Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

> На правах рукописи УДК 538.91

# Михайленко Евгений Константинович

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

01.04.07 - физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук

> Научный руководитель доктор физико-математических наук, профессор Дунаевский С.М.

Санкт-Петербург, 2019

# Оглавление

Вв	еден	e	4				
1	Теор	ия функционала плотности	10				
	1.1	Уравнения Кона-Шэма	10				
	1.2	Метод плоских волн	12				
	1.3	Спин-орбитальное взаимодействие и неколлинеарный магнетизм .	14				
	1.4	Пакет Quantum Espresso	17				
2	Пар	метры расчёта и построение суперъячейки	20				
	2.1	Параметры расчёта	20				
	2.2	Построение суперъячейки	20				
3	Резу	иьтаты расчёта магнитной структуры манганитов	26				
	3.1	Свободные плёнки манганитов СМО	26				
	3.2	CMO/STO					
	3.3	СМО/ВТО	45				
	3.4	BMO/STO					
	3.5	BMO/BTO					
	3.6	LMO/STO					
	3.7	LMO/BTO					
	3.8	Выводы по результатам расчётов магнитной структуры манганитов	80				
4	Резу	<b>ьтаты расчёты магнитной анизотропии интеркалированного гра-</b>					
	фен	8	83				
	4.1	Магнитная анизотропия тонких плёнок Ni, Fe и Co	83				
		4.1.1 Свободные плёнки Ni(111)	85				
		4.1.2 Свободные плёнки Со со структурой ГПУ	86				
		4.1.3 Свободные плёнки Co(111)	88				
		4.1.4 Свободные плёнки Fe(111)	89				
		4.1.5 Тонкие плёнки (111) Co(N)/Ni(6)	90				

Заключ	ение		97
	нок Ni	, Fe, Co, Gr/Ni, Gr/Fe и Gr/Co	95
4.3	Вывод	ы по результатам расчёта анизотропии ультратонких плё-	
	4.2.3	Система Gr/Fe	94
	4.2.2	Система Gr/Co	93
	4.2.1	Системы Gr/Ni	91
4.2	Интерн	калированный графен	91
	4.1.6	Тонкие плёнки (111) Fe(N)/Ni(6)	91

98

# Список литературы

## Введение

Соединения со структурой перовскита вида  $A_x B_{1-x} MnO_3$ , где A — двухвалентный катион (Ca, Sr, Ba и т.д.), B — трёхвалентный катион (La, Pr и т.д.) (*мансаниты*) 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.

Экспериментальные исследования кристаллической и магнитной структуры наиболее изученной системы  $Ca_xLa_{1-x}MnO_3$  во всей области концентраций *х* впервые были выполнены в 1955 году [1]. Для качественного описания свойств манганитов вида  $Ca_xLa_{1-x}MnO_3$  используется модель двойного обмена [2–4], обобщённая на случай учёта многочастичных вкладов [5–8].

Первые вычисления из первых принципов электронной и магнитной структур объёмных манганитов вида  $Ca_xLa_{1-x}MnO_3$  для значений концентраций x = 0, x = 0.25, x = 0.33 и x = 1 относятся к 90м годам прошлого века [9, 10]. Более детальные «ab initio» исследования электронных состояний вблизи уровня Ферми  $E_F$ , а также результаты структурных исследований CaMnO<sub>3</sub> и LaMnO<sub>3</sub> представлены в [11–14].

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 CaMnO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> представляется чрезвычайно актуальным.

Ультратонкие слои (100) CaMnO<sub>3</sub> впервые исследовались в [15] и [16]. В [15] выполнен первопринципный расчёт различных типов магнитного упорядочения с изменением величины и знака магнитного момента на атомах Mn («spin-flop» эффект), в [16] приведены полные энергии различных магнитных упорядочений. Известны экспериментальные исследования ( [17]), свидетельствующие в пользу существования на поверхности тонких плёнок манганитов областей толщиной  $a \sim 1-5$  нм, магнитный момент M которых равен нулю («dead layers»). Одной из задач данной работы была проверка наличия таких состояния для ультратонких слоёв манганитов CaMnO<sub>3</sub> и LaMnO<sub>3</sub>.

Первопринципные расчёты ультратонких свободных слоёв LaMnO<sub>3</sub> (100) выполнены в [18]. Исследования диэлектриков SrTiO<sub>3</sub> и BaTiO<sub>3</sub> производились в [19–24] (из первых принципов), [25–30] (экспериментально).

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. Благодаря высокой подвижности носителей графен воспринимают как перспективный материал в наноэлектронике и спинтронике [31–34].

Наибольший интерес представляет интеркаляция системы Gr/подложка ферромагнитными металлами [35]. В [36–38] показана перспективность таких структур для получения наносистем, обладающих перпендикулярной магнитной анизотропией (PMCA). В качестве подложки для графена лучше всего подходит поверхность (111) никеля.

Исследованиям системы Gr/Ni посвящены работы [39–45]. Интерес к данному соединению главным образом связан с лёгкостью её получения в эксперименте.

Влияние интеркаляции железом систем Gr/Ni(111) на электронную структуру исследовалось в работах [35,46,47]. Интеркаляции графена другими атомами на разных подложках можно найти в работах [48–51].

Целями диссертационного исследования являются

 Определение полных энергий равновесных магнитных конфигураций ультратонких плёнок нелегированных манганитов CaMnO<sub>3</sub>, LaMnO<sub>3</sub> и BaMnO<sub>3</sub> и гетеропереходов на их основе на ферроэлектрических подложках SrTiO<sub>3</sub> и ВаТіО<sub>3</sub>,

 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  $\rho_{\sigma}(\boldsymbol{r})$  и намагниченности  $\boldsymbol{\mu}(\boldsymbol{r})$ ,
- 4) зависимости полной энергии  $E^{tot}(\theta, \phi)$  от направления оси квантования магнитного момента.

#### Положения, выносимые на защиту:

- Основной магнитной конфигурацией ультратонких магнитных слоёв CaMnO<sub>3</sub> и гетероструктур, образованных CaMnO<sub>3</sub> на подложке SrTiO<sub>3</sub> является антиферромагнитное упорядочение С-типа.
- Основной магнитной конфигурацией гетероструктуры BaMnO<sub>3</sub> на подложке BaTiO<sub>3</sub> является ферромагнитное (F) упорядочение.
- Немагнитные слои («dead layers») на поверхности слоя манганитов CaMnO<sub>3</sub> и BaMnO<sub>3</sub> 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.
- 5) 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 [52]. Использовалось обобщённое градиентое разложение GGA [53–55] 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 [56, 57] и релятивистские псевдопотенциалы Perdew–Zunger [58].

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 спинполяризованный 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) BaMnO<sub>3</sub>, CaMnO<sub>3</sub>, LaMnO<sub>3</sub>, на ферроэлектрических подложках BaTiO<sub>3</sub> и SrTiO<sub>3</sub>.
- 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.

7

#### 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.
- 2) 26th Assembly of Advanced Materials Congress (AMC), Stockholm, 2019.
- Международная конференция «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах», Челябинск, 2015.
- 4) Международная конференция «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах», Махачкала, 2017.
- 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.

#### Публикации по теме диссертационной работы:

- 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 CaMnO<sub>3</sub> на поверхности (100) ВаТіО<sub>3</sub> / 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 графенжелезо-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.

Численные расчеты проведены с использованием вычислительных ресурсов суперкомпьютерного центра СПбПУ, а также центра обработки данных НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ.

Работа частично поддержана грантом РФФИ 16-02-00387.

# Глава 1. Теория функционала плотности

## 1.1. Уравнения Кона-Шэма

Основным понятием теории функционала плотности является электронная плотность  $n(\mathbf{r})$ . Энергия основного состояния системы  $E[n(\mathbf{r})]$  складывается из кинетической энергии электронов  $T_0[n(\mathbf{r})]$ , энергии кулоновского взаимодействия электронов  $E_{el-el}[n(\mathbf{r})]$ , электронов с ядрами  $E_{el-ion}[n(\mathbf{r})]$ , а также обменно-корреляционной энергии  $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$  и энергии внешнего поля  $E_{ext}[n(\mathbf{r})]$ , в которую включаются электрон-ионная одночастичная энергия  $V_{i-e}$  и (в адиабатическом приближении) постоянная энергия ион-ионного взаимодействия  $V_{i-i}$ 

$$E[n(\mathbf{r})] = T_0[n(\mathbf{r})] + \int U_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})dV + \frac{1}{2}\int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r'})dVdV'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r'}|} + E_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (1.1)$$

Потенциал внешнего поля  $U_{ext}(\mathbf{r})$  по теореме Хоэнберга–Кона [59] является функцией, взаимно-однозначно связанной с электронной плотностью  $n(\mathbf{r})$ .

Для отыскания основного состояния системы варьируем (1.1) по электронной плотности  $n(\mathbf{r})$ , что приводит к *уравнениям Кона–Шэма* [60] для волновых функций электронов  $\psi_n(\mathbf{r})$ 

$$(-\frac{1}{2}\Delta + U_{eff}(\boldsymbol{r}))\psi_n(\boldsymbol{r}) = \varepsilon_n\psi_n(\boldsymbol{r})$$
(1.2)

Эффективный потенциал  $U_{eff}(\boldsymbol{r})$  складывается из внешнего потенциала  $U_{ext}(\boldsymbol{r})$ , потенциала Хартри  $U_H(\boldsymbol{r})$  и обменно-корреляционного потенциала  $U_{xc}(\boldsymbol{r})$ 

$$U_{eff}(\boldsymbol{r}) = U_{ext}(\boldsymbol{r}) + U_H(\boldsymbol{r}) + U_{xc}(\boldsymbol{r})$$
(1.3)

$$U_H(\boldsymbol{r}) = \int \frac{n(\boldsymbol{r'})dV'}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r'}|}$$
(1.4)

$$U_{xc}(\boldsymbol{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n(\boldsymbol{r})]}{\delta n(\boldsymbol{r})}$$
(1.5)

Электронная плотность складывается из квадратов волновых функций электронов системы (индекс *n* пробегает все занятые электронами уровни)

$$n(\boldsymbol{r}) = \sum_{n}^{occ} |\psi_n(\boldsymbol{r})|^2$$
(1.6)

При расчётах с учётом спина (коллинеарный магнетизм) необходимо различать его проекцию на ось квантования, которую мы будем обозначать индексом  $\sigma$ . Магнитный момент системы определяется как

$$m(\boldsymbol{r}) = \sum_{n}^{occ} (|\psi_n^{\uparrow}(\boldsymbol{r})|^2 - (|\psi_n^{\downarrow}(\boldsymbol{r})|^2)$$
(1.7)

В спин–поляризованных расчётах в энергии (1.1) появляется зависимость не только от электронной плотности  $n(\mathbf{r})$ , но и от магнитного момента  $m(\mathbf{r})$ . Эффективный потенциал (1.2) приобретает следующий вид

$$U_{eff}(\boldsymbol{r}) = U_{ext}(\boldsymbol{r}) + U_{H}(\boldsymbol{r}) + U_{xc}[n(\boldsymbol{r}), m(\boldsymbol{r})] - \sigma B_{xc}(\boldsymbol{r})$$
(1.8)

где  $B_{xc}(\boldsymbol{r})$  - обменно-корреляционный вклад магнитного поля

$$B_{xc}(\boldsymbol{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n(\boldsymbol{r}), m(\boldsymbol{r})]}{\delta m(\boldsymbol{r})}$$
(1.9)

**Обменно-корреляционный функционал**. Общий вид обменно-корреляционного функционала неизвестен. Наиболее широко применяемыми приближениями для его аппроксимации являются приближения локальной плотности LDA и градиентное разложение GGA [53–55,61].

В приближении LDA обменно-корреляционная энергия имеет вид

$$E_{xc}^{LDA}[n(\boldsymbol{r}), \boldsymbol{m}(\boldsymbol{r})] = \int \varepsilon_{xc}[n(\boldsymbol{r}), \boldsymbol{m}(\boldsymbol{r})]n(\boldsymbol{r})dV \qquad (1.10)$$

Известным недостатком приближения LDA является занижение значений ширины запрещённой зоны полупроводников [62], а также ошибка в предсказании основной структуры железа [63].

В приближении GGA обменно-корреляционная энергия имеет вид

$$E_{xc}^{GGA}[n(\boldsymbol{r}), \boldsymbol{m}(\boldsymbol{r})] = \int \varepsilon_{xc}[n(\boldsymbol{r}), \boldsymbol{m}(\boldsymbol{r}), \nabla n(\boldsymbol{r}), \nabla m_{z}(\boldsymbol{r})]n(\boldsymbol{r})dV \qquad (1.11)$$

#### 1.2. Метод плоских волн

В методе плоских волн, волновая функция, удовлетворяющая периодическим граничным условиям записывается в виде

$$\psi_{n,k}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}} a_{nk}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}}$$
(1.12)

где *G* – векторы обратной решётки,  $\Omega$  – объём элементарной ячейки.

Поскольку реальный потенциал U(r) представляет собой кулоново поле U(r) = 1/r, вычисления в области вблизи иона затруднительны. Как известно, решения уравнения Шрёдингера электронов с большими квантовыми числами в этой области имеют сильно осциллирующий вид, поэтому для их учёта требуется огромное число плоских волн в разложении (1.12). Поскольку в физике наибольший интерес представляет область вдали от ионных сердцевин, то для уменьшения числа плоских волн в (1.12) реальный ионный потенциал заменяют на *псевдопотенциал*.

Исходными требованиями, предъявляемыми к потенциалу являются:

- Псевдопотенциал U<sup>ps</sup>(r) соответствует реальному ионному потенциалу в области r > r<sup>cut</sup>, где r<sup>cut</sup> некоторое расстояние, индивидуальное для каждого псевдопотенциала. Это позволяет сократить число плоских волн в разложении (1.12).
- Решение уравнения Шредингера  $\psi^{ps}(\mathbf{r})$  для гамильтониана, в котором ионный потенциал  $V^{ion}(\mathbf{r})$  заменён на псевдопотенциал  $U^{ps}(\mathbf{r})$ , должны совпадать с истинным решением  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  в области  $r > r^{cut}$ .
- Энергии псевдоволновых уровней  $\psi_{k}^{ps}(r)$  должны совпадать с энергиями истинных уровней  $\varepsilon_{n}$ .

Таким образом, уравнение Шредингера для истинной волновой функции  $\psi(\mathbf{r})$  (1.2) заменяется на эквивалентное ему уравнение для псевдоволновой функции  $\psi^{ps}(\mathbf{r})$ 

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta + U_{eff}^{ps}(\boldsymbol{r})\right)\psi_{n}^{ps}(\boldsymbol{r}) = \varepsilon_{n}\psi_{n}^{ps}(\boldsymbol{r})$$
(1.13)

совпадающей с истинной волновой функцией при  $r > r^{cut}$ . Это соответствует замене в части эффективного потенциала  $U_{eff}(r)$ , соответствующей потенциалу взаимодействия электронов с ионами на псевдопотенциал.

При подстановке (1.12) в уравнение Шрёдингера (1.2) можно получить уравнение для собственных значений энергии  $\varepsilon_i$  в виде

$$\sum_{G'} H_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G},\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}'} a_{n,\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}'} = \varepsilon_n a_{n,\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}}$$
(1.14)

где матричные элементы  $H_{k+G,k+G'}$  опредялются выражением

$$H_{k+G,k+G'} = \frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \delta_{G,G'} + U_{ion}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G'}) + U_H(\mathbf{G} - \mathbf{G'}) + U_{xc}(\mathbf{G} - \mathbf{G'})$$
(1.15)

Энергии плоских волн  $E = (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 / 2$  на практике ограничиваются сверху некоторым значением энергии обрезки, т.е.

$$\frac{\left(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}\right)^2}{2} < E^{cut} \tag{1.16}$$

Это связано с тем, что в большинстве случаев вклады плоских волн с большим значением кинетической энергии малы. Для более точных вычислений (например, магнетизма) требуется учёт большего числа плоских волн, что связано с необходимостью вычислений в более близкой к ионной сердцевине области. Число используемых в вычислениях плоских волн определяется видом используемого псевдопотенциала.

