На правах рукописи

Михайленко Евгений Константинович

«Ab initio» расчёты магнитных свойств поверхностей и границ раздела твёрдых тел

Специальность: 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

диссертации на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург, 2019

Работа выполнена в Санкт-Петербургском политехническом университете Петра Великого (СПбПУ) на кафедре экспериментальной физики.

Научный руководитель:	Дунаевский Сергей Михайлович доктор физико-математических наук, главный на- учный сотрудник ОНИ ОИКС НИЦ «Курчатов- ский институт» ПИЯФ
Официальные оппоненты:	Зюзин Александр Юрьевич доктор физико-математических наук, руководи- тель сектора теории полупроводников и диэлек- триков отделения физики диэлектриков и полу- проводников ФТИ им. А.Ф.Иоффе
	Полозков Роман Григорьевич кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник физико-технического факуль- тета Санкт-Петербургского национального иссле- довательского университета информационных тех- нологий, механики и оптики (НИУ ИТМО)
Ведущая организация:	Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования и науки «Санкт- Петербургский национальный исследовательский академический университет имени Ж.И.Алфёрова Российской академии наук»

Защита состоится «___» ____ 2019 г. в _____ на заседании диссертационного совета ФТИ 34.01.01 при ФГБУН ФТИ им. А. Ф. Иоффе по адресу: 194201, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Φ ГБУН Φ ТИ им. А. Ф. Иоффе РАН и на сайте http://www.ioffe.ru.

Отзывы и замечания по автореферату в двух экземплярах, заверенные печатью учреждения, просьба высылать по вышеуказанному адресу на имя ученого секретаря диссертационного совета ФТИ 34.01.01.

Автореферат разослан «___» ____ 2019 г.

Ученый секретарь диссертационного совета ФТИ 34.01.01, PhD

Калашникова А. М.

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования

Исследования магнитных соединений вида $A_x B_{1-x} MnO_3$, где А — двухвалентный катион (Ca, Sr, Ba и т.д.), В — трёхвалентный катион (La, Pr и т.д.) (*манганиты*) в настоящее время являются объектами интенсивного исследования. Привлекательность использования легированных манганитов ($x \neq 0$) обусловлена высокой температурой Кюри, высокой спиновой поляризацией электронов проводимости, эффектом колоссального магнетосопротивления и хорошо отработанной технологией получения различных туннельных структур и суперъячеек.

В настоящее время зарядовые и магнитные характеристики объёмных кристаллов манганитов можно считать изученными. Однако, свойства поверхностей, магнитных туннельных переходов и других наноструктур изучены недостаточно. Очевидно, что теоретическое изучение искусственных мультиферроиков типа CaMnO₃/SrTiO₃ представляется чрезвычайно актуальным.

Наряду с манганитами, в наноэлектронике проводятся интенсивные исследования свойств тонких магнитных плёнок Fe, Co и Ni на различных подложках с целью получения структур, обладающих перепендикулярной магнитной анизотропией. Одной из самых интересных систем для этого является интеркалированная железом и кобальтом поверхность Ni (111), покрытая графеном.

Целями диссертационного исследования являются

- Определение полных энергий равновесных магнитных конфигураций ультратонких плёнок нелегированных манганитов CaMnO₃, LaMnO₃ и BaMnO₃ и гетеропереходов на их основе на ферроэлектрических подложках SrTiO₃ и BaTiO₃,
- Исследование магнитной кристаллической анизотропии железа и кобальта, интеркалированных под графен на подложку ГЦК никеля с поверхностью (111).

Исходя из этих целей, были поставлены следующие задачи расчёта для магнитных наноструктур:

1) спектра $E_{\sigma}(\mathbf{k})$ одночастичных состояний Кона-Шэма $\psi_{n,\sigma}$,

- 2) полной (DOS) и парциальных (PDOS) плотностей состояний,
- 3) пространственного распределения заряда $\rho_{\sigma}(r)$ и намагниченности $\mu(r)$,
- 4) зависимости полной энергии $E^{tot}(\theta, \phi)$ от направления оси квантования магнитного момента.

