Министерство образования и науки Российской Федерации
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НИ ТГУ)
Физический факультет
Кафедра теоретической физики

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ В ГЭК
Руководитель ООП
главный научный сотрудник,
доцент
_____ О.Н. Чайковская
«_09_»_июня_____ 2018 г.

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА БАКАЛАВРА

ИЗУЧЕНИЕ ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ МАГНИТНЫХ И ТОПОЛОГИЧЕСКИХ ИЗОЛЯТОРОВ

по основной образовательной программе подготовки бакалавров
направление подготовки 03.03.02. – Физика

Безрядина Татьяна Владимировна

Руководитель
д. ф.-м. н., в.н.с. ИФПМ СО РАН
_____ С. В. Еремеев
подпись

«_09_» _июня_ 2018 г.
Студент группы № 0544
_____ Т. В. Безрядина
подпись

Томск-2018

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное автономное образовательное
учреждения высшего образования
«Национальный исследовательский Томский государственный университет»
Физический факультет
Кафедра теоретической физики

УТВЕРЖДАЮ
Зав. кафедрой КТП
А.В. Шаповалов
«04» 09 2017г.

ЗАДАНИЕ

по подготовке ВКР бакалавра
специалиста, бакалавра, магистра нужное вписать (напечатать)

студенту Безрядиной Татьяне Владимировне группы № 544
фамилия, имя, отчество

1.Тема ВКР работы Исследование гетероструктур на основе магнитных и топологических изоляторов

2.Срок сдачи студентом выполненной ВКР:
а) на кафедре 1 июня 2018г
б) в ГАК 6 июня 2018г

3.Исходные данные к работе Проведение первопринципных расчетов электронной структуры тонкопленочных гетероструктур на основе магнитных и топологических изоляторов
цели и задачи исследования,
объектами исследования являются гипотетические гетероструктуры сформированные на основе слоев тетрадимитоподобных топологических изоляторов и магнитных слоев. Исследование будет проводится на основе расчетов полной энергии и электронной структуры методами функционала электронной плотности
объекты и методы исследования,
Достоверность результатов будет тщательно проверятся на основе контроля расчетов на всех этапах работы
методы оценки достоверности результатов

4.Краткое содержание работы В работе на основе первопринципных расчетов будет проводится изучение электронной структуры и спиновой текстуры тонкопленочных ван дер Ваальсовых гетероструктур на основе топологических изоляторов типа селенида висмута и двумерных магнитных изоляторов на основе ванадия и хрома. На первом этапе будут проведены расчеты объемных фах VSe и CrSe, а также их тонких пленок для равновесных параметров и параметров гетероструктуры. На втором этапе работы будет изучена возможность формирования таких структур на основе расчётов полной энергии. На третьем этапе планируется рассмотреть эволюцию электронной структуры сформированных гетероструктур в зависимости от толщины пленки топологического изолятора, что позволит изучить эффекты гибридизации электронных состояний и их обменного расщепления.
дать перечень основных разделов,
Для выполнения работ по первому этапу планируется уделить один месяц. Расчеты второго этапа должны уложиться так же в месячный срок. Для проведения исследований в рамках третьего, основного этапа потребуется два месяца. Для анализа полученных результатов и написания работы потребуется еще два месяца.
сроки их выполнения и ожидаемые результаты

5.Указать предприятие, организацию по заданию которого выполняется работа

Кафедра теоретической физики ФФ ТГУ

6.Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей)

Презентация к докладу

7.Дата выдачи задания «11» 09 2017г.

Руководитель ВКР

ИФПМ СО РАН,в.н.с Еремеев С.В.

должность, место работы *подпись* *инициалы, фамилия*

Задание принял к исполнению 11.09.17

дата, подпись студента

Содержание

Введение 3

1 Методы расчета электронной структуры 9

1.1 Теория функционала электронной плотности 9

1.2 Обменно-корреляционный функционал 13

1.3 Псевдопотенциальный подход к решению уравнения Кона-Шема 14

2 Учет сильных корреляций 17

2.1 LDA/GGA+U-подход 17

2.2 Расчет параметров кулоновского и обменного взаимодействия из первых принципов в методе линейного отклика 19

3 Изучение гетероструктур на основе топологического изолятора Bi_2Se_3 и тонких пленок магнитных материалов VSe, CrSe, VSe_2 23

3.1 Параметры расчета 23

3.2 Исследование кристаллической и зонной структуры объема VSe, CrSe, VSe_2 24

3.3 Исследование кристаллической и зонной структуры тонких пленок VSe, CrSe, VSe_2 27

3.4 Исследование кристаллической и зонной структуры двумерных фаз магнитный материал/топологический изолятор 30

3.5 Исследование кристаллической и зонной структуры гетероструктур . . . 31

Заключение 34

Список литературы 35

Введение

Научно – исследовательская работа посвящена изучению гетероструктур на основе топологических изоляторов (ТИ) и двумерных магнитных материалов.
Топологические изоляторы, двумерные и трехмерные, представляют собой класс узкозонных полупроводников с инвертированной запрещенной щелью [1], [2], [3]. Отличительной особенностью данных материалов является то, что будучи изоляторами (или полупроводниками) в объеме они обладают металлическими состояниями на поверхности (или на крае в случае двумерных ТИ). Эти поверхностные состояния поляризованы по спину и возникают в результате сильного спин-орбитального взаимодействия. При этом присутствие в таких материалах симметрии обращения времени обуславливает отсутствие обратного рассеяния электронов на дефектах. Электроны в таких состояниях характеризуются линейным законом дисперсии, а сами состояния образуют конусы Дирака, вершины которых касаются в точке Дирака. В связи с необычными свойствами поверхностных состояний в ТИ возможно бездиссипативное протекании спин – поляризованного тока. Такой спиновый токоперенос возможно использовать в современных спинтронных и магнетоэлектрических устройствах, что является лишь одним из примеров множества потенциальных приложений свойств ТИ.
Среди трехмерных топологических изоляторов твердый раствор $Bi_{1-x}Sb_x$ стал первым экспериментально открытым топологическим изолятором [4]. Однако при изучении электронных и транспортных свойств топологических соединений на примере $Bi_{1-x}Sb_x$ возник ряд сложностей, таких как: небольшая объемная щель, неравномерное распределение элементов внутри твердого раствора, которое усложняет процесс контроля и управления зарядовым переносом.При попытках преодоления этих трудностей были предсказаны теоретически, а потом экспериментально открыты, топологические изоляторы второго поколения Bi_2Se_3, Bi_2Te_3, Sb_2Te_3, которые широко изучены и экспериментально, и теоретически [5], [6], [7], [8] и многие другие.

Все эти бинарные соединения имеют ромбоэдрическую решетку с пространственной группой симметрии $R\bar{3}m$ с пятью атомами в элементарной ячейке. В работе рассматривается Bi_2Se_3, так как из всех соединений, указанных выше, он обладает самой большой объемной запрещенной зоной (около 0,3 эВ), в виду этого необходимо остановится на более подробном описании его характеристик.

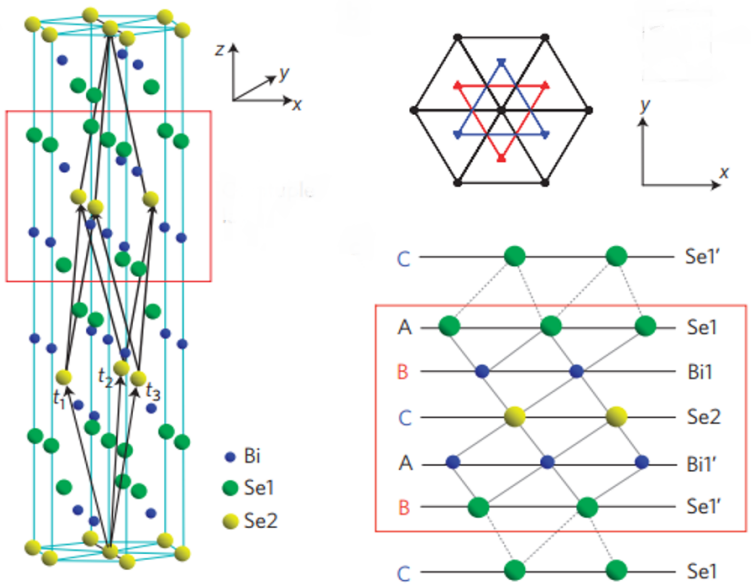


Рисунок 1 – Кристаллическая структура Bi_2Se_3

На рисунке 1 изображена кристаллическая структура Bi_2Se_3. Тригональная ось (ось вращения третьего порядка) обозначена как ось z, ось вращения второго порядка – x, ось в плоскости отражения – y. Структура образована чередованием атомных слоев, в которых атомы организованы в гексагональные решетки. Каждый пятислойный блок, являющийся структурной единицей материала, обладает инверсионной симметрий и содержит пять атомов: два эквивалентных атома Se (обозначены на рисунке 1 Se1 и Se1'), Bi (Bi1 и Bi1'), третий атом Se (Se2). Слой Se2 играет роль центра инверсии, под действием которой атомы Se и Bi переходят в им эквивалентные. Взаимодействие между слоями внутри пятислойного блока много больше, ван дер Ваальсовых сил притяжения между отдельными пятислойниками. Согласно результатам экспериментальных исследований электронной структуры [9], [10] Bi_2Se_3 в объеме представляет собой узкозонный полупроводник n-типа с величиной запрещенной зоны ΔE_{gap}=0,3 эВ. Как теоретически, так и экспериментально [11], [12], [13] было показано, что данное соединение относится к классу "сильных" ТИ, в которых спин-орбитальное взаимодействие индуцирует образование спектра узкозонного полупроводника, в котором верхний край запрещенной зоны в точке Г и ее окрестности образуется состояниями селена, а нижний состояниями висмута. На поверхности (0001) в центре зоны Бриллюэна имеется расщепленное по спину поверхностное состояние, образующее конус Дирака.

Другим интересным, экспериментально подтвержденным свойством ТИ (в том числе Bi_2Se_3), является возможность наблюдения квантового аномального эффекта Холла (КАЭХ) при намагничивании поверхностного состояниями ТИ.
КАЭХ относят к семейству квантовых эффектов Холла.

Квантовый эффект Холла состоит в квантовании холловского сопротивления двумерного электронного газа при низких (порядка 1K) температурах в сильных магнитных полях. На графике зависимости поперечного сопротивления от величины нормальной составляющей к плоскости двумерного электронного газа индукции магнитного поля наблюдаются области с неизменным поперечным сопротивлением, величина сопротивления на таких участках выражается через фундаментальные физические константы и равна: $\rho_{xy} = h/ne^2$, где e – заряд электрона, h – постоянная Планка, n – натуральное число, фактор заполнения уровней Ландау. При этом продольное сопротивление, то есть сопротивление вдоль направления распространения тока обращается в нуль, это говорит о том, что электроны движутся без рассеяния. В случае, когда роль внешнего магнитного поля играет спин-орбитальное взаимодействие и возникает два тока с противоположной поляризацией электронов по спину, наблюдается квантовый спиновый эффект Холла (КСЭХ). При намагничивании фазы КСЭХ, которое позволяет убрать одно из проводящих состояний, можно прийти к фазе квантового аномального эффекта Холла.

Намагнитить поверхностное состояние можно рядом способов, например:

1. допирование магнитными примесями
2. химическая адсорбция на поверхности
3. эффект магнитной близости
4. магнитное продолжение

Для индуцирования магнитного порядка применяются химическая адсорбция магнитных атомов на поверхности топологического изолятора и допирование магнитными примесями [14]. Так в Cr – и V – допированных тонких пленках $(Bi, Sb)_2Te_3$ топологических изоляторах на диэлектрических немагнитных подложках [15] в отсутствии внешнего магнитного поля было измерено холловское сопротивление такой системы при высоких температурах (80 K) и наблюдалась линейная зависимость сопротивления от величины магнитного поля, при уменьшении же температуры вплоть до 1,5 K появлялась характерная для квантового аномального эффекта Холла зависимость и установлено предсказанное квантование с значением шага h/ne^2, сопровождаемое резким падением продольного сопротивления при постоянном значении поперечного сопротивления.

Очевидной проблемой допированных топологических изоляторов является низкая температура наблюдения КАЭХ. Другим методом создания намагниченности на поверхности ТИ является метод магнитной близости с толстым слоем магнитного материала.

В одной из посвященных такому методу работ [16] рассматриваются поверхностные состояния наблюдаемые при контакте трехмерного топологического изолятора Bi_2Se_3 и ферромагнитного изолятора EuS. Было показано, что в спектре такой гетеростру-

туры наблюдается гибридизационная щель в топологическом состоянии, размер которой зависит от толщины пленки Bi_2Se_3, в то время, как магнитное расщепление щели чрезвычайно мало. Также расчеты показали, что характерное для ТИ поверхностное состояние смещается вглубь от плоскости интерфейса, что лишает смысла дальнейшее рассмотрение подобных систем.

Можно рассмотреть интерфейс не с объемным магнитным материалом, а с двумерным и правомочно ожидать улучшение ситуации, однако подобного не происходит и остается вопрос о возможности существования двумерного магнетизма.

Согласно теореме Мермина-Вагнера непрерывные симметрии не могут спонтанно нарушаться при конечной температуре в системах с достаточно короткодействующими взаимодействиями при размерности $d \leq 2$. Интуитивно это можно понимать так: дальнодействующие флуктуации могут создаваться с малыми затратами энергии и поскольку они увеличивают энтропию, то являются предпочтительными. Однако существует ряд работ, как теоретических, так и экспериментальных, свидетельствующих о существовании магнитного порядка в некоторых двумерных системах, работы по расширению такого класса двухмерных электронных систем ведутся и в настоящее время. Так в работе [17] рассматривается магнитная фаза основного состояния полупроводниковых трихалькогенидов переходных металлов с химической формулой ABX_3. Показано, что монослой $CrSiTe_3$ обладает антиферромагнитным порядком с зигзаговой спиновой текстурой, $CrGeTe_3$ является ферромагнетиком с температурой Кюри 106 K. Монослои соединений марганца ($MnPS_3$, $MnPSe_3$) демонстрируют неелевский антиферромагнитный порядок.