### 1.3. Спин-орбитальное взаимодействие и неколлинеарный магнетизм

Теорема Хоэнберга–Кона может быть обобщена на случай внешнего магнитного поля B(r). Взаимно–однозначными функциями оказываются пары (n(r), m(r)) и  $(V_{ext}(r), B_{ext}(r))$ 

$$E[n(\boldsymbol{r}), \boldsymbol{m}(\boldsymbol{r})] = T_0[n(\boldsymbol{r}), \boldsymbol{m}(\boldsymbol{r})] + \int U_{ext}(\boldsymbol{r})n(\boldsymbol{r})dV + \frac{1}{2}\int \frac{n(\boldsymbol{r})n(\boldsymbol{r}')dVdV'}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|} + E_{xc}[n(\boldsymbol{r}), \boldsymbol{m}(\boldsymbol{r})]$$

$$(1.17)$$

Варьирование этого выражения по электронной плотности n(r) и плотности магнитного момента m(r) даёт уравнения для двухкомпонентного спинора  $\psi_i(r)$ 

$$\left[-\frac{1}{2}\Delta + U_{eff}(\boldsymbol{r}) - \mu_B \boldsymbol{\sigma} \boldsymbol{B}_{eff}(\boldsymbol{r})\right] \begin{pmatrix} \psi_n^{\uparrow}(\boldsymbol{r}) \\ \psi_n^{\downarrow}(\boldsymbol{r}) \end{pmatrix} = \varepsilon_i \begin{pmatrix} \psi_n^{\uparrow}(\boldsymbol{r}) \\ \psi_n^{\downarrow}(\boldsymbol{r}) \end{pmatrix}$$
(1.18)

где  $U_{eff}(\boldsymbol{r})$  определяется тем же выражением (1.3), а эффективное магнитное поле - выражением

$$B_{eff}(r) = B_{ext}(r) - B_{xc}(r)$$
 (1.19)

Матрицы  $\sigma$  — матрицы Паули. Обменно-корреляционное магнитное поле  $B_{xc}(r)$  как и потенциал (1.5) определяется путём варьирования исходного выражения энергии (1.18) по функции магнитного момента m(r)

$$\boldsymbol{B}_{\boldsymbol{x}\boldsymbol{c}}(\boldsymbol{r}) = \frac{\delta E_{\boldsymbol{x}\boldsymbol{c}}[\boldsymbol{n}(\boldsymbol{r}), \boldsymbol{m}(\boldsymbol{r})]}{\delta \boldsymbol{m}(\boldsymbol{r})}$$
(1.20)

Выражения (1.6) и (1.7) можно обобщить на неколлинеарный случай. Для этого удобно ввести матрицу плотности

$$\rho^{\sigma\sigma'}(\boldsymbol{r}) = \sum_{l}^{occ} \psi_{l}^{\sigma}(\boldsymbol{r})\psi_{l}^{\sigma'}(\boldsymbol{r})$$
(1.21)

$$\widehat{\rho}(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} \rho^{\uparrow\uparrow}(\mathbf{r}) & \rho^{\uparrow\downarrow}(\mathbf{r}) \\ \rho^{\downarrow\uparrow}(\mathbf{r}) & \rho^{\downarrow\downarrow}(\mathbf{r}) \end{pmatrix}$$
(1.22)

Матрица плотности представима в виде

$$\widehat{\boldsymbol{\rho}}(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{2} \left( n(\boldsymbol{r})\widehat{I} + \widehat{\boldsymbol{\sigma}}\boldsymbol{m}(\boldsymbol{r}) \right) = \begin{pmatrix} n + m_z & m_x - im_y \\ m_x + im_y & n - m_z \end{pmatrix}$$
(1.23)

$$n(\boldsymbol{r}) = \sum_{l,\sigma}^{occ} \psi_l^{\sigma}(\boldsymbol{r}) \psi_l^{\sigma}(\boldsymbol{r})$$
(1.24)

$$\boldsymbol{m}(\boldsymbol{r}) = \sum_{l}^{occ} \psi_{l}^{*i}(\boldsymbol{r}) \boldsymbol{\sigma}_{i\boldsymbol{k}} \psi_{l}^{k}(\boldsymbol{r})$$
(1.25)

В этом подходе электронная плотность и плотность магнитного момента могут быть вычислены как

$$n(\mathbf{r}) = Tr\left[\widehat{\rho}(\mathbf{r})\right] \tag{1.26}$$

$$\boldsymbol{m}(\boldsymbol{r}) = Tr\left[\widehat{\rho}(\boldsymbol{r})\cdot\widehat{\boldsymbol{\sigma}}\right] \tag{1.27}$$

В расчётах с неколлинеарным спином необходимо решать уравнение Дирака, которое в стандартном представлении содержит в себе оператор спинорбитального взаимодействия («spin-orbital interaction», SOI)

$$H_{SOI} = \frac{1}{2m^2c^2r} \frac{dU}{dr} \boldsymbol{LS} \longrightarrow \frac{1}{2}\xi(r)\hat{l}\hat{\sigma}$$
(1.28)

На практике спин-орбитальное взаимодействие учитывается выбором соответствующего псевдопотенциала.

В методе функционала плотности полная энергия рассматриваемых систем равна

$$E^{tot} = E^{band} - E^{dc} + E^{MD} \tag{1.29}$$

где  $E^{band}$  – зонная энергия, получаемая из самосогласованного решения уравнений Кона-Шэма и определяемая выражением

$$E^{band} = \sum_{\nu,\sigma} \varepsilon_{\nu,\sigma} = \int^{E_F} \varepsilon n_\sigma(\varepsilon) d\varepsilon$$
(1.30)

$$E^{dc} = \int \left( \left( V^{xc} + \frac{1}{2} V^H \right) + \boldsymbol{B}^{xc} \boldsymbol{m}(\boldsymbol{r}) \right) d^3 \boldsymbol{r} + E^{xc}$$
(1.31)

$$E^{MD} = \frac{1}{2} \sum_{i,k} \frac{\boldsymbol{\mu}_i \cdot \boldsymbol{\mu}_k R_{i,k}^2 - 3(\boldsymbol{\mu}_i \cdot \boldsymbol{R}_{i,k})(\boldsymbol{\mu}_k \cdot \boldsymbol{R}_{i,k})}{R_{i,k}^5}$$
(1.32)

Здесь  $E^{band}$  – одночастичная зонная энергия,  $E^{dc}$  – многочастичная «double counting» энергия, которая появляется в ходе самосогласованных расчётов уравнения Кона-Шэма,  $E^{xc}$  – обменно-корреляционная энергия,  $\varepsilon_{\nu,\sigma}$  – одночастичные состояния Кона-Шэма,  $\sigma$  – спиновый индекс. Энергия  $E^{MD}$  – классическая энергия магнитного диполь-дипольного взаимодействия.

В нашей работе мы вычисляли энергию  $E^{MD}$  непосредственным суммированием. Для её вычисления векторы основной решётки R представлялись через числа трансляций вдоль векторов решётки

$$\boldsymbol{R} = N\boldsymbol{a_1} + M\boldsymbol{a_2} + P\boldsymbol{a_3} \tag{1.33}$$

Ось X располагалась вдоль вектора  $a_1$ , магнитный момент в декартовых координатах:

$$\boldsymbol{\mu}_{i} = (\mu_{i} \sin\theta; 0; \mu_{i} \cos\theta) \tag{1.34}$$

Подставляя в (1.32) соответствующие основные векторы (см. п. 2.2) и вычисляя  $\mathbb{R}^5$  и скалярные произведения ( $\mu_i \cdot \mathbf{R}$ ), получаем формулу суммирования в виде тройного ряда по числам N, M и P.

Зависимость энергии диполь-дипольного взаимодействия в монослое Ni от числа соседей N, учитываемых при суммировании, приведена на Рисунке (1.1).



Рис. 1.1: Магнитная диполь-дипольная энергия монослоя Ni, соответствующая формуле (1.32), в зависимости от числа соседей N, учитываемых при суммировании

Для монослоёв требуемое для сходимости число соседей, обычно, невелико ( $\sim$ 20), для многослойных структур требуется до 90–100 соседей. Во всех наших расчётах достаточно было ограничиться числом соседей в N = 120.

## 1.4. Пакет Quantum Espresso

**Процедура решений** уравнений Кона–Шэма пакетом Quantum Espresso [52] в общем виде может быть представлена схемой, представленной на Рисунке 1.2.



Рис. 1.2: Схема расчёта плотности состояний и энергии в Quantum Espresso

Самосогласованное решение уравнений Кона–Шэма подразделяется на нес-колько этапов.

- Начальное распределение n(r) задаётся с виде комбинации атомных орбиталей.
- 2) Эффективный потенциал строится по имеющемуся значению n(r). В качестве ионного потенциала  $U_{ion}(r)$  выступают псевдопотенциалы.
- 3) Численным методом решаются уравнения Кона-Шэма (1.14), в результате чего получается новая электронная плотность  $n'(\mathbf{r})$  и новые значения энергий одноэлектронных состояний  $E'_n$ .
- Полученные данные (энергия) сравниваются с результатом предыдущей (n−1)-й итерации расчёта. В случае, если отличие двух последовательных

итераций меньше заранее заданной величины  $\varepsilon$ , расчёт признаётся удовлетворительным и прекращается.

Обработка результатов. Плотность состояний n(E,r) определяется стандартным способом

$$n(E,r) = \sum_{n,\sigma} |\phi_n^{\sigma}(r)|^2 \delta(E - \varepsilon_n^{\sigma})$$
(1.35)

Для построения графиков вкладов атомных состояний в общую плотность, орбитали Кона-Шэма должны быть разложены по атомным орбиталям. Такое разложение приводит к появлению в (1.35) дополнительных индексов суммирования, соответствующих атомным числам l,m и т.д. Фиксируя какие-то из них, можно построить частичную плотность состояний  $n_{\alpha}(E)$ , где  $\alpha$  - выбранные атомные числа.

# Глава 2. Параметры расчёта и построение суперъячейки

#### 2.1. Параметры расчёта

Вычисления производились в рамках теории функционала плотности в пакете Quantum Espresso [52]. Использовалось обобщённое градиентое разложение GGA [53–55] 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 [56, 57] (коллинеарные по спину расчёты) и РАW псевдопотенциалы Perdew–Zunger [58] (полностью релятивистский). Поскольку при построении гетероструктур манганитов имеет смысл различать два типа суперъячеек, отличающихся размерами по осям X,Y, то в этих двух случаях применяется разбиение Monkhorst-Pack [64] 12х12х1 и 7х7х1. В отдельных случаях используется большее разбиение для сходимости.

#### 2.2. Построение суперъячейки

Свободные слои и гетероструктуры моделировались суперъячейкой, составленной из элементарной ячейки объёма, периодичной вдоль осей X,Y и транслированной вдоль оси Z требуемое число раз. Суперъячейки отделяются друг от друга вакуумным промежутком  $\mathbf{d}_{vac}$  величиной в 12Å. Общий вид таких гетероструктур отображён на Рисунке 2.3.



Рис. 2.3: Суперъячейка гетероструктуры из двух слоёв манганита и четырёх слоёв подложки

В настоящей работе в качестве подложек гетероструктур взяты диэлектрики со структурой перовскита - SrTiO<sub>3</sub> и BaTiO<sub>3</sub>. Исследовались структуры, в которых в качестве немагнитного атома на границе манганита и диэлектрика выступают атомы Ca или La.

Сравнение теоретических результатов структурной релаксации объёмных SrTiO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub>, CaMnO<sub>3</sub>, LaMnO<sub>3</sub> и BaMnO<sub>3</sub> приведены в Таблице 2.1.

	STO		BTO		СМО		LMO		BMO	
Результаты расчёта, Å	3.94		3.98		3.75		3.92 (куб	5.)	3.89	
Литература, Å	3.93       [2         3.86-       3.98         3.98       [2:         3.85       [22]	], 8],	4.02 3.96- 4.08 3.94 [19 3.95 [19	[21], [23], 9, 22], ]	3.73 3.89 3.76 [1 5.28, b c = 5.2	[15], [15], [2], (a = b = 7.45, [27) [13]	3.94 AFM, FM,C (a=5.74, b=7.67, c=5.53) [	3.90 [9]; [10]	(a=5.67) c=4.71 3.936 [1	, [65]), [2]

Таблица 2.1: Параметры решёток объёмных структур SrTiO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub>, CaMnO<sub>3</sub>, LaMnO<sub>3</sub> и BaMnO<sub>3</sub>. Кроме значений в скобках, соответствующих орторомбической решётке, остальные случаи подразумевают кубическую решётку.

В дальнейшем приняты обозначения:  $CMO = CaMnO_3$ ,  $LMO = LaMnO_3$ , BMO = BaMnO\_3, STO = SrTiO\_3, BTO = BaTiO\_3. В скобках даётся число слоёв (кроме подложки, адекватно моделируемой четырьмя слоями). Например, CMO(2)/STO есть структура из двух слоёв CaMnO<sub>3</sub> и четырёх SrTiO<sub>3</sub>.

В структуре, отвечающей симметрии Pnma, возможны четыре вида коллинеарного расположения магнитных моментов на атомах — ферромагнитное (F) и три вида антиферромагнитного (A обозначает послойнойное чередование, C обозначает нити намагниченности одинакового направления, тянущиеся вдоль оси Z, G — трёхмерный «шахматный» порядок, чередование двух разных магнитных моментов вдоль всех осей). Это изображено на Рисунке 2.4.



Рис. 2.4: Основные варианты взаимного расположения атомных магнитных моментах в слоях перовскитов.

Применяемые в расчётах суперъячейки первого типа приведены на Рисунке 2.5, второго — на Рисунке 2.6. Обратим особое внимение, что обозначения Mn, O и O\*, присутствующие на указанных рисунках, будут использоваться в дальнейшем при изложении результатов расчётов.



Рис. 2.5: Суперъячейка перовскита, используемая для расчёта структур с магнитным упорядочением А- и F-типов.



Рис. 2.6: Суперъячейка перовскита, используемая для расчёта структур с магнитным упорядочением С- и G-типов.

При вычислении магнитной анизотропии систем с интеркалированным графеном в качестве подложки выступали поверхности Ni (111). Расстояние между двумя ближайшими атомами Ni  $\mathbf{a} = 2.49 \text{ Å}$ , что совпадает с постоянной решётки графена (см. Рисунок 2.7). Железо в наших расчётах бралось с теми же геометрическими параметрами, что и никель. Это связано с тонкостью слоя интеркалированных атомов по сравнению с толщиной подложки (искажениями на гетерогранице пренебрегаем).



Рис. 2.7: Взаимное расположение графена и металла, находящегося в соседнем слое

В настоящей работе принята следующая система записи. Элементы суперъячейки отделяются друг от друга знаком наклонной черты, после каждого из них (кроме графена) в скобках пишется число монослоёв. Обоначение «Gr» соответствует графену. Например, Gr/Fe(2)/Ni(4) обозначет суперъячейку, составленную из четырёх слоёв подложки Ni, двух слоёв Fe, интеркалированного под графен, и вакуумного промежутка в 12  $\mathring{A}$ , отделяющего структуры одна от другой вдоль оси Z. Иногда число слоёв подложки будет опускаться, что подразумевает расчёты с шестью слоями.

# Глава 3. Результаты расчёта магнитной структуры манганитов

#### 3.1. Свободные плёнки манганитов СМО

Первым шагом в исследованиях гетероструктур, соответствующих формулам CMO(N)/STO и CMO(N)/ВТО является расчёт свободных слоёв СМО [66]. В данной работе постоянная решётки СМО равна 3.73 Å.

Монослой СМО. Полученные в результате расчётов величины полных энергий, приходящихся на шесть атомов (суперъячейка СМО(1)) магнитных упорядочений F– и C–типов, располагаются в порядке возрастания следующим образом: С – F (приведены в Таблице 3.2).

Таблица 3.2: Энергии F- и C- типов упорядочения, приходящиеся на суперъячейку из шести атомов тонкой плёнки CMO(1). Отсчитываются от минимального значения.

Magnetic order	$\Delta E = E - E_{min},  \mathrm{meV}$
F	167.28
С	0.00

На Рисунке 3.8 приведена полная плотность n(E) состояний С–упорядоченной тонкой плёнки СМО(1). На Рисунке 3.9 приводятся вклады 2s–орбиталей атомов кислорода и 5d-орбиталей марганца. Вклад других орбиталей указанных атомов, а также всех орбиталей атомов кальция на их фоне является малым и не приводится.



Рис. 3.8: Полная плотность *n*(*E*) состояний С–упорядоченной тонкой плёнки СМО(1)



Рис. 3.9: Вклады 2р–орбиталей атомов кислорода и 5d–орбиталей марганца в полную плотность состояний *n*(*E*) С–упорядоченной тонкой плёнки СМО(1)

Из картин плотности состояния n(E) следует, что С–упорядоченная структура СМО(1) является металлом. Состояния с различными направлениями спинового момента распределены симметрично.

На Рисунке 3.10 приведена полная плотность *n(E)* состояний ферромагнит-

но упорядоченной тонкой плёнки СМО(1). На Рисунке 3.11 приводятся вклады 2s–орбиталей атомов кислорода и 5d-орбиталей марганца. Вклад других орбиталей указанных атомов, а также всех орбиталей атомов кальция на их фоне является малым и не приводится.



Рис. 3.10: Полная плотность *n*(*E*) состояний ферромагнитно-упорядоченной тонкой плёнки СМО(1)

Из картин плотности состояния *n*(*E*) следует, что ферромагнитно-упорядоченная структура СМО(1) является полуметаллом

Значения магнитных моментов на атомах марганца и полный магнитный момент, приходящийся на суперъячейку СМО(1), для магнитных упорядочений F– и С–типа приведены в Таблице 3.3. Значения приводятся для суперъячеек из шести атомов.

