

**SLOVENSKÁ TECHNICKÁ UNIVERZITA V BRATISLAVE**  
**FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A INFORMATIKY**

# **DIPLOMOVÁ PRÁCA**

**MÁJ 2006**

**Mgr. Daniela Chovanová**

**SLOVENSKÁ TECHNICKÁ UNIVERZITA V BRATISLAVE**

**FAKULTA ELEKTROTECHIKY A INFORMATIKY**

---

**ŠTÚDIJNÝ ODBOR ELEKTROMATERIÁLOVÉ INŽINIERSTVO**

**ŠTÚDIUM ELEKTRÓNOVEJ ŠTRUKTÚRY V NANO-VODIČOCH  
A NANO-KONTAKTOCH**

**(DIPLOMOVÁ PRÁCA)**

VYPRACOVALA:

**Mgr. Daniela Chovanová**

VEDÚCI DIPLOMOVEJ PRÁCE :

**Ing. Peter Bokes, PhD.**

**BRATISLAVA, MÁJ 2006**

# Štúdium elektrónovej štruktúry v nano-vodičoch a nano-kontaktoch

Téma pre diplomovú prácu

**Diplomantka:** Mgr. Daniela Chovanová

**Vedúci:** Ing. Peter Bokes, PhD.

## Úlohy pre diplomovú prácu:

1. Self-konzistentné riešenie stavov homogéneho kvantového vodiča v priblížení lokálneho funkcionálu hustoty, nájsť závislosť energie od natiahnutia vodiča a porovnať s publikovanými experimentálnymi údajmi.
2. Analýza korelácie predĺženia s vodivosťou kvantového vodiča, výpočet lokálnej hustoty stavov v kvantovom vodiči a analyzovať jej súvislosť s vodivosťou.
3. *Ab-initio* štúdium kvantového vodiča na báze zlata pomocou programu Abinit (DFT, použitím pseudopotenciálov v báze rovinných vln) a porovnanie elektrónovej a geometrickej štruktúry takéhoto vodiča s homogénnym modelom.

**Čestné prehlásenie:**

Čestne prehlasujem, že som túto prácu vypracovala samostatne s pomocou vedúceho diplomovej práce, a nepoužila som inú ako uvedenú literatúru.

**Podakovanie:**

Ďakujem svojmu školiteľovi, Ing. Petrovi Bokesovi, PhD., za odborné vedenie, cenné rady, pomoc, trpezlivosť a pripomienky počas vzniku tejto diplomovej práce.

# Obsah

Anotácia.....	2
Annotation.....	3
1. Úvod.....	4
2. Výpočet elektrónovej štruktúry atómov a molekúl.....	6
2.1 Hartree-Fockova teória.....	6
2.2 Teória funkcionálu hustoty (DFT - Density Functional Theory).....	8
2.2.1 Modely využívajúce DFT.....	14
1.2.1.1. Homogénny “jellium” model.....	14
2.2.1.2. Atomárny “ab-initio” model.....	16
3. Mechanické a elektrické vlastnosti nanoštruktúr.....	18
3.1 Elektrónová štruktúra nanovodiča.....	18
3.1.1 Riešenie Schrödingerovej rovnice.....	18
3.1.2 Lokálna hustota stavov.....	22
3.1.3 Landauerov vzťah pre vodivosť.....	25
3.2 Súvis zmien mechanických charakteristík nanoštruktúr s ich elektrickými vlastnosťami.....	27
3.2.1 Skokovitá zmena vodivosti nanoštruktúr pri ich pomalom natiahovaní.....	28
3.2.2 Ďalšie javy sprevádzajúce štrukturálne zmeny nanovodičov.....	31
4. Praktické riešenie zadania diplomovej práce.....	34
4.1 Štúdium homogénneho kvantového vodiča pomocou “jellium” modelu.....	34
4.1.1 Závislosť celkovej energie homogénneho kvantového vodiča od jeho natiahnutia.....	34
4.1.2 Výpočet lokálnej hustoty stavov v homogénnom kvantovom vodiči.....	37
4.2 Štúdium kvantového vodiča pomocou atomárneho “ab-initio” modelu.....	44
4.3. Porovnanie výsledkov simulácií pomocou homogénneho “jellium” modelu a atomárneho “ab-initio” modelu .....	51
5. Záver.....	55
6. Zoznam použitej literatúry.....	57

## Anotácia

Práca pojednáva o popise mechanických a elektrických vlastností nanovodičov metódami *ab-initio* a poukazuje na súvis zmien mechanických charakteristík nanoštruktúr s ich elektrickými vlastnosťami. Stav kvantového vodiča na báze zlata sa riešia self-konzistentne v priblížení lokálneho funkcionálu hustoty podľa homogéneho „jellium“ modelu a atomárneho „ab-initio“ modelu, pričom sa analyzuje závislosť energie systému od jeho geometrických rozmerov ako aj vzájomný súvis týchto dvoch modelov. Zaoberáme sa aj pásovou štruktúrou skúmaných kvantových vodičov, lokálnou hustotou stavov a ich súvisom s vodivosťou uvažovaného kvantového vodiča. Získané výsledky z jednotlivých modelov porovnávame medzi sebou, rovnako ako aj s publikovanými experimentálnymi údajmi.

## **Annotation**

The paper contains a description of mechanical and electrical properties of nanowires by means of ab-initio methods in Density Functional Theory. A connection between the change of mechanical properties of nanowires and corresponding variation of their electrical properties is discussed. States of quantum nanowires based on gold are calculated self-consistently within the Local Density Approximation in a homogeneous jellium model and an atomic ab-initio model. Dependence of total energy on geometric dimensions of the system is analysed as well as the correspondence of the two models. Band structure of the quantum nanowires and local density of states is also analysed with respect to the conductance of the system. Achieved results from individual models are compared with each other and with published experimental data.



# 1. Úvod

Možnosti výroby, modifikácie a štúdia nanoštruktúr zaznamenali v posledných desaťročiach významný rozvoj súvisiaci hlavne s využívaním skenovacieho tunelovacieho mikroskopu (STM) na kontrolovaný rast kontaktov o veľkosti len niekoľko atómov. Z tohto dôvodu rastie vplyvom trendu smerujúceho k miniaturizácii elektronických a mechanických prvkov význam identifikácie a pochopenia fyzikálnych základov takýchto štruktúr nanoskopických rozmerov a dejov, ktoré sprevádzajú ich modifikáciu. Pochopenie týchto javov je nevyhnutné pre správnu a vhodnú manipuláciu so štruktúrami na úrovni atómov. V súčasnosti predstavuje experimentálny výskum nanotechnológií, rovnako ako aj počítačové modelovanie nanoštruktúr, jednu z hlavných oblastí záujmu materiálového inžinierstva, vďaka predpokladom ich využívania vo veľkej miere v budúcnosti.

Táto diplomová práca pojednáva o štúdiu elektrónovej štruktúry nanovodičov pomocou počítačových simulácií. Systematicky sa delí na tri hlavné časti popisujúce postupne niektoré bežne používané výpočtové modely, výsledky experimentálneho výskumu uvedené v literatúre a výsledky simulácií vykonaných pri plnení úloh zadania tejto práce.

V prvej časti (kapitola 2) sa venujeme popisu self-konzistentných výpočtov elektrónovej štruktúry atómov, molekúl a tuhých látok v priblížení lokálneho funkcionálu hustoty. Podrobnejšie sa zaoberáme dvomi modelmi, ktoré sme neskôr aj prakticky použili pri modelovaní nanoštruktúr na báze zlata – homogénemu “jellium” modelu a atomárnemu “ab-initio” modelu.

Druhá časť (kapitola 3) obsahuje odvodenie niektorých fyzikálnych vzťahov dôležitých pre neskorší popis elektrónovej štruktúry nanovodičov a úvahy o ich vodivosti. Uvádzame riešenie Schrödingerovej rovnice pre najjednoduchší model nanovodiča cylindrickej geometrie s potenciálnou energiou nezávislou od smeru  $z$ , ktorý predstavuje možný smer toku elektrického prúdu vodičom. Ďalej zavádzame pojem lokálnej hustoty stavov a jej výpočet v “jellium” modeli a odvodenie Landauerovho vzťahu pre vodivosť. Rovnako sa tu nachádzajú aj experimentálne zistenia publikované v literatúre súvisiace s mechanickými vlastnosťami nanoštruktúr a ich transportom elektrického prúdu, ako napríklad skokovitá zmena vodivosti pri zmene rozmerov nanovodiča, výskyt tzv. “magických polomerov” a ich súvis so zmenou lokálnej hustoty stavov

štruktúr.

Vlastné riešenie kvantových vodičov na báze zlata pomocou “jellium” a “ab-initio” modelu sa nachádza v tretej časti (kapitola 4). Zaoberáme sa tu napr. zmenou energie systému pri zmene jeho geometrických rozmerov, lokálnou hustotou stavov, pásovou štruktúrou a vodivosťou skúmaných nanovodičov. Navzájom porovnáваме výsledky získané pomocou homogénneho “jellium” modelu a atomárneho “ab-initio” modelu a zároveň ich dávame do súvisu s experimentálnymi výsledkami uvedenými v kapitole 3 a uvažujeme o vhodnosti popisu nanoštruktúr pomocou týchto modelov.

## 2. Výpočet elektrónovej štruktúry atómov a molekúl

V zásade existujú dve hlavné skupiny metód výpočtov elektrónovej štruktúry atómov, molekúl a tuhých látok, ktoré, využitím "prvých princípov", t.j. použitím iba základných fyzikálnych konštánt:  $e$  (náboj elektrónu),  $h$  (Planckova konštanta),  $m$  (hmotnosť elektrónu),  $M$  (hmotnosť protónu) a  $c$  (rýchlosť svetla), riešia kvantovo-mechanický problém mnohých elektrónov. Prvá skupina metód je založená na teórii funkcionálu hustoty (DFT - Density Functional Theory), druhá, tzv. kvantovo-chemické metódy, je budovaná na priamej formulácii cez mnoho-elektrónové vlnové funkcie, napr. Hartree-Fockova teória (HF).

### 2.1 Hartree-Fockova teória

Základ HF teórie vychádza z predpokladu, že sa elektróny v molekule alebo tuhej látke môžu považovať za nezávislé častice. V tomto prípade sa nezanedbáva ich vzájomná interakcia, ale jej výpočet je aproximovaný na základe predpokladu, že sa každý elektrón pohybuje v určitom efektívnom poli tvorenom ostatnými elektrónmi v systéme. Na elektróny pôsobí aj Coulombova interakcia s jadrami atómov, čo však celú záležitosť príliš nekomplikuje, pretože využitím Born-Oppenheimerovej aproximácie sa už predpokladá priestorové fixovanie jadier atómov [1].

Elektróny sa však v skutočnosti nepohybujú vzhľadom na svoje okolie nezávisle, ale ich pohyb je korelovaný, čo znižuje výslednú energiu systému. Energetický rozdiel interagujúceho systému a systému popísaného HF metódou sa nazýva korelačná energia. Spin elektrónov vyžaduje anti-symetrický systém vzhľadom na výmenu akýchkoľvek dvoch elektrónov. Aj táto anti-symetria vlnových funkcií prispieva k celkovej energii systému a označuje sa ako výmenná energia. Hoci HF teória nemá problém s vyčíslením výmennej energie systému elektrónov, nedokáže popísať korelačnú energiu, pretože považuje elektróny za nezávislé častice.

Korelačná energia tvorí iba malý príspevok k celkovej energii systému jadier a elektrónov (cca. 1%), ale napriek tomu sa nemôže zanedbávať, pretože chemické reakcie vyžadujú oveľa menší podiel energie a popis systému výpočtami elektrónovej štruktúry na základe HF metódy by

bol v takomto prípade nedostatočný. Z tohto dôvodu existujú rozličné presnejšie kvantovo-chemické metódy, ako napríklad konfiguračná interakcia (CI) alebo Møller-Plessetova mnohočasticová perturbáčná teória (MP), ktoré ale veľmi výrazne zvyšujú nároky na výpočty. V prípade ťažkých atómov je potrebné prejsť k relativistickej teórii HF, známej pod názvom Dirac-Fockova teória, čo celú situáciu ešte viac komplikuje. Z tohto dôvodu sa metódam HF venujeme iba okrajovo a informatívne predtým, ako prejdeme k teórii funkcionálu hustoty.

## 2.2 Teória funkcionálu hustoty (DFT - Density Functional Theory)

V porovnaní s tradičnými nástrojmi kvantovej fyziky, ako je metóda Hartree-Fock alebo konfiguračná interakcia, sa dajú **Kohn-Shamovské rovnice**, tvoriace základ teórie funkcionálu hustoty, zvyčajne pomerne jednoducho riešiť. Všetky počítačové programy využívajúce DFT sa pokúšajú riešiť nasledujúce rovnice [2]:

$$\left[ \frac{-\nabla^2}{2} + v_{KS}[n](\mathbf{r}) \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}), \quad (2.1)$$

kde:

$v_{KS}[n]$  - Kohn-Shamovský potenciál funkčne závislý od elektrónovej hustoty,

$$v_{KS}[n](\mathbf{r}) = v_{ext}(\mathbf{r}) + v_{Hartree}[n](\mathbf{r}) + v_{xc}[n](\mathbf{r}) \quad (2.2)$$

$$n \quad - \text{elektrónová hustota,} \quad n(\mathbf{r}) = \sum_i^{occ} |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.3)$$

$\varphi_i(\mathbf{r})$  - Kohn-Shamovské vlnové funkcie,

$\mathbf{r}$  - polohový vektor,

$\varepsilon_i$  - vlastné energie systému,

$v_{ext}(\mathbf{r})$  - externý potenciál generovaný jadrami atómov,

$$v_{ext}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} v_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}) \quad (2.4)$$

$v_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha})$  - potenciály jadier centrované na polohách atómov ( $\mathbf{R}_{\alpha}$ ),

$$v_{Hartree}(\mathbf{r}) \text{ - Hartree potenciál,} \quad v_{Hartree}(\mathbf{r}) = \int d^3 r' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.5)$$

$$v_{xc}(\mathbf{r}) \text{ - výmenný a korelačný potenciál} \quad v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\partial E_{xc}}{\partial n(\mathbf{r})}. \quad (2.6)$$

Najčastejšie používaným xc funkcionálom je **aproximácia lokálnej hustoty** (LDA - Local

Density Approximation): 
$$E_{xc}^{LDA} = \int d^3 r \varepsilon^{HEG}(n) |_{n=n(\mathbf{r})}; \quad (2.7)$$

$$v_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{d}{dn} \varepsilon^{HEG}(n) |_{n=n(\mathbf{r})}, \quad (2.8)$$

kde výmenno-korelačná energia pripadajúca na jednotkový objem homogénneho plynu elektrónov (HEG - Homogeneous Electron Gas) s hustotou  $n$   $\varepsilon^{HEG}(n)$  je len funkciou hustoty. Medzi ďalšie

využívané xc funkcionály patrí **zovšeobecnená gradientná aproximácia** (GGA - Generalized Gradient Approximation), kde má funkcionál podobný tvar ako u LDA, ale energia závisí nielen od  $n$ , ale aj od gradientu elektrónovej hustoty  $\nabla n$ .

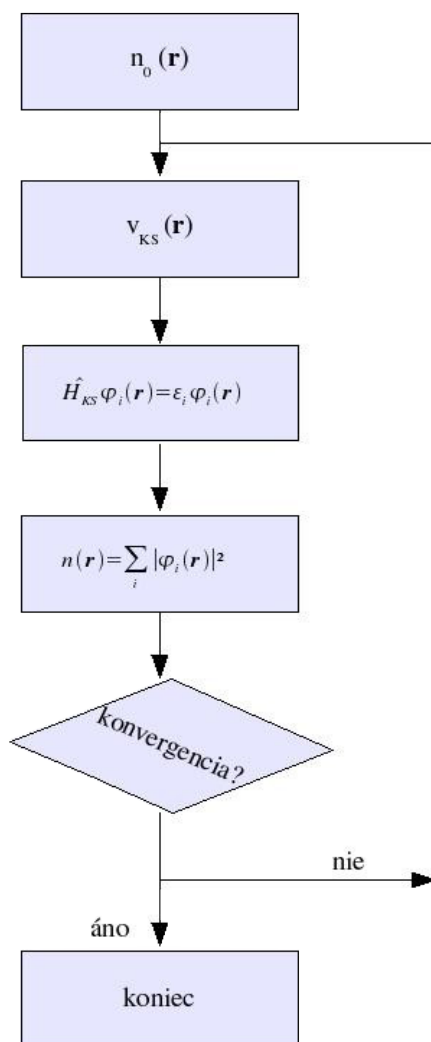
Tretiu generáciu funkcionálov hustoty predstavujú funkcionály závislé na orbitáloch, ako napr. priama výmena (EXX – Exact Exchange), kde je potrebné riešiť integrálnu rovnicu, čo môže byť veľmi časovo náročné. Vo všeobecnosti sa pomocou týchto xc funkcionálov dosahujú vo väčšine prípadov veľmi podobné hodnoty hustoty  $n(\mathbf{r})$ , avšak z nich vypočítané potenciály a energie môžu dosahovať pomerne rozdielne výsledky a pri ich voľbe je teda treba optimalizovať výber na základe ich vhodnosti a časovej náročnosti.

Štandardnou procedúrou pri riešení Kohn-Shamovských rovníc (2.1) je iterovanie dovtedy, kým sa nedosiahne self-konzistencia definovaná určitým kritériom (napr. rozdielom hodnôt celkovej energie alebo hustoty medzi  $i$ -tou iteráciou a iteráciou  $i - 1$ ). Obr. 2.1 znázorňuje blokovú schému takéhoto riešenia.

Na začiatku iteračného procesu sa použije nejaká modelová elektrónová hustota  $n_0(\mathbf{r})$  na výpočet Kohn-Shamovského potenciálu  $v_{KS}[n](\mathbf{r})$  podľa (2.2). Jednotlivé výrazy v tomto vzťahu sa počítajú oddelene a ich výpočty predstavujú samostatné numerické problémy (2.4 – 2.6). Táto modelová elektrónová hustota sa môže v prípade molekulárneho systému vypočítať ako súčet atómových hustôt:

$$n_0(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} n_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}) \quad . \quad (2.9)$$

Následne sa rieši Kohn-Shamovská rovnica (2.1) diagonalizáciou matice Hamiltoniánu  $\hat{H}_{KS}$ , čo predstavuje zvyčajne časovo najnáročnejšiu časť riešenia Kohn-Shamovských výpočtov. Po tomto kroku nasleduje výpočet elektrónovej hustoty (2.3) a podľa toho, či je splnené kritérium konvergenzie, sa self-konzistentný cyklus buď ukončí, alebo pokračuje odznovu s novou hodnotou hustoty, získanou zväčša lineárnou kombináciou hodnôt z predošlých iterácií napr. podľa Andersonovho alebo Broydenovho modelu.



**Obr. 2.1** : Bloková schéma iteračného riešenia Kohn-Shamovských rovníc. Zdroj: [2]

Na konci výpočtov sa môžu vyhodnotiť rozličné vlastnosti systému, z ktorých najdôležitejšia je nepochybne celková energia:

$$E = -\sum_i^{occ} \int d^3 r \varphi_i^*(\mathbf{r}) \frac{\nabla^2}{2} \varphi_i(\mathbf{r}) + \int d^3 r v_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int d^3 r \int d^3 r' \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc} \quad (2.10)$$

Jednotlivé výrazy v tomto vzťahu predstavujú postupne kinetickú energiu, vonkajší potenciál, Hartree energiu a xc energiu. Tento vzťah sa dá použitím (2.1) zjednodušiť na:

$$E = \sum_i^{occ} \varepsilon_i - \int d^3 r \left[ \frac{1}{2} v_{Hartree}(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) \right] n(\mathbf{r}) + E_{xc} \quad , \quad (2.11)$$

čo využíva väčšina DFT programov.

V prípade optimalizácie geometrie systému alebo dynamiky jadier sa k celkovej energii musí pripočítať aj výraz pre Coulombovské odpudzovanie, vyjadrujúci vzájomnú interakciu iónov:

$$E_{ion-ion} = \sum_{\alpha, \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} \quad . \quad (2.12)$$

Výpočet tohto členu je pomerne bezproblémový pre konečné systémy, ale pre rozsiahle systémy vôbec nie je triviálny, pretože (nekonečná) suma vo výraze (2.12) konverguje veľmi pomaly.

Pri výpočte celkovej energie tuhých látok sa vďaka periodicite kryštálu s výhodou používa **rozklad Kohn-Shamovských vlnových funkcií do rovinných vln**. Pri tejto metóde sa v elementárnej bunke fiktívneho kryštálu definujú vlastnosti konečného systému a rozmery bunky sú dostatočne veľké na to, aby nedochádzalo k vzájomným interakciám medzi susednými bunkami.

Podľa Blochovho teorému sa Kohn-Shamovské vlnové funkcie  $\varphi_{k,n}(\mathbf{r})$  môžu prepísať do tvaru

$$\varphi_{k,n}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}} c_{k,n}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad , \quad (2.13)$$

kde:

- k** - vlnový vektor,
- n** - pásmový index,
- G** - vektory recipročnej mriežky.

Elektrónová hustota sa potom vyjadří pomocou Kohn-Shamovských energií  $\varepsilon_{k,n}$  a obsadzovacích čísel  $f(\varepsilon_{k,n})$ :

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{k,n} \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} f(\varepsilon_{k,n}) c_{k,n}^*(\mathbf{G}') c_{k,n}(\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{G}-\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}} \quad . \quad (2.14)$$

Sumácia cez **k** sa rieši pre všetky vektory Brillouinovej zóny, ale môže sa redukovať na ireducibilnú Brillouinovú zónu s využitím priestorovej skupiny mriežky.



Medzi výhody bázy rovinných vln patrí jeho ortonormálnosť a systematický nárast konvergenzie výpočtov s počtom rovinných vln. V prípade lokalizovaných báz sa nedá jasne a systematicky zlepšiť konvergenzia výpočtov a netvorí sa ortonormálny set. Ďalšou výhodou rovinných vln je možnosť priameho vyhodnocovania síl pre molekulárnu dynamiku.

V prípade konečných systémov je však potrebné počítať s veľkým množstvom rovinných vln, pretože elektrónová hustota sa koncentruje na malom zlomku celkového objemu supercely. Tento fakt značne skomplikuje výpočet celkovej energie. S podobným problémom vysokého počtu rovinných vln sa stretávame aj pri DFT výpočtoch pre atómy s vysokým protónovým číslom, kde vlnové funkcie valenčných elektrónov silne oscilujú v blízkosti jadier atómov vplyvom ortogonalizácie s vlnovými funkciami elektrónov vo vnútri atómového obalu. Tento problém sa však dá riešiť pomocou efektívneho potenciálu vzhľadom na fakt, že elektróny vo vnútri atómového obalu sú takmer inertné a významne sa nepodieľajú na tvorbe väzieb. Atóm je teda popísaný len na základe svojich valenčných elektrónov, na ktoré pôsobí efektívny potenciál – **pseudo-potenciál** – zahŕňajúci príťažlivé sily jadra rovnako ako aj odpudzovanie elektrónov z vnútra atómového obalu. Pri pseudo-potenciálovej aproximácii je vonkajší potenciál jednoducho súčtom pseudo-potenciálov všetkých atómov v systéme.

Moderné pseudo-potenciály, ktoré sa využívajú v “ab-initio” modeloch, sa získavajú inverziou Schrödingerovej rovnice pre voľný atóm a danú referenčnú elektrónovú konfiguráciu a hľadajú sa také pseudo-vlnové funkcie, ktoré budú v koincidencii so skutočnými vlnovými funkciami od určitej vzdialenosti  $r_l$ . Pseudo-vlnové funkcie musia mať aj rovnakú normu ako skutočné vlnové funkcie a pseudo-vlastné hodnoty energie by sa mali zhodovať so skutočnými vlastnými hodnotami energie pre valenčné elektróny. Tieto podmienky sa môžu zapísať ako:

$$R_l^{PP}(r) = R_{nl}^{AE}(r) \quad , \text{ ak } r > r_l$$

$$\int_0^{r_l} dr |R_l^{PP}(r)|^2 r^2 = \int_0^{r_l} dr |R_{nl}^{AE}(r)|^2 r^2 \quad , \text{ ak } r < r_l \quad (2.15)$$

$$\varepsilon_l^{PP} = \varepsilon_{nl}^{AE} \quad ,$$

kde:  $R_l(r)$  - radiálna časť vlnovej funkcie s uhlovým momentom  $l$ ,

PP - pseudo-vlnová funkcia,

AE - skutočná vlnová funkcia zahŕňajúca všetky elektróny (All Electrons),

n - valenčné pásmo,

- $r_l$  - vzdialenosť, od ktorej sa skutočné a pseudo-vlnové funkcie rovnajú,
- $\epsilon$  - vlastné hodnoty energie.

Takto skonštruované potenciály sa potom nazývajú normu-zachovávajúce pseudo-potenciály a sú to v podstate semi-lokálne potenciály závisiace od energií referenčných elektrónových hladín  $\epsilon_l^{AE}$ .

Vzájomná kombinácia využívania pseudo-potenciálov, rovinných vln a Kohn-Shamovských rovníc pri DFT výpočtoch vedie k tzv. "štandardnému modelu teórie tuhých látok" [2].

Hoci sa pomocou metódy DFT s LDA alebo GGA aproximáciou dosahujú vo všeobecnosti veľmi presné výsledky popisujúce vlastnosti základného stavu systémov elektrónov s miernou koreláciou, aj táto metóda má svoje obmedzenia [3]. Elektróny v niektorých systémoch korelujú oveľa silnejšie, ako by sa predpokladalo na základe ich lokálnych hustôt spinov. Ide najmä o systémy atómov zo skupiny vzácnych kovov (s valenčnými orbitálmi 4f, 5f), prechodných kovov (3d), supravodičov na báze oxidov medi, ... V tejto práci sa však venujeme atómu zlata ( $6s^1$ ), ktorého sa toto obmedzenie netýka, nakoľko tieto problematické nízko-energetické atomárne hladiny sú ošetrené spoľahlivým pseudopotenciálom.

Ďalším nedostatkom tejto metódy je fakt, že Kohn-Shamovské vlastné hodnoty nepopisujú presne excitáciu kvázi-častíc, ku ktorej dochádza pri fotoemisii a tunelovom jave. Pásové štruktúry, ktoré poskytuje LDA, sa často výrazne líšia od experimentálnych údajov a dvojčasticová excitácia tiež nebýva popísaná vrámci požadovanej presnosti. Tieto problémy rieši GW aproximácia, pomocou ktorej sa po ukončení DFT výpočtu veľmi presne vypočíta vlastná energia kvázi-častíc.

## 2.2.1 Modely využívajúce DFT

Na výpočet elektrónovej konfigurácie atómov a molekúl využívajúcich teóriu funkcionálu hustoty existuje mnoho modelov, ktoré majú svoje vlastné špecifiká a rozličné základy. V tejto práci sa budeme bližšie venovať dvom z nich – homogénemu “jellium” modelu a atomárnemu “ab-initio” modelu - pomocou ktorých sme vypočítali aj elektrónovú štruktúru reťazky atómov zlata.

### 1.2.1.1. Homogénny “jellium” model

Homogénny “jellium” model popisuje elektrónovú hustotu  $n(r)$  v prítomnosti rovnomerného rozloženia kladného náboja  $n^+(r)$  iónov kovu [1]. V modeli, ktorý sme využili v tejto práci, popisujeme kovové nanovláknko ako nekonečne dlhý valcový objem s definovanou elektrónovou hustotou [4] ako

$$n_+(r) = \bar{n} \Theta(R_w - r) \quad , \quad (2.16)$$

kde:

$$\bar{n} \quad - \text{rovnovážna objemová elektrónová hustota; } \bar{n} = \frac{3}{4\pi r_s^3} \quad , \quad (2.17)$$

$r_s$  - polomer gule obsahujúcej jeden voľný elektrón,

$\Theta$  - Heavisideova skoková funkcia,

$R$  - polomer valca,

Objemová hustota kladného náboja  $n^+$  je definovaná iba parametrom  $r_s$ , ktorý sa mierne líši pre rôzne materiály od Li ( $r_s$  približne 3,3) po Cs ( $r_s$  približne 5,6):

$$\bar{n}^+ = \frac{3}{4\pi r_s^3} \quad (2.18)$$

Priebeh  $n^+(r)$  má tvar konštanty v objeme celého materiálu a na povrchu materiálu skokovito klesá k nule. Elektrónová hustota  $n(r)$  potom predstavuje odozvu na túto diskontinuitu a vo vnútri materiálu v dostatočnej vzdialenosti pod povrchom platí rovnosť  $n^- = n^+$ . Vo vnútri materiálu existuje teda nábojová neutralita, ale na povrchu je nerovnováha a elektrostatický

potenciál sa mení ako funkcia  $r$ . V modeli sa využívajú atómové jednotky pre dĺžku a energiu (bližšie popísané v časti 3.1.1 tejto práce).

Jednou z hlavných charakteristických črt modelov využívajúcich DFT je náhrada (neriešiteľného) mnoho-elektrónového  $N$ -časticového problému  $N$  jedno-elektrónovými problémami s nejakým efektívnym potenciálom. Tento efektívny potenciál (Kohn-Shamovský potenciál (2.2)) je funkcionálom elektrónovej hustoty a ako už bolo skôr spomenuté, tvoria ho potenciály generované vzájomným pôsobením elektrónov a jadier, elektrónov medzi sebou a taktiež výmenný a korelačný potenciál. V špeciálnom prípade "jellium" modelu sa v objeme materiálu prvé dva výrazy zrušia vďaka existencii nábojovej rovnováhy a pomocou aproximácie lokálnej hustoty spinov (LSD - Local Spin Density) možno efektívny potenciál vyjadriť pre elektróny so spinom orientovaným nahor ( $\uparrow$ ) a nadol ( $\downarrow$ ) ako:

$$V^{\uparrow\downarrow}(r) = \int \frac{n^-(r') - n^+(r')}{|r - r'|} dr' + v_{xc}^{\uparrow\downarrow}[n^{\uparrow}(r), n^{\downarrow}(r)] - \bar{n} \frac{d(t_0 + \varepsilon_{xc})}{d\bar{n}} \Theta(R - r) \quad , \quad (2.19)$$

kde prvý člen výrazu predstavuje Coulombovu interakciu s celkovou elektrónovou hustotou  $n^-(r) = n^{\uparrow}(r) + n^{\downarrow}(r)$ , druhý člen je  $xc$  potenciál definovaný LSD aproximáciou a tretí člen výrazu zastupuje stabilizačný potenciál. Použitím stabilizačného korekčného členu sa zaisťujú správny výpočet povrchovej energie a vstupuje do neho kinetická energia elektrónu vo vnútri materiálu  $t_0$  a  $xc$  energia pripadajúca na jeden elektrón  $\varepsilon_{xc}$ .

V nekonečnej valcovej geometrii majú vlastné funkcie elektrónu nasledujúcu formu:

$$\Psi_i^{\uparrow\downarrow}(r) = \frac{e^{ik_z z}}{\sqrt{L}} \frac{e^{im\phi}}{\sqrt{2\pi}} R_{m,n}^{\uparrow\downarrow}(r) \quad . \quad (2.20)$$

Členy  $k_z$  a  $m$  ( $= 0, \pm 1, \pm 2$ ) vo výraze (2.20) sú kvantové čísla elektrónu pohybujúceho sa voľne v jednorozmernom poli v smere  $z$  a s radiálnou vlnovou funkciou s daným  $m$ , kde  $n$  je základné kvantové číslo pre radiálnu vlnovú funkciu  $R_{m,n}^{\uparrow\downarrow}(r)$  s  $n-1$  uzlami a  $L$  predstavuje normovaciu dĺžku v smere  $z$ .

Zodpovedajúce vlastné energie majú tvar:  $\epsilon_i^{\uparrow\downarrow} = \epsilon_{|m|,n}^{\uparrow\downarrow} + \frac{k_z^2}{2}$  (2.21)

a tvoria subpásy s dnom na hladine  $\epsilon_{|m|,n}^{\uparrow\downarrow}$ . Subpásy sa zaplňujú až po Fermiho hladinu  $\epsilon_F$ , ktorú definuje požiadavka nábojovej neutrality:  $\int_0^\infty n^-(r) 2\pi r dr = \pi R^2 \bar{n}$  (2.22)

Z vlastných funkcií možno vyjadriť hustoty spinov ako

$$n^{\uparrow\downarrow} = \frac{1}{2\pi^2} \sum_{m,n} |R_{m,n}^{\uparrow\downarrow}|^2 \sqrt{2(\epsilon_F - \epsilon_{|m|,n}^{\uparrow\downarrow})} . \quad (2.23)$$

Po úplne self-konzistentnom riešení hustoty spinov a efektívneho potenciálu sa stanoví celková energia systému.

Dôležitou vlastnosťou “jellium” modelu je fakt, že sa v ňom vôbec nezadávajú polohy iónov a všetko závisí od plynu elektrónov rozptýlenom v definovanom kladnom pozadí [1]. V nasledujúcej kapitole sa budeme venovať atomárnemu “ab-initio” modelu, ktorý vyžaduje presnú definíciu polôh jednotlivých atómov.

### 2.2.1.2. Atomárny “ab-initio” model

Výpočty “ab-initio” (z lat. "od prvých princípov") vychádzajú zo základných prírodných zákonov a definícia ich vstupných hodnôt sa obmedzuje na fundamentálne fyzikálne konštanty [5]. Nepredstavuje to však presné riešenie Schrödingerovej rovnice mnoho-elektrónového systému, ale výber vhodnej metódy aproximácie jeho riešenia. Vzhľadom na časovú náročnosť niektorých výpočtov a vysokých požiadaviek na procesory počítača, na ktorom sa “ab-initio” výpočty riešia, hrá významnú rolu vhodná optimalizácia definície vstupných parametrov, bázy vlnových funkcií a požadovanej presnosti výpočtov [6].

Výpočty elektrónovej štruktúry so základom v DFT sa môžu aplikovať aj na štúdium neperiodických systémov obsahujúcich bodové, rovinné alebo čiarové defekty, či kvantové body, ak sa použije systém periodickej supercely [3]. Supercela obsahuje defekt umiestnený v objemovom kryštáli alebo vákuu. Na supercelu sa aplikujú periodické okrajové podmienky a tak sa môže reprodukovať v priestore. Jej objem musí byť dostatočne veľký na to, aby nedochádzalo k vzájomnej interakcii defektov z rôznych buniek. Táto vlastnosť sa dá skontrolovať jednoduchým postupným zväčšovaním rozmerov základnej bunky, kým sa celková energia systému neustáli na minimálnej hodnote. Pomocou dostatočne veľkej geometrie supercely sa takto môžu študovať aj molekuly.

Pri “ab-initio” výpočtoch sa na začiatku definujú rozmery základnej cely, do ktorej sa umiestnia atómy. Tieto majú definované pozície, typ, počet elektrónov, ... Štandardne sa zvyčajne s nie príliš veľkými kritériami na presnosť výpočtov alebo diskretizáciu Brillouinovej zóny optimalizujú rozmery jednotkovej bunky, odrezanie kinetickej energie určujúce počet rovinných vln, ... a až potom sa prechádza k presnej optimalizácii pozícií jednotlivých atómov v cele a diskretizácie Brillouinovej zóny. Následne sa môžu riešiť rozličné výpočty poskytujúce žiadané charakteristiky systému.

Z mnohých implementácií “ab-initio” metodiky spomenieme len softvérový balík ABINIT, ktorý sme využívali v rámci tejto diplomovej práce. Je to voľne šíriteľný softvérový balík pre fyzikov distribuovaný v rámci licencie GNU General Public Licence [7] a jeho hlavný program umožňuje výpočet celkovej energie, nábojovej hustoty a elektrónovej štruktúry systému elektrónov a jadier použitím DFT, pseudo-potenciálov a systému rovinných vln. Medzi ďalšie možnosti ABINITu patrí optimalizácia geometrie na základe síl vypočítaných z DFT, simulácie molekulárnej dynamiky a generácia dynamických matíc, efektívnych nábojov a dielektrických tenzorov. Výpočty excitovaných stavov sa môžu v ABINITE realizovať pomocou časovo závislej teórie funkcionálu hustoty alebo v rámci mnohočasticovej perturbáčnej teórie. Okrem hlavného kódu (obsahujúceho viac ako 200 000 riadkov) sú dostupné aj rozličné pomocné programy pre ďalšie spracovávanie vypočítaných vlnových funkcií.

“Ab-initio” modely majú vo všeobecnosti niekoľko spoločných limitujúcich črt v porovnaní s empirickými alebo polo-empirickými modelmi [6]. V zásade vyžadujú viac času CPU, dokážu riešiť výpočty pre menšie molekuly, ale aj tuhé látky, v súčasnosti bežne stovky atómov, výpočty sú komplexnejšie a elektrónová konfigurácia sa musí vhodne definovať. Na druhej strane však nepotrebujú fenomenologické fitovacie parametre, systematickým spôsobom dokážu zlepšiť výpočet (napr. zmenou základného setu rovinných vln), poskytujú informácie o prechodných prvkoch vrátane spektroskopických údajov, dokážu počítať nové neznáme štruktúry bez potreby experimentálnych údajov a dokážu vypočítať akýkoľvek elektrónový stav.

### 3. Mechanické a elektrické vlastnosti nanoštruktúr

Oddialením dvoch kusov materiálu, ktoré boli pôvodne v kontakte, na vzdialenosť niekoľkých atómov sa vytvorí kovový nanovodič. Pri tomto procese dochádza k predĺženiu a zúženiu vodivého obvodu [4]. Takéto štruktúry dosahujú polomer menej ako 15 Å a možno u nich sledovať silné kvantovo-mechanické vlastnosti, napríklad skokovú zmenu vodivosti, ktorá sprevádza osciláciu sily vo vodiči počas jeho nafahovania.

#### 3.1 Elektrónová štruktúra nanovodiča

V rámci popisu rovnovážnej elektrónovej štruktúry nanovodiča, čiže obsadenia energetických subpásov s najnižšou energiou, sa budeme venovať riešeniu Schrödingerovej rovnice uvažovaného systému, odvodeniu vzťahu pre výpočet lokálnej hustoty stavov a Landauerovej formule pre kvantovanie vodivosti.

##### 3.1.1 Riešenie Schrödingerovej rovnice

Pri odvodení riešenia Schrödingerovej rovnice pre uvažovaný model budeme kvôli jednoduchšiemu zápisu používať atómové jednotky (a.u. - Atomic Units). Systém atómových jednotiek pozostáva zo šiestich základných jednotiek, ktorých zoznam a ekvivalent k jednotkám SI uvádza Tab. 3.1.

<i>Veličina</i>	<i>Názov</i>	<i>Symbol</i>	<i>Hodnota v SI</i>
dĺžka	Bohrov polomer	$a_0$	$5.291\,772\,108(18) \times 10^{-11}$ m
hmotnosť	pokojuv hmotnosť elektrónu	$m_e$	$9.109\,3826(16) \times 10^{-31}$ kg
elektrický náboj	elementárny náboj	$e$	$1.602\,176\,53(14) \times 10^{-19}$ C
elektrostatická sila	konštanta Coulombovej sily	$1/(4\pi\epsilon_0)$	$8.9875516 \times 10^9$ C <sup>-2</sup> N m <sup>2</sup>
uhlový moment	Dirakova konštanta	$\hbar = h/2\pi$	$1.054\,571\,68(18) \times 10^{-34}$ J s
energia	Hartreeho energia	Ha	$4.359\,744\,17(75) \times 10^{-18}$ J

**Tab. 3.1:** Systém atómových jednotiek a ich ekvivalentné hodnoty v sústave SI. Zdroj: [23]

Najjednoduchší model nanovodiča predstavuje systém tvaru valca s potenciálnou energiou  $U(x,y)$  nezávislou od smeru  $z$ , ktorý predstavuje smer možného toku prúdu. Potenciálna energia však silne narastá s rastúcimi zložkami  $x$  a  $y$ . Pre tento systém riešime Schrödingerovu rovnicu, pričom využijeme separáciu premenných:

$$-\frac{1}{2}\Delta\psi(x,y,z)+U(x,y,z)\psi(x,y,z)=E\psi(x,y,z) \quad (3.1)$$

$$U(x,y,z)=U(x,y)\Rightarrow\psi(x,y,z)=f(x,y)\varphi(z)$$

$$-\frac{1}{2}\Delta f(x,y)\varphi(z)+U(x,y)f(x,y)\varphi(z)=Ef(x,y)\varphi(z) \quad \frac{1}{f(x,y)}, \frac{1}{\varphi(z)}$$

$$-\frac{1}{2f(x,y)}\Delta_{xy}f(x,y)+U(x,y)-\frac{1}{2\varphi(z)}\frac{\partial^2}{\partial z^2}\varphi(z)=E$$

$$E=\varepsilon(x,y)+\epsilon(z)=const$$

Separáciou premenných tak získavame dve nezávislé rovnice:

$$-\frac{1}{2}\Delta_{xy}f(x,y)+U(x,y)f(x,y)=\varepsilon f(x,y) \quad (3.2)$$

$$-\frac{1}{2}\Delta_z\varphi(z)=\epsilon\varphi(z) \quad (3.3)$$

Riešme najskôr rovnicu (2.3) pre  $z$ -zložku. Riešenie má tvar:

$$\varphi_k(z)=\frac{1}{\sqrt{L}}e^{ikz}, \quad \text{pre } k=\frac{2\pi}{L}n, \quad n=0,\pm 1,\pm 2,\dots \quad (3.4)$$

$$-\frac{1}{2}(-k^2)\varphi_k(z)=\epsilon\varphi_k(z)\Rightarrow\epsilon=\frac{k^2}{2} \quad (3.5)$$

Parameter  $k$  má zmysel veľkosti vlnového vektora v smere  $z$  a  $L$  predstavuje dĺžku konečného nanovodiča, na ktorú sme vlnovú funkciu normovali. Z výrazu (3.4) je zrejmé, že vlnový vektor v smere  $z$  nemôže nadobúdať ľubovoľné veľkosti  $k$ , ale tieto hodnoty sú kvantované pre stavy s počtom  $n$ .

Pri riešení rovnice (3.2) pre  $x$ - a  $y$ -zložku prejdeme do sústavy cylindrických súradníc a znovu využijeme separáciu premenných:



$$x = r \cos \varphi, y = r \sin \varphi, \Delta_{r\varphi} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}, f(x, y) = g(r)h(\varphi)$$

Získavame dve nové rovnice:

$$-\frac{1}{2} r \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial}{\partial r} g(r) + r^2 U(r) g(r) = \varepsilon_r g(r) r^2 \quad (3.6)$$

$$-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} h(\varphi) = \varepsilon_\varphi h(\varphi) \quad (3.7)$$

Riešime najskôr rovnicu (3.7) pre uhlovú závislosť, pričom vo valci musí platiť periodicita

$$h(0) = h(2\pi): \quad h(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (3.8)$$

$$\varepsilon_\varphi = \frac{m^2}{2} \quad (3.9)$$

Rovnica (3.6) pre radiálnu závislosť  $-\frac{1}{2r} \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial}{\partial r} g(r) + U(r) g(r) = \varepsilon_r g(r)$  sa zvyčajne rieši numericky.

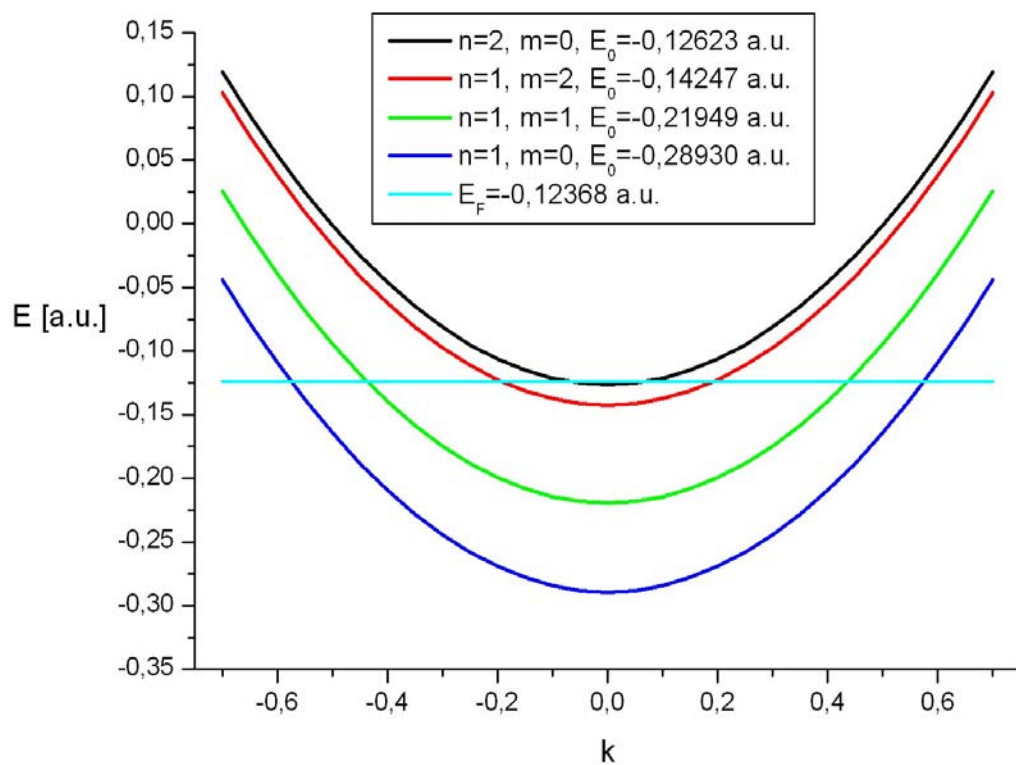
Riešenie Schrödingerovej rovnice (3.1) teda získavame v tvare súčinu vlastných funkcií systému pre jednotlivé smerové zložky  $\psi(x, y, z) = (3.4) \cdot (3.8) g(r)$ :

$$\psi(x, y, z) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikz} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} g_n(r), \quad k = \frac{2\pi}{L} n, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (3.10)$$

$$\text{a pre vlastné energie systému platí } E = (2.5) + (2.9) + \varepsilon_{r,n}: \quad E = \frac{k^2}{2} + \frac{m^2}{2} + \varepsilon_{r,n}, \quad (2.11)$$

kde  $\varepsilon_{r,n}$  predstavuje vlastné energie Schrödingerovej rovnice pre priečne stavy.

Systém vlastných energií budú teda tvoriť súosé paraboly s minimom energie ležiacim na  $k = 0$  (Obr. 3.1). Tieto paraboly, ktoré budeme v ďalšom nazývať *subpásy*, sa budú líšiť rozdielnymi kombináciami hodnôt kvantových čísel  $m$  a  $n$  a v určitých bodoch budú pretínať hladinu Fermiho energie, ktorá má zmysel najvyššie obsadeného stavu.



**Obr. 3.1:** Systém vlastných energií nanovodiča pozostávajúceho z atómov zlata vypočítaný pomocou “jellium” modelu.

### 3.1.2 Lokálna hustota stavov

Veličina **hustota stavov**  $n(E)$  vyjadruje počet stavov dostupných pre daný rozsah energie v jednotke objemu vzorky. Nie je to však dôležitá veličina iba u vodičov, ale využíva sa aj pri supravodičoch a polovodičoch napr. na určovanie šírky zakázaného pásma. Pre ideálny materiál s nulovým potenciálom môžeme hustotu stavov vyjadriť pre trojrozmerný “jellium” model ako funkciu energie stavov  $E$  [8]:

$$n(E) = \frac{1}{V} \frac{dn}{dE} = \frac{k}{2\pi^2} = \sqrt{\frac{E}{2\pi^4}}, \quad (3.12)$$

kde  $n(E)$  predstavuje hustotu stavov,  $n$  je elektrónová hustota,  $V$  je objem materiálu,  $E$  energia elektrónov a  $k$  vlnové číslo.

Hustota stavov sa zvyčajne meria pomocou fotoemisnej alebo tunelovej spektroskopie. Neskôr spomenutá metóda sa využíva v skenovacom tunelovacom mikroskope (STM) na priame určovanie lokálnej hustoty obsadených alebo neobsadených stavov (STM je lokálna metóda) a na meranie vodivosti materiálov.

Vo všeobecnosti je lokálna hustota stavov definovaná výrazom

$$\frac{dn}{d\omega}(x, \omega) = \sum_i \psi_i^*(x) \psi_i(x) \delta(\varepsilon_i - \omega), \quad (3.13)$$

ktorý nám hovorí o tom, v akých energetických stavoch sa nachádza elektrón v danom mieste  $x$  s jednotkovým objemom. Pomocou takto zavedenej veličiny ľahko spočítame mnohé ďalšie vlastnosti; napr. elektrónová hustota v základnom stave sa dá vyjadriť vzťahom:

$$n(x) = \sum_i \psi_i^*(x) \psi_i(x), \quad (3.14)$$
$$n(x) = \int d\omega \sum_i \psi_i^*(x) \psi_i(x) \delta(\varepsilon_i - \omega).$$

V predchádzajúcej časti sme našli riešenie Schrödingerovej rovnice (3.1) ako (3.10), (3.11):

$$\psi(x, y, z) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikz} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} g_n(r), \quad k = \frac{2\pi}{L}n, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots,$$

$$E = \frac{k^2}{2} + \frac{m^2}{2} + \varepsilon_{r,n}.$$

Stav s kvantovými číslami  $k, m, n$  prispieva k elektrónovej hustote hodnotou:

$$\psi_{k,m,n}^*(r) \psi_{k,m,n}(r) = \frac{1}{L} \frac{1}{2\pi} |u_n(r)|^2 \quad (3.15)$$

Potom dosadením (3.16) do (3.15) dostaneme pre lokálnu hustotu stavov:

$$\frac{dn(r, \varphi, z)}{d\omega} = \sum_{m,n,k} \delta\left(\omega - \frac{k^2}{2} - \frac{m^2}{2} - \varepsilon_n\right) \frac{1}{L} \frac{1}{2\pi} |u_n(r)|^2 \quad (3.16)$$

Po dosadení (3.11) za  $E_{k,m,n}$  dostávame:

$$\frac{dn(r, \varphi, z)}{d\omega} = \sum_{m,n} \sum_{k} \delta\left(\omega - \frac{k^2}{2} - \frac{m^2}{2} - \varepsilon_n\right) \frac{1}{L} \frac{1}{2\pi} |u_n(r)|^2 \quad (3.17)$$

$$\omega > \frac{m^2}{2} + \varepsilon_n$$

Podmienka  $\omega > \frac{m^2}{2} + \varepsilon_n$  nám určuje sumáciu len cez stavy s energiou  $\omega > \varepsilon_n$ .

Z podmienky pre kvantovanie veľkosti vlnového vektora v smere  $z$  (pôvodne používané číslo vyjadrujúce počet možných stavov  $n$  sme nahradili znakom  $i$ , aby nedochádzalo k zámene s elektrónovou hustotou) potom dostávame:

$$k = \frac{2\pi}{L}i, \quad i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \Rightarrow \Delta k = \frac{2\pi}{L} \Delta i \Rightarrow \Delta i = \frac{2\pi}{L} \Delta k$$

Pre nekonečne dlhý vodič ( $L \rightarrow \infty$ ) je hodnota čísla  $k$  pri zmene o  $\Delta i$  veľmi malá a môžeme prejsť zo sumácie k integrovaniu, pričom  $\int_{-\infty}^{\infty} \frac{L}{2\pi} \Delta k = \frac{L}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk$ .

Pre lokálnu hustotu stavov teda prepíšeme vzťah (3.17) do nasledujúcej formy:

$$\frac{dn(r, \varphi, z)}{d\omega} = \sum_{m,n} \frac{L}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk \delta\left(\omega - \frac{k^2}{2} - \frac{m^2}{2} - \varepsilon_n\right) \frac{1}{L} \frac{1}{2\pi} |u_n(r)|^2 \quad (3.18)$$

$$\omega > \frac{m^2}{2} + \varepsilon_n$$

Keďže integrovaná funkcia je párna, môžeme použiť prepis:  $\int_{-\infty}^{\infty} \rightarrow 2 \int_0^{\infty}$ , pričom poznáme riešenie nasledujúceho integrálu:  $\int d\alpha \delta(\varepsilon - \alpha) f(\alpha) = f(\varepsilon)$ .

Využijeme preto substitúciu:  $\omega' = \frac{k^2}{2} + \frac{m^2}{2} + \varepsilon_n \Rightarrow d\omega' = k dk = \sqrt{2 \left( \omega' - \varepsilon_n - \frac{m^2}{2} \right)} dk$

a hranice integrovania sa zmenia nasledujúcim spôsobom:  $k=0 \Rightarrow \omega' = \frac{m^2}{2} + \varepsilon_n$ .  
 $k \rightarrow \infty \Rightarrow \omega' \rightarrow \infty$

Malými úpravami dostávame finálny vzťah pre lokálnu hustotu stavov:

$$\frac{dn(r, \varphi, z)}{d\omega} = \sum_{\substack{m, n \\ \omega > \frac{m^2}{2} + \varepsilon_n}} \frac{|u_n(r)|^2}{2\pi^2} \int_{-\infty}^{\infty} \delta(\omega - \omega') \frac{d\omega'}{\sqrt{2 \left( \omega' - \varepsilon_n - \frac{m^2}{2} \right)}}$$

$$\frac{dn(r, \varphi, z)}{d\omega} = \sum_{\substack{m, n \\ \omega > \frac{m^2}{2} + \varepsilon_n}} \frac{|u_n(r)|^2}{2\pi^2} \frac{1}{\sqrt{2 \left( \omega - \varepsilon_n - \frac{m^2}{2} \right)}}. \quad (3.19)$$

A pre elektrónovú hustotu potom platí:

$$n(r) = \int_{-\infty}^{E_F} \frac{dn}{d\omega} d\omega = \frac{1}{2\pi^2} |u_n(r)|^2 \sqrt{2 \left( E_F - \varepsilon_n - \frac{m^2}{2} \right)}. \quad (3.20)$$

### 3.1.3 Landauerov vzťah pre vodivosť

Majme kvantový vodič dĺžky  $L$ , ktorého oba konce sú pripojené na elektródy s nenulovým rozdielom elektrostatického potenciálu  $\Delta V = EL$ , kde  $E$  je intenzita elektrického poľa. Tento potenciálny rozdiel zodpovedá rozdielu medzi energiou na Fermiho hladine ( $\mu$ ) ľavého ( $L$ ) a pravého ( $R$ ) rezervoára  $-eV = \mu_L - \mu_R$  [9].

$$(3.21)$$

Elektróny pohybujúce sa smerom vpravo ( $k > 0$ ) prišli z ľavého rezervoára a teda lokálne stavy vo vodiči na ľavo od bariéry budú zaplnené po  $E = \mu_R$ . Podobná situácia platí aj pre elektróny s  $k < 0$ , ktoré budú zaplňovať lokálne stavy vpravo od bariéry po energiu  $E = \mu_L$ . Predpokladajme ďalej, že na vodiči sa nachádza potenciálová bariéra charakterizovaná koeficientom pravdepodobnosti prechodu  $T(k)$ , kde energia tunelujúceho elektrónu vyhovuje predpisu  $\hbar k = \sqrt{2mE}$ .

Príspevok k celkovému prúdu pretekajúceho vodičom  $dI$  od stavov v intervale  $(k, k+dk)$  môžeme vyjadriť ako súčet prúdov zľava a zprava idúcich elektrónov daných hustotou obsadených stavov  $dn_L$  (zľava) a  $dn_R$  (zprava):

$$dI = -ev(k)T(k)_L dn_L + ev(k)T(k)_R dn_R \quad (3.22)$$

Uvážením rovnosti  $T(k)_L = T(k)_R = T(k)$  - čiže rovnakej pravdepodobnosti tunelovania elektrónu cez potenciálovú bariéru zľava doprava ako sprava doľava - dostávame výraz:

$$dI = e \frac{\hbar k}{m} T(k) \left( -\frac{dk}{2\pi} + \frac{dk}{2\pi} \right) \quad (3.23)$$

Potom pre celkový prúd pretekajúci vodičom platí:

$$I = -2 \int_0^{\mu_L} e \frac{\hbar k}{m} T(k) \frac{dk}{2\pi} + 2 \int_0^{\mu_R} e \frac{\hbar k}{m} T(k) \frac{dk}{2\pi} \quad (3.24)$$

Prechodom z integrovania cez  $k$  na integrovanie cez energiu  $dk = \frac{dk}{dE} dE = \frac{m}{\hbar^{2k}} dE$  a za predpokladu podobnosti Fermiho energie na ľavej a pravej strane  $\mu_L$  a  $\mu_R$  natoľko, že môžeme použiť zjednodušenie  $T(E) \approx T(\mu_R) \approx T(\mu_L) \approx T(E_F)$ , dostávame vzťah (3.25).

$$I = \frac{2e}{h} \int_{\mu_L}^{\mu_R} T(E) dE = \frac{2e}{h} T(E_F) (\mu_R - \mu_L) = \frac{2e^2}{h} T(E_F) \Delta V \quad (3.25)$$

Zo vzťahu (3.25) už ľahko odvodíme výsledný Landauerov vzťah pre vodivosť (3.26), ktorý nám ukazuje, že kvantovo-mechanicky spočítaná pravdepodobnosť tunelovania má priamo význam pre výpočet vodivosti nanovodiča.

$$G = \frac{I}{\Delta V} = \frac{2e^2}{h} T(E_F) \quad , \quad (3.26)$$

Ideálny jednorozmerný kontakt bez akýchkoľvek rozptyľových centier predstavuje odpor

$$R^0 = \frac{1}{G^0} = \frac{h}{2e^2} \approx 12,9 \text{ k}\Omega \quad .$$

Hodnota  $G^0$  sa v literatúre často nazýva aj kvantom vodivosti a v prípade, že je v danom systéme obsadených  $M$  subpásov, sa príspevky k celkovej vodivosti od jednotlivých subpásov jednoducho spočítajú.

$$G = M G^0 \quad (3.27)$$

Tento výsledok bol teoreticky známy už veľmi dlho [11], ale až rozvoj polovodičových nanotechnológií umožnil jeho experimentálne overenie [12]. Počet obsadených subpásov v polovodičovej nanoštruktúre sa dá meniť pomocou zmeny napätia na hradle a výsledky merania priniesli kvantovanie vodivosti zodpovedajúce vzťahu (3.27). Kvantovanie vodivosti sa pozorovalo aj u kovových nanovodičov [4, 10, 12, 13, 14, 16, 17, 18, 19], ostrých hrotov a kontaktov atomárnej veľkosti [15].

### **3.2 Súvis zmien mechanických charakteristík nanoštruktúr s ich elektrickými vlastnosťami**

Mechanické a elektrické charakteristiky miniatúrnych kontaktov spájajúcich kovové štruktúry sú už niekoľko rokov predmetom intenzívneho výskumu na poli vedy. V súčasnosti sa pripúšťa pôvod mnohých dôležitých technologických parametrov, ako je napríklad priľnavosť, trenie, opotrebovanie a prietrž, v kombinácii vlastností vysokého počtu kontaktov mikroskopických a nanoskopických rozmerov [13]. Mnoho publikácií vyslovene zdôrazňuje možný praktický význam najmenších atomárnych spínačov, ktorých princíp činnosti spočíva v skokovitej zmene elektrickej vodivosti za určitých špecifických podmienok.

Jednou z takýchto špecifických podmienok je pomalé naťahovanie nanovodiča, pričom s jeho predĺžením logicky klesá jeho hrúbka až po priemer jediného atómu. Nanovodič takto nadobúda z pôvodnej klastrovitej štruktúry postupne tvar natiahnutej retiazky pozostávajúcej z niekoľkých atómov. V rámci experimentov pri izbovej [16] aj veľmi nízkej teplote ( $T \approx 4\text{K}$ ) a rýchlosti naťahovania rádovo  $\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$  sa získali napr. retiazky zlata pozostávajúce až zo siedmich atómov usporiadaných za sebou s medziatómovými vzdialenosťami  $3,6 \text{ \AA}$  [14]. Tieto retiazky sa následne skúmali pomocou atómového silového mikroskopu (AFM), skenovacieho tunelovacieho mikroskopu (STM), prípadne elektrónového mikroskopu v ultravysokom vákuu (UHV). Dosiahli sa tak zaujímavé výsledky pre charakteristiky ako je elektrická vodivosť retiazky, lokálna hustota stavov, sila pôsobiaca v retiazke proti jej naťahovaniu a celková energia systému [4, 13 - 18].



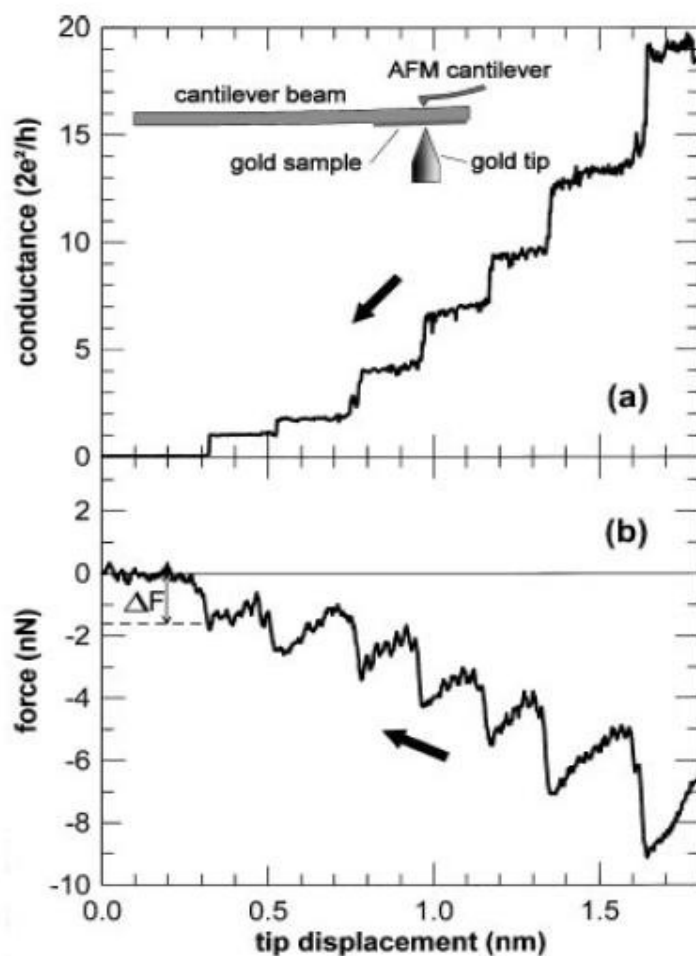
### 3.2.1 Skokovitá zmena vodivosti nanoštruktúr pri ich pomalom naťahovaní

Výsledky teoretických aj experimentálnych výskumov charakteristík elektrónového transportu atomárných kontaktov vykazujú jasnú zhodu pri pozorovaní zmeny vodivosti nanoštruktúr pri ich naťahovaní, resp. stláčaní.

Simultánnym meraním vodivosti nanoštruktúr a sily vo vodiči, pôsobiacej proti jeho natiahnutiu, dochádza ku skokovitému poklesu vodivosti dosahujúcej tesne pred pretrhnutím retiazky hodnotu približne  $G=0,98G^0\pm 0,07$  [13], kde  $G^0 = \frac{2e^2}{h}$  predstavuje kvantum vodivosti spomínané v kapitole 3.1.3. Takýto kontakt tvorí jediný atóm. Sila, ktorá spôsobí pretrhnutie zlatej retiazky, je tiež pomerne presne definovaná na základe experimentálnych výsledkov aj silmulácií ako  $\Delta F = 1,5\pm 0,2$  nN, pričom tieto hodnoty nezávisia od dĺžky skúmaných nanovlákieň [16]. Veľkosť sily  $\Delta F$  zhruba korešponduje s odhadmi sily potrebnej na vytiahnutie jedného atómu z kovového povrchu rovnajúcej sa prekonaniu kohéznej energie. Kohézná energia pre zlato pripadajúca na jeden atóm je 3,81 eV, pričom na povrchu sa viaže atóm zlata iba tromi väzbami na rozdiel od dvanástich v objemovom materiáli. Uvážením, že dosah sily je približne 0,1 nm, získavame hodnotu 1,6 nN.

Vodivosť nanovláka dosahovala pri postupnom naťahovaní hodnoty zodpovedajúce približne  $G = M G^0$ , kde M je celé kladné číslo. Postupný pokles vodivosti sprevádzal nárast sily pôsobiacej vo vodiči proti jeho natiahnutiu. Tento nárast sily mal pľlovitý priebeh súvisiaci so striedajúcimi sa elastickými stavmi a následným uvoľnením potom, ako došlo k preusporiadaniu elektrónovej štruktúry v retiazke. Spomínané závislosti zobrazuje Obr. 3.2.

Dosiahnuté experimentálne výsledky pomocou AFM, UHV a STM súhlasia s teoretickými simuláciami molekulárnej dynamiky a riešeniami pomocou “jellium” modelu [4] aj geometrického “ab-initio” modelu [14, 17] v priblížení funkcionálu hustoty. Medzi ďalšie metódy, ktoré sa používajú v simuláciách naťahovania nanovodičov, patrí výpočet lineárnej odozvy (Kubo), metóda tesnej väzby, používanie Greenovej funkcie v rámci DFT a metóda rekurzívnej matice prenosu (RTM) [14]. Všetky tieto výsledky potvrdzujú, že skokovitý pokles elektrickej vodivosti počas deformácie nanovláka vždy sprevádza náhle uvoľnenie mechanickej sily a preusporiadanie štruktúry atómov.



**Obr. 3.2:** Simultánne meranie (a) zmeny vodivosti zlatého nanovodiča a (b) mechanickej sily naň pôsobiacej počas natahovania, až kým nedošlo k pretrhnutiu vodiča. V hornej časti obrázku je naznačené aj experimentálne usporiadanie počas merania a šípky znázorňujú smer natahovania. Uvoľnenie sily sprevádzajú aj malé skoky vo vodivosti, ktorých amplitúda je však omnoho menšia ako  $G^0$ . V niektorých prípadoch je vidno pokles vodivosti o hodnotu niekoľko  $G^0$ , čo súvisí so súčasným náhlym pretrhnutím viacerých kontaktov, keďže sa retiazka Au tvorila z klastra atómov. Zdroj: [13].

Experimentálne merania na viac ako 200 vzorkách ukázali, že nanovodič sa môže natahovať dovtedy, kým je sila potrebná na preusporiadanie atómov v retiazke nižšia ako sila  $\Delta F$  spôsobujúca pretrhnutie nanovodiča [16]. Sila  $\Delta F$  je omnoho vyššia ako sila jednotlivých väzieb v objemovom materiáli (pre zlato 0,8 - 0,9 nN), čo je priamym dôkazom toho, že atómy kovu sú v retiazke viazané oveľa silnejšími väzbami ako v objemovom materiáli. Fakt, že tenšia geometria

je pevnejšia sa považuje za charakteristickú vlastnosť mikroskopických systémov, čo je pravým opakom v porovnaní s makroskopickými systémami.

V aktívnych miestach nanovodičov obsahujúcich kontamináciu vykazuje priebeh meranej vodivosti a mechanickej sily kvantitatívne odlišné výsledky a vodivosť má často hodnotu menšiu ako  $G^0$ . Tento fakt je dôležité mať na zreteli v prípade merania pomocou STM vo vonkajšej atmosfére, kde môže dôjsť k meraniu vodivosti cez kontaminovanú vrstvu [13].

Doteraz sme sa zaoberali najmä nanovodičmi pozostávajúcimi z atómov zlata. Tieto štruktúry sa považujú za pomerne jednoduché, pretože majú vo valenčnom pásme obsadené stavy iba v orbitáli  $s$  a majú tak iba jeden vodivostný kanál, ktorý je takmer úplne otvorený bez ohľadu na dĺžku nanovodiča [16]. Podobné výsledky sa získali aj simuláciami a experimentálnymi meraniami retiazok iných  $s$ -prvkov (Na, Ag, Cu,...). U nanovodičov iných kovov s komplexnejšou elektrónovou štruktúrou sa však predpokladajú odlišné mechanické a elektrické vlastnosti. Napríklad prechodné kovy ako Ni a Pt vykazujú pomerne širokú distribúciu prvého skoku vodivosti dosahujúcu 1- až 3-násobok  $G^0$ . Tento jav sa vysvetľuje prítomnosťou elektrónov v  $d$ -orbitáli, ktoré otvárajú ďalšie vodivostné kanály [15].

### 3.2.2 Ďalšie javy sprevádzajúce štrukturálne zmeny nanovodičov

V predchádzajúcej kapitole sme analyzovali koreláciu skokovitej zmeny vodivosti nanovodičov s mechanickou silou pôsobiacej vo vodiči proti jeho nafahovaniu. Tento jav sa môže vysvetliť zmenou priebehu lokálnej hustoty stavov v najužších miestach retiazky atómov [17]. V dostatočne tenkom vodiči (polomer menej ako 15 Å) sa v okolí hladiny Fermiho energie  $E_F$  nachádzajú rezonančné elektrónové stavy znázornené ako ostré lokálne maximá v priebehu lokálnej hustoty stavov. Pri vytvorení kontaktu s jedným atómom sa dostane jedna z týchto rezonancií pod Fermiho hladinu a vodič tak získa vodivosť  $G = G^0$ . Zväčšovaním oblasti kontaktu prechádza viac a viac rezonančných hladín pod Fermiho hladinu, a tak dochádza postupne k nárastu vodivosti na hodnotu  $G = M G^0$ , kde  $M$  je celé kladné číslo. Tento proces trvá dovtedy, pokiaľ sa rezonančné stavy nachádzajú v okolí  $E_F$ . Podľa výpočtov [15] sa pri kontakte šiestich atómov rezonančná šírka natoľko zväčší, že skokovitá zmena vodivosti už jednoducho nie je pozorovateľná. Tento fakt vysvetľuje aj nízky faktor  $M$  násobnosti kvanta vodivosti pri doposiaľ vykonaných experimentoch.

Oscilačný charakter mechanickej sily pôsobiacej vo vodiči proti jeho natiahnutiu naznačuje, že nanovodič dosahuje pri určitých polomeroch zvýšenú stabilitu a pri takejto konfigurácii dosahuje lokálne minimum celkovej energie. Takéto polomery nanovodičov sa preto v literatúre [4, 18, 19] označujú aj ako "magické polomery" a sú analógiou k magickým číslam pozorovaným u klastrov atómov kovov a klastrov  $^3\text{He}$ .

Pôvod konfigurácií so zvýšenou stabilitou sa pripisuje aj magnetickým vlastnostiam kovového nanovodiča na začiatku zaplňania každého subpásu [4]. Simuláciami pomocou jellium modelu sa zistilo, že najvyšší obsadený subpás je plne spinovo polarizovaný a dochádza k degenerácii energetických subpásov, a tak k poklesu najvyšších vlastných hodnôt energie. Subpásky by sa mali zaplňovať v nasledujúcom poradí kvantových čísel:  $(l, m, n) = (0, 1), (1, 1), (2, 1), (0, 2), (3, 1), (1, 2), (4, 1), \dots$  Vplyvom degenerácie sa však pred zaplnením najvyšších energetických subpásov zaplnia u sodíkových nanovodičov aj subpásky s kombináciou kvantových čísel  $(l, m, n) = (1, 2), (2, 2), \dots$  Výskyt magnetického momentu štiepi aj nižšie energetické hladiny.

Vplyv magnetického momentu sa prejavuje v nanovodičoch modelovaných pomocou “jellium” modelu vždy na začiatku obsadzovania nového subpásu, keď je elektrónová hustota v tomto subpáse najnižšia. Situácia tak preto pripomína Hundové pravidlá pre konečné systémy, hoci v prípade “jellium” modelu s nekonečným rozmerom v smere  $z$  neexistuje obmedzenie pre počet elektrónových stavov v jednotlivých subpásoch.

Vzhľadom na idealizáciu systémov v jellium modeli a ich nekonečnú dĺžku sa hľadala určitá analógia s reálnym prípadom objemových systémov kovu. Feromagnetizmus takýchto systémov určuje Stonerove kritérium, ktoré hovorí, že systém je feromagnetický, ak  $I\tilde{D}(E_F) > 1$ , kde  $\tilde{D}(E_F)$  predstavuje hustotu stavov na Fermiho hladine pripadajúcu na jeden atóm v systéme s úplne vykompenzovanými spinmi a  $I$  je Stonerov parameter zahŕňajúci korelačné efekty medzi elektrónmi. Pri výpočte tohto parametra sa využívajú vlnové funkcie systému na Fermiho hladine. V prípade homogénneho elektrónového plynu nadobudne parameter  $I$  nasledujúcu formu:

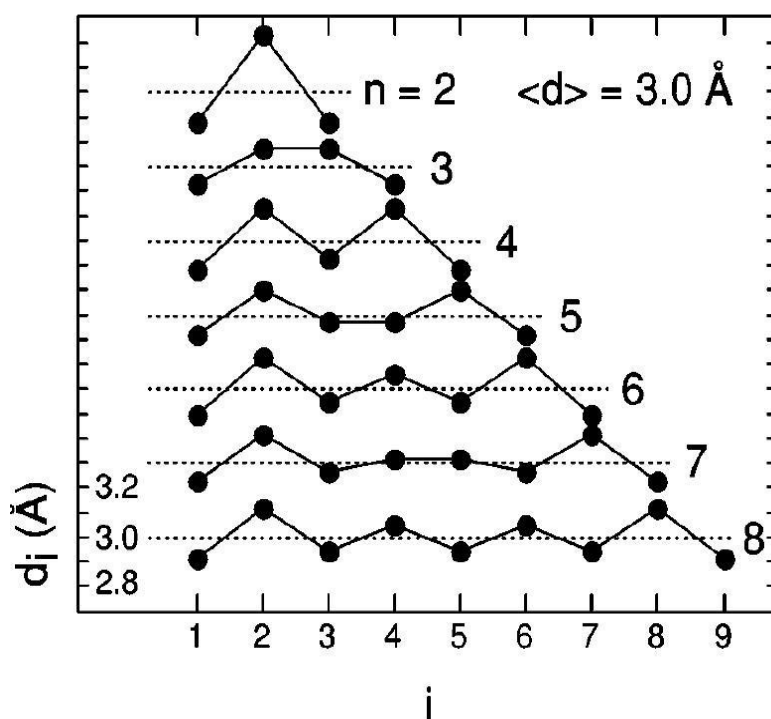
$$I = \frac{8[\epsilon_{xc}^F(\bar{n}) - \epsilon_{xc}^P(\bar{n})]}{9(2^{4/3} - 2)}, \quad (3.28)$$

kde  $\epsilon_{xc}^F$  a  $\epsilon_{xc}^P$  predstavujú výmenno-korelačnú energiu pripadajúcu na jeden elektrón v elektrónovom plyne s úplnou spinovou polarizáciou (feromagnetický systém) a s vykompenzovanými spinmi (paramagnetický systém).

Toto kritérium sa v skúmanom jellium modeli sodíkových nanovodičov spĺňalo vždy pri poklese nového subpásu pod Fermiho hladinu a stabilné magnetické riešenia sú aj výsledkami self-konzistentných výpočtov [4].

Posledným javom pozorovaným pri zmene rozmerov nanovlákieň, ktorému sa budeme na tomto mieste venovať, je zmena geometrického usporiadania retiazky atómov zlata. Pri self-konzistentných “ab-initio” simuláciách retiazok zlata pozostávajúcich z rozličného počtu atómov sa nastavením medziatómovej vzdialenosti v bunkách na hodnotu  $\langle d \rangle > 2,8 \text{ \AA}$  a následnou optimalizáciou polôh v bunkách dosiahli oscilácie tejto vzdialenosti. Rovnovážna medziatómová vzdialenosť mala pritom hodnotu  $2,6 \text{ \AA}$ .

Okrem zmien vo veľkosti medziatómových vzdialeností sa pozorovalo aj vychýlenie atómov z pôvodného zoradenia za sebou do priestoru, pričom reťazky s nepárnym počtom atómov (3, 5, 7) vykazovali menšie výchylky ako reťazky pozostávajúce z párneho počtu atómov zlata (2, 4, 6, 8). Všetky tieto reťazky mali vodivosť  $G = G^0$  [14]. Tieto výsledky znázorňuje prehľadne Obr. 3.3.



**Obr. 3.3:** Výsledky “*ab-initio*” optimalizácie geometrického usporiadania  $n$ -atómovej reťazky zlata s  $\langle d \rangle > 3,0$  Å,  $T = 0$  K. Prerušovaná čiara znázorňuje pôvodnú dĺžku reťazky ( $n \times 3,0$  Å). Zdroj: [14].

## 4. Praktické riešenie zadania diplomovej práce

V rámci tejto časti diplomovej práce sa budeme venovať výsledkom simulácií vykonaných pri self-konzistentnom riešení postupne naťahovaného kvantového vodiča pozostávajúceho z atómov zlata v priblížení lokálneho funkcionálu hustoty (LDA) (pozri časť 2.2) pomocou homogénneho “jellium” modelu a atomárneho “ab-initio” modelu. Ukážeme, že tieto výsledky korešpondujú s publikovanými experimentálnymi údajmi spomenutými v kapitole 3.2 tejto diplomovej práce a porovnáme elektrónovú a geometrickú štruktúru získanú z atomárneho “ab-initio” modelu s výsledkami homogénneho “jellium” modelu.

### 4.1 Štúdium homogénneho kvantového vodiča pomocou “jellium” modelu

#### 4.1.1 Závislosť celkovej energie homogénneho kvantového vodiča od jeho natiahnutia

Pri hľadaní závislosti celkovej energie od natiahnutia homogénneho kvantového vodiča sme zisťovali veľkosť energie pripadajúcej na jeden elektrón v závislosti od jeho polomeru. Táto energia súvisí s napätím vodiča, resp. s naťahovacou silou:

$$F = -\frac{dE}{dL}, \quad (4.1)$$

čo je mechanická sila, ktorou vodič pôsobí kolmo svojím prierezom na okolie proti natiahnutiu, alebo ktorá určuje dĺžku vodiča  $L$ , na ktorej sa nachádza práve jeden elektrón. Ak sa vo vodiči pri natiahnutí zachováva konštantný objem, t.j. konštantný celkový náboj, môže sa táto sila vypočítať z celkovej energie vodiča, ktorá pripadá na jednotku objemu. V prípade zápornej hodnoty tejto sily sa vodič snaží zmenšiť svoju dĺžku a dochádza k nárastu jeho priemeru. V prípade kladnej naťahovacej sily sa vodič predlžuje a jeho priemer sa zmenšuje [4].

Hustotu (4.2) a objem, v ktorom sa nachádza práve jeden elektrón (4.3), uvažovaného vodiča možno vyjadriť nasledujúcim spôsobom:

$$n = \frac{N}{V} = \frac{1}{\pi R_w^2 L}, \quad (4.2)$$

$$V = \frac{4}{3} \pi r_s^3, \quad (4.3)$$

kde:

- $n$  - hustota vodiča, je fixovaná rovnakým kovom (objemovým materiálom), v objeme ju charakterizuje parameter  $r_s$ ,
- $N$  - počet častíc nachádzajúcich sa vo vodiči s objemom  $V$ ,
- $V$  - objem vodiča,
- $R_w$  - polomer vodiča,
- $L$  - dĺžka, na ktorej sa nachádza práve jeden elektrón,
- $r_s$  - konvencia určujúca hustotu kladného náboja vo vodiči (pre Au  $r_s = 3 \text{ a.u.}$ ).

V cylindrickom “jellium” modeli sa využíva nasledujúci vzťah pre definíciu dĺžky valca, v ktorom sa nachádza presne jeden elektrón:

$$\pi R_w^2 L = \frac{4}{3} \pi r_s^3, \quad (4.4)$$

Z toho

$$R_w = \sqrt{\frac{4}{3} \frac{r_s^3}{L}}. \quad (4.5)$$

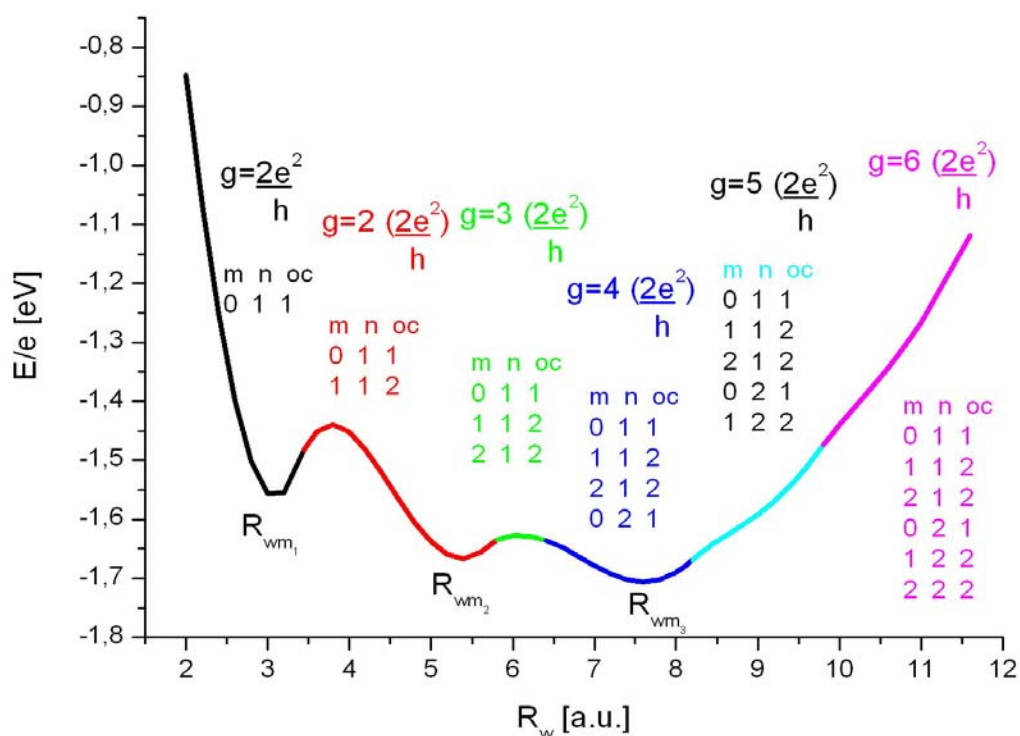
Do dodaného programu [20] sme zadávali rozličné hodnoty polomeru vodiča  $R_w$  a zisťovali sme celkovú energiu pripadajúcu na jeden elektrón v “jellium” modeli. Zistenú závislosť spolu s popisom obsadených subpásov zobrazuje Obr. 4.1, kde trojkombinácia čísel  $m, n, oc$  popisuje daný stav.  $M$  a  $n$  sú hodnoty kvantových čísel  $|m|$  a  $n$  a  $oc$  je obsadzovacie číslo nadobúdajúce hodnotu 1 alebo 2, podľa toho, či je  $m = 0$  (1) alebo nie (2).

Na Obr. 4.1 vidno pokles celkovej energie s narastajúcim polomerom až po hodnotu približne  $R_w = 8,0 \text{ a.u.}$  Od tejto hodnoty závislosť energie od polomeru vodiča nadobúda rastúci charakter, hoci sa predpokladá jej pokles a priblíženie sa k objemovej hodnote  $E = -1,8277 \text{ eV}$ . Tento rozpor možno vysvetliť tým, že výpočty v dodanom programe sú pre takéto veľké polomery pravdepodobne zaťažené nejakou systematickou chybou, napr. krokom numerickej integrácie rovníc, ktorej sme sa pre nedostatok času bližšie nevenovali. Napriek tejto nezrovnalosti je z priebehu energie zrejmé, že vykazuje výrazné oscilácie pri prechode z jednej elektrónovej konfigurácie do ďalšej a subpásky sa postupne zaplňajú rovnakým spôsobom, ako sa spomína



v literatúre pre homogénny sodíkový “jellium” model [4]. Z tohto dôvodu môžeme na základe rovnakého zdroja [4] uvažovať tiež o “magických polomeroch” vodiča, kde dosahuje celková energia lokálne minimá a štruktúra má zvýšenú stabilitu. Hodnoty “magických polomerov” pre homogénny “jellium” model zlata spolu s lokálnymi minimami celkovej energie zobrazuje Tab. 4.1.

S klesajúcim polomerom vodiča podľa (4.5) sa pri porovnaní s experimentálnymi výsledkami mení štruktúra nanovodiča z klastra atómov na retiazku. Na základe výsledkov zobrazených v Obr. 4.1 môžeme teda potvrdiť osciláciu mechanickej sily pri vyťahovaní retiazky atómov z klastra spomenutú v kapitole 3.2.1 a taktiež, ako ukážeme v nasledujúcej časti, môžeme identifikovať skokovitý pokles vodivosti o jedno kvantum vodivosti s každým vyprázdneným subpásom, končiac pri vodivosti  $G=G^0$  pri jednom obsadenom subpáse vo valenčnom pásme v stave s kombináciou kvantových čísel  $m, n = 0, 1$ . Hodnoty vodivosti zobrazuje taktiež Obr. 4.1.



**Obr. 4.1:** Závislosť energie pripadajúcej na jeden elektrón od polomeru vodiča. Farebne sú vyznačené jednotlivé stavy s obsadenými subpásmi a k nim príslušné “magické polomery” vodiča a predpokladaná vodivosť nanoštruktúry s daným polomerom.

č.	$R_{wm}$ [a.u.]	$E/e$ [eV]	$\Delta E/e$ [eV]
1	3,0	-1,5566	-
2	5,4	-1,6662	- 0,1096
3	7,6	-1,7058	- 0,1492

**Tab. 4.1:** Zistené “magické polomery” vodiča, im prislúchajúca energia a rozdiel energií lokálnych miním v porovnaní s minimálnou energiou pre štruktúru s vodivosťou  $G=G^0$ .

#### 4.1.2 Výpočet lokálnej hustoty stavov v homogénnom kvantovom vodiči

Pre štúdium transportných vlastností, konkrétne pre identifikáciu počtu aktívnych subpásov  $M$ , je dôležité poznať lokálnu hustotu stavov v okolí Fermiho hladiny (pozri časť 3.2.2). Výpočet lokálnej hustoty stavov sme realizovali pre vodič modelujúci atómy zlata ( $r_s = 3$  a. u.) s “magickými polomerami”  $R_{w1} = 3,0$  a.u.,  $R_{w2} = 5,4$  a.u. a  $R_{w3} = 7,6$  a.u ako funkciu vzdialenosti od osi vodiča.

V pôvodnom programe [20] sa už nachádzal algoritmus na výpočet elektrónovej hustoty v kvantovom vodiči ako funkcie vzdialenosti od osi vodiča. Na základe podobnosti vzťahov (3.19) a (3.20) pre výpočet lokálnej hustoty stavov a elektrónovej hustoty sme do cyklu na výpočet elektrónovej hustoty zakomponovali aj cyklus na výpočet lokálnej hustoty stavov, ktorá ale závisela nielen od vzdialenosti od osi vodiča, ale aj od veľkosti energie  $\omega$ :

$$\frac{dn(r, \varphi, z)}{d\omega} = \sum_{\substack{m, n \\ \omega > \frac{m^2}{2} + \varepsilon_n}} \frac{|u_n(r)|^2}{2\pi^2} \frac{1}{\sqrt{2\left(\omega' - \varepsilon_n - \frac{m^2}{2}\right)}}.$$

Sieť vhodných energií  $\omega$  sme navrhli nasledujúcim spôsobom pre  $\forall EPS_n > E_F$ :

$$\omega \in \{EPS_n + \Delta, EPS_n + \Delta + \delta_n, EPS_n + \Delta + 2\delta_n, \dots, EPS_{n+1} - \delta_n\} \text{ pre } EPS_n < \omega < EPS_{n+1},$$

kde:  $EPS_n$  - energia n-tého obsadeného stavu,  $EPS_n = \varepsilon_n + \frac{m^2}{2}$ ,

$\Delta$  - malá hodnota energie, ktorá tvorí určitý posun energie  $\omega$  od energie  $EPS$ , táto energia je konštantná pre  $\forall EPS > E_F$ ,  $\Delta = 10^{-3}$  a slúži pre obídenie van Hoveovej singularity v LDOS súvisiacej s nástupom nového podpásu,

$\delta_n$  - rozdiel medzi dvomi za sebou nasledujúcimi energiami  $\omega$  pre interval energií

$$EPS_n < \omega < EPS_{n+1}, \quad \delta_n = \frac{EPS_{n+1} - EPS_n - \Delta}{w},$$

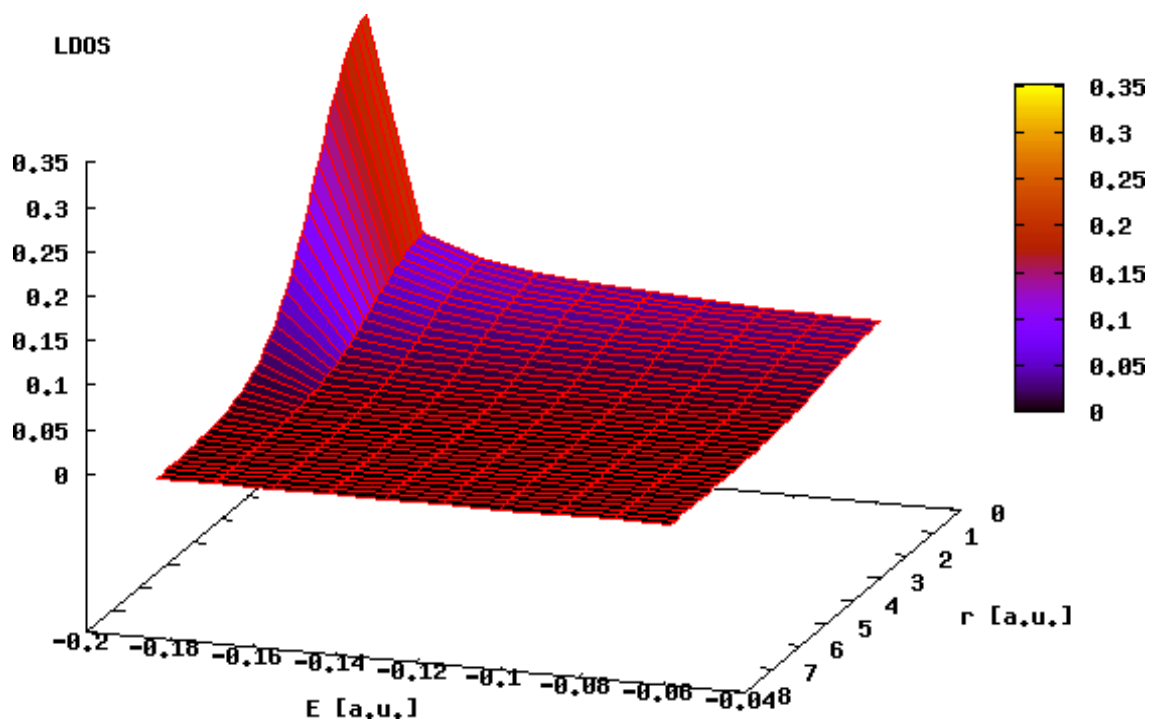
kde  $w$  je zvolený počet hodnôt  $\omega$

na intervale  $EPS_n < \omega < EPS_{n+1}$ ,

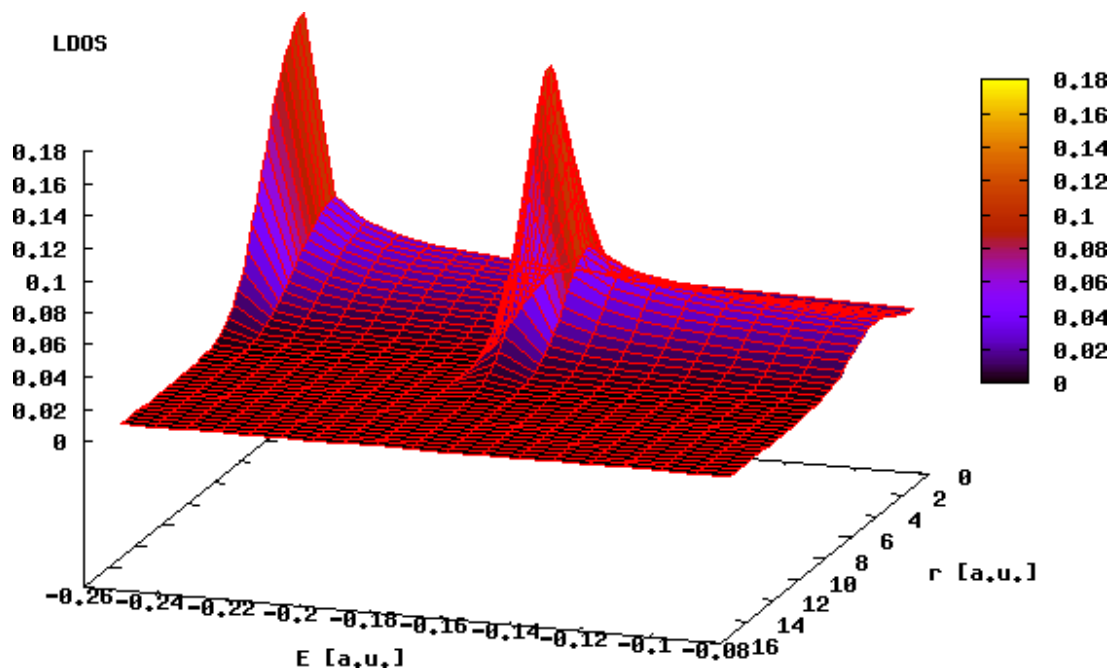
$E_F$  - energia Fermiho hladiny, chemický potenciál.

V programe berieme do úvahy iba energie stavov po zaplnenie Fermiho hladiny, pretože na tejto hladine sú už všetky stavy obsadené.

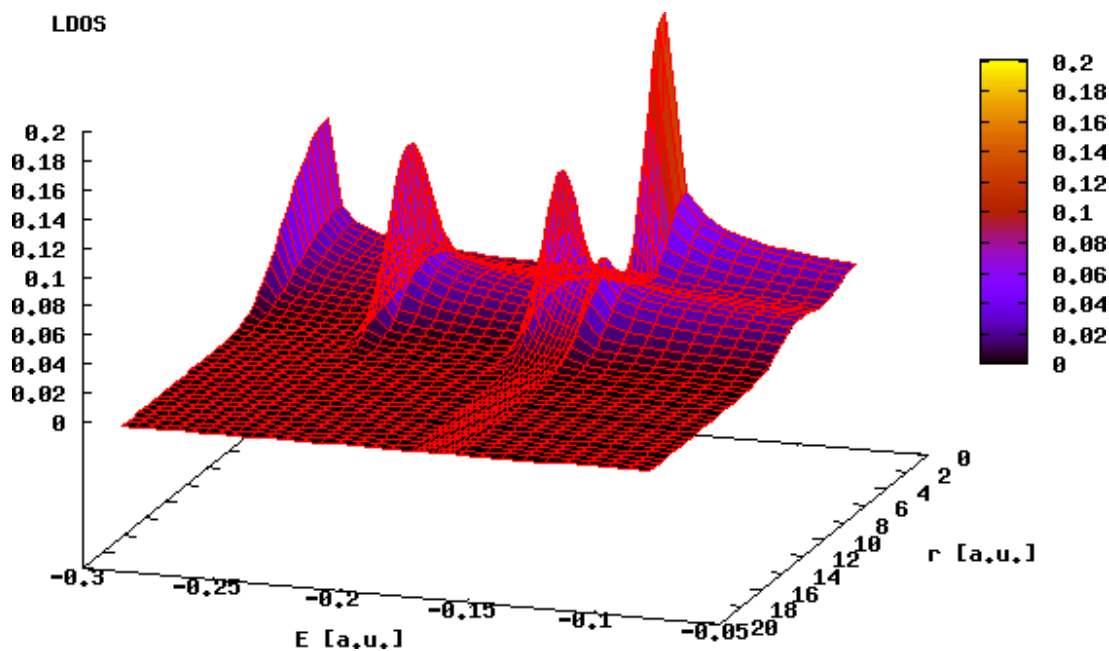
Vypočítali sme teda lokálnu hustotu stavov  $\frac{dn}{d\omega}$  závisiacu od vzdialenosti od stredu vodiča  $r$  a energie  $\omega$ . Výsledky zobrazujú grafy na Obr. 4.2, 4.3 a 4.4.



**Obr. 4.2.:** Lokálna hustota stavov (LDOS) pre homogénny vodič z atómov zlata s prvým “magickým polomerom”  $R_{wl} = 3,0$  a.u.. Pozorujeme tu jedno ostré lokálne maximum LDOS.



Obr. 4.3.: Lokálna hustota stavov (LDOS) pre homogénny vodič z atómov zlata s druhým “magickým polomerom”  $R_{w2} = 5,4$  a.u.. Porozujeme tu dve ostré lokálne maximá LDOS.

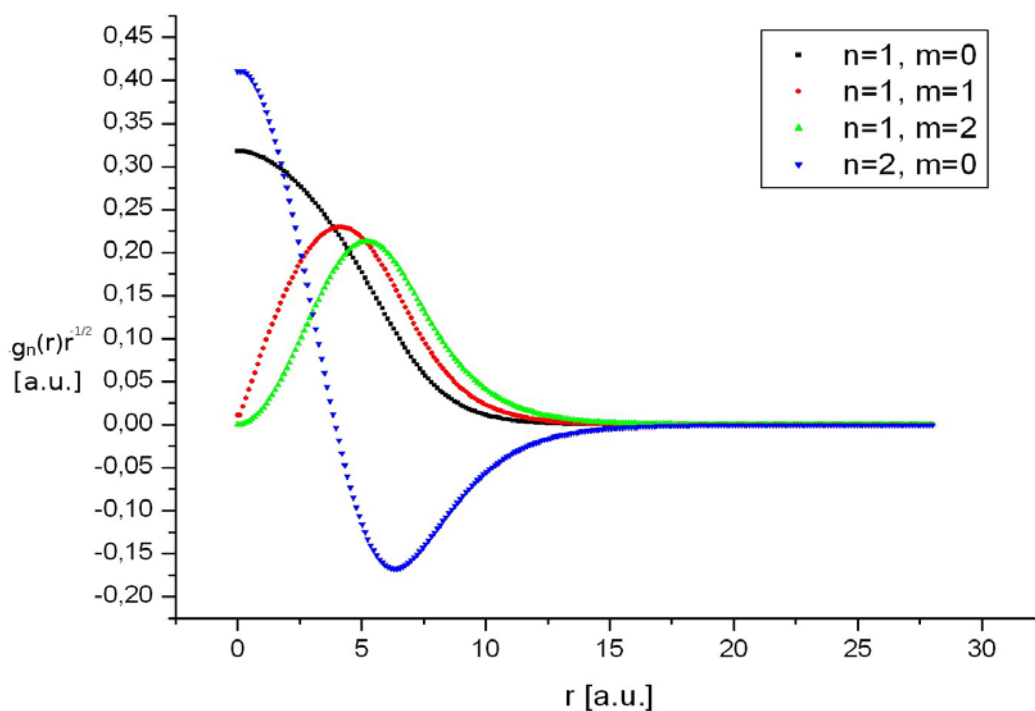


Obr. 4.4.: Lokálna hustota stavov (LDOS) pre homogénny vodič z atómov zlata s tretím “magickým polomerom”  $R_{w3} = 7,6$  a.u.. Na tomto priebehu LDOS pozorujeme štyri lokálne maximá.

Porovnaním priebehov lokálnej hustoty stavov pre tri rôzne polomery nanovodiča vidno, že čím je nanovodič širší, tým viac rezonančných elektrónových stavov sa dostane pod hladinu Fermiho energie a tie sa prejavajú v priebehu lokálnej hustoty stavov ako ostré lokálne maximá. Každá z týchto rezonančných elektrónových hladín prispieva k nárastu vodivosti nanovodiča o  $1 G^0$ , ako sme už spomínali v kapitole 3.2.2 tejto diplomovej práce. Z tohto dôvodu vidno jedno ostré lokálne maximum na Obr. 4.2, dve ostré lokálne maximá na Obr. 4.3 a štyri ostré lokálne maximá na Obr. 4.4, čo korešponduje s údajmi pre dané polomery vodiča na Obr. 4.1.

Závislosť LDOS od vzdialenosti od osi vodiča ( $r$ ) priamo súvisí s radiálnymi vlnovými funkciami. Kvadráty priebehov týchto funkcií pre všetky obsadené stavy, ktoré prispievajú k lokálnej hustote stavov v závislosti od dosiahnutej energie, sa v grafe lokálnej hustoty stavov vzájomne spočítavajú. Radiálne zložky vlnových funkcií jednotlivých obsadených stavov, spĺňajúce riešenie (3.10) Schrödingerovej rovnice, zobrazuje Obr. 4.5.

$$\psi(x, y, z) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikz} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} g_n(r), \quad k = \frac{2\pi}{L}n, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$



**Obr. 4.5.:** Graf závislosti radiálnych zložiek  $\frac{g(r)}{\sqrt{r}}$  vlnových funkcií jednotlivých obsadených stavov popísaných kvantovými číslami  $n, m$  od vzdialenosti od stredu vodiča  $r$ .

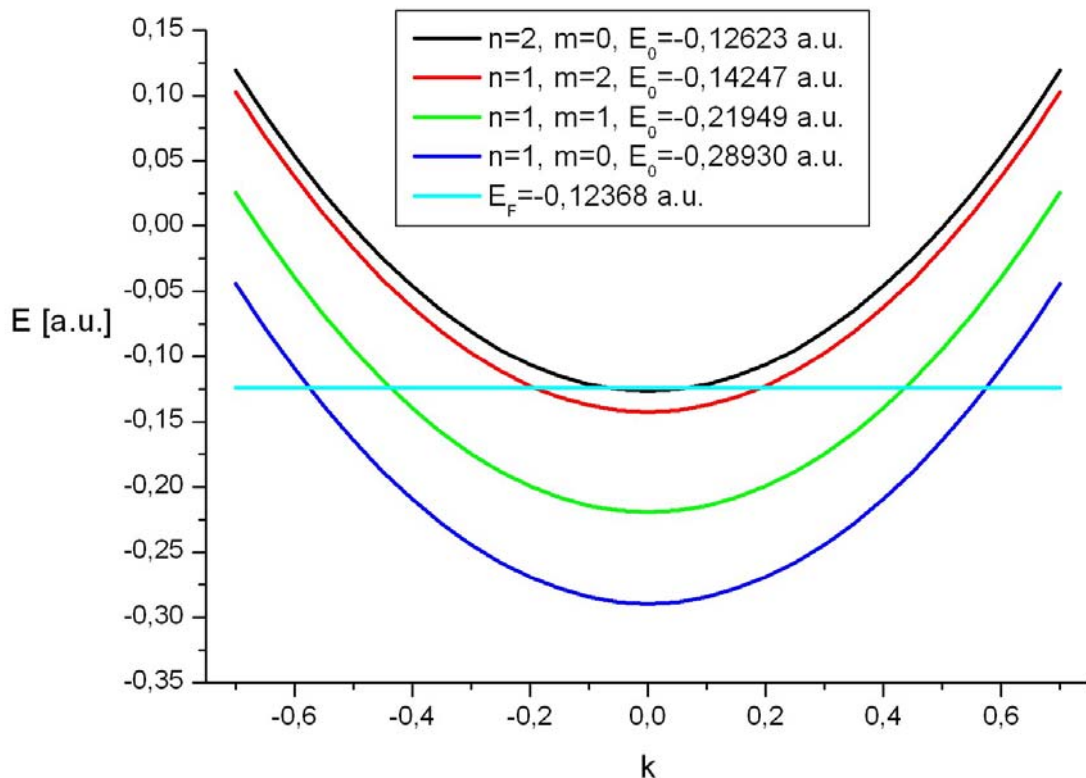
Ostré lokálne maximá v priebehu lokálnej hustoty stavov korešpondujú s hodnotami vlastných energií jednotlivých obsadených stavov vypočítanými v dodanom programe

a znázorňuje ich Tab. 4.2 a systém vlastných energií podľa vzťahu (3.11)  $E = \frac{k^2}{2} + \frac{m^2}{2} + \varepsilon_{r,n}$ ,

zobrazuje Obr. 4.6.

<b>m</b>	<b>n</b>	<b>E [a.u.]</b>
0	1	-0,2893
1	1	-0,2195
2	1	-0,1425
0	2	-0,1262
<b>Fermiho energia [a.u.]</b>		<b>-0,1237</b>

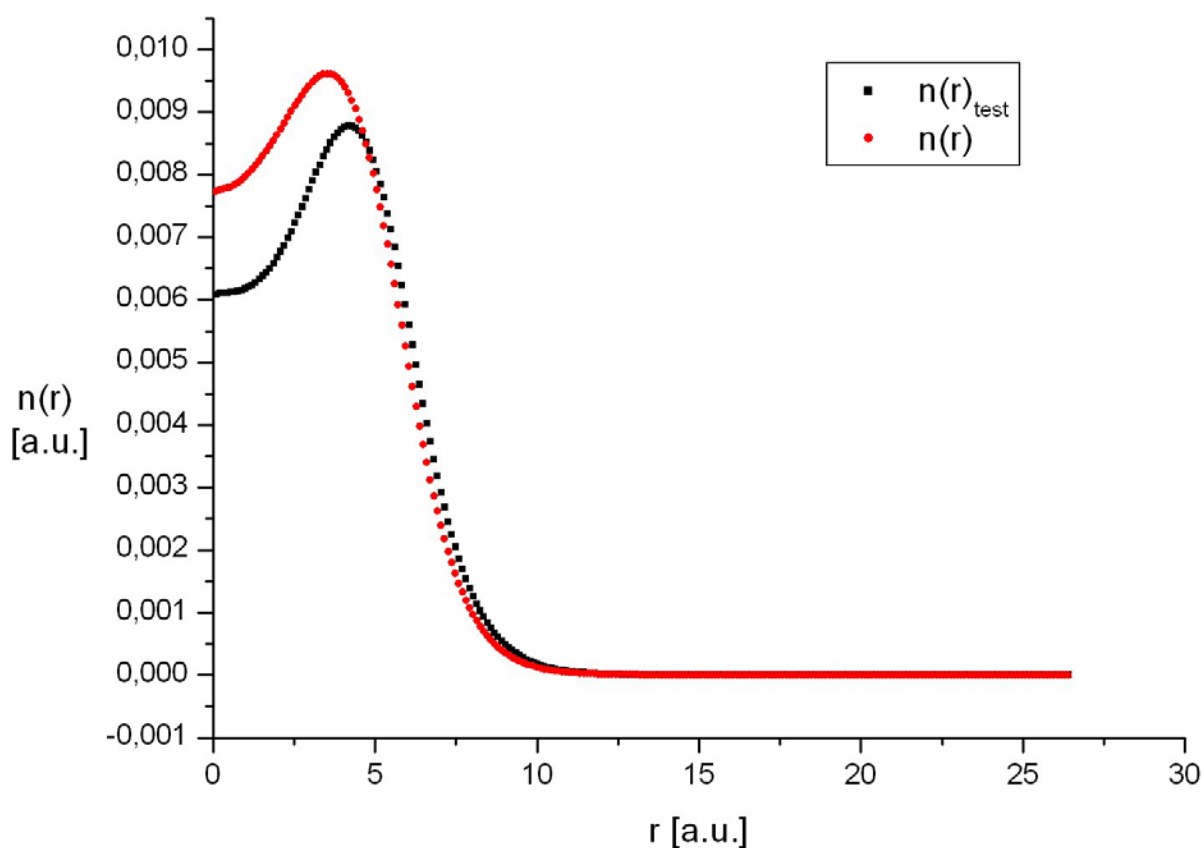
**Tab. 4.2.:** Hodnoty vlastných energií pre priečne stavy a kvantových čísel jednotlivých obsadených stavov a hodnota Fermiho energie pre  $R_{w3}=7,6$  a.u.



**Obr. 4.6.:** Systém vlastných energií kvantového zlatého nanovodiča s polomerom  $R_{w3}=7,6$  a.u. a príslušná hodnota Fermiho energie.

Z vyššie uvedených závislostí a z definície LDOS vieme, že priebeh lokálnej hustoty stavov závisí jednak od veľkosti energie, jednak od vzdialenosti od stredu vodiča, kde túto lokálnu hustotu zisťujeme. Pri približne rovnakej energii, ako je vlastná hodnota energie prvého obsadeného stavu, má lokálna hustota stavov v závislosti od vzdialenosti od stredu vodiča priebeh korešpondujúci s tvarom radiálnej zložky druhej mocniny vlnovej funkcie pre tento stav. Nárastom energie tento priebeh prudko klesá nadol. Pri ďalšom zvýšení energie  $\omega$  sa dosiahne približne vlastná hodnota

energie nasledujúceho obsadeného stavu a k doterajšej hodnote  $\frac{dn}{d\omega}$  sa pripočíta lokálna hustota nasledujúceho stavu, ktorej priebeh korešponduje s tvarom vlnovej funkcie pre tento stav. Pri zvýšení energie opäť nasleduje prudký pokles hodnoty  $\frac{dn}{d\omega}$  a situácia sa opakuje až kým sa neobsadia všetky stavy a nedosiahne sa Fermiho energia.



**Obr. 4.7.:** Porovnanie pôvodne vypočítaného profilu elektrónovej hustoty  $n(r)$  s novo vypočítaným profilom z hodnôt lokálnej hustoty stavov  $n(r)_{test}$

Pre kontrolu získaných výsledkov sme použili hodnoty lokálnej hustoty stavov vo vzťahu pre výpočet elektrónovej hustoty  $n(r) = \int_{-\infty}^{E_F} \frac{dn}{d\omega} d\omega$  a porovnali sme získanú závislosť elektrónovej hustoty od vzdialenosti od stredu vodiča s pôvodne vypočítaným profilom elektrónovej hustoty (3.20). Porovnanie týchto dvoch profilov sa nachádza na Obr. 4.7.

Z Obr. 4.7. vidíme mierny rozdiel medzi profilom pôvodnej a „testovacej“ elektrónovej hustoty, ktorý je spôsobený hrubým integrovaním cez jednotlivé hodnoty  $\omega$ . Pri presnejšom integrovaní existujú pre voľbu jednotlivých hodnôt  $\omega$  funkcie podľa Gauss-Legendreho metódy, ktoré sme však neuplatnili pre zjednodušenie situácie a vzhľadom na to, že tento priebeh má pre nás iba informatívny charakter. V zásade sú však tieto priebehy podobné, čím sme potvrdili skutočný výpočet lokálnej hustoty stavov.

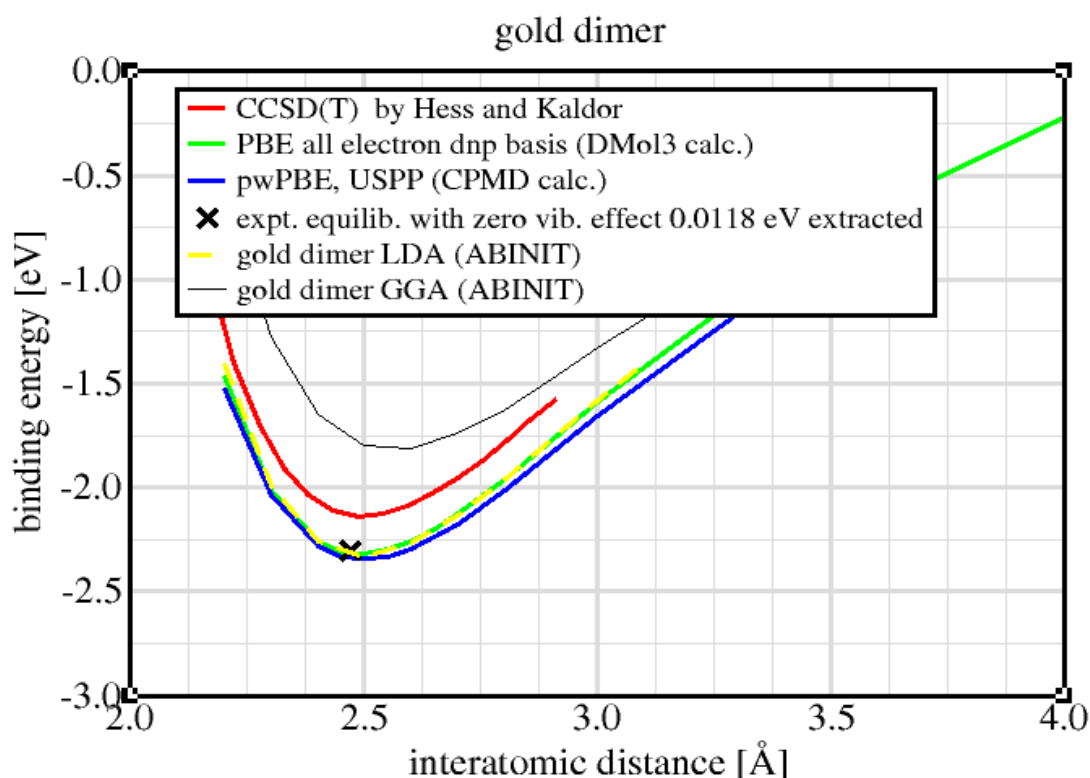
Štúdium homogénneho kvantového vodiča pomocou „jellium” modelu nám prinieslo potvrdenie výskytu “magických polomerov” nanovodiča, v ktorých má štruktúra zvýšenú stabilitu v súhlase s literatúrou [4], rovnako ako aj korešpondenciu oscilácií mechanickej sily pôsobiacej v nanovodiči proti jeho natiahnutiu so skokovitou zmenou vodivosti nanovodiča a súvis zmeny vodivosti so zmenou priebehu lokálnej hustoty stavov nanovodiča.



## 4.2 Štúdium kvantového vodiča pomocou atomárneho “ab-initio” modelu

Kvantový vodič na báze zlata sme riešili v programe ABINIT [7], ktorý využíva teóriu funkcionálu hustoty a pseudopotenciály v báze rovinných vln. Pre naše simulácie sme si vybrali Troullier-Martinov pseudopotenciál vypočítaný v priblížení lokálnej hustoty (LDA) [21]. Pre kontrolu sme na cvičnom príklade výpočtu väzbovej energie diméru zlata použili aj pseudopotenciál podľa zovšeobecnej gradientnej aproximácie (GGA) [22], čo však neprineslo výrazne lepšie výsledky (Obr. 4.7).

Cieľom tohto cvičného príkladu výpočtu závislosti väzbovej energie diméru zlata od medziatómovej vzdialenosti bolo osvojenie si techniky optimalizácie rozmerov základnej bunky a ostatných vstupných parametrov a práca s cyklami v programe ABINIT. Výsledky spolu s porovnaním s experimentálnymi údajmi [24] zobrazuje Obr. 4.7.



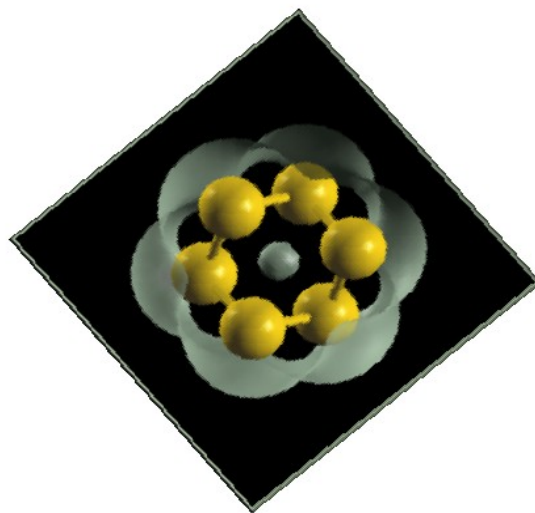
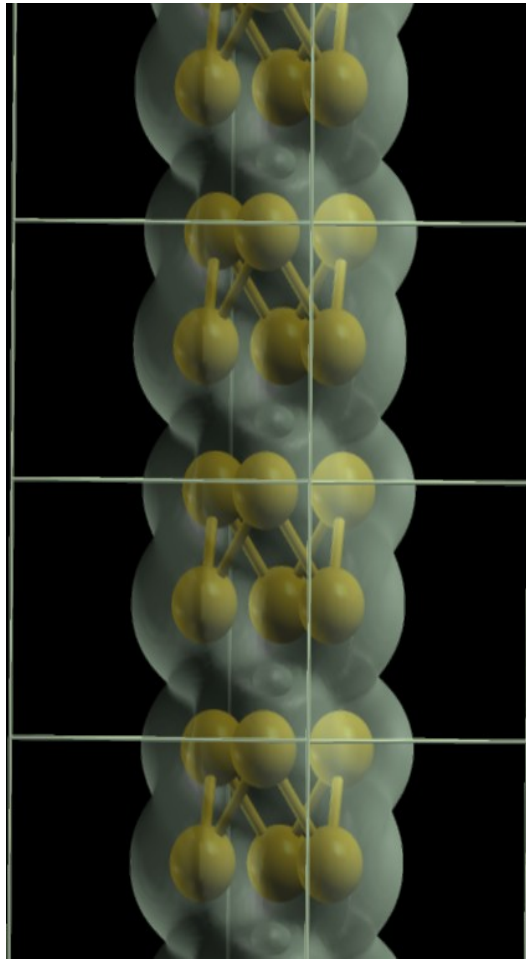
**Obr. 4.7:** Porovnanie experimentálnych výsledkov pre priebeh väzbovej energie v závislosti od vzdialenosti atómov diméru zlata s našimi simuláciami v LDA a GGA. Simuláciou v LDA sme zistili minimum energie pri dĺžke väzby 2,490 Å, čo približne súhlasí s hodnotou 2,472 Å vyznačenou na grafe krížikom. Zdroj: [24]+ doplnenie výsledkov zo simulácií v programe ABINIT.

Pri plnení zadania tejto diplomovej práce sme sa zaoberali štruktúrou retiazky pozostávajúcej zo šiestich atómov zlata usporiadaných za sebou na osi  $z$  jednotkovej bunky. Pre určenie počiatočných rozmerov jednotkovej bunky sme využili poznatky z vyššie spomenutého cvičného príkladu riešenia diméru zlata a následne sme manuálnym nastavením optimalizovali rozmery cely tak, aby sme dosiahli čo najnižšiu energiu systému. Optimalizovali sme aj hodnotu maximálnej kinetickej energie určujúcej počet rovinných vln tak, aby rozdiel celkovej energie systému dvoch po sebe nasledujúcich cyklov bol menší ako  $1.10^{-6}$  Ha. Následne sme definovali obsadenie elektrónových hladín použitím konečnej efektívnej teploty elektrónov, diskretizáciu Brillouinovej zóny zadaním počtu  $k$ -bodov 1D Monkhorst-Packovej mriežky a definíciou vektora  $\vec{k}$  v reálnom priestore. Pre naše potreby postačovali pre každú štruktúru dva  $k$ -body s vektorom  $\vec{k}=1;1;4$  na dosiahnutie presnosti celkovej energie v Ha na 5 desatinných miest. Po získaní uspokojivých výsledkov sme prešli k postupnému stláčaniu uvažovanej retiazky v smere osi  $z$  a presnejšej automatickej optimalizácii rozmiestnenia atómov v bunke a jemnejšej diskretizácii Brillouinovej zóny. Pri tejto optimalizácii sme stanovili podmienku na ukončenie iterácií vtedy, keď hodnota rozdielu síl pôsobiacich na atómy v základnej bunke klesne medzi dvoma cyklami pod  $1.10^{-6}$  Ha / bohr. Štruktúry potrebovali bežne viac ako 20 self-konzistentných cyklov na dosiahnutie konvergencie.

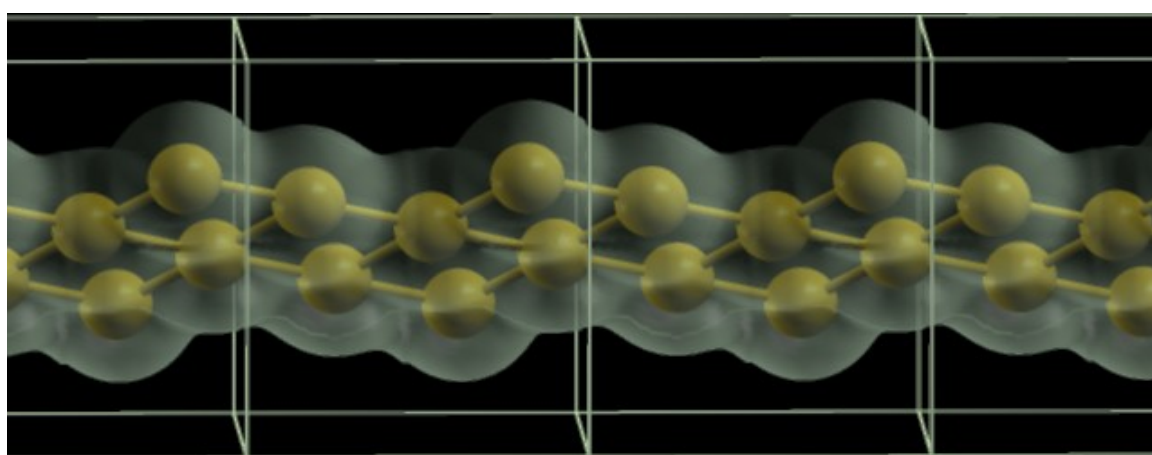
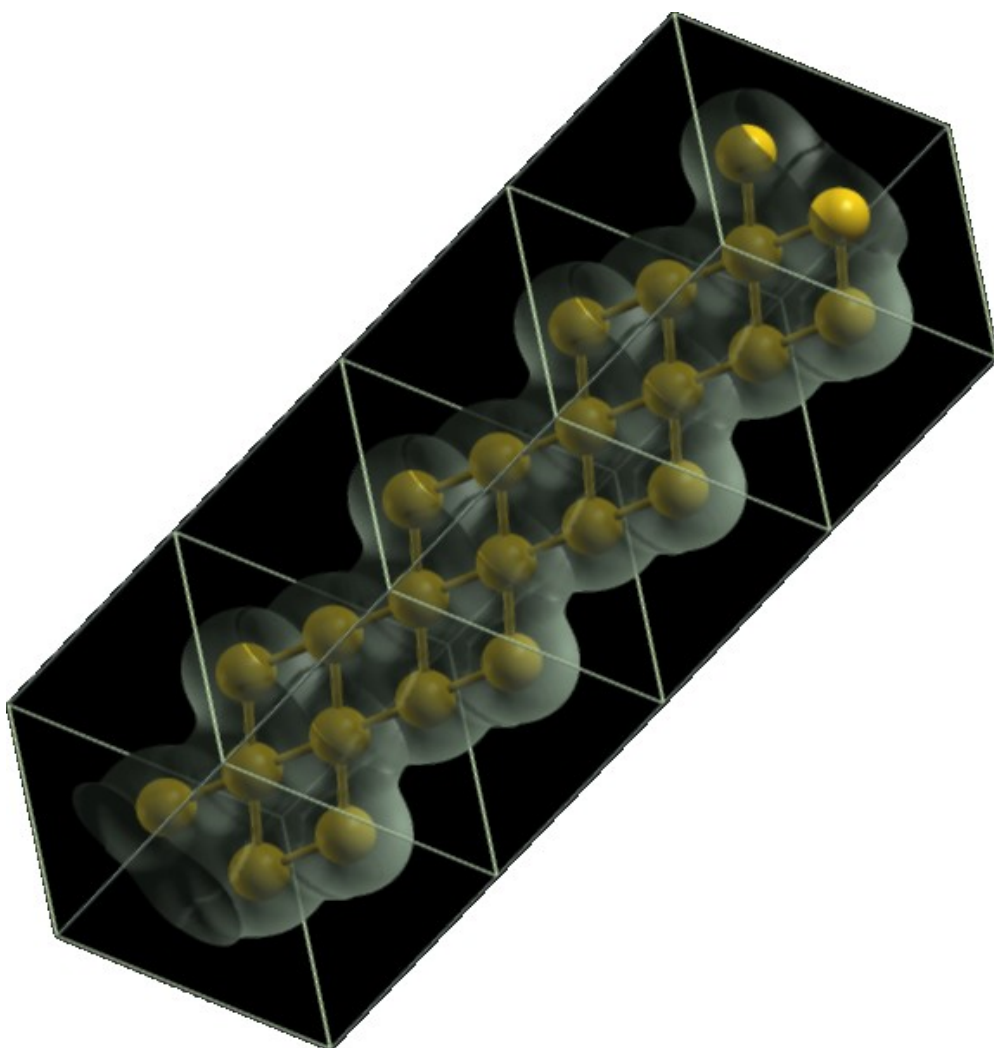
Zo získaných výsledkov sme vybrali tri štruktúry a pre ne sme po dosiahnutí úplnej konvergencie a minimálnej energie realizovali výpočet elektrónovej hustoty a pásovej štruktúry. Výsledky znázorňuje Tab. 4.3 a na Obr. 4.8 – 4.13 sa nachádza zobrazenie geometrického usporiadania atómov v jednotkovej bunke vrátane väzieb medzi nimi a elektrónovej hustoty na povrchu týchto nanoštruktúr a ich pásové štruktúry.

Názov štruktúry	A	C	G
Rozmery [a.u]	16 x 16 x 9,45	16 x 16 x 13,21	16 x 16 x 29,65
Dĺžka väzby [Å]	2,92 ÷ 2,98	2,68	2,61
Celková energia [Ha]	-198,441351 ± 1.10 <sup>-6</sup>	-198,472560 ± 1.10 <sup>-6</sup>	-198, 293941 ± 1.10 <sup>-5</sup>
Zostatkový rozdiel síl [Ha/bohr]	8,902.10 <sup>-7</sup>	2,416.10 <sup>-5</sup>	8,570.10 <sup>-7</sup>
Energia na 1 atóm [eV]	-899,98	-900,12	-899,31
Vodivosť [G <sup>0</sup> ]	3	1	1

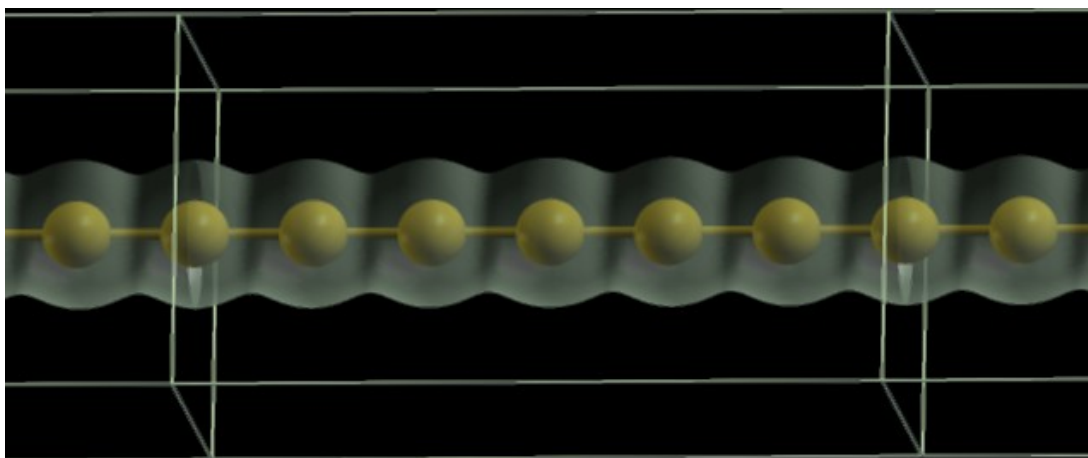
**Tab. 4.3:** Prehľad výsledkov simulácií troch nanoštruktúr na báze zlata v programe ABINIT.



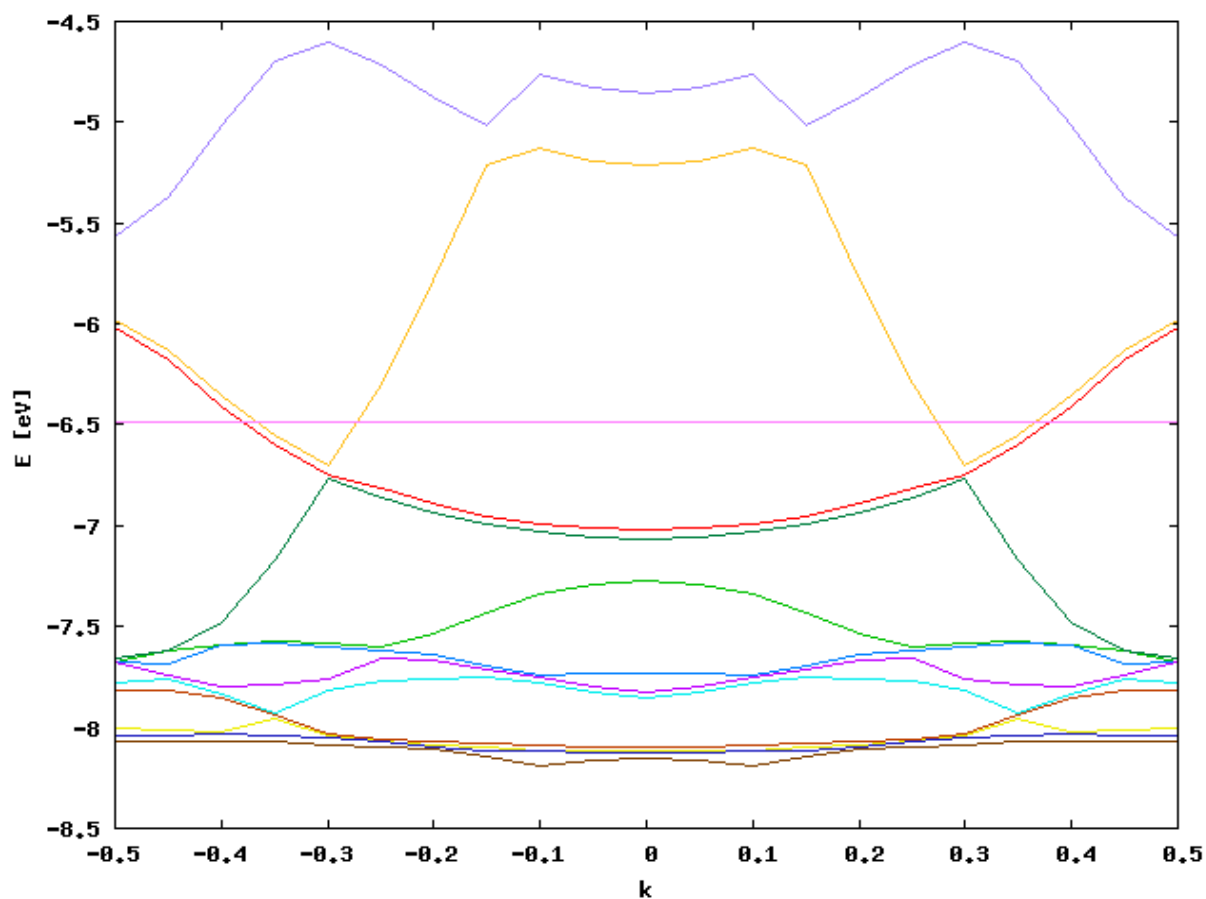
**Obr. 4.8:** Elektrónová hustota (modrosivou) na povrchu nanoštruktúry A. Svetlé čiary znázorňujú okraje jednotkovej cely, žltou sú vyznačené atómy Au a ich vzájomné väzby.



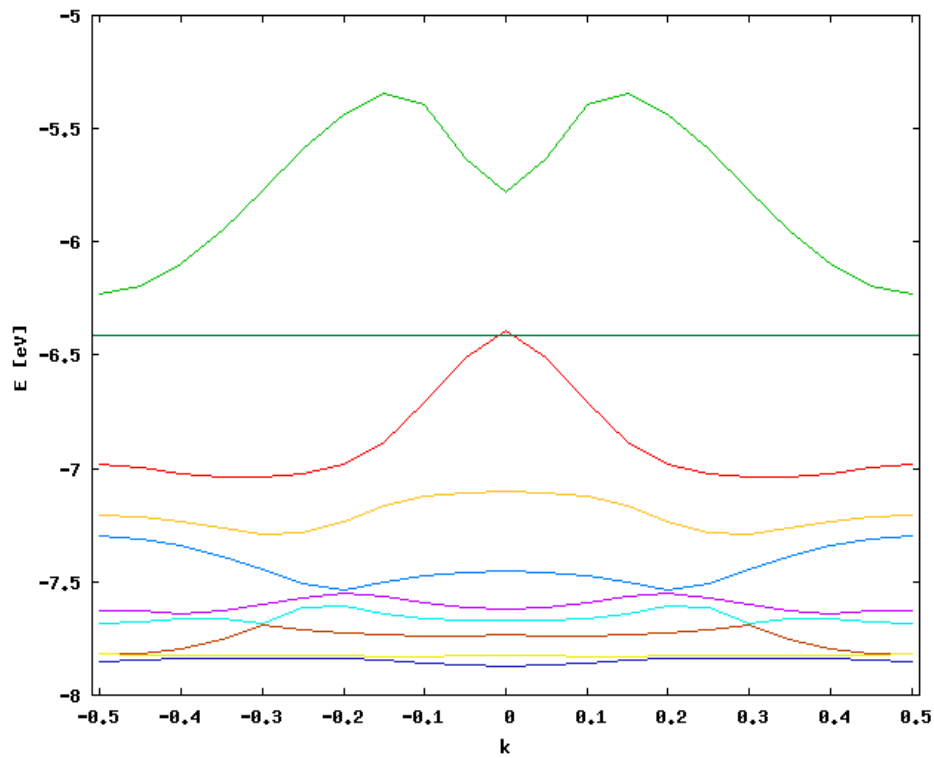
**Obr. 4.9:** Elektrónová hustota (modrosivou) na povrchu nanoštruktúry C. Svetlé čiary znázorňujú okraje jednotkovej cely, žltou sú vyznačené atómy Au a ich vzájomné väzby.



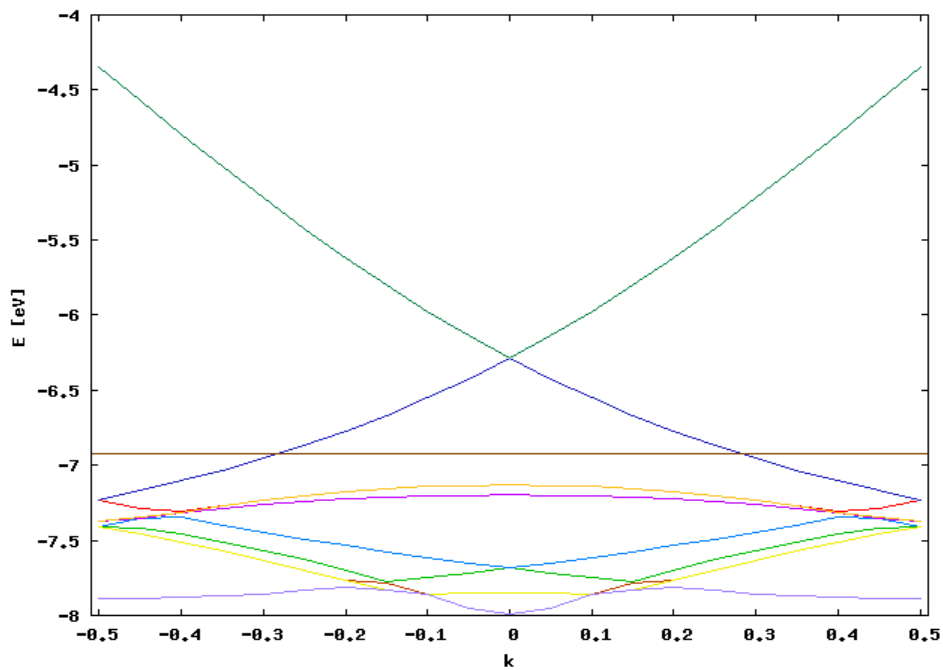
**Obr. 4.10:** Elektronová hustota (modrosivou) na povrchu nanoštruktúry G. Svetlé čiary znázorňujú okraje jednotkovej cely, žltou sú vyznačené atómy Au a ich vzájomné väzby.



**Obr. 4.11:** Pásová štruktúra nanoštruktúry A. Vodorovná čiara približne uprostred obrázka reprezentuje Fermiho hladinu.



**Obr. 4.12:** Pásová štruktúra nanoštruktúry C. Vodorovná čiara približne uprostred obrázka reprezentuje Fermiho hladinu.



**Obr. 4.13:** Pásová štruktúra nanoštruktúry G. Vodorovná čiara približne uprostred obrázka reprezentuje Fermiho hladinu.

Zo zobrazených výsledkov vidno, že pri stláčaní retiazky dochádza k zmene geometrického usporiadania atómov a k ich vychýleniu od osi  $z$  do priestoru, čo potvrdzuje výsledky publikované v dostupnej literatúre [14]. V prípade štruktúry A zisťujeme aj rozličnú dĺžku väzieb medzi jednotlivými atómami v štruktúre, čo sme tiež spomínali v kapitole 3.2.2 tejto diplomovej práce. Dĺžka väzieb medzi atómami približne zodpovedá rovnovážnej medziatómovej vzdialenosti uvedenej v [14]  $d = 2,6 \text{ \AA}$ .

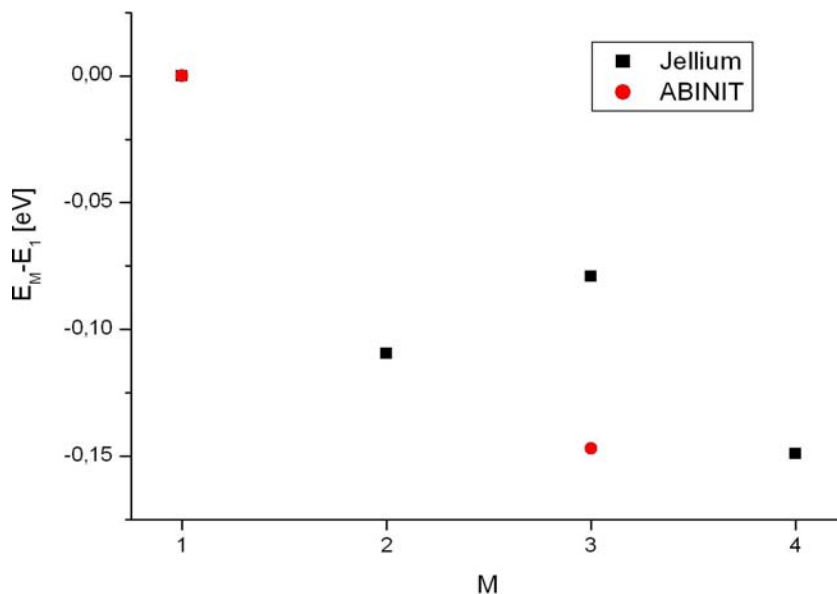
U štruktúry A došlo po optimalizácii jednotlivých polôh atómov v jednotkovej bunke k zoskupeniu do určitých “balíčkov” pozostávajúcich zo šiestich atómov. Nakoľko sme však robili tieto simulácie len pre štruktúry so základnou bunkou obsahujúcou šesť atómov, nemôžeme potvrdiť, či sa takéto zoskupenia naozaj realizujú pri stláčaní retiazky. Pre potvrdenie, alebo vyvrátenie tohto faktu by boli potrebné ďalšie simulácie s vyšším počtom atómov v jednotkovej bunke.

Na obrázkoch pásových štruktúr (Obr. 4.11 – Obr. 4.13) sme hľadali počet prienikov s hladinou Fermiho energie, nakoľko tento počet determinuje počet subpásov participujúcich v transporte elektrického prúdu  $M$  (pozri časť 3.2.2). V prípade najviac natiahnutej retiazky (G) nachádzame jeden prienik s  $E_f$ , najviac stlačená štruktúra (A) nám poskytuje tri prieniky s  $E_f$ , hoci dva pochádzajú od toho istého subpásu, ale u štruktúry (C) nachádzajúcej sa medzi týmito dvomi hraničnými prípadmi nachádzame sotva jeden prienik a pásová štruktúra tu pripomína skôr štruktúru izolantu. Tento poznatok nevieme dať do súvisu s výsledkami homogénneho “jellium” modelu, z čoho môžeme usúdiť, že nedokáže popísať dokonale dôkladne všetky vlastnosti nanoštruktúr. Podobne aj energia tejto štruktúry nesleduje trend lokálnych miním pozorovaných pre jellium model. Napriek tomu môžeme však na základe rôznych publikovaných experimentálnych zistení a vypočítaných pásových štruktúr predpokladať, že vodivosť štruktúry A je približne  $G = 3 G^0$  a vodivosť štruktúry G sa rovná jednému kvantu vodivosti, takže s predlžovaním a zužovaním nanovodiča jeho vodivosť klesá.

### 4.3. Porovnanie výsledkov simulácií pomocou homogénneho “jellium” modelu a atomárneho “ab-initio” modelu

Z výsledkov simulácií popísaných v častiach 4.1 a 4.2 tejto diplomovej práce sa zameriame na porovnanie závislosti zmeny veľkosti celkovej energie a dĺžky nanovodiča pripadajúcej na jednu časticu od zmeny vodivosti. V prípade “jellium” modelu uvažujeme hodnoty získané pre polomer vodiča  $R_w = 2,0 \div 8,0$  a.u., pretože výpočty pre väčšie polomery boli zaťažené nejakou systematickou chybou, ako sme už spomenuli v časti 4.1. U nanovodičov s takýmito polomermi sme pozorovali nárast počtu subpásov  $M$  participujúcich v transporte elektrického prúdu v rozsahu  $M \in \{1; 2; 3; 4\}$ . Z výsledkov simulácií pre atómový model vykonaných v programe ABINIT vyberáme pre naše porovnanie štruktúry A a G, u ktorých na základe pásových štruktúr predpokladáme vodivosť  $G_A = 3G^0$ ,  $G_G = 1G^0$ .

Pri porovnávaní rozdielu celkovej energie nanovodičov pripadajúcej na jeden elektrón (“jellium” model), resp. atóm (ABINIT), voči štruktúre s vodivosťou  $G = 1G^0$ , čiže  $M=1$  (pozri časť 3.1.3), sme pozorovali klesajúci trend u homogénneho “jellium” modelu rovnako ako i u atómového “ab-initio” modelu. Tento trend znázorňuje graf na Obr. 4.14 a tabuľka Tab. 4.4.



**Obr. 4.14:** Porovnanie závislosti zmeny celkovej energie pripadajúcej na jednu časticu s nárastom počtu subpásov participujúcich na transporte elektrického prúdu v nanovodiči pre Jellium model (čiernou) a ABINIT (červenou).



M	<i>Jellium</i>		<i>ABINIT</i>	
	E/N [eV]	$\Delta E/N$ [eV]	E/N [eV]	$\Delta E/N$ [eV]
1	-1,5566	0	-198,294	0
2	-1,6662	-0,1096	-	-
3	-1,6358	-0,0792	-198,441	-0,147
4	-1,7058	-0,1492	-	-

**Tab. 4.4:** Porovnanie závislosti zmeny celkovej energie pripadajúcej na jednu časticu s nárastom počtu subpásov participujúcich na transporte elektrického prúdu v nanovodiči pre výpočty v homogénnom “jellium” modeli a v programe ABINIT.

Dĺžku pripadajúcu na jeden elektrón v “jellium” modeli sme vypočítali podľa nasledujúceho vzťahu vyplývajúceho z definície “jellium” modelu:

$$\frac{L}{N} = \frac{1}{n \pi R_w^2}, \quad (3.6)$$

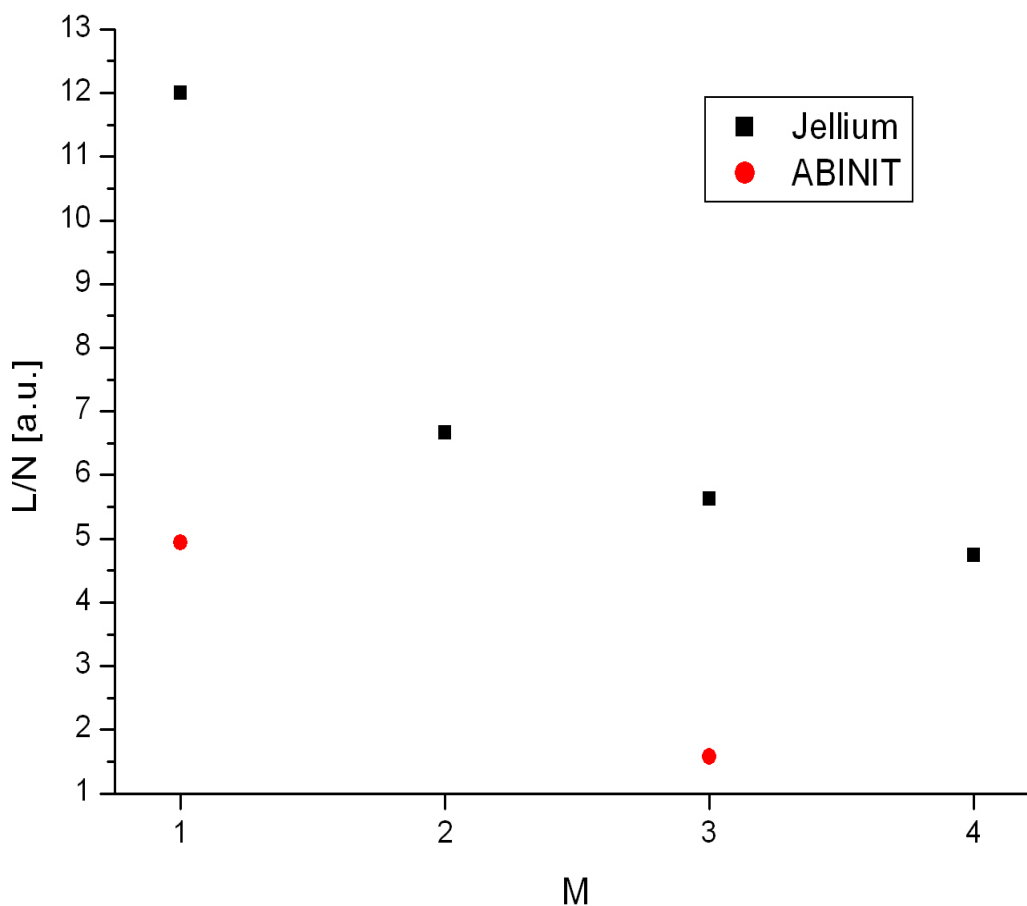
- kde:  $N$  - počet elektrónov v segmente cylindra o dĺžke  $L$ ,  
 $L$  - dĺžka uvažovaného segmentu cylindra,  
 $n$  - objemová energia častíc (pre  $r_s = 3,0$  a.u.  $n = -1,82766$  eV),  
 $R_w$  - polomer cylindra.

Dĺžka pripadajúca na jednu časticu vo výsledkoch získaných simuláciami v programe ABINIT je jednoduchým podielom dĺžky jednotkovej bunky štruktúry a počtu atómov, ktoré sa v nej nachádzajú, nakoľko v priblížení, v ktorom uvažujeme “jellium”, zlato predstavuje monovalentný kov.

Porovnanie týchto dĺžok vzhľadom na rastúce číslo  $M$  zobrazuje Tab. 4.5 a graf na Obr. 4.15.

	<i>Jellium</i>	<i>ABINIT</i>
<b>M</b>	<b>L/N [a.u.]</b>	<b>L/N [a.u.]</b>
1	12,000	4,94
2	6,667	-
3	5,625	1,575
4	4,737	-

**Tab. 4.5:** Porovnanie závislosti dĺžky nanoštruktúry pripadajúcej na jednu časticu s nárastom počtu subpásov  $M$  participujúcich na transporte elektrického prúdu v nanovodiči pre výpočty v homogénnom “jellium” modeli a v programe ABINIT.



**Obr. 4.15:** Porovnanie závislosti dĺžky nanoštruktúry pripadajúcej na jednu časticu s nárastom počtu subpásov  $M$  participujúcich na transporte elektrického prúdu v nanovodiči pre výpočty v homogénnom “jellium” modeli (čiernou) a v programe ABINIT (červenou).

Vyššie uvedené grafy a tabuľky ukazujú kvalitatívny súlad výsledkov našich simulácií s teoretickými aj praktickými výsledkami uvedenými v časti 3.2.1 tejto práce. S naťahovaním nanovodiča sledujeme pokles jeho vodivosti a s ním nárast celkovej energie systému, a teda aj sily, ktorou pôsobí vodič proti natiahnutiu. Hodnoty dĺžky pripadajúcej na jednu časticu, rovnako ako aj rozdielu celkovej energie oproti hodnote pre  $G = G^0$ , síce úplne navzájom nesúhlasia v homogénnom “jellium” modeli a v atómovom “ab-initio” modeli, ale súhlasia rádovo a sledujú rovnaký trend. Možno teda tvrdiť, že “jellium” model nevystihuje nanoštruktúry úplne, ale je vhodný ako rýchly nástroj na popis niektorých ich vlastností a v porovnaní s “ab-initio” modelmi je nenáročný na čas a zaťaženie CPU počítačov pri výpočtoch.

## 5. Záver

Self-konzistentným riešením stavov homogénneho kvantového vodiča na báze zlata v priblížení lokálneho funkcionálu hustoty sme zistili, že celková energia vodiča pripadajúca na jeden elektrón v “jellium” modeli má klesajúci trend s rastom polomeru vodiča, pričom nadobúda pri určitých veľkostiach polomeru lokálne minimum.

Vodič má pri takýchto rozmeroch podľa [4] zvýšenú stabilitu súvisiacu s úplnou spinovou polarizáciou jeho najvyššie obsadeného subpásu. Výskyt magnetického momentu spôsobuje degeneráciu energetických hladín nanovodiča, a tak pokles najvyšších vlastných hodnôt energie. Vplyv magnetického momentu sa prejavuje v nanovodičoch modelovaných pomocou “jellium” modelu vždy na začiatku obsadzovania nového subpásu, keď je elektrónová hustota v tomto subpáse najnižšia. Našimi výpočtami sme potvrdili rovnakú postupnosť obsadzovania energetických hladín u homogénneho vodiča na báze zlata, ako sa uvádza v literatúre [4] pre sodíkový “jellium” vodič, a potvrdili sme existenciu tzv. “magických polomerov” nanovodiča spomínaných v odbornej literatúre [4, 19].

Na základe oscilácie celkovej energie systému pri zmene polomeru vodiča môžeme potvrdiť aj osciláciu mechanickej sily pri vyťahovaní retiazky atómov z klastra spomínanú vo viacerých zdrojoch [13-18] a taktiež sme identifikovali skokovitý pokles vodivosti o jedno kvantum vodivosti s každým vyprázdneným subpásom, končiac pri vodivosti  $G=G^0$  pri jednom obsadenom subpáse vo valenčnom pásme. Násobnosť kvanta vodivosti vo výslednej vodivosti nanoštruktúry súhlasil s počtom ostrých lokálnych maxím na priebehu lokálnej hustoty stavov nanovodičov vypočítanom v “jellium” modeli, čo je tiež v súlade s predpokladmi v literatúre [15, 17].

Kvantový vodič na báze zlata sme modelovali aj v programe ABINIT [7], ktorý využíva teóriu funkcionálu hustoty a pseudopotenciály v báze rovinných vln. Pomocou “ab-initio” prístupu sme riešili tri štruktúry pozostávajúce zo šiestich atómov zlata v jednotkovej bunke rozličnej dĺžky. Optimalizáciou vstupných parametrov a polôh atómov v bunke sme našli lokálne

minimá energie pre tieto štruktúry a následne sme vypočítali ich elektrónovú hustotu a pásové štruktúry, z ktorých sme určili vodivosť skúmaných retiazok atómov zlata.

Pri stláčaní retiazky sme pozorovali zmenu geometrického usporiadania atómov, ich vychýlenie od osi  $z$  do priestoru a rozličnú dĺžku väzieb medzi jednotlivými atómami v štruktúre, čo potvrdzuje výsledky publikované literatúre [14]. Dve z troch študovaných štruktúr približne zodpovedali výsledkom získaným z homogénneho “jellium” modelu, čo sa týka ich rozdielu celkovej energie pripadajúcej na jeden atóm a veľkosti dĺžky nanovodiča pripadajúcej na jeden atóm. Tieto hodnoty sledovali rovnaký klesajúci trend pre homogénny aj atomárny model pri náraste vodivosti systému, čo je v dobrom súlade s údajmi v literatúre [13-18]. U jednej retiazky sme však nevedeli dať do súvisu výsledky pásovej štruktúry s výsledkami “jellium” modelu. Podobne aj energia tejto štruktúry nesleduje trend lokálnych miním pozorovaných pre jellium model. Tieto údaje iba potvrdzujú známy fakt, že “jellium” model nedokáže dokonale dôkladne popísať všetky vlastnosti nanoštruktúr, hoci je veľmi výhodným a rýchlym nástrojom na charakterizáciu ich niektorých vlastností.

## 6. Zoznam použitej literatúry

- [1] Notes for Quantum Mechanical Models of Solids Lecture 4 - J. A. Venables, M. Heggie, <http://www.hpc.susx.ac.uk/~venables/qmms4.html>, (2005).
- [2] A Tutorial on Density Functional Theory - F. Nogueira, A. Castro, and M. A. L. Marques, *Lecture Notes in Physics* **620**, 218 (2003).
- [3] Hierarchical Models of Nanomechanics and Micromechanics - M. Ghoniem, M. Kioussis, *Handbook of Theor. and Comput. Nanotechnology* **1** (2005).
- [4] Spontaneous Magnetization of Simple Metal Nanowires – N. Zabala, M. J. Puska, and R. M. Nieminen, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3336 (1998).
- [5] [http://en.wikipedia.org/wiki/Ab\\_initio](http://en.wikipedia.org/wiki/Ab_initio)
- [6] <http://www.chem.swin.edu.au/modules/mod5/>
- [7] <http://www.abinit.org/about/>
- [8] K.W. Ng “Scanning Probe Microscopes” v “Introduction to Nanoscale Science and Technology”, ed. M. Di Ventra, S. Evoy, and J. R. Heflin, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 2004.
- [9] Tok elektrického prúdu v nanoštruktúrach (Prednáška k predmetu Moderná fyzika, <http://www.kf.elf.stuba.sk/priklady/ModFyz/ModernaFyzika-dodatok.pdf>) P.Bokes, (2005) .
- [10] Quantization of conductivity of nanotechnological point contact. Simple derivation of the Landauer formula - T. Mishonov, and M. Stoev, *Scientific Methodical J. of Phys.* **30 (48)**, 16 (2005).
- [11] Generalized many-channel conductance formula with application to small rings - M. Büttiker, Y. Imry, R. Landauer, and S. Pinhas, *Phys Rev. B* **31**, 6207 (1985).
- [12] Quantized conductance of point contacts in a two-dimensional electron gas - B. J. van Wees, et. al., *Phys. Rev. Lett.* **60**, 848 (1988)
- [13] Atomic-Sized Metallic Contacts: Mechanical Properties and Electronic Transport - G. Rubio, N. Agraït, and S. Vieira, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2302 (1996).

- [14] Structure and conductance of a gold atomic chain - M. Okamoto, K. Takayanagi, Phys. Rev. B, 7808 (1999).
- [15] Conductance Quantization and electron resonances in sharp tips and atomic-size contacts - A. L. Yeyati, A. Martin-Rodero, and F. Flores, Phys. Rev. B, 10369 (1997).
- [16] Mechanical Properties and Formation Mechanisms of a Wire of Single Gold Atoms - G. Rubio-Bollinger, S. R. Bahn, N. Agrait, K. W. Jacobsen, and S. Vieira, Phys. Rev. Lett. **87**, 26101 (2001).
- [17] Density Functional Simulation of a Breaking Nanowire - A. Nakamura, M. Brandbyge, L. B. Hansen, and K. W. Jacobsen, Phys. Rev. Lett. **82**, 1538 (1999).
- [18] Energetics, forces, and quantized conductance in jellium-modeled metallic nanowires - C. Yannouleas, E. N. Bogachek, and U. Landman, Phys. Rev. B **57**, 4872 (1998).
- [19] On Mesoscopic Forces and Quantized Conductance in Model Metallic Nanowires - C. Yannouleas, and U. Landman, J. Phys. Chem. B **101**, 5780 (1997).
- [20] P. Garcia-Gonzales, kód pre SCF-DFT výpočet pre cylindricky symetrické systémy (nepublikované).
- [21] [ftp://ftp.abinit.org/pub/abinitio/Psps/LDA\\_TM.psp/79/79au.pspnc.Troullier-Martins](ftp://ftp.abinit.org/pub/abinitio/Psps/LDA_TM.psp/79/79au.pspnc.Troullier-Martins) psp for element Au, A. Khein and D. C. Allan (1994)
- [22] [ftp://ftp.abinit.org/pub/abinitio/Psps/GGA\\_FHI/79-Au.GGA.fhi.Trouiller-Martins-type](ftp://ftp.abinit.org/pub/abinitio/Psps/GGA_FHI/79-Au.GGA.fhi.Trouiller-Martins-type), GGA Perdew/Burke/Ernzerhof, Fritz-Haber Institute (1996)
- [23] [http://en.wikipedia.org/wiki/Atomic\\_units](http://en.wikipedia.org/wiki/Atomic_units)
- [24] M. Konôpka, nepublikované