

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Сибирский федеральный университет»

На правах рукописи



Ковалева Евгения Андреевна

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОНТАКТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В
ИНТЕРФЕЙСАХ НА ОСНОВЕ НЕКОТОРЫХ 0D И 1D
НАНООБЪЕКТОВ И ФЕРРОМАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ
МЕТОДАМИ КВАНТОВОЙ ХИМИИ**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

кандидат физико-математических наук

Кузубов Александр Александрович

Красноярск – 2016

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
1 Интерфейсы нанообъектов различного состава и структуры с магнитными подложками	10
2 Теоретические методы и подходы	22
2.1 Метод функционала плотности	22
2.1.1 Приближение локальной плотности, обобщенное градиентное приближение	23
2.1.2 Метод DFT-D3	26
2.1.3 Использование поправки Хаббарда для расчета сильно коррелированных систем	27
2.2 Подходы к описанию волновой функции в молекулярных и периодических системах	28
2.2.1 Псевдопотенциалы Вандербиля	32
2.2.2 PAW потенциалы	36
2.3 Методы оптимизации геометрии и электронной структуры	37
2.3.1 Метод сопряженных градиентов	38
2.4 Методы поиска переходного состояния	39
2.4.1 Метод упругой ленты	39
3 Взаимодействие поверхностей ферромагнитных металлов с 0D и 1D нанообъектами	43
3.1 Взаимодействие углеродных и BN нанотрубок с поверхностями Ni(111) и Co(0001)	43
3.1.1 Методы и объекты моделирования	43
3.1.2 Взаимодействие углеродных и BN нанотрубок хиральности (n,0) с поверхностями Ni(111) и Co(0001)	46
3.1.3 Взаимодействие углеродных и BN нанотрубок хиральности (5,5) с поверхностями Ni(111) и Co(0001)	53
3.1.4 Анализ распределения плотности заряда в исследуемых системах	57
3.2 Взаимодействие фуллерена C ₆₀ с поверхностью Fe(100)	60
4 Взаимодействие 0D и 1D нанообъектов с поверхностью La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃	73
4.1 Взаимодействие углеродных нанотрубок с поверхностью LSMO(001)	73
4.1.1 Взаимодействие углеродных нанотрубок с поверхностью LSMO(001), оканчивающейся слоем Sr-O	74
4.1.2 Взаимодействие углеродных нанотрубок с поверхностью LSMO(001), оканчивающейся слоем Mn-O	79
4.2 Взаимодействие фуллерена C ₆₀ с поверхностью LSMO(001), оканчивающейся слоем Mn-O	82
5 Исследование механизма разложения Ir(асас)(CO) ₂	91
5.1 Механизм разложения Ir(асас)(CO) ₂ в газовой фазе	92
5.2 Механизм разложения Ir(асас)(CO) ₂ на поверхности Fe(001)	97
Выводы	105
Список литературы	107

Актуальность работы. Основной задачей современного материаловедения является создание материалов с заданными свойствами. Применение методов квантовой химии помогает без проведения дорогостоящего эксперимента определить наиболее перспективные для использования в той или иной области составы материалов. Особый интерес исследователей привлекают композитные материалы, обладающие широкой вариативностью свойств. При этом важную роль в формировании таких композитов играют контактные взаимодействия между их составляющими. Изучение данных процессов экспериментальными методами в значительной степени затруднено. В то же время, квантово-химическое моделирование позволяет визуализировать изменения атомной и электронной структуры материалов при контакте друг с другом.

Одной из интенсивно развивающихся областей современной электроники является такое ее направление, как спинтроника, важным вопросом которой является поиск новых материалов спиновых фильтров. В отличие от планарных структур, таких как графен и h-BN, возможность использования в этих целях соответствующих нанотрубок до настоящего момента не изучена. Широкое применение в устройствах спинтроники находит также фуллерен C_{60} .

В отличие от традиционных ферромагнитных материалов (Fe, Co, Ni), полуметаллический материал $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ (LSMO) обладает существенно большими значениями спиновой поляризации. В случае взаимодействия с LSMO можно ожидать еще больших значений спиновой поляризации фуллерена и углеродных нанотрубок. При этом с целью выявления роли атомов 3d металла целесообразно рассмотреть различные варианты терминирования поверхности LSMO.

Другим перспективным направлением исследований в области контактных взаимодействий является изучение процесса формирования тонкопленочных покрытий благородных металлов. Наиболее перспективным методом осаждения пленочных материалов на основе металлов платиновой группы является метод химического осаждения из газовой фазы (MOCVD). Одной из ключевых стадий CVD процесса является разложение паров и десорбция газообразных продуктов, определяющая необходимую температуру процесса, фазовый и примесный состав, морфологию покрытия. Исходя из знаний о механизме разложения паров прекурсора, можно сделать вывод о необходимости ввода газа-реагента и его типа. В настоящее время прямые экспериментальные методы, позволяющие получать однозначный ответ о механизме разложения металл-органических соединений отсутствуют. Применение косвенных методов, позволяющих определять состав паров на различных этапах процесс, ограничено сложностью приборной установки и трудоемкостью проведения эксперимента. Таким образом, проведение квантово-химических расчетов разложения комплексного соединения позволяет с одной стороны интерпретировать полученные экспериментальные результаты, с другой – дать ответ на вопрос о наиболее вероятном пути реакции.

Цель работы и задачи исследования. Целью работы являлось исследование взаимодействия низкоразмерных наноструктур, в том числе неуглеродных, с поверхностями ферромагнитных материалов методами квантовой химии.

В рамках поставленной цели решались следующие задачи:

- 1) изучение интерфейсов углеродных и BN нанотрубок хиральности (5,5), (9,0), (10,0) с поверхностями $\text{Co}(0001)$ и $\text{Ni}(111)$, имеющими гексагональную симметрию;

2) исследование атомной и электронной структуры нанокompозитов $C_{60}/Fe(100)$, анализ свойств композита в зависимости от температуры, возможности миграции молекулы фуллерена по поверхности;

3) исследование взаимодействия углеродных нанотрубок хиральности (5,5) и (9,0), а также фуллерена C_{60} с поверхностями LSMO, терминированными слоями Sr-O и Mn-O;

4) изучение механизма разложения комплекса $Ir(acac)(CO)_2$ в газовой фазе и на поверхности железа (100), выявление роли адсорбции в формировании тонких пленок Ir.

Научная новизна.

1. Исследовано взаимодействие между углеродными и BN нанотрубками и поверхностями Co(0001) и Ni(111). Установлено наличие спиновой поляризации нанотрубок во всех исследованных композитах. Выявлен факт возникновения состояний в запрещенной зоне BN нанотрубок, локализованных в месте их контакта с ферромагнитной подложкой.

2. Впервые исследована возможность сосуществования нескольких конфигураций композитов, содержащих молекулы C_{60} . Рассчитаны потенциальные барьеры перехода и вероятности появления конфигураций.

3. Установлена ключевая роль взаимодействия между атомами марганца и углерода в формировании нанокompозитов на основе $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ и углеродных наноструктур. Определено влияние деформации нанотрубок вследствие несовпадения со структурными параметрами подложки на электронные свойства.

4. При помощи квантово-химического моделирования уточнен ранее предложенный на основании экспериментальных данных механизм реакции термического разложения комплексного соединения $Ir(acac)(CO)_2$

Практическая значимость. Полученные в ходе исследования результаты позволяют, с одной стороны, объяснить и уточнить полученные ранее в ходе экспериментальных исследований данные, с другой – предсказать свойства и возможные области использования изученных

нанокомпозитных материалов. Ключевая роль атомов переходного металла в формировании интерфейсов LSMO с углеродными нанобъектами показывает исключительную значимость выбора подходящей поверхности при создании такого рода структур. Стабильность характеристик нанокомпозита $C_{60}/Fe(100)$ позволяет сделать вывод о перспективности использования покрытий C_{60} на поверхности железа в качестве элементов устройств нанoeлектроники. Появление состояний в запрещенной зоне полупроводниковых нанотрубок при контакте с подложками металлов делает возможным управление проводящими свойствами данных композитов.

Методы исследования. Исследования осуществлялись с помощью квантово-химического моделирования в программных пакетах VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package), OpenMX, ORCA. Все расчеты выполнялись в рамках метода функционала плотности (DFT). Для описания различных типов систем были использованы приближение локальной плотности (LDA) и обобщенное градиентное приближение (GGA) (обменно-корреляционные функционалы BLYP и PBE). В последнем случае для корректного описания взаимодействия наноструктур с подложкой для всех случаев, кроме интерфейса $C_{60}/Fe(001)$ с наличием химической связи между частями композита, была использована эмпирическая коррекция ван-дер-ваальсова взаимодействия D3. Для описания композитов, содержащих $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$, использован метод GGA+U, позволяющий учитывать сильные электронные корреляции в данном соединении. При моделировании процесса разложения комплексного соединения $Ir(асас)(CO)_2$ в газовой фазе и на поверхности железа волновые функции определялись, соответственно, при помощи базисного набора def2-SVP и псевдо-атомных орбиталей (PAO), рассчитываемых численно на радиальной сетке, что позволяет лучше описывать молекулярные системы. Для других объектов в рамках данной работы волновые функции системы разлагались по базису плоских волн, хорошо зарекомендовавшему себя для периодических расчетов. При этом в случае расчетов в рамках приближения LDA были использованы

псевдопотенциалы Вандербиля, для обменно-корреляционного функционала PBE – метод проектирования присоединенных волн (PAW). Для нахождения переходного состояния и энергетических барьеров в ходе моделирования интерфейсов был применен метод упругой ленты (NEB).

Положения, выносимые на защиту.

1) В ходе проведенного исследования выявлено возникновение состояний в запрещенной зоне BN нанотрубок в месте контакта с поверхностями Co(0001) и Ni(111), проанализировано распределение спиновой плотности в системах CNT/TM и BNNT/TM. Установлено наличие спиновой поляризации нанотрубок во всех исследованных системах. При этом взаимодействие с Co(0001) выше, чем с Ni(111), а с CNT выше, чем с BNNT.

2) Показана возможность сосуществования различных конфигураций интерфейсов фуллерена C_{60} на поверхности Fe(100) и Mn-O терминированного LSMO в интервале температур 250-350 K, оценена возможность перехода между конфигурациями, рассчитаны константы скорости перехода и вероятности появления каждого состояния. Установлено, что величина заряда и магнитного момента на фуллерене практически не зависит от конфигурации интерфейса, в отличие от спиновой поляризации на уровне Ферми.

3) Установлено, что ключевую роль в формировании композита между углеродными структурами и LSMO играют атомы марганца, что подтверждается значениями энергий связи и пространственным распределением спиновой плотности для композитов как с углеродными нанотрубками, так и с фуллереном.

4) Выявлено, что адсорбция $Ir(acac)(CO)_2$ является ключевой стадией процесса разложения комплексного соединения на поверхности Fe(100). В то время как потенциальный барьер реакции в газовой фазе составляет $\sim 1,9$ эВ, адсорбция комплекса на поверхности железа сопровождается существенной структурной перестройкой, приводящей к его

самопроизвольному разложению без прохождения через потенциальный барьер. На основании квантово-химических расчетов предложен наиболее вероятный механизм разложения $\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2$ и последующей десорбции газообразных продуктов реакции.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на: XXI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2014» (г. Москва, 2014); XXIV Российской молодежной научной конференции, посвященной 170-летию открытия химического элемента рутений «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (г. Екатеринбург, 2014); I Международной научной конференции «Наука будущего» (г. Санкт-Петербург, 2014); Международной конференции “Materials Today Asia 2014” (Гонконг, 2014); Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодёжь и наука: проспект Свободный» (г. Красноярск, 2015); Научной школе для молодых ученых: «Углеродные нанотрубки и графен – новые горизонты» (г. Москва, 2015); X Международной научно-практической конференции для молодых ученых «Фундаментальные и прикладные проблемы получения новых материалов: исследования, инновации и технологии» (г. Астрахань, 2016); IV Международной конференции «Нанотехнологии функциональных материалов» (г. Санкт-Петербург, 2016); VI Евроазиатском симпозиуме «Trends in Magnetism» (г. Красноярск, 2016).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 10 работ, из которых 5 работ опубликованы в журналах, индексируемых базами Scopus и Web of Science, а также журналах, входящих в перечень ВАК РФ.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 125 печатных страницах, содержит 37 рисунков, 10 таблиц. Библиография включает 143 наименования. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы.

Краткое содержание работы. Содержание работы изложено в 5 главах. В главе 1 проведен анализ литературы по теме диссертационного исследования, сформулированы цель и задачи работы. Во второй главе представлен подробный обзор используемых в работе теоретических методов исследования.

Глава 3 посвящена моделированию интерфейсов BN и углеродных нанотрубок, а также фуллерена C_{60} с поверхностями переходных металлов. Рассматриваются различные конфигурации нанокомпозитов, а также влияние подложки на свойства нанообъекта. В четвертой главе обсуждаются свойства нанокомпозитов на основе фуллерена C_{60} и углеродных нанотрубок с различными поверхностями замещенного манганита лантана LSMO, в частности, закономерности распределения спиновой плотности в данных системах. В главе 5 изложены результаты квантово-химического моделирования разложения комплексного соединения $Ir(acac)(CO)_2$ на поверхности железа. На основании проведенных расчетов предложен механизм данной реакции.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение № 14.604.21.0080 от 30 июня 2014 г., универсальный идентификатор ПНИ RFMEFI60414X0080).

Глава 1 Интерфейсы нанобъектов различного состава и структуры с магнитными подложками

Наногетероструктуры с магнитным туннельным переходом являются перспективными материалами для создания считывающих головок жестких дисков, магниторезистивной памяти и других устройств спинтроники. При этом во многих случаях свойства нанокompозита определяются изолирующим слоем: спин-поляризованный ток должен проходить через интерфейс без изменения своей проекции. Одним из ключевых вопросов современной спинтроники является поиск новых материалов спиновых фильтров. Показано, что графен [1–4] и являющийся его структурным аналогом h -BN [2,5–7] являются перспективными материалами для использования в этих целях благодаря спиновой поляризации, возникающей при контакте с ферромагнитным материалом. В настоящей работе исследована возможность использования с этой целью углеродных и BN нанотрубок.

В данном случае можно ожидать проявления свойств, схожих с уже наблюдавшимися ранее, однако взаимодействие нанотрубок, представляющих собой одномерную структуру конечного диаметра, с ферромагнитной подложкой может существенно отличаться от взаимодействия с планарными структурами, которые, в свою очередь, можно рассматривать как нанотрубки бесконечного диаметра. Кроме того, на свойства интерфейса будет оказывать конечная (в отличие от графена и h -BN) толщина нанобъекта.

Взаимодействие графена с поверхностями переходных металлов было изучено как теоретическими, так и экспериментальными методами [1–4]. Наиболее выгодными конфигурациями расположения графена на поверхности Ni(111) являются *top:fcc*, *bridge:top* и *bridge:fcc*, в которых атомы (*top*) углерода и связи C-C (*bridge*) находятся над атомами металла

первого (*top*) или третьего (*fcc*) слоя [2,3]. Установлено, что использование приближения локальной спиновой плотности (LSDA) позволяет удовлетворительно описывать подобные интерфейсы, в то время как использование GGA-PBE функционала дает расходящиеся с экспериментом результаты. В последнем случае необходима коррекция ван-дер-ваальсова взаимодействия [3], позволяющая учесть слабые дисперсионные взаимодействия между подложкой металла и нанобъектом.

Согласно имеющимся литературным данным [8–10], в композитах на основе переходных металлов и углеродных нанотрубок (CNT) в зависимости от природы металла может наблюдаться как слабая физическая адсорбция [8], так и образование химической связи [9]. Установлена связь между энергией взаимодействия нанотрубки с металлом и работой выхода металла [10], определяющей также перенос заряда в таких композитах. Сдвиг уровня Ферми относительно исходной нанотрубки может быть рассчитан при помощи феноменологической модели [8] с достаточной точностью. При этом особый интерес представляют интерфейсы CNT с 3d металлами ввиду их выраженных магнитных и каталитических свойств.

Нанокompозиты CNT хиральности (5,0) с нанопроводами железа были изучены при помощи методов DFT и NEGF (метод неравновесных функций Грина) [11]. Показана небольшая спиновая поляризация для связанных с атомами железа атомов углерода, что объясняется структурными особенностями интерфейса (меньшая поверхность контакта в случае нанопровода, помещенного внутрь нанотрубки по сравнению с нанотрубкой, лежащей на поверхности металла). Согласно теоретическому исследованию заполненных железом нанотрубок на поверхностях Ni(111) и Cu(111), присутствие железа в обоих случаях приводит к существенному изменению структуры нанотрубки [12], превращая ее в «наноарку» и деформируя при этом поверхность металла. Анализ распределения заряда показывает, что влияние на структуру нанотрубки и ее трансформацию оказывает как Fe, так и металл подложки.

Будучи их структурными аналогами, нанотрубки состава BN (BNNT) проявляют большую термическую и химическую стойкость, чем углеродные нанотрубки [13]. В отличие от углеродных нанотрубок, вне зависимости от хиральности BNNT имеют широкую запрещенную зону, что характерно также и для планарного h-BN. Показана [14] возможность синтеза идеального монослоя h-BN на подложках различных переходных металлов методом химического осаждения из газовой фазы (CVD). При этом связывание h-BN с поверхностью Ni(111) существенно сильнее, чем с аналогичными поверхностями Pd, Pt, Cu, и объясняется гибридизацией p-уровней h-BN и 3d орбиталей Ni [2,6]. Наличие химического связывания в системах h-BN/Co(111) и h-BN/Co(0001) подтверждается результатами теоретических расчетов [5,7]. Показано, что более выгодно образование гетероструктуры, в которой над атомами первого слоя металла расположены атомы азота, а атомы бора занимают, соответственно, либо *hcp*, либо *fcc* положение. При этом атомы азота приобретают магнитный момент, сонаправленный с магнитным моментом подложки (положительная спиновая поляризация), а атомы бора – антипараллельный магнитному моменту Ni или Co магнитный момент (отрицательная спиновая поляризация).

Органические полупроводящие молекулы имеют большой потенциал для использования в устройствах спинтроники благодаря низким значениям спин-орбитального и сверхтонкого взаимодействий [15–18]. В спиновых клапанах, в качестве разделяющих слоев содержащих рубрен, пентацен, три-(8-гидроксихинолин)-алюминий и фуллерен C₆₀, наблюдаются эффекты как гигантского (GMR), так и туннельного (TMR) магнитного сопротивления [17,19–24]. Особенно перспективным является C₆₀, так как отсутствие в его составе других элементов, помимо углерода, позволяет пренебречь сверхтонким взаимодействием [25–29].

Значительное количество теоретических и экспериментальных исследований посвящено изучению пленок C₆₀ на поверхностях благородных и других металлов с плотнейшей упаковкой [30–34]. Эффективным методом

исследования структурных параметров интерфейсов является дифракция низкоэнергетических электронов (LEED) [30,33], результаты которой подтверждаются результатами квантово-химических расчетов. В ряде случаев при адсорбции фуллерена на поверхности наблюдается образование вакансий [30,32,33,35], что позволяет управлять свойствами интерфейса, меняя условия синтеза.

Исследования покрытий C_{60} на поверхности Fe(001) показывают наличие перекрывания между π -системой фуллерена и 3d орбиталями подложки [36,37]. При этом фуллерен приобретает отрицательную спиновую поляризацию относительно подложки. В результате проведения квантово-химических расчетов [35,37] исследователями были определены две различные конфигурации взаимного расположения фуллерена и подложки, схожие между собой как по геометрическим параметрам, так и по энергии связи в композите. Следовательно, можно предположить, что при покрытии поверхности железа слоем C_{60} будет наблюдаться сосуществование данных структур.

Полуметаллический материал $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ (LSMO) находит широкое применение в спинтронике и спинкалоритронике [1–5] благодаря высокому (приближающемуся к 100%) значению спиновой поляризации, высокой эффективности спиновой инжекции, наличию эффекта колоссального магнитного сопротивления, высокой температуре Кюри ($T_c=370K$, наиболее высокая среди замещенных манганитов лантана).

В отличие от традиционных ферромагнитных материалов (Fe, Co, Ni), он обладает существенно большими значениями спиновой поляризации. В случае взаимодействия с полуметаллическим материалом LSMO можно ожидать еще больших значений спиновой поляризации углеродных нанотрубок. При этом с целью выявления роли атомов 3d металла целесообразно рассмотреть различные варианты терминирования поверхности.

Использование LSMO, кроме прочего, позволяет решить проблему несовпадения электропроводности, в случае ферромагнитных металлов решаемую при помощи добавления в состав композита туннельного барьера между электродом и разделяющим слоем, что, в свою очередь, делает его более сложным. Немаловажным является также факт высокой коррозионной стойкости LSMO [15]. Все вышеперечисленное делает LSMO крайне перспективным материалом для использования в спинтронике.

Композитные материалы на основе LSMO и углеродных наноструктур, в частности, фуллеренов, графеновых нанолент, многостенных углеродных нанотрубок, привлекают большое внимание исследователей [42–46]. В ходе исследования декорированных наночастицами $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ углеродных нанотрубок было выявлено наличие перехода из парамагнитного в суперпарамагнитное состояние при температуре 200 K [42].

Исследование электронной структуры и магнитных свойств углеродных нанотрубок, выращенных на $\text{La}_{0.66}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ [43] показывает высокие значения коэрцитивной силы, намного превышающие таковые для подложки LSMO. Данный эффект подтверждает возможность использования углеродных нанотрубок как составного элемента таких устройств спинтроники. Другим перспективным направлением использования композитов LSMO/CNT является электрокаталитическое восстановление кислорода [44]. Наночастицы LSMO/CNT демонстрируют большую каталитическую активность, чем частицы LSMO в смеси с сажей, что открывает возможности для их использования в качестве высокоселективных катодных катализаторов для анион-обменных мембранных топливных ячеек.

Установлено, что в результате обменного взаимодействия с подложкой графеновые наноленты приобретают значительную спиновую поляризацию, в то время как для углеродных нанотрубок данный эффект выражен намного слабее. Тем не менее, доказана возможность прохождения тока в композитах, состоящих из CNT и LSMO, причем при комнатной температуре контактное сопротивление лишь в два раза превышает таковое для Pd электродов [45]. В

системе, состоящей из двух спин-поляризованных электродов $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ и соединяющей их многостенной нанотрубки, установлено наличие магнорезистивных эффектов [46], большое время жизни спина и высокая скорость Ферми в нанотрубке. Данные экспериментальные результаты были подтверждены также теоретическими расчетами.

Ряд экспериментальных работ [18,39–41,47,48] посвящен исследованию спиновых клапанов состава $\text{LSMO}/\text{C}_{60}/\text{Co}$. Установлено, что на величину и знак магнорезистивного эффекта влияет комплекс факторов, в том числе толщина разделяющего слоя и морфология поверхности. В данных системах реализуется как эффект GMR в результате спиновой инжекции, так и TMR в результате неоднородности органического разделяющего слоя [39]. Чем выше степень кристалличности покрытия C_{60} , тем выше оказывается магнорезистивный эффект ввиду диффузии Co и уменьшения эффективной толщины разделяющего слоя. В этом случае доминирующим является эффект туннелирования [39]. В то же время, образцы с более гладкой поверхностью C_{60} демонстрируют принципиально иные характеристики, соответствующие инжекции спин-поляризованных электронов. Для подавления диффузии кобальта через разделяющий слой можно использовать оксид алюминия в качестве дополнительной прослойки между C_{60} и Co [48]. При этом величина магнорезистивного эффекта меняет знак. Интерфейс между Co и C_{60} был исследован теоретическими и экспериментальными методами [41]. В то же время, взаимодействие C_{60} и LSMO до настоящего момента изучено недостаточно. Экспериментальное исследование данного композита методом фотоэлектронной спектроскопии показывает смещение нижнего вакантного и верхнего заполненного уровней при увеличении толщины слоя C_{60} ввиду диффузии кислорода из подложки LSMO, приводящей к p-допированию фуллерена [49].

Другим перспективным направлением исследований является изучение процесса формирования тонкопленочных покрытий благородных металлов. Платина, иридий и их сплавы являются практически

безальтернативными материалами при изготовлении изделий для кардиохирургии и нейрохирургии [50–53]. При производстве медицинских приборов, содержащих платину, иридий или их сплав, как правило, используют массивные (объемные) материалы. Замена объемного изделия из благородных металлов на более доступные, технологичные и дешевые материалы с нанесенным на них тонкопленочным покрытием из благородного металла необходима для усовершенствования устройств, расширения функциональных характеристик, что в результате ведет к повышению их эффективности и удешевлению. Таким образом, разработка технологических решений, способных решить задачу формирования наноструктурированных покрытий с заданными свойствами из благородных металлов на поверхности различного типа (титан, нитрид титана, нержавеющая сталь, кобальт-хром, тантал, полимерные материалы) для производства катодов и анодов электрофизиологических диагностических, электрохирургических и эндокардиальных электродов, производства таких медицинских изделий, как стенты и катетеры, расширяет круг медицинских применений и открывает перспективы к созданию новых видов медицинской продукции российскими предприятиями.

Актуальным остается улучшение, усовершенствование свойств электрода по детекции и стимуляции. В целях экономии энергии источника тока, необходимо стремиться к минимизации импеданса электрода, которая может быть достигнута за счет уменьшения ее емкостной составляющей, т.е. увеличения емкости перехода [контакт электрода — сердечная мышца]. Как известно, емкость конденсатора зависит, при прочих равных факторах, от площади поверхности обкладки. Значительно увеличить площадь обкладки (на 2-3 порядка по сравнению с гладкой поверхностью) можно, применяя покрытия с сильно развитой поверхностью (так называемые фрактальные) [54,55]. Показано, что площадь поверхности микропористых покрытий из иридия увеличивается более чем в тысячу раз по сравнению с чистой

поверхностью металла [55].

Следует отметить, что при переходе к нанопокрытиям существенно возрастают требования к качеству слоев (структура, толщина, морфология и состав), поскольку незначительные изменения этих параметров могут привести к ухудшению функциональных свойств материалов. В этой связи разработка процессов нанесения наноразмерных покрытий с заданными характеристиками на различные типы поверхностей (металл, керамика, пластик) является приоритетной задачей.

Кроме того, металлические покрытия на основе иридия могут применяться в качестве защитных покрытий углеродных материалов [56], буферных слоев различных функциональных материалов (медь, диоксид гафния, алмаз, графен и др.), в оптических элементах, а также в качестве устойчивых к окислению покрытий в аэрокосмической отрасли [57].

Известно несколько методов осаждения пленочных материалов на основе металлов платиновой группы, в том числе, методы физического осаждения из газовой фазы – термическое или электроннолучевое испарение металла в высоком вакууме с последующей конденсацией [55], электрохимическое осаждение [58], а также метод химического осаждения из газовой фазы (MOCVD) [59–61]. Последний является одним из перспективных для осаждения слоев и наноструктур на основе платины и иридия на изделия сложной геометрии. Сущность метода MOCVD заключается в том, что компоненты формируемой пленки транспортируют в виде паров их летучих соединений (прекурсоров) в реактор, где на нагретой поверхности подложки происходит реакция термического разложения паров прекурсоров и образование материала покрытия. В рамках MOCVD процесса возможно эффективно регулировать толщину покрытий, изменять ее в широком интервале, получать равномерные слои на изделиях сложной конфигурации, осаждать покрытия на различные металлы, полупроводники и на непроводящие материалы. Отличительными достоинствами метода являются: относительная простота аппаратного оформления, возможность

нанесения покрытий на изделия различной геометрии, экономичность, обусловленная минимальным расходом прекурсора, что особенно актуально в случае осаждения слоев благородных металлов, а также возможность проведения MOCVD процессов при довольно низких температурах, что расширяет круг используемых в качестве подложек материалов [59–61].

Использование комбинации различных вариантов метода MOCVD для осаждения функциональных слоев на основе иридия и платины является динамично развивающимся направлением современного материаловедения [59–61]. Известны примеры MOCVD осаждения иридийсодержащих покрытий на различные типы подложек, в том числе на оптические и гибридные электроды. В ряде работ отмечается, что слои иридия и композитные слои Ir и Ir/IrOx, полученные методом MOCVD, демонстрируют перспективные адгезионные, антидифузионные, механические и электрохимические характеристики.

Значительную роль в MOCVD процессах играет правильный подбор прекурсоров, чьи физико-химические свойства в совокупности с выбором технологических параметров осаждения оказывают влияние на состав, структуру, морфологию и функциональные характеристики покрытий [62]. Выбор летучих соединений платины и иридия – потенциальных MOCVD прекурсоров – осуществляется на основании их соответствия следующим критериям:

- высокое парциальное давление при рабочей температуре испарителя (не менее 0.01 Торр);
- воспроизводимость и стабильность скорости испарения из конденсированной фазы, переход в газовую фазу без разложения;
- устойчивость паров в процессе транспорта от испарителя к подложке; в то же время пары должны легко подвергаться деструкции в зоне осаждения с образованием пленочного материала;
- устойчивость вещества к деградации в процессе синтеза, очистки и хранения.

К числу требуемых свойств прекурсоров следует отнести также доступность, низкую токсичность, возможность выполнять подготовительные операции на воздухе.

Вышеуказанным критериям в той или иной мере удовлетворяют летучие соединения иридия и платины с карбонильными, трифторфосфинными, алкильными, аллильными, циклопентадиенильными, циклооктадиенильными, β -дикетонатными, β -иминокетонатными, алкоксидными лигандами, а также с лигандами – основаниями Льюиса.

Наибольшее внимание в литературе уделяется проблеме получения летучих соединений иридия(I) общей формулы X_nIrY , где X = лиганд - основание Льюиса ($n=1$ – диены, циклодиены, $n=2$ – C_2H_4 , C_2H_2 , CO), Y = анион – β -дикетонат анион, β -иминокетонат анион, аминоксид анион, циклопентадиенил анион [60,63], а также $ClIr(PF_3)_4$ [64] и $HIr(PF_3)_4$ [65] и его производные $HIr(P(OR)_3)_4$, где R = метильная, этильная, изо-пропильная или трет-бутильная группа. Работы по синтезу летучих соединений иридия(III) в литературе немногочисленны и представлены, главным образом, публикациями российских авторов [60,66,67]. Показано [67], что в ряду β -дикетонатов иридия летучесть соединений уменьшается следующим образом: $Ir(acac)(CO)_2$ (10.3 Торр) $\gg$ $Ir(cod)(acac)$ (0.25 Торр) $>$ $Ir(acac)_3$ (0.01 Торр). Высокая летучесть $Ir(acac)(CO)_2$ в сочетании с низкой (но достаточной) термостабильностью паров (разложение на нагретой поверхности в вакууме начинается при температурах выше 170 градусов) комплексного соединения [67] делает его одним из наиболее перспективных прекурсоров для получения тонких пленок иридия на различных поверхностях.

Одной из ключевых стадий CVD процесса является разложение паров и десорбция газообразных продуктов, определяющая необходимую температуру процесса, фазовый и примесный состав, морфологию покрытия. Исходя из знаний о механизме разложения паров прекурсора, можно сделать вывод о необходимости ввода газа-реагента и его типе. В настоящее время

прямые экспериментальные методы, позволяющие получать однозначный ответ о механизме разложения металл-органических соединений отсутствуют. Применение косвенных методов, позволяющих определять состав паров на различных этапах процесса [68–74], ограничено сложностью приборной установки и трудоемкостью проведения эксперимента. Таким образом, проведение квантово-химических расчетов разложения комплексного соединения позволяет с одной стороны интерпретировать полученные экспериментальные результаты, с другой – дать ответ на вопрос о наиболее вероятном пути реакции.

На основании проведенного анализа литературных источников цель диссертационного исследования была сформулирована следующим образом: исследование взаимодействия низкоразмерных наноструктур, в том числе неуглеродных, с поверхностями ферромагнитных материалов методами квантовой химии. В качестве объектов исследования выбраны углеродные (CNT) и BN нанотрубки различной хиральности, фуллерен C_{60} , изучены их интерфейсы с поверхностями ферромагнитных металлов Fe, Co, Ni (TM), а также полуметаллического замещенного манганита лантана $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ (LSMO); рассмотрен механизм разложения комплексного соединения иридия $Ir(acac)(CO)_2$ на поверхности железа как первый этап формирования тонких пленок Ir.

В рамках поставленной цели решались следующие задачи:

- 1) изучение интерфейсов углеродных и BN нанотрубок хиральности (5,5), (9,0), (10,0) с поверхностями Co(0001) и Ni(111), имеющими гексагональную симметрию;
- 2) исследование атомной и электронной структуры нанокомпозитов $C_{60}/Fe(100)$, анализ свойств композита в зависимости от температуры, возможности миграции молекулы фуллерена по поверхности;

- 3) исследование взаимодействия углеродных нанотрубок хиральности (5,5) и (9,0), а также фуллерена C_{60} с поверхностями LSMO, терминированными слоями Sr-O и Mn-O;
- 4) изучение механизма разложения комплекса $Ir(acac)(CO)_2$ в газовой фазе и на поверхности железа (100), выявление роли адсорбции в формировании тонких пленок Ir.

Глава 2 Теоретические методы и подходы

2.1 Метод функционала плотности

В основе метода функционала плотности (DFT) лежит теорема Хоэнберга–Кона [75] о том, что между электронной плотностью ρ в данной системе и ее электронной энергией существует однозначное соответствие, и, следовательно, электронная энергия основного состояния всецело определяется электронной плотностью. В работе Мермина [76] доказательство теоремы типа Кона и Хоэнберга было распространено на системы при произвольной температуре. Однако в этих работах не содержалось конкретного способа построения такого функционала. Применение метода функционала плотности непосредственно в вычислительной химии стало возможным с введением орбитального приближения Кона и Шэма [77,78].