	( )	
Magnetic order	$\mu$ (Mn <sub>1</sub> ), $\mu$ <sub>B</sub>	$\mu$ (Mn <sub>2</sub> ), $\mu$ <sub>B</sub>
F	2.78	_
С	2.58	-2.58

Таблица 3.3: Магнитный момент на атомах Mn суперъячейки из шести атомов тонкой плёнки СМО(1)

Двойной слой СМО. Полученные в результате расчётов величины полных энергий, приходящихся на шестнадцать атомов (суперъячейка СМО(2)) магнитных упорядочений А–, F–, C– и G–типов, располагаются в порядке возрастания следующим образом: С – F – G – А (приведены в Таблице 3.4).



Рис. 3.11: Вклады 2р–орбиталей атомов кислорода и 5d–орбиталей марганца в полную плотность состояний *n*(*E*) ферромагнитно-упорядоченной тонкой плёнки CMO(1)

Таблица 3.4: Энергии А-, F-, С- и G-типов упорядочений, приходящиеся на суперъячейку	ИЗ
шестнадцати атомов тонкой плёнки СМО(2). Отсчитываются от минимального значения.	•

Magnetic order	$\Delta E = E - E_{min},  \mathrm{meV}$			
А	1309.68			
F	537.20			
С	0.00			
G	1009.12			

На Рисунке 3.12 приведена полная плотность n(E) состояний А–упорядоченной тонкой плёнки СМО(2). На Рисунке 3.13 приводятся вклады 2s–орбиталей атомов кислорода и 5d-орбиталей марганца. Вклад других орбиталей указанных атомов, а также всех орбиталей атомов кальция на их фоне является малым и не приводится.



Рис. 3.12: Полная плотность *n*(*E*) состояний А-упорядоченной тонкой плёнки СМО(2)



Рис. 3.13: Вклады 2р–орбиталей атомов кислорода и 5d–орбиталей марганца в полную плотность состояний *n*(*E*) А–упорядоченной тонкой плёнки CMO(2)

Из картин плотности состояния *n*(*E*) следует, что А–упорядоченная тонкая плёнка СМО(2) является металлом. Состояния с различными поляризациями распределены симметрично.

На Рисунке 3.14 приведена полная плотность *n(E)* состояний ферромагнит-

но-упорядоченной тонкой плёнки СМО(2). На Рисунке 3.15 приводятся вклады 2s-орбиталей атомов кислорода и 5d-орбиталей марганца. Вклад других орбиталей указанных атомов, а также всех орбиталей атомов кальция на их фоне является малым и не приводится.



Рис. 3.14: Полная плотность *n*(*E*) состояний ферромагнитно–упорядоченной тонкой плёнки СМО(2)

Из картин плотности состояния n(E) следует, что ферромагнитно–упорядоченная тонкая плёнка СМО(2) является металлом. Вблизи энергии Ферми плотности состояний  $n_{\uparrow}(E)$  и  $n_{\downarrow}(E)$  распределены несимметрично, т.е. наблюдается поляризация состояний.

На Рисунке 3.16 приведена полная плотность n(E) состояний С–упорядоченной тонкой плёнки СМО(2). На Рисунке 3.17 приводятся вклады 2s–орбиталей атомов кислорода и 5d-орбиталей марганца. Вклад других орбиталей указанных атомов, а также всех орбиталей атомов кальция на их фоне является малым и не приводится.



Рис. 3.15: Вклады 2р–орбиталей атомов кислорода и 5d–орбиталей марганца в полную плотность состояний *n*(*E*) ферромагнитно–упорядоченной тонкой плёнки CMO(2)



Рис. 3.16: Полная плотность *n*(*E*) состояний С–упорядоченной тонкой плёнки СМО(2)

Из картин плотности состояния *n*(*E*) следует, что С–упорядоченная тонкая плёнка СМО(2) является металлом. Состояния с различными поляризациями распределены симметрично.

На Рисунке 3.18 приведена полная плотность *n(E)* состояний G-упорядочен-



Рис. 3.17: Вклады 2р–орбиталей атомов кислорода и 5d–орбиталей марганца в полную плотность состояний *n*(*E*) С–упорядоченной тонкой плёнки СМО(2)

ной тонкой плёнки СМО(2). На Рисунке 3.19 приводятся вклады 2s–орбиталей атомов кислорода и 5d-орбиталей марганца. Вклад других орбиталей указанных атомов, а также всех орбиталей атомов кальция на их фоне является малым и не приводится.



Рис. 3.18: Полная плотность *n*(*E*) состояний G–упорядоченной тонкой плёнки CMO(2)



Рис. 3.19: Вклады 2р–орбиталей атомов кислорода и 5d–орбиталей марганца в полную плотность состояний *n*(*E*) G–упорядоченной тонкой плёнки CMO(2)

Из картин плотности состояния *n*(*E*) следует, что G–упорядоченная тонкая плёнка CMO(2) является металлом. Состояния с различными поляризациями распределены симметрично.

Значения магнитных моментов на атомах марганца и полный магнитный момент, приходящийся на суперъячейку СМО(2), для магнитных упорядочений А–, F–, С– и G–типа приведены в Таблице 3.5. Значения приводятся для суперъячеек из шестнадцати атомов.

Magnetic order	$\mu$ (Mn <sub>1</sub> ), $\mu$ <sub>B</sub>	$\mu$ (Mn <sub>2</sub> ), $\mu$ <sub>B</sub>	$\mu$ (Mn <sub>3</sub> ), $\mu$ <sub>B</sub>	$\mu$ (Mn <sub>4</sub> ), $\mu$ <sub>B</sub>
А	2.44	-2.44	_	—
F	2.57	2.57	_	—
С	2.43	-2.43	2.43	-2.43
G	2.24	-2.24	-2.23	2.23

Таблица 3.5: Магнитный момент на атомах Mn суперъячейки из шестнадцати атомов тонкой плёнки СМО(2)

## **3.2. CMO/STO**

Гетероструктура CMO(N)/STO изучалась для числа слоёв N=1-4 и упорядочений A-, F-, C- и G-типов. В расчётах постоянная решётки STO принималась равной  $\mathbf{a}$ =3.90Å ([25], [26]). Известная из литературы постоянная решётки CMO равна 3.89Å, таким образом несоответствие решёток ( $\mathbf{a}$ (STO)- $\mathbf{a}$ (CMO))/  $\mathbf{a}$ (STO) < 0.25%.

Монослой СМО на подложке STO. Полученные в результате расчётов величины полных энергий, приходящихся на сорок шесть атомов (суперъячейка СМО(1)/STO(4)) магнитных упорядочений F– и C–типов, располагаются в порядке возрастания следующим образом: С – F (приведены в Таблице 3.6).

Таблица 3.6: Энергии F- и C- типов упорядочения, приходящиеся на суперъячейку из сорока шести атомов гетероструктуры CMO(1)/STO. Отсчитываются от минимального значения.

Magnetic order	$\Delta E = E - E_{min},  \mathrm{meV}$		
F	16.32		
С	0.00		

Значение разности энергий F- и C- упорядочений гетероструктуры CMO(1)/ STO на порядок ниже аналогичного значения для объёмного CMO (116 meV [9]).

На Рисунке 3.20 приведена полная плотность n(E) состояний С–упорядоченной гетероструктуры CMO(1)/STO. На Рисунке 3.21 приводятся вклады 2s–орбиталей атомов кислорода и 5d-орбиталей марганца магнитного слоя CMO(1). Вклад других орбиталей указанных атомов, атомов подложки, а также всех орбиталей атомов кальция на их фоне является малым и не приводится.



Рис. 3.20: Полная плотность n(E) состояний С-упорядоченной гетероструктуры CMO(1)/STO



Рис. 3.21: Вклады 2р–орбиталей атомов кислорода и 5d–орбиталей марганца магнитного слоя СМО(1) в полную плотность состояний *n*(*E*) С–упорядоченной гетероструктуры СМО(1)/STO

Из картин плотности состояния n(E) следует, что С–упорядоченная гетероструктура СМО(1)/STO является металлом. Состояния с различными направлениями спинового момента распределены симметрично.

На Рисунке 3.22 приведена полная плотность *n(E)* состояний ферромаг-
нитно упорядоченной гетероструктуры CMO(1)/STO. На Рисунке 3.23 приводятся вклады 2s–орбиталей атомов кислорода и 5d-орбиталей марганца магнитного слоя CMO(1). Вклад других орбиталей указанных атомов, атомов подложки, а также всех орбиталей атомов кальция на их фоне является малым и не приводится.



Рис. 3.22: Полная плотность *n*(*E*) состояний ферромагнитно-упорядоченной гетероструктуры СМО(1)/STO

Из картин плотности состояния n(E) следует, что ферромагнитно–упорядоченная гетероструктура CMO(1)/STO является металлом. Вблизи энергии Ферми плотности состояний  $n_{\uparrow}(E)$  и  $n_{\downarrow}(E)$  распределены несимметрично, т.е. наблюдается поляризация состояний.

Зонная структура ферромагнитно упорядоченного СМО(1)/STO приведена на Рисунке 3.24.



Рис. 3.23: Вклады 2р–орбиталей атомов кислорода и 5d–орбиталей марганца магнитного слоя СМО(1) в полную плотность состояний *n*(*E*) ферромагнитно-упорядоченной гетероструктуры СМО(1)/STO



Рис. 3.24: Зонная структура ферромагнитно-упорядоченной гетероструктуры СМО(1)/STO

Значения магнитных моментов на атомах марганца и полный магнитный момент, приходящийся на суперъячейку СМО(1)/STO, для магнитных упорядочений F– и C–типа приведены в Таблице 3.7. Значения приводятся для суперъячеек из сорока шести атомов.

Таблица 3.7: Магнитный момент на атомах Mn суперъячейки из сорока шести атомов гетероструктуры CMO(1)/STO

Magnetic order	$\mu$ (Mn <sub>1</sub> ), $\mu$ <sub>B</sub>	$\mu$ (Mn <sub>2</sub> ), $\mu$ <sub>B</sub>
F	2.79	_
С	2.48	-2.57

Значение магнитного момента на одном из атомов Mn C-упорядоченной гетероструктуры CMO(1)/STO совпадает с известным результатом вычислений для объёмного CMO  $\mu = 2.48 \ \mu_B$  [9]. Магнитный момент атомов Mn ферромагнитной структуры оказался выше объёмного. С-упорядоченные структуры незначительно поляризованы.

По результатам расчётов была построена картина пространственного перераспределения заряда  $\delta n(\mathbf{r})$  ферромагнитно упорядоченной гетероструктуры СМО(1)/STO. Мы приводим здесь сечения этой картины в плоскости XY (Рисунок 3.25) на магнитном слое MnO<sub>2</sub> (Рисунок 3.26), а также в глубине подложки и сечение XZ (Рисунок 3.27).



Рис. 3.25: Пространственное перераспределение заряда δn(r) ферромагнитно упорядоченной гетероструктуры CMO(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.



Рис. 3.26: Пространственное перераспределение заряда δn(r) ферромагнитно упорядоченной гетероструктуры СМО(1)/STO на третьем слое (TiO<sub>2</sub>). Величина изменяется от -0.20 до 0.12, наименьшее значение соответствует наиболее тёмным областям, однородный серый фон вдали всех атомов соответствует значению 0.



Рис. 3.27: Пространственное перераспределение заряда δn(r) ферромагнитно упорядоченной гетероструктуры CMO(1)/STO, плоскость XZ. Величина изменяется от -0.20 до 0.12, наименьшее значение соответствует наиболее тёмным областям, однородный серый фон вдали всех атомов соответствует значению 0. Слева — общая картина, слева вверху — магнитный слой СМО у вакуума, слева внизу — STO у вакуума.

**Двойной слой СМО** на подложке STO. Полученные в результате расчётов величины полных энергий, приходящихся на пятьдесят шесть атомов (суперьячейка CMO(2)/STO(4)) магнитных упорядочений А–, F–, C– и G–типов, располагаются в порядке возрастания следующим образом: C – F – G – A (приведены в Таблице 3.8).

Таблица 3.8: Энергии А-, F-, С- и G-типов упорядочений, приходящиеся на суперъячейку из
пятидесяти шести атомов гетероструктуры CMO(2)/STO. Отсчитываются от минимального
значения

-	
Magnetic order	$\Delta E = E - E_{min},  \mathrm{meV}$
A	179.52
F	108.80
С	0.00
G	140.08

На Рисунке 3.28 приведена полная плотность *n*(*E*) состояний ферромагнитно–упорядоченной гетероструктуры СМО(2)/STO. На Рисунке 3.29 приводятся вклады 2s-орбиталей атомов кислорода и 5d-орбиталей марганца магнитного слоя CMO(2). Вклад других орбиталей указанных атомов, атомов подложки, а также всех орбиталей атомов кальция на их фоне является малым и не приводится.



Рис. 3.28: Полная плотность *n*(*E*) состояний ферромагнитно–упорядоченной гетероструктуры СМО(2)/STO

Из картин плотности состояния n(E) следует, что ферромагнитно–упорядоченная гетероструктура СМО(2)/STO является металлом. Вблизи энергии Ферми плотности состояний  $n_{\uparrow}(E)$  и  $n_{\downarrow}(E)$  распределены несимметрично, т.е. наблюдается поляризация состояний.

Зонная структура ферромагнитно–упорядоченного СМО(2)/STO приведена на Рисунке 3.30.



Рис. 3.29: Вклады 2р–орбиталей атомов кислорода и 5d–орбиталей марганца магнитного слоя СМО(2) в полную плотность состояний *n*(*E*) ферромагнитно–упорядоченной гетероструктуры СМО(2)/STO



Рис. 3.30: Зонная структура ферромагнитно-упорядоченной гетероструктуры CMO(2)/STO

На Рисунке 3.31 приведена полная плотность n(E) состояний С–упорядоченной гетероструктуры CMO(2)/STO. На Рисунке 3.32 приводятся вклады 2s–орбиталей атомов кислорода и 5d-орбиталей марганца магнитного слоя CMO(2). Вклад других орбиталей указанных атомов, атомов подложки, а также всех орбиталей атомов кальция на их фоне является малым и не приводится.



Рис. 3.31: Полная плотность n(E) состояний С-упорядоченной гетероструктуры CMO(2)/STO

Из картин плотности состояния n(E) следует, что С–упорядоченная гетероструктура СМО(2)/STO является металлом. Состояния с различными поляризациями распределены симметрично.

Значения магнитных моментов на атомах марганца и полный магнитный момент, приходящийся на суперъячейку СМО(2)/STO, для магнитных упорядочений А–, F–, С– и G–типа приведены в Таблице 3.9. Значения приводятся для суперъячеек из пятидесяти шести атомов.

Таблица 3.9: Магнитный момент на атомах Mn суперъячейки из пятидесяти шести атомов гетероструктуры CMO(2)/STO

Magnetic order	$\mu$ (Mn <sub>1</sub> ), $\mu$ <sub>B</sub>	$\mu$ (Mn <sub>2</sub> ), $\mu$ <sub>B</sub>	$\mu$ (Mn <sub>3</sub> ), $\mu$ <sub>B</sub>	$\mu$ (Mn <sub>4</sub> ), $\mu$ <sub>B</sub>
A	2.80	-2.52	_	_
F	2.80	2.63	_	_
С	2.64	-2.61	2.54	-2.52
G	2.61	-2.53	-2.40	2.43

Во всех рассматриваемых случаях магнитные моменты атомов Мп оказы-

44



Рис. 3.32: Вклады 2р–орбиталей атомов кислорода и 5d–орбиталей марганца магнитного слоя СМО(2) в полную плотность состояний *n*(*E*) С–упорядоченной гетероструктуры СМО(2)/STO

ваются выше объёмных [9].

## **3.3. CMO/BTO**

Отдельные исследования гетероструктуры СМО/ВТО были изложены в [67] и дополнены в данной работе.

Гетероструктура СМО(N)/ВТО изучалась для числа слоёв N = 1–4 и упорядочений A–, F–, С– и G–типов. В расчётах постоянная решётки ВТО принималась равной **a**=3.95 Å ( [25], [26], [19]). Известная из литературы постоянная решётки СМО равна 3.89Å, таким образом несоответствие решёток (**a**(BTO) –**a**(CMO))/**a**(BTO) = 1.3%.

Монослой СМО на подложке ВТО. Полученные в результате расчётов величины полных энергий, приходящихся на сорок шесть атомов (суперъячейка СМО(1)/ВТО(4)) магнитных упорядочений F– и С–типов, располагаются в порядке возрастания следующим образом: F – C (приведены в Таблице 3.10).

Magnetic order	$\Delta E = E - E_{min}$ meV
F	
	40.80
L	40.80

Таблица 3.10: Энергии F- и C- типов упорядочения, приходящиеся на суперъячейку из сорока шести атомов гетероструктуры СМО(1)/ВТО. Отсчитываются от минимального значения.

В отличие от объёмного СМО [9] и гетероструктуры СМО/STO, минимальное значение энергии соответствует ферромагнитному упорядочению.