Положения, выносимые на защиту:

- Основной магнитной конфигурацией ультратонких магнитных слоёв CaMnO₃ и гетероструктур, образованных CaMnO₃ на подложке SrTiO₃ является антиферромагнитное упорядочение С-типа.
- 2) Основной магнитной конфигурацией гетероструктуры BaMnO₃ на подложке BaTiO₃ является ферромагнитное (F) упорядочение.
- Немагнитные слои («dead layers») на поверхности слоя манганитов CaMnO₃ и BaMnO₃ отсутствуют.
- Перпендикулярная магнитная анизотропия (РМА) возможна в свободных ультратонких плёнок ГЦК Fe для одного-трёх монослоёв железа, и в ультратонких плёнках Gr/Fe для одного-пяти монослоёв железа.
- Магнитный момент ультратонких слоёв Ni и Co, а также плёнок Fe/Ni, Co/Ni, Gr/Ni, Gr/Co (111) всегда лежит в плоскости плёнки (IMA).

Теоретический метод исследования «Ab initio» вычисления производились в рамках метода псевдопотенциала, реализованного в пакете Quantum Espresso [1]. Использовалось обобщённое градиентое разложение GGA [2–4] в приближении LSDA для обменно-корреляционного функционала. Разложение волновых функций валентных электронов на плоские волны ограничивалось энергией 300 Ry. В качестве псевдопотенциалов выступали ультрамягкие потенциалы Вандербилда [5,6] и релятивистские псевдопотенциалы Perdew–Zunger [7]. Научная и практическая ценность. Исследования гетероструктур манганитов представляют особый интерес для спинтроники, поскольку такие структуры могут представлять собой искусственные мультиферроики. Некоторые из этих соединений оказываются полуметаллами, позволяющего получать спин-поляризованный ток. Первопринципные расчёты в графене на подложке Ni, интеркалированном атомами Fe, позволяют объяснить эффект появления параллельной слою макроскопической намагниченности **M** в тонких плёнках, наблюдаемый при некоторой критической толщине d_{cr} .

Научная новизна:

- Исследованы электронные и магнитные свойства гетероструктур, образованных различными магнитными упорядочениям магнитных слоёв (100) BaMnO₃, CaMnO₃, LaMnO₃, на ферроэлектрических подложках BaTiO₃ и SrTiO₃.
- 2) Показано, что все рассмотренные ферромагнитно упорядоченные системы являются полуметаллами.
- Показана возможность существования перпендикулярной магнитной кристаллической анизотропии (РМСА) в тонких плёнках Fe (111), обладающих структурой Ni (111).

Публикации. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 13 научных работах, среди которых 6 статей входит в списки ВАК, Scopus и Web of Science, 7 работ в трудах и сборниках конференций.

Апробация и достоверность работы.

Достоверность работы подтверждается совпадением данных, полученных в применяемом подходе с известными литературными данными об электронных и магнитных свойствах объёмных манганитов и ферроэлектриков.

По материалам диссертационной работы сделаны доклады на следующих конференциях.

1) European Conference on Neutron Scattering (ECNS), Saint Petersburg, 2019.

- 26th Assembly of Advanced Materials Congress (AMC), Stockholm, 2019.
- Международная конференция «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах», Челябинск, 2015.
- Международная конференция «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах», Махачкала, 2017.
- 5) L Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния, Санкт-Петербург, 2016.
- 6) LI Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния, Санкт-Петербург, 2017.
- 7) ФизикА СПб/2017, Санкт-Петербург, 2017.

Структура работы. Диссертация состоит из введения, четырёх глав и заключения. Работа изложена на 105 страницах и включает 77 рисунков и 47 таблиц. Библиографический список содержит 70 наименований.

Краткое содержание работы

Во введении приводится литературный обзор исследований по теме диссертационного исследования, обосновывается актуальность выбранной темы, определяются цели и задачи, формулируются положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведён обзор спиновой теории функционала плотности и используемых в данной работе методов псевдопотенциала и плоских волн. При рассмотрении магнитной кристаллографической анизотропии полная энергия системы E^{tot} может быть представлена в виде суммы одночастичной зонной энергии E^{band} и энергии магнитодипольного взаимодействия E^{MD}

$$E^{tot} = E^{band} + E^{MD} \tag{1}$$

где

$$E^{band} = \sum_{\nu,\sigma} \varepsilon_{\nu,\sigma} = \int^{E_F} \varepsilon n_\sigma(\varepsilon) d\varepsilon$$
⁽²⁾

$$E^{MD} = \frac{1}{2} \sum_{i,k} \frac{\boldsymbol{\mu}_i \cdot \boldsymbol{\mu}_k R_{i,k}^2 - 3(\boldsymbol{\mu}_i \cdot \boldsymbol{R}_{i,k})(\boldsymbol{\mu}_k \cdot \boldsymbol{R}_{i,k})}{R_{i,k}^5}$$
(3)