Таким образом, функционал полной энергии может быть записан в виде:

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + U_{ee}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r})V_{ee}(\vec{r})d\vec{r}, \quad (1)$$

где $T[\rho(\vec{r})]$ – учитывает кинетическую энергию электронов, $U_{ee}[\rho(\vec{r})]$ – энергию межэлектронного взаимодействия, $V_{ee}(\vec{r})$ – потенциал, описывающий взаимодействие электронов с внешним полем. Минимизируя энергию относительно одноэлектронных орбиталей, можно получить уравнения Кона–Шема аналогичные уравнениям Хартри–Фока:

$$h_{ks}\varphi_i = \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ne}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|}dr' + v_{xc}(r) \right) \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i, \quad (2)$$

здесь h_{ks} – одноэлектронный оператор Кона–Шема аналогичный оператору Фока в уравнениях Хартри–Фока, ε_i – энергия канонических одноэлектронных орбиталей Кона–Шема, φ_i – канонические

одноэлектронных орбитали Кона–Шема, V_{ne} – потенциал электронно-ядерного взаимодействия и v_{xc} – обменно-корреляционный потенциал.

Различные методы функционала плотности отличаются формой обменно-корреляционного функционала. Как правило, этот функционал выражается через плотность корреляционно-обменной энергии ε_{xc} :

$$V_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}[n]}{\partial n(r)} = \varepsilon_{xc}[n(r)] + n(r) \frac{\partial \varepsilon_{xc}(r)}{\partial n}. \quad (3)$$

Корреляционно-обменная плотность энергии ε_{xc} может быть представлена как сумма корреляционной ε_c и обменной ε_x энергий.

Вид обменно-корреляционного функционала зависит от используемого приближения в рамках теории функционала плотности.

2.1.1 Приближение локальной плотности, обобщенное градиентное приближение

В приближении локальной плотности (LDA) [79] предполагается, что локально электронная плотность может рассматриваться как однородный электронный газ или другими словами, что электронная плотность описывается медленно изменяющейся функцией. В более общем случае, когда α и β плотности не равны друг другу приближение локального DFT замещается приближением локального функционала спиновой плотности (LSDA). Выражение для обменно-корреляционного потенциала в данном приближении имеет вид:

$$V_{xc}^{LDA} = \int dr E_{xc}(n(r))n(r), \quad (4)$$

где E_{xc} – обменно-корреляционная энергия на одну частицу однородного электронного газа. Обменная часть энергии впервые была вычислена как:

$$E_x(n) = -\frac{0,458}{r_s(n)}, \quad (5)$$

где $r_s(n) = \left(\frac{3}{4\pi n}\right)^{1/3}$

Корреляционная часть энергии для однородного газа была вычислена впервые как:

$$E_c(n) = -\frac{0,44}{r_s(n) + 7,8}. \quad (6)$$

Имеется интерполяционная формула, позволяющая получать выражение для обменно-корреляционной энергии, справедливое при любой плотности:

$$E_{xc}(n) = -\frac{1,222}{r_s(n)} - 0,066 \ln \left(1 + \frac{11,4}{r_s(n)} \right). \quad (7)$$

Существует большое число подходов для вычисления обменно-корреляционной энергии, в которых были предложены многочисленные обобщения и усовершенствования LDA. Однако данная аппроксимация остается часто используемой, поскольку позволяет проводить качественные расчеты для многих систем, в частности для систем, где требуется учитывать ванн-дер-ваальсово взаимодействие.

Улучшение приближения локального функционала спиновой плотности требует рассмотрения свойств неоднородного электронного газа. Такие эффекты неоднородности учитываются в определенной мере введением зависимости обменной и корреляционной энергий от градиента электронной плотности. Метод DFT с поправками, зависящими от градиента электронной плотности, называется градиентно-корректированным методом или методом обобщенного градиентного приближения (GGA). Одним из наиболее популярных функционалов для расчетов периодических систем является PBE (Perdew–Burke–Ernzerhof), включающий в себя некоторые особенности LDA (LSDA) [80].

Общий вид обменной поправки в GGA записывается как

$$E_{XC}^{GGA}[n_\uparrow, n_\downarrow] = \int d^3r n [\varepsilon_c^{unif}(r_s, \xi) + H(t, r_s, \xi)], \quad (8)$$

где ε_c^{unif} – корреляционная энергия на одну частицу однородного электронного газа, r_s – локальный радиус Зейтца $\left(n = \frac{3}{4\pi r_s^3} = \frac{k_f^3}{3\pi^2} \right)$, $\xi =$

$(n_{\uparrow} - n_{\downarrow})/n$ – относительная спиновая поляризация, $t = |\nabla n|/2\phi k_s n$ – градиент плотности. Здесь $\phi(\xi) = \frac{((1+\xi)^{2/3} + (1-\xi)^{2/3})}{2}$ – спин-масштабирующий коэффициент [81], $k_s = \sqrt{4k_f/\pi a_0}$ – волновая константа экранирования Томаса Ферми, $k_f = (3\pi^2 n)^{1/3}$, $a_0 = \hbar^2/me^2$ – первый Боровский радиус.

Градиентный вклад H в РВЕ имеет следующий вид:

$$H = (e^2/a_0)\gamma\phi^3 \ln \left\{ 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left[\frac{1+At^2}{1+At^2+A^2t^4} \right] \right\}, \quad (9)$$

где

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \left\{ \exp \left[\frac{-\varepsilon_c^{unif}}{(e^2/a_0)\gamma\phi^3} - 1 \right] \right\}^{-1}. \quad (10)$$

Вид обменной поправки в функционале РВЕ определяется следующими четырьмя условиями:

1) при $\xi = 0$

$$E_X^{GGA} = \int d^3r n \varepsilon_x^{unif}(n) F_X(s), \quad (11)$$

где $\varepsilon_x^{unif} = -\frac{3e^2 k_f}{4\pi}$;

2) точная энергия обмена определяется формулой [23]:

$$E[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = (E_X[2n_{\uparrow}] + E_X[2n_{\downarrow}])/2; \quad (12)$$

3) функция линейного отклика $F_X(s)$, при условии, когда $s \rightarrow 0$, определяется как:

$$F_X(s) \rightarrow 1 + \mu s^2, \quad (13)$$

где $\mu = 0.21951$ эффективный коэффициент при градиенте для учета обмена в отсутствии корреляции, $s = |\nabla n|/2k_f n$ – градиент плотности;

4) ограничение

$$E_X[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] \geq E_{XC}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] \geq -1,679e^2 \int d^3r n^{4/3} \quad (14)$$

будет выполняться, если спин-поляризованный множитель $F_X(\xi = 1, s) = 2^{1/3} F_X(s/2^{1/3})$ постепенно увеличивается с s до максимального значения, меньше чем или равного 2,273, т.е. $F_X(s) \leq 1,804$.

Простой $F_X(s)$, удовлетворяющий условиям 4 и 3, имеет вид [80]:

$$F_X(s) = 1 + k - k/(1 + \mu s^2/k), \quad (15)$$

где $k = 0,804$.

2.1.2 Метод DFT-D3 [82]

Проблема учета при расчетах ван-дер-ваальсова взаимодействия является актуальной на протяжении многих лет. Решению данной проблемы посвящено большое количество работ [82–91]. С практической точки зрения, где внимание уделяется надежности и скорости метода расчета, дальнодействующие эмпирические поправки к стандартным функционалам кажутся более перспективными. Одним из наиболее широко применяемых и хорошо оттестированных методов является DFT-D3.

Выражение для полной энергии в методе DFT-D3 определяется как:

$$E_{DFT-D3} = E_{KS-DFT} - E_{disp}, \quad (16)$$

где E_{KS-DFT} – полная энергия, полученная обычным DFT методом, E_{disp} – дисперсионная поправка, имеющая вид

$$E_{disp} = 1/2 \sum_{i=1}^{N_{at}} \sum_{j=1}^{N_{at}} \left(f_{d,6}(r_{ij}) \frac{C_6^{ij}}{r_{ij}^6} + f_{d,8}(r_{ij}) \frac{C_8^{ij}}{r_{ij}^8} \right). \quad (17)$$

Здесь N_{at} – число атомов в системе, C_n^{ij} определяет коэффициент дисперсии n -ого порядка для пары атомов ij , r_{ij} – межатомное расстояние. Для того, чтобы избежать ошибки для малых r , нужно использовать демпфирующую функцию $f_{d,n}$, которая определяется как

$$f_{d,n}(r_{ij}) = \frac{s_n}{1 + 6(r_{ij}/(s_{r,n} R_{0ij}))^{-\alpha_n}}, \quad (18)$$

где $s_{r,n}$ – зависящий от порядка n масштабирующий фактор, R_{0ij} – радиус обрезания, α_n – параметр крутизны, s_n – глобальный масштабирующий фактор.

В отличие от предшествующих методов DFT-D и DFT-D2, в методе DFT-D3 глобальный масштабирующий фактор s_6 принимается равным

единице, в то время как s_8 подбирается с учетом обменно-корреляционного функционала.

2.1.3 Использование поправки Хаббарда для расчета сильно коррелированных систем [92]

Вид традиционно используемых в DFT обменно-корреляционных функционалов приводит к тому, что ввиду сильной делокализации электронной плотности описание ряда систем с локализованными электронами (в частности, изоляторов Мотта) является невозможным.

Модель Хаббарда (DFT+U) является одним из наиболее простых с точки зрения применимости подходов к описанию систем с сильными электронными корреляциями. Суть метода состоит в том, что сильно локализованные d и f -электроны описываются при помощи модели Хаббарда, в то время как валентные электроны описываются так же, как и в обычном DFT расчете.

$$E_{LDA+U}[\rho(r)] = E_{LDA}[\rho(r)] + E_{Hub}[\{n_{mm'}^{lq}\}] - E_{dc}[\{n^{lq}\}], \quad (19)$$

где E_{LDA} - энергия, получаемая с использованием приближения локальной плотности, E_{Hub} - энергия коррелированных состояний, E_{dc} необходим для того, чтобы избежать двойного учета последних, т.к. поправка Хаббарда носит аддитивный характер:

$$E_{dc}[\{n_{mm'}^l\}] = \sum_l \left\{ \frac{U^l}{2} n^l (n^l - 1) - \frac{J^l}{2} [n^{l\uparrow} (n^{l\uparrow} - 1) + n^{l\downarrow} (n^{l\downarrow} - 1)] \right\}. \quad (20)$$

Здесь U и J - параметры кулоновского и обменного взаимодействия, выбираемые из соображений наилучшего соответствия экспериментальным данным, n - заселенности локализованных орбиталей. В подходе Дударева [93] используется эффективный параметр $U_{eff} = U - J$.

2.2 Подходы к описанию волновой функции в молекулярных и периодических системах

Для описания волновой функции молекулярных систем необходимо разложение молекулярных орбиталей по базисным наборам известных функций. В качестве таких функций могут использоваться экспоненциальные функции, Гауссовы функции, полиномиальные функции, плоские волны и т.д. Предпочтительность использования одного типа функции перед другим определяется по двум основным критериям. Одним из критериев является соответствие функций физике решаемой задачи, обеспечивающее достаточно быструю сходимость при увеличении числа базисных функций. Вторым критерием является возможность эффективного вычисления всех необходимых матричных элементов.

Выбор базисных атомных функций является важной задачей. Одним из наиболее распространенных способов моделирования атомных орбиталей (АО) в случае молекулярных систем состоит в использовании атомных функций гауссова типа (GTO - Gauss-type orbital):

$$g_s(\alpha, r) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{1/4} \exp(-\alpha r^2) \quad (21)$$

$$g_q(\alpha, r) = \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3}\right)^{1/4} q \exp(-\alpha r^2) \quad (22)$$

$$g_{qq}(\alpha, r) = \left(\frac{2048\alpha^7}{9\pi^3}\right)^{1/4} q^2 \exp(-\alpha r^2) \quad (23)$$

$$g_{qq'}(\alpha, r) = \left(\frac{2048\alpha^5}{\pi^3}\right)^{1/4} qq' \exp(-\alpha r^2) \quad (24)$$

где $q, q' \equiv x, y$ или z .

В простейшем случае g_s функции используются для описания АО s -типа; g_x, g_y и g_z — для описания АО p -типа, а шесть функций g_{qq} и $g_{qq'}$ комбинируют, описывая пять АО d -типа и одну s -орбиталь большего главного квантового числа. Также возможен вариант использования пяти функций xy, yz, xz, z^2 и $x^2 - y^2$ -типа.

Гауссовы функции легко интегрируются, но для хорошего описания АО нужно несколько g , называемых примитивными функциями или примитивами. Это приводит к резкому увеличению количества коэффициентов c_m и порядка алгебраических вековых уравнений. Для преодоления этих трудностей некоторые ГТО группируют вместе и затем работают с ними как с одной функцией. Использование различных вариантов гауссовых примитив g привело к появлению большого числа базисных наборов, моделирующих АО. Одной из наиболее распространенных является схема $M-NPG$, где M , N и P – числа. При этом вклад от валентных электронов описывается двумя функциями одинаковой симметрии, одна из которых является более сжатой, другая – размытой, диффузной. Подбор коэффициентов, определяющих вклад каждой компоненты, осуществляется вариационной процедурой. Такое представление АО обеспечивает большую гибкость базисного набора в зависимости от химического окружения атомов, на которых локализованы данные АО. Поскольку внутренние электроны не участвуют в образовании химической связи, АО этих электронов не требуют разделения на две компоненты. Такое разделение (расщепление) производится только для валентных электронов. Базисы такого типа называются валентно-расщепленными. При этом для корректного описания полной энергии системы необходимо достаточно точное описание внутренних АО, так как они дают наибольший вклад, и их плохое описание будет приводить к значительным погрешностям расчета энергии. В аббревиатуре валентно-расщепленных базисных наборов $M-NPG$ количество гауссовых функций, описывающих внутренние АО, задается числом M , принимающим значения от 3 до 6. Сжатая часть валентной функции определяется числом N , обычно равным 2 или 3. Наконец, диффузная часть валентной функции часто описывается одной гауссовой примитивной.

Основной недостаток валентно-расщепленных базисов состоит в том, что «центр тяжести» отрицательного заряда данной АО совпадает с ядром атома. Однако в некоторых соединениях (высокополярных молекулах, малых

циклах) активно проявляется тенденция смещения центра заряда. Чтобы учесть этот эффект в базисный набор включают функции более высокого побочного квантового числа: d -типа для тяжелых атомов и p -типа для водорода. Эффект смешения функций различного типа позволяет описать поляризацию АО.

Базисные наборы такого типа называются поляризационными. Функции более высокого углового момента целесообразно добавлять только к валентно-расщепленным базисным наборам, так как усложнение минимального базиса и, следовательно, возрастание временных и компьютерных ресурсов при расчетах не компенсируется в достаточной степени повышением качества расчета.

Для описания периодических систем целесообразно описывать волновую функцию набором численно определяемых псевдо-атомных орбиталей (pseudo atomic orbitals, PAO):

$$\chi(\mathbf{r}) = R(r)Y(\hat{\mathbf{r}}), \quad (25)$$

где радиальная часть $R(r)$ рассчитывается численно на сетке с определенным радиусом обрезания (cut-off radius). Таким образом, вне сферы, определенной радиусом обрезания, функция R обращается в ноль. При этом угловая часть $Y(\hat{\mathbf{r}})$ имеет тот же вид, что и в атоме водорода.

Другим популярным подходом к описанию периодических систем является разложение волновой функции по базисному набору плоских волн с использованием теоремы Блоха, согласно которой собственные состояния одноэлектронного гамильтониана с периодическим потенциалом, имеющим период решетки, могут быть выбраны таким образом, чтобы их волновые функции имели форму плоской волны, умноженной на функцию, обладающую той же периодичностью:

$$\psi_i = \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}]f_i(r), \quad (26)$$

где $\mathbf{k}$ – волновой вектор, а $f_i(r)$ – периодическая функция:

$$f_i(r) = f_i(r + l). \quad (27)$$

Волновые функции ψ_i в виде выражения (26) называются функциями Блоха. Ввиду зависимости волновой функции от волнового вектора, энергия электрона так же будет зависеть от вектора $\vec{k}$.

Локальная часть волновой функции может быть разложена с использованием базисного набора, состоящего из дискретного набора плоских волн, волновые векторы которых являются векторами обратной решетки кристалла:

$$f_i(r) = \sum_G c_{i,G} \exp[iG \cdot r], \quad (28)$$

где векторы обратной решетки G определены из $G \cdot l = 2\pi m$ для всех l (вектор кристаллической решетки), m – целое число. Таким образом, каждая электронная волновая функция может быть записана как сумма плоских волн:

$$\psi_i(r) = \sum_G c_{i,k+G} \exp[i(k + G) \cdot r]. \quad (29)$$

Следует отметить, что коэффициенты $c_{i,k+G}$ для плоских волн с небольшой кинетической энергией $(\hbar^2/2m)|k + G|^2$, как правило, более важны, чем для плоских волн с большой кинетической энергией. Таким образом, базисный набор плоских волн может быть усеченным и включать только плоские волны, которые имеют кинетическую энергию меньше, чем энергия обрезания. Усечение базиса плоских волн при конечной энергии их обрезания приведет к ошибке вычисляемой полной энергии. Тем не менее, можно уменьшить величину ошибки за счет увеличения энергии обрезания плоских волн.

При использовании плоских волн в качестве базисного набора для электронных волновых функций уравнение Кона-Шема принимает простой вид. Подстановка формулы (29) в (2) и интегрирование по r дают вековое уравнение:

$$\sum_{G'} \left[\frac{\hbar^2}{2m} |k + G|^2 \delta_{GG'} + V_{ion}(G - G') + V_H(G - G') + V_{xc}(G - G') \right]. \quad (30)$$

$$\cdot c_{i,k+G} = \varepsilon_i c_{i,k+G}.$$

Здесь первый член в квадратных скобках учитывает кинетическую энергию электронов, V_{ion} – статический электронно-ионный потенциал, V_H – электронный потенциал Хартри, V_{xc} – обменно-корреляционный потенциал. Размер матрицы определяется выбором энергии обрезания плоских волн $(\hbar^2/2m)|k + G_c|^2$ и будет больше для систем, содержащих валентные и остовные электроны. Использование псевдопотенциалов [94,95] позволяет разлагать электронные волновые функции с использованием гораздо меньшего базисного набора плоских волн.

2.2.1 Псевдопотенциалы Вандербильта

Суть метода псевдопотенциалов состоит в том, чтобы уменьшить степень осцилляций рассчитываемых валентных волновых функций вблизи ядра атома. При этом рассчитываются только валентные электроны, определяющие большинство свойств системы [96]. Внутренние же электроны считаются неизменными, т.е. предполагается, что поведение волновых функций внутренних электронов не меняется при изменении внешнего химического окружения атома. Наличие в системе электронов подобного типа будет приводить только к изменению эффективного заряда иона.

Эта процедура эквивалентна замене сильного электрон-ионного потенциала более слабым псевдопотенциалом (рисунок 1), который определяет все явно выраженные свойства валентных электронов, включая релятивистские эффекты. Таким образом, исследуемую систему заменяют системой, состоящей из псевдовалентных электронов и псевдоионов. Свойства псевдоиона таковы, что его потенциал вне некоторого радиуса обрезания r_c совпадает с потенциалом истинного иона, но внутри этой сферы он гораздо слабее. Уравнение Шредингера в этом случае решается внутри

сферы радиуса r_C гораздо легче, т.к. искомая волновая функция разлагается по гораздо меньшему количеству базисных функций.

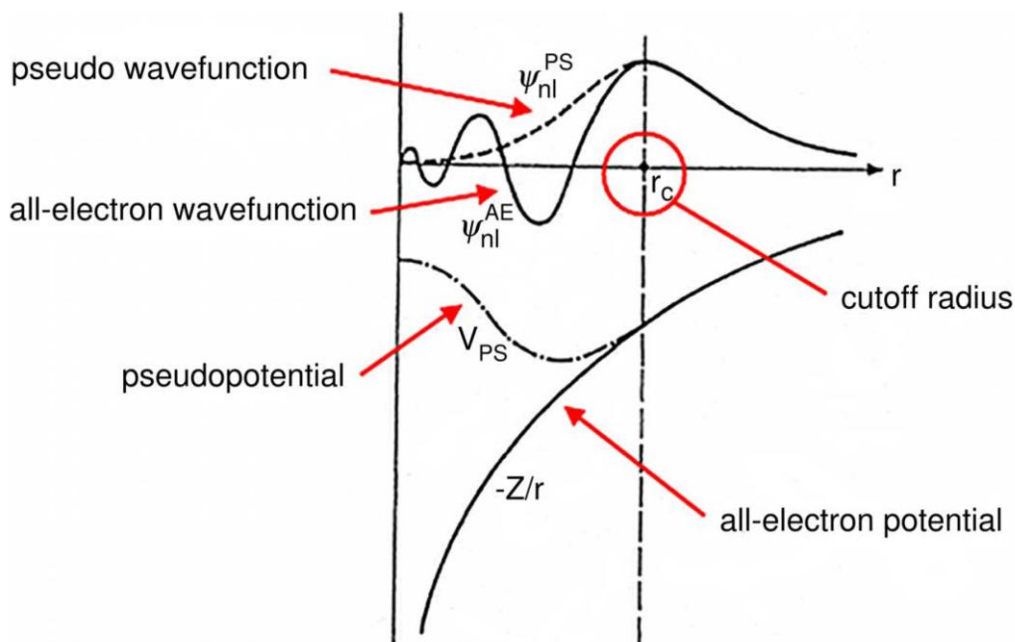


Рисунок 1 – Схематическое изображение истинной волновой функции и псевдоволновой функции

Существуют четыре общепринятых критерия для выбора наиболее оптимального псевдопотенциала [97]:

- 1) псевдоволновая функция не должна содержать узлов. Это необходимо для получения гладкой псевдоволновой функции;
- 2) заряды, сосредоточенные внутри сферы с радиусом r_C , для обеих волновых функций должны совпадать;
- 3) псевдоволновая функция должна быть непрерывной и дважды дифференцируемой;
- 4) собственные значения обеих волновых функций должны быть равны.

Наиболее общая форма псевдопотенциала выглядит следующим образом:

$$V_{NL} = \sum_{lm} |lm\rangle V_l \langle lm|, \quad (31)$$

где $|lm\rangle$ – сферические гармоники, V_l – псевдопотенциал, действующий на волновую функцию с угловым моментом l . Действие этого оператора приводит к разложению электронной волновой функции на сферические гармоники, каждая из которых затем умножается на соответствующей псевдопотенциал.

DFT метод с использованием базиса плоских волн и псевдопотенциалов является наиболее успешным в вычислительных исследованиях компьютерной химии и компьютерного материаловедения [96,98].

Одним из первых был введен сохраняющий норму псевдопотенциал (norm-conserving pseudopotential) [99,100]. При этом внутри некоторого радиуса ядра волновая функция всех электронов (AE) заменяется мягкой безузловой псевдоволновой функцией (PS) с единственным ограничением: внутри выбранного радиуса псевдоволновая функция должна иметь ту же норму, что и полноэлектронная, а за его пределами PS и AE волновые функции являются идентичными. В настоящее время известно, что для хорошего описания распределения заряда и моментов волновой функции AE волновой функцией PS требуется их соответствие в области максимума вблизи радиуса обрезания [101]. Таким образом, для элементов с сильно локализованными орбиталями (элементы первого периода, переходные металлы, редкоземельные элементы) для построения псевдопотенциала требуется большой базисный набор плоских волн. Увеличение радиуса остова обычно не является удовлетворительным решением, так как приводит к ухудшению соответствия псевдоволновой и полноэлектронной функции.

Наиболее успешным подходом на сегодняшний день является концепция ультрамягких псевдопотенциалов (ultrasoft pseudopotential, US-PP), предложенная Вандербильтом [102]. В данном подходе условие совпадения нормы псевдоволновой и полноэлектронной функции снимается в случае применения формализма обобщенных собственных значений. Таким образом, единственным ограничением остается совпадение функций в

радиусе обрезания, что позволяет выбирать его вдали от максимума полноэлектронной волновой функции (рисунок 2).

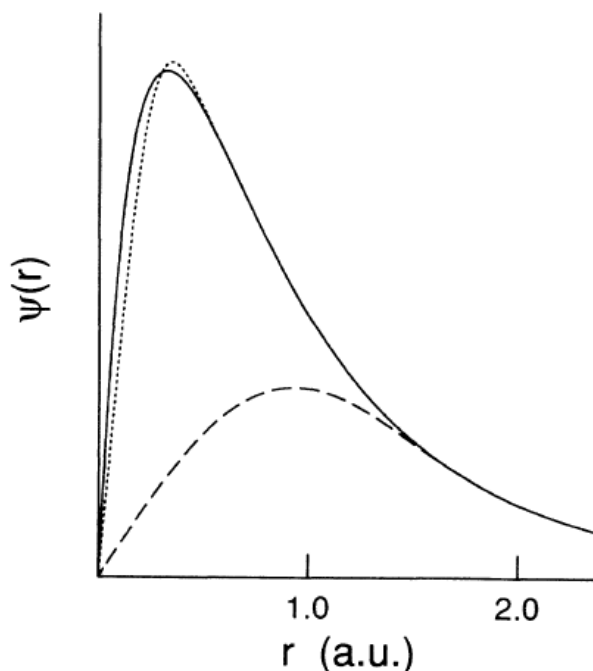


Рисунок 2 – Радиальная волновая функция 2p-орбиталей кислорода (сплошная линия), псевдопотенциал HSC-типа (пунктирная линия), псевдопотенциал Вандербиля (точечная линия) [102]

Для того чтобы компенсировать дефицит заряда, плотность заряда валентных электронов определяется как:

$$n_v(r) = \sum_{n,k} \phi_{nk}^*(r) \phi_{nk}(r) + \sum_{i,j} \rho_{ij} Q_{ji}(r), \quad (32)$$

где

$$\rho_{ij} = \sum_{n,k} \langle \beta_i | \phi_{nk} \rangle \langle \phi_{nk} | \beta_j \rangle, \quad (33)$$

$$Q_{ij}(r) = \psi_i^*(r) \psi_j(r) - \phi_i^*(r) \phi_j(r), \quad (34)$$

ψ_j и $\phi_j(r)$ соответствуют полноэлектронной и псевдоволновой функциям, β_i – локальные волновые функции.

Тем не менее, существует ряд трудностей, связанных с конструированием псевдопотенциала, т.е. требуется подобрать множество

параметров для достижения необходимой точности расчета. С некоторыми недостатками US-PP может справиться метод Блоха [103].

2.2.2 PAW потенциалы

Метод проектирования присоединенных волн (projector augmented-wave, PAW) объединяет концепцию ультрамягких псевдопотенциалов (US-PP) и метод линейризованных присоединенных плоских волн (linearized augmented-plane-wave, LAPW) [103]. С одной стороны данный метод можно рассматривать как обобщение LAPW, поскольку, как и в других вариантах метода присоединенных волн, рассматриваются полные волновые функции, с другой – большинство выполняемых операций идентичны используемым в рамках идеологии псевдопотенциалов. Основным отличием от классического метода псевдопотенциалов является наличие в явном виде одноцентровых слагаемых [104]. При этом PAW является полноэлектронным методом, в котором полная волновая функция разбивается на части, каждая из которых описывается согласно идеологии присоединенных волн, что облегчает переход между полноэлектронной функцией (АЕ) и псевдоволновой (PS), линейно связанные между собой согласно выражению:

$$|\psi_n\rangle = |\tilde{\psi}_n\rangle + \sum_i (|\phi_n\rangle - |\tilde{\phi}_n\rangle) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi}_n \rangle, \quad (35)$$

где $|\psi_n\rangle$ и $|\tilde{\psi}_n\rangle$ соответствуют АЕ и PS волновым функциям, парциальные АЕ волновые функции $|\phi_n\rangle$ получены путем радиального интегрирования уравнения Шредингера и ортогонализации по отношению к уровням остова, парциальные PS волновые функции $|\tilde{\phi}_n\rangle$ совпадают с соответствующими $|\phi_n\rangle$ вне области присоединения и образуют полный набор внутри этой области, $\langle \tilde{p}_i |$ - функция проектирования, локализованная в области присоединения и удовлетворяющая условию:

$$\langle \tilde{p}_i | \tilde{\phi}_j \rangle = \delta_{ij}. \quad (36)$$

Парциальные волновые функции являются произведением сферических гармоник и функций на радиальной сетке. Аналогичным образом вычисляются проекторы, которые затем представляются в той же форме, что и PS функции (как правило, в виде набора плоских волн).

Схожим образом описываются внутренние уровни:

$$|\psi^c\rangle = |\tilde{\psi}^c\rangle + |\phi^c\rangle - |\tilde{\phi}^c\rangle, \quad (37)$$

однако в данном случае в выражении отсутствуют функции проектирования, и коэффициенты перед одноцентровыми слагаемыми всегда равны единице.

2.3 Методы оптимизации геометрии и электронной структуры

Задача нахождения минимума функции многих переменных f равносильна задаче нахождения нуля ее градиента g . В основе большинства современных алгоритмов оптимизации геометрии лежит метод Ньютона, согласно которому алгоритм численного решения уравнения $f(x)=0$ сводится к итерационной процедуре:

$$x_{i+1} = x_i - \frac{f(x_i)}{f'(x_i)}, \quad (38)$$

что применительно к задаче оптимизации дает выражение:

$$(x_{i+1} - x_i) = -\frac{g_i}{H_i} = -H_i^{-1} g_i, \quad (39)$$

где g – вектор градиента, а H – матрица вторых производных (гессиан).

Метод Ньютона-Рафсона является модификацией метода Ньютона и отличается от него тем, что на очередной итерации выбирается оптимальный шаг. Использование шагов (39) может привести значения варьируемых переменных за пределы области, где разложение Тейлора второго порядка имеет достаточно близкое соответствие действительной ситуации (за пределы радиуса доверия). Контроль над величиной и направлением шагов минимизации осуществляется введением параметра сдвига, изменяющего значения знаменателей правой части уравнения (39):

$$(x_{i+1} - x_i) = -\lambda_i H_i^{-1} g_i, \quad (40)$$

где $\lambda_i = \arg \min_{\lambda} f(x_i - \lambda H_i^{-1} g_i)$.

Для проведения оптимизации по методу Ньютона – Рафсона необходим аналитический расчет первых производных энергии по смещениям атомных ядер. Матрица вторых производных может рассчитываться аналитически или численно. Вычисление матрицы вторых производных является сравнительно ресурсоемкой и затратной по времени процедурой. Схемы Ньютона – Рафсона, использующие итерационное обновление гессиана, образуют семейство методов псевдо – Ньютона – Рафсона (квазиньютоновских). Одной из наиболее часто используемых среди возможных схем итерационного обновления матрицы Гесса является схема BFGS (Broyden–Fletcher – Goldfarb – Shanno) [105–108]:

$$\begin{aligned} (H^{(n)})^{-1} = (H^{(n-1)})^{-1} + \frac{\langle \Delta x^{(n)} | \Delta g^{(n)} \rangle + \langle \Delta g^{(n)} | (H^{(n-1)})^{-1} | \Delta g^{(n)} \rangle}{(\langle \Delta x^{(n)} | \Delta g^{(n)} \rangle)^2} \cdot \\ \cdot |\Delta x^{(n)} \rangle \langle \Delta x^{(n)}| - \frac{(H^{(n-1)})^{-1} | \Delta g^{(n)} \rangle \langle \Delta x^{(n)} | + |\Delta x^{(n)} \rangle \langle \Delta g^{(n)} | (H^{(n-1)})^{-1}}{\langle \Delta x^{(n)} | \Delta g^{(n)} \rangle}, \end{aligned} \quad (41)$$

где $\Delta g^{(n)} = g^{(n)} - g^{(n-1)}$, $\Delta x^{(n)} = x^{(n)} - x^{(n-1)}$, $(H^{(0)})^{-1} = E$.

Использование схемы BFGS зачастую ведет к появлению отрицательных собственных значений матрицы Гесса, что означает оптимизацию седловой точки, а не минимума. Метод рациональных функций (RF) позволяет избежать данной ситуации. Гессиан при этом рассчитывается по формуле:

$$H^{(n)} = H^{(n-1)} + \frac{|\Delta g^{(n)} \rangle \langle \Delta g^{(n)}|}{\langle \Delta x^{(n)} | \Delta g^{(n)} \rangle} - \frac{H^{(n-1)} |\Delta x^{(n)} \rangle \langle \Delta x^{(n)}| H^{(n-1)}}{\langle \Delta x^{(n)} | H^{(n-1)} | \Delta x^{(n)} \rangle}, \quad (42)$$

где $H^{(0)} = E$.

2.3.1 Метод сопряженных градиентов

Метод сопряженных градиентов является методом локальной оптимизации. Отличается высокой надежностью при поиске точки минимума

из удаленной исходной точки и быстро сходится в окрестности точки минимума. В основе метода лежит процедура построения сопряженных направлений, для получения которых применяется квадратичная аппроксимация целевой функции и значения компонент градиента. Получил применение в области оптимизации благодаря широкому классу проблем, для которых он обеспечивает сходимость к оптимальному решению за конечное число шагов.

На i -ой итерации направление смещения рассчитывается с учетом предыдущего по формуле:

$$\vec{S}_i = -g_i + w_i \cdot \vec{S}_{i-1}, w_i = \frac{\|g_i\|^2}{\|g_{i-1}\|^2}. \quad (43)$$

2.4 Методы поиска переходного состояния

При нахождении седловой точки необходимо использование методов, позволяющих находить максимум вдоль выбранной координаты, которому в то же время соответствует минимум вдоль всех остальных направлений. Возможно использование с этой целью квазиньютоновских алгоритмов, при этом максимум энергии находится вдоль наименьшей колебательной моды системы. Данный алгоритм реализован, в частности, в программном пакете ORCA [109]. Следует отметить, что использование данного метода требует, чтобы начальная структура рассчитываемого переходного состояния была достаточно близка к истинной, что, в свою очередь, обуславливает необходимость проведения дополнительных расчетов для сканирования поверхности потенциальной энергии и определения геометрии, близкой к переходному состоянию.