На Рисунке 3.33 приведена полная плотность n(E) состояний С–упорядоченной гетероструктуры СМО(1)/ВТО. На Рисунке 3.34 приводятся вклады 2s– орбиталей атомов кислорода и 5d-орбиталей марганца магнитного слоя СМО(1). Вклад других орбиталей указанных атомов, атомов подложки, а также всех орбиталей атомов кальция на их фоне является малым и не приводится.



Рис. 3.33: Полная плотность *n(E)* состояний С-упорядоченной гетероструктуры СМО(1)/ВТО

Из картин плотности состояния n(E) следует, что С–упорядоченная гетероструктура СМО(1)/ВТО является металлом. Состояния с различными направлениями спинового момента распределены симметрично.

На Рисунке 3.35 приведена полная плотность n(E) состояний ферромагнитно упорядоченной гетероструктуры СМО(1)/ВТО. На Рисунке 3.36 приводятся вклады 2s–орбиталей атомов кислорода и 5d-орбиталей марганца магнитного слоя СМО(1). Вклад других орбиталей указанных атомов, атомов подложки, а



Рис. 3.34: Вклады 2р–орбиталей атомов кислорода и 5d–орбиталей марганца магнитного слоя СМО(1) в полную плотность состояний *n*(*E*) С–упорядоченной гетероструктуры СМО(1)/ВТО

также всех орбиталей атомов кальция на их фоне является малым и не приводится.



Рис. 3.35: Полная плотность *n*(*E*) состояний ферромагнитно-упорядоченной гетероструктуры СМО(1)/ВТО

Из картин плотности состояния n(E) следует, что ферромагнитно-упоря-



Рис. 3.36: Вклады 2р–орбиталей атомов кислорода и 5d–орбиталей марганца магнитного слоя СМО(1) в полную плотность состояний *n*(*E*) ферромагнитно-упорядоченной гетероструктуры СМО(1)/ВТО

доченная гетероструктура СМО(1)/ВТО является металлом. Вблизи энергии Ферми плотности состояний  $n_{\uparrow}(E)$  и  $n_{\downarrow}(E)$  распределены несимметрично, т.е. наблюдается поляризация состояний.

Значения магнитных моментов на атомах марганца и полный магнитный момент, приходящийся на суперъячейку СМО(1)/ВТО, для магнитных упорядочений F– и С–типа приведены в Таблице 3.11. Значения приводятся для суперъячеек из сорока шести атомов.

Таблица 3.11: Магнитный момент на атомах Mn суперъячейки из сорока шести атомов гетероструктуры СМО(1)/ВТО

Magnetic order	$\mu$ (Mn <sub>1</sub> ), $\mu$ <sub>B</sub>	$\mu$ (Mn <sub>2</sub> ), $\mu$ <sub>B</sub>
F	2.90	_
С	2.64	-2.64

величины полных энергий, приходящихся на пятьдесят шесть атомов (суперьячейка СМО(2)/ВТО(4)) магнитных упорядочений А–, F–, С– и G–типов, располагаются в порядке возрастания следующим образом: С – F – A – G (приведены в Таблице 3.12).

Shu tenni.	
Magnetic order	$\Delta E = E - E_{min},  \mathrm{meV}$
A	119.68
F	92.48
С	0.00
G	193.12

Таблица 3.12: Энергии А-, F-, C- и G-типов упорядочений, приходящиеся на суперъячейку из пятидесяти шести атомов гетероструктуры СМО(2)/ВТО. Отсчитываются от минимального значения

Необходимо обратить внимание на то, что в двойном слое СМО на подложке ВТО минимум энергии соответствует С–упорядочению, тогда как в монослое – ферромагнитному.

На Рисунке 3.37 приведена полная плотность n(E) состояний ферромагнитно–упорядоченной гетероструктуры СМО(2)/ВТО. На Рисунке 3.38 приводятся вклады 2s–орбиталей атомов кислорода и 5d-орбиталей марганца магнитного слоя СМО(2). Вклад других орбиталей указанных атомов, атомов подложки, а также всех орбиталей атомов кальция на их фоне является малым и не приводится.



Рис. 3.37: Полная плотность *n*(*E*) состояний ферромагнитно–упорядоченной гетероструктуры СМО(2)/ВТО



Рис. 3.38: Вклады 2р–орбиталей атомов кислорода и 5d–орбиталей марганца магнитного слоя СМО(2) в полную плотность состояний *n*(*E*) ферромагнитно–упорядоченной гетероструктуры СМО(2)/ВТО

Из картин плотности состояния n(E) следует, что ферромагнитно–упорядоченная гетероструктура СМО(2)/ВТО является металлом. Вблизи энергии Ферми плотности состояний  $n_{\uparrow}(E)$  и  $n_{\downarrow}(E)$  распределены несимметрично, т.е. наблюдается поляризация состояний.

На Рисунке 3.39 приведена полная плотность n(E) состояний С–упорядоченной гетероструктуры СМО(2)/ВТО. На Рисунке 3.40 приводятся вклады 2s– орбиталей атомов кислорода и 5d-орбиталей марганца магнитного слоя СМО(2). Вклад других орбиталей указанных атомов, атомов подложки, а также всех орбиталей атомов кальция на их фоне является малым и не приводится.



Рис. 3.39: Полная плотность *n(E)* состояний С-упорядоченной гетероструктуры СМО(2)/ВТО



Рис. 3.40: Вклады 2р–орбиталей атомов кислорода и 5d–орбиталей марганца магнитного слоя СМО(2) в полную плотность состояний *n*(*E*) С–упорядоченной гетероструктуры СМО(2)/ВТО

Из картин плотности состояния n(E) следует, что С–упорядоченная гетероструктура СМО(2)/ВТО является металлом. Состояния с различными поляризациями распределены симметрично.

Значения магнитных моментов на атомах марганца и полный магнитный

момент, приходящийся на суперъячейку СМО(2)/ВТО, для магнитных упорядочений А–, F–, С– и G–типа приведены в Таблице 3.13. Значения приводятся для суперъячеек из пятидесяти шести атомов.

Magnetic order	$\mu$ (Mn <sub>1</sub> ), $\mu$ <sub>B</sub>	$\mu$ (Mn <sub>2</sub> ), $\mu$ <sub>B</sub>	$\mu$ (Mn <sub>3</sub> ), $\mu$ <sub>B</sub>	$\mu(Mn_4), \mu_B$
A	2.88	-2.61	_	_
F	2.84	2.70	_	_
С	2.76	-2.70	2.61	-2.58
G	2.65	-2.65	-2.47	2.47

Таблица 3.13: Магнитный момент на атомах Mn суперъячейки из пятидесяти шести атомов гетероструктуры СМО(2)/ВТО

## **3.4. BMO/STO**

Гетероструктура BMO(N)/STO изучалась для числа слоёв N=1-2 и упорядочений A-, F-, C- и G-типов. Использовалась постоянная решётки STO, равная a=3.90 Å ([25], [26]). Известная из литературы постоянная решётки BMO равна 3.94 Å, таким образом несоответствие решёток (a(BMO)-a(BTO))/a(BTO) =1.03%.

Монослой ВМО на подложке STO. Полученные в результате расчётов величины полных энергий, приходящихся на сорок шесть атомов (суперъячейка ВМО(1)/STO(4)) магнитных упорядочений F– и C–типов, располагаются в порядке возрастания следующим образом: С – F (приведены в Таблице 3.14).

Таблица 3.14: Энергии F- и C- типов упорядочения, приходящиеся на суперъячейку из сорока шести атомов гетероструктуры BMO(1)/STO. Отсчитываются от минимального значения.

Magnetic order	$\Delta E = E - E_{min},  \mathrm{meV}$
F	24.48
С	0.00

Расположение уровней энергий, соответствующих С- и F- типам магнитного упорядочения структуры структуры BMO(1)/STO совпадает с расположением в CMO(1)/STO. Величины разности их энергий также близки друг к другу. На Рисунке 3.41 приведена полная плотность n(E) состояний С–упорядоченной гетероструктуры BMO(1)/STO. На Рисунке 3.42 приводятся вклады 2s–орбиталей атомов кислорода и 5d-орбиталей марганца магнитного слоя BMO(1). Вклад других орбиталей указанных атомов, атомов подложки, а также всех орбиталей атомов кальция на их фоне является малым и не приводится.



Рис. 3.41: Полная плотность *n*(*E*) состояний С–упорядоченной гетероструктуры BMO(1)/STO

Из картин плотности состояния n(E) следует, что С–упорядоченная гетероструктура BMO(1)/STO является металлом. Состояния с различными направлениями спинового момента распределены симметрично.

На Рисунке 3.43 приведена полная плотность n(E) состояний ферромагнитно упорядоченной гетероструктуры ВМО(1)/STO. На Рисунке 3.44 приводятся вклады 2s–орбиталей атомов кислорода и 5d-орбиталей марганца магнитного слоя ВМО(1). Вклад других орбиталей указанных атомов, атомов подложки, а также всех орбиталей атомов кальция на их фоне является малым и не приводится.



Рис. 3.42: Вклады 2р–орбиталей атомов кислорода и 5d–орбиталей марганца магнитного слоя ВМО(1) в полную плотность состояний *n*(*E*) С–упорядоченной гетероструктуры ВМО(1)/STO



Рис. 3.43: Полная плотность *n*(*E*) состояний ферромагнитно-упорядоченной гетероструктуры ВМО(1)/STO

Из картин плотности состояния n(E) следует, что ферромагнитно–упорядоченная гетероструктура BMO(1)/STO является металлом. Вблизи энергии Ферми плотности состояний  $n_{\uparrow}(E)$  и  $n_{\downarrow}(E)$  распределены несимметрично, т.е. наблю-



Рис. 3.44: Вклады 2р–орбиталей атомов кислорода и 5d–орбиталей марганца магнитного слоя ВМО(1) в полную плотность состояний *n*(*E*) ферромагнитно-упорядоченной гетероструктуры ВМО(1)/STO

дается поляризация состояний.

Значения магнитных моментов на атомах марганца и полный магнитный момент, приходящийся на суперъячейку ВМО(1)/STO, для магнитных упорядочений F– и C–типа приведены в Таблице 3.15. Значения приводятся для суперъячеек из сорока шести атомов.

Таблица 3.15: Магнитный момент на атомах	Мп суперъячейки из сорока шести атомов
гетероструктури	ы BMO(1)/STO

Magnetic order	$\mu$ (Mn <sub>1</sub> ), $\mu$ <sub>B</sub>	$\mu$ (Mn <sub>2</sub> ), $\mu$ <sub>B</sub>
F	2.75	_
С	2.44	-2.43

Двойной слой ВМО на подложке STO. Полученные в результате расчётов величины полных энергий, приходящихся на пятьдесят шесть атомов (суперьячейка BMO(2)/STO(4)) магнитных упорядочений А–, F–, C– и G–типов, располагаются в порядке возрастания следующим образом: C – G – F – A (приведены в Таблице 3.16).

Таблица 3.16: Энергии А-, F-, C- и G-типов упорядочений, приходящиеся на суперъячейку из пятидесяти шести атомов гетероструктуры BMO(2)/STO. Отсчитываются от минимального значения

Silu leinin.	
Magnetic order	$\Delta E = E - E_{min},  \mathrm{meV}$
А	210.80
F	204.00
С	0.00
G	82.96

На Рисунке 3.45 приведена полная плотность n(E) состояний ферромагнитно–упорядоченной гетероструктуры BMO(2)/STO. На Рисунке 3.46 приводятся вклады 2s–орбиталей атомов кислорода и 5d-орбиталей марганца магнитного слоя BMO(2). Вклад других орбиталей указанных атомов, атомов подложки, а также всех орбиталей атомов кальция на их фоне является малым и не приводится.



Рис. 3.45: Полная плотность *n*(*E*) состояний ферромагнитно–упорядоченной гетероструктуры ВМО(2)/STO

Из картин плотности состояния n(E) следует, что ферромагнитно–упорядоченная гетероструктура ВМО(2)/STO является металлом. Вблизи энергии Ферми плотности состояний  $n_{\uparrow}(E)$  и  $n_{\downarrow}(E)$  распределены несимметрично, т.е. наблюдается поляризация состояний.



Рис. 3.46: Вклады 2р–орбиталей атомов кислорода и 5d–орбиталей марганца магнитного слоя ВМО(2) в полную плотность состояний *n*(*E*) ферромагнитно–упорядоченной гетероструктуры ВМО(2)/STO

На Рисунке 3.47 приведена полная плотность n(E) состояний С–упорядоченной гетероструктуры BMO(2)/STO. На Рисунке 3.48 приводятся вклады 2s–орбиталей атомов кислорода и 5d-орбиталей марганца магнитного слоя BMO(2). Вклад других орбиталей указанных атомов, атомов подложки, а также всех орбиталей атомов кальция на их фоне является малым и не приводится.



Рис. 3.47: Полная плотность n(E) состояний С-упорядоченной гетероструктуры BMO(2)/STO



Рис. 3.48: Вклады 2р–орбиталей атомов кислорода и 5d–орбиталей марганца магнитного слоя ВМО(2) в полную плотность состояний *n*(*E*) С–упорядоченной гетероструктуры ВМО(2)/STO

Из картин плотности состояния *n*(*E*) следует, что С–упорядоченная гетероструктура BMO(2)/STO является металлом. Состояния с различными поляризациями распределены симметрично.

Значения магнитных моментов на атомах марганца и полный магнитный

момент, приходящийся на суперъячейку ВМО(2)/STO, для магнитных упорядочений А–, F–, С– и G–типа приведены в Таблице 3.17. Значения приводятся для суперъячеек из пятидесяти шести атомов.

Magnetic order	$\mu$ (Mn <sub>1</sub> ), $\mu$ <sub>B</sub>	$\mu$ (Mn <sub>2</sub> ), $\mu$ <sub>B</sub>	$\mu$ (Mn <sub>3</sub> ), $\mu$ <sub>B</sub>	$\mu(Mn_4), \mu_B$
A	2.71	-2.48	_	_
F	2.83	2.63	_	_
С	2.56	-2.53	2.46	-2.44
G	2.49	-2.49	-2.32	2.32

Таблица 3.17: Магнитный момент на атомах Mn суперъячейки из пятидесяти шести атомов гетероструктуры ВМО(2)/STO

## **3.5. BMO/BTO**

Гетероструктура ВМО(N)/ВТО изучалась для числа слоёв N=1–2 и упорядочений A–, F–, С– и G–типов. Использовалась постоянная решётки ВТО, равная a=3.95 Å ([25], [26], [19]). Известная из литературы постоянная решётки ВМО равна 3.94Å, таким образом несоответствие решёток (a(BMO)-a(BTO))/a(BTO)< 0.25%.

Монослой ВМО на подложке ВТО. Полученные в результате расчётов величины полных энергий, приходящихся на сорок шесть атомов (суперъячейка ВМО(1)/ВТО(4)) магнитных упорядочений F– и C–типов, располагаются в порядке возрастания следующим образом: F – C (приведены в Таблице 3.18).

Таблица 3.18: Энергии F- и C- типов упорядочения, приходящиеся на суперъячейку из сорока шести атомов гетероструктуры ВМО(1)/ВТО. Отсчитываются от минимального значения.

Magnetic order	$\Delta E = E - E_{min},  \mathrm{meV}$
F	0.00
С	53.04

Расположение уровней энергий, соответствующих С- и F- типам магнитного упорядочения структуры структуры ВМО(1)/ВТО совпадает с расположением в СМО(1)/ВТО. Величины разности их энергий также близки друг к другу. На Рисунке 3.49 приведена полная плотность n(E) состояний С–упорядоченной гетероструктуры ВМО(1)/ВТО. На Рисунке 3.50 приводятся вклады 2s– орбиталей атомов кислорода и 5d-орбиталей марганца магнитного слоя ВМО(1). Вклад других орбиталей указанных атомов, атомов подложки, а также всех орбиталей атомов кальция на их фоне является малым и не приводится.



Рис. 3.49: Полная плотность *n(E)* состояний С-упорядоченной гетероструктуры ВМО(1)/ВТО

Из картин плотности состояния n(E) следует, что С–упорядоченная гетероструктура ВМО(1)/ВТО является металлом. Состояния с различными направлениями спинового момента распределены симметрично.

На Рисунке 3.51 приведена полная плотность n(E) состояний ферромагнитно упорядоченной гетероструктуры ВМО(1)/ВТО. На Рисунке 3.52 приводятся вклады 2s–орбиталей атомов кислорода и 5d-орбиталей марганца магнитного слоя ВМО(1). Вклад других орбиталей указанных атомов, атомов подложки, а также всех орбиталей атомов кальция на их фоне является малым и не приводится.