В одном из экспериментальных исследований [18] проведено изучение кристаллической структуры и спин-фононного взаимодействия тонкого двумерного материала $FePS_3$, полученного методом механической эксфолиации. С помощью рамановской спектроскопии и первопринципных вычислений обнаружен антиферромагнитный порядок с температурой Нееля 117 K для объемной фазы и 104 K для монослоя. В целом трихалькогениды металлов (MPX_3; M= Fe, Ni, Mn; X= S и Se) представляют собой важную группу двумерных материалов, применяемых для изучения процессов интеркаляции, магнетизма и потенциально рассматриваемых в качестве материальной базы спинтроники. Авторами работы [19] проведены расчеты электронной структуры и магнитных свойств этого класса соединений из первых принципов для MPX_3 (M=V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn и X= S, Se, Te). Выявлено, что антиферромагнитный порядок является наиболее общим для соединений на основе V, Mn, Fe и Ni: VPS_3, $VPSe_3$, $VPTe_3$, $MnPS_3$, $MnPSe_3$, $MnPTe_3$, $NiPS_3$, $NiPSe_3$ – антиферромагнитные полупроводники; $FePS_3$ – антиферромагнитный полупроводник с зигзаговой спиновой структурой, среди соединений с ферромагнитным порядком металлические соединения хрома – $CrPS_3$, $CrPSe_3$, $CrPTe_3$.

Интересная зависимость обнаружена между магнитным порядком и кристаллической структурой.

Существует ли какой-то механизм формирования магнетизма в двумерных системах?

Очевидно, анизотропия магнитных свойств является необходимым условием формирования 2D магнетизма. К примеру, ван дер Ваальсовы кристаллы обладают такой анизотропией за счет магнитного взаимодействия между слоями, но возможно ли прийти к магнитному порядку в монослое путем удержания его и переноса из объемной фазы [20]. $CrSiTe_3$ и $CrGeTe_3$ полупроводниковые соединения, которые были синтезированы экспериментально и имеют слоистую структуру [21], [22], [23], [24]. Их двумерные аналоги демонстрируют ферромагнитный порядок при температурах ниже 32,9 и 61K соответственно [21], [22], [25], [26], [27]. От бинарных соединений в список попадают дихалькогениды переходных металлов [28], [29], CrX_3 (X= F, Cl, Br, I) [30].
В работе [31], используя магнитооптический эффект Керра, было показано, что монослой CrI_3, является ферромагнетиком с нормальным вектором намагниченности и температурой Кюри порядка 45 K. Была обнаружена зависимость магнитных свойств от числа слоев. Монослой CrI_3 является ферромагнетиком, в то время как бислой – диамагнетиком, при рассмотрении трех слоев вступает в силу магнитное взаимодействие между слоями и трехслойник проявляет ферромагнитные свойства, аналогично объемной фазе.
В прошлом году было показано, что осаждение монослоя MnSe на поверхность слоистого топологического изолятора, селенида висмута, приводит к его диффузии внутрь слоя и формированию атомно упорядоченной двумерной магнитной фазы. Семислойный $MnBi_2Se_4$ является ферромагнетиком при температурах вплоть до комнатных. Наличие ферромагнитного порядка было установлено с использованием сверхпроводящего квантового интерференционного устройства и путем получения спектра рентгеновского магнитного кругового дихроизма. С помощью фотоэмиссионной спектроскопией с угловым разрешением показано, что в гетероструктуре $MnBi_2Se_4/Bi_2Se_3$ дираковский конус расщепляется с образованием запрещенной зоны величиной ∼100 мэВ. Посредством первопринципных расчетов получено значение числа Черна C=-1, а сама гетероструктура идентифицирована как фаза КАЭХ.

В текущих исследованиях [32] было показано, что в гетероструктурах типа CrI_3 / TI / CrI_3 (в качестве топологического изолятора может выступать соединение $Bi(Sb)_2Se_3$) возможно существование квантового аномального Холл эффекта при температуре 45 K. Это происходит за счет того, что CrI_3 будучи магнитным изолятором, с наблюдаемым ферромагнетизмом при очень высоких относительно стандартных температур вызывает расщепление конуса Дирака. При этом зонная структура соединения в пер-

вой зоне Бриллюэна в точке Г поверхностного бесщелевого состояния топологического изолятора расщепляется с образованием щели порядка нескольких мэВ.

В рамках данной работы рассмотрен выявленный механизм формирования гетероструктур магнитный изолятор/топологический изолятор на основе других магнитных элементов. Были изучены электронные и спиновые структуры тонкопленочных ван дер Ваальсовых гетероструктур на основе топологических изоляторов типа селенида висмута и двумерных магнитных материалов на основе хрома и ванадия, которые могут формироваться за счет диффузии магнитных атомов и атомов халькогена в приповерхностный слой топологического изолятора, формируя упорядоченную структуру. Кроме того, также были рассмотрены гетероструктры на основе топологического изолятора и дихалькогенида ванадия.

Исследования проводились методами функционала электронной плотности при помощи первопринципного кода VASP. Были получены равновесные параметры решеток и позиций атомов в элементарной ячейке, а также рассчитаны зонные структуры объемных фаз VSe, VSe_2 и CrSe и их тонких пленок для равновесных параметров решетки и параметров гетероструктуры. В методе линейного отклика самосогласованным образом получены значения Хаббардовских поправок для учета сильных корреляций локализованных d-электронов магнитных атомов. На основе расчетов полной энергии гетероструктур дан положительный ответ на вопрос о возможности диффундирования магнитных атомов в центр блока топологического изолятора. Получены энергетические спектры гетероструктур.

1 Методы расчета электронной структуры

1.1 Теория функционала электронной плотности

Метод функционала электронной плотности относится к группе так называемых ab initio, т.е. первопринципных методов, которые позволяют, исходя из знания кристаллической структуры рассчитать физические и химические свойства соединения без использования каких-либо эмпирических данных.

На начальном этапе принято прибегать к приближению Борна-Оппенгеймера, на основании соотношения масс ядер и электронов считают, что ядра остаются неподвижными, а электроны движутся в некоторым эффективном потенциале, создаваемом неподвижными ядрами и другими электронами. Движение ядер учитывается постфактум.

Далее необходимо выбрать, какие взаимодействия будут учитываться при расчетах. В большинстве случаев рассмотрение проводят в рамках нерелятивистской квантовой механики, а релятивистские эффекты, связанные с движением электрона, такие как: зависимость массы электрона от скорости его движения, спин-орбитальное взаимодействие и спин-спиновое взаимодействие-учитывают в виде поправок. Вид гамильтониана и число электронов содержат всю необходимую информацию. Очевидно важно определить основное состояние электронной системы и связанные с ним физико-химические свойства.

Исходная задача сводится к решению уравнения Шредингера для многоэлектронной системы, однако точное решение такого уравнения возможно лишь для некоторых модельных многоэлектронных систем, таких как ферми-частицы с короткодействующим взаимодействием, цепочки взаимодействующих спинов. Поэтому применяется ряд методов.

Так в методе Хартри-Фока уравнение Шредингера системы:

$$\widehat{H}\psi' = E\psi'. \tag{1}$$

E- полная энергия рассматриваемой системы, $\widehat{H}$- полный гамильтониан, включающий в себя кинетическую энергию электронов и ядер системы, электрон-электронное, ядерное и электронно-ядерное взаимодействия; ψ есть волновая функция системы, зависящая от спиновых и пространственных координат всех ядер и электронов. На первом этапе для возможности дальнейших вычислений необходимо воспользоваться приближением Борна-Оппенгеймера. Поскольку масса ядра много больше массы электронов, то считают, что скорость движения ядер много меньше скорости движения электронов, тогда движение электронов является независимым, а полная волновая функция системы

представима в виде:

$$\psi'(q,Q) = \chi(Q)\psi(q,Q), \tag{2}$$

где χ(Q) – волновая функция ядерной подсистемы, ψ(q,Q) – волновая функция электронной подсистемы, последняя является решением уравнения Шредингера для электронов, при фиксированном положении ядер:

$$\widehat{H}_e\psi(q,Q) = E(Q)\psi(q,Q), \tag{3}$$

гамильтониан электронной подсистемы получается из полного гамильтониана за вычетом слагаемого, связанного с кинетической энергией ядер, энергия электронной подсистемы будет зависеть от выбранной конфигурации ядер.

Далее необходимо конкретизировать вид волновой функции электронной подсистемы, в частности, в одноэлектронном приближении, впервые предложенном Хартри, каждый электрон движется независимо от других электронов в некотором эффективном потенциальном поле, которое создается ядрами и остальными электронами. При таком подходе волновая функция электронной подсистемы может быть представлена в виде произведения одноэлектронных функций (орбиталей)

$$\psi = C\prod_{i=1}^{n}\psi_i. \tag{4}$$

У приближения есть ряд недостатков, так многоэлектронная волновая функция не удовлетворяет принципу Паули, электроны движутся абсолютно некоррелированно, то есть являются независимыми. Эти проблемы частично решаются в рамках приближения Хартри-Фока. В частности, многоэлектронная волновая функция представляется в виде детерминанта Слейтера, тогда, очевидно, она будет удовлетворять принципу Паули, то есть будет антисимметричной относительно перестановок любых пар электронов.

$$\psi = C\begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_1(1)\beta(1) & ... & \psi_n(1)\alpha(1) & \psi_n(1)\beta(1) \\ \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_1(1)\beta(2) & ... & \psi_n(2)\alpha(2) & \psi_n(2)\beta(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \psi_1(N)\alpha(N) & \psi_1(N)\beta(N) & ... & \psi_n(N)\alpha(N) & \psi_n(N)\beta(N) \end{vmatrix}, \tag{5}$$

где N – число электронов, $n = \frac{N}{2}$ – число орбиталей. Для ортонормированных одноэлектронных волновых функций нормировочный множитель $C = \frac{1}{\sqrt{N!}}$. В общем случае волновая функция включает в себя линейную комбинацию определителей Слейтера, соответствующих различным вариантам заполнения орбиталей – электронным конфигурациям. Для замкнутых оболочек орбитали $\psi_i(\vec{r})$ являются решением уравнения Хартри-Фока

$$\widehat{f}_i\psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\psi_i(\vec{r}). \tag{6}$$

Уравнение выше является нелинейным относительно одноэлектронной волновой функции, что существенно усложняет решение и метод оказывается крайне затратным, поэтому возникла необходимость в альтернативном подходе.

Density Functional Theory or DFT можно рассматривать как альтернативный метод методу Хартри-Фока. Основным преимуществом данного метода является то, что эффекты корреляции удается учесть сразу, это позволяет существенно сэкономить время счета. DFT базируется на двух теоремах, которые носят имя Хоэнберга и Кона.

Согласно первой теореме в основном состоянии плотность системы взаимодействующих электронов $\rho(\vec{r})$, которые находятся в некотором внешнем потенциале $V_{ext}(\vec{r})$, определяет этот потенциал с точностью до некоторой аддитивной константы. Утверждение теоремы эквивалентно тому, что все свойства системы взаимодействующих электронов однозначно определяются их плотностью:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i |\psi_i|^2, \tag{7}$$

где суммирование ведется по занятым состояниям. Указывается, однако, только на существование такого взаимного соответствия, но не дается никаких указаний к установлению его вида.

Во второй теореме утверждается, что все наблюдаемые физические величины могут быть представлены в виде функционала электронной плотности, в том числе энергия системы $E[\rho(\vec{r})]$, которая имеет минимум в основном состоянии системы, это утверждение по сути есть вариационный принцип, сформулированный в квантовомеханических терминах. Представим полную энергию системы в виде функционала электронной плотности.

Гамильнониан системы, состоящей из N электронов и n ионов, в приближении Борна-Оппенгеймера имеет вид:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^{N} \frac{\Delta_i}{2} + \sum_{j>i=1}^{N} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^{N} \sum_{k=1}^{N} \frac{Z_k}{r_{ik}}, \tag{8}$$

где $\sum\limits_{k}^{n} \frac{Z_k}{r_{ik}} = V_{ext}(\vec{r}_i)$ – внешний потенциал, описывающий взаимодействие электронов и ядер;

$r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$;

$\vec{r}_i$ – радиус-вектор i-ого электрона;

Δ_i – оператор Лапласа, осуществляющий дифференцирование по координатам i-ого электрона.

Выражение (8) записано в атомной системе единиц, в которой:

$$\begin{aligned} &\hbar = 1; \\ &e = 1; \\ &m_e = 1; \\ &\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} = 1, \end{aligned} \tag{9}$$

где $\hbar$ – редуцированная постоянная планка;

e – заряд электрона;

m_e – масса электрона;

ε_0 – электрическая постоянная (диэлектрическая проницаемость вакуума).

Подействовав $\hat{H}$ слева на $\rho(\vec{r})$ и выбирая в качестве полного набора наблюдаемых операторов гамильтониан и импульса придем к:

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + U_{ee}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}, \tag{10}$$

где $T[\rho(\vec{r})]$ – функционал кинетической энергии электронов;

$U_{ee}[\rho(\vec{r})]$ – функционал энергии взаимодействия электронов;

$\int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} = V_{ext}[\rho(\vec{r})]$ – функционал энергии взаимодействия электронов и ядер.

В такой форме явно видно, что все свойства системы определяются исключительно электронной плотностью.

Функционал энергии взаимодействия электронов $U_{ee}[\rho(\vec{r})]$ разделяют на функционал энергии Хартри $E_H[\rho(\vec{r})]$ и обменно-корреляционный функционал, учитывающий многочастичные эффекты:

$$U_{ee}[\rho(\vec{r})] = E_H[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})], \tag{11}$$

где $E_H[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}\,')}{|\vec{r} - \vec{r}\,'|} d\vec{r} d\vec{r}\,'$.

Таким образом, выражение (10) можно переписать в следующем виде:

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}\,')}{|\vec{r} - \vec{r}\,'|} d\vec{r} d\vec{r}\,' + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + E_{XC}[\rho(\vec{r})]. \tag{12}$$

Варьированием функционала (12) с учетом условия нормировки $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N$ получаем уравнение Кона-Шэма:

$$\left(-\frac{\Delta_i}{2} + V_{eff}(\vec{r}) \right) \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}), \tag{13}$$

здесь $V_{eff} = \int \frac{\rho(\vec{r}\,')}{|\vec{r} - \vec{r}\,'|} d\vec{r}\,' + V_{ext}[\rho(\vec{r})] + V_{XC}(\vec{r})$ – некоторый эффективный самосогласованный потенциал, $\psi_i(\vec{r})$ – одночастичные волновые функции, описывающие движение электронов в потенциале V_{eff}.

