

Национальный исследовательский ядерный университет
«МИФИ»

На правах рукописи

Курельчук Ульяна Николаевна

**ЭЛЕКТРОННЫЕ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА СТРУКТУР ПОНИЖЕННОЙ МЕРНОСТИ
НА ОСНОВЕ D- И F-МЕТАЛЛОВ**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Автор:



Москва – 2019

Работа выполнена в Национальном исследовательском ядерном университете «МИФИ»

Научный руководитель:

Доцент, кандидат физико-математических наук

Борисюк Петр Викторович

Доцент отделения лазерных и плазменных технологий офиса образовательных программ (М) Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ»

Научный консультант:

Профессор, доктор физико-математических наук

Ткаля Евгений Викторович

Профессор отделения лазерных и плазменных технологий офиса образовательных программ (М) Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ»

Официальные оппоненты:

Доктор физико-математических наук

Николаев Александр Васильевич

Ведущий научный сотрудник лаборатории физики наноструктур и радиационных эффектов отдела физики атомного ядра Научно-исследовательского института ядерной физики им. Д.В. Скобельцына Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова

Доцент, доктор физико-математических наук

Филатов Дмитрий Олегович

Ведущий научный сотрудник НОЦ «Физика твердотельных наноструктур» Национального исследовательского Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского

Кандидат физико-математических наук

Зенкевич Андрей Владимирович

Заведующий лабораторией функциональных материалов и устройств для нанoeлектроники Московского физико-технического института (национальный исследовательский университет)

Защита состоится «2» октября 2019 г. в 15 часов 00 минут на заседании диссертационного совета МИФИ.01.02. федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ» (115409, г. Москва, Каширское шоссе, 31).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ» и на сайте <https://ds.mephi.ru>.

Автореферат разослан _____ 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета МИФИ.01.02.
д.ф.-м.н., профессор



Руднев И.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Наноструктурированные материалы и материалы пониженной размерности вызывают особой интерес, связанный с перспективами их применения в ряде современных задач науки и техники. Энергетика, катализ, метрология и стандартизация – одни из перспективных направлений, в которых активно исследуются и используются уникальные свойства объектов пониженной размерности. Открытие и изучение таких явлений, как квантоворазмерные эффекты, парадоксальное поведение электронных, тепловых, магнитных свойств, отличное от известных законов микро- и макромира, позволяет находить их применение для решения самых сложных и противоречивых прикладных и фундаментальных задач.

Среди структур пониженной размерности, представляющих интерес в наукоемких технологиях, можно выделить следующие классы:

- тонкие слои и пленки (двумерные структуры с сохранением кристаллического порядка) в том числе границы раздела субмонослойных покрытий на подложке;
- квантовые точки, одиночные наночастицы/нанокластеры, сформированные на поверхности подложек различного типа;
- тонкие перколяционные пленки, состоящие из ансамбля нанокластеров, находящихся в контакте между собой;
- одиночные атомы, адсорбированные на поверхности (как изолированные, так и взаимодействующие между собой).

Означенные системы фигурируют сегодня в ряде актуальных проблем науки и техники. Так, особый интерес в нанотехнологии вызывают переходные d - и f -металлы, обладающие уникальными свойствами благодаря особенностям электронной структуры (локализация d -электронов, сильные корреляции, релятивистские эффекты), и наноструктуры из них, в которых наблюдаются квантовые эффекты на макроуровне. Нанокластеры металлов являются новым перспективным материалом для формирования высокоэффективных термоэлектрических материалов с управляемыми свойствами. Осаждение и локализация атомов тория на поверхности и в полостях широкозонных кристаллов составляет основу эксперимента по исследованию распада аномально низко

лежащего изомерного уровня ядра ^{229}Th , что может быть применено в перспективе для разработки ядерных часов и создания нового ядерного стандарта частоты.

Для исследования электронных и термоэлектрических макроскопических свойств подобных структур применяются достаточно большой комплекс экспериментальных средств и методов. К наиболее распространенным методикам можно отнести атомно-силовую микроскопию, сканирующую туннельную микроскопию и спектроскопию, спектроскопию характеристических потерь энергии электронов, рентгеновскую фотоэлектронную и Оже-электронную спектроскопии, ультрафиолетовую спектроскопию, целый арсенал методов оптической спектроскопии, методы прецизионной лазерной спектроскопии и многие другие. Однако использование сложных экспериментальных методов, зачастую весьма ресурсозатратных, в некоторых случаях ограничено возможностью проведения неинвазивных измерений, то есть аттестации свойств описанных выше структур без непосредственного воздействия, ведущего к изменению их структурных и электронных свойств. Компьютерное моделирование и численный эксперимент в таких случаях представляется весьма перспективным инструментарием как для получения данных о свойствах исследуемых структур, так и для поисковых исследований и предсказания новых структур и свойств. Действительно, современное развитие компьютерных мощностей и вычислительных методов предоставляют возможность теоретического исследования электронных, тепловых, магнитных, структурных и других свойств различных моделируемых структур пониженной мерности, атомных структур на поверхности различных подложек, нанокластеров из заданных материалов с определенными размерами. Для компьютерного моделирования указанных структур сегодня используются квантово-механические (первопринципные), молекулярные стохастические методы и модели сплошных сред. Структуры пониженной мерности из переходных d - и f -металлов с одной стороны, состоят из макроскопического числа частиц, с другой стороны, проявляют квантовые свойства, поэтому при моделировании их необходимо сохранение первопринципности.