Рис. 3.50: Вклады 2р–орбиталей атомов кислорода и 5d–орбиталей марганца магнитного слоя ВМО(1) в полную плотность состояний *n*(*E*) С–упорядоченной гетероструктуры ВМО(1)/ВТО



Рис. 3.51: Полная плотность *n*(*E*) состояний ферромагнитно упорядоченной гетероструктуры ВМО(1)/ВТО

Из картин плотности состояния n(E) следует, что ферромагнитно–упорядоченная гетероструктура ВМО(1)/ВТО является металлом. Вблизи энергии Ферми плотности состояний  $n_{\uparrow}(E)$  и  $n_{\downarrow}(E)$  распределены несимметрично, т.е. наблю-



Рис. 3.52: Вклады 2р–орбиталей атомов кислорода и 5d–орбиталей марганца магнитного слоя ВМО(1) в полную плотность состояний *n*(*E*) ферромагнитно-упорядоченной гетероструктуры ВМО(1)/ВТО

дается поляризация состояний.

Значения магнитных моментов на атомах марганца и полный магнитный момент, приходящийся на суперъячейку ВМО(1)/ВТО, для магнитных упорядочений F– и C–типа приведены в Таблице 3.19. Значения приводятся для суперъячеек из сорока шести атомов.

Таблица 3.19: Магнитный момент на атомах	Mn суперъячейки из сорока шести атомов
гетероструктурн	ы BMO(1)/BTO

Magnetic order	$\mu$ (Mn <sub>1</sub> ), $\mu$ <sub>B</sub>	$\mu$ (Mn <sub>2</sub> ), $\mu$ <sub>B</sub>
F	2.85	_
С	2.51	-2.61

Двойной слой ВМО на подложке ВТО. Полученные в результате расчётов величины полных энергий, приходящихся на пятьдесят шесть атомов (суперьячейка ВМО(2)/ВТО(4)) магнитных упорядочений А–, F–, С– и G–типов, располагаются в порядке возрастания следующим образом: F – G – C – A (приведены в Таблице 3.20).

Таблица 3.20: Энергии А-, F-, С- и G-типов упорядочений, приходящиеся на суперъячейку из пятидесяти шести атомов гетероструктуры ВМО(2)/ВТО. Отсчитываются от минимального

эпачения.		
Magnetic order	$\Delta E = E - E_{min},  \mathrm{meV}$	
А	119.68	
F	0.00	
С	122.40	
G	10.88	

Расположение уровней энергии двойного слоя ВМО(2)/ВТО отличается от такового для СМО(2)/ВТО.

На Рисунке 3.53 приведена полная плотность n(E) состояний ферромагнитно–упорядоченной гетероструктуры ВМО(2)/ВТО. На Рисунке 3.54 приводятся вклады 2s–орбиталей атомов кислорода и 5d-орбиталей марганца магнитного слоя ВМО(2). Вклад других орбиталей указанных атомов, атомов подложки, а также всех орбиталей атомов кальция на их фоне является малым и не приводится.



Рис. 3.53: Полная плотность *n*(*E*) состояний ферромагнитно–упорядоченной гетероструктуры ВМО(2)/ВТО

Из картин плотности состояния *n*(*E*) следует, что ферромагнитно–упорядоченная гетероструктура ВМО(2)/ВТО является металлом. Вблизи энергии Фер-



Рис. 3.54: Вклады 2р–орбиталей атомов кислорода и 5d–орбиталей марганца магнитного слоя ВМО(2) в полную плотность состояний *n*(*E*) ферромагнитно–упорядоченной гетероструктуры ВМО(2)/ВТО

ми плотности состояний  $n_{\uparrow}(E)$  и  $n_{\downarrow}(E)$  распределены несимметрично, т.е. наблюдается поляризация состояний.

На Рисунке 3.55 приведена полная плотность n(E) состояний G–упорядоченной гетероструктуры BMO(2)/BTO. На Рисунке 3.56 приводятся вклады 2s– орбиталей атомов кислорода и 5d-орбиталей марганца магнитного слоя BMO(2). Вклад других орбиталей указанных атомов, атомов подложки, а также всех орбиталей атомов кальция на их фоне является малым и не приводится.



Рис. 3.55: Полная плотность n(E) состояний G-упорядоченной гетероструктуры BMO(2)/BTO



Рис. 3.56: Вклады 2р–орбиталей атомов кислорода и 5d–орбиталей марганца магнитного слоя ВМО(2) в полную плотность состояний *n*(*E*) G–упорядоченной гетероструктуры ВМО(2)/ВТО

Из картин плотности состояния n(E) следует, что G–упорядоченная гетероструктура BMO(2)/BTO является металлом. Состояния с различными поляризациями распределены симметрично.

Значения магнитных моментов на атомах марганца и полный магнитный

момент, приходящийся на суперъячейку ВМО(2)/ВТО, для магнитных упорядочений А–, F–, С– и G–типа приведены в Таблице 3.21. Значения приводятся для суперъячеек из пятидесяти шести атомов.

Magnetic order	$\mu$ (Mn <sub>1</sub> ), $\mu$ <sub>B</sub>	$\mu$ (Mn <sub>2</sub> ), $\mu$ <sub>B</sub>	$\mu$ (Mn <sub>3</sub> ), $\mu$ <sub>B</sub>	$\mu$ (Mn <sub>4</sub> ), $\mu$ <sub>B</sub>
A	2.82	-2.56	_	_
F	2.85	2.64	_	_
С	2.72	-2.48	2.70	2.59
G	2.63	-2.63	-2.52	2.52

Таблица 3.21: Магнитный момент на атомах Mn суперъячейки из пятидесяти шести атомов гетероструктуры ВМО(2)/ВТО

## **3.6. LMO/STO**

Гетероструктура LMO(N)/STO изучалась для числа слоёв N=1-2 и упорядочений A-, F- и C-типов. Использовалась постоянная решётки STO, равная a=3.90 Å ([25], [26]).

LMO является решёткой с симметрией Pnma ( $D_{2h}^{16}$  с постоянными **a** =  $\sqrt{2}$ \*4.060Å, **b** =  $\sqrt{2}$ \*3.834Å, **c** =  $\sqrt{2}$ \*3.912Å [10]. Для исследуемого числа слоёв мы рассматривали кристаллическую структуру LMO как кубическую, пренебрегая искажениями Яна-Теллера. В качестве постоянной модельной кубической решётки можно указать используемые [9] 3.89Å как наиболее близкое к постоянной STO, таким образом несоответствие решёток (**a**(STO)–**a**(LMO))/**a**(STO) < 0.25%.

Монослой LMO на подложке STO. Полученные в результате расчётов величины полных энергий, приходящихся на сорок шесть атомов (суперъячейка LMO(1)/STO(4)) магнитных упорядочений F– и C–типов, располагаются в порядке возрастания следующим образом: С – F (приведены в Таблице 3.22).

Таблица 3.22: Энергии F- и C- типов упорядочения, приходящиеся на суперъячейку из сорока шести атомов гетероструктуры LMO(1)/STO. Отсчитываются от минимального значения.

Magnetic order	$\Delta E = E - E_{min},  \mathrm{meV}$
F	130.56
С	0.00

Отметим, что минимум энергии соответствует С-упорядоченной структуре для всех рассмотренных соединений, имеющих магнитный монослой и подложку STO.

На Рисунке 3.57 приведена полная плотность n(E) состояний С–упорядоченной гетероструктуры LMO(1)/STO. На Рисунке 3.58 приводятся вклады 2s–орбиталей атомов кислорода и 5d-орбиталей марганца магнитного слоя LMO(1). Вклад других орбиталей указанных атомов, атомов подложки, а также всех орбиталей атомов кальция на их фоне является малым и не приводится.



Рис. 3.57: Полная плотность *n*(*E*) состояний С–упорядоченной гетероструктуры LMO(1)/STO

Из картин плотности состояния n(E) следует, что С–упорядоченная гетероструктура LMO(1)/STO является металлом. Состояния с различными направлениями спинового момента распределены симметрично.

На Рисунке 3.59 приведена полная плотность n(E) состояний ферромагнитно упорядоченной гетероструктуры LMO(1)/STO. На Рисунке 3.60 приводятся вклады 2s–орбиталей атомов кислорода и 5d-орбиталей марганца магнитного слоя LMO(1). Вклад других орбиталей указанных атомов, атомов подложки, а также всех орбиталей атомов кальция на их фоне является малым и не приводится.



Рис. 3.58: Вклады 2р–орбиталей атомов кислорода и 5d–орбиталей марганца магнитного слоя LMO(1) в полную плотность состояний *n*(*E*) С–упорядоченной гетероструктуры LMO(1)/STO



Рис. 3.59: Полная плотность *n*(*E*) состояний ферромагнитно-упорядоченной гетероструктуры LMO(1)/STO

Из картин плотности состояния n(E) следует, что ферромагнитно–упорядоченная гетероструктура LMO(1)/STO является металлом. Вблизи энергии Ферми плотности состояний  $n_{\uparrow}(E)$  и  $n_{\downarrow}(E)$  распределены несимметрично, т.е. наблю-



Рис. 3.60: Вклады 2р–орбиталей атомов кислорода и 5d–орбиталей марганца магнитного слоя LMO(1) в полную плотность состояний *n*(*E*) ферромагнитно-упорядоченной гетероструктуры LMO(1)/STO

дается поляризация состояний.

Значения магнитных моментов на атомах марганца и полный магнитный момент, приходящийся на суперъячейку LMO(1)/STO, для магнитных упорядочений F– и C–типа приведены в Таблице 3.23. Значения приводятся для суперъячеек из сорока шести атомов.

Таблица 3.23: Магнитный момент на атомах	Мп суперъячейки из сорока шести атомов
гетероструктурн	ы LMO(1)/STO

Magnetic order	$\mu$ (Mn <sub>1</sub> ), $\mu$ <sub>B</sub>	$\mu$ (Mn <sub>2</sub> ), $\mu$ <sub>B</sub>
F	3.12	-
С	-3.02	3.02

**Двойной слой LMO** на подложке STO. Полученные в результате расчётов величины полных энергий, приходящихся на пятьдесят шесть атомов (суперьячейка LMO(2)/STO(4)) магнитных упорядочений А–, F–, C– и G–типов, распо-

69

лагаются в порядке возрастания следующим образом: F – C – G – A (приведены в Таблице 3.24).

Magnetic order	$\Delta E = E - E_{min},  \mathrm{meV}$
A	3298.00
F	0.00
С	334.56
G	1026.80

Таблица 3.24: Энергии А–, F–, С– и G–типов упорядочений, приходящиеся на суперъячейку из пятидесяти шести атомов гетероструктуры LMO(2)/STO. Отсчитываются от минимального значения.

Также, как и в соединении ВМО(2)/STO, в А-структуре обнаружена тенденция к обнулению магнитного момента атомов Мп магнитного слоя, примыкающего к вакууму. Уровень, соответствующий такому упорядочению, отделён от G-уровня расстоянием порядка 2 eV.

На Рисунке 3.61 приведена полная плотность n(E) состояний ферромагнитно–упорядоченной гетероструктуры LMO(2)/STO. На Рисунке 3.62 приводятся вклады 2s–орбиталей атомов кислорода и 5d-орбиталей марганца магнитного слоя LMO(2). Вклад других орбиталей указанных атомов, атомов подложки, а также всех орбиталей атомов кальция на их фоне является малым и не приводится.



Рис. 3.61: Полная плотность *n*(*E*) состояний ферромагнитно–упорядоченной гетероструктуры LMO(2)/STO



Рис. 3.62: Вклады 2р–орбиталей атомов кислорода и 5d–орбиталей марганца магнитного слоя LMO(2) в полную плотность состояний *n*(*E*) ферромагнитно–упорядоченной гетероструктуры LMO(2)/STO

Из картин плотности состояния n(E) следует, что ферромагнитно–упорядоченная гетероструктура LMO(2)/STO является металлом. Вблизи энергии Ферми плотности состояний  $n_{\uparrow}(E)$  и  $n_{\downarrow}(E)$  распределены несимметрично, т.е. наблюдается поляризация состояний.

На Рисунке 3.63 приведена полная плотность n(E) состояний С–упорядоченной гетероструктуры LMO(2)/STO. На Рисунке 3.64 приводятся вклады 2s–орбиталей атомов кислорода и 5d-орбиталей марганца магнитного слоя LMO(2). Вклад других орбиталей указанных атомов, атомов подложки, а также всех орбиталей атомов кальция на их фоне является малым и не приводится.



Рис. 3.63: Полная плотность n(E) состояний С-упорядоченной гетероструктуры LMO(2)/STO



Рис. 3.64: Вклады 2р–орбиталей атомов кислорода и 5d–орбиталей марганца магнитного слоя LMO(2) в полную плотность состояний *n*(*E*) С–упорядоченной гетероструктуры LMO(2)/STO

Из картин плотности состояния *n*(*E*) следует, что С–упорядоченная гетероструктура LMO(2)/STO является металлом. Состояния с различными поляризациями распределены симметрично.

Значения магнитных моментов на атомах марганца и полный магнитный
момент, приходящийся на суперъячейку LMO(2)/STO, для магнитных упорядочений А–, F–, С– и G–типа приведены в Таблице 3.25. Значения приводятся для суперъячеек из пятидесяти шести атомов.

Magnetic order	$\mu$ (Mn <sub>1</sub> ), $\mu$ <sub>B</sub>	$\mu$ (Mn <sub>2</sub> ), $\mu$ <sub>B</sub>	$\mu$ (Mn <sub>3</sub> ), $\mu$ <sub>B</sub>	$\mu(Mn_4), \mu_B$
A	0.04	-3.17	_	_
F	3.08	3.13	_	_
С	-2.95	2.96	-2.88	3.04
G	3.00	-3.00	-2.68	2.68

Таблица 3.25: Магнитный момент на атомах Mn суперъячейки из пятидесяти шести атомов гетероструктуры LMO(2)/STO

# **3.7. LMO/BTO**

Гетероструктура LMO(N)/ВТО изучалась для числа слоёв N=1–2 и упорядочений А–, F– и С–типов. Использовалась постоянная решётки ВТО, равная a=3.95 Å ([25], [26], [19]).

LMO является решёткой с симметрией Pnma ( $D_{2h}^{16}$ ) с постоянными **a** =  $\sqrt{2}$ \*4.060Å, **b**= $\sqrt{2}$ \*3.834Å, **c**= $\sqrt{2}$ \*3.912Å [10]. Для исследуемого числа слоёв мы рассматривали кристаллическую структуру LMO как кубическую, пренебрегая искажениями Яна-Теллера. В качестве постоянной модельной кубической решётки можно указать используемые [9] 3.89Å как наиболее близкое к постоянной BTO, таким образом несоответствие решёток (**a**(BTO) – **a**(LMO))/**a**(BTO) = 1.5%.

Монослой LMO на подложке ВТО. Полученные в результате расчётов величины полных энергий, приходящихся на сорок шесть атомов (суперъячейка LMO(1)/BTO(4)) магнитных упорядочений F– и C–типов, располагаются в порядке возрастания следующим образом: F – C (приведены в Таблице 3.26).

Таблица 3.26: Энергии F- и C- типов упорядочения, приходящиеся на суперъячейку из сорока шести атомов гетероструктуры LMO(1)/ВТО. Отсчитываются от минимального значения.

Magnetic order	$\Delta E = E - E_{min},  \mathrm{meV}$
F	0.00
С	3357.84

Магнитные моменты С-структуры понижаются до величины порядка  $\mu = 0.2 \ \mu_B$ , что обуславливает большую величину разности между энергиям F- и С-состояний в монослое LMO(1)/ВТО. Отметим, также, что F-упорядочение соответствует минимуму энергии для всех рассмотренных гетероструктур с одним магнитным слоем и подложкой ВТО.

На Рисунке 3.65 приведена полная плотность n(E) состояний С–упорядоченной гетероструктуры LMO(1)/ВТО. На Рисунке 3.66 приводятся вклады 2s–орбиталей атомов кислорода и 5d-орбиталей марганца магнитного слоя LMO(1). Вклад других орбиталей указанных атомов, атомов подложки, а также всех орбиталей атомов кальция на их фоне является малым и не приводится.



Рис. 3.65: Полная плотность *n(E)* состояний С-упорядоченной гетероструктуры LMO(1)/BTO

Из картин плотности состояния n(E) следует, что С–упорядоченная гетероструктура LMO(1)/ВТО является металлом. Состояния с различными направлениями спинового момента распределены симметрично.

На Рисунке 3.67 приведена полная плотность n(E) состояний ферромагнитно упорядоченной гетероструктуры LMO(1)/ВТО. На Рисунке 3.68 приводятся вклады 2s–орбиталей атомов кислорода и 5d-орбиталей марганца магнитного слоя LMO(1). Вклад других орбиталей указанных атомов, атомов подложки, а также всех орбиталей атомов кальция на их фоне является малым и не приводится.



Рис. 3.66: Вклады 2р–орбиталей атомов кислорода и 5d–орбиталей марганца магнитного слоя LMO(1) в полную плотность состояний *n*(*E*) С–упорядоченной гетероструктуры LMO(1)/ВТО



Рис. 3.67: Полная плотность *n*(*E*) состояний ферромагнитно-упорядоченной гетероструктуры LMO(1)/BTO

Из картин плотности состояния n(E) следует, что ферромагнитно–упорядоченная гетероструктура LMO(1)/ВТО является металлом. Вблизи энергии Ферми плотности состояний  $n_{\uparrow}(E)$  и  $n_{\downarrow}(E)$  распределены несимметрично, т.е. наблю-



Рис. 3.68: Вклады 2р–орбиталей атомов кислорода и 5d–орбиталей марганца магнитного слоя LMO(1) в полную плотность состояний *n*(*E*) ферромагнитно-упорядоченной гетероструктуры LMO(1)/BTO

дается поляризация состояний.