1.2 Обменно-корреляционный функционал

Одной из основных проблем теории функционала электронной плотности является отсутствие аналитического выражения общего вида для обменно-корреляционного функционала (за исключением систем без взаимодействия). В связи с этим существует множество различных приближений.

В рамках приближения локальной плотности (Local Density Approximation или LDA) обменно-корреляционный функционал определяется выражением:

$$E_{XC}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon(\rho)\rho(\vec{r})d\vec{r}, \tag{14}$$

где $\varepsilon(\rho)$ –обменно-корреляционная энергия однородного электронного газа с плотностью ρ. Таким образом, значение обменно-корреляционной энергии в данной точке определяется исключительно значением электронной плотности в этой же точке.

Для обменной и корреляционной энергии в $\varepsilon(\rho)$ используются следующие приближенные выражения:

$$\varepsilon_X(\rho) = \frac{0.458}{r_s}, \tag{15}$$

где r_s – радиус сферы, приходящейся на один электрон. Оценка вклада от корреляционной энергии впервые была произведена Вигнером:

$$\varepsilon_C(\rho) = -\frac{0.44}{r_s + 7.8}. \tag{16}$$

Приближение локальной плотности, учитывающее спин электрона, называется приближением спиновой локальной плотности (Local Spin Density Approximation или LSDA):

$$E_{XC}[\rho_\uparrow(\vec{r}), \rho_\downarrow(\vec{r})] = \int \varepsilon(\rho_\uparrow, \rho_\downarrow)\rho(\vec{r})d\vec{r}, \tag{17}$$

где $\rho_\uparrow$ и $\rho_\downarrow$ – электронные плотности, относящиеся к электронам со спином вверх и вниз соответственно.

Приближение локальной электронной плотности было улучшено в рамках обобщенного-градиентного приближения (Generalized Gradient Approximation или GGA), в котором обменно-корреляционная энергия определяется не только электронной плотностью в рассматриваемой точке, но и значением градиента электронной плотности в этой точке:

$$E_{XC}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon(\rho, \vec{\nabla}\rho)\rho(\vec{r})d\vec{r}. \tag{18}$$

Для расчетов электронных свойств твердых тел чаще всего используется GGA-приближение в параметризации, предложенной Пердью, Берке и Эрнцерхофом – PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof).

1.3 Псевдопотенциальный подход к решению уравнения Кона-Шема

После определения явного вида обменно-корреляционного функционала необходимо выбрать базис в пространстве состояний электронов, представив искомые электронные волновые функции в виде линейной комбинации базисных с некоторыми, вообще говоря, функциональными коэффициентами. В качестве базисных можно, например, выбрать плоские волны, линеаризованные плоские волны, присоединенные плоские волны, ортогонализованные плоские волны и т.д. При этом известно, что количество базисных функций гамильтониана непосредственно влияет на время расчета собственных значений, а именно, это время пропорционально кубу числа базисных функций. Следовательно, необходимо добиться минимизации числа функций в разложении искомых волновых функций. Этого можно достичь, если выбрать базисные функции, как можно более близкие к собственным волновым функциям электронов в рассматриваемой структуре. Базис для разложения можно выбрать в виде набора плоских волн. Тем не менее, использование такого базиса без каких-либо модификаций для описания волновых функций не слишком эффективно, поскольку волновая функция вблизи ядра испытывает быстрые осцилляции, для описания которых необходимо использовать число плоских волн порядка $10^5 - 10^6$. Идея псевдопотенциального подхода состоит в "сглаживании"волновых функций электронов вблизи атомного ядра. При этом в рамках метода псевдопотенциалов предлагается рассматривать только валентные электроны, поскольку подавляющая часть физических свойств систем определяются поведением именно валентных электронов. Поскольку волновые функции остовных электронов не меняются при смене окружения атома, то есть остаются такими же, как и в свободном атоме, то эти электроны можно исключить из рассмотрения и считать, что их влияние ограничивается изменением эффективного заряда иона. В результате потенциал взаимодействия электронов и ионов заменяется более слабым потенциалом, который на расстояниях больших некоторого r_c является истинным ионным потенциалом, а на меньших заменяется более гладким. Именно это обеспечивает существенное уменьшение числа базисных функций, в результате чего решение на расстояниях, меньших r_c, сильно упрощается. Пусть $V(\vec{r})$ – некоторый эффективный самосогласованный потенциал. Уравнение Шредингера, которому должны удовлетворять волновые функции ψ_v валентных электронов, имеет вид:

$$-\frac{\Delta}{2}\psi^v + V(\vec{r})\psi^v = \varepsilon_v \psi^v(\vec{r}). \tag{19}$$

Аналогичному уравнению должны удовлетворять и волновые функции ϕ_c остовных электронов:

$$-\frac{\Delta}{2}\phi^c + V(\vec{r})\phi^c = \varepsilon_c \phi^c(\vec{r}). \tag{20}$$

Отметим, что в дальнейшем индексы v и c будут означать, что указанные величины относятся к валентным и остовным электронам соответственно. В качестве базисных функций предлагается использовать ортогонализованные плоские волны (ОПВ) – волны, изначально ортогональные остовным волновым функциям. Уравнение ОПВ имеет вид:

$$\chi^{OPW}(\vec{k}-\vec{K}) = \left(1-\hat{P}\right)|\mathrm{e}^{i(\vec{k}-\vec{K})\vec{r}}\rangle, \tag{21}$$

где $\hat{P} = |\phi^c_{\vec{R}}\rangle\langle\phi^c_{\vec{R}}|$ – проекционный оператор, проецирующий волновые функции на состояния остова;

$\phi^c_{\vec{R}} = \phi^c(\vec{r}-\vec{R})$ – остовная волновая функция с центром в точке $\vec{R}$;

$\vec{K}$ – вектор обратной решетки.

Тогда разложение (??) по ОПВ вида (21) примет вид:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \left(1-\hat{P}\right)\sum_{\vec{k}} a_{\vec{k}}|\mathrm{e}^{i(\vec{k}-\vec{K})\vec{r}}\rangle. \tag{22}$$

Стоит отметить, что функция

$$\varphi^{PS} = \sum_{\vec{k}} a_{\vec{k}}|\mathrm{e}^{i(\vec{k}-\vec{K})\vec{r}}\rangle \tag{23}$$

является гладкой так в области остова, так и вне ее (где $\hat{P}=0$), причем вне этой области она с точностью до константы равна истинной волновой функции $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$, что и является основным преимуществом псевдопотенциального подхода. В связи с этим будем называть ее псевдоволновой функцией. Выразив φ^{PS} из (22) и подставив в уравнение Шредингера (19) для валентных электронов, получим следующее:

$$-\frac{\Delta}{2}\varphi^{PS} + V(\vec{r})\varphi^{PS} - \left(-\frac{\Delta}{2}+V(\vec{r})\right)\hat{P}\varphi^{PS} + \varepsilon^v\hat{P}\varphi^{PS} = \varepsilon^v\varphi^{PS}. \tag{24}$$

Перепишем (24) в следующем виде:

$$-\frac{\Delta}{2}\varphi^{PS} + W(\vec{r})\varphi^{PS} = \varepsilon^v\varphi^{PS}, \tag{25}$$

где $W(\vec{r}) = V(\vec{r}) - \left(-\frac{\Delta}{2}+V(\vec{r})\right)\hat{P} + \varepsilon^v\hat{P}$ – псевдопотенциал.

Заметим, что поскольку волновые функции и валентных, и остовных электронов удовлетворяют уравнению Шредингера типа (19), то действие проекционного оператора $\hat{P}$ на (19) дает

$$\left(-\frac{\Delta}{2}+V(\vec{r})\right)\hat{P} = \varepsilon^c|\phi^c_{\vec{R}}\rangle\langle\phi^c_{\vec{R}}|, \tag{26}$$

откуда следует, что псевдопотенциал может быть записан в иной форме:

$$W(\vec{r}) = V(\vec{r}) + \sum_c \left(\varepsilon^v - \varepsilon^c\right)|\phi^c_{\vec{R}}\rangle\langle\phi^c_{\vec{R}}|. \tag{27}$$

Стоит отметить, что при выводе уравнения (27) не вводилось никаких новых приближений, следовательно, собственные значения энергии для уравнений (19) и (25) совпадают. Так же псевдопотенциал является нелокальным, поскольку зависит не только от координат, но и от энергии, в то время как потенциал $V(\vec{r})$ является локальным. Безусловно, это вызывает существенное усложнение расчетов, однако преимущества, которые дает использование псевдопотенциала, с легкостью покрывают связанные с нелокальностью вычислительные затраты. Также стоит обратить внимание на то, что псевдопотенциал $W(\vec{r})$ является слабым по отношению к $V(\vec{r})$, поскольку $V(\vec{r})$ отвечает за отталкивание электронов, и является отрицательной величиной, в то время как второй член уравнения (27) является величиной исключительно положительной. Для выбора оптимального псевдопотенциала существует четыре критерия:

– псевдоволновая функция φ^{PS} для удовлетворения требованию гладкости не должна иметь узлов;

– необходимо, чтобы псевдоволновая функция φ^{PS} была непрерывной и дважды дифференцируемой, причем при $r = r_c$ должно выполняться условие равенства псевдоволновой функции φ_v^{PS} и истинной волновой функции ψ^v:

$$\varphi_v^{PS}(\vec{r})|_{r=r_c} = \psi^v(\vec{r})|_{r=r_c}; \tag{28}$$

– собственные значения энергии для псевдоволновых функций φ_v^{PS} и истинных волновых функций ψ^v должны совпадать;

– сосредоточенные внутри сфер радиуса r_c заряды (псевдозаряды) должны совпадать для псевдоволновых функций φ_v^{PS} и истинных волновых функций ψ^v:

$$\int_0^{r_c} |\varphi_v^{PS}(\vec{r})|^2 d\vec{r} = \int_0^{r_c} |\psi^v(\vec{r})|^2 d\vec{r}. \tag{29}$$

Удовлетворяющий приведенным выше требованиям псевдопотенциал называется, как правило, сохраняющим нормировку или нормсохраняющим. Позднее Вандербильт выдвинул концепцию ультрамягких псевдопотенциалов, для которых удовлетворение условию сохранения нормы не требуется. Основная идея заключается в наложении требования равенства псевдоволновой и полной волновой функции внутри сферы радиуса r_c, когда при $r > r_c$ волновая функция представляется как можно более сглаженной, что позволяет использовать меньшее число членов разложения для волновых функций валентных электронов. Все вышесказанное вызывает недостаток заряда внутри сферы, что устраняется введением компенсирующих присоединенных зарядов, которые, в свою очередь, определяются через разность электронных плотностей, соответствующих полной волновой и псевдоволновой функции. Предложенный Вандербильтом псевдопотенциал получил широкое применение, поскольку позволяет производить расчеты с достаточной точностью и относительно высокой скоростью.

2 Учет сильных корреляций

2.1 LDA/GGA+U-подход

Такие приближения для обменно-корреляционного функционала, как LDA или GGA, оказались очень эффективными для расчетов электронных свойств твердых тел и больших молекул. Тем не менее, в некоторых случаях они не позволяют корректно описать основное состояние системы. Одним из таких случаев являются системы с сильно коррелированными (локализованными) электронами. Такие системы обычно содержат атомы редкоземельных или переходных металлов с частично заполненными d – или f – оболочками. При применении LDA или GGA для исследования таких систем результатом будет частично заполненная d – или f – зона с металлической электронной структурой и подвижными электронами. Это является неверным результатом для многих оксидов переходных металлов и соединений редкоземельных металлов, где d – и f – электроны сильно локализованы, а занятые d – и f – состояния отделены от незанятых энергетической щелью конечной величины. Для разрешения этой проблемы было разработано приближение локальной электронной плотности с учетом кулоновского взаимодействия электронов на узле (LDA+U) и приближение локальной электронной плотности + теория динамического среднего поля(LDA+DMFT), объединяющие теорию функционала электронной плотности и модельный подход. Аналогичные модификации существуют и для GGA. Описание кулоновских корреляций между электронами выполняется с помощью гамильтониана модели Хаббарда. Параметры модели Хаббарда, такие как интегралы перескока и параметр кулоновского взаимодействия, вычисляются в зонном расчете в рамках LDA. Использование модельного гамильтониана позволяет не только описать кулоновские корреляции, но и сократить размерность задачи (по сравнению с размерностями задач в зонных методах).

Разделим имеющиеся в системе электроны на две подсистемы: на подвижные (делокализованные) s – и p – электроны и на локализованные d – и f – электроны. В модели Андерсона энергия кулоновского взаимодействия локализованных электронов представлена в следующем виде:

$$E_{ee} = U \sum_{i \neq j} n_i n_j, \tag{30}$$

где U – параметр Хаббарда, описывающий интенсивность взаимодействия;

n_i – числа заполнения d – и f – орбиталей.

В рамках LDA-приближения этой же модели эта энергия представляется в виде:

$$E_{ee}^{\mathrm{LDA}} = \frac{1}{2} U N(N-1), \tag{31}$$

где $N = \sum n_i$.

Если взять LDA-приближение для ОКФ, вычесть из него (31) и добавить (30), то получим очень простую версию LDA+U-метода:

$$E^{\mathrm{LDA}+U} = E^{\mathrm{LDA}} + U \sum_{i \neq j} n_i n_j - \frac{1}{2} U N (N-1). \tag{32}$$

Такая модификация приведет к изменениям собственных значений энергии ε_i:

$$\varepsilon_i = \frac{\partial E}{\partial n_i} = \varepsilon_{\mathrm{LDA}} + U \left(\frac{1}{2} - n_i \right), \tag{33}$$

то есть энергии заполненных зон ($n_i = 1$) будут смещены на $-\frac{U}{2}$, а энергии свободных ($n_i = 0$) - на $+\frac{U}{2}$.