Наиболее широко используемым сегодня первопринципным подходом является теория функционала плотности (ТФП). В основе

его лежит идея об однозначном соответствии внешнего потенциала электронной плотности системы взаимодействующих электронов, благодаря чему производится замена в квантово-механических уравнениях многочастичных волновых функций функцией пространственной электронной плотности $n(\mathbf{r})$, соответствующей внешнему потенциалу $V(\mathbf{r})$, и метод псевдопотенциала в применении к взаимодействиям, в которых участвуют лишь валентные/субвалентные электроны. Современные средства моделирования, использующие аппарат ТФП, реализованы в программах высокого уровня (таких как Quantum Espresso, Siesta, Wien2k, VASP и других) которые являются очень гибкими, имеют удобный интерфейс и/или открытый код, и поэтому становятся все более популярными и доступными широкому кругу исследователей. Постановка вычислительного эксперимента требует выполнения ряда условий: верный выбор модели, достаточный объем данных и вычислительных ресурсов, надежность численной схемы и программно-аппаратных средств, корректная интерпретация результатов с учетом первоосновных границ применимости теории. Так, согласно фундаментальным основам ТФП, точной величиной является электронная плотность $n(\mathbf{r})$ и полная энергия системы E , равная сумме одноэлектронных кон-шемовских энергий E_i , которые, в свою очередь, не обязательно соответствуют уровням реальной системы. В то же время, все указанные величины измеримы высокоточными экспериментальными методами. Поэтому при интерпретации результатов неэмпирических расчетов методом ТФП целесообразен сравнительный анализ, который затрагивал бы полноэлектронные энергетические параметры (потенциалы ионизации) и парциальные (расстояния между уровнями), заряд и парциальные заселенности (числа заполнения), а также учитывал структурные особенности исследуемых систем. Итак, применение ТФП для исследования тонких эффектов, парциальных электронных свойств требует верифицировать результаты моделирования, опираясь на теоретически-точные и экспериментально измеримые величины. Существует несколько принципов проверки приближений ТФП на этапе применения (уже протестированных функционалов и псевдопотенциалов) к конкретным системам:

1. Сопоставление результатов квантово-механических расчетов с общими фундаментальными законами и известными аналитическими решениями.

2. Сопоставление результатов расчетов в некоторых приближениях с результатами расчетов в приближениях более низкого уровня. Например, сопоставление псевдопотенциального расчета с полноэлектронным, или с хартри-фоковским расчетом. Очевидным препятствием такого подхода является возрастание ресурсоемкости с ростом точности, что влечет, например, невозможность хартри-фоковских расчетов для систем уже из нескольких тяжелых атомов.

3. Сопоставление результатов квантово-механических расчетов с макроскопическими экспериментальными данными. Часто для проверки приближений ТФП используется расчет параметра решетки и модуля упругости твердых тел и сравнение их с экспериментальными (референтными) значениями. Это наиболее распространенная схема, однако механические характеристики известны лишь для традиционных и уже существующих материалов. Для новых или модельных материалов такой способ невозможен, а для многих задач недостаточен.

4. Следующим уровнем верификации является сопоставление результатов ТФП-расчетов с данными спектроскопии. Например, сравнение расчетных энергий орбиталей системы (кон-шеровских орбиталей) и расстояний между ними со спектральными данными, вместе с верификацией электронной плотности (теоретически точная величина), помогло бы сделать вывод об аккуратности приближения для данной задачи и даже об «удачной» кон-шеровской интерпретации электронной системы для класса веществ. Отсюда последовала бы правомерность расчета всевозможных производных величин из энергетического спектра, зонной структуры $E_i(k_j)$ и электронной плотности $n(\mathbf{r})$: работы выхода, поверхностных потенциалов, изображений микроскопии, зарядов, и др. Несмотря на потенциально высокую степень достоверности и широкие возможности, такие интегрированные подходы в современных публикациях практически не встречаются. В большинстве работ с практическим применением расчетов встречаются фрагментарно верификации третьего типа, в работах посвященных вычислительным методам – второго. Существуют базы данных термодинамических свойств и некоторых расчетов

распространенных атомов и молекул, твердых тел и их макроскопических характеристик. Теоретически точной расчетной пространственной плотности электронов уделено меньше внимания, чем энергетическому спектру.

В связи с этим, актуальной задачей сегодня становится интеграция методик компьютерных расчетов с прецизионными спектроскопическими методиками исследования объектов пониженной мерности из переходных *d*- и *f*-металлов – как на уровне данных, так и в режиме проведения экспериментальных работ, а также для первичной характеристики сложных к экспериментальной реализации систем. Прикладные перспективы – формирование структур в нанометровом диапазоне с заранее заданными свойствами, метрологическая аттестация физических свойств наноразмерных объектов и их предсказание.

В настоящей работе рассматриваются низкоразмерные системы: тонкие поликристаллические пленки металлов, тяжелые атомы, адсорбированные на поверхности кристаллической подложки – Th:CsI, нанокластеры переходных металлов Au, Ag, Pt, Pd, Ta и сверхрешетки из них.