2.4.1 Метод упругой ленты

При расчете переходного состояния наибольшей популярностью пользуется метод упругой ленты (NEB), позволяющий находить наиболее

энергетически выгодный путь протекания реакции (МЕР). При этом любой точке на полученном пути соответствует минимум энергии во всех направлениях перпендикулярных к пути.

NEB – цепной метод [110,111], в котором для описания пути реакции используется последовательность геометрических конфигураций системы. Вычисление МЕР начинается с построения образов системы, соответствующих промежуточным точкам на пути реакции (как правило, от 4 до 20 образов, в зависимости от системы). В ряде случаев при построении пути реакции использование интерполяции внутренних координат приводит к лучшим результатам, например, если реакция вовлекает вращательное движение [112]. При этом конфигурации связаны между собой силами упругости, что обеспечивает непрерывность пути в ходе расчета и равный интервал между образами. Оптимизация полученных структур позволяет получить МЕР.

Особенностью метода является проектирование сил, что позволяет разделить вклады от сил упругости между образами и истинных сил, действующих на атомы. Для этого в каждой точке пути на каждой итерации вычисляется касательная к пути реакции, что позволяет разложить действующие силы на параллельную и перпендикулярную компоненту. Использование в расчете только параллельной пути компоненты силы упругости и только перпендикулярной к нему компоненты потенциальных сил приводит к тому, что значение сил упругости влияет только на расстояние между образами, не оказывая воздействия на сходимость МЕР. В противном случае в результате взаимодействия двух типов сил происходит искажение формы пути реакции и смещение образов относительно друг друга [113,114]. Использование метода NEB позволяет варьировать величину сил упругости в широких пределах без смещения положения конфигураций. Касательная вдоль пути реакции $\hat{t}$ определяется как нормализованный вектор к более высокой по энергии конфигурации. Вблизи экстремума на кривой потенциальной энергии $\hat{t}$ рассчитывается как среднее взвешенное векторов к

двум соседним конфигурациям, что обеспечивает плавный переход и улучшает сходимость расчета. Таким образом, в NEB методе силы i -й конфигурации содержат две независимые компоненты:

$$F_i^{NEB} = F_i^{\perp} + F_i^{S||}, \quad (44)$$

где $F_i^{\perp}$ – компонента силы перпендикулярной к пути,

$$F_i^{\perp} = -\nabla(R_i) + \nabla(R_i) \cdot \hat{t}_i, \quad (45)$$

и $F_i^{S||}$ – упругая сила вдоль касательной $\hat{t}_i$:

$$F_i^{S||} = k(|R_{i+1} - R_i| - |R_i - R_{i-1}|)\hat{t}_i. \quad (46)$$

В этом выражении R_i – положение i -й конфигурации, и k – константа упругости [115].

Максимумам на кривой MEП соответствуют седловые точки на поверхности потенциальной энергии, при этом энергия наивысшей из них соответствует потенциальному барьеру реакции. В ряде случаев в окрестности седловой точки может быть расположено недостаточно точек NEB, и барьеры, полученные с помощью интерполяции, существенно отличаются от реальных значений. Модифицированный метод CI-NEB (climbing image NEB) позволяет с высокой точностью определять энергию седловой точки [116]. Отличие от традиционного метода NEB заключается в том, что после нескольких итераций определяется конфигурация с наивысшей энергией, и для нее в дальнейшем из выражения (44) убирается компонента сил упругости и добавляется параллельная пути реакции компонента потенциальных сил, что приводит к выражению:

$$F_i^{CI} = -\nabla(R_i) + 2\nabla(R_i) \cdot \hat{t}_i \hat{t}_i. \quad (47)$$

Таким образом, осуществляется движение вверх по поверхности потенциальной энергии вдоль направления пути и вниз в направлении, перпендикулярном пути. При помощи остальных конфигураций определяется степень свободы, для которой выполняется поиск максимума энергии. Одновременная оптимизация всех образов позволяет рассчитывать MEП методом CI-NEB без потери эффективности. Также возможна

реализация схем, где значение константы упругости зависит от энергии образов, что позволяет определять касательные вблизи седловой точки с большей точностью и располагать соседние с ней образы симметрично, что важно ввиду отсутствия сил упругости, действующих на седловую точку. Альтернативой данному методу является выполнение второго NEB расчета в окрестности седловой точки, что значительно увеличивает время расчета.

Глава 3 Взаимодействие поверхностей ферромагнитных металлов с 0D и 1D нанобъектами

Одним из перспективных направлений современной наноэлектроники является создание композитных материалов с заданными свойствами. Проведение квантово-химического моделирования позволяет без проведения дорогостоящего эксперимента определить перспективность применения тех или иных композитов, в данном случае в качестве элементов устройств спинтроники. В рамках данного исследования изучены контактные явления в интерфейсах между углеродными и BN нанотрубками и поверхностями ферромагнитных металлов Co(0001) и Ni(111), а также фуллереном C_{60} и поверхностью железа Fe(100).

3.1 Взаимодействие углеродных и BN нанотрубок с поверхностями Ni(111) и Co(0001)

3.1.1 Методы и объекты моделирования

Для исследований были выбраны пластины 3d-переходных металлов, обладающих ферромагнитными свойствами: Co с поверхностью (0001) и Ni с поверхностью (111). Поверхности вдоль данных кристаллографических направлений имеет плоскую гексагональную симметрию. В расчетах использованы углеродные нанотрубки (CNT) конфигурации «зигзаг» различной хиральности: проводящая (9,0) и полупроводниковая (10,0), а также близкая к ним по диаметру нанотрубка конфигурации «кресло» хиральности (5,5) (диаметр трубок 7,05 и 6,97 Å, соответственно). В структурах выбранного типа параметр решетки вдоль оси трубки практически совпадает с одним из параметров пластинки металла (Co, Ni). Помимо CNTs были рассчитаны свойства интерфейсов с BN-нанотрубками (BNNT) хиральности (9,0) и (5,5).

Расчеты проводились при помощи программного пакета VASP [117–120] в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием базиса плоских волн. На начальном этапе работы расчеты интерфейсов между нанотрубками хиральности $(n,0)$ и ферромагнитными поверхностями Co(0001) и Ni(111) проводились в рамках приближения LSDA [79], позволяющего частично учитывать взаимодействия ван-дер-ваальсова типа [3], с применением ультрамягких псевдопотенциалов Вандербиля [102,121]. В дальнейшем улучшенные возможности программного обеспечения, в частности, возможность использования эмпирической коррекции дисперсионного взаимодействия Grimme D3 [82], позволили проводить расчеты для систем с нанотрубками хиральности $(5,5)$ в рамках обобщенно-градиентного приближения теории функционала плотности (GGA DFT) с использованием обменно-корреляционного функционала PBE [122,123] и метода проекционных присоединенных волн (PAW) [103,124]. Показано [3,5], что использование приближения LSDA и функционала PBE с учетом D3 поправки в целом дает сопоставимые друг с другом результаты, что подтверждается также и данными, полученными в данной работе. В то же время, метод PAW является улучшением метода псевдопотенциалов Вандербиля, что делает его использование более желательным для расчетов гибридных структур. Энергия обрезания плоских волн во всех расчетах составляла 400 эВ.

На начальном этапе были оптимизированы элементарные ячейки объемных Co и Ni, после чего поверхности Co(0001) и Ni(111) были сконструированы путем среза вдоль соответствующих кристаллографических плоскостей. Ввиду различных векторов трансляции $(n,0)$ и $(5,5)$ нанотрубок, пластины подложек, выбранные для расчетов интерфейсов, имели разное количество атомов, а для системы CNT(5,5)/Co(0001) была использована ячейка с гексагональной симметрией, в то время как для остальных композитов из соображений удобства конструирования и расчета гибридной структуры использованы орторомбические ячейки. Согласно предварительно

проведенным тестовым расчетам, для корректного описания поверхностей Co(0001) и Ni(111) достаточно 8 и 9 атомных слоев, соответственно. Для расчета взаимодействия поверхностей с нанотрубками в периодических граничных условиях были использованы суперячейки поверхности, состоящие из нескольких элементарных ячеек по одному из направлений (длиной 16.85 Å для Co и 16.90 Å для Ni в случае нанотрубок (5,5)). В случае нанотрубок конфигурации «зигзаг» длина пластины составила 17,11 Å для кобальта и 19,26 Å для никеля, соответственно. Использование таких суперячеек позволяет разместить нанотрубки в периодических граничных условиях на достаточно удаленном расстоянии. Это, в свою очередь, дает возможность пренебречь взаимодействием между соседними образами и смоделировать адсорбцию изолированной нанотрубки на поверхности металла. Кроме того, для устранения взаимного влияния соседних образов по нормали к поверхности задавался вакуумный интервал ~ 10 Å. Затем оптимизированные структуры углеродных и BN нанотрубок были расположены на поверхности металла таким образом, чтобы добиться наилучшего совпадения структурных параметров между нанотрубками и подложкой. Обратное пространство в первой зоне Бриллюэна разбивалось в случае интерфейсов нанотрубок (n,0) по схеме Монхорста-Пака [125] на сетку, содержащую 6 k -точек вдоль направления с наименьшим вектором трансляции и 1 k -точку вдоль других двух направлений, в случае интерфейсов нанотрубок (5,5) - на сетку, содержащую 12 k -точек вдоль направления с наименьшим вектором трансляции и 1 k -точку вдоль направления, перпендикулярного поверхности. Поскольку сконструированная суперячейка Co(0001) имеет гексагональную симметрию, и один из векторов трансляции имеет как x , так и y -компоненту, число k -точек вдоль этого вектора было увеличено до 2. В случае поверхности Ni(111) была по-прежнему использована ячейка с орторомбической симметрией и 1 k -точка.

С целью оценки стабильности исследуемых структур, энергия связи композитов была рассчитана по уравнению:

$$E_b = E_{t(NT/TM\ slab)} - E_{t(NT)} - E_{t(TM\ slab)}, \quad (48)$$

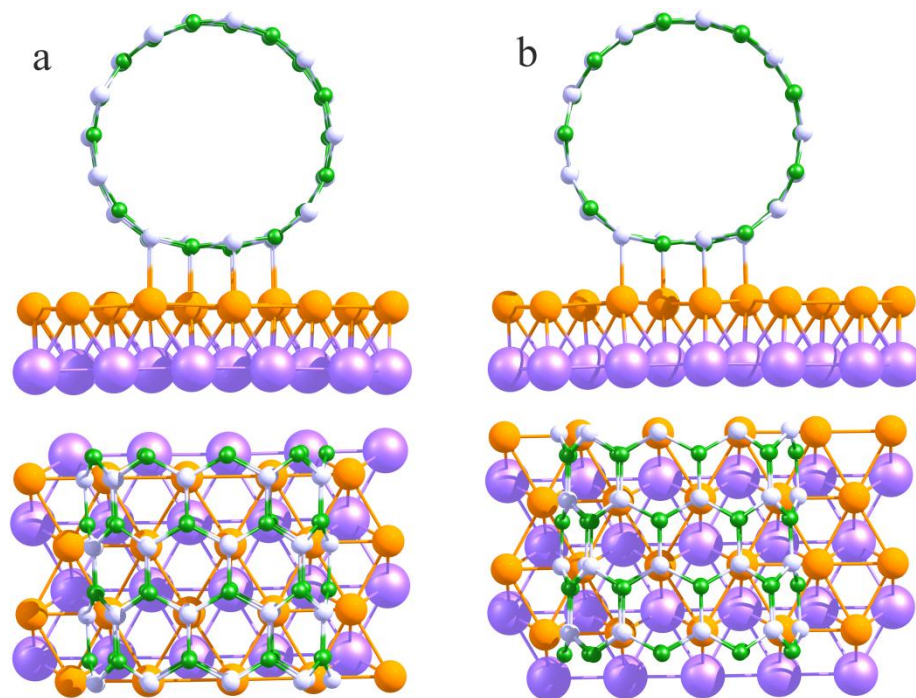
где E_b – энергия связи нанотрубки с поверхностью металла, $E_{t(NT/TMslab)}$, $E_{t(NT)}$ и $E_{t(TMslab)}$ – полная энергия композита, нанотрубки и пластины металла, соответственно.

3.1.2 Взаимодействие углеродных и BN нанотрубок хиральности (n,0) с поверхностями Ni(111) и Co(0001)

В ходе работы были рассмотрены следующие конфигурации систем NT/TM: *top:fcc* и *top:hcp* для углеродных нанотрубок, и *top(N):fcc(B)*, *top(N):hcp(B)*, (далее *top:fcc*, *top:hcp*) для нанотрубок состава BN (рисунок 3). При этом атомы нанотрубки располагаются над атомом металла первого слоя (позиция *top*) и над атомами металла второго слоя (позиция *hcp*) либо, в зависимости от рассматриваемой поверхности, над атомами металла третьего слоя или над полостью (позиция *fcc*). Конфигурации, в которых атом бора находится в позиции *top*, значительно (~1,5 эВ) менее выгодны по энергии, чем те, в которых позицию *top* занимает атом азота, и были исключены из дальнейших расчетов. Следует отметить, что данный результат полностью согласуется с имеющимися данными касательно монослоя *h*-BN [1,2,7].

В таблице 1 приведены значения энергий и длин связи в исследованных композитах. Вне зависимости от типа нанотрубки композиты на основе Co существенно более выгодны, чем на основе Ni. В системах CNT(9,0)/TM наблюдается более сильное связывание, чем для CNT(10,0)/TM, что, по всей видимости, связано с их проводящими свойствами (нанотрубка CNT(10,0) является полупроводником с шириной запрещенной зоны 0,7 эВ). Следует отметить, что во всех случаях различия по энергии между двумя конфигурациями не превышают 0,22 эВ на элементарную ячейку интерфейса. Длины связей в зависимости от конфигурации (*top:fcc* либо *top:hcp*) также

меняются незначительно (разница $\leq 0,01$ Å). В целом, наблюдается достаточно сильное связывание между подложками металла и всеми рассматриваемыми нанотрубками. Для некоторых конфигураций (выделены в таблице 1) в процессе оптимизации структуры происходило смещение атомов нанотрубки относительно исходных позиций, однако во всех случаях угол между связью ТМ-Х (Х=N, С) и нормалью к поверхности не превышает 5-6°. Подобный эффект наблюдался ранее в системе графен/ Ni(111) [3].



(a) *top(N):hcp(B)*; (b) *top(N):fcc(B)*

Рисунок 3 – Различные варианты расположения BNNT и подложки относительно друг друга. Атомы бора и азота обозначены зеленым и серым, атомы первого и второго слоя подложки – оранжевым и фиолетовым цветом, соответственно [126]

Таблица 1 – Энергии связи композитов *NT/TM*, эВ

Тип нанотрубки	Тип металла	<i>top:fcc</i>	<i>top:hcp</i>
CNT(9,0)	Co	-4,646*	-4,720*

	Ni	-2,600*	-2,374
CNT(10,0)	Co	-4,523	-4,360
	Ni	-2,260	-2,311*
BNNT(9,0)	Co	-3,876	-3,926
	Ni	-1,891	-1,693*

* конфигурации, в которых наблюдается смещение атомов нанотрубки относительно положения *top*

Далее были рассчитаны парциальные плотности состояний (PDOS) атомов нанотрубки. На рисунке 4 представлены PDOS для атомов, находящихся в непосредственном контакте с подложкой, и атомов, находящихся на противоположной стороне нанотрубки в композитах с CNT(10,0) для более выгодных конфигураций (таблица 1). Парциальные плотности состояний атомов бора и азота в композите BNNT(9,0)/Co представлены на рисунке 5.

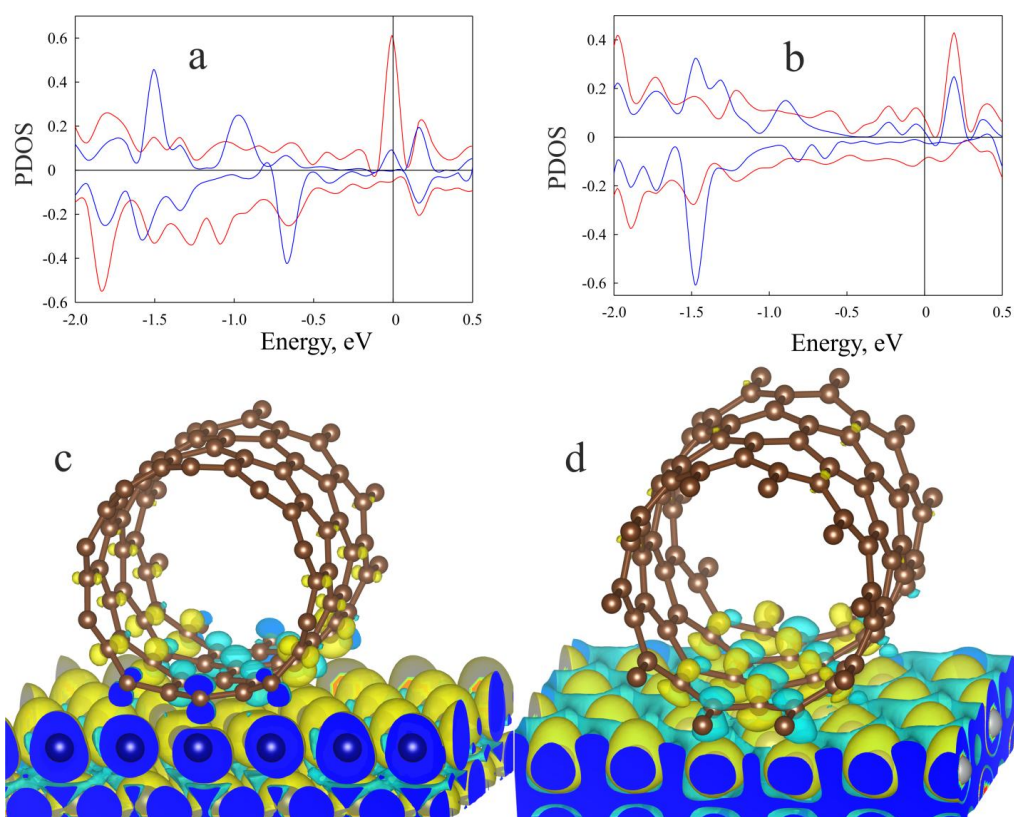


Рисунок 4 – Парциальные плотности состояний (a,b) и пространственное распределение спиновой плотности (c,d) в системах CNT(10,0)/Co (a,c) и

CNT(10,0)/Ni (b,d). Красные (синие) линии соответствуют PDOS для атомов, контактирующих с подложкой (удаленных от интерфейса). Желтые (синие) области соответствуют различному знаку спиновой плотности [126]

В случае углеродных нанотрубок различной хиральности наблюдается схожее распределение состояний вблизи уровня Ферми для данного типа подложки. В частности, наблюдается существенная разница в заселении спиновых подсистем для атомов, непосредственно контактирующих с металлом, в то время как атомы на противоположной стороне нанотрубки поляризованы в меньшей степени. Следует также отметить, что нанотрубка хиральности (10,0), являющаяся полупроводником, под влиянием подложки Co и Ni приобретает металлическую проводимость, что свидетельствует о сильном взаимодействии между компонентами системы, сопровождающемся переносом заряда на нанотрубку.

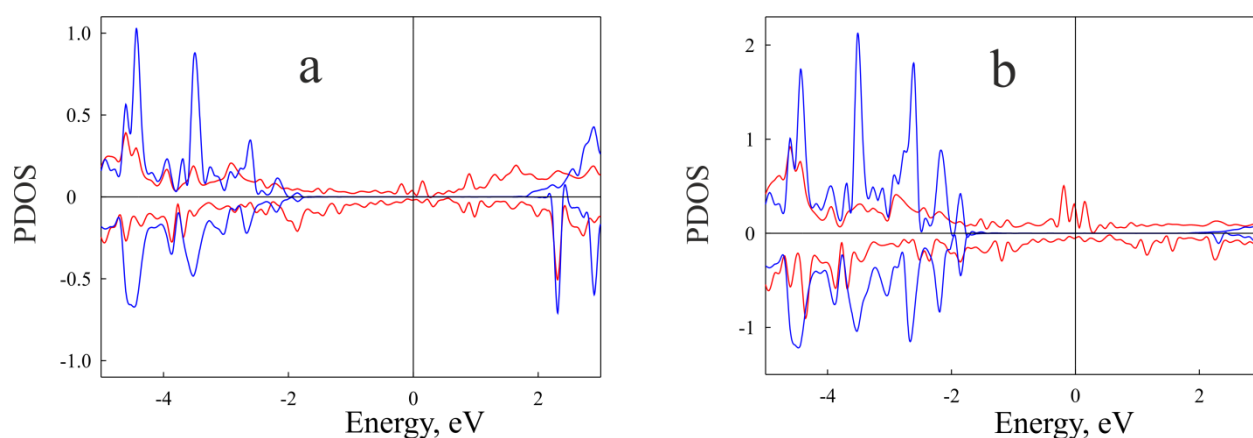


Рисунок 5 – Парциальные плотности состояний атомов бора (a) и азота (b) в композите BNNT(9,0)/Co. Красные (синие) линии соответствуют PDOS для атомов, контактирующих с подложкой (удаленных от интерфейса) [126]

В ходе анализа пространственного распределения спиновой плотности (рисунок 4с, 4d) были выявлены следующие закономерности:

1) во всех рассмотренных случаях атомы углерода, находящиеся в положении *top* приобретают спиновую поляризацию, обратную по знаку к спиновой поляризации подложки (отрицательную спиновую поляризацию);

2) для атомов, находящихся в положениях *hcr* и *fcc* наблюдается положительная (совпадающая по знаку с подложкой) спиновая поляризация. При этом следует отметить, что данный эффект значительно слабее выражен в случае композитов на основе кобальта (положительная спиновая поляризация атомов в положении *hcr* значительно меньше отрицательной, в положении *fcc* она практически отсутствует). В случае композитов с участием пластины никеля, напротив, величина положительной спиновой поляризации сопоставима с отрицательной для атомов *top*. Данный эффект может быть объяснен меньшим количеством неспаренных электронов в случае никеля, что приводит к переносу электронов с разной ориентацией спина, в то время как для кобальта более характерна инжекция электронов с одинаковой спиновой проекцией;

3) в случае систем CNT(*n*,0)/Co положительная спиновая поляризация распространяется вдоль диаметра нанотрубок (рисунок 2), чего не наблюдается для композитов CNT(*n*,0)/Ni. Это, по всей видимости, связано с более сильным взаимодействием между нанотрубками и пластиной кобальта и большей величиной создаваемого последней магнитного поля, вследствие чего в область интерфейса попадает большая, чем в случае композита на основе никеля, часть нанотрубки, и, соответственно, спиновая поляризация распространяется на большее расстояние от поверхности контакта с подложкой;

4) указанный эффект в большей степени выражен для нанотрубок (10,0), чем для (9,0), что объясняется различием в проводящих свойствах исходных нанотрубок: для проводящей трубки (9,0) при переходе электронов с подложки будет происходить их делокализация по всей поверхности нанотрубки, и спин-поляризованные электроны, таким образом, будут сосредоточены преимущественно в области контакта с подложкой. В случае

полупроводниковой CNT(10,0) ввиду более сильной локализации уровней происходит более четкое разделение электронов с разным знаком спиновой поляризации.

В отличие от углеродных нанотрубок, BNNT(9,0) при контакте с ферромагнитными металлами сохраняет свойства диэлектрика в области, удаленной от интерфейса (рисунок 5). Для атомов, находящихся на противоположной от поверхности металла стороне нанотрубки наблюдается наличие запрещенной зоны шириной $\sim 3,8$ эВ. Это объясняется более сильной локализацией электронов в нанотрубке состава BN, что затрудняет распространение спиновой плотности по диаметру трубки. Тем не менее, в месте контакта наблюдается заполнение вакантных состояний и исчезновение запрещенной зоны. Таким образом, нанотрубка BNNT(9,0) приобретает локальную проводимость в месте контакта с поверхностями Co(0001) и Ni(111).

Согласно картинам пространственного распределения спиновой плотности (рисунок 6), в системе BNNT/Ni наблюдается положительная спиновая поляризация атомов азота, в то время как отрицательная поляризация атомов бора несколько слабее. В случае композита BNNT/Co, напротив, наблюдается существенно более сильная отрицательная поляризация бора. Данный эффект объясняется тем, что кроме прямого перекрывания орбиталей атомов азота и подложки реализуется также перераспределение электронной плотности в области интерфейса таким образом, что на пустые орбитали атомов бора приходят электроны из межслоевого пространства пластины металла (рисунок 6) с противоположной относительно азота ориентацией спина, что характерно для непрямого обменного взаимодействия. При этом различная величина данного эффекта объясняется, как и ранее для углеродных нанотрубок, разным количеством неспаренных электронов в случае кобальта и никеля.

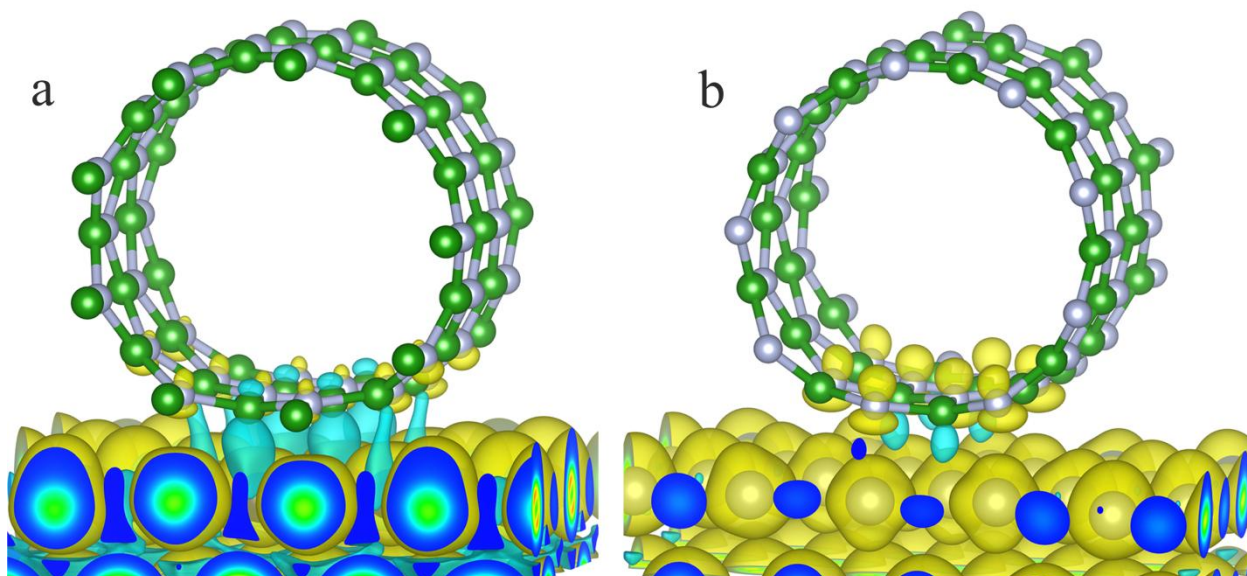


Рисунок 6 – Пространственное распределение спиновой плотности в системах BNNT(9,0)/Co (a) и BNNT(9,0)/Ni (b). Желтые (синие) области соответствуют различному знаку спиновой плотности. Атомы бора и азота обозначены зеленым и серым цветом, соответственно [126].

Выявленные закономерности подтверждаются также значениями спиновой поляризации нанотрубок на уровне Ферми: в случае композитов на основе кобальта она в 2-4 раза больше, чем в случае систем с Ni. В случае нанотрубки CNT(9,0) величина спиновой поляризации на уровне Ферми несколько ниже, чем для CNT(10,0), что также объясняется тем, что ввиду ее проводящих свойств спиновая плотность обоих знаков легче распространяется по диаметру нанотрубки, тем самым снижая значение поляризации. Следует отметить, что описанные закономерности сохраняются как для более выгодных по энергии конфигураций композитов, так и для менее энергетически выгодных вариантов взаимного расположения подложки металла и нанотрубки.

3.1.3 Взаимодействие углеродных и BN нанотрубок хиральности (5,5) с поверхностями Ni(111) и Co(0001)

Как и в случае нанотрубок конфигурации «зигзаг», были рассмотрены конфигурации $top:fcc$ и $top:hcp$ для углеродных и $top(N):fcc(B)$, $top(N):hcp(B)$, далее обозначенные как $top:fcc$, $top:hcp$, для BN нанотрубок (рисунок 7). Как и в случае монослоя h -BN [1,2,7] и нанотрубок хиральности (n,0) [126], конфигурации $top(B):fcc(N)$ и $top(B):hcp(N)$ являются существенно менее энергетически выгодными. В отличие от нанотрубок конфигурации «зигзаг», в процессе оптимизации структуры $top:fcc$ системы CNT(5,5)/Co и $top:hcp$ системы CNT(5,5)/Ni перешли в конфигурацию $bond$ (связь углерод-углерод расположена над атомом металла). Кроме того, при этом наблюдалась также значительная деформация нанотрубки (рисунок 9). Наличие данной конфигурации наблюдалось ранее также для графена в композите графен/Ni(111) [3].

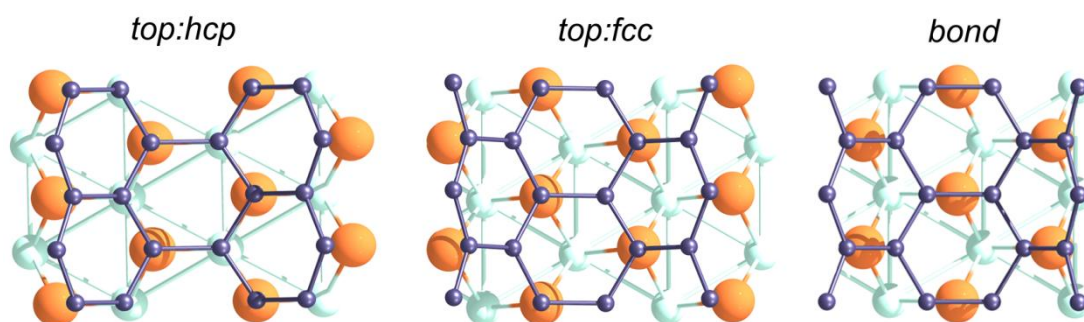


Рисунок 7 – Конфигурации расположения нанотрубки на поверхности металла. Атомы углерода обозначены темным, атомы металла первого и второго слоя – оранжевым и зеленым цветом. С целью улучшения ясности рисунка представлена только нижняя часть нанотрубки [127]

Согласно проведенным тестовым расчетам конфигурации $bond$ для (n,0) нанотрубок, в процессе оптимизации происходит смещение позиций атомов нанотрубки либо к $top:fcc$, либо $top:hcp$ в зависимости от рассматриваемой системы. В случае BN нанотрубок любой хиральности данная конфигурация также является нестабильной. Таким образом, наличие

данного состояния характерно только для углеродных (5,5) нанотрубок. Поскольку в данном случае связь С-С, расположенная вдоль диаметра трубки, является напряженной за счет кривизны объекта, распределение электронной плотности в этой области является несимметричным относительно поверхности нанотрубки (со смещением в сторону интерфейса). Это, в свою очередь, приводит к дополнительному перекрыванию с *d*-орбиталями атомов подложки. В то же время, аналогичные связи С-С нанотрубок конфигурации «зигзаг» расположены вдоль оси трубки (перпендикулярно направлению кривизны), обуславливая меньшую область перекрывания в направлениях, отличных от нормали к интерфейсу.

В целом, как и в предыдущем случае, связывание углеродных нанотрубок с поверхностями ферромагнитных металлов сильнее, чем нанотрубок состава BN (таблица 2). При этом, в отличие от планарных структур и нанотрубок конфигурации «зигзаг», связывание нанотрубок с Ni сильнее, чем с Co. Данный эффект может быть связан с различным количеством атомов в ячейке интерфейса, а также величиной энергии деформации подложки и нанотрубок, сильно изменяющих свою структуру в результате образования композита (рисунок 9).

Таблица 2 – Энергии связей в композитах *NT(5,5)/TM*, эВ

Тип нанотрубки	Тип металла	<i>top:fcc</i>	<i>top:hcp</i>	<i>bond</i>
CNT(5,5)	Co	–	-1,534	-1,515
	Ni	-1,918	–	-2,074
BNNT(5,5)	Co	-1,097	-1,150	–
	Ni	-1,675	-1,680	–

Далее была изучена электронная структура исследуемых композитов. Согласно анализу парциальных плотностей состояний, построенных для контактирующих и удаленных от интерфейса атомов (рисунок 8),

наблюдается возникновение локальной проводимости BN (5,5) нанотрубки в месте контакта с подложкой металла.

