

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КИСЛОРОДА НА КВАНТОВЫЕ МАГНИТНЫЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОПРОВОДОВ Co НА РЕКОНСТРУИРОВАННЫХ АНИЗОТРОПНЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ $(1 \times 2)/\text{Au}(110)$ И $(1 \times 2)/\text{Pt}(110)$ : *ab initio*-ПОДХОД

Я. С. Кошелев <sup>a,b\*</sup>, Д. И. Бажанов <sup>a,c,d</sup>

<sup>a</sup> Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова  
119991, Москва, Россия

<sup>b</sup> Сколковский институт науки и технологий, инновационный центр «Сколково»  
121205, Москва, Россия

<sup>c</sup> Вычислительный центр им. А. А. Дородницына ФИЦ ИУ Российской академии наук  
119333, Москва, Россия

<sup>d</sup> Московский авиационный институт  
125993, Москва, Россия

Поступила в редакцию 10 мая 2017 г.,  
после переработки 13 апреля 2018 г.

Проведено теоретическое исследование *ab initio* квантовых магнитных свойств нанопроводов Co на чистых и реконструированных кислородом поверхностях  $(1 \times 2)/\text{Au}(110)$  и  $(1 \times 2)/\text{Pt}(110)$ . Структура и электронные конфигурации рассчитывались с помощью теории функционала электронной плотности. Получены большие значения магнитного момента атомов Co и энергий магнитной анизотропии как на чистых, так и на реконструированных кислородом поверхностях  $(1 \times 2)/\text{Au}(110)$  и  $(1 \times 2)/\text{Pt}(110)$ . Показано, что адсорбция атомов кислорода на подложку  $(1 \times 2)/\text{Au}(110)$  влияет на структурное расположение атомов нанопровода Co на этой подложке, а также увеличивает (на 1.91 мэВ на атом провода) энергию магнитной анизотропии. Адсорбция кислорода на поверхность Pt(110) существенно уменьшает энергию магнитной анизотропии нанопровода Co на ней (на 5.98 мэВ на атом). С помощью анализа парциальных плотностей состояний *d*-электронов и орбитальных моментов атомов провода показаны причины данных изменений. Методами равновесной термодинамики были определены температурные диапазоны состояний с наиболее низкой свободной поверхностной энергией. На основании этих данных и опубликованных ранее данных экспериментальных работ делается предположение о возможности экспериментального наблюдения исследуемых в данной работе структур.

DOI: 10.1134/S0044451018080011

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Наиболее подходящими структурами для магнитных устройств памяти являются системы, способные к сохранению сильного намагничивания в условиях влияния внешних магнитных полей, электрических токов и тепловых флуктуаций, а также системы, обладающие большими значениями энергии магнитной анизотропии. Сильную магнитную анизотропию, т. е. сильную зависимость магнитных

свойств от направления намагниченности, невозможно наблюдать в структурах, обладающих высокой симметрией, поэтому наиболее подходящими для исследования объектами являются системы со структурной анизотропией. В связи с этим, благодаря четко выраженному пространственному направлению, особый интерес для изучения представляют низкоразмерные системы, такие как нанопленки, нанопровода и цепочки атомов.

Для получения структур с высокой энергией магнитной анизотропии необходимо сильное спин-орбитальное взаимодействие одновременно с

\* E-mail: ys.koshelev@physics.msu.ru

большим магнитным моментом. Известно, что сильное спин-орбитальное взаимодействие характерно для «благородных» металлов, таких как Au, Pt, Pd [1]. Такие металлы используются в качестве подложек для роста магнитных анизотропных структур. Наибольший интерес для исследования представляют нанопровода из переходных  $3d$ -металлов, а полученные таким образом системы являются перспективными объектами с точки зрения обнаружения значительной магнитной анизотропии [2, 3]. За счет наличия большого количества неспаренных электронов на внешней орбитали, а также относительно низкой гибридизации внешних электронных оболочек атомы подобных структур имеют большие значения магнитных моментов и стабильны как в ферро-, так и в антиферромагнитных состояниях. Энергии перехода между этими состояниями могут варьироваться в широких пределах, что в явном виде доказывает кривая Бете–Слэйтера [4], представляющая собой зависимость энергии обменного взаимодействия от отношения межатомного расстояния и радиуса электронной оболочки. К такому же результату приводят и прямые теоретические расчеты [5]. Параллельно с нанопроводами из  $3d$ -металлов в настоящее время также исследуются провода из переходных  $4d$ - и  $5d$ -металлов на различных поверхностях, однако в сравнении с  $3d$ -металлами такие провода, в связи с большим перекрытием волновых функций, характеризуются существенно меньшими значениями магнитного момента [6, 7].

Из-за наличия направленной текстуры анизотропные поверхности являются хорошей подложкой для роста одномерных структур. Например, в работе [8] экспериментальными методами совместно с расчетами *ab initio* методами теории функционала электронной плотности показаны рост и стабильность при комнатной температуре нанопроводов Co на реконструированной поверхности  $(1 \times 2)/\text{Pt}(110)$ . Экспериментально показан рост проводов в траншеях поверхности в направлении  $[1\bar{1}0]$  с крайне слабым перемешиванием. В той же геометрии на поверхности Pd(110) в экспериментальном исследовании [9] наблюдались образование и сильная магнитная анизотропия нанопроводов и цепей атомов Co. В теоретической работе [10] методами теории функционала электронной плотности исследуются магнитные свойства цепей атомов Ni на реконструированной поверхности  $(1 \times 2)/\text{Au}(110)$ , где для энергии магнитной анизотропии удалось достичь значений 0.52 мэВ на атом цепи.

Стабильные низкоразмерные системы в виде нанопроводов могут быть также получены на вицинальных (ступенчатых) поверхностях [11]. Например, в экспериментальном исследовании [12] с помощью сканирующей туннельной микроскопии было обнаружено стабильное состояние нанопроводов Fe на вицинальной поверхности Au(111). В работах [13, 14] экспериментальными методами совместно с теоретическими расчетами *ab initio* показана возможность образования нанопроводов Fe на вицинальной поверхности Pt(997). В теоретических работах для нанопроводов на вицинальных поверхностях наблюдаются большие значения магнитных моментов и энергий магнитной анизотропии. Например, для нанопроводов Fe и Co на поверхности Pt(111) получены значения энергии магнитной анизотропии соответственно 1.7 мэВ и 4 мэВ на атом провода [15].

Для прецизионного управления магнитными свойствами и стабильностью низкоразмерных атомных структур могут использоваться сложные примесные системы. Адсорбция примеси на подложку или встраивание в структуру нанопровода или пленки изменяет химические связи атомов системы за счет изменения их локального окружения в пределах первой или второй координационных сфер. Изменение химической связи может приводить к изменению энергетической стабильности и магнитных свойств, в частности, энергии магнитной анизотропии [16–18]. Например, в экспериментальном исследовании [16] авторы развивают механизм прецизионного управления спиновым состоянием отдельных атомов комплекса гидрида кобальта на поверхности VN/Rh(111) с помощью атома водорода, расположенного на конце иглы атомно-силового микроскопа. В работе [17] с помощью магнитооптического эффекта Керра и эффекта рентгеновского магнитного кругового дихроизма при исследовании влияния различных адсорбатов на магнитные свойства пленок Fe на поверхности Ag(001) получено, что адсорбция газов O<sub>2</sub> и NO приводит к дестабилизации магнитной анизотропии пленки вне плоскости поверхности вследствие сильного влияния на спин-орбитальное взаимодействие атомов подложки, в то время как адсорбция H<sub>2</sub> не меняет магнитной анизотропии системы. Увеличение энергии магнитной анизотропии при наличии примеси выявлено в некоторых теоретических исследованиях. Например, в работе [18] показано, что  $(2 \times 1)$ -O-реконструкция кислородом поверхности Cu(210) приводит к существенному увеличению энергии магнитной анизотропии адсорбированного на нее нанопровода Co ввиду изменения величины

проекция углового орбитального момента атомов провода после адсорбции кислорода на поверхность.