Теперь необходимо модифицировать описанный выше подход таким образом, чтобы его можно было применить для описания конкретных орбиталей (d или f). Для этого отделим локализованные орбитали от подвижных состояний, которые достаточно точно описываются в рамках LDA. Выберем базис, зависящий от квантовых чисел l и m (орбитального и магнитного квантовых чисел) – $|\nu, l, m\rangle$, где ν обозначает номер атома. Пусть зарядовая плотность $\rho(\vec{r})$ представлена в терминах спин-орбиталей Кона-Шэма $\tilde{\psi}_i(\vec{r})$:

$$\rho^{\alpha}(\vec{r}) = \sum_i w_i^{\alpha} |\tilde{\psi}_i(\vec{r})|^2, \tag{34}$$

где α обозначает направление спина, а w_i^{α} – весовые коэффициенты, определяющие числа заполнения. Тогда мы можем записать матрицу плотности в следующем виде:

$$\rho_{mm'}^{\alpha\nu} = \sum_i w_i^{\alpha} \langle \nu, l, m | \tilde{\psi}_i^{\alpha} \rangle \langle \tilde{\psi}_i^{\alpha} | \nu, l, m' \rangle. \tag{35}$$

Используя эту матрицу, мы можем записать энергию (30) в виде

$$E_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{\nu} \sum_{mm'pq}^{\alpha\beta} \rho_{mm'}^{\alpha\nu} \left[\langle m, p | V_{ee} | m', q \rangle - \langle m, p | V_{ee} | q, m' \rangle \delta_{\alpha\beta} \right] \rho_{pq}^{\beta\nu}. \tag{36}$$

Содержащиеся в выражении (36) интегралы можно записать в следующем виде:

$$\langle m, p | V_{ee} | m', q \rangle = \sum_k a_k(m, p, m', q) F_k, \tag{37}$$

где a_k – множитель, содержащий угловую часть;

$k = 0..2l$;

F_k – слейтеровские интегралы, значения которых могут быть приблизительно записаны в терминах параметров U и J, определяющих интенсивность кулоновского и

обменного взаимодействий соответственно. Например, для $l = 2$ имеем:

$$U = F_0;$$
$$J = \frac{F_2 + F_4}{14}; \tag{38}$$
$$\frac{F_4}{F_2} = \frac{5}{8},$$

а a_k являются суммами интегралов по угловой части волновой функции со сферическими гармониками. Теперь мы можем ввести выборочный орбитальный потенциал:

$$V^{\alpha\nu}_{mm'} = \sum_{pq\beta} \left[\langle m,p|V_{ee}|m',q\rangle - \langle m,p|V_{ee}|q,m'\rangle\delta_{\alpha\beta}\right]\rho^{\beta\nu}_{pq} - \\ - \left[U\left(\rho^{\nu} - \frac{1}{2}\right) - J\left(\rho^{\alpha\nu} - \frac{1}{2}\right)\right]\delta_{mm'}, \tag{39}$$

где $\rho^{\alpha\nu} = \sum_m \rho^{\alpha\nu}_{mm'}$;
$\rho^{\nu} = \sum_\alpha \rho^{\alpha\nu}$.

После подстановки этого потенциала, зависящего от спина, номера атома и квантовых чисел l и m в уравнение Кона-Шэма (13), получим:

$$\left(-\frac{\Delta_i}{2} + V^{\alpha}_{\mathrm{LDA}}(\vec{r})\right)\tilde{\psi}^{\alpha}_i + \sum_{\nu}\sum_{mm'} V^{\alpha\nu}_{mm'}\frac{\delta\rho^{\alpha\nu}_{mm'}}{\delta} = \varepsilon^{\alpha}_i\tilde{\psi}^{\alpha}_i(\vec{r}). \tag{40}$$

Таким образом, мы ввели в уравнение Кона-Шэма корректирочный член для выбранных орбиталей, оставив остальные нетронутыми (в первом приближении).

2.2 Расчет параметров кулоновского и обменного взаимодействия из первых принципов в методе линейного отклика

В текущей работе учет поправочного члена к энергии проводился по схеме Дударева, так как несмотря на то, что сильные корреляции определяются двумя параметрами: параметром кулоновского взаимодействия (U) и обменного (J), из сопоставления теоретических изысканий с экспериментальными данными известно, что в рамках функционала электронной плотности результаты зависят только от параметра $U_{eff} = U - J$. Кокочиони и де Гиронколи [34] разработали базирующийся на теории функционала электронной плотности метод вычисления $U_{eff} = U - J$. Метод линейного отклика в применении к вычислению эффективного параметра взаимодействия является одним из ключевых моментов модификации LDA+U схемы, предложенной Анисимовым и соавторами [35], [36]. Введенные изменения заключаются в добавлении к стандартному функционалу взаимодействия типа Хаббарда E_{Hub}:

$$E_{\mathrm{LDA}+U}[n(\vec{r})] = E_{\mathrm{LDA}}[n(\vec{r})] + E_{\mathrm{Hub}}[n^{I\sigma}_m] - E_{\mathrm{DC}}[n^{I\sigma}], \tag{41}$$

где $n(\vec{r})$ электронная плотность, $n_m^{I\sigma}$ числа заполнения орбиталей атома I. $n^{I\sigma} = \Sigma_m n_m^{I\sigma}$- полные числа заполнения, просуммированные по атомным орбиталям. Последний член в уравнении необходим для избежания двойного учета взаимодействия, содержащегося и в слагаемом E_{Hub}, так и в E_{LDA}. Однако так записанный функционал не является инвариантом по отношению к вращениям, так как определяется через числа заполнения $n_m^{I\sigma}$. Существует ротационно-инвариантное представление, в котором:

$$E_{\text{Hub}}[n_{mm'}^I] = \frac{1}{2}\sum_{m,\sigma,I}\langle m,m''|V_{ee}|m',m'''\rangle n_{mm'}^{I\sigma} n_{m''m'''}^{I-\sigma} + (\langle m,m''|V_{ee}|m',m'''\rangle) n_{mm'}^{I\sigma} n_{m''m'''}^{I-\sigma} + \\ + (\langle m,m''|V_{ee}|m''',m'\rangle) n_{mm'}^{I\sigma} n_{m''m'''}^{I-\sigma}, \quad (42)$$

где $\langle m,m''|V_{ee}|m',m'''\rangle = \sum_{m,\sigma,I}^{2l} a_k(m,m',m'',m''')F^k$, l угловой момент локализованных d или f электронов и

$$a_k(m,m',m'',m''') = \frac{4\pi}{2k+1}\sum_{q=-k}^{k}\langle l,m|Y_{kq}|lm'\rangle\langle l,m''|Y_{kq}^*|lm'''\rangle. \quad (43)$$

Поправка E_{DC} дается выражением:

$$E_{DC}[n^I] = \sum_I \frac{U}{2} n^I(n^I-1) - \sum_I \frac{J}{2}[n^{I\uparrow}(n^{I\uparrow}-1) + n^{I\downarrow}(n^{I\downarrow}-1)]. \quad (44)$$

Параметрами модели являются радиальные интегралы Слэйтера F^k ($F^0, F^2 F^4$ для d электронов, F^6 преимущественно для f электронов), которые обычно выражаются в терминах только двух параметров U и J, описывающих кулоновское и обменное взаимодействия.

$$U = \frac{1}{(2l+1)^2}\sum_{m,m'}\langle m,m'|V_{ee}|m,m'\rangle = F^0, \quad (45)$$

$$J = \frac{1}{2l(2l+1)}\sum_{m\neq m',m'}\langle m,m'|V_{ee}|m',m\rangle = \frac{F^2+F^4}{14}. \quad (46)$$

Для непосредственных вычислений с помощью приближения необходимо выбрать базис и посчитать матрицы $n_{mm'}^{I\sigma}$. Удобно использовать в качестве базиса атомные уровни рассматриваемой системы (d электроны в случае переходных металлов или f для щелочноземельных металлов, актиноидов). Общий вид дается формулой:

$$n_{mm'}^{I\sigma} = \sum_{\vec{k},v} f_{\vec{k},v}^{\sigma}\langle\psi_{\vec{k}v}^{\sigma}|P_{mm'}^I|\psi_{\vec{k}v}^{\sigma}\rangle, \quad (47)$$

где $\psi_{\vec{k}v}^{\sigma}$ – волновая функция валентных электронов, соответствующая состоянию $(\vec{k}v)$ со спином σ, $f_{\vec{k},v}^{\sigma}$ – число электронов в этом состоянии. $P_{mm'}^I$ – проекционный оператор, соответствующий состояниям с угловыми моментами lm и lm' соответственно:

$$P_{mm'}^I = |\varphi_m^I\rangle\langle\varphi_{m'}^I|. \quad (48)$$

Число локализованных состояний для атома I получается суммированием по спиновому и орбитальному числу.

$$n_I = \sum_{\sigma} \sum_{\vec{k},v} f^{\sigma}_{\vec{k},v} \langle \psi^{\sigma}_{\vec{k}v} | P^I | \psi^{\sigma}_{\vec{k}v} \rangle = \sum_{\sigma,m} n^{I\sigma}_{mm}. \tag{49}$$

Выражение для поправки Хаббарда можно значительно упростить введением эффективного параметра $U_{eff} = U - J$(в дальнейшем изложении эффективный параметр обозначен U) и привести к виду:

$$E_U[n^{I\sigma}_{mm'}] = E_{\text{Hub}}[n^I_{mm'}] - E_{\text{DC}}[n^I] = \frac{U}{2} \sum_I \sum_{m,\sigma} \left[n^{I\sigma}_{mm'} - \sum_{m'} n^{I\sigma}_{mm'} n^{I\sigma}_{m'm} \right] = \frac{U}{2} \sum_{I,\sigma} Tr[n^{I\sigma}(1 - n^{I\sigma})]. \tag{50}$$

Выбирая для локализованных орбиталей представление, в котором матрица чисел заполнения является диагональной:

$$n^{I\sigma} v^{I\sigma}_i = \lambda^{I\sigma}_i v^{I\sigma}_i. \tag{51}$$

С собственными значениями $0 \leq \lambda^{I\sigma}_i \leq 1$. Тогда поправка к энергии:

$$E_U[n^{I\sigma}_{mm'}] = \frac{U}{2} \sum_{I\sigma} \sum_i \lambda^{I\sigma}_i (1 - \lambda^{I\sigma}_i), \tag{52}$$

из формулы явно видно, что поправка зависит лишь от одного параметра U за исключением случаев, когда $\lambda \approx 0$ или $\lambda \approx 1$. Для непосредственного вычисления параметра U необходимо проварьировать полную энергию системы как функцию локализованных состояний на Хаббардовских узлах:

$$E[q_I] = min_{n(\vec{r}),\alpha_I} \left(E[n(\vec{r})] + \sum_I \alpha_I (n_I - q_I) \right), \tag{53}$$

где n_I – числа заполнения локализованных состояний для атомов с меткой I, α_I – множители Лагранжа. Для модельной системы, фигурирующей в методе Кона-Шэма:

$$E^{KS}[q_I] = min_{n(\vec{r}),\alpha_I} \left(E^{KS}[n(\vec{r})] + \sum_I \alpha^{KS}_I (n_I - q_I) \right), \tag{54}$$

Тогда искомая поправка будет даваться выражением:

$$U = \frac{\partial^2 E[q_I]}{\partial q_I^2} - \frac{\partial^2 E^{KS}[q_I]}{\partial q_I^2}, \tag{55}$$

При этом вторые производные выражаются через первые производные множителей Лагранжа в силу явного вида выражений 53, 54.

$$\frac{\partial E[q_J]}{\partial q_I} = -\alpha_I; \frac{\partial E^{KS}[q_J]}{\partial q_I} = -\alpha^{KS}_I; \tag{56}$$

$$\frac{\partial^2 E[q_J]}{\partial q_I^2} = -\frac{\partial \alpha_I}{\partial q_I}; \frac{\partial^2 E^{KS}[q_J]}{\partial q_I^2} = -\frac{\partial \alpha^{KS}_I}{\partial q_I}. \tag{57}$$

В отличие от оригинального метода [35], [36] в данном приближении необходимо посчитать и вычесть вклад $-\frac{\partial \alpha_I^{KS}}{\partial q_I}$ в общую кривизну. Однако удобнее и проще в плане дальнейших вычислений перейти путем преобразований Лежандра от зависимости от числа электронов на локализованных орбиталей к представлению, в котором независимыми переменными являются множители Лагранжа α_I, тогда

$$E[\alpha_I] = min_{n(\vec{r}),\alpha_I}\left(E[n(\vec{r})] + \sum_I \alpha_I n_I\right),$$

$$E^{KS}[\alpha_I^{KS}] = min_{n(\vec{r}),\alpha_I}\left(E^{KS}[n(\vec{r})] + \sum_I \alpha_I^{KS} n_I\right). \quad (58)$$

Вариация этих функционалов с учетом нормировки приводит к возникновению дополнительного одночастичного потенциала $\Delta V = \sum_I \alpha_I P^I$ (или $\Delta V = \sum_I \alpha_I^{KS} P^I$ для модельной системы без взаимодействия), где величины α_I, α_I^{KS} играют роль силы, действующей на локализованный уровень атома I. Полезно ввести функции, описывающие отклик системы на воздействие α_I, α_I^{KS} в случае наличия или отсутствия взаимодействия соответственно.

$$\chi_{IJ} = \frac{\partial^2 E}{\partial \alpha_I \partial \alpha_J} = \frac{\partial n_I}{\partial \alpha_J}, \chi_{IJ}^0 = \frac{\partial^2 E^{KS}}{\partial \alpha_I^{KS} \partial \alpha_J^{KS}} = \frac{\partial n_I}{\partial \alpha_J^{KS}}. \quad (59)$$

Тогда эффективный параметр взаимодействия может быть выражен в терминах функций отклика:

$$U = +\frac{\partial \alpha_I^{KS}}{\partial q_I} - \frac{\partial \alpha^I}{\partial q_I} = (\chi_0^{-1} - \chi^{-1})_{II}. \quad (60)$$

Функции отклика в 59, через которые выражается поправка можно посчитать численно. А именно первым шагом необходимо провести самосогласованный LDA или GGA расчет для системы без корреляций ($\alpha^I = 0$) и стартуя с получившегося самосогласованного потенциала провести расчет с добавлением малого(положительного или отрицательного) потенциала на каждом из неэквивалентных Хаббардовских узлах J и посчитать изменение чисел заполнения n_I для всех атомов ячейки в два шага: 1. с потенциалом Кона-Шэма системы, который согласован с возмущениями, вызванными силами локализации $\Delta V = \alpha_J P^J$ 2. без согласования с эффектами сильной корреляции. Производные, посчитанные в пунктах 1 и 2 дают матрицы χ_{IJ} и χ_{IJ}^0 соответственно.