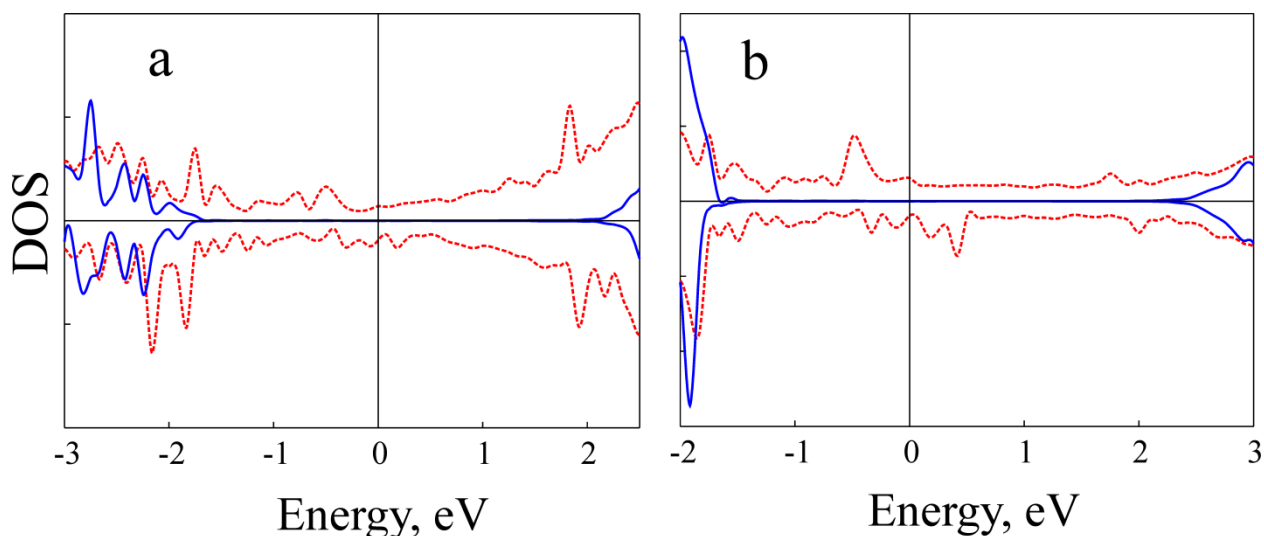


Рисунок 8 – PDOS атомов бора (a) и азота (b) в системе BNNT(5,5)/Ni.

Красные и синие линии соответствуют контактирующим и удаленным от интерфейса атомам [127]

Наблюдается совпадающая по знаку со спиновой поляризацией металла спиновая поляризация на атомах азота и противоположная ей по знаку спиновая поляризация на атомах бора (рисунок 9). Распределение спиновой плотности, таким образом, выглядит схожим образом для всех композитов с BNNT. Как и в случае CNT(n,0), наблюдается возникновение отрицательной спиновой поляризации контактирующих с подложкой атомов углеродной нанотрубки (5,5) в конфигурациях *top* и *bond*. При этом атомы в положениях *hcr* и *fcc* приобретают слабую положительную спиновую поляризацию.

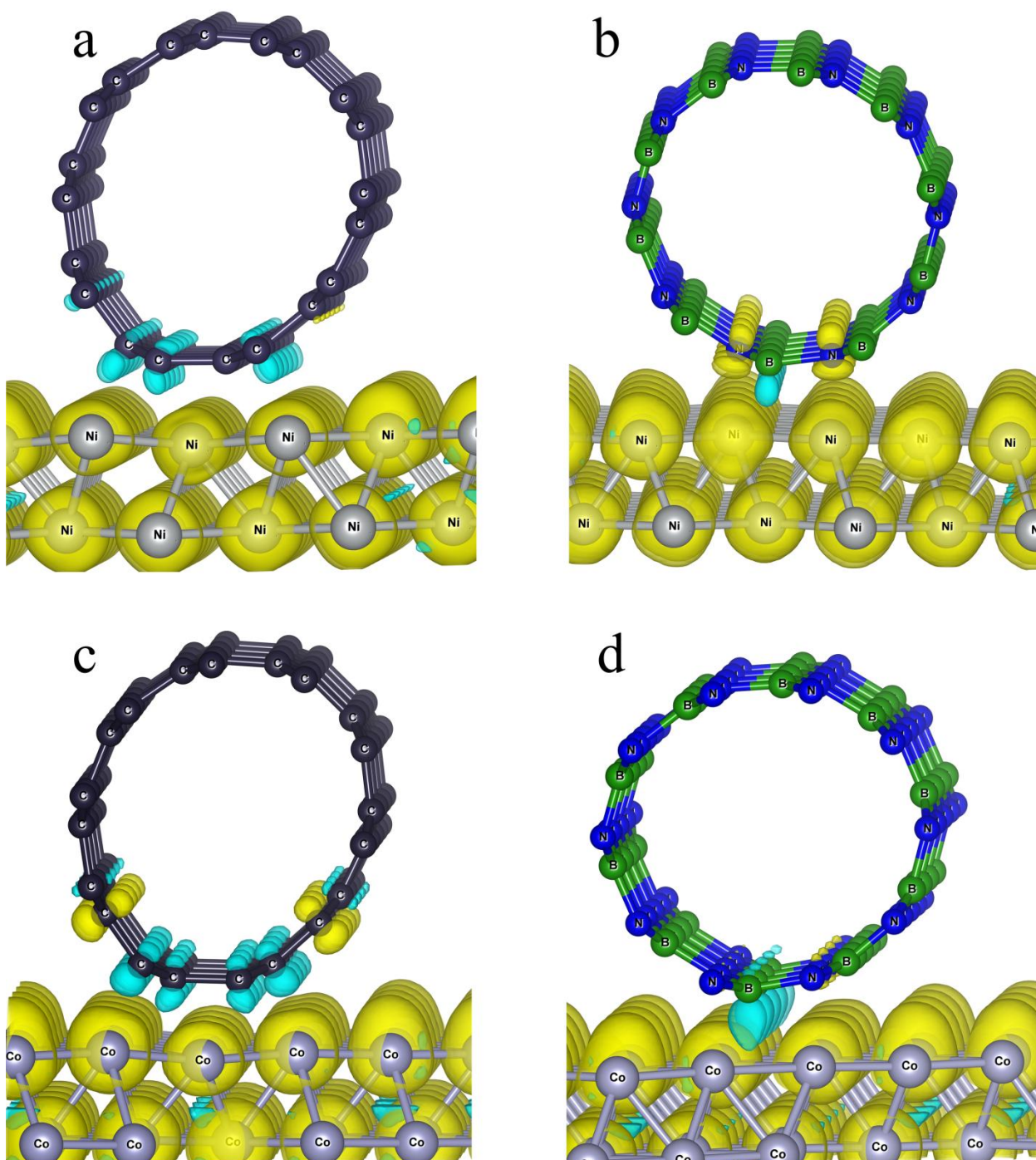


Рисунок 9 – Пространственное распределение спиновой плотности в системах (a)CNT(5,5)/Ni; (b) BNNT(5,5)/Ni; (c) CNT(5,5)/Co; (d) BNNT(5,5)/Co.

Желтые и голубые области соответствуют различному знаку спиновой плотности [127]

3.1.4 Анализ распределения плотности заряда в исследуемых системах

В ходе анализа распределения зарядов в исследуемых композитах углеродных и BN нанотрубок с поверхностями кобальта и никеля было установлено, что широко распространенный метод Бадера [128–130], хорошо зарекомендовавший себя для многих систем, в данном случае неудовлетворительно описывает область интерфейса, давая результаты, противоречащие физической природе взаимодействия в композите. В частности, в ряде случаев были получены отрицательные значения зарядовой плотности на нанотрубке, что соответствует переходу электронов с нанотрубки на металл и из общих соображений не представляется возможным. Очевидно, в данном случае метод Бадера сталкивается с принципиальными ограничениями ввиду делокализации заряда в области интерфейса и невозможности корректно разделить вклады от нанотрубки и подложки. Область интерфейса, таким образом, охватывает не только пространство непосредственно между поверхностью металла и нанообъектом, но также частично и сами составляющие композита.

Данный эффект может быть визуализирован в виде разницы между плотностями заряда в композите и суммой таковых плотностей для изолированной нанотрубки и подложки металла. На рисунке 10 представлен результат подобного вычитания для нанокompозита BNNT(9,0)/Ni(*top:hcp*). Из рисунка видно, что при образовании композита с BN нанотрубкой электронная плотность смещается с атомов верхнего слоя пластины в область интерфейса, локализуясь затем главным образом на атомах бора, аккумулирующих также электроны с соседних атомов азота. Атомы второго слоя пластины при этом поляризуются под действием поля атомов первого слоя.

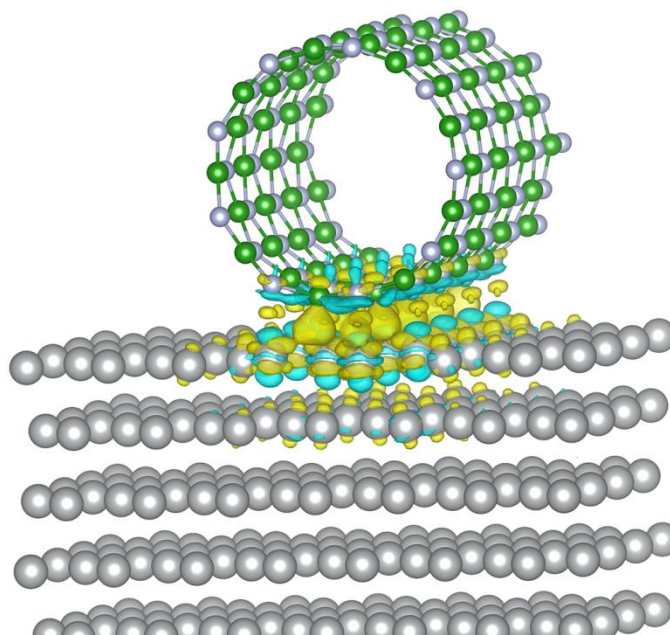


Рисунок 10 – Визуализация перераспределения заряда в системе BNNT(9,0)/Ni. Желтые и синие области соответствуют избытку и дефициту плотности заряда. Атомы бора и азота обозначены зеленым и серым цветом, соответственно

Другой формой представления интерфейса является график распределения плотности заряда вдоль вектора c (рисунок 11). Такой вид зависимости позволяет определить границы зоны интерфейса как края областей перекрывания кривых плотности заряда композита и его составных частей. В данном случае эта область составляет 2,286 Å. Расстояние между атомами нанотрубки и верхнего слоя пластины металла при этом равно 1,967 Å. Таким образом, в данном случае разделение в пространстве вкладов электронной плотности от нанотрубки и металла представляет собой нетривиальную задачу ввиду локального перераспределения плотности заряда и возникновения уникального слоя обобществленной электронной плотности на границе интерфейса.

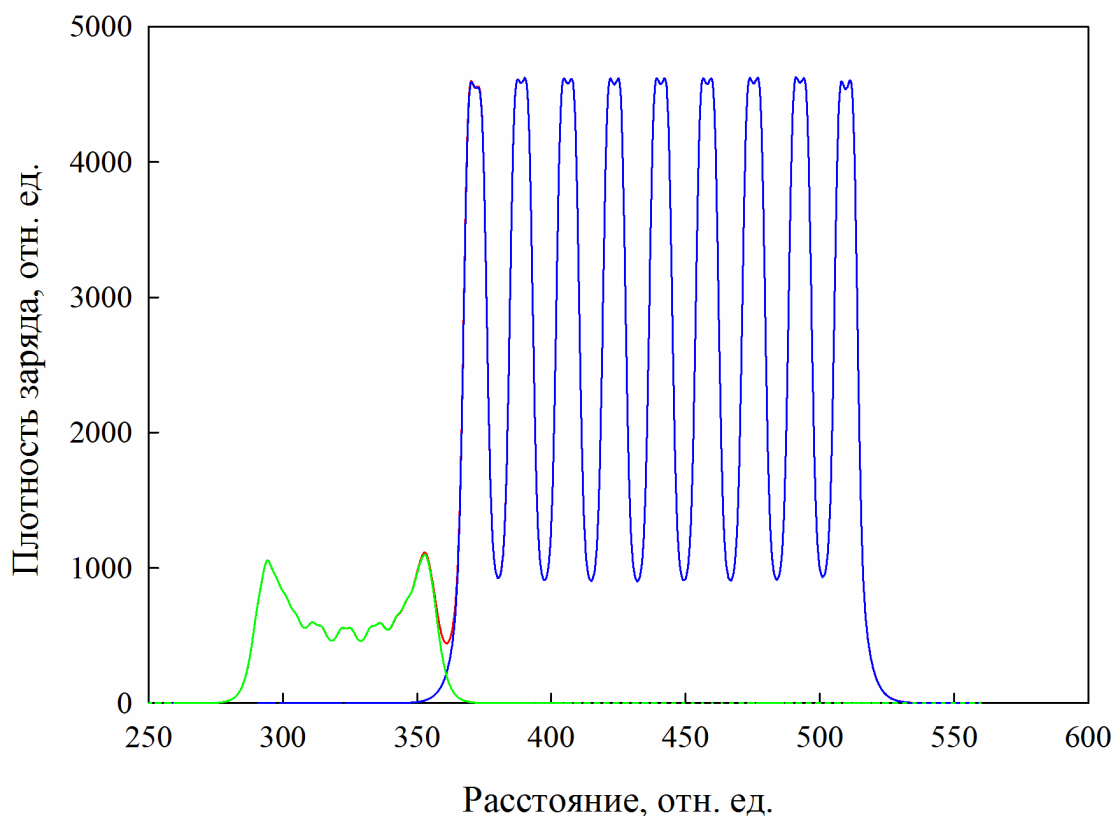


Рисунок 11 – Распределение плотности заряда в композите BNNT(9,0)/Ni вдоль вектора c .

Красная, синяя и зеленая линии соответствуют распределению плотности в композите, подложке металла и нанотрубке. Одна относительная единица длины по оси абсцисс соответствует $0,114 \text{ \AA}$

В ходе исследования интерфейсов углеродных и BN нанотрубок с поверхностями Co(0001) и Ni(111) было выявлено наличие спиновой поляризации нанотрубки во всех рассмотренных композитах. Композиты NT($n,0$)/Co являются значительно более выгодными по энергии. Несколько меньшие энергии связи CNT(9,0)/TM по сравнению с CNT(10,0)/TM объясняются различием в их проводящих свойствах, что подтверждается также значениями спиновой поляризации на уровне Ферми и картинами пространственного распределения спиновой плотности. Кроме того, в нанотрубках состава BN наблюдается возникновение локальной проводимости в месте контакта с подложкой, в то время как удаленная от

интерфейса часть нанотрубки сохраняет электронную структуру диэлектрика.

3.2 Взаимодействие фуллерена C_{60} с поверхностью Fe(100)

Использование полупроводящих органических молекул в качестве элементов устройств спинтроники является перспективным ввиду крайне слабого спин-орбитального и сверхтонкого взаимодействий в таких системах. Одним из наиболее широко используемых в этой области материалов является фуллерен C_{60} . В частности, установлен факт наличия гибридизации между молекулярными орбиталями фуллерена и 3d уровнями пластины железа, приводящей к перераспределению зарядовой и спиновой плотности [35–37]. Тем не менее, имеющиеся данные касательно атомной структуры такого композита позволяют предположить наличие нескольких стабильных структур в данной системе.

Расчет структуры композитов $C_{60}/Fe(100)$ проводился в программном пакете VASP [117–120] в рамках формализма теории функционала плотности с использованием функционала GGA PBE [122,123], базиса плоских волн и PAW метода [103,124]. Оптимизация геометрии производилась до значения сил, действующих на атомы, менее 0,01 эВ/Å.

Аналогично поверхностям Co(0001) и Ni(111), поверхность Fe(100) была построена путем среза предварительно оптимизированной элементарной ячейки железа вдоль кристаллографической поверхности (100). Согласно предварительным тестам, для описания данной поверхности достаточно пластины толщиной 8 атомных слоев железа. Для моделирования взаимодействия с фуллереном C_{60} была использована суперячейка размером 4×4 элементарных ячейки поверхности. Таким образом, расстояние между двумя соседними фуллеренами (~ 4.34 Å) оказывается достаточно близким к тому, что наблюдается в кристалле фуллерита (3.13 Å) [131]. Поскольку при взаимодействии поверхности железа с молекулой C_{60} наблюдается

образование химической связи и перераспределение электронной плотности в системе [35–37], коррекцией ван-дер-Ваальсова взаимодействия в данном случае можно пренебречь.

Обратное пространство в первой зоне Бриллюэна разбивалось по схеме Монхорста-Пака [125] на сетку размером $3 \times 3 \times 1$ k -точек вдоль направлений a , b и c . Энергия обрезания плоских волн во всех расчетах равнялась 400 эВ.

Энергия связи фуллерена с поверхностью железа была рассчитана по уравнению:

$$E_b = E_c - E_f - E_{Me}, \quad (49)$$

где E_c , E_f и E_{Me} соответствуют полной энергии композита, фуллерена и пластины металла.

Энергия деформации фуллерена и поверхности железа была рассчитана как:

$$E_d = E_{comp} - E_{pristine}, \quad (50)$$

где $E_{pristine}$ и E_{comp} - энергии оптимизированной пластины железа (фуллерена) и соответствующие им энергии в композите.

В ходе работы были рассмотрены 6 высокосимметричных конфигураций расположения молекулы C_{60} на поверхности железа Fe(100) (рисунок 12). Конфигурации hexagon, pentagon, bond(h-h) и bond(h-p) соответствуют центрам шести- и пятиугольника либо связям между двумя шестиугольниками и шестиугольником и пятиугольником, расположенным над атомом железа подложки.

Тем не менее, в процессе оптимизации были получены четыре структуры с более низкой симметрией (рисунок 13). Конфигурации bridge-1 и bridge-2, будучи весьма схожими друг с другом, отличаются величиной энергии деформации пластины металла (рисунок 13а, 13б). В процессе оптимизации структуры 2C-ator произошло смещение углеродных атомов из позиции top таким образом, что соответствующие углерод-углеродные связи оказались расположены над атомами железа (рисунок 13с) (далее

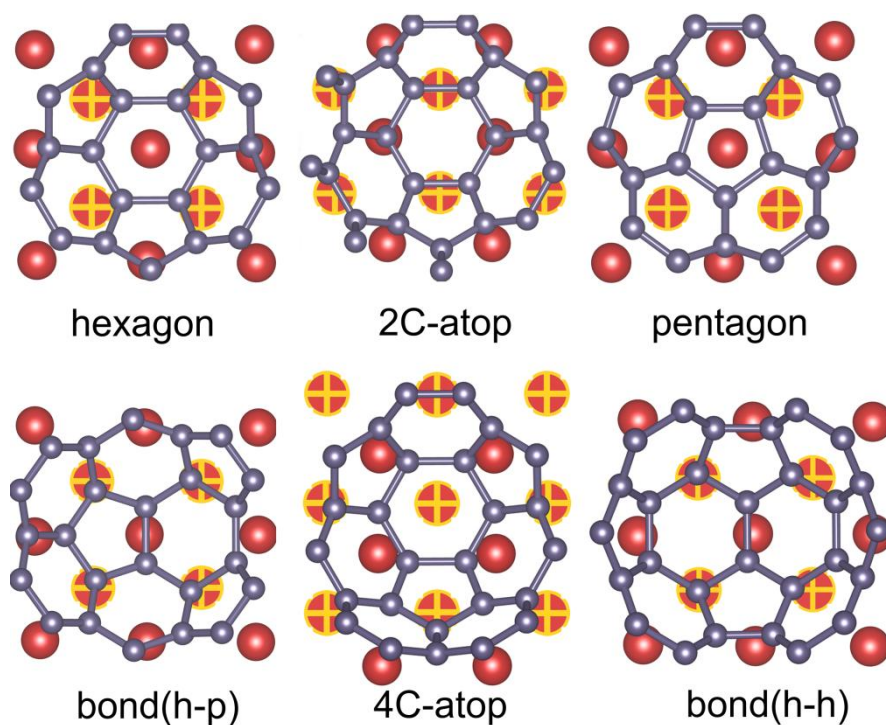


Рисунок 12 – Исходные геометрии структур интерфейса C₆₀/Fe(001). Атомы углерода обозначены серым, атомы железа первого и второго слоя – красным и желто-красным. С целью улучшения репрезентативности рисунка представлена только нижняя часть фуллерена [132]

конфигурация 2C-bond). Наиболее симметричная конфигурация 4C-atop (рисунок 13d) является также и наименее выгодной (таблица 3).

Схожим по геометрии структурам 2C-bond и 4C-atop соответствуют также достаточно близкие энергии связи. В то же время, разница по энергии между конфигурациями bridge-1 и bridge-2 существенно больше. Рассчитанная для данных конфигураций энергия деформации пластины в случае конфигурации bridge-1 на 0,18 эВ выше, чем для bridge-2 (0,482 и 0,305 эВ, соответственно), что согласуется с разницей в энергии связи (0,19 эВ). В целом высокие значения энергии связи в композите (~3 эВ) говорят о наличии сильного химического взаимодействия между фуллереном и подложкой железа, в соответствии с имеющимися литературными данными [35–37]. Ориентация молекулы C₆₀ в конфигурациях bridge-1 и bridge-2 является схожей с описанными в более ранних теоретических исследованиях

[35,37], что подтверждает предположение о высокой подвижности молекул C_{60} на поверхности железа.

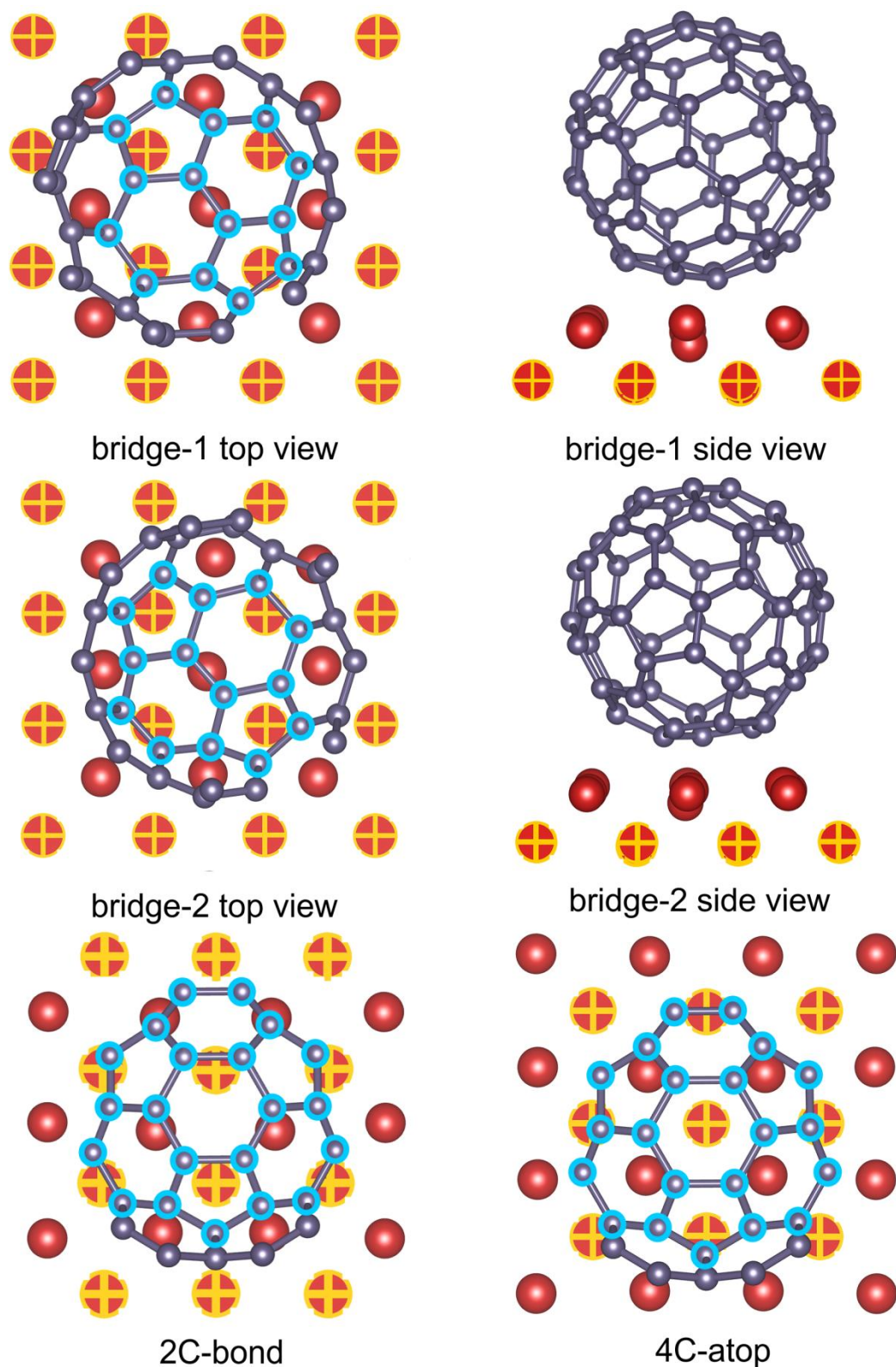


Рисунок 13 – Оптимизированные геометрии структур интерфейса $C_{60}/Fe(001)$. Атомы углерода обозначены серым, атомы железа первого и

второго слоя – красным и желто-красным. Голубым цветом обозначены контактирующие с поверхностью атомы C_{60} . С целью улучшения репрезентативности рисунка представлена только нижняя часть фуллерена [132]

Таблица 3 – Значения энергий связи, заряда, магнитного момента и спиновой поляризации на уровне Ферми в композитах Fe(100)/ C_{60}

Конфигурация композита	Энергия связи, эВ	Полный заряд на молекуле C_{60} , e	Заряд на контактирующих с подложкой атомах C_{60} , e (в процентах от полного заряда)	Магнитный момент на молекуле C_{60} , μ_B	Спиновая поляризация на уровне Ферми, %
bridge-1	-3,082	2,217	2,086 (94,0)	-0,124	-72,6
bridge-2	-3,274	2,112	2,017 (95,5)	-0,153	38,3
2C-bond	-2,945	1,904	1,554 (86,7)	-0,040	-28,2
4C-atop	-2,921	1,667	1,445 (81,6)	-0,153	51,7

В таблице 3 приведены значения заряда и магнитного момента, перешедшего на молекулу фуллерена в результате контакта с ферромагнитной подложкой. Приведенные данные были получены при помощи анализа зарядов по Бадеру с использованием плотной БПФ сетки [128–130]. Спиновая поляризация на уровне Ферми была рассчитана по уравнению:

$$\xi = \frac{n_{\uparrow} - n_{\downarrow}}{n_{\uparrow} + n_{\downarrow}}, \quad (51)$$

где $n_{\uparrow}$ и $n_{\downarrow}$ соответствуют электронной плотности на уровне Ферми для разных спиновых подсистем.

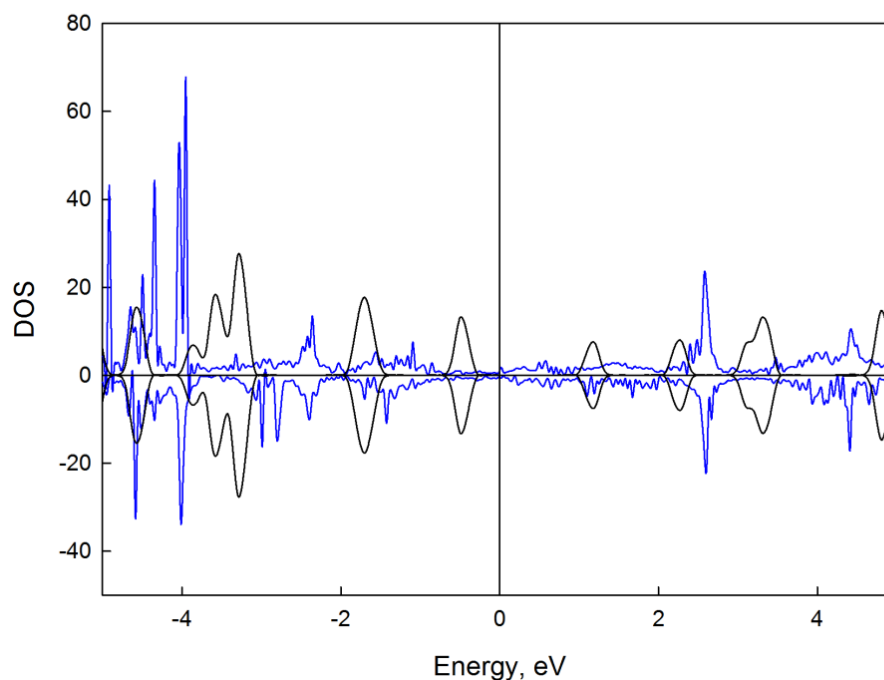


Рисунок 14 - PDOS молекулы C_{60} для конфигурации bridge-2 (обозначены синим) и DOS чистого фуллерена (обозначены черным) [132]

Согласно построенным парциальным плотностям состояний молекулы фуллерена на подложке Fe(100), электронная структура C_{60} претерпевает значительные изменения по сравнению с изолированной молекулой (рисунок 14). Наблюдается исчезновение запрещенной зоны и смещение пиков в сторону меньших энергий, что подтверждает ключевую роль деформации C_{60} в образовании гибридной структуры [37]. Следует отметить, что данные особенности сохраняются как для контактирующих с подложкой атомов, так и для атомов на противоположной от интерфейса стороне молекулы (рисунок 15), причем этот эффект наблюдается для всех исследованных структур. Картины пространственного распределения спиновой плотности в композитах $C_{60}/Fe(100)$ представлены на рисунке 16. Атомы углерода при контакте с поверхностью железа приобретают спиновую поляризацию, противоположную по знаку спиновой поляризации подложки, при этом, чем больше перекрытие между атомами углерода и железа, тем меньше значение поляризации на атоме углерода, в полном соответствии с

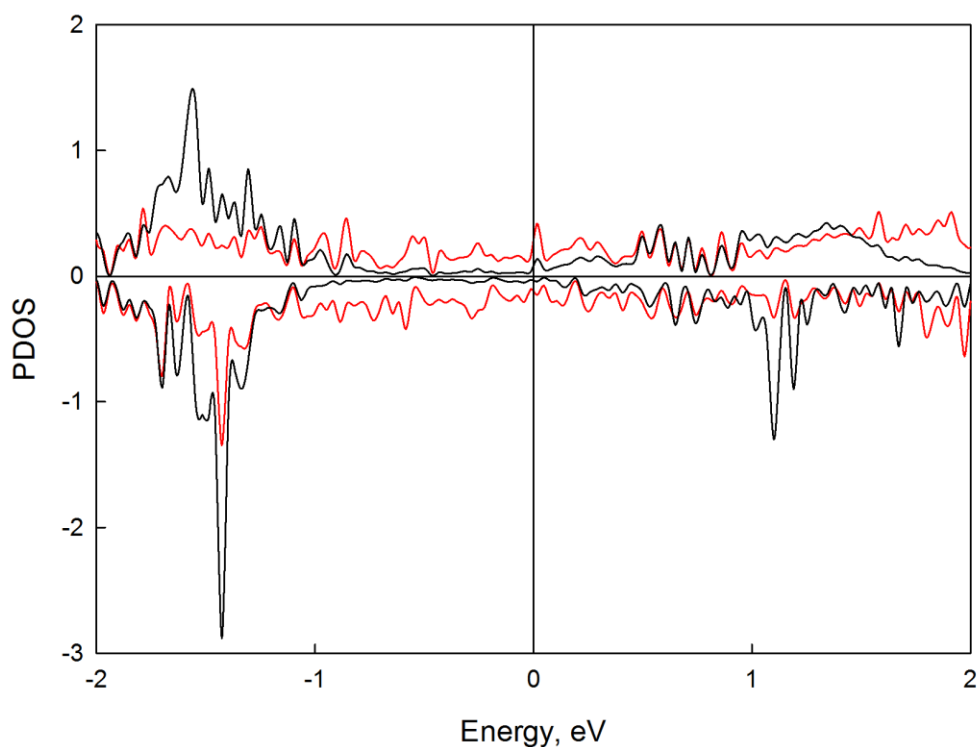
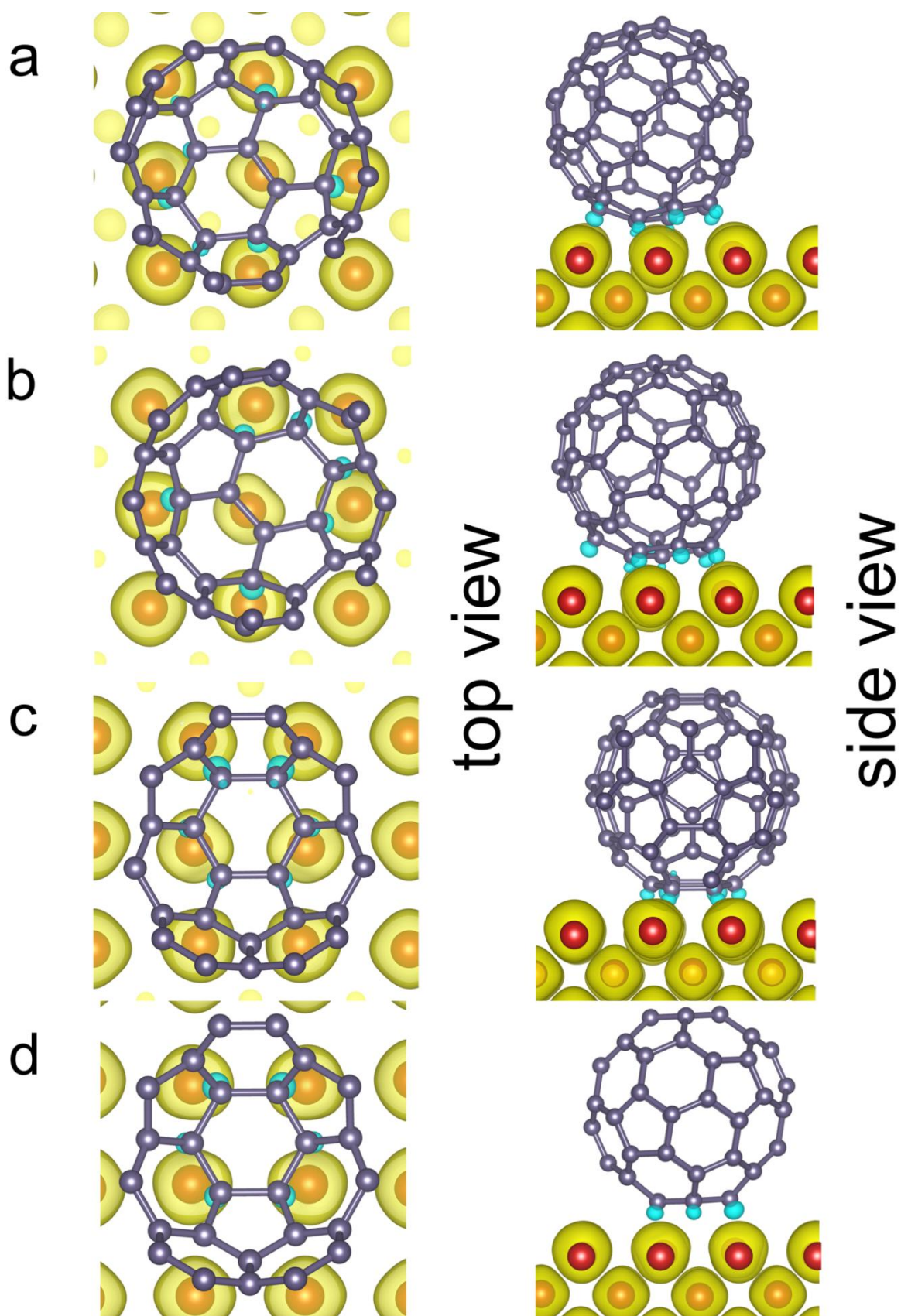


Рисунок 15 - PDOS атомов фуллерена, непосредственно контактирующих с подложкой (обозначены красным) и удаленных от интерфейса (обозначены черным) [132]

литературными данными [37]. Наряду с этим, полный заряд на молекуле фуллерена также распределен неравномерно (таблица 3). Выявлено, что до 95,5% полного заряда на молекуле приходится на атомы, находящиеся в непосредственном контакте с подложкой (14 атомов для конфигураций bridge-1 и bridge-2, 21 атом для конфигураций 2C-bond и 4C-atop, обозначенные голубым цветом на рисунке 13). Конфигурации типа bridge более поляризованы, чем более симметричные 2C-bond и 4C-atop, несмотря на то, что, в соответствии с кривизной молекулы C_{60} , для них наблюдается большая площадь контакта с поверхностью железа.



a) bridge-1; b) bridge-2; c) 2C-bond; d) 4C-atop

Рисунок 16 – Пространственное распределение спиновой плотности в композитах $C_{60}/Fe(001)$. Атомы углерода и железа обозначены серым и

красным, соответственно. Синие и желтые области соответствуют
различному знаку спиновой плотности [132]

Поскольку было показано сосуществование нескольких возможных структур, близких друг к другу по энергии и геометрии, на следующем этапе работы была рассмотрена возможность перехода между данными конфигурациями. Потенциальные барьеры перемещения фуллерена по поверхности железа были рассчитаны при помощи метода упругой ленты (NEB) (рисунок 17). Самые низкие барьеры соответствуют переходам между схожими конфигурациями, а в случае перехода 2C-bond – bridge-2 потенциальный барьер отсутствует. Тем не менее, величины барьеров остальных переходов также достаточно низкие (менее 0,5 эВ), что говорит о возможности свободного перемещения молекулы C_{60} по поверхности Fe(100).