Для настоящей работы основополагающими стали экспериментальные исследования чистых поверхностей Au(110) и Pt(110) [19], которые продемонстрировали возможность самопроизвольной  $(1 \times 2)$ -реконструкции поверхностей с образованием траншей в направлении  $[1\bar{1}0]$ . Данные траншеи на рассматриваемых поверхностях являются потенциальным направлением роста низкоразмерных структур — нанопроводов [8]. Экспериментальные работы по окислению поверхностей  $(1 \times 2)/\text{Au}(110)$  и  $(1 \times 2)/\text{Pt}(110)$  [20, 21] демонстрируют наличие стабильной хемсорбционной фазы оксида вдоль траншей, которая сохраняет данные траншеи и выделенное ими направление. Эта особенность оказывается крайне удобной для проведения теоретического исследования влияния локального окружения кислородом атомов нанопровода на его магнитные свойства. В качестве материала нанопровода был выбран кобальт, поскольку теоретические и экспериментальные исследования показывают, что среди переходных  $3d$ -металлов для атомов данного элемента характерны большие значения магнитного момента и энергии магнитной анизотропии на различных подложках [2, 22].

Предваряя результаты технически сложного эксперимента, теоретические квантовомеханические расчеты *ab initio* являются необходимым инструментом. Однако их результаты могут описать лишь микроскопические характеристики системы, которые, по своей сути, справедливы строго при температуре  $T = 0$  К и давлении  $p = 0$ . Это значит, что они не учитывают эффектов, возникающих вследствие действия температуры и давления, которые в реальном эксперименте могут оказывать существенное влияние на стабильность исследуемых структур. Для описания наноразмерных конфигураций при физически реализуемых температурах и давлениях необходимо использовать термодинамическую теорию, в которой полученные из квантовомеханических расчетов данные могут использоваться как входные [23]. Подобный подход демонстрирует большие успехи при теоретическом изучении адсорбции газов на различные поверхности [24].

## 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1. Теория функционала электронной плотности

Для расчетов методами теории функционала электронной плотности был использован программ-

ный пакет VASP [25]. Все поверхности моделировались в виде суперячейки, состоящей из 7 слоев подложки, в которой нижние слои были закреплены. По вертикали повторяемые структуры были разделены вакуумным слоем толщиной не менее  $12 \text{ \AA}$  для исключения их взаимодействия со своими образами ввиду наличия периодических граничных условий. Теоретические расчеты поверхностей и нанопроводов на них проводились с использованием базиса плоских волн. Для всех исследуемых систем обменно-корреляционное взаимодействие и PAW-потенциалы (projector augmented waves) описывались с помощью обобщенного градиентного приближения (generalized gradient approximation, GGA) [26] с энергией обрезания базиса плоских волн 400 эВ. Расчеты в зоне Бриллюэна осуществлялись в  $k$ -сетке размерности  $6 \times 12 \times 1$ , построенной методом Монкхорста–Пака [27]. Динамическая релаксация атомов проводилась до того момента, когда остаточные силы, действующие на ионы системы, становились меньше  $0.01 \text{ эВ/\AA}$ . Релаксация электронных состояний проводилась с точностью  $10^{-4}$  эВ для полной энергии системы. Расчеты энергии магнитной анизотропии проводились с учетом спин-орбитального взаимодействия, а ее величина оценивалась как разность полных внутренних энергий системы в случае намагничивания по легкой и тяжелой осям в приближении фиксированной зарядовой плотности.

Для учета локализованной структуры  $d$ -оболочек атомов Co был использован GGA + U-подход [28]. Результаты расчетов высокоразмерных систем показывают совпадение с экспериментальными данными при значениях  $U$  порядка нескольких единиц электронвольт [29]. В частности, для 3D-оксида CoO согласованность расчетов с экспериментальными данными обеспечивает значение  $U_{eff} = U - J = 3.3$  эВ, где  $U$  и  $J$  — сферически-усредненные матричные элементы экранированного кулоновского электрон-электронного взаимодействия [28]. Как показало исследование сверхтонких пленок ZnO, NiO, TiO<sub>2</sub> [30], понижение размерности (3D  $\rightarrow$  2D) приводит к уменьшению необходимого для согласования с экспериментом значения  $U$ . В настоящей работе рассматривается квазиодномерный оксид, поэтому, основываясь на соображениях размерности структур, а также на опыте аналогичных работ, наиболее полно описанном в работе [31], для обеспечения высокой точности расчетов мы выбрали значение  $U_{eff} = U - J = 1$  эВ,  $U = 1.92$  эВ.

В работе рассматриваются два вида сцепления: ферромагнитное ( $\uparrow\uparrow$ ) и антиферромагнитное ( $\uparrow\downarrow$ ),

что позволяет оценить степень вырождения систем. Все остальные сцепления не учитываются ввиду более низкой симметрии и существенного усложнения расчетов.

Молекула кислорода для термодинамического исследования рассчитывалась в суперячейке в виде куба со сторонами  $10 \text{ \AA}$  с помощью того же GGA-функционала, который использовался для расчета исследуемых систем. Это обеспечило близкую сходимость термодинамических кривых окисления поверхностей без нанопровода (не представлены в тексте работы) с опубликованными теоретическими данными по поверхностям  $(1 \times 2)/\text{Au}(110)$  [32] и  $(1 \times 2)/\text{Pt}(110)$  [33, 34]. Стоит отметить, что методы атомистической термодинамики, описанные далее, чувствительны к точности входных квантовомеханических данных, поэтому сходимость результатов, полученных в том числе из теории функционала электронной плотности, с результатами уже опубликованных работ свидетельствует о достоверности расчетных методов.

## 2.2. Термодинамическое исследование

Аппарат проведенного в настоящей работе термодинамического исследования базируется на теории термодинамики низкоразмерных систем на основе квантовомеханических расчетов (first principles atomistic thermodynamics [23]), применяемой для исследования адсорбции газов на различные поверхности. Целью проводимого термодинамического исследования является установление температурных диапазонов при различных физически реализуемых давлениях, в которых рассматриваемые в данной работе структуры принципиально могут быть получены экспериментально. Стабильность систем определяется по фазовым диаграммам, для построения которых были использованы расчеты методами теории функционала электронной плотности, а также термодинамические методы.