3 Изучение гетероструктур на основе топологического изолятора Bi_2Se_3 и тонких пленок магнитных материалов VSe, CrSe, VSe_2

3.1 Параметры расчета

Расчеты, приведенные в текущей работе, были выполнены в рамках формализма функционала электронной плотности, реализованного в программном коде VASP. Для описания взаимодействия между ионными остовами и валентными электронами использован метод проекционных плоских волн. Для построения обменно-корреляционного потенциала применено обобщенное градиентное приближение с учетом сильных корреляций (GGA+U). Сильно коррелированный характер 3d состояний V, Cr учитывался в рамках схемы Дударева. Эффективный параметр $U_{eff} = U - J$ был рассчитан методом линейного отклика и составляет 3,89 эВ для VSe, 3,79 эВ для CrSe. Для тригональной и гексагональной фаз диселенида ванадия эффективный параметр, отвечающий за сильные корреляции равен 2,42 эВ и 3,63 эВ соответственно. В гамильтониан были включены поправки на спин-орбитальное взаимодействие. Исследуемые в работе поверхности и тонкие пленки были построены в рамках модели повторяющихся пленок.

Параметры расчетов:

-значение энергии обрезания, регулирующее количество базисных функций E_{cut} выбрано равным 500/520 эВ. Количество базисных функций в данной точке обратной решетки зависит от значения компонент вектора обратной решетки в данной точке

- При релаксации структуры (смещение атомов) критерием сходимости являлись силы между атомами вплоть до $<$ -0,01 эВ/Å

-критерий сходимости по энергии, то есть значение разницы энергий между двумя последовательными итерациями, при котором самосогласованный расчет закончится, был выбран равным $E_{diff} = 10^{-6}$ эВ

-для интегрирования по трехмерной зоне Бриллюэна была выбрана сетка k-точек $11 \times 11 \times 7$

-для интегрирования по поверхности соответствующей зоны была выбрана сетка k-точек $7 \times 7 \times 1$

3.2 Исследование кристаллической и зонной структуры объема VSe, CrSe, VSe_2

В качестве исходных данных для определения равновесной геометрической структуры были использованы результаты экспериментальных исследований [37], [38], [39], [40], [41]. В работах [37], [40] с помощью дифракции рентгеновских лучей было установлено, что соединения XSe (X=V,Cr) имеют кристаллическую решетку типа NiAs, пространственная группа симметрии $P6_3/mmc$, параметры кристаллической решетки a=3,587Å c=5,989Å и a=3,674Å c=6,001Å для селенида ванадия и селенида хрома соответственно. Также имеются данные по изучению магнитной структуры исследуемых соединений. Методом магнитного баланса в работе [37] было установлено, что VSe – неелеевский антиферромагнетик с температурой Нееля $T_N = 163K$, а также основываясь на зависимости намагниченности вещества от температуры была определена постоянная Кюри $C_M = 2,15$, спиновое квантовое число $S = \frac{3.2}{2}$ и ассимптотическая температура Кюри θ= –2570K.

Методом нейтронной диффракции в [42] была изучена магнитная структура селенида хрома и выявлен антиферромагнитный порядок с температурой Нееля 300K и магнитным моментом на Cr в коллинеарной модели μ= 3,6 μ_B.

Параметры кристаллической решетки, полученные оптимизацией геометрической структуры с элементарной ячейкой, которая содержит 2 атома TM(V,Cr) и 2 атома Se, составляют a=3,897Å c=6,213 Å и a=3,774 Å c=6,276 Å для VSe и CrSe соответственно. Рассматривались антиферромагнитные фазы соединений. Магнитный момент на V- μ=2,88μ_B, Cr- μ=3,87μ_B. Элементарные ячейки приведены на рисунке 2.

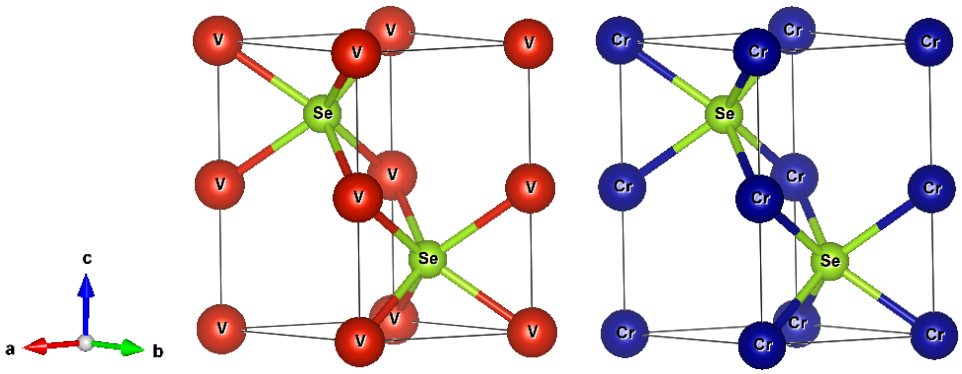


Рисунок 2 – Кристаллическая структура VSe, CrSe

Далее полученные равновесные параметры были использованы для расчета энергетических спектров объема соединений вдоль направления $\Gamma MK\Gamma ALHA$ гексагональной зоны Бриллюэна. Электронные структуры представлены на рисунке 3. Соединение VSe

является полупроводником с прямой щелью в точке Г, $\Delta E_{gap} = 2,31$ эВ; энергетический спектр CrSe качественно похож на спектр VSe: максимум валентной зоны и минимум зоны проводимости находятся в центре зоны Бриллюэна, величина соотвествующей щели составляет 3,22 эВ, однако в центре щели на уровне Ферми лежат d-состояния хрома, что делает систему металлической.

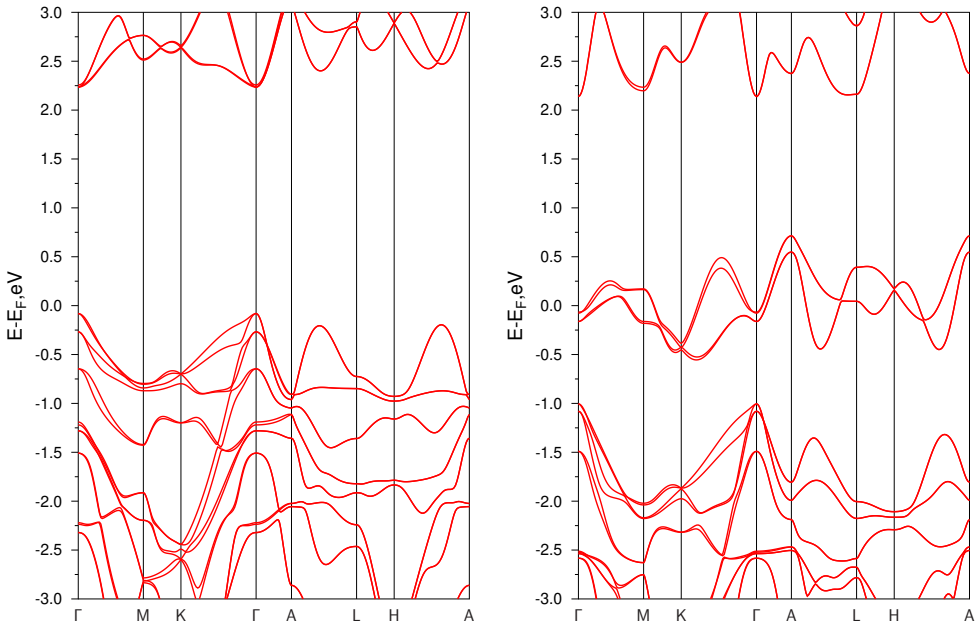


Рисунок 3 – Электронные структуры объемных фаз соединений VSe и CrSe

Также в качестве магнитного изолятора было рассмотрено соединение с химической формулой VSe_2.

Диселенид ванадия относится к семейству дихалькогенидов переходных металлов(MX_2), имеющих слоистое строение. Эти соединения формируют структуру типа CdI_2, которая представляет из себя совокупность двумерных слоев с ковалентной связью X–M–X, которые формируют упорядоченную структуру вдоль направления (001) за счет ван-дер-ваальсова взаимодействия [43], [44], [45], [46], [47]. Несмотря на то, что очень близкое по составу и строению соединение MoS_2 существует в природе как в тригональной (T-фаза, пространственная группа симметрии $P6_3mc$), так и в гексагональной (H-фаза, пространственная группа симметрии $P6_3/mmc$) фазах, VSe_2 обнаружен в естественном виде только в гексогональной форме. Существуют экспериментальные и теоретические работы, посвященные различным фазам VSe_2, они содержат информацию о структурных, электронных и магнитных свойствах объемных фаз, нескольких слоев, монослоев и нанотрубок соединения. Кристаллическая структура рассматриваемых фаз приведена на рисунке 4.

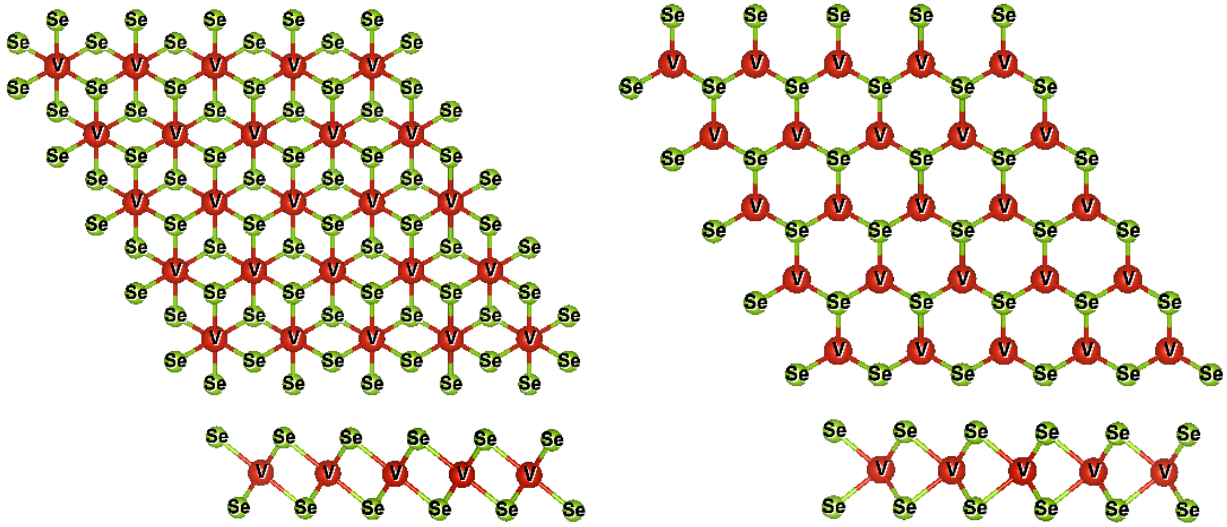


Рисунок 4 – Кристаллическая структура тригональной и гексагональной фаз диселенида ванадия

Согласно [48] экспериментальные значения параметров решетки для объема T-фазы составляют a=3.35Å c=6.12Å. Данные значения были выбраны в качестве исходных для релаксации кристаллической структуры T-фазы. Так как гексагональная фаза в природе не встречается, то экспериментальные данные по изучению ее структуры отсутствуют, однако существуют теоретические работы [50], согласно которым a= 3,56 Å c= 5,82 Å.

В текущей работе были рассмотрены объемы для T-фазы и для H- фазы с межслоевым расстоянием d_{sep}=2.59Å. Параметры кристаллической решетки, полученные оптимизацией геометрической структуры составляют a= 3.43Å и c= 6.24Å a=3.81Å и c=5.42Å для T, H фаз соответственно. Изучение магнитной структуры показало, что для всех соединений характерен ферромагнитный порядок, что согласуется с экспериментальными и теоретическими работами по изучению рассматриваемых соединений [50], [51], [53]. Причем имеет место быть сильная анизотропия магнитных свойств, весь магнитный момент практически полностью локализован на атомах ванадия, по направлению вектор намагниченности совпадает с гексагональной осью, магнитные моменты на атомах ванадия составляют μ_H= 1,77μ_B и μ_T= 2,43μ_B для H- и T-фазы соответственно. Интересным является тот факт, что при деформации решетки, а именно, при увеличении параметра в плоскости на 16,74 и 7,52 % для T- и H-фаз соотвественно, что соответствует параметру селенида висмута, величины магнитных моментов на атоме ванадия возрастают до 2,19 и 2,79 μ_B в согласии с [51]. В работе [51] обнаружена линейная зависимость намагниченности материала VSe_2 от величины приложенного внешнего напряжения.

Полученные равновесные параметры VSe_2 были использованы для исследования зонной

структуры объемных фаз рассматриваемого соединения, см. рис.5.

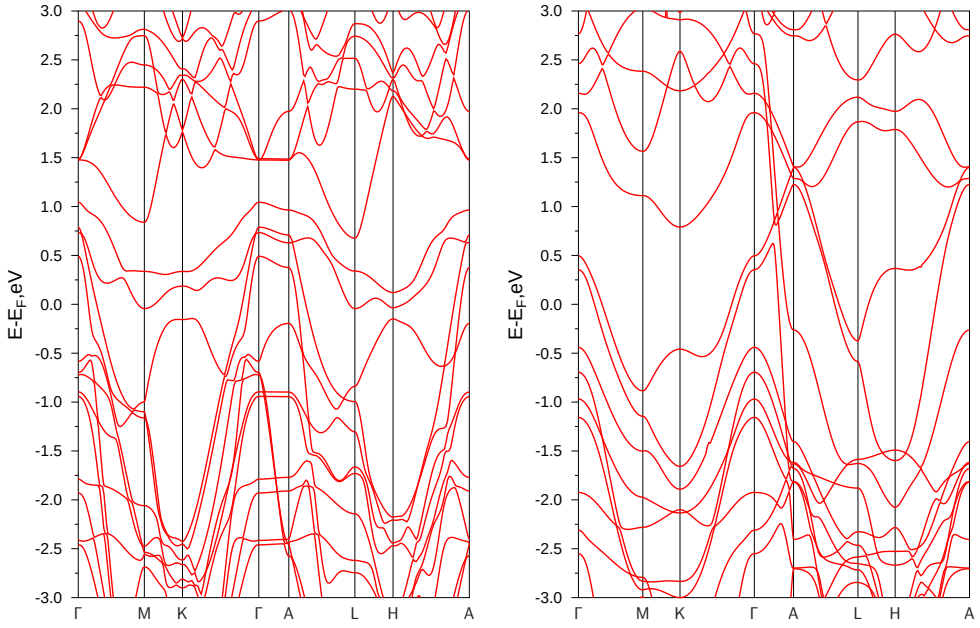


Рисунок 5 – Электронная структура объемных фаз VSe_2

Как видно на рисунке 5 оба спектра являются металлическими, что в случае тригональной фазы VSe_2 согласуется с экспериментальными данными, полученными в работе [52] методом фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением.