В выражении 2 $\varepsilon_{\nu,\sigma}$ – одночастичные энергии Кона-Шэма, ν – номер энергетического уровня, σ – спиновый индекс, $n_{\sigma}(\varepsilon)$ – плотность состояний. В выражении 3 i, k – индексы атомов в элементарной ячейке, μ_i – магнитный момент i-го атома, R_{ik} – радиус-вектор, соединяющий центры i-го и k-го атомов. В соответствии с теоремой [9] («local force theorem») не учитывалась зависимость многочастичного («double counting») вклада в полную энергию системы от угла θ между вектором намагниченности структуры и нормалью к поверхности. Классическая энергия магнитного диполь-дипольного взаимодействия E^{MD} вычислялась непосредственным суммированием по большому (~ 10^3) числу соседних атомов.

Самосогласованные расчёты зонной структуры $E^{band}(k)$ и распределения магнитных моментов в суперъячейке m(r) были выполнены в свободном программном пакете Quantum Espresso с использованием вычислительных ресурсов суперкомпьютерного центра СПбПУ, а также центра обработки данных НИЦ «Курчатовский институт» – ПИ-ЯФ.

Вторая глава посвящена описанию деталей расчёта и построению суперъячеек «манганит-подложка» и «графен-подложка». В данной работе в качестве подложек выступают STO (SrTiO₃) и BTO (SrTiO₃). Решётки перовскита выбраны в форме куба (пренебрегаем искажениями и деформациями для ультратонких плёнок). Произведённые в данной работе структурные исследования приводят к постоянным решёток, совпадающим с известными литературными значениями STO и ВТО. Для моделирования толстой подложки оказалось достаточным в расчёте использовать N = 4 слоя ВТО и STO.

Элементарная ячейки СМО, LMO и ВМО взяты со структурой подложки, что соответствует эпитаксиальному росту ультратонкой плёнки. Для LMO такой выбор (пренебрежение эффектом Яна-Теллера) оправдан для небольшой толщины плёнки. В расчётах плёнки отделялись друг от друга вакуумным промежутком не менее 12 Å.



Рис. 1: Суперъячейка перовскита, используемая для расчёта гетероструктур «манганит/подложкка» с магнитным упорядочением А– и F–типов.



Рис. 2: Суперъячейка перовскита, используемая для расчёта гетероструктур «манганит/подложкка» с магнитным упорядочением С– и G–типов.



Рис. 3: Суперъячейка, используемая для расчёта структур Gr/Me (111), Me = Ni, Fe

Суперъячейка, соответствующая тонкой плёнке Fe(111) строилась с тем же расположением атомов и той же постоянной ячейки, что и Ni(111). Такой выбор обусловлен возможностью моделирования экспериментов по интеркаляции Fe под графен и образованию структур Gr/Fe/Ni(111). Суперъячейки Co и Gr/Co вычислялись в двух вариантах – гексагональный плотноупакованный (ГПУ) кобальт (только для расчёта плёнок Gr/Co) и Co со структурой Ni(111).

В третьей главе представлены результаты расчётов энергии, распределения магнитного момента и зонной структуры свободных плёнок СМО, а также гетероструктур СМО(N)/STO, СМО(N)/BTO, ВМО(N)/STO, BMO(N)/BTO, LMO(N)/STO, LMO(N)/BTO с N = 1–2. Для свободных плёнок СМО при любой их толщине наименьшей энергией характеризуется магнитное упорядочение С-типа. Ферромагнитноупорядоченные слои обладают зоной полуметаллического типа, основной вклад в которую вносят d-состояния атомов марганца и p-состояния кислорода.



Рис. 4: Полная плотность *n*(*E*) состояний ферромагнитно-упорядоченной тонкой плёнки СМО(1)



Рис. 5: Вклады 2р-орбиталей атомов кислорода и 5d-орбиталей марганца в полную плотность состояний *n*(*E*) ферромагнитно-упорядоченной тонкой плёнки CMO(1)

Анализ значений энергии различных упорядочений (А-, F-, Си G-) гетероструктур СМО/STO показал, что наименьшей энергией среди них обладает С-упорядоченное состояние. При этом, полуметаллический характер зонной структуры ферромагнитного СМО/STO нарушается вкладами 2р-орбиталей атомов кислорода подложки и слоя СМО, непосредственно примыкающего к ней.