Для определения относительной энергетической стабильности исследуемых структур ключевым параметром является свободная поверхностная энергия

$$\gamma = \frac{1}{2A} \left[ G_{surf} - \sum_i N_i \mu_i(T, p_i) \right],$$

рассчитываемая на единицу площади поверхности  $A$  для систем с числом атомов каждого сорта  $N_i$  и их химическим потенциалом  $\mu_i$ . В данной работе при

рассмотрении относительной стабильности в выражениях для разностей свободных энергий Гиббса,

$$\Delta G_{surf} = \Delta E_{surf}^{tot} + \Delta F_{vib} - T \Delta S_{conf} + p \Delta V,$$

пренебрегается разностью колебательных поправок  $\Delta F_{vib}$ , а также изменениями конфигурационной энтропии  $\Delta S_{conf}$  и объема  $\Delta V$ . При рассмотрении относительной стабильности систем это позволяет заменить величины свободной энергии Гиббса поверхностей их полной внутренней энергией  $E_{surf}^{tot}$ . Подобный подход существенно упрощает расчеты, не внося при этом физически значимых ошибок, что доказывается, например, в работах [23, 24]. С помощью сравнения свободных поверхностных энергий состояний определяется относительная термодинамическая стабильность систем, т.е. сравниваются свободные поверхностные энергии различных состояний и определяется наиболее энергетически выгодное. В данной работе рассматриваются следующие состояния.

1. Чистая поверхность с нанопроводом  $\text{Co}$  ( $\text{MeCo}$ ), где  $\text{Me}$  — металл подложки. В этом случае свободная поверхностная энергия задается как

$$\begin{aligned} \gamma_{\text{MeCo}}(T) &= \frac{1}{2A} (E_{\text{MeCo}}^{tot} - N_{\text{Me}} \mu_{\text{Me}} - N_{\text{Co}} \mu_{\text{Co}}) = \\ &= \frac{1}{2A} [E_{\text{MeCo}}^{tot} - N_{\text{Me}} \mu_{\text{Me}} - N_{\text{Co}} (E_{\text{Co}}^{tot} + \Delta \mu_{\text{Co}})]. \end{aligned} \quad (1)$$

2. Окисленная поверхность с нанопроводом  $\text{Co}$  ( $\text{MeCoO}$ ). В этом случае свободная поверхностная энергия равна

$$\begin{aligned} \gamma_{\text{MeCoO}}(T, p) &= \\ &= \frac{1}{2A} (E_{\text{MeCoO}}^{tot} - N_{\text{Me}} \mu_{\text{Me}} - N_{\text{Co}} \mu_{\text{Co}} - N_{\text{O}} \mu_{\text{O}}) = \\ &= \frac{1}{2A} [E_{\text{MeCoO}}^{tot} - N_{\text{Me}} \mu_{\text{Me}} - N_{\text{Co}} (E_{\text{Co}}^{tot} + \Delta \mu_{\text{Co}}) - \\ &\quad - N_{\text{O}} (E_{\text{O}_2}^{tot}/2 + \Delta \mu_{\text{O}})]. \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь  $\mu_{\text{Me}} = \mu_{\text{Me}}(T, p)$ ,  $N_{\text{Me}}$ ,  $\mu_{\text{Co}} = \mu_{\text{Co}}(T, p)$ ,  $N_{\text{Co}}$  и  $\mu_{\text{O}} = \mu_{\text{O}}(T, p)$ ,  $N_{\text{O}}$  — соответственно химические потенциалы и количество атомов в суперячейке металла подложки, кобальта и кислорода,  $A$  — площадь суперячейки,  $E_{\text{MeCo}}^{tot}$  и  $E_{\text{MeCoO}}^{tot}$  — полные внутренние энергии структур, получаемые напрямую из квантовомеханических расчетов методами теории функционала электронной плотности. За нормировку химических потенциалов  $\mu_{\text{Co}}$  и  $\mu_{\text{O}}$  берутся соответственно полная внутренняя энергия атома кобальта в кристаллической решетке,  $E_{\text{Co}}^{tot}$ , и половина полной внутренней энергии молекулы кислорода,  $E_{\text{O}_2}^{tot}/2$ . В

данной модели для упрощения описания результатов химический потенциал кобальта считается постоянным, т. е. пренебрегается его зависимостью от давления и температуры. Данная зависимость варьируется в пределах  $0.005 \text{ эВ}/\text{Å}^2$ , следовательно, пренебрежимо мала. В качестве  $p$  обозначено парциальное давление молекулярного кислорода, которое, в пренебрежении парциальным давлением паров кобальта и металла подложки, есть общее давление в системе. Описанный подход с аналогичными приближениями был применен, например, в работе [35] для исследования особенностей образования пленок оксида никеля на поверхности Rh(111).

Слагаемое  $-N_{\text{Me}}\mu_{\text{Me}}/2A$  в одном и том же виде входит в выражения (1) и (2) для свободных поверхностных энергий состояний. Поэтому для определения состояния системы с минимальной поверхностной энергией на одном графике строятся зависимости приведенной поверхностной энергии

$$\Gamma_s(T, p) = \gamma_{\text{state}}(T, p) + N_{\text{Me}}\mu_{\text{Me}}(T, p)/2A$$

от нормированного химического потенциала кислорода  $\Delta\mu_{\text{O}}(T, p)$ . Здесь  $\gamma_{\text{state}} = \gamma_{\text{MeCo}}, \gamma_{\text{MeCoO}}$ . Для любого его фиксированного значения наиболее стабильной будет система с минимальным значением  $\Gamma_s(T, p)$ , так как минимум значения  $\Gamma_s(T, p)$  соответствует минимуму свободной поверхностной энергии  $\gamma_{\text{state}}(T, p)$ . Для удобства сравнения и интерпретации на одном графике диаграммы для разных поверхностей строятся таким образом, что все отображаемые приведенные поверхностные энергии  $\Gamma_s(T, p)$  нормируются на значения энергий соответствующих чистых поверхностей с проводом, так что это состояние в обоих случаях берется за нулевое значение. Температурные шкалы, соответствующие оси химического потенциала кислорода при давлениях сверхвысокого вакуума и атмосферном, построены на основании экспериментальных данных термодинамических таблиц JANAF [36] в приближении модели идеального газа:

$$\Delta\mu_{\text{O}}(T, p) = \frac{1}{2} \left[ \frac{\Delta H_{\text{O}_2}^0 - TS_{\text{O}_2}^0}{N_A} + k_B T \ln \frac{p_{\text{O}_2}}{p^0} \right], \quad (3)$$

где давление стандартного состояния  $p^0 = 0.1 \text{ МПа}$  ( $\sim 1 \text{ атм}$ ), а  $\Delta H_{\text{O}_2}^0$  и  $S_{\text{O}_2}^0$  — соответственно удельные энтальпия и энтропия молекулярного кислорода,  $N_A$  — число Авогадро.

Стоит отметить, что используемая модель построена на теории равновесных термодинамических систем, т. е. рассматривает состояния при  $t \rightarrow \infty$  и не учитывает кинетики процессов. Таким обра-

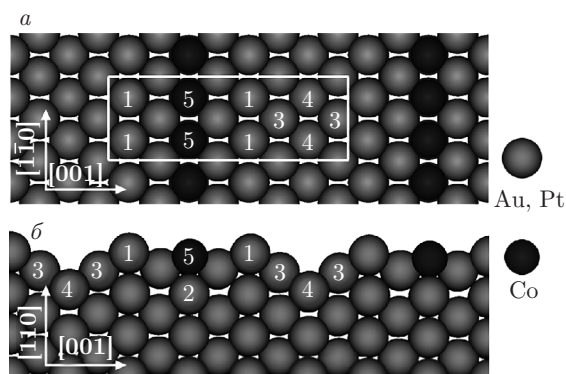
зом, выводы о стабильности становятся справедливы лишь в тот момент, когда такие структуры удается получить экспериментально либо при их самопроизвольном кинетически разрешенном образовании, либо при непосредственном прецизионном конструировании таких систем. В таком случае аппарат термодинамики гарантирует, что состояние с наименьшей энергией самопроизвольно не перейдет в любое другое из рассматриваемых. В данной работе это и подразумевается под стабильностью.