Значения магнитных моментов на атомах марганца и полный магнитный момент, приходящийся на суперъячейку LMO(1)/ВТО, для магнитных упорядочений F– и C–типа приведены в Таблице 3.27. Значения приводятся для суперъячеек из сорока шести атомов.

Таблица 3.27: Магнитный момент на атомах	х Mn суперъячейки из сорока шести атомов
гетероструктур	ы LMO(1)/BTO

Magnetic order	$\mu$ (Mn <sub>1</sub> ), $\mu$ <sub>B</sub>	$\mu$ (Mn <sub>2</sub> ), $\mu$ <sub>B</sub>
F	-3.19	_
С	0.23	0.29

Двойной слой LMO на подложке ВТО. Полученные в результате расчётов величины полных энергий, приходящихся на пятьдесят шесть атомов (суперьячейка LMO(2)/BTO(4)) магнитных упорядочений А–, F–, С– и G–типов, располагаются в порядке возрастания следующим образом: F – C – G – A (приведены в Таблице 3.28).

Таблица 3.28: Энергии А-, F-, C- и G-типов упорядочений, приходящиеся на суперъячейку из пятидесяти шести атомов гетероструктуры LMO(2)/ВТО. Отсчитываются от минимального

зпачения.					
$\Delta E = E - E_{min},  \mathrm{meV}$					
553.52					
0.00					
378.08					
382.16					

Ферромагнитно-упорядоченный уровень отделён от остальных промежутком порядка 300 meV.

На Рисунке 3.69 приведена полная плотность n(E) состояний ферромагнитно–упорядоченной гетероструктуры LMO(2)/ВТО. На Рисунке 3.70 приводятся вклады 2s–орбиталей атомов кислорода и 5d-орбиталей марганца магнитного слоя LMO(2). Вклад других орбиталей указанных атомов, атомов подложки, а также всех орбиталей атомов кальция на их фоне является малым и не приводится.



Рис. 3.69: Полная плотность *n*(*E*) состояний ферромагнитно–упорядоченной гетероструктуры LMO(2)/ВТО

Из картин плотности состояния *n*(*E*) следует, что ферромагнитно–упорядоченная гетероструктура LMO(2)/ВТО является металлом. Вблизи энергии Фер-



Рис. 3.70: Вклады 2р–орбиталей атомов кислорода и 5d–орбиталей марганца магнитного слоя LMO(2) в полную плотность состояний *n*(*E*) ферромагнитно–упорядоченной гетероструктуры LMO(2)/BTO

ми плотности состояний  $n_{\uparrow}(E)$  и  $n_{\downarrow}(E)$  распределены несимметрично, т.е. наблюдается поляризация состояний.

На Рисунке 3.71 приведена полная плотность n(E) состояний С–упорядоченной гетероструктуры LMO(2)/ВТО. На Рисунке 3.72 приводятся вклады 2s–орбиталей атомов кислорода и 5d-орбиталей марганца магнитного слоя LMO(2). Вклад других орбиталей указанных атомов, атомов подложки, а также всех орбиталей атомов кальция на их фоне является малым и не приводится.



Рис. 3.71: Полная плотность n(E) состояний С-упорядоченной гетероструктуры LMO(2)/BTO



Рис. 3.72: Вклады 2р–орбиталей атомов кислорода и 5d–орбиталей марганца магнитного слоя LMO(2) в полную плотность состояний *n*(*E*) С–упорядоченной гетероструктуры LMO(2)/ВТО

Из картин плотности состояния *n*(*E*) следует, что С–упорядоченная гетероструктура LMO(2)/ВТО является металлом. Состояния с различными поляризациями распределены симметрично.

Значения магнитных моментов на атомах марганца и полный магнитный

момент, приходящийся на суперъячейку LMO(2)/ВТО, для магнитных упорядочений А–, F–, С– и G–типа приведены в Таблице 3.29. Значения приводятся для суперъячеек из пятидесяти шести атомов.

Magnetic order	$\mu$ (Mn <sub>1</sub> ), $\mu$ <sub>B</sub>	$\mu$ (Mn <sub>2</sub> ), $\mu$ <sub>B</sub>	$\mu$ (Mn <sub>3</sub> ), $\mu$ <sub>B</sub>	$\mu$ (Mn <sub>4</sub> ), $\mu$ <sub>B</sub>
A	3.12	-3.09	_	_
F	3.14	3.20	_	_
С	3.01	-3.01	3.03	-3.03
G	3.01	-3.01	-3.05	3.01

Таблица 3.29: Магнитный момент на атомах Mn суперъячейки из пятидесяти шести атомов гетероструктуры LMO(2)/ВТО

#### 3.8. Выводы по результатам расчётов магнитной структуры манганитов

Основным состоянием системы из ультратонких слоёв  $CaMnO_3$  является немагнитное C-упорядоченное состояние. В данной работе исследованы случаи толщины N = 1 – 3 монослоёв. Более детальные исследования упорядочений, выходящих за рамки A, F, C и G-типов, которые в данной работе с целью упрощения изложения не приводятся, подтверждают это утверждение. Результат для тонких плёнок, таким образом, отличается от результата как теоретических расчётов для объёма [9], так и от экспериментальных [1].

Значения магнитных моментов на атомах Mn монослоя выше объёмных [9], однако дальнейшее увеличение числа монослоев N приводит к уменьшению атомного магнитного момента  $\mu$ (Mn) на поверхности до значения  $2.5\mu_B$  (N = 3), остающегося постоянным для N > 3. Магнитный момент на атомах Mn внутренних слоёв падает в среднем на  $0.2\mu_B$  при переходе к следующему внутреннему слою, приближаясь к объемному значению. Необходимо подчеркнуть, что атомные заряды и магнитные моменты удовлетворяют основным требованиям симметрии слоя, что свидетельствует о достоверности численных результатов.

Энергетические интервалы между уровнями, соответствующими различным упорядочения  $\Delta E^{surf} \sim 1$  eV, что на порядок выше такового в объёмах. Плотности состояний всех рассмотренных типов упорядочения симметричны по спиновым плотностям обоих знаков, однако ферромагнитные состояния (отстоящие от С-состояния на величину 0.5 eV) характеризуются почти полной поляризацией состояний вблизи уровня Ферми.

Результаты расчётов гетероструктур удобно свести к двум противоположным результатам, рассматривая затем промежуточные случаи. В гетероструктуре CMO/STO основным типом магнитного упорядочения является С-тип. Разница между энергетическими уровнями сравнима с результатами вычислений в объёмах [9, 15]. Магнитный момент как моно- и двухслойной структуры, выше объёмных значений (порядка 2.8  $\mu_B$ ).

В случае ВМО/ВТО основным состоянием является ферромагнитное. Отметим, что величина энергии G-состояния близка к значению для ферромагнитного состояния, с разницей порядка 10 meV. Магнитные моменты атомов Mn магнитных упорядочений A, F и C-типов выше значений, полученных в теоретических расчётах другими авторами для кубического BMO (значение в данной работе в пределах от 2.62  $\mu_B$  до 2.80  $\mu_B$  против 2.50  $\mu_B$  [12], а также 2.50 – 2.90  $\mu_B$  для различных способов расчёта у [68]).

Ферромагнитное состояние в обоих этих случаях и в ультратноких плёнках СМО характеризуется почти полностью поляризованной по спину плотностью состояний.

Расчёты промежуточных случаев СМО/ВТО и ВМО/STO дают различные основные состояния для числа монослоёв N = 1 и 2. Подложки SrTiO<sub>3</sub> и ВаТiO<sub>3</sub> сильно влияют на свойства исследуемых гетероструктур, так что основным состоянием монослоёв ВМО(1)/STO является C-упорядоченное, а для CMO(1)/ВТО - ферромагнитно-упорядоченное, тогда как при увеличении числа слоёв основной тип упорядочения меняется на F- (или C-) соответственно.

В объёмном состоянии LaMnO<sub>3</sub> представляет собой структуру с симметрией Pnma, в которой важную роль играет эффект Яна-Теллера. В данной работе искажениями пренебрагалось, т.к. ставилась задача расчёта структур, соответствующих эпитаксиальному росту ультратонкого слоя в 1-2 атома. Расчёты показывают, что на подложках SrTiO<sub>3</sub> и BaTiO<sub>3</sub> имеется тенденция к обнулению магнитного момента на первом слое LMO (около вакуумного промежутка) с образованием состояния, обладающего значительно большей энергией, чем структуры А, F, C или G-типов.

Разность энергий между магнитными упорядочениями различных типов в LMO/STO и LMO/BTO, кроме вышеупомянутых нестандартных состояний, того же порядка, что и в объёмном LMO и отличается в 2-3 раза. Магнитные моменты атомов Mn всех типов упорядочения выше известных теоретических данных (2.99  $\mu_B$  [9]). В отличии от предыдущей группы структур с магнитным слоем СМО или BMO, ферромагнитное упорядочение в данном случае не позвоялет сделать вывода о наличии полуметаллической зонной структуры. В этом случае можно говорить только о некоторой степени поляризации состояний.

# Глава 4. Результаты расчёты магнитной анизотропии интеркалированного графена

#### 4.1. Магнитная анизотропия тонких плёнок Ni, Fe и Co

В данной работе исследуются магнитные свойства плёнок Fe, Co и Ni, выращенных эпитаксиально на подложках Ni и Co (111). Плёнка Fe отвечает нехарактерной для неё кристаллической решётке ГЦК-типа с постоянной решётки Ni a = 3.52 Å (о построении решётки см. п. 2.2).

При учете спин-орбитального взаимодействия («spin-orbital interaction», SOI) полная энергия  $E^{tot}(\theta, \phi)$  зависит от двух углов  $\theta$  и  $\phi$ , которые задают направление оси квантования спина. В данной работе зависимость от азимутального угла  $\phi$  не рассматривается.

Определение энергии каждой структуры осуществляется в два этапа. На первом вычисляются самосогласованные значения плотности электронов и атомных магнитных моментов  $\mu_i$ , для коллинеарных магнитных структур без учета SOI, когда ось квантования совпадает с осью Z, перпендикулярной поверхности. Для определения энергии системы при изменении направления намагниченности используется теорема [69] ("local force theorem"), согласно которой изменением  $E^{dc}$  в первом порядке по углу  $\theta$  можно пренебречь (об энергии  $E^{dc}$  подробнее в п. 1.3). Поэтому, на втором этапе при заданных модулях намагниченности учитывается SOI и вычисляются только зависимости  $E^{band}(\theta)$  и  $E^{MD}(\theta)$  (классическая энергия магнитного диполь-дипольного взаимодействия), где  $\theta$  – угол между осью Z, перпендикулярной подложке, и направлением магнитного момента  $\mu_i$ .

В дальнейшем будут использоваться такие величины, как  $\Delta E^{band} = E_{\perp}^{band} - E_{\parallel}^{band}$  и  $\Delta E^{MD} = E_{\perp}^{MD} - E_{\parallel}^{MD}$  (значки  $\perp$  и || соответствуют углам  $\theta$ , равным соответственно 0° и 90°, отсчитываемым от нормали к поверхности плёнки). Зонная энергия суперъячейки определяется выражением

$$E^{band}(\theta) = K_0 + K_1 cos^2 \theta + K_2 cos^4(\theta) + \dots$$
(4.36)

$$\Delta E^{band} = E^{band} \left(0^{\circ}\right) - E^{band} \left(90^{\circ}\right) = K_1 + K_2 + \dots$$
(4.37)

Для выяснения знака и величин коэффициентов  $K_1$  и  $K_2$  в настоящей работе используется следующий приём. Рассматривается только угловая часть энергии анизотропии (т.е. за вычетом коэффициента  $K_0$ ), которая в дальнейшем обозначается как  $E_{deg}^{band}(\theta)$ . Таким образом,

$$E^{band}(\theta) = K_0 + E^{band}_{deg}(\theta) = K_0 + K_1 cos^2(\theta) + K_2 cos^4(\theta) + \dots$$
(4.38)

Рассматривается график следующей функции

$$\delta E^{band}(\theta) = \frac{E^{band}_{deg}(\theta)}{\Delta E^{band}} \approx \frac{K_1 cos^2 \theta + K_2 cos^4 \theta}{K_1 + K_2}$$
(4.39)

График этой функции проходит через точки 1 и 0 при  $\theta = 0^{\circ}$  и  $\theta = 90^{\circ}$ , отклоняяся в середине от кривой  $cos^2\theta$  в зависимости от величины и знака  $K_2$ . Важными здесь являются следующие случаи:

- 1)  $|K_2| << |K_1|$ . В этом случае  $E^{band}_{deq}(\theta)/\Delta E^{band} \rightarrow cos^2 \theta$ .
- 2)  $|K_2|>>|K_1|.$  Тогда  $E^{band}_{deg}(\theta)/\Delta E^{band} \to cos^4 heta$
- 3)  $K_2 \sim K_1$ . В этом случае кривая  $E^{band}_{deg}(\theta)/\Delta E^{band} \rightarrow (cos^2 + cos^4\theta)/2$
- 4)  $|K_2| \sim |K_1|, K_1 > 0, K_2 < 0$ . Принимая  $|K_1| = \alpha |K_2|$ , получим выражение

$$\frac{E_{deg}^{band}(\theta)}{\Delta E^{band}} \approx \frac{\alpha \cos^2 \theta - \cos^4 \theta}{\alpha - 1}$$
(4.40)

Эта кривая, в отличии от остальных трёх, между крайними точками распологается «правее» кривой  $cos^2\theta$ .

В дальнейшем для анализа анизотропии в тонких плёнках строятся графики всех четырёх упомянутых выше предельных кривых (для четвёртого случая  $\alpha$  принимается равной трём). Близость кривой, построенной по результатам расчётов, к одному из предельных случаев позволяет говорить об отношении коэффициентов  $K_1$  и  $K_2$ , а также о знаке последнего. По рассчитанным значениям  $\Delta E^{band}$  можно определить численные значения этих коэффициентов.

#### 4.1.1. Свободные плёнки Ni(111)

График угловой анизотропии энергии  $\delta E^{band}(\theta)$  тонкой плёнки Ni(1) приведён на Рисунке 4.73. Кривая проходит близко к предельной кривой третьего типа (т.е. отвечающей случаю  $K_2 \sim K_1$ ), описываемой выше.



Рис. 4.73: Чёрные квадраты - построенные на основе результатов расчёта величины  $\delta E^{band}(\theta) = E^{band}_{deg}(\theta) / \Delta E^{band}$  (см. формулы (4.36) и (4.37)) монослоя Ni(1); сплошная кривая – график  $\cos^2\theta$ , в левую сторону пунктиром –  $(\cos^2\theta + \cos^4\theta)/2$  и  $\cos^4\theta$ , правее – случай, описываемый кривой (4.40) с  $\alpha = 3$ .

Величина энергии  $\Delta E^{band}$  для монослоя Ni равна 0.76 meV. C учётом соотношения коэффициентов можно заключить, что  $K_1 \approx K_2 \approx 0.38$  meV.

Для числа слоёв N=1–6 значения  $\Delta E^{band}$  и  $\Delta E^{DD}$  приведены в Таблице 4.30. Знаки обеих величин положительны, следовательно полная энергия больше нуля и магнитный момент плёнок лежит параллельно поверхности (111).

		-				
Число слоёв	1	2	3	4	5	6
$\Delta E^{band}$ , meV	0.76	0.56	0.16	0.34	1.08	1.00
$\Delta E^{DD}$ , meV	0.02	0.02	0.03	0.12	0.21	0.41
$\Delta E^{total}, \mathrm{meV}$	0.78	0.58	0.19	0.46	1.29	1.41

Таблица 4.30: Значения энергий  $\Delta E^{band}$ ,  $\Delta E^{DD}$  и  $\Delta E^{total}$  свободной плёнки Ni(N) в зависимости от числа слоёв N

Величины магнитных моментов на слоях в тонких плёнках Ni(N) представлены в Таблице 4.31.

Таблица 4.31: Величины магнитных моментов на слоях в тонких плёнках Ni(N) в единицах магнетонов Бора.

Число слоёв Ni	$\mu(Ni_1)$	$\mu(Ni_2)$	$\mu(Ni_3))$	$\mu(Ni_4)$	$\mu(Ni_5)$	$\mu(Ni_6)$
1	0.87	_	_	_	_	_
2	0.71	0.71	_	_	_	_
3	0.71	0.74	0.71	_	_	_
4	0.65	0.67	0.67	0.65	_	_
5	0.63	0.65	0.62	0.65	0.63	_
6	0.69	0.70	0.66	0.66	0.70	0.69

# 4.1.2. Свободные плёнки Со со структурой ГПУ

График угловой анизотропии энергии  $\delta E^{band}(\theta)$ , одинаковый для тонких плёнок Co(1) и Co(5) с гексагональной плотноупакованной структурой, приведен на Рисунке 4.74. Кривая проходит близко к предельной кривой первого типа (т.е. отвечающей случаю  $K_2 \ll K_1$ ).



