08

Намагниченность карбина, сформированного на $3d$-магнетиках

© С.Ю. Давыдов [1], О.В. Посредник [2]

[1] ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия
[2] Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: lesya1976@mail.ru

Поступило в Редакцию 5 ноября 2025 г.
В окончательной редакции 13 декабря 2025 г.
Принято к публикации 13 декабря 2025 г.

В рамках адсорбционного подхода к описанию электронной структуры эпитаксиальных слоев получены аналитические выражения для намагниченности кумулена и полиина, сформированных на магнитной подложке. Для описания плотности состояний спиновых σ-подзон Fe, Co и Ni использована модель Фриделя. Показано, что спиновый момент адатомов углерода карбина пропорционален взаимному смещению σ-подзон подложки.

Ключевые слова: кумулен, полиин, числа заполнения, магнитный момент.

DOI: 10.21883/0000000000

С возникновением графеновой тематики усилился интерес к одномерным углеродным структурам (см. [1–6]), или карбинам, представляющим собой углеродные цепочки, имеющие две модификации: металлический кумулен с двойными связями и полупроводниковый полиин с чередующимися одинарными и тройными связями. К настоящему времени достаточно длинные карбиновые цепочки удалось синтезировать на различных субстратах [2,3] (см. также [7,8]). Это обстоятельство наряду с известной способностью атомов, адсорбированных на бороздчатых гранях переходных металлов, образовывать одномерные структуры [9] побудило одного из авторов рассмотреть возможность формирования карбинов на немагнитных подложках из переходных металлов [10]. В настоящей работе в качестве подложек выбраны $3d$-магнетики Fe, Co и Ni и основной задачей является определение величины спиновых моментов карбинов, наведенных подложками (эффект близости). При этом мы предлагаем простую модель эффекта близости, не связанную с конкретной кристаллографической структурой интерфейса и позволяющую получить аналитические результаты.

Воспользовавшись функциями Грина свободного кумулена (полиина)

$$G^{-1}_{cum(pol)}(\omega, k) = \omega - \varepsilon_{cum(pol)}(k) + i0^+, \qquad (1)$$

где ω — энергия, $\varepsilon_{cum(pol)}(k)$ — закон дисперсии электронов в кумулене (полиине), k — волновой вектор [4], легко получить их энергетическую плотность состояний

$$\rho_{cum}(\omega) = \begin{cases} 1/\pi\sqrt{4t^2-\omega^2}, & \omega^2 \leqslant 4t^2, \\ 0, \ \omega^2 > 4t^2, \end{cases}$$

$$\rho_{pol}(\omega) = \begin{cases} |\omega|/\pi\sqrt{(4t^2-\omega^2)(\omega^2-\Delta t^2)}, & \Delta t^2 \leqslant \omega^2 \leqslant 4t^2, \\ 0, \ \omega^2 < \Delta t^2, \ \omega^2 > 4t^2. \end{cases} \qquad (2)$$

Здесь t — энергия перескока (hopping energy) электрона между ближайшими соседями в кумулене и среднее арифметическое значение энергий перескоков (для одинарной и тройной связей) в полиине, $\Delta t = \Delta_{pol}/2$, где Δ_{pol} — энергетическая щель в спектре полиина. По оценкам [4] при $t \approx 3\,\text{eV}$ имеем $\Delta_{pol} \approx 0.32\,\text{eV}$. Отметим, что в (2) приведено точное выражение для плотности состояний полиина, взятое из работ [11,12] по SSH-модели (Su–Schrieffer–Heeger), в которой учитывается разность матричных элементов перехода электрона между соседями с тройными и одинарными связями, но игнорируется различие длин этих связей; в [4] учитываются оба эти фактора, но для плотности состояний приводится приближенное выражение (анзац).

В соответствии с адсорбционным подходом к описанию эпитаксиальных монослоев [13] из уравнения Дайсона получим функции Грина эпитаксиальных карбинов (эпикарбинов)

$$[\tilde{G}^{\sigma}_{cum(pol)}(\omega, k)]^{-1} = G^{-1}_{cum(pol)}(\omega, k) - \Sigma^{\sigma}(\omega),$$

где $\Sigma^{\sigma}(\omega)$ — собственно-энергетическая часть, описывающая влияние подложки на электронные состояния в карбине, σ — спиновый индекс [4,10,13,14]. В качестве модели плотности состояний магнитной $3d$-подложки $\rho^{\sigma}_{d}(\omega)$, необходимой для вычисления $\Sigma^{\sigma}(\omega)$, использовалась модель Фриделя типа „пьедестал“ [15]:

$$\rho^{\sigma}_{d}(\omega) = \begin{cases} 5/W_d, & |\Omega_\sigma| \leqslant W_d/2, \\ 0, & |\Omega_\sigma| > W_d/2. \end{cases} \qquad (3)$$

Здесь W_d — ширина d-зоны, $\Omega_\sigma = \omega - \omega_{0\sigma}$, $\omega_{0\sigma}$ — энергия центра σ-подзоны. Полагая

$$\Sigma^{\sigma}(\omega) = \Lambda^{\sigma}(\omega) - i\Gamma^{\sigma}(\omega),$$

получим функции уширения и сдвига состояний подложки, равные соответственно

$$\Gamma^\sigma(\omega) \equiv \Gamma = 5\pi V^2/W_d \quad \text{при} \quad |\Omega_\sigma| \leqslant W_d/2,$$

$$\Gamma^\sigma(\omega) = 0 \quad \text{при} \quad |\Omega_\sigma| > W_d/2,$$

$$\Lambda^\sigma(\omega) = (\Gamma/\pi)\ln|(2\Omega_\sigma + W_d)/(2\Omega_\sigma - W_d)|,$$

где V — эффективный матричный элемент связи карбин–субстрат. Функции $\rho_d^\sigma(\omega)$ и $\Lambda^\sigma(\omega)$ схематически представлены на рис. 1.

В качестве подложек рассмотрим Fe, Co и Ni, для которых вычисленные в [16] без учета спина значения ширин d-зон W_d приведены в таблице. Далее, округляя для простоты числа заполнения $d\sigma$-подзон [17], будем считать, что $\downarrow$-подзона у всех трех металлов полностью заполнена, т. е. $N_{d\downarrow} = 5$, а $N_{d\uparrow} = 2$, 3 и 4 для Fe, Co и Ni соответственно. Ширина d-зоны, приходящаяся на один спин, $W_d^{(1)} = W_d/5$, а результирующая ширина d-зоны с учетом сдвига подзон спин вниз и спин вверх равна $W_d^{(\sigma)} = W_d + W_d^{(1)}(10 - N_\downarrow - N_\uparrow)$, отсюда получаем значения, приведенные в таблице. Найденные значения $W_d^{(\sigma)}$ значительно лучше совпадают с экспериментальными ширинами зон W_d^{exp} [8], чем бесспиновые значения W_d. Согласно [18], работа выхода железа φ_d равна 4.67 и 4.81 eV для граней (100) и (111) соответственно, для поликристалла кобальта $\varphi_d = 4.41$ eV, для поликристалла никеля $\varphi_d = 4.5$ eV. Так как в настоящей работе мы стремимся к получению качественных результатов, для дальнейших оценок положим для Fe, Co и Ni работу выхода $\varphi_d = 4.5$ eV, т. е. равной предполагаемой работе выхода карбина φ_{car}. Тогда энергия дна

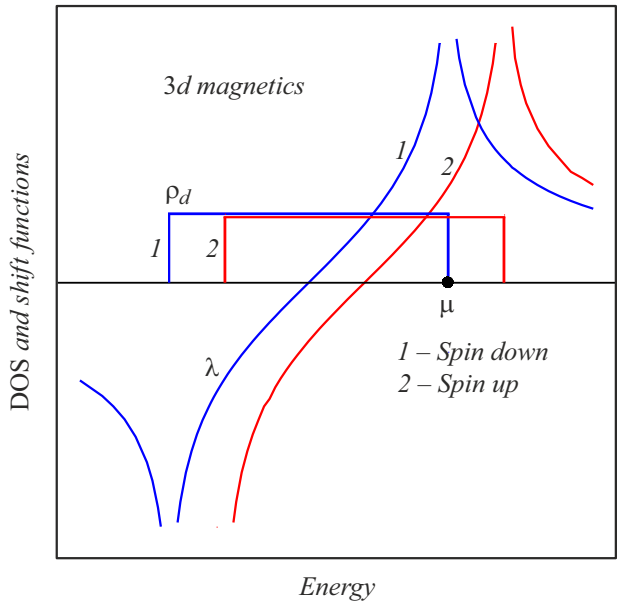

Рис. 1. Безразмерные плотности состояний σ-подзон $\rho_d \equiv 2\pi t\rho_d^\sigma$ и соответствующие безразмерные функции сдвига $\lambda \equiv \pi\Lambda^\sigma/\Gamma$ для кумулена. *1* — состояния спин вниз, *2* — состояния спин вверх, μ — химический потенциал.

зоны проводимости E_{bot} относительно уровня химического потенциала d-магнетика для всех подложек равна $E_{bot} = -W_d$, а энергия потолка зоны проводимости $E_{top} = W_d^{(1)}(10 - N_\downarrow - N_\uparrow)$. Энергетические интервалы $d\uparrow$-подзон равны ($E_{bot}^\uparrow = -W_d^{(1)}N_\uparrow$, $E_{top}^\uparrow = W_d^{(1)}\ (5 - N_\uparrow)$), отсюда получаем (в eV): (−1.92, 2.88) для Fe, (−2.61, 1.74) для Co и (−3.04, 0.76) для Ni. Тогда энергии центров σ-подзон равны $\omega_{0\downarrow} = -2.5W_d^{(1)} = -W_d/2$ и $\omega_{0\uparrow} = W_d^{(1)}(2.5 - N_\uparrow)$, их численные значения приведены в таблице. Отметим, что наибольшими по величине энергетическими параметрами рассматриваемой задачи являются $2t \sim W_d^{(\sigma)} \sim 6$ eV, наименьшим — $\Delta_{pol} \sim 0.3$ eV.

Для дальнейшего необходимо вычислить плотности состояний эпикарбинов

$$\tilde{\rho}^\sigma_{cum(pol)}(\omega) = -\pi^{-1}\mathrm{Im}\int\limits_{\mathrm{BZ}} \tilde{G}_{cum(pol)}(\omega, k)dk,$$

где интегрирование ведется по зоне Бриллюэна кумулена (полиина). Числа заполнения атомов эпикарбинов при $T = 0$ равны

$$\tilde{n}^\sigma_{cum(pol)} = \int\limits_{-\infty}^{\mu} \tilde{\rho}^\sigma_{cum(pol)}(\omega)d\omega,$$

$$\tilde{n}_{cum(pol)} = \sum_\sigma \tilde{n}^\sigma_{cum(pol)},$$

где μ — химический потенциал; найдем наведенные подложкой спиновые моменты эпикарбина $\tilde{m}_{cum(pol)} = \tilde{n}^\downarrow_{cum(pol)} - \tilde{n}^\uparrow_{cum(pol)}$.

Так как выражения для плотности состояний и числа заполнения невозможно получить в аналитическом виде, приходится прибегать к упрощениям. Как показывает анализ [4], в пределе слабой связи карбина с подложкой, когда $\Gamma^2 \ll t^2$, плотность состояний и число заполнения эпитаксиального карбина кумулена могут быть аппроксимированы следующими выражениями:

$$\tilde{\rho}^\sigma_\pm(\omega) = \frac{1}{\pi}\frac{\Gamma}{(\omega - \omega^\sigma_\pm)^2 + \Gamma^2}, \tilde{n}^\sigma_\pm = \frac{1}{\pi}\mathrm{arccot}\left(\frac{\omega^\sigma_\pm}{\Gamma}\right), \quad (4)$$

где значения энергий $\omega^\sigma_\pm$ являются корнями уравнений $\omega - \Lambda^\sigma(\omega) = \pm 2t$, графическая иллюстрация решения которого представлена на рис. 2 на примере одной σ-подзоны: введение функций $F^\sigma_\pm(\omega) = \pi(\omega \mp 2t)/\Gamma$ позволяет свести задачу к уравнениям $F^\sigma_\pm(\omega) = \Lambda^\sigma(\omega)$, корни которых определяются абсциссами точек пересечения наклонных прямых $F_\pm$ (рис. 2) с графиком λ (рис. 1 и 2). В результате имеем $\omega^\sigma_\pm \approx \pm 2t$ в предположении, что $\Gamma \ll \min\{|E^\sigma_{bot}|, |\omega_{0\sigma}|\}$. Отметим, что случай $\Gamma^2 \gg t^2$ интереса не представляет, так как в этом пределе карбин распадается на цепочку слабосвязанных адатомов углерода.

В случае полиина в выражении для $\tilde{n}^\sigma_\pm$ аргумент арккотангенса равен $(\omega^\sigma_\pm - \Delta_{pol}/2)/\Gamma$. Суммарное число

Зонные параметры $3d$-магнетиков (все энергетические характеристики даны в eV)

Металл	W_d	$N_\downarrow, N_\uparrow$	$W_d^{(1)}$	$W_d^{(\sigma)}$	W_d^{exp}	$-E_{bot}, E_{top}$	$-E_{bot}^\uparrow, E_{top}^\uparrow$	$-\omega_{0\downarrow}, \omega_{0\uparrow}$
Fe	4.82	5, 2	0.96	7.71	8.5	4.82, 0	1.92, 2.88	2.41, 0.48
Co	4.35	5, 3	0.87	6.09	6.9	4.35, 0	2.61, 1.74	2.18, 0.43
Ni	3.78	5, 4	0.76	4.54	5.4	3.78, 0	3.04, 0.76	1.89, −1.12

Примечание. W_d — теоретическое значение ширины d-зоны без учета спина, $N_\downarrow(N_\uparrow)$ — количество электронов в подзоне со спином вниз (вверх), $W_d^{(1)}$ — ширина участка подзоны, приходящаяся на один спин, $W_d^{(\sigma)}$ — теоретическое значение ширины d-зоны с учетом спина, W_d^{exp} — экспериментальное значение ширины d-зоны, $E_{bot}(E_{top})$ — нижняя (верхняя) граница d-зоны шириной $W_d^{(\sigma)}$, $E_{bot}^\uparrow(E_{top}^\uparrow)$ — нижняя (верхняя) граница подзоны со спином вверх, $\omega_{0\downarrow}(\omega_{0\uparrow})$ — энергия центра подзоны со спином вниз (вверх).

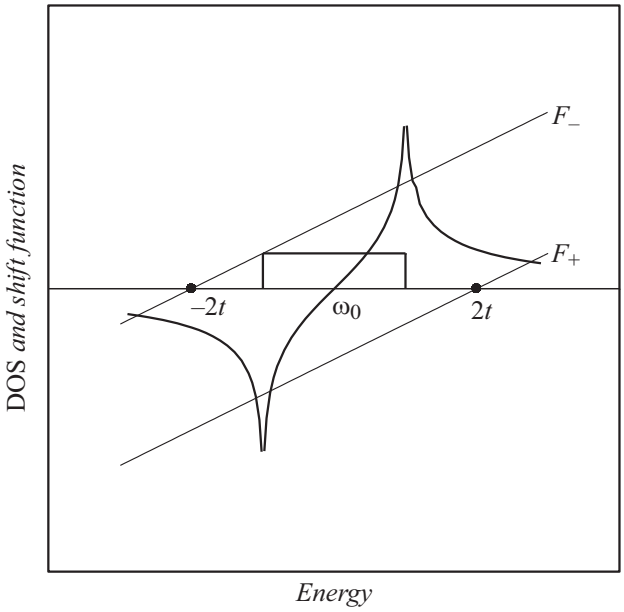

Рис. 2. К решению уравнения $F_\pm = \pi(\omega \mp 2t)/\Gamma$.

заполнения адатома карбина $\tilde{n} = \sum_{\sigma,p=\mp} \tilde{n}_p^\sigma = 1$, так как мы приравняли работы выхода карбина φ_{car} и подложек φ_d, вследствие чего переход заряда между ними отсутствует. Наведенный подложкой спиновый момент есть $\tilde{m} = \sum_{p=\pm}(\tilde{n}_p^\downarrow - \tilde{n}_p^\uparrow)$, отсюда для карбина получаем $|\tilde{m}| \sim \Gamma|\omega_{0\downarrow} - \omega_{0\uparrow}|/4t^2$.

Если предположить, что во всех случаях параметр Γ приблизительно одинаков, то получим, что в ряду Fe−Co−Ni величина спинового момента убывает как 1:0.9:0.3. Воспользовавшись точными значениями чисел заполнения σ-подзон N_σ (см. табл. 2.2 в [18]), имеем последовательность 1:0.8:0.3. При $\Gamma = 1\,\text{eV}$ получаем $|\tilde{m}| \approx 0.08$, 0.07 и 0.02 для Fe, Co и Ni соответственно. Так как $\Gamma = 5\pi V^2/W_d$ и, как следует из таблицы, $5/W_d \sim 1\,\text{eV}^{-1}$, условие $\Gamma = 1\,\text{eV}$ сводится к $V \sim 1/\sqrt{\pi}\,\text{eV}$ или $0.5\,\text{eV}$. Отметим, что теоретическая оценка матричного элемента V является достаточно сложной задачей (см. [19]).

Использованная в настоящей работе схема вычисления наведенной намагниченности в эпикарбине (справедливая также для других эпитаксиальных и капсулированных структур) является, по-видимому, простейшей, так как позволяет обойтись без зачастую неизвестной информации о геометрии контакта магнетика и немагнитного монослоя. Основная аппроксимация работы — использование анзаца для плотности состояний $\tilde{\rho}_\pm^\sigma(\omega)$. Уточнения модели, не препятствующие получению аналитических результатов, ясны: это учет зависимости параметра G от спина, для чего могут быть использованы сведения из табл. 2.2 монографии [18]. Однако подобная процедура представляется преждевременной, так как система карбин–$3d$-магнетик, насколько нам известно, исследована довольно слабо [20,21]. В [20] приведены результаты расчетов DFT (density functional theory) структуры и энергии формирования для карбинов, сформированных на переходных металлах (в частности, Cu и Ni), однако речь идет о коротких цепочках, содержащих порядка десятка атомов. В [21] рассмотрен омический контакт органического полупроводника (полиина) с металлической пленкой (в частности, меди и никеля) в приборных структурах. К сожалению, эти работы не содержат информации для корректировки наших моделей. В заключение следует подчеркнуть, что намагниченные низкоразмерные углеродные структуры представляют интерес для создания новых термоэлектрических приборов [22–25], использующих спиновый эффект Зеебека. Далее, прямая интеграция одномерных магнитных наноструктур в электронные схемы имеет решающее значение для реализации их огромного потенциала в качестве компонентов магнитных накопителей, логических устройств и других элементов спинтроники [26]. Уникальной особенностью одномерного магнетизма является возможность его использования в отдельных спиновых цепочках, что стало возможным благодаря разделению магнитных цепочек в структуре на достаточное расстояние, чтобы между соседними цепочками было минимальное взаимодействие [27], а также разработка и изготовление высокоэффективных материалов, поглощающих электромагнитные волны [28].

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] F. Banhart, J. Nanotechnol., **6**, 559 (2015). DOI: 10.3762/bjnano.6.58

[2] A. Kucherik, A. Osipov, V. Samushkin, R.R. Hartmann, A.V. Povolotsky, M.E. Portnoi, Phys. Rev. Lett., **132**, 056902 (2024). DOI: 10.1103/PhysRevLett.132.056902

[3] R.A. Ng, A. Kucherik, M.E. Portnoi, R.R. Hartmann, Small Struct., **6**, e202500266 (2025). DOI: 10.1002/sstr.202500266

[4] С.Ю. Давыдов, ФТП, **53** (7), 971 (2019). DOI: 10.21883/FTP.2019.07.47876.9036 [S.Yu. Davydov, Semiconductors, **53**, 954 (2019). DOI: 10.1134/S1063782619070078].

[5] S.E. Müller, A.K. Nair, Comput. Mater. Sci., **159**, 187 (2019). DOI: 10.1016/j.commatsci.2018.12.006

[6] G. Yang, Mater. Sci. Eng. B, **151**, 100692 (2022). DOI: 10.1016/j.mser.2022.100692

[7] S. Kutrovskaya, A. Osipov, S. Baryshev, A. Zasedatelev, V. Samyshkin, S. Demirchyan, O. Pulci, D. Grassano, L. Gontrani, R.R. Hartmann, M.E. Portnoi, A. Kucherik, P.G. Lagoudakis, A. Kavokin, Nano Lett., **20**, 6502 (2020). DOI: 10.1021/acs.nanolett.0c02244

[8] R.R. Hartmann, S. Kutrovskaya, A. Kucherik, A.V. Kavokin, M.E. Portnoi, Phys. Rev. Res., **3**, 033202 (2021). DOI: 10.1103/PhysRevResearch.3.033202

[9] О.М. Браун, В.К. Медведев, УФН, **157** (4), 631 (1989). DOI: 10.3367/UFNr.0157.198904c.0631 [O.M. Braun, V.K. Medvedev, Sov. Phys. Usp., **32**, 328 (1989). DOI: 10.1070/PU1989v032n04ABEH002700].

[10] С.Ю. Давыдов, ФТТ, **66** (5), 723 (2024). DOI: 10.61011/FTT.2024.05.58086.16 [S.Yu. Davydov, Phys. Solid State, **66**, 701 (2024). DOI: 10.61011/PSS.2024.05.58500.16].

[11] W.P. Su, J.R. Schrieffer, A.J. Heeger, Phys. Rev. B, **22**, 2099 (1980). DOI: 10.1103/PhysRevB.22.2099

[12] A.G. Heeger, S. Kivelson, J.R. Schrieffer, W.-P. Su, Rev. Mod. Phys., **60**, 781 (1988). DOI: 10.1103/RevModPhys.60.781

[13] С.Ю. Давыдов, ФТТ, **58** (4), 779 (2016). [S.Yu. Davydov, Phys. Solid State, **58**, 804 (2016). DOI: 10.1134/S1063783416040041].

[14] F.D.M. Haldane, P.W. Anderson, Phys. Rev. B, **13**, 2553 (1976). DOI: 10.1103/PhysRevB.13.2553

[15] С.Ю. Давыдов, О.В. Посредник, Письма в ЖТФ, **47** (11), 37 (2021). DOI: 10.21883/PJTF.2021.11.51006.18650 [S.Yu. Davydov, O.V. Posrednik, Tech. Phys. Lett., **47**, 550 (2021). DOI: 10.1134/S1063785021060079].

[16] У. Харрисон, *Электронная структура и свойства твердых тел* (Мир, М., 1983), т. 2, гл. 20. [W.A. Harrison, *Electronic structure and the properties of solids* (Freeman, San Francisco, 1980).].

[17] В.Ю. Ирхин, Ю.П. Ирхин, *Электронная структура, физические свойства и корреляционные эффекты в d- и f-металлах и их соединениях* (УрО РАН, Екатеринбург, 2004), гл. 2.

[18] *Физические величины*, под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова (Энергоатомиздат, М., 1991).

[19] С.Ю. Давыдов, ФТП, **46** (2), 204 (2012). [S.Yu. Davydov, Semiconductors, **46**, 193 (2012). DOI: 10.1134/S1063782612020066].

[20] Q. Yuan, F. Ding, Nanoscale, **6**, 12727 (2014). DOI: 10.1039/c4nr03757j

[21] R. Tomov, M. Aleksandrova, Molecules, **28**, 6409 (2023). DOI: 10.3390/molecules28176409

[22] M.Y. Kim, S.J. Park, G.-Y. Kim, S.-Y. Choi, H. Jin, Energy Environ. Sci., **14**, 3480 (2021). DOI: DOI: 10.1039/d1ee00667c

[23] Y. Ni, G. Deng, J. Li, H. Hua, N. Liu, ACS Omega, **6**, 15308 (2021). DOI: 10.1021/acsomega.1c01640

[24] L. Xiong, P. Gong, Z. Peng, Z. Yu, Phys. Chem. Chem. Phys., **23**, 23667 (2021). DOI: 10.1039/D1CP03652A

[25] X. Hu, Y. Ominato, M. Matsuo, arXiv: 2409.18456

[26] M. Sedrpooshan, C. Bulbucan, P. Ternero, P. Maltoni, C. Preger, S. Finizio, B. Watts, D. Peddis, A.M. Burke, M.E. Messing, R. Westerström, Nanoscale, **15**, 18500 (2023). DOI: 10.1039/d3nr03878e

[27] E. Park, J.P. Philbin, H. Chi, J.J. Sanchez, C. Occhialini, G. Varnavides, J.B. Curtis, Z. Song, J. Klein, J.D. Thomsen, M.-G. Han, A.C. Foucher, K. Mosina, D. Kumawat, N. Gonzalez-Yepez, Y. Zhu, Z. Sofer, R. Comin, J.S. Moodera, P. Narang, F.M. Ross, Adv. Mater., **36**, 2401534 (2024). DOI: 10.1002/adma.202401534

[28] H. Jin, M. Liu, L. Wang, W. You, K. Pei, H.-W. Cheng, R. Che, Natl. Sci. Rev., **12**, nwae420 (2025). DOI: 10.1093/nsr/nwae420