Из исследований методами сканирующей туннельной микроскопии, а также методами температурной десорбции определяются температурные диапазоны, в которых системы Me и MeO испытывают самопроизвольное образование и наблюдаются экспериментально. На этих поверхностях путем прецизионного расположения атомов нанопровода Co возможно экспериментальное получение поверхностей с нанопроводом [37]. Таким образом гарантируется, что все рассматриваемые с помощью аппарата термодинамики системы потенциально могут быть созданы. Поэтому с помощью опубликованных экспериментальных данных по системам Me и MeO и на основании определенной относительной стабильности состояний можно делать выводы о температурных диапазонах абсолютной стабильности рассматриваемых состояний и о возможности наблюдать их в эксперименте.

### 3. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На первом этапе было проведено теоретическое исследование особенностей образования и магнитных свойств нанопроводов Co на чистых поверхностях  $(1 \times 2)/\text{Au}(110)$  и  $(1 \times 2)/\text{Pt}(110)$ . В обоих случаях, ввиду наличия на реконструированных поверхностях структурной анизотропии, нанопровод формировался в траншеях. Для чистых поверхностей получено, что атомам нанопровода энергетически выгодно располагаться в ГЦК-узлах поверхности (рис. 1).

Самосогласованный спин-поляризованный расчет электронной структуры нанопровода показал, что для обеих поверхностей энергетически выгодным (на  $0.11 \text{ эВ}$  на атом провода для системы Co/Au(110) и на  $0.16 \text{ эВ}$  для системы Co/Pt(110)) оказалось ферромагнитное сцепление атомов нанопровода. Во всех случаях было обнаружено высокое значение локального магнитного момента нанопровода: в случае ферромагнитного сцепления на поверхностях  $(1 \times 2)/\text{Au}(110)$  и  $(1 \times 2)/\text{Pt}(110)$  его зна-

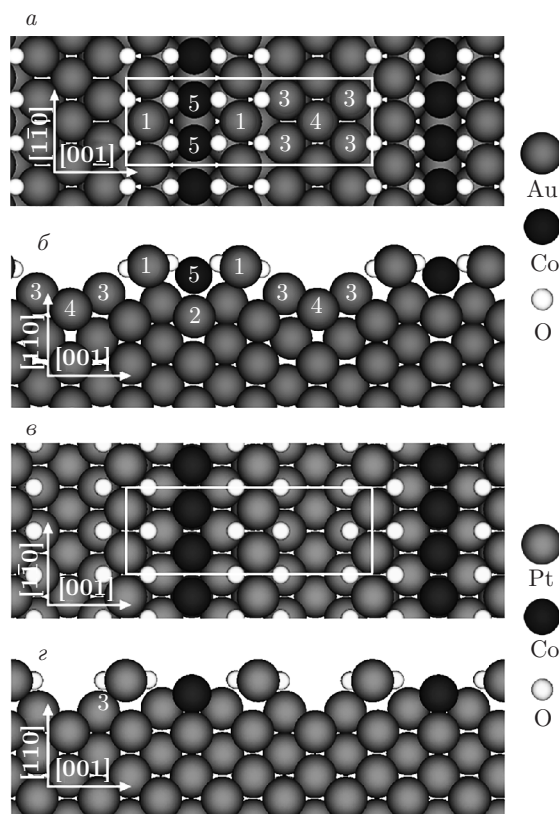


**Рис. 1.** Расположение нанопровода Co в ГЦК-позициях на чистых  $(1 \times 2)$ -реконструированных подложках  $(1 \times 2)/\text{Au}(110)$  и  $(1 \times 2)/\text{Pt}(110)$ . Вид сверху (а) и сбоку (б). Прямоугольной рамкой обозначена используемая в расчетах элементарная суперячейка. Цифрами 1–5 пронумерованы атомы провода и поверхности, при этом одинаковые цифры обозначают атомы, расположенные в идентичных, с точки зрения симметрии, позициях

чение в расчете на один атом нанопровода Co составило соответственно  $1.94\mu_B$  и  $2.13\mu_B$ .

Вторым шагом стало проведение теоретического исследования особенностей образования и магнитных свойств нанопроводов Co на окисленных поверхностях  $(1 \times 2)\text{-}2\text{O}/\text{Au}(110)$  и  $(1 \times 2)\text{-}2\text{O}/\text{Pt}(110)$ . Из структуры окисленной реконструированной поверхности, а также из результатов расчетов следует, что, как и в случае чистой поверхности, нанопроводу Co энергетически выгодно формироваться в траншеях вдоль направления  $[1\bar{1}0]$ .

Анализ возможных позиций расположения атомов нанопровода и спин-поляризованные энергетические расчеты показали, что на окисленной поверхности  $(1 \times 2)\text{-}2\text{O}/\text{Au}(110)$  нанопроводу Co энергетически выгоднее (на  $0.95$  эВ на атом провода) формировать кислородный мост (рис. 2а,б), чем располагаться в ГЦК-узлах поверхности. В этом случае энергетически более выгодным оказывается ферромагнитное сцепление, а разница энергий с антиферромагнитным состоянием мала и составляет около  $0.09$  эВ на атом провода. В обоих состояниях получены большие значения локального магнитного момента нанопровода Co в расчете на один атом:  $+2.08\mu_B$  для ферромагнитного состояния и  $\pm 2.05\mu_B$  в случае антиферромагнитного. При этом отчетливо заметно изменение геометрии приповерхностных слоев (формирование молекулярного слоя) вследствие сильной релаксации атомов подложки, расположенных вблизи атомов провода (рис. 2а,б). По сравнению с чистой поверхностью (см. рис. 1) атомы провода 5 не изменяют своего положения, ато-



**Рис. 2.** Расположение нанопровода Co: в позиции кислородного моста на окисленной 1 монослоем поверхности  $(1 \times 2)\text{-}2\text{O}/\text{Au}(110)$  вид сверху (а) и сбоку (б); в ГЦК-позиции на окисленной 1 монослоем поверхности  $(1 \times 2)\text{-}2\text{O}/\text{Pt}(110)$  вид сверху (в) и сбоку (г). Прямоугольными рамками обозначены используемые в расчетах элементарные суперячейки. Цифрами 1–5 пронумерованы атомы провода и поверхности, при этом одинаковые цифры обозначают атомы, расположенные в идентичных, с точки зрения симметрии, позициях

мы подложки 2 поднимаются на  $0.3 \text{ \AA}$  в направлении  $[110]$ , атомы подложки 4 поднимаются в том же направлении на  $0.5 \text{ \AA}$ . Атомы подложки 1 сдвигаются в сторону провода в направлении  $[001]$  на  $1.1 \text{ \AA}$  и поднимаются в направлении  $[110]$  на  $0.8 \text{ \AA}$ . Атомы подложки 3 сдвигаются в сторону провода в направлении  $[001]$  на  $0.2 \text{ \AA}$  и поднимаются в направлении  $[110]$  на  $0.3 \text{ \AA}$ .