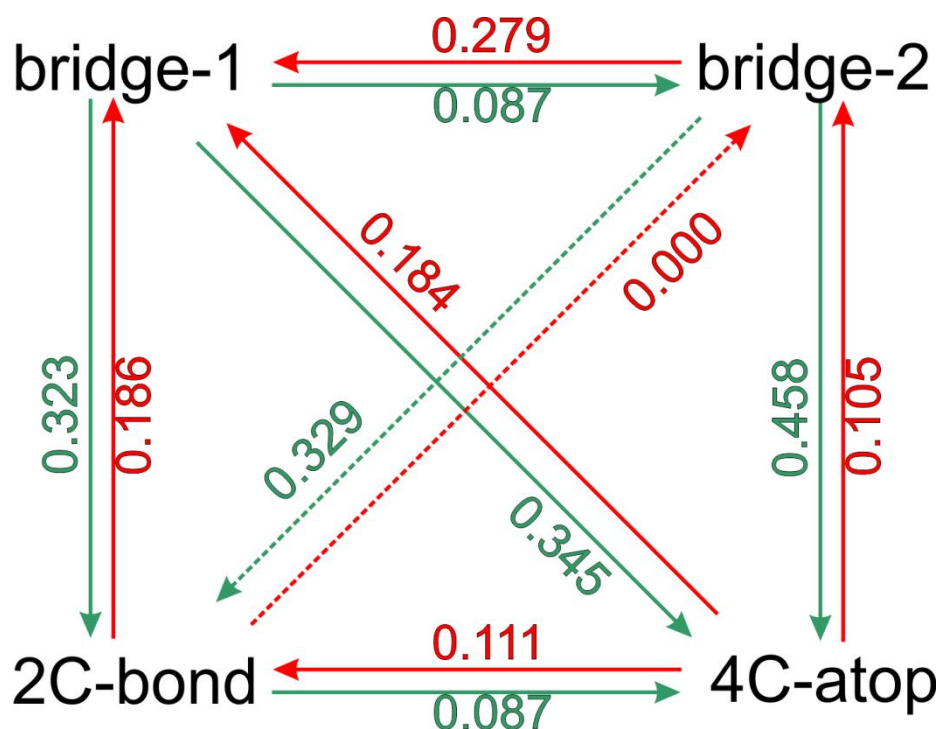


Рисунок 17 – Потенциальные барьеры перемещения C_{60} по поверхности железа, эВ [132]

С целью оценки подвижности молекулы C_{60} на поверхности железа, для перехода с наибольшей величиной потенциального барьера (bridge-2 – 4C-

ator) при помощи теории переходного состояния была рассчитана константа скорости перехода:

$$k = Ae^{-\frac{E_{\text{barrier}}}{kT}}, \quad (52)$$

где предэкспоненциальный множитель A оценивался по уравнению:

$$A = \frac{kT \prod_{i=1}^{3N-3} (1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}})}{h \prod_{i=1}^{3N-4} (1 - e^{-\frac{h\nu_i^{\#}}{kT}})} \quad (53)$$

T - температура, E_{barrier} – потенциальный барьер перехода, рассчитанный как разница по энергии между переходным состоянием и исходной структурой, произведение в числителе и в знаменателе соответствует минимуму энергии и переходному состоянию, ν_i – частоты колебаний.

Энергия нулевых колебаний учитывалась путем добавления

$$E_i^{\#} = \sum_{i=1}^{3N-4} \frac{h\nu_i^{\#}}{2} \quad (54)$$

к энергии переходного состояния и

$$E_0 = \sum_{i=1}^{3N-3} \frac{h\nu_i}{2} \quad (55)$$

к энергии начальной структуры. N обозначает количество атомов в системе. С учетом энергии нулевых колебаний потенциальный барьер перехода из конфигурации bridge-2 в 4C-ator составил 0,468 эВ.

Рассчитанная в соответствии с описанными выше уравнениями константа скорости перехода между конфигурациями bridge-2 и 4C-ator составила 105410 с^{-1} при 300К и 1521800 с^{-1} при 350К (предэкспоненциальный множитель A равен $7,7 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$). Таким образом, даже для самого высокого потенциального барьера количество переходов в единицу времени достаточно велико, что говорит о возможности свободного перемещения молекулы C_{60} по поверхности железа. Следует отметить, что количество возможных конфигураций композита не ограничивается рассмотренными в настоящей работе четырьмя структурами. В

действительности реализуется множество схожих по геометрии и близких по энергии структур. На рисунках 12 и 13 видно, что для перехода из структуры 2C-bond в to bridge-2 достаточно лишь небольшого поворота молекулы. Кроме того, переход между конфигурациями может осуществляться посредством скольжения вдоль поверхности на небольшие расстояния (переход 2C-bond - 4C-atom). Таким образом, несмотря на то, что молекула фуллерена на поверхности железа не является изолированной ввиду равномерного покрытия, имеющееся между соседними молекулами пространство является вполне достаточным для перемещения C_{60} из одной конфигурации в другую.

В связи с этим, относительная вероятность появления каждого из состояний была рассчитана в диапазоне температур 250 – 350 К в соответствии с распределением Гиббса:

$$P_i = \frac{e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}{\sum_{i=1}^4 e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}, \quad (56)$$

где E_i – полная энергия i -ой конфигурации, T - температура, k_B - константа Больцмана.

В соответствии с данными таблицы 4, P незначительно меняется с увеличением температуры от 250 до 350 К, что является рабочим интервалом температур для большинства нанoeлектронных устройств. Следует отметить, что все рассмотренные в данной работе конфигурации являются практически равновероятными (~24-27%). Вследствие этого, усредненные свойства композита были рассчитаны с учетом вероятности появления каждого из состояний по формуле:

$$X = P_i \cdot X_i, \quad (57)$$

где X_i – свойство системы в i -ой конфигурации (заряд, магнитный момент или спиновая поляризация фуллерена на уровне Ферми), P_i – вероятность ее появления при данной температуре. С увеличением температуры величина заряда и магнитного момента практически не меняется.

Таблица 4 - Вероятность (P) реализации конфигураций системы, величина заряда и магнитного момента на фуллерене в зависимости от температуры

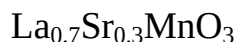
P			
	Температура, K		
	250	300	350
bridge-1	0,252	0,252	0,251
bridge-2	0,267	0,264	0,262
2C-bond	0,241	0,243	0,244
4C-atop	0,240	0,241	0,243
Усредненные свойства молекулы C ₆₀			
	Температура, K		
	250	300	350
Заряд, e	1,982	1,980	1,980
Магнитный момент, μ_B	-0,119	-0,118	-0,118
Спиновая поляризация на уровне Ферми, %	-2,4	-2,5	-2,5

Несмотря на то, что для каждой из исследованных конфигураций наблюдаются достаточно большие значения спиновой поляризации на уровне Ферми, для разных конфигураций они отличаются по знаку, и среднее значение, таким образом, составляет всего ~2,5%. Данное свойство также практически не зависит от температуры.

Таким образом, в ходе квантово-химического исследования атомной и электронной структуры композитов C₆₀/Fe(100) было выявлено сосуществование множества возможных структур при наличии сильного химического взаимодействия между частями композита. Деформация фуллерена и подложки играет важную роль в формировании гибридной структуры. Низкие потенциальные барьеры перемещения фуллерена по поверхности железа подтверждают возможность перехода между

структурами. В соответствии с распределением Гиббса, все рассмотренные структуры являются практически равновероятными. Заряд и магнитный момент на молекуле C_{60} практически не меняются с увеличением температуры от 250 до 350 K.

Глава 4 Взаимодействие 0D и 1D нанобъектов с поверхностью



Поскольку, в отличие от поверхностей металлов, LSMO обладает практически 100% спиновой поляризацией на уровне Ферми, в этом случае можно ожидать большей спиновой поляризации нанобъектов, размещенных на его поверхности. С целью проверки данной гипотезы были рассмотрены интерфейсы углеродных нанотрубок хиральности (9,0) и (5,5), а также фуллерена C_{60} с подложкой данного материала. При этом рассмотрено влияние состава верхнего слоя пластины на свойства композита.

4.1 Взаимодействие углеродных нанотрубок с поверхностью LSMO(001)

Расчеты проводились в рамках формализма теории функционала плотности с использованием обменно-корреляционного функционала GGA PBE [122,123] с поправкой Хаббарда (GGA+U) [93,133], коррекцией ван-дер-ваальсова взаимодействия D3 Grimme [91] в периодических граничных условиях. Параметры $U=2$ и $J=0.7$ эВ были выбраны на основании более ранних расчетов LSMO [134–136]. Энергия обрезания плоских волн во всех расчетах равнялась 450 эВ. Оптимизация геометрии исследованных композитов велась до значения остаточных сил, действующих на атомы, менее 0,01 эВ/Å. Обратное пространство в первой зоне Бриллюэна автоматически разбивалось на сетку по схеме Монхорста-Пака [125]. Все расчеты проводились при помощи программного пакета VASP [117–120].

На начальном этапе работы была смоделирована элементарная ячейка $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$, имеющая псевдокубическую структуру типа перовскита. Полученное в тестовых расчетах с количеством k -точек вдоль каждого из направлений 12x12x12 значение вектора трансляции (3.886 Å) хорошо

согласуется с имеющимися экспериментальными данными ($a=3.876 \text{ \AA}$ [137] и $a=3.87$ [138]), а также результатами предыдущих расчетов ($a=3.89 \text{ \AA}$ [134]).

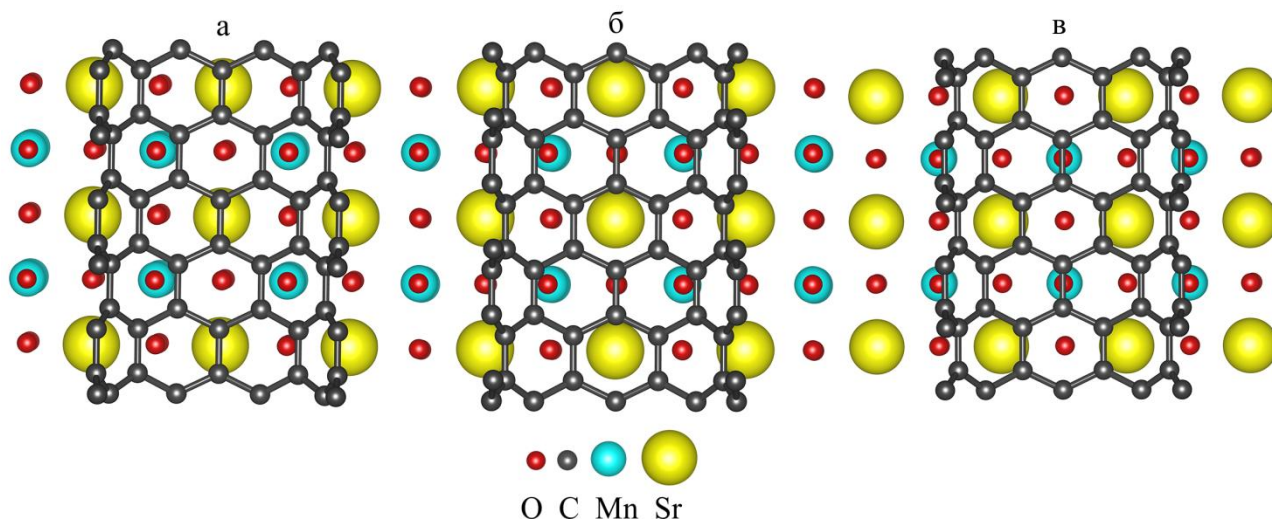
Пластина LSMO состоит из трех слоев MnO, двух LaO и завершающего верхнего слоя SrO. Каждый атом Mn окружен шестью атомами кислорода, Sr и La имеют по четыре координирующих атома. При этом атомы La и Sr образуют отдельные слои и расположены в центре кубов, образованных MnO. Согласно имеющимся экспериментальным и теоретическим данным, поверхность LSMO в зависимости от условий синтеза может заканчиваться как слоем Sr-O, так и слоем Mn-O, что было учтено при проведении расчета.

4.1.1 Взаимодействие углеродных нанотрубок с поверхностью LSMO(001), оканчивающейся слоем Sr-O

С целью обеспечения наилучшего совпадения структурных параметров исследуемых нанотрубок и подложки в расчете были использованы два типа суперячеек LSMO: $8 \times 1 \times 1$ ($a=31.09 \text{ \AA}$, $b=3.88 \text{ \AA}$, $c=30.00 \text{ \AA}$) в случае CNT(9,0) и $6 \times 2 \times 1$ ($a=23.32 \text{ \AA}$, $b=7.77 \text{ \AA}$, $c=30.00 \text{ \AA}$) для расчета интерфейса с CNT(5,5). Во избежание взаимного влияния образов в соседних ячейках вдоль направления c был задан вакуумный промежуток $>10 \text{ \AA}$. Количество k -точек вдоль наименьшего периодического направления b составило для разных суперячеек 6 и 2, соответственно; вдоль направлений a и c - 1.

Проводящие углеродные нанотрубки хиральности (9,0) были расположены относительно поверхности LSMO (001), оканчивающейся слоем Sr-O, следующим образом: а) атом Sr расположен под связью C-C (конфигурация $\text{Sr}(\eta^2)$, рисунок 18а, таблица 5); б) атом Sr расположен в центре шестиугольника (конфигурация $\text{Sr}(\eta^6)$, в процессе оптимизации перешедшая в $\text{Sr}(\eta^3)$, рисунок 18б, таблица 5.); в) атомы кислорода расположены в центре шестиугольника и под связью C-C (конфигурация $\text{O}(\eta^{6-2})$, рисунок 18в, таблица 5). Следует отметить, что разница между

параметрами решетки LSMO и периодом нанотрубки приводит к значительному сжатию последней ($\sim 9\%$).



а – $\text{Sr}(\eta^2)$, б – $\text{Sr}(\eta^3)$, в – $\text{O}(\eta^{6-2})$

Рисунок 18 - Варианты расположения углеродной нанотрубки (9,0) на поверхности LSMO

Как и в случае ферромагнитных поверхностей $\text{Co}(0001)$ и $\text{Ni}(111)$, были также рассмотрены близкие к (9,0) по размерам проводящие углеродные нанотрубки хиральности (5,5) (диаметр трубок 7,05 и 6,97 Å, соответственно). Для системы $\text{CNT}(5,5)/\text{LSMO}$ была рассмотрена конфигурация $\text{Sr}(\eta^{6-2})$, наиболее близкая к самой выгодной по энергии в случае $\text{CNT}(9,0)/\text{LSMO}$ конфигурации $\text{Sr}(\eta^3)$ (рисунок 19, таблица 5).

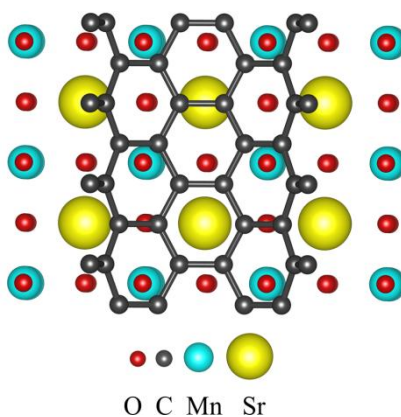


Рисунок 19 - Расположение углеродной нанотрубки (5,5) на поверхности LSMO

В результате несовпадения структурных параметров пластины LSMO и трубки последняя также несколько деформирована (величина растяжения $\sim 5\%$).

Значения энергии и длины связей свидетельствуют о наличии слабого ван-дер-ваальсова взаимодействия между углеродными нанотрубками и пластиной LSMO. Наиболее энергетически выгодной в системе CNT(9,0)/LSMO является конфигурация $\text{Sr}(\eta^3)$. Атом стронция в этом случае несколько смещается от центра шестиугольника в процессе оптимизации геометрии (рисунок 18б), приводя к изменению конфигурации $\text{Sr}(\eta^6)$ на $\text{Sr}(\eta^3)$, что обуславливает меньшую длину связи. Тем не менее, конфигурация $\text{Sr}(\eta^2)$ энергетически невыгодна, несмотря на также небольшую длину связи. В системе CNT(5,5)/LSMO подобного смещения не происходит.

Таблица 5 - Энергии и длины связей композитов CNT/LSMO (на элементарную ячейку интерфейса)

Тип композита	CNT(9,0)/LSMO(156 атомов)			CNT(5,5)/LSMO (240 атомов)
	$\text{Sr}(\eta^3)$	$\text{O}(\eta^{6-2})$	$\text{Sr}(\eta^2)$	
Энергия связи, эВ	-0.5663	-0.3468	1.0213	-2.0710
Длина связи, Å	2.830	3.023	2.898	3.123

Согласно результатам анализа электронной структуры исследуемых композитов (рисунок 20), в обоих случаях существенные изменения по сравнению с LSMO отсутствуют. Несмотря на практически полную спиновую поляризацию композитов, характерную также и для пластины LSMO (рисунок 20а), парциальные плотности нанотрубок для разных спиновых подсистем имеют одинаковую интенсивность (рисунок 21). Картины пространственного распределения спиновой плотности (рисунок 20б) также свидетельствуют об отсутствии спиновой поляризации нанотрубок.

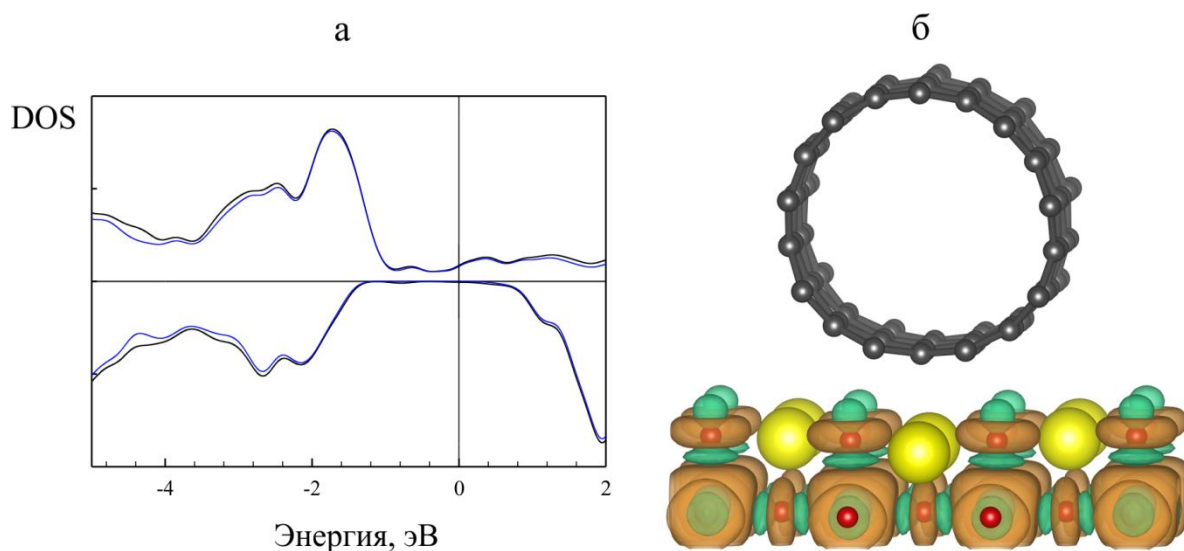
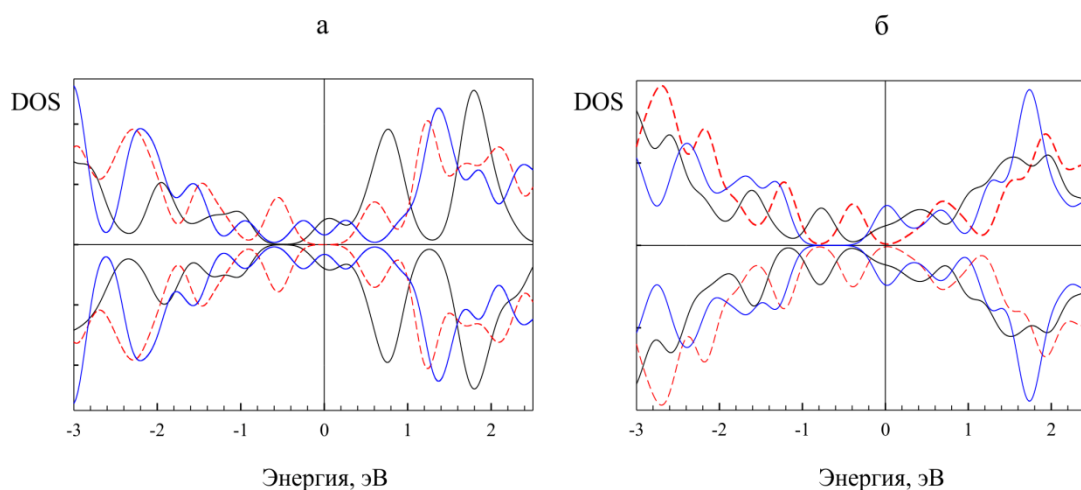


Рисунок 20 – а) плотности состояний нанокompозита CNT(9,0)/LSMO (черная линия соответствует полным, синяя – парциальным плотностям состояний пластины LSMO); б) пространственное распределение спиновой плотности в нанокompозите CNT(5,5)/LSMO

Следует отметить, однако, что деформация нанотрубок приводит к перераспределению в них электронной плотности, заселению вакантных зон и изменению уровня Ферми (рисунок 21). Схожий эффект наблюдается также и при взаимодействии с пластиной LSMO. В частности, при растяжении нанотрубки хиральности (5,5) отмечается появление запрещенной зоны шириной $\sim 0,2$ эВ, в то время как нанотрубка с оптимальным вектором трансляции является проводником (рисунок 21а). Взаимодействие с поверхностью LSMO (001), в свою очередь, приводит к заметному смещению пиков электронной плотности. Тем не менее, рассчитанная величина спиновой поляризации нанотрубки (5,5) на уровне Ферми весьма незначительна ($\sim 1,7\%$).



Синие линии соответствуют структуре с оптимальным вектором трансляции, красные – деформированной в соответствии с структурными параметрами подложки, черным обозначены парциальные плотности состояний нанотрубки в нанокompозитах CNT/LSMO

Рисунок 21 – а) плотности состояний нанотрубки (5,5); б) плотности состояний нанотрубки (9,0).

Аналогичные изменения электронной структуры происходят также и при деформации углеродной нанотрубки (9,0): ее сжатие приводит к значительному смещению уровня Ферми, а взаимодействие с пластиной LSMO – к размытию пиков (рисунок 21б). Спиновая поляризация в этом случае не превышает 0,3%. Таким образом, несмотря на значительное влияние, оказываемое подложкой на электронную структуру расположенных на них углеродных нанотрубок, сколько-нибудь существенной разницы в заселении различных спиновых подсистем в этом случае не наблюдается. Электронная структура пластины LSMO при взаимодействии с углеродными нанотрубками практически не претерпевает изменений (рисунок 20а).

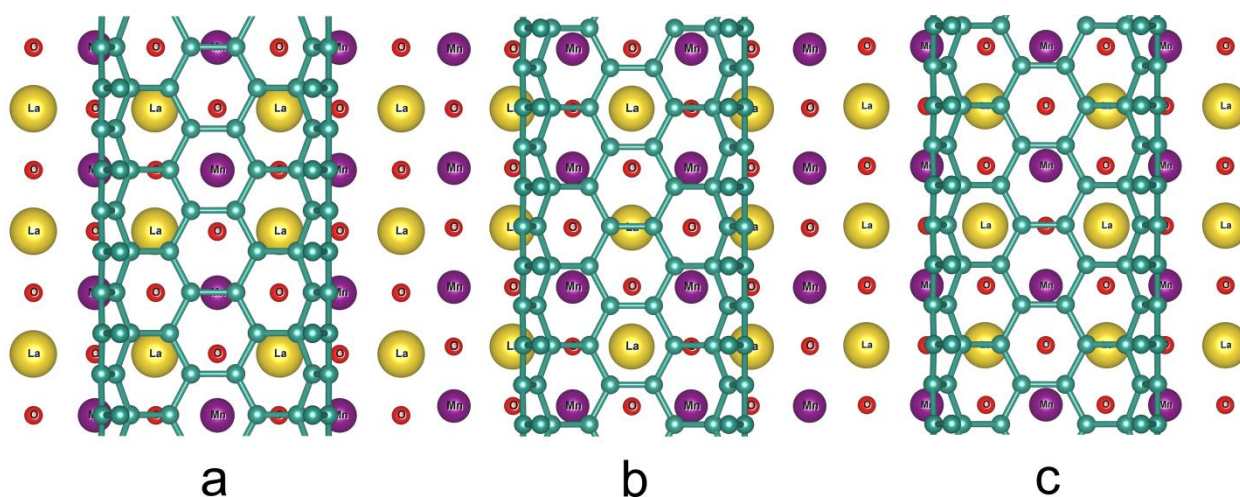
Таким образом, установлено наличие слабого ван-дер-ваальсова взаимодействия между LSMO и нанотрубками. Различие в структурных параметрах исходных компонентов ведет к заметной деформации обеих нанотрубок, что, в свою очередь, сказывается на их электронной структуре. В то же время, электронная структура пластины остается практически

неизменной. Показано, что несмотря на практически полную спиновую поляризацию композитов как целого, обусловленную присутствием LSMO, поляризации углеродных нанотрубок в данном случае не происходит, в отличие от, например, интерфейсов с ферромагнитными поверхностями Co(0001) и Ni(111) [126,127]. Тем не менее, свойства интерфейса могут коренным образом меняться в случае, когда поверхность LSMO терминирована слоем Mn-O, что было изучено на следующем этапе работы.

4.1.2 Взаимодействие углеродных нанотрубок с поверхностью LSMO(001), оканчивающейся слоем Mn-O

Ввиду того, что вследствие сильного сжатия нанотрубки CNT(9,0) при формировании композита с $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ получающиеся структуры значительно менее стабильны, чем композиты с CNT(5,5), взаимодействие поверхности LSMO, заканчивающейся слоем Mn-O было рассмотрено только с нанотрубкой хиральности (5,5). Как и в случае с поверхностью Sr-O, была использована суперячейка LSMO размером $6 \times 2 \times 1$ элементарных ячеек ($a = 23.32 \text{ \AA}$, $b = 7.77 \text{ \AA}$, $c = 30.00 \text{ \AA}$), что позволяет разместить нанотрубки в соседних ячейках на удалении друг от друга. Во избежание взаимного влияния образцов в соседних ячейках вдоль направления c задавался вакуумный промежуток $>10 \text{ \AA}$. Количество k -точек вдоль наименьшего периодического направления b составило 2; вдоль a и c – 1.

Рассмотрены следующие конфигурации взаимного расположения нанотрубок CNT(5,5) и пластины LSMO(001): а) атомы Mn расположены в центре шестиугольника и под связью C-C (конфигурация $\text{Mn}(\eta^{6-2})$, рисунок 22а); б) атом кислорода смещен относительно центра шестиугольника (конфигурация $\text{O}(\eta^4)$, рисунок 22б); в) атомы кислорода расположены в центре шестиугольника и под связью C-C (конфигурация $\text{O}(\eta^{6-2})$, рисунок 22с).



a – $\text{Mn}(\eta^{6-2})$, b – $\text{O}(\eta^4)$, c – $\text{O}(\eta^{6-2})$

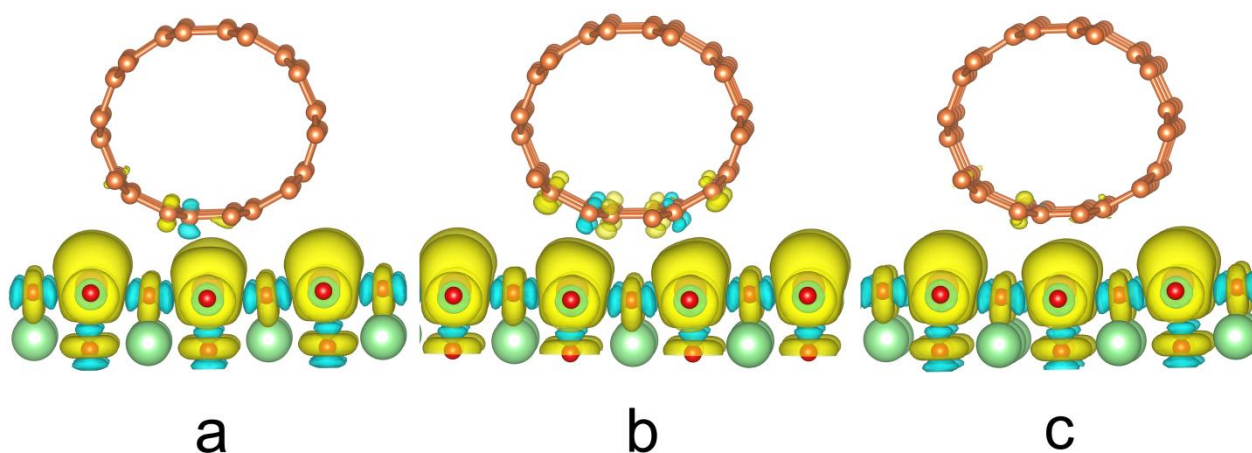
Рисунок 22 – Рассмотренные конфигурации взаимного расположения LSMO и CNT(5,5)

Согласно полученным значениям энергии связи нанотрубки с подложкой, наиболее энергетически выгодной, несмотря на большее по сравнению с другими структурами расстояние между атомами нанотрубки и пластины (таблица 6), является конфигурация $\text{O}(\eta^4)$. Очевидно, это объясняется более сильным взаимодействием углерода с атомами марганца, что подтверждается также картиной пространственного распределения спиновой плотности в данных композитах (рисунок 23).

Таблица 6 – Свойства композитов CNT(5,5)/LSMO

Тип композита	CNT(5,5)/LSMO		
	$\text{Mn}(\eta^{6-2})$	$\text{O}(\eta^4)$	$\text{O}(\eta^{6-2})$
Энергия связи, эВ	-1,25	-1,41	-1,23
Длина связи, Å	2,53	2,70	2,65
Заряд, e	0,25	0,28	0,24
Магнитный момент, μ_B	0,15	0,12	0,13
Спиновая поляризация на уровне Ферми, %	-12,8	-44,2	-12,6

Конфигурация $O(\eta^4)$ характеризуется большими значениями заряда, переходящего на нанотрубку, а также большей ее поляризацией на уровне Ферми (таблица 6). Меньшее значение магнитного момента, чем у конфигурации $Mn(\eta^{6-2})$, обусловлено, по всей видимости, соотношением количества атомов со спиновой поляризацией, совпадающей по знаку с поляризацией подложки, и атомов со спиновой поляризацией с обратным относительно подложки знаком (рисунок 23). Наличие последней, в свою очередь, связано с непосредственным контактом между атомами нанотрубки и переходным металлом. Следует отметить значительную деформацию нанотрубок в ходе формирования композитов (рисунок 23). Рассчитанная энергия деформации составила 0,4-0,5 эВ в зависимости от конфигурации и, таким образом, объясняет меньшую по сравнению с поверхностью Sr-O (-2.07 эВ) энергию связи нанотрубки с подложкой.