В гетероструктуре СМО(1)/ВТО минимуму величины энергии соответствует ферромагнитное состояние, а СМО(2)/ВТО – С-упорядоченное. Как и в случае СМО/STO зонная структура ферромагнитного упорядочения почти полуметаллическая. В гетероструктурах ВМО(N)/ВТО наименьшей энергией в случае N = 1 и 2 характеризуется ферромагнитное состояние. Величина разности между F– и C– состояниями в случае монослоя порядка 52 meV, тогда как при N = 2 ΔE (C–F) = 122 meV. Зонная структура ферромагнитного состояния является почти полуметаллической.



Рис. 6: Зонная структура ферромагнитно упорядоченной гетероструктуры СМО(1)/STO



Рис. 7: Пространственное перераспределение заряда $\delta n(r)$ ферромагнитно упорядоченной гетероструктуры СМО(1)/STO на первом слое у вакуума. Величина изменяется от -0.20 до 0.12, наименьшее значение соответствует наиболее тёмным областям, однородный серый фон вдали всех атомов соответствует значению 0.

В гетероструктурах LMO(N)/STO и LMO(N)/ВТО оказываются возможными и другие нестандартные расположения миагнитного момента на атомах, что проявляется уже при N = 2. Это связано с пренебрежениями искажениями Яна-Теллера и структурными деформациями. В частности, в расчётах обнаружена тенденция к обнулению магнитного момента на примыкающем к вакуумному промежутку слое манганита.

В четвёртой главе излагаются результаты расчёта магнитной анизотропии в тонких плёнках Ni(111), Fe(111), Co, а также образованных от них присоединением графена структур Gr/Ni, Gr/Fe и Gr/Co (Fe брался с расположением атомов и постоянной решётки, соответствующим Ni, для соответствия некоторым экспериментам). Вводятся величины разности зонных энергий $\Delta E^{band} = E_{\perp}^{band} - E_{\parallel}^{band}$ и разности энергий магнитного дипольного взаимодействия $\Delta E^{MD} = E_{\perp}^{MD} - E_{\parallel}^{MD}$ (значки \perp и || соответствуют углам θ , равным соответственно 0° и 90°, отсчитываемых от перпендикуляра к поверхности плёнки). Зонная энергия суперъячейки определялась выражением

$$E^{band}(\theta) = K_0 + K_1 cos^2 \theta + K_2 cos^4(\theta) + \dots$$
(4)

из чего следует, что

$$\Delta E^{band} = E^{band} \left(0^{\circ} \right) - E^{band} \left(90^{\circ} \right) = K_1 + K_2 + \dots$$
 (5)

По полученным в расчётах значениям ΔE^{band} можно получить коэффициенты анизотропии K_1 и K_2 .

Энергия ΔE^{band} для монослоя Ni оказалась равна 0.76 meV. Таким образом, с учётом соотношения коэффициентов, можно заключить, что $K_1 \approx K_2 \approx 0.38$ meV. Энергии ΔE^{band} и ΔE^{MD} тонкой плёнки Ni(N), N = 1 – 6, всегда положительны, что означает, что минимум полной энергии принадлежит состоянию с магнитным моментом M, лежащим в плоскости плёнки. Значение полной энергии плёнок Fe (111) больше нуля для числа слоёв N \geq 3. Величина энергии магнитной анизотропии $\Delta E^{band} \approx K_1$ для монослоя Fe оказалась отрицательной и равной -0.92 meV. Значение $\Delta E^{band} \approx K_1$ для монослоя Co равно 0.25 meV. Минимум энергии плёнки Co, как и в Ni(111) соответствует параллельному плёнке расположению магнитного момента M.

В тонких плёнках Fe(111) наличие графена приводит к перераспределению магнитного момента и уменьшает энергию магнитнодипольного взаимодействия E^{MD} между атомами. В результате в Gr/Fe(N) при N = 1 – 5 минимум энергии соответствует состоянию с магнитным моментом M перпендикулярным плоскости плёнки.



Рис. 8: Энергии ΔE^{band} , ΔE^{DD} и ΔE^{total} тонких слоёв Fe в зависимости от толщины слоя N.



Рис. 9: Энергии ΔE^{band} , ΔE^{DD} и ΔE^{total} тонких слоёв Gr/Fe в зависимости от толщины слоя N.