На окисленной поверхности  $(1 \times 2)\text{-}2\text{O}/\text{Pt}(110)$  размещение нанопровода в ГЦК-узлах поверхности (рис. 2в,г) является энергетически более выгодным (на  $0.33$  эВ на атом провода), чем формирование кислородного моста. В этом случае энергетически более выгодным оказывается ферромагнитное сцепление атомов нанопровода Co, однако разница энергий с антиферромагнитным состоянием мала и со-

Таблица. Магнитные свойства нанопроводов Co на поверхностях  $(1 \times 2)/\text{Au}(110)$  и  $(1 \times 2)/\text{Pt}(110)$ 

Позиция	Сцепление	Энергия магнитной анизотропии, $E_{MA}$ , мэВ	Ось легкого намагничивания	Ось трудного намагничивания	Локальный магнитный момент, $M_s$ , $\mu_B$
Чистая поверхность $(1 \times 2)/\text{Au}(110)$					
ГЦК	FM	1.04	[001]	$[1\bar{1}0]$	1.94
Чистая поверхность $(1 \times 2)/\text{Pt}(110)$					
ГЦК	FM	9.43	$[1\bar{1}0]$	[110]	2.13
Окисленная поверхность $(1 \times 2)/\text{Au}(110)$					
Мост	FM	2.95	[001]	[110]	2.08
Окисленная поверхность $(1 \times 2)/\text{Pt}(110)$					
ГЦК	FM	3.45	[001]	[110]	1.99

ставляет 0.07 эВ на атом провода.

Важным этапом исследования магнитных свойств нанопроводов Co на поверхностях  $(1 \times 2)/\text{Au}(110)$  и  $(1 \times 2)/\text{Pt}(110)$  является проведение расчетов энергии магнитной анизотропии и направлений осей легкого и трудного намагничивания как для чистых, так и для реконструированных кислородом поверхностей  $(1 \times 2)/\text{Au}(110)$  и  $(1 \times 2)/\text{Pt}(110)$ . Расчеты проводились для энергетически более выгодных позиций нанопровода и магнитных сцеплений атомов в нем. В каждом случае направление намагничивания задавалось по одной из трех взаимно перпендикулярных осей, две из которых лежали в плоскости поверхности, а третья была перпендикулярна ей. В таблице представлены результаты расчетов магнитных свойств атомов Co в различных позициях на чистых и реконструированных кислородом поверхностях  $(1 \times 2)/\text{Au}(110)$  и  $(1 \times 2)/\text{Pt}(110)$ .

Из результатов расчетов следует, что адсорбция атомов кислорода на подложку  $(1 \times 2)/\text{Au}(110)$  не изменяет направления оси легкого намагничивания, однако изменяет ось трудного намагничивания с направления  $[1\bar{1}0]$  вдоль провода на направление [110], перпендикулярное поверхности. В то же время окисление поверхности приводит к увеличению энергии магнитной анизотропии атомов нанопровода от значения 1.04 мэВ в расчете на один атом провода для чистой поверхности  $(1 \times 2)/\text{Au}(110)$  до значения 2.95 мэВ для окисленной поверхности.

Адсорбция кислорода на поверхность  $(1 \times 2)/\text{Pt}(110)$  изменяет ось легкого намагни-

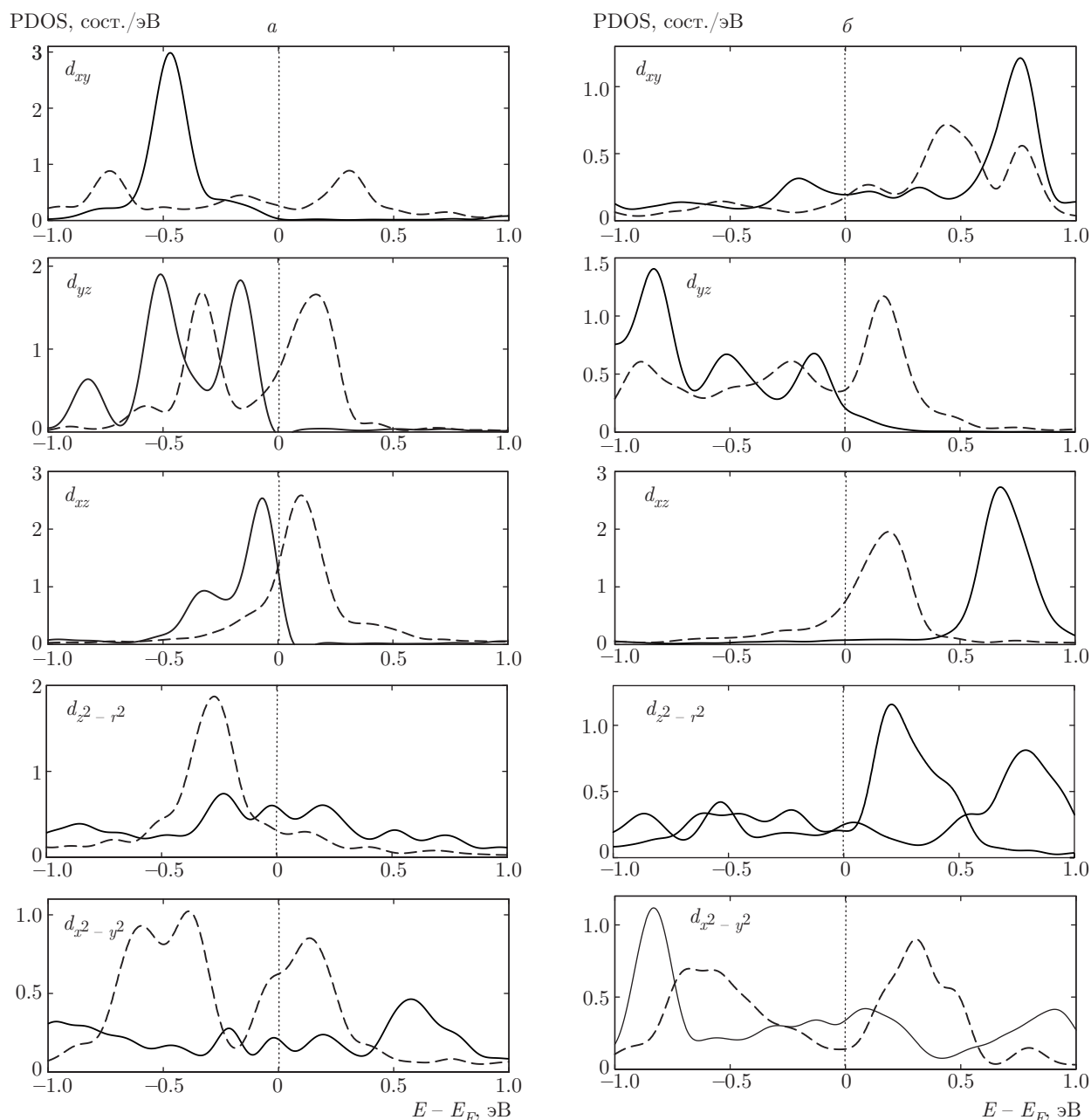
чивания с направления  $[1\bar{1}0]$  вдоль провода на направление [001] в плоскости поверхности перпендикулярно проводу, а ось трудного намагничивания своего направления не меняет. В то же время окисление поверхности приводит к существенному уменьшению энергии магнитной анизотропии атомов нанопровода от значения 9.43 мэВ на атом для чистой поверхности  $(1 \times 2)/\text{Pt}(110)$  до значения 3.45 мэВ для окисленной поверхности.