Рис. 4.74: Чёрные квадраты - построенные на основе результатов расчёта величины  $\delta E^{band}(\theta) = E^{band}_{deg}(\theta)/\Delta E^{band}$  (см. формулы (4.36) и (4.37)) тонких слоёв Co(1) и Co(5); сплошная кривая – график  $cos^2\theta$ , в левую сторону пунктиром –  $(cos^2\theta + cos^4\theta)/2$  и  $cos^4\theta$ , правее – случай, описываемый кривой (4.40) с  $\alpha = 3$ .

Величина энергии магнитной анизотропии  $\Delta E^{band} \approx K_1$  для монослоя Со равна 0.25 meV.

Для числа слоёв N=1–6 значения  $\Delta E^{band}$  и  $\Delta E^{DD}$  приведены в Таблице 4.32. При любой толщине плёнки  $\Delta E^{total} > 0$ , поэтому магнитный момент лежит параллельно поверхности плёнки.

Таблица 4.32: Значения энергий  $\Delta E^{band}$  и  $\Delta E^{DD}$  свободной плёнки ГПУ Со(N) в зависимости от числа слоёв N

Число слоёв	1	2	3	4	5	6
$\Delta E^{band}$ , meV	0.25	0.20	0.09	-0.32	-0.42	-0.15
$\Delta E^{DD}$ , meV	0.09	0.15	0.23	0.38	0.79	1.09
$\Delta E^{total}, \mathrm{meV}$	0.34	0.35	0.32	0.06	0.37	0.94

Величины магнитных моментов на слоях в тонких плёнках ГПУ Co(N) представлены в Таблице 4.33.

			-			
Число слоёв Со	$\mu(Co_1)$	$\mu(\mathrm{Co}_2)$	$\mu(Co_3)$	$\mu(\text{Co}_4)$	$\mu(Co_5)$	$\mu(Co_6)$
1	1.98	_	—	—	_	_
2	1.74	1.74	—	—	—	-
3	1.74	1.70	1.74	—	_	_
4	1.77	1.70	1.70	1.77	_	_
5	1.72	1.66	1.61	1.66	1.72	_
6	1.75	1.67	1.64	1.64	1.67	1.75

Таблица 4.33: Величины магнитных моментов на слоях в тонких плёнках Co(N) в единицах магнетонов Бора.

# 4.1.3. Свободные плёнки Со(111)

Для числа слоёв N = 1–6 тонкой плёнки Со со структурой Ni(111) значения  $\Delta E^{band}$  и  $\Delta E^{DD}$  приведены в Таблице 4.34. Величина полной энергии  $\Delta E^{total}$  достигает минимального значения при N = 3.

Таблица 4.34: Значения энергий  $\Delta E^{band}$  и  $\Delta E^{DD}$  свободной плёнки Co(N) в зависимости от числа слоёв N

Число слоёв	1	2	3	4	5	6
$\Delta E^{band}$ , meV	0.25	0.18	-0.30	-0.39	-0.29	-0.41
$\Delta E^{DD}$ , meV	0.09	0.13	0.20	0.45	0.71	1.00
$\Delta E^{total}, \mathrm{meV}$	0.34	0.31	-0.10	0.06	0.42	0.59

Величины магнитных моментов на слоях в тонких плёнках Co(N) представлены в Таблице 4.35.

Таблица 4.35: Величины магнитных	моментов	на слоях	в тонких	плёнках	Co(N) в	единицах
	магнетонс	ов Бора.				

Число слоёв Со	$\mu(Co_1)$	$\mu(\mathrm{Co}_2)$	$\mu(Co_3)$	$\mu(Co_4)$	$\mu(Co_5)$	$\mu(Co_6)$
1	1.98	_	—	_	_	_
2	1.74	1.74	_	_	_	—
3	1.74	1.72	1.74	_	_	—
4	1.72	1.66	1.66	1.72	_	_
5	1.71	1.66	1.57	1.66	1.71	—
6	1.75	1.68	1.64	1.64	1.68	1.75

#### 4.1.4. Свободные плёнки Fe(111)

График угловой анизотропии энергии  $\delta E^{band}(\theta)$ , общий для тонких плёнок Fe(1) и Fe(6), приведён на Рисунке 4.75. Кривая проходит близко к предельной кривой первого типа (т.е. отвечающей случаю  $K_2 \ll K_1$ ).



Рис. 4.75: Чёрные квадраты - построенные на основе результатов расчёта величины  $\delta E^{band}(\theta) = E^{band}_{deg}(\theta)/\Delta E^{band}$  (см. формулы (4.36) и (4.37)) тонких плёнок Fe(1) и Fe(6); сплошная кривая – график  $cos^2\theta$ , в левую сторону пунктиром –  $(cos^2\theta + cos^4\theta)/2$  и  $cos^4\theta$ , правее – случай, описываемый кривой (4.40) с  $\alpha = 3$ .

Величина энергии  $\Delta E^{band} \approx K_1$  для монослоя Fe равна -0.92 meV. Для числа слоёв N=1-6 значения  $\Delta E^{band}$  и  $\Delta E^{DD}$  приведены в Таблице 4.36. Значения  $\Delta E^{total}$  показывают, что упорядочение плёнок Fe(111) толщиной выше N = 3 происходит параллельно поверхности.

Число слоёв	1	2	3	4	5	6
$\Delta E^{band}$ , meV	-0.92	-1.34	-0.27	-0.20	-0.22	-0.38
$\Delta E^{DD}$ , meV	0.15	0.26	0.14	0.47	0.47	0.53
$\Delta E^{total}, \mathrm{meV}$	-0.77	-1.07	-0.13	0.27	0.26	0.16

Таблица 4.36: Значения энергий  $\Delta E^{band}$  и  $\Delta E^{DD}$  свободной плёнки Fe(N) в зависимости от числа слоёв N

Величины магнитных моментов на слоях в тонких плёнках Fe(N) представлены в Таблице 4.37.

Число слоёв Fe	$\mu(\text{Fe}_1)$	$\mu(\text{Fe}_2)$	$\mu(\text{Fe}_3)$	$\mu(\text{Fe}_4)$	$\mu(\text{Fe}_5)$	$\mu(\text{Fe}_6)$
1	2.54	_	—	_	—	—
2	2.22	2.22	_	_	_	_
3	1.75	0.18	1.75	_	—	—
4	1.86	0.89	0.89	1.86	_	—
5	1.72	0.44	0.56	0.44	1.72	—
6	1.75	0.82	0.10	0.09	0.82	1.76

Таблица 4.37: Величины магнитных моментов на слоях в тонких плёнках Fe(N) в единицах магнетонов Бора.

# 4.1.5. Тонкие плёнки (111) Co(N)/Ni(6)

Для числа слоёв N = 1–6 значения  $\Delta E^{band}$  и  $\Delta E^{DD}$  приведены в Таблице 4.38. Полная энергия  $E^{total}$  меньше нуля только для N = 1.

Таблица 4.38: Значения энергий  $\Delta E^{band}$  и  $\Delta E^{band}$  системы Co(N)/Ni в зависимости от числа слоёв N

Число слоёв	1	2	3	4	5	6
$\Delta E^{band}$ , meV	-0.17	-0.01	-0.10	-0.08	-0.20	-0.20
$\Delta E^{DD}$ , meV	0.07	0.13	0.19	0.45	0.72	0.96
$\Delta E^{total}$ , meV	-0.11	0.12	0.10	0.37	0.52	0.76

Величины магнитных моментов на слоях в тонких плёнках Co(N)/Ni представлены в Таблице 4.39.

Таблица 4.39: Величины магнитных моментов на слоях Со в тонких плёнках Co(N)/Ni в единицах магнетонов Бора.

Число слоёв	$\mu(Co_1)$	$\mu(\mathrm{Co}_2)$	$\mu(Co_3)$	$\mu(Co_4)$	$\mu(Co_5)$
1	1.74	_	_	_	_
2	1.73	1.70	_	_	_
3	1.74	1.68	1.64	_	_
4	1.72	1.67	1.61	1.64	_
5	1.75	1.69	1.65	1.65	1.66

#### 4.1.6. Тонкие плёнки (111) Fe(N)/Ni(6)

Угловая анизотропия энергии  $\delta E^{band}(\theta)$  слоёв Fe, относящихся к тонким плёнкам Fe(1)/Ni(6), соответствует случаю  $K_2 << K_1$ . Полученные ниже величины относятся только к слоям Fe на немагнитной подложке Ni.

Величина энергии  $\Delta E^{band} \approx K_1$  для монослоя Fe на подложке Ni(6) равна -0.88 meV.

Для числа слоёв N = 1–6 значения  $\Delta E^{band}$  и  $\Delta E^{DD}$  приведены в Таблице 4.40).

Таблица 4.40: Значения энергий  $\Delta E^{band}$  и  $\Delta E^{band}$  системы Fe(N)/Ni в зависимости от числа

слоёв N									
Число слоёв	1	2	3	4	5	6			
$\Delta E^{band}$ , meV	-0.88	-0.55	-0.38	-0.25	-0.56	-0.12			
$\Delta E^{DD}$ , meV	0.12	0.22	0.14	0.39	0.45	0.60			
$\Delta E^{total}$ , meV	-0.76	-0.33	-0.24	0.13	-0.11	0.48			

Величины магнитных моментов на слоях в тонких плёнках Fe(N)/Ni представлены в Таблице 4.41.

Таблица 4.41: Величины магнитных моментов на слоях Fe в тонких плёнках Fe(N)/Ni в единицах магнетонов Бора.

Число слоёв	$\mu(\text{Fe}_1)$	$\mu(\text{Fe}_2)$	$\mu(\text{Fe}_3)$	$\mu(\text{Fe}_4)$	$\mu(\text{Fe}_5)$	$\mu(\text{Fe}_6)$
1	2.33	_	—	_	—	—
2	2.18	2.38	—	_	—	_
3	1.79	0.21	1.51	_	—	_
4	1.75	0.52	0.63	1.69	—	_
5	1.71	0.01	0.42	0.88	1.45	—
6	1.72	0.77	0.37	0.73	0.99	1.38

#### 4.2. Интеркалированный графен

#### 4.2.1. Системы Gr/Ni

График угловой анизотропии энергии  $\delta E^{band}(\theta)$  тонкой плёнки Gr/Ni(1) приведён на Рисунке 4.76. Кривая проходит близко к предельной кривой четвёр-

того типа (отвечающей случаю  $\alpha = 3$ ). При дальнейшем увеличении толщины плёнки происходит увеличение значения коэффициента  $K_2$ .



Рис. 4.76: Чёрные квадраты - полученные в результате расчёта данные, пересчитанные на величину  $\delta E^{band}(\theta) = E^{band}_{deg}(\theta)/\Delta E^{band}$  (см. формулы (4.36) и (4.37)) монослоя Gr/Ni(1); сплошная кривая – график  $cos^2\theta$ , в левую сторону пунктиром –  $(cos^2\theta + cos^4\theta)/2$  и  $cos^4\theta$ , правее – случай, описываемый кривой (4.40) с  $\alpha = 3$ .

Величина энергии  $\Delta E^{band}$  монослоя Gr/Ni(1) равна 0.20 meV. С учётом соотношения коэффициентов ( $|K_1| \approx 3|K_2|$ ) можно заключить, что  $K_1 \approx 0.29$  meV,  $K_2 \approx -0.10$  meV.

Для числа слоёв N=1–6 значения  $\Delta E^{band}$  и  $\Delta E^{DD}$  приведены в Таблице 4.42. Знаки обеих величин положительны, следовательно полная энергия больше нуля и магнитный момент плёнок всегда лежит параллельно поверхности (111).

Число слоёв	1	2	3	4	5	6
$\Delta E^{band}$ , meV	0.20	0.83	0.14	0.23	0.21	0.02
$\Delta E^{DD}$ , meV	0.01	0.01	0.02	0.12	0.19	0.29
$\Delta E^{total}$ , meV	0.20	0.84	0.16	0.34	0.40	0.31

Таблица 4.42: Значения энергий  $\Delta E^{band}$ ,  $\Delta E^{DD}$  и  $\Delta E^{total}$  системы Gr/Ni(N) в зависимости от числа слоёв N

Величины магнитных моментов на слоях в тонких плёнках Gr/Ni(N) представлены в Таблице 4.43.

Число слоёв Ni	$\mu(Ni_1)$	$\mu(Ni_2)$	$\mu(Ni_3)$	$\mu(Ni_4)$	$\mu(Ni_5)$	$\mu(Ni_6)$
1	0.53	_	_	_	_	—
2	0.53	0.57	_	_	_	_
3	0.48	0.63	0.65	_	_	_
4	0.50	0.62	0.69	0.68	_	_
5	0.47	0.57	0.62	0.67	0.65	-
6	0.49	0.58	0.63	0.66	0.69	0.67

Таблица 4.43: Величины магнитных моментов на слоях в тонких плёнках Gr/Ni в единицах магнетонов Бора.

#### 4.2.2. Система Gr/Co.

Угловая анизотропия  $\delta E^{band}(\theta)$  тонкой плёнки Gr/Co(1) соответствует случаю  $K_2 << K_1$ .

Величина энергии  $\Delta E^{band} \approx K_1$  для монослоя Gr/Co(1) равна -0.85 meV.

Для числа слоёв N=1–6 значения  $\Delta E^{band}$  и  $\Delta E^{DD}$  приведены в Таблице 4.44.

Таблица 4.44: Энергии  $\Delta E^{band}$ ,  $\Delta E^{DD}$  и  $\Delta E^{total}$  системы Gr/Co(N) в зависимости от числа слоёв N

Число слоёв	1	2	3	4	5	6
$\Delta E^{band}$ , meV	-0.85	0.03	-0.37	-0.07	-0.05	-0.31
$\Delta E^{DD}$ , meV	0.05	0.10	0.15	0.41	0.65	0.90
$\Delta E^{total}, \mathrm{meV}$	-0.79	0.13	-0.22	0.34	0.60	0.59

Величины магнитных моментов на слоях в тонких плёнках Gr/Co(N) представлены в Таблице 4.45.

Число слоёв Со	$\mu(Co_1)$	$\mu(\mathrm{Co}_2)$	$\mu(Co_3)$	$\mu(\text{Co}_4)$	$\mu(Co_5)$	$\mu(Co_6)$
1	1.56	_	_	_	_	_
2	1.49	1.66	_	_	_	-
3	1.44	1.60	1.67	_	_	_
4	1.47	1.56	1.63	1.69	_	_
5	1.46	1.57	1.56	1.63	1.67	_
6	1.47	1.57	1.59	1.59	1.64	1.69

Таблица 4.45: Величины магнитных моментов на слоях в тонких плёнках Gr/Co. Даны в единицах магнетонов Бора.

#### 4.2.3. Система Gr/Fe.

Угловая анизотропия  $E_{deg}^{band}(\theta)$  тонкой плёнки Gr/Fe(1) соответствует случаю  $K_2 << K_1$ . Величина энергии  $\Delta E^{band} \approx K_1$  для монослоя Gr/Fe(1) оказалась равна -0.93 meV. Для числа слоёв N=1–6 значения  $\Delta E^{band}$  и  $\Delta E^{DD}$  приведены в Таблице 4.46. Полная энергия положительна только начиная с толщины N = 6.

Таблица 4.46: Значения энергий  $\Delta E^{band}$ ,  $\Delta E^{DD}$  и  $\Delta E^{total}$  системы Gr/Fe(N) в зависимости от числа слоёв N

Число слоёв	1	2	3	4	5	6
$\Delta E^{band}$ , meV	-0.93	-0.53	-0.11	-0.62	-0.37	-0.40
$\Delta E^{DD}$ , meV	0.10	0.07	0.07	0.28	0.36	0.49
$\Delta E^{total},  \mathrm{meV}$	-0.83	-0.46	-0.04	-0.34	-0.01	0.09

Величины магнитных моментов на слоях в тонких плёнках Gr/Fe(N) представлены в Таблице 4.47.

			-			
Число слоёв Fe	$\mu(\text{Fe}_1)$	$\mu(\text{Fe}_2)$	$\mu(\text{Fe}_3)$	$\mu(\text{Fe}_4)$	$\mu(\text{Fe}_5)$	$\mu(\text{Fe}_6)$
1	2.07	_	_	_	_	—
2	1.18	1.68	_	_	_	—
3	0.99	0.93	1.41	_	_	_
4	1.16	0.67	0.26	1.53	_	_
5	1.18	0.77	0.66	0.33	1.62	_
6	1.15	0.83	0.83	0.53	0.66	1.68

Таблица 4.47: Величины магнитных моментов на слоях в тонких плёнках Gr-Fe в единицах магнетонов Бора.