Энергия $\Delta E^{band} \approx K_1$ для монослоя Gr–Fe(1) оказалась равна -0.9315 meV.

1 Заключение

Основные результаты диссертационной работы:

 Из первых принципов методом псевдопотенциала получены значения полных энергий суперъячеек ультратонких слоёв CaMnO₃ и гетероструктур CaMnO₃/SrTiO₃. Показано, что типом магнитного упорядочения с минимальной энергией является антиферромагнитное упорядочение С-типа.

- Вычислены значения полных энергий суперъячеек гетероструктур вида BaMnO₃/BaTiO₃. Обнаружено, что типом магнитного упорядочения с минимальной энергией является ферромагнитное упорядочение. Зонная структура данных ферромагнитно упорядоченных структур соответствует полуметаллу.
- Предсказано отсутствие нулевых локальных магнитных моментов атомов Mn («dead layers») в гетероструктурах с магнитным слоем CaMnO₃ и BaMnO₃.
- Теоретически предсказана возможность существования перпендикулярной магнитной анизотропии в ультратонких слоях ГЦК Fe для толщины N = 1-3 монослоёв и плёнках Gr/Fe с толщиной N = 1-5 монослоёв.
- 5) Показано, что в системах Fe/Ni и Gr/Fe/Ni магнитный момент всегда лежит в плоскости плёнки.

Публикации по теме диссертационной работы:

- 1) Dunaevsky S., Mikhailenko E., "Ab-initio"Calculations of Magnetic Properties of Perovskite Surfaces and Heterostructures, Material Science Forum, v.845, p.105–110, 2016.
- Пронин, И.И. Модификация электронной структуры графена интеркаляцией атомов железа и кремния / И.И. Пронин, С.М. Дунаевский, Е.Ю. Лобанова, Е.К. Михайленко // Физика твёрдого тела. – 2017. – т.59. – с.2037–2043.
- Дунаевский, С.М. Магнитные свойства слоёв СаМпО₃ на поверхности (100) ВаТіО₃ / С.М.Дунаевский, Е.К.Михайленко // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2018. №.3. с.3–6.

- Дунаевский, С.М. Электронная и магнитная структура интеркалированных пленок графена / С.М. Дунаевский, Е.Ю. Лобанова, Е.К. Михайленко, И.И. Пронин // Физика твёрдого тела. - 2018. – т.60. – с.1202–1206.
- 5) Дунаевский, С.М. Исследование электронной структуры системы графен-железо-никель / С.М. Дунаевский, Е.Ю.Лобанова, Е.К. Михайленко, И.И. Пронин // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2018. – №.12. – с.1–6.
- Дунаевский, С.М. Магнитная анизотропия тонких пленок железа, покрытых графеном / С.М. Дунаевский, Е.Ю.Лобанова, Е.К. Михайленко, И.И. Пронин // Физика твёрдого тела. - 2019. – №7. – т.61.

Список литературы

- Giannozzi, P. Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO / P. Giannozzi et al // Journal of Physics: Condensed Matter. - 2017. - Vol.29. - p.465901.
- [2] Perdew, J.P. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation / J.P. Perdew et al // Phys. Rev. B. – 1992. – Vol.46. – p.6671.
- [3] Becke, A.D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior / A.D. Becke // Phys. Rev. A. – 1988. – Vol.38. – p.3098.
- [4] Langreth, D.C. Beyond the local-density approximation in calculations of ground-state electronic properties / D.C. Langreth, M.J. Mehl // Phys. Rev. B. - 1983. - Vol.28. - p.1809.
- [5] Vanderbilt, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism / D. Vanderbilt // Phys. Rev. B. – 1990. – Vol.41. – p.7892.

- [6] Blöchl, P.E. Generalized separable potentials for electronic-structure calculations / P.E. Blöchl // Phys. Rev. B. 1990. Vol.41. p.5414.
- [7] Perdew, J.P. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems / J.P. Perdew, A. Zunger // Phys. Rev. B. – 1981. – Vol.23. – p.5048.
- [8] Monkhorst, H.J. Special points for Brillouin-zone integrations / H.J. Monkhorst, J.D.Pack // Phys. Rev. B. – 1976. – Vol.13. – p.5188.
- [9] Liechtenstein, A.I. Local spin-density functional approach to the theory of exchange interactions in ferromagnetic metals and alloys / A.I. Liechtenstein et al. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. - 1987. - Vol.67. - p.65.