Таким образом, показано (см. таблицу), что присутствие примесных атомов (атомов кислорода) на поверхностях  $(1 \times 2)/\text{Au}(110)$  и  $(1 \times 2)/\text{Pt}(110)$  может приводить как к увеличению, так и к уменьшению энергии магнитной анизотропии атомов нанопровода Co, а также к изменению направления осей легкого и трудного намагничивания; при этом значения магнитного момента остаются схожими.

Изменение магнитной анизотропии нанопровода может быть проанализировано с помощью теории возмущений. В рамках данной теории показано [38], что значение энергии магнитной анизотропии как разности энергий двух основных состояний с различными направлениями намагничивания описывается возмущением второго порядка вида

$$E_{MA} = E_i - E_j \approx \xi^2 \sum_{o,u} \frac{|\langle \psi_u | L_j | \psi_o \rangle|^2 - |\langle \psi_u | L_i | \psi_o \rangle|^2}{\varepsilon_u - \varepsilon_o}, \quad (4)$$

$i, j = x, y, z$ . Здесь  $\psi_o$  и  $\psi_u$  — соответственно занятые и незанятые состояния,  $L_i$  и  $L_j$  — операторы проекций момента импульса,  $\varepsilon_o$  и  $\varepsilon_u$  — энер-

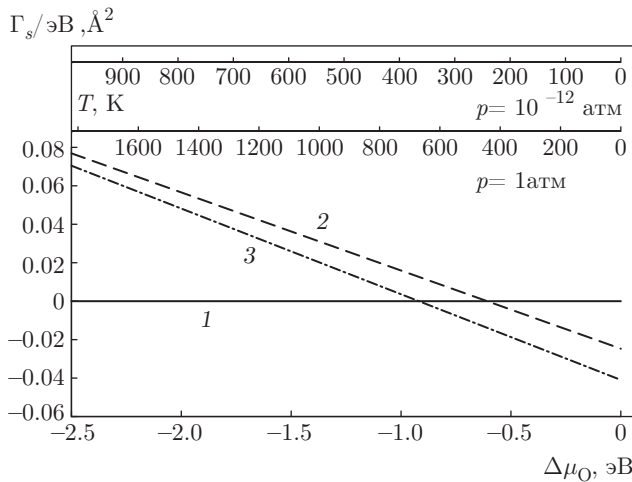


**Рис. 3.** Графики парциальных плотностей электронных состояний (PDOS) со спином вниз  $d$ -орбиталей атомов Co вблизи уровня Ферми на чистых (штриховые кривые) и окисленных (сплошные кривые) поверхностях Co/Au(110) (а) и Co/Pt(110) (б)

гии соответственно занятых и незанятых состояний,  $\xi$  — усредненный параметр спин-орбитального взаимодействия. Для установления причин изменения магнитной анизотропии атомов нанопровода при адсорбции кислорода на подложку было исследовано изменение плотности  $d$ -состояний атомов Co в окрестности энергии Ферми. Изменение состояний

вблизи уровня Ферми может существенно изменять значения слагаемых в формуле (4). Изменение матричных элементов, согласно тому же выражению, приводит к изменению направления осей легкого и трудного намагничивания, а также является причиной изменения энергии магнитной анизотропии. На рис. 3 и 4 представлены парциальные плотности со-





**Рис. 4.** Графики зависимостей приведенной поверхностной энергии  $\Gamma_s$  от химического потенциала кислорода для систем с нанопроводом Co на подложках  $(1 \times 2)/\text{Au}(110)$  и  $(1 \times 2)/\text{Pt}(110)$  с температурными осями, соответствующими давлениям сверхвысокого вакуума и атмосферному: кривая 1 — чистые поверхности Au(100) и Pt(110); кривые 2 и 3 — окисленные поверхности соответственно  $2\text{O}/\text{Au}(110)$  и  $2\text{O}/\text{Pt}(110)$

стояний электронов  $d$ -оболочек атомов Co на чистых и окисленных поверхностях  $(1 \times 2)/\text{Au}(110)$  и  $(1 \times 2)/\text{Pt}(110)$ .

В случае с системой Co/Au(110), согласно формуле (4), для чистой поверхности основной вклад в энергию магнитной анизотропии вносят сцепления занятых состояний  $d_{z^2-r^2}$  и  $d_{x^2-y^2}$  с незанятыми  $d_{yz}$ -состояниями через матричные элементы  $\langle z^2 - r^2 | L_x | yz \rangle$  и  $\langle x^2 - y^2 | L_x | yz \rangle$ . Также, благодаря сильному сцеплению занятых  $d_{x^2-y^2}$  и незанятых  $d_{xy}$  состояний, наблюдается анизотропия в плоскости поверхности, поскольку соответствующий матричный элемент  $\langle x^2 - y^2 | L_z | xy \rangle$ , отвечающий состоянию с намагниченностью перпендикулярно поверхности [38], понижает энергию этого состояния до значения, лежащего в диапазоне между энергиями с намагниченностью в плоскости поверхности. Окисление поверхности ведет к полному исчезновению незанятых  $d_{xy}$ -состояний, т. е. к уменьшению значения матричного элемента  $\langle x^2 - y^2 | L_z | xy \rangle$  и, следовательно, к увеличению энергии состояния с намагниченностью перпендикулярно поверхности [38]. В связи с этим тип магнитной анизотропии изменяется на анизотропию вне плоскости поверхности ввиду изменения оси трудного намагничивания на ось, перпендикулярную поверхности ([110]), а энергия магнитной анизотропии увеличивается из-за уменьшения вычитаемого слагаемого в формуле (4).

Изменение энергии магнитной анизотропии для системы Co/Au(110) качественно согласуется с формулой Бруно [39]. Максимальные значения орбитального магнитного момента нанопровода Co как на чистой ( $m_{l,\text{Co}} = 0.22\mu_B$ ), так и на окисленной ( $m_{l,\text{Co}}^{\text{O}} = 0.16\mu_B$ ) поверхностях Au(110) соответствуют намагниченности в направлении легкой оси [001]. Также, согласно модели Бруно, энергия магнитной анизотропии системы пропорциональна разнице орбитальных магнитных моментов нанопровода при намагничивании вдоль легкой и трудной осей:

$$E_{MA} = -\frac{\xi_{\text{Co}}}{4\mu_B} \Delta m_{l,\text{Co}}.$$

Анализ поведения орбитальных моментов атомов провода Co показал, что  $\Delta m_{l,\text{Co}} = 0.06\mu_B$  для чистой поверхности и  $\Delta m_{l,\text{Co}}^{\text{O}} = 0.09\mu_B$  для окисленной поверхности, что качественно показывает увеличение энергии магнитной анизотропии при окислении поверхности. Количественно, однако, модель Бруно не очень хорошо описывает изменение магнитной анизотропии системы ввиду наличия спин-орбитального сцепления провода с подложкой [40]:

$$\Delta m_{l,\text{Co}}^{\text{O}} / \Delta m_{l,\text{Co}} = 1.38 \neq E_{MA}^{\text{O}} / E_{MA} = 2.84.$$