Цели и задачи

Целью работы является разработка и реализация методик сравнительного анализа макроскопических и спектроскопических характеристик структур пониженной мерности из *d*- и *f*-металлов, полученных из точных первопринципных расчетов по теории функционала плотности, с результатами физического эксперимента для первичной характеристики сложных к экспериментальной реализации систем.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1. Проведено моделирование и первопринципные расчеты с полной оптимизацией геометрии системы методом теории функционала плотности (ТФП) моно- и поликристаллических поверхностей переходных благородных металлов и исследование их электронной структуры.

2. Разработана и реализована методика сравнительного анализа расчетной плотности электронных состояний для тонкого слоя поликристаллических поверхностей или пленок и

экспериментальных результатов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС);

3. Рассчитаны полуклассические термоэлектрические коэффициенты: термо-ЭДС, электронная проводимость и теплопроводность из уравнения Больцмана в приближении постоянного времени релаксации с тензорными коэффициентами, выраженными из зонной структуры $E_i(\mathbf{k}_j)$. Проведено сравнение первопринципных термоэлектрических коэффициентов с экспериментальными значениями и проверка закона Видемана-Франца-Лоренца для металлов;

4. Методом ТФП исследованы электронные и зарядовые свойства наиболее устойчивых малых нанокластеров Au;

5. Смоделированы сверхрешетки из наиболее устойчивых малых нанокластеров Au, Ag, Pt, Pd, Ta, рассчитана методом ТФП их электронная структура, исследованы электронные свойства;

6. Рассчитаны термо-ЭДС модельных нанокластерных структур из Au, Ag, Pt, Pd, Ta для диапазона температур 300–700 К, проанализировано их поведение и экспериментальные результаты в свете применимости подобных структур для создания термоэлектрических материалов нового типа;

7. Проведено полное квантово-механическое исследование осаждения Th на поверхность CsI: смоделирована и оптимизирована геометрия систем (чистой поверхности CsI и с Th), рассчитано основное состояние, исследовано пространственное распределение зарядовой плотности $n(\mathbf{r})$, вычислены эффективные заряды атомов.

Научная новизна

Новизна настоящей диссертационной работы заключается в следующем:

1. Разработана и реализована методика сравнительного анализа рассчитанной плотности электронных состояний (ПЭС) поликристаллических поверхностей металлов и тонких пленок с РФЭ спектром;

2. Рассчитаны квазиклассические термоэлектрические коэффициенты для модельных сверхрешеток из нанокластеров переходных металлов Au, Ag, Pt, Pd, Ta из первопринципной зонной структуры, рассчитанной методом ТФП;

3. В результате впервые проведенного полного квантово-механического исследования методом ТФП осаждения атомов Th на поверхность CsI и бейдеровского анализа электронной плотности системы Th:CsI было установлено отсутствие связи с высокой ионностью Th с атомами CsI, что совпадает с результатами РФЭС.

Научная и практическая значимость работы

В работе предложена методика сравнительного анализа ПЭС с РФЭ спектром, которая заключается в том, что моделируется ПЭС приповерхностной поликристаллической пластины с толщиной, соответствующей глубине выхода фотоэлектронов (1–2 нм для благородных металлов). Данная методика является более точной, чем применяемый обычно метод сравнения расчетных ПЭС объема, благодаря описанию измененных поверхностных электронных состояний, а также заданию экспериментально наблюдаемой конфигурации монокристаллических участков в модели поликристаллической пластины. Методика является универсальной и может применяться к любым образцам, анализируемым методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, в совокупности с расчетными или экспериментальными данными о строении их поверхности и длине свободного пробега фотоэлектронов.

Расчеты химического состояния Th на поверхности CsI были использованы в исследовании влияния поверхности CsI на вероятность распада аномально низко лежащего изомерного уровня ядра ^{229}Th осажденного на нее атома тория. Было показано, что поскольку поверхность CsI не образует химических связей с Th и не приводит к сколько-нибудь заметному изменению его валентных оболочек, то она является оптимальным вариантом подложки для измерения вероятности распада изомерного состояния ^{229}Th по каналу внутренней электронной конверсии. Эти результаты могут оказаться полезными для планирования дальнейших экспериментов, а также для разработки ядерных часов и нового ядерного стандарта частоты.

Результаты, полученные в настоящей работе, могут быть полезны для формирования структур в нанометровом диапазоне с заранее заданными свойствами, метрологической аттестации физических свойств наноразмерных объектов и их предсказания.

Методология и методы исследования

Основные методы, использованные в данной работе:

- теория функционала плотности;
- методы плоских волн, проекционных присоединённых волн и псевдопотенциала;
- метод геометрической оптимизации Бройдена-Флетчера-Гольдфарба-Шанно (BFGS);
- решение квазиклассического кинетического уравнения Больцмана (КУБ) в приближении постоянного времени релаксации с тензорными коэффициентами, выраженными из зонной структуры;
- метод Бейдера топологического анализа электронной плотности;
- рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

Положения, выносимые на защиту

1. Спектры фотоэлектронов, рассчитанные из плотности электронных состояний модели поликристаллической приповерхностной пластины, показывают лучшее качественно-количественное соответствие экспериментальным РФЭ спектрам, чем обычно применяемые расчеты из плотности электронных состояний объема.

2. Коэффициенты Зеебека модельных наноструктурированных материалов Au, Ag, Pt, Pd, Ta, рассчитанные из первопринципной зонной структуры, в диапазоне температур 300–700 К возрастают по сравнению с соответствующими объемными металлами: для Au и Ag в 25–50 раз, для Pd в 4, для Pt и Ta в 2–7 раз, при этом абсолютные значения максимальны для нанокластерных Au и минимальны для Pt.