# 4.3. Выводы по результатам расчёта анизотропии ультратонких плёнок Ni, Fe, Co, Gr/Ni, Gr/Fe и Gr/Co

Зависимость  $E^{band}(\theta)$  для монослоя никеля хорошо аппроксимируется выражением (4.36) при  $K_1 \approx K_1 = 0.38$  meV. Для аналитического описания зависимости  $E^{band}(\theta)$  монослоя Fe достаточно всего лишь одной константы анизотропии  $K_1^{Fe} \approx \Delta E^{band} = 0.92$  meV. Вычисленное нами значение близко к величине  $K_1^{Fe} = 0.7$  meV/atom (1.36 erg/cm<sup>2</sup>) в системе Fe/MgO [70]. Динамика изменения величин  $\Delta E^{band}$  и  $\Delta E^{MD}$  с увеличением толщины плёнок Ni(111) и Fe(111), выраженной в числе монослоев N, показана на Рис. 4.77.

Из рисунка 4.77а следует, что в случае никеля магнитному моменту выгодно ориентироваться вдоль поверхности. Поэтому свободные слои Ni(111) даже без учета магнито-дипольного взаимодействия всегда упорядочиваются в плоскости (111). Для железа при числе монослоёв N  $\leq$  3 (Рис. 4.77b) величина  $\Delta E^{band}$ < 0, и, так как  $|\Delta E^{band}| > |\Delta E^{MD}|$ , атомные магнитные моменты, наоборот, упорядочиваются перпендикулярно поверхности. В случае более толстых пленок (N  $\geq$  4) магнито-дипольное взаимодействие меняет перпендикулярную ориентацию магнитного момента системы Fe(111) на продольную (в плоскости плёнки).

Расчеты, проведенные для пленок железа, покрытых графеном, показали, что наличие графена, уменьшающего атомные магнитные моменты атомов на границе раздела, приводит к уменьшению главным образом вклада магнитодипольного взаимодействия (Рис. 4.77d). Значения же  $\Delta E^{band}$  при этом меняются несущественно. В итоге изменение перпендикулярной намагниченности пленки



Рис. 4.77: Зависимости изменений энергий  $\Delta E^{band}$ ,  $\Delta E^{MD}$  и  $\Delta E^{tot}$  от толщины пленок никеля (a, c) и железа (b, d) с чистой поверхностью (a, b) и покрытых графеном (c, d).

железа на продольную происходит при значениях  $N \ge 6$ . Таким образом, так же, как и в случае интеркалированных пленок кобальта [36–38], наличие графена на поверхности пленки железа с fcc структурой, заметно усиливает ее перпендикулярную магнитную анизотропию. Этот эффект может быть обусловлен гибридизацией C 2pz и Fe 3d электронов на границе раздела графен-железо. Поскольку графен не только усиливает магнитную анизотропию интеркалированных пленок железа, но также защищает их от воздействия атмосферного кислорода [46], такие пленки могут оказаться перспективными для практических приложений.

# Заключение

Основные результаты диссертационной работы:

- Из первых принципов методом псевдопотенциала получены значения полных энергий суперъячеек ультратонких слоёв CaMnO<sub>3</sub> и гетероструктур CaMnO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>. Показано, что типом магнитного упорядочения с минимальной энергией является антиферромагнитное упорядочение С-типа.
- 2) Вычислены значения полных энергий суперъячеек гетероструктур вида BaMnO<sub>3</sub>/BaTiO<sub>3</sub>. 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 CaMnO<sub>3</sub> и BaMnO<sub>3</sub>.
- 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.

# Список литературы

- [1] Wollan, E.O. Neutron Diffraction Study of the Magnetic Properties of the Series of Perovskite-Type Compounds [(1 x)La, xCa]MnO<sub>3</sub> / E.O. Wollan, W.C.Koehler // Phys. Rev. 1955. Vol.100 p.545.
- [2] Zener, C. Interaction between the *d*-Shells in the Transition Metals. II.
   Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure /C. Zener
   // Phys. Rev. 1951. Vol.82. p.403
- [3] Anderson, P.W. Considerations on Double Exchange / P.W. Anderson, H. Hasegawa // Phys. Rev. 1955. Vol.100. p.675.
- [4] De Gennes, P.G. Effects of Double Exchange in Magnetic Crystals / P.G. De Gennes // Phys. Rev. – 1960. – Vol.118. – p.141.
- [5] Anderson, P.W. Magnetism Vol. 1 / P.W. Anderson. New York: Academic Press, 1963. – V.201.
- [6] Kasuya, T. A Theory of Metallic Ferro- and Antiferromagnetism on Zener's Model / T. Kasuya // Progress of Theoretical Physics. – 1956. – Vol.16. – p.45.
- [7] Kubo, K. A Quantum Theory of Double Exchange. I / K. Kubo, Vol. Ohata // Journal of the Physical Society of Japan. – 1972. – Vol.33. – p.21.
- [8] Furukawa, Vol. Transport Properties of the Kondo Lattice Model in the Limit  $S=\infty$  and  $D=\infty$  / Vol.Furukawa // Journal of the Physical Society of Japan. 1994. Vol.63. p.3214.
- [9] Pickett, W. E. Electronic structure and half-metallic transport in the La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> system / W.E. Pickett, D.J. Singh // Phys. Rev. B. – 1996. – Vol.53. – p.1146.
- [10] Elemans, J.B.A.A. The crystallographic and magnetic structures of  $La_{1-x}Ba_xMn_{1-x}Me_xO_3$  (Me = Mn or Ti) / J.B.A.A. Elemans et al // Journal of Solid State Chemistry. 1971. Vol.3. p.238.

- [11] Satpathy, S. Electronic Structure of the Perovskite Oxides: La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> / S. Satpathy et al // Phys. Rev. Lett. 1996. Vol.76. p.960.
- [12] Søndenå, R. Corner- versus face-sharing octahedra in AMnO<sub>3</sub> perovskites (A = Ca, Sr and Ba) / R. Søndenå et al // Phys. Rev. B. 2007. Vol.75. p.184105.
- [13] Taguchi, H. Relationship between Angles for Mn–O–Mn and Electrical Properties of Orthorhombic Perovskite-Type Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3-x</sub>Sr<sub>x</sub>)MnO<sub>3</sub> / H. TaguchI et al // Journal of Solid State Chemistry. – 1998. – Vol.137. – p.82.
- [14] Hamdad, Vol. Theoretical analysis of the spin effect on the electronic and magnetic properties of the calcium manganese oxide CaMnO<sub>3</sub>: GGA+U calculation / Vol. Hamdad, B.Bouhafs // Physica B: Condensed Matter. – 2010. – Vol.405. – p.4595.
- [15] Filippetti, A. Magnetic Reconstruction at the (001) CaMnO<sub>3</sub> Surface / A.
   Filippetti, W.E. Pickett // Phys. Rev. Lett. 1999. Vol.83. p.4184.
- [16] Nguyen, T. T. Magnetic state of the bulk, surface and nanoclusters of CaMnO<sub>3</sub>:
   A DFT study / T.T. Nguyen et al // Physica B: Condensed Matter. 2011. Vol.406. p.3613.
- [17] Stahn, J. Magnetic proximity effect in perovskite superconductor/ferromagnet multilayers / J. Stahn et al // Phys. Rev. B. – 2005. – Vol.71. – p.140509.
- [18] Kotomin, E. A. First principles calculations of the atomic and electronic structure of LaMnO<sub>3</sub> (001) surface / E.A. Kotomin et al // Computer Modelling and New Technologies. – 2006. – Vol.10. – p.29.
- [19] King-Smith, R. D. First-principles investigation of ferroelectricity in perovskite compounds / R.D. King-Smith, D. Vanderbilt // Phys. Rev. B. – 1994. – Vol.49. – p.5828.
- [20] Tinte, S. Applications of the generalized gradient approximation to ferroelectric perovskites / S. Tinte // Phys. Rev. B. – 1998. – Vol.58. – 11959.

- [21] Cora, F. QM investigations on perovskite-structured transition metal oxides: bulk, surfaces and interfaces / F. Cora, C.R.A. Catlow // Faraday Discuss. – 1999.
   – Vol.114. – 421.
- [22] Cappellini, G. Structural properties and quasiparticle energies of cubic SrO, MgO and SrTiO<sub>3</sub> / G. Cappellini et al // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2000. – Vol.12. – p.3671.
- [23] Piskunov, S. Bulk properties and electronic structure of SrTiO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub>, PbTiO<sub>3</sub> perovskites: an ab initio HF/DFT study / S. Piskunov et al // Computational Materials Science. 2004. Vol.29. p.165.
- [24] Akhtar, M.J. Computer Simulation Studies of Strontium Titanate / M.J. Akhtar et al // Journal of the American Ceramic Society. – Vol.78. – p.421.
- [25] Abramov, Yu. A. The chemical bond and atomic displacements in SrTiO<sub>3</sub> from X-ray diffraction analysis / Yu. A. Abramov et al // Acta Crystallographica Section B. – 1995. – Vol.51. – p.942.
- [26] Landolt-Börnstein, New Series. Group III, edited by K.H. Hellwege and A.M. Hellwege. – Springer-Verlag, Berlin. 1969.
- [27] Bell, R.O. Elastic Constants of Strontium Titanate / R.O. Bell, G. Rupprecht // Phys. Rev. – 1963. – Vol.129. – p.90.
- [28] Fischer, G.J. Elasticity of CaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub> and BaTiO<sub>3</sub> perovskites up to 3.0 Gpa: the effect of crystallographic structure / G.J. Fischer et al // Physics and Chemistry of Minerals. – 1993. – Vol.20. – p.97.
- [29] Li, Z. Dielectric and elastic properties of ferroelectric materials at elevated temperature / Z. Li et al // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1996. – Vol.57. – p.1433.
- [30] Ishidate, T. Elastic Anomaly and Phase Transition of BaTiO<sub>3</sub> / T. Ishidate, S. Sasaki // Phys. Rev. Lett. 1989. Vol.62. p.67.

- [31] Geim, A. K. The rise of graphene / A.K. Geim, K.S. Novoselov // Nature Materials. – 2007. – Vol.6. – p.183.
- [32] Wintterlin, J. Graphene on metal surfaces / J. Wintterlin, M.-L. Bocquet // Surface Science. – 2009. – Vol.603. – p.1841.
- [33] Ryu, J. Fast Synthesis of High-Performance Graphene Films by Hydrogen-Free Rapid Thermal Chemical Vapor Deposition / J. Ryu et al // ACS Nano. – 2014. – Vol.8. – p.950.
- [34] Varykhalov, A. Tunable Fermi level and hedgehog spin texture in gapped graphene / A. Varykhalov et al // Nature Communications. – 2015. – Vol.6. – p.7610.
- [35] Weser, M. Electronic structure and magnetic properties of the graphene/Fe/Ni(111) intercalation-like system / M. Weser et al // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2011. – Vol.13. – p.7534.
- [36] Rougemaille, N. Perpendicular magnetic anisotropy of cobalt films intercalated under graphene / N. Rougemaille // Applied Physics Letters. – 2012. – Vol.101. – p.142403.
- [37] Coraux, J. Air-Protected Epitaxial Graphene/Ferromagnet Hybrids Prepared by Chemical Vapor Deposition and Intercalation / J. Coraux et al // J. Phys. Chem. Lett. – 2012. – Vol.3. – p.2059.
- [38] Vu, A.D. Unconventional magnetisation texture in graphene/cobalt hybrids /
   A.D. Vu // Scientific Reports. 2016. Vol.6. p.24783.
- [39] Bertoni, G. First-principles calculation of the electronic structure and EELS spectra at the graphene/Ni(111) interface / G. Bertoni // Phys. Rev. B. 2005.
   Vol.71. p.075402.
- [40] Dedkov, Yu.S. Electronic and magnetic properties of the graphene–ferromagnet interface / Yu.S. Dedkov, M. Fonin // New Journal of Physics. 2010. Vol.12. p.125004.

- [41] Popova, A.A. The role of the covalent interaction in the formation of the electronic structure of Au- and Cu-intercalated graphene on Ni(111) / A.A. Popova et al // Physics of the Solid State. – 2011. – Vol.53. – p.2539.
- [42] Kozlov, S. M. Bonding Mechanisms of Graphene on Metal Surfaces / S.M. Kozlov // J. Phys. Chem. C. – 2012. – Vol.116. – p.7360.
- [43] Matsumoto, Y. Spin orientation transition across the single-layer graphene/nickel thin film interface / Y. Matsumoto et al // J. Mater. Chem. C. – 2013. – Vol.1. – p.5533.
- [44] Parreiras, D.E. Graphene/Ni(111) surface structure probed by low-energy electron diffraction, photoelectron diffraction, and first-principles calculations / D.E. Parreiras et al // Phys. Rev. B. 2014. Vol.90. p.155454.
- [45] Dedkov, Yu.S. Graphene growth and properties on metal substrates / Yu.S.
   Dedkov, E. Voloshina // Journal of Physics: Condensed Matter. 2015. Vol.27.
   p.303002.
- [46] Dedkov, Yu.S. Graphene-protected iron layer on Ni(111) / Yu.S. Dedkov et al // Applied Physics Letters. – 2008. – Vol.93. – p.022509.
- [47] Soares, E.A. Graphene-protected Fe layers atop Ni(111): Evidence for strong Fe-graphene interaction and structural bistability / E.A. Soares et al // Phys. Rev. B. 2013. Vol.88. p.165410.
- [48] Vilkov, O. Controlled assembly of graphene-capped nickel, cobalt and iron silicides / O. Vilkov et al // Scientific Reports. – 2013. – Vol.3. – p.2168.
- [49] Grebenyuk, G.S. Intercalation synthesis of graphene-capped iron silicide atop Ni(111): Evolution of electronic structure and ferromagnetic ordering / G.S. Grebenyuk // Applied Surface Science. – 2017. – Vol.392. – p.715.
- [50] Pronin, I.I. Modification of the electronic structure of graphene by intercalation of iron and silicon atoms / I.I Pronin et al // Physics of the Solid State. – 2017. – Vol.59. – p.2063.

- [51] Дунаевский, С.М. Электронная и магнитная структура интекалированных плёнок графена / С.М. Дунаевский et al // Физика твёрдого тела. – 2018. – Т.60. – с.1202.
- [52] Giannozzi, P. Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO / P. Giannozzi et al // Journal of Physics: Condensed Matter. 2017.
   Vol.29. p.465901.
- [53] 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.
- [54] Becke, A.D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior / A.D. Becke // Phys. Rev. A. – 1988. – Vol.38. – p.3098.
- [55] 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.
- [56] Vanderbilt, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism / D. Vanderbilt // Phys. Rev. B. – 1990. – Vol.41. – p.7892.
- [57] Blöchl, P.E. Generalized separable potentials for electronic-structure calculations
   / P.E. Blöchl // Phys. Rev. B. 1990. Vol.41. p.5414.
- [58] 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.
- [59] Hohenberg, P. Inhomogeneous Electron Gas / P. Hohenberg, W. Kohn // Phys. Rev. – 1964. – Vol.136. – p.B864.
- [60] Kohn, W. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects
   / W. Kohn, L.J. Sham // Phys. Rev. 1965. Vol.140. p.A1133.

- [61] Burke, K. DFT in a nutshell / K. Burke, L.O. Wagner // International Journal of Quantum Chemistry. – 2013. – Vol.113. – p.96.
- [62] Probert, M. Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods, by Richard M. Martin / M. Probert // Contemporary Physics. – 2011. – Vol.52. – p.77.
- [63] Wang, C.S. Theory of Magnetic and Structural Ordering in Iron / C.S. Wang et al // Phys. Rev. Lett. – 1985. – Vol. 54. – p.1852.
- [64] Monkhorst, H.J. Special points for Brillouin-zone integrations / H.J. Monkhorst, J.D.Pack // Phys. Rev. B. – 1976. – Vol.13. – p.5188.
- [65] Hardy, A. Structures cristallines de deux variétés allotropiques de manganite de baryum. Nouvelle structure ABO<sub>3</sub> / A.Hardy // Acta Crystallographica. – 1962. – Vol.15. – p.179.
- [66] Dunaevsky, S.M. Ab Initio Calculations of Magnetic Properties of Perovskite Surfaces and Heterostructures / S.M. Dunaevsky, E.K. Mikhailenko // Phase Transitions, Critical and Nonlinear Phenomena in Condensed Matter. – 2016. – Vol.845. – p.105.
- [67] Dunaevsky, S.M. Magnetic Properties of CaMnO<sub>3</sub> Layers on the (100) Surface of BaTiO<sub>3</sub> / S.M. Dunaevsky, E.K. Mikhailenko // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2018. Vol.12. p.200.
- [68] Hamdad, N. The ground states properties and the spin effect on the cubic and hexagonal perovskite manganese oxide BaMnO<sub>3</sub> : GGA + U calculation / N. Hamdad // Physica B. – 2011. – Vol.406. – p.1194–1203.
- [69] 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.

[70] Dieny, B. Perpendicular magnetic anisotropy at transition metal/oxide interfaces and applications / B. Dieny, M. Chshiev // Rev. Mod. Phys. – 2017. – Vol.89. – p.025008.