph.D. Students Innovation Forum on Advanced Materials and Processing Technology. — Ekaterinburg, 2016. — С. 106-107 (0.25 п.л. / 0.245 п.л.).
9. Kashin I. V. Effect of dynamical electron correlations on collective magnetic excitations in CrO_2 / Kashin I. V., Solovyev I. V., Mazurenko V. V. // Proceedings of AMM-2016 "Ab-initio based modeling of advanced materials". — Ekaterinburg, 2016. — С. 50 (0.125 п.л. / 0.120 п.л.).

Список цитируемой литературы

1. Kohn W., Sham L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // Phys. Rev. — 1965. — Nov. — Vol. 140, 4A. — A1133.
2. Dynamical mean-field theory of strongly correlated fermion systems and the limit of infinite dimensions / A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth, M. J. Rozenberg // Rev. Mod. Phys. — 1996. — Jan. — Vol. 68, issue 1. — P. 13.
3. Anisimov V. I., Zaanen J., Andersen O. K. Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I // Phys. Rev. B. — 1991. — July. — Vol. 44, issue 3. — P. 943.

4. Local spin density functional approach to the theory of exchange interactions in ferromagnetic metals and alloys / A. I. Liechtenstein, M. I. Katsnelson, V. P. Antropov, V. A. Gubanov // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 1987. — Vol. 67, issue 1. — P. 65.
5. Тябликов С. В. Методы квантовой теории магнетизма. — Москва : Наука, 1975.
6. Искаков С. Н. Разработка программного комплекса для решения квантовых моделей методом точной диагонализации на распределенных вычислительных системах: дис. ... канд. физ.-мат. наук. — Екатеринбург : Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, 2010.
7. The role of magnetic anisotropy in the Kondo effect / A. F. Otte, M. Ternes, K. von Bergmann, S. Loth, H. Brune, C. P. Lutz, C. F. Hirjibehedin, A. J. Heinrich // Nature Physics. — 2008. — Vol. 4, issue 11. — P. 847.
8. Hirjibehedin C. F., Lutz C. P., Heinrich A. J. Spin Coupling in Engineered Atomic Structures // Science. — 2006. — Vol. 312, no. 5776. — P. 1021.
9. Large Magnetic Anisotropy of a Single Atomic Spin Embedded in a Surface Molecular Network / C. F. Hirjibehedin, C.-Y. Lin, A. F. Otte, M. Ternes, C. P. Lutz, B. A. Jones, A. J. Heinrich // Science. — 2007. — Vol. 317, no. 5842. — P. 1199.
10. Weak ferromagnetism in Mn nanochains on the CuN surface / A. N. Rudenko, V. V. Mazurenko, V. I. Anisimov, A. I. Lichtenstein // Phys. Rev. B. — 2009. — Apr. — Vol. 79, issue 14. — P. 144418.
11. CrO₂: A Self-Doped Double Exchange Ferromagnet / M. A. Korotin, V. I. Anisimov, D. I. Khomskii, G. A. Sawatzky // Phys. Rev. Lett. — 1998. — May. — Vol. 80, issue 19. — P. 4305.
12. Solovyev I. V. Self-consistent linear response for the spin-orbit interaction related properties // Phys. Rev. B. — 2014. — July. — Vol. 90, issue 2. — P. 024417.