3.3 Исследование кристаллической и зонной структуры тонких пленок VSe, CrSe, VSe_2

Так как интерес представляют тонкие пленки соединений, дальнейшим шагом стало исследование бислоев VSe, CrSe и трехслойников VSe_2. Оптимизация геометрической структуры монослоев VSe, CrSe, вырезанных в направлении главной диагонали (111), с параметром в плоскости, равным параметру Bi_2Se_3, проводилась за счет варьирования постоянной решетки вдоль гексагональной оси. Теоретический равновесный параметр ответственный за расстояние между слоями в деформированной ячейке равен 0,84Å и 0,73Å для VSe и CrSe соответственно. Магнитные моменты на атомах ванадия и хрома составляют μ=2,89μ_B, μ=3,95μ_B.

Энергетические спектры бислоев, посчитанные вдоль направления КГМ, получающегося при проецировании первой зоны Бриллюэна на поверхность, представлены на рисунке 6. Результаты свидетельствуют о том, что бислой селенида ванадия является

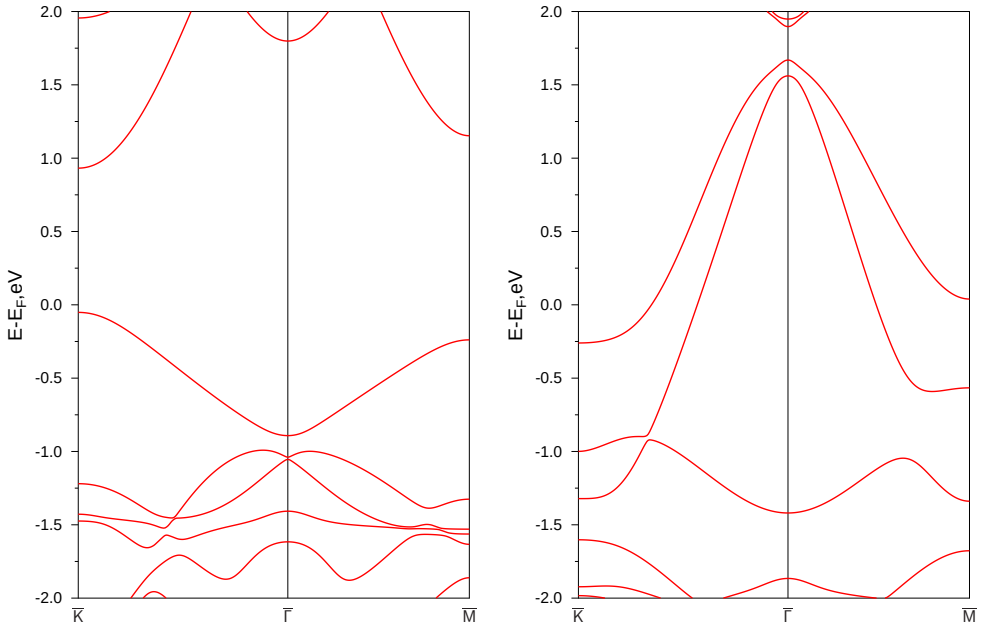


Рисунок 6 – Электронная структура бислоев соединений VSe и CrSe

полупроводником с прямой щелью ΔE_{gap}=0,98 эВ, CrSe-металлом.

Далее были рассмотрены трехслойники VSe_2 для тригональной и гексагональной фаз соответственно. В этом случае отдельный интерес представляет эволюция электронного спектра соединения, связанная с изменением параметра в плоскости. На рис.8 изображены зонные структуры тригональной фазы VSe_2 с равновесным параметром a=3,43Å и параметром Bi_2Se_3 a=4,12Å. Под воздействием деформации природа спектра остается металлической, однако сама дисперсионная картина претерпевает изменения, в зоне проводимости образуется щель.

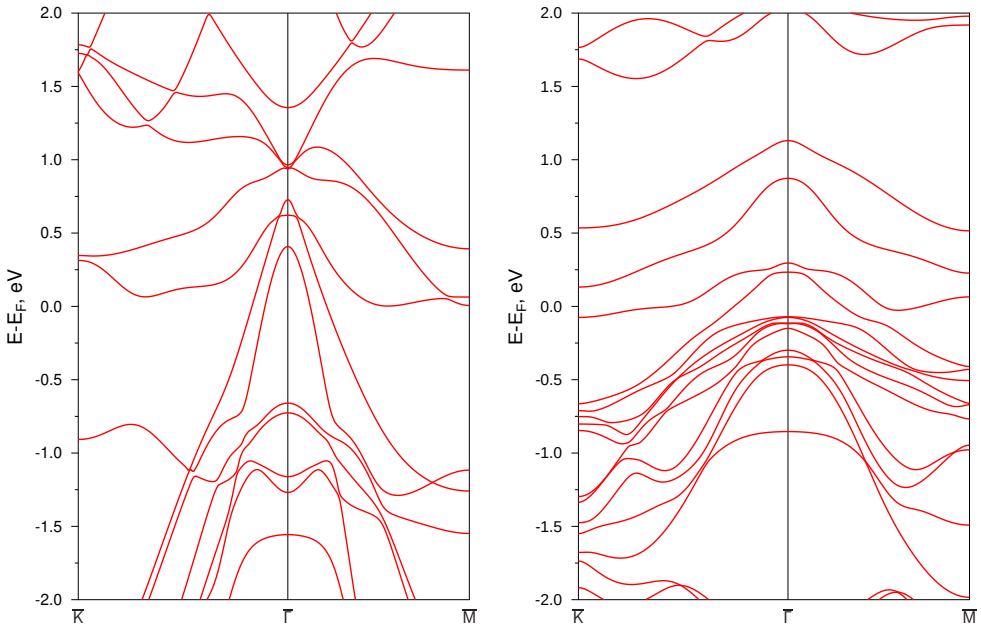


Рисунок 7 – Электронная структура трехслойников VSe2-T и H-фаза

В случае гексагональной фазы рисунок 8 изменение параметра решетки сопровождается уменьшением ширины запрещенной зоны. Если равновесный трехслойник тригональной фазы VSe_2 является полупроводником с непрямой щелью в 0,44 эВ, то в трехслойнике с a=4.12Å величина щели уменьшается до 0,17 эВ.

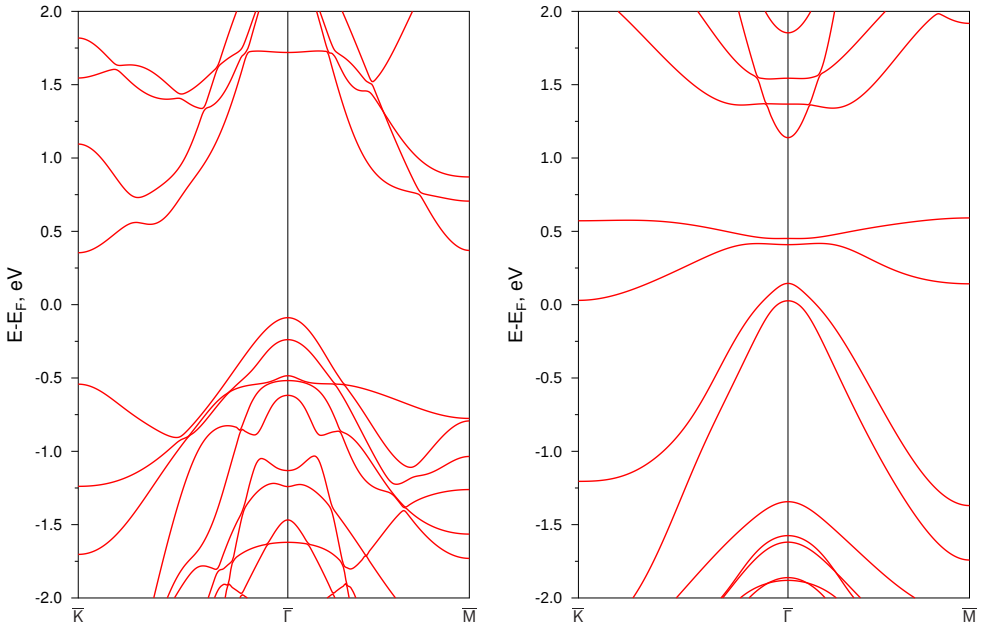


Рисунок 8 – Электронная структура трехслойника VSe2-T и H-фаза

Изучение магнитной структуры трехслойников VSe_2 свидетельствует о том, что магнитный момент в обеих фазах практически полностью локализован на атомах

ванадия и составляет 2,92μ_B в случае H-фазы и 2,22μ_B в случае T-фазы соответственно.

3.4 Исследование кристаллической и зонной структуры двумерных фаз магнитный материал/топологический изолятор

Далее бислои были помещены на поверхность топологического изолятора (см. рис.9). В работе [60] при эпитаксиальном нанесении тонкой пленки магнитного изолятора MnSe на поверхность топологического изолятора Bi_2Se_3 была обнаружена переорганизация структуры, связанная с диффузией магнитного бислоя в приповерхностную область первого интерфейсного блока. Данный вывод был сделан на основе анализа дифракционных спектров низкоэнергетических электронов (E∼200 эВ), измерения проводились при температуре 100 K. Также расчеты полных энергий структур $MnBi_2Se_4$ и $MnSe/Bi_2Se_3$ показали, что образование семислойника энергетически более выгодно. В связи с этим интересно пронаблюдать несколько возможных вариантов формирования структур типа магнитный изолятор/топологический изолятор. Первый из них связан с непосредственным размещением магнитного слоя на пятислойном блоке топологического изолятора рисунок 9, второй связан с рассмотрением семислойников рисунок 11.
На основании расчетов полной энергии структур рис.9, рис.10 был сделан вывод о

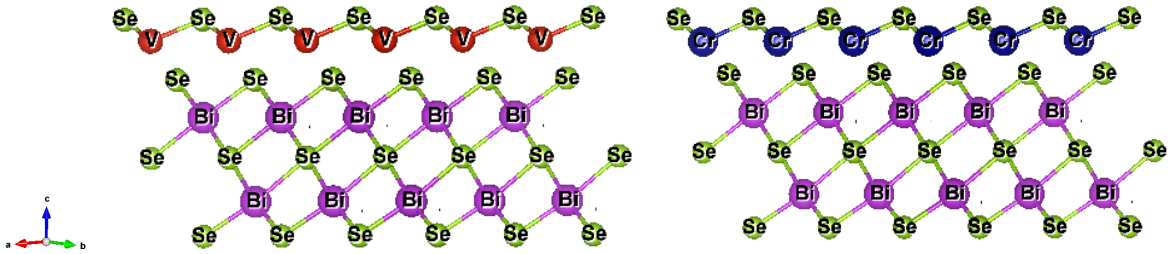


Рисунок 9 – Рассматриваемые структуры VSe, CrSe

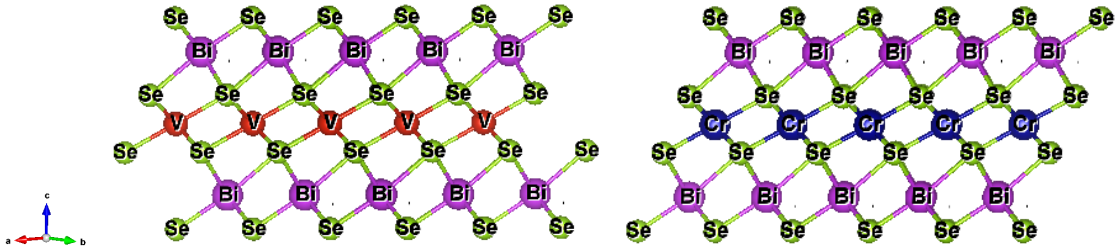


Рисунок 10 – Семислойники, образованные диффузией магнитного слоя в центр блока топологического изолятора

возможности диффундирования магнитного слоя в центр блока топологического изолятора с образованием семислойника рис.10. Полные энергии структур, образованных

размещением слоя магнитного материала на поверхности топологического изолятора, составляют –34,11эВ для VSe/Bi_2Se_3 и –34,73эВ для $CrSe/Bi_2Se_3$. Результатом диффундирования магнитного материала в центр блока ТИ является уменьшение полной энергии структур до значений –35,69эВ и –35,84эВ соответственно. Далее рассматривались только равновесные структуры из очевидных соображений.

Было проведено изучение электронных и магнитных свойств семислойников. Электронная структура свободностоящего семислойника VBi_2Se_4 и свободностоящего семислойника $CrBi_2Se_4$, взятых с параметром решетки Bi_2Se_3 приведены на рисунке рисунке 11. VBi_2Se_4 является полупроводником с непрямой щелью величиной около 0,16 эВ и пря-

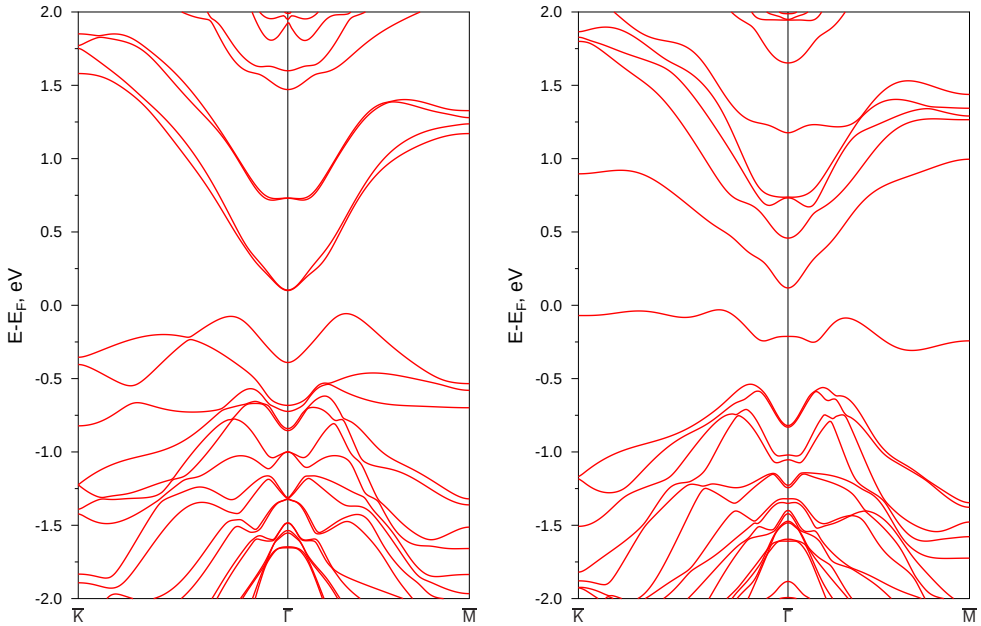


Рисунок 11 – Дисперсионные кривые свободностоящих семислойников VBi_2Se_4 и $CrBi_2Se_4$

мой щелью в точке Г∼0,49 эВ.