3. Результаты квантово-механического исследования осаждения Th на поверхность CsI показывают, что Th, адсорбированный на поверхности CsI, не образует связи с высокой ионностью с атомами поверхности, что совпадает с результатами РФЭ спектроскопии.

Степень достоверности результатов

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием широко апробированных численных методик,

хорошей сходимостью использованных схем, соответствием прямых и косвенных результатов расчетов экспериментальным данным и фундаментальным законам.

Апробация результатов

Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на Российских и международных конференциях:

– 3-я Международная конференция «Лазерные, плазменные исследования и технологии ЛаПлаз-2017» – Москва, НИЯУ МИФИ, 2017;

– Международная конференция по сильно коррелированным электронным системам SCES-2017 - Прага, Чехия, 17-21 июля 2017.

– European Material Research Society EMRS Spring Meeting 2017 – Convention Centre of Strasbourg (France), 2017.

– Конференция "Физика ультрахолодных атомов" ФУХА-2017 – Москва, ИАиЭ СО РАН, 2017;

– 4-я Международная конференция «Лазерные, плазменные исследования и технологии ЛаПлаз-2018» – Москва, НИЯУ МИФИ, 2018;

– 5-я Международная конференция «Лазерные, плазменные исследования и технологии ЛаПлаз-2019» – Москва, НИЯУ МИФИ, 2018.

Личный вклад автора

Автором лично проведено исследование современного состояния проблемы, сбор и анализ имеющихся литературных данных по теме диссертации, выбрана методология исследования, разработана и реализована методика сравнительного анализа макроскопических и спектроскопических характеристик структур пониженной мерности из *d*- и *f*-металлов, полученных из точных первопринципных расчетов по теории функционала плотности, с результатами физического эксперимента. Автором лично проведены все компьютерные расчеты, обработка и интерпретация их результатов.

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав и заключения. Общий объем диссертации составляет 97 страниц. Диссертация

содержит 27 рисунков, 3 таблицы и 97 наименования цитируемой литературы.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 5 статей в рецензируемых изданиях, входящих в перечень Web of Science, Scopus и ВАК.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во Введении обоснована актуальность темы исследования, проводится анализ современных публикаций, формулируются цели и задачи работы. В главе 1 описываются методы, применяемые в работе (РФЭС, ТФП, метод псевдопотенциала, метод плоских волн, метод Бейдера топологического анализа электронной плотности, решение КУБ в приближении постоянного времени релаксации и анализа зонной структуры) и их аппаратная и программная реализация.

В главе 2 приводится методика совмещенного численного и экспериментального РФЭС исследования для описания электронных свойств поликристаллических поверхностей и тонких пленок d -металлов. Толщина поверхностного слоя, с которого анализируется поток фотоэлектронов, определяется средней длиной свободного пробега электронов относительно неупругих столкновений, и составляет для металлов 0,5-2,5 нм, для ГЦК металлов Au, Pt, Pd 5-7 монослоев. На поверхности объемного металлического образца присутствуют участки различных кристаллографических граней. Экспериментально доли различных монокристаллических участков на поверхности определяются как соотношения величин пиков рентгеновской дифракции, соответствующих граням $[hkl]$. Анализ дифракционных картин поликристаллического золота показывает, что дифракционные пики наибольшей интенсивности дают грани $[111]:[100]:[110]$ в соотношении $\sim 2:1:0,8$, такие же картины наблюдаются для тонких пленок, поверхностей, гцк-нанокластеров Au, Pt, Pd. В РФЭ эксперименте потоки фотоэлектронов с каждого монокристаллического участка поверхности с формацией об энергии занятых состояний в нем суммируются в детекторе. Энергетический спектр фотоэлектронов есть не что иное, как свертка плотности электронных состояний (ПЭС) с функцией

уширения линии (распределение Гаусса с дисперсией, соответствующей температурному уширению и аппаратной функции детектора) и распределением Ферми-Дирака для данной температуры. В данной работе энергетический спектр фотоэлектронов с поликристаллической поверхности был смоделирован как сумма спектров монокристаллических участков $[hkl] = [111], [100], [110]$ с весовыми коэффициентами 2:1:0,8. Приповерхностные участки $[hkl]$ были рассчитаны в модели 5-слойных периодических кристаллических пластин (так наз. slab model), разделенных слоем вакуума в 1 нм. Была рассчитана их электронная структура и ПЭС с полной геометрической оптимизацией методом BFGS с расчетом сил по ТФП в GGA (PBE) приближении функционала обменно-корреляционной энергии, с псевдопотенциалами в полнорелятивистском приближении, с учетом спин-орбитального взаимодействия и неколлинеарной намагниченности, в базе плоских волн (в программе Quantum Espresso). Рассчитанные из ПЭС спектры фотоэлектронов были сопоставлены с экспериментальными РФЭ спектрами и уширенной ПЭС объема (которую обычно используют для сопоставления с данными РФЭС). На рисунке 1 для металлов Au, Pd, Pt показаны: интенсивность потока фотоэлектронов с поликристаллической поверхности, рассчитанная описанным способом; интенсивность потока фотоэлектронов, рассчитанная из ПЭС объема; РФЭ-спектры валентной зоны. РФЭ-спектры валентной зоны плавно затянута в сторону меньших энергий за счет вклада неупругих потерь, тогда как в расчете учитываются только валентные состояния и ПЭС спадают резко, поэтому сравнению подлежат участки истинной валентной плотности, начиная от первого пика с большей энергией связи.