Желтые и синие области соответствуют различному знаку спиновой плотности

a – $Mn(\eta^{6-2})$, b – $O(\eta^4)$, c – $O(\eta^{6-2})$

Рисунок 23 – Пространственное распределение спиновой плотности в системах CNT(5,5)/LSMO

Таким образом, в ходе исследования выявлено, что, в отличие от поверхности LSMO(001), заканчивающейся слоем Sr-O, в случае поверхности, оканчивающейся слоем Mn-O, наблюдается более сильное

взаимодействие между углеродными нанотрубками (5,5) и подложкой. При этом ключевую роль играет взаимодействие между атомами углерода и марганца. Несмотря на значительную деформацию нанотрубки при взаимодействии с LSMO, образование исследованных композитов является энергетически выгодным.

4.2 Взаимодействие фуллерена C_{60} с поверхностью LSMO(001), оканчивающейся слоем Mn-O

Для расчетов взаимодействия поверхности LSMO с фуллереном C_{60} , была использована пластина, заканчивающаяся слоем Mn-O, поскольку именно такие композиты были получены в экспериментальных работах [39,40,48]. С целью исследования взаимодействия изолированной молекулы фуллерена с поверхностью была использована суперячейка размером $4 \times 4 \times 1$ элементарных ячейки LSMO, что позволяет расположить молекулы C_{60} в соседних ячейках на расстоянии ~ 8.6 Å. По нормали к поверхности был задан вакуумный промежуток ~ 13 Å. Таким образом, длины векторов ячеек составили $a=b=15.544$ Å, $c=30.000$ Å. Обратное пространство в первой зоне Бриллюэна автоматически разбивалось по схеме Монхорста-Пака [125] на сетку $2 \times 2 \times 1$ k -точки вдоль направлений a , b и c . Все расчеты проводились при помощи программного пакета VASP [117–120]. Энергия обрезания плоских волн во всех расчетах равнялась 450 эВ.

Энергия связи пластины LSMO с фуллереном была рассчитана как:

$$E_b = E_c - E_f - E_{LSMO}, \quad (58)$$

где E_c , E_f и E_{LSMO} – полные энергии композита, молекулы C_{60} и пластины LSMO. Заряд и магнитный момент на фуллерене были рассчитаны при помощи анализа зарядов по Бадеру [128–130].

В ходе работы рассмотрены различные конфигурации расположения фуллерена на поверхности пластины (рисунок 24). По аналогии с рассмотренными ранее системами, каждая из них обозначена $X(\eta^y)$, где $X=O$

или Mn, а y обозначает количество углеродных атомов, окружающих X. Для расчета выбраны по 5 конфигураций типа $O(\eta^y)$ и $Mn(\eta^y)$ с $y=2-6$. Поскольку существуют две неэквивалентные конфигурации $X(\eta^2)$, отличающиеся типом углерод-углеродной связи, расположенной над атомом X, они были обозначены как $X(\eta^2)$ в случае связи между двумя шестиугольниками, и $X(\eta^{2'})$ в случае связи между шести- и пятиугольником.

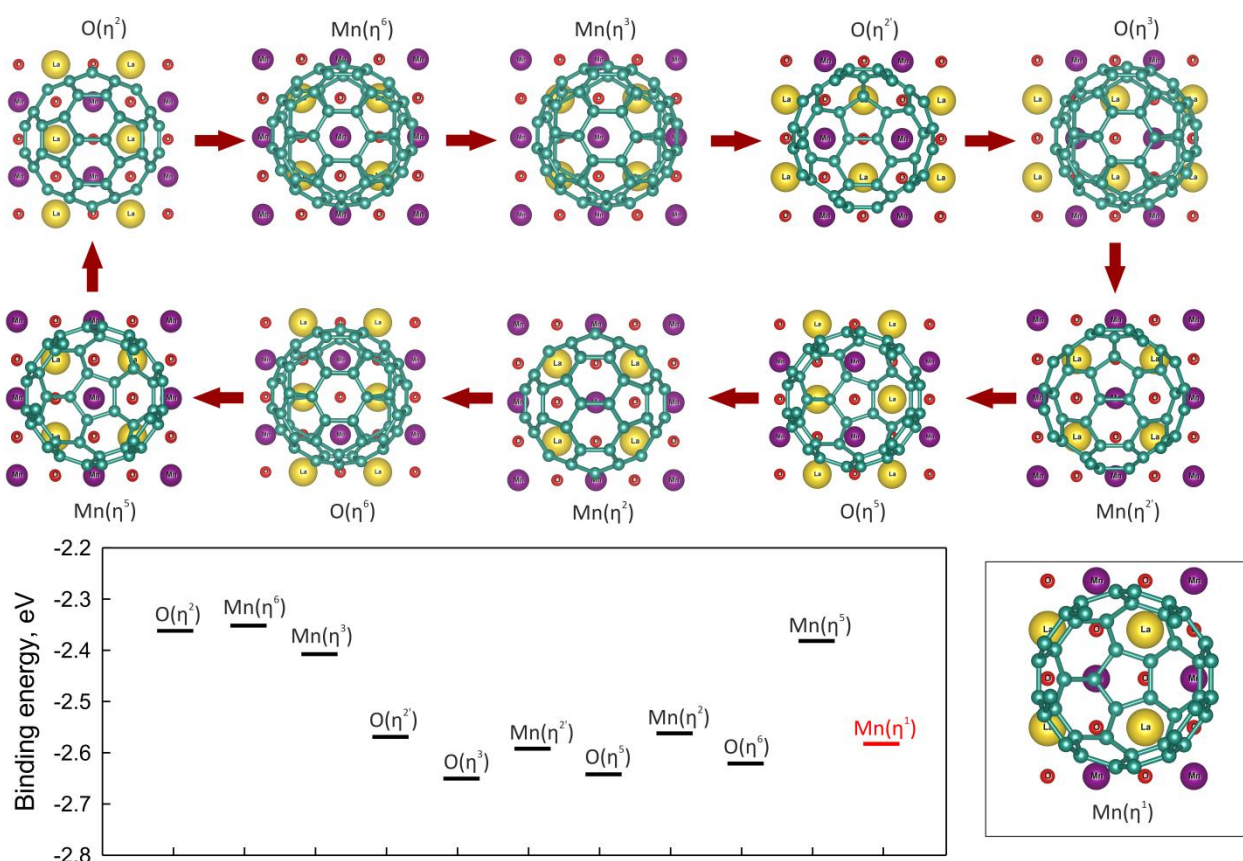


Рисунок 24 – Рассмотренные структуры композитов LSMO/C₆₀ и соответствующие им энергии связи. С целью увеличения ясности рисунка, в ряде случаев представлена только нижняя часть молекулы C₆₀. На вставке изображена дополнительная рассчитанная структура [139]

Кроме того, очевидно, что в данном случае конфигурация $X(\eta^4)$ не может быть реализована (рисунок 24). Таким образом, всего было рассмотрено 10 различных конфигураций взаимного расположения фуллерена C₆₀ и пластины LSMO. Рассчитанные энергии связи фуллерена с подложкой для разных конфигураций отличаются друг от друга в пределах 0,3 эВ. Близость конфигураций по энергии говорит о возможности наличия в

системе множества микросостояний, могущих с легкостью переходить из одного в другое (рисунок 24). При этом величина потенциального барьера перехода определяется главным образом разницей в энергиях связи. Возможность миграции фуллерена по поверхности металлической подложки также была показана ранее для поверхностей Au и Fe [132,140].

Таблица 7 – Энергия связи, заряд, магнитный момент и спиновая поляризация фуллерена на уровне Ферми в композитах LSMO/C₆₀

Тип композита	Энергия связи, эВ	Заряд на C ₆₀ , e	Магнитный момент на C ₆₀ , μB	Спиновая поляризация C ₆₀ на уровне Ферми, %
Mn(η ⁶)	-2,3518	0,3261	0,0326	-4,7
Mn(η ⁵)	-2,3819	0,3361	0,0185	-13,7
Mn(η ²)	-2,5621	0,3389	0,0373	-6,6
Mn(η ^{2'})	-2,5920	0,3661	0,0499	-20,1
Mn(η ³)	-2,4076	0,3340	0,0336	-5,9
O(η ⁶)	-2,6210	0,3603	0,0446	-13,0
O(η ⁵)	-2,6420	0,3698	0,0298	-21,9
O(η ²)	-2,3620	0,3165	0,0241	-3,8
O(η ^{2'})	-2,5690	0,3544	0,0456	-11,0
O(η ³)	-2,6504	0,3703	0,0435	-18,3
Mn(η ¹)	-2,5789	0,3576	0,0369	-24,5

Вероятность появления каждого из состояний была оценена согласно распределению Гиббса в интервале температур от 250 до 350 К:

$$P_i = \frac{e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}{\sum_{i=1}^{10} e^{-\frac{E_i}{k_B T}}} \quad (59)$$

где E_i – энергия связи конфигурации, T – температура, k_B – постоянная Больцмана. Наиболее вероятными при 300 К являются конфигурации

композита $O(\eta^3)$ и $O(\eta^5)$, отличающиеся от прочих расположением атома марганца пластины непосредственно под атомами углерода, в то время как в остальных случаях над атомами марганца расположены преимущественно связи С-С. Это указывает на ключевую роль атомов переходного металла в формировании связи пластины LSMO с молекулой C_{60} , в то время как присутствие атомов кислорода вызывает отталкивание с π -системой фуллерена. При повышении температуры существенным становится также вклад от конфигурации $O(\eta^6)$ (15% при 350 К) (таблица 7). Значительно менее выражены вклады от $O(\eta^2)$, $Mn(\eta^2)$ и $Mn(\eta^2)$ конфигураций (до 6% при 350 К). Вероятности появления остальных конфигураций системы менее 2%. Анализ электронной структуры композитов (таблица 8) показывает незначительные изменения величины заряда и магнитного момента на фуллерене в зависимости от конфигурации. Значение спиновой поляризации на уровне Ферми было рассчитано по уравнению:

$$\xi = \frac{n_{\uparrow} - n_{\downarrow}}{n_{\uparrow} + n_{\downarrow}}, \quad (60)$$

где $n_{\uparrow}$ и $n_{\downarrow}$ являются электронными плотностями на уровне Ферми для спин-вверх и спин-вниз состояний соответственно. В зависимости от типа композита это значение изменяется от 4 до 22%. Тем не менее, знак спиновой поляризации остается неизменным для всех структур (таблица 7), делая возможным перенос спинового тока даже в условиях перехода композита из одной конфигурации в другую. Усредненные свойства композитов LSMO/ C_{60} при различных температурах были рассчитаны с учетом вероятности появления каждого из микросостояний:

$$X = P_i \cdot X_i, \quad (61)$$

где X – свойство системы, i – обозначение конфигурации, P – вероятность ее появления при данной температуре.

Таблица 8 - Вероятность появления каждой конфигурации (P), усредненный заряд, магнитный момент и спиновая поляризация фуллерена при различных температурах

P			
	Температура, K		
	250	300	350
Mn(η^6)	менее 0,01	менее 0,01	менее 0,01
Mn(η^5)	менее 0,01	менее 0,01	менее 0,01
Mn(η^2)	0,01	0,01	0,02
Mn($\eta^{2'}$)	0,03	0,05	0,06
Mn(η^3)	менее 0,01	менее 0,01	менее 0,01
O(η^6)	0,12	0,14	0,15
O(η^5)	0,33	0,32	0,30
O(η^2)	менее 0,01	менее 0,01	менее 0,01
O($\eta^{2'}$)	0,01	0,02	0,03
O(η^3)	0,48	0,44	0,40
Mn(η^1)	0,02	0,03	0,04
Усредненные свойства молекулы C ₆₀			
	Температура, K		
	250	300	350
Заряд на C ₆₀ , e	0,368	0,367	0,367
Магнитный момент на C ₆₀ , μ_B	0,039	0,039	0,040
Спиновая поляризация C ₆₀ на уровне Ферми, %	-18,8	-18,6	-18,5

Показана стабильность заряда, магнитного момента и величины спиновой поляризации на уровне Ферми в интервале температур 250 – 350 К (таблица 8). В результате взаимодействия с подложкой LSMO молекула C_{60} приобретает заряд 0,36 e , однако величина магнитного момента при этом достаточно мала ($\sim 0,04 \mu_B$). Анализ распределения спиновой плотности (рисунок 25) для двух наиболее выгодных конфигураций показывает наличие спиновой поляризации с обратным относительно подложки знаком только на атомах углерода, стоящих над атомами марганца пластины, что подтверждает выводы о ключевой роли атомов марганца в формировании связи между подложкой и фуллереном. При этом соседние углеродные атомы являются положительно спин-поляризованными, уменьшая общий магнитный момент на фуллерене.

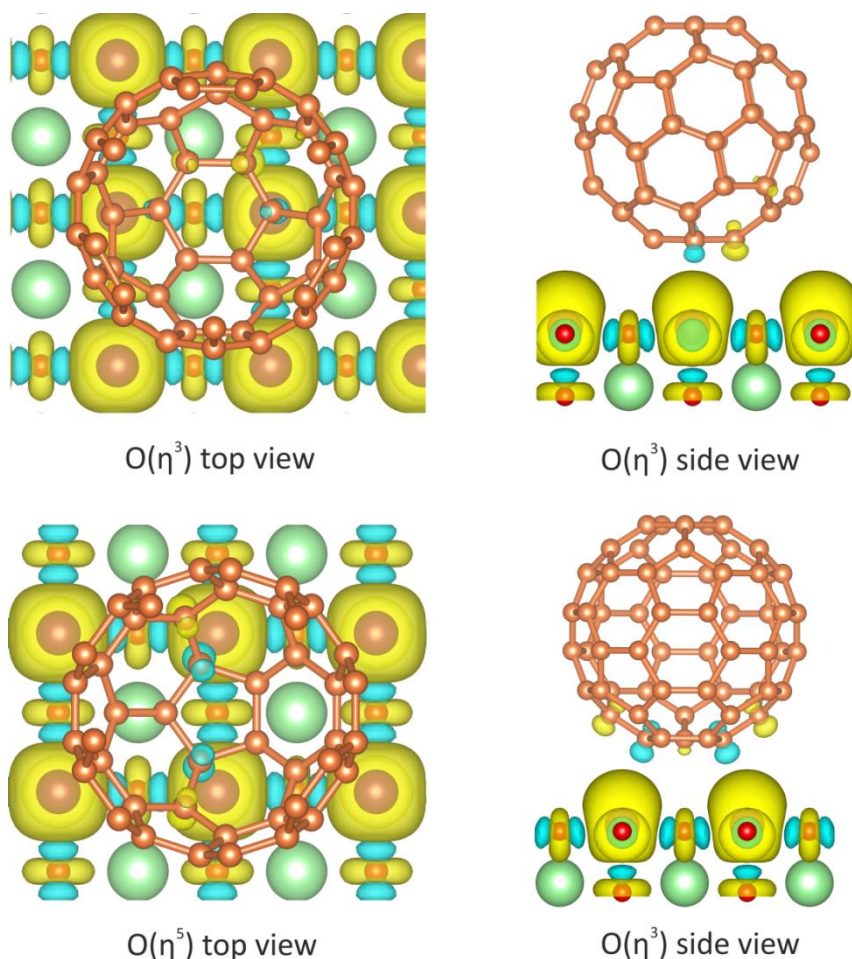


Рисунок 25 – Пространственное распределение спиновой плотности в композитах LSMO/ C_{60} . Синие и желтые области соответствуют различному знаку спиновой поляризации [139]

С целью более детального изучения указанного эффекта был проведен расчет дополнительной конфигурации $\text{Mn}(\eta^1)$, в которой один из углеродных атомов, находящихся в вершинах пятиугольника, был расположен непосредственно над атомом марганца (вставка на рисунке 24). Несмотря на то, что энергия связи в этом случае несколько меньше, чем для наиболее выгодных конфигураций $\text{O}(\eta^3)$ и $\text{O}(\eta^5)$, это, по всей видимости, связано преимущественно с тем, что в данном случае речь идет о взаимодействии лишь одного углеродного атома с Mn, в отличие от двух атомов в случае структур $\text{O}(\eta^3)$ и $\text{O}(\eta^5)$.

Рассчитанная вероятность появления конфигурации $\text{Mn}(\eta^1)$ лежит в пределах от 2 до 4% в зависимости от температуры. При усреднении свойств фуллерена с учетом $\text{Mn}(\eta^1)$ величина заряда и магнитного момента остается практически неизменной. Однако величина спиновой поляризации на уровне Ферми при этом увеличивается, что становится особенно заметным при повышенных температурах. Кроме того, из таблицы 7 видно, что именно для $\text{Mn}(\eta^1)$ наблюдается наибольшая величина спиновой поляризации на уровне Ферми. Картина пространственного распределения спиновой плотности (рисунок 26) также полностью согласуется с предыдущими результатами (рисунок 25).

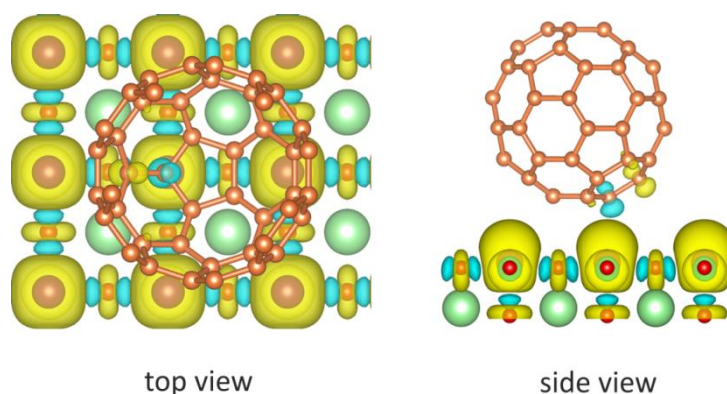


Рисунок 26 – Пространственное распределение спиновой плотности для структуры $\text{Mn}(\eta^1)$ structure. Синие и желтые области соответствуют различному знаку спиновой поляризации [139]

Тем не менее, согласно парциальным плотностям состояний (PDOS), построенным для положительно и отрицательно спин-поляризованных атомов фуллерена, между ними наблюдаются лишь незначительные отличия (рисунок 27а), а величина спиновой поляризации на уровне Ферми даже больше в случае атома, соседнего с непосредственно контактирующим с подложкой. Суммируя по энергии плотности состояний, можно получить количество состояний с энергией меньше данной. Взяв затем разницу между интегральными DOS для разных спиновых подсистем, возможно оценить полную спиновую поляризацию. Результаты такого анализа представлены на рисунке 27б.

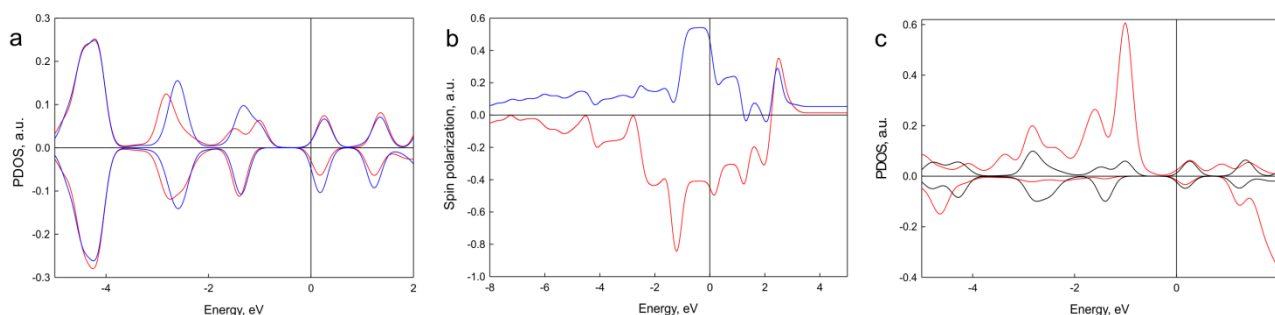


Рисунок 27 – Парциальные плотности состояний (а) и полная спиновая поляризация (б) для контактирующего с атомом марганца атома углерода (обозначены красным) и соседнего с ним атома углерода (обозначены синим); парциальные плотности состояний (с) d_{z^2} орбитали атома Mn (обозначены красным) и p_z орбитали контактирующего с ним атома углерода (обозначены черным) [139]

Очевидно, контактирующий с атомом марганца углеродный атом приобретает противоположную по знаку спиновую поляризацию, и, в свою очередь, поляризует соседний углеродный атом, вследствие чего он приобретает поляризацию, совпадающую по знаку с подложкой. Это подтверждается совпадением положения пиков в распределении спиновой поляризации, особенно вблизи уровня Ферми. Указанный тип магнитного упорядочения распространяется на всю молекулу C_{60} с постепенным

затуханием интенсивности по мере удаления от интерфейса. Таким образом, имеет место сложный обменный механизм, в чем-то схожий с суперобменным взаимодействием между атомами 3d металлов и немагнитными анионами в ферромагнитных диэлектриках. В данном же случае происходит перекрывание между d_{z^2} орбиталями марганца и p_z орбиталями углерода, что можно видеть по совпадению положений пиков парциальных плотностей состояний для этих орбиталей (рисунок 27с). Таким образом, именно это упорядочение отвечает за перенос спин-поляризованного тока в системе LSMO/C₆₀, в то время как полный магнитный момент на фуллерене имеет достаточно низкие значения за счет взаимной компенсации положительно и отрицательно поляризованных участков.

В ходе работы, таким образом, была исследована атомная и электронная структура композитов LSMO/C₆₀, была установлена возможность сосуществования различных конфигураций в широком интервале температур. При этом заряд и магнитный момент на молекуле фуллерена не зависят от конфигурации композита, в отличие от спиновой поляризации на уровне Ферми. Тем не менее, показана возможность переноса спинового тока для всех конфигураций, даже наименее выгодных. Установлено, что ключевую роль в формировании композита между углеродными структурами и LSMO играют атомы марганца, что подтверждается значениями энергий связи и пространственным распределением спиновой плотности для композитов как с углеродными нанотрубками, так и с фуллереном. Согласно проведенному анализу электронной структуры, вследствие взаимодействия атомов марганца и углерода наблюдается сложное магнитное упорядочение.

Глава 5 Исследование механизма разложения $\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2$

Еще одной областью, где контактные взаимодействия играют важную роль, является формирование наноразмерных покрытий на основе благородных металлов. Термическое разложение комплексного соединения $\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2$ было ранее исследовано при помощи анализа температурной зависимости масс-спектра газообразных продуктов реакции [61] (рисунок 28). На рисунке 29 представлена схема реакции, предложенная на основе полученных экспериментальных данных. Тем не менее, следует отметить, что присутствие в спектре радикальных частиц $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$ обусловлено условиями проведения эксперимента и не может быть отнесено непосредственно к процессу разложения комплексного соединения. Кроме того, данный метод не позволяет наблюдать продукты, адсорбированные на стенках реактора. В рамках данной работы при помощи квантово-химических расчетов был смоделирован процесс разложения комплекса $\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2$ в газовой фазе и на поверхности железа, что позволило уточнить предложенный механизм и улучшить понимание процессов, происходящих при термолизе.

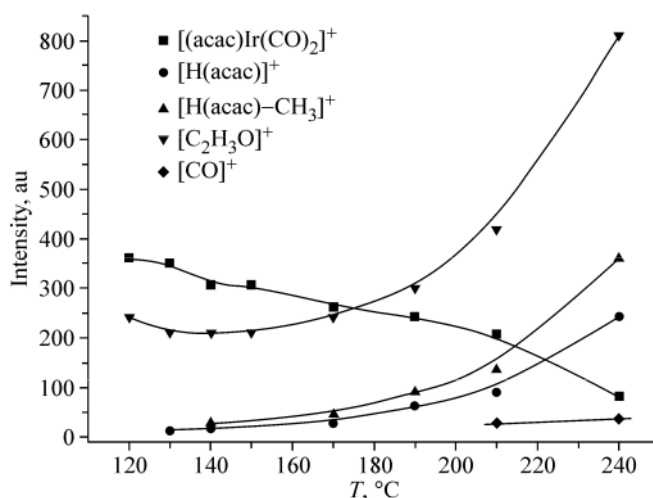


Рисунок 28 - Температурная зависимость интенсивности пиков в масс-спектре продуктов разложения $\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2$ в вакууме [61]

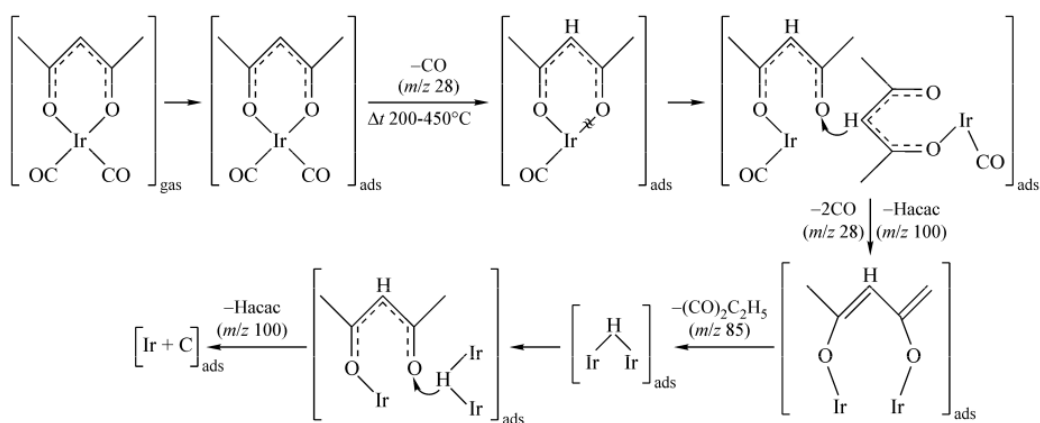


Рисунок 29 - Схема реакции термического разложения $\text{Ir}(\text{асас})(\text{CO})_2$, предложенная на основе анализа состава газообразных продуктов [61]

5.1 Механизм разложения $\text{Ir}(\text{асас})(\text{CO})_2$ в газовой фазе

На начальном этапе работы проведена оптимизация геометрии комплексного соединения $\text{Ir}(\text{асас})(\text{CO})_2$ в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием обменно-корреляционного функционала BLYP, базисных наборов def2-SVP, def2-SVP/J и эффективных потенциалов остова (ECP). Вычисления производились в программном пакете ORCA [109]. Критериями остановки процедуры оптимизации служили разница по энергии между итерациями менее 10^{-4} эВ и значение среднеквадратичного градиента энергии менее $5 \cdot 10^{-3}$ эВ/Å.

Геометрические параметры полученной геометрии достаточно хорошо согласуются с имеющимися кристаллографическими данными [66] (таблица 9, рисунок 30).

Таблица 9 - Длины и углы связей в оптимизированной структуре $\text{Ir}(\text{асас})(\text{CO})_2$

Длина связи, Å	Экспериментальные данные [66]	Рассчитанные значения
$\text{Ir}-\text{O}_1$	2,047	2,076
$\text{Ir}-\text{O}_2$	2,043	2,076

Ir-C ₆	1,838	1,865
Ir-C ₇	1,826	1,865
O ₁ -C ₁	1,281	1,293
O ₂ -C ₂	1,280	1,293
C ₁ -C ₄	1,505	1,516
C ₁ -C ₃	1,376	1,413
C ₂ -C ₃	1,388	1,413
C ₂ -C ₅	1,501	1,516
C ₆ -O ₃	1,142	1,164
C ₇ -O ₄	1,153	1,164
Валентный угол	Экспериментальные данные [66]	Рассчитанные значения
O ₁ -Ir-O ₂	89,32	87,69
O ₁ -Ir-C ₆	91,07	90,84
O ₁ -Ir-C ₇	179,62	178,53
O ₂ -Ir-C ₆	179,56	178,51
O ₂ -Ir-C ₇	90,88	90,82
C ₆ -Ir-C ₇	88,72	90,65
O ₃ -C ₆ -Ir	179,9	178,3
O ₄ -C ₇ -Ir	178,0	178,2
C ₁ -O ₁ -Ir	126,1	128,0
C ₂ -O ₂ -Ir	126,6	128,0
C ₁ -C ₃ -C ₂	127,1	125,3
O ₁ -C ₁ -C ₃	125,8	125,5
O ₁ -C ₁ -C ₄	114,1	114,3
C ₃ -C ₁ -C ₄	120,1	120,2
O ₂ -C ₂ -C ₃	125,2	125,5
O ₂ -C ₂ -C ₅	114,8	114,3
C ₃ -C ₂ -C ₅	120,0	120,2

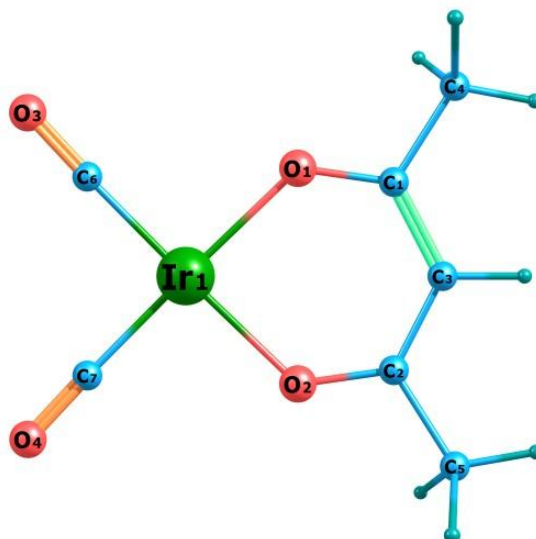


Рисунок 30 - Структура комплексного соединения $\text{Ir}(\text{асас})(\text{CO})_2$

После этого для полученной структуры были рассчитаны ИК и КР-спектры, хорошо воспроизводящие экспериментальные данные (рисунок 31). Все колебания системы проявляются как в ИК, так и в КР-спектрах. Полосы в области $3000\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ соответствуют валентным колебаниям связей С-Н ацетилацетонатной группы, $2000\text{--}2060\text{ см}^{-1}$ – валентным колебаниям связи С-О карбонильных групп, 1550 и 1430 см^{-1} – симметричному и антисимметричному валентному колебанию связи С-О ацетилацетонатной группы, $1335\text{--}1410\text{ см}^{-1}$ и $1000\text{--}1015\text{ см}^{-1}$ – деформационным колебаниям метильных групп, $500\text{--}520\text{ см}^{-1}$ – валентным колебаниям связей Ir-C, и, наконец, $220\text{--}270\text{ см}^{-1}$ – валентным колебаниям связей Ir-O. Наличие в экспериментальном спектре ИК слабо выраженных пиков в области 2500 см^{-1} связано с присутствием CO_2 в рабочей камере спектрометра.

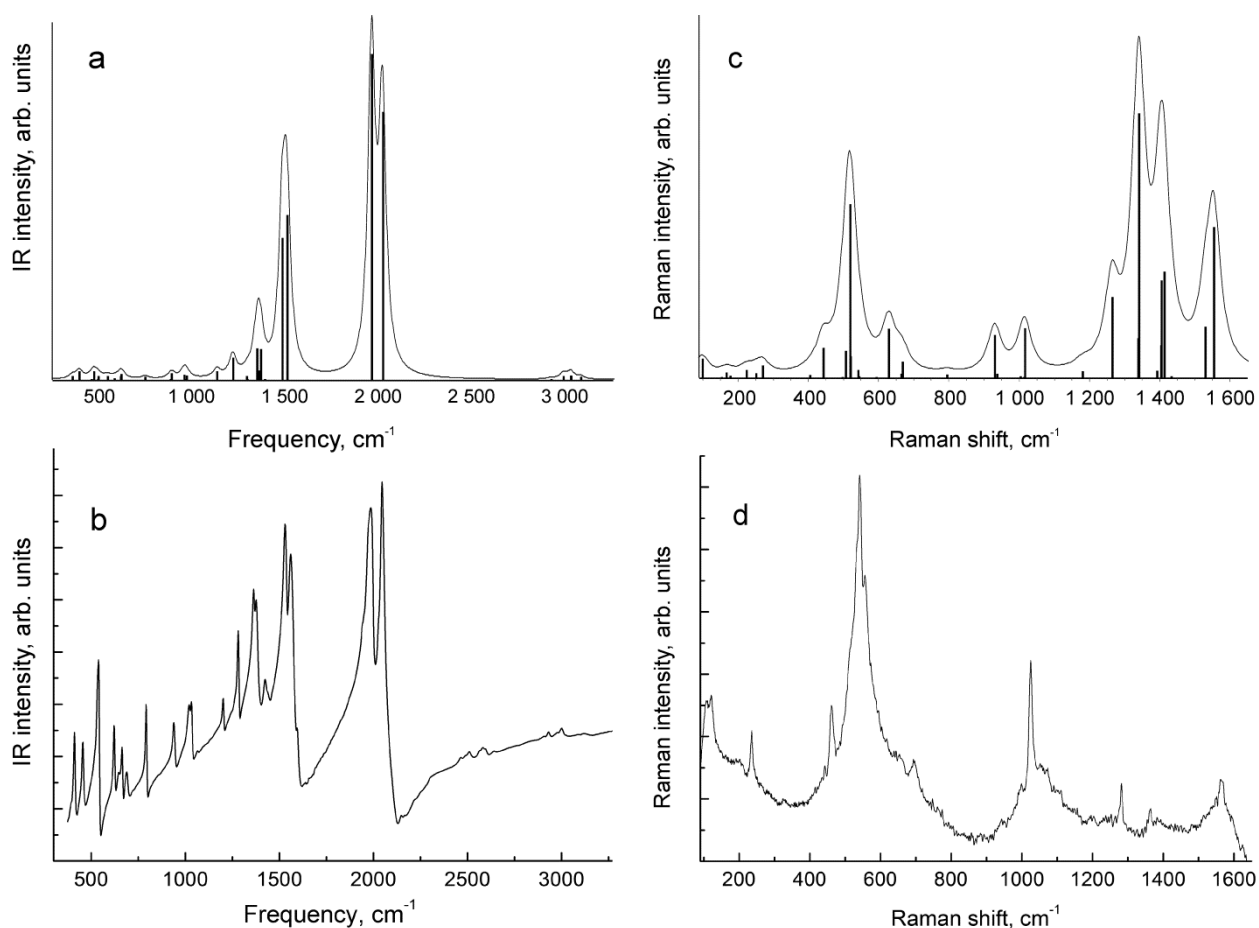


Рисунок 31 - Рассчитанный (а,с) и экспериментальный (b,d) спектры ИК (а,b) и КР (с,d) комплекса $\text{Ir}(\text{асас})(\text{CO})_2$

Анализ колебаний соединения $\text{Ir}(\text{асас})(\text{CO})_2$, а также анализ порядков связи по Майеру позволяют предположить, что на начальном этапе разложения комплекса происходит разрыв одной из связей Ir-O. Такой разрыв можно представить как постепенное увеличение угла Ir-O₁-C от равновесного значения 128° вплоть до 220°, что соответствует увеличению связи Ir-O₂ от 2,07 до 4,36 Å (рисунок 32). При этом на потенциальной кривой не наблюдается перегиба, соответствующего переходному состоянию, зависимость энергии системы от длины связи Ir-O₂ выходит на плато (рисунок 32). Это говорит о возможности существования долгоживущего метастабильного состояния, образование которого является промежуточным этапом разложения комплекса. Расчет переходного состояния определил структуру с углом Ir-O₁-C 219° и длиной связи Ir-O₂ 4,20 Å как геометрию с

наибольшей энергией (рисунок 32). Потенциальный барьер при этом составил 1,97 эВ. Согласно проведенному анализу колебаний, комплексные частоты в колебательных спектрах соединения отсутствуют, что подтверждает стабильность структуры и существование не активированного комплекса, а метастабильного состояния.