В свою очередь $CrBi_2Se_4$ также является полупроводником с непрямой щелью порядка 0,15 эВ и щелью в точке Г∼0,94 эВ.

Оба материала являются ферромагнитными, при этом магнитные моменты локализованы на атомах V, Cr и составляют 2,8μ_B, 3,7μ_B.

3.5 Исследование кристаллической и зонной структуры гетероструктур

Далее магнитные семислойники VBi_2Se_4, $CrBi_2Se_4$ и магнитный трехслойник VSe_2 помещались непосредственно на подложку (5 блоков Bi_2Se_3) и проводилось изучение электронных и магнитных свойств построенных гетереструктур с целью решения задачи, поставленной в работе, а именно: сравнение эффективности двух способов по-

лучения фазы квантового аномального эффекта Холла. Первым является эффект магнитной близости с тонкой пленки изоструктурного магнитного изолятора, имеющего атомный состав максимально схожий с топологическим материалом, вторым- эффект магнитной близости с магнитным трехслойником диселенида ванадия. Первый способ намагничивания поверхностного состояния ТИ в работе [61] обозначен как магнитное продолжение. Согласно [61] магнитное продолжение является эффективным способом получения фазы квантового аномального эффекта Холла в топологических изоляторах. Так как дизайн, характерный для метода магнитного продолжения, позволяет избежать формирование сильного интерфейсного потенциала между подсистемами, вследствие чего топологическое состояние свободно проникает в магнитную область, где взаимодействует с обменным полем и испытывает значительное расщепление в точке Дирака. Энергетические спектры рассматриваемых гетероструктур приведены на рис.12, рис.13.

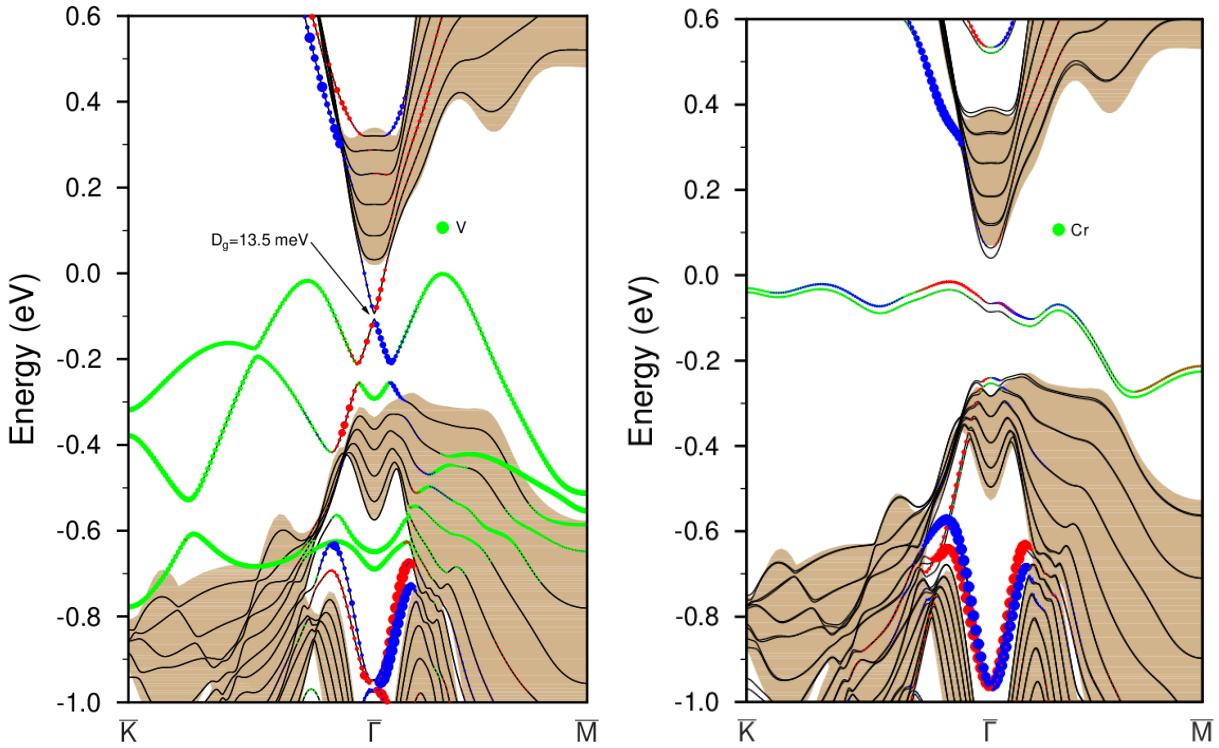


Рисунок 12 – Энергетические спектры гетероструктур VBi_2Se_4-SL/5QL/VBi_2Se_4-SL и $CrBi_2Se_4$-SL/5QL/$CrBi_2Se_4$-SL

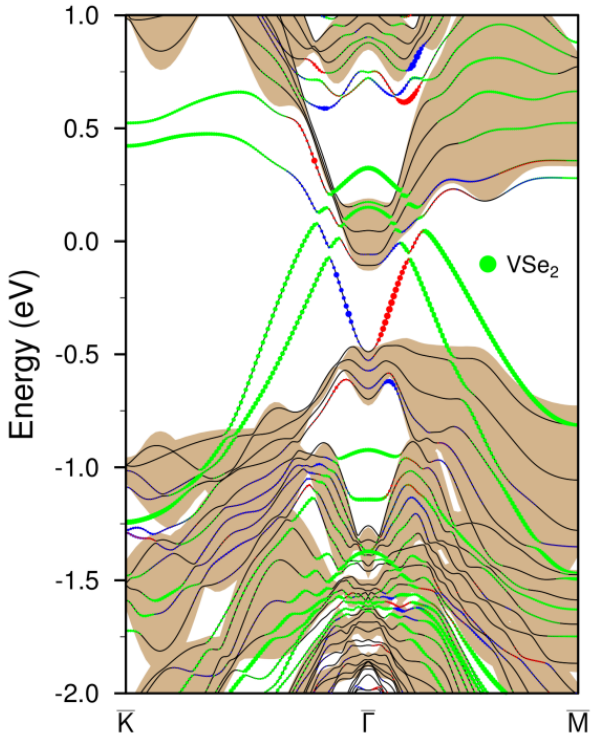


Рисунок 13 – Энергетический спектр гетероструктуры VSe_2/5QL/VSe_2

На рисунке 12 изображены дисперсионные кривые гетероструктур, сформированных по методу магнитного продолжения. Исследование электронной структуры VBi_2Se_4-SL/5QL/VBi_2Se_4-SL показало, что в объемной щели селенида висмута расположены ванадиевые d-зоны, щель в дираковском состоянии составляет 13,5мэВ, при этом магнитный момент на атомах ванадия составляетяет μ=2,8μ_B. В случае $CrBi_2Se_4$-SL/5QL/$CrBi_2Se_4$-SL величина щели составляет 0,3 эВ, однако в середине щели расположены хромовые d-зоны. Энергетический спектр гетероструктуры, в которой слой VSe_2 расположен на пяти блоках Bi_2Se_3, приведен на рис.13. Как видно из изображения зонной структуры, электронные состояния VSe_2 не взаимодействуют с поверхностными состояниями селенида висмута, вследствие этого не наблюдается расщепления дираковского конуса, однако следует ожидать, что добавление нескольких электронов в систему приведет к смещению ванадиевых зон в область валентной зоны, взаимодействию магнитных состояний с топологическими и возникновению щели в дираковском состоянии.

Заключение

В работе рассмотрен способ организации ферромагнитного порядка на поверхности топологического изолятора Bi_2Se_3, заключающийся в нанесении на поверхность ТИ ультратонкой пленки такого ферромагнитного изолятора, который имел бы одинаковую кристаллическую структуру и близкий атомный состав с данным ТИ. Следствием такого выбора будет отсутствие резкого интерфейса и, соответственно, интерфейсного потенциала в области контакта ТИ и магнитной пленки, что благоприятствует проникновению топологического состояния в магнитную пленку, где его взаимодействие с сильным обменным полем приводит к расщеплению в точке Дирака. Для этого на основе первопринципных методов проведено исследование структурных, электронных свойств объемных фаз магнитных соединений ванадия и хрома VSe, VSe_2, CrSe, а также их тонких пленок для равновесных параметров и параметров топологического изолятора Bi_2Se_3, на основе расчетов полной энергии была определена возможность диффундирования магнитных атомов в центр блока топологического изолятора. Проведено изучение электронных и магнитных свойств инверсионно-симметричные гетероструктур VBi_2Se_4, $CrBi_2Se_4$, образованных в результате диффузии магнитного слоя в центр блока топологического изолятора. В обоих случаях обнаружен ферромагнитный порядок с нормальным вектором намагниченности. Полученные результаты были использованы для сравнения двух способов намагничивания поверхностного состояния ТИ, а именно: магнитная близость с тонкой пленкой произвольного магнитного изолятора (VSe_2) и магнитная близость с изоструктурным магнитным изолятором, атомный состав которого максимально схож с атомным составом топологического материала (VBi_2Se_4, $CrBi_2Se_4$). При размещении VBi_2Se_4 на пяти блоках Bi_2Se_3 величина наблюдаемой в дираковском состоянии щели составляет 13,5 мэВ, в случае $CrBi_2Se_4$ щель составляет 300 мэВ, однако в середине щели расположены d-состояния атомов Cr. Показано, что в отличии от первого, во втором случае из-за сильного интерфейсного потенциала между подсистемами не наблюдается взаимодействия магнитных состояний с топологическими, как следствие расщепление дираковского конуса отсутствует.

Список литературы

[1] Wen, X. −G. Topological orders and edge excitations in FQH states/X. −G. Wen, S. M. Li //Advances in Physics. − 1995. − Vol.44. − P.405−408.

[2] Изюмов Ю.А. Фазовые переходы и симметрия кристаллов / Ю.А. Изюмов, В.Н. Сыромятников. − М.:Наука, 1984. − 562 с.

[3] Hasan, M. Z. Colloquim: Topological insulators / M. Z. Hasan, C. L. Kane//Reviews of Modern Physics. − 2010. − Vol.82. − P.3045−3064.

[4] Hsieh, D. Observation of unconventional guantum spin textures in topological insulators / D. Hsieh, D. Qian// Science. − 2009. − Vol.323 − P.919−941.

[5] Eremeev, S. V. Effect of the atomic composition of the surface on the electron surface states in topological insulators A_2B_3 / S. V. Eremeev, Yu. M. Koroteev, E. V. Chulkov // JETP Letters. − 2010. − Vol.91 − P. 387−391.

[6] Xia, Y. Observation of a large−gap topological−insulator class with a single Dirac cone on the surface / Y. Xia, D. Qian, D. Hsieh // Nature Physics. − 2009. − Vol.5 − P.398−402.

[7] Hyde, G. R. Electronic properties of Bi_2Se_3 crystals / G. R. Hyde // Journal of Physical Chemistry Solids. − 1974. − Vol.35 − P.1719–1728.

[8] Eremeev, S. V. Atom−specific spin mapping and buried topological states in a homologous series of topological insulators / S. V. Eremeev e.a. // Nature Communications. − 2011. − Vol.3 − P.1638−1645.

[9] Moooser, E. New Semiconducting Compounds / E. Mooser, W .B. Pearson // Physical Review. − 1956. − Vol.101 − P.492−493.

[10] Black, J. Electrical and optical properties of some $M_2^{V-B}N_3^{VI-B}$ semiconductors / J. Black, E. M. Conwell, L. Seigle, C. W. Spencer // Journal of Physics and Chemistry of Solids. − 1957. − Vol.2. − P.240−251.

[11] Chen, Y. L. Experimental realization of a three−dimensional topological insulator, Bi_2Se_3 / Y. L. Chen, G. Analytis, J. −H. Chu // Science. − 2009. − Vol.325. − P.178−182.

[12] Xia, Y. Observation of a new topological−insulator class / Y. Xia, D. Hsieh e.a. // Nature Phys. − 2009. − Vol.5. − P.398−406.

[13] Zhang, H. Topological insulators in Bi_2Se_3, Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 with a single Dirac cone on the surface / H. Zhang, C. −X. Liu, X. −L. Qi e.a. // Nature Phys. − 2009. − Vol.5. − P.438−442.

[14] Mogi,M. Magnetic modulation doping in topological insulators toward higher−temperature quantum anomalous Hall effect/ M. Mogi, R. Yoshimi e.a.// arXiv. − 1511.01724. − cond−mat.mes−hall. − P.1−14.

[15] Chang, C. −Zu. Experimental observation of the quantum anomalous Hall effect in a magnetic topological insulator / C. −Zu. Chang, J. Zhang, X. Feng // Science. − 2016. − Vol.340. − P.459−467.

[16] Eremeev, S. V. Interface induced states at the boundary between a 3D topological insulator Bi_2Se_3 and a ferromagnetic insulator EuS / S. V. Eremeev, V. N. Menshov, V. Tugushev // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. − 2015. − Vol.38. − P.243−256.

[17] Sivadas, N. Magnetic ground state of semiconducting transition−metal trichalcogenide monolayers/ N. Sivadas, M. W. Daniels e. a. // Physical Review B. − 2015. − Vol.91 − P.235425−235430.

[18] Wang, X. Raman spectroscopy of atomically thin two−dimensional magnetic iron phocphorus trisulfide ($FePS_3$) crystals / X. Wang, D. Kezhao e.a. // 2D Matter. − 2016. − Vol.3. − P.2−9.