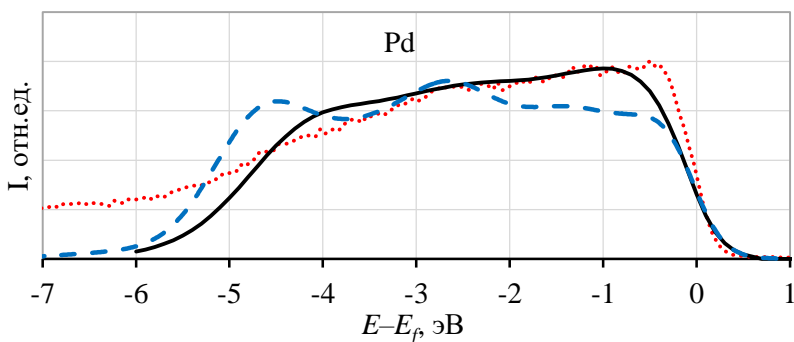
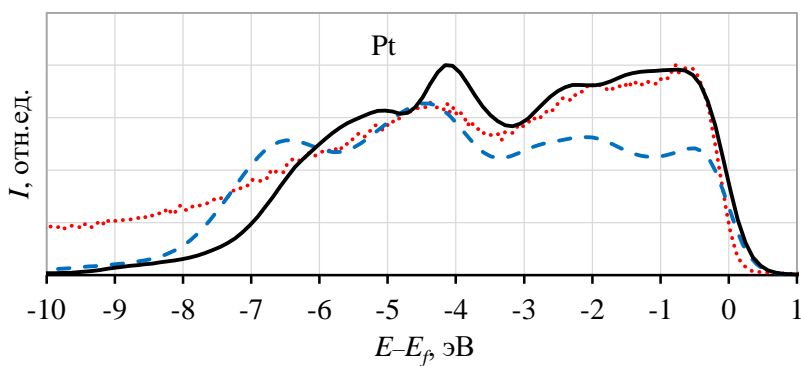
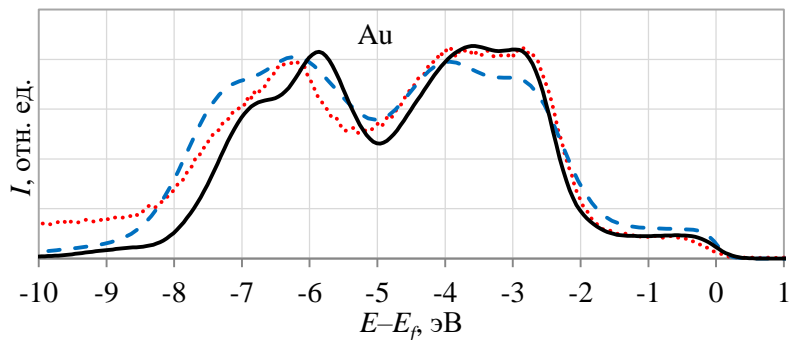


Рисунок 1. Интенсивность потока фотоэлектронов с поликристаллической поверхности Au, Pd, Pt. Черной сплошной линией показана интенсивность, смоделированная из ПЭС монокристаллических участков поверхности, синим пунктиром – из ПЭС объема, красными точками – РФЭ спектр валентной зоны

Из рисунка 1 следует, что моделированный спектр поликристаллической поверхности обнаруживает соответствие РФЭ спектру по форме и соотношениям пиков валентных состояний $nd_{3/2}$, $nd_{5/2}$, которые в большей степени и составляют валентную плотность. Это обусловлено с одной стороны сужением и смещением к E_f ПЭС валентной зоны поверхности по сравнению с объемом, с другой стороны различием формы и поверхностных сдвигов d -пигов разных монокристаллических участков друг относительно друга за счет различия атомного окружения в них. Результаты, описанные в главе 2, представлены в публикациях [1-3].

В главе 3 приводится исследование термоэлектрических свойств переходных металлов Au, Ag, Pt, Pd, Ta, их нанокластеров и нанокластерных решеток. Эффективность термоэлектрического преобразования в материале (эффекта Зеебека) можно охарактеризовать отношением $ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa_e + \kappa_l}$, где S – коэффициент Зеебека или термо-ЭДС, σ – электронная проводимость, κ_e и κ_l – соответственно электронная и фононная теплопроводность. Экспериментальные исследования термоэлектрических материалов указывают на повышение термо-ЭДС наноструктурированных материалов при уменьшении размеров их зерен. Однако традиционные термоэлектрики – полупроводниковые материалы с высоким S – при уменьшении размеров зерна обнаруживают критическое снижение электропроводности, тогда как металлические нанокластеры сохраняют проводящие свойства при уменьшении размеров вплоть до 1 нм. Вместе с тем было косвенно показано увеличение на порядок термо-ЭДС нанокластерных пленок из Au, Pt, Pd при уменьшении объема зерна вплоть до 1 нм³. В этой связи металлические нанокластерные материалы исследуются в данной главе на предмет их перспективности для создания высокоэффективных термоэлектрических материалов.