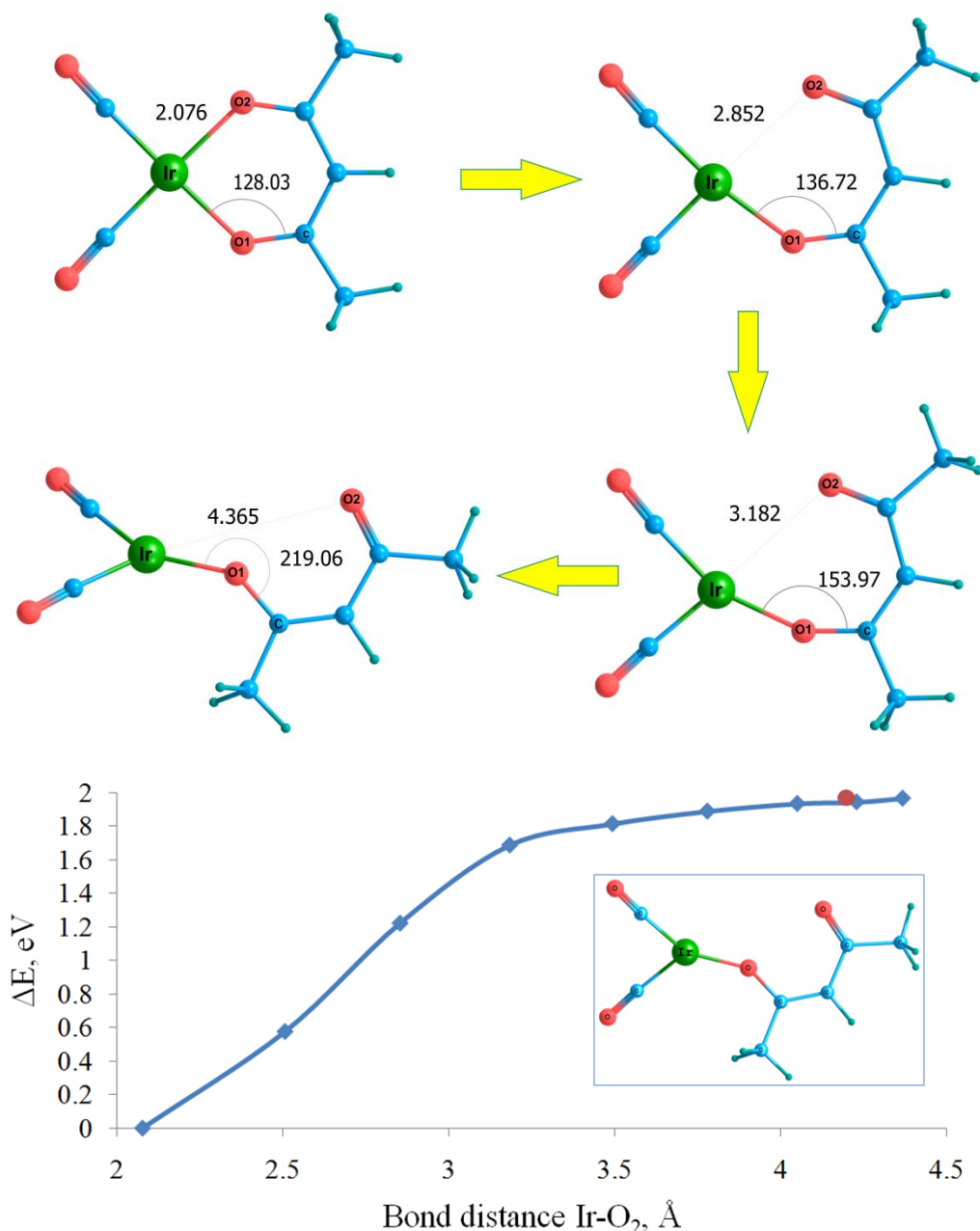


Рисунок 32 - Механизм разложения комплекса Ir(асас)(CO)₂ и соответствующий ему энергетический путь. На вставке внизу представлена структура переходного состояния, соответствующее ей значение энергии обозначено красной точкой.

С целью исключения других возможных вариантов пути реакции, были рассмотрены также отрыв группы CO (рисунок 33), одновременный разрыв обеих связей Ir-O и отрыв протона -CH- группы. Барьеры разрыва составили при этом 2,99, 5,06 и 5,03 эВ, соответственно. Таким образом, описанный выше путь реакции является наименее энергозатратным.

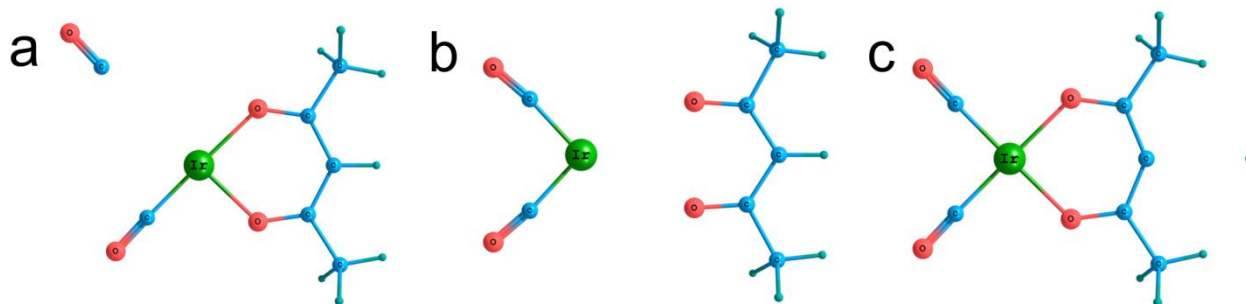


Рисунок 33 - Возможные пути реакции разложения комплекса Ir(асас)(CO)₂

Далее была рассмотрена возможность разрыва связи Ir-O₁ либо отрыва группы C₂H₃O. Барьеры реакции достаточно высоки в обоих случаях (2,62 и 2,73 эВ, соответственно), что говорит о малой вероятности протекания подобных процессов в газовой фазе.

5.2 Механизм разложения Ir(асас)(CO)₂ на поверхности Fe(001)

Поскольку экспериментальное разложение комплекса происходит не в вакууме, а на стенках реактора, сделанных из нержавеющей стали, учет взаимодействия с поверхностью позволит более точно описать этапы процесса. С этой целью была рассчитана адсорбция Ir(асас)(CO)₂ на модельной поверхности Fe(001). Расчет производился с использованием периодических граничных условий для пластины железа, состоящей из 8 атомных слоев, что, согласно предварительным тестам, является достаточным для корректного описания материала. С целью расположения молекул комплекса на расстоянии друг от друга, в расчетах была использована суперячейка размером 5×5 элементарных ячеек поверхности

Fe(001), что соответствует расстоянию между соседними молекулами комплекса $\sim 7,68$ Å. Во избежание взаимного влияния соседних образов по нормали к поверхности был задан вакуумный промежуток ~ 10 Å. Все расчеты на поверхности Fe(001) производились в программном пакете OpenMX с использованием функционала GGA-PBE [122,123], псевдоатомных орбиталей и сохраняющих норму псевдопотенциалов Вандербиля [141]. Оптимизация геометрии велась до значения максимальных сил, действующих на атомы, менее 0,01 эВ/Å. Обратное пространство в первой зоне Бриллюэна разбивалось по схеме Монхорста-Пака [125] на сетку, содержащую $2 \times 2 \times 1$ k -точек вдоль направлений a, b и c . С целью проверки сопоставимости результатов, полученных разными методами, высота потенциального барьера для разложения в газовой фазе была также рассчитана в программе OpenMX при помощи NEB метода [115,116]. Полученное значение (1,95 эВ) согласуется с ранее полученным при помощи оптимизации переходного состояния в программе ORCA (1,97 эВ).

В процессе оптимизации произошла структурная перестройка комплексного соединения (рисунок 34). Согласно полученным результатам, в процессе адсорбции Ir(acac)(CO)₂ на поверхности железа происходит заметное увеличение длин связей Ir-O и Ir-C, карбонильные и метильные группы выходят из плоскости комплекса. Таким образом, видно, что разложение комплексного соединения на поверхности железа будет идти принципиально по другому механизму, чем в газовой фазе. С учетом геометрии структуры, адсорбированной на поверхности Fe(001) можно предположить, что на дальнейших этапах будет происходить отрыв карбонильных групп и десорбция газообразных продуктов реакции.

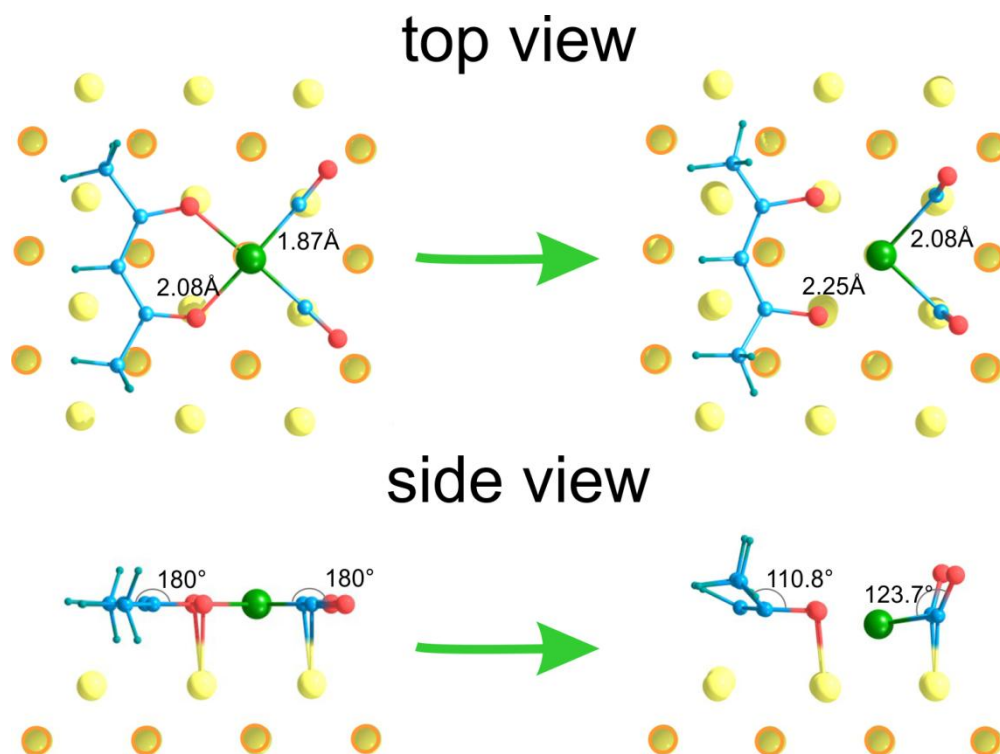


Рисунок 34 - Структурная перестройка комплекса $\text{Ir}(\text{асас})(\text{CO})_2$, адсорбированного на поверхности $\text{Fe}(001)$

С целью выявления конкретного механизма процесса распада $\text{Ir}(\text{асас})(\text{CO})_2$, адсорбированного на поверхности железа, были рассмотрены следующие варианты пути реакции: а) отрыв одной из карбонильных групп с последующей ее адсорбцией на поверхности железа; б) симметричное удаление ацетитилацетонатного фрагмента от атома комплексообразователя с последующим присоединением протона и десорбцией в виде ацетилацетона; и с) несимметричный разрыв одной из связей $\text{Ir}-\text{O}$, аналогичный механизму в газовой фазе (рисунок 35). Энергии связи структур рассчитывались как разница между полной энергией соответствующей геометрической конфигурации и суммой полных энергий подложки железа и изолированной молекулы $\text{Ir}(\text{асас})(\text{CO})_2$ (таблица 10).

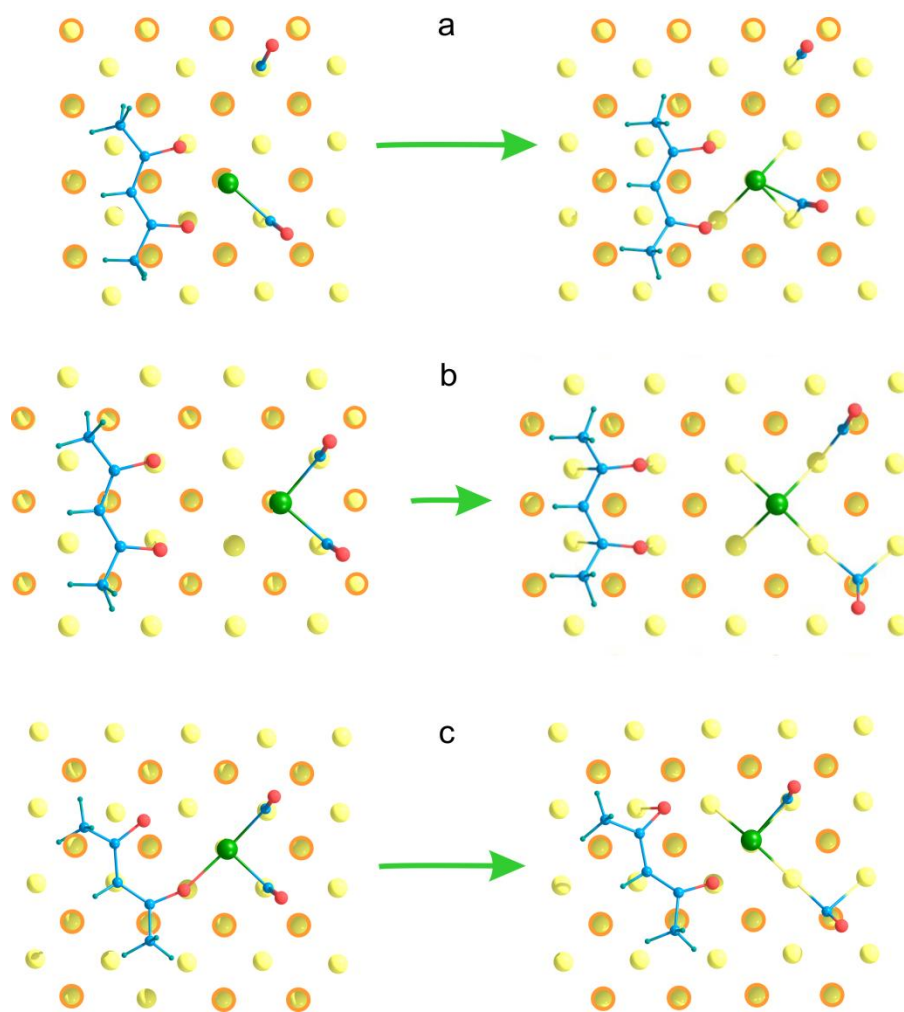


Рисунок 35 - Возможные варианты разложения $\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2$ на поверхности $\text{Fe}(001)$

Согласно полученным значениям, структура с) является менее энергетически выгодной, чем исходная структура адсорбированного комплекса, что говорит о невыгодности такой структурной перестройки. Выявлено, что, несмотря на то, что вариант b) приводит к полному распаду комплексного соединения, существенно более энергетически выгодным является несимметричный отрыв CO группы. Для нахождения минимального энергетического пути реакции методом NEB [115,116] в качестве начальной и конечной точки были использованы исходный адсорбированный комплекс и вариант а), соответственно. Следует отметить, что для менее энергетически выгодных вариантов b) и с) также наблюдалось несимметричное расположение карбонильных групп.

Таблица 10 - Энергии связи различных вариантов разложения $\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2$, адсорбированного на поверхности $\text{Fe}(001)$

Структура	Энергия связи, эВ
Исходная структура адсорбированного комплекса (рисунок 34)	-5,82
Несимметричное разложение, отрыв CO группы (рисунок 35a)	-8,63
Симметричное разложение комплекса (рисунок 35b)	-6,01
Несимметричное разложение, отрыв <i>acac</i> фрагмента (рисунок 35c)	-4,65
Искаженная структура исходного адсорбированного комплекса	-8,28*

*значение, полученное из NEB расчета

В ходе расчета минимального энергетического пути реакции было выявлено, что ранее определенная в ходе оптимизации геометрии симметричная структура комплекса $\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2$ является метастабильной, и даже небольшое смещение карбонильных групп относительно друг друга (длины связей Ir-C 2,06 и 2,77 Å, валентные углы Ir-C-O 116,0° и 126,7°) приводит к значительному выделению энергии (таблица 10). Таким образом, на поверхности $\text{Fe}(001)$ процесс разложения $\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2$ происходит без прохождения через потенциальный барьер, т.е. самопроизвольно. Молекула CO начинает отдаляться от атома комплексообразователя сразу после адсорбции и в дальнейшем перемещается вдоль поверхности, в соответствии с литературными данными [142], десорбируясь при повышении температуры. Данный факт объясняет отсутствие сигнала от молекул CO в масс-спектре при температурах менее 300°C (рисунок 28) [61].

Далее, согласно ранее предложенному механизму реакции, должна происходить рекомбинация ацетилацетонатного фрагмента с водородом

(рисунок 29). Тем не менее, миграция большого фрагмента ацетилацетонатной группы по поверхности железа должна быть затруднена в силу стерических причин. Кроме того, ввиду достаточно большой энергии связи с поверхностью ее миграция может сопровождаться частичным разрушением. Более вероятным представляется вариант, при котором атом водорода отщепляется от одной *acac* группы и затем мигрирует к другой. С целью проверки данной гипотезы была рассчитана энергия отрыва атомов водорода от ацетилацетонатной группы (рисунок 36). Она может быть оценена как разница между энергией *acac* фрагмента, адсорбированного на поверхности железа, и суммой энергий дегидрогенизированного фрагмента и изолированного атома водорода, адсорбированного на поверхности железа. Последняя, в свою очередь, рассчитывается как разница энергий пластины железа с адсорбированным атомом водорода и без него.

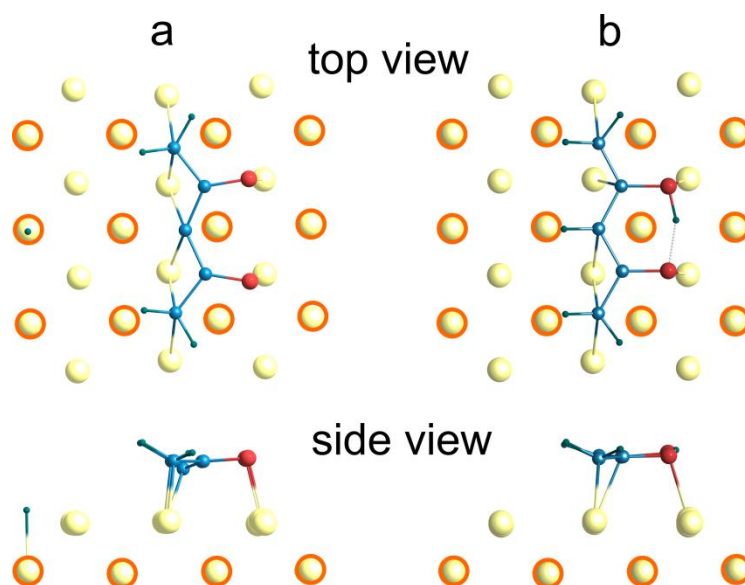


Рисунок 36 - Отрыв водорода от ацетилацетонатной группы

Согласно имеющимся литературным данным, предпочтительные адсорбционные положения водорода на поверхности железа зависят от степени заполнения поверхности: при большей степени заполнения выгодно расположение атома Н в полости между четырьмя соседними атомами железа (4F), в то время как при меньшем заполнении поверхности более

выгодным является мостиковое положение над связью Fe-Fe (2F) [143], которое и было использовано в данных расчетах. Были рассмотрены два различных варианта (рисунок 36): миграция одного из атомов метильной группы к атому кислорода с образованием водородной связи, сопровождаемая перемещением одного из водородных атомов другой метильной группы вдоль поверхности (рисунок 36b); и одновременный отрыв двух атомов от метильных групп и атома водорода -CH- группы без образования связи с кислородом (рисунок 36a). Оба варианта оказались более энергетически выгодными по сравнению с исходным *асас* фрагментом (на 5,21 и 0,35 эВ, соответственно). Кроме описанных, возможны также другие пути, приводящие к отрыву атома водорода, рассмотрение которых выходит за рамки данного исследования. Тем не менее, полученные результаты свидетельствуют в пользу предположения о том, что атомы водорода могут мигрировать от одной *асас* к другой и затем десорбироваться в форме ацетилацетона.

В соответствии с результатами проведенного квантово-химического моделирования была составлена уточненная схема механизма реакции термического разложения Ir(*асас*)(CO)₂ (рисунок 37), включающая следующие стадии:

- 1) адсорбция Ir(*асас*)(CO)₂ на поверхности железа;
- 2) отрыв карбонильной группы с последующей миграцией по поверхности подложки;
- 3) отрыв атома водорода от одного *асас* фрагмента и присоединение к другому;
- 4) десорбция ацетилацетона;
- 5) десорбция CO при повышении температуры;
- 6) образование наночастиц иридия на поверхности железа.

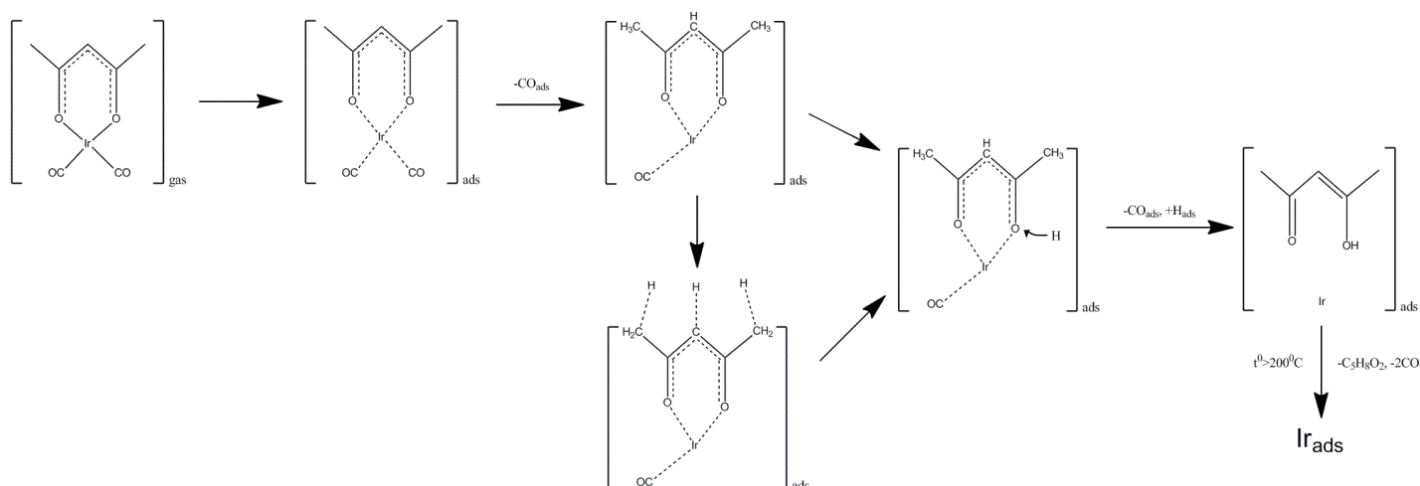


Рисунок 37 - Уточненная схема термического разложения $\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2$ на поверхности $\text{Fe}(001)$

Таким образом, в ходе работы были исследованы различные варианты распада комплекса $\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2$ в газовой фазе, рассчитаны энергетические барьеры данных процессов, показано существование долгоживущего метастабильного состояния. В то же время, отсутствие потенциального барьера разложения комплекса на поверхности $\text{Fe}(001)$ говорит о том, что взаимодействие с поверхностью стенок реактора играет ключевую роль в процессе термораспада данного соединения. На основании проведенных расчетов предложен уточненный механизм разложения соединения $\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2$.

ВЫВОДЫ

1. В ходе анализа результатов квантово-химического моделирования интерфейсов углеродных и BN нанотрубок с поверхностями ферромагнитных металлов было установлено, что композиты NT(n,0)/Co являются значительно более выгодными по энергии, чем NT(n,0)/Ni. Обратная тенденция в случае NT(5,5)/TM объясняется сильной деформацией нанотрубок при формировании композита.

2. Меньшие энергии связи CNT(9,0)/TM по сравнению с CNT(10,0)/TM объясняются различием в проводящих свойствах нанотрубок, что подтверждается также значениями спиновой поляризации на уровне Ферми и картинами пространственного распределения спиновой плотности. Все исследованные композиты являются спин-поляризованными.

3. В BN нанотрубках наблюдается возникновение локальной проводимости в месте контакта с подложкой, в то время как удаленная от интерфейса часть нанотрубки сохраняет электронную структуру диэлектрика.

4. Показана возможность сосуществования различных конфигураций нанокompозитов LSMO/C₆₀ и C₆₀/Fe(100) с различной локализацией фуллерена на поверхности подложки. Средневзвешенные величины заряда и магнитного момента на молекуле C₆₀ существенно не меняются с увеличением температуры от 250 до 350 K в обоих композитах. При этом заряд и магнитный момент на молекуле фуллерена не зависят от конфигурации композита, в отличие от спиновой поляризации на уровне Ферми. В случае пластины железа наблюдается сильное химическое взаимодействие между частями композита. Деформация фуллерена и подложки играет важную роль в формировании гибридной структуры.

Низкие потенциальные барьеры перемещения фуллерена по поверхности железа подтверждают возможность перехода между структурами.

5. Установлено наличие слабого ван-дер-ваальсова взаимодействия между LSMO и углеродными нанотрубками. Различие в структурных параметрах исходных компонентов ведет к заметной деформации нанотрубок, что, в свою очередь, сказывается на их электронной структуре. В то же время, электронная структура пластины остается практически неизменной.

6. Выявлено, что ключевую роль в формировании композита между углеродными структурами и LSMO играют атомы марганца, что подтверждается значениями энергий связи и пространственным распределением спиновой плотности для композитов как с углеродными нанотрубками, так и с фуллереном. Согласно проведенному анализу электронной структуры, вследствие взаимодействия атомов марганца и углерода наблюдается сложное магнитное упорядочение.

7. Показано существование в газовой фазе долгоживущего метастабильного состояния $\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2$ при его термоллизе. В то же время, отсутствие потенциального барьера разложения комплекса на поверхности Fe(001) говорит о том, что взаимодействие с поверхностью стенок MOCVD реактора играет ключевую роль в процессе термораспада данного соединения. На основании проведенных расчетов предложен уточненный механизм разложения соединения $\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Karpan, V.M. et al. Theoretical prediction of perfect spin filtering at interfaces between close-packed surfaces of Ni or Co and graphite or graphene / V.M. Karpan, P.A. Khomyakov, A.A. Starikov, G. Giovannetti, M. Zwierzycki, M. Talanana, G. Brocks, J. van den Brink, P.J. Kelly // *Phys. Rev. B*. – 2008. – Vol. 78, № 19. – P. 195419.
2. Avramov, P. V. et al. Contact-induced spin polarization in graphene/h-BN/Ni nanocomposites / P. V. Avramov, A.A. Kuzubov, S. Sakai, M. Ohtomo, S. Entani, Y. Matsumoto, H. Naramoto, N.S. Eleseeva // *J. Appl. Phys.* – 2012. – Vol. 112, № 11. – P. 114303.
3. Fuentes-Cabrera, M. et al. Bridge structure for the graphene/Ni(111) system: A first principles study / M. Fuentes-Cabrera, M.I. Baskes, A. V. Melechko, M.L. Simpson // *Phys. Rev. B*. – 2008. – Vol. 77, № 3. – P. 35405.
4. Weser, M. et al. Induced magnetism of carbon atoms at the graphene/Ni(111) interface / M. Weser, Y. Rehder, K. Horn, M. Sicot, M. Fonin, A.B. Preobrajenski, E.N. Voloshina, E. Goering, Y.S. Dedkov // *Appl. Phys. Lett.* – 2010. – Vol. 96, № 1. – P. 12504.
5. Joshi, N. et al. Substrate-induced changes in the magnetic and electronic properties of hexagonal boron nitride / N. Joshi, P. Ghosh // *Phys. Rev. B*. – 2013. – Vol. 87, № 23. – P. 235440.
6. Rokuta, E. et al. Phonon Dispersion of an Epitaxial Monolayer Film of Hexagonal Boron Nitride on Ni(111) / E. Rokuta, Y. Hasegawa, K. Suzuki, Y. Gamou, C. Oshima, A. Nagashima // *Phys. Rev. Lett.* – 1997. – Vol. 79, № 23. – P. 4609–4612.
7. Zhou, Y.G. et al. Substrate-induced magnetism in BN layer: A first-principles study / Y.G. Zhou, X.T. Zu, F. Gao // *Solid State Commun.* – 2011. – Vol. 151, № 12.
8. Hasegawa, M. et al. Transfer doping of a metallic carbon nanotube and

- graphene on metal surfaces / M. Hasegawa, K. Nishidate // *Phys. Rev. B.* – 2011. – Vol. 83, № 15. – P. 155435.
9. Takagi, Y. et al. Electronic structure of single-walled carbon nanotube on metal surfaces by first principles calculations / Y. Takagi, S. Okada // *Phys. status solidi.* – 2011. – Vol. 8, № 2. – P. 564–566.
 10. Okada, S. et al. Electronic Structure of Semiconducting Nanotubes Adsorbed on Metal Surfaces / S. Okada, A. Oshiyama // *Phys. Rev. Lett.* – 2005. – Vol. 95, № 20. – P. 206804.
 11. Jones, S.L.T. et al. Effect of structure on electronic properties of the iron-carbon nanotube interface / S.L.T. Jones, G. Greene-Diniz, M. Haverty, S. Shankar, J.C. Greer // *Chem. Phys. Lett.* – 2014. – Vol. 615. – P. 11–15.
 12. David, M. et al. First principles investigation on Fe-filled single-walled carbon nanotubes on Ni (111) and Cu (111) / M. David, T. Kishi, M. Kisaku, W.A. Diño, H. Nakanishi, H. Kasai // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2007. – Vol. 310, № 2. – P. E748–e750.
 13. Soares, G.P. Structural and Electronic Properties of Impurities on Boron Nitride Nanotube / G.P. Soares // *J. Mod. Phys.* – 2011. – Vol. 2, № August. – P. 857–863.
 14. Nagashima, A. et al. Electronic dispersion relations of monolayer hexagonal boron nitride formed on the Ni(111) surface / A. Nagashima, N. Tejima, Y. Gamou, T. Kawai, C. Oshima // *Phys. Rev. B.* – 1995. – Vol. 51, № 7. – P. 4606–4613.
 15. Naber, W.J.M. et al. Organic spintronics / W.J.M. Naber, S. Faez, W.G. van der Wiel, W.G. Van Der Wiel // *J. Phys. D. Appl. Phys.* – 2007. – Vol. 40, № 12. – P. R205–R228.
 16. Dediu, V. et al. Room temperature spin polarized injection in organic semiconductor / V. Dediu, M. Murgia, F.C. Maticcotta, C. Taliani, S. Barbanera // *Solid State Commun.* – 2002. – Vol. 122, № 3–4. – P. 181–184.
 17. Dediu, V.A. et al. Spin routes in organic semiconductors. / V.A. Dediu, L.E. Hueso, I. Bergenti, C. Taliani // *Nat. Mater.* – 2009. – Vol. 8, № 9. – P. 707–

- 716.
18. Nguyen, T.D. et al. Isotope effect in spin response of pi-conjugated polymer films and devices. / T.D. Nguyen, G. Hukic-Markosian, F. Wang, L. Wojcik, X.-G. Li, E. Ehrenfreund, Z.V. Vardeny // *Nat. Mater.* – 2010. – Vol. 9, № 4. – P. 345–352.
 19. Xiong, Z.H. et al. Giant magnetoresistance in organic spin-valves / Z.H. Xiong, D. Wu, Z.V. Vardeny, J. Shi // *Nature*. – 2004. – Vol. 427, № 6977. – P. 821–824.
 20. Dediu, V. et al. Room-temperature spintronic effects in Alq3 -based hybrid devices / V. Dediu, L.E. Hueso, I. Bergenti, A. Riminucci, F. Borgatti, P. Graziosi, C. Newby, F. Casoli, M.P. De Jong, C. Taliani, Y. Zhan // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* – 2008. – Vol. 78, № 11.
 21. Barraud, C. et al. Unravelling the role of the interface for spin injection into organic semiconductors / C. Barraud, P. Seneor, R. Mattana, S. Fusil, K. Bouzehouane, C. Deranlot, P. Graziosi, L. Hueso, I. Bergenti, V. Dediu, F. Petroff, A. Fert // *Nat. Phys.* – 2010. – Vol. 6, № 8. – P. 615–620.
 22. Schoonus, J.J.H.M. et al. Magnetoresistance in hybrid organic spin valves at the onset of multiple-step tunneling / J.J.H.M. Schoonus, P.G.E. Lumens, W. Wagemans, J.T. Kohlhepp, P.A. Bobbert, H.J.M. Swagten, B. Koopmans // *Phys. Rev. Lett.* – 2009. – Vol. 103, № 14.
 23. Gobbi, M. et al. C 60/NiFe combination as a promising platform for molecular spintronics / M. Gobbi, A. Pascual, F. Golmar, R. Llopi, P. Vavassori, F. Casanova, L.E. Hueso // *Org. Electron. physics, Mater. Appl.* – 2012. – Vol. 13, № 3. – P. 366–372.
 24. Gobbi, M. et al. Room-temperature spin transport in C60-based spin valves. / M. Gobbi, F. Golmar, R. Llopi, F. Casanova, L.E. Hueso // *Adv. Mater.* – 2011. – Vol. 23, № 14. – P. 1609–1613.
 25. Çakır, D. et al. Magnetoresistance in multilayer fullerene spin valves: A first-principles study / D. Çakır, D.M. Otálvaro, G. Brocks // *Phys. Rev. B.* – 2014. – Vol. 90, № 24. – P. 245404.