[19] Chittari, B. L. Electronic and magnetic properties of single−layer MPX_3 metal phosphorous trichalcogenides / B. L. Chittari, Y. Park // Physical Review B. − 2016. − Vol.94. − P.84428−84444.

[20] Cheng, G. Discovery of intrinsic ferromagnetism in two−dimensional van der Waais crystals / C. Gong, L. Lin // Nature. − 2017. − Vol.546. − P.265−281.

[21] Carteaux, V. Crystallographic, magnetic and electronic structures of a new layered ferromagnetic compound $Cr_2Ge_2Te_6$ / V. Carteaux, D. Brunet, G. Ouvrard, G. Andre // Journal of Physics: Condensed Matter. − 1995. − Vol.7. − P. 69−87

[22] Ouvrard, G. Synthesis and crystal structure of a new layered phase: The chromium hexatellurosilicate $Cr_2Si_2Te_6$ / G. Ouvrard, E. Sandre, E. Brec // Journal of Solid State Chemistry. − 1998. − Vol. 73. − Issue 1. − P.27−32.

[23] Williams, T. J. Magnetic correlations in the quasi−2D semiconducting ferromagnet $CrSiTe_3$/ T. J. Williams, A. A. Aczel e.a. // Physical Review B. − 2015. − Vol.92. − P.144404−144410.

[24] Chen,X. Strain−engineering of magnetic coupling in two−dimensional magnetic semiconductor $CrSiTe_3$: Competition of direct exchange interaction and superexchange interaction / X. Chen, J. Qi // Physical Letter A. − 2015. − Vol.379. − P.60−63.

[25] Siberchicot, B. Band structure calculation of ferromagnetic chromium tellurides $CrSiTe_3$ and $CrGeTe_3$ / B. Siberchicot, S. Jobic, V. Carteaux and P. Gressier // Journal of Physical Chemistry. − 1996. − Vol.100. − P. 5863−5867

[26] Tian, Y. Magneto−elastic coupling in a potential ferromagnetic 2D atomic crystal/ Y. Tian, M. Gray e.a. // 2D Mater. − 2016. − Vol.3. − P. 270−285.

[27] Carteaux, V. Magnetic structure of the new layered ferromagnetic chromium hexatellurosilicate $Cr_2Si_2Te_6$ / G. Ouvrard, V. Carteaux // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. − 1991. − Vol. 94. − Issue 1−2. − P.127−133.

[28] Ma, Y. Evidence of the Existence of Magnetism in Pristine VX_2 Monolayers (X = S, Se) and Their Strain−Induced Tunable Magnetic Properties / Y. Ma, Y. Dai, M. Guo // ACS Nano. − 2012. − Vol.6. − P.1695−1701.

[29] Ma, Y. Evidence of the existence of magnetism in pristine VX_2 monolayers (X=S, Se) and their strain−tunable magnetic properties / Y. Ma, Y. Dai e.a. // ACS Nano. − 2012. − Vol.6 − P.1695−1701.

[30] Zhang, W. −B. Pobust intrinsic ferromagnetism and haif seniconductivity in stable two−dimensional single−layer chromium trihalides / W.B. Zhang, Q. Qu, P. Zhu // Journal of Materials Chemistry C. − 2015. − Vol.3. − P. 12457−12468.

[31] Bevin, H. Layer−dependent ferromagnetism in a van der Waals crystal down to the monolyer limit / B. Huang, G. Clark // Nature. − 2017. − Vol. 546. − P.270−284.

[32] Hou, Y. S. Magnetization of Topological Surface States of Topological Insulators by Two−dimensional Ferromagnetism / Y. S. Hou and R. Q. Wu // Journal of High Energy Physics. − 2011. − Vol. 01. − No. 121. − P.1−39.

[33] Zhoung, H. L. Computational discovery of ferromagnetic semiconducting single−layer $CrSnTe_3$ / H. L. Zhuang, Y. Xie e.a. // Physical Review B. − 2015. − Vol.92. − P. 035407−035412.

[34] Cococcioni, M. Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the LDA+U method / M. Cococcioni and S. Gironcoli // Physical Review B. − 2005. − Vol.71. − P.035105−035120.

[35] Anisimov, V. I. Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I / V. I. Anisimov, J. Zaanen and O. K. Andersen // Physical Review B. – 1991. – Vol. 44. – P.943–954.

[36] Anisimov, V. I. Density–functional theory and NiO photoemission spectra / V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. A. Korotin //Physical Review B. – 1993. – Vol.48. – P.16929–16934.

[37] Tsubokawa, I. On the Magnetic Properties of Vanadium Sulfide and Selenide / I. Tsubokawa // Journal of the Physical Society of Japan. – 1958. – Vol.14. – No.2. – P.196–198.

[38] Hoschek, E. Vanadinselenide / E. Hoschek, W. Klemm // Zeitschrift fur anorganische und allgemeine Chemie. – 1939. – Vol.242. – Issue 1. – P.60–64.

[39] Biltz, W. Beitrage zur systematischen Verwandtschaftslehre.88.Uber das System Vanadium/Schwefel / W. Biltz, A. Kocher // Zeitschrift fur anorganischc und allgemeine Chemie. – 1939. – Band 241. – P.324–328.

[40] Lotgering, F. K. Solid solutions between ferromagnetic and antiferromagnetic compounds with NiAs structure / F. K. Lotgering, E. W. Gorter // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1957. – Vol.3. – Issues 3–4. – P.238–249.

[41] Vadkhiya, L. Magnetic and electronic properties of NiAs–type chromium chalcogenides / L. Vadkhiya, A. Dashora // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2010. – Vol.322. – P.2857–2867.

[42] Corliss, L. M. Magnetic Structure of Chromium Selenide / L. M. Corliss, N. Elliott, J. M. Hastings and R. L. Sass // Physical Review. – 1961. – Vol. 122. – Nu. 5. – P. 1402–1406.

[43] Wang, Q. H. Electronics and Optoelectronics of Two–Dimensional Transition metal Dichalcogenides / Q. H. Wang, K. Kalantar–Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman, M. S. Strano // Nature Nanotechnology. – 2012. – Vol.7. – P.699–712.

[44] Xu, M. Graphene–Like Two–Dimensional Materials / M. Xu, T. Liang, M. Shi, H. Chen // Chemistry Review. – 2013. – Vol.113. – P.3766–3798.

[45] Chhowalla, M. The Chemistry of Ultra–Thin Transition Metal Dichalcogenide Nanosheets / M. Chhowalla, H. S. Shin, G. Eda, L. J. Li, K. Loh, H. Zhang // Nature Chemistry. – 2013. – Vol.5. – P.263–275.

[46] Huang, X. Metal Dichalcogenide Nanosheets: Preparation, Properties and Applications / X. Huang, Z. Y. Zeng, H. Zhang // Chemistry Society Review. – 2013. – Vol.42. – P.1934–1946.

[47] Geim, A. K. Van der Waals Heterostructures / A. K. Geim, I. V. Grigorieva // Nature. – 2013. – Vol.499. – P.419–425.

[48] Wilson, J. A. The Transition Metal Dichalcogenides Disscussion and Interpretation of the Observed Optical, Electrical and Structural Properties / J. A. Wilson, A. D. Yoffe //Advances in Physics. – 1969. – Vol.18. – P.193–335.

[49] Bayliss, S. C. Reflectivity and Band Structure of 1T–VSe_2 / S. C. Bayliss, W. Y. Liang // Journal of Physics C: Solid State Physics. – 1984. – Vol.17. – P.2193–2202.

[50] Li, F. Versatile Electronic Properties of VSe_2 Bulk, Few–Layers, Monolayer, Nanoribbons, and Nanotubes: A Computational Exploration / F. Li, K. Tu, Z. Chen // The Journal of Physical Chemistry. – 2014. – Vol.118. – P.21264–21274.

[51] Ma,Y. Evidence of the Existence of Magnetism in Pristine VX_2Monolayers (X=S, Se) and Their Strai–Induced Tunable Magnetic Properties / Y. Ma, Y. Dai, M. Guo, Ch. Niu, Y. Zhu, B. Huang // ACS Nano. – 2012. – Vol.6. – No.2. – P.1695–1701.

[52] Hughes, H. P. Angle resolved photoemission from VSe_2 /H. P. Hughes, C. Webb and P. M. Williams // Journal of Physics C: Solid State Physics. – 1980. – Vol.13 – P.1125–1138.

[53] Fuh, H. R. Metal–insulator transition and the anomalous Hall effect in the layered magnetic materials VS_2 and VSe_2 / H. R. Fuh, B. Yan, S. C. Wu, C. Felser and C. R. Chang // New Journal of Physics. – 2016. – Vol.18. – P.113038–113047.

[54] Xu, K. Ultrathin Nanosheets of Vanadium Diselenide: A Metallic Two–Dimensional Material with Ferromagnetic Charge–Density–Wave Behavior / K. Xu, P. Chen, X. Li, Ch. Wu, Y. Guo, J. Zhao, X. Wu, Y. Xie // Angewandte Chemie International Edition. – 2013. – Vol.52. – P.10477–10481.

[55] Liu, J. Intrisic valley polarization of magnetic VSe_2 monolayers / J. Liu, W. –J. Hou, C. Cheng, H. –X. Fu, J. –T. Sun and S. Meng // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2017. – Vol.29. – P.255501–255509.

[56] Huang, P. R. Prediction of switchable half semiconductor in d^1 transition metal dichalcogenide monolayers / P. R. Huang, Y. He, H. K. Pal, M. Kindermann // arXiv:1501.00760v1. – 2015.

[57] Abdul Wasey, A. H. M. Quantum size effects in layered VX_2(X=S, Se, Te) materials: Manifestation of metal to semimetal or semiconductor transition / A. H. M. Abdul Wasey, S. Chakrabarty and G.P.Das // Science. – 2013. – Vol.4. – P.114–123.

[58] Chhowalla, M. The chemistry of two–dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets / M. Chhowalla, H. S. Shin, G. Eda, L. J. Li, K. P. Loh and H. Zhang // Nature Chemistry. – 2013. – Vol.5. – P.263–275.

[59] Boscher, N. D. Atmospheric pressure chemical vapour deposition of vandium deselenide thin films / N. D. Boscher, C. S. Blackman, C .J. Carmalt, I. P. Parkin, A. Garcia Prieto // Applied Surface Science. – 2007 – Vol.253. – Issue 14. – P.6041–6046.

[60] Hirahara, T. Large–Gap Magnetic Topological Heterostructure Formed by Subsurface Incorporation of a Ferromagnetic Layer / T. Hirahara, S. V. Eremeev // Nano Letters. – 2017. – Vol.17. – P.3493–3500.

[61] Отроков, М. М. Магнитное продолжение как эффективный способ получения фазы квантового аномального эффекта Холла в топологических изоляторах / М. М. Отроков, Т. В. Меньщикова, И. П. Русинов, М. Г. Вергниори, В. М. Кузнецов, Е. В. Чулков // Письма в ЖЭТФ. – 2017 – том 105. – вып.5. – с.275 – 281.

АНТИПЛАГИАТ
ТВОРИТЕ СОБСТВЕННЫМ УМОМ

Отчет о проверке на заимствования №1

Автор: tatiana.bezryadina@gmail.com / ID: 4417249
Проверяющий: (tatiana.bezryadina@gmail.com / ID: 4417249)

Отчет предоставлен сервисом «Антиплагиат»- http://www.antiplagiat.ru

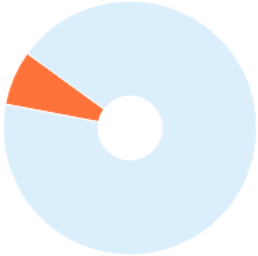
ИНФОРМАЦИЯ О ДОКУМЕНТЕ

№ документа: 5
Начало загрузки: 09.06.2018 09:14:44
Длительность загрузки: 00:00:01
Имя исходного файла: ВР
Размер текста: 1835 кБ
Символов в тексте: 70531
Слов в тексте: 8560
Число предложений: 773

ИНФОРМАЦИЯ ОБ ОТЧЕТЕ

Последний готовый отчет (ред.)
Начало проверки: 09.06.2018 09:14:46
Длительность проверки: 00:00:02
Комментарии: не указано
Модули поиска:

ЗАИМСТВОВАНИЯ	ЦИТИРОВАНИЯ	ОРИГИНАЛЬНОСТЬ
6,77%	0%	93,23%



Заимствования — доля всех найденных текстовых пересечений, за исключением тех, которые система отнесла к цитированиям, по отношению к общему объему документа.
Цитирования — доля текстовых пересечений, которые не являются авторскими, но система посчитала их использование корректным, по отношению к общему объему документа. Сюда относятся оформленные по ГОСТу цитаты; общеупотребительные выражения; фрагменты текста, найденные в источниках из коллекций нормативно-правовой документации.
Текстовое пересечение — фрагмент текста проверяемого документа, совпадающий или почти совпадающий с фрагментом текста источника.
Источник — документ, проиндексированный в системе и содержащийся в модуле поиска, по которому проводится проверка.
Оригинальность — доля фрагментов текста проверяемого документа, не обнаруженных ни в одном источнике, по которым шла проверка, по отношению к общему объему документа.
Заимствования, цитирования и оригинальность являются отдельными показателями и в сумме дают 100%, что соответствует всему тексту проверяемого документа.
Обращаем Ваше внимание, что система находит текстовые пересечения проверяемого документа с проиндексированными в системе текстовыми источниками. При этом система является вспомогательным инструментом, определение корректности и правомерности заимствований или цитирований, а также авторства текстовых фрагментов проверяемого документа остается в компетенции проверяющего.

№	Доля в отчете	Доля в тексте	Источник	Ссылка	Актуален на	Модуль поиска	Блоков в отчете	Блоков в тексте
[01]	1,46%	1,97%	Electronic and magnetic prop...	http://arxiv.org	26 Мар 2017	Модуль поиска Интернет	16	20
[02]	0,82%	1,26%	Особенности взаимодейств...	http://kirensky.ru	15 Янв 2018	Модуль поиска Интернет	7	14
[03]	0,95%	0,95%	М. М. Отроков, Т. В. Меньщ...	http://mathnet.ru	25 Июл 2017	Модуль поиска Интернет	6	6

Еще источников: 16
Еще заимствований: 3,55%