Были рассчитаны термоэлектрические коэффициенты объемных металлов и модельных нанокластерных решеток из решений квазиклассического КУБ в приближении постоянного времени релаксации импульса электрона с коэффициентами, вычисленными из электронной зонной структуры $E(i, \mathbf{k})$, рассчитанной методом ТФП на сетке $\{\mathbf{k}\}$ -векторов в обратном

пространстве. Полуклассические тензорные кинетические коэффициенты из КУБ выражаются общей формулой:

$$L^b(\mu, T) = e^2 \int \left[\sum_{i=1..N, \mathbf{k} \in \Omega} \tau \cdot \mathbf{v}(i, \mathbf{k}) \times \mathbf{v}(i, \mathbf{k}) \cdot \delta(E - E(i, \mathbf{k})) \right] \cdot (E - \mu)^b \cdot \left(-\frac{\partial f(E, \mu, T)}{\partial E} \right) dE, \quad (1)$$

где $\mathbf{v}(i, \mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\delta E(i, \mathbf{k})}{\delta \mathbf{k}_\alpha}$, $\alpha = x, y, z$ – групповая скорость, которая вычисляется из зонной структуры $E(i, \mathbf{k})$, $f(E, \mu, T)$ – распределение Ферми, μ – химпотенциал. Из формулы (1) при значениях индекса $b = 0, 1, 2$ выражаются следующие величины:

$L^0 \cdot \tau = \sigma$ – электронная проводимость,

$S = \frac{1}{eT} \frac{L^1}{L^0}$ – коэффициент Зеебека (термо-ЭДС),

$\kappa_e = \frac{\tau}{e^2 T} \left(\frac{(L^1)^2}{L^0} - L^2 \right)$ – электронная теплопроводность.

Для расчета зонной структуры использовались приближения ТФП, оптимизированные для данных металлов. Из электронной зонной структуры вычислены полуклассические тензорные коэффициенты: отнесенные ко времени релаксации τ электронная проводимость $\frac{\sigma}{\tau}(T, \mu)$ и теплопроводность $\frac{\kappa_{el}}{\tau}(T, \mu)$, и термо-ЭДС $S(T, \mu)$, не зависящий от $\tau = \text{const}$. Результаты расчетов для объемных металлов Au, Ag, Pt, Pd, Ta в сравнении с экспериментальными (табличными) значениями показывают количественное совпадение с экспериментальными данными: для Au в интервале температур 200–500 К, для Ag 200–400 К, Pd 250–300 К и Ta 200–300 К. Наилучшее совпадение для всех металлов наблюдается в интервале 250–400 К. Отличие от табличных значений достигает минимума при 300К для Au (4%), Pd (3%) и Ta(3%). Коэффициент Лоренца L для объемных металлов, вычисленный как $L = \frac{1}{T} \frac{\kappa_e / \tau}{\sigma / \tau}$ (невычисляемое в модели из первых принципов время релаксации τ сокращается), имеет минимальное отличие от табличных данных на 1% для Au, максимальное – 6% для Ag. Таким образом, для объемных металлов точность расчета зонной структуры и найденных ТФП-приближений является удовлетворительной по результатам проверки макроскопическими

параметрами: величинами термо-ЭДС и законом Видемана-Франца-Лоренца. Полученные результаты дают основание полагать, что эти приближения ТФП с кинетической теорией Больцмана могут быть перенесены на объемные структуры из нанокластеров тех же металлов.

В рамках кинетической теории Больцмана были рассчитаны транспортные коэффициенты и определена температурная зависимость термо-ЭДС простой модели нанокластерного материала - сверхрешетки, образованной из наиболее устойчивых малых нанокластеров с размерами $\sim 0,5$ нм и $1,1$ нм. Температурная зависимость термо-ЭДС модельных нанокластерных материалов Au, Ag, Pt, Pd, Ta показана на рисунке 2, отношение термо-ЭДС модельных нанокластерных материалов к расчетным термо-ЭДС соответствующих объемных материалов показано на рисунке 3.

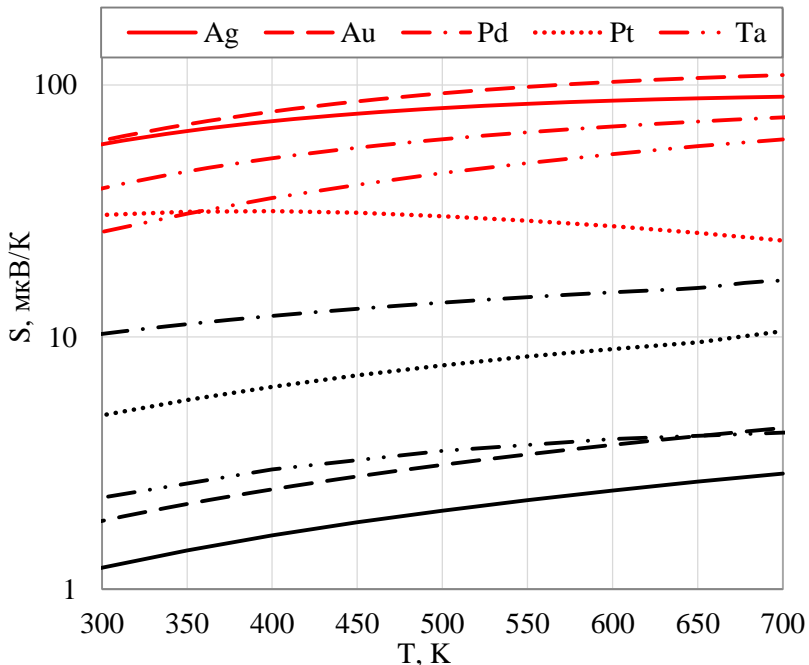


Рисунок 2. Расчетные значения коэффициентов Зеебека объемных (черным цветом) и модельных наноструктурированных (красным цветом) материалов, состоящих из нанокластеров Au, Ag, Pt, Pd, Ta. Логарифмический масштаб по шкале ординат

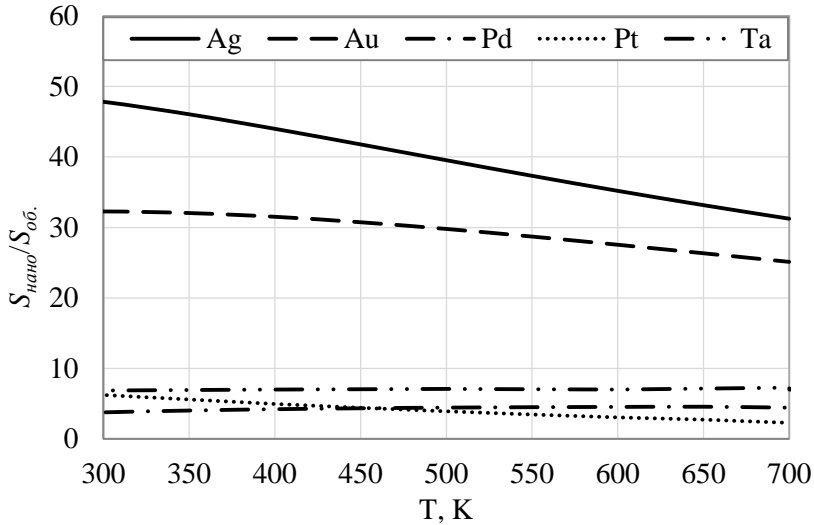


Рисунок 3. Отношения расчетных коэффициентов Зеебека наноструктурированных $S_{\text{нано}}$ и объемных $S_{\text{об.}}$ металлов Au, Ag, Pt, Pd, Ta

Из рисунков 2 и 3 можно видеть, что коэффициент Зеебека модельных наноструктурированных материалов возрастает по сравнению с соответствующими объемными металлами при температурах 300–700 К, и отношение термо-ЭДС модельной нанокластерной решетки к термо-ЭДС обычного металла составляет: для Ag 30–50, для Au 25–32, для Ta 7, для Pd 4, а для Pt 7–2. При этом абсолютное значение максимально для Au и составляет 110 мкВ/К ($T = 700 \text{ K}$), и минимально для Pt и составляет 24 мкВ/К ($T = 700 \text{ K}$). Результаты, описанные в главе 3, представлены в публикации [4].

В главе 4 описано исследование осаждения и химического состояния Th на поверхности CsI методом ТФП. В качестве поверхности осаждения рассмотрена свободная неполярная поверхность CsI[110]. Была оптимизирована методом BFGS-ТФП геометрия 5-слойной пластины CsI, из которой затем был вырезан 2-слойный поверхностный участок для исследования осаждения Th (см. рисунок 4). Проведена релаксация и рассчитано основное состояние чистой поверхности CsI [110] в обобщенно-градиентном приближении функционала плотности со скалярно-релятивистскими псевдопотенциалами. Затем такая же схема была

реализована для полученной поверхности с помещенным над ней атомом Th, рассчитано основное состояние системы. Проведен бейдеровский анализ пространственной электронной плотности $n(\mathbf{r})$ основного состояния системы.

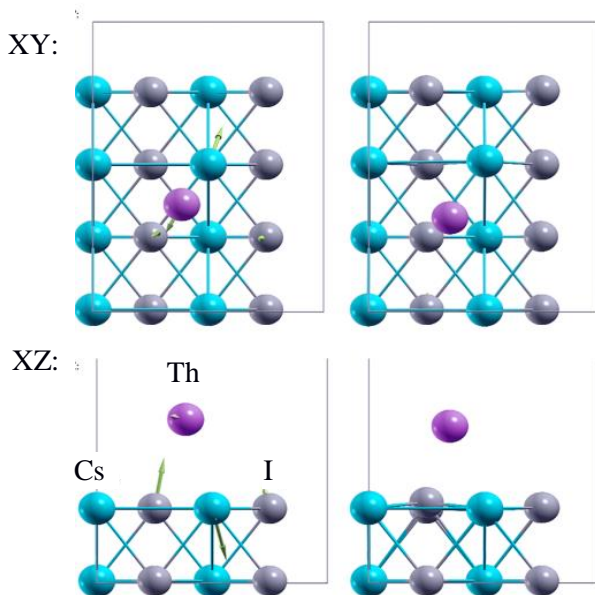


Рисунок 4. Элементарная ячейка Th:CsI до (слева) и после релаксации (справа). Вид в плоскости XY (сверху) и XZ (снизу). Голубые значки – Cs, серые – I, фиолетовые – Th. Стрелками показаны направления сил, действующих на атомы до релаксации

В таблице 1 показаны эффективные заряды атомов, рассчитанные как разность числа электронов, ассоциированных с каждым атомом в системе Th:CsI в результате бейдеровского анализа электронной плотности $N_e(Bader)$, и числа псевдовалентных электронов, т.е. рассматриваемых в псевдопотенциальной модели атомов в качестве валентных $N_e(Val)$.

Таблица 1. Эффективные заряды атомов в системе Th:CsI

Атом	$N_e (Val), e$	$N_e (Bader), e$	$N_e(Bader) - N_e(Val), e$
Cs внутр.	9	8,187	-0,813
Cs поверх.	9	8,189	-0,811
I внутр.	7	7,814	0,814
I поверх.	7	7,814	0,814
Th	10	9,991	-0,009
$N_e Tot (Val)$			138
$N_e Tot (Bader)$			138,006

Из результатов, приведенных в таблице 1, видно, что эффективные заряды в ячейке Th:CsI для атомов внутреннего слоя составляют: Cs $-0,813e$, I $+0,814e$, для поверхностных атомов: Cs $-0,811e$, I $+0,814e$, и Th $-0,009e$. При этом абсолютная ошибка бейдеровского расчета числа всех валентных электронов ячейки ($N_e Tot (Bader) = 138$) составила $+0,006e$. Различия эффективных зарядов внутренних и поверхностных атомов Cs и I в системе Th:CsI составляют соответственно $+0,002e$ и 0 , то есть, незначительны. Из этого можно заключить, что в системе Th:CsI происходит перераспределение заряда в $\sim 1e$ между Cs и I, а утечка заряда с Th ($-0,009e$) отсутствует в пределах ошибки подсчета полного числа электронов системы, что означает отсутствие химической связи с высокой ионностью между торием и атомами поверхности. Этот результат совпадает с результатами РФЭ спектроскопии. Результаты, описанные в главе 4, представлены в публикации [5].

Заключение

В данной работе была разработана и реализована методика получения макроскопических и спектроскопических характеристик структур пониженной мерности из d - и f -металлов из расчетов по теории функционала плотности и использования их для сравнительного анализа с результатами физического эксперимента.

Основные результаты, полученные в работе:

1. Предложена и реализована для благородных d -металлов методика сравнительного анализа расчетной ПЭС с РФЭ спектром. Показано, что спектр фотоэлектронов, вычисленный из ПЭС

модели приповерхностной поликристаллической пластины, обнаруживает лучшее качественно-количественное соответствие экспериментальным РФЭ-спектрам, чем обычно используемый расчет из ПЭС объема, благодаря учету измененных поверхностных электронных состояний, а также учету экспериментально наблюдаемой конфигурации монокристаллических участков поликристаллической поверхности.

2. Рассчитаны полуклассические термоэлектрические коэффициенты для модельных наноструктурированных материалов – сверхрешеток из нанокластеров переходных металлов Au, Ag, Pt, Pd, Ta – с использованием квантово-механической электронной зонной структуры, рассчитанной методом ТФП. Было установлено, что отношение термо-ЭДС модельной нанокластерной решетки к термо-ЭДС соответствующего объемного металла при температурах 300–700 К составляет: для Ag 30–50, для Au 25–32, для Ta 7, для Pd 4, а для Pt 7–2. При этом абсолютные значения максимальны для нанокластерных Au и минимальны для Pt.

3. В результате проведенного полного квантово-механического исследования осаждения атомов Th на поверхность CsI методом ТФП и бейдеровского анализа электронной плотности системы Th:CsI было установлено отсутствие эффективного заряда Th, осажденного на поверхность CsI, и неизменность эффективных зарядов поверхностных атомов Cs и I по сравнению с внутренними, что означает отсутствие связи с высокой ионностью между Th и атомами CsI. Это совпадает с результатами РФЭ спектроскопии.

Список работ, опубликованных автором по теме диссертации

1. Investigation of the electronic properties of the surface and bulk forms of gold and palladium / U.N. Kurelchuk, P.V. Borisyyuk, O.S. Vasilyev and Yu.Yu. Lebedinsky // Journal of Physics: Conference Series. – 2018. – Vol. 941, No. 1. – P. 012110-1 – 012110-4.

2. DFT study of electronic properties of *d*-noble metallic surface structures / U. N. Kurelchuk, P. V. Borisyyuk, O. S. Vasilyev and Yu. Yu. Lebedinsky // Materials Today: Proceedeings. – 2017. – Vol. 4, No. 12. – P. 12343 – 12348.

3. Calculation of density of states of transition metals: From bulk sample to nanocluster / Krasavin A, Borisyyuk P, Vasiliev O, Zhmagulov Y, Kashurnikov V, Kurelchuk U, Lebedinskii Y. – Review

of Scientific Instruments. – 2018. – Vol. 89, No. 3. – P. 033907-1 – 033907-5.

4. U.N. Kurel'chuk, O.S. Vasil'ev, P.V. Borisyuk. First principle calculation of thermoelectric coefficients for the nanocluster lattices of noble metals // Physics of atomic nuclei. – 2018. – Vol. 81, No. 11. – P. 1664 – 1667.

5. Физико-химические свойства поверхности и распад низколежащего изомера в ядре ^{229}Th / П.В. Борисюк, У.Н. Курельчук, О.С. Васильев, В.И. Троян, Ю.Ю. Лебединский, Е.В. Ткаля // Квантовая электроника. – 2018. – Т. 48, № 5. – С. 460 – 463.