В случае с системой Co/Pt(110) тщательный анализ поведения орбитальных магнитных моментов атомов провода Co и окружающих его атомов подложки Pt показывает, что при намагничивании провода происходит спиновая поляризация атомов подложки. Орбитальные магнитные моменты  $m_{l,\text{Pt}}$  ближайших к проводу атомов платины оказываются больше, чем орбитальный магнитный момент  $m_{l,\text{Co}}$  атомов нанопровода. Это вносит существенный вклад в магнитную анизотропию системы [41] и не может быть учтено в анализе парциальных плотностей, построенном на модели парного взаимодействия атомов провода между собой [38], что было подтверждено в данном исследовании. Рассматривая намагничивание только атомов кобальта, мы можем ожидать, что легкая ось не меняет своего направления с  $[1\bar{1}0]$  по причине сильного сцепления занятых  $d_{x^2-y^2}$ -состояний с незанятыми  $d_{xz}$ -состояниями через матричный элемент  $\langle x^2 - y^2 | L_y | xz \rangle$ , увеличивающийся при окислении подложки (см. рис. 3б). Эти ожидания неверны, поскольку легкая ось меняет свое направление на [001] (см. таблицу), поэтому дальнейший анализ матричных элементов не приводит к какому-либо значащему описанию поведения магнитной анизотропии системы. Рассмотрение намагничивания атомов нанопровода Co совместно с атомами подложки Pt, на-

против, приводит к достоверным результатам. Для чистой поверхности Pt(110) поляризация подложки наиболее выражена в случае намагничивания по оси  $[1\bar{1}0]$ , где орбитальные магнитные моменты атомов Pt превышают таковой для атомов провода почти на порядок ( $m_{l,Pt} = 0.10\mu_B$  для Pt по сравнению с  $m_{l,Co} = 0.02\mu_B$  для Co), а суммарный орбитальный момент поверхностного слоя системы максимален. Это обуславливает положение легкой оси по направлению  $[1\bar{1}0]$  в полном соответствии с формулой Бруно [39]. В то же время атомы окисленной подложки Pt(110) поляризуются существенно слабее чистой, что в совокупности с сохранением значения орбитального магнитного момента атомов провода ведет к уменьшению энергии магнитной анизотропии. Суммарный магнитный момент системы в этом случае максимален для намагничивания вдоль оси  $[001]$ , что обуславливает положение оси легкого намагничивания в этом направлении.

Заключительным этапом исследования стало проведение термодинамических расчетов. В работе [19] были изучены температурные диапазоны стабильности  $(1 \times 2)$ -реконструированных поверхностей Au(110) и Pt(110). В условиях сверхвысокого вакуума разрушение реконструированной поверхности  $(1 \times 2)/Au(110)$  наблюдалось по разным литературным данным при температуре от 650 до 753 К, а поверхности  $(1 \times 2)/Pt(110)$  — от 855 до 1080 К. Разрушение окисленных систем  $(1 \times 2)-2O/Au(110)$  и  $(1 \times 2)-2O/Pt(110)$  наблюдалось при чуть более низких температурах [20, 21]. Система в виде Co в траншеях чистой поверхности Pt(110) наблюдалась экспериментально при комнатной температуре в условиях сверхвысокого вакуума [8]. Также при повышенных температурах в исследуемых системах возможно перемешивание, в результате чего атомы Co могут опускаться в приповерхностные слои подложки. Данный механизм хорошо изучен для чистой поверхности  $(1 \times 2)/Pt(110)$ , на которой диффузия Co происходит при отжиге до 600 К [42]. Теоретическое исследование этих процессов представляет собой отдельную кинетическую задачу. Указанные данные используются для сравнения и определения верхних температурных границ при определении стабильности исследуемых структур.

На первом этапе термодинамического исследования были определены энергии связи Co с чистой и окисленной поверхностями. Согласно полученным из расчетов результатам, атомы кобальта связываются с окисленной поверхностью  $(1 \times 2)/Au(110)$  на 0.12 эВ на атом сильнее, чем с чистой. Более сильная связь нанопровода Co с окисленной поверхностью

является причиной формирования молекулярного слоя, геометрически описанного ранее (см. рис. 2). С поверхностью  $(1 \times 2)/Pt(110)$  ситуация обратная: с окисленной поверхностью атомы нанопровода кобальта связываются слабее на 1.23 эВ в расчете на один атом, что вполне соотносится с описанным ранее ослаблением спиновой поляризации подложки.

Для двух состояний систем были построены зависимости (рис. 4) приведенной свободной энергии  $\Gamma_s$  от нормированного химического потенциала кислорода  $\Delta\mu_O(T, p)$ . На графики в целях физического анализа и сравнения нанесены температурные оси для постоянных давлений, соответствующих условиям сверхвысокого вакуума, в которых подобные структуры изучают экспериментально ( $p = 10^{-12}$  атм) (например, в работе [19]), а также нормальным условиям. Под нормальными условиями в работе подразумеваются атмосферное давление и комнатная температура. В случае с системами на подложке  $(1 \times 2)/Au(110)$  получено, что при значениях химического потенциала кислорода  $\Delta\mu_O < -0.6$  эВ ( $T^{Au} \gtrsim 230$  К в условиях сверхвысокого вакуума) система с нанопроводом энергетически более стабильна на чистой поверхности, чем на окисленной. При значениях химического потенциала кислорода  $\Delta\mu_O > -0.6$  эВ ( $T^{Au} \lesssim 230$  К в условиях сверхвысокого вакуума) ситуация обратная. Для системы на подложке  $(1 \times 2)/Pt(110)$  при значениях химического потенциала кислорода  $\Delta\mu_O < -0.9$  эВ ( $T^{Pt} \gtrsim 360$  К в условиях сверхвысокого вакуума) система с нанопроводом энергетически более стабильна на чистой поверхности, чем на окисленной. Обратная ситуация реализуется при значениях химического потенциала кислорода  $\Delta\mu_O > -0.9$  эВ ( $T^{Pt} \lesssim 360$  К в условиях сверхвысокого вакуума). Из дополнительных осей диаграммы видно, что увеличение давления сдвигает точки перехода в сторону более высоких температур:  $T_{vac}^{Au} \approx 230$  К  $\rightarrow$   $T_{atm}^{Au} \approx 420$  К и  $T_{vac}^{Pt} \approx 360$  К  $\rightarrow$   $T_{atm}^{Pt} \approx 630$  К при  $p = 10^{-12}$  атм  $\rightarrow$   $p = 1$  атм. В случае сверхвысокого вакуума как для систем на подложке  $(1 \times 2)/Au(110)$ , так и для систем на подложке  $(1 \times 2)/Pt(110)$  чистая  $(1 \times 2)$  и окисленная  $(1 \times 2)-2O$  реконструированные поверхности наблюдались экспериментально [19]. Поэтому на основании рассуждений в описании теории метода можно полагать, что в условиях сверхвысокого вакуума полученные в настоящей работе в рамках диаграммы состояний энергетически наиболее выгодные состояния могут быть получены экспериментально и будут стабильны в найденных температурных диапазонах. Данный вывод стимулирует дальнейшие по-

пытки синтеза и более детальное экспериментальное изучение описанных структур в рамках технологии создания новых магнитных элементов памяти.