26. Sakai, S. et al. Giant tunnel magnetoresistance in codeposited fullerene-cobalt films in the low bias-voltage regime / S. Sakai, I. Sugai, S. Mitani, K. Takanashi, Y. Matsumoto, H. Naramoto, P. V. Avramov, S. Okayasu, Y. Maeda // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – Vol. 91, № 24. – P. 242104.
27. Tran, T.L.A. et al. The Multistep Tunneling Analogue of Conductivity Mismatch in Organic Spin Valves / T.L.A. Tran, T.Q. Le, J.G.M. Sanderink, W.G. van der Wiel, M.P. de Jong // *Adv. Funct. Mater.* – 2012. – Vol. 22, № 6. – P. 1180–1189.
28. Zhang, X. et al. Observation of a large spin-dependent transport length in organic spin valves at room temperature. / X. Zhang, S. Mizukami, T. Kubota, Q. Ma, M. Oogane, H. Naganuma, Y. Ando, T. Miyazaki // *Nat. Commun.* – 2013. – Vol. 4. – P. 1392.
29. Gobbi, M. et al. C₆₀/NiFe combination as a promising platform for molecular spintronics / M. Gobbi, A. Pascual, F. Golmar, R. Llopi, P. Vavassori, F. Casanova, L.E. Hueso // *Org. Electron.* – 2012. – Vol. 13, № 3. – P. 366–372.
30. Shi, X.Q. et al. C₆₀ on the Pt(111) surface: Structural tuning of electronic properties / X.Q. Shi, A.B. Pang, K.L. Man, R.Q. Zhang, C. Minot, M.S. Altman, M.A. Van Hove // *Phys. Rev. B.* – 2011. – Vol. 84, № 23. – P. 235406.
31. Shi, X.-Q. et al. Survey of structural and electronic properties of C₆₀ on close-packed metal surfaces / X.-Q. Shi, M.A. Van Hove, R.-Q. Zhang // *J. Mater. Sci.* – 2012. – Vol. 47, № 21. – P. 7341–7355.
32. Shi, X.-Q. et al. Adsorbate-induced reconstruction by C₆₀ on close-packed metal surfaces: Mechanism for different types of reconstruction / X.-Q. Shi, M.A. Van Hove, R.-Q. Zhang // *Phys. Rev. B.* – 2012. – Vol. 85, № 7. – P. 75421.
33. Xu, G. et al. Detailed low-energy electron diffraction analysis of the (4×4) surface structure of C₆₀ on Cu(111): Seven-atom-vacancy reconstruction / G. Xu, X.-Q. Shi, R.Q. Zhang, W.W. Pai, H.T. Jeng, M.A.

- Van Hove // *Phys. Rev. B.* – 2012. – Vol. 86, № 7. – P. 75419.
34. Tang, L. et al. Two bonding configurations for individually adsorbed C₆₀ molecules on Au(111) / L. Tang, X. Zhang, Q. Guo, Y.-N. Wu, L.-L. Wang, H.-P. Cheng // *Phys. Rev. B.* – 2010. – Vol. 82, № 12. – P. 125414.
 35. Yang, Z.-H. et al. Engineering Magnetic Hybridization at Organic–Ferromagnetic Interfaces by C₆₀-Adsorption-Induced Fe(001) Surface Reconstruction / Z.-H. Yang, R. Pang, X.-Q. Shi // *J. Phys. Chem. C.* – 2015. – Vol. 119, № 19. – P. 10532–10537.
 36. Tran, T.L.A. et al. Hybridization-induced oscillatory magnetic polarization of C₆₀ orbitals at the C₆₀/Fe(001) interface / T.L.A. Tran, P.K.J. Wong, M.P. de Jong, W.G. van der Wiel, Y.Q. Zhan, M. Fahlman // *Appl. Phys. Lett.* – 2011. – Vol. 98, № 22. – P. 222505.
 37. Tran, T.L.A. et al. Magnetic Properties of bcc-Fe(001)/C₆₀ Interfaces for Organic Spintronics / T.L.A. Tran, D. Çakır, P.K.J. Wong, A.B. Preobrajenski, G. Brocks, W.G. van der Wiel, M.P. de Jong // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2013. – Vol. 5, № 3. – P. 837–841.
 38. Li, F. et al. Excellent spin transport in spin valves based on the conjugated polymer with high carrier mobility. / F. Li, T. Li, F. Chen, F. Zhang // *Sci. Rep.* – 2015. – Vol. 5. – P. 9355.
 39. Li, F. Effect of substrate temperature on the spin transport properties in C₆₀-based spin valves. / F. Li // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2013. – Vol. 5, № 16. – P. 8099–8104.
 40. Lin, R. et al. Organic spin-valves based on fullerene C₆₀ / R. Lin, F. Wang, M. Wohlgenannt, C. He, X. Zhai, Y. Suzuki // *Synth. Met.* – 2011. – Vol. 161, № 7–8. – P. 553–557.
 41. Liang, S. et al. Curvature-enhanced Spin-orbit Coupling and Spininterface Effect in Fullerene-based Spin Valves. / S. Liang, R. Geng, B. Yang, W. Zhao, R. Chandra Subedi, X. Li, X. Han, T.D. Nguyen // *Sci. Rep.* – 2016. – Vol. 6, № January. – P. 19461.
 42. Kyu Won, L. et al. Triggering a Metal-insulator Transition in

- La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ Nanoparticle-decorated Carbon Nanotubes / L. Kyu Won, L. Cheol Eui, G. A., S. E., K. Yu. // J. Korean Phys. Soc. – 2011. – Vol. 59, № 6. – P. 3309.
43. Ray, S.C. et al. Electronic structure, electron field emission and magnetic behaviors of carbon nanotubes fabricated on La_{0.66}Sr_{0.33}MnO₃ (LSMO) for spintronics application / S.C. Ray, H.M. Tsai, H.C. Chen, S.L. Wu, D.C. Ling, I.N. Lin, W.F. Pong // J Nanosci Nanotechnol. – 2011. – Vol. 11, № 12. – P. 10710–10714.
 44. Miyazaki, K. et al. Single-step synthesis of nano-sized perovskite-type oxide/carbon nanotube composites and their electrocatalytic oxygen-reduction activities / K. Miyazaki, K. Kawakita, T. Abe, T. Fukutsuka, K. Kojima, Z. Ogumi // J. Mater. Chem. – 2011. – Vol. 21, № 6. – P. 1913.
 45. Hueso, L.E. et al. Electrical transport between epitaxial manganites and carbon nanotubes / L.E. Hueso, G. Burnell, J.L. Prieto, L. Granja, C. Bell, D.J. Kang, M. Chhowalla, S.N. Cha, J.E. Jang, G.A.J. Amaratunga, N.D. Mathur // Appl. Phys. Lett. – 2006. – Vol. 88, № 8. – P. 6–8.
 46. Hueso, L.E. et al. Transformation of spin information into large electrical signals using carbon nanotubes. / L.E. Hueso, J.M. Pruneda, V. Ferrari, G. Burnell, J.P. Valdés-Herrera, B.D. Simons, P.B. Littlewood, E. Artacho, A. Fert, N.D. Mathur // Nature. – 2007. – Vol. 445, № 7126. – P. 410–413.
 47. Nguyen, T.D. et al. Spin diffusion in fullerene-based devices: Morphology effect / T.D. Nguyen, F. Wang, X.-G. Li, E. Ehrenfreund, Z.V. Vardeny // Phys. Rev. B. – 2013. – Vol. 87, № 7. – P. 75205.
 48. Li, F. et al. Spin injection and transport in organic spin-valves based on fullerene C₆₀ / F. Li, T. Li, F. Chen, F. Zhang // Org. Electron. physics, Mater. Appl. – 2014. – Vol. 15, № 7. – P. 1657–1663.
 49. Xie, H. et al. Evolution of the electronic structure of C₆₀/La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ interface / H. Xie, D. Niu, L. Lyu, H. Zhang, Y. Zhang, P. Liu, P. Wang, D. Wu, Y. Gao // Appl. Phys. Lett. – 2016. – Vol. 108, № 1. – P. 11603.

50. Geddes, L.A. et al. Criteria for the Selection of Materials for Implanted Electrodes / L.A. Geddes, R. Roeder // *Ann. Biomed. Eng.* – 2003. – Vol. 31, № 7. – P. 879–890.
51. Cogan, S.F. Neural Stimulation and Recording Electrodes / S.F. Cogan // *Annu. Rev. Biomed. Eng.* – 2008. – Vol. 10, № 1. – P. 275–309.
52. Khanna, V.K. Cardiac Pacemakers / V.K. Khanna // *Implant. Med. Electron.* / – Cham: Springer International Publishing, 2016. – P. 267–292.
53. Lee, J.H. et al. Soft implantable microelectrodes for future medicine: prosthetics, neural signal recording and neuromodulation / J.H. Lee, H.S. Kim, J.H. Kim, S.-H. Lee // *Lab Chip.* – 2016. – Vol. 16, № 6. – P. 959–976.
54. Franks, W. et al. Impedance Characterization and Modeling of Electrodes for Biomedical Applications / W. Franks, I. Schenker, P. Schmutz, A. Hierlemann // *IEEE Trans. Biomed. Eng.* – 2005. – Vol. 52, № 7. – P. 1295–1302.
55. Specht, H. et al. Electrochemical properties and stability of PVD coatings for the application in cardiac and neurological stimulation / H. Specht, F. Krüger, H. Wachter, O. Keitel, C. Leitold // *Proceeding Mater. Process. Med. devices Conf.* . – 2005. – – P. 169–173.
56. Cowley, A. et al. A Healthy Future: Platinum in Medical Applications / A. Cowley, B. Woodward // *Platin. Met. Rev.* – 2011. – Vol. 55, № 2. – P. 98–107.
57. Wu, W. et al. Review on High-Temperature Oxidation-Resistant Iridium Coating for Refractory Metals / W. Wu, Z. Chen, X. Cong, L. Wang // – 2013. – Vol. 42, № 2. – P. 435–440.
58. Rao, C.R.K. et al. Chemical and electrochemical depositions of platinum group metals and their applications / C.R.K. Rao, D.C. Trivedi // *Coord. Chem. Rev.* – 2005. – Vol. 249, № 5. – P. 613–631.
59. Faust, M. et al. Synthesis of Pt/SiO₂ Catalyst Nanoparticles from a Continuous Aerosol Process using Novel Cyclo-octadienylplatinum Precursors / M. Faust, M. Enders, K. Gao, L. Reichenbach, T. Muller, W.

- Gerlinger, B. Sachweh, G. Kasper, M. Bruns, S. Bräse, M. Seipenbusch // Chem. Vap. Depos. – 2013. – Vol. 19, № 7-8-9. – P. 274–283.
60. Vasilyev, V.Y. et al. Chemical vapour deposition of Ir-based coatings: chemistry, processes and applications / V.Y. Vasilyev, N.B. Morozova, T. V. Basova, I.K. Igumenov, a. Hassan // RSC Adv. – 2015. – Vol. 5, № 41. – P. 32034–32063.
 61. Gelfond, N. V. et al. Preparation of thin films of platinum group metals by pulsed MOCVD. I. Deposition of Ir layers / N. V. Gelfond, N.B. Morozova, P.P. Semyannikov, S. V. Trubin, I.K. Igumenov, A.K. Gutakovskii, A. V. Latyshev // J. Struct. Chem. – 2012. – Vol. 53, № 4. – P. 715–724.
 62. Кузнецов, Ф.А. et al. Фундаментальные основы процессов химического осаждения пленок и структур для нанoeлектроники / Ф.А. Кузнецов, М.Г. Воронков, В.О. Борисов, И.К. Игуменов, В.И. Каичеев, В.Г. Кеслер // Н. Издательство Сибирского отделения Российской Академии Наук. – 2013. – – P. 175.
 63. Kawano, K. et al. A Novel Iridium Precursor for MOCVD / K. Kawano, T. Furukawa, M. Takamori, K.-I. Tada, T. Yamakawa, N. Oshima, H. Fujisawa, M. Shimizu // ECS Trans. – 2006. – Vol. 1, № 5. – P. 133–138.
 64. Tran, P.D. et al. Iridium CVD using di- μ -Chloro-tetrakis(trifluorophosphine)- diiridium (I) Precursor, in-situ generated from Chlorotetrakis(trifluorophosphine)iridium / P.D. Tran, M.-G. Barthes-Labrousse, P. Doppelt // Chem. Vap. Depos. – 2009. – Vol. 15, № 10-12. – P. 320–326.
 65. Bryskin, B. et al. Chemical Vapor Deposition of Iridium and Rhodium Coatings from Hydridotetrakis(trifluorophosphine) Complexes / B. Bryskin, A. Kostylev, J. Pokrovsky // JOM. – 2012. – Vol. 64, № 6. – P. 682–687.
 66. Zherikova, K. V. et al. Crystal structure of (acetylacetonato) (dicarbonyl)iridium(I) / K. V. Zherikova, N. V. Kuratieva, N.B. Morozova // J. Struct. Chem. – 2009. – Vol. 50, № 3. – P. 574–576.
 67. Morozova, N.B. et al. Vapor pressure of some volatile iridium(I) compounds

- with carbonyl, acetylacetonate and cyclopentadienyl ligands / N.B. Morozova, P.P. Semyannikov, S. V. Trubin, P.P. Stabnikov, A.A. Bessonov, K. V. Zherikova, I.K. Igumenov // J. Therm. Anal. Calorim. – 2009. – Vol. 96, № 1. – P. 261–266.
68. Semyannikov, P. et al. Mechanism of Thermal Decomposition of Palladium β -Diketonates Vapour on Hot surface / P. Semyannikov, V. Grankin, I. Igumenov, A. Bykov // J. Phys. IV Colloq. – 1995. – № C5. – P. 205–211.
 69. Semyannikov, P.P. et al. In situ mass spectrometry during thermal CVD of the tris-acetylacetonates of 3-d transition metals / P.P. Semyannikov, I.K. Igumenov, S. V. Trubin, I.P. Asanov // Le J. Phys. IV. – 2001. – Vol. 11, № Pr3. – P. Pr3-995-Pr3-1003.
 70. Bessergenev, V.G. et al. Preparation of TiO₂ films by CVD method and its electrical, structural and optical properties / V.G. Bessergenev, I.V. Khmelinskii, R.J.F. Pereira, V.V. Krisuk, A.E. Turgambaeva, I.K. Igumenov // Vacuum. – 2002. – Vol. 64, № 3. – P. 275–279.
 71. Niinistö, J. et al. In Situ Quadrupole Mass Spectrometry Study of Atomic-Layer Deposition of ZrO₂ Using Cp₂Zr(CH₃)₂ and Water / J. Niinistö, A. Rahtu, M. Putkonen, M. Ritala, M. Leskelä, L. Niinistö // Langmuir. – 2005. – Vol. 21, № 16. – P. 7321–7325.
 72. Kovalgin, A.Y. et al. A study by In Situ FTIR Spectroscopy of the Decomposition of Precursors for the MOCVD of High Temperature Superconductors / A.Y. Kovalgin, F. Chabert-Rocabois, M.L. Hitchman, S.H. Shamlan, S.E. Alexandrov // Le J. Phys. IV. – 1995. – Vol. 5, № C5. – P. C5-357-C5-364.
 73. Nakamura, T. et al. Thermal Decomposition Mechanism of a Titanium Source, Ti(MPD)(METHD)₂, in MOCVD / T. Nakamura, T. Nishimura, K. Tachibana // J. Electrochem. Soc. – 2004. – Vol. 151, № 12. – P. C806–C810.
 74. Kwon, J. et al. In Situ Infrared Characterization during Atomic Layer Deposition of Lanthanum Oxide / J. Kwon, M. Dai, M.D. Halls, E.

- Langereis, Y.J. Chabal, R.G. Gordon // *J. Phys. Chem. C.* – 2009. – Vol. 113, № 2. – P. 654–660.
75. Hohenberg, P. et al. Inhomogeneous Electron Gas / P. Hohenberg, W. Kohn // *Phys. Rev.* – 1964. – Vol. 136, № 3b. – P. B864–B871.
 76. Mermin, N.D. Thermal Properties of the Inhomogeneous Electron Gas / N.D. Mermin // *Phys. Rev.* – 1965. – Vol. 137, № 5a. – P. A1441–A1443.
 77. Kohn, W. et al. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects / W. Kohn, L.J. Sham // *Phys. Rev.* – 1965. – Vol. 140, № 4a. – P. A1133–A1138.
 78. Sham, L.J. et al. One-Particle Properties of an Inhomogeneous Interacting Electron Gas / L.J. Sham, W. Kohn // *Phys. Rev.* – 1966. – Vol. 145, № 2. – P. 561–567.
 79. Perdew, J.P. et al. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems / J.P. Perdew, A. Zunger // *Phys. Rev. B.* – 1981. – Vol. 23, № 10. – P. 5048–5079.
 80. Perdew, J.P. et al. Generalized Gradient Approximation Made Simple / J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – Vol. 77, № 18. – P. 3865–3868.
 81. Wang, Y. et al. Spin scaling of the electron-gas correlation energy in the high-density limit / Y. Wang, J.P. Perdew // *Phys. Rev. B.* – 1991. – Vol. 43, № 11. – P. 8911–8916.
 82. Grimme, S. et al. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu / S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg // *J. Chem. Phys.* – 2010. – Vol. 132, № 15. – P. 154104.
 83. Gritsenko, O. et al. A simple natural orbital mechanism of “pure” van der Waals interaction in the lowest excited triplet state of the hydrogen molecule. / O. Gritsenko, E.J. Baerends // *J. Chem. Phys.* – 2006. – Vol. 124, № 5. – P. 54115.
 84. Becke, A.D. et al. A density-functional model of the dispersion interaction. /

- A.D. Becke, E.R. Johnson // J. Chem. Phys. – 2005. – Vol. 123, № 15. – P. 154101.
85. Ángyán, J.G. et al. van der Waals forces in density functional theory: Perturbational long-range electron-interaction corrections / J.G. Ángyán, I.C. Gerber, A. Savin, J. Toulouse // Phys. Rev. A. – 2005. – Vol. 72, № 1. – P. 12510.
86. Basanta, M.A. et al. Van der Waals forces in the local-orbital Density Functional Theory / M.A. Basanta, Y.J. Dappe, J. Ortega, F. Flores // Europhys. Lett. – 2005. – Vol. 70, № 3. – P. 355–361.
87. von Lilienfeld, O.A. et al. Optimization of Effective Atom Centered Potentials for London Dispersion Forces in Density Functional Theory / O.A. von Lilienfeld, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, D. Sebastiani // Phys. Rev. Lett. – 2004. – Vol. 93, № 15. – P. 153004.
88. Grimme, S. Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections / S. Grimme // J. Comput. Chem. – 2004. – Vol. 25, № 12. – P. 1463–1473.
89. Zimmerli, U. et al. Dispersion corrections to density functionals for water aromatic interactions. / U. Zimmerli, M. Parrinello, P. Koumoutsakos // J. Chem. Phys. – 2004. – Vol. 120, № 6. – P. 2693–2699.
90. Elstner, M. et al. Hydrogen bonding and stacking interactions of nucleic acid base pairs: A density-functional-theory based treatment / M. Elstner, P. Hobza, T. Frauenheim, S. Suhai, E. Kaxiras // J. Chem. Phys. – 2001. – Vol. 114, № 12. – P. 5149.
91. Grimme, S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction / S. Grimme // J. Comput. Chem. – 2006. – Vol. 27, № 15. – P. 1787–1799.
92. Himmetoglu, B. et al. Hubbard-corrected DFT energy functionals: The LDA+U description of correlated systems / B. Himmetoglu, A. Floris, S. De Gironcoli, M. Cococcioni // Int. J. Quantum Chem. – 2014. – Vol. 114, № 1. – P. 14–49.

93. Dudarev, S.L. et al. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study / S.L. Dudarev, G.A. Botton, S.Y. Savrasov, C.J. Humphreys, A.P. Sutton // *Phys. Rev. B.* – 1998. – Vol. 57, № 3. – P. 1505–1509.
94. Phillips, J.C. Energy-Band Interpolation Scheme Based on a Pseudopotential / J.C. Phillips // *Phys. Rev.* – 1958. – Vol. 112, № 3. – P. 685–695.
95. Yin, M.T. et al. Theory of *ab initio* pseudopotential calculations / M.T. Yin, M.L. Cohen // *Phys. Rev. B.* – 1982. – Vol. 25, № 12. – P. 7403–7412.
96. Payne, M.C. et al. Iterative minimization techniques for *ab initio* total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients / M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos // *Rev. Mod. Phys.* – 1992. – Vol. 64, № 4. – P. 1045–1097.
97. Troullier, N. et al. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations / N. Troullier, J.L. Martins // *Phys. Rev. B.* – 1991. – Vol. 43, № 3. – P. 1993–2006.
98. Car, R. et al. Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory / R. Car, M. Parrinello // *Phys. Rev. Lett.* – 1985. – Vol. 55, № 22. – P. 2471–2474.
99. Hamann, D.R. et al. Norm-Conserving Pseudopotentials / D.R. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang // *Phys. Rev. Lett.* – 1979. – Vol. 43, № 20. – P. 1494–1497.
100. Bachelet, G.B. et al. Pseudopotentials that work: From H to Pu / G.B. Bachelet, D.R. Hamann, M. Schlüter // *Phys. Rev. B.* – 1982. – Vol. 26, № 8. – P. 4199–4228.
101. Goedecker, S. et al. Transferability of pseudopotentials / S. Goedecker, K. Maschke // *Phys. Rev. A.* – 1992. – Vol. 45, № 1. – P. 88–93.
102. Vanderbilt, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism / D. Vanderbilt // *Phys. Rev. B.* – 1990. – Vol. 41, № 11. – P. 7892–7895.
103. Blöchl, P.E. Projector augmented-wave method / P.E. Blöchl // *Phys. Rev. B.*

- 1994. – Vol. 50, № 24. – P. 17953–17979.
104. Kresse, G. et al. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method / G. Kresse, D. Joubert // *Phys. Rev. B.* – 1999. – Vol. 59, № 3. – P. 1758–1775.
 105. Shanno, D.F. et al. Conditioning of quasi-Newton methods for function minimization / D.F. Shanno, R. Fletcher, M.J.D. Powell, C.G. Broyden, J.G.P. Barnes, F.J. Zeleznik, M.J. Box, C.G. Broyden, D. Goldfarb, D.F. Shanno, P.C. Kettler // *Math. Comput.* – 1970. – Vol. 24, № 111. – P. 647–656.
 106. Goldfarb, D. et al. A family of variable-metric methods derived by variational means / D. Goldfarb, C.G. Broyden, W.C. Davidon, R. Fletcher, M.J.D. Powell, D. Goldfarb, J. Greenstadt // *Math. Comput.* – 1970. – Vol. 24, № 109. – P. 23–26.
 107. Fletcher, R. A new approach to variable metric algorithms / R. Fletcher // *Comput. J.* – 1970. – Vol. 13, № 3. – P. 317–322.
 108. BROYDEN, C.G. The Convergence of a Class of Double-rank Minimization Algorithms 1. General Considerations / C.G. BROYDEN // *IMA J. Appl. Math.* – 1970. – Vol. 6, № 1. – P. 76–90.
 109. Neese, F. The ORCA program system / F. Neese // *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* – 2012. – Vol. 2, № 1. – P. 73–78.
 110. Pratt, L.R. A statistical method for identifying transition states in high dimensional problems / L.R. Pratt // *J. Chem. Phys.* – 1986. – Vol. 85, № 9. – P. 5045–5048.
 111. Elber, R. et al. A method for determining reaction paths in large molecules: Application to myoglobin / R. Elber, M. Karplus // *Chem. Phys. Lett.* – 1987. – Vol. 139, № 5. – P. 375–380.
 112. Xie, L. et al. Adapting the nudged elastic band method for determining minimum-energy paths of chemical reactions in enzymes. / L. Xie, H. Liu, W. Yang // *J. Chem. Phys.* – 2004. – Vol. 120, № 17. – P. 8039–8052.
 113. Henkelman, G. et al. A dimer method for finding saddle points on high

- dimensional potential surfaces using only first derivatives / G. Henkelman, H. Jónsson // J. Chem. Phys. – 1999. – Vol. 111, № 15. – P. 7010–7022.
114. Munro, L.J. et al. Defect migration in crystalline silicon / L.J. Munro, D.J. Wales // Phys. Rev. B. – 1999. – Vol. 59, № 6. – P. 3969–3980.
 115. Henkelman, G. et al. Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points / G. Henkelman, H. Jónsson // J. Chem. Phys. – 2000. – Vol. 113, № 22. – P. 9978–9985.
 116. Henkelman, G. et al. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths / G. Henkelman, B.P. Uberuaga, H. Jónsson // J. Chem. Phys. – 2000. – Vol. 113, № 22. – P. 9901–9904.
 117. Kresse, G. et al. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set / G. Kresse, J. Furthmüller // Comput. Mater. Sci. – 1996. – Vol. 6, № 1. – P. 15–50.
 118. Kresse, G. et al. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set / G. Kresse, J. Furthmüller // Phys. Rev. B. – 1996. – Vol. 54, № 16. – P. 11169–11186.
 119. Kresse, G. et al. *Ab initio* molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium / G. Kresse, J. Hafner // Phys. Rev. B. – 1994. – Vol. 49, № 20. – P. 14251–14269.
 120. Kresse, G. et al. *Ab initio* molecular dynamics for liquid metals / G. Kresse, J. Hafner // Phys. Rev. B. – 1993. – Vol. 47, № 1. – P. 558–561.
 121. Kresse, G. et al. Norm-conserving and ultrasoft pseudopotentials for first-row and transition elements / G. Kresse, J. Hafner // J. Phys. Condens. Matter. – 1994. – Vol. 6, № 40. – P. 8245–8257.
 122. Perdew, J.P. et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation / J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais // Phys. Rev. B. – 1992. – Vol. 46, № 11. – P. 6671–6687.
 123. Perdew, J.P. et al. Erratum: Atoms, molecules, solids, and surfaces:

- Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation / J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais // *Phys. Rev. B.* – 1993. – Vol. 48, № 7. – P. 4978–4978.
124. Kresse, G. et al. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method / G. Kresse, D. Joubert // *Phys. Rev. B.* – 1999. – Vol. 59, № 3. – P. 1758–1775.
 125. Monkhorst, H.J. et al. Special points for Brillouin-zone integrations / H.J. Monkhorst, J.D. Pack // *Phys. Rev. B.* – 1976. – Vol. 13, № 12. – P. 5188–5192.
 126. Kuzubov, A.A. et al. Contact-induced spin polarization in BNNT(CNT)/TM (TM=Co, Ni) nanocomposites / A.A. Kuzubov, E.A. Kovaleva, P. Avramov, A. V. Kuklin, N.S. Mikhaleva, F.N. Tomilin, S. Sakai, S. Entani, Y. Matsumoto, H. Naramoto // *J. Appl. Phys.* – 2014. – Vol. 116, № 8.
 127. Kuzubov, A.A. et al. On the possibility of contact-induced spin polarization in interfaces of armchair nanotubes with transition metal substrates / A.A. Kuzubov, E.A. Kovaleva, F.N. Tomilin, N.S. Mikhaleva, A. V. Kuklin // *J. Magn. Mater.* – 2015. – Vol. 396. – P. 102–105.
 128. Tang, W. et al. A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias. / W. Tang, E. Sanville, G. Henkelman // *J. Phys. Condens. Matter.* – 2009. – Vol. 21, № 8. – P. 84204.
 129. Sanville, E. et al. Improved grid-based algorithm for Bader charge allocation / E. Sanville, S.D. Kenny, R. Smith, G. Henkelman // *J. Comput. Chem.* – 2007. – Vol. 28, № 5. – P. 899–908.
 130. Henkelman, G. et al. A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density / G. Henkelman, A. Arnaldsson, H. Jónsson // *Comput. Mater. Sci.* – 2006. –
 131. Krätschmer, W. et al. Solid C₆₀: a new form of carbon / W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman // *Nature.* – 1990. – Vol. 347, № 6291. – P. 354–358.

132. Kuzubov, A.A. et al. Buckminsterfullerene's movability on the Fe(001) surface / A.A. Kuzubov, E.A. Kovaleva, P. V. Avramov, A.S. Kholobina, N.S. Mikhaleva, A. V. Kuklin // J. Magn. Magn. Mater. – 2016. – Vol. 410. – P. 41–46.
133. Anisimov, V.I. et al. Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I / V.I. Anisimov, J. Zaanen, O.K. Andersen // Phys. Rev. B. – 1991. – Vol. 44, № 3. – P. 943–954.
134. Ma, C. et al. Ab initio electronic and magnetic structure in La(0.66)Sr(0.33)MnO(3): strain and correlation effects. / C. Ma, Z. Yang, S. Picozzi // J. Phys. Condens. Matter. – 2006. – Vol. 18, № 32. – P. 7717–7728.
135. Picozzi, S. et al. Oxygen vacancies and induced changes in the electronic and magnetic structures of La_{0.66}Sr_{0.33}MnO₃: A combined ab initio and photoemission study / S. Picozzi, C. Ma, Z. Yang, R. Bertacco, M. Cantoni, A. Cattoni, D. Petti, S. Brivio, F. Ciccacci // Phys. Rev. B. – 2007. – Vol. 75. – P. 94418.
136. Zheng, B. et al. Influence of the interface atomic structure on the magnetic and electronic properties of La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃/SrTiO₃ (001) heterojunctions / B. Zheng, N. Binggeli // Phys. Rev. B. – 2010. – Vol. 82, № 24. – P. 245311.
137. Martin, M.C. et al. Magnetism and structural distortion in the La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ metallic ferromagnet / M.C. Martin, G. Shirane, Y. Endoh, K. Hirota, Y. Moritomo, Y. Tokura // Phys. Rev. B. – 1996. – Vol. 53, № 21. – P. 14285–14290.
138. Tsui, F. et al. Strain-dependent magnetic phase diagram of epitaxial La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ thin films / F. Tsui, M.C. Smoak, T.K. Nath, C.B. Eom // Appl. Phys. Lett. – 2000. – Vol. 76, № 17. – P. 2421.
139. Kovaleva, E.A. et al. Characterization of LSMO/C60 spinterface by first-principle calculations / E.A. Kovaleva, A.A. Kuzubov, P.V. Avramov, A.V. Kuklin, N.S. Mikhaleva, P.O. Krasnov // Org. Electron. – 2016. – Vol. 37. –

- P. 55–60.
140. Nejat Pishkenari, H. et al. A close look at the motion of C60 on gold / H. Nejat Pishkenari, A. Nemati, A. Meghdari, S. Sohrabpour // *Curr. Appl. Phys.* – 2015. – Vol. 15, № 11. – P. 1402–1411.
 141. Morrison, I. et al. Nonlocal Hermitian norm-conserving Vanderbilt pseudopotential / I. Morrison, D.M. Bylander, L. Kleinman // *Phys. Rev. B.* – 1993. – Vol. 47, № 11. – P. 6728–6731.
 142. Sorescu, D.C. et al. First-principles calculations of the adsorption, diffusion, and dissociation of a CO molecule on the Fe(100) surface / D.C. Sorescu, D.L. Thompson, M.M. Hurley, C.F. Chabalowski // *Phys. Rev. B.* – 2002. – Vol. 66, № 3. – P. 35416.
 143. Sorescu, D.C. First principles calculations of the adsorption and diffusion of hydrogen on Fe(100) surface and in the bulk / D.C. Sorescu // *Catal. Today.* – 2005. – Vol. 105, № 1. – P. 44–65.