#### 4. ВЫВОДЫ

В ходе проведенного исследования было получено, что атомы нанопроводов Co на чистых и окисленных анизотропных поверхностях  $(1 \times 2)/\text{Au}(110)$  и  $(1 \times 2)/\text{Pt}(110)$  обладают высокими значениями магнитного момента (примерно  $2\mu_B$ ). Показано, что адсорбция кислорода на подложку нанопровода для обеих поверхностей оказывает существенное влияние на магнитные свойства нанопроводов, а в случае с системой Co/Au(110) еще и на структурное расположение атомов нанопровода, для которых становится энергетически более выгодно располагаться не в ГЦК-позициях поверхности, а в позиции кислородного моста. Получено, что адсорбция кислорода на подложку  $(1 \times 2)/\text{Au}(110)$  приводит к увеличению энергии магнитной анизотропии нанопровода Co на ней (примерно на 1.9 мэВ в расчете на атом провода), а также изменяет направление оси трудного намагничивания. Для подложки  $(1 \times 2)/\text{Pt}(110)$  адсорбция кислорода приводит к существенному уменьшению энергии магнитной анизотропии (примерно на 6 мэВ в расчете на атом провода), а также изменяет направление оси легкого намагничивания. Данные эффекты были объяснены с помощью теории возмущений и феноменологической концепции Бруно.

Методами равновесной термодинамики показано, при каких условиях рассматриваемые в работе системы являются энергетически наиболее выгодными и могут быть получены экспериментально. Для них были определены температурные диапазоны стабильности в условиях сверхвысокого вакуума, а также при нормальных условиях.

Мы хотим выразить благодарности Ю. Г. Коробовой за значимые и полезные обсуждения результатов данной работы, а также НИВЦ МГУ [43] за предоставленные вычислительные мощности.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. P. Gava, A. Dal Corso, A. Smogunov, and E. Tosatti, *Eur. Phys. J. B* **75**, 57 (2010).
2. P. Gambardella, A. Dallmeyer, K. Maiti, M. C. Malagoli, W. Eberhardt, K. Kern, and C. Carbone, *Nature* **416**, 301 (2002).
3. N. N. Negulyaev, J. Dorantes-Dávila, L. Niebergall, L. Juárez-Reyes, G. M. Pastor, and V. S. Stepanyuk, *Phys. Rev. B* **87**, 054425 (2013).
4. A. Sommerfeld and H. Bethe, *Aufbau der Zusammenhängenden Materie*, Vol. 24/2 (1933), pp. 333–622.
5. Y. Mokrousov, G. Bihlmayer, S. Blügel, and S. Heinze, *Phys. Rev. B* **75**, 104413 (2007).
6. Anna Delin and Erio Tosatti, *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, 8061 (2004).
7. J. C. Tung and G. Y. Guo, *Phys. Rev. B* **68**, 144434 (2003).
8. C. Klein, R. Koller, E. Lundgren, F. Máca, J. Reindinger, M. Schmid, and P. Varga, *Phys. Rev. B* **70**, 153403 (2004).
9. L. Yan, M. Przybylski, Yafeng Lu, W. H. Wang, J. Barthel, and J. Kirschner *Appl. Phys. Lett.* **86**, 102503 (2005).
10. Wei Fan and Xin-Gao Gong, arXiv:cond-mat/0407748.
11. D. Spišák and J. Hafner, *Comput. Mater. Sci.* **27**, 138 (2003).
12. Susumu Shirakia, Hideki Fujisawaa, Masashi Nantoha, and Maki Kawai, *Appl. Surf. Sci.* **237**, 284 (2004).
13. Ruihua Cheng, K. Yu. Guslienko, F. Y. Fradin, J. E. Pearson, H. F. Ding, Dongqi Li, and S. D. Bader, *Phys. Rev. B* **72**, 014409 (2005).
14. J. Honolka, T. Y. Lee, K. Kuhnke, D. Repetto, V. Sessi, P. Wahl, A. Buchsbaum, P. Varga, S. Gardonio, C. Carbone, S. R. Krishnakumar, P. Gambardella, M. Komelj, R. Singer, M. Fähnle, K. Fauth, G. Schültz, A. Enders, and K. Kern, *Phys. Rev. B* **79**, 104430 (2009).
15. Alexander B. Shicka, František Máca, and Peter M. Oppeneer, *J. Magn. Magn. Mater.* **290–291**, 257 (2005).
16. Peter Jacobson, Matthias Muenks, Gennadii Laskin, Oleg Brovko, Valeri Stepanyuk, Markus Ternes, and Klaus Kern, *Sci. Adv.* **3**(4), e1602060 (2017).
17. Xiao-Dong Ma, Takeshi Nakagawa, and Toshihiko Yokoyama, *Surf. Sci.* **600**, 4605 (2006).
18. Ю. Г. Коробова, Д. И. Бажанов, И. А. Камынина, К. К. Абгарян, А. С. Илюшин, *ФТТ* **57**, 7 (2015).
19. R. Koch, M. Sturmat, and J. J. Schulz, *Surf. Sci.* **454–456**, 543 (2000).

20. J. M. Gottfried, K. J. Schmidt, S. L. M. Schroeder, and K. Christmann, *Surf. Sci.* **511**, 65 (2002).
21. W. X. Li, L. Österlund, E. K. Vestergaard, R. T. Vang, J. Matthiesen, T. M. Pedersen, E. Lægsgaard, B. Hammer, and F. Besenbacher, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 146104 (2004).
22. O. P. Polyakov, J. G. Korobova, O. V. Stepanyuk, and D. I. Bazhanov, *J. Appl. Phys.* **121**, 014306 (2017).
23. Jutta Rogal, Doctoral Thesis in Physics at Freie Universität, Berlin (2006).
24. Karsten Reuter and Matthias Scheffler, *Phys. Rev. B* **65**, 035406 (2001).
25. G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
26. P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
27. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
28. S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, and A. P. Sutton, *Phys. Rev. B* **57**, 1505 (1998).
29. Lei Wang, Thomas Maxisch, and Gerbrand Ceder, *Phys. Rev. B* **73**, 195107 (2006).
30. Giovanni Barcaro, Iorwerth Owain Thomas, and Alessandro Fortunelli, *J. Chem. Phys.* **132**, 124703 (2010).
31. J. Fester, M. García-Melchor, A. S. Walton, M. Bajdich, Z. Li, L. Lammich, A. Vojvodic, and J. V. Lauritsen, *Nature Comm.* **8**, 14169 (2017).
32. Hongqing Shi and Catherine Stampfl, *Phys. Rev. B* **77**, 094127 (2008).
33. Thorbjørn M. Pedersen, Wei Xue Li, and Bjørk Hammer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 1566 (2006).
34. Tianwei Zhu, Shi-Gang Sun, Rutger A. van Santen, and Emiel J. M. Hensen, *J. Phys. Chem. C* **117**, 11251 (2013).
35. T. Franz, J. Zabloudil, F. Mittendorfer, L. Gragnaniello, G. Parteder, F. Allegretti, S. Surnev, and F. P. Netzer, *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 186 (2012).
36. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, FL (1995).
37. D. M. Eigler and E. K. Schweizer, *Nature* **344**, 524 (1990).
38. Ding-Sheng Wang, Ruqian Wu and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* **47**, 14932 (1993).
39. P. Bruno, *Phys. Rev. B* **39**, 865 (1989).
40. C. Andersson, B. Sanyal, O. Eriksson, L. Nordström, O. Karis, and D. Arvanitis, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 177207 (2007).
41. Matej Komelj, Daniel Steiauf, and Manfred Fähnle, *Phys. Rev. B* **73**, 134428 (2006).
42. M. Alnot and J. Fusy, *Appl. Surf. Sci.* **55**, 209 (1992).
43. Вл. В. Воеводин, С. А. Жуматий, С. И. Соколов, А. С. Антонов, П. А. Брызгалов, Д. А. Никитенко, К. С. Стефанов, Вад. В. Воеводин, *Открытые системы* № 7, 